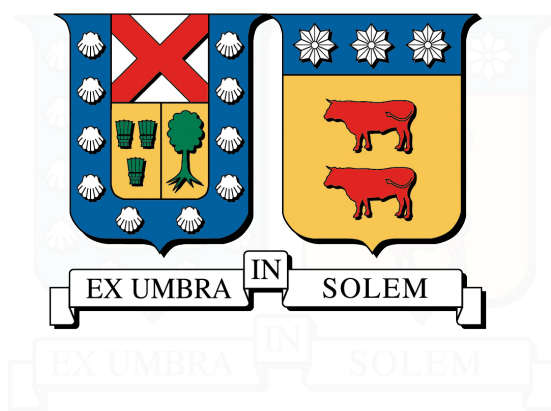


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS
VALPARAÍSO - CHILE



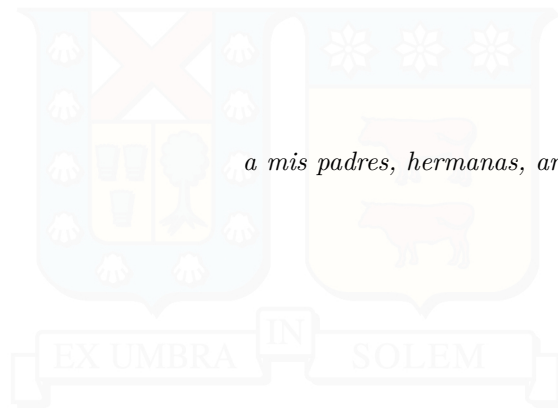
**EFEECTO DE LA ADICIÓN DE HIDRÓGENO EN LA MADUREZ DEL
HOLLÍN Y FRACCIÓN EN VOLUMEN EN LLAMAS DIFUSIVAS DE
ETILENO BAJO DIFERENTES PORCENTAJES DE ÍNDICE DE
OXÍGENO**

AMANDA SOFÍA GARCÍA CABRERA

TÉSIS PARA OPTAR AL GRADO DE
MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA INDUSTRIAL
Y AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL INDUSTRIAL

PROFESOR GUÍA	:	Dr. ANDRÉS H. FUENTES CASTILLO
PROFESOR CORREFERENTE INTERNO	:	Dr. FELIPE A. ESCUDERO BARROS
PROFESOR CORREFERENTE EXTERNO	:	Dr. JÉRÔME YON

MARZO 2024



a mis padres, hermanas, amigas y amigos...

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a mi familia, su amor incondicional y apoyos constante, que sin ellos no podría haber llegado hasta este punto en mi vida, a mis padres, por siempre darme un abrazo y alentarme a seguir mis sueños, a mis hermanas y hermano, por su comprensión y locuras que me alegraban los días de cansancio, y mis abuelas y tata, que siempre fomentaron la sed de conocimiento y me iniciaron en el gusto por la lectura.

También quiero agradecer a mis amigas y amigos. Los del colegio, cumple que siempre escucharon todas mis anécdotas de u y creyeron en mí desde siempre, pese a que varios dijeran que la USM no era para mujeres.

A mis amigas y amigos que hice en mi primera etapa de la u: Cata, Ayla, Moira, Mati, Niko, Alvaro, Rocío, Ale y Cris, los cuales conocí el primer día siendo mechona, vivimos carretes, semanas de la muerte con certámenes y trabajos, almuerzos en la lomita del M y con las cuales seguimos hasta ahora siempre en contacto, preocupándonos y buscando excusas para juntarnos. A mi amiga chilena-alemana Coni, con quien comencé a hablar desde el día cero y fue mi partner en discusiones de lecturas, a la Pauli, que nos hicimos amigas por todas las vueltas en metro a la casita y siempre fue la apañe de helado para alegrar el día, gracias por ser mi roca emocional, entender mis ausencias y celebrar mis logros como si fueran propios. También a mis amigos mecs, Leo y Concha, que intentaron que fuera MEC con ellos, y me ayudaron en los momentos de estrés con su paz y elocuencias.

Asimismo, a los chicos que conocí en la ayudantía de gestión energética II, con los que aprendí mucho, me motivaron a seguir en el magíster y ser parte de este bonito grupo que es el *EC2G*, al Vicho, Vale, Nico M., Coni, Paulo, Nacho, Fer, Pipe A., Javier, Carlos, Mija; Mathi, quien hacía amena las largas horas en el lab y con quien tuvimos en reuniones hasta tarde terminando trabajos y encomendándonos a la Virgen de Andacollo, y Vincenzo, el que me ayudó desde que empezamos a trabajar con la esfera en meterme a la investigación y convencerme de ver las películas de Ghibli.

Por último, a mis profesores Andrés Fuentes, Felipe Escudero y Rodrigo D, por su orientación experta, valiosas sugerencias y por desafiarme a superar mis límites académicos. A Juanjo, por inspirarme con su pasión por las ciencias y transmitirme sus conocimientos pacientemente en el lab.

Quisiera terminar con una frase que me encantó y la encontré pertinente para lo bonito que es la investigación. Corresponde a mi libro favorito “La vida invisible de Addie La Rue”.

“¿Qué es una persona, sino las huellas que deja?”. V. E. Schwab

RESUMEN EJECUTIVO

Se realizó un estudio experimental con el fin de analizar el efecto de la adición de hidrógeno en el flujo de combustible para diversas fracciones molares de oxígeno en el oxidante (índice de oxígeno, OI), con énfasis en fracción de volumen de hollín y madurez. Se utilizó una llama de etileno de flujo laminar no premezclada como llama de referencia. La evaluación experimental de las propiedades ópticas del hollín se llevó a cabo a través de mediciones de señales de absorción/emisión a dos colores. Los resultados presentan una reducción general del contenido de hollín y local de la emisión en la llama con la adición de H_2 , mientras que se encuentra una tendencia opuesta cuando se tiene un incremento de OI.

Los cambios son más pronunciados cerca de la zona de reacción, próximos al borde de la llama, más que en el centro de esta. La temperatura es principalmente afectada por el cambio de O_2 , mientras que la adición de H_2 provoca solo una pequeña variación de temperatura. Ambas especies incrementan los ratios de reacción, reduciendo el largo de la llama, efecto que puede ser notado en mayor medida para los cambios en el OI. La eficiencia de conversión de carbono en hollín se reduce con la adición de H_2 , mientras que los procesos de oxidación del hollín se vuelven predominantes por sobre los procesos de formación del hollín, los cuales también se ven afectados por el cambio de las condiciones de temperatura. Para adiciones de 40 % de H_2 , la eficiencia de conversión de carbono en hollín se mantiene constante con la adición de O_2 . En general, estas tendencias son bien capturadas por las simulaciones numéricas, sin embargo subestiman la fracción en volumen de hollín, especialmente para altos valores de OIs y cerca de las alas de la llama. Finalmente, los datos experimentales indican que el H_2 promueve los procesos de la madurez del hollín, siendo más pronunciado en adiciones sobre 20 % de H_2 y para altos contenidos de O_2 , especialmente próximo en el centro de la llama.

Palabras clave: Mitigación del hollín, Adición de hidrógeno, enriquecimiento de oxígeno, madurez del hollín, espectroscopía en múltiples longitudes de onda.

ABSTRACT

An experimental and numerical study was carried out to analyze the effect of hydrogen addition on the fuel stream at various oxygen mole fraction of the oxidizer (oxygen index, OI), with emphasis on soot volume fraction and maturity. A target laminar coflow non-premixed ethylene flame was used as reference flame. Experimental evaluation of soot optical properties was carried out by measurements of two color absorption/emission signals, whereas detailed numerical simulations accounted for hydrogen tracking on the soot surface, allowing to define a H/C ratio that can be interpreted as representative of soot maturity. Results present an overall reduction on soot content and local flame emission with the H_2 addition, while the opposite trend is encountered with the increase of OI.

Changes are more pronounced close to the reaction zone near the flame edge, rather than the flame center. Temperature is mainly affected by the change of O_2 , whereas the addition of H_2 results on a slight temperature variation. Both species increase reaction rates, reducing the flame length, effect that is more noticeable for changes in the OI. Carbon-to-soot conversion efficiency is reduced by H_2 addition, as the soot oxidation processes become more predominant over soot formation processes, which are also affected by the change of temperature conditions. At 40 % H_2 addition, the carbon-to-soot efficiency remains approximately constant with the addition of O_2 . Overall, these trends are well-captured by the numerical simulations, although they underestimate soot volume fraction, specially for high OIs and near the flame wing. Finally, experimental results indicate that H_2 prompts the soot maturation process, being more pronounced above 20 % H_2 addition, for high O_2 contents, specially near the flame centerline.

Keywords: Soot mitigation; Hydrogen addition; Oxygen enrichment; Soot maturity; Multiwavelength spectroscopy.

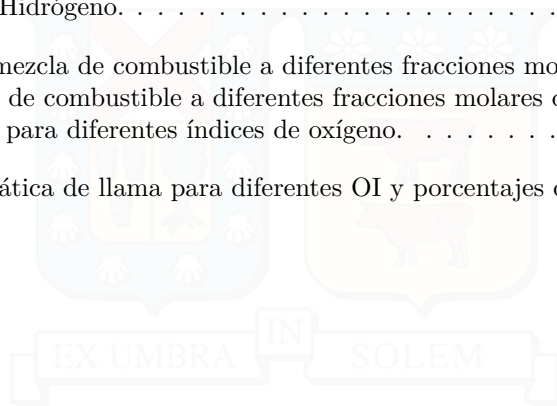
Índice de Contenidos

1. Introducción	1
1.1. Objetivos	3
1.1.1. Objetivo General	3
1.1.2. Objetivos Específicos	3
2. Marco teórico	4
2.1. Combustión	4
2.2. Emisión de Gases de efecto invernadero	5
2.3. Hidrógeno	7
2.3.1. Propiedades del hidrógeno	7
2.3.1.1. Densidad	8
2.3.1.2. Poder calorífico	8
2.3.1.3. Temperatura adiabática	8
2.3.1.4. Límites de inflamabilidad	8
2.3.1.5. Punto de autoignición	9
2.4. Llama de difusión laminar	9
2.4.1. Índice de oxígeno	10
2.5. Hollín	10
2.5.1. Características del hollín	11
2.5.2. Proceso de formación del hollín	11
2.5.2.1. Pirólisis	13
2.5.2.2. Nucleación	13
2.5.2.3. Crecimiento superficial	13
2.5.2.4. Coalescencia (coagulación)	14
2.5.2.5. Aglomeración	15
2.5.2.6. Proceso de oxidación del hollín	15
2.5.3. Interacción entre el hollín y la luz	15
2.6. Métodos y técnicas experimentales	17
2.6.1. Deconvolución de Onion-Peeling	18
2.6.2. Regularización de Tikhonov	20
2.7. Propiedades del hollín	21
2.7.1. Fracción en volumen de hollín	21
2.7.2. Fracción en volumen de hollín integrada	25
2.7.3. Temperatura del hollín	25
2.7.4. Cálculo del error para la fracción en volumen y la temperatura	29
2.7.5. Madurez del hollín	30
2.8. Calibración óptica	32
2.8.1. Esfera de calibración	32
2.8.2. Intercambio radiativo dentro de una recinto esférico	32
2.8.3. Ecuación de radiancia para la esfera de integración	34
2.8.4. Calibración Experimental LOSA y emisión	36
2.8.5. Procedimiento de calibración	37
2.8.5.1. Calibración Espectrómetro de Esfera	38
3. Metodología experimental	41
3.1. Instalación Experimental	41
3.2. Quemador y condiciones experimentales	42

3.2.1. Poder calorífico de las diferentes mezclas	42
3.2.2. Flujos de combustible y oxidante	42
3.3. Medidas para captura de imágenes	43
4. Resultados	45
4.1. Propiedades Integradas	45
4.2. Perfiles axiales	46
4.2.1. Altura de llama	46
4.2.2. Fracción en volumen de hollín	47
4.2.3. Temperatura del hollín	47
4.2.4. Madurez del hollín	49
4.2.5. Montecarlo	49
4.2.6. Tendencias generales	51
5. Discusiones y conclusiones	55
5.1. Trabajo Futuro	56
Bibliografía	57
A. Data Experimental	62

Índice de Tablas

2.1. Poderes caloríficos Hidrógeno.	8
3.1. Propiedades de la mezcla de combustible a diferentes fracciones molares de hidrógeno.	42
3.2. Flujos de la mezcla de combustible a diferentes fracciones molares de hidrógeno.	43
3.3. Flujos del oxidante para diferentes índices de oxígeno.	43
4.1. Temperatura adiabática de llama para diferentes OI y porcentajes de H_2	47



Índice de Figuras

2.1. B	6
2.2. Llama de difusión laminar en coflujo en un quemador Santoro.	10
2.3. Esquema de los pasos del proceso de formación y oxidación del hollín a partir de un combustible gaseoso. Fuente: Michelsen et al.[1]	11
2.4. Panel izquierdo: La evolución de la morfología del hollín observada en la línea central de una llama de difusión de coflujo laminar. Panel derecho: una ilustración gráfica de los procesos considerados en el modelado de la formación de hollín.	12
2.5. Diagrama ilustrativo de la interacción de ondas electromagnéticas y partículas de hollín.	16
2.6. (a) Evaluación de la distribución del coeficiente de absorción espectral en una llama axisimétrica, y (b) discretización del dominio del problema.	19
2.7. Intensidad de la luz láser modulada a 830nm transmitida a través de una llama de premezcla de etileno con aire.	22
2.8. Variación del coeficiente de absorción.	24
2.9. Geometría de una sección transversal en una llama axisimétrica.	28
2.10. Relación entre el coeficiente de madurez β y las funciones de absorción $E(m)$ a 532 y 810 nm y el contenido de material orgánico en las partículas de hollín expresado en porcentaje volumétrico.	31
2.11. Configuración geométrica para la determinación del factor de visión entre dos superficies.	33
2.12. Referencia geométrica de dos superficies diferenciales al interior de una esfera.	33
2.13. Representación del ingreso de un flujo radiativo a una esfera.	35
2.14. Radiancias espectrales como función de la longitud de onda a 3000 K desde la esfera de integración iluminada por una lámpara de tungsteno halógena (línea sólida) y un cuerpo negro ideal (línea punteada)	37
3.1. Setup experimental utilizado para mediciones de absorción/emisión a diferentes longitudes de onda, utilizando dos controladores de flujo másico térmico para el C_2H_4 y H_2 (1) tanque de mezcla, (2) controles de flujo másico térmico para cambiar OI, (3) controlador LED, (4) quemador co-flujo Gülder, (5) controlador LED, (6) fuente LED, (7) esfera de integración, (8) lentes acromáticos, (9) rueda de filtros, (10) cámara EMCCD, (11) generador de pulsos	41
3.2. Setup experimental utilizado para calibraciones radiométricas.	44
4.1. Perfiles axiales de fracción de volumen de hollín integrada radialmente (B_s) la eficiencia de conversión de carbono en hollín (CtS).	45
4.2. Altura de la llama con diferentes % de H_2 en función de OI.	46
4.3. Perfiles radiales del coeficiente de extinción del hollín (azul, eje izquierdo) y f_s usando una función constante de $E(m)$ (gris, eje derecho) para longitudes de onda de 532 nm (línea de puntos y guiones) y 810 nm (línea de puntos) y f_s considerando una distribución espacial de $E(m)$ (línea continua gris), para diferentes OI y fracción molar de H_2 en el lado del combustible. El gráfico insertado muestra el campo de fracción en volumen de hollín considerando distribución espacial de $E(m)$	48
4.4. Perfiles radiales de la temperatura del hollín (azul, eje izquierdo) y emisión de la llama (gris, eje derecho) para longitudes de onda de 532 nm (línea de puntos y guiones) y 810 nm (línea de puntos), para diferentes OI y fracción molar de H_2 en el lado del combustible. El gráfico insertado muestra el campo de temperatura del hollín.	50
4.5. Perfiles axiales codificados por colores del coeficiente de madurez del hollín β_s (eje izquierdo) y la función de absorción (líneas semitransparentes, eje derecho) a lo largo de la línea central de la llama (primera fila) y f_s máximo (segunda fila) en cada altura.	51

4.6. Campos de error relativos de $\sigma_{\kappa_{ext}}/\kappa_{ext}$, σ_J/J , σ_T/T , σ_β/β , σ_{E_m}/E_m , σ_{f_s}/f_s , a 810 nm para mezclas de etileno 0 % H ₂ (arriba), 20 % H ₂ (medio) y 40 % H ₂ (abajo) con OI 17 %.	52
4.7. Campos de error relativos de $\sigma_{\kappa_{ext}}/\kappa_{ext}$, σ_J/J , σ_T/T , σ_β/β , σ_{E_m}/E_m , σ_{f_s}/f_s , a 810 nm para mezclas de etileno 0 % H ₂ (arriba), 20 % H ₂ (medio) y 40 % H ₂ (abajo) con OI 21 %.	52
4.8. Campos de error relativos de $\sigma_{\kappa_{ext}}/\kappa_{ext}$, σ_J/J , σ_T/T , σ_β/β , σ_{E_m}/E_m , σ_{f_s}/f_s , a 810 nm para mezclas de etileno 0 % H ₂ (arriba), 20 % H ₂ (medio) y 40 % H ₂ (abajo) con OI 35 %.	53
4.9. Campos de propiedades generales del hollín. Los valores de T son valores medios donde se cumple $f_s \geq 1$ ppm, y β_s a lo largo de $f_{s,max}$ y la línea central muestra los valores medios en dichas líneas de trayectoria.	53
A.1. Campos de transmisividad de llama a 810 nm para mezclas de etileno con 0 % H ₂ (arriba), 20 % H ₂ (centro) y 40 % H ₂ (abajo) en diferentes OI, con OI $\in [17, 35]$ % de izquierda a derecha.	62
A.2. Campos del coeficiente de extinción a 810 nm para mezclas de etileno con 0 % H ₂ (arriba), 20 % H ₂ (centro) y 40 % H ₂ (abajo) en diferentes OI, con OI $\in [17, 35]$ % de izquierda a derecha.	63
A.3. Imágenes de llama capturadas a 810 nm para mezclas de etileno con 0 % H ₂ (arriba), 20 % H ₂ (centro) y 40 % H ₂ (abajo) en diferentes OI, con OI $\in [17, 35]$ % de izquierda a derecha.	63
A.4. Campos del coeficiente de madurez β_s para mezclas de etileno con 0 % H ₂ (arriba), 20 % H ₂ (centro) y 40 % H ₂ (abajo) en diferentes OI, con OI $\in [17, 35]$ % de izquierda a derecha.	64
A.5. Campos de la función de absorción E_m para mezclas de etileno con 0 % H ₂ (arriba), 20 % H ₂ (centro) y 40 % H ₂ (abajo) en diferentes OI, con OI $\in [17, 35]$ % de izquierda a derecha.	64

1 | Introducción

La quema de combustibles fósiles contribuye al aumento de la cantidad de gases invernadero liberados a la atmósfera, empeorando así el calentamiento global. Asimismo, la quema incompleta de hidrocarburos produce liberación de hollín y material particulado que es dañino para la salud humana y el medio ambiente. Para mitigar los efectos adversos asociados a la combustión de combustibles convencionales se ha comenzado a investigar la substitución o mezcla de estos con combustibles limpios o cero emisiones de carbono, como lo son: el amoníaco, DME (dimetil éter), helio(He) e hidrógeno (H_2).

Gracias a su composición libre de carbono, alto poder calorífico y fácil producción a partir de energías renovables, el hidrógeno es una gran alternativa para ser utilizado como combustible en diferentes procesos que utilicen requieran utilizar energía térmica [2, 3].

Estudios de llamas laminares no premezcladas a presión atmosférica reportan que la adición de H_2 a combustibles de hidrocarburos reducen significativamente la carga de hollín [4, 5], la radiación de la llama y la eficiencia de conversión de carbono en hollín [6].

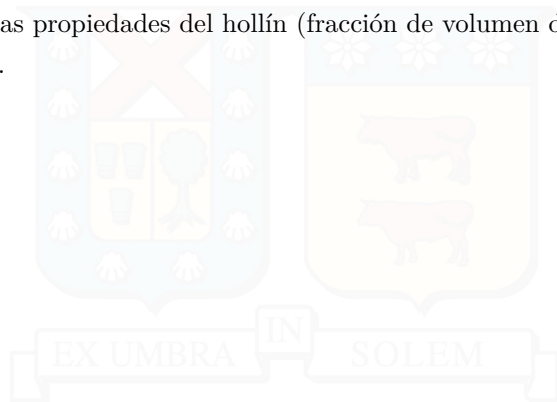
Las partículas de hollín experimentan un proceso de maduración durante su vida en el ambiente en llama, alterando su estructura y composición desde partículas incipientes con altas relaciones H/C hasta partículas de grafito maduras con bajas relaciones H/C [7, 8]. Las alteraciones en la composición del hollín no solo afectan sus capacidades de absorción y dispersión de la luz [9, 10], sino que también influyen en sus propiedades toxicológicas [11].

Estudios anteriores indican que al aumentar el contenido de oxígeno en la corriente oxidante (OI, definida como la fracción molar de oxígeno en la corriente oxidante) conduce a una elevación de la temperatura de la llama, mejorando así la producción de hollín y la radiación térmica [12, 13, 14, 15]. Sin embargo, también se ha observado una reversión repentina de la producción de hollín para IO altos [16]. Estudios numéricos sobre llamas de etileno no premezcladas [17] indican que el aumento del OI conduce a un aumento de los mecanismos de absorción de hidrógeno y adición de carbono (HACA). Estudios experimentales [13, 12] han cuantificado la propensión a la formación de hollín de diferentes combustibles en varios IO, mostrando un aumento constante en las tasas de oxidación y formación de hollín. Sin embargo, estos estudios no consideraron cambios en la composición del hollín y asumieron un valor constante para la función de absorción del hollín. Investigaciones recientes han incorporado este efecto mediante mediciones no intrusivas de absorción/emisión de luz [18], diagnóstico láser [19] o técnicas de microscopía [20].

En este estudio, se tiene en cuenta la dependencia espectral de las propiedades ópticas y se utiliza como criterio para evaluar la madurez del hollín. El objetivo de este estudio es investigar el impacto de la sustitución de H_2 en llamas no premezcladas de etileno sobre el nivel de madurez de las partículas de hollín en diferentes ambientes oxidantes. Hasta donde saben los autores, esta es la primera

vez que se evalúa la madurez del hollín en llamas laminares de etileno/hidrógeno/oxígeno.

En esta investigación se utilizaron llamas dopadas con hidrógeno (20 % y 40 % en volumen) con diferentes índices de oxígeno (de 17 % a 35 % OI). A lo largo de los experimentos se mantuvo la misma tasa de liberación de calor que en el caso base de etileno puro en condiciones atmosféricas. Para ello se realizaron mediciones experimentales de extinción de luz/emisión de llamas en dos longitudes de onda diferentes para determinar las propiedades del hollín (fracción de volumen de hollín, temperatura del hollín y madurez del hollín).



1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

Analizar la propensión de la madurez y fracción en volumen de hollín en una llama de etileno e hidrógeno a diferentes porcentajes de oxígeno en el oxidante.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Calcular el coeficiente de extinción para dos longitudes de onda.
- Medir la concentración de hollín en llamas de etileno e hidrógeno a diferentes OIs.
- Medir la temperatura de las partículas de hollín en llamas de etileno e hidrógeno a diferentes OIs.
- Calcular la madurez del hollín para diferentes adiciones de hidrógeno a una llama de etileno a diferentes OIs.
- Analizar el impacto de la *madurez* de las partículas de hollín en las mediciones de concentración del hollín y evaluar las modificaciones en sus propiedades ópticas.
- Realizar mediciones experimentales en la llama mediante técnicas no intrusivas para estudiar las propiedades del hollín.
- Crear un procedimiento de calibración radiométrica con la esfera de integración utilizando el software HelioSense.

2 | Marco teórico

2.1. Combustión

La combustión puede ser considerada como una de las tecnologías más antiguas en la historia de la humanidad, y uno de los descubrimientos más importantes.

Desde la antigüedad hasta la Edad Media, el fuego, junto con la tierra, el agua y el aire, fue considerado uno de los cuatro elementos básicos del universo. La combustión, la explosión y las llamas han sido presenciadas y formuladas hipótesis desde las edades más tempranas. Cada cultura tiene su propia razón para ello. Los griegos interpretaban la combustión en términos de doctrinas filosóficas, una de las cuales era que había un cierto “principio inflamable” en todos los cuerpos combustibles, y ese principio escapaba cuando el cuerpo se quemaba para reaccionar con el aire.

La combustión se define como la reacción química en el que una sustancia reacciona rápidamente con oxígeno y desprende calor y luz en forma de llama. La sustancia original se llama combustible y la fuente de oxígeno se llama oxidante. El combustible puede ser sólido, líquido o gaseoso, aunque para el transporte terrestre, marítimo y aéreo este suele ser líquido. El oxidante, igualmente, puede ser un sólido, un líquido o un gas, pero suele ser un gas (aire) en la mayoría de los casos dado su nulo gasto monetario.

Durante el proceso de combustión, a medida que el combustible y el oxidante se convierten en productos de escape, se genera calor. Curiosamente, también es necesaria alguna fuente de este para iniciar la combustión. Tanto la gasolina como el aire están presentes en un recipiente, por ejemplo el tanque de un automóvil, mas la combustión no ocurre si no hay fuente que le entregue la energía necesaria para reaccionar. Dado que el calor es necesario para iniciar la combustión y es en sí mismo un producto de la combustión, se puede observar por qué la combustión se produce muy rápidamente. Además, una vez que comienza la combustión, no se debe proporcionar nuevamente una fuente de energía, dado que el calor liberado en la combustión mantendrá todo funcionando hasta que se acabe alguno de los reactantes.

Durante la combustión se crean nuevas sustancias químicas a partir del combustible y del oxidante, los productos o gases de escape. La mayor parte del escape proviene de combinaciones químicas de combustible y oxígeno. Cuando se quema un combustible a base de hidrógeno y carbono (como la gasolina), los productos incluyen agua (hidrógeno + oxígeno) y dióxido de carbono (carbono + oxígeno). Sin embargo, estos también puede incluir combinaciones químicas del oxidante en el caso de que este se encuentre en exceso. Si la gasolina se quema en aire, que contiene un 21 % de oxígeno y un 79 % de nitrógeno, los gases de escape también pueden contener óxidos nitrosos (NOX, nitrógeno + oxígeno). La temperatura de los productos son altas debido al calor que se transfiere al escape durante la combustión, por lo que suelen producirse en forma de gas, pero también puede haber productos

de escape líquidos o sólidos. El hollín, por ejemplo, es una forma de escape sólido que se produce en algunos procesos de combustión.

