

**ESTUDIO NUMÉRICO DE LLAMAS DE DIFUSIÓN DE PROPANO A
DIFERENTES ÍNDICES DE OXÍGENO**

Tesis de Grado presentado por

Juan Pablo Soussi Turra

como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Civil Industrial

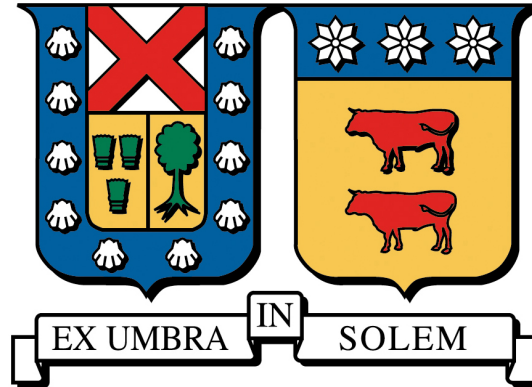
y al grado de
Magíster en Ciencias de la Ingeniería Industrial

Profesor Guía:

Dr. Rodrigo Demarco Bull

MAYO 2017

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS



**ESTUDIO NUMÉRICO DE LLAMAS DE DIFUSIÓN DE PROPANO A
DIFERENTES ÍNDICES DE OXÍGENO**

Tesis de Grado presentado por

Juan Pablo Soussi Turra

como requisito parcial para optar al título de

Ingeniero Civil Industrial

y al grado de

Magíster en Ciencias de la Ingeniería Industrial

Profesor Guía:

Dr. Rodrigo Demarco Bull

MAYO 2017

TITULO DE LA TESIS:

ESTUDIO NUMÉRICO DE LLAMAS DE DIFUSIÓN DE PROPANO A DIFERENTES ÍNDICES DE OXÍGENO

AUTOR:

JUAN PABLO SOUSSI TURRA

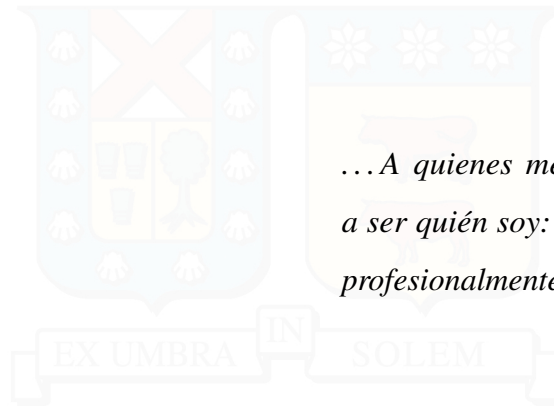
TRABAJO DE TESIS, presentado en cumplimiento parcial de los requisitos para el Grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería Industrial de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Dr. Rodrigo Demarco Bull

Dr. Andrés Fuentes Castillo

Dr. Jean-Louis Consalvi

Valparaíso, Chile. Mayo de 2017



*...A quienes me han permitido llegar
a ser quién soy: personal, académica y
profesionalmente. Mi familia.*

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a todas las personas que compartieron conmigo durante esta gran etapa universitaria, ya sea en el ámbito académico, extraprogramático y/o personal. Sin lugar a dudas esta etapa ha sido muy enriquecedora sobretodo gracias a todos ellos.

En cuánto a lo relacionado al Magíster, quisiera agradecer a todo el equipo del EC2G, profesores Rodrigo Demarco y Andrés Fuentes, y todos los que constituyen a la que fue mi familia universitaria durante estos últimos dos años, quienes me acogieron y enseñaron mucho de lo necesario para llevar a cabo este gran trabajo. Definitivamente fue una gran experiencia trabajar y compartir con todos ellos.

Quisiera también agradecer a mis amigos y compañeros de carrera: Vero, Koma, Pablo y Miguel, quienes estuvieron presentes a lo largo de toda mi carrera universitaria. Juntos compartimos larguísimas jornadas de estudio y realizamos juntos prácticamente todas actividades relacionadas con la Universidad, logrando constituir un gran equipo. Sin duda seguirán siendo mis amigos para toda la vida.

Agradezco a todos mis amigos de la rama de basket y la salsa. Actividades que fueron pilares fundamentales en mi desarrollo durante esta etapa. Quisiera realizar aquí una mención especial a mis grandes amigos Fabi y Fabio, quienes se han sido un apoyo incondicional desde el momento en que nos conocimos. También quisiera agradecer a mi gran amigo Joaco que siempre me apoyó y ayudó en todos los ámbitos de mi vida, al igual que Hanna, quien en este último tiempo ha llegado a ser un gran apoyo y una gran amiga.

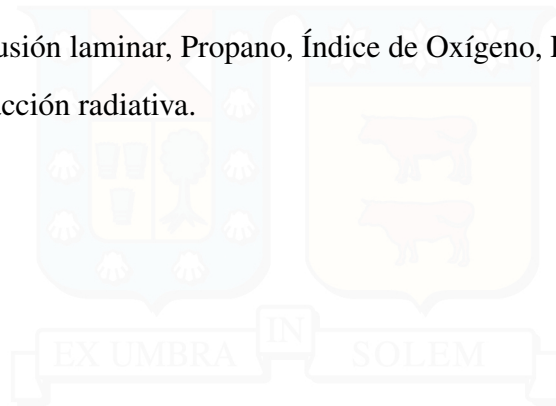
Finalmente, quiero agradecer a mi familia, sobre todo a mis padres, mi hermana y abuelos quienes siempre se esforzaron mucho para que yo pueda tener las oportunidades que tengo ahora. Nada de esto sería posible si no fuera por ellos y por todo el apoyo que siempre me brindaron. Nunca me cansaré de agradecerles por todo lo que han hecho por mi.

RESUMEN EJECUTIVO

Este estudio numérico fue desarrollado con el fin de investigar el efecto de la variación del Índice de Oxígeno (OI) del flujo de oxidante entre 21 y 35 %, sobre la producción de hollín y radiación térmica emitida por llamas de difusión laminar de propano axisimétricas a presión atmosférica. En las simulaciones numéricas fueron utilizados: el *Extended Enthalpy Defect Flamelet Model*, un modelo de producción de hollín semi-empírico de dos ecuaciones basado en acetileno/benceno, y el *Full-Spectrum correlated-k radiative property model*. El enfoque de este estudio es demostrar la importancia de tomar en cuenta el efecto de envejecimiento del hollín, esto con el propósito de predecir correctamente cómo el aumento del OI afecta a la producción de hollín predicha. Tres diferentes modelos de tasa de crecimiento superficial del hollín fueron considerados. El primer modelo desprecia el efecto de envejecimiento del hollín y asume que la tasa de crecimiento superficial del hollín es linealmente dependiente con respecto al área superficial del hollín. El segundo y tercer modelo consideran el efecto de envejecimiento, asumiendo que la tasa de crecimiento superficial del hollín es proporcional a la raíz cuadrada del área superficial del mismo y asumiendo un área superficial sublineal dependiente del tamaño de partícula, respectivamente. La altura de llama predicha, fracción en volumen de hollín, fracción en volumen de hollín radialmente integrada y fracción radiativa fueron comparadas con los datos experimentales disponibles. El primer modelo de hollín, predijo un incremento mucho mayor en la carga de estas partículas al momento de aumentar el OI que lo observado experimentalmente. El segundo y tercer modelo mejoran considerablemente, en cuanto al comportamiento general del incremento en la carga de hollín predicho al aumentar el OI. El hollín y los gases de combustión realizan una contribución comparable a la radiación liberada por la llama bajo las condiciones estudiadas. Cuando el efecto de envejecimiento del hollín es considerado de forma adecuada, el código numérico implementado es eficiente y resulta ser una herramienta apropiada para predecir la producción de hollín y radiación térmica en llamas de difusión de combustibles de hidrocarburos simples a diferentes condiciones de OI. Por otra parte, el incremento del OI en el flujo de oxidante resulta ser una considerable forma de aumentar la radiación de la llama, donde la correcta estimación de la producción

de hollín es esencial para predecir la fracción radiativa de la llama.

Palabras Clave: Llama de difusión laminar, Propano, Índice de Oxígeno, Efecto de envejecimiento del hollín, Fracción radiativa.



ABSTRACT

A numerical analysis was conducted to investigate the effect of varying the Oxygen Index (OI) of the oxidizer stream between 21 and 35 % on soot production and thermal radiation emitted by laminar propane axisymmetric diffusion flames at atmospheric pressure. The extended enthalpy defect flamelet model, an acetylene/benzene-based two-equation semi-empirical soot production model, and the Full-Spectrum correlated-k radiative property model were used in the numerical simulations. The focus of this study is to demonstrate that it is important to account for the soot aging effect to correctly predict how increasing OI affects the predicted soot production. Three soot surface growth rate models were considered. The first model neglects the soot aging effect and assumes the soot surface growth rate is linearly dependent on soot surface area. The second and third models account for the soot aging effect by assuming the soot surface growth rate is proportional to the square-root of soot surface area and assuming a particle size-dependent sublinear soot surface area, respectively. The predicted flame height, soot volume fraction, radially integrated soot volume fraction and radiant fraction were compared to available experimental data. The first soot model predicted a much higher soot loading increase with increasing OI than observed experimentally. The second and third soot models improve considerable the predicted general behavior of soot loading increase with OI. Soot and combustion gases make comparable contribution to flame radiation under the conditions studied. When the soot aging effect is properly taken into account, the relatively efficient numerical code implemented in this study is a suitable tool for predicting soot production and thermal radiation in diffusion flames of simple hydrocarbon fuels at different OI conditions. Moreover, increasing OI of the oxidizer stream is a remarkable way to enhance the flame radiation where the correct estimation of soot production is essential to predict the radiant fraction of the flame.

Keywords: Laminar diffusion flame, Propane, Oxygen index, Soot aging effect, Radiant fraction.



ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ANTECEDENTES	2
1.2. MOTIVACIÓN	4
1.3. ALCANCES	6
1.4. OBJETIVOS	7
1.4.1. OBJETIVO GENERAL	7
1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1. LLAMAS DE DIFUSIÓN	9
2.1.1. LLAMAS DE DIFUSIÓN LAMINAR	10
2.1.2. CONCEPTO LAMINAR DE FLAMELET	12
2.2. HOLLÍN	12
2.2.1. MODELACIÓN DE LA FORMACIÓN/DESTRUCCIÓN DE HOLLÍN	13
2.2.2. FORMACIÓN DE HOLLÍN EN LLAMAS DE DIFUSIÓN	17
2.3. INDICE DE OXÍGENO	19
2.4. FRACCIÓN RADIATIVA	20
3. METODOLOGÍA	23
3.1. MODELACIÓN COMPUTACIONAL	23
3.2. MODELO DE COMBUSTIÓN	24
3.2.1. GENERACIÓN LIBRERÍA DE FLAMELET	25
3.3. MODELO DE PRODUCCIÓN DE HOLLÍN	29
3.4. MODELO DE RADIACIÓN	33
3.5. CONDICIONES DE LLAMA	33
3.6. VALIDACIÓN DE LOS MODELOS DE HOLLÍN	34
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	37
4.1. ESTRUCTURA DE LLAMA	37
4.2. ALTURA DE LLAMA	38
4.3. PRODUCCIÓN DE HOLLÍN	41
4.3.1. FRACCIÓN EN VOLUMEN DE HOLLÍN	41
4.3.2. FRACCIÓN EN VOLUMEN DE HOLLÍN INTEGRADA	44
4.4. FRACCIÓN RADIATIVA	47
5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	49
Bibliografía	51



ÍNDICE DE TABLAS

3.1. Constantes de las tasas de formación para el modelo de producción de hollín, de acuerdo a la expresión $k_j = A e^{-T_a/T} T^b$ (Unidades en K, m, s). . .	32
3.2. Constantes de las tasas de reacción para el modelo de producción de hollín, de acuerdo a la expresión $k_j = A e^{-T_a/T} T^b$, $b = 0$ (Unidades en K, m, s). . .	32
3.3. Condiciones experimentales.	34



ÍNDICE DE FIGURAS

2.1.	Diagrama quemador axisimétrico, configuración NDF.	10
2.2.	Apariencia llamas de difusión normal a co-flujo en configuración cilíndrica.	11
2.3.	Tiempos característicos de los procesos físicos y químicos.	14
2.4.	Etapas del proceso de formación/oxidación de hollín.	16
2.5.	Hollín y CO en NDFs con baja ventilación y sobre ventilación y en IDF.	18
3.1.	Geometría de la llama de difusión bidimensional de flujo opuesto.	26
3.2.	(a) Perfiles para cada χ_{st} en condiciones adiabáticas para propano a OI 21 %. (b) Perfiles de temperatura para cada χ_{st} en condiciones adiabáticas para propano a OI 21 %.	27
3.3.	Perfiles de defecto de entalpía de flamelet para $\chi_{st} = 0,023934$ para propano a OI 21 %.	29
3.4.	Fracción en volumen de hollín integrada para las llamas de difusión laminar de propano según (a) Shaddix et al. y (b) Trottier et al. a OI 21 %.	35
4.1.	Campos de llama simulada con el Modelo I para OI 21 %: Temperatura, fracción de mezcla, fracción en volumen de hollín, acetileno, radicales OH , agua y fracción en masa de dióxido de carbono, además de divergencia del flujo radiativo.	38
4.2.	Altura de llama a diferentes OIs.	39
4.3.	Distribuciones de temperatura, tasa de formación del crecimiento de superficie, fracción en volumen de hollín y la divergencia del flujo radiativo calculadas para: Modelo I, II y III a OIs de 21 % y 35 %.	40
4.4.	Perfiles radiales de fracción en volumen de hollín para alturas de 0,6 y 0,75 de cada altura de llama a: (a) OI 21 % and (b) OI 35 %. (c) Máximos de fracción en volumen de hollín para alturas de 0,6 y 0,75 de cada altura de llama a diferentes OIs.	45
4.5.	(a) Fracción en volumen de hollín integrada a diferentes OIs. (b) Máximos de fracción en volumen de hollín integrada a diferentes OIs.	46
4.6.	Fracción radiativa a diferentes OIs.	47



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia del hombre, la combustión ha sido un proceso de vital importancia para su supervivencia y desarrollo en comunidad. En particular, la combustión de combustibles fósiles ha jugado un rol principal en la producción y consumo de energía aún cuando la polución asociada tiene un efecto indeseable en el medio ambiente y la salud de las personas [1]. A pesar del continuo esfuerzo por preferir energía renovable, el uso de combustibles fósiles continúa creciendo en conjunto con el consumo de energía a nivel mundial [2]. Es por esto, que hasta la actualidad, se realizan distintos tipos de investigaciones respecto al complejo fenómeno de la combustión, el cual que involucra un sinnúmero de variables y factores a estudiar.

El uso de combustibles fósiles seguirá siendo atractivo mientras sea conveniente “almacenar energía”, como por ejemplo, en las aplicaciones de transporte. Es así como resulta de gran importancia desarrollar un manejo eficiente de este tipo de combustibles, minimizando el desperdicio de energía y a su vez evitando emisiones innecesarias de agentes contaminantes al medio ambiente, ya sea con fines medioambientales o monetarios.

En general, la combustión se representa a través de una llama de difusión en régimen turbulento, la cual es inestable, lo que hace más difícil su estudio. Lo anterior es debido a que se reducen los tiempos de residencia y la resolución para analizar los fenómenos de transporte y reacciones químicas de interés. Afortunadamente, existen consideraciones adecuadas que permiten analizar la combustión a través de una llama de difusión laminar.

Uno de los aspectos más interesantes en los procesos de combustión es la formación y

liberación de material particulado a la atmósfera, representados por partículas de hollín. Si bien, es un producto no deseado para el medio ambiente, éste es el principal agente emisor de radiación en una llama, siendo un parámetro para analizar la energía liberada y desempeño de la combustión. En esta última parte yace la base de esta investigación.

1.1. ANTECEDENTES

Las llamas industriales son en mayor medida turbulentas, y durante los últimos años se han realizado grandes esfuerzos para mejorar la simulación numérica de la interacción entre química y turbulencia. Uno de los modelos más efectivos en esta materia ha sido el concepto laminar de flamelet [3]. Este concepto considera que es posible conocer el comportamiento de llamas turbulentas a partir del estudio de una llama laminar. Esta hipótesis se sustenta en las similitudes existentes entre los procesos en fase gaseosa de llamas laminares y turbulentas [4].

Un aspecto esencial de la combustión es la formación de hollín y las repercusiones que ésta puede causar en otras variables importantes como la temperatura local y la radiación térmica [5, 6]. En llamas de difusión normal a co-flujo, como las analizadas en este estudio, la fracción en volumen de hollín crece dentro de la zona de reacción, cerca de las regiones de alta temperatura producidas por la combustión. Luego, las partículas de hollín son transportadas hasta la punta de la llama, donde son oxidadas debido a la exposición a compuestos oxidantes y a altas temperaturas en la zona de reacción [7, 8].

