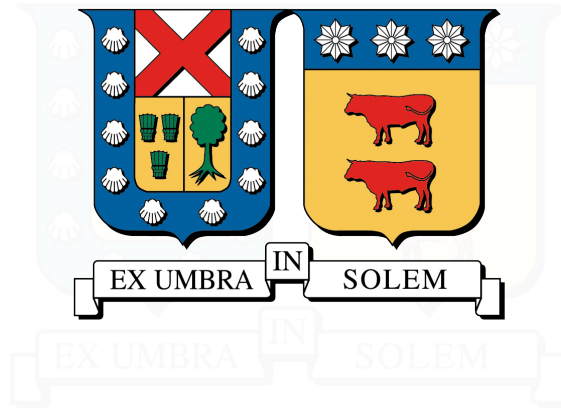


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA  
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS  
VALPARAÍSO - CHILE



**INVESTIGACIÓN MECANÍSTICA DE LA SUPRESIÓN DE HOLLÍN Y  
NOX EN LLAMAS DE COFLUJO DE PROPANO A ISO-CARBONO  
MEDIANTE LA ADICIÓN DE ÉTER DIMETÍLICO**

**FELIPE ANDRÉS ALARCÓN SAGREDO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO CIVIL INDUSTRIAL

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE  
MAGISTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA INDUSTRIAL

PROFESOR GUÍA : DR. RODRIGO DEMARCO  
PROFESOR CORREFERENTE INTERNO : DR. FELIPE ESCUDERO  
PROFESOR CORREFERENTE EXTERNO : DR. FRANCISCO CEPEDA



## CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

### 1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

**Tipo de monografía (marcar una opción):**  Memoria o trabajo de título;  Tesis de Postgrado;

**Título del trabajo:** Investigación mecanística de la supresión de hollín y NOx en llamas de coflujo de propano a iso-carbono mediante la adición de éter dimetílico

**Nombre del candidato(a):** Felipe Andrés Alarcón Sagredo

**Carrera / Grado:** Ingeniería Civil Industrial y Magister en ciencias de la Ingeniería Industrial

**Campus:** Casa Central Valparaíso; **Departamento:** Industrias

### 2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Rodrigo Demarco Bull, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución

### 3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL

El trabajo **NO contiene información que amerite confidencialidad** y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (embargo) por:

6 meses;  12 meses;  2 años;  3 años;  5 años;  10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

### 4.- FIRMAS

**Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:**

**Fecha:** 18-08-2025

**; Firma:**

**Estudiante o Candidato(a):**

**Fecha:** 18-08-2025

**; Firma:**

*Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.*

# Agradecimientos

*A mi familia..* Quisiera agradecer a los principales autores de este trabajo, quienes me criaron, educaron y me dieron la oportunidad de perseguir mis sueños: mis padres, **Carla y Omar**, que han dedicado su vida a dar lo mejor de sí para mí y mi hermano. Gracias por su apoyo incondicional, tanto emocional como financiero, y por el inmenso amor y compañía que siempre me han entregado.

A mi compañero de vida, **Gustavo**, quien constantemente me impulsa a ser mejor: mejor persona, mejor hombre, mejor hermano, y un ejemplo para él.

A mi abuela **Mami**, que me hizo su prioridad incluso después de haber cumplido su rol de crianza. He sido sus ojos y su orgullo, y por eso le debo tanto.

Agradezco también a **la Nina, la Isi, la Pina, el Aldo, mis primas, mis tías y toda mi familia** por su cariño. Y a **la Pita, la Juana y el Parra**, quienes en vida me cuidaron y llenaron de amor, y que ahora, desde otro lugar, son mis ángeles protectores. A mi perrita **Pucca**, que me enseñó un amor distinto, puro e incondicional, y que llenó mi vida de alegría y luz.

Quiero agradecer a **Felipe y Lucas**, mis compañeros de habitación al inicio de mis años universitarios, con quienes aprendí lo que significa convivir y apoyarse mutuamente. La tarea más difícil en esos tiempos era decidir qué comer para sobrevivir a la vida universitaria, pero también aprendimos juntos a brindar contención emocional.

A mis amigos de universidad, que me acompañaron durante todo este proceso: **Mijail, Osvaldo, Vale, Dennise, Martín, Palmita, Yeric, Franco, Benjita, Mati, Marcos, Mono, Feña, Jorqui, Ale, Andrés, Cristián, Michea, Patrón, Jorgiño, Pedro y todos mis compañeros**. La universidad nos unió y la vida nos convirtió en amigos incondicionales. Compartimos la eterna disyuntiva entre estudiar o dedicar el tiempo al ocio, ya fuera rateando, tomando o cumpliendo las 5:20. Siempre tendrán un lugar en mi corazón.

Agradezco la experiencia en la **ayudantía de Gestión Energética I**, que me enseñó a motivar y preparar nuevas generaciones, a desenvolverme frente a otras personas y a descubrir la belleza de enseñar y ayudar. Ahí encontré grandes amigos como **Carlos, Bastián, Jorge, Francisca, Traicy**, entre otros.

Agradezco al **Magíster y al grupo EC2G**, que me abrieron las puertas y me brindaron grandes oportunidades que valoro profundamente. Gracias a **Mathias, Amanda, Goli, Nicolás, Juanjo, Gonzalo, Fernando, Vicente, Vincenzo, Constanza, Ignacio, Pablo, José Ignacio, Javier, Benjamín**, entre muchos otros.

A mis profesores:

- **Rodrigo Demarco**, por su guía durante todo este proceso, por confiar en mi trabajo, darme oportunidades y tener siempre paciencia.
- **Felipe Escudero**, por ser un referente y guía dentro del grupo.
- **Andrés Fuentes**, gracias a cuyo esfuerzo de años fue posible que yo cursara el magíster y realizara este trabajo.

---

Agradezco a todos quienes han pasado por este camino y a quienes vendrán, siempre motivando a nuevas generaciones y extendiendo una mano, como lo hicieron conmigo en su momento.

A la **Universidad Técnica Federico Santa María**, que me regaló los años más lindos de mi vida. Allí aprendí mucho más que lo académico: crecí como persona y como hombre. Gracias por ser un espacio donde jóvenes con sueños pueden compartir y nutrirse de conocimiento.

A mis amigas y amigos que conocí o reencontré en este trayecto —**Fernanda, Karen, Juan de Dios, Ariel**, entre otros—, quienes me apoyaron hasta el final de este camino.

Un agradecimiento muy especial a **Nicol**, quien apareció en el cierre de este ciclo para acompañarme y prepararnos juntos a iniciar uno nuevo. Le agradezco el amor inmenso que me entrega, y valoro la gran pareja, amiga, compañera y confidente que es. Me llena de orgullo la persona que es y espero que algún día pueda escribir sus propios agradecimientos con la misma felicidad con la que yo lo hago ahora.

Por último, me agradezco a mí mismo: por nunca rendirme, por caerme y levantarme, por luchar y creer en que este sueño era alcanzable. Por todo lo bueno y lo malo que viví, que me formaron como la persona que soy hoy. Gracias a mí, por darme la oportunidad y la fuerza de darlo todo.

**Gracias a todos.**

*“¿Acaso existe algo más valioso que tus sueños?”*

— Monkey D. Luffy

---

## Resumen ejecutivo

Este estudio investiga la influencia de la adición de dimetil éter (DME) sobre la formación de hollín, su oxidación y las rutas químicas en llamas de difusión de propano en configuración de coflujo bajo condiciones iso-carbono. Se realizaron simulaciones numéricas detalladas, validadas con mediciones experimentales, para una serie de mezclas de combustible con creciente contenido de DME. Los resultados revelan una marcada disminución en la fracción de volumen de hollín y en el tamaño de partícula primaria a medida que el propano es progresivamente reemplazado por DME, acompañada de una clara contracción de la región dentro de la llama donde se produce hollín y de una reducción significativa en la eficiencia de conversión de carbono a hollín. El análisis mecanístico muestra que la adición de DME suprime la formación de precursores aromáticos clave y de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) pesados, al mismo tiempo que potencia los procesos de oxidación mediante una mayor disponibilidad local de oxígeno y una estructura de llama modificada. El análisis integrado de tasas de reacción demuestra que tanto las tasas de formación como de oxidación de hollín disminuyen en llamas ricas en DME, con un cambio en el balance entre estos procesos hacia menores rendimientos globales de hollín. Cabe destacar que las emisiones de óxidos de nitrógeno disminuyen al aumentar el contenido de DME, a pesar de las mayores temperaturas de llama, reflejando cambios en la composición radicalaria y en los tiempos de residencia de la llama. Estos hallazgos resaltan la efectividad de la oxigenación del combustible para mitigar el hollín y las emisiones contaminantes, y proporcionan una visión sobre los mecanismos químicos y físicos responsables de la supresión del hollín en llamas de combustibles oxigenados.

# Índice de Contenidos

<b>Nomenclatura</b>	<b>1</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>4</b>
<b>2. Objetivos</b>	<b>8</b>
2.1. Objetivo General . . . . .	8
2.2. Objetivos Específicos . . . . .	8
<b>3. Marco Teórico</b>	<b>14</b>
3.1. Combustión . . . . .	14
3.1.1. Definición . . . . .	14
3.1.2. Estequiometría de la combustión . . . . .	15
3.2. Combustibles . . . . .	17
3.2.1. Clasificación de los combustibles . . . . .	17
3.3. Llamas . . . . .	18
3.3.1. LLamas de premezcla laminares . . . . .	19
3.3.2. LLamas de difusión laminar . . . . .	21
3.4. Hollín . . . . .	22
3.4.1. Formación de hollín . . . . .	23
3.4.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) . . . . .	26
<b>4. Modelo matemático</b>	<b>30</b>
4.1. Ecuaciones de la fase gaseosa . . . . .	30
4.1.1. Conservación de la masa . . . . .	31
4.1.2. Conservación del momento axial y radial . . . . .	31
4.1.3. Conservación de la fracción en masa de las especies . . . . .	31
4.1.4. Conservación de la energía . . . . .	32
4.2. Dinámica de las partículas de hollín . . . . .	32
4.2.1. Conservación de la densidad del número de agregados de hollín	33
4.2.2. Conservación de la densidad del número de partículas primarias	
de hollín . . . . .	33
4.2.3. Modelo de radiación . . . . .	33
4.3. Modelos de formación y oxidación de Hollín . . . . .	34
4.3.1. Nucleación . . . . .	34
4.3.2. Condensación de los PAH . . . . .	35

4.3.3. Coagulación . . . . .	35
4.3.4. Modelo de crecimiento de superficie y oxidación . . . . .	37
4.4. Método seccional . . . . .	38
<b>5. Metodología</b>	<b>42</b>
5.1. Metodología de simulación . . . . .	42
5.1.1. Cinética en fase gaseosa . . . . .	43
5.1.2. Llamas no premezcladas en coflujo . . . . .	46
5.1.3. Análisis de rutas de reacción . . . . .	47
5.2. Validación . . . . .	48
5.2.1. Llama de difusión de éter dimetílico . . . . .	48
5.2.2. Llama de difusión de propano . . . . .	51
<b>6. Resultados</b>	<b>60</b>
6.1. Campos . . . . .	60
6.1.1. Temperatura del hollín, fracción de volumen y diámetro de partícula primaria . . . . .	61
6.1.2. Tasas de producción de hollín . . . . .	63
6.1.3. Concentración molar de especies . . . . .	65
6.2. Perfiles integrados radialmente . . . . .	69
6.3. Análisis global de la producción de hollín . . . . .	71
6.4. Rutas de reacción . . . . .	72
<b>7. Conclusiones</b>	<b>75</b>

# Índice de Tablas

3.1. Clasificación de combustibles industriales. . . . .	18
3.2. Tipos de llama según la mezcla de combustible y oxígeno. . . . .	18
4.1. Reacciones de oxidación y crecimiento de la superficie del hollín basadas en HACA . . . . .	38
5.1. Puntos de operación para las simulaciones numéricas. . . . .	43

# Índice de Figuras

3.1.	Ilustración esquemática de una llama plana laminar (izquierda) y de una llama de Bunsen (derecha), ambas premezcladas. . . . .	19
3.2.	Descripción de Mallard-Le Chatelier de la temperatura en una llama laminar. . . . .	20
3.3.	Ejemplo de una llama de difusión laminar. . . . .	22
3.4.	Esquema de la formación de partículas carbonosas en las llamas [5]. . . . .	24
3.5.	Formación del hollín y sus mecanismos en una llama de difusión laminar [9]. . . . .	26
4.1.	Esquema método seccional (Curinao et al. [18]) . . . . .	39
5.1.	Comparación directa de tiempos de retraso de ignición (IDT) y velocidades de llama laminar ( $S_u$ ) predichos por los mecanismos cinéticos base y extendido para diversas mezclas DME/propano. El eje $x$ muestra valores del mecanismo base, mientras que el eje $y$ muestra los valores del mecanismo extendido. El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) cuantifica la concordancia entre ambos mecanismos. Las velocidades de llama laminar se grafican utilizando un eje vertical secundario (twin- $y$ ). . . . .	44
5.2.	Tiempos de retraso de ignición en función de la temperatura inversa ( $1000/T$ ) para DME, propano ( $C_3H_8$ ) y sus mezclas a varias presiones. Los símbolos representan datos experimentales de la literatura [7, 8], mientras que las líneas continuas denotan resultados de simulación utilizando el modelo cinético validado. El modelo reproduce la dependencia con la temperatura y los valores absolutos de los tiempos de ignición en todas las condiciones. . . . .	45
5.3.	Velocidad de llama laminar ( $S_u$ ) en función de la relación de equivalencia ( $\phi$ ) para (a) DME y (b) propano. Los símbolos indican mediciones experimentales de múltiples fuentes de la literatura [9–19]; las líneas continuas corresponden a resultados de simulación. El modelo cinético predice con precisión la velocidad máxima de la llama y su variación con la relación de equivalencia para ambos combustibles. . . . .	46

5.4. Comparación de los datos simulados de la llama con los resultados experimentales de Li et al. [22]. Fracción volumétrica de hollín a lo largo de la línea central de la llama y perfil de temperatura a lo largo de la línea central. Las líneas continuas representan los resultados de la simulación, mientras que los símbolos con barras de error corresponden a los datos experimentales. . . . . 49

5.5. Perfiles radiales de fracción volumétrica de hollín a diferentes alturas absolutas:  $z = 3.96$  cm,  $z = 4.48$  cm y  $z = 5.46$  cm. Las líneas continuas representan los resultados de la simulación, mientras que los marcadores con bordes negros corresponden a los datos experimentales, con áreas sombreadas que indican la incertidumbre de la medición. Los datos experimentales a  $z = 3.96$  cm se muestran en el eje  $y$  derecho para fines ilustrativos, ya que su magnitud difiere del conjunto de datos principal. . . . . 50

5.6. Perfiles radiales de temperatura a diferentes alturas absolutas: (a)  $z = 3.96$  cm, (b)  $z = 4.48$  cm, (c)  $z = 5.46$  cm. Las líneas continuas representan los resultados de la simulación, mientras que los marcadores con bordes negros corresponden a los datos experimentales, con áreas sombreadas que indican la incertidumbre de la medición. . . . . 51

5.7. Perfiles radiales del diámetro primario de partícula a diferentes alturas absolutas: (a)  $z = 3.96$  cm, (b)  $z = 4.48$  cm, (c)  $z = 5.46$  cm. Las líneas continuas representan los resultados de la simulación, mientras que los marcadores con bordes negros corresponden a los datos experimentales, con áreas sombreadas que indican la incertidumbre de la medición. . . . . 51

5.8. Montaje experimental para la caracterización de la llama de propano: (1) quemador, (2) LED, (3) esfera integradora, (4) lentes acromáticos, (5) filtros, (6) cámara CCD, (7) generador de pulsos, (8) fotodiodo, (9) registrador de datos, (10) osciloscopio, (11) radiómetro, (12) cámara CMOS con sensor RGB, (13) motor lineal, (14) medidores de flujo másico de aire y combustible. . . . . 52

5.9. Comparación de resultados experimentales y numéricos para la fracción volumétrica de hollín y la temperatura en una llama laminar de difusión de propano. a) Perfiles axiales de la fracción volumétrica de hollín ( $f_s$ ) en la línea central de la llama ( $r = 0$ ) y siguiendo la posición de máxima fracción volumétrica de hollín. b) Distribuciones de fracción volumétrica de hollín, con resultados experimentales a la izquierda y simulaciones numéricas a la derecha. c) Distribuciones de temperatura del hollín, con resultados experimentales a la izquierda y simulaciones numéricas a la derecha. d) Perfiles axiales de temperatura del hollín en la línea central de la llama ( $r = 0$ ) y siguiendo la posición de máxima fracción volumétrica de hollín. e) Perfiles radiales de fracción volumétrica de hollín al 65 % y 80 % de la altura visible de la llama. f) Perfiles radiales de temperatura del hollín al 65 % y 80 % de la altura visible de la llama. . . . . 54



6.1.	Distribución de temperatura (a), fracción de volumen de hollín (b) y diámetro de partícula primaria (c) en mezclas de llamas de DME/propano. Las simulaciones a la izquierda corresponden a propano puro, y avanzando hacia la derecha, el 20 % de la fracción molar se reemplaza progresivamente por DME bajo condiciones iso-carbono. La línea sólida sobre los campos indica el contorno de la llama donde se predice la presencia de hollín según la simulación numérica. . . . .	61
6.2.	Distribuciones de (a) tasa global de formación de hollín y (b) tasa global de oxidación de hollín en mezclas de llamas DME/propano. . .	63
6.3.	Distribuciones de la fracción molar de PAH: (a) BAPYR (b) BAPYR*S, (c) BGHIF, (d) A2R5, (e) A4 y (f) A3 en mezclas de llamas DME/propano. . . . .	65
6.4.	Distribuciones de la fracción molar de NOx: (a) NO, (b) N <sub>2</sub> O y (c) NO <sub>2</sub> en mezclas de llamas DME/propano. . . . .	67
6.5.	Efectos de la adición de DME al coflujo sobre la fracción de volumen de hollín integrada radialmente (a), tasas de formación/oxidación (b) y eficiencia de conversión carbono-hollín (c). . . . .	69
6.6.	Efectos de la adición de DME al coflujo sobre la fracción de volumen de hollín integrada (a) y las tasas de formación/oxidación (b). . . . .	71
6.7.	Diagrama resumen de rutas que ilustra la distribución de flujos de carbono entre intermediarios y productos clave mientras la mezcla de combustible transita de propano puro ( $X_{C_3H_8} = 1.0$ ) a DME puro ( $X_{DME} = 1.0$ ) bajo condiciones iso-carbono. El diagrama fue generado en el instante de simulación en que la fracción molar local del combustible había disminuido a $10^{-3}$ de su valor inicial, específicamente en la región central cerca de la salida del quemador. Los porcentajes apilados en cada nodo representan la fracción del flujo de carbono asociada a cada mezcla, ordenados de izquierda (propano puro) a derecha (DME puro) según la leyenda. Cada flecha cuantifica la fracción del consumo de la especie precursora dirigida hacia el producto conectado, destacando la importancia relativa de cada ruta de reacción. . . . .	73

# Nomenclatura

## Propiedades geométricas y de movimiento

$r$	Distancia radial
$u$	Velocidad axial
$v$	Velocidad radial
$V_{k,r}$	Velocidad de difusión radial de la especie $k$
$V_{k,z}$	Velocidad de difusión axial de la especie $k$
$V_{s,r}$	Velocidad de difusión de hollín radial
$V_{s,z}$	Velocidad de difusión de hollín axial
$z$	Distancia axial

## Propiedades de la materia

$\dot{\omega}_k$	Tasa de producción de la especie $k$
$\mu$	Viscosidad
$\Omega_k$	Razón de difusión térmica de la especie $k$
$\rho$	Densidad de la mezcla
$D_k$	Coefficiente de difusión de la especie $k$
$f_s$	Fracción en volumen de hollín
$W_k$	Peso molecular de la especie $k$
$W_s$	Peso molecular del hollín
$Y_k$	Fracción en masa de la especie $k$
$Y_s$	Fracción en masa del hollín

## Otras propiedades y constantes

$\alpha$	Tasa de formación
$\epsilon_{PAH_j}$	Fracción molar del PAH condensante $j$
$\frac{dB_s}{dz}$	Tasa de cambio de integración radial de fracción en volumen de hollín
$A_v$	Número de Avogadro
$B_s$	Coefficiente de integración radial de fracción en volumen de hollín
$C_{mass}$	Masa de un átomo de carbono
$g_z$	Aceleración de gravedad
$k_B$	Constante de Boltzmann
$K_n$	Número de Knudsen

### Propiedades de reacción y agregación

[DIM]	Concentración molar del dímer
[PAH]	Concentración molar del PAH
$\beta$	Eficiencia de nucleación
$\frac{\partial N_{DIM}}{\partial t}$	Tasa de dimerización hacia adelante
$\mu_{AB}$	Masa reducida por la colisión de dos PAH
$k_{FWD}$	Coefficiente de dimerización hacia adelante
$K_{p,D}$	Constante de equilibrio de dimerización
$k_{REV}$	Coefficiente de dimerización hacia atrás
$N_{DIMER}$	Número de posibles pares de dímeros
$r_A$	Radio de colisión de PAH

### Propiedades térmicas

$\lambda_c$	Conductividad térmica de la mezcla
$B(T, \lambda)$	Intensidad espectral de cuerpo negro
$C_p$	Capacidad calorífica específica de la mezcla a presión constante
$C_{p,k}$	Capacidad calorífica específica de la especie $k$ a presión constante
$C_{p,s}$	Capacidad calorífica específica del hollín a presión constante
$h_k$	Entalpía específica de la especie $k$

$h_s$	Entalpía específica del hollín
$J$	Coefficiente de emisión térmica
$Q_r$	Transferencia de calor por radiación
$T$	Temperatura



# 1 | Introducción

Las emisiones de hollín, formadas principalmente durante procesos de combustión, han sido ampliamente reconocidas por sus efectos perjudiciales sobre el cambio climático y la salud humana [1]. Un factor clave en la formación de partículas de hollín es la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), que actúan como precursores esenciales en el desarrollo del hollín [2–5]. Tanto los PAHs como las partículas de hollín resultantes están asociados a importantes riesgos ambientales y de salud. La inhalación de estas partículas puede provocar graves problemas respiratorios y cardiovasculares [6], mientras que en la atmósfera agravan el calentamiento global al absorber y retener calor. Además, investigaciones numéricas han demostrado que entornos de combustión enriquecidos con oxígeno pueden favorecer la formación de PAHs cerca del quemador, acelerando los procesos de nucleación temprana de hollín y de crecimiento superficial, incrementando en última instancia el rendimiento total de hollín [7]. De manera similar, la adición de ozono en llamas parcialmente premezcladas promueve el crecimiento de hollín y altera su nanoestructura al disminuir el grado de grafitización e incrementar los grupos funcionales oxigenados en su superficie [8]. Por otro lado, combustibles alternativos como metanol y butanol han demostrado reducir significativamente la formación de hollín al diluir precursores aromáticos y modificar la química radicalaria en las llamas [9, 10]. Por ejemplo, la mezcla de etanol con combustible Jet A disminuye la altura de la llama, la luminiscencia, las concentraciones de PAHs y la fracción de volumen de hollín, principalmente a través de la dilución de aromáticos, sin afectar marcadamente las rutas primarias de formación [11]. Asimismo, estudios en combustibles de aviación como el queroseno RP-3 muestran que las partículas de hollín tienden a ser más grandes y más ordenadas, exhibiendo menor reactividad a la oxidación en comparación con hidrocarburos más simples, lo que tiene implicancias para la persistencia del hollín en ambientes de combustión [12].