Por último, el proceso de combustión se puede desarrollar de dos formas: completa e incompleta. Cuando la combustión es completa todo el carbono del combustible se convierte en CO_2 y todo el hidrógeno del combustible en H_2O , mientras que cuando la combustión es incompleta se encuentran productos inconclusos de este proceso, como lo es el CO , O_2 , NOX , entre otros [21].

2.2. Emisión de Gases de efecto invernadero

Los gases de efecto invernadero, o en sus siglas GEI, son gases que se encuentran presentes en la atmósfera los cuales capturan energía y calientan la superficie del planeta. Sin embargo, su presencia en la atmósfera se ha visto fuertemente incrementada con las distintas acciones humanas y la industrialización, en donde se liberan estos gases en forma de contaminación, provocando un aumento progresivo en la temperatura promedio de la Tierra.

Las emisiones de los procesos de combustión tienen una gran influencia en la calidad del aire, el medio ambiente, el clima y la salud. Causan preocupación por la grave contaminación del aire en las ciudades y las contribuciones al dióxido de carbono antropogénico. Hoy, más del 80 % del consumo mundial de energía primaria depende de los portadores de energía fósil [22].

Las partículas de hollín liberadas de muchos sistemas de combustión, como el horno y el motor interno, han causado muchos problemas ambientales y podrían causar un gran daño a la salud humana. Frente a las regulaciones cada vez más duras de emisión de hollín, muchos investigadores comenzaron a centrarse en las investigaciones destinadas a reducir la producción de hollín, incluida la búsqueda de algunas alternativas para reemplazar los combustibles fósiles tradicionales. Los biocombustibles oxigenados como los alcoholes, ésteres y éteres han atraído cada vez más atenciones como sustitutos de los combustibles convencionales debido a su potencial para reducir la emisión de hollín y gases de efecto invernadero.

Después de muchos años de estudio, la epidemiología de la exposición humana a partículas en el ambiente ha establecido claramente una correlación estadísticamente significativa entre los niveles de partículas finas y los efectos sobre la salud. Los estudios se han llevado a cabo en varios países y los resultados han demostrado consistentemente un impacto significativo en la salud humana que es atribuible a las partículas ambientales. Además de los problemas respiratorios agudos ya conocidos, las partículas ambientales pueden exacerbar los problemas de salud subyacentes, como la insuficiencia cardíaca congestiva.

Varios de los estudios realizados identificaron que los mayores contribuyentes al perjuicio de la salud son partículas con un diámetro menor a $2,5\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) y partículas ultrafinas (menos de 100 nm). La exposición a éstas pueden provocar una variedad de síntomas que incluyen una reducción de la variabilidad del ritmo cardíaco. Otros problemas de salud pueden causar una mayor susceptibilidad a partículas finas; La diabetes ha sido recientemente implicada como uno de estos factores. Los efectos a

más largo plazo pueden incluir cáncer de pulmón. Existe una correlación significativa entre las muertes por cáncer de pulmón y por causas cardiopulmonares, y la exposición a $PM_{2.5}$ [23].

El carbón negro ($PM_{2.5}$) contribuye al calentamiento al ser muy eficaz para absorber la luz y calentar el entorno. Las concentraciones de carbono negro varían considerablemente en el espacio y el tiempo, por lo que sus efectos no se ven por igual a escala global.

Cuando está suspendido en la atmósfera, el carbono negro contribuye al calentamiento al convertir la radiación solar entrante en calor, de la misma manera que las superficies de asfalto crean islas de calor en las zonas urbanas. El carbono negro también influye en la formación de nubes y afecta los patrones climáticos y de lluvias regionales. Por otra parte, cuando se depositan sobre el hielo y nieve, las partículas de carbón negro reducen el albedo superficial (la capacidad de reflejar la luz solar) y calientan la superficie. Se estima que este efecto ha contribuido a un calentamiento de 0,04 °C desde 1750. Como resultado, el Ártico y las regiones glaciares como el Himalaya son particularmente vulnerables al derretimiento. Esto se puede apreciar en la Figura 2.1.

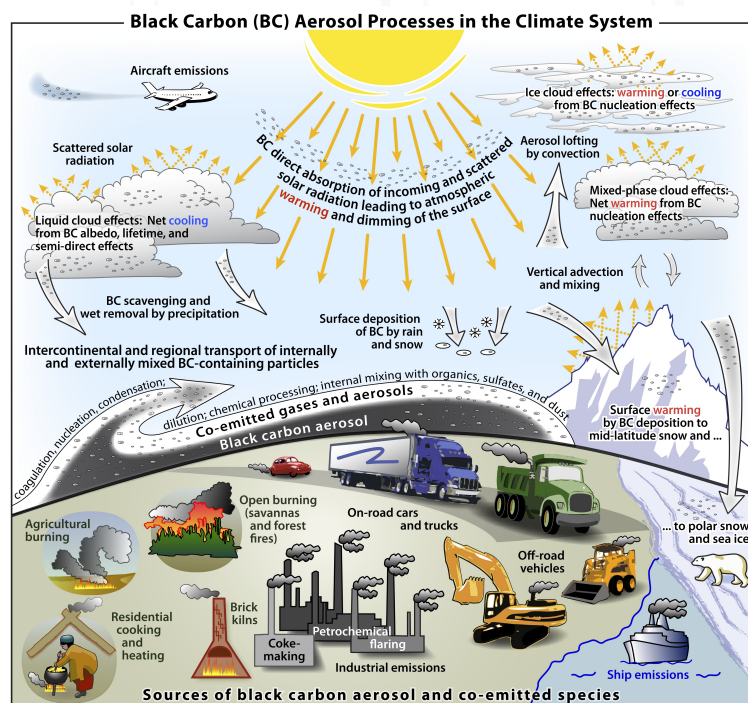


Figura 2.1: B

Fuente: Bond et al. [24].

Los combustibles fósiles representan más del 80,3 % de la energía primaria consumida en el mundo, y el 57,7 % de esa cantidad se utiliza en el sector del transporte [24]. En Chile el sector energético es el principal emisor debido a la quema de carbón mineral, diésel para la generación eléctrica y el consumo de combustibles líquidos en el transporte terrestre. De esta manera, es posible concluir que los combustibles fósiles son responsables de la emisión de una cantidad significativa de contaminantes en la atmósfera, incluidos los gases de efecto invernadero (GEI). El uso intensivo y poco eficiente de combustibles fósiles para suplir las necesidades energéticas de los humanos durante el siglo pasado

redujo sus reservas considerablemente, lo que resultó en el pronóstico de su agotamiento en las próximas décadas. Este fenómeno, conocido como *Peak-Oil* [22], probablemente se caracterizará por la reducción en la producción mundial de petróleo que comenzó en el 2010 en casi todo el mundo. Esta situación está causando una tendencia al alza en el aumento en los precios, conflictos belicosos, lo que hace que algunos gobiernos se preocupen considerablemente por asegurar su seguridad energética. Existe una opinión unánime que dice que la era de la energía barata se ha ido.

Los cambios climáticos, como resultado del calentamiento global causado por los gases de efecto invernadero, principalmente dióxido de carbono (CO_2) producido durante la quema de combustibles fósiles, han causado cambios significativos en los ecosistemas y han provocado casi 150.000 muertes adicionales cada año. El aumento constante de la temperatura promedio de la Tierra amenaza a millones de seres vivos con el creciente riesgo de hambre, inundaciones, escasez de agua, sequías y enfermedades como la malaria. Es sin duda uno de los principales desafíos y de las crisis más importantes que enfrentan las generaciones actuales ya que establece un precedente hacia la prosperidad de la vida en el planeta.

2.3. Hidrógeno

El átomo de hidrógeno, de símbolo H, consta de un núcleo de unidad de carga positiva (un protón y un neutrón) y un solo electrón. Tiene número atómico 1 y peso atómico de 1.00797. Es uno de los constituyentes principales del agua y de toda la materia orgánica.

El Hidrógeno (H_2), una sustancia gaseosa incolora, inodora, insípida e inflamable. En condiciones normales, el gas hidrógeno es una agregación suelta de moléculas de hidrógeno, cada una de las cuales consta de un par de átomos, una molécula diatómica, H_2 . La propiedad química importante más antigua conocida del hidrógeno es que se quema con oxígeno para formar agua, H_2O ; de hecho, el nombre hidrógeno se deriva de palabras griegas que significan “fabricante de agua”.

El interés por el hidrógeno surge del hecho de que es el portador de energía más limpio, dado que es libre de carbono, presenta una baja energía de ignición y alta velocidad de combustión, sumado a que la adición de una pequeña cantidad de hidrógeno al hidrocarburo puede mejorar significativamente el rendimiento de la combustión y reducir la formación de contaminantes. Sin embargo, el uso de H_2 solo en sistemas industriales reales aún no es óptimo debido a ciertas dificultades inherentes en su manipulación y a las necesarias adaptaciones de los procesos industriales. Los principales problemas de seguridad surgen del amplio rango de inflamabilidad y su baja energía de ignición. El hidrógeno se puede almacenar tanto en estado gaseoso como en estado líquido. Para los efectos del presente trabajo, se pondrá énfasis en las propiedades del hidrógeno en estado gaseoso.

2.3.1. Propiedades del hidrógeno

Las propiedades más relevantes se presentan a continuación.

2.3.1.1. Densidad

El H_2 posee una peso molecular de 2,01 kg/mol, es aproximadamente 14 veces más ligero que el aire y se difunde más rápido que cualquier gas, mientras que su densidad de 0,09 kg/ m^3 a 0°C y 1 atm, baja en comparación con otros líquidos, por ejemplo el agua, que es casi de 1000 kg/ m^3 .

2.3.1.2. Poder calorífico

El calor de combustión, también conocido como poder calorífico, se expresa numéricamente igual a la entalpía de reacción por unidad de mol o kilogramo, pero con signo opuesto. El poder calorífico superior, PCS, es el calor de combustión calculado suponiendo que toda el agua de los productos se ha condensado en líquido. Este escenario libera la mayor cantidad de energía, de ahí la designación “superior”. El poder calorífico inferior, PCI, corresponde al caso donde se supone que nada del agua se condensa [21]. En Tabla 2.1 aparecen los respectivos poderes caloríficos del hidrógeno por unidad de mol y masa.

Tabla 2.1: Poderes caloríficos Hidrógeno.

	PCI	PCS
MJ/kg	119,96	141,86

2.3.1.3. Temperatura adiabática

Cuando se desarrolla una reacción de combustión, se libera energía a los productos de combustión. Al concepto teórico dado cuando: no se pierde calor en este proceso, la reacción es isobárica (a presión constante) y toda la energía se va a los productos de combustión, se le conoce como *temperatura adiabática de llama*. Esta temperatura se caracteriza por ser la máxima alcanzable por una llama dada una cierta mezcla de combustible o reactante [25]. Para la combustión del hidrógeno con aire a un atm, la temperatura adiabática de llama es 2.127 °C.

2.3.1.4. Límites de inflamabilidad

Una mezcla de gas inflamable y un oxidante podría encenderse solo si la concentración del gas inflamable se encuentra dentro de un rango determinado, los que se denominan como límites de inflamabilidad. Éstos son, por lo tanto, cruciales para las personas que desarrollan prácticas seguras al momento de manejar gases inflamables.

El hidrógeno tiene un límite de inferior de un 4 %, y un límite superior de 75 % a temperatura y presión atmosférica [26], lo que significa que, en combinación con el aire, es una mezcla inflamable cuando existe una presencia de hidrógeno desde un 4 % a un 75 % en esta, esto es un rango muy amplio en comparación con combustibles convencionales.

Por otra parte, la energía mínima de ignición de una mezcla de hidrógeno y aire es de sólo 0,019 MJ, mientras que la de otros gases inflamables como metano, etano, propano, butano y benceno suele ser del orden de 0,1 MJ[27].

2.3.1.5. Punto de autoignición

Se denomina temperatura de autoignición o temperatura de autoinflamación a la temperatura mínima, a presión de una atmósfera, en que un combustible (sólido, líquido o gas) en contacto con el aire arde espontáneamente sin necesidad de una fuente de calor exterior. A esta temperatura se alcanza la energía de activación suficiente para que se inicie la reacción de combustión. En el caso del hidrógeno, el punto de autoignición es a los 572 °C, lo que se considera una temperatura bastante alta comparándola con los combustibles convencionales.

2.4. Llama de difusión laminar

En la combustión, la llama de difusión es aquella en donde el oxidante y el combustible se encuentran separados inicialmente, para luego al momento de juntarse reaccionar y quemarse. Diferente a su nombre, una llama difusiva implica tanto procesos difusivos (a nivel molecular) como convectivos. El nombre de llama de difusión fue propuesto por primera vez por SP Burke y después TEW Schumann lo estableció en 1928 para distinguirla de las llamas premezcladas, en las que el combustible y el oxidante se mezclan previamente antes de la combustión. Una llama de difusión también se denomina llama no premezclada. Sin embargo, la velocidad de combustión todavía está limitada por la velocidad de difusión.

Las llamas de difusión tienden a arder más lentamente y producir más hollín que las llamas premezcladas porque puede no haber suficiente oxidante para completar la reacción, con algunas excepciones. El hollín que normalmente se produce en una llama de difusión brilla debido al calor de la llama, dándole a la llama un color amarillo anaranjado fácilmente identificable. Las llamas de difusión tienden a tener frentes de llama menos localizados que las llamas premezcladas. Las condiciones de difusión pueden variar ligeramente. Por ejemplo, una vela utiliza el calor de la llama para vaporizar el combustible de cera y un oxidante (oxígeno) se difunde en la llama desde el aire circundante, mientras que la llama de una lámpara de gas (o llama de seguridad del mechero Bunsen) utiliza el combustible que ya contiene en forma de vapor.

Las llamas difusivas se aplican en diferentes estudios para analizar la combustión, uno de ellos se realiza utilizando quemadores de co-flujo para analizar llamas de difusión laminar axisimétrica, como lo es el quemador Gülder (ver Figura 2.2), que permite realizar experimentos controlados y repetibles; de la misma manera, otros utilizan quemadores a contracorriente para analizar su aplicación en llamas turbulentas, como también, se realizan en condiciones de microgravedad debido a que la ausencia de convección permite alejar los productos de combustión calientes de la fuente de combustible.



Figura 2.2: Llama de difusión laminar en coflujo en un quemador Santoro.

Fuente: Thomson Lab.

2.4.1. Índice de oxígeno

Un parámetro que se puede utilizar para optimizar el proceso de combustión es la concentración de oxígeno del flujo de oxidante. Esta cantidad, conocida como Índice de Oxígeno (oxygen index, OI), afecta la estequiometría de la reacción y por consiguiente su temperatura local. Generalmente las reacciones se realizan con el aire ambiental, el que está compuesto por 21 % de oxígeno y 79 % de nitrógeno (gas inerte). Este índice se calcula de la siguiente manera:

$$OI = \frac{\text{flujo de oxígeno}}{\text{flujo de oxígeno} + \text{flujo de gas inerte}} \quad (2.1)$$

2.5. Hollín

Cuando se habla del hollín, se refiere a las partículas de carbono formadas durante la combustión incompleta, o la pirólisis de hidrocarburos. Este se compone principalmente de carbono, en el cual también se puede encontrar pequeñas cantidades de otros compuestos orgánicos, como lo son el oxígeno e hidrógeno.

Como otros productos de la combustión, el hollín puede ser perjudicial. La combustión incompleta promueve la formación de dioxinas y otros compuestos que pueden ser tóxicos y las partículas pueden ser dañinas para los pulmones. Durante la Revolución Industrial, esta contaminación de las fábricas se relacionó con graves problemas de salud en la comunidad vecina, ya que la gente la inhalaba habitualmente, provocando irritación en los pulmones. Así también, este puede incrementar la ineficiencia y riesgos en la industria y maquinaria dado que es pegajoso y tiende a adherirse en chimeneas y tubos de escape. Una chimenea obstruida no extraerá tan eficientemente, por lo que puede tender a provocar incendios con humo o un uso ineficiente del combustible.

En términos de contaminación, el hollín se compone de una variedad de sustancias químicas y su composición exacta depende en gran medida de lo que se quema. Las partículas al ser tan pequeñas que pueden ingresar fácilmente a los pulmones y al torrente sanguíneo, causando potencialmente daños de varias maneras, por lo que plantea enormes daños a la salud pública como muerte prematura, ataques

cardíacos y accidentes cerebrovasculares, así como bronquitis aguda y asma agravada entre los niños [28].

A continuación se hará una revisión acerca de las características del hollín, junto con los diferentes procesos de formación que sufre este en el proceso de combustión.

2.5.1. Características del hollín

Una de las propiedades de la partícula típica de hollín es su tamaño, rondando su diámetro entre los 1 y 10 micrómetros. Está compuesta principalmente de átomos de carbono, a menudo por encima del 90 %, mientras que el resto es principalmente hidrógeno.

El hollín no es un material homogéneo, ya que se encuentra formado por una fracción de carbón orgánico (CO) y otra de carbono elemental (CE), que puede tener diferentes características según la estructura del combustible, la estructura de la llama y el historial tiempo-temperatura del proceso de combustión [29]. El CE, a veces llamado carbono negro, es una especie importante que reduce la visibilidad en la atmósfera por su propiedad de absorción de luz, que es resultado de la estructura cristalina que posee [30].

A partir de anterior, se introduce un concepto llamado *madurez*, que se emplea para describir el porcentaje de grafito en una partícula de hollín. Por ejemplo, Kholghy et al. [31] busca modelar el grado de la madurez del hollín, mientras que existen otros trabajos relacionados para comprender experimentalmente este fenómeno, los que serán citados más adelante junto con el concepto de madurez.

2.5.2. Proceso de formación del hollín

Los procesos de formación, crecimiento y oxidación de las partículas de hollín en las llamas de difusión involucran una interacción de procesos químico-físicos, los cuales pueden observarse en la Figura 2.3 y que se encuentran descritos a continuación.

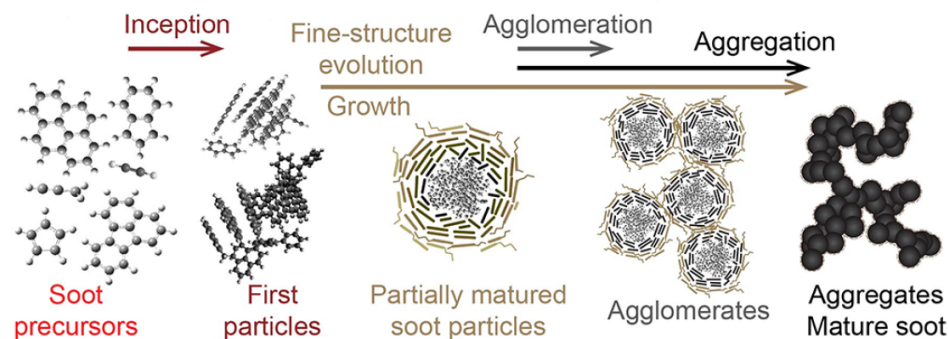


Figura 2.3: Esquema de los pasos del proceso de formación y oxidación del hollín a partir de un combustible gaseoso. Fuente: Michelsen et al.[1]

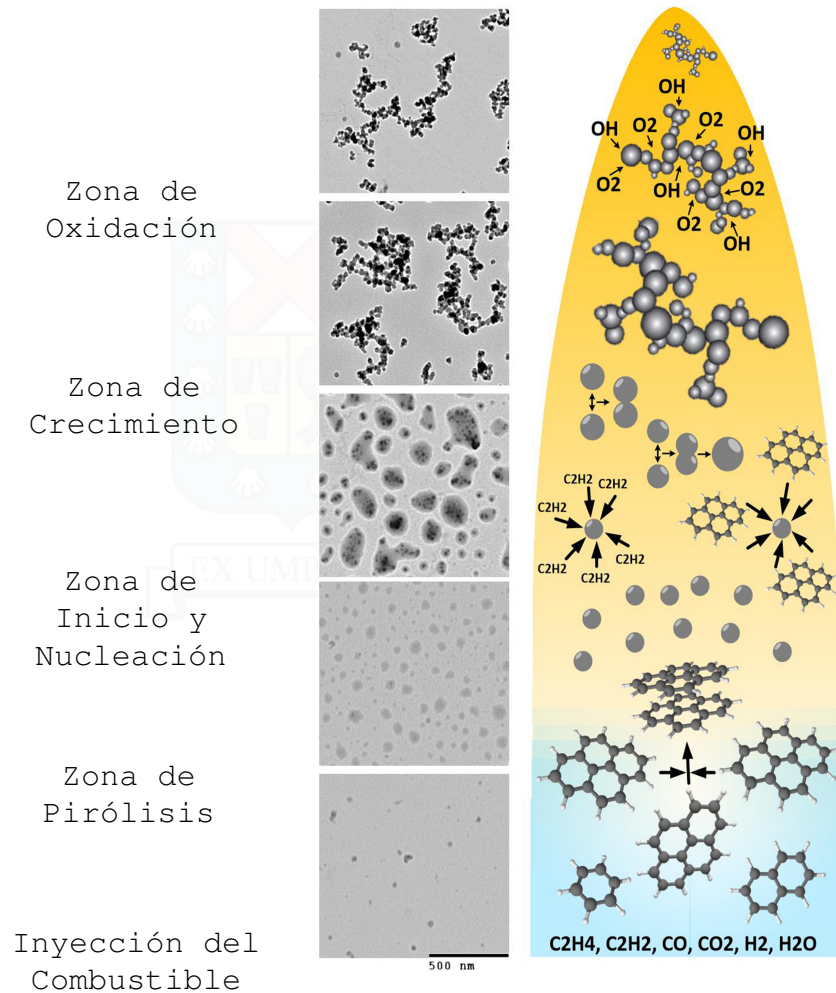


Figura 2.4: Panel izquierdo: La evolución de la morfología del hollín observada en la línea central de una llama de difusión de coflujo laminar. Panel derecho: una ilustración gráfica de los procesos considerados en el modelado de la formación de hollín.

Fuente: Kholghy et al. [31]

El entendimiento de los procesos asociados a la concepción del hollín no solo son importantes desde el área científica, sino que hay un especial interés también en las diferentes aplicaciones en los sistemas de combustión y de ingeniería. Un ejemplo serían los sistemas de propulsión, los cuales ante una excesiva producción de hollín y de radiación se generan efectos adversos, especialmente en la cámara de combustión y elementos asociados a los fluidos de escape. Además está estudiado que las emisiones de hollín que tienen las turbinas y motores de combustión interna, son unos de los principales contaminantes asociados al efecto invernadero [32, 33, 34, 35].

Para el caso de la vela, el combustible sólido pasa a líquido y sube por la mecha por capilaridad, el cual es transformado a productos gaseosos y sólidos (hollín) a través de seis procesos: pirólisis, germinación (nucleación), coalescencia, crecimiento superficial, aglomeración, y finalmente, la oxidación. Estos procesos ocurren en diferentes zonas en la llama, las cuales pueden observarse en la Figura 2.4.

2.5.2.1. Pirólisis

Es un proceso físico-químico generalmente endotérmico en el cual elementos y compuestos, como los hidrocarburos, alteran su estructura física y composición química ante la presencia de temperaturas elevadas, lo cual lo hace dependiente de la temperatura. Este proceso es acompañado de una baja tasa de oxidación, a pesar de una gran presencia de elementos oxidantes [36].

La pirólisis tiene como producto algunas especies que pueden considerarse precursores de hollín, donde la formación de estos precursores puede considerarse como la parte más importante en la formación del hollín, ya las partículas incipientes dan la posibilidad de crear agregados de hollín maduro. Todos los combustibles pasan por la etapa de la pirólisis, donde producen los mismos productos en esencia: hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH), hidrocarburos no saturados y poliacetilenos, donde se encuentra especialmente el acetileno (C_2H_2). Algunos de los precursores más importantes de los cuales se tiene registro son: acetileno (C_2H_2), etileno (C_2H_4), metano (CH_4), propileno (C_3H_6) y el benceno (C_6H_6) [37].

La tasa de oxidación del combustible y la tasa de pirólisis del mismo, son una competencia para la formación de precursores la cual es dependiente de la temperatura, teniendo la primera un mayor incremento a una variación positiva de la temperatura. Esto podría explicar por qué en las llamas de difusión se produce más hollín cuando se produce un incremento en la temperatura.

2.5.2.2. Nucleación

Luego de la pirólisis, a través de los reactantes en estado gaseoso se produce la germinación de partículas primarias de hollín. En la literatura se reconocen las partículas más pequeñas en un rango de 1,5 - 2 nm, bajo el nombre de núcleo [38]. El proceso de germinación es la adición de cadenas moleculares cortas a cadenas más largas, donde la temperatura para que esto ocurra varía entre los 1300 y 1600 K. Los núcleos no cuentan con una masa significativa, pero contribuyen enormemente a la formación del hollín, pues es a través de la deposición de cadenas que se va produciendo el aumento de masa de las partículas. Este proceso tiene por nombre crecimiento superficial. Como se puede ver en la Figura 2.4, la nucleación está limitada a la zona entre la pirólisis y la zona de crecimiento.

Por otro lado, también aparece el concepto de *Inicio*, o Inception, el que abarca todos los mecanismos para la formación de partículas, incluidas las transiciones de fase impulsadas termodinámicamente y las reacciones químicas impulsadas cinéticamente. Por lo tanto, si los microprocesos de cómo se forman las partículas no se conocen o no están bien definidos, se recomienda el término “inicio”, ya que es más general [1].