De acuerdo a estudios anteriormente realizados, se ha determinado que las llamas laminares son ideales para llevar a cabo experimentos y simulaciones numéricas, ya que presentan una configuración simplificada que puede ser usada para entender sistemas más complejos, como motores diésel o turbinas, evitando así las incertezas provocadas por las llamas turbulentas. Se han llevado a cabo, numerosos estudios en este tipo de llamas, con el fin de validar distintos modelos de hollín [9, 10, 11].

Uno de los parámetros que afecta directamente al proceso de producción de hollín y a la radiación térmica asociada es la concentración de oxígeno en el flujo de oxidante [12, 13, 14], conocido como Índice de Oxígeno (OI). Esta propiedad tiene una influencia

importante sobre las reacciones de combustión y temperatura de llama, ya que la reacción estequiométrica se ve afectada. A medida que la cantidad de oxígeno aumenta, se intensifican las reacciones de formación de hollín, produciéndose más hollín que bajo condiciones normales (OI 21 %), pero también se intensifican las reacciones de oxidación y por lo tanto su combustión [15, 16]. Esto luego afecta a la radiación térmica emitida, y por ende el interés de considerar y estudiar en profundidad la oxicomustión.

En cuanto al combustible a estudiar, varios estudios se han llevado a cabo con el fin de comprender la estructura y química de la combustión de llamas de difusión utilizando gas propano [17, 18, 19, 20]. Por otra parte, la influencia de la concentración de oxígeno en la producción de hollín [21] y propiedades radiativas de las llamas de difusión de propano a co-flujo han sido estudiadas experimentalmente, sosteniendo que se pueden alcanzar mayores tasas de radiación liberada incrementando el OI [22, 23].

A pesar del gran progreso realizado en el entendimiento de los diferentes procesos asociados a la producción del hollín en llamas de hidrocarburos y en el desarrollo de modelos de formación de hollín [24], aún existe una falta de modelos de hollín robustos y relativamente simples que funcionen igualmente bien bajo diferentes condiciones de llama, así como también para llamas alimentadas con diferentes tipos de hidrocarburos. Aunque la etapa de inicio del hollín constituye al cuello de botella en el proceso global de formación de hollín, éste contribuye de forma despreciable a la masa total de hollín en comparación con el proceso de crecimiento superficial. Se ha visto en variados estudios que las partículas de hollín pierden gradualmente su reactividad superficial a medida que se hacen más maduras [5, 24, 25, 26, 27]. Este efecto es normalmente llamado envejecimiento superficial del hollín y está relacionado no solo a la temperatura local, sino que también al tiempo en que las partículas están sometidas a dichas temperaturas, es decir, su edad térmica [28]. Físicamente, este proceso no ha sido comprendido del todo, pero estudios muestran que está relacionado a un proceso de carbonización/deshidrogenación de las partículas de hollín [29]. Este cambio en la composición química produce una disminución en la concentración de sitios $C - H$ disponibles para reaccionar en la superficie de la partícula y por lo tanto una disminución en su reactividad superficial que desfavorece su crecimiento.

En la literatura se han propuesto diferentes enfoques para explicar la disminución de la

reactividad de la superficie del hollín dentro del contexto del mecanismo para el crecimiento de la superficie del hollín *Hydrogen Abstraction Carbon Addition* (HACA, por su sigla en inglés), como por ejemplo: Appel et al. [30] y Veshkini et al. [28]. En el marco del modelo de hollín semi-empírico de dos ecuaciones basado en acetileno, Liu et al. [31] han evaluado dos modelos de crecimiento de superficie del hollín: uno es proporcional a la raíz cuadrada del área superficial específica del hollín (área superficial del hollín por unidad de volumen) y el otro es proporcional al área superficial específica del hollín. En este estudio se muestra que el modelo de crecimiento de superficie del hollín basado en la raíz cuadrada del área superficial específica del hollín funciona mucho mejor en términos de la distribución del hollín predicho y la dependencia a la presión del punto máximo de la fracción en volumen de hollín sobre un amplio rango de presiones para llamas de difusión de metano. Además, en este estudio se explica la dependencia sublineal (en ese caso raíz cuadrada) de la tasa de crecimiento de superficie sobre el área superficial específica del hollín en términos del fenómeno de envejecimiento de la superficie del hollín mencionado anteriormente y el efecto de protección debido a la agregación de las partículas de hollín.

Es así como, aunque ha habido un considerable progreso en esta área, aún existen interrogantes en cuanto a cómo el OI afecta la producción de hollín en una llama de difusión laminar. Como será presentado en el Capítulo 3, la producción de partículas hollín y particularmente su crecimiento de superficie se ven afectados por la intensificación de la temperatura de llama a OIs más altos, generando una gran dificultad para el desarrollo de modelos de producción de hollín que permitan una precisa predicción de la cantidad presente en llamas sometidas a diferentes OI.

1.2. MOTIVACIÓN

El fenómeno de combustión surge de la interacción química y procesos físicos. Por ejemplo, la liberación de calor se origina en las reacciones químicas, pero su transformación en la combustión implican los procesos de transporte de calor y la mecánica de fluidos. Por lo tanto, la interpretación teórica se basa principalmente en la física. En este sentido, “El análisis numérico ofrece un vital puente entre lo experimental y lo teórico” [32].

Las llamas de difusión laminar son comúnmente usadas para la comprensión de los diferentes mecanismos involucrados en el proceso de combustión, para luego ser extrapoladas a condiciones industriales. Al mismo tiempo, este tipo de llamas son utilizadas como medio para la comparación y calibración de modelos numéricos que intenten predecir la producción de los principales componentes asociados a la recuperación de energía y contaminantes que puedan ser liberados desde la llama hacia el ambiente.

Un punto esencial en el estudio de este fenómeno físico, es la formación de hollín y las repercusiones que pueden causar en otras variables importantes, como la temperatura local y la radiación liberada por la llama. Por años los esfuerzos científicos se han centrado en conocer los mecanismos influyentes en la formación de las partículas de hollín. Luego de una serie de trabajos realizados, la línea de investigación busca incorporar nuevos aditivos y técnicas de diagnóstico que puedan entregar información sobre el desempeño de los procesos termodinámicos y químicos que se desarrollan al interior de la zona reactiva.

Debido a la complejidad de los procesos asociados a la zona reactiva, existen variadas formas de modelarla y estudiarla. En particular, el presente trabajo plantea la simulación de una llama de difusión laminar (usando propano como combustible) variando la concentración de oxígeno en el flujo oxidante. El propósito de este estudio es evaluar las capacidades de los modelos de producción de hollín que se tienen actualmente, contrastando los resultados con datos obtenidos de forma experimental.

Uno de los efectos que se ve afectado directamente por la oxicomustión es la producción de hollín. Como explicará más adelante, la producción de hollín y particularmente su crecimiento de superficie se ven afectados por la intensificación de la temperatura a OI más altos. Esto produce que los modelos de producción de hollín sobrestimen la velocidad de crecimiento y el contenido de hollín en la llama. Variadas estrategias se pueden adoptar con el fin de mejorar la capacidad predictiva de los modelos de producción de hollín, uno de los cuales es mejorar la dependencia del crecimiento superficial de la superficie de hollín.

Uno de los hidrocarburos que está comúnmente presente en usos industriales es el propano, y por esa razón comprender su proceso de combustión es relevante con el fin de, principalmente, optimizar la generación de calor. Con la información disponible actualmente respecto a las llamas de difusión, se pretende aportar al conocimiento del desempeño del

gas propano. Esto realizando diferentes simulaciones computacionales, intentando predecir de buena forma el comportamiento que tienen este tipo de llamas al variar la concentración de oxígeno en el flujo de oxidante.

1.3. ALCANCES

El desarrollo de este trabajo de investigación, el cual se enmarca dentro del Proyecto Fondecyt N°11130125: *Numerical Simulation of Soot Kinetics in Laminar Diffusion Flames*, tiene como objetivo realizar avances en la comprensión de los procesos asociados a la formación de hollín en llamas laminares de difusión, con el fin de lograr un mayor entendimiento del proceso de combustión, que ha estado y sigue estando presente con gran fuerza en el uso doméstico y más aún de manera industrial.

Es claro que actualmente existe una incipiente necesidad de minimizar el desperdicio de energía y de evitar emisiones innecesarias, ya sea con fines monetarios o medioambientales. Una de las maneras en que esto se puede llevar a cabo, es aumentando la concentración de oxígeno en el flujo de oxidante asociado a la combustión de un combustible. Esto genera cambios en las propiedades de las llamas y en la manera en que las distintas especies reaccionan dentro de la mezcla, particularmente en la producción de hollín. En este contexto, encontrar un modelo de producción de hollín que permita predecir, de manera adecuada, la cantidad de hollín presente en llamas de difusión para diferentes OI, corresponde a un gran avance en esta materia.

Dadas sus repercusiones en aplicaciones reales, el gas propano resulta ser una fuente de estudio muy importante. Los avances obtenidos en esta materia pueden resultar en un alto impacto no solo a en cuanto al conocimiento científico, sino que también respecto al desarrollo tecnológico e industrial.

Es así como se simularon llamas de difusión normal de propano con flujos de oxidante de OIs 21 %, 25 %, 29 % y 35 %; con el fin de estudiar el efecto en aspectos como la formación de hollín, radiación liberada y altura de llama, principalmente, todos conceptos fundamentales para comprender los fenómenos de combustión en hidrocarburos.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar numéricamente el comportamiento de llamas de difusión laminar de propano bajo diferentes Índices de Oxígeno (OI) en el flujo de oxidante. De esta forma se pretende analizar los cambios en el proceso de combustión de gas propano sometido a distintos OI, ligado a la altura de llama, formación de hollín y radiación liberada, entre otras propiedades.

1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para lograr de buena forma el objetivo antes mencionado, se deben lograr a cabalidad los siguientes objetivos específicos:

- Comprender el funcionamiento del código de generación de la base de flamelet a utilizar para la simulación de cada llama.
- Determinar los parámetros clave y su influencia en la correcta definición de la base de flamelet.
- Generar bases de flamelet para propano sometido a flujo oxidante a diferentes OIs (17 %, 21 %, 25 %, 29 %, 35 %)
- Simular llamas de difusión de propano (para cada OI) utilizando su base de flamelet correspondiente, mediante un código de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD por su sigla en inglés).
- Formular un modelo de producción de hollín que funcione de manera adecuada bajo los diferentes OIs a estudiar.
- Comparar los resultados obtenidos mediante las diferentes formulaciones del modelo de hollín a estudiar.
- Validar el método numérico utilizado, mediante la comparación de los resultados obtenidos, con resultados experimentales.



CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1. LLAMAS DE DIFUSIÓN

Para que el proceso de combustión se pueda llevar a cabo, combustible y oxidante deben mezclarse, para luego reaccionar y producir el fenómeno. Las llamas, se producen cuando una gran parte de la energía generada en dicha reacción es liberada en forma de radiación visible.

Las llamas de difusión son aquellas en las que el combustible y el oxidante, provenientes de espacios separados, se encuentran de forma natural, ocurriendo la mezcla y la combustión de manera simultánea. La velocidad a la que ocurre el proceso de combustión esta determinada por la velocidad con la cual tanto el oxidante como el combustible difunden en la llamada zona de reacción.

Comúnmente, para minimizar el error y simplificar el estudio de este tipo de llamas, se generan llamas de difusión axisimétricas, las cuales son construidas en quemadores de tipo Santoro [33] o Gülder [21]. Estos quemadores poseen una configuración cilíndrica, la cual posee una sección de inyección central y otra sección de inyección anular que la rodea. Es así como dependiendo de la configuración del quemador, las llamas de difusión se pueden clasificar en normales o inversas. Una llama de difusión normal (NDF) es aquella en la que el flujo de combustible es inyectado por la sección central, viéndose envuelto por el flujo de oxidante. Por el contrario, cuando el flujo de combustible es inyectado por la sección anular, circundando al flujo central de oxidante, se genera una llama de difusión inversa

(IDF).

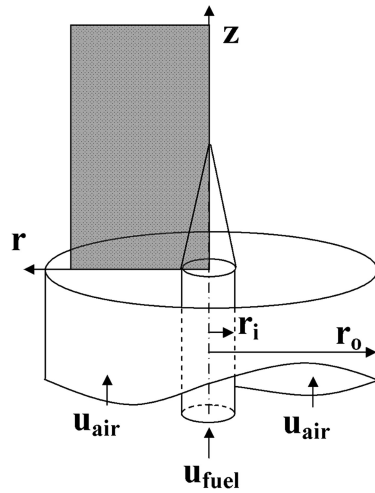


Figura 2.1: Diagrama quemador axisimétrico, configuración NDF. [34]

También, es posible clasificar este tipo de llamas de acuerdo al grado de turbulencia que presentan en llamas laminares y turbulentas. Las llamas laminares se caracterizan por tener un bajo número Reynolds ($R \leq 2000$) y se generan comúnmente en quemadores físicamente pequeños (orificios de gas o quemadores de cocina), mientras que las turbulentas poseen un alto número de Reynolds ($R > 2000$).

2.1.1. LLAMAS DE DIFUSIÓN LAMINAR

Tal como fue explicado anteriormente, este tipo de llama se produce cuando el flujo de combustible y oxidante se inyectan de forma separadas, mezclándose mediante el proceso físico de difusión molecular. El frente de llama se ubica en la zona donde la mezcla es aproximadamente estequiométrica, mientras que la zona de mayor luminosidad, se ubica en una capa ligeramente rica respecto al frente de llama. Las llamas de difusión laminar, ocurren cuando la difusión de combustible y oxidante se desarrolla con un número de Reynolds lo suficientemente bajo, tal que no aparezca turbulencia en la mezcla. Los ejemplos de tales llamas incluyen: pequeñas fugas de gas donde la abertura sea de un diámetro muy pequeño, la llama de una vela y quemadores de mecha.

Las reacciones químicas, son realmente rápidas comparadas con la velocidad de mezcla,

de modo que la mezcla reacciona completamente. Esta forma conceptual de describir el proceso de combustión, en términos del mezclado (medido por la fracción de mezcla) y el estado de reacción (completo, o en algunos casos, incompleto) resulta muy útil para caracterizar y comprender la combustión de las llamas de difusión, ya sea laminar o turbulenta.

Una característica importante de este tipo de llamas es su apariencia, de acuerdo a las condiciones de operación establecidas. Es decir, si el flujo volumétrico de oxidante en el anillo externo excede la cantidad estequiométrica, entonces la llama toma una forma cerrada y alargada. Este tipo de llama se conoce como sobre ventilada (overventilated flames). El caso contrario se define una llama bajamente ventilada (underventilated flame), donde el flujo de oxidante es menor a la cantidad estequiométrica. Las formas comunes de estos dos tipos de llama se muestran en la Fig. 2.2, las cuales están referidas a configuración de flujo en co-corriente.

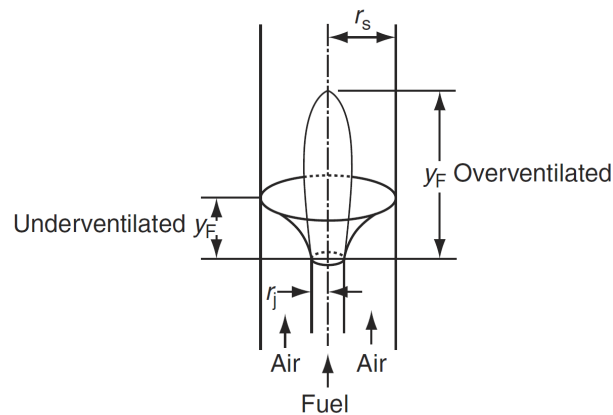


Figura 2.2: Apariencia llamas de difusión normal a co-flujo en configuración cilíndrica. [35].

Además de la configuración en co-flujo presentada, también existe la configuración a contra-flujo, donde el flujo de combustible y oxidante son inyectados de forma que éstos sean opuestos entre sí. En general, esta configuración tiene ventajas para analizar la zona de reacción, pero llevarla a cabo de forma experimental resulta ser más complejo. Es por eso que la configuración de contra-flujo se realiza generalmente a través de un medio poroso.

Por otra parte, las llamas de difusión laminar bajo configuración de co-flujo ofrecen mayores ventajas al caracterizar llamas reales involucradas en procesos de combustión e

incendios, presentando un configuración y procedimiento experimental más simples. Esta configuración permite estudiar exhaustivamente la zona de reacción, los fenómenos de transporte y transferencia de calor. Debido a lo anterior, este tipo de llama es ampliamente utilizado en la prueba de modelos numéricos para la producción de hollín.

2.1.2. CONCEPTO LAMINAR DE FLAMELET

La mayoría de las aplicaciones prácticas de la combustión corresponden a llamas de difusión turbulentas. Esto presenta un problema no menor, ya que el comportamiento turbulento es difícil de estudiar debido a su inestabilidad, tiempo límite de residencia y resolución espacial en las regiones donde son importantes los procesos de transporte y las reacciones en la llama.

El uso de llamas idealizadas en lugar del estudio de llamas turbulentas se basa en el concepto laminar de flamelet, el cual permite inferir el comportamiento turbulento a partir del análisis de llamas laminares generadas en diferentes regímenes [3, 36]. Esta hipótesis se sustenta en las similitudes existentes entre los procesos en fase gaseosa de llamas laminares y turbulentas [4].

