

Desarrollo de un código termoquímico para la evaluación de las propiedades teóricas de explosivos (CT-EXPLO) y la estimación del rendimiento de motores cohete (CT-ROCKET)

Cuadra, Alberto *, Huete, César y Vera, Marcos **

Departamento de Ingeniería Térmica y de Fluidos, Universidad Carlos III de Madrid, 28911, Leganés

* Autor principal y responsable del trabajo; Correo electrónico: acuadra@ing.uc3m.es (AC)

** Correo electrónico: marcos.vera@uc3m.es (MV)

Resumen: Se presenta un código termoquímico (en adelante Combustion Toolbox, CT) para el cálculo de problemas de combustión gaseosa con especies condensadas; choques reactivos y no reactivos; descomposición exotérmica de materiales energéticos; y rendimiento teórico de motores cohetes. En particular, se exponen dos de los cuatro módulos que lo componen: CT-EXPLO y CT-ROCKET. El primero permite evaluar las propiedades termodinámicas teóricas de materiales energéticos (altos explosivos y propulsantes). El segundo permite estimar el rendimiento teórico de motores cohetes considerando una cámara de combustión finita con área transversal constante. Para ello se utiliza la ecuación de estado semi-empírica BKW en CT-EXPLO y la ecuación de estado de gas ideal en CT-ROCKET. Las propiedades termodinámicas se obtienen utilizando los ajustes polinómicos de 9 coeficientes de la NASA que, a excepción de CT-EXPLO, incorporan la *Third Millenium Database* para combustión de gases ideales y fases condensadas con actualización de tablas termoquímicas activas. La herramienta, desarrollada en MATLAB, está equipada con una interfaz gráfica de usuario (GUI) y ha sido utilizada con éxito tanto a nivel docente como investigador durante los últimos tres años. Aunque CT-EXPLO se encuentra aún en fase de desarrollo, el resto de los módulos han pasado la fase de validación y los resultados están en excelente acuerdo con códigos termoquímicos de referencia: CEA de la NASA, CANTERA junto con el paquete SD-Toolbox del Caltech, y el código TEA. Salvo el módulo de explosivos CT-EXPLO, de difusión limitada, el resto de CT está sujeto a una licencia de código abierto GPLv3 a través de https://github.com/AlbertoCuadra/combustion_toolbox y su documentación se puede encontrar en la página web <https://combustion-toolbox-website.readthedocs.io>.

Palabras clave: Código Termoquímico, Materiales energéticos, Cohetes

1. Introducción

El cálculo del equilibrio químico ha sido utilizado de forma extensiva durante el último siglo para hallar la composición de equilibrio de mezclas complejas. Este problema es relativamente simple para sistemas con pocas especies, como la combustión completa de hidrocarburos o la disociación de especies diatómicas. Sin embargo, la combustión de un combustible típico, por ejemplo el metano, involucra cientos de reacciones y más de cincuenta especies [1], por lo que determinar el estado de equilibrio de la mezcla de productos puede llegar a ser una tarea desafiante. La composición de los productos en equilibrio se puede determinar por dos métodos equivalentes: el método de las constantes de equilibrio o la minimización de la energía libre de Gibbs/Helmholtz [2]. El primero requiere especificar las reacciones en equilibrio, mientras que en el segundo cada especie se trata de forma independiente a través de su potencial químico [3], lo que simplifica además el tratamiento de las especies condensadas. El método de minimización de la energía libre fue introducido en 1958 en el trabajo pionero de White [4] y se ha convertido en el punto de partida para el desarrollo de nuevos códigos termoquímicos [5–9].