2.5.2.3. Crecimiento superficial

El decantamiento y adición de cadenas moleculares de especies es fase gaseosa por sobre la superficie de los núcleos de las partículas formadas en el proceso de nucleación, tiene por nombre crecimiento superficial. Debido a que la zona de germinación es estrecha (véase la Figura 2.4), se puede decir que este proceso ocurre de forma simultánea al crecimiento superficial. Debido a las altas

temperaturas la superficie de las partículas se encuentran calientes, lo que facilita la deposición de los hidrocarburos en estado gaseoso (En su mayoría C_2H_2) aumentando la masa de las partículas, permaneciendo casi invariante el número de ellas. Este crecimiento es sostenido mientras se aleja de la zona de reacción primaria y pasa por zonas más frías menos reactivas, aun donde la concentración de cadenas de hidrocarburos están bajo el límite de nucleación [36]. El tiempo de permanencia de la partícula en la zona de crecimiento superficial tiene una relación proporcional a la masa final (o en la fracción volumétrica f_v), debido a que es en esta zona donde está la mayor tasa de crecimiento. La mayor tasa de crecimiento la tienen las partículas más pequeñas, debido a que poseen mayor número de radicales reactivos [38]. También se argumenta que los átomos de hidrógeno desempeñan un papel, a través del mecanismo de abstracción de hidrógeno por adición de C_2H_2 (HACA), en el mantenimiento de la actividad superficial [1].

2.5.2.4. Coalescencia (coagulación)

La etapa de coalescencia o coagulación se refiere al proceso en el que las partículas incipientes de hollín o los núcleos de hollín crecen al unirse con otras partículas de hollín en la fase de gas. Esto ocurre cuando estas partículas de hollín están presentes en concentraciones suficientemente altas y tienen suficiente energía cinética para colisionar y adherirse entre sí, formando agregados más grandes.

Esta etapa es un fenómeno común en la dinámica de partículas, y la tasa a la cual ocurre puede ser afectada por varios factores, incluyendo el tamaño de las partículas, la densidad de las partículas en el medio, la temperatura y la presión.

En el contexto de la formación de hollín, la coagulación es particularmente relevante porque puede afectar tanto la cantidad de hollín producido como la distribución del tamaño de las partículas de hollín. Este es un proceso que toma lugar solo para partículas relativamente pequeñas, las cuales son caracterizadas por altas tasas de crecimiento, hasta diámetros cercanos a 10 nm en sistemas de premezcla de baja presión. [39, 40].

Considerando que el proceso de coagulación es esencialmente un proceso de adhesión o “pegado” entre partículas primarias, la tasa a la cuál ocurre puede ser calculada con relativa dificultad [41]. Para lo anterior se consideran ciertos supuestos acordes a las características del suceso:

1. Las partículas de hollín son pequeñas en comparación al gas circundante.
2. Cada colisión de dos partículas da como resultado a la coagulación.
3. Todas las partículas son esféricas.

Se considera que el primer supuesto es válido para partículas pequeñas o de densidades bajas de forma que el diámetro de las partículas es mucho menor que el del medio, esto se satisface en llamas de baja presión para todo el proceso de coagulación, pero sufre fallas cuando se trabaja con llamas de alta presión [42]. Respecto al segundo supuesto existen escenarios que se han ido resolviendo en el último tiempo y que podrían guiar al proceso de formación a etapas intermedias en donde el crecimiento superficial actúa sobre partículas parcialmente coaguladas

2.5.2.5. Aglomeración

La aglomeración del hollín toma lugar en una etapa tardía de la formación del hollín, debido a la falta de los procesos de crecimiento superficial, o coagulación que no son posibles. Consecuentemente, agregados estructurados abiertos son formados, conteniendo un número de partículas primarias que ronda entre las 30 y 1800 (se consideran como estructuras esféricas) las cuales son caracterizadas por una distribución de tamaño log-normal [43]. Una relación entre el número primario de partículas N y el largo máximo L de los agregados puede ser derivado a partir de $N = k_f (L/3d_p)^{D_f}$, donde k_f es un prefactor fractal constante, d_p el diámetro de partícula primario, y D_f una dimensión fractal con un valor cercano a 1.8 [44]. Este proceso tiende a formar ramificaciones de partículas primarias de hollín.

2.5.2.6. Proceso de oxidación del hollín

Desde un punto de vista estequiométrico se define la oxidación como la conversión del carbono desde los hidrocarburos (reactantes), hacia los productos de la combustión. Par este caso, se refiere a la reacción de O_3 , O_2 , O o OH con la partícula de hollín para formar CO , CO_2 y H_2O .

La oxidación es un proceso heterogéneo que ocurre en la superficie de las partículas, y que simultáneamente sucede en todas las etapas de la formación del hollín (véase la Figura 2.4), donde las especies oxidantes más reactivas dependen del proceso y estado de la mezcla. Se sabe que a temperaturas por sobre los 1300 K ocurre la oxidación de las partículas [45], teniendo una inusual resistencia a este proceso comparadas a otras estructuras carbónicas, debido a la estructura turbostática que posee la partícula esférica de hollín. Este efecto es sugerido por Smith [46] debido a la similar estructura molecular entre el hollín y el grafito pirolítico.

Por otra parte, este proceso reduce la masa de hollín al convertir la partícula en fase sólida en productos en fase gaseosa. A temperaturas elevadas, el hollín también puede ser oxidado por otras especies que contienen oxígeno, como CO_2 para formar $2CO$, o H_2O para formar CO y H_2 [1].

La oxidación de las pequeñas partículas se considera un proceso de dos etapas: (1) el oxígeno ataca químicamente la superficie de la partícula, es decir, lo absorbe; (2) oxígeno se libera de forma gaseosa desde la superficie, el cual ha reaccionado con parte de del combustible, generado productos de la combustión [45]. Finalmente, Bartok y Sarofim [38] indican que probablemente el radical OH es la especie oxidante en condiciones de mezcla rica y estequiométrica, mientras que para mezclas pobres el hollín se oxida por OH , como por O_2 .

2.5.3. Interacción entre el hollín y la luz

El tamaño de las partículas ha sido analizado mediante varios métodos, los que se dividen en tres grandes técnicas: físicas, de imagen (microscopía, holografía y PIV) y dispersión de la luz. En esta última existen el método basado en la transmisividad, donde las mediciones se relacionan con la caída en transmisión de un rayo láser al volumen de partículas contenida en la trayectoria del haz [34].

La nanoestructura del hollín es importante debido a que las características pueden depender de su morfología, y las cuales dependen a la vez de sus condiciones de formación y del tipo de combustible del cual se originaron.

En general cuando la partícula de hollín absorbe energía de un haz láser, su temperatura incrementa. El fenómeno puede modelarse como la Figura 2.5. Una onda electromagnética (como la luz) puede ser absorbida o sufrir dispersión [35], la cual puede ser debido principalmente por tres fenómenos dependientes:

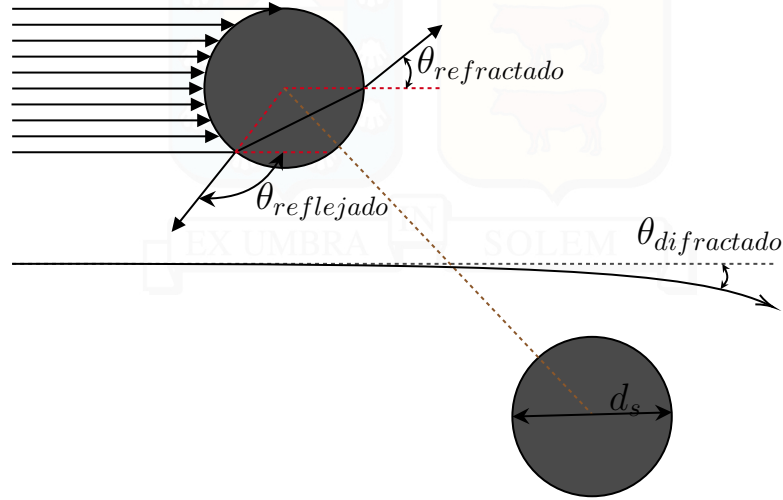


Figura 2.5: Diagrama ilustrativo de la interacción de ondas electromagnéticas y partículas de hollín.

- **Refracción en una partícula:** La onda penetra en el hollín, donde sufre una absorción parcial, y la parte que no es absorbida sale desde la partícula con un ángulo $\theta_{\text{refractado}}$.
- **Reflexión en una partícula:** La onda es reflejada desde la superficie de la partícula de hollín con un ángulo $\theta_{\text{reflejado}}$.
- **Difracción:** La onda no interactúa con la partícula, pero su dirección de propagación es alterada debido a los campos magnéticos de las mismas, con un ángulo $\theta_{\text{difractado}}$.

Por otro lado, cuando la partícula no está afectada por la presencia de las partículas de hollín que las rodean, se conoce como dispersión independiente. Así las propiedades de una nube de partículas primarias de diámetro $d_s = 2r_p$, que interactúa con un haz de luz con longitud de onda λ , son controlados por tres parámetros adimensionales independientes [35]:

- Índice de refracción ($m = \bar{n} - i\bar{k}$), donde $\bar{n}$ y $\bar{k}$ son respectivamente la parte real e imaginaria del índice de refracción.
- Tamaño relativo: $x = \frac{\pi d_s}{\lambda}$.
- Razón entre la distancia de la separación entre las partículas (c_1) y la longitud de onda: $L_p = \frac{c_1}{\lambda}$.

Los efectos de la dispersión dependientes pueden ser despreciados para una razón de $L_p > 0,5$, mientras que para determinar una dispersión independiente, basta satisfacer que $L_p \gg 1$. Para el caso del hollín,

se trata de un problema de dispersión independiente, por lo que solo se requiere el índice de refracción (m) y el tamaño relativo, para caracterizar una nube de partículas.

2.6. Métodos y técnicas experimentales

La tomografía de objetos cilíndricamente simétricos ha sido un tema recurrente entre los espectroscopistas, especialmente en la combustión. Por ello, durante años fueron estudiados métodos para resolver esta problemática, decantando así en la creación de un procedimiento matemático que se utiliza principalmente para procesar señales e imágenes y revertir los efectos de la convolución, llamado *Deconvolución*.

La deconvolución se refiere a la inversión de los efectos de cualquier sistema que se puede modelar en términos de una operación de convolución. Entendemos por convolución a aquel proceso que suaviza una señal o imagen, mezclando los valores de cada punto con los valores de los puntos vecinos. El proceso de deconvolución, entonces, busca restaurar la señal original a partir de la señal convolucionada, es decir, trata de deshacer el efecto del suavizado para recuperar la información original.

Uno de los primeros en resolver este problema fue el analista Abel a principios del siglo XIX, en el que crea la transformada de Abel, la que se utiliza en el análisis de imágenes para proyectar una función de emisión ópticamente delgada y de simetría axial sobre un plano. La transformada inversa se usa para calcular la función de emisión, dada una cierta proyección (ej. un escaneo o una fotografía) de esta función.

En los posteriores años se ha extendido la transformada inversa de Abel, creando así el método de dos y tres puntos de Abel, retroproyección filtrada (FBP, siglas en inglés de Filtered backprojection) y el pelado de cebolla (Onion-Peeling en inglés), este último siendo el más utilizado debido a su simpleza [47]. Estas técnicas de deconvolución pueden ser comparadas entre sí sin la necesidad de estar ligado a una distribución de campo específica. Por otra parte, se puede asumir que los datos de proyección integrados en la línea de visión son tomados a intervalos equidistantes de estrecho grosor.

Uno de los grandes desafíos en la deconvolución es el problema de la regularización. Esto se debe a que la ecuación integral de Abel es un problema matemáticamente mal condicionado: pequeñas variaciones en la señal convolucionada pueden producir grandes variaciones en la señal deconvolucionada, provocando que la deconvolución sea un problema inestable y difícil de resolver de manera precisa.

Para resolver el problema de la estabilización en los resultados era necesario regularizar la solución, en donde el efecto del ruido fuera filtrado. Aquí es donde entra en juego la regularización de Tikhonov. Este método, también conocido como regularización de Ridge, es una técnica que permite resolver problemas de deconvolución mal condicionados de manera más robusta y estable. El principio básico de la regularización de Tikhonov es introducir un parámetro de penalización que representa una compensación entre precisión y estabilidad, limitando de esta manera la magnitud de la solución. El método resuelve este problema minimizando una función que incluye dos términos: el término de error de deconvolución y el término de regularización. El término de error de deconvolución mide la

discrepancia entre la señal deconvolucionada y la señal convolucionada, mientras que el término de regularización penaliza las soluciones de alta magnitud.

En la práctica, la regularización de Tikhonov puede ser muy efectiva para resolver problemas de deconvolución en una variedad de aplicaciones. Una de ellas es cuando se utilizan técnicas ópticas no invasivas para estudiar la concentración de hollín y su temperatura, como lo es la atenuación en línea de visión (LOSA, line of sight attenuation en inglés), donde la concentración de hollín es inferido de la atenuación de la luz colimada a medida que pasa a través de la llama, mientras que en la emisión/absorción modulada (Modulated Absorption/Emission-MAE) y pirometría multicolor la distribución radial de la temperatura dentro de la llama se infiere a partir de la incandescencia del hollín medido. En estos tres casos, los problemas de la imagen inversa vienen regidos por la ecuación integral de Abel, la que debe resolverse para recuperar la distribución de propiedad radial deseada desde los datos recopilados ópticamente. En este caso corresponde a la emisión y el coeficiente de absorción en una llama, que será el tema a tratar en esta tesis.

2.6.1. Deconvolución de Onion-Peeling

El método de deconvolución de Onion-Peeling[48] es el más simple y utilizado, eso debido a la conveniencia de tomar como malla los píxeles de las imágenes obtenidas con la cámara. En este método el campo de llamas es dividido en N elementos anulares uniformemente espaciados de espesor, siendo el objetivo determinar el coeficiente de absorción $\kappa_\lambda(r)$ en base la cantidad medida de luz transmitida $\tau_\lambda(y)$.

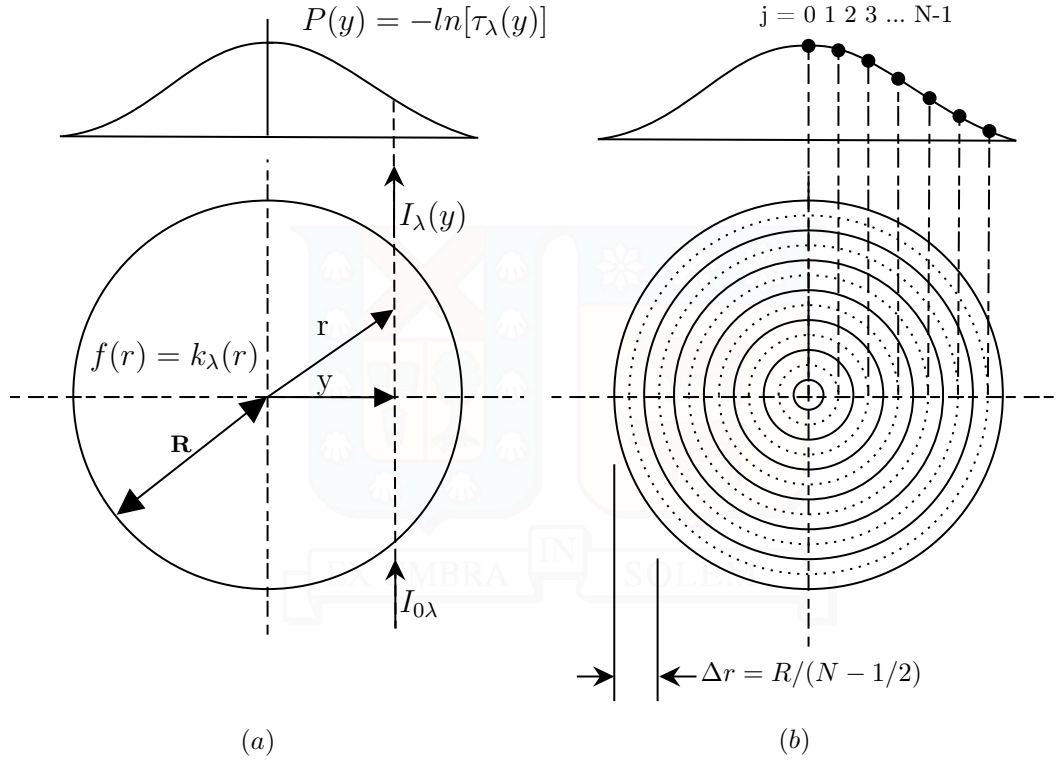


Figura 2.6: (a) Evaluación de la distribución del coeficiente de absorción espectral en una llama axisimetrica, y (b) discretización del dominio del problema.

Fuente: Daun 2006 et al.[48]

Después de realizar algunos análisis geométricos se puede demostrar que la transmitancia de las mediciones $P(y) = -\ln(\tau)$ están relacionadas con el coeficiente de absorción espectral local $f(r) = \kappa_\lambda(r)$ la cual es:

$$P(y) = 2 \int_y^R \frac{f(r)r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr, \quad (2.2)$$

donde R es el radio de la llama. En la forma genérica de la ecuación de Abel $f(r)$ corresponde al campo variable, y $P(y)$ a los datos proyectados. Esta es una de las formas de la ecuación integral de Abel, la que a diferencia de la mayoría de las ecuaciones integrales, posee la siguiente solución analítica conocida,

$$f(r) = \frac{-1}{\pi} \int_y^R \frac{P'(y)}{\sqrt{y^2 - r^2}} dy, \quad (2.3)$$

donde $P'(y) = dP(y)/dy$. Distintas técnicas se han desarrollado para resolver la ecuación de Abel, donde la mayoría pertenecen a una de las dos clases existentes: los que resuelven la Ecuación 2.2 directamente, y quienes trabajan en la Ecuación 2.3.

El método más simple y más comunmente utilizado es el Onion-Peeling, en el que el campo de llama es dividido en N elementos anulares uniformemente espaciados de espesor $\Delta r = R/(N - 1/2)$, tal como se puede apreciar en la Figura 2.6. Si $f(r)$ se asume como constante para cada elemento, la

Ecuación 2.2 se puede reformular la ecuación en su forma discreta de la siguiente manera:

$$P_i = 2 \sum_{j=i}^{N-1} f_j \int_{r_j - \Delta r/2, j > i}^{r_j + \Delta r/2} \frac{r}{\sqrt{r^2 - y_i^2}} dr, \quad (2.4)$$

donde $y_i = i\Delta r$, $r_j = j\Delta r$, $P_i = P(y_i)$, y f_j se aproxima a $\kappa_\lambda(r_j)$. Escribiendo la Ecuación 2.4 para cada elemento anular, se obtiene un conjunto de ecuaciones lineales que pueden ser reescritas de manera matricial como:

$$A_{OP}x = b, \quad (2.5)$$

donde $\mathbf{x}$ contiene las variables de campo desconocidas, $x^T = \{K_{\lambda(r_j)}, j = 0, 1, \dots, N-1\}$; $\mathbf{b}$ la data proyectada, $b^T = \{P_i, i = 0, 1, \dots, N-1\}$. Por otra parte, $A_{OP,ij}$ es la matriz triangular superior que representa la contribución de $f(r_j)$ en la variable de proyección $P(y_i)$, y es igual a la longitud de la cuerda que pasa por cada una de las circunferencias anulares j -ésimas de la llama axisimétrica para las distintas distancias y_i desde su centro, por lo que viene dada como:

$$A_{OP} = \begin{cases} 0 & , i < j \\ 2\Delta r[(j+1/2)^2 - i^2]^{1/2} & , i = j \\ 2\Delta r[(j+1/2)^2 - i^2]^{1/2} & \\ -((j-1/2)^2 - i^2)^{1/2} & , i < j \end{cases}$$

2.6.2. Regularización de Tikhonov

Como se mencionó anteriormente, la deconvolución se concibe como un problema que mal planteado (o ill-posed), es decir, no cumple con alguno de los siguientes criterios[49]:

- El problema tiene solución.
- El problema tiene solución única.
- El comportamiento de la solución del problema cambia continuamente acorde a las condiciones iniciales.

Los problemas causados por el mal planteamiento de la ecuación integral de Abel, cuando se convolucionan los datos proyectados, se pueden superar utilizando una técnica de regularización. Aunque se han desarrollado muchas técnicas de regularización diferentes para resolver problemas lineales mal planteados [50], la regularización de Tikhonov es particularmente adecuada para esta aplicación [50, 51].

Esta técnica utiliza un proceso que reemplaza el problema original mal planteado con un problema aproximado pero menos mal planteado. La ecuación matricial original es aumentada con filas adicionales que imponen un criterio de suavidad, para ello se propone un problema de mínimos cuadrados que genera una solución que puede expresarse según:

$$\min \left\{ \|Ax - b\|_2^2 + \alpha \|Lx\|_2^2 \right\}, \quad (2.6)$$

en donde Lx corresponden a las diferencias de primer orden, y L es una matriz de orden $(N \times N + 1)$, definida como:

$$L = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

El factor de regularización α permite establecer el grado de suavizamiento de la curva resultante en el proceso de deconvolución, para ello toma en cuenta el costo de alejar la solución regularizada de la solución original con perturbaciones, donde este debe ser lo suficientemente grande para estabilizar la amplificación de la perturbación, pero moderado para no afectar las ecuaciones originales. El costo que relaciona la precisión de la solución y el nivel de suavizamiento aplicado se puede expresar mediante la Curva L. Esta curva se obtiene graficando $\log \|Ax_\alpha - b\|_2^2$ v/s $\log \|Lx_\alpha\|_2^2$. El α a utilizar será aquel en donde la curvatura sea máxima. Dicha curvatura máxima se calcula a través de la siguiente expresión:

$$k_\alpha = \frac{\rho'_\alpha \eta''_\alpha - \rho''_\alpha \eta'_\alpha}{[(\rho'_\alpha)^2 + (\eta'_\alpha)^2]^{3/2}} \quad (2.8)$$

Donde $\rho_\alpha = \log(\|Ax_\alpha - b\|_2^2)$ y $\eta_\alpha = \log(\|Lx_\alpha\|_2^2)$. En definitiva, para resolver el problema se plantea el siguiente arreglo matricial:

- $A_{Tik} = (A^T A + \alpha L^T L)$
- $b_{Tik} = A^T b$

Los cuales son utilizados para resolver por sustitución hacia atrás el problema:

$$A_{Tik} x^* = b_{Tik} \quad (2.9)$$

En donde x^* corresponde al vector de la solución regularizada.

2.7. Propiedades del hollín

2.7.1. Fracción en volumen de hollín

La caracterización de la concentración o fracción en volumen de hollín (f_s), expresada en partes por millón o ppm, es un parámetro importante de la combustión, pues la presencia de hollín mejora la transferencia de calor por radiación, pero a su vez puede representar una fuente contaminante cuando el hollín no se quema totalmente dentro de la llama.

Debido a su composición carbónica, resultado de la quema incompleta del combustible, el hollín, es buen absorbedor y emisor de radiación electromagnética. Por lo que el hollín puede ser determinado dentro de la llama aplicando metodologías experimentales basadas en la extinción de luz (ley de Beer-Lambert).

La metodología propuesta por Jenkins y Hanson [52], técnica también llamada extinción de luz (LOSA: line-of-sight attenuation), consiste en la pulsación de un láser de una determinada longitud de onda con cierta frecuencia a través de la llama. Esto con el fin de generar el fenómeno de extinción de luz, el cual se compone principalmente de la suma de dos efectos: absorción y dispersión, tal como se puede ver en la Figura 2.5.

Mediante la metodología de LOSA la cámara registra cuatro imágenes con cantidades arbitrarias, las cuales se pueden observar en la Figura 2.7, y son las siguientes:

- I_0 : intensidad registrada por la cámara cuando el láser se encuentra encendido y la llama apagada.
- $S = I + J$: intensidad registrada por la cámara con el láser encendido y la llama encendida.
- $S' = I' + J$: intensidad registrada por la cámara con el láser apagado y la llama encendida.
- I'_0 : intensidad registrada por la cámara cuando el láser se encuentra apagado y la llama apagada.

donde I e I' corresponden a la intensidad del láser encendido y apagado respectivamente.

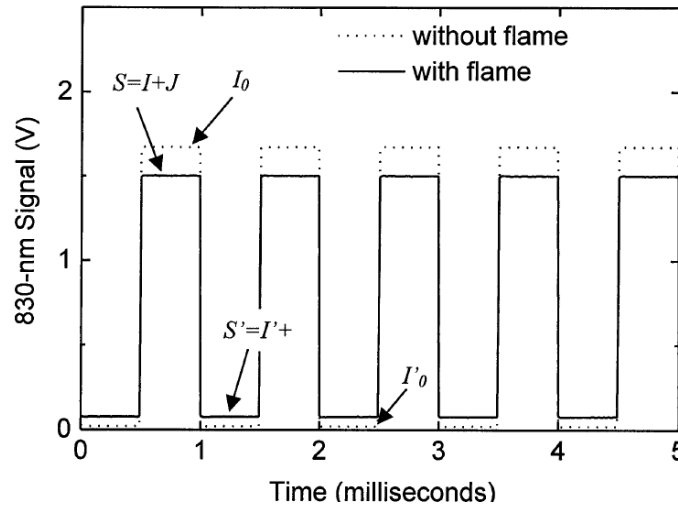


Figura 2.7: Intensidad de la luz láser modulada a 830nm transmitida a través de una llama de premezcla de etileno con aire.

Fuente: T.Jenkins y R. Hanson [52]

Aunque todas las cantidades dependen de la longitud de onda, los subíndices λ se han eliminado por simplicidad. La transmitancia para un ciclo se puede escribir como:

$$\tau = \frac{I}{I_0} \quad (2.10)$$

o, su equivalente:

$$\tau = \frac{I'}{I'_0} \quad (2.11)$$

Para escribir τ en términos de cantidad medibles, se multiplica tanto el numerador como el denominador de la Ecuación 2.10 por el factor $(1-I'/I_0)$ y se sustituye la Ecuación 2.11 por I/I_0 en el numerador, lo

que da como resultado:

$$\tau = \frac{I - I'}{I_0 - I'_0} \quad (2.12)$$

Notando que la Ecuación 2.13 es igual a $(S - S')$, se hace la sustitución obteniendo finalmente:

$$\tau = \frac{S - S'}{I_0 - I'_0} \quad (2.13)$$

Sin embargo, se puede apreciar que todas las variables presentadas anteriormente presentan solo un plano de la llama, por lo que mediante la técnica de deconvolución de Onion-Peeling se logra reconstruir la información obtenida, y obtener los perfiles radiales buscados.