A pesar de estos avances en combustibles alternativos y en mitigación del hollín, el dimetil éter (DME) sigue siendo un combustible de alto interés debido a sus

prometedoras propiedades de combustión y a su capacidad para reducir hollín. El DME es un combustible no tóxico y renovable, conocido por su tendencia a disminuir las emisiones de hollín. Sin embargo, se ha demostrado que en llamas de difusión laminar de DME en coflujo, la adición de oxígeno al flujo de combustible incrementa inicialmente la fracción de volumen de hollín hasta un punto crítico, tras el cual la formación de hollín disminuye drásticamente [13]. Esta inversión se atribuye principalmente a efectos químicos que provocan una disociación casi completa del DME antes de la combustión, modificando el régimen de la llama y reduciendo el crecimiento de masa de hollín a pesar de una mayor iniciación de hollín. Este comportamiento no lineal resalta la compleja interacción entre efectos químicos y térmicos en la combustión del DME.

El DME ha surgido como un prometedor combustible limpio, particularmente en motores diésel, debido a su capacidad de entregar alto rendimiento mientras reduce significativamente las emisiones de CO, NO<sub>x</sub> y material particulado. Una de sus principales ventajas es su versatilidad, ya que puede producirse a partir de diversas materias primas, incluyendo gas natural, carbón y biomasa, lo que lo hace adaptable a diferentes necesidades energéticas [14]. Además, la producción de DME puede generar subproductos valiosos, como hidrógeno, aumentando aún más su potencial como fuente de energía sostenible para el futuro.

El DME no solo sirve como alternativa limpia al diésel en motores de encendido por compresión (CI) [15, 16], sino que también actúa como sustituto del gas natural en turbinas de gas adaptadas [17]. En comparación con el diésel convencional, el DME ofrece numerosas ventajas, incluyendo mayor retraso en la inyección, menor presión máxima en el cilindro, menor tasa de aumento de presión, menor retraso de ignición [18], y una temperatura de autoignición más baja. Su alto número de cetano ( $\geq 55$ ) también contribuye a sus superiores propiedades de combustión, mejorando la facilidad de evaporación y convirtiéndolo en un candidato ideal para aplicaciones de combustión limpia.

Reforzando su atractivo como combustible limpio, el DME arde con una llama azul visible y comparte propiedades similares con el propano y el butano, lo que lo hace adecuado para su uso como gas licuado de petróleo (GLP) en aplicaciones como calefacción y cocina [19]. Una de las características más destacadas del DME es su seguridad en almacenamiento y manipulación; a diferencia de otros éteres, el DME no forma peróxidos explosivos [20]. Su estructura química, compuesta únicamente por enlaces C–H y C–O sin enlaces C–C, le otorga aproximadamente un 35 % de oxígeno, un factor que se cree suprime la formación de hollín [21].

El DME es ampliamente considerado un combustible alternativo o aditivo prometedor debido a sus favorables propiedades de combustión y, en muchos casos, a su capacidad de reducir emisiones de hollín [22–24]. Numerosos estudios han demostrado que mezclar DME con metano [25–27], diésel [16, 22] o gasolina [28] produce reducciones significativas en la formación de hollín. Sin embargo, los efectos del DME no son universalmente beneficiosos: cuando se mezcla con etileno, varios estudios experimentales y numéricos han demostrado que el DME puede, de hecho, potenciar la formación de PAHs y hollín [25, 29–32]. Este resultado contraintuitivo se atribuye principalmente al incremento en la producción de radicales metilo ( $\text{CH}_3$ ) por descomposición del DME, lo que promueve la formación de radicales propargilo ( $\text{C}_3\text{H}_3$ ) y acelera las rutas de formación de benceno y PAHs. Las elevadas concentraciones de  $\text{CH}_3$  en regiones de baja temperatura favorecen la recombinación de propargilo, un paso crucial en la formación de anillos aromáticos y precursores de hollín.

Estudios experimentales en llamas premezcladas y de difusión contraflujo han demostrado que el efecto del DME en la formación de precursores de hollín no es lineal. Pequeñas adiciones de DME pueden potenciar la producción de radicales y especies precursoras, mientras que fracciones mayores inhiben la formación de hollín a través de rutas oxidativas [33]. A presiones elevadas, los límites de formación de hollín en llamas de etileno se ven afectados por la adición de DME: pequeñas cantidades lo promueven, pero mayores cantidades reducen la región de formación de hollín [32]. Este comportamiento no monótono resulta del balance entre efectos químicos y térmicos, donde la cinética química asociada a las rutas de radicales metilo domina [32].

La interacción entre la formación de hollín y las emisiones de  $\text{NO}_x$  en llamas que contienen DME también es destacable. La formación de hollín puede suprimir la formación de  $\text{NO}$  tanto por efectos de radiación térmica como por la competencia química por radicales clave como el acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) [34]. Además, se ha observado que la adición de DME a llamas de difusión de metano reduce la carga de hollín, mientras provoca una variación no lineal en las emisiones de  $\text{NO}_x$ , atribuida a cambios en los reservorios de radicales, incluyendo concentraciones de  $\text{OH}$  y  $\text{CH}$  [35]. Experimentos en motores utilizando mezclas de gasolina-DME indican una mayor eficiencia térmica y menores emisiones de  $\text{NO}_x$  e hidrocarburos en condiciones optimizadas [23, 24].

En mezclas altamente ricas en combustible, como las de metano/DME, modelos cinéticos extendidos y experimentos revelan que el DME potencia la ignición y la cinética de oxidación, facilitando procesos de oxidación parcial y conversión a intermediarios valiosos [26]. Investigaciones sobre la estructura de llamas turbulentas también

confirman que la pirólisis de DME produce grandes cantidades de formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), influyendo en los campos de temperatura de la llama y en las zonas de reacción [27, 36].

Con base en el potencial demostrado del DME como combustible alternativo, este estudio investiga su influencia en la formación de hollín cuando se mezcla con propano en llamas de difusión en coflujo. Para asegurar una comparación justa, la metodología mantiene un flujo másico de carbono constante en todos los casos, ajustando la velocidad del combustible en consecuencia; los puntos de operación para las simulaciones numéricas se resumen en la Tabla 5.1. La investigación se estructura en dos fases distintas: primero, el modelo de hollín se valida con mediciones experimentales; segundo, se predice la formación de hollín en diversas llamas de difusión laminar en coflujo con diferentes mezclas de DME/propano. Además, se analizan las etapas fundamentales de producción de hollín, se realiza un análisis de rutas reaccionales para las diferentes mezclas, y se examinan las características de formación de  $\text{NO}_x$ , con el fin de proporcionar una evaluación integral del proceso de combustión.

## 2 | Objetivos

### 2.1. Objetivo General

Estudiar la formación y caracterización de las partículas de hollín, PAHs y NO<sub>x</sub> en llamas de difusión laminar de Propano con la adición de Dimetil Éter (DME) mediante simulaciones numéricas.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Revisar en la literatura simulaciones y experimentos relacionados a llamas de difusión laminar de Propano y DME.
- Buscar y extender un mecanismo cinético-químico el cual sea capaz de representar la oxidación del DME y Propano, además de la formación de hollín.
- Validar el mecanismo cinético-químico mediante simulaciones utilizando el código abierto Cantera.
- Simular la llama elegida de la literatura mediante el algoritmo numérico CoFlame en Fortran.
- Comparar los resultados obtenidos con la literatura y valores experimentales.
- Simular distintas configuraciones de mezclas de DME y Propano utilizando algún criterio constante.
- Analizar y procesar los resultados obtenidos a partir de las simulaciones numéricas.
- Analizar la formación de hollín, PAHs y NO<sub>x</sub> en todas las configuraciones simuladas.

- Concluir a partir de los resultados obtenidos y la literatura como es el efecto de añadir DME en llamas de Propano.



## Bibliografía

- [1] James Hansen and Larissa Nazarenko. Soot climate forcing via snow and ice albedos. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(2):423–428, 2004. Cited by: 1040; All Open Access, Bronze Open Access, Green Open Access. 1
- [2] Pascale Desgroux, Xavier Mercier, and Kevin A. Thomson. Study of the formation of soot and its precursors in flames using optical diagnostics. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(1):1713–1738, 2013. 1
- [3] Hai Wang. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1):41–67, 2011.
- [4] Peng Liu, Zepeng Li, and William L. Roberts. The growth of pahn and soot in the post-flame region. *Proceedings of the Combustion Institute*, 37(1):977–984, 2019.
- [5] Jorge Curinao, Francisco Cepeda, Felipe Escudero, Seth B. Dworkin, and Rodrigo Demarco. Understanding soot formation: A comprehensive analysis using reactive models in inverse non-premixed flames. *Combustion and Flame*, 267:113569, 2024. 1
- [6] Thomas Bourdrel, Marie-Abèle Bind, Yannick BÉjot, Olivier Morel, and Jean-François Argacha. Cardiovascular effects of air pollution. *Archives of Cardiovascular Diseases*, 110(11):634–642, 2017. 1
- [7] Huaqiang Chu, Yan Yan, Longkai Xiang, Weiwei Han, Fei Ren, and Licheng Peng. Effect of oxygen-rich combustion on soot formation in laminar co-flow propane diffusion flames. *Journal of the Energy Institute*, 93(2):822–832, 2020. 1
- [8] Run Hong, Yuhang Yang, Jinfang Yao, Hui Zhou, Wenlong Dong, and Huaqiang Chu. Effect of ozone and oxygen dilution on soot formation in coflow ethylene/oxygen/ozone laminar partially premixed flames. *Journal of the Energy Institute*, 117:101832, 2024. 1
- [9] Fushui Liu, Yang Hua, Han Wu, Chia fon Lee, and Zhongjie Shi. Experimental and kinetic studies of soot formation in methanol-gasoline coflow diffusion flames. *Journal of the Energy Institute*, 92(1):38–50, 2019. 1

- [10] Xu He, Qi Xiang, Jingyang Jia, Jiaqi Yan, Zhiwei Zhang, Yabei Xu, and Dongping Chen. Experimental and kinetic investigation on soot formation in laminar diffusion flame of jet a/butanol blends. *Journal of the Energy Institute*, 116:101765, 2024. 1
- [11] Xu He, Qi Xiang, Jingyang Jia, Panhong Wang, Jiaqi Yan, Yabei Xu, and Dongping Chen. Effects of ethanol addition on soot formation in co-flow jet a diffusion flame. *Journal of the Energy Institute*, 113:101538, 2024. 1
- [12] Ayoub O.G. Abdalla, Yaoyao Ying, Bo Jiang, Xiaomin He, and Dong Liu. Comparative study on characteristics of soot from n-decane and rp-3 kerosene normal/inverse diffusion flames. *Journal of the Energy Institute*, 93(1):62–75, 2020. 1
- [13] Francisco Cepeda, Luke Di Liddo, Marek Serwin, Ahmet E. Karataş, and Seth B. Dworkin. On the sudden reversal of soot formation by oxygen addition in dme flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 39(2):1997–2005, 2023. 1
- [14] Zoha Azizi, Mohsen Rezaeimaneh, Tahere Tohidian, and Mohammad Reza Rahimpour. Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 82:150–172, 2014. 1
- [15] Constantine Arcoumanis, Choongsik Bae, Roy Crookes, and Eiji Kinoshita. The potential of di-methyl ether (dme) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. *Fuel*, 87(7):1014–1030, 2008. 1
- [16] G. Thomas, B. Feng, A. Veeraragavan, M.J. Cleary, and N. Drinnan. Emissions from dme combustion in diesel engines and their implications on meeting future emission norms: A review. *Fuel Processing Technology*, 119:286–304, 2014. 1
- [17] Min Chul Lee, Seok Bin Seo, Jae Hwa Chung, Yong Jin Joo, and Dal Hong Ahn. Industrial gas turbine combustion performance test of dme to use as an alternative fuel for power generation. *Fuel*, 88(4):657–662, 2009. 1
- [18] Han Wu, Zhicheng Shi, Chia fon Lee, Hongguang Zhang, and Yonghong Xu. Experimental and kinetic study on ignition of dme/n-butane mixtures under high pressures on a rapid compression machine. *Fuel*, 225:35–46, 2018. 1
- [19] Liwei ZHANG, Junhua WANG, Pei WU, Zhaoyin HOU, Jinhua FEI, and Xiaoming ZHENG. Synthesis of dimethyl ether via methanol dehydration over

- combined al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>-hzsm-5 solid acids. *Chinese Journal of Catalysis*, 31(8):987–992, 2010. 1
- [20] Freshteh Raoof, Majid Taghizadeh, Ali Eliassi, and Fereydoon Yaripour. Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over  $\gamma$ -alumina. *Fuel*, 87(13):2967–2971, 2008. 1
- [21] Su Han Park and Chang Sik Lee. Applicability of dimethyl ether (dme) in a compression ignition engine as an alternative fuel. *Energy Conversion and Management*, 86:848–863, 2014. 1
- [22] Peng Geng, Erming Cao, Qinming Tan, and Lijiang Wei. Effects of alternative fuels on the combustion characteristics and emission products from diesel engines: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71:523–534, 2017. 1
- [23] Changwei Ji, Chen Liang, and Shuofeng Wang. Investigation on combustion and emissions of dme/gasoline mixtures in a spark-ignition engine. *Fuel*, 90(3):1133–1138, 2011. 1
- [24] Lei Shi, Changwei Ji, Shuofeng Wang, Xiaoyu Cong, Teng Su, and Du Wang. Combustion and emissions characteristics of a s.i. engine fueled with gasoline-dme blends under different spark timings. *Fuel*, 211:11–17, 2018. 1
- [25] S.S. Yoon, D.H. Anh, and S.H. Chung. Synergistic effect of mixing dimethyl ether with methane, ethane, propane, and ethylene fuels on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation. *Combustion and Flame*, 154(3):368–377, 2008. 1
- [26] S. Porras, D. Kaczmarek, J. Herzler, S. Drost, M. Werler, T. Kasper, M. Fikri, R. Schießl, B. Atakan, C. Schulz, and U. Maas. An experimental and modeling study on the reactivity of extremely fuel-rich methane/dimethyl ether mixtures. *Combustion and Flame*, 212:107–122, 2020. 1
- [27] Kathryn N. Gabet, Han Shen, Randy A. Patton, Frederik Fuest, and Jeffrey A. Sutton. A comparison of turbulent dimethyl ether and methane non-premixed flame structure. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(1):1447–1454, 2013. 1
- [28] Shu Zheng, Zichen Lv, Yu Yang, Hao Liu, and Qiang Lu. Numerical simulation of soot and no formation in dme/gasoline laminar co-flow diffusion flames. *Fuel*, 369:131783, 2024. 1

- [29] Charles S. McEnally and Lisa D. Pfefferle. The effects of dimethyl ether and ethanol on benzene and soot formation in ethylene nonpremixed flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1):603–610, 2007. 1
- [30] Beth Anne V. Bennett, Charles S. McEnally, Lisa D. Pfefferle, Mitchell D. Smooke, and Meredith B. Colket. Computational and experimental study of the effects of adding dimethyl ether and ethanol to nonpremixed ethylene/air flames. *Combustion and Flame*, 156(6):1289–1302, 2009.
- [31] F. Liu, X. He, X. Ma, Q. Zhang, M.J. Thomson, H. Guo, G.J. Smallwood, S. Shuai, and J. Wang. An experimental and numerical study of the effects of dimethyl ether addition to fuel on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation in laminar coflow ethylene/air diffusion flames. *Combustion and Flame*, 158(3):547–563, 2011.
- [32] Zepeng Li, Hafiz M.F. Amin, Peng Liu, Yu Wang, Suk H. Chung, and William L. Roberts. Effect of dimethyl ether (dme) addition on sooting limits in counterflow diffusion flames of ethylene at elevated pressures. *Combustion and Flame*, 197:463–470, 2018. 1
- [33] Mariano Sirignano, Maurin Salamanca, and Andrea D’Anna. The role of dimethyl ether as substituent to ethylene on particulate formation in premixed and counterflow diffusion flames. *Fuel*, 126:256–262, 2014. 1
- [34] Hongsheng Guo and Gregory J. Smallwood. The interaction between soot and no formation in a laminar axisymmetric coflow ethylene/air diffusion flame. *Combustion and Flame*, 149(1):225–233, 2007. 1
- [35] Yinhu Kang, Wei Shuang, Xingchi Jiang, Yangfan Song, Sicong Sun, Pengyuan Zhang, Yuming Sun, Xiaofeng Lu, Quanhai Wang, Xiaolong Gou, and Xuanyu Ji. Study on effect of dimethyl ether addition on combustion characteristics of turbulent methane/air jet diffusion flame. *Fuel Processing Technology*, 159:421–435, 2017. 1
- [36] Wenjun Lin, Jinhua Wang, Runze Mao, Weijie Zhang, Hao Xia, Meng Zhang, and Zuohua Huang. Effect of dme addition on turbulent flame structure in lean premixed ch4/dme/air mixtures. *Fuel*, 294, 2021. Cited by: 10. 1

# 3 | Marco Teórico

## Índice

---

<b>3.1. Combustión</b> . . . . .	<b>14</b>
3.1.1. Definición . . . . .	14
3.1.2. Estequiometría de la combustión . . . . .	15
<b>3.2. Combustibles</b> . . . . .	<b>17</b>
3.2.1. Clasificación de los combustibles . . . . .	17
<b>3.3. Llamas</b> . . . . .	<b>18</b>
3.3.1. Llamas de pmezcla laminares . . . . .	19
3.3.2. Llamas de difusión laminar . . . . .	21
<b>3.4. Hollín</b> . . . . .	<b>22</b>
3.4.1. Formación de hollín . . . . .	23
3.4.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) . . . . .	26

---

## 3.1. Combustión

### 3.1.1. Definición

La combustión es un proceso caracterizado por una serie de reacciones de oxidación que generan calor. Estas reacciones ocurren entre dos elementos principales: el combustible y el comburente. Lo que distingue la combustión de otros procesos de oxidación más lentos es su rapidez y la presencia de una llama. Además, se diferencia de procesos de oxidación extremadamente rápidos como detonaciones, deflagraciones y explosiones, por mantener una llama estable durante el proceso.