La termoquímica está presente de forma inherente en la descripción de los procesos de combustión, los choques reactivos y no reactivos, la descomposición exotérmica de materiales energéticos (altos explosivos y propulsores) o el rendimiento de motores cohetes [10], así como en muchos otros fenómenos naturales e industriales. En este estudio, presentamos un nuevo código termoquímico (en adelante, Combustion Toolbox, CT) que se puede aplicar a todos los problemas mencionados más arriba. El núcleo de la nueva herramienta está basado en el código CEA de la NASA [7]. Las propiedades termodinámicas de las especies se modelan con la ecuación de estado de gas ideal y una versión actualizada de los ajustes polinómicos de 9 coeficientes de la NASA [11] añadiendo la base de datos *Third Millennium Database* [12], la cual incluye actualizaciones de tablas termoquímicas activas (ATcT) [13]. Combustion Toolbox está desarrollado en MATLAB con una arquitectura modular y permite obtener la composición y las propiedades del equilibrio químico en diferentes procesos, con la condición de que las propiedades iniciales del gas estén definidas por su composición molar, temperatura y presión. CT está compuesto por cuatro módulos: CT-EQUIL: que calcula el equilibrio químico para dos funciones de estado dadas mediante el método de los multiplicadores de Lagrange combinado con un método multidimensional de Newton-Raphson de tercer orden; CT-SD: que resuelve estados pre- y post-choque/detonación para condiciones incidentes y reflejadas, considerando configuraciones en incidencia normal u oblicua; CT-EXPLO: que proporciona las propiedades teóricas de materiales energéticos; y CT-ROCKET: que permite estimar el rendimiento de motores cohete en condiciones ideales. La herramienta CT-EXPLO ha sido incorporada además al programa SimEx para la evaluación rápida de los efectos de las explosiones [14] presentado en ediciones previas de este mismo foro [15–17].

Todos los módulos están encapsulados en una interfaz gráfica de usuario y se han utilizado con éxito tanto en actividades docentes como de investigación [14,18,19] durante los últimos tres años. Los resultados están en excelente acuerdo con el código CEA de la NASA [7], CANTERA [20] junto con el paquete SD-Toolbox del Caltech [21] y el código TEA [8]. En el caso de CT-EXPLO las validaciones están en excelente concordancia con las Normas UNE 31-002-94 [22] y EN 13631-15 [23], y se aproximan de forma notable al código W-DETCOM [24,25]. Combustion Toolbox está disponible bajo una licencia GPLv3 de código abierto (excepto el módulo CT-EXPLO, sujeto a la licencia propietaria del

SimEx) a través de https://github.com/AlbertoCuadra/combustion_toolbox y su documentación se puede encontrar en el sitio web <https://combustion-toolbox-website.readthedocs.io>.

El resto de este trabajo se estructura como sigue. En primer lugar, en la Sec. 2 se describe el módulo para la evaluación de las propiedades teóricas de materiales energéticos (CT-EXPLO), seguido por el módulo para la estimación del rendimiento de motores cohete (CT-ROCKET), que se discute en la Sec. 3. Finalmente, en la Sec. 4 se presentan las conclusiones.

2. Módulo CT-EXPLO: propiedades teóricas de materiales energéticos

El cálculo de las propiedades teóricas de materiales energéticos mediante códigos termoquímicos tiene la ventaja de que permite evaluar tanto sistemas existentes como nuevos desarrollos. La predicción del rendimiento de nuevos materiales energéticos a partir de una estructura molecular determinada y su energía interna de formación sin utilizar mediciones experimentales es muy importante, porque resulta mucho más rentable, ecológica y rápida que los ensayos experimentales. La estrategia más simple se basa en el concepto de detonación (esto es, reacción) a volumen constante, aunque también se pueden realizar cálculos más complejos basados en la teoría de Chapman-Jouguet (CJ), que proporciona valores para la presión y la velocidad de detonación. Esta teoría asume que el equilibrio termodinámico se alcanza instantáneamente, lo que es una buena aproximación para los explosivos ideales. Sin embargo, los valores calculados no suelen tener aplicación en la práctica para los explosivos industriales, dado su carácter no ideal. Por este motivo, en la Norma Europea EN 13631-15 [23] sólo se tienen en cuenta los valores simples de la energía liberada en forma de calor y la cantidad de gases producidos, enfoque con el que se lanzó inicialmente el módulo CT-EXPLO.