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, las llamas de difusión laminar son una configuración simplificada, sin embargo éstas pueden ser utilizadas para entender sistemas más complejos, como motores diésel o turbinas. En este contexto, diferentes estudios se han llevado a cabo para investigar el enriquecimiento de oxígeno en el flujo de oxidante para diferentes configuraciones [37, 38].

2.2. HOLLÍN

El hollín corresponde a aglomerados de partículas, las cuales varían en estructura y tamaño [39]. Su principal elemento constituyente es el carbono y en menor medida hidrógeno y oxígeno. Además, dependiendo de el gas que lo rodea, es posible que otras especies sean absorbidas por la superficie del hollín. A pesar de que muchas propiedades del hollín han sido identificadas, no ha sido posible definir de manera única su composición química.

El tamaño de las partículas de hollín más pequeñas corresponde a una de las limitantes al momento de realizar estudios experimentales. El tamaño de estas partículas debe ser detectado con un microscopio de electrones, alcanzando tamaños de 20 nm [40]. El hollín es producido durante la combustión de hidrocarburos bajo condiciones de alta temperatura y mezclas ricas en combustible.

La producción de hollín, es un aspecto importante en sistemas reactivos y procesos de combustión, ya que es considerado el hollín es considerado un elemento contaminante que afecta directamente al medio ambiente y a la salud de las personas que lo respiran. Sin embargo, trabajos anteriores han demostrado que un incremento en la producción de hollín afecta las propiedades de radiación, aumentando de esta forma la tasa de liberación de energía [6], lo que presupone un proceso más eficiente en términos del aporte de energía al sistema. Es así como aparece la discrepancia entre una mayor producción de contaminantes versus una reacción exotérmica más eficiente que libere una mayor cantidad de energía por unidad de combustible.

2.2.1. MODELACIÓN DE LA FORMACIÓN/DESTRUCCIÓN DE HOLLÍN

La modelación de la formación/destrucción de hollín resulta ser un factor clave para la simulación de llamas, con el objetivo de evaluar y estudiar el proceso de combustión en cuanto a la liberación de emisiones y de energía irradiada por las mismas.

Existen dos principales dificultades al momento de modelar las concentraciones de hollín [41]:

- La primera dificultad puede ser analizada en la Fig.2.3, la cual muestra las escalas de tiempo características para los diferentes procesos físicos y químicos involucrados en la combustión. Cuando la química es suficientemente rápida, es decir, los tiempos característicos de los procesos químicos son mucho más rápidos que los del flujo, las reacciones químicas ocurren en un estado cuasi-estable y se ajustan inmediatamente a las condiciones de flujo. En este caso, la química y la mezcla pueden desacoplarse. Lo anterior constituye la base del concepto de flamelet. Se pueden generar relaciones de estado para los diferentes escalares reactivos, tales como la temperatura o la fracción

en masa de las especies, como una función de un número reducido de parámetros que describen las condiciones locales del flujo (fracción de mezcla, tasa de disipación escalar y pérdida radiativa). La Fig.2.3 presenta que la química asociada al hollín, y en general a los contaminantes, es lenta. Como consecuencia, las simplificaciones descritas previamente no pueden ser rigurosamente aplicadas.

- La segunda dificultad surge del hecho que, de manera contraria al NO y a otros contaminantes, el hollín actúa en el flujo a través de las importantes pérdidas radiativas que produce. Como consecuencia, la formación de hollín no puede ser considerada a posteriori, es decir, una vez que el campo de flujo ha sido predicho. Esto implica que modelos de hollín reducidos o simplificados deben ser desarrollados considerando las aplicaciones. También, se requiere tener en cuenta para predecir la transferencia de calor radiativo de una manera precisa, siendo los procesos de formación/oxidación de hollín sensibles a la temperatura. Los efectos del acoplamiento entre la formación de hollín y la transferencia de calor radiativo se analizarán en el Capítulo 3 para el caso de las llamas de difusión de flujo laminar.

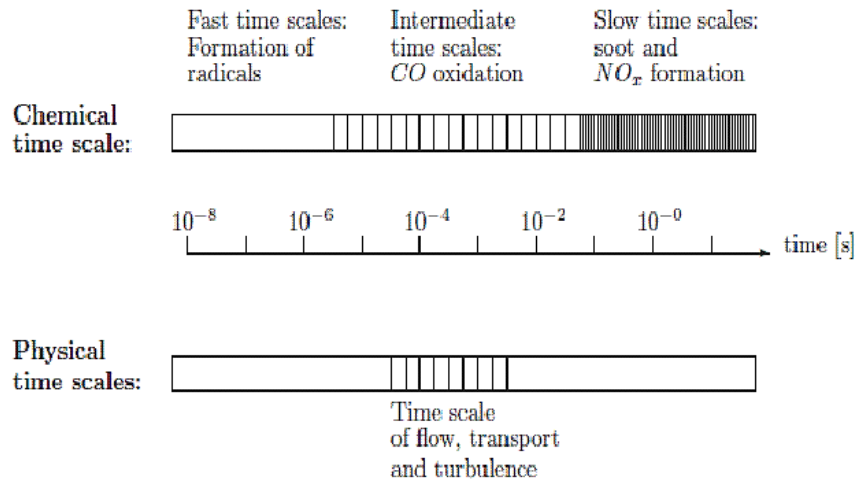


Figura 2.3: Tiempos característicos de los procesos físicos y químicos [41].

Existen varios procesos asociados al ciclo de vida del hollín, que en general, los modelos de formación de hollín más detallados los describen ocho etapas:

1. Reacciones en fase gaseosa: La primera etapa en la formación de hollín es la formación de benceno (C_6H_6) y fenilo (C_6H_5).
2. Crecimiento de Hidrocarburos Poli-Aromáticos (PAHs): Los PAHs crecen en dos dimensiones a través del mecanismo *Hydrogen Abstraction Carbon Addition* (HACA) y condensación de PAHs.
3. Nucleación de partículas de hollín: Este es el primer paso donde los PAHs bidimensionales se fusionan en partículas tridimensionales de hollín.
4. Condensación: Las partículas crecen a través de la condensación de PAHs bidimensionales en PAHs tridimensionales.
5. Crecimiento de Superficie: Las partículas de hollín crecen en masa, a través de reacciones entre su superficie y las especies gaseosas existentes. El acetileno (C_2H_2) es la especie dominante en esta etapa.
6. Coagulación: Dos partículas de hollín se fusionan
7. Aglomeración: Largas cadenas de partículas primarias son formadas.
8. Oxidación: Las partículas de hollín pierden masa en reacciones con moléculas de O_2 Y OH en fase gaseosa.

Como consecuencia, los modelos de hollín más detallados requieren la descripción de los siguientes mecanismos[41]:

1. Un mecanismo cinético de fase gaseosa suficientemente largo para predecir las concentraciones de especies químicas involucradas en los mecanismos de producción de hollín (C_2H_2 , C_6H_5 , C_6H_6 , PAH, entre otros).
2. Un modelo cinético de hollín (interacción entre partículas de hollín y gas circundante) incluyendo nucleación, crecimiento másico y oxidación.
3. Una dinámica de partículas de hollín (interacción entre partículas de hollín). Incluyendo coagulación y aglomeración. La dinámica de estas partículas puede ser tratada de tres formas diferentes:

- Usando un método de momento, donde se resuelven los momentos del tamaño de la distribución de partículas de hollín [42, 30, 43, 10, 44].
- Usando un método seccional donde el tamaño de la distribución de partículas de hollín es dividido en secciones discretas[45].
- Usando métodos estocásticos [42].

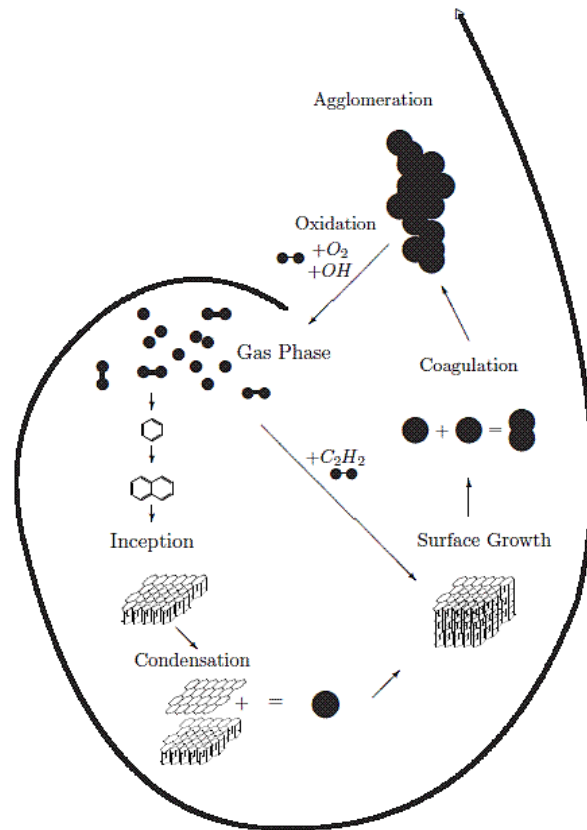


Figura 2.4: Etapas del proceso de formación/oxidación de hollín [41].

Modelos detallados fueron aplicados a llamas laminares [10, 46] y turbulentas [43]. Sin embargo, la aplicación de estos modelos en llamas turbulentas es muy costosa computacionalmente, especialmente si el concepto laminar de flamelet no puede ser considerado, como es probablemente el caso de las llamas con baja ventilación. Es así como aparece la alternativa de utilizar modelos semi-detallados, aunque estos sean menos generales. Los modelos semi-detallados fueron utilizados con éxito en la predicción de la formación de hollín en llamas laminares [13, 47, 48, 49] y turbulentas [50, 51, 52]. El modelo

propuesto inicialmente por Leung y Lindstedt [53], y mejorado posteriormente por otros autores, pertenece a esta categoría. Este modelo semi-detallado será explicado en mayor detalle en el Capítulo 3. En comparación con los modelos detallados, se introducen algunas simplificaciones:

- Las especies gaseosas que participan en la etapa de nucleación de partículas de hollín son limitadas a C_2H_2 y/o C_6H_6 y C_6H_5 . Esta simplificación está basada en el hecho que el acetileno y el benceno son especies clave en la formación de PAHs grandes. Esto permite reducir el tamaño del mecanismo cinético en fase gaseosa y evitar modelar el proceso de agrupación para PAHs grandes, ya que corresponde a un proceso caro desde el punto de vista computacional.
- El crecimiento de las partículas de hollín debido a la condensación de PAH es depreciada. La etapa de crecimiento es usualmente dominada por el crecimiento de superficie, lo que justifica este supuesto.
- La dinámica de las partículas de hollín se simplifica considerando sólo los dos primeros momentos de la distribución de dimensión, es decir, número de densidad y fracción en volumen de hollín.

2.2.2. FORMACIÓN DE HOLLÍN EN LLAMAS DE DIFUSIÓN

En una llama de difusión, las partículas de hollín y CO se forman en el lado del combustible [7, 54]. De esta forma, en condiciones de baja ventilación y sobre ventilación el hollín y el CO se forman al interior de una NDF, debido a que el inyector de combustible está en el centro. En las NDFs que se encuentran bajo sobre ventilación, las llamas son cerradas en las puntas, de esta manera el hollín y el CO se oxidan mientras pasan a través de la punta de las llamas y no se emiten. Sin embargo, en las NDFs se encuentran bajo una condición de baja ventilación, el hollín y el CO pasan a través de la llama abierta (no se cierra en punta), por lo tanto, éste se escapa sin oxidarse (Fig. 2.5).

En IDFs, el hollín y el CO se forman al exterior de la llama, debido a que en este caso el inyector de combustible corresponde la sección anular externa del quemador. Por

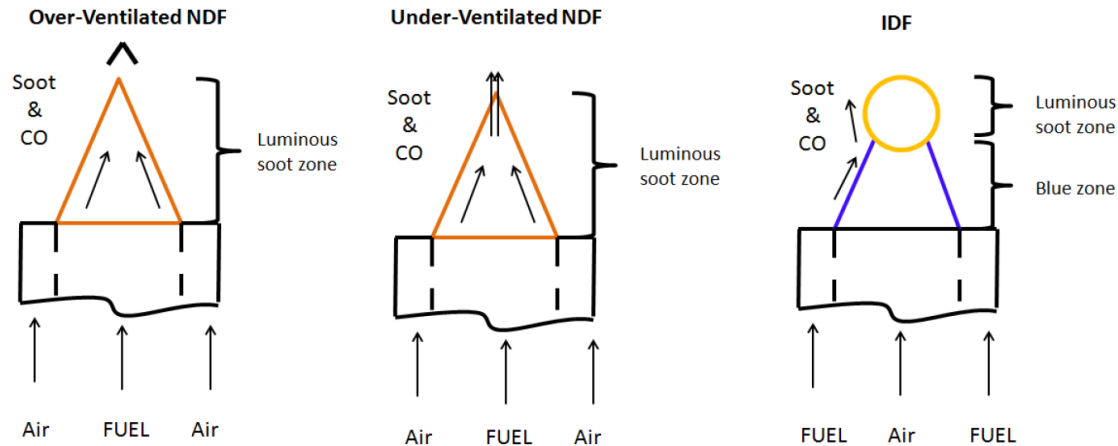


Figura 2.5: Hollín y CO en NDFs con baja ventilación y sobre ventilación y en IDFs [55].

lo tanto, en esta configuración, el hollín y el CO también se escapan sin oxidarse, ya que estos componentes nunca atraviesan la llama, sino que se trasladan por convección hacia el exterior, donde encuentran regiones más frías de la corriente de combustible [56, 57, 58]. De esta forma, las IDFs emiten una considerable cantidad de hollín y CO , similar a una combustión de NDFs con baja ventilación [59, 54].

El hollín acumulado en una IDFs es similar al alquitrán y tiene un elevado contenido de hidrógeno [60], y es similares en composición química y morfología al hollín acumulado en llamas NDFs con baja ventilación. La formación del hollín en una IDF en el exterior de la llama, puede ser muestreada con menor distorsión que en el caso de las NDFs con baja ventilación [54].

Además, debido a que el hollín en una IDF se enfría rápidamente en la corriente de combustible de baja temperatura y éste nunca pasa a través de una región de oxidación, la temprana formación de hollín y el proceso de crecimiento son más aislados que en NDFs, permitiendo un estudio sistemático de las tempranas etapas de formación del hollín [56, 54, 60]. Por lo tanto, las IDF pueden ser usadas como herramienta, para el estudio de la formación del hollín en incendios con baja ventilación, y pueden proporcionar un útil conocimiento, sobre la formación del hollín y su crecimiento [55].

2.3. INDICE DE OXÍGENO

La dilución sobre el flujo de combustible y oxidante ha sido ampliamente estudiada, con el objetivo de analizar los efectos que puede provocar en la producción de hollín, límites de inflamabilidad, liberación de energía, etc. La adición de diluyentes a la zona reactiva puede ser realizadas por gases inertes. Por ejemplo, la adición de gases inertes como el nitrógeno, generalmente provoca un incremento en el *Smoke Point*¹ y una disminución en la luminosidad, sin embargo se han registrado casos donde este gas promueve la formación de hollín [61]. Cuando se diluye un oxidante es importante saber su composición, y para esto resulta muy útil la utilización del llamado índice de oxígeno (OI), que se define como la concentración de oxígeno presente en el flujo de oxidante que está compuesto además por un diluyente determinado:

$$OI = \frac{Q_{\text{oxígeno}}}{Q_{\text{oxígeno}} + Q_{\text{diluyente}}} \quad (2.1)$$

donde Q corresponde al flujo volumétrico del gas, el diluyente puede ser nitrógeno (N_2), argón (Ar), helio (He) o dióxido de carbono (CO_2).

La variación del OI altera las propiedades de la zona reactiva, en términos de temperatura y concentración de especies, afectando los procesos de formación y oxidación. Es importante obtener información experimental confiable sobre la distribución de la fracción en volumen de hollín bajo diferentes condiciones de OI para validar modelos de producción de hollín y entender completamente el fenómeno que ocurre [62].

De acuerdo a lo anterior, Gülder [21] realiza una descripción de los efectos que provoca la adición de oxígeno al flujo de combustible, como una manera de dilución. En ese trabajo, metano, propano y n-butano fueron utilizados para analizar la adición de oxígeno sobre la pirólisis del combustible y por lo tanto la producción de radicales de hidrocarburos. Por su parte, Glassman y Yaccarino [63] estudiaron experimentalmente la influencia del OI sobre las características del *Smoke Point* en una llama de difusión, para una variedad de combustibles. Ellos describieron de forma cuantitativa el impacto del OI en la altura de llama y su relación con la temperatura de ésta. En un trabajo reciente, Fuentes et al. [6]

¹Altura visible a la cual una llama comienza emitir humo, generalmente en su punta.

proporciona información detallada en el ámbito experimental y numérico, acerca de la influencia del OI en la estructura de la llama, producción de hollín y radiación generada por llamas de difusión de etileno.