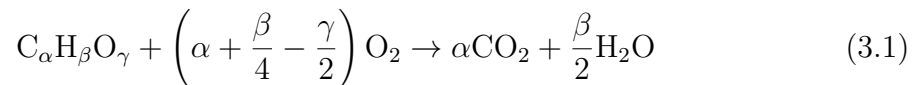
La mayoría de los combustibles, al margen de que sean sólidos, líquidos o gaseosos, están compuestos, básicamente, por Carbono (C) e Hidrógeno (H); además de estos

componentes principales tienen otros como Azufre (S), Humedad (H<sub>2</sub>O), Cenizas, etc. El comburente universal es el oxígeno, por lo que en la práctica se utiliza el aire como comburente, ya que está compuesto, prácticamente, por 21 % Oxígeno (O<sub>2</sub>) y 79 % Nitrógeno (N<sub>2</sub>); únicamente en casos especiales se utilizan atmósferas enriquecidas en oxígeno e incluso oxígeno puro (por ejemplo en soldadura).

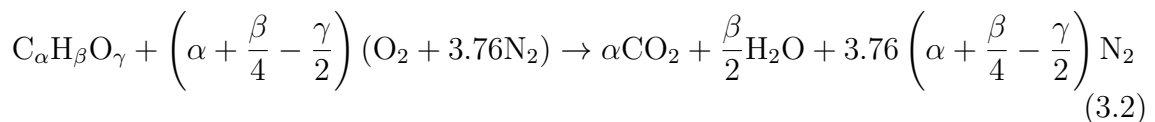
El producto químico de la combustión corresponde a compuestos oxidados, mientras que físicamente origina una llama capaz de emitir luz y calor.

### 3.1.2. Estequiometría de la combustión

La estequiometría de la combustión aborda las relaciones tanto masivas como volumétricas entre los reactivos y los productos involucrados en el proceso. Los aspectos principales a determinar incluyen la cantidad de aire necesaria para la combustión y la composición de los productos resultantes. Para prever estas cantidades, es necesario recurrir a un modelo ideal basado en unos pocos parámetros, principalmente la naturaleza del combustible. En condiciones ideales, la combustión de hidrocarburos produce principalmente dióxido de carbono y agua. Cuando el contenido de oxígeno en la mezcla es adecuado para consumir completamente el combustible, se establece la siguiente relación química:



Bajo estas condiciones, un máximo de calor es liberado y se dispone de un máximo de energía química para el trabajo mecánico. La combustión de hidrocarburos comúnmente se lleva a cabo empleando aire en lugar de oxígeno puro. El aire, en términos molares o volumétricos, consiste principalmente en un 21 % de oxígeno y un 79 % de nitrógeno. Considerando esta composición, la combustión estequiométrica de un hidrocarburo con aire puede ser representada como:



La cantidad de aire requerida para la quemar una mezcla estequiométrica se denomina aire estequiométrico o teórico. La combustión estequiométrica prácticamente es irrealizable, lo que obliga a operar con excesos de aire con el fin de lograr combustiones completas. El calor producido en la combustión completa es independiente del exceso de aire, pero el aprovechamiento de este calor es tanto menor cuanto mayor es el

exceso de aire con el que se trabaja, ya que una parte del calor de la combustión se utiliza en calentar a los humos y éstos aumentan con el exceso de aire; por todo ello, en la práctica se buscan combustiones completas con los menores excesos de aire posibles.

Para obtener una correcta combustión debe lograrse una buena mezcla del combustible con el aire; en este sentido los combustibles gaseosos presentan mayor facilidad de mezcla que los líquidos y éstos a su vez más que los sólidos; por este motivo pueden obtenerse menores excesos de aire con los combustibles gaseosos.

En la práctica, los combustibles suelen quemarse con una cantidad de aire que difiere de la relación estequiométrica. Cuando se utiliza menos aire del necesario, la mezcla se conoce como rica en combustible. Por otro lado, si se emplea un exceso de aire, se denomina mezcla pobre en combustible. Por esta razón, resulta útil cuantificar la mezcla combustible mediante uno de los siguientes métodos ampliamente utilizados [1]:

- **Razón de aire-combustible:** La relación de aire-combustible  $f$ , viene dada por:

$$f = \frac{m_f}{m_a} \quad (3.3)$$

donde  $m_f$  y  $m_a$  son las masas de combustible y aire respectivamente. Para una mezcla estequiométrica, la relación se aproxima de la siguiente forma:

$$f_s = \frac{m_f}{m_a} \Big|_{\text{estequiométrico}} = \frac{M_f}{\left(\alpha + \frac{\beta}{2} - \frac{\gamma}{2}\right) \cdot 4.76 \cdot M_{\text{aire}}} \quad (3.4)$$

donde  $M_f$  y  $M_a$  son las masas medias por mol de combustible y aire, respectivamente. El intervalo de  $f$  está delimitado por 0 y  $\infty$ .

- **Razón de equivalencia:** Normalizando la relación real de combustible-aire  $f$  por la relación estequiométrica combustible-aire  $f_s$  se obtiene la relación de equivalencia,  $\phi$ :

$$\phi = \frac{f}{f_s} = \frac{m_{a,s}}{m_a} = \frac{N_{a,s}}{N_a} = \frac{N_{O_2,s}}{N_{O_2,a}} \quad (3.5)$$

donde el subíndice  $s$  denota un valor para la condición estequiométrica. Cuando  $\phi < 1$  indica una mezcla pobre,  $\phi = 1$  indica una mezcla estequiométrica y cuando  $\phi > 1$  es una mezcla rica. Al igual que  $f$ , su intervalo está delimitado

por valores entre 0 y  $\infty$ , que representan los extremos del aire puro y el combustible, respectivamente.

## 3.2. Combustibles

El proceso de combustión se fundamenta en dos elementos esenciales: el combustible y el comburente. Los combustibles se definen como sustancias que liberan calor al reaccionar químicamente con un comburente. La mayoría de los sistemas de combustión actuales dependen de fuentes de combustibles fósiles no renovables. Sin embargo, el uso extensivo de estos combustibles contribuye significativamente al calentamiento global, dado el considerable volumen de emisiones de dióxido de carbono asociado a su combustión. En contraposición, los combustibles derivados de la biomasa u otras fuentes renovables representan alternativas potencialmente atractivas a los combustibles fósiles. Actualmente, existe un gran interés en investigar y desarrollar estos recursos renovables como una forma de mitigar los impactos ambientales negativos asociados con el uso de combustibles fósiles.

### 3.2.1. Clasificación de los combustibles

Todos los combustibles industriales se caracterizan por estar constituidos por mezclas o combinaciones de pocos elementos. La mayor proporción (en peso) corresponde a Carbono, Hidrogeno y en muchos casos algo de Azufre, elementos cuyas reacciones de combustión son exotérmicas. El resto, mucho mas reducido cuantitativamente, esta constituido por Oxigeno, Nitrógeno, agua, y cenizas (sílices, compuestos organometálicos de vanadio y otros, arcillas, sales de sodio y otros, óxidos de hierro, etc), su presencia representa problemas tecnológicos específicos de cada combustible. La clasificación de los combustibles convencionales puede realizarse de diferentes formas. Atendiendo a su origen, pueden ser fósiles o no fósiles, según procedan o no de restos fermentados de seres vivos, sepultados en la era secundaria. Según su grado de preparación se clasifican en naturales, su utilización es directa tal y como aparecen en origen, y elaborados o manufacturados, que deben ser sometidos a complejos tratamientos o incluso a preparación química específica. Dependiendo de la fase en que se presenten: combustibles sólidos, líquidos y gaseosos. La fase es uno de los factores determinantes en el diseño de los dispositivos de combustión así como en el de las instalaciones de preparación y manejo del combustible.

Una breve clasificación de tipos de combustibles se puede apreciar en la Tabla 3.1:

Estado	Tipo	Ejemplos
Sólidos	Naturales	Maderas y residuos vegetales
	Artificiales	Turbas, Lignitos, Hullas, Antracita Coques (de carbón y petróleo) Aglomerados y briquetas Carbón vegetal
Líquidos	Alcoholes Residuales	Naturales (fermentación e hidrólisis), Artificiales Lejías negras Gasóleos, Fuelóleos Fuel-Gas
	Derivados del petróleo Residuales	
Gaseosos	Gas natural GLP	Diferentes familias Propanos y butanos
	Artificiales o sintéticos	Gas de alto horno, Gas de coque Gas pobre, Gas de agua, Gas ciudad DME
	Biogás	

Tabla 3.1: Clasificación de combustibles industriales.

### 3.3. Llamas

Una llama es el fenómeno luminoso que se produce por la incandescencia de los gases a alta temperatura durante la combustión de cualquier combustible como los mencionados anteriormente.

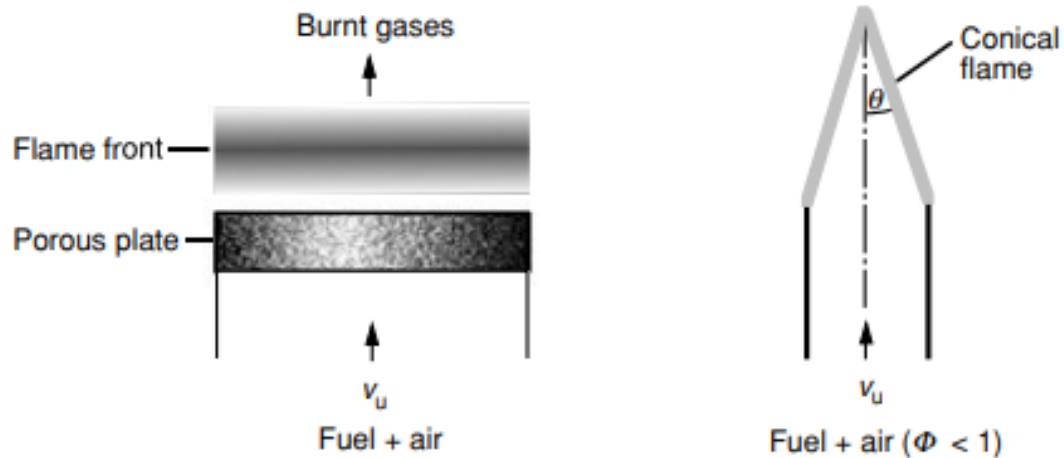
Según el frente de llama generado, dependiendo de la mezcla entre combustible y oxidante previa a la ignición y su régimen, tenemos la siguiente clasificación de llamas (Ver Tabla 3.2):

Mezcla de combustible y oxidante	Régimen	Ejemplos
Premezclado	Turbulento	Motor de gasolina de encendido por chispa Turbina de gas estacionaria con baja emisión de $\text{NO}_x$
	Laminar	Llama plana Quemador Bunsen
No premezclado	Turbulento	Combustión de carbón pulverizado Turbina de avión Motor Diésel Motor Cohete $\text{H}_2\text{O}_2$
	Laminar	Fuego de leña Quemadores radiantes para calefacción Vela

Tabla 3.2: Tipos de llama según la mezcla de combustible y oxígeno.

### 3.3.1. LLamas de premezcla laminares

En las llamas de premezcla laminares el combustible y el oxidante están premezclados antes de que ocurra la ignición y el régimen del flujo es laminar. Una llama premezclada se considera estequiométrica cuando tanto el combustible como el comburente se consumen completamente entre sí, dando como resultado exclusivamente dióxido de carbono y agua. Si hay un exceso de combustible, se clasifica como una mezcla rica en combustible, mientras que si hay un exceso de oxígeno, se denomina una mezcla pobre en combustible. Un ejemplo clásico de una llama de premezcla laminar es el quemador Bunsen, el cual se puede ver en la Figura 3.1. Recordando que el gas combustible que ingresa al quemador induce aire desde su entorno a través del tubo, se observa que a medida que el combustible y el aire ascienden por el conducto, se produce una mezcla gradual, alcanzando la completa homogeneidad antes de llegar a la parte superior del mismo. La velocidad del flujo dentro del tubo se caracteriza por ser laminar, con una distribución parabólica de velocidad a lo largo del tubo. Como consecuencia, la velocidad del flujo cerca de la pared del tubo es significativamente reducida. Esta baja velocidad del flujo, combinada con las pérdidas de calor en el borde del quemador, desempeña un papel crucial en la estabilización de la temperatura en la parte superior del tubo.

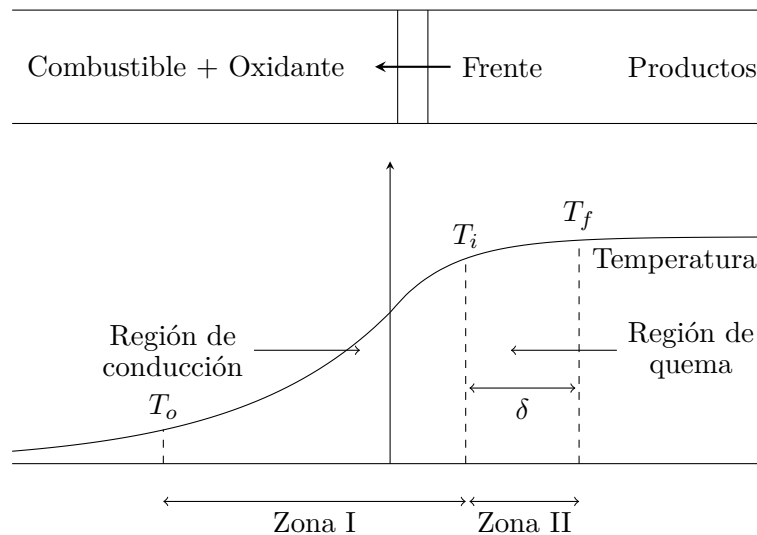


**Figura 3.1:** Ilustración esquemática de una llama plana laminar (izquierda) y de una llama de Bunsen (derecha), ambas premezcladas.

La zona oscura representa simplemente los gases premezclados que aún no han experimentado combustión antes de ingresar a la zona luminosa, donde ocurre la reacción y la liberación de calor. La zona luminosa se caracteriza por tener un grosor

de menos de 1 mm y es la región de la zona de reacción donde la temperatura alcanza su punto máximo; de hecho, la mayor parte de la reacción y la liberación de calor tienen lugar en este sector. El color de la zona luminosa varía dependiendo de la relación entre combustible y aire. En mezclas pobres en combustible, compuestas de hidrocarburos y aire, se observa una radiación violeta intensa, que se atribuye a los radicales CH excitados. Por otro lado, en mezclas ricas en combustible, la radiación verde que se observa proviene de moléculas de  $C_2$  excitadas. Los gases quemados a alta temperatura típicamente muestran un resplandor rojizo, generado por la radiación del  $CO_2$  y el vapor de agua.

La velocidad de la llama, también conocida como velocidad de combustión, velocidad normal de combustión o velocidad laminar de la llama, se define con mayor precisión como la velocidad a la que los gases no quemados se desplazan a través de la onda de combustión en dirección perpendicular a la superficie de la misma.



**Figura 3.2:** Descripción de Mallard-Le Chatelier de la temperatura en una llama laminar.

Las teorías térmicas se remontan a Mallard y Le Chatelier [2], quienes propusieron que el mecanismo fundamental que controla la propagación de la llama es la transferencia de calor a través de las capas de gas. Mallard y Le Chatelier postularon, como se muestra en la Figura 3.2, que una llama consta de dos zonas distintas separadas en el punto donde se enciende la siguiente capa. El calor conducido desde la zona II es igual al necesario para elevar la temperatura de los gases no quemados hasta el punto de ignición, que marca el límite entre las zonas I y II. Suponiendo una pendiente lineal en la curva de temperatura, esta pendiente puede aproximarse mediante la

expresión  $[(T_f - T_i)/\delta]$ , donde  $T_f$  representa la temperatura final o de la llama,  $T_i$  es la temperatura de ignición y  $\delta$  es el espesor de la zona de reacción. Si se realiza un balance de entalpía, tenemos lo siguiente:

$$\dot{m}C_p(T_i - T_0) = \lambda \frac{(T_f - T_i)}{\delta} A \quad (3.6)$$

donde  $\lambda$  es la conductividad térmica,  $\dot{m}$  es el flujo másico de los gases no quemados en la onda de combustión,  $T_0$  es la temperatura de los gases no quemados y  $A$  es el área de la sección transversal tomada como la unidad. Dado que el problema descrito es fundamentalmente unidimensional, se realiza la siguiente aproximación:

$$\dot{m} = \rho Au = \rho S_L A \quad (3.7)$$

donde  $\rho$  es la densidad,  $u$  es la velocidad de los gases no quemados y  $S_L$  es el símbolo denotado de la velocidad de la llama laminar. Por lo tanto, la Ecuación 3.6 queda de la siguiente forma:

$$\rho S_L C_p (T_i - T_0) = \lambda \frac{(T_f - T_i)}{\delta} \quad (3.8)$$

Finalmente, tenemos la siguiente relación:

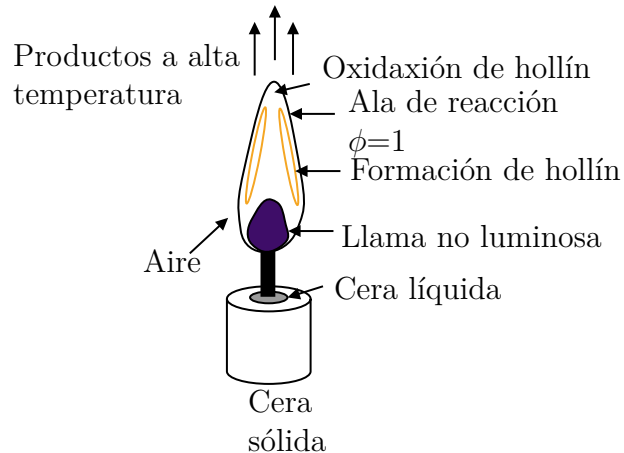
$$S_L = \left( \frac{\lambda(T_f - T_i)}{\rho C_p (T_i - T_0)} \frac{1}{\delta} \right) \quad (3.9)$$

### 3.3.2. LLamas de difusión laminar

A diferencia del punto anterior, en muchos procesos de combustión, el combustible y el comburente se introducen por separado antes de entrar en la zona de reacción, donde se mezclan y se queman. Estas reacciones de combustión se conocen como “llamas no premezcladas” o tradicionalmente como “llamas de difusión”, ya que el transporte de combustible y oxidante hacia la zona de reacción se produce principalmente por difusión. En las llamas no premezcladas, tanto el combustible como el comburente se desplazan hacia el frente de la llama debido a gradientes establecidos por la reacción química. La llama permanece en la interfaz ya que no puede propagarse hacia el combustible sin oxidante ni hacia el oxidante sin combustible. La física subyacente es bastante simple: tanto el combustible como el oxidante se difunden hacia la zona de la llama, donde los procesos cinéticos químicos los transforman en productos, lo que conlleva la liberación de energía. Posteriormente, las especies de productos y la

energía se dispersan fuera de la zona de la llama, tanto en dirección al combustible como al oxidante.

Al igual que sucede con las llamas premezcladas, aunque la física subyacente es simple, la incorporación de todos los términos pertinentes de la termodinámica, el transporte difusivo y la reacción química en las ecuaciones de conservación da como resultado un sistema de ecuaciones diferenciales parciales que rara vez puede resolverse de forma analítica. Un ejemplo conocido de una llama no premezclada es la llama de una vela (ver Figura 3.3). En la combustión sin premezcla, el combustible y el comburente se transportan independientemente hacia la zona de reacción, principalmente por difusión, donde se mezclan antes de reaccionar. Las reacciones químicas suelen ser rápidas, por lo que la velocidad de combustión está limitada más por el proceso de transporte y mezcla que por la cinética química. Como resultado, se puede mantener una mayor estabilidad de la llama.