Ejemplos de códigos termoquímicos para el cálculo de explosivos incluyen los norteamericanos BKW, RUBY y sus evoluciones posteriores TIGER, CHEQ, y CHEETAH. También existen diversos códigos europeos, como el español W-DETCOM, el checo EXPLO-5, el portugués THOR, el francés SIAME, o el alemán ICT-Thermodynamic Code, así como de otros países, como el japonés TANAKA, el canadiense CERV, o el ruso REAL. El único código español en explotación es el W-DETCOM [24,25], desarrollado por el grupo de explosivos de la ETSI Minas de la UPM auspiciado por la Unión Española de Explosivos, hoy en día Maxam. No obstante, este código se está quedando desfasado en términos del lenguaje de programación y de las plataformas y el sistema operativo requeridos para su uso, por lo que el desarrollo de CT-EXPLO supone un primer paso para el desarrollo de un nuevo código termoquímico español de arquitectura mucho más moderna para el cálculo de explosivos.

Para obtener las propiedades teóricas de explosivos o propulsores, CT-EXPLO calcula la fórmula química aparente de la mezcla junto con el peso molecular y la densidad aparente. Para el cálculo de la reacción de descomposición en productos nominales, que proporciona el calor de explosión y el volumen de gases generados, se pueden elegir diferentes hipótesis de cálculo: Kamlet-Jacobs (KJ), Kistiakowsky-Wilson (KW), Kistiakowsky-Wilson modificada (KW modificada), Springall-Roberts (SR), o equilibrio químico [26]. En este último caso, CT-EXPLO determina la composición de la mezcla de productos en equilibrio químico considerando una transformación por explosión a volumen constante utilizando, en primera aproximación, la ecuación de estado de gas ideal para los productos de acuerdo con la Norma UNE 31-002-94 [22].

Explosivo	Fuente	T [K]	p_{CJ} [GPa]	v_{CJ} [m/s]	Q_v [kJ/kg]	F_e [kJ/kg]
ANFO	CT	2592	7,14	5353	3845	943
	EN 13631-15	2586	—	—	3820	945
	W-DETCOM ¹	2919	6,62	5326	3849	—
ANFO-AI	CT	3026	7,38	5442	4666	1009
	EN 13631-15	3060	—	—	4642	1020
	W-DETCOM ¹	3370	6,55	5215	4655	—
Emulsión	CT	2112	15,3	6549	3263	766
	EN 13631-15	2099	—	—	3236	771
	W-DETCOM ¹	2438	13,9	6758	3214	—
Dinamita	CT	4173	25,03	7960	6452	1147
	EN 13631-15	4130	—	—	6338	1138

¹ Cálculo realizado asumiendo teoría de detonación de Chapman-Jouguet (CJ).

Tabla 1. Comparación de la temperatura calculada a volumen constante, T , presión de detonación, p_{CJ} , velocidad de detonación, v_{CJ} , liberación de calor a volumen constante, Q_v y fuerza explosiva, F_e , con la Norma Europea EN 13631-15 [23] y el código W-DETCOM [24,25] para diferentes explosivos utilizando la ecuación de estado BKW-S.

Componente	ANFO	ANFO-AI	Emulsión	Dinamita
Aluminio	—	5	—	—
Nitrato de amonio	94	91	80	—
Nitrocelulosa 12 %	—	—	10	—
Nitroglicerina	—	—	—	45
Nitroglicol	—	—	—	45
Gasolina	6	4	7	—
Nitrato de sodio	—	—	5	—
Agua	—	—	8	—
Densidad [kg/m³]	850	850	1300	1500
Balance de oxígeno [%]	-1,7	0,08	-5,57	-2,26

Tabla 2. Composición [% en masa], densidad y balance de oxígeno para las distintas mezclas ensayadas.

También se pueden realizar cálculos más complejos basados en la Norma Europea EN 13631-15 [23], donde para la descripción de los productos se utiliza la ecuación de estado semiempírica de Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW) [27–29] o la de Heuzé (H9) [30]. Como ejemplo ilustrativo, la Tabla 1 muestra las propiedades teóricas obtenidas por CT-EXPLO para diferentes mezclas explosivas (cuya composición se indica en la Tabla 2) comparadas con los resultados de la Norma Europea EN 13631-15 [23] y el código W-DETCOM [24,25], el cual calcula directamente el estado de Chapman-Jouguet. Los resultados han sido calculados con la ecuación de estado BKW-S en todos los casos. Para poder comparar la presión y velocidad de detonación con las proporcionadas por W-DETCOM, en CT-EXPLO se utilizan las expresiones aproximadas de Kamlet & Jacobs [31,32], mientras que la fuerza explosiva se estima mediante la aproximación de Berthelot [33].