En la investigación realizada por Lee et al. [64] fue considerada una llama de metano, además de otras dos llamas de difusión de metano con el flujo volumétrico de combustible y con enriquecimiento de oxígeno del 50 % y 100 %. En dicho trabajo, se observó una reducción en la masa de las partículas de hollín dentro de la llama, con una mayor reducción en la llama de metano a OI 100 %. Por otra parte, se observó que el peak de la fracción en volumen de hollín siguió una evolución no monótona con el OI, encontrando su máximo en la llama a OI 50 %.

Es importante comprender que los efectos del OI sobre las propiedades de una llama de difusión cambian notablemente si se está en un sistema sobre ventilado o analizado al *Smoke Point*.

2.4. FRACCIÓN RADIATIVA

Para el análisis de la radiación en las llamas a estudiar se utiliza el concepto de fracción radiativa (X_{Rad}). Este índice consiste en el ratio entre la radiación total liberada y el *Heat Release Rate*² (HRR) de la llama [65], y fue calculado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$X_{Rad} = \frac{\iiint_V \nabla \dot{q}_R \cdot dV}{HRR} \quad (2.2)$$

tal que,

$$HRR = \dot{m} \cdot LHV \quad (2.3)$$

donde \dot{m} es el flujo másico de combustible y el LHV es el poder calorífico inferior del combustible. El cálculo del HRR se realiza asumiendo que el combustible inyectado reacciona completamente (para el caso de NDFs). Por su parte, la divergencia del flujo radiativo ($\nabla \dot{q}_R$) representa a las pérdidas radiativas por unidad de volumen, las que son medidas en (W/m^3), mientras que dV representa al diferencial de volumen de la llama a

²Índice estimado de calor liberado.

estudiar. Para el cálculo de esta integral se realiza una discretización de acuerdo a la malla utilizada en la simulación.





CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

Para realizar los análisis numéricos, se utiliza un modelo computacional, el cual se configuró dependiendo de las condiciones y configuraciones que solicitan para llevar a cabo esta investigación, para ello se utiliza el software FORTRAN, mediante el cual se desarrolla el código CFD.

Este código utiliza como dato de entrada la base de flamelet previamente desarrollada, según corresponda, permitiendo así la simulación del comportamiento de la llama bajo distintas condiciones de flujo y configuración del quemador a modelar. Para este caso, se modifican los flujos de aire y combustible, según las condiciones en las cuales fueron tomados los datos experimentales en el laboratorio, con el fin de validar, comparar y analizar, la forma en que se desarrolló el modelo y sus resultados.

De esta forma, se logra obtener un código que permite generar llamas de propano que tengan un comportamiento cercano al comportamiento real, para cada uno de los OI estudiados.

Para lograr visualizar los datos de salida que entrega el modelo, realizar gráficos y comparaciones, fue utilizado el software Tecplot®.

3.1. MODELACIÓN COMPUTACIONAL

Con el objetivo de simular el comportamiento de las llamas de difusión de forma simplificada, la ecuación general de continuidad, las ecuaciones de Navier-Stokes para

bajos números de Mach y las ecuaciones de transporte para fracción de mezcla (ξ) y la entalpía total (h) son resueltas en coordenadas cilíndricas axisimétricas, utilizando el método de volumen finito en mallas escalonadas. Las soluciones en estado estacionario son obtenidas por *time-marching*. La aproximación de ULTRASHARP fue aplicada para los términos convectivos [66], mientras que un esquema de diferencia central de segundo orden se utilizó, para términos de difusión. La dualidad presión-velocidad fue resuelta utilizando el algoritmo iterativo PISO [67].

3.2. MODELO DE COMBUSTIÓN

La combustión es simulada utilizando el *Extended Enthalpy Defect Flamelet Model* (E-EDFM) [68], el cual es capaz de predecir con precisión la formación de hollín y calcula las relaciones de estado para un escalar como una función de la fracción de mezcla (ξ), el índice de disipación escalar (χ) y un parámetro de defecto de entalpía (X_R).

Dicho modelo, a diferencia del *Steady Laminar Flamelet* (SLF), es capaz de predecir con exactitud la formación de hollín, a través del cálculo de tasas de producción del mismo al momento de la generación de la librería de flamelet. Luego, estas tasas de producción son utilizadas como entrada en las ecuaciones de transporte de hollín descritas más adelante. Durante la solución de las ecuaciones de transporte, los valores locales de fracción de mezcla, viscosidad, densidad, coeficiente de difusión, temperatura, especies y tasas de producción de hollín de la mezcla son extraídos interactivamente desde la librería de flamelet generada.

Para la construcción de la librería de flamelet fue utilizada una configuración de llama de difusión a contraflujo, basada en el código OPPDIF [69]. El código fue modificado para la inclusión del efecto de la radiación térmica dentro de la ecuación de energía. Fueron consideradas tasas de estiramiento que van desde valores del orden de los 10^{-1} s^{-1} , hasta el decaimiento total. Se utilizó un completo esquema de cinética química, el cual consiste en 70 especies y 463 reacciones [20], siendo optimizado para predecir la combustión de combustibles de tipo C_3 .

La radiación térmica fue introducida a través del cálculo del defecto de entalpía,

utilizando el método descrito por Carbonell et al. [68], mediante la expresión:

$$X_R = \frac{h - h_{ad}}{h_u - h_{ad}} \quad (3.1)$$

donde h_{ad} y h_u son las entalpías adiabáticas y las de no-combustión, respectivamente. La entalpía de no-combustión es calculada asumiendo que toda la energía liberada en la combustión se pierde y la mezcla de gases es enfriada a presión atmosférica. Esta formulación permite considerar las pérdidas de energía por radiación térmica y su efecto en las reacciones químicas.

3.2.1. GENERACIÓN LIBRERÍA DE FLAMELET

En esta sección se ahondará en una de las etapas del trabajo en la que más tiempo y dedicación se otorgó durante la primera fase de esta investigación, con el fin de obtener una buena base de datos que permita al E-EDFM realizar una simulación con resultados confiables y coherentes, que se asemejen en medida importante a lo que se observa experimentalmente.

Con objetivo de comprender de buena forma el funcionamiento del código de generación de la base de flamelet, se comenzó con el estudio de literatura asociada y además se realizó, a modo de prueba, una base de flamelet para etileno (C_2H_4) sometido a OI 21 %. Gracias a esto, se pudieron identificar los parámetros importantes a considerar y se logró encontrar una metodología eficiente para la generación de una librería. Luego de realizar la simulación correspondiente y observar que los resultados eran concordantes con simulaciones anteriores, se procedió a confeccionar una base de flamelet para etileno a OI 31 %. Esto último permitió observar la sensibilidad de los parámetros considerados ante cambios en el OI. En general, estas pruebas resultaron ser de vital importancia para el eficiente y eficaz desarrollo de las librerías de flamelet para propano (C_3H_8) a diferentes OI.

El modelo general *Enthalpy Defect Flamelet Model* (EDFM) propuesto por Bray y Peters [70] e implementado exitosamente por Marracino y Lentini [71], plantea la idea de generar una serie de perfiles de flamelet con diferentes términos fuente de radiación para un

cierto rango de índices de disipación escalar χ . A continuación, se presenta la metodología con la cual fueron desarrolladas las distintas librerías de flamelet, para cumplir con los requerimientos del modelo enunciado.

Perfiles de Flamelet para Condiciones Adiabáticas

El primer paso para la generación de una base de flamelet es la generación de los perfiles de temperatura y especies de flamelet para cada χ_{st} para condiciones adiabáticas, partiendo del perfil que logre la máxima temperatura posible y finalizando en un perfil muy cercano a la extinción.

Esto se logra variando la tasa de deformación ($a = (V_{fuel} + V_{ox})/L$), donde L corresponde a la distancia entre la salida de flujo de oxidante y la salida de flujo de combustible de la llama de difusión bidimensional de flujo opuesto a utilizar para dicho perfil.

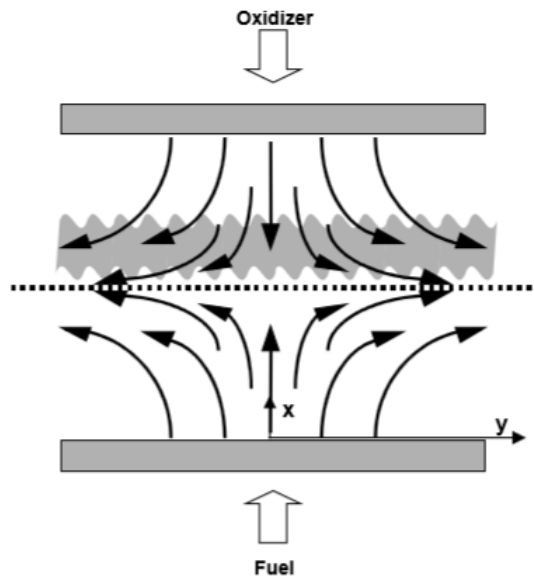


Figura 3.1: Geometría de la llama de difusión bidimensional de flujo opuesto [69].

Cabe mencionar que el centro de la zona de mezcla es considerada como $0,35 \cdot L$, el ancho de la zona de mezcla como $0,5 \cdot L$ [69] y la magnitud de V_{Ox} es considerada igual a la magnitud de V_{fuel} . También, se debe especificar para cada una de estas llamas el combustible a utilizar y el nivel de OI, además de la fracción molar de las especies en los productos de combustión (calculados a partir del balance la ecuación de combustión

completa del combustible) para ser usada en el perfil inicial. Todos los datos mencionados deben ser especificados en los archivos de entrada correspondientes al código OPPDIF a utilizar.

De acuerdo al comportamiento de las bases generadas: a mayor tasa de deformación, mayor es el χ_{st} . Mientras que a mayor tasa de deformación, menor es la temperatura de la llama.

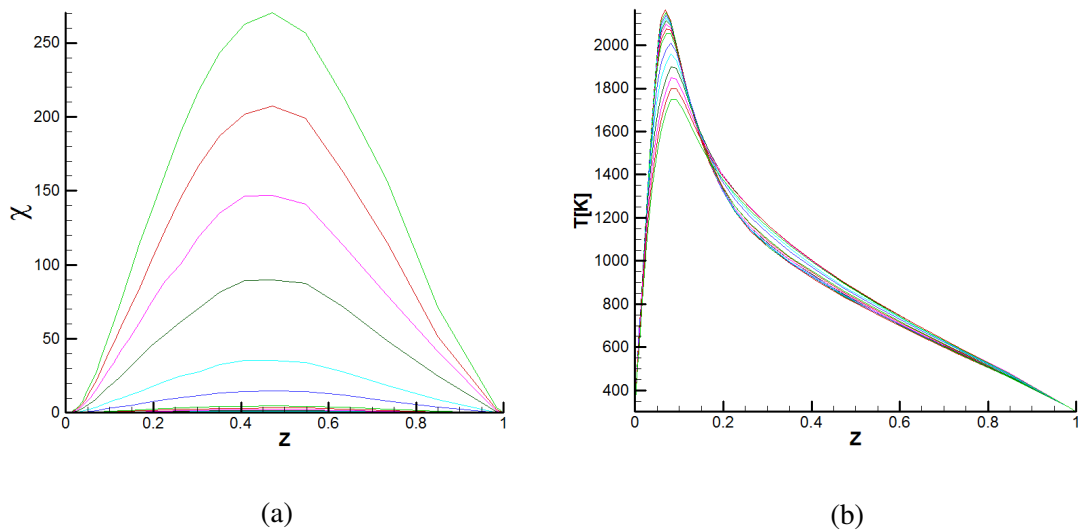


Figura 3.2: (a) Perfiles para cada χ_{st} en condiciones adiabáticas para propano a OI 21 %. (b) Perfiles de temperatura para cada χ_{st} en condiciones adiabáticas para propano a OI 21 %.

Una vez definido el rango en que se trabajará (encontrar la tasa de deformación para la mayor temperatura y para la menor temperatura antes de la extinción), se mide el pick de temperatura de ambas curvas con el objetivo de establecer un delta de temperatura razonable para así generar los perfiles de flamelet en condiciones adiabáticas. Una vez que esto ya esté realizado, se refina aún más la discretización para la zona de tasas de deformación pequeñas, ya que según los análisis de uso de datos del código CFD al momento de simular, los datos que más se utilizan son los correspondientes a las curvas de tasas menores (resultado en Fig. 3.2.b).

Si bien la tendencia está bien establecida, encontrar cada curva no es tan sencillo de lograr, debido a que se deben establecer por ensayo y error qué combinaciones de L y V_i se deben utilizar para la definición de cada tasa de deformación que caracterice a una

curva. Ya que si no se utiliza la combinación correcta, el programa puede otorgar resultados imprecisos o incluso podría hasta no llegar a encenderse la llama. En general, los L son pequeños para las tasas más grandes (aprox. 1 cm) y van aumentando pudiendo alcanzar hasta las decenas de centímetros.

Es importante tener en cuenta que las tendencias y comportamiento antes mencionado son independientes del combustible con el que se trabaje o del nivel de OI a utilizar. Pero este no es el caso de las magnitudes de las tasas de estiramiento y de las combinaciones de L y V_i adecuadas que pueden variar mucho de una configuración a otra.

Perfiles de Flamelet para Condiciones No-Adiabáticas

La generación de los perfiles de flamelet no-adiabáticos según Carbonell, son llevados a cabo resolviendo las ecuaciones de flamelet de temperatura y especies para varios valores diferentes del término fuente de radiación volumétrica (\dot{q}_R) presente en la ecuación de energía [68].

Para un determinado χ_{st} , los diferentes valores de la fuente de radiación volumétrica son obtenidos mediante la multiplicación de esta sección por una serie de factores δ . Los factores δ son definidos desde 0 (el uso de $\delta = 0$ corresponde a modelar condiciones adiabáticas) hasta un máximo δ , de forma que se produzcan decrecimientos constantes en el máximo de temperatura. El máximo factor δ corresponde a la mayor pérdida de calor por radiación en la librería de flamelet, y es encontrado por ensayo y error de forma que la temperatura en la fracción de mezcla estequiométrica (Z_{st}) resulta alrededor de 1500 K.

Por otra parte, existen ciertas condiciones que se deben tener en cuenta, el último δ utilizado debe ser tal que la llama se logre encender y además sea consistente con el modelo, es decir, que a menor temperatura alcanzada, mayor sea la pérdida radiativa asociada (ver Fig. 3.3). Además cabe mencionar que el programa esporádicamente puede otorgar resultados imprecisos o incluso podría hasta no llegar a encenderse la llama para factores δ intermedios que aparentemente debieran otorgar resultados intermedios. En estos casos los datos no deben ser considerados, en pro de generar una base de flamelet confiable.

También es importante mencionar que los valores de δ a utilizar para lograr esta discretización pueden variar mucho, dependiendo del perfil χ_{st} que se esté considerando, el

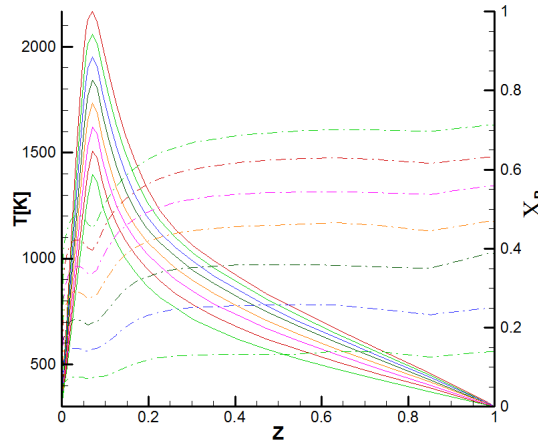


Figura 3.3: Perfiles de defecto de entalpía de flamelet para $\chi_{st} = 0,023934$ para propano a OI 21 %.

combustible que se esté utilizando y el nivel de OI al que se esté simulando la llama.

Es así como en conjunto, los perfiles de flamelet para condiciones adiabáticas y no-adiabáticas, utilizando un OI determinado, constituyen la librería de flamelet a utilizar como entrada para en este caso simular una llama de propano para dicho OI.