Por otra parte, las partículas de hollín al ser sometidas a la luz de un rayo láser de baja energía, generan un fenómeno de extinción de luz, el cual principalmente se compone a su vez, de la suma de dos efectos: Absorción (abs) y Dispersión (disp). Según la Ley de Bouger-Lamber-Beer [53], la intensidad incidente I_0 de una onda electromagnética monocromática (es decir, que actúa a una longitud de onda única y constante) se ve atenuada por el medio que atraviesa según:

$$I = I_0 \exp \left(- \int_0^L K_{ext} ds \right) \quad (2.14)$$

en donde I corresponde a la intensidad de la onda detectada tras atravesar un medio de camino óptico de longitud L , y K_{ext} corresponde al coeficiente de extinción de las partículas. Además, el coeficiente de extinción viene dado por:

$$K_{ext} = \frac{\pi}{4} C_n \int_0^\infty Q_{ext}(D) N(D) D^2 dD \quad (2.15)$$

en donde C_n corresponde al número de densidad de partículas, D corresponde al diámetro de partícula, $N(D)$ a la distribución de tamaño de partículas y $Q_{ext}(D)$ corresponde a la eficiencia de extinción de las partículas. Si se considera que las partículas cumplen con el criterio de Rayleigh ($2\pi r/\lambda < 0,3$), o sea, la luz monocromática tiene una longitud de onda λ considerablemente más grande que el diámetro de partículas, la dispersión Q_{disp} de estas puede ser despreciada [54] y el coeficiente de extinción puede ser aproximado como el coeficiente de absorción Q_{abs} .

$$Q_{ext}(D) = Q_{abs} = 4x \operatorname{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right). \quad (2.16)$$

Combinando las ecuaciones (2.14), (2.15) y (2.16), I quedaría como

$$I = I_0 \exp \left(- \pi^2 \frac{L}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) C_n \int_0^\infty N(D) D^2 dD \right). \quad (2.17)$$

Además, f_s se relaciona con C_n de la siguiente forma:

$$f_s = \frac{\pi}{6} C_n \int_0^\infty N(D) D^3 dD \quad (2.18)$$

Tomando en cuenta que Q_{disp} se vuelve despreciable, la transmisividad (τ) se puede relacionar con el coeficiente de absorción espectral local κ_λ al reordenar la Ecuación 2.14 de la siguiente manera:

$$-\ln(\tau) = \int_0^L K_\lambda dl \quad (2.19)$$

Finalmente, reemplazando la Ecuación 2.18 en Ecuación 2.17, utilizando la Ecuación 2.19, y considerando que K_{ext} es constante en el camino óptico, se obtiene:

$$f_s = \frac{\lambda}{6\pi E(m)} \frac{-\ln(\tau)}{L}, \quad (2.20)$$

en donde $E(m)$ es una función del índice refractivo complejo m del hollín. Una forma alternativa de presentar la ecuación Ecuación 2.20, común en la literatura, es considerar al coeficiente de absorción en una determinada longitud de onda como $C_\lambda = 6\pi E(m)$. Además, se suele expresar la fracción en volumen de hollín en función del coeficiente de extinción en una longitud de onda K_λ , tal como se presenta a continuación:

$$f_s = \frac{\lambda K_\lambda}{C_\lambda} \quad (2.21)$$

Los últimos conocimientos sobre dispersión de la luz en partículas de hollín [18, 10] han permitido determinar valores para la función de absorción a distintas longitudes de ondas. Esto permite considerar una variación en los campos bidimensionales levantados, ya que considera la madurez del hollín en las distintas regiones de una llama siempre y cuando este análisis sea integrado en el procesamiento de la mediciones.

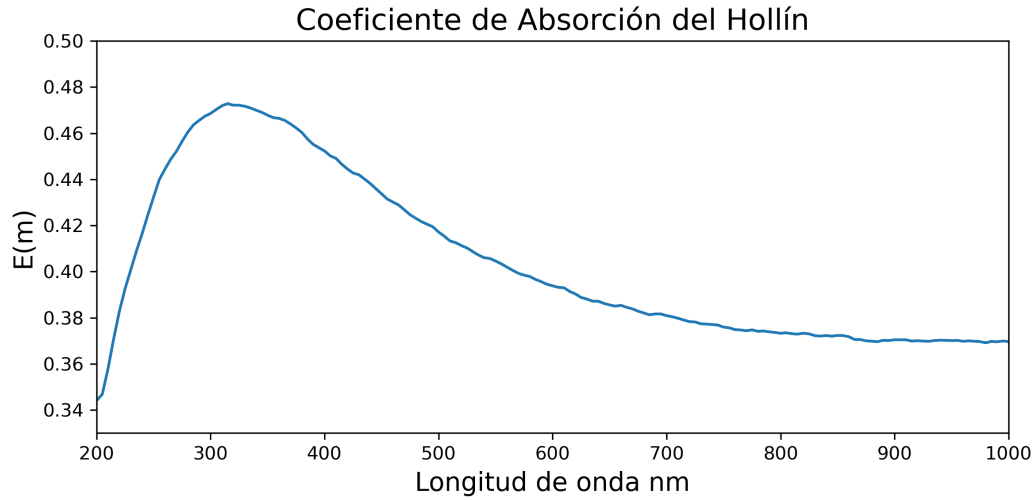


Figura 2.8: Variación del coeficiente de absorción.
Fuente: Jérôme Yon

2.7.2. Fracción en volumen de hollín integrada

Una medida apropiada para comparar la producción de hollín a lo largo de la altura de la llama, es utilizar la integración radial de f_s a cada altura z , definida como:

$$\beta(z) = \int_0^r 2\pi f_s(r, z) dr \quad (2.22)$$

La curva β representa la cantidad de hollín existente en cada sección transversal de la llama. Además, el lugar donde se ubica su valor máximo indica la región donde la formación y oxidación de hollín se igualan. Bajo la posición de β_{max} , una mayor cantidad de hollín se forma de la que se oxida, y lo contrario ocurre arriba de esta región.

La integración de β a lo largo de la altura permite determinar la cantidad total de hollín producida, la que es expresada en *ppm* por unidad de volumen, dando así la posibilidad de comparar entre combustibles gracias a que se proporciona un valor global. El cálculo del valor se obtiene a partir de la siguiente ecuación.

$$\Gamma = \int_0^z \beta(z) dz \quad (2.23)$$

2.7.3. Temperatura del hollín

La temperatura es una de las características principales en un proceso de combustión. Varios estudios han probado que la temperatura gobierna o influye en la mayoría de las reacciones químicas en una llama, desde las que controlan la formación de contaminantes hasta aquellas que se relacionan con la liberación de energía.

Al estudio de medición de temperaturas muy elevadas, se le llama *pirometría*. Existen diversas maneras de medir la temperatura en una llama, alguna de ellas utilizando técnicas intrusivas, como lo es el uso de termocuplas, o también técnicas no intrusivas como lo es la absorción/emisión modulada o MAE(modulated absorption/emission en inglés), que funciona bajo el mismo método de la atenuación en la línea de visión utilizado para calcular la fracción en volumen de hollín.

Considerando lo anterior, se identifican dos métodos y/o técnicas para calcular la temperatura: de un color y dos colores de emisión, que permiten capturar la radiación emitida por las partículas de hollín a una determinada longitud de onda (λ) y asociar dicha emisión a la temperatura que se desea caracterizar.

El método de pirometría a un solo color resulta experimentalmente menos complejo, pero requiere necesariamente un proceso de calibración previa de los instrumentos involucrados, ejemplo de ello son los trabajos de Peter B. Huhn et al, y David R. Snelling et al. [55, 56].

Por otra parte, el método a dos colores captura la emisión espontánea de manera simultánea a dos longitudes de onda diferentes permitiendo generar un ratio entre las señales obtenidas. Usualmente no se requiere de una calibración radiométrica, ya que ambas señales contienen los mismos parámetros geométricos (eficiencia cuántica de la cámara, ángulo de visión, etc.), por lo que se cancelan en el ratio,

algunos ejemplos son [57, 52, 58].

La intensidad de radiación de emisión y absorción I_λ , despreciando los efectos de la dispersión, de una llama a través de un camino óptico se puede describir, tomando como referencia el trabajo de Jenkins y Hanson [52], por la siguiente ecuación:

$$\frac{dI_\lambda}{dl} + k_{a,\lambda}(l)I_\lambda = J_\lambda(l) \quad (2.24)$$

donde $J_\lambda = k_{a,\lambda}(r)I_\lambda^{bb}$ representa la emisión de una llama considerando la función de Planck para obtener o describir la intensidad radiativa de cuerpo negro I_λ^{bb} . Esta intensidad dada por la Ley de Plack es:

$$I_\lambda^{bb}(T) = \frac{C_1}{\lambda^5(\exp(\frac{C_2}{\lambda T}) - 1)} \quad (2.25)$$

Las constantes C_1 y C_2 se calculan como: $C_1 = 2hpc^2$ y $C_2 = hc/k$, con $k = 1,3807 \cdot 10^{-23} J/K$ como la constante the Boltzmann, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} Js$ la constante de Planck, y $c = 2,998 \cdot 10^8 m/s$ la velocidad de la luz en el vacío, resultando $C_1 = 3,742 \cdot 10^{-16} Wm^2$ y $C_2 = 1,4385 \cdot 10^{-2} mK$ respectivamente. T corresponde a la temperatura del cuerpo, en este caso las partículas de hollín. La solución de la Ecuación 2.24 para una determinada posición respecto al centro y de una llama axisimétrica, corresponde a:

$$I_\lambda(y) = \int_{l_0(y)}^{l_1(y)} I_\lambda^{bb} K_\lambda(l) \exp\left(-\int_{l_0(y)}^{l_1(y)} K_\lambda(l') dl'\right) dl \quad (2.26)$$

Los términos $l_0(y)$ y $l_1(y)$ corresponden a dos referencias espaciales para el principio y el fin del camino óptico, respectivamente. Tomando como referencia a L.H. Liu et al. [59], la geometría de una sección transversal de una llama axisimétrica puede ser discretizada por N anillos concéntricos, como se puede observar en la Figura 2.9. Considerando que el radio de la llama es R , cada elemento radial viene dado por $r = \sqrt{l^2 + y^2}$, y por lo tanto el inicio y el final de estos elementos en una posición cualquiera pueden ser expresados como:

$$x_0(y) = -\sqrt{R^2 - y^2} \quad x_1(y) = \sqrt{R^2 - y^2} \quad (2.27)$$

En base a lo anterior, la Ecuación 2.26 puede ser expresada como:

$$I_\lambda(y) = \int_{l_0(y)}^{l_1(y)} I_\lambda^{bb} k_{a,\lambda}(\sqrt{l^2 + y^2}) \exp\left(-\int_{l_0(y)}^{l_1(y)} k_{a,\lambda}(\sqrt{l'^2 + y^2}) dl'\right) dl \quad (2.28)$$

luego, la Ecuación 2.28 puede ser discretizada como:

$$I_\lambda(y) = \sum_{i=1}^N I_\lambda^{bb} k_{a,\lambda}(\sqrt{l_i^2 + y^2}) \exp\left(-\sum_{m=i+1}^N k_{a,\lambda}(\sqrt{l_m^2 + y^2}) \Delta x\right) \Delta x \quad (2.29)$$

El coeficiente de absorción K_λ puede ser obtenido siguiendo el procedimiento entregado en la Subsección 2.7.1 mediante la resolución de la Ecuación 2.10 en conjunto con los campos de transmisividad y la resolución del campo bidimensional de la fracción en volumen de hollín. Cabe mencionar que al ser una propiedad física del hollín no cambia con las diferentes longitudes de onda, y por tanto

es independiente de λ . Además, la emisión de cuerpo negro se considera constante en cada anillo discretizado, y solo depende de la temperatura como incógnita. La discretización en su forma expandida, considerando a $P_j(y)$ como la señal detectada en un punto j cualquiera en el eje de referencia tomado desde el centro de la llama toma la siguiente forma:

$$P_j(y_j) = \sum_{i=j+1}^N \left(I_i^{bb} [1 - \exp(-K_i \Delta l_{i,j})] \exp \left[- \sum_{m=j}^{i-1} K_m \Delta l_{m,j} - \sum_{m=j+1}^N K_m \Delta l_{l,j} \right] \right) + \sum_{i=j}^N \left(I_i^{bb} [1 - \exp(-K_i \Delta l_{i,j})] \exp \left[- \sum_{m=i+1}^{i-1} K_m \Delta l_{m,j} \right] \right) \quad (2.30)$$

En esta expresión se identifica a K_i como el coeficiente de absorción ($k_{a,\lambda}$) en el anillo i -ésimo, mientras que K_m considera el efecto de auto absorción con el segmento discretizado anterior. De esta manera se obtienen las siguientes relaciones geométricas:

$$\begin{aligned} r_j &= (j - 0,5) \Delta r \\ y_j &= (j - 1) \Delta r \\ \Delta r &= R / (N - 0,5) \end{aligned}$$

De manera análoga al proceso de obtención de la fracción en volumen de hollín, o el método de deconvolución, esta expresión se puede escribir de forma matricial $A_{OP}x = b$, donde $x = [I_1^{bb}, I_2^{bb}, \dots, I_N^{bb}]^T$, y $b = [P_1, P_2, \dots, P_N]^T$ y A_{OP} queda expresada de la siguiente forma:

$$A_{OP} = \begin{cases} 0 & , i < j \\ [1 - \exp(-K_i \Delta l_{i,j})] \exp \left(- \sum_{m=i+1}^{i-1} K_m \Delta l_{m,j} \right) & , i = j \\ [1 - \exp(-K_i \Delta l_{i,j})] \left\{ \exp \left[- \sum_{m=j}^{i-1} K_m \Delta l_{m,j} - \sum_{m=j+1}^N K_m \Delta l_{m,j} \right] + \exp \left[- \sum_{m=i+1}^N K_m \Delta l_{m,j} \right] \right\} & , i < j \end{cases}$$

Resolviendo el sistema mediante el método de eliminación de Gauss-Jordan debido a la presencia de matrices inversas se puede obtener la temperatura a una longitud de onda siguiendo la referencia del trabajo de L.H. Liu et al [59] (El autor de esta tesis guía a leer el artículo para conocer a mayor profundidad la formulación directa del problema, así como las comparaciones y detalles):

$$T_m = \frac{C_2}{\lambda} \left[\ln \left(\frac{2C_1}{I_{bb}\lambda^5 + 1} \right) \right]^{-1} \quad (2.31)$$

De esta manera queda demostrada la forma de obtener la temperatura del hollín desde un enfoque directo tomando el procedimiento de L.H. Liu et al para su desarrollo y las consideraciones geométricas apropiadas. Sin embargo, entendidos los conceptos que se esconden detrás de la Ecuación 2.31 se puede comprender que la temperatura del hollín es determinada mediante la resolución de la ecuación de la Ley de Planck utilizando los campos radiales de la emisión de la llama (J_λ) y el coeficiente de absorción del hollín ($k_{a,\lambda}$), los cuales son medidos a 810 nm. Esta longitud de onda es preferida para minimizar la incerteza de la técnica y el efecto de dispersión de la luz de las partículas de hollín [18].

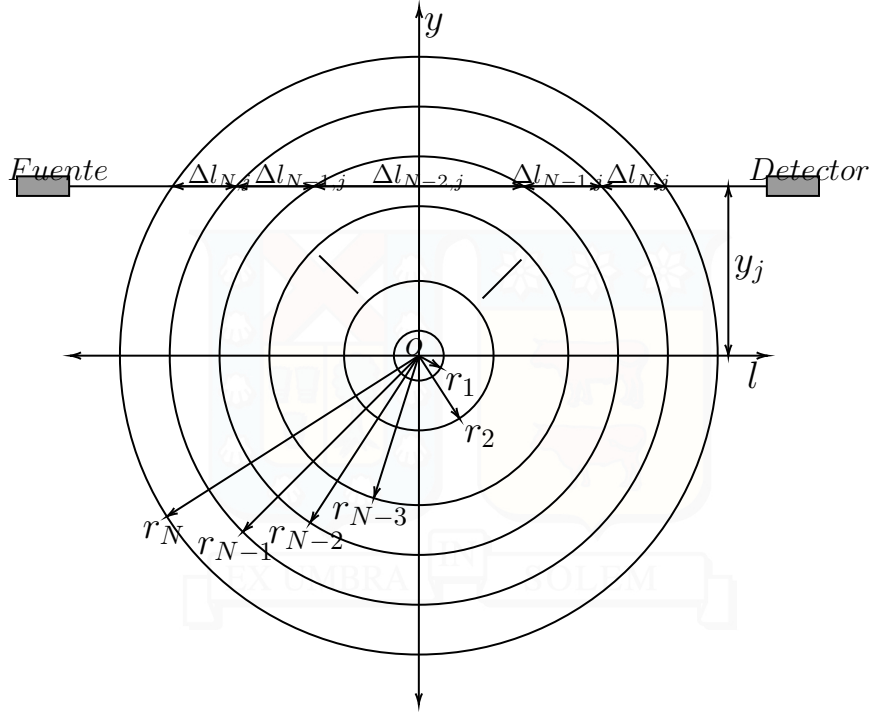


Figura 2.9: Geometría de una sección transversal en una llama axisimétrica.
Fuente: L.H. Liu et al [59].

Para obtener $k_{a,\lambda}$, el campo de transmisividad es obtenido substrayendo las imágenes de la llama con el LED encendido y con el LED apagado (sin iluminación de fondo). El $k_{a,\lambda}$ y los campos de J_λ son recuperados aplicando una deconvolución espacial haciendo uso de método 'Onion-Peeling' la regularización de Tikhonov [60, 48], mencionado en la sección de deconvolución. Es considerando todo lo anterior y tomando en cuenta la calibración de pirometría de un color que la expresión queda finalmente como:

$$T_s = \left[-\frac{k_b \lambda}{hc} \ln \left(\frac{\lambda^5 J_\lambda}{2hc^2 \gamma k_{a,\lambda}} \right) \right]^{-1} \quad (2.32)$$

En donde γ corresponde al factor de calibración explicado en la Sección 2.8, c es la velocidad de la luz y k_b y h son las constantes de Boltzmann y Planck respectivamente. Cabe mencionar que esta expresión toma la simplificación de la Ley de Planck con $\exp(C_2/\lambda T) \gg 1$.

Por último, cabe mencionar que en caso de no tener conocimiento de un factor de calibración γ una de las mejores opciones para poder capturar la temperatura de las partículas de hollín es la pirometría de dos colores, en donde la metodología de MAE resulta ser exactamente igual, pero considerando un ratio entre dos longitudes de onda, siguiendo las referencias de Jenkins y Hanson [52], la expresión para la temperatura en base a dos colores es la siguiente:

$$T_s(r) = \frac{C_2 \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)}{\ln \left(\frac{I_{\lambda_1}^{bb}(r)}{I_{\lambda_2}^{bb}(r)} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^5 \right)}$$

2.7.4. Cálculo del error para la fracción en volumen y la temperatura

Las mediciones experimentales se encuentran sujetas a una serie de errores que pueden ser cometidos por los operadores en el ejercicio de tomar una medición, o incluso ser considerados a partir de los aparatos utilizados, esta fuente de error puede ser obtenida según J.R. Taylor [61] como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de la incertidumbre asociada a cada variable. Por ello determinar el error requiere identificar aquellas variables que podrían originarlo, en el caso de la fracción en volumen de hollín, la incertidumbre en estas mediciones experimentales fue determinada en base a los trabajos de Fuentes et al. [62] y Liu et al. [63]. Tomando en cuenta lo anterior, la incertidumbre de la ecuación (2.21) se configura como la suma de tres factores, como se muestra a continuación:

$$\delta f_s = \left| \frac{\partial f_s}{\partial k_\lambda} \right| \delta k_\lambda + \left| \frac{\partial f_s}{\partial C_\lambda} \right| \delta C_\lambda + \left| \frac{\partial f_s}{\partial \lambda} \right| \delta \lambda \quad (2.33)$$

En esta ecuación el primer término representa la incertidumbre en las mediciones de extinción y su comportamiento se presenta como la ecuación (2.34), en donde δI y δI_0 se obtienen o calculan como la desviación estándar en un conjunto de imágenes experimentales en base al procedimiento de la técnica LOSA. El segundo término hace referencia a la incertidumbre con respecto a la función de absorción [64], y viene dada por la ecuación (2.35). Por último, el tercer término representa la incertidumbre con respecto a la longitud de onda medida, esta está dada por el *FWHM* de los diferentes filtros utilizados (para esta tesis se considerando los filtros de 532 nm y 810 nm), y se calcula como la ecuación (2.36).

$$\left| \frac{\partial f_s}{\partial k_\lambda} \right| \delta k_\lambda = \left| \frac{\lambda}{C_\lambda \ln(I_0/I)} \right| \left(\frac{\delta I}{I} + \frac{\delta I_0}{I_0} \right) \quad (2.34)$$

$$\left| \frac{\partial f_s}{\partial C_\lambda} \right| \delta C_\lambda = \left| \frac{-k_{ext}\lambda}{C_\lambda^2} \sqrt{\left(\frac{\partial C_\lambda}{\partial n} \delta n \right)^2 + \left(\frac{\partial C_\lambda}{\partial k} \delta k \right)^2} \right| \quad (2.35)$$

$$\left| \frac{\partial f_s}{\partial \lambda} \right| \delta \lambda = \left| \frac{k_{ext}}{C_\lambda} \right| \delta \lambda \quad (2.36)$$

De manera adicional es posible cuantificar la incertidumbre relacionada a las mediciones de temperatura del hollín (T_s) considerando el mismo enfoque utilizado para analizar la fracción en volumen de hollín, en este caso tomando en cuenta la pirometría de dos colores y dos diferentes longitudes de onda (λ_1, λ_2):

$$\delta T = \left| \frac{\partial T}{\partial \lambda_1} \right| \delta \lambda_1 + \left| \frac{\partial T}{\partial \lambda_2} \right| \delta \lambda_2 + \left| \frac{\partial T}{\partial \phi} \right| \delta \phi \quad (2.37)$$

La incertidumbre que aportan estas longitudes de ondas puede ser cuantificada o extraída por el *FWHM* (*Full Width at Half Maximum*), y la incertidumbre de ϕ viene dada por la desviación estándar de cada conjunto de imágenes capturado. Cada uno de los tres términos vienen dados por las siguientes ecuaciones:

$$\left| \frac{\partial T}{\partial \lambda_1} \right| \delta \lambda_1 = \left| -\frac{6\lambda_2}{C_2(\lambda_1 - \lambda_2)} \cdot T^2 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1(\lambda_1 - \lambda_2)} \cdot T^2 \right| \delta \lambda_1 \quad (2.38)$$

$$\left| \frac{\partial T}{\partial \lambda_2} \right| \delta \lambda_2 = \left| -\frac{6\lambda_2}{C_2(\lambda_1 - \lambda_2)} \cdot T^2 + \frac{\lambda_1}{\lambda_2(\lambda_1 - \lambda_2)} \cdot T^2 \right| \delta \lambda_2 \quad (2.39)$$

$$\left| \frac{\partial T}{\partial \phi} \right| \delta \phi = \left| \frac{T^2}{\phi C_2 \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)} \right| \delta \phi \quad (2.40)$$

Otra alternativa para evaluar la variabilidad de las mediciones efectuadas desde los campos de transmisividad, obtenidas al desarrollar la técnica LOSA, y la emisión de la llama, integrada mediante la técnica MAE, es el análisis del error mediante el método de Montecarlo [65].

Para este último método se se extrae la media y la desviación estándar de los campos generados a partir del procesamiento de todas las imágenes tomadas en la medición, por ello es muy importante que se capture una cantidad considerable de imágenes de la llama para tener una buena muestra. Luego, los valores medios son perturbados haciendo uso del ruido gaussiano con media cero y la desviación estándar proveniente de las mediciones, en orden de generar 1000 campos (pueden ser menos o más) de $\kappa_{ext}, J, T_s, \beta, E(m) y f_s$ para el análisis de Montecarlo. Con lo anterior se logra obtener campos bidimensionales de incerteza para las diferentes propiedades estudiadas.

2.7.5. Madurez del hollín

El término “*madurez*” es la calidad o estado de ser maduro o estar completamente desarrollado”, de ahí que el nivel de madurez de una partícula de hollín describe cuánto ha evolucionado desde su inicio hacia una partícula completamente madura similar al grafito [1] La evolución de la madurez del hollín va acompañada de cambios en diversas propiedades físicas y químicas de las partículas de hollín, como la estructura del átomo de carbono, la relación carbono-hidrógeno (C/H) y el índice de refracción.

Diferentes métodos experimentales han sido usados para probar la madurez del hollín, separándose en dos grandes tipos de estudios, los que la analizan desde la microscopía y los que lo hacen desde la espectroscopía. Baldelli et al. [66] recientemente revisó diferentes técnicas que pueden emplearse para caracterizar la madurez del hollín.