Como se observa en las tablas, los resultados, aún preliminares, están en excelente acuerdo con la Norma EN 13631-15 y se aproximan bien al código W-DETCOM, con diferencias del 15 % en la temperatura final pese a las diferencias en la estrategia de cálculo con este último. Conviene recordar que el modelo actualmente implementado en CT-EXPLO es sólo un paso inicial y que futuras versiones del código incorporarán también cálculos de tipo CJ aprovechando las funcionalidades del módulo CT-SD.

3. Módulo CT-ROCKET: rendimiento teórico de motores cohete

El cálculo del rendimiento teórico de motores cohete despierta un renovado interés debido a la aparición de nuevas compañías espaciales como Virgin Galactic, Space X, Blue Origin, Rocket Lab, o la española PLD Space, que desarrollan vehículos de lanzamiento reutilizables y de bajo coste [34]. Este rendimiento puede estimarse en primera aproximación de forma relativamente sencilla, dado que las presiones moderadas a las que operan estos sistemas permiten hacer uso de la hipótesis de gas ideal sin requerir ecuaciones de estado más complejas. En esta primera versión de CT-ROCKET se ha incluido el método numérico implementado en el programa CEA de la NASA [7]. Este modelo tiene en cuenta las siguientes consideraciones: flujo unidimensional a lo largo de un motor cohete de sección transversal constante, velocidad del flujo despreciable a la entrada de la cámara de combustión, combustión adiabática, expansión isentrópica en la tobera, flujo homogéneo, ecuación de gas ideal, y continuidad de temperaturas y velocidades entre las especies gaseosas y condensadas (ver Ref. [7] para los detalles sobre la implementación numérica).

Este módulo, el cual requiere el uso del módulo CT-EQUIL, permite estimar la composición una vez alcanzado el equilibrio químico en varios puntos de interés del motor cohete (véase Fig. 1), p.ej., en el inyector (iny), a la salida de la cámara de combustión (c), en la garganta de la tobera (g), o en distintos puntos a la salida de la tobera (s) donde se expanden los gases calientes. Los cálculos se pueden realizar tanto con química congelada (posterior a la combustión) o considerando equilibrio químico, y tanto para una cámara de combustión de dimensión finita (proceso entrópico) como infinita (proceso isentrópico). Esto permite realizar estudios paramétricos para obtener la configuración teórica óptima para un determinado lanzamiento.

Para garantizar la fiabilidad y robustez del módulo, se han realizado numerosas validaciones con el código CEA de la NASA. En la Fig. 2 se presentan un conjunto de propiedades termodinámicas a la salida de la tobera de un motor cohete (ver Fig. 1 zona s) con relaciones de aspecto $A_c/A_g = 2$ y $A_s/A_g = 3$ para distintos bipropelantes líquidos en una cámara de combustión a alta presión $p_R = 101,325$ bar

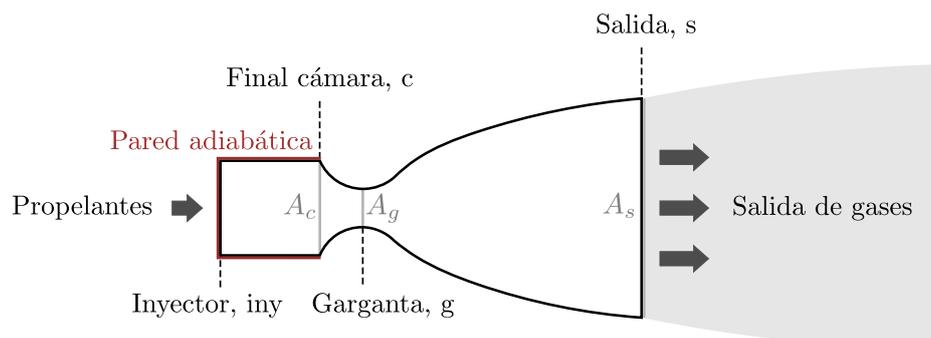


Figura 1. Representación esquemática de un motor cohete con cámara finita adiabática.