3.3. MODELO DE PRODUCCIÓN DE HOLLÍN

La producción de hollín fue modelada a través del uso de un modelo semi-empírico basado en dos ecuaciones de transporte sobre un mecanismo de formación de hollín simplificado introducido por Leung et al. [53] y modificado posteriormente por Lindstedt [40]. Una de las ecuaciones es resuelta para la densidad del número de hollín (Ec. 3.2), definido como el número de partículas por unidad de masa de mezcla (N_S). Mientras que la segunda (Ec. 3.3) corresponde a la ecuación de transporte para la fracción másica de hollín (Y_S).

$$\rho u_r \frac{\partial Y_S}{\partial r} + \rho u_z \frac{\partial Y_S}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho V_{T,r} Y_S) - \frac{\partial}{\partial z} (r \rho V_{T,z} Y_S) + S_{N_S} \quad (3.2)$$

$$\rho u_r \frac{\partial N_S}{\partial r} + \rho u_z \frac{\partial N_S}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho V_{T,r} N_S) - \frac{\partial}{\partial z} (r \rho V_{T,z} N_S) + S_{Y_S} \quad (3.3)$$

Las variables u_r y u_z representan las velocidades en las direcciones r y z, respectivamente, y ρ representa la densidad de la mezcla. Mientras que $V_{T,r}$ y $V_{T,z}$, corresponden a las

velocidades de termoforesis del hollín en las direcciones r y z , las cuales fueron calculadas mediante la siguiente expresión:

$$V_{T,x} = -0,55 \frac{\mu}{(\rho T)} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad x = r, z \quad (3.4)$$

Este modelo considera los procesos de nucleación de partículas, crecimiento de superficie, coagulación y oxidación. Además, se asume que los precursores del hollín son el acetileno y el benceno, mientras que se considera que el crecimiento de superficie es debido a la reacción del acetileno. Por su parte, el proceso de oxidación del hollín está basado en el utilizado por Nagle y Strickland-Constable [72] para O_2 , y el modelo de Fenimore y Jones [73] para O y OH . El proceso de coagulación de las partículas de hollín, se encuentra ligado al decrecimiento de la densidad de las partículas de hollín de acuerdo a una dependencia cuadrática normal [53]. Los términos fuente de las dos ecuaciones de transporte están dados por las siguientes ecuaciones:

$$S_{N_S} = \frac{N_A}{NC} \dot{\omega}_n - 2C_a d_p^{1/2} \left(\frac{6k_B T}{\rho_S} \right)^{1/2} (\rho N_S)^2 \quad (3.5)$$

$$S_{Y_S} = (\dot{\omega}_n + \dot{\omega}_{sg}) W_S - \dot{\omega}_{O_2} - \dot{\omega}_{OH} - \dot{\omega}_O \quad (3.6)$$

donde, N_A es el número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{26}$ partículas/kmol) y k_B es la constante de Boltzman ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K). El parámetro NC es el número de átomos de carbono en la partícula de hollín incipiente (60), C_a corresponde a la tasa de aglomeración constante (9,0), ρ_S es la densidad del hollín (2.000 kg m^{-3}) y W_S es la masa molar ($12,011 \text{ kg kmol}^{-1}$) [40]. Por su parte, d_p representa el diámetro de la partícula de hollín. Las tasas de oxidación del hollín para O_2 , OH y O fueron utilizadas de acuerdo a un estudio numérico previo, desarrollado por Demarco et al. [74] y son calculados mediante las siguientes ecuaciones:

$$\dot{\omega}_{O_2} = 120 \left(\frac{k_a \chi_{O_2} \chi_1}{1 + k_z \chi_{O_2}} + k_b \chi_{O_2} (1 - \chi_1) \right) A_S, \quad \chi_1 = \left(1 + \frac{k_t}{k_b \chi_{O_2}} \right)^{-1} \quad (3.7)$$

$$\dot{\omega}_{OH} = \varphi_{OH} k_{OH} \chi_{OH} A_S \quad (3.8)$$

$$\dot{\omega}_O = \varphi_O k_O \chi_O A_S \quad (3.9)$$

donde los factores de eficiencia de colisión corresponden a $\varphi_{OH} = 0,13$ y $\varphi_O = 0,2$. A_S es el área de superficie de hollín por unidad de volumen. Mientras que las constantes cinéticas para cada tasa de reacción se presentan en la Tabla 3.1. Por otra parte, las tasas de formación de hollín son calculadas de la siguiente forma:

$$\dot{\omega}_n = 2k_{n1}[C_2H_2] + 6k_{n2}[C_2H_6] \quad (3.10)$$

$$\dot{\omega}_{sg_i} = 2k_{sg_i}f_i(A_S)[C_2H_2] \quad (3.11)$$

donde $[C_2H_2]$ y $[C_6H_6]$ representan las concentraciones molares de acetileno y benceno, respectivamente. Tres diferentes modelos para la dependencia funcional de la tasa de crecimiento de superficie del hollín con respecto al área de superficie de hollín $f_i(A_S)$ fueron asumidos, con el objetivo de investigar acerca de la importancia de considerar el efecto de envejecimiento del hollín al modelar la variación en la carga de hollín cuando varía el OI asociado a la llama: una dependencia lineal (Modelo I), una dependencia a la raíz cuadrada (Modelo II) siguiendo las recomendaciones de Leung et al. [53] y Liu et al. [31], y un modelo híbrido de dependencia sublineal (Modelo III) que solo considera el efecto de envejecimiento del hollín cuando el área superficial de la partícula de hollín es más grande que el umbral definido. Estos tres modelos se expresan como:

$$f_1(A_S) = A_S = a_p \rho N_S = \frac{\pi d_p^2}{4} \rho N_S \quad (3.12)$$

$$f_2(A_S) = \sqrt{A_S} \quad (3.13)$$

$$f_3(A_S) = \min \left\{ a_p, a^* \left(\frac{a_p}{a^*} \right)^n \right\} \rho N_S \quad (3.14)$$

En estas expresiones a_p es el área superficial de la partícula de hollín, la cual puede expresarse según:

$$a_p = \pi \left(\frac{6Y_S}{\pi \rho_S N_S} \right)^{2/3} \quad (3.15)$$

El Modelo III fue desarrollado en este estudio mediante prueba y error de diferentes formulas para representar el envejecimiento, logrando reproducir las tendencias observadas experimentalmente al incrementar el OI y también proporciona parámetros que pueden ser comprendidos e interpretados físicamente. En este modelo la magnitud umbral de superficie

TABLA 3.1: Constantes de las tasas de formación para el modelo de producción de hollín, de acuerdo a la expresión $k_j = A e^{-T_a/T} T^b$ (Unidades en K, m, s).

k_j	k_a	k_b	k_t	k_z	k_{OH}	k_O
A	20	$4,46 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^5$	21,3	$1,27 \cdot 10^3$	$5,54 \cdot 10^1$
T_a	15.098	7.650	48.817	-2.063	0	0
b	0	0	0	0	0,5	0,5

TABLA 3.2: Constantes de las tasas de reacción para el modelo de producción de hollín, de acuerdo a la expresión $k_j = A e^{-T_a/T} T^b$, $b = 0$ (Unidades en K, m, s).

k_j	k_{n1}	k_{n2}	$k_{sg1,3}$	k_{sg2}
A	$0,63 \cdot 10^4$	$0,75 \cdot 10^5$	$0,4 \cdot 10^3$	$0,432 \cdot 10^4$
T_a	21.000	21.000	12.100	12.100

y el exponente de decaimiento fueron considerados como $a^* = 2,2 \cdot 10^{-15} m^2$ y $n = 0,2$, respectivamente. Estos valores fueron obtenidos a través de un análisis de sensibilidad de este modelo, comparando los valores máximos de la fracción en volumen de hollín radialmente integrada. Los valores pre-exponenciales y temperaturas de activación para la expresión de Arrhenius fueron consideradas de acuerdo con los valores obtenidos por Lindstedt [40], excepto por k_{sg2} , donde un valor pre-exponencial diferente fue utilizado. Las constantes de estas tasas de reacción se encuentran resumidas en la Tabla 3.2.

Como fue señalado por Liu et al. en su estudio relativo al efecto de la presión sobre la formación de hollín [31], no hay razón por la cual el efecto de envejecimiento sobre el hollín, es decir, la disminución en la reactividad superficial del hollín, sea restringida al crecimiento superficial del hollín y no a su oxidación. Es probable que el proceso de oxidación también se vea afectado de manera similar. Sin embargo, en este estudio se mantuvo la dependencia lineal de las tasas de oxidación del hollín, como ha sido práctica común en la literatura, mientras que se deben realizar estudios teóricos y experimentales adicionales para comprender mejor el efecto del envejecimiento del hollín tanto en el crecimiento superficial como en su oxidación.

El primer conjunto de simulaciones fue realizado con la formulación de la tasa de crecimiento de superficie de acuerdo al modelo utilizado por Demarco et al. [74] (Modelo I), el cual desprecia el efecto del envejecimiento del hollín (Ec. 3.12) y mostró tener resultados aceptables para combustión a OI 21 % (condiciones normales de aire). Con el propósito de demostrar la importancia del envejecimiento en las partículas de hollín al momento de

modelar su producción a OIs más altos, el crecimiento superficial del hollín fue también modelado usando las otras dos expresiones mencionadas anteriormente, en las cuales el crecimiento de superficie posee una dependencia respecto al área superficial del hollín de forma sublineal como una manera aproximada de simular el efecto del envejecimiento del hollín (Modelo II y III dados anteriormente). Es así como dos conjuntos de simulaciones numéricas adicionales fueron llevadas a cabo usando los Modelos II y III. El Modelo II considera al efecto de envejecimiento del hollín sobre la tasa de crecimiento de superficie del mismo, asumiendo que la superficie activa de hollín por reacción de adición de acetileno es proporcional a la raíz cuadrada del área superficial total del hollín (Ec. 3.13). Mientras que, el Modelo III activa el efecto de envejecimiento del hollín basado en el tamaño de la partícula como se especifica en la Ec. 3.14.

3.4. MODELO DE RADIACIÓN

El modelo de propiedad radiativa *Full Spectrum Correlated-K* (FSCK) fue utilizado para estimar la transferencia radiativa de las especies gaseosas [75], mientras que la contribución a la radiación por parte del hollín fue estimada a través de un coeficiente de absorción de Planck promedio. Solo CO_2 y H_2O fueron considerados como las especies gaseosas participantes, despreciando la contribución del CO y especies de hidrocarburos. Esta aproximación ha sido probada y validada anteriormente [76]. La Ecuación de Transferencia Radiativa (RTE por su sigla en inglés) fue resuelta a través de un método de volumen finito, usando el mapeo especial desarrollado por Chui et al. para configuraciones axisimétricas [77]. Detalles específicos sobre el modelo de radiación y los parámetros considerados están dados en la Ref. [74].

3.5. CONDICIONES DE LLAMA

Las llamas simuladas en este estudio corresponden a las investigadas experimentalmente por Escudero et al. [23]. Las campañas experimentales fueron llevadas a cabo en un quemador de tipo Gülder a co-flujo [21] bajo presión atmosférica. Propano puro (C_3H_8)

fue inyectado a través de un tubo central con un diámetro interno de $10,9\text{ mm}$ y el flujo de oxidante, consistente en una mezcla de N_2 y O_2 , fue inyectada a través de un tubo de acero concéntrico de 100 mm de diámetro interno.

La inyección de combustible y oxidante fue realizada a temperatura y presión ambiente (293 K y 1 atm , respectivamente). En todas las llamas simuladas, el combustible fue inyectado a un flujo volumétrico fijo de $\dot{V}_f = 1,223\text{ cm}^3/\text{s}$ (velocidad media $v_f = 1,31\text{ cm/s}$). Mientras que el flujo de oxidante fue preparado mediante la mezcla de flujos de oxígeno (\dot{V}_{O_2}) y nitrógeno (\dot{V}_{N_2}) con el fin de lograr los diferentes OI a estudiar. Para todos los casos el flujo de oxígeno se mantuvo constante a $\dot{V}_{O_2} = 20,0\text{ L/min}$, mientras que el flujo de nitrógeno fue variado con el fin de obtener cada OI deseado. Los flujos utilizados y velocidades medias asociada se pueden observar en la Tabla 3.3.

TABLA 3.3: Condiciones experimentales.

OI %	\dot{V}_{N_2} L/min	\dot{V}_{ox} L/min	v_{ox} cm/s
21	75,2	95,2	20,54
25	60,0	80,0	18,77
29	49,0	69,0	14,89
35	37,1	57,1	12,32

En las simulaciones numéricas, el efecto de pre calentamiento del combustible asociado a la transferencia de calor entre la base de la llama y el tubo de combustible fue despreciada. Se utilizó una malla escalonada no uniforme con 89×320 celdas para cubrir el dominio solución de $2,5\text{ cm} \times 12\text{ cm}$ en dirección radial y en sentido de la corriente, respectivamente. La maya computacional fue encontrada lo suficientemente buena para obtener resultados independientes de la red. El perfil de velocidad parabólica es asumida en la corriente de combustible, mientras que un perfil de velocidad plano fue utilizado para la corriente de oxidante.

3.6. VALIDACIÓN DE LOS MODELOS DE HOLLÍN

Con el objetivo de realizar una validación de las modificaciones en el crecimiento de superficie del hollín, dos comparaciones fueron llevadas a cabo. Dichas comparaciones

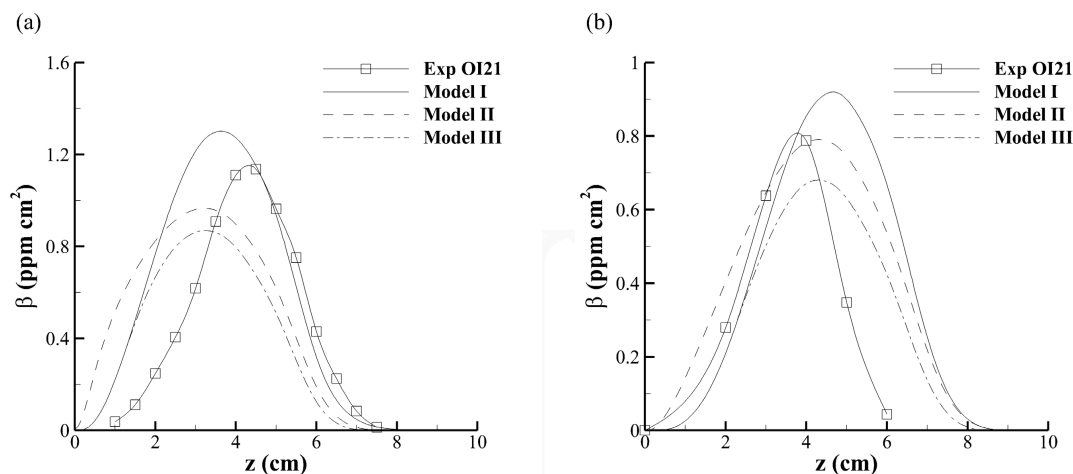


Figura 3.4: Fracción en volumen de hollín integrada para las llamas de difusión laminar de propano según (a) Shaddix et al. [78] y (b) Trottier et al. [79] a OI 21 %.

fueron realizadas con datos experimentales obtenidos por Shaddix et al. [78] y Trottier et al. [79]. Aún cuando estos test son limitados en cuanto a información, ya que solo hay disponible en la literatura datos obtenidos bajo condiciones normales de aire (OI 21 %) para llamas de difusión laminar de propano, es muy útil validar el desempeño de los tres modelos de hollín a estudiar a modo de asegurar que los modelos de hollín funcionan bien a un 21 % de OI. Es importante mencionar que el modelo original (Modelo I) fue capaz de predecir razonablemente bien el contenido de hollín a este OI en estudios previos, por lo tanto, el objetivo de esta comparación es el mostrar que las modificaciones en el crecimiento de superficie del hollín en los Modelos II y III no degrada la habilidad de predecir la formación de hollín al menos para un OI de 21 %.

La Figura 3.4 compara las fracciones en volumen de hollín radialmente integradas β predichas y medidas experimentalmente, en llamas de difusión laminar a co-flujo de propano investigadas por Shaddix et al. [78] y Trottier et al. [79]. Estas llamas tienen una distribución similar a las incluidas en este estudio, con la diferencia de que al tener flujos de combustible más altos éstas alcanzan mayores alturas de llama [78, 79]. La comparación con los datos experimentales presentados en la Fig. 3.4 indica que el contenido de hollín predicho por los dos modelos de hollín con efecto de envejecimiento (Modelos II y III) muestran un similar acuerdo con las mediciones, al igual que la cantidad predicha por el Modelo I, el cual no considera el efecto del envejecimiento en el hollín. Por lo tanto,

las modificaciones introducidas en los Modelos II y III no degradan significativamente la capacidad predictiva a un OI de 21 %.



CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. ESTRUCTURA DE LLAMA

Con el fin de comprender el comportamiento de las llamas a estudiar, los principales campos de la llama de difusión de propano simulada usando OI 21 % son presentados en la Figura 4.1. En esta figura la fracción de mezcla (ξ) muestra la difusión del combustible inyectado a través de la entrada del quemador central y del oxidante inyectado por la zona anular que lo circunda. La zona de reacción está caracterizada por las zonas de alta temperatura y alta presencia de radicales OH . La generación de hollín toma lugar por sobre las zonas de alta concentración de C_2H_2 (principal precursor) y bajo la zona de reacción, siendo totalmente oxidado principalmente por la gran concentración de radicales OH . Es de esta forma como la llama se encuentra bajo el punto de humo. Con respecto a la radiación, después de comparar los campos de llama para H_2O , CO_2 y fracción en volumen de hollín; es posible observar cómo su presencia influye en el flujo radiativo en una llama de difusión.

Es importante mencionar, que las llamas simuladas tienen un comportamiento general similar al observado en los campos de llama observados en la Figura 4.1.