Yon et al. [18] presenta una metodología que hace uso de la dependencia espectral de $E(m, \lambda)$ (m es el índice de refracción dependiente de la longitud de onda) para definir el nivel de madurez de las partículas de hollín, esto a su vez puede ser relacionado a la cantidad de contenido orgánico y de grafito de una partícula, asumiendo que no hay contenido de amorfos. Las razones experimentales de $E(m, \lambda)$ pueden ser determinadas combinando la siguiente definición $J_\lambda = k_{a,\lambda} I_\lambda^{bb}(T_s)$ y la Ecuación 2.21, para cada par de longitudes de onda detectadas (λ_i, λ_j) , dadas en [18]:

$$\frac{E(m, \lambda_i)}{E(m, \lambda_j)} = \frac{J_{\lambda_j} \lambda_i I_{\lambda_j}^{bb}(T_s)}{J_{\lambda_j} \lambda_i I_{\lambda_i}^{bb}(T_s)}, \quad (2.41)$$

en donde $I_{\lambda_j}^{bb}$ es la intensidad radiativa de cuerpo negro (dada por la Ley de Planck) a una longitud de onda λ_j . La dependencia espectral de la razón de $E(m, \lambda)$ se puede expresar como una función de ley potencial de la relación de longitudes de onda, controlada por un exponente β , denominado coeficiente de madurez:

$$\frac{E(m, \lambda)}{E(m, \lambda_{ref})} = \left(\frac{\lambda_{ref}}{\lambda} \right)^\beta \quad (2.42)$$

donde λ_{ref} es una longitud de onda de referencia y $E(m, \lambda_{ref})$ el correspondiente valor de la función de absorción. Nótese que $\beta = \xi - 1$, donde ξ es el exponente de absorción de Ångström. β se puede obtener como el mejor parámetro de ajuste, que minimiza las desviaciones de las proporciones experimentales en la Ecuación 2.41 y los teóricos de la Ecuación 2.42. De la relación descrita por el ratio teórico (Ecuación 2.42), $\beta = 0$ significa una relación sin dependencia espectral de $E(m)$ (hollín maduro), mientras que $\beta > 0$ indica la presencia de cierta cantidad de compuestos orgánicos en la partícula de hollín. Además, la relación entre el β , $E(m, \lambda)$ y la cantidad de compuestos orgánicos en el hollín puede ser obtenida utilizando una ley mixta, tal como es descrito por Bescond et al. [10]. A continuación se observa la correlación propuesta por Bescond et al. para la obtención del coeficiente de madurez:

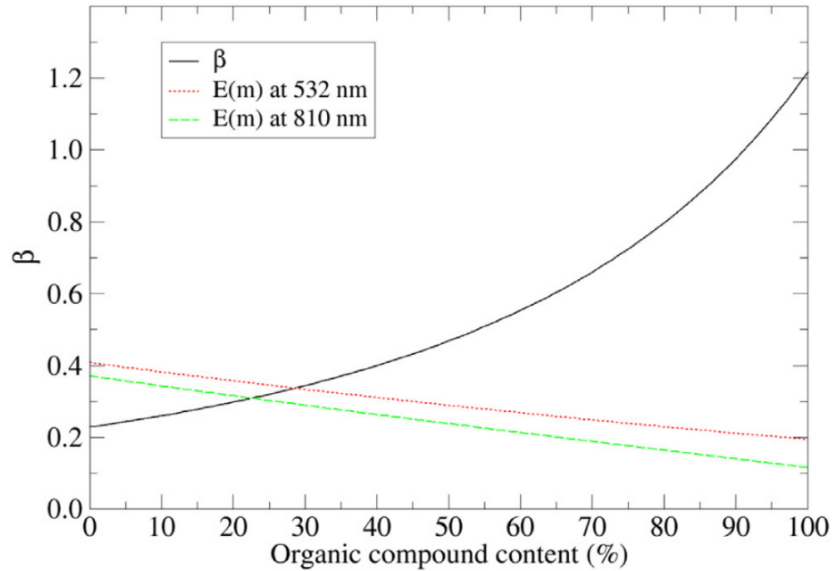


Figura 2.10: Relación entre el coeficiente de madurez β y las funciones de absorción $E(m)$ a 532 y 810 nm y el contenido de material orgánico en las partículas de hollín expresado en porcentaje volumétrico.

Fuente: Yon et al. [18]

2.8. Calibración óptica

La calibración radiométrica es un método para capturar imágenes digitales y procesar los datos de las imágenes de modo que los valores de los píxeles representen medidas reales de luz [67]. Incluso sin calibración radiométrica, suele darse el caso de que un píxel de mayor valor en una imagen represente una mayor intensidad de luz, pero no se puede decir cuánta luz representa cada valor de píxel. Si los propósitos de las imágenes digitales son simplemente ser vistos o analizados por su contenido estructural, entonces la calibración radiométrica no suele ser necesaria. Sin embargo, cuando es importante obtener información detallada sobre el brillo, el color o las sombras, la calibración es esencial.

2.8.1. Esfera de calibración

La esfera integradora es un dispositivo sencillo, aunque a menudo incomprendido, para medir la radiación óptica. La función de esta es integrar espacialmente el flujo radiante gracias a su cavidad esférica hueca, la que en su interior se encuentra cubierta con una capa reflectante blanca difusa y presenta pequeños orificios para puertos de entrada y salida. Su propiedad relevante es un efecto de dispersión o difusión uniforme.

Antes de que uno pueda optimizar el diseño de una esfera para una aplicación particular, es importante entender cómo trabaja este dispositivo. Los rayos de luz que inciden en cualquier punto de la superficie interior se distribuyen por igual a todos los demás puntos mediante múltiples reflexiones de dispersión. A partir de esto, el resplandor de la superficie interior se deriva y se discuten dos parámetros, el multiplicador de esfera y la reflectancia promedio. Finalmente, la constante de tiempo de una esfera integradora tal como se presenta es relevante para aplicaciones que involucran energía radiante de pulsos rápidos o de corta duración.

2.8.2. Intercambio radiativo dentro de una recinto esférico

La teoría de la esfera de integración se origina en los principios del intercambio radiativo dentro de una caja de superficies difusas. Aunque la teoría general puede ser compleja, la esfera es una solución simple para comprenderlo. Considerando el intercambio radiativo entre 2 elementos diferenciales de superficies difusas, tal como se muestra a continuación.

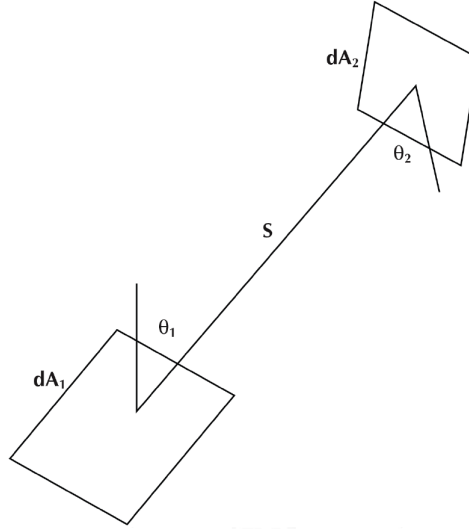


Figura 2.11: Configuración geométrica para la determinación del factor de visión entre dos superficies.

Fuente: Labsphere

La fracción de energía que abandona la superficie diferencial 1 dA_1 y llega a la superficie diferencial 2 dA_2 es conocida como el factor de intercambio (o factor de forma) dF_{d1-d2} . Este está dado por:

$$dF_{d1-d2} = \frac{\cos \theta_1 \cos \theta_2}{\pi S^2} dA_2 \quad (2.43)$$

En donde θ_1 y θ_2 son medidos desde las normales superficiales. Por otro lado, considere dos elementos diferenciales, dA_1 y dA_2 dentro de una superficie esférica difusa.

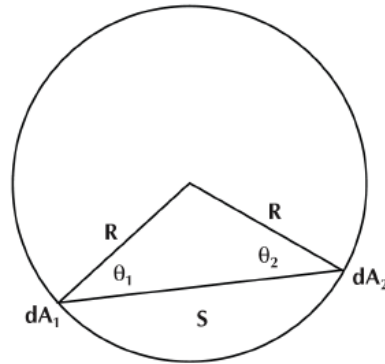


Figura 2.12: Referencia geométrica de dos superficies diferenciales al interior de una esfera.

Fuente: Labsphere.

Dado que la distancia $S = 2R \cos \theta_1 = 2R \cos \theta_2$:

$$dF_{d1-d2} = \frac{dA_2}{4\pi R^2} \quad (2.44)$$

El resultado es significativo dado que es independiente del ángulo de visión y de la distancia

entre las áreas. Por lo tanto, el factor de fracción de flujo recibido por dA_2 es la misma por cualquier otro punto dentro de la superficie de la esfera.

Si en cambio el área infinitesimal dA_1 intercambia radiación con un área finita A_2 , entonces la Ecuación 2.44 se transforma en:

$$dF_{d_1-d_2} = \frac{1}{4\pi R^2} \int_{A_2} dA_2 = \frac{A_2}{4\pi R^2} \quad (2.45)$$

Dado el resultado anterior, el factor de forma queda independiente de dA_1 :

$$F_{1-2} = \frac{A_2}{4\pi R^2} = \frac{A_2}{A_s} \quad (2.46)$$

Donde A_s es el área superficial interna de toda la esfera. Por lo que, la fracción de flujo radiante recibida por A_2 es la fracción de superficie que consume dentro de la esfera.

2.8.3. Ecuación de radiancia para la esfera de integración

La luz incidente sobre una superficie difusa crea una fuente virtual de luz debido a la reflexión. La luz emanada desde la superficie se describe mejor por su radiancia, es decir, la densidad del flujo por unidad de ángulo solido. La radiancia es una cantidad ingenieril importante dado que es utilizada para predecir la cantidad de flujo que puede ser recogido en un sistema óptico que mira hacia una superficie iluminada.

La obtención de la radiancia de una esfera integradora iluminada internamente comienza con la expresión de la radiancia L , de una superficie difusa para un flujo de entrada Φ_j :

$$L = \frac{\Phi_i \rho}{\pi A} \quad (W/m^2 sr) \quad (2.47)$$

En donde ρ es la reflectancia, A el área iluminada y π el ángulo solido proyectado total desde la superficie.

Para una esfera de integración, la ecuación de la radiancia debe considerar las múltiples reflexiones de la superficie como las perdidas mediante las aberturas necesarias para admitir la entrada de flujo Φ_i , así como la visualización de la radiancia resultante. Considerando una esfera con un puerto de entrada A_i y un puerto de salida A_e

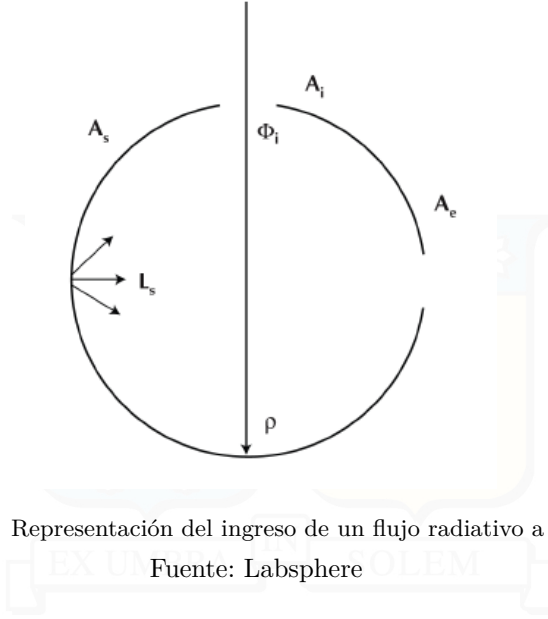


Figura 2.13: Representación del ingreso de un flujo radiativo a una esfera.

Fuente: Labsphere

El flujo de entrada está perfectamente difundido por la reflexión inicial, y la cantidad de flujo incidente sobre toda la superficie interna de la esfera es igual a:

$$= \Phi_i \rho \left(\frac{A_s - A_i - A_e}{A_s} \right) \quad (2.48)$$

Donde la cantidad en el paréntesis denota la fracción de flujo recibido por la superficie de la esfera sin considerar los puertos de entrada y salida. Es mucho mas conveniente escribir este termino como $(1-f)$ en donde f es la fracción de los puertos y $f = (A_i + A_e)/A_s$. Cuando existen más de dos puertos, f es calculado a partir de la suma de las áreas de todos estos. Por razones similares, la cantidad de flujo incidente sobre la superficie de la esfera después de una segunda reflexión es:

$$= \Phi_i \rho^2 (1 - f)^2 \quad (2.49)$$

Y eventualmente una tercera reflexión producirá una cantidad de flujo igual a :

$$= \Phi_i \rho^3 (1 - f)^3 \quad (2.50)$$

Se deduce que después de n reflexiones, el flujo total que incide sobre toda la superficie de la esfera integradora es:

$$\sum_{n=1}^n \Phi_i \rho^n (1 - f)^n \quad (2.51)$$

Expandiendo a una serie de potencias infinita, y dado que $r(1-f) < 1$, la Ecuación 2.51 se reduce

a la siguiente forma más simple:

$$= \frac{\Phi_i \rho(1-f)}{1-\rho(1-f)} \quad (W) \quad (2.52)$$

La Ecuación 2.52 indica que el flujo total incidente sobre la superficie de la esfera es mayor que el flujo de entrada debido a las múltiples reflexiones al interior de la cavidad. De ello se deduce que la radiación de la superficie de la esfera viene dada por:

$$L_s = \frac{\Phi_i}{\pi A_s(1-f)} \times \frac{\rho(1-f)}{1-\rho(1-f)} \quad (2.53)$$

$$= \frac{\Phi_i}{\pi A_s} \times \frac{\rho}{1-\rho(1-f)} \quad (2.54)$$

Esta ecuación se utiliza para predecir la radiancia de la esfera integradora para un flujo de entrada determinado en función del diámetro de la esfera, la reflectancia y la fracción de puerto. Obsérvese que la radiancia disminuye a medida que aumenta el diámetro de la esfera.

2.8.4. Calibración Experimental LOSA y emisión

Las mediciones experimentales mediante la técnica LOSA permiten medir la absorción de la luz a través de una llama, principalmente por las partículas de hollín tal como ya ha sido mencionado anteriormente. Esta atenuación nos permite determinar la fracción en volumen de hollín que en conjunto con la técnica MAE permite obtener los campos de temperatura mediante la obtención de la emisión del hollín. Esta última es una propiedad relevante tanto para resolver la propensión del hollín como para estudiar la radiación en una llama. Frente a lo anterior, resulta absolutamente necesario plantear un punto de referencia. Este punto de referencia requiere de desarrollar una calibración óptica de los aparatos de medición, principalmente las cámaras utilizadas. La calibración debe considerar las mismas condiciones de medición con las cuales se ha diseñado el experimento. Lo anterior incluye conservar la distancia óptica al quemador, así como la utilización de los filtros a las longitudes de onda seleccionadas. Considerando lo anterior es posible expresar la ecuación que define la señal calibrada:

$$S_{\lambda, Calibrada} = \frac{S_{\lambda}}{\tau_{pyrex}} \frac{R(\lambda)}{S_{Referencia, \lambda}} \quad (2.55)$$

En la Ecuación 2.55 se identifica a $S_{\lambda, Calibrada}$ como la señal resultante del proceso de calibración, a S_{λ} como la señal obtenida en la campaña experimental, a τ_{pyrex} como el coeficiente de transmisividad del pyrex o vidrio utilizado en las mediciones experimentales para entregar estabilidad a la llama de difusión, este factor puede variar dependiendo de los materiales, y en caso de no ser utilizado $\tau \approx 1$). $S_{Referencia, \lambda}$ es la señal de referencia obtenida durante el proceso de calibración expuesta a una determinada intensidad lumínica y $R(\lambda)$ es la radiancia capturada por el espectrómetro durante el proceso de calibración, se puede observar el espectro de referencia en la Figura 2.14. Cabe decir que las magnitudes de la radianza espectral mostrada en la figura es obtenida a partir de la condiciones de calibración del dispositivo, entregadas por el proveedor.

Por último, el factor γ utilizado en la Ecuación 2.32, tomando la Ecuación 2.55 es:

$$\gamma = \frac{R(\lambda)}{S_{Referencia,\lambda}} \frac{W}{m^3/sr} \quad (2.56)$$

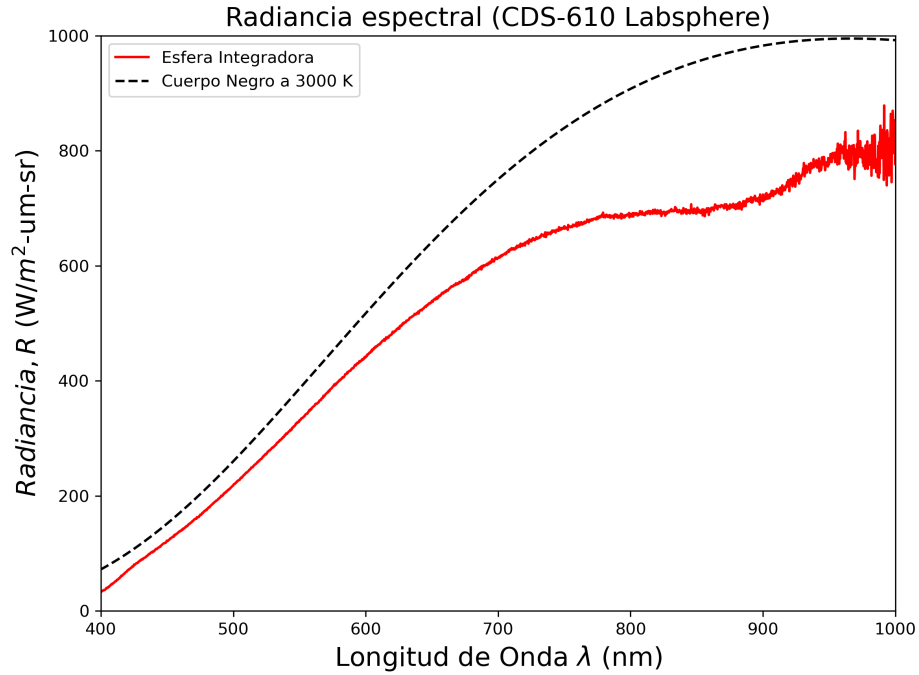


Figura 2.14: Radiancias espectrales como función de la longitud de onda a 3000 K desde la esfera de integración iluminada por una lámpara de tungsteno halógena (línea sólida) y un cuerpo negro ideal (línea punteada)

2.8.5. Procedimiento de calibración

Para poder llevar a cabo las calibraciones mencionadas en las subsecciones anteriores se preparó un procedimiento para utilizar la esfera integradora modelo USLR-V08F-NMNN. A continuación se detalla el procedimiento y manual de uso creado en conjunto con Vincenzo Rosati Opazo.

- Verificar que todos los dispositivos se encuentren conectados correctamente en cada puerto, estos corresponden a: espectrómetro CDS-610 de Labsphere, Detector de intensidad lumínica incorporado en el puerto de la esfera de integración, puerto USB para sincronización y transferencia de datos con la computadora. Además, revisar que el obturador del espectrómetro y del detector se encuentren cerrados, esto se puede verificar en las configuraciones que tiene el obturador (o “Shutter” por su nombre en inglés) las cuales son: cerrado, agujero (pinhole) y, abierto completamente. Por último, comprobar que el equipo se encuentra conectado a la red.
- Encender el equipo con el interruptor (1), posteriormente encender la fuente de alimentación (2) para la lámpara halógena, esto es necesario ya que la lámpara halógena es la principal fuente de calibración y el voltaje debe ser regulado cuidadosamente. Ambos interruptores deben estar

encendidos para utilizar el software de HELIOSense, en caso de que la fuente de la lámpara halógena no esté encendida, la lámpara no será detectada en los dispositivos del software, y por tanto, no se podrá controlar el voltaje para el procedimiento de calibración.

- Comprobados los puntos anteriores ingresar al programa HELIOSense, al momento de ingresar el software buscará los dispositivos conectados. En caso de no reconocer todos los archivos es recomendable clicar la opción para realizar la búsqueda de los dispositivos nuevamente en el icono de engranaje en la barra superior. (El nombre de los dispositivos debe aparecer en color verde o negro)

Posibles problemas al comenzar

- En caso de que en la lista de dispositivos de la barra izquierda de la interfaz del software HELIOSense no figuren los dispositivos conectados será necesario comprobar que el archivo State Data correspondiente se encuentra cargado como la configuración actual del software. Para ello se debe encontrar la ruta del archivo correspondiente en una carpeta llamada “State File” en la unidad USB perteneciente a la esfera de integración. Se aconseja descargar los archivos contenidos en el USB a una carpeta local para que la ruta de la carpeta mencionada no dependa de la unidad conectada.
- Una vez ubicada la carpeta anteriormente mencionada y desde la interfaz del software HELIOSense en la opción **File** en la barra superior izquierda se debe seleccionar **Open State** y desde ahí se hará click en el archivo XML de State File con el nombre **110690**. Este procedimiento se realiza para que el software cargue una configuración previamente generada por *Labsphere*.

2.8.5.1. Calibración Espectrómetro de Esfera

El aparato esencial para llevar a cabo una calibración radiométrica es el **Espectrómetro**. Este dispositivo permite medir la intensidad en un rango de longitudes de onda acorde a su sensibilidad permitiendo caracterizar la radiancia emitida por un cuerpo o fuente de luz. A continuación se presenta el procedimiento confeccionado en base al espectrómetro CDS-610 de Labsphere para su calibración y posterior utilización.

1. En el caso de que se realice una calibración del espectrómetro por primera vez en el computador seguir al paso 2, pero si ya se encuentra guardado uno en el equipo, proceder al punto 10.
2. Se debe elegir una configuración para el obturador del espectrómetro (pinhole, abierto o cerrado). Esta consideración es sumamente relevante ya que la apertura regula la intensidad de luz que recibirá el espectrómetro y por tanto condiciona la calibración que recibirá el equipo. Es aconsejable dejar una indicación al momento de realizar la calibración con este detalle. Dentro de las configuraciones mencionadas se recomienda utilizar pinhole ya que se protege el espectrómetro.
3. El software HELIOSense requiere que los dispositivos como el espectrómetro presente un valor de calibración llamado *stray light factor*. Para ingresar el factor mencionado se debe seleccionar la pestaña *System* y clicar la opción *Install New StrayLight*. En la lista desplegable se selecciona

el espectrómetro a utilizar, luego en la caja que dice *New factor* se ingresa el valor entregado por el certificado de LABSphere (para el espectrómetro que se menciona en este procedimiento el valor de el *stary light factor* corresponde a **0,1**) y se presiona *Add Factor*. Cuando ya está agregado debe aparecer en el historial el nombre y el factor ingresado, cabe mencionar que el software utiliza el último valor ingresado.

4. Para comenzar con la calibración se debe apretar la lista desplegable, en la cual aparece por default *No calibration*. Ahí se debe seleccionar *Create New!*. Una vez seleccionado aparece una ventana emergente en donde se deben ingresar el archivo *txt* que corresponde a la calibración espectral del espectrómetro provisto por LABSphere nombrado *HES-150 CDS 610 Cal File.txt*. Este archivo contiene los datos calibrados obtenidos en la instalaciones del proveedor y marcan la referencia para el dispositivo. (El nombre de la calibración queda a criterio del usuario).
5. Al clicar en el botón *Next* se abrirá una pestaña en donde se solicitarán los parámetros para el proceso de calibración, entre ellos el tiempo de calentamiento para la lámpara halógena. Tal como se mencionó en la subsección anterior el tiempo de calentamiento en promedio tiene una duración de 20 minutos, pero puede sufrir variaciones. En caso de que la lámpara ya se encontraba encendida se puede reducir el tiempo de calentamiento estimando la diferencia con el tiempo sugerido cuidando que la variación del voltaje en el panel de la lámpara alcance un estado estático al momento de realizar la calibración.
6. El procedimiento ofrece la captura de un nuevo BOC (Baseline Offset Correction), respecto a la existencia de uno previamente capturado por el espectrómetro. Para la captura de este punto de referencia la fibra óptica conectada al espectrómetro no debe recibir luz ya que se busca capturar el ruido de fondo correspondiente al momento de la medición al interior de la esfera. Para esto la lámpara debe estar apagada.
7. Posterior a la captura del BOC, la lámpara debe ser encendida, y al clicar el botón *Next* comenzará el procedimiento de calibración en donde se mostrará una gráfica con varias indicaciones en sus barras laterales. Lo importante de comprender en este punto es que el programa está mostrando el perfil de radiancia medido por el espectrómetro(en color verde) y a la vez está midiendo la variación de la señal percibida(en color negro). **Nota: Para el procedimiento de calibración la lámpara debe encontrarse en condiciones de operación mencionadas anteriormente. La lámpara puede ser previamente calentada y vuelta a encender al momento de llevar a cabo el procedimiento, o encenderla por primera vez al momento de desarrollar el procedimiento de calibración, esto modifica el tiempo de calentamiento.**
8. Cuando las fluctuaciones de la gráfica negra definida en el punto anterior la medición será lo suficientemente estable para establecer la calibración de la esfera de integración. El proceso permite detener el proceso en el momento que se desee por lo cual se aconseja que la estabilidad de la señal negra sea comprobada. En caso de no clicar para que el proceso se detenga este tendrá una duración igual al tiempo de calentamiento que se definió en un comienzo. Terminado el proceso la calibración será almacenada en la lista de calibraciones disponibles del espectrómetro las cuales se pueden consultar en la pestaña en la que se visualiza la señal medida por el dispositivo.

Es importante que el tiempo de integración determinado por el proceso de calibración(En la parte superior de la gráfica del proceso) sea registrado ya que eventualmente la calibración utilizada al momento de calibrar los dispositivos (cámaras, PMT's, entre otros) requerirá dicho valor.

9. Con el paso anterior la calibración del espectrómetro está completada. Para poder utilizarla se debe seleccionar en la lista desplegable de calibraciones disponibles y marcar la opción “Apply Cal”



3 | Metodología experimental

3.1. Instalación Experimental

La configuración experimental para las mediciones que caracterizarán las propiedades de la combustión, mediante la técnica de LOSA y MAE, se muestran en la Figura 3.1. Esta disposición de los diferentes dispositivos se adoptó para permitir realizar todos los diagnósticos ópticos y mediciones de manera simultánea.