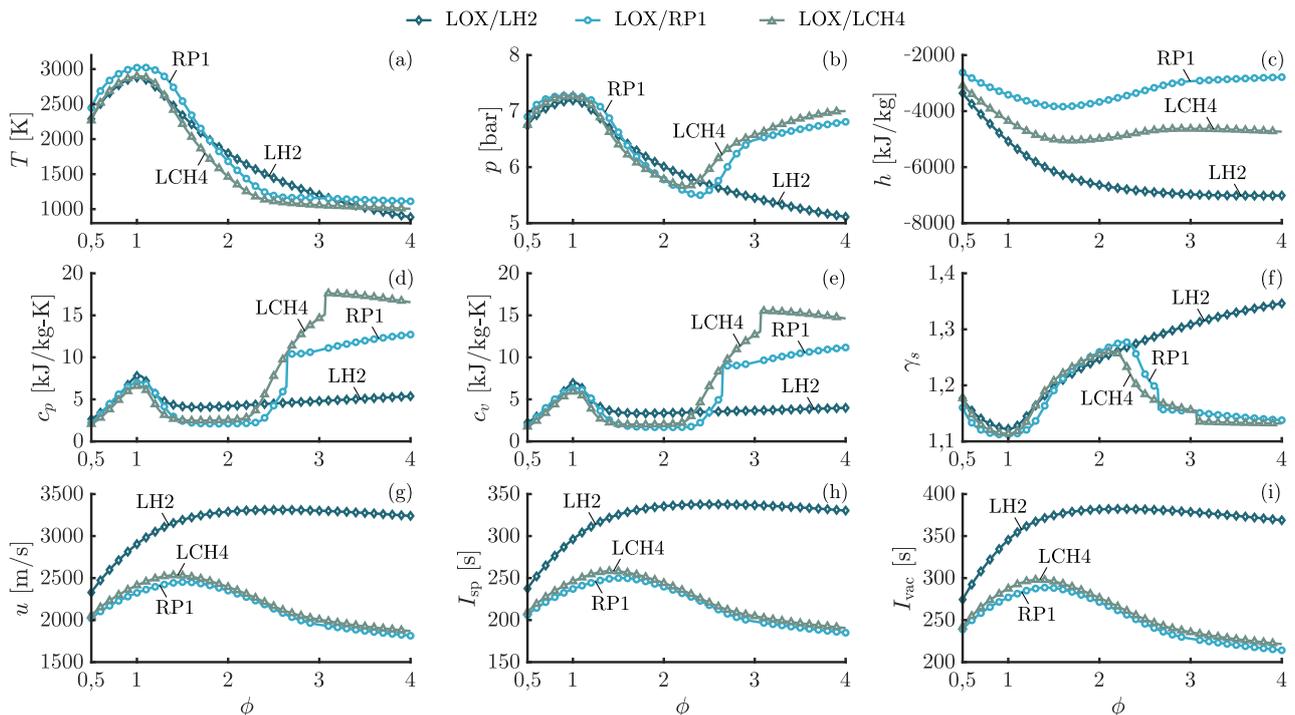


Figura 2. Propiedades termodinámicas a la salida de la tobera de un motor cohete con relaciones de aspecto $A_c/A_g = 2$ y $A_s/A_g = 3$ para distintos bipropelantes líquidos en una cámara de combustión a alta presión $p_R = 101,325$ bar y dosados $\phi \in [0,5; 4]$: (a) temperatura, (b) presión, (c) entalpía, (d) calor específico a presión constante, (e) calor específico a volumen constante, (f) coeficiente adiabático, (g) velocidad de los gases, (h) impulso específico a nivel del mar, (i) impulso específico en el vacío; Símbolos: resultados obtenidos con el CEA de la NASA [7]: LOX/LH₂ (\diamond), LOX/RP1 (\circ), LOX/LCH₄ (\triangle).

y un amplio rango de dosados $\phi \in [0,5; 4]$, siendo la temperatura de los reactantes su temperatura de ebullición. Los resultados obtenidos con CT están en excelente acuerdo con el código CEA y convergen uniformemente, no siendo así en el caso del código de la NASA, donde se han encontrado inestabilidades numéricas para ciertos casos particulares (como LOX/RP1 para $\phi = 3$, o LOX/LCH4 para $\phi = 4$).