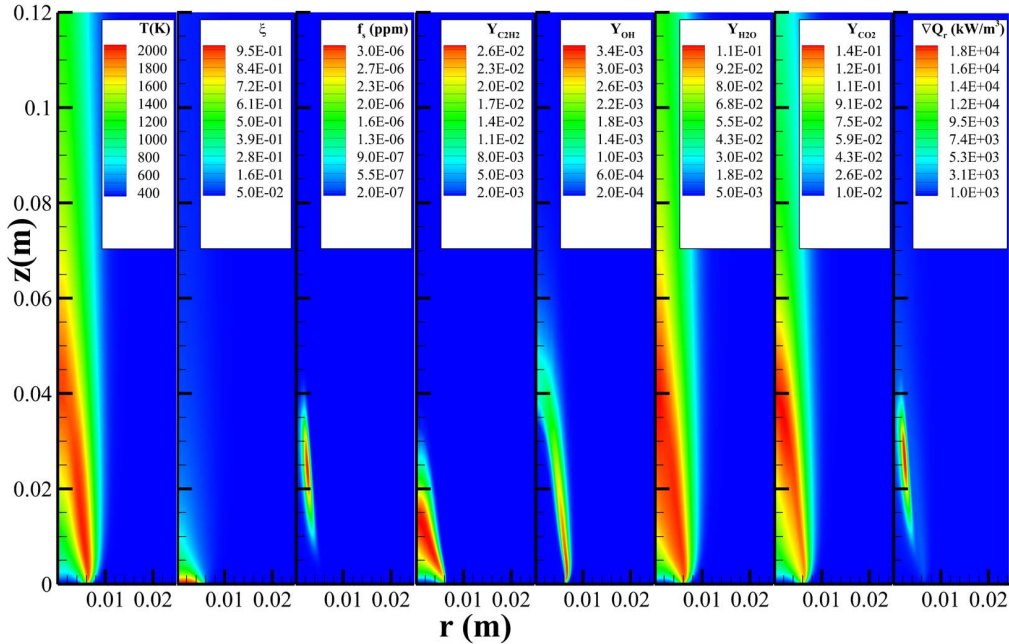


Figura 4.1: Campos de llama simulada con el Modelo I para OI 21 %: Temperatura, fracción de mezcla, fracción en volumen de hollín, acetileno, radicales OH , agua y fracción en masa de dióxido de carbono, además de divergencia del flujo radiativo.

4.2. ALTURA DE LLAMA

Uno de los parámetros más importantes al momento de describir una llama de difusión laminar de co-flujo es la altura de llama (h_f), la cual es definida como la ubicación de la zona de reacción (punto máximo de liberación de calor) sobre la línea central de la llama. En el estudio experimental de Escudero et al. [23], la h_f fue deducida en base a la emisión espontánea de CH^* , comúnmente utilizada para determinar la ubicación de la zona de reacción. Numéricamente, una estimación similar fue obtenida basada en la máxima concentración de CH en sobre el eje de la llama. Se reconoce que estas dos formas diferentes de determinar la altura de la llama pueden causar alguna diferencia en el valor obtenido, debido a que las mediciones basadas en la emisión de CH no sólo dependen de la concentración de CH sino que también de la temperatura local; sin embargo, la diferencia se cree muy pequeña y puede ser despreciada. En la Fig. 4.2 se presenta una comparación entre las alturas de llama medidas experimentalmente y las simuladas en este estudio.

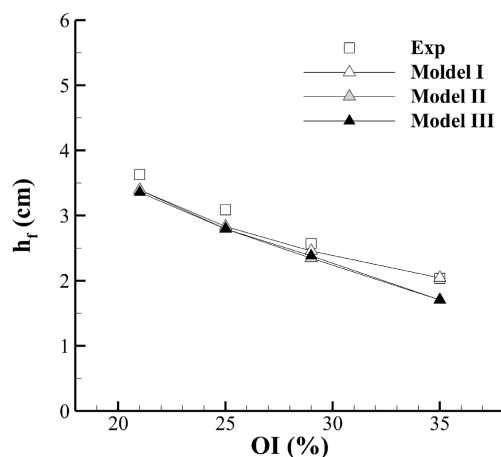


Figura 4.2: Altura de llama a diferentes OIs.

En la Figura 4.2 se observa que las alturas de llama predichas se encuentran en estrecho acuerdo con los datos experimentales para todos los OIs considerados, independientemente del modelo de crecimiento superficial de hollín considerado. El Modelo I, el cual asume una dependencia lineal entre la tasa de crecimiento superficial de hollín y el área de superficie de hollín, subestima ligeramente la altura de llama para todos los OIs considerados, excepto a OI 35 %, donde la altura de llama predicha está en excelente acuerdo con la medición. Por su parte, los Modelos II y III, los cuales consideran un efecto de envejecimiento en el crecimiento superficial del hollín, predijeron alturas de llama en similar acuerdo con las mediciones al igual que el Modelo I, excepto a OI 35 %, donde ambos modelos subestiman la altura de llama. Cabe mencionar, que las predicciones de ambos modelos que consideran la disminución en la reactividad de la superficie del hollín, a pesar de errores de hasta un 15 % aprox. para los OIs estudiados, reflejan de mejor manera la tendencia general a la baja de la altura de llama al incrementar el OI. Estos resultados muestran que el modelo de hollín, y consecuentemente la carga de hollín predicha, tienen una menor influencia sobre la altura de llama a predecir.

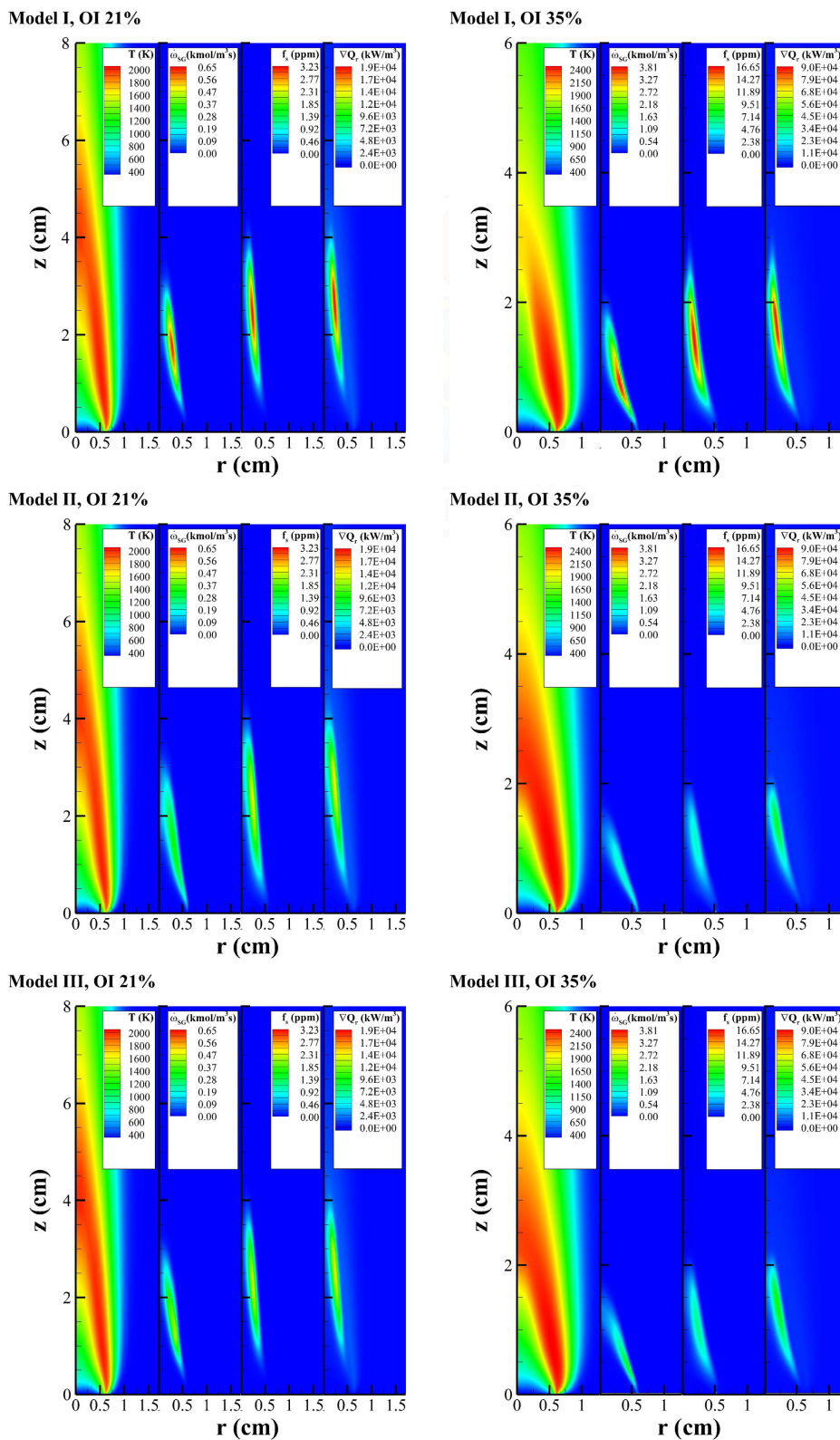


Figura 4.3: Distribuciones de temperatura, tasa de formación del crecimiento de superficie, fracción en volumen de hollín y la divergencia del flujo radiativo calculadas para: Modelo I, II y III a OIs de 21 % y 35 %.

4.3. PRODUCCIÓN DE HOLLÍN

4.3.1. FRACCIÓN EN VOLUMEN DE HOLLÍN

La Figura 4.3 presenta las distribuciones de temperatura, tasa de crecimiento de superficie, fracción en volumen de hollín (f_s) y el término fuente de radiación para los tres modelos de crecimiento superficial del hollín bajo dos condiciones de OI, 21 % y 35 %. Como fue indicado anteriormente, la llama se hace más corta con el incremento del OI. Al mismo tiempo, todas las cantidades presentadas en la Fig. 4.3 son significativamente aumentadas. Estos efectos pueden ser atribuidos al considerable aumento de las temperaturas. Por consiguiente, un incremento en el OI resulta en tasas de formación mucho más altas, además de la carga de hollín, la cual induce en gran medida a un aumento en la radiación liberada por la llama, es decir, un aumento en su fracción radiante.

Al comparar los resultados de los tres modelos de hollín comprendidos en este estudio, es claro que el Modelo I predice un aumento mucho más intenso en la fracción en volumen de hollín al aumentar el OI que los otros dos modelos y también mucho mayor que los resultados experimentales que serán discutidos más adelante. Por otro lado, los Modelos II y III predicen un aumento en la producción de hollín mucho más suave al incrementar el OI. A 35 % de OI el punto máximo de la fracción en volumen de hollín calculada para el Modelo I es de 16,65 ppm, mientras que resulta ser solo 5,21 ppm para el Modelo II y 6,23 ppm para el Modelo III. También es posible notar, que el Modelo II predice un crecimiento superficial del hollín anticipado en la región justo sobre el borde del quemador con respecto a obtenido con los Modelos I y III, Fig. 4.3. Esto es causado por el factor pre-exponencial más alto asociado al Modelo II (ver Tabla 3.2), el cual tuvo que ser aumentado con el objetivo de compensar el débil efecto de la tasa de crecimiento de superficie sobre el área superficial del hollín.

Basado en la similitud de las distribuciones del término fuente de radiación y la fracción en volumen de hollín para ambos OIs (21 y 35 %), se podría afirmar que el hollín es probablemente la fuente principal de radiación en estas llamas de difusión de propano. Sin embargo, una mayor revisión de la importancia relativa de la radiación producida por los gases y por el hollín sobre la fracción radiativa (fracción de energía liberada por

radiación térmica sobre el total de energía liberada por la combustión) no apoya esta sentencia. Cálculos numéricos usando el Modelo III indican que al no considerar el efecto de la radiación producida por el hollín se produce una reducción en la fracción radiativa de un 35,4 % y un 40,9 % para OI 21 % y 35 %, respectivamente. Resultados similares fueron obtenidos para el caso del Modelo II. Esto implica que resulta de vital importancia predecir correctamente, no solo la carga de hollín asociada a la llama, sino que también la transferencia de calor por radiación producida por los gases de combustión (CO_2 y H_2O) para una estimar de manera precisa la cantidad de energía liberada a través de radiación térmica.

Para demostrar las diferencias al utilizar los tres modelos de crecimiento superficial del hollín que comprende este estudio para la predicción de la producción de hollín a diferentes OIs, es necesario contrastar las fracciones en volumen de hollín simuladas con las mediciones experimentales de Escudero et al. [23]. Las distribuciones radiales de fracción en volumen de hollín predichas, son comparadas con los datos experimentales a dos alturas de llama adimensionales de $0,6h_f$ y $0,75h_f$, como se muestra en las Figs. 4.4.a y 4.4.b para OI 21 % y OI 35 %, respectivamente. Las alturas sobre el quemador de cada perfil fueron normalizadas por sus respectivas alturas de llama para una mejor comparación entre resultados experimentales y numéricos. Estas alturas de llama adimensionales fueron escogidas, ya que representan la región de la llama donde la emisión de hollín es suficientemente intensa para obtener mediciones más precisas [23] y además, pueden ilustrar mejor la importancia de tomar en cuenta el efecto de envejecimiento en la predicción de hollín.

Como se puede observar en las Figs. 4.4.a y 4.4.b los tres modelos de hollín, incluyan o no el efecto de envejecimiento, predicen concentraciones de hollín mucho más bajas que las medidas experimentalmente en la zona central de la llama. Este comportamiento es sistemáticamente observado en todas las simulaciones y resulta ser característico de este tipo de modelo simplificado. Estudios previos, usando modelos de hollín semi-empíricos, como el de Liu et al. [31] y modelos de hollín basados en PAH, Dworkin et al. [46], han mostrado que la incapacidad de predecir correctamente los niveles de concentración de hollín en la región central de la llama es un indicador de que el crecimiento del hollín a lo largo de la línea central de la llama es modelado de manera deficiente.

A pesar de bajas concentraciones de hollín predichas por los modelos de hollín utilizados en la zona central de la llama, los tres modelos reproducen razonablemente bien las fracciones en volumen de hollín a estas dos alturas de llama para OI 21 %, Fig. 4.4.a. Sin embargo, este no es el caso de lo observado para OI 35 %, Fig. 4.4.b, donde el Modelo I predice fracciones en volumen de hollín mucho más altas que los Modelos II y III, y los datos experimentales. Cuando el OI es incrementado desde 21 % a 35 %, las mediciones experimentales muestran que el máximo de f_s crece con moderación desde menos de 3 ppm hasta aproximadamente 6 ppm, es decir por un factor de 2. Para el mismo incremento en OI, el Modelo I predijo por un factor de 5 aprox. el aumento en EL máximo de f_s a estas dos alturas de llama. Por otra parte, los máximos de f_s predichos por los Modelos II y III para las alturas analizadas, se encuentran en mucho mejor acuerdo con los valores medidos. Los resultados presentados en la Fig. 4.4.a y Fig. 4.4.b sugieren que es crítico tomar en cuenta el efecto del envejecimiento del hollín en la tasa de crecimiento superficial del mismo, para representar de manera correcta el incentivo en la producción de hollín debido al incremento del OI.

Para demostrar más aún la importancia de considerar el efecto de envejecimiento en el proceso de crecimiento de superficie del hollín al modelar la formación de hollín, los máximos de f_s simulados y medidos experimentalmente a las mismas dos alturas adimensionales sobre el rango completo de OI estudiado (21 a 35 %) son comparados en la Fig. 4.4.c. Es interesante observar que los máximos de f_s predichos y medidos experimentalmente para ambas alturas todos presentan un crecimiento bastante lineal al aumentar el OI, aunque con diferentes pendientes. Aún cuando los tres modelos de hollín predicen máximos de f_s similares a los resultados experimentales para OI 21 %, lo cual era de esperarse luego de observar los resultados en la Fig. 4.4.a, ellos predicen tasas de crecimiento respecto al OI bastante diferentes. Es evidente que el Modelo I, que no considera el efecto de envejecimiento en el proceso de crecimiento de superficie, predijo un incremento en el máximo de f_s drásticamente más alto que los otros dos modelos y los datos experimentales por más de un 100 % de error relativo para los tres OIs más altos estudiados, es decir, OI = 25, 29 y 35 %. Cuando el efecto de envejecimiento del hollín es considerado (Modelo II y III), aunque solo aproximadamente, el incremento en el máximo

de f_s predicho al aumentar el OI para las dos alturas están cercanos el uno del otro y solo ligeramente más alto que los datos experimentales. Es importante destacar que, a pesar de sus diferentes formas de modelar el efecto de envejecimiento del hollín, los Modelos II y III predicen distribuciones radiales de f_s y su aumento en magnitud con el OI, de manera similar (Fig. 4.4).