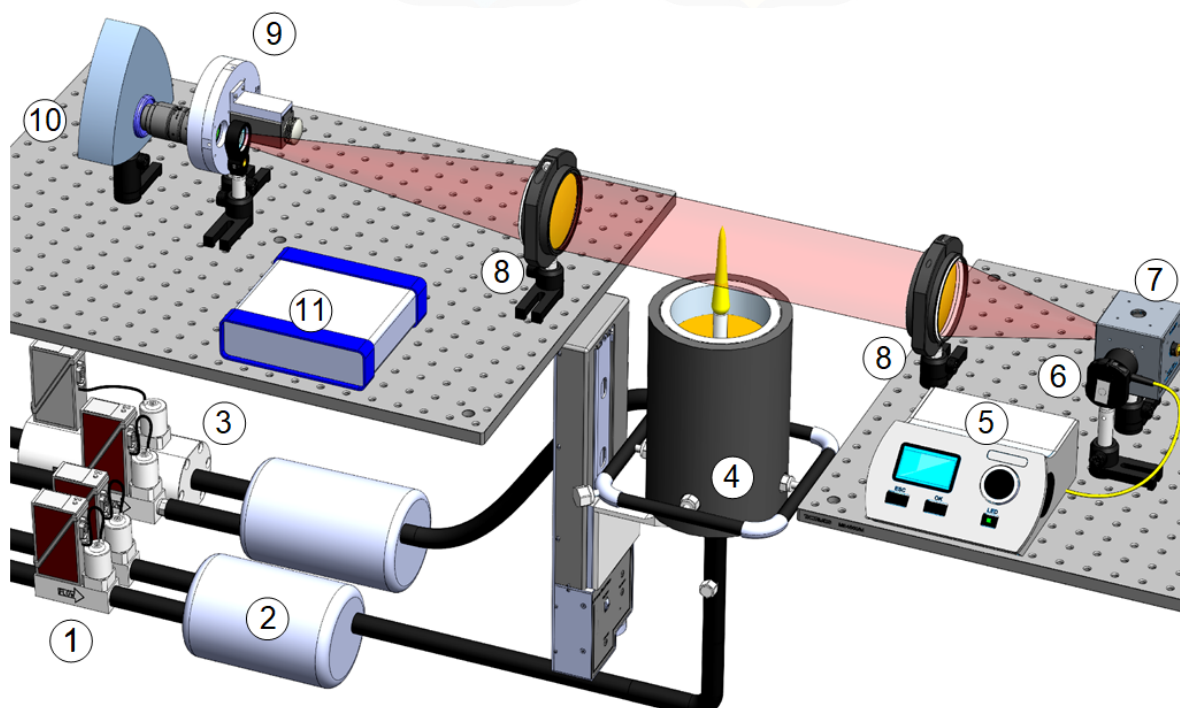


Figura 3.1: Setup experimental utilizado para mediciones de absorción/emisión a diferentes longitudes de onda, utilizando dos controladores de flujo másico térmico para el C_2H_4 y H_2 (1) tanque de mezcla, (2) controles de flujo másico térmico para cambiar OI, (3) controlador LED, (4) quemador co-flujo Gülder, (5) controlador LED, (6) fuente LED, (7) esfera de integración, (8) lentes acromáticos, (9) rueda de filtros, (10) cámara EMCCD, (11) generador de pulsos

Fuente: EC^2G .

El aparato experimental usado en esta investigación fue reportado en trabajos previos [18]. Brevemente, los LEDs pulsados (6) acoplados a una esfera integradora (7) y colimados por una lente acromática (8, derecha) generan una fuente de luz de fondo uniforme de 70 mm de diámetro, la cual es utilizada para realizar las mediciones de extinción de la luz. Además, otra lente acromática (8, izquierda) enfoca la luz de fondo atenuada (LED-on) y la emisión de la llama en una rueda de filtros (9) acoplada al objetivo de una cámara EMCCD (10). Las mediciones de extinción de la luz (LED-on) y de emisión

de la llama (LED-off) se realizaron secuencialmente a dos longitudes de onda, una en la región espectral visible (532 ± 5) y otra cercana al infrarrojo (810 ± 5 nm), sincronizando la cámara (10) al doble de la frecuencia del LED.

Así también se hace para el oxidante, donde mediante el uso de dos controladores de flujo másico Brooks SLA5800 (3) se controla el flujo de aire que será mezclado con oxígeno o nitrógeno (sea el caso de OI) para generar la llama en el quemador.

3.2. Quemador y condiciones experimentales

Llamas difusivas no pre-mezcladas de combustibles gaseosos son generadas por la inyección separada de aire y combustible antes de llegar a la llama. Las llamas son estabilizadas en un quemador axisimétrico (4) del tipo co-corriente, donde el combustible fluye por un tubo central (10.9 mm de diámetro) de acero inoxidable y una corriente de aire fluye por el conducto anular de 90 mm de diámetro [68]. Todo el conjunto del quemador está montado sobre motores lineales que aseguran un posicionamiento micrométrico del sistema. Los combustibles son inyectados por dos controladores de flujo másico Brooks SLA5800 (1), los que son mezclados en un tanque (2). Para este trabajo el combustible utilizado es etileno debido a que ha sido estudiado por diversos investigadores en llamas de difusión.

3.2.1. Poder calorífico de las diferentes mezclas

A través del software de cinética química *Cantera* se calcularon los poderes caloríficos inferiores (PCI), densidades ($\rho_{X_{H_2}}$) y masas molares (MM) de mezclas de etileno con diferentes adiciones de hidrógeno. Para efectos de este estudio los porcentajes de adición se realizaron considerando diferentes fracciones molares de hidrógeno en la mezcla, tal como se aprecia en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Propiedades de la mezcla de combustible a diferentes fracciones molares de hidrógeno.

X_{H_2} (%)	MM $kg/kmol$	$\rho_{X_{H_2}}$ kg/m^3	PCI kJ/kg
0	28,05	1,25	47.164,97
20	22,85	1,01	48.449,59
40	17,64	0,77	50.492,74

3.2.2. Flujos de combustible y oxidante

Para efectos comparativos, el flujo másico del combustible fue ajustado para cada porcentaje de mezcla etileno e hidrógeno, tal que la potencia global de la llama (poder calorífico multiplicado por el flujo másico) se mantenga constante. En este caso se utilizó un flujo base (Q) de 0,131 litros por minuto (lpm) de puro etileno, el que posee un poder calorífico de 1.323,16 MJ/kmol, teniendo así una tasa de liberación de calor (Heat Release Rate, HRR) igual a 0,129 kW. Para ello se debieron utilizar los valores de la Tabla 3.1.

Se consideran tres fracciones molares de hidrógeno en la corriente de combustible: puro etileno ($X_{H_2} = 0$), adición de 20 % de hidrógeno ($X_{H_2} = 0,2$) y adición de 40 % de hidrógeno ($X_{H_2} = 0,4$). Los valores de los caudales fueron considerados a 0 °C y 1,013 bar, y se encuentran en la Tabla 3.2 a continuación.

Tabla 3.2: Flujos de la mezcla de combustible a diferentes fracciones molares de hidrógeno.

$X_{H_2}(\%)$	$Q_{C_2H_4} \text{ lpm}$	$Q_{H_2} \text{ lpm}$
0	0,131	0
20	0,126	0,032
40	0,12	0,08

El fluido oxidante es introducido por la sección anular del quemador, a una tasa base de 100 lpm. Con este valor, el flujo inyectado de aire se puede calcular como $Q_{air} = 100 \text{ lpm} - Q_{rep}$, donde Q_{rep} es el caudal de O_2 o N_2 dependiendo del caso de índice de oxígeno (OI), los que se presentan en la Tabla 3.3. Los caudales fueron considerados a 0°C y 1,013 bar.

Tabla 3.3: Flujos del oxidante para diferentes índices de oxígeno.

$OI(\%)$	$Q_{air} \text{ lpm}$	$Q_{O_2} \text{ lpm}$	$Q_{N_2} \text{ lpm}$
19	80,95	0	19,05
17	90,48	0	9,52
21	100,00	0	0
25	94,94	5,06	0
31	87,34	12,66	0
23	84,81	15,19	0
35	82,28	17,72	0

Los flujos base elegidos fueron tomados, ya que, dan lugar a llamas que funcionan por debajo del punto de humo.

3.3. Medidas para captura de imágenes

El uso de la técnica LOSA y MAE requiere de que se capturen imágenes con el láser encendido y apagado, como también que la llama esté encendida y apagada, para obtener las cuatro cantidades necesarias en cálculo de la transmisividad τ de la llama, según la Ecuación 2.13. En este proceso se toman 100 imágenes para cada cantidad con el fin de mejorar la relación señal/ruido, donde cada una tiene una resolución de 200 x 1002 pixeles, lo que resulta en un área de 0.04 mm x 0.04 mm para

Por otra parte, el sistema óptico se calibró cuidadosamente obteniendo la radiancia espectral absoluta de referencia utilizando un sistema de calibración Labsphere USLR-V, compuesto por una lámpara de tungsteno de banda ancha (100 W), con un rango entre los 300 nm y los 1100 nm, acoplada a una esfera integradora de 8 pulgadas, y un espectrómetro CDS-610 calibrado y certificado por el NIST (National Institute of Standards and Technology). Se utilizaron los ajustes del montaje experimental

mostrado en la Figura 3.1 conservando la distancia focal del experimento entre la cámara y el centro del quemador. Se registró la respuesta de la cámara para cada filtro utilizado (532 nm y 810 nm), obteniendo los siguientes factores de calibración:

- $\gamma_{532}=23,52 \times 10^3$ y $\gamma_{810}=431,95 \times 10^3$ para los casos de 17, 19 y 21 OI.
- $\gamma_{532}=116,59 \times 10^3$ y $\gamma_{810}=979,79 \times 10^3$ para los casos de 25, 31, 33 y 35 OI.

en el visible e infrarrojo, respectivamente. Estos factores de calibración fueron aplicados durante el procesamiento de la información experimental siguiendo el procedimiento descrito en la Subsección 2.8.4, específicamente en la Ecuación 2.55.

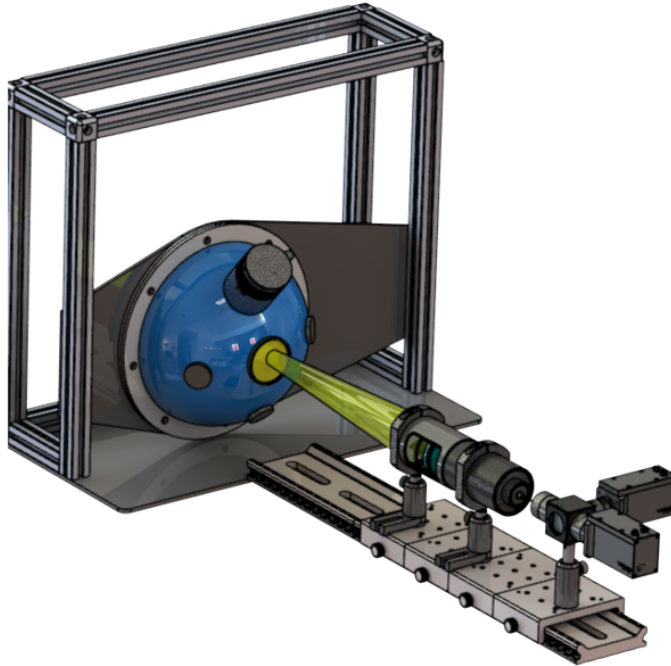


Figura 3.2: Setup experimental utilizado para calibraciones radiométricas.

Fuente: EC^2G .

4 | Resultados

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos de las diferentes configuraciones oxidante/hidrógeno que se analizarán en este estudio, los que fueron calculados a partir de la metodología expuesta en las secciones anteriores. Con base en ello, se aplicó un procedimiento sistemático para obtener un conjunto de 400 imágenes a cada longitud de onda, además de una calibración adecuada para cada parámetro, permitiendo obtener las propiedades del hollín que se describen a continuación.

4.1. Propiedades Integradas

Para proporcionar un análisis más detallado, la fracción de volumen de hollín integrada radialmente (B_s) y la eficiencia de conversión de carbono en hollín (CtS) se representan en la Figura 4.1.

B_s se encuentra definido en la Subsección 2.7.2, mientras que CtS representa la cantidad de carbono convertido en hollín en cada altura z y se calcula como $CtS = \dot{m}_s / \dot{m}_C$ donde

$$\dot{m}_s(z) = 2\pi \int_0^\infty \rho_s u_s f_s r dr$$

es el flujo másico de hollín en la altura z , ρ_s es la densidad del hollín (tomada como 1800 kg/m^3), u_s es la velocidad del hollín y $\dot{m}_C$ es el flujo másico de carbono en la salida del tubo de combustible (ver Tabla 3.2).

La velocidad del hollín en cada altura se estima utilizando una aceleración de flotabilidad constante $a = g(T_{ad}/T_\infty - 1)$ [69] donde T_{ad} es la temperatura de llama adiabática de la mezcla (calculada con Cantera [70] usando el mecanismo químico Gri-mech [71]), y $T_\infty = 300 \text{ K}$ es la temperatura ambiente. Se supone que las partículas de hollín se nuclean en la salida del tubo de combustible y se desprecia el componente de velocidad radial.

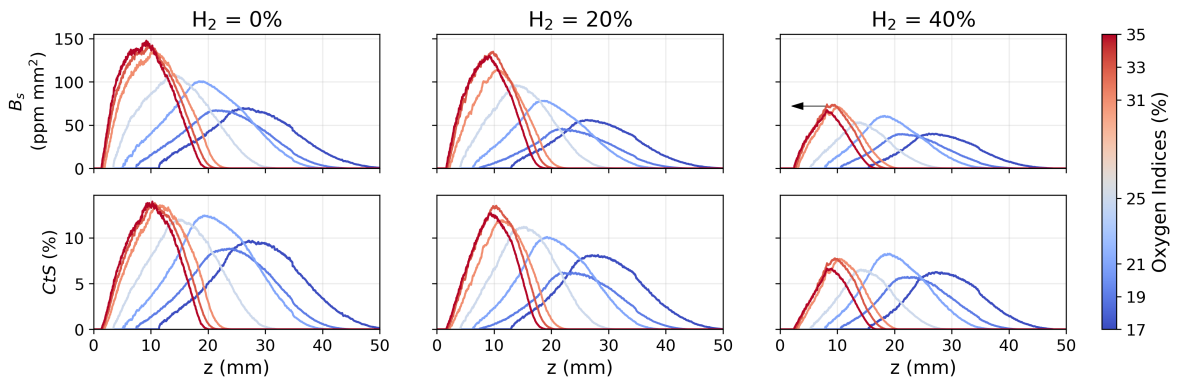


Figura 4.1: Perfiles axiales de fracción de volumen de hollín integrada radialmente (B_s) la eficiencia de conversión de carbono en hollín (CtS).

El efecto supresor del hollín cuándo se adiciona hidrógeno se observa en B_s para todos los OI. Este comportamiento es esperado, ya que, como se mantiene HRR constante y se agrega H_2 en vez de etileno, se libera menos carbono, sin embargo, esta tendencia es menos pronunciada a medida que aumenta el porcentaje de H_2 . En efecto, el B_s aumenta con un factor de 2,11 y 1,68 entre 17 y 35 % de OI para 0 y 40 % de H_2 respectivamente.

Por último, de la misma manera en que lo observó Escudero et al. [6], a medida que aumenta el hidrógeno hay menos carbón, efecto que también se observa en la eficiencia de conversión en hollín del carbono disponible, la que disminuye. Es interesante notar que cuando se tiene una llama puramente de etileno el incremento de OI provoca que el CtS tenga un valor máximo de del 10 o 15 %, efecto que se suprime cuando se agrega H_2 . Asimismo, se puede dilucidar que con un 40 % de hidrógeno, el CtS se mantiene constante entre un máximo de 6 u 8 %.

4.2. Perfiles axiales

Las trayectorias seleccionadas para efectos de este estudio son: la línea central, en donde la condensación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) sobre la superficie del hollín impulsa el proceso de formación de hollín, y la fracción de volumen máxima de hollín (ala de llama), donde el mecanismo extracción-hidrógeno y adición de carbono (HACA) sumado a los efectos de la adición de oxígeno al oxidante, son más importantes.

4.2.1. Altura de llama

En la Figura 4.2 se muestra la variación en la altura de la zona de reacción de una llama en función del OI e H_2 . La altura de la zona de reacción se define como el punto más alto de la zona de reacción medida por el eje de simetría de la llama en el espectro visible.

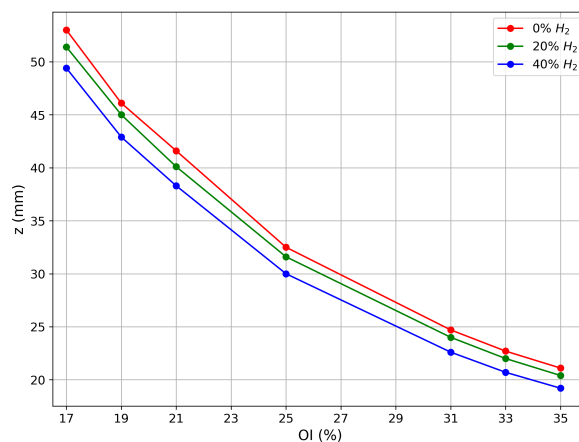


Figura 4.2: Altura de la llama con diferentes % de H_2 en función de OI.

Se puede observar que la altura de la llama se reduce al aumentar el OI, lo que es consistente con la variación de la estequiometría. Al aumentar el OI se incrementan las tasas de producción de

hollín, pero también existen más agentes oxidativos que aumentan las tasas de oxidación, por lo que la cantidad de hollín se ve aumentada (como se muestra en la siguiente sub-sección) y la altura de llama disminuida. Asimismo, la altura de la llama se ve levemente afectada por la adición de H_2 , disminuyendo su altura entre un 7 y 8 % para los diferentes casos de OI, lo que se puede deber a que el hidrógeno favorece el crecimiento superficial y la grafitización del hollín [72].

4.2.2. Fracción en volumen de hollín

Como se puede observar en la Figura 4.3, para bajas adiciones de hidrógeno el incremento de OI provoca una intensificación en f_s en la línea central y aletas de la llama, siendo mucho más importante el aumento a lo largo de la aleta.

A 40 % de H_2 la fracción en volumen de hollín no cambia en la línea central de la llama, pero sí lo hace en las aletas, donde se puede observar que aumenta en un factor de 3.3 desde 17 a 35 % de OI. Esto contrasta significativamente con el caso de etileno puro, en donde el ratio es de 11,8, sugiriendo de esta manera que la adición de hidrógeno tiene efectos en el mecanismo HACA, pero un efecto reducido en el proceso de condensación de PAH.

La fracción en volumen de hollín también es determinada usando una función constante de $E(m)$, igual a 0,41 y 0,37 [10], que considera hollín maduro y los campos de K_{ext} a 532 y 810, respectivamente. Se puede observar que al usar valores constantes de $E(m)$ se reduce el orden de magnitud de f_s con respecto así se utiliza una distribución espacial de $E(m)$.

4.2.3. Temperatura del hollín

Tal como se puede apreciar en la Figura 4.4, la temperatura del hollín ronda entre los 1.700 y 2.100 K para las condiciones estudiadas. Asimismo, se puede dar cuenta que a medida que aumenta el contenido de H_2 , la temperatura en la línea central de la llama y en el ala permanece aproximadamente constante para los diferentes OI. Esto está en línea con la temperatura de llama adiabática, ver Tabla 4.1, que es similar a la que presenta la mezcla de etileno e hidrógeno, donde las pequeñas diferencias pueden explicarse al aumento de la radiación liberada por una mayor cantidad de partículas de hollín con contenidos más bajos de H_2 .

Tabla 4.1: Temperatura adiabática de llama para diferentes OI y porcentajes de H_2 .

OI / H_2	0 %	20 %	40 %
17	2.156,2	2.156,8	2.157,6
19	2.272,7	2.273,0	2.273,5
21	2.369,0	2.369,1	2.369,3
25	2.517,2	2.516,9	2.516,6
31	2.670,6	2.669,8	2.668,7
33	2.710,0	2.709,0	2.707,7
35	2.745,4	2.744,2	2.742,6

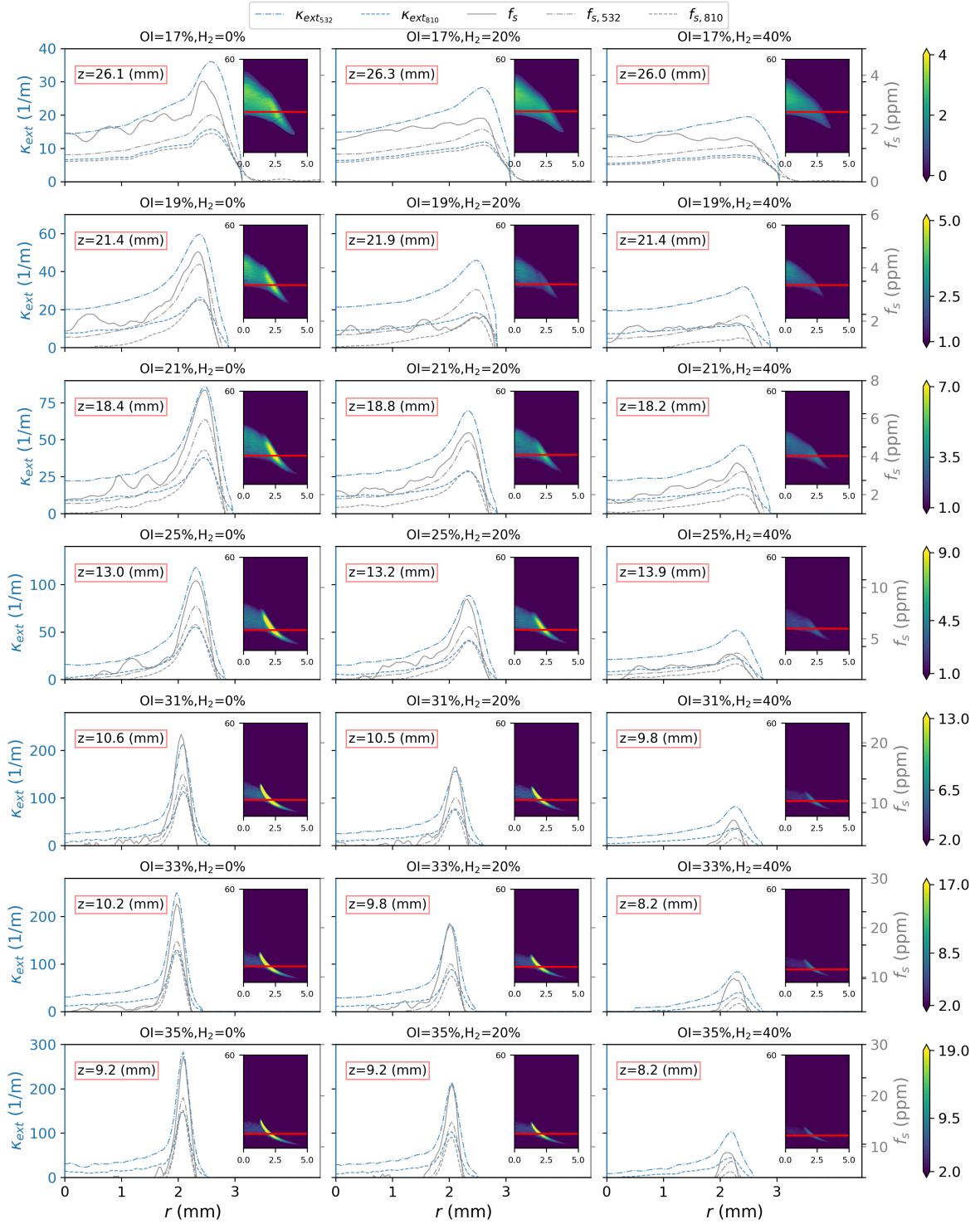


Figura 4.3: Perfiles radiales del coeficiente de extinción del hollín (azul, eje izquierdo) y f_s usando una función constante de $E(m)$ (gris, eje derecho) para longitudes de onda de 532 nm (línea de puntos y guiones) y 810 nm (línea de puntos) y f_s considerando una distribución espacial de $E(m)$ (línea continua gris), para diferentes OI y fracción molar de H_2 en el lado del combustible. El gráfico insertado muestra el campo de fracción en volumen de hollín considerando distribución espacial de $E(m)$.

Por otro lado, el OI tiene un efecto notable en el aumento de la temperatura del hollín medida, tanto en la línea central de la llama como en el ala. Este comportamiento puede explicarse por la mayor intensidad de las reacciones químicas provocadas por la adición de oxígeno al oxidante, lo que también da como resultado temperaturas de llama adiabáticas más altas.

4.2.4. Madurez del hollín

Valores más bajos de β_s significan más contenido de grafito y, por lo tanto, partículas de hollín más maduras. La Figura 4.5 muestra el coeficiente de madurez del hollín β_s y la función de absorción de hollín E_m . En general, el aumento de O_2 produce una reducción en las β_s en la línea central, mientras que en la trayectoria del máximo f_s (ala de llama) primero disminuye y luego aumenta a lo largo de este recorrido. Este cambio en la tendencia de madurez se puede estar produciendo principalmente por el aumento de la temperatura, que afecta más los procesos de grafitización en la línea central, al tiempo que intensifica la producción de hollín en el ala de la llama, intensificando así la inclusión de contenido orgánico.

Al aumentar el contenido de H_2 , β_s en la línea central tiende a disminuir, especialmente para los contenidos más altos de O_2 y H_2 . También, se puede observar este efecto a lo largo del máximo f_s , donde β_s disminuye más rápidamente con z para OI más altos, especialmente en H_2 de 40 % de fracción molar en el lado del combustible. Estos resultados muestran que la adición de H_2 impulsa el proceso de maduración, efecto que es más pronunciado para OI superiores.

La disminución de β_s a lo largo de la llama muestra el aumento de la madurez a medida que las partículas de hollín se carbonizan mientras viajan axialmente a través de la llama.

El efecto correspondiente al coeficiente de madurez se puede ver en la función de absorción de hollín E_m calculada a 810nm. En general, la función de absorción es menor a bajas alturas sobre el quemador z , presentando un rápido aumento a medida que z aumenta, y alcanza valores para partículas de hollín casi completamente maduras (o de grafito puro), alrededor de $E_m = 0,37$ para todos los casos estudiados [10]. Por lo tanto, el tiempo de residencia y el historial de temperatura a los que están expuestas las partículas son suficientes para su completa maduración para todas las condiciones de este estudio.

4.2.5. Montecarlo

Se realizó un análisis de Monte Carlo para estimar el error propagado de $\sigma_{\kappa_{ext}}/\kappa_{ext}$, σ_J/J , σ_T/T , σ_β/β , $\sigma_{E(m,\lambda)}/E(m,\lambda)$ y σ_{f_s}/f_s , siguiendo el procedimiento descrito por [?]. Estas incertidumbres se determinaron realizando cálculos repetidos de estas cantidades mediante modificaciones aleatorias de los datos experimentales con su desviación estándar.