4. Conclusiones

Se han presentado dos de los módulos de la nueva herramienta Combustion Toolbox, un código termoquímico de código abierto para problemas de combustión gaseosa que incluye especies gaseosas y condensadas. La nueva herramienta ha sido programada en MATLAB en un formato de arquitectura modular y está equipada con una interfaz gráfica que encapsula los distintos módulos que la componen, así como múltiples rutinas para facilitar su uso. Combustion Toolbox se divide en cuatro módulos: CT-EQUIL, CT-SD, CT-ROCKET y CT-EXPLO. En este trabajo se presentan resultados de validación de los módulos CT-EXPLO y CT-ROCKET. Para ello, se comparan los resultados obtenidos con el código W-DETCOM del grupo de explosivos de la Escuela de Minas de la UPM [24,25] y el código CEA de la NASA [7], respectivamente, con excelente acuerdo en el caso CT-ROCKET y una notable concordancia en el caso CT-EXPLO, pese a las diferencias en la estrategia de cálculo. Se pueden encontrar más validaciones en el sitio web de Combustion Toolbox <https://combustion-toolbox-website.readthedocs.io>,

así como su documentación y varios ejemplos. La herramienta se mantiene activamente y está disponible a través de https://github.com/AlbertoCuadra/combustion_toolbox. Combustion Toolbox es un proyecto en curso y aún debe superar muchos desafíos para convertirse en una herramienta completamente desarrollada. El uso de ecuaciones de estado no ideales para todos los módulos, el estudio de sistemas multifásicos y la adición de un modelo más realista para el rendimiento de motores cohete son algunas de las funcionalidades que se pretenden introducir en futuras versiones del código.

Referencias

1. Smith GP. GRI-Mech 3.0; 1999. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
2. Zeleznik FJ, Gordon S. An analytical investigation of three general methods of calculating chemical-equilibrium compositions. National Aeronautics and Space Administration; 1960.
3. Van Zeggeren F, Storey SH. The Computation of Chemical Equilibria. Cambridge: Cambridge University Press; 2011.
4. White WB, Johnson SM, Dantzig GB. Chemical equilibrium in complex mixtures. J Chem Phys. 1958;28(5):751-5.
5. Zeleznik FJ, Gordon S. Calculation of complex chemical equilibria. Ind Eng Chem. 1968;60(6):27-57.
6. Reynolds WC. The element potential method for chemical equilibrium analysis: implementation in the interactive program STANJAN. Technical Rept, Dept of Mechanical Engineering, Stanford University, 1986.
7. Gordon S, McBride BJ. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. Part 1: Analysis. No NAS 161:1311. 1994.
8. Blečić J, Harrington J, Bowman MO. TEA: A code calculating thermochemical equilibrium abundances. Astrophys J, Suppl Ser. 2016;225(1):4 1-14.
9. Cuadra A, Huete C, Vera M. Combustion Toolbox: A MATLAB-GUI based open-source tool for solving gaseous combustion problems; 2022. Version 0.9.93. [doi:10.5281/zenodo.5554911](https://doi.org/10.5281/zenodo.5554911).
10. Miller JA, Kee RJ, Westbrook CK. Chemical kinetics and combustion modeling. Annu Rev Phys Chem. 1990;41(1):345-87.
11. McBride BJ. NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species. National Aeronautics and Space Administration, Glenn Research Center; 2002.
12. Burcat A, Ruscic B. Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion (with update from active thermochemical tables). Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States); 2005.
13. Ruscic B, Pinzon RE, Von Laszewski G, Kodeboyina D, Burcat A, Leahy D, et al. Active Thermochemical Tables: thermochemistry for the 21st century. In: J. Phys. Conf. Ser., vol. 16. IOP Publishing; 2005. p. 078.
14. Sánchez-Monreal J, Cuadra A, Huete C, Vera M. SimEx: A tool for the rapid evaluation of the effects of explosions. Appl Sci. 2022:*Aceptado*.
15. Sánchez-Monreal J, Vera M. SimEx: SIMulador de EXplosiones mediante sistemas SDOF. In: III Congreso Nacional de I+D en Defensa y Seguridad (DESEi+d 2015). Escuela Naval Militar de Marín, Pontevedra; 2015. p. 993-1000.