4.3.2. FRACCIÓN EN VOLUMEN DE HOLLÍN INTEGRADA

La fracción en volumen de hollín radialmente integrada (β) es incluida en este estudio con el fin de evaluar la influencia de la variación del OI en la producción total de hollín. La Figura 4.5.a muestra la comparación entre los datos experimentales y los resultados numéricos finales de β , para los cuatro OIs incluidos en este estudio. Debido a que los resultados del Modelo I son drásticamente más altos que los datos experimentales, éstos no fueron incluidos en esta comparación, privilegiando de esta manera la claridad de los datos a presentar. Según lo presentado en la Fig. 4.5.a, se observa que los resultados numéricos y experimentales de β para cualquier OI primero crecen con la altura de llama hasta alcanzar un punto máximo donde comienzan a decrecer hasta que desaparecen. El incremento inicial en β cerca de la salida del quemador es el resultado de la nucleación y posterior crecimiento de superficie. Con el aumento en la altura a lo largo de la llama, la oxidación del hollín comienza gradualmente a jugar un creciente rol de limitar el máximo valor de β y luego pasa a ser el factor que domina por sobre el crecimiento de superficie a cierta altura de llama. Esto causa el decrecimiento de β después de su valor máximo hasta que el hollín es completamente oxidado. Un revisión más detallada de los resultados reveló que el hollín es principalmente oxidado por la acción de los radicales OH .

Los valores máximos de β predichos por los Modelos II y III están en razonable acuerdo con los datos experimentales para todos los OI considerados. Con respecto a la posición del máximo valor de β , ambos modelos predicen un desplazamiento aguas arriba al comparar con las mediciones experimentales, es decir, la posición predicha del máximo de β se encuentra más cercana a la salida del quemador, y el desplazamiento comienza a ser más pronunciado al aumentar el OI. Adicionalmente, el Modelo II predijo una tasa de crecimiento significativamente más alta de β a la salida del quemador que el Modelo III

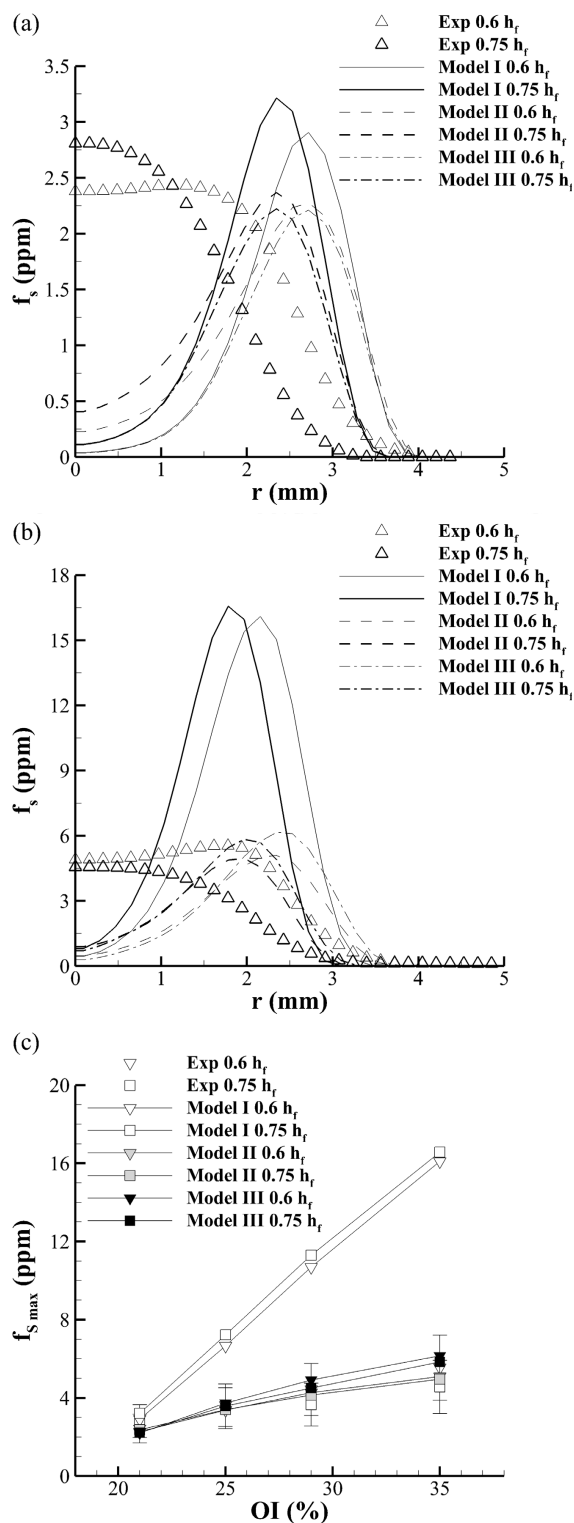


Figura 4.4: Perfiles radiales de fracción en volumen de hollín para alturas de 0,6 y 0,75 de cada altura de llama a: (a) OI 21 % and (b) OI 35 %. (c) Máximos de fracción en volumen de hollín para alturas de 0,6 y 0,75 de cada altura de llama a diferentes OIs.

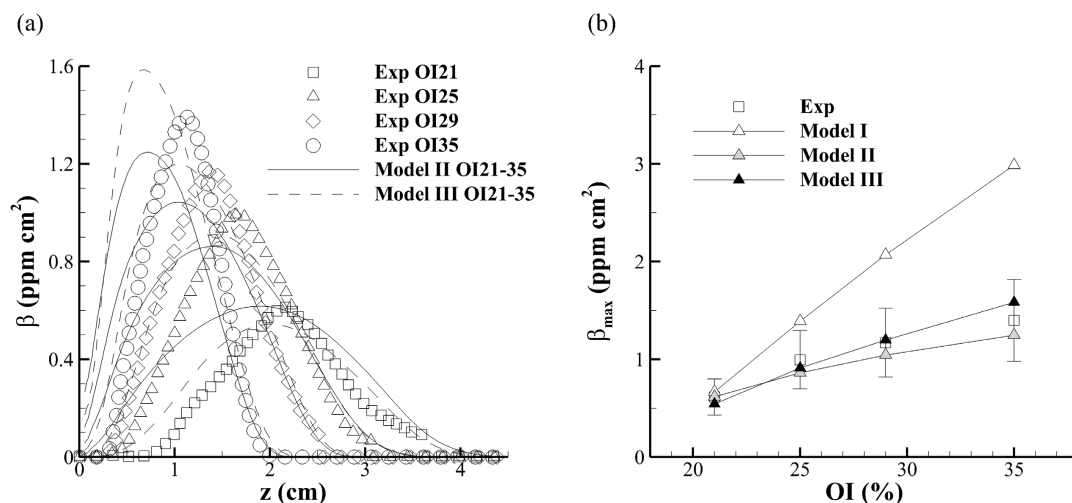


Figura 4.5: (a) Fracción en volumen de hollín integrada a diferentes OIs. (b) Máximos de fracción en volumen de hollín integrada a diferentes OIs.

y los datos experimentales. El aumento más rápido en β en los resultados del Modelo II es atribuido a sus más altas tasas de crecimiento superficial en la región de la salida del quemador, Fig. 4.3. Por otra parte, las tasas de crecimiento de β a lo largo de la altura predicha por el Modelo III se encuentran en mucho mejor acuerdo con las mediciones, especialmente a OI 21 % y 25 %. El mejor acuerdo en β entre el Modelo III y los datos experimentales sugiere que el efecto de envejecimiento global es mejor modelada por el Modelo III que por el Modelo II. También, cabe mencionar que la tasa de crecimiento superficial del hollín depende no solo del área superficial del hollín, sino que también de los parámetros cinéticos dados en la Tabla 3.2.

Para ilustrar las mejoras logradas a través de los Modelos II y III en la predicción de β de una manera cuantitativa, la variación de los máximos experimentales y simulados de β (β_{max}) de acuerdo al OI son comparados en la Fig. 4.5.b. Según lo esperado a partir de los resultados observados anteriormente, los valores de β predichos para los tres modelos, se encuentran en buen acuerdo con lo experimental a OI 21 %. Al observar de manera general la Fig. 4.5.b se puede notar que existe un comportamiento similar al observado en la Fig. 4.4.c, es decir, el Modelo I sobrepredice drásticamente el valor de β y los resultados de los Modelos II y III se ajustan bastante bien a los datos experimentales tomando en cuenta el error experimental. Es importante mencionar que los β_{max} fueron utilizados como referencia para la calibración de los parámetros de los Modelos II y III. Esto explica la

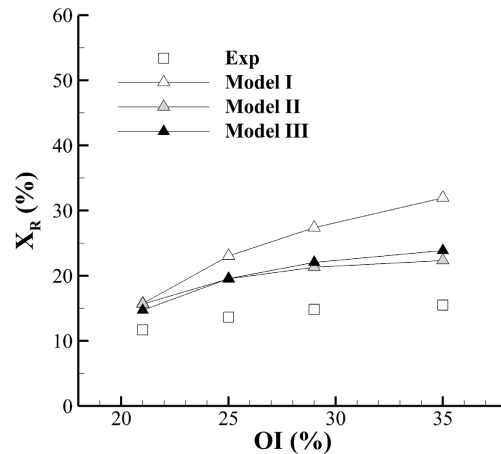


Figura 4.6: Fracción radiativa a diferentes OIs.

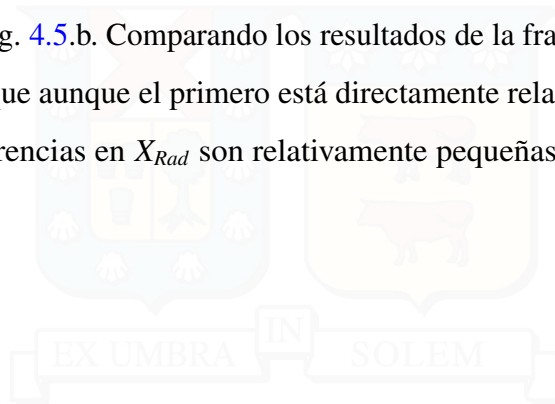
pequeña diferencia entre ambos modelos de envejecimiento de hollín en esta figura.

4.4. FRACCIÓN RADIATIVA

La fracción radiativa (X_{Rad}) es un parámetro global de la llama que permite cuantificar el porcentaje que representan las pérdidas de calor por radiación térmica sobre el total de calor liberado por la combustión. Este parámetro sirve como una forma de medir la calidad general del modelamiento de la llama en términos de estructura de llama, producción de hollín, radiación de la llama y calor de combustión liberado. Por lo tanto, es de suma utilidad evaluar las fracciones radiativas predichas por los tres modelos, contrastándolo con lo obtenido de manera experimental.

Las fracciones radiativas predichas y medidas de forma experimental para los cuatro OIs considerados son comparadas en la Fig. 4.6. Se puede observar que las pérdidas por radiación crecen a medida que aumenta el OI, lo cual es consistente con el aumento de la producción de hollín al variar el OI de la misma manera. Las fracciones de mezcla predichas son persistentemente más altas que las experimentales, independientemente del modelo de hollín. En los tres OIs más altos (25, 29 y 35 %), el Modelo I sobrepredice significativamente la X_{Rad} , especialmente a un OI de 35 %, principalmente debido a la mayor carga de hollín predicha por este modelo. Mientras que, los Modelos II y III predijeron fracciones radiativas

que concuerdan de mejor manera con los datos experimentales. Además, se puede observar que ambos modelos predijeron magnitudes similares para todos los OI estudiados, el Modelo II predijo una tasa de crecimiento con el OI ligeramente más baja que el Modelo III, siguiendo el mismo comportamiento observado en los máximos de la fracción en volumen integrada de hollín β_{max} en la Fig. 4.5.b. Comparando los resultados de la fracción radiativa X_{Rad} y de β se puede observar que aunque el primero está directamente relacionado con la carga de hollín global, las diferencias en X_{Rad} son relativamente pequeñas a pesar de las notorias diferencias en β .



CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Este estudio numérico fue llevado a cabo con el objetivo de demostrar la importancia de considerar el efecto de envejecimiento del hollín en el proceso de crecimiento de superficie del mismo, para modelar la formación de hollín en una llama de difusión laminar de propano a co-flujo sobre un amplio rango de Índices de Oxígeno (OI), de 21 a 35 %. Un modelo de hollín semi-empírico fue incorporado dentro del marco de un modelo de flamelet extendido modificado a través de la consideración de radiación térmica. Un detallado mecanismo de reacción para la combustión de propano fue utilizado para generar la librería de flamelet en una configuración de llama de difusión a contra flujo. Para demostrar el impacto del efecto de envejecimiento del hollín, fueron implementados tres modelos de crecimiento superficial de estas partículas, cada uno con diferentes formas de considerar la tasa de crecimiento superficial. Los resultados obtenidos fueron comparados con datos experimentales disponibles.

Con respecto a la altura de llama, los tres modelos de hollín predijeron alturas de llama similares y una tendencia decreciente al aumentar el OI, en cualitativo y relativamente buen cuantitativo acuerdo con lo observado experimentalmente. Estos resultados indican que (1) la química de la llama es correctamente reproducida a diferentes OI y (2) el modelo de hollín a utilizar tiene una influencia menor en la altura de llama predicha.

En relación al desempeño de los modelos de hollín, es importante mencionar que aún cuando el Modelo I (que no considera el efecto de envejecimiento del hollín) funciona razonablemente bien al momento de modelar la llama de difusión de propano a OI 21 %,

este sobrepredice drásticamente la producción de hollín para OIs más altos. Por otra parte, a pesar de su simplicidad, los otros dos modelos de hollín (que toman en cuenta el efecto de envejecimiento de manera aproximada), captan cuantitativamente la tendencia ascendente de la producción de hollín al aumentar el OI, aunque aún existen diferencias en las distribuciones de hollín predichas. Adicionalmente, Los Modelo II y III predijeron las fracciones radiativas a diferentes OIs en mejor acuerdo con los datos experimentales que el Modelo I.

Los resultados presentes en este trabajo demuestran claramente que la inclusión de el efecto de envejecimiento del hollín, representa un factor clave al momento de modelar su tasa de crecimiento superficial, con el objetivo de cuantificar de mejor manera el acrecentamiento de la producción de hollín causada por el incremento de la concentración de oxígeno en el flujo de oxidante. La reducción en la reactividad superficial mientras las partículas de hollín envejecen puede compensar el incremento significativo en las tasas de formación de hollín causadas por el aumento del OI en el flujo de oxidante. Los resultados presentados en este estudio son alentadores para la implementación y mejora de los modelos de envejecimiento superficial del hollín en otras aplicaciones.

Bibliografía

- [1] S. Vedal, Ambient particles and health: lines that divide, *Journal of the Air & Waste Management Association* 47 (5) (1997) 551–581.
- [2] J. Olivier, M. Muntean, J. Peters, Trends in global CO2 emissions: 2015 report (2015).
- [3] N. Peters, Laminar diffusion flamelet models in non-premixed turbulent combustion, *Progress in Energy and Combustion Science* 10 (3) (1984) 319 – 339. doi:10.1016/0360-1285(84)90114-X.
- [4] J. L. Consalvi, R. Demarco, A. Fuentes, S. Melis, J. P. Vantelon, On the modeling of radiative heat transfer in laboratory-scale pool fires, *Fire Safety Journal* 60 (2013) 73–81. doi:10.1016/j.firesaf.2012.10.010.
- [5] B. S. Haynes, H. G. Wagner, Soot Formation, *Progress in Energy and Combustion Science* 7 (4) (1981) 229–273. doi:10.1016/0360-1285(81)90001-0.
- [6] A. Fuentes, R. Henríquez, F. Nmira, F. Liu, J. L. Consalvi, Experimental and numerical study of the effects of the oxygen index on the radiation characteristics of laminar coflow diffusion flames, *Combustion and Flame* 160 (4) (2013) 786–795. doi:10.1016/j.combustflame.2012.12.005.
- [7] K. T. Kang, J. Y. Hwang, S. H. Chung, W. Lee, Soot zone structure and sooting limit in diffusion flames: Comparison of counterflow and co-flow flames, *Combustion and Flame* 109 (1-2) (1997) 266–281. doi:10.1016/S0010-2180(96)00163-0.
- [8] J. Y. Hwang, W. Lee, H. G. Kang, S. H. Chung, Synergistic effect of ethylene-propane mixture on soot formation in laminar diffusion flames, *Combustion and Flame* 114 (3-4) (1998) 370–380. doi:10.1016/S0010-2180(97)00295-2.
- [9] I. M. Kennedy, C. Yam, D. C. Rapp, R. J. Santoro, Modeling and measurements of soot and species in a laminar diffusion flame, *Combustion and Flame* 107 (4) (1996) 368–382. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0010-2180(96)00092-2.
- [10] M. Balthasar, A. Heyl, F. Mauß, F. Schmitt, H. Bockhorn, Flamelet modeling of soot formation in laminar ethyne/air-diffusion flames, Vol. 26, 1996, pp. 2369–2377. doi:10.1016/S0082-0784(96)80066-X.
- [11] T. Beji, J. Zhang, W. Yao, M. Delichatsios, A novel soot model for fires: validation in a laminar non-premixed flame, *Combustion and Flame* 158 (2) (2011) 281–290. doi:10.1016/j.combustflame.2010.08.017.