La transmisividad media de la llama (τ) y la emisión media integrada de la llama (P_y), obtenidas a partir de 100 imágenes de cámaras, se perturbaron agregando ruido gaussiano (con media cero y desviación estándar calculada a partir de todas las imágenes) para generar 1000 campos de κ_{ext} , J , T_s , β , $E(m,\lambda)$ y f_s . Las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 reportan la desviación estándar de cada variable dividida por

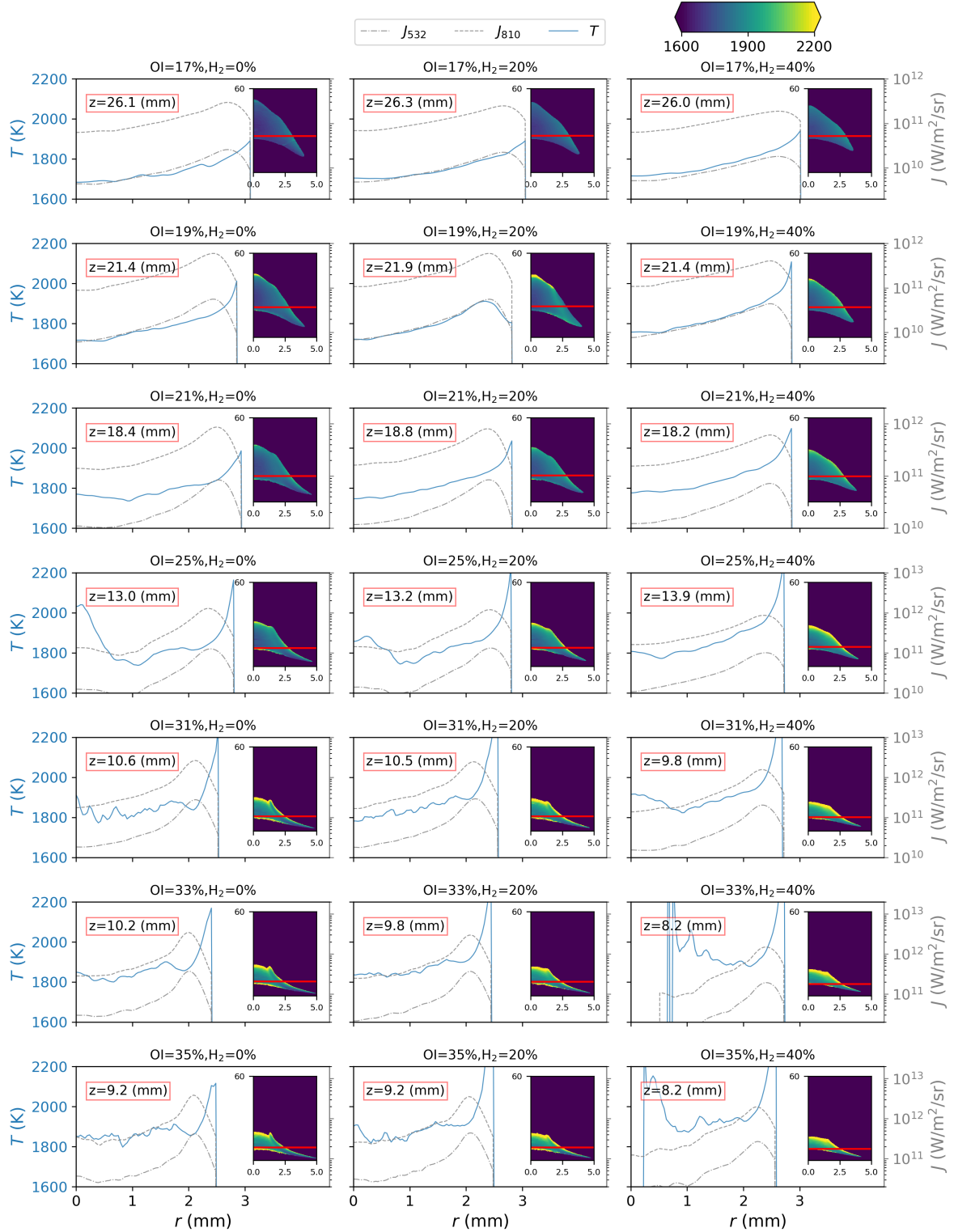


Figura 4.4: Perfiles radiales de la temperatura del hollín (azul, eje izquierdo) y emisión de la llama (gris, eje derecho) para longitudes de onda de 532 nm (línea de puntos y guiones) y 810 nm (línea de puntos), para diferentes OI y fracción molar de H₂ en el lado del combustible. El gráfico insertado muestra el campo de temperatura del hollín.

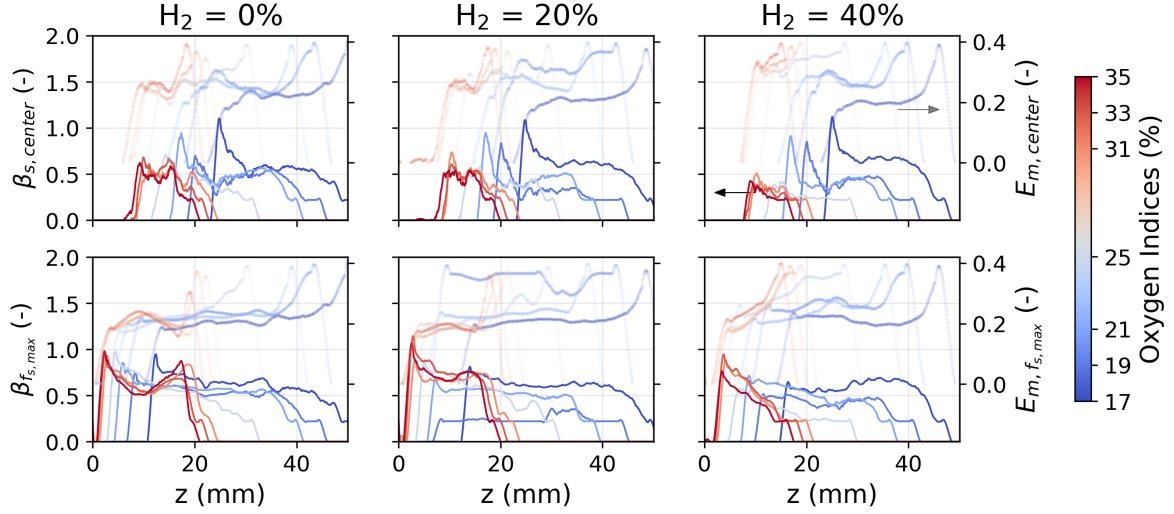


Figura 4.5: Perfiles axiales codificados por colores del coeficiente de madurez del hollín β_s (eje izquierdo) y la función de absorción (líneas semitransparentes, eje derecho) a lo largo de la línea central de la llama (primera fila) y f_s máximo (segunda fila) en cada altura.

su valor medio correspondiente, para los casos de 17 %, 21 % y 35 % OI con 0 %, 20 % y 40 % de H_2 adición al combustible. Se observaron niveles similares de errores en los otros casos de IO.

De las imágenes se puede extraer que existe mayor incerteza en la línea central en los campos de emisión de llama, lo que explica la subida de temperatura en el centro de la llama de algunos perfiles radiales en la Figura 4.4. De la misma manera, se puede apreciar la incerteza en la parte inferior central para los campos de f_s , lo que se aclara ciertas subidas en los perfiles radiales mostrados en la Figura 4.3.

4.2.6. Tendencias generales

Para resumir los principales resultados, la información general sobre cada llama estudiada se presenta en la Figura 4.9, en términos de fracción de volumen máxima de hollín, integral de volumen de f_s , máximo CtS , T promedio (en regiones donde $f_s \geq 1$ ppm), β_s promedio a lo largo de la línea central y el camino de $f_{s, max}$.

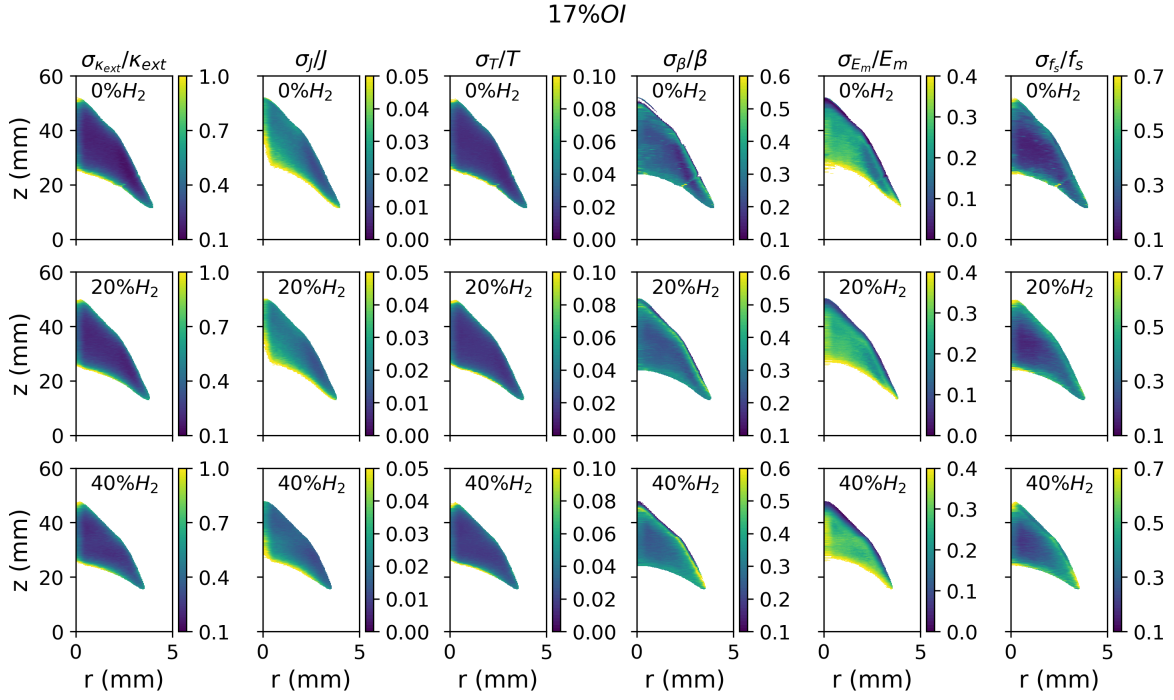


Figura 4.6: Campos de error relativos de $\sigma_{\kappa_{ext}}/\kappa_{ext}$, σ_J/J , σ_T/T , σ_β/β , σ_{E_m}/E_m , σ_{f_s}/f_s , a 810 nm para mezclas de etileno 0% H_2 (arriba), 20% H_2 (medio) y 40% H_2 (abajo) con OI 17%.

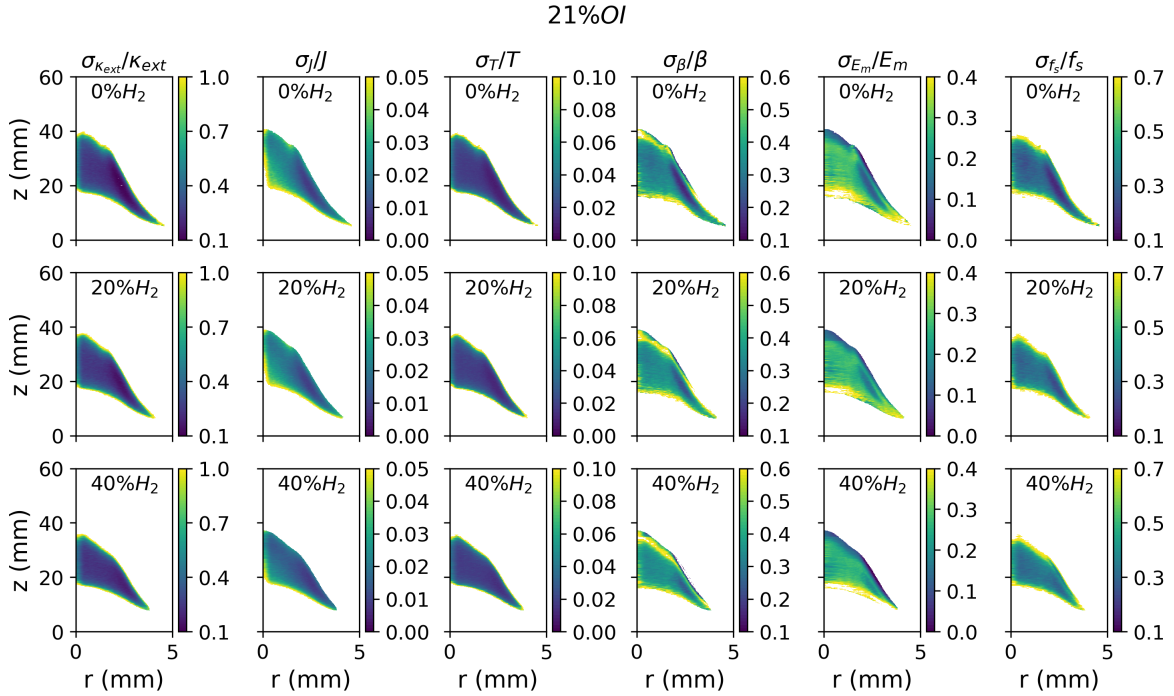


Figura 4.7: Campos de error relativos de $\sigma_{\kappa_{ext}}/\kappa_{ext}$, σ_J/J , σ_T/T , σ_β/β , σ_{E_m}/E_m , σ_{f_s}/f_s , a 810 nm para mezclas de etileno 0% H_2 (arriba), 20% H_2 (medio) y 40% H_2 (abajo) con OI 21%.

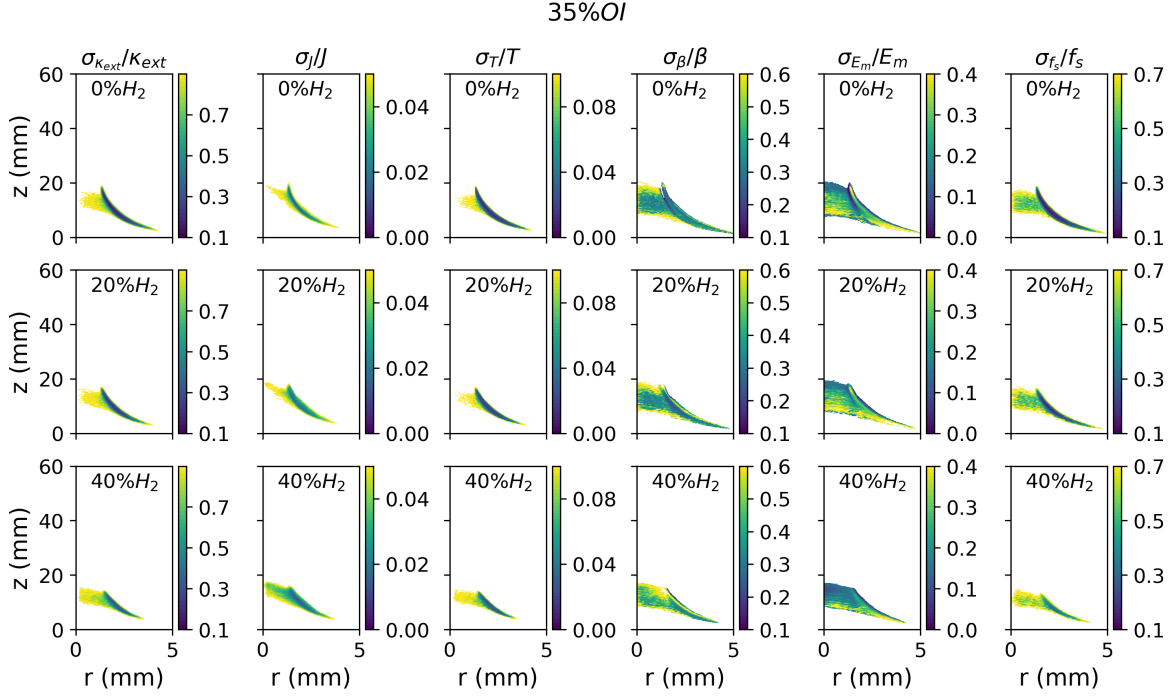


Figura 4.8: Campos de error relativos de $\sigma_{\kappa_{ext}}/\kappa_{ext}$, σ_J/J , σ_T/T , σ_β/β , σ_{E_m}/E_m , σ_{f_s}/f_s , a 810 nm para mezclas de etileno 0 % H_2 (arriba), 20 % H_2 (medio) y 40 % H_2 (abajo) con OI 35 %.

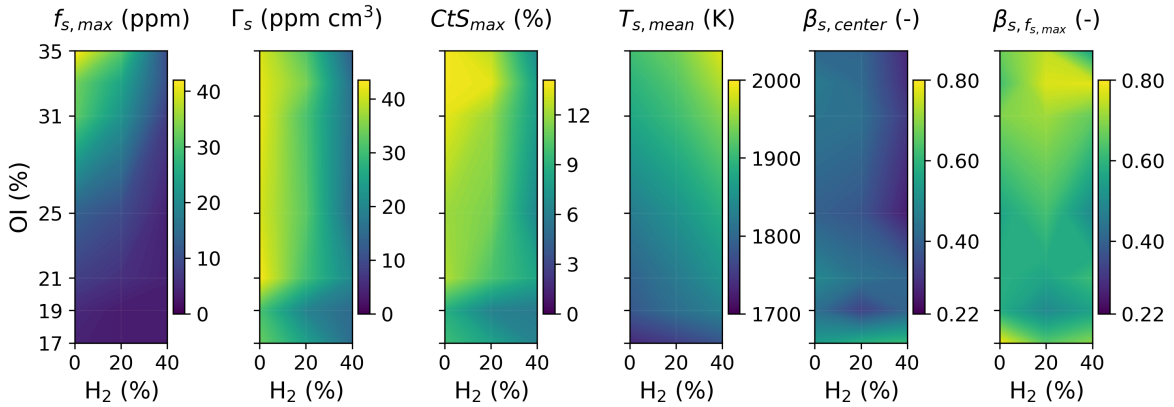


Figura 4.9: Campos de propiedades generales del hollín. Los valores de T son valores medios donde se cumple $f_s \geq 1$ ppm, y β_s a lo largo de $f_{s,max}$ y la línea central muestra los valores medios en dichas líneas de trayectoria.

Los campos de la fracción en volumen de hollín muestran como el OI promueve la formación de hollín, donde se puede observar un cambio rápido entre 25 y 35 % de OI cuando no hay H_2 en el combustible, no obstante, este efecto disminuye para 40 % H_2 .

Por otro lado, se puede observar que la adición de H_2 genera un efecto supresor en los campos de CtS y el volumen integrado de f_s (Γ_s). Este último parámetro exhibe los efectos del aumento de f_s y la reducción del volumen de la llama, esto debido al aumento de las velocidades de reacción, lo que da como resultado que el rápido aumento en la formación de hollín se compense con un menor volumen de

llama. Los comportamientos anteriormente señalados se deben a que las tasas de oxidación son mayores a medida que el OI aumenta. De igual manera, la adición de H_2 produce llamas ligeramente más cortas y con menos hollín, lo que provoca que Γ_s también se reduzca.

Con respecto a la temperatura, el promedio de esta aumenta con el OI, para todos los casos de H_2 . Asimismo, la temperatura sigue siendo aproximadamente constante al adicionar hidrógeno para bajos OIs, sin embargo T aumenta para altos OIs. Este comportamiento se puede explicar por los elevados valores de f_s a grandes OIs y bajo hidrógeno, contribuyendo así al enfriamiento radiativo.

Finalmente, los campos promedio de β_s en la línea central exhiben componentes más orgánicos para OI de 17 %, donde la temperatura de llama y los ratios de reacción son menores. Además no se visualiza un efecto claro al variar el índice de oxígeno, sin embargo, se puede visualizar que el hidrógeno promueve la maduración de las partículas en la línea central. En esta misma línea, β_s en la posición de $f_{s,max}$ es ligeramente afectado por el porcentaje de OI y no muy influido por el H_2 . Esto se puede explicar por los altos ratios de nucleación debido a: las altas temperaturas de la llama (que promueven el contenido orgánico), el incremento en la velocidad del flujo y alturas de llama más cortas (bajos tiempos de residencia), lo que se traduce en una disminución en la carbonización de las partículas (partículas menos maduras)

5 | Discusiones y conclusiones

Un estudio experimental fue llevado a cabo para investigar los efectos sobre la producción de hollín y la madurez del hollín en llamas, de difusión en co-flujo laminar, de etileno/hidrógeno que se queman a la misma tasa de liberación de calor impuesta en la salida del quemador, bajo diferentes condiciones del oxidante.

Para ellos se realizaron mediciones de absorción/emisión de dos longitudes de onda para determinar campos espacialmente resueltos de temperatura del hollín, fracción de volumen, coeficiente de madurez y función de absorción. El preprocesamiento de los resultados también permitió obtener propiedades integradas y eficiencia de conversión de carbono en hollín.

De las mediciones y preprocesamiento se determinó que la fracción de volumen de hollín aumenta en gran medida cuando lo hace también el índice de oxígeno, especialmente desde 25 % a 35 % OI cerca del borde de la llama, y para la llama de etileno puro. Sin embargo, cuando se aumenta el hidrógeno en la mezcla de combustible se suprime el incremento en la producción de hollín.

Se observó que la llama se vuelve más pequeña a mayores porcentajes de OI y H_2 , siendo el efecto más notable a diferentes OI, lo que se puede atribuir al aumento de las velocidades de reacción provocadas por la presencia de O_2 y H_2 . Esto genera que los tiempos de residencia sean menores, provocando que las partículas se encuentren menos carbonizadas.

La temperatura promedio del hollín se mantiene constante entre 1600-2100 K para todos los casos de hidrógeno cerca de las posiciones radiales donde se encuentran los máximos de fracción en volumen de hollín; sin embargo, esta aumenta con el OI, lo que promueve el contenido orgánico. También, se comprobó la temperatura obtenida con la temperatura adiabática para las diferentes mezclas de etileno/hidrógeno y distintos índices de oxígeno en el oxidante, encontrándose que estas son similares y acordes con la literatura.

Los efectos tanto de la adición de hidrógeno al lado del combustible como de la variación del OI en el oxidante son mucho más dominantes cerca del borde de la llama que en la línea central, lo que sugiere que ambas especies tienen una mayor influencia sobre el mecanismo de adición de carbono abstracción de hidrógeno en la formación de hollín en comparación con el proceso de condensación de PAH.

Por último, se descubrió que el proceso de maduración mejoraba con la adición de hidrógeno, especialmente en la línea central de la llama. Para todas las condiciones estudiadas, la función máxima de absorción de hollín fue cercana a 0,37, típica de partículas de hollín completamente maduras (o puramente grafiticas).

5.1. Trabajo Futuro

Dentro de las líneas de trabajo desarrolladas en el laboratorio EC2G, se proponen ciertas mejoras o extensiones del trabajo:

- Estudiar la madurez en mezclas de combustibles con hidrógeno que sean representativas de algún otro combustible más complejo, o en estado líquido, y tratar de entender el comportamiento de la mezcla a través del comportamiento individual de cada componente.
- Respecto al experimento, cuando se aumentaba el OI e hidrógeno en el rango estudiado, la llama se acortaba y la intensidad tomada por la cámara disminuía, por lo que se podría probar con otra técnica permita trabajar porcentajes más altos de H_2 sin verse limitado por la intensidad de captura.
- A través de los resultados experimentales obtenidos se pueden validar modelos numéricos, por lo que se pueden desarrollar modelos de formación de hollín y comparar con los resultados experimentales para validarlos.
- Considerando el cálculo de para obtener la temperatura y fracción en volumen de hollín, resulta especialmente interesante utilizar una cámara multiespectral que permita capturar de manera simultánea diferentes bandas espectrales, eso con el objetivo de precisar el efecto sobre la emisión de la llama en general y estudiar la posible presencia de diferentes especies que se pueden observar a ciertas longitudes de onda.

Bibliografía

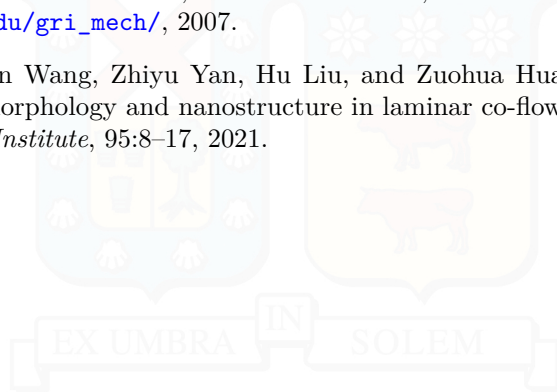
- [1] Hope A. Michelsen, Meredith B. Colket, Per-Erik Bengtsson, Andrea D'Anna, Pascale Desgroux, Brian S. Haynes, J. Houston Miller, Graham J. Nathan, Heinz Pitsch, and Hai Wang. A review of terminology used to describe soot formation and evolution under combustion and pyrolytic conditions. *ACS Nano*, 14(10):12470–12490, 2020. PMID: 32986401.
- [2] Katharina Kohse-Höinghaus. Clean combustion: Chemistry and diagnostics for a systems approach in transportation and energy conversion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 65:1–5, 2018.
- [3] Huayong Zhao, Richard Stone, and Ben Williams. Investigation of the soot formation in ethylene laminar diffusion flames when diluted with helium or supplemented by hydrogen. *Energy & Fuels*, 28:2144–2151, 01 2014.
- [4] Praveen Pandey, B.P. Pundir, and P.K. Panigrahi. Hydrogen addition to acetylene–air laminar diffusion flames: Studies on soot formation under different flow arrangements. *Combustion and Flame*, 148(4):249–262, 2007.
- [5] Andisheh Khanehzar, Francisco Cepeda, and Seth B. Dworkin. The influence of nitrogen and hydrogen addition/dilution on soot formation in coflow ethylene/air diffusion flames. *Fuel*, 309:122244, 2022.
- [6] Felipe Escudero, Mijail Littin, Rodrigo Demarco, Fengshan Liu, and Andrés Fuentes. Sooting properties of laminar coflow non-premixed ethylene/hydrogen flames influenced by water vapor addition to the oxidizer. *Fire Safety Journal*, 141:103997, 2023.
- [7] K. Johansson, F. Gabaly, P. Schrader, M. F. Campbell, and H. A. Michelsen. Evolution of particle surface and bulk maturity level during soot growth and oxidation in a flame. *Aerosol Science and Technology*, 51, 2017.
- [8] Hope A Michelsen. Effects of maturity and temperature on soot density and specific heat. *Proceedings of the Combustion Institute*, 38(1):1197–1205, 2021.
- [9] Tami C. Bond and Robert W. Bergstrom. Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review. *Aerosol Science and Technology*, 40(1):27 – 67, 2006.
- [10] A. Bescond, J. Yon, F.-X. Ouf, C. Rozé, A. Coppalle, P. Parent, D. Ferry, and C. Laffon. Soot optical properties determined by analyzing extinction spectra in the visible near-uv: Toward an optical speciation according to constituents and structure. *J. Aerosol Sci.*, 101:118–132, 2016.
- [11] Rituraj Niranjana and Ashwani Kumar Thakur. The toxicological mechanisms of environmental soot (black carbon) and carbon black: focus on oxidative stress and inflammatory pathways. *Frontiers in immunology*, 8:763, 2017.
- [12] Zhiwei Sun, Bassam Dally, Zeyad Alwahabi, and Graham Nathan. The effect of oxygen concentration in the co-flow of laminar ethylene diffusion flames. *Combustion and Flame*, 211:96–111, 2020.
- [13] F. Escudero, A. Fuentes, J.-L. Consalvi, F. Liu, and R. Demarco. Unified behavior of soot production and radiative heat transfer in ethylene, propane and butane axisymmetric laminar diffusion flames at different oxygen indices. *Fuel*, 183:668 – 679, 2016.
- [14] Christopher R. Shaddix and Timothy C. Williams. The effect of oxygen enrichment on soot formation and thermal radiation in turbulent, non-premixed methane flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(3):4051–4059, 2017.