**Figura 3.3:** Ejemplo de una llama de difusión laminar.

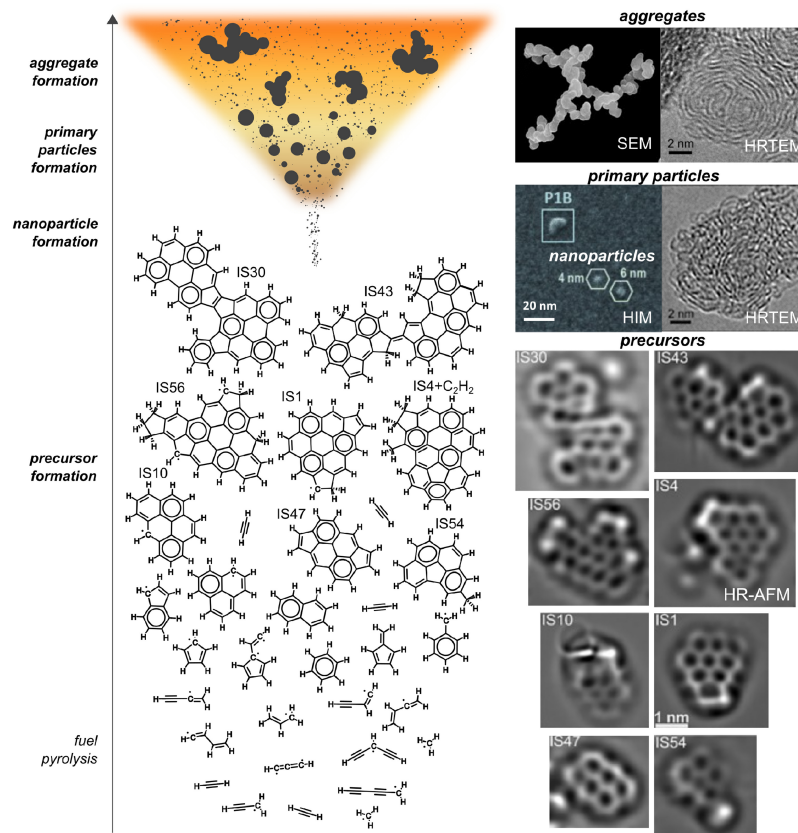
### 3.4. Hollín

El hollín, compuesto principalmente de carbono con trazas de oxígeno e hidrógeno [3], se genera durante la pirólisis a alta temperatura o la combustión de hidrocarburos [4]. Su liberación al medio ambiente desde cualquier fuente de combustión está determinada por la interacción entre los procesos de formación y oxidación. Este desprendimiento se reconoce como un factor de contaminación y riesgo para la salud. En aplicaciones específicas como en centrales eléctricas, puede afectar la vida útil de los álabes de turbinas a gas. Sin embargo, en ocasiones, es necesario generar una cantidad considerable de hollín para potenciar los mecanismos de transferencia

de calor por radiación. No obstante, estas partículas deben oxidarse completamente durante el proceso de combustión para que puedan ser utilizadas eficientemente en dicho proceso, evitando su emisión al ambiente. En relación con los múltiples procesos involucrados en la formación de hollín, se suele pensar que ocurren de forma cronológica y temporalmente excluyente. Esta percepción se debe a que algunos mecanismos necesitan que otros ya hayan comenzado. Sin embargo, una vez que los procesos básicos están en marcha, todos comienzan a desarrollarse de manera simultánea, lo que hace que este fenómeno sea muy dinámico y complejo.

### 3.4.1. Formación de hollín

En la mayoría de las sustancias, las partículas sólidas se convierten en gases cuando se calientan, pero el hollín sólido se forma a partir de moléculas gaseosas a alta temperatura mediante un proceso que aún no se comprende. La formación del hollín se efectúa de una manera muy diferente a la de un típico proceso de moléculas gaseosas condensando en una partícula, en cambio, requiere reacciones químicas rápidas en lugar de la condensación. La síntesis de partículas de carbono a alta temperatura, como se aprecia en la Figura 3.4 se produce en condiciones de escasez de oxígeno.



**Figura 3.4:** Esquema de la formación de partículas carbonosas en las llamas [5].

El primer mecanismo fundamental es la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) en fase gaseosa. Una vez que los PAH están disponibles, puede comenzar el segundo mecanismo fundamental: la nucleación [6], donde nacen las primeras partículas primarias de hollín. Tras esto, se da paso al proceso de crecimiento superficial, que puede desarrollarse de diversas formas. El tamaño de las partículas formadas puede aumentar debido a reacciones químicas con otras especies (HACA) o con PAH libres, conocido como adsorción. También, las partículas primarias pueden colisionar y formar partículas primarias más grandes (coalescencia) o formar cadenas de partículas primarias o agregados (coagulación). Las partículas primarias de hollín pueden reducir su tamaño debido a la oxidación superficial, mientras que los agregados pueden fragmentarse por oxidación, resultando en agregados más pequeños que contienen menos partículas primarias [7].

Además de la concurrencia entre eventos, existen otros factores que hacen este proceso más dinámico y complejo. Para que ocurra un mecanismo no basta con tener la concentración necesaria del recurso; también se deben cumplir otras condiciones como temperatura, presión, tipo, cantidad y disposición espacial del combustible y el

oxidante, entre muchas otras. Estas condiciones cambian en función del espacio y el tiempo. Cuando se dan las condiciones adecuadas, estas influyen en la velocidad de cada uno de los mecanismos. En otras palabras, las velocidades de los mecanismos dependen de las condiciones en las que se desarrollan, lo que afecta directamente la cantidad y morfología del hollín resultante, haciendo de este un fenómeno multivariable. Toda esta complejidad se intenta representar en el código CoFlame y en sus modelos de hollín.

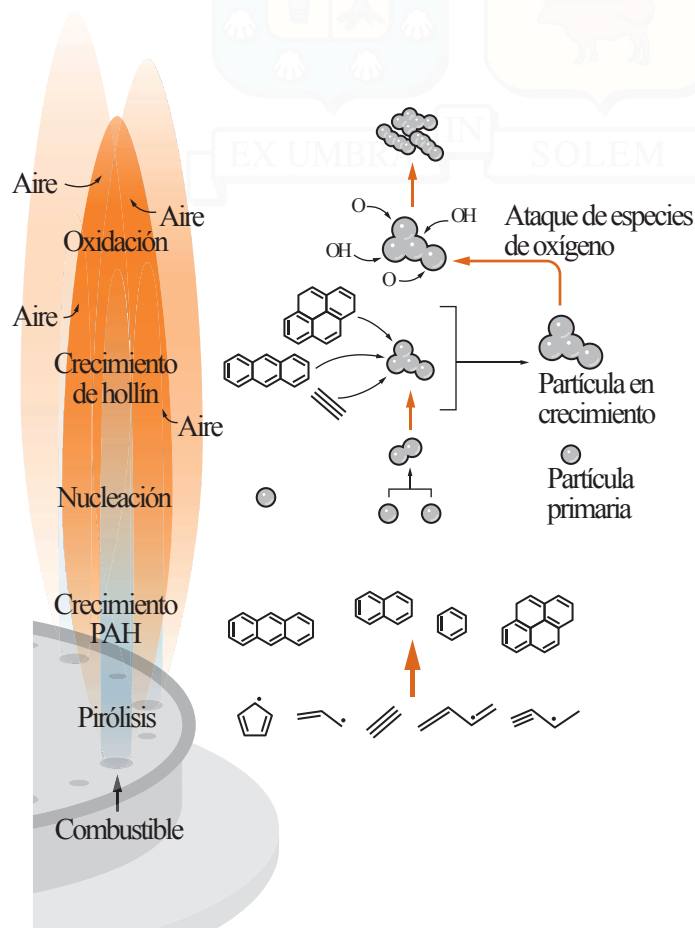
Siendo más específicos, los procesos físicos que ocurren durante la formación del hollín se describen a continuación:

1. **Formación de PAHs en fase gaseosa:** El primer paso es la formación del primer anillo de benceno ( $C_6H_6$ ). Una investigación realizada por Johansson et al. [8] sugiere que la formación de los PAH ocurre mediante reacciones específicas de radicales estabilizados por resonancia. Los radicales, que son moléculas con electrones no apareados, tienden a ser muy reactivos. A diferencia de la mayoría de los radicales, los estabilizados tienen electrones no apareados que participan en otros enlaces de la molécula, lo que los hace más estables pero aún muy reactivos comparados con otras moléculas que forman el hollín.
2. **Crecimiento superficial de los PAHs:** Este proceso puede ocurrir a través del mecanismo de abstracción de hidrógeno y adición de carbono (HACA) y de la condensación de los PAHs.
3. **Nucleación:** Este proceso corresponde al nacimiento de una partícula primaria de hollín, y se teoriza que ocurre a partir de los PAHs en fase gaseosa.
4. **Crecimiento superficial de las partículas primarias:** Las partículas primarias crecen de manera similar al mecanismo HACA para los PAHs en fase gaseosa y también por condensación de los PAHs.
5. **Coalescencia:** Las partículas primarias de hollín pueden chocar y formar partículas más grandes.
6. **Coagulación:** Las partículas primarias de hollín pueden fusionarse.
7. **Aglomeración:** Las partículas primarias de hollín pueden formar cadenas o agregados.
8. **Oxidación:** Las partículas primarias de hollín pueden reducir su tamaño debido a la oxidación superficial por OH y  $O_2$ . La oxidación por OH domina en las

regiones ricas en combustible, mientras que la oxidación por  $O_2$  predomina en las regiones pobres en combustible.

9. **Fragmentación:** Los agregados de hollín pueden sufrir una fragmentación impulsada por la oxidación, resultando en agregados más pequeños que contienen menos partículas primarias.

A grandes rasgos, un esquema representativo de los mecanismos mencionados anteriormente se pueden ver reflejados en la Figura 3.5



**Figura 3.5:** Formación del hollín y sus mecanismos en una llama de difusión laminar [9].

### 3.4.2. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs, por sus siglas en inglés) son ampliamente reconocidos como los principales precursores en la formación de hollín. A pesar de ello, aún no se ha determinado con claridad cuáles especies específicas

intervienen en las etapas iniciales de nucleación ni cómo se lleva a cabo dicho proceso. La formación de la primera partícula física no puede concretarse hasta que los PAHs alcancen un tamaño molecular suficientemente grande que permita su estabilización por interacciones físicas, como las de tipo Van der Waals [10–13]. No obstante, este planteamiento se ha visto cuestionado debido al surgimiento de modelos alternativos que proponen mecanismos de nucleación basados en reacciones químicas, donde especies más pequeñas pueden agruparse mediante la formación de enlaces covalentes [14].

En este contexto, se ha propuesto que PAHs con uno o dos anillos aromáticos podrían ser capaces de dimerizarse, participando activamente en la nucleación del hollín. En particular, estudios experimentales han mostrado que, en llamas de etileno a contracorriente, sólo los PAHs de menor tamaño se encuentran en concentraciones lo suficientemente altas como para explicar la aparición de núcleos incipientes, lo que sugiere que los compuestos aromáticos grandes no desempeñan un papel relevante en las primeras etapas de formación de hollín [15]. Además, al comparar la tasa de nucleación con las tasas de dimerización de los PAHs, se ha determinado que la formación de hollín es consistente exclusivamente con la dimerización de especies pequeñas, mientras que los PAHs con tres o más anillos no serían intermediarios clave en llamas de este tipo [16]. La evidencia también indica que la nucleación se inicia por la disponibilidad de compuestos aromáticos de un único anillo, siguiendo una probable ruta de agrupamiento químico, en la cual los PAHs más grandes participan sólo en etapas posteriores de crecimiento y estabilización del dímero [17].

Una consideración adicional relevante es que la densidad numérica de las partículas de hollín no puede superar la densidad del precursor gaseoso, lo cual impone restricciones cuantitativas al papel que pueden desempeñar los PAHs de mayor tamaño, debido a sus bajas concentraciones relativas en la fase gaseosa [18]. Este análisis, aunque basado en ciertos supuestos como la eficiencia de colisión y el carácter monodisperso de las partículas, sostiene la necesidad de incorporar especies pequeñas en los modelos de nucleación.

Simulaciones numéricas han validado estas observaciones, logrando una mejor concordancia con resultados experimentales al incluir PAHs de hasta dos anillos aromáticos en llamas de difusión inversa alimentadas con etileno [19]. De igual modo, se ha demostrado que en llamas de nucleación, todos los PAHs pueden contribuir al proceso, aunque aquellos más pequeños, debido a sus elevadas concentraciones, lo hacen de forma sustancial y predominante [20].

## Bibliografía

- [1] J. Warnatz, U. Maas, and R.W. Dibble. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. Springer Berlin Heidelberg, 2012. 3.1.2
- [2] S. McAllister, J.Y. Chen, and A.C. Fernandez-Pello. *Fundamentals of Combustion Processes*. Mechanical Engineering Series. Springer New York, 2011. 3.3.1
- [3] Ian M Kennedy. Models of soot formation and oxidation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 23(2):95–132, 1997. 3.4
- [4] Yu Wang and Suk Chung. Soot formation in laminar counterflow flames. *Progress in Energy and Combustion Science*, 74:152–238, 09 2019. 3.4
- [5] Jacob W. Martin, Maurin Salamanca, and Markus Kraft. Soot inception: Carbonaceous nanoparticle formation in flames. *Progress in Energy and Combustion Science*, 88:100956, 2022. (document), 3.4
- [6] Hope A. Michelsen, Meredith B. Colket, Per Erik Bengtsson, Andrea D’Anna, Pascale Desgroux, Brian S. Haynes, J. Houston Miller, Graham J. Nathan, Heinz Pitsch, and Hai Wang. A review of terminology used to describe soot formation and evolution under combustion and pyrolytic conditions. *ACS Nano*, 14(10):12470–12490, 2020. 3.4.1
- [7] Nick A. Eaves, Qingan Zhang, Fengshan Liu, Hongsheng Guo, Seth B. Dworkin, and Murray J. Thomson. Coflame: A refined and validated numerical algorithm for modeling sooting laminar coflow diffusion flames. *Computer Physics Communications*, 207:464–477, 2016. 3.4.1
- [8] KO Johansson, MP Head-Gordon, PE Schrader, KR Wilson, and HA Michelsen. Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth. *Science*, 361(6406):997–1000, 2018. 1
- [9] Murray Thomson and Tirthankar Mitra. A radical approach to soot formation. *Science*, 361:978–979, 09 2018. (document), 3.5
- [10] Angiras Menon, Jacob W Martin, Jethro Akroyd, and Markus Kraft. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbon soot precursors: Kinetics and equilibria. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(48):10040–10052, 2020. 3.4.2

- [11] Paolo Elvati and Angela Violi. Thermodynamics of poly-aromatic hydrocarbon clustering and the effects of substituted aliphatic chains. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(1):1837–1843, 2013.
- [12] Hassan Sabbah, Ludovic Biennier, Stephen J Klippenstein, Ian R Sims, and Bertrand R Rowe. Exploring the role of pahs in the formation of soot: pyrene dimerization. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(19):2962–2967, 2010.
- [13] Tim S Totton, Alston J Misquitta, and Markus Kraft. A quantitative study of the clustering of polycyclic aromatic hydrocarbons at high temperatures. *Physical chemistry chemical physics*, 14(12):4081–4094, 2012. 3.4.2
- [14] Nick A Eaves, Seth B Dworkin, and Murray J Thomson. Assessing relative contributions of pahs to soot mass by reversible heterogeneous nucleation and condensation. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1):935–945, 2017. 3.4.2
- [15] Kevin Gleason, Francesco Carbone, Andrew Sumner, Brian Drollette, Desiree Plata, and Alessandro Gomez. Small aromatic hydrocarbons control the onset of soot nucleation. *Combustion and Flame*, 223:398–406, 01 2021. 3.4.2
- [16] Kevin Gleason, Francesco Carbone, and Alessandro Gomez. Pahs controlling soot nucleation in 0.101—0.811 mpa ethylene counterflow diffusion flames. *Combustion and Flame*, 227:384–395, 2021. 3.4.2
- [17] Kevin Gleason and Alessandro Gomez. Soot nucleation in diffusion flames and the role of aromatic hydrocarbons. *Combustion and Flame*, 255:112899, 2023. 3.4.2
- [18] Michael Frenklach and Alexander M Mebel. Prenucleation chemistry of aromatics: a two-ring precursor? *Proceedings of the Combustion Institute*, 39(1):825–833, 2023. 3.4.2
- [19] Junjun Guo, Peng Liu, Erica Quadarella, Kiran Yalamanchi, Ibraheem Alsheikh, Carson Chu, Fengshan Liu, S Mani Sarathy, William L Roberts, and Hong G Im. Assessment of physical soot inception model in normal and inverse laminar diffusion flames. *Combustion and Flame*, 246:112420, 2022. 3.4.2
- [20] Mohammad R Kholghy, Georgios A Kelesidis, and Sotiris E Pratsinis. Reactive polycyclic aromatic hydrocarbon dimerization drives soot nucleation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(16):10926–10938, 2018. 3.4.2

## 4 | Modelo matemático

### Índice

---

<b>4.1. Ecuaciones de la fase gaseosa . . . . .</b>	<b>30</b>
4.1.1. Conservación de la masa . . . . .	31
4.1.2. Conservación del momento axial y radial . . . . .	31
4.1.3. Conservación de la fracción en masa de las especies . . . . .	31
4.1.4. Conservación de la energía . . . . .	32
<b>4.2. Dinámica de las partículas de hollín . . . . .</b>	<b>32</b>
4.2.1. Conservación de la densidad del número de agregados de hollín . . . . .	33
4.2.2. Conservación de la densidad del número de partículas primarias de hollín . . . . .	33
4.2.3. Modelo de radiación . . . . .	33
<b>4.3. Modelos de formación y oxidación de Hollín . . . . .</b>	<b>34</b>
4.3.1. Nucleación . . . . .	34
4.3.2. Condensación de los PAH . . . . .	35
4.3.3. Coagulación . . . . .	35
4.3.4. Modelo de crecimiento de superficie y oxidación . . . . .	37
<b>4.4. Método seccional . . . . .</b>	<b>38</b>

---

### 4.1. Ecuaciones de la fase gaseosa

Para la fase gaseosa, se resuelven las ecuaciones de conservación elípticas totalmente acopladas para la masa, el momento, la energía y la fracción en masa de las especies en el sistema de coordenadas cilíndricas bidimensionales  $z$  y  $r$ , aprovechando la naturaleza axisimétrica del problema. [1–4].

### 4.1.1. Conservación de la masa

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\rho v) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho u) = 0 \quad (4.1)$$

donde  $\rho$  representa la densidad de la mezcla, mientras que  $r$  y  $z$  corresponden a las coordenadas radiales y axiales, respectivamente. Por otro lado,  $v$  y  $u$  denotan las velocidades radiales y axiales, respectivamente.

### 4.1.2. Conservación del momento axial y radial

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial u}{\partial r} + \rho u \frac{\partial u}{\partial z} = & -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r\mu \frac{\partial u}{\partial r} \right) + 2 \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu \frac{\partial u}{\partial z} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{\mu}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv) \right] \\ & - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial z} \left[ \mu \frac{\partial u}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r\mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \rho g_z \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial v}{\partial r} + \rho u \frac{\partial v}{\partial z} = & -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r\mu \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) - \frac{2}{3} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \mu \frac{\partial}{\partial r} (rv) \right] \\ & - \frac{2}{3} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r\mu \frac{\partial u}{\partial z} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{2\mu v}{r^2} + \frac{2}{3} \frac{\mu}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (rv) \\ & + \frac{2}{3} \frac{\mu}{r} \frac{\partial u}{\partial z} \end{aligned} \quad (4.3)$$

donde  $p$  es la presión,  $\mu$  es la viscosidad dinámica de la mezcla y  $g_z$  es la aceleración axial debido a la gravedad.

### 4.1.3. Conservación de la fracción en masa de las especies

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial Y_k}{\partial r} + \rho u \frac{\partial Y_k}{\partial z} = & -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\rho Y_k V_{k,r}) - \frac{\partial}{\partial z} (\rho Y_k V_{k,z}) + W_k \dot{\omega}_k \\ & (k = 1, \dots, KK) \end{aligned} \quad (4.4)$$

donde  $Y_k$  es la fracción en masa de la  $k$ -ésima especie,  $V_{k,r}$  y  $V_{k,z}$  son las velocidades de difusión radial y axial de la  $k$ -ésima especie,  $W_k$  es el peso molecular de la especie  $k$ -ésima,  $\dot{\omega}_k$  es la tasa de producción de la especie  $k$ -ésima debida a la reacción química en fase gaseosa y a las interacciones con la fase sólida del hollín y  $KK$  es el número total de especies de la cinética química.

#### 4.1.4. Conservación de la energía

$$\begin{aligned}
C_p \left( \rho v \frac{\partial T}{\partial r} + \rho u \frac{\partial T}{\partial z} \right) &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \sum_{k=1}^{KK} h_k W_k \dot{\omega}_k \\
&- \sum_{k=1}^{KK} \left[ \rho C_{p,k} Y_k \left( V_{k,r} \frac{\partial T}{\partial r} + V_{k,z} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] \\
&- \rho C_{p,s} Y_s \left( V_{s,r} \frac{\partial T}{\partial r} + V_{s,z} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \\
&- h_s W_s \dot{\omega}_s + Q_r
\end{aligned} \tag{4.5}$$

donde  $C_p$  es la capacidad calorífica específica de la mezcla a presión constante,  $T$  es la temperatura,  $\lambda$  es la conductividad térmica de la mezcla,  $h_k$  es la entalpía específica de la  $k$ -ésima especie a presión constante,  $C_{p,k}$  es la capacidad calorífica específica de la  $k$ -ésima especie a presión constante,  $C_{p,s}$  es la capacidad calorífica específica del hollín a presión constante,  $Y_s$  es la fracción en masa del hollín,  $V_{s,r}$  y  $V_{s,z}$  son las velocidades de difusión radial y axial del hollín,  $h_s$  es la entalpía específica del hollín,  $W_s$  es el peso molecular del hollín,  $\dot{\omega}_s$  es la tasa de producción de hollín y  $Q_r$  es la transferencia de calor radiativo por el hollín y por los gases  $H_2O$ ,  $CO_2$  y  $CO$ .