16. Sánchez-Monreal J, Vera M. SIMulador de EXplosiones mediante sistemas SDOF (SimEx): Desarrollo de la aplicación y nuevas funcionalidades. In: IV Congreso Nacional de I+D en Defensa y Seguridad (DESEi+d 2016). CUD de San Javier, Murcia; 2016. p. 949-55.
17. Sánchez-Monreal J, Llamazares-Mendo F, Vera M. Estimación de daños de explosiones sobre personas. In: V Congreso Nacional de I+D en Defensa y Seguridad (DESEi+d 2017). Academia de Infantería de Toledo; 2017. p. 1689-97.
18. Cuadra A, Huete C, Vera M. Effect of equivalence ratio fluctuations on planar detonation discontinuities. *J Fluid Mech.* 2020;903:A30 1-39.
19. Huete C, Cuadra A, Vera M, Urzay J. Thermochemical effects on hypersonic shock waves interacting with weak turbulence. *Phys Fluids.* 2021;33(8):086111.
20. Goodwin DG, Speth RL, Moffat HK, Weber BW. Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes; 2021. Version 2.5.1. <https://www.cantera.org>. doi:10.5281/zenodo.4527812.
21. Browne S, Ziegler J, Shepherd JE. Numerical solution methods for shock and detonation jump conditions. GALCIT report FM2006. 2008;6:1-90.
22. Norma UNE 31-002-94: Cálculo de las principales características teóricas de los explosivos. Asociación Española de Normalización UNE; 1994.
23. European Standard EN 13631-15: Explosives for Civil use – High Explosives – Part 15: Calculation of the Thermodynamic Properties; 2005.
24. López LM. Evaluación de la energía de los explosivos mediante modelos termodinámicos de detonación. Universidad Politécnica de Madrid, ETSI Minas; 2003.
25. Sanchidrián JA, López LM. Calculation of the energy of explosives with a partial reaction model. Comparison with cylinder test data. *Propellants Explos Pyrotech.* 2006;31(1):24-32.
26. Akhavan J. *The Chemistry of Explosives*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry; 2011.
27. Mader CL. Detonation Properties of Condensed Explosives Computed Using the Becker-Kistiakowsky-Wilson Equation of State. Report LA-2900. Los Alamos, NM, USA: Los Alamos Scientific Laboratory; 1963.
28. Hobbs ML, Baer MR. Nonideal thermoequilibrium calculations using a large product species data base. *Shock Waves.* 1992;2(3):177-87.
29. Arnold W, Rottenkolber E, Hartmann T. DRAGON–The German thermo-chemical code based on the Becker-Kistiakowsky-Wilson equation of state. *Propellants, Explos Pyrotech.* 2022:e202100329.
30. Heuzé O. Equations of state of detonation products: Influence of the repulsive intermolecular potential. *Phys Rev A.* 1986;34(1):428-32.
31. Kamlet MJ, Jacobs S. Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives. *J Chem Phys.* 1968;48(1):23-35.
32. Politzer P, Murray JS. Some perspectives on estimating detonation properties of C, H, N, O compounds. *Cent Eur J Energ Mater.* 2011;8(3):209-20.
33. Kinney GF, Graham KJ. *Explosive shocks in air*, 2nd ed. Springer Berlin, Heidelberg; 1985.
34. García F, Nürnberger M, Torres R, Crespo J. ARION 1 reusable sounding rocket: The new microgravity platform in Europe. *Adv Astronaut Sci.* 2018;1(1):23-30.