- [15] Qianlong Wang, Jean-Louis Consalvi, Céline Morin, Guillaume Legros, Fengshan Liu, Weiwei Cai, and Haifeng Liu. Experimental assessment of the sudden-reversal of the oxygen dilution effect on soot production in coflow ethylene flames ii: soot radiation and flame transition analysis. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 255:107261, 2020.
- [16] Qianlong Wang, Guillaume Legros, Jérôme Bonnetty, Céline Morin, Alexis Matynia, Jean-Louis Consalvi, and Fengshan Liu. Experimental assessment of the sudden-reversal of the oxygen dilution effect on soot production in coflow ethylene flames. *Combustion and Flame*, 183:242–252, 2017.
- [17] Alejandro Jerez, Jean-Louis Consalvi, Andrés Fuentes, Fengshan Liu, and Rodrigo Demarco. Soot production modeling in a laminar coflow ethylene diffusion flame at different oxygen indices using a pah-based sectional model. *Fuel*, 231:404–416, 2018.
- [18] Jérôme Yon, Juan José Cruz, Felipe Escudero, José Morán, Fengshan Liu, and Andrés Fuentes. Revealing soot maturity based on multi-wavelength absorption/emission measurements in laminar axisymmetric coflow ethylene diffusion flames. *Combust. Flame*, 227:147–161, 2021.
- [19] Geoffrey Guy, Christopher Betrancourt, and Benedetta Franzelli. Estimation of soot absorption function via the two separated pulses laser-induced incandescence technique. *Applied Physics B*, 129, 2023.
- [20] Alberto Baldelli, Una Trivanovic, Timothy A. Sipkens, and Steven N. Rogak. On determining soot maturity: A review of the role of microscopy- and spectroscopy-based techniques. *Chemosphere*, 252:126532, 2020.
- [21] S.R. Turns. *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*. McGraw-Hill Education, 2011.
- [22] Hannah Ritchie. Fossil fuels. *Our World in Data*, 2017. <https://ourworldindata.org/fossil-fuels>.
- [23] C. Arden Pope III and Douglas W. Dockery. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(6):709–742, 2006.
- [24] T. C. Bond, S. J. Doherty, D. W. Fahey, P. M. Forster, T. Berntsen, B. J. DeAngelo, M. G. Flanner, S. Ghan, B. Kärcher, D. Koch, S. Kinne, Y. Kondo, P. K. Quinn, M. C. Sarofim, M. G. Schultz, M. Schulz, C. Venkataraman, H. Zhang, S. Zhang, N. Bellouin, S. K. Guttikunda, P. K. Hopke, M. Z. Jacobson, J. W. Kaiser, Z. Klimont, U. Lohmann, J. P. Schwarz, D. Shindell, T. Storelvmo, S. G. Warren, and C. S. Zender. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(11):5380–5552, 2013.
- [25] Chung K. Law. *Combustion Physics, volume 14*. Cambridge University Press, 2011. 2.1, 2.1b, 2.7.
- [26] Chan-Cheng Chen. A study on estimating flammability limits in oxygen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(17):10283–10291, 2011.
- [27] B Lewis and G Von Elbe. *Combustion, flames and explosions of gases. Third edition*. 1 1987.
- [28] Jackie Weidman and Susannah Marshall. Soot pollution 101. <https://www.americanprogress.org/article/soot-pollution-101/>, 2012. Accessed: 25-02-2023.
- [29] Combustion Physics. Soot particles - the remnants of incomplete combustion. <https://www.combustionphysics.lu.se/article/soot-particles-remnants-incomplete-combustion#:~:text=A%20typical%20soot%20particle%20has,the%20rest%20mainly%20is%20hydrogen.,> 2023. Accessed: 25-02-2023.
- [30] George T. Wolff. Characteristics and consequences of soot in the atmosphere. *Environment International*, 11(2):259–269, 1985. Genotoxic Air Pollutants.
- [31] Mohammad Reza Kholghy, Armin Veshkini, and Murray John Thomson. The core-shell internal nanostructure of soot – a criterion to model soot maturity. *Carbon*, 100:508–536, 2016.

- [32] Kohse-Hoinghaus K. y Jeffries J.B. Applied Combustion Diagnostics. ISBN 1-56032-938-6, 2002.
- [33] Siegl D. Particulate Carbon: Formation During Combustion. Springer US, ISBN 978-1-4757-6137-5, 1981.
- [34] David Lee Black, Mardson Queiroz McQuay, and Michel P. Bonin. Laser-based techniques for particle-size measurement: A review of sizing methods and their industrial applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 22(3):267 – 306, 1996.
- [35] Modest M.F. Radiative Heat. McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering. McGraw Hill International, ISBN 0-07-112742-9, 1993.
- [36] H.G.G. Wagner. Soot formation in combustion. *Symposium (International) on Combustion*, 17(1):3 – 19, 1979. Seventeenth Symposium (International) on Combustion.
- [37] H. Gg. Wagner. *Soot Formation — An Overview*, pages 1–29. Springer US, Boston, MA, 1981.
- [38] William Bartok and Adel F Sarofim. Fossil fuel combustion : a source book. *SERBIULA (sistema Librum 2.0)*, 2019.
- [39] KH Homann. Carbon formation in premixed flames. *Combustion and Flame*, 11(4):265–287, 1967.
- [40] JB Howard, BL Wersborg, and GC Williams. Coagulation of carbon particles in premixed flames. In *Faraday Symposia of the Chemical Society*, volume 7, pages 109–119. Royal Society of Chemistry, 1973.
- [41] MV Smoluchowski. Mathematical theory of the kinetics of the coagulation of colloidal solutions. *Z. Phys. Chem.*, 92:129–168, 1917.
- [42] H Kellerer, A Müller, H-J Bauer, and S Wittig. Soot formation in a shock tube under elevated pressure conditions. *Combustion science and technology*, 113(1):67–80, 1996.
- [43] Ümit Özgür Köylü and Gerard M Faeth. Structure of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times. *Combustion and Flame*, 89(2):140–156, 1992.
- [44] Ümit Özgür Köylü, Gerard M Faeth, Tiago L Farias, and M Graça Carvalho. Fractal and projected structure properties of soot aggregates. *Combustion and Flame*, 100(4):621–633, 1995.
- [45] Irvin Glassman and Richard A. Yetter. Chapter 3 - explosive and general oxidative characteristics of fuels. In *Combustion (Fourth Edition)*, pages 75 – 145. Academic Press, Burlington, fourth edition edition, 2008.
- [46] Owen I. Smith. Fundamentals of soot formation in flames with application to diesel engine particulate emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 7(4):275 – 291, 1981.
- [47] Cameron J. Dasch. One-dimensional tomography: a comparison of abel, onion-peeling, and filtered backprojection methods. *Appl. Opt.*, 31(8):1146–1152, Mar 1992.
- [48] Kyle J. Daun, Kevin A Thomson, Fengshan Liu, and Greg J. Smallwood. Deconvolution of axisymmetric flame properties using tikhonov regularization. *Applied optics*, 45(19):4638–4646, 2006.
- [49] Jacques Hadamard. *Lectures on Cauchy’s problem in linear partial differential equations*, volume 15. Yale university press, 1923.
- [50] Per Christian Hansen. *Rank-Deficient and Discrete Ill-Posed Problems: Numerical Aspects of Linear Inversion*. Number MM04 in SIAM Monographs of Mathematical Modeling and Computation. Society for Industrial and Applied Mathematics, 1998.
- [51] A. N. Tikhonov. Inverse problems in heat conduction. *Journal of engineering physics*, 29(1):816–820, July 1975.

- [52] T.P Jenkins and R.K Hanson. Soot pyrometry using modulated absorption/emission. *Combustion and Flame*, 126(3):1669–1679, 2001.
- [53] Craig F Bohren and Donald R Huffman. Absorption and scattering by a sphere. *Absorption and scattering of light by small particles*, 4:82–129, 1983.
- [54] Guillaume Legros, Pierre Joulain, Jean-Pierre Vantelon, Andrés Fuentes, Denis Bertheau, and Jose Torero. Soot volume fraction measurements in a three-dimensional laminar diffusion flame established in microgravity. *Combustion Science and Technology*, 178:813–835, 04 2006.
- [55] Peter B. Kuhn, Bin Ma, Blair C. Connelly, Mitchell D. Smooke, and Marshall B. Long. Soot and thin-filament pyrometry using a color digital camera. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1):743–750, 2011.
- [56] David R Snelling, Gregory J Smallwood, Fengshan Liu, Ömer L Gülder, and William D Bachalo. A calibration-independent laser-induced incandescence technique for soot measurement by detecting absolute light intensity. *Applied optics*, 44(31):6773–6785, 2005.
- [57] Silvana De Iuliis, Francesco Cignoli, Sergio Benecchi, and Giorgio Zizak. Determination of soot parameters by a two-angle scattering–extinction technique in an ethylene diffusion flame. *Appl. Opt.*, 37(33):7865–7874, Nov 1998.
- [58] Guillaume Legros, Qianlong Wang, Jérôme Bonnetty, Muhammad Kashif, Céline Morin, Jean-Louis Consalvi, and Fengshan Liu. Simultaneous soot temperature and volume fraction measurements in axis-symmetric flames by a two-dimensional modulated absorption/emission technique. *Combustion and Flame*, 162(6):2705–2719, 2015.
- [59] L.H. Liu and J. Jiang. Inverse radiation problem for reconstruction of temperature profile in axisymmetric free flames. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 70(2):207–215, 2001.
- [60] A. Rodríguez, F. Escudero, J.J. Cruz, G. Carvajal, and A. Fuentes. Retrieving soot volume fraction fields for laminar axisymmetric diffusion flames using convolutional neural networks. *Fuel*, 285:119011, 2021.
- [61] John R. Taylor. *An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. University Science Books, 2 sub edition, 1996.
- [62] A. Fuentes, Guillaume Legros, H. El-Rabii, J. P. Vantelon, P. Joulain, and J. L. Torero. Laser-induced incandescence calibration in a three-dimensional laminar diffusion flame. *Exp. Fluids*, 43(6):939–948, 2007.
- [63] Fengshan Liu, D. R. Snelling, K.A. Thomson, and G. J. Smallwood. Sensitivity and relative error analyses of soot temperature and volume fraction determined by two-color LII. *Appl. Phys. B-Lasers Opt.*, 96:623–636, 2009.
- [64] H. Chang and T. T. Charalampopoulos. Determination of the wavelength dependence of refractive indices of flame soot. *Proceedings: Mathematical and Physical Sciences*, 430(1880):577–591, 1990.
- [65] B. M. Crosland, M. R. Johnson, and K. A. Thomson. Analysis of uncertainties in instantaneous soot volume fraction measurements using two-dimensional, auto-compensating, laser-induced incandescence (2d-ac-lii). *Applied Physics B*, 102(1):173–183, Jan 2011.
- [66] BP. Statistical Review of World Energy, 2018. Online; acceso 17 de enero del 2019.
- [67] Leonard G.C. Hamey. *Radiometric Camera Calibration*, pages 1–10. John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [68] O.L. Gulder, D.R. Snelling, and R.A. Sawchuk. Influence of hydrogen addition to fuel on temperature field and soot formation in diffusion flames. *Symposium (International) on Combustion*, 26(2):2351–2358, 1996.

- [69] G.H. Markstein and J. De Ris. Radiant emission and absorption by laminar ethylene and propylene diffusion flames. *Symposium (International) on Combustion*, 20(1):1637–1646, 1985.
- [70] David G. Goodwin, Harry K. Moffat, Ingmar Schoegl, and et al. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. <https://www.cantera.org>, 2022. Version 2.6.0.
- [71] Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, and et al. GRI-Mech 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, 2007.
- [72] Qianqian Li, Liangchen Wang, Zhiyu Yan, Hu Liu, and Zuohua Huang. Effects of co/h₂/n₂ addition on the soot morphology and nanostructure in laminar co-flow ethylene diffusion flame. *Journal of the Energy Institute*, 95:8–17, 2021.



A | Data Experimental

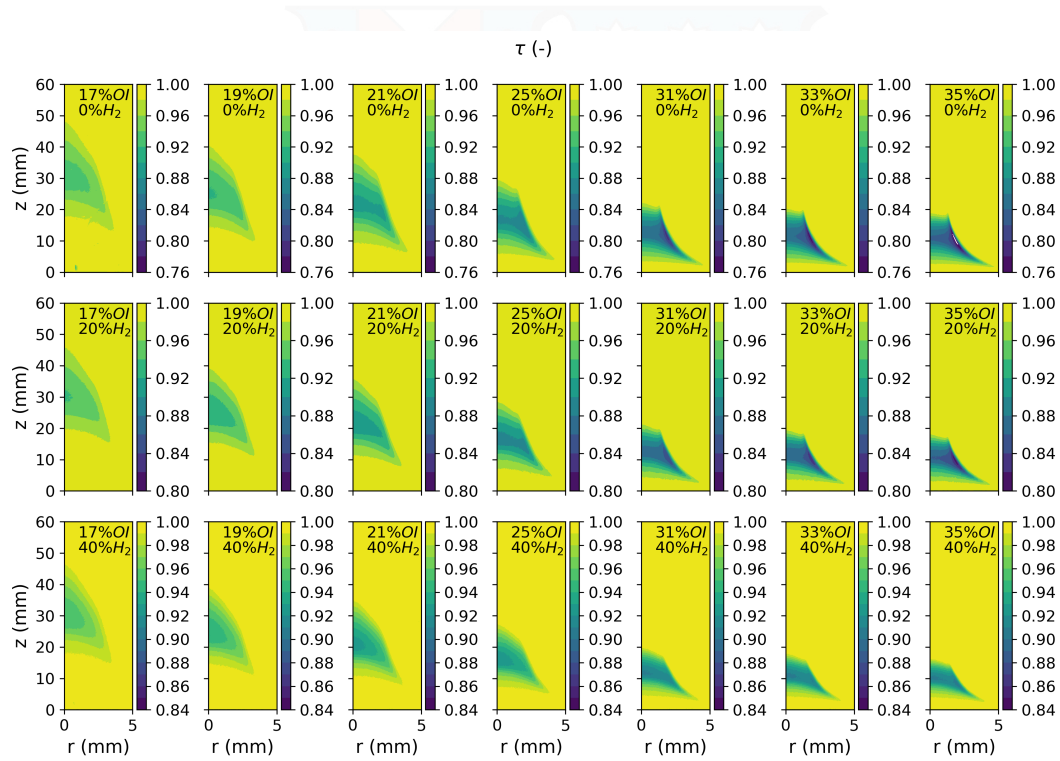


Figura A.1: Campos de transmisividad de llama a 810 nm para mezclas de etileno con 0 % H_2 (arriba), 20 % H_2 (centro) y 40 % H_2 (abajo) en diferentes OI, con OI $\in [17, 35]$ % de izquierda a derecha.

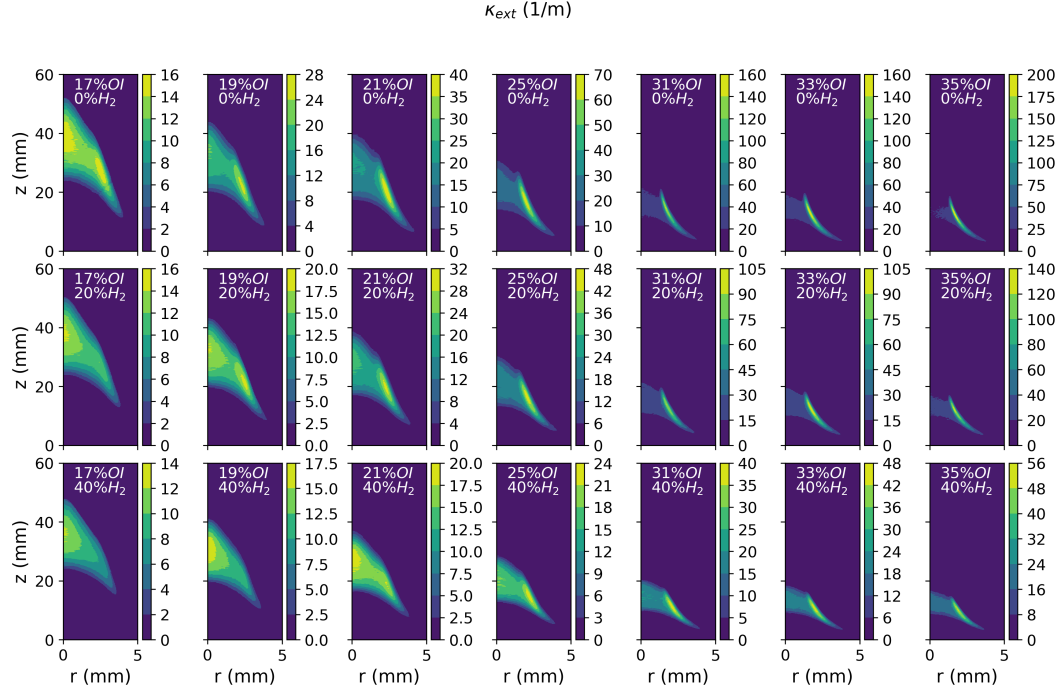


Figura A.2: Campos del coeficiente de extinción a 810 nm para mezclas de etileno con 0 % H_2 (arriba), 20 % H_2 (centro) y 40 % H_2 (abajo) en diferentes OI, con OI $\in [17, 35]$ % de izquierda a derecha.

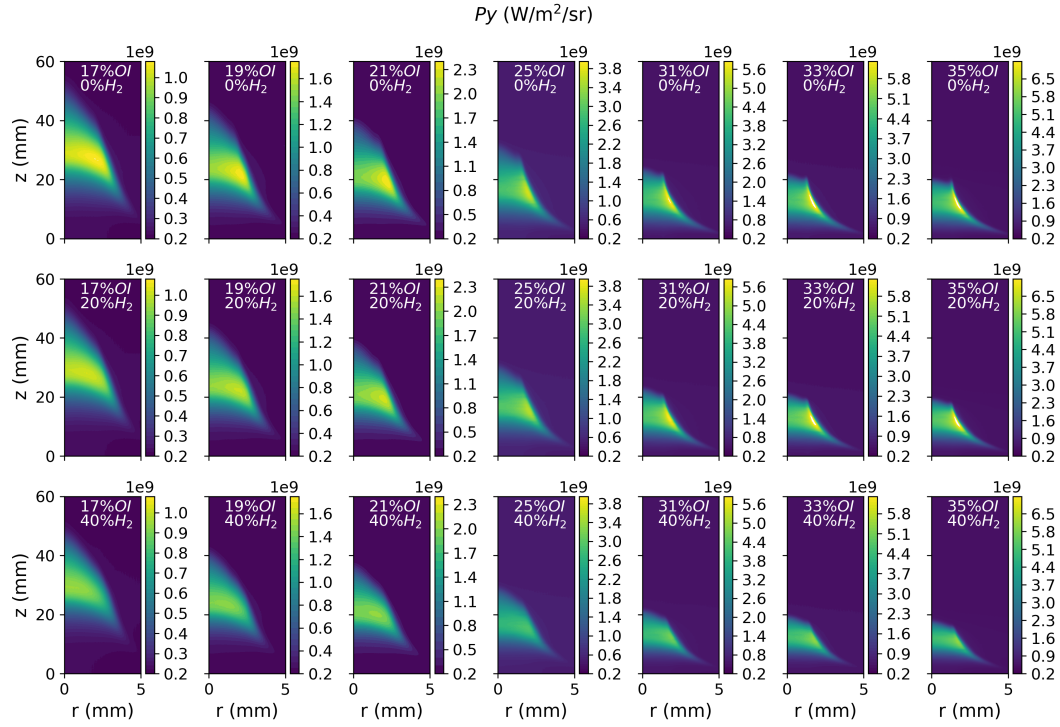


Figura A.3: Imágenes de llama capturadas a 810 nm para mezclas de etileno con 0 % H_2 (arriba), 20 % H_2 (centro) y 40 % H_2 (abajo) en diferentes OI, con OI $\in [17, 35]$ % de izquierda a derecha.

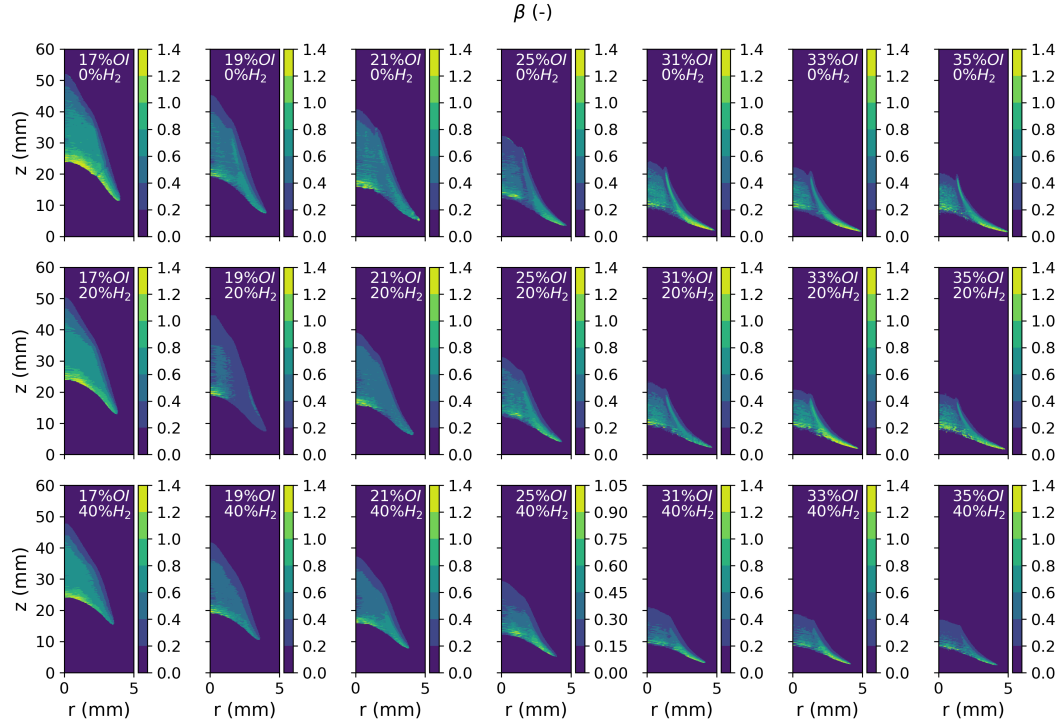


Figura A.4: Campos del coeficiente de madurez β_s para mezclas de etileno con 0 % H_2 (arriba), 20 % H_2 (centro) y 40 % H_2 (abajo) en diferentes OI, con OI $\in [17, 35]$ % de izquierda a derecha.

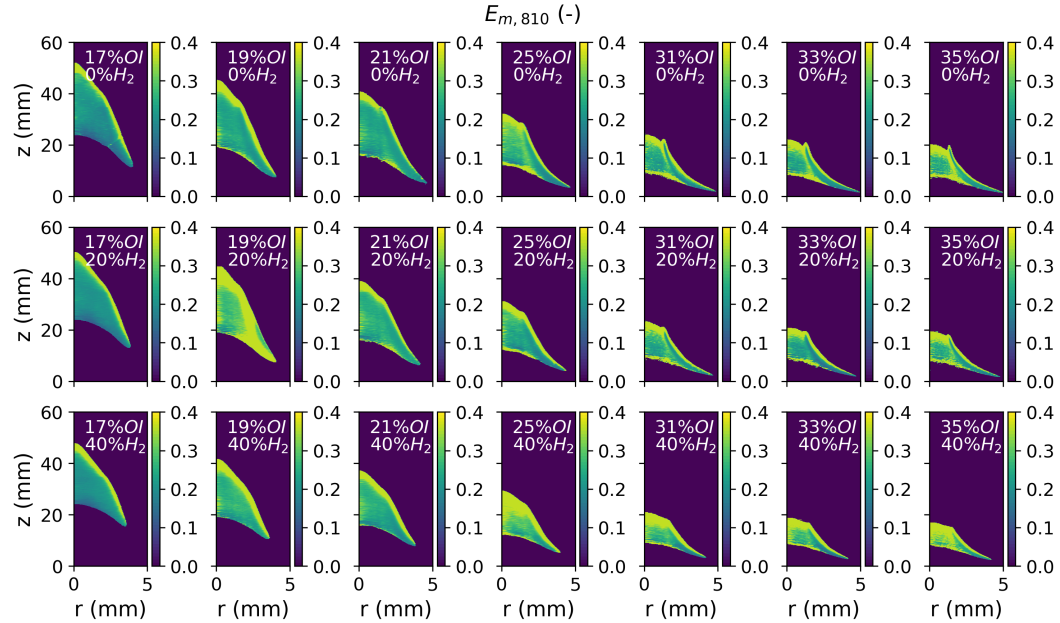


Figura A.5: Campos de la función de absorción E_m para mezclas de etileno con 0 % H_2 (arriba), 20 % H_2 (centro) y 40 % H_2 (abajo) en diferentes OI, con OI $\in [17, 35]$ % de izquierda a derecha.