## 4.2. Dinámica de las partículas de hollín

La dinámica de las partículas de hollín se describe utilizando un método seccional fijo, en el que los rangos de masa de las partículas de hollín se dividen logarítmicamente en treinta y cinco secciones discretas. Se asume que los agregados de hollín están compuestos por partículas primarias esféricas de igual tamaño con cierta dimensión fractal constante [5]. Se resuelven dos ecuaciones de transporte para cada sección, que son la densidad del número de agregados  $N_i^a$  y la densidad del número de partículas primarias  $N_i^p$  de hollín. El modelo seccional del hollín incluye varios procesos: nucleación ( $nu$ ), condensación de los PAH y crecimiento superficial por HACA ( $sg$ ), oxidación superficial ( $ox$ ), coagulación ( $co$ ), fragmentación ( $fr$ ), difusión de partículas ( $D_i^a$ ) y termoforesis ( $V_{T,s}$ ). Las ecuaciones vienen dadas por las siguientes expresiones:

### 4.2.1. Conservación de la densidad del número de agregados de hollín

$$\begin{aligned}
\rho v \frac{\partial N_i^a}{\partial r} + \rho u \frac{\partial N_i^a}{\partial z} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \rho D_i^a \frac{\partial N_i^a}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho D_i^a \frac{\partial N_i^a}{\partial z} \right) \\
&\quad - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho N_i^a V_{T_{s,r}}) - \frac{\partial}{\partial z} (\rho N_i^a V_{T_{s,z}}) \\
&\quad + \rho \left( \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \Big|_{nu} + \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \Big|_{co} + \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \Big|_{sg} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \Big|_{ox} + \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \Big|_{sc} + \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \Big|_{fr} \right) \\
&\quad (i = 1, 2, \dots, 35)
\end{aligned} \tag{4.6}$$

### 4.2.2. Conservación de la densidad del número de partículas primarias de hollín

$$\begin{aligned}
\rho v \frac{\partial N_i^p}{\partial r} + \rho u \frac{\partial N_i^p}{\partial z} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \rho D_i^p \frac{\partial N_i^p}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho D_i^p \frac{\partial N_i^p}{\partial z} \right) \\
&\quad - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho N_i^p V_{s,r}) - \frac{\partial}{\partial z} (\rho N_i^p V_{s,z}) \\
&\quad + \rho \left( \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \Big|_{nu} + \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \Big|_{co} + \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \Big|_{sg} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \Big|_{ox} + \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \Big|_{sc} + \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \Big|_{fr} \right) \\
&\quad (i = 1, 2, \dots, 35)
\end{aligned} \tag{4.7}$$

### 4.2.3. Modelo de radiación

La radiación se modela utilizando el método de discretas ordenadas (DOM) y un modelo basado en k correlacionado de banda estrecha estadístico. [6, 7]. Este método integra la ecuación de transferencia radiativa (RTE) a lo largo de un número prescrito de ordenadas discretas definidas por un ángulo polar y azimutal, lo que facilita la obtención de soluciones numéricas a la RTE. A continuación se muestra la forma de ordenadas discretas de la RTE en coordenadas cilíndricas:

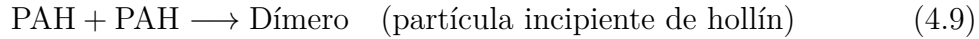
$$\begin{aligned}
-\kappa I_{m,l} + \kappa I_b = & \frac{\mu_{m,l}}{r} \frac{\partial r I_{m,l}}{\partial r} + \xi_{m,l} \frac{\partial I_{m,l}}{\partial z} \\
& - \frac{1}{r} \left( \frac{\alpha_{m,l+1/2} I_{m,l+1/2} - \alpha_{m,l-1/2} I_{m,l-1/2}}{\omega_{m,l}} \right)
\end{aligned} \tag{4.8}$$

donde  $m$  es el índice de ángulo polar de 1 a  $M$ ,  $l$  es el índice de ángulo azimutal de 1 a  $L(m)$ ,  $\mu$  y  $\xi$  son cosenos direccionales,  $\kappa$  es el coeficiente de absorción espectral,  $I$  es la intensidad espectral,  $I_b$  es la intensidad espectral de cuerpo negro,  $\alpha$  es una constante geométrica,  $\omega$  es una función de ponderación asociada a la dirección definida por  $(m, l)$ ,  $r$  es la dirección radial y  $z$  es la dirección axial.

## 4.3. Modelos de formación y oxidación de Hollín

### 4.3.1. Nucleación

La nucleación es el proceso que involucra la genesis de una partícula primaria de hollín, se supone que estas partículas se generan por colisión y adherencia de especies de PAH en fase gaseosa entre si.



La tasa de nucleación se calcula según la teoría cinética a partir de:

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial N_1^a}{\partial t} \right|_{nu} &= \left. \frac{\partial N_1^p}{\partial t} \right|_{nu} = \beta \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}} (r_A + r_B)^2 A_v^2 [A][B] \\
\left. \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \right|_{nu} &= \left. \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \right|_{nu} = 0, \quad i = 2, 3, \dots, 35
\end{aligned} \tag{4.10}$$

donde  $\beta$  es la eficiencia de nucleación,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $A_v$  es el número de Avogadro,  $\mu_{A,B}$  es la masa reducida de colisión para los dos PAH que colisionan,  $r_A$  y  $r_B$  son los radios de los dos PAH que colisionan y  $[A]$  y  $[B]$  son las concentraciones de los PAH que colisionan.

En el código CoFlame original, la nucleación se modela del resultado de las colisiones de los PAH benzo[a]pireno (BAPYR), benzo[a]pirenil secundario (BAPYR\*S) y benzo(ghi)fluoranteno (BGHIF). La eficiencia de nucleación asociada corresponde  $\beta = 0.0001$  [8].

### 4.3.2. Condensación de los PAH

La condensación es la unión física de los PAH a la superficie de partículas de hollín existentes. El modelo de condensación de PAH se basa en la teoría de colisiones en régimen de transición y vacío entre los agregados de hollín y los PAH, con una eficiencia de colisión prescrita,  $\gamma$  de 1.0 [9]. La tasa de cambio de la masa de la sección  $i$ -ésima se calcula [10, 11].

$$I_{cond,i} = \sum_{k=1}^{K_{PAH}} \gamma_{ik} \beta_{ik} N_{C,k} C_{mass}[A]_k N_i^a \quad (4.11)$$

### 4.3.3. Coagulación

La coagulación consiste en la unión permanente de dos partículas de hollín que han colisionado. Esto incrementa el tamaño de los agregados, aumentando el número de partículas primarias por agregado de hollín en una sección de mayor masa, mientras que disminuye la concentración de agregados en una sección de menor masa. La tasa de coagulación se calcula a través de la tasa de colisión entre dos agregados de hollín.

Los términos de coagulación se calculan basándose en el núcleo de colisión de los agregados de hollín en todo el régimen del número de Knudsen [12].

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \right|_{nu} = & \sum_{\substack{k \leq j \leq i \\ m_{i-1} \leq m_j + m_k \leq m_{i+1}}} \left( 1 - \frac{\delta_{j,k}}{2} \right) \eta \beta_{j,k} \xi_{j,k} N_j^a N_k^a \\ & - N_i^a \sum_{k=1}^{35} \beta_{i,k} \xi_{i,k} N_k^a \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \right|_{nu} = & \sum_{\substack{k \leq j \leq i \\ m_{i-1} \leq m_j + m_k \leq m_{i+1}}} \left( 1 - \frac{\delta_{j,k}}{2} \right) \eta \eta_p \beta_{j,k} \xi_{j,k} N_j^a N_k^a \\ & - \eta_{p,i} N_i^a \sum_{k=1}^{35} \beta_{i,k} \xi_{i,k} N_k^a \end{aligned} \quad (4.13)$$

donde  $m_i$  es la masa representativa del agregado de la sección  $i$ -ésima,  $\delta$  es la función delta de Kronecker,  $\beta_{j,k}$  es el núcleo de colisión de dos agregados en las secciones  $j$ -ésima y  $k$ -ésima,  $\eta_{p,i}$  es el número de partículas primarias por agregado en la sección  $i$ -ésima y  $\xi_{j,k}$  es la eficiencia de coagulación de dos agregados en las secciones  $j$ -ésima y  $k$ -ésima. El parámetro  $\eta$  pondera la masa recién formada en dos secciones adyacentes de forma que el número y la masa de agregados se conserven y se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\eta = \begin{cases} \frac{m_{i+1} - (m_j + m_k)}{m_{i+1} - m_i} & \text{if } m_i \leq m_j + m_k \leq m_{i+1} \\ \frac{m_{i-1} - (m_j - m_k)}{m_{i-1} - m_i} & \text{if } m_{i-1} \leq m_j + m_k \leq m_i \end{cases} \quad (4.14)$$

El factor  $\eta_p$  asigna partículas primarias a dos secciones adyacentes para que se conserven el tamaño y el número de partículas primarias y se calcula como:

$$\eta_p = \frac{m_i}{m_j + m_k} (n_{p,j} + n_{p,i}) \quad (4.15)$$

El núcleo de colisión,  $\beta_{j,k}$  viene dada por:

$$\beta_{j,k} = 4\pi R_{abs} (D_j + D_k) f_D \quad (4.16)$$

donde  $R_{abs}$  es el radio del cúmulo de la esfera absorbente,  $D_j$  y  $D_k$  son los coeficientes de difusión de las partículas de hollín en las secciones  $j$  y  $k$ , y  $f_D$  es el factor de corrección del régimen de transición. La expresión para el radio del cúmulo absorbente es la misma que la sugerida por Zurita-Gotor y Rosner [13].

El coeficiente de difusión,  $D$ , se calcula tanto para el régimen molecular libre como para el continuo. El coeficiente de difusión total utilizado en la Ecuación 4.16 es la suma de estos dos valores. El coeficiente de difusión  $D$ , viene dado por:

$$D = \frac{k_B T C_C(Kn)}{3\pi\mu d_m} \quad (4.17)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura del gas,  $\mu$  es la viscosidad del gas,  $d_m$  es el diámetro de movilidad,  $C_c(Kn)$  es el factor de corrección del deslizamiento de Cunningham en función del número de Knudsen  $Kn$  y se calcula como [14]:

$$C_C(Kn) = 1 + 1.612Kn \quad (4.18)$$

El número de Knudsen esta definido como:

$$Kn = \frac{2\lambda_{mfp}}{d_m} \quad (4.19)$$

donde  $\lambda_{mfp}$  es el camino libre medio del gas, que se considera como el del aire.

El factor de corrección del régimen de transición  $f_D$  se obtiene a partir de una aproximación simple de la teoría de ajuste de flujo y se calcula como:

$$f_D = \frac{1 + Kn_D}{1 + 2Kn_D(1 + Kn_D)} \quad (4.20)$$

donde  $Kn_D$  es el número de Knudsen de difusión que caracteriza la transición entre difusión molecular continua y libre y se define como:

$$Kn_D = \frac{\lambda_{mfp,12}}{R_{abs}} \quad (4.21)$$

donde  $\lambda_{mfp,12}$  es el camino libre medio de difusión que se calcula como:

$$\lambda_{mfp,12} = \frac{D_j + D_k}{\sqrt{\frac{2k_B T}{\pi} \left( \frac{1}{m_j} + \frac{1}{m_k} \right)}} \quad (4.22)$$

donde  $m_j$  y  $m_k$  es la masa de los agregados de hollín en las secciones  $j$  y  $k$ .

El diámetro de movilidad de hollín se calcula mediante:

$$d_m \begin{cases} 2r_p n_p^{0.43} & \text{régimen molecular libre} \\ 2R_f \left( \frac{D_f - 1}{2} \right)^{0.7} & \text{régimen continuo} \end{cases} \quad (4.23)$$

donde  $r_p$  es el radio de la partícula primaria,  $n_p$  es el número de partículas primarias en el agregado,  $D_f$  es la dimension fractal y el radio exterior de un agregado  $R_f$  se define como:

$$R_f = r_p (f n_p)^{1/D_f} \quad (4.24)$$

donde  $f$  es el factor de llenado de volumen y se fija en 1.43 [15].

#### 4.3.4. Modelo de crecimiento de superficie y oxidación

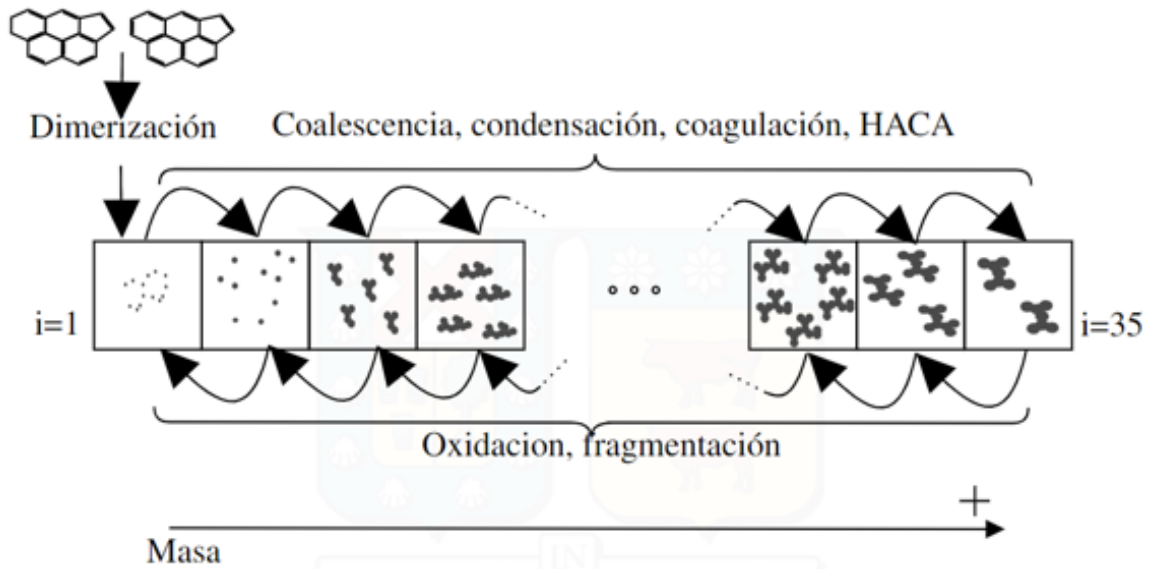
El modelo de crecimiento de superficie HACA y oxidación utilizado está basado en el esquema de reacción de superficie de HACA y oxidación del hollín desarrollado por Frenklach y sus colegas [10, 16]. La Tabla 4.1 muestra las seis reacciones superficiales que se consideran.

Tabla 4.1: Reacciones de oxidación y crecimiento de la superficie del hollín basadas en HACA

No.	Reacción	$A$ ( $\text{cm}^3/\text{mol/s}$ )	$b$	$E_a$ ( $\text{kcal/mol}$ )
S1	$\text{C}_{\text{hollín}} - \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_{\text{hollín}} \cdot + \text{H}_2$	$4.2 \cdot 10^{13}$	0.00	13.0
S2	$\text{C}_{\text{hollín}} - \text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_{\text{hollín}} \cdot + \text{H}_2\text{O}$	$1.0 \cdot 10^{10}$	0.73	1.43
S3	$\text{C}_{\text{hollín}} \cdot + \text{H} \longrightarrow \text{C}_{\text{hollín}} - \text{H}$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.00	0.00
S4	$\text{C}_{\text{hollín}} \cdot + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_{\text{hollín}} - \text{H} + \text{H}$	$8.0 \cdot 10^7$	1.56	3.80
S5	$\text{C}_{\text{hollín}} \cdot + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CO} + \text{producto}$	$2.2 \cdot 10^{12}$	0.00	7.50
S6	$\text{C}_{\text{hollín}} - \text{H} + \text{OH} \longrightarrow \text{CO} + \text{producto}$		$\gamma_{\text{OH}} = 0.13$	

#### 4.4. Método seccional

Los modelos detallados de formación de hollín requieren el desarrollo de distintos enfoques para describir la evolución de las partículas bajo procesos simultáneos, como se muestra en la Figura 4.1. Entre los enfoques más comunes se encuentran el método de momentos, el método estocástico y el método seccional. Los modelos seccionales de dinámica de aerosoles permiten obtener tanto las propiedades promedio como la distribución del tamaño de las partículas de hollín. Sin embargo, los modelos seccionales convencionales solo resuelven una variable por sección, como la fracción de masa de hollín, lo cual resulta insuficiente cuando se desea estudiar características morfológicas del hollín. Con el fin de modelar la formación y la coagulación de agregados de hollín con estructura fractal, Park et al. [17] desarrollaron un modelo seccional avanzado que, por sección, resuelve dos ecuaciones: una para la densidad numérica de los agregados y otra para la densidad de las partículas primarias. Este modelo es el que se implementa en CoFlame.



**Figura 4.1:** Esquema método seccional (Curinao et al. [18])

En la dimensión de las secciones, resuelve las ecuaciones de transporte presentadas en la Ecuación 4.6 y Ecuación 4.7. Cada término de estas ecuaciones están asociadas a un proceso en específico, siendo la dimerización (dim), la adsorción de PAH y HACA (sg), la oxidación de la superficie (ox), la coagulación (co), la fragmentación (fr), la difusión de partículas ( $D_i^a$ ) y la termoforesis ( $V_{Ts}$ ).

## Bibliografía

- [1] Q Zhang, Hongsheng Guo, Fengshan Liu, GJ Smallwood, and MJ Thomson. Modeling of soot aggregate formation and size distribution in a laminar ethylene/air coflow diffusion flame with detailed pah chemistry and an advanced sectional aerosol dynamics model. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1):761–768, 2009. 4.1
- [2] Nick A. Eaves, Qingan Zhang, Fengshan Liu, Hongsheng Guo, Seth B. Dworkin, and Murray J. Thomson. Coflame: A refined and validated numerical algorithm for modeling sooting laminar coflow diffusion flames. *Computer Physics Communications*, 207:464–477, 2016.
- [3] Victor Chernov, Murray J Thomson, Seth B Dworkin, Nadezhda A Slavinskaya, and Uwe Riedel. Soot formation with c1 and c2 fuels using an improved chemical mechanism for pah growth. *Combustion and Flame*, 161(2):592–601, 2014.
- [4] Ali Khosousi and Seth Benjamin Dworkin. Detailed modelling of soot oxidation by o2 and oh in laminar diffusion flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(2):1903–1910, 2015. 4.1
- [5] R. Puri, T.F. Richardson, R.J. Santoro, and R.A. Dobbins. Aerosol dynamic processes of soot aggregates in a laminar ethene diffusion flame. *Combustion and Flame*, 92(3):320–333, 1993. 4.2
- [6] Fengshan Liu, Gregory J. Smallwood, and Omer L. Gülder. Band lumping strategy for radiation heat transfer calculations using a narrowband model. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 14(2):278–281, 2000. 4.2.3
- [7] Fengshan Liu, Hongsheng Guo, and Gregory J. Smallwood. Effects of radiation model on the modeling of a laminar coflow methane/air diffusion flame. *Combustion and Flame*, 138(1):136–154, 2004. 4.2.3
- [8] Meghdad Saffaripour, Armin Veshkini, Mohammadreza Kholghy, and Murray J. Thomson. Experimental investigation and detailed modeling of soot aggregate formation and size distribution in laminar coflow diffusion flames of jet a-1, a synthetic kerosene, and n-decane. *Combustion and Flame*, 161(3):848–863, 2014. Special Issue on Alternative Fuels. 4.3.1

- [9] Qingan Zhang. *Detailed modeling of soot formation/oxidation in laminar coflow diffusion flames*. University of Toronto Toronto, Canada, 2009. 4.3.2
- [10] Michael Frenklach and Hai Wang. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. *Symposium (International) on Combustion*, 23(1):1559–1566, 1991. Twenty-Third Symposium (International) on Combustion. 4.3.2, 4.3.4
- [11] A. D’Alessio, Alberto Barone, R. Cau, Andrea D’Anna, and Patrizia Minutolo. Surface deposition and coagulation efficiency of combustion generated nanoparticles in the size range from 1 to 10 nm. *Proceedings of The Combustion Institute - PROC COMBUST INST*, 30:2595–2603, 01 2005. 4.3.2
- [12] A Molski. On the use of the Knudsen number and aerosol Knudsen number in the kinetics of Brownian coagulation of aerosols. *Colloid and Polymer Science*, 262(5):403–405, 1984. 4.3.3
- [13] M Zurita-Gotor and D.E Rosner. Effective diameters for collisions of fractal-like aggregates: Recommendations for improved aerosol coagulation frequency predictions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255(1):10–26, 2002. 4.3.3
- [14] C.M. Sorensen and G.M. Wang. Note on the correction for diffusion and drag in the slip regime. *Aerosol Science and Technology*, 33(4):353 – 356, 2000. Cited by: 19; All Open Access, Bronze Open Access. 4.3.3
- [15] Karl-Heinz Naumann. Cosima—a computer program simulating the dynamics of fractal aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 34(10):1371–1397, 2003. Inter-comparison of Soot Measurement Techniques. 4.3.3
- [16] Jörg Appel, Henning Bockhorn, and Michael Frenklach. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of c2 hydrocarbons. *Combustion and Flame*, 121(1):122–136, 2000. 4.3.4
- [17] S.H. PARK, S.N. ROGAK, W.K. BUSHE, Z. WEN, and M.J. THOMSON. An aerosol model to predict size and structure of soot particles. *Journal of Aerosol Science*, 35:S825–S826, 2004. Abstracts of the European Aerosol Conference 2004. 4.4
- [18] Jorge Curinao, Francisco Cepeda, Felipe Escudero, Seth B. Dworkin, and Rodrigo Demarco. Understanding soot formation: A comprehensive analysis using reactive models in inverse non-premixed flames. *Combustion and Flame*, 267:113569, 2024. (document), 4.1

# 5 | Metodología

## Índice

---

<b>5.1. Metodología de simulación . . . . .</b>	<b>42</b>
5.1.1. Cinética en fase gaseosa . . . . .	43
5.1.2. Llamas no premezcladas en coflujo . . . . .	46
5.1.3. Análisis de rutas de reacción . . . . .	47
<b>5.2. Validación . . . . .</b>	<b>48</b>
5.2.1. Llama de difusión de éter dimetílico . . . . .	48
5.2.2. Llama de difusión de propano . . . . .	51

---

## 5.1. Metodología de simulación

Para habilitar una comparación sistemática de las mezclas DME/propano, las simulaciones numéricas se diseñaron para mantener un flujo másico de carbono constante en todos los casos para las llamas axisimétricas 2D en coflujo. Esto se logró ajustando la velocidad del combustible en cada mezcla de acuerdo con su contenido de carbono, asegurando que las variaciones en el comportamiento de la combustión y la formación de hollín se atribuyan a la composición del combustible y no a diferencias en el suministro de carbono. Se realizaron simulaciones adicionales en un reactor a presión constante y en configuraciones de llama premezclada 1D para un análisis complementario. La Tabla 5.1 resume los puntos de operación usados para las diferentes configuraciones, incluyendo DME puro, propano puro y mezclas intermedias.