- [12] Y. Sivathanu, J. Gore, Coupled radiation and soot kinetics calculations in laminar acetylene/air diffusion flames, *Combustion and Flame* 97 (2) (1994) 161–172. doi:10.1016/0010-2180(94)90003-5.
- [13] F. Liu, H. Guo, G. J. Smallwood, Effects of radiation model on the modeling of a laminar coflow methane/air diffusion flame, *Combustion and Flame* 138 (1) (2004) 136–154. doi:10.1016/j.combustflame.2004.04.007.
- [14] W. Merchan-Merchan, S. Granados Sanmiguel, A. Saveliev, S. McCollam, Soot formation in oxygen-enhanced combustion, in: *Oxygen-Enhanced Combustion*, Second Edition, CRC press, 2013, pp. 385–408. doi:10.1201/b13974-16.
- [15] Glasmann, P. Yacarino, The Effect of Oxygen Concentration on Sooting Diffusion Flames, *Combustion Science and Technology* 24 (3-4) (1980) 107–114. doi:10.1080/00102208008952429.
- [16] B. A. Bennett, Z. Cheng, R. Pitz, M. Smooke, Computational and experimental study of oxygen-enhanced axisymmetric laminar methane flames, *Combustion Theory and Modelling* 12 (December) (2008) 497–527. doi:10.1080/13647830701843296.
- [17] P. S. Cumber, M. Spearpoint, A computational flame length methodology for propane jet fires, *Fire Safety Journal* 41 (3) (2006) 215–228. doi:10.1016/j.firesaf.2006.01.003.
- [18] K. M. Leung, R. P. Lindstedt, W. P. Jones, Reduced kinetic mechanisms for propane diffusion flames, in: N. Peters, B. Rogg (Eds.), *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1993, pp. 259–283.
- [19] K. M. Leung, R. P. Lindstedt, Detailed kinetic modeling of C1 — C3 alkane diffusion flames, *Combustion and Flame* 102 (1-2) (1995) 129–160. doi:10.1016/0010-2180(94)00254-P.
- [20] Z. Qin, V. V. Lissianski, H. Yang, W. C. Gardiner, S. G. Davis, H. Wang, Combustion Chemistry of Propane: a Case Study of Detailed Reaction Mechanism Optimization, *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2) (2000) 1663–1669. doi:10.1016/S0082-0784(00)80565-2.
- [21] Ö. L. Gülder, Effects of oxygen on soot formation in methane, propane, and n-Butane diffusion flames, *Combustion and Flame* 101 (3) (1995) 302–310. doi:10.1016/0010-2180(94)00217-G.
- [22] R. Henríquez, R. Demarco, J. L. Consalvi, F. Liu, a. Fuentes, The Oxygen Index on Soot Production in Propane Diffusion Flames, *Combustion Science and Technology* 186 (4-5) (2014) 504–517. doi:10.1080/00102202.2014.883226.
- [23] F. Escudero, A. Fuentes, J. L. Consalvi, F. Liu, 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 (2016) 668–679. doi: [10.1016/j.fuel.2016.06.126](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.126).
- [24] B. S. Haynes, H. G. Wagner, The surface growth phenomenon in soot formation, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 133 (2) (1982) 201–213. doi: [10.1524/zpch.1982.133.2.201](https://doi.org/10.1524/zpch.1982.133.2.201).
- [25] S. J. Harris, a. M. Weiner, Chemical Kinetics of Soot Particle Growth, *Annual Review of Physical Chemistry* 36 (1) (1985) 31–52. doi: [10.1146/annurev.physchem.36.1.31](https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.36.1.31).
- [26] S. Harris, Surface Growth and Soot Particle Reactivity, *Combustion Science and Technology* 72 (1-3) (1990) 67–77. doi: [10.1080/00102209008951640](https://doi.org/10.1080/00102209008951640).
- [27] M. Frenklach, Reaction mechanism of soot formation in flames, *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (11) (2002) 2028–2037. doi: [10.1039/b110045a](https://doi.org/10.1039/b110045a).
- [28] A. Veshkini, S. B. Dworkin, M. J. Thomson, A soot particle surface reactivity model applied to a wide range of laminar ethylene/air flames, *Combustion and Flame* 161 (12) (2015) 3191–3200. doi: [10.1016/j.combustflame.2014.05.024](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.05.024).
- [29] M. R. Kholghy, A. Veshkini, M. J. Thomson, The core-shell internal nanostructure of soot - A criterion to model soot maturity, *Carbon* 100 (2016) 508–536. doi: [10.1016/j.carbon.2016.01.022](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.022).
- [30] J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach, Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: Laminar premixed flames of C2 hydrocarbons, *Combustion and Flame* 121 (1-2) (2000) 122–136. doi: [10.1016/S0010-2180\(99\)00135-2](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00135-2).
- [31] F. Liu, K. A. Thomson, H. Guo, G. J. Smallwood, Numerical and experimental study of an axisymmetric coflow laminar methane-air diffusion flame at pressures between 5 and 40 atmospheres, *Combustion and Flame* 146 (3) (2006) 456–471. doi: [10.1016/j.combustflame.2006.04.018](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.04.018).
- [32] J. Griffiths, Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems, *Progress in Energy and Combustion Science* 21 (1) (1995) 25–107.
- [33] R. J. Santoro, H. G. Semerjian, R. A. Dobbins, Soot particle measurements in diffusion flames, *Combustion and Flame* 51 (C) (1983) 203–218. doi: [10.1016/0010-2180\(83\)90099-8](https://doi.org/10.1016/0010-2180(83)90099-8).
- [34] Q. Zhang, H. Guo, F. Liu, G. J. Smallwood, M. Thomson, Implementation of an advanced fixed sectional aerosol dynamics model with soot aggregate formation in a laminar methane/air coflow diffusion flame, *Combustion Theory and Modelling* 12 (4) (2008) 621–641. doi: [10.1080/13647830801966153](https://doi.org/10.1080/13647830801966153).
- [35] I. Glassman, R. A. Yetter, N. G. Glumac, *Combustion*, Academic press, 2014.

- [36] N. Peters, Laminar flamelet concepts in turbulent combustion, in: Symposium (International) on Combustion, Vol. 21, Elsevier, 1988, pp. 1231–1250. doi: [10.1016/S0082-0784\(88\)80355-2](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(88)80355-2).
- [37] K. Cagua, A. Amell, F. Cadavid, Effects of oxygen enriched air on the operation and performance of a diesel-biogas dual fuel engine, Biomass and Bioenergy 45 (2012) 159–167. doi: [10.1016/j.biombioe.2012.06.003](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.06.003).
- [38] H. Li, P. Biller, S. A. Hadavi, G. E. Andrews, G. Przybyla, A. Lea-Langton, Assessing combustion and emission performance of direct use of svo in a diesel engine by oxygen enrichment of intake air method, Biomass and Bioenergy 51 (2013) 43–52. doi: [10.1016/j.biombioe.2012.12.039](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.039).
- [39] J. Lahaye, G. Prado, Morphology and internal structure of soot and carbon blacks, in: Particulate carbon, Springer, 1981, pp. 33–55.
- [40] R. P. Lindstedt, Simplified soot nucleation and surface growth steps for non-premixed flames, no. 59, 1994, pp. 417–441.
- [41] R. Demarco, Modelling thermal radiation and soot formation in bouyant diffusion flames, Ph.D. thesis, Aix-Marseille Universié, Marseilles (2012).
- [42] M. Balthasar, M. Kraft, A stochastic approach to calculate the particle size distribution function of soot particles in laminar premixed flames, Combustion and Flame 133 (3) (2003) 289–298. doi: [10.1016/S0010-2180\(03\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(03)00003-8).
- [43] X.-S. Bai, M. Balthasar, F. Mauss, L. Fuchs, Detailed soot modeling in turbulent jet diffusion flames, in: Symposium (International) on Combustion, Vol. 27, Elsevier, 1998, pp. 1623–1630. doi: [10.1016/S0082-0784\(98\)80572-9](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(98)80572-9).
- [44] M. Frenklach, S. J. Harris, Aerosol dynamics modeling using the method of moments, Journal of Colloid And Interface Science 118 (1) (1987) 252–261. doi: [10.1016/0021-9797\(87\)90454-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90454-1).
- [45] F. Gelbard, Y. Tambour, J. H. Seinfeld, Sectional representations for simulating aerosol dynamics, Journal of Colloid and Interface Science 76 (2) (1980) 541–556. doi: [10.1016/0021-9797\(80\)90394-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90394-X).
- [46] S. B. Dworkin, Q. Zhang, M. J. Thomson, N. A. Slavinskaya, U. Riedel, Application of an enhanced PAH growth model to soot formation in a laminar coflow ethylene/air diffusion flame, Combustion and Flame 158 (9) (2011) 1682–1695. doi: [10.1016/j.combustflame.2011.01.013](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.01.013).
- [47] F. Liu, H. Guo, G. J. Smallwood, Ö. L. Gülder, Effects of gas and soot radiation on soot formation in a coflow laminar ethylene diffusion flame, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 73 (2-5) (2002) 409–421. doi: [10.1016/S0022-4073\(01\)00205-9](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(01)00205-9).

- [48] F. Liu, H. Guo, G. Smallwood, O. Gulder, Numerical modelling of soot formation and oxidation in laminar coflow non-smoking and smoking ethylene diffusion flames, *Combustion Theory and Modelling* 7 (2) (2003) 301–315. doi: [10.1088/1364-7830/7/2/305](https://doi.org/10.1088/1364-7830/7/2/305).
- [49] F. Liu, K. A. Thomson, H. Guo, G. J. Smallwood, Numerical and experimental study of an axisymmetric coflow laminar methane-air diffusion flame at pressures between 5 and 40 atmospheres, *Combustion and Flame* 146 (3) (2006) 456–471. doi: [10.1016/j.combustflame.2006.04.018](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.04.018).
- [50] G. Faeth, Laminar and turbulent gaseous diffusion flames, *Microgravity Combustion: Fire in Free Fall* (2001) 83–182.
- [51] W. Kollmann, I. M. Kennedy, M. Metternich, J.-Y. Chen, Application of a soot model to a turbulent ethylene diffusion flame, in: *Soot Formation in Combustion*, Springer, 1994, pp. 503–526.
- [52] A. Kronenburg, R. Bilger, J. Kent, Modeling soot formation in turbulent methane-air jet diffusion flames, *Combustion and Flame* 121 (1) (2000) 24–40. doi: [10.1016/S0010-2180\(99\)00146-7](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00146-7).
- [53] K. M. Leung, R. P. Lindstedt, W. P. Jones, A simplified reaction mechanism for soot formation in nonpremixed flames, *Combustion and Flame* 87 (3-4) (1991) 289–305. doi: [10.1016/0010-2180\(91\)90114-Q](https://doi.org/10.1016/0010-2180(91)90114-Q).
- [54] G. W. Sidebotham, I. Glassman, Flame temperature, fuel structure, and fuel concentration effects on soot formation in inverse diffusion flames, *Combustion and flame* 90 (3-4) (1992) 269IN1273–272283. doi: [10.1016/0010-2180\(92\)90088-7](https://doi.org/10.1016/0010-2180(92)90088-7).
- [55] M. A. Mikofski, Flame structure and soot formation in inverse diffusion flames (ph. d. dissertation), *Combustion Processes Laboratories*.
- [56] I. Glassman, Soot formation in combustion processes, in: *Symposium (international) on combustion*, Vol. 22, Elsevier, 1989, pp. 295–311. doi: [10.1016/S0082-0784\(89\)80036-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(89)80036-0).
- [57] J. Kent, H. G. Wagner, A reversed coflowing laminar diffusion flame, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 139 (139) (1984) 59–68. doi: [10.1524/zpch.1984.139.139.059](https://doi.org/10.1524/zpch.1984.139.139.059).
- [58] C. R. Shaddix, T. C. Williams, L. G. Blevins, R. W. Schefer, Flame structure of steady and pulsed sooting inverse jet diffusion flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (1) (2005) 1501–1508. doi: [10.1016/j.proci.2004.08.244](https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.244).
- [59] A. Tewarson, J. Steciak, Fire ventilation, *Combustion and flame* 53 (1-3) (1983) 123–134. doi: [10.1016/0010-2180\(83\)90011-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(83)90011-1).
- [60] J. Arthur, D. Napier, Formation of carbon and related materials in diffusion flames, in: *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 5, Elsevier, 1955, pp. 303–316. doi: [10.1016/S0082-0784\(55\)80041-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(55)80041-0).

- [61] I. S. McLintock, The effect of various diluents on soot production in laminar ethylene diffusion flames, *Combustion and Flame* 12 (3) (1968) 217–225. doi:[10.1016/0010-2180\(68\)90018-7](https://doi.org/10.1016/0010-2180(68)90018-7).
- [62] R. Henríquez, Efectos del índice de oxígeno sobre la producción de hollín en una llama de difusión laminar, Master's thesis, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso (2013).
- [63] Glasmann, P. Yacarino, The Effect of Oxygen Concentration on Sooting Diffusion Flames, *Combustion Science and Technology* 24 (3-4) (1980) 107–114. doi:[10.1080/00102208008952429](https://doi.org/10.1080/00102208008952429).
- [64] K.-O. Lee, C. M. Megaridis, S. Zelepouga, A. V. Saveliev, L. A. Kennedy, O. Charon, F. Ammouri, Soot formation effects of oxygen concentration in the oxidizer stream of laminar coannular nonpremixed methane/air flames, *Combustion and Flame* 121 (1) (2000) 323–333. doi:[10.1016/S0010-2180\(99\)00131-5](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00131-5).
- [65] F. Escudero, A. Fuentes, R. Demarco, J. L. Consalvi, F. Liu, J. C. Elicer-Cortés, C. Fernandez-Pello, Effects of oxygen index on soot production and temperature in an ethylene inverse diffusion flame, *Experimental Thermal and Fluid Science* 73 (2016) 101–108. doi:[10.1016/j.expthermflusci.2015.09.029](https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2015.09.029).
- [66] B. P. Leonard, J. E. Drummond, Why you should not use ‘hybrid’, ‘power-law’ or related exponential schemes for convective modelling—there are much better alternatives, *International Journal for Numerical Methods in Fluids* 20 (6) (1995) 421–442. doi:[10.1002/flid.1650200602](https://doi.org/10.1002/flid.1650200602).
- [67] W. K. Chow, Y. L. Cheung, Selection of Differencing Schemes on Simulating the Sprinkler Hot-Air Layer Problem, *Numerical Heat Transfer, Part A* 35 (February 1998) (1999) 311–330. doi:[10.1080/104077899275263](https://doi.org/10.1080/104077899275263).
- [68] D. Carbonell, C. D. Perez-Segarra, P. J. Coelho, A. Oliva, Flamelet mathematical models for non-premixed laminar combustion, *Combustion and Flame* 156 (2) (2009) 334–347. doi:[10.1016/j.combustflame.2008.07.011](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.07.011).
- [69] A. E. Lutz, R. J. Kee, J. F. Grcar, F. M. Rupley, Oppdif: A fortran program for computing opposed-flow diffusion flames, Tech. rep., Sandia National Labs., Livermore, CA (United States) (1997).
- [70] K. Bray, N. Peters, Laminar flamelets in turbulent flames, *Turbulent reacting flows* (1994) 63–113.
- [71] B. Marracino, D. Lentini, Radiation modelling in non-luminous nonpremixed turbulent flames, *Combustion science and technology* 128 (1-6) (1997) 23–48. doi:[10.1080/00102209708935703](https://doi.org/10.1080/00102209708935703).
- [72] J. Nagle and R.F. Strikland-Constable, Oxidation of Carbon Between 1000-2000 C, *Proc. of the Fifth Carbon Conf.*, 1 (1954) (1962) 154. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-009707-7.50026-1>.

- [73] C. P. Fenimore, G. W. Jones, Oxidation of soot by hydroxyl radicals, *Journal of Physical Chemistry* 71 (3) (1967) 593–597. doi:10.1021/j100862a021.
- [74] R. Demarco, F. Nmira, J. L. Consalvi, Influence of thermal radiation on soot production in Laminar axisymmetric diffusion flames, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 120 (2013) 52–69. doi:10.1016/j.jqsrt.2013.02.004.
- [75] M. F. Modest, H. Zhang, The Full-Spectrum Correlated-k Distribution for Thermal Radiation From Molecular Gas-Particulate Mixtures, *Journal of Heat Transfer* 124 (1) (2002) 30–38. doi:10.1115/1.1418697.
- [76] R. Demarco, J. Consalvi, A. Fuentes, S. Melis, Modeling radiative heat transfer in sooting laminar coflow flames, in: Proc. 7th Mediterranean Combustion Symp, 2011.
- [77] E. H. Chui, P. M. J. Hughes, G. D. Raithby, Prediction of radiative transfer in cylindrical enclosures with the finite volume method, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* 6 (4) (1992) 605–611. doi:10.2514/3.11540.
- [78] C. R. Shaddix, K. C. Smyth, Laser-induced incandescence measurements of soot production in steady and flickering methane, propane, and ethylene diffusion flames, *Combustion and Flame* 107 (4) (1996) 418–452. doi:10.1016/S0010-2180(96)00107-1.
- [79] S. Trottier, H. Guo, G. J. Smallwood, M. R. Johnson, Measurement and modeling of the sooting propensity of binary fuel mixtures, *Proceedings of the Combustion Institute* 31 I (2007) 611–619. doi:10.1016/j.proci.2006.07.229.