Tabla 5.1: Puntos de operación para las simulaciones numéricas.

Cantidad Unidad	$X_{DME}$	$X_{C_3H_8}$	$Y_C$	$T_{fuel}$ K	$T_{air}$ K	$u_{fuel}$ cm/s	$u_{air}$ cm/s	$\phi$	P atm	$T_{reactor}$ K
Reactor	1.0	0.0								
	0.8	0.2								
	0.6	0.4	-	-	-	-	-	1.0	1	[500, 1700]
	0.4	0.6								
	0.2	0.8								
	0.0	1.0								
1D premezclada	1.0	0.0								
	0.8	0.2								
	0.6	0.4	-	298	-	-	-	1.0	1	-
	0.4	0.6								
	0.2	0.8								
	0.0	1.0								
Llama en coflujo 2D con hollín	1.0	0.0	0.521			3.467				
	0.8	0.2	0.579			3.151				
	0.6	0.4	0.637	298	298	2.889	27.899	-	1	-
	0.4	0.6	0.696			2.667				
	0.2	0.8	0.756			2.476				
	0.0	1.0	0.817			2.311				

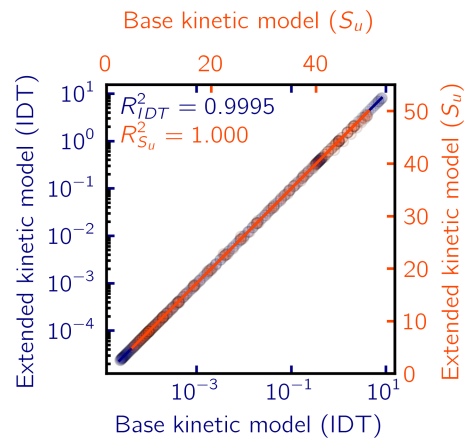
$X_i$  es la fracción molar de la especie  $i$ ;  $Y_C$  es la fracción másica de carbono;  $T$  es la temperatura;  $u$  es la velocidad axial;  $\phi$  es la relación de equivalencia; y  $P$  es la presión.

### 5.1.1. Cinética en fase gaseosa

Se desarrolló un modelo cinético extendido para predecir la cinética en fase gaseosa de la combustión de DME. El mecanismo de San Diego UCSD [1, 2] se empleó para modelar la pirólisis y oxidación del DME [3]. Para considerar la predicción de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), se incorporó el mecanismo detallado de Slavinskaya et al. [4] para la formación de PAHs. El mecanismo extendido comprendió 127 especies y 692 reacciones. Esta metodología de extensión fue aplicada previamente por Littin et al. [5], donde se utilizó para predecir la formación de hollín en una configuración de llama diferente.

Las simulaciones de cinética química se realizaron utilizando el software Cantera [6]. El tiempo de retraso de ignición se obtuvo a partir de una simulación de reactor a presión constante, mientras que la velocidad de llama laminar se determinó utilizando un modelo de llama premezclada libremente propagada. Para verificar que la inclusión del mecanismo cinético extendido no alterara las propiedades fundamentales de la combustión, se realizaron simulaciones de tiempos de retraso de ignición (IDTs) y velocidades de llama laminar (SL) utilizando tanto el mecanismo

base como el extendido. La Figura 5.1 presenta una comparación de los tiempos de retraso de ignición (IDT) y velocidades de llama laminar (SL) predichos por ambos mecanismos para todas las mezclas DME–propano. En el panel principal, el eje  $x$  representa los resultados del mecanismo base, mientras que el eje  $y$  muestra los valores correspondientes del mecanismo extendido, lo que permite una evaluación directa de su concordancia. Para cada conjunto de datos, se indican los coeficientes de determinación ( $R^2$ ), demostrando una excelente correlación y diferencias insignificantes entre los mecanismos. Para mayor claridad, los resultados de velocidad de llama laminar se representan en un eje vertical secundario (twin- $y$ ), ilustrando aún más la fuerte consistencia del mecanismo extendido con respecto al comportamiento de combustión de referencia.



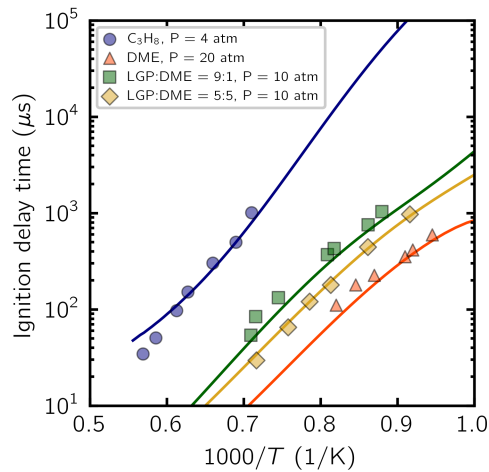
**Figura 5.1:** Comparación directa de tiempos de retraso de ignición (IDT) y velocidades de llama laminar ( $S_u$ ) predichos por los mecanismos cinéticos base y extendido para diversas mezclas DME/propano. El eje  $x$  muestra valores del mecanismo base, mientras que el eje  $y$  muestra los valores del mecanismo extendido. El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) cuantifica la concordancia entre ambos mecanismos. Las velocidades de llama laminar se grafican utilizando un eje vertical secundario (twin- $y$ ).

El mecanismo extendido reproduce con precisión tanto los tiempos de retraso de ignición como las velocidades de llama laminar, mostrando buena concordancia con las mediciones. En particular, las simulaciones confirman que el aumento de la fracción de DME en la mezcla de combustible conduce a una reducción en las velocidades de llama laminar en comparación con el propano puro, resaltando la influencia del DME en el comportamiento de combustión de la mezcla.

La precisión del mecanismo cinético químico utilizado en este trabajo fue evaluada comparando los resultados de simulación contra datos experimentales de tiempos de retraso de ignición y velocidades de llama laminar de éter dimetílico (DME) y

propano ( $C_3H_8$ ).

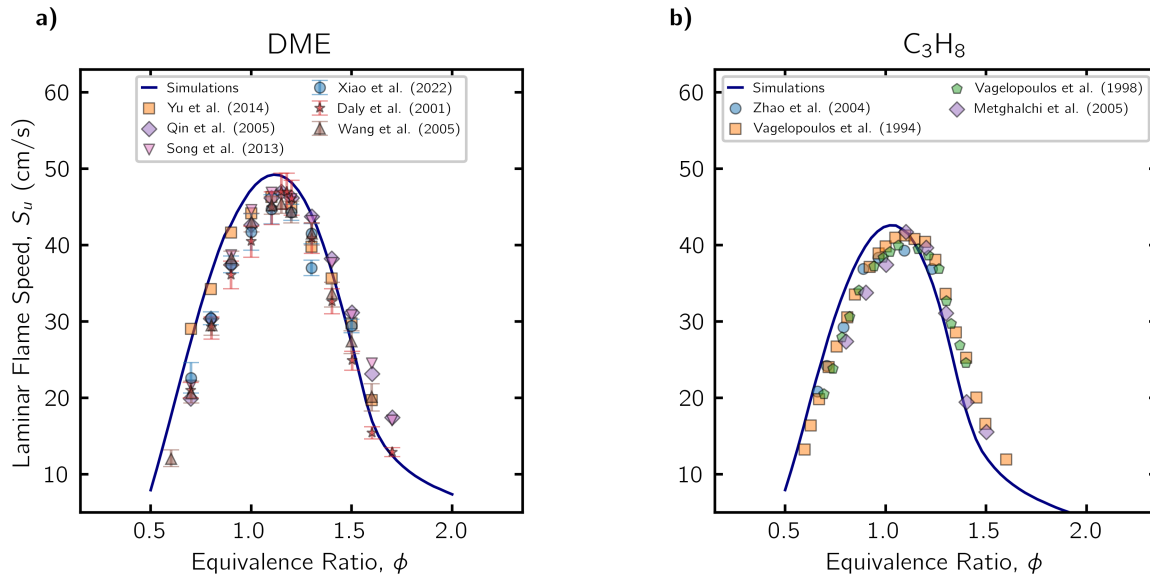
Figura 5.2 muestra los tiempos de retraso de ignición en función de la temperatura inversa para varias combinaciones de combustible/presión. Los resultados simulados se comparan con datos de la literatura [7, 8]. El modelo cinético reproduce con precisión el comportamiento de ignición en un amplio rango de condiciones tanto para DME como para propano, con buena concordancia en tendencia y valores absolutos.



**Figura 5.2:** Tiempos de retraso de ignición en función de la temperatura inversa ( $1000/T$ ) para DME, propano ( $C_3H_8$ ) y sus mezclas a varias presiones. Los símbolos representan datos experimentales de la literatura [7, 8], mientras que las líneas continuas denotan resultados de simulación utilizando el modelo cinético validado. El modelo reproduce la dependencia con la temperatura y los valores absolutos de los tiempos de ignición en todas las condiciones.

Figura 5.3 compara las velocidades de llama laminar simuladas y experimentales para DME (panel a) y propano (panel b) en función de la relación de equivalencia ( $\phi$ ). El modelo reproduce la velocidad de llama máxima y la dependencia con la relación de equivalencia observada en experimentos por múltiples autores [9–19], lo que respalda aún más la validez del mecanismo.

En general, la buena concordancia entre simulaciones y experimentos para estas propiedades fundamentales de la combustión confirma la idoneidad del modelo cinético para analizar el comportamiento de llamas DME/propano bajo las condiciones estudiadas en este trabajo.



**Figura 5.3:** Velocidad de llama laminar ( $S_u$ ) en función de la relación de equivalencia ( $\phi$ ) para (a) DME y (b) propano. Los símbolos indican mediciones experimentales de múltiples fuentes de la literatura [9–19]; las líneas continuas corresponden a resultados de simulación. El modelo cinético predice con precisión la velocidad máxima de la llama y su variación con la relación de equivalencia para ambos combustibles.

### 5.1.2. Llamas no premezcladas en coflujo

Para las simulaciones numéricas, se empleó un enfoque integral de dinámica de fluidos computacional (CFD) utilizando el código CoFlame, diseñado específicamente para llamas laminares con formación de hollín [20, 21]. En este código se integraron las ecuaciones de transporte de diversas cantidades físicas, incluyendo masa, momento, energía y concentraciones de especies, así como la dinámica de partículas de hollín. Fenómenos clave como advección, difusión y reacciones químicas fueron considerados en el modelo, mientras que también se incorporaron los efectos termoforéticos sobre las partículas de hollín y las interacciones en fase gaseosa con especies relacionadas con el hollín. Se utilizó un mecanismo de reacciones detallado para calcular las propiedades de mezcla y las características de transporte con el fin de representar con precisión la química compleja involucrada. La evolución de las partículas de hollín se modeló mediante un método seccional para resolver las ecuaciones de balance poblacional. Este enfoque incluyó procesos como nucleación a partir de grandes hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), crecimiento superficial mediante diversos mecanismos, coagulación y oxidación. Los PAHs considerados para nucleación y condensación incluyeron BAPYR, BAPYR\*S, BGHIF, A2R5, A4 y A3. Para el modelado de

los mecanismos de formación de hollín, se empleó un modelo basado en factores de eficiencia tanto para nucleación como para condensación, utilizando valores de eficiencia de 1.0 y 0.0001, respectivamente, y un coeficiente de crecimiento superficial  $\alpha_{\text{surf}}$  igual a 1.0. La transferencia de calor radiativo se abordó utilizando la ecuación de transferencia radiativa. Esta ecuación se resolvió mediante un método de ordenadas discretas acoplado a un enfoque estadístico de bandas estrechas correlacionadas K, considerando las contribuciones tanto de partículas de hollín como de las principales especies gaseosas. Para la discretización espacial, se utilizó el método de volúmenes finitos en una malla escalonada, y un esquema de ley de potencias para los términos convectivos. El dominio computacional fue diseñado para capturar la dinámica relevante de la llama, extendiéndose 13.91 cm en dirección axial y 4.46 cm radialmente. Se utilizó una malla no uniforme de  $83 \times 192$  volúmenes de control, con mayor resolución cerca de la salida del quemador. Se aplicaron condiciones de frontera apropiadas, incluyendo condiciones de entrada, paredes con deslizamiento libre, fronteras abiertas y ejes de simetría. Para lograr la convergencia hacia una solución en estado estacionario, se implementó un método de continuación pseudo-transitorio, mediante el cual el sistema evolucionó gradualmente desde un estado inicial hasta la configuración final de equilibrio.

### 5.1.3. Análisis de rutas de reacción

Para visualizar las principales rutas de transformación química, se construyó una red de reacciones dirigida basada en los resultados de las simulaciones con CoFlame. El diagrama se generó en el instante de simulación en el que la fracción molar local de combustible había disminuido a  $10^{-3}$  de su valor inicial, específicamente en la región central cerca de la salida del quemador. En esta red, cada nodo representa una especie que contiene carbono, y los bordes dirigidos indican los flujos químicos netos que conectan reactivos y productos, determinados a partir de las correspondientes velocidades de reacción. Para cada especie, todos los bordes salientes fueron normalizados de tal manera que su suma corresponde al 100 % del consumo de esa especie. En consecuencia, el valor indicado en cada flecha cuantifica la fracción del consumo del precursor que se dirige hacia el producto conectado. Este enfoque proporciona una visualización clara y cuantitativa de las principales rutas de transformación química, resaltando las vías dominantes, la ramificación de intermediarios clave y la partición del carbono desde el combustible inicial hacia los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y otros productos principales.

## 5.2. Validación

Antes de realizar las simulaciones de los casos objetivo, llevamos a cabo una validación exhaustiva del marco numérico y del mecanismo cinético-químico utilizando datos experimentales detallados. Los mismos modelos de hollín y cinética se emplearon sin modificación en todas las simulaciones posteriores.

Para el proceso de validación, se seleccionaron dos sistemas de llama distintos: (1) una llama de DME para la cual existen datos experimentales en la literatura [22], y (2) una llama de difusión de propano, para la cual se obtuvieron nuevas mediciones de propiedades del hollín en nuestro laboratorio. Ambas llamas se simularon utilizando el marco numérico propuesto y el mecanismo químico elegido. Los resultados de la simulación se compararon directamente con los datos experimentales correspondientes, con especial énfasis en propiedades clave del hollín y características de la llama.

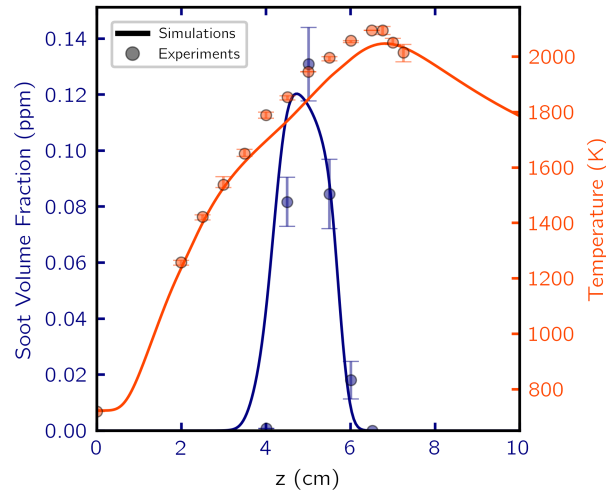
El buen acuerdo entre simulación y experimento en ambos casos de validación se utilizó como criterio principal para la credibilidad del modelo. Solo después de establecer la capacidad del modelo para reproducir estas llamas de referencia bien caracterizadas procedimos a aplicar los mismos modelos numéricos y cinéticos a los nuevos casos resumidos en Tabla 5.1. Los resultados de la validación se presentan en las subsecciones siguientes.

### 5.2.1. Llama de difusión de éter dimetílico

Se seleccionó el trabajo experimental de Li et al. [22] como caso de validación, ya que proporciona mediciones integrales de propiedades del hollín en una llama de DME, incluyendo fracción volumétrica de hollín, perfiles de temperatura y distribuciones del diámetro de partícula primaria obtenidas mediante Incandescencia Inducida por Láser (LII). Las condiciones experimentales se replicaron cuidadosamente: se impusieron una velocidad de combustible de 11.4 cm/s y una velocidad de coflujo de 14.8 cm/s, y la temperatura de salida del tubo central se fijó en 723 K, calculada a partir de los caudales experimentales y de las condiciones de frontera térmicas reportadas en su estudio.

La fracción volumétrica de hollín y los perfiles de temperatura experimentales y predichos a lo largo de la línea central de la llama de DME se muestran en la Figura 5.4. Los datos experimentales se grafican con barras de error, y el acuerdo global entre las predicciones del modelo y las mediciones es satisfactorio: tanto la fracción volumétrica de hollín como la temperatura predichas coinciden estrechamente

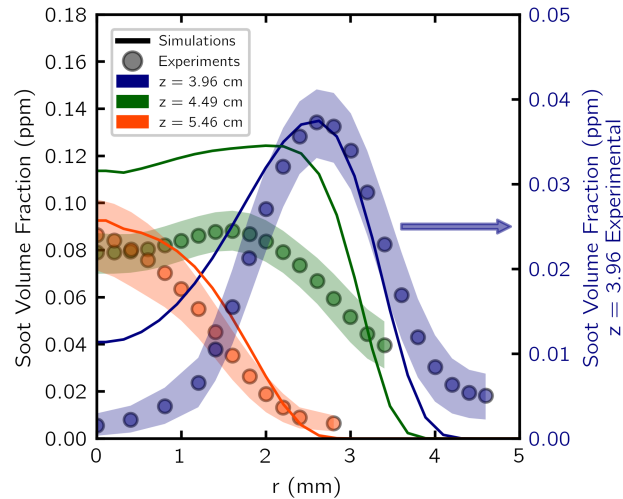
con los datos experimentales en magnitud y tendencia.



**Figura 5.4:** Comparación de los datos simulados de la llama con los resultados experimentales de Li et al. [22]. Fracción volumétrica de hollín a lo largo de la línea central de la llama y perfil de temperatura a lo largo de la línea central. Las líneas continuas representan los resultados de la simulación, mientras que los símbolos con barras de error corresponden a los datos experimentales.

También se compararon perfiles radiales de fracción volumétrica de hollín, temperatura y diámetro primario de partícula en tres alturas absolutas sobre el quemador:  $z = 3.96$  cm,  $z = 4.49$  cm y  $z = 5.46$  cm. Los resultados se presentan en la Figura 5.5 para el hollín, en la Figura 5.6(a)-(c) para la temperatura y en la Figura 5.7(a)-(c) para el diámetro primario de partícula. Los datos experimentales se indican con símbolos, y la incertidumbre asociada se representa con áreas sombreadas.

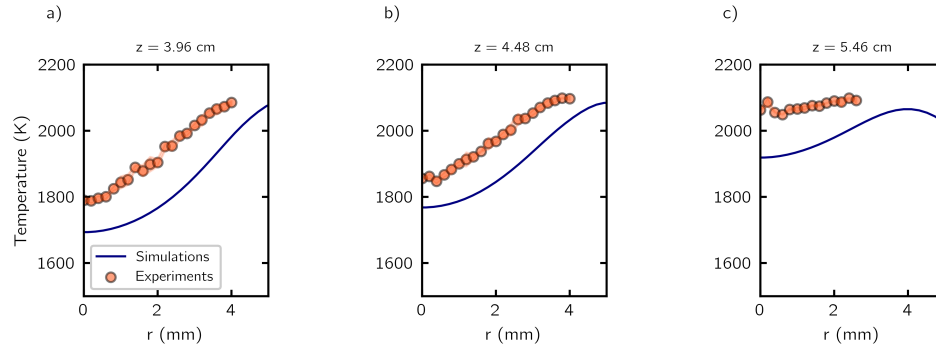
En términos de fracción volumétrica de hollín, el modelo captura bien las tendencias generales. A  $z = 3.96$  cm (Figura 5.5a), la concentración máxima de hollín se sobreestima por un factor de aproximadamente 3.5, mientras que en las otras dos posiciones ( $z = 4.49$  cm y  $z = 5.46$  cm) los valores predichos están en mejor acuerdo con las mediciones experimentales. Es notable que se trata de una llama con baja producción de hollín, con concentraciones medidas del orden de  $10^{-2}$  a  $10^{-1}$  ppm; por lo tanto, las discrepancias relativas observadas siguen siendo aceptables.



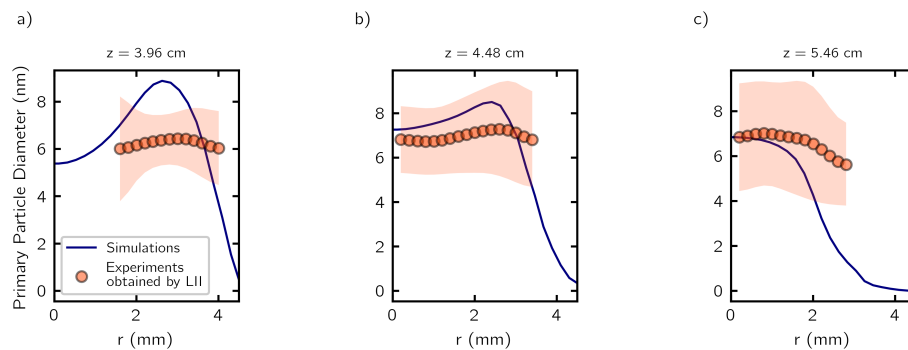
**Figura 5.5:** Perfiles radiales de fracción volumétrica de hollín a diferentes alturas absolutas:  $z = 3.96$  cm,  $z = 4.48$  cm y  $z = 5.46$  cm. Las líneas continuas representan los resultados de la simulación, mientras que los marcadores con bordes negros corresponden a los datos experimentales, con áreas sombreadas que indican la incertidumbre de la medición. Los datos experimentales a  $z = 3.96$  cm se muestran en el eje  $y$  derecho para fines ilustrativos, ya que su magnitud difiere del conjunto de datos principal.

Para los perfiles de temperatura (Figura 5.6), el acuerdo entre simulación y experimento es satisfactorio en todas las posiciones axiales, con un error relativo máximo del 5%. El modelo reproduce con éxito tanto la forma como la ubicación del máximo del campo de temperatura en cada sección radial.

Finalmente, la Figura 5.7 muestra los perfiles radiales del diámetro primario de partícula en las mismas posiciones axiales. Los tamaños de partícula predichos caen dentro del rango experimental, lo que indica un acuerdo satisfactorio. Cabe señalar que el diámetro primario aumenta desde  $z = 3.96$  cm hasta  $z = 4.49$  cm y luego disminuye entre  $z = 4.49$  cm y  $z = 5.46$  cm. Esta tendencia refleja la interacción entre los procesos de agregación y oxidación del hollín, que conducen al crecimiento de partícula seguido de una reducción a lo largo del eje de la llama, lo cual está bien capturado por el modelo.



**Figura 5.6:** Perfiles radiales de temperatura a diferentes alturas absolutas: (a)  $z = 3.96$  cm, (b)  $z = 4.48$  cm, (c)  $z = 5.46$  cm. Las líneas continuas representan los resultados de la simulación, mientras que los marcadores con bordes negros corresponden a los datos experimentales, con áreas sombreadas que indican la incertidumbre de la medición.



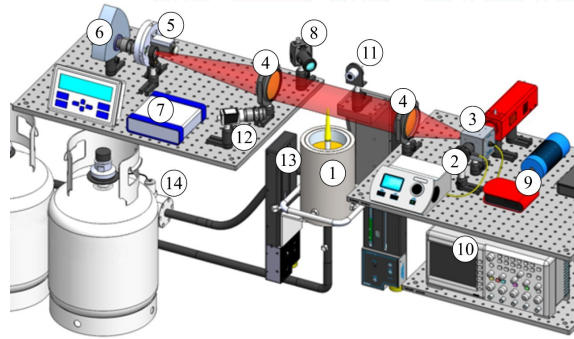
**Figura 5.7:** Perfiles radiales del diámetro primario de partícula a diferentes alturas absolutas: (a)  $z = 3.96$  cm, (b)  $z = 4.48$  cm, (c)  $z = 5.46$  cm. Las líneas continuas representan los resultados de la simulación, mientras que los marcadores con bordes negros corresponden a los datos experimentales, con áreas sombreadas que indican la incertidumbre de la medición.

### 5.2.2. Llama de difusión de propano

Se empleó una llama de difusión de propano como caso adicional de validación del modelo propuesto. Se obtuvieron mediciones con resolución espacial de la fracción volumétrica de hollín y de la temperatura mediante técnicas de atenuación en línea de visión y de emisión espectral de hollín. Una descripción detallada del montaje experimental puede encontrarse en trabajos previos [23–26].

La Figura 5.8 presenta el arreglo utilizado para generar y caracterizar llamas laminares de difusión de propano, siguiendo el procedimiento propuesto por Yon

et al. [27]. La llama se estabiliza en un quemador de Gülder (1) montado sobre una etapa lineal (13) para un posicionamiento preciso. El propano y el aire se suministran mediante controladores de flujo másico Brooks (SLA5800 para propano y SLA5000 para aire, 14), con caudales de 110 sccm y 100 L/min, respectivamente, correspondientes a una tasa de liberación de calor (HRR) de 0.167 kW.



**Figura 5.8:** Montaje experimental para la caracterización de la llama de propano: (1) quemador, (2) LED, (3) esfera integradora, (4) lentes acromáticas, (5) filtros, (6) cámara CCD, (7) generador de pulsos, (8) fotodiodo, (9) registrador de datos, (10) osciloscopio, (11) radiómetro, (12) cámara CMOS con sensor RGB, (13) motor lineal, (14) medidores de flujo másico de aire y combustible.

Se utilizaron dos técnicas complementarias: Extinción de Luz (LE) y Emisión Espectral de Hollín (SSE). Para LE, una fuente LED monocromática (2) a 810 nm se monta en una esfera integradora (3) para producir un haz uniforme, que se colima con una lente acromática (4) y se modula con un generador de pulsos (7). La luz transmitida se recoge con una segunda lente acromática y se detecta con una cámara EMCCD monocromática (6) con una rueda de filtros pasa-banda motorizada (5) ajustada a 810 nm.

Se registró una secuencia de 500 imágenes (250 LED encendido/apagado) para calcular el campo medio de transmisividad  $\tau_{810}$ . Se utilizó la ley de Beer-Lambert,  $\tau_{810} = \exp\left(-\int_0^l k_{ext,810} ds\right)$ , para obtener el coeficiente de extinción en línea de visión, y la deconvolución *onion-peeling* con regularización de Tikhonov [28] permitió obtener el campo local de extinción. En esta expresión,  $k_{ext}$  es el coeficiente de extinción y  $l$  es la longitud de la trayectoria óptica  $ds$ .

La emisión espectral de hollín ( $J_{810}$ ) se midió utilizando imágenes con el LED apagado a 810 nm, donde la emisión puede describirse como  $J_{810} = k_{abs,810} I_{810}^{bb}$ , con  $I_{810}^{bb}$  la intensidad de cuerpo negro a 810 nm y  $abs$  denotando *absorción*. La temperatura de la llama ( $T_s$ ) se determinó a partir de la razón entre emisión y extinción a 810 nm, asumiendo dispersión despreciable, por lo que el coeficiente de extinción y el de

absorción son iguales ( $k_{ext,810} = k_{abs,810}$ ). La constante de calibración  $\gamma$  se obtuvo a partir de una referencia de cuerpo negro según lo descrito en [29]. La temperatura se calculó como:

$$T_s = \left[ -\frac{k_b \lambda}{hc} \ln \left( \frac{\lambda^5 J_\lambda}{2hc^2 \gamma K_{ext,\lambda}} \right) \right]^{-1}, \quad (5.1)$$

donde  $\lambda = 810$  nm,  $k_b$  es la constante de Boltzmann,  $h$  la constante de Planck y  $c$  la velocidad de la luz.

El coeficiente de absorción de hollín se obtuvo como  $k_{abs,810} = J_{810}/I_{810}^{bb}$ , y la fracción volumétrica de hollín ( $f_s$ ) se calculó como:

$$f_s = \frac{k_{abs,810} \lambda}{6\pi E_{m,810}},$$

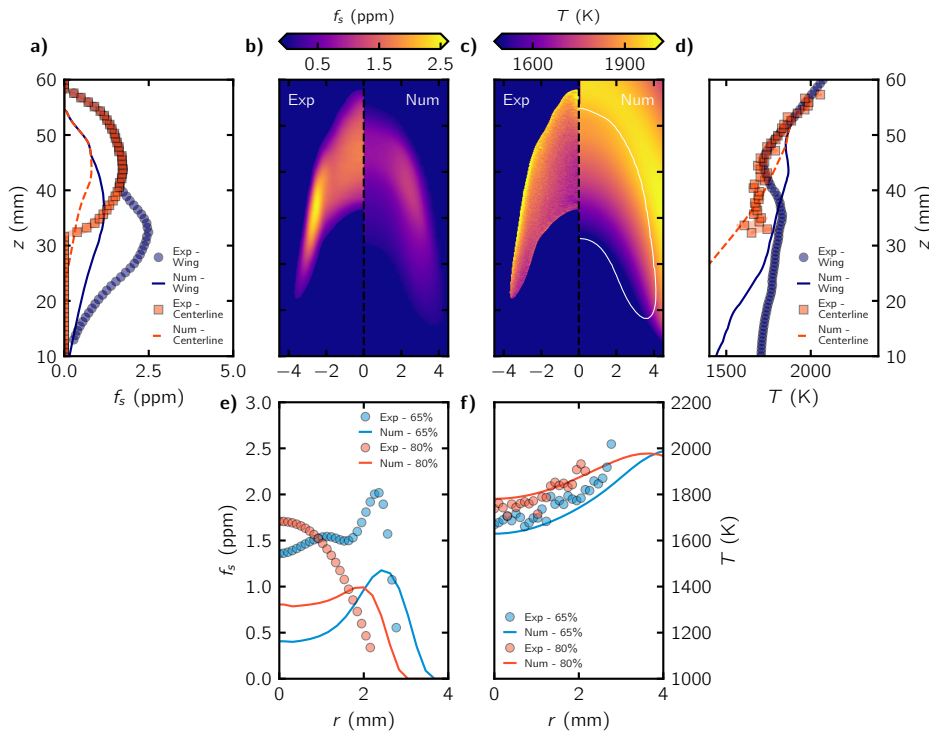
donde  $E_{m,810}$  es la función de absorción del hollín a 810 nm, evaluada usando valores de la literatura para hollín maduro.

La Figura 5.9 presenta una comparación integral entre las mediciones experimentales y las predicciones numéricas de fracción volumétrica de hollín y temperatura en la llama laminar de difusión de propano. En la fila superior, los paneles (a) y (d) muestran perfiles axiales de fracción volumétrica de hollín ( $f_s$ ) y temperatura del hollín ( $T$ ), respectivamente, tanto a lo largo de la línea central de la llama ( $r = 0$ ) como siguiendo la posición de máxima fracción volumétrica de hollín. Los datos experimentales se muestran con símbolos, mientras que los resultados numéricos se representan con líneas continuas. Los paneles (b) y (c) presentan las distribuciones bidimensionales de fracción volumétrica de hollín y temperatura, respectivamente. En cada panel, la mitad izquierda muestra los resultados experimentales y la mitad derecha las predicciones numéricas. El eje de la llama ( $r = 0$ ) se indica con una línea discontinua y, en el gráfico de temperatura, la línea blanca continua denota la isoterma a 1700 K.

En la fila inferior, los paneles (e) y (f) muestran perfiles radiales de  $f_s$  y  $T$ , respectivamente, a alturas seleccionadas de la llama. El panel (e) compara  $f_s$  al 65 % y 80 % de la altura visible de la llama, mientras que el panel (f) compara la temperatura a las mismas alturas. Los datos experimentales se muestran con símbolos y las predicciones numéricas con líneas continuas.

En conjunto, el modelo numérico reproduce la distribución de temperatura experimental tanto axial como radialmente con alta fidelidad, capturando tanto la magnitud como la variación espacial. En cuanto a la fracción volumétrica de hollín, el modelo captura razonablemente la distribución espacial y las tendencias cualitativas, aunque

subestima sistemáticamente los picos de concentración de hollín por un factor de aproximadamente dos. No obstante, las características principales y los gradientes de las zonas de formación y oxidación de hollín están bien representados.



**Figura 5.9:** Comparación de resultados experimentales y numéricos para la fracción volumétrica de hollín y la temperatura en una llama laminar de difusión de propano. a) Perfiles axiales de la fracción volumétrica de hollín ( $f_s$ ) en la línea central de la llama ( $r = 0$ ) y siguiendo la posición de máxima fracción volumétrica de hollín. b) Distribuciones de fracción volumétrica de hollín, con resultados experimentales a la izquierda y simulaciones numéricas a la derecha. c) Distribuciones de temperatura del hollín, con resultados experimentales a la izquierda y simulaciones numéricas a la derecha. d) Perfiles axiales de temperatura del hollín en la línea central de la llama ( $r = 0$ ) y siguiendo la posición de máxima fracción volumétrica de hollín. e) Perfiles radiales de fracción volumétrica de hollín al 65 % y 80 % de la altura visible de la llama. f) Perfiles radiales de temperatura del hollín al 65 % y 80 % de la altura visible de la llama.

## Bibliografía

- [1] Priyank Saxena and Forman A Williams. Numerical and experimental studies of ethanol flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1):1149–1156, 2007. 5.1.1
- [2] Juan C Prince and Forman A Williams. Short chemical-kinetic mechanisms for low-temperature ignition of propane and ethane. *Combustion and Flame*, 159(7):2336–2344, 2012. 5.1.1
- [3] Juan C Prince and Forman A Williams. A short reaction mechanism for the combustion of dimethyl-ether. *Combustion and Flame*, 162(10):3589–3595, 2015. 5.1.1
- [4] Nadezda Slavinskaya, Aziza Mirzayeva, Ryan Whitside, JanHendrik Starke, Mhedi Abbasi, Moldir Auyelkhanzyzy, and Victor Chernov. A modelling study of acetylene oxidation and pyrolysis. *Combustion and flame*, 210:25–42, 2019. 5.1.1
- [5] Mijail Littin, Felipe Escudero, Juan J Cruz, Ignacio Verdugo, Dongping Chen, Andrés Fuentes, and Rodrigo Demarco. Understanding soot production in a jet a-1 laminar coflow non-premixed flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 40(1-4):105534, 2024. 5.1.1
- [6] David G Goodwin, Raymond L Speth, Harry K Moffat, and Bryan W Weber. Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes, February 2021. URL <https://doi.org/10.5281/zenodo.4527812>. 5.1.1
- [7] Qi Zhang, Xinming Qian, Runzhi Li, Gang Zhou, Yanlong Sun, Yu Ma, and Yang Kong. Explosion characteristics and chemical kinetics of blended lpg/dme clean fuel based on pyrolysis and oxidation mechanism model. *Fuel*, 320:123896, 2022. ISSN 0016-2361. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123896>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236122007554>. (document), 5.1.1, 5.2
- [8] Lili Xu, Linqi Ouyang, Zhuang Geng, Hua Li, Zhen Huang, and Xingcai Lu. Experimental and kinetic study on ignition delay times of liquified petroleum gas/dimethyl ether blends in a shock tube. *Energy & Fuels*, 28(11):7168–7177,

2014. doi: 10.1021/ef5014133. URL <https://doi.org/10.1021/ef5014133>. (document), 5.1.1, 5.2
- [9] Huahua Xiao and Huizhen Li. Experimental and kinetic modeling study of the laminar burning velocity of nh<sub>3</sub>/dme/air premixed flames. *Combustion and Flame*, 245:112372, 2022. ISSN 0010-2180. doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112372>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001021802200387X>. (document), 5.1.1, 5.3
- [10] Huibin Yu, Erjiang Hu, Yu Cheng, Xinyi Zhang, and Zuohua Huang. Experimental and numerical study of laminar premixed dimethyl ether/methane–air flame. *Fuel*, 136:37–45, 2014. ISSN 0016-2361. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.032>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114006838>.
- [11] Z. Zhao, A. Kazakov, and F.L. Dryer. Measurements of dimethyl ether/air mixture burning velocities by using particle image velocimetry. *Combustion and Flame*, 139(1):52–60, 2004. ISSN 0010-2180. doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.06.009>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218004001543>.
- [12] Catherine A Daly, John M Simmie, Judith Würmel, Nabihha Djeballi, and Claude Paillard. Burning velocities of dimethyl ether and air. *Combustion and Flame*, 125(4):1329–1340, 2001. ISSN 0010-2180. doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(01\)00249-8](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(01)00249-8). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218001002498>.
- [13] Xiao Qin and Yiguang Ju. Measurements of burning velocities of dimethyl ether and air premixed flames at elevated pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1):233–240, 2005. ISSN 1540-7489. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.251>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0082078404003030>.
- [14] Y.L. Wang, A.T. Holley, C. Ji, F.N. Egolfopoulos, T.T. Tsotsis, and H.J. Curran. Propagation and extinction of premixed dimethyl-ether/air flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1):1035–1042, 2009. ISSN 1540-7489. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.06.054>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748908000977>.

- [15] Won Sik Song, Seong Wook Jung, Jeong Park, Oh Boong Kwon, Young Ju Kim, Tae Hyung Kim, Jin Han Yun, and Sang In Keel. Effects of syngas addition on flame propagation and stability in outwardly propagating spherical dimethyl ether-air premixed flames. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(32): 14102–14114, 2013. ISSN 0360-3199. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.037>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913019770>.
- [16] JUAN LI ZHENWEI ZHAO, ANDREI KAZAKOV and FREDERICK L. DRYER. The initial temperature and n2 dilution effect on the laminar flame speed of propane/air. *Combustion Science and Technology*, 176(10):1705–1723, 2004. doi: 10.1080/00102200490487553. URL <https://doi.org/10.1080/00102200490487553>.
- [17] C.M. Vagelopoulos, F.N. Egolfopoulos, and C.K. Law. Further considerations on the determination of laminar flame speeds with the counterflow twin-flame technique. *Symposium (International) on Combustion*, 25(1):1341–1347, 1994. ISSN 0082-0784. doi: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80776-9](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80776-9). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0082078406807769>. Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion.
- [18] Christine M. Vagelopoulos and Fokion N. Egolfopoulos. Direct experimental determination of laminar flame speeds. *Symposium (International) on Combustion*, 27(1):513–519, 1998. ISSN 0082-0784. doi: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(98\)80441-4](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(98)80441-4). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0082078498804414>. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion Volume One.
- [19] M. Metghalchi and J.C. Keck. Laminar burning velocity of propane-air mixtures at high temperature and pressure. *Combustion and Flame*, 38: 143–154, 1980. ISSN 0010-2180. doi: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(80\)90046-2](https://doi.org/10.1016/0010-2180(80)90046-2). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218080900462>. (document), 5.1.1, 5.3
- [20] Q Zhang, Hongsheng Guo, Fengshan Liu, GJ Smallwood, and MJ Thomson. Modeling of soot aggregate formation and size distribution in a laminar ethylene/air coflow diffusion flame with detailed pah chemistry and an advanced sectional aerosol dynamics model. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1):761–768, 2009. 5.1.2

- [21] Nick A Eaves, Qingan Zhang, Fengshan Liu, Hongsheng Guo, Seth B Dworkin, and Murray J Thomson. Coflame: A refined and validated numerical algorithm for modeling sooting laminar coflow diffusion flames. *Computer Physics Communications*, 207:464–477, 2016. 5.1.2
- [22] Tianjiao Li, Tirthankar Mitra, Carson Chu, Yuan Yuan, and Murray J. Thomson. Investigation of pah and soot formation in a dimethyl ether (dme) laminar coflow diffusion flame. *Combustion and Flame*, 223:437–449, 2021. ISSN 0010-2180. doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.10.019>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218020304399>. (document), 5.2, 5.2.1, 5.4
- [23] Amanda García, Ignacio Verdugo, Juan J. Cruz, Felipe Escudero, Valentina Yap, Javier Gallardo, Rodrigo Demarco, Jérôme Yon, and Andrés Fuentes. Effect of hydrogen addition on soot maturity and volume fraction of ethylene non-premixed flames under different oxygen indices. *Proceedings of the Combustion Institute*, 40(1):105539, 2024. ISSN 1540-7489. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2024.105539>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S154074892400347X>. 5.2.2
- [24] Juan J. Cruz, Felipe Escudero, Ignacio Verdugo, Paulo Rivera, Nicolás Gutiérrez-Cáceres, Jérôme Yon, and Andrés Fuentes. Sooting propensity and maturity of gasoline/anisole blends in a laminar coflow diffusion flame. *Fuel*, 345:128091, 2023. ISSN 0016-2361. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128091>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236123007044>.
- [25] Felipe Escudero, Juan J. Cruz, Ignacio Verdugo, Nicolás Gutierrez, Fengshan Liu, Jérôme Yon, and Andrés Fuentes. Effect of maturity on soot volume fraction measurements using the ac-lii technique in a laminar coflow ethylene diffusion flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 39(1):1505–1514, 2023. ISSN 1540-7489. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.10.013>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748922004874>.
- [26] F. Patiño, J.J. Cruz, I. Verdugo, J. Morán, J.L. Consalvi, F. Liu, X. Du, and A. Fuentes. Soot primary particle sizing in a n-heptane doped methane/air laminar coflow diffusion flame by planar two-color tire-lii and tem image analysis. *Fuel*, 266:117030, 2020. ISSN 0016-2361. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117030>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120300259>. 5.2.2

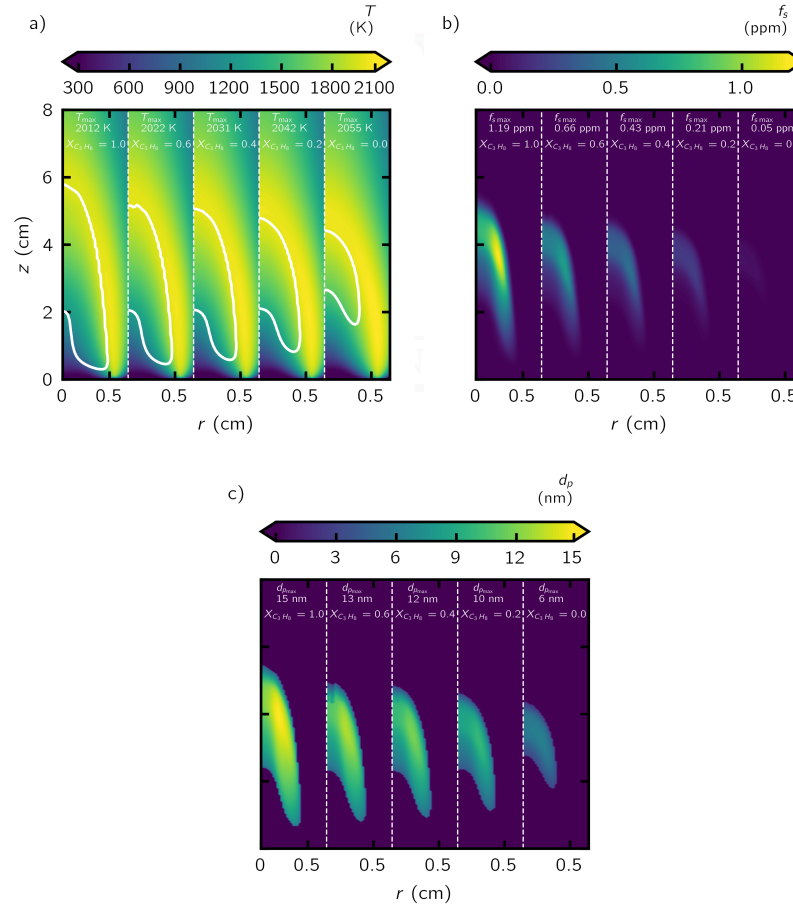
- [27] Jérôme Yon, Juan José Cruz, Felipe Escudero, José Morán, Fengshan Liu, and Andrés Fuentes. Revealing soot maturity based on multi-wavelength absorption/emission measurements in laminar axisymmetric coflow ethylene diffusion flames. *Combustion and Flame*, 227:147–161, 2021. 5.2.2
- [28] F Escudero, A Fuentes, J-L Consalvi, Franklin Liu, and R Demarco. Unified behavior of soot production and radiative heat transfer in ethylene, propane and butane axisymmetric laminar diffusion flames at different oxygen indices. *Fuel*, 183:668–679, 2016. 5.2.2
- [29] Juan J Cruz, Ignacio Verdugo, Nicolás Gutiérrez-Cáceres, Felipe Escudero, Rodrigo Demarco, Fengshan Liu, Jérôme Yon, Dongping Chen, and Andrés Fuentes. Soot volume fraction measurements by auto-compensating laser-induced incandescence in diffusion flames generated by ethylene pool fire. *Frontiers in Mechanical Engineering*, 7:744283, 2021. 5.2.2

## 6 | Resultados

### 6.1. Campos

Los principales resultados obtenidos a partir de las simulaciones numéricas se presentan a continuación. Es importante destacar que la mezcla de combustible con un 20 % de DME y un 80 % de propano presentó problemas de convergencia al resolver las ecuaciones planteadas previamente. En esta sección, se analizarán las posibles razones de esta dificultad.

### 6.1.1. Temperatura del hollín, fracción de volumen y diámetro de partícula primaria



**Figura 6.1:** Distribución de temperatura (a), fracción de volumen de hollín (b) y diámetro de partícula primaria (c) en mezclas de llamas de DME/propano. Las simulaciones a la izquierda corresponden a propano puro, y avanzando hacia la derecha, el 20 % de la fracción molar se reemplaza progresivamente por DME bajo condiciones iso-carbono. La línea sólida sobre los campos indica el contorno de la llama donde se predice la presencia de hollín según la simulación numérica.

La Figura 6.1 presenta los campos simulados de  $T$ ,  $f_s$  y diámetro de partícula primaria ( $d_p$ ) para una serie de mezclas de llamas de DME/propano bajo condiciones iso-carbono. Cada panel vertical en los subplots corresponde a una composición de combustible diferente, con la fracción molar de propano ( $X_{C_3H_8}$ ) disminuyendo de izquierda a derecha en incrementos de 0,2 y DME aumentando correspondientemente, como se indica en la parte superior de cada panel. Esta progresión permite aislar los efectos de la adición de DME mientras se mantiene constante el aporte de carbono.

El panel (a) muestra la distribución de temperatura a lo largo de la llama para todas las mezclas. En el caso de propano puro ( $X_{C_3H_8} = 1.0$ ), la llama alcanza una temperatura máxima de 2012 K. A medida que DME reemplaza al propano, la temperatura máxima de la llama aumenta de forma constante, alcanzando 2055 K para DME puro ( $X_{C_3H_8} = 0$ ). Este incremento de temperatura puede atribuirse al mayor contenido de oxígeno en DME, que mejora la eficiencia de combustión y la liberación de energía. Es notable que la forma del campo de temperatura cambia: la llama se vuelve más corta y compacta conforme aumenta la fracción de DME, y la región de hollín (delimitada por el contorno blanco) se desplaza hacia el quemador y se contrae axialmente. La altura de referencia de la llama, definida por la región vertical donde está presente el hollín, disminuye de 5,9 cm en propano puro a 4,5 cm en DME puro, resaltando la influencia del DME en la estructura de la llama.

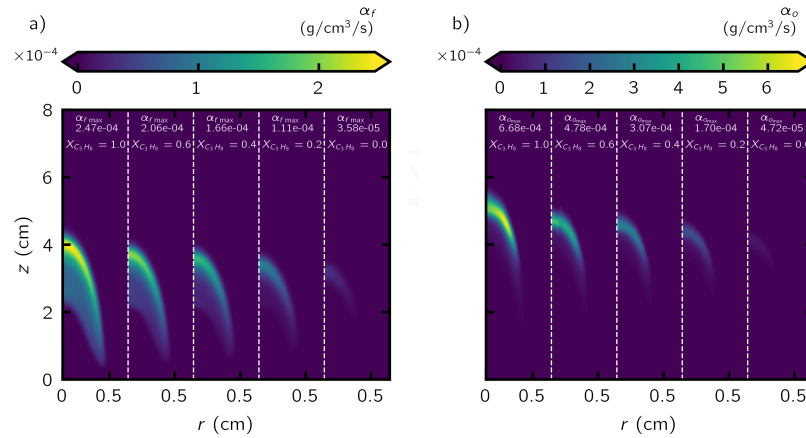
El panel (b) muestra la distribución espacial de la fracción de volumen de hollín ( $f_s$ ) para cada mezcla. En la llama de propano, el hollín se concentra en la región externa (la “ala” cerca del frente de reacción), con un valor máximo de 1,19 ppm. A medida que aumenta el contenido de DME, tanto la magnitud como la extensión espacial de la región de hollín disminuyen drásticamente. En DME puro, la fracción de volumen de hollín máxima cae a solo 0,05 ppm, una reducción de aproximadamente 96 %. La región con hollín significativo se desplaza hacia abajo y se vuelve más confinada, siguiendo el comportamiento del contorno de la llama. Esta supresión pronunciada de la formación de hollín es consistente con la estructura molecular de DME, que contiene oxígeno y, por tanto, favorece una combustión más completa y una mayor oxidación de precursores de hollín.

El panel (c) muestra la distribución predicha del diámetro de partícula primaria ( $d_p$ ) dentro de la zona de hollín. Para propano puro, las partículas primarias alcanzan hasta 15 nm, distribuidas a lo largo del borde externo de la región de hollín. A medida que se agrega DME, el diámetro máximo de las partículas disminuye progresivamente, alcanzando 6 nm para DME puro. La región donde se encuentran partículas grandes se contrae y se aproxima a la base de la llama. Esta reducción en el tamaño de partícula, de casi un 60 % a lo largo de la serie, se correlaciona directamente con la disminución observada en la fracción de volumen de hollín. Las tendencias indican que la adición de DME no solo suprime la formación de hollín, sino que también limita el crecimiento de partículas, probablemente debido a los efectos combinados de mayor oxidación y menor disponibilidad de precursores.

En general, estos resultados demuestran que el reemplazo incremental de propano por DME bajo condiciones iso-carbono conduce a temperaturas de llama más altas,

una supresión sustancial de la formación de hollín y tamaños de partículas primarias más pequeños. Las modificaciones en la estructura de la llama y los campos de hollín son consistentes con las propiedades químicas y físicas distintivas de DME en comparación con el propano.

### 6.1.2. Tasas de producción de hollín



**Figura 6.2:** Distribuciones de (a) tasa global de formación de hollín y (b) tasa global de oxidación de hollín en mezclas de llamas DME/propano.

Basándonos en el análisis de temperatura, fracción de volumen de hollín y diámetro de partícula primaria (ver Figura 6.1), investigamos más a fondo los mecanismos que gobiernan la evolución del hollín examinando las tasas globales de formación ( $\alpha_f$ ) y oxidación ( $\alpha_o$ ) de hollín en las mezclas de DME/propano, como se muestra en la Figura 6.2. Estas tasas se obtienen agrupando las rutas de reacción relevantes:  $\alpha_f$  abarca nucleación, condensación y crecimiento superficial (notablemente mediante el mecanismo HACA), mientras que  $\alpha_o$  considera la oxidación por especies como  $O_2$  y  $OH$ . Los desgloses detallados de rutas individuales se proporcionan en el material suplementario.

El panel (a) ilustra la distribución espacial de la tasa de formación de hollín ( $\alpha_f$ ). Para propano puro ( $X_{C_3H_8} = 1.0$ ), las tasas de formación más altas ocurren en la región superior externa de la llama, coincidiendo con las principales zonas de hollín identificadas en los campos de  $f_s$ . A medida que DME reemplaza progresivamente al propano, tanto la magnitud como la extensión espacial de la formación de hollín disminuyen notablemente: el máximo de  $\alpha_f$  cae un 86%, de  $2.47 \times 10^{-4}$  a  $3.58 \times 10^{-5}$   $g/cm^3/s$  entre propano puro y DME puro. La zona de formación

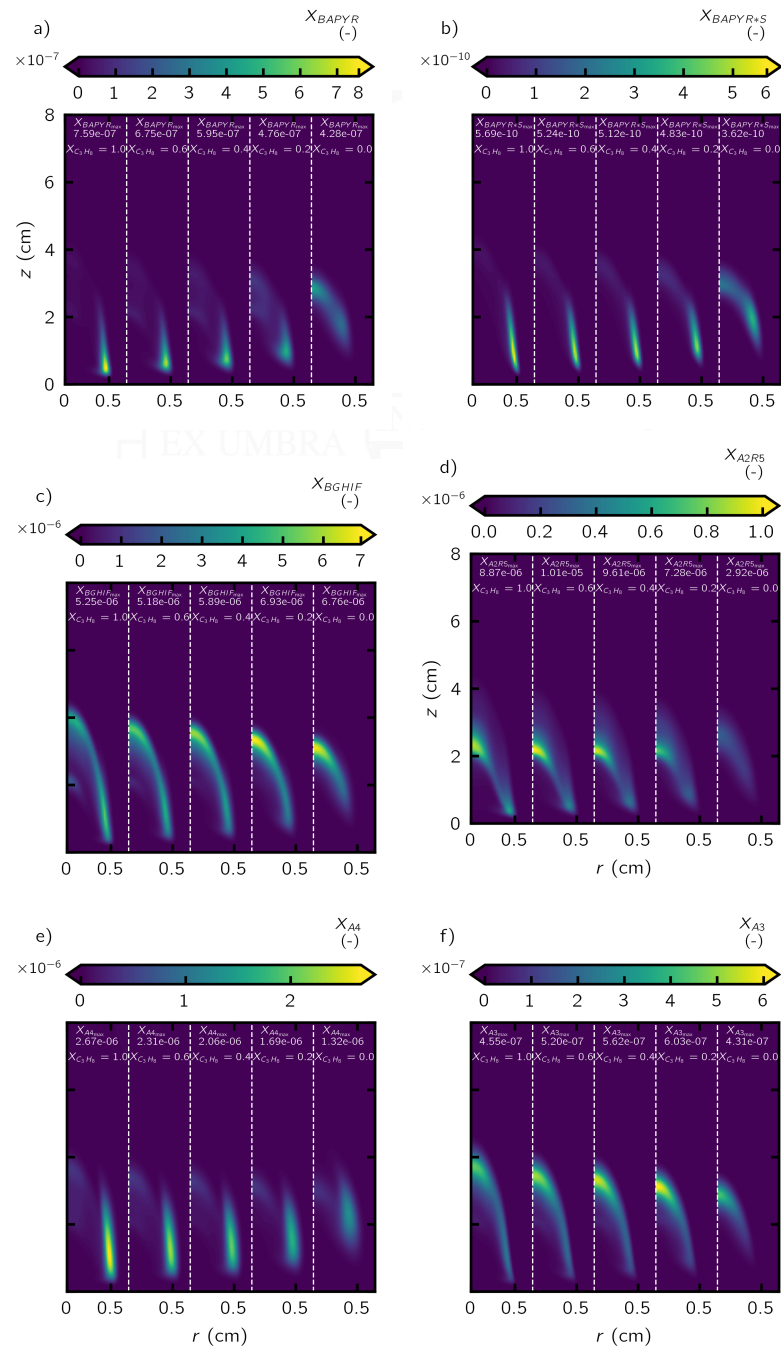
también se contrae y se desplaza hacia la base del quemador, consistente con la reducción observada en la altura de la llama, la región de hollín y el tamaño de partículas (c.f. Figura 6.1). Esto subraya cómo la adición de DME suprime tanto la nucleación/crecimiento del hollín como modifica la estructura de la llama para confinar la producción de hollín.

El panel (b) muestra la tasa global de oxidación de hollín ( $\alpha_o$ ). La actividad máxima de oxidación se encuentra de manera similar en la periferia superior de la llama, superpuesta con regiones de alta temperatura y disponibilidad de oxidante. A medida que DME reemplaza al propano, el máximo de  $\alpha_o$  disminuye alrededor de un 93 %, con la zona de oxidación contrayéndose y desplazándose hacia abajo. Esta tendencia refleja no solo la reducción en la formación y acumulación de hollín, sino también un menor número de partículas disponibles para oxidación. La contracción concurrente de las zonas de formación y oxidación refleja la disminución global de hollín observada en los campos de  $f_s$  y  $d_p$ .

A pesar de estas reducciones globales, un análisis mecanístico adicional (ver material suplementario) revela efectos locales importantes. Específicamente, las tasas asociadas con el crecimiento superficial HACA y la oxidación mediada por OH aumentan en ciertas regiones a medida que el contenido de DME se incrementa. Este comportamiento indica una mayor concentración local de especies oxidantes y una mayor reactividad superficial, incluso cuando los niveles totales de hollín disminuyen. La eficiencia incrementada de estos procesos también se ve apoyada por el aumento en la temperatura máxima de la llama y la reducción en el tamaño de partículas y altura de la llama con la adición de DME.

En resumen, a medida que DME reemplaza progresivamente al propano bajo condiciones iso-carbono, se observa una reducción clara y consistente en las tasas globales de formación y oxidación de hollín, acompañada de una contracción de las zonas de formación y oxidación, temperaturas máximas de llama más altas y partículas primarias más pequeñas. Estas tendencias reflejan la influencia combinada de la química del combustible, la estructura de la llama y la reactividad local sobre la evolución del hollín en mezclas de combustibles oxigenados.

### 6.1.3. Concentración molar de especies



**Figura 6.3:** Distribuciones de la fracción molar de PAH: (a) BAPYR (b) BAPYR\*S, (c) BGHIF, (d) A2R5, (e) A4 y (f) A3 en mezclas de llamas DME/propano.

La Figura 6.3 presenta las distribuciones espaciales de varias especies representativas de PAHs en llamas DME/propano. La primera fila muestra PAHs pesados:

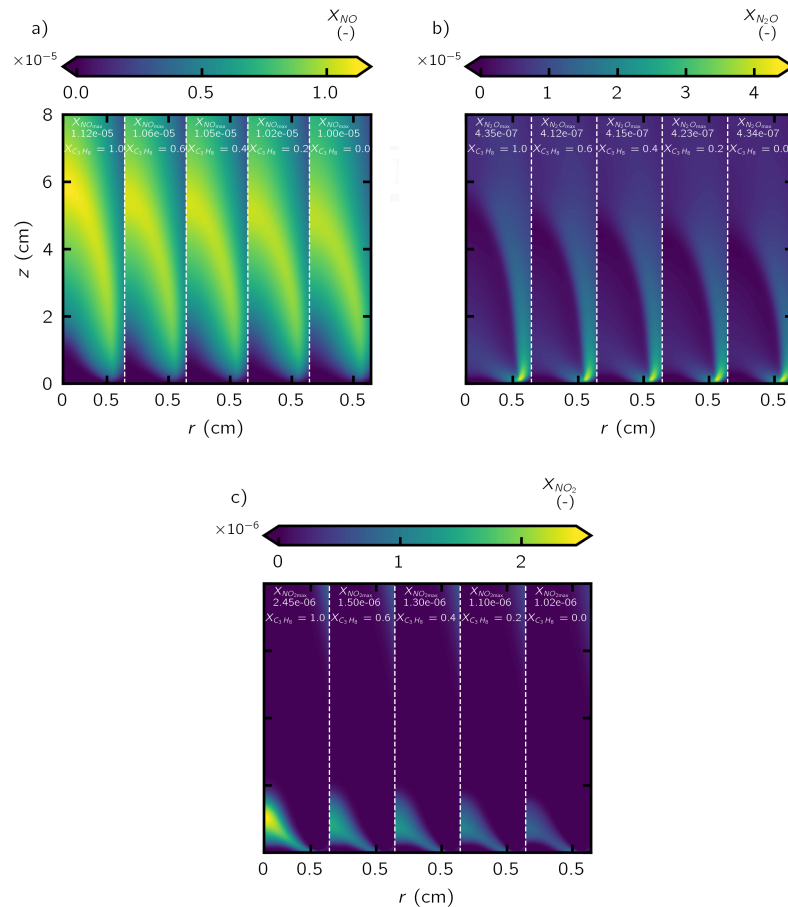
BAPYR, BAPYR\*S y BGHIF (subfiguras a, b y c), mientras que la segunda fila muestra especies con alta fracción másica o relevancia en nucleación (A2R5, A4 y A3; subfiguras d, e y f).

Para los PAHs más pesados, BAPYR y BAPYR\*S, las concentraciones máximas se encuentran en la periferia de la llama, especialmente cerca de la base. A medida que DME reemplaza progresivamente al propano, tanto la magnitud como la extensión espacial de estas especies disminuyen drásticamente. Las fracciones molares máximas de BAPYR y BAPYR\*S disminuyen casi un orden de magnitud de propano puro a DME puro, indicando una supresión sustancial de la formación de PAHs pesados. Esta tendencia es consistente con la naturaleza oxigenada del DME, que limita el suministro de radicales aromáticos y precursores de PAH, y con un ambiente de llama más oxidante que promueve el consumo de PAHs. Los cambios en la temperatura de la llama y la estequiometría modulan adicionalmente las rutas de formación de estas especies. La marcada disminución en las concentraciones de PAHs pesados con la adición de DME se alinea con la reducción observada en la formación de hollín y el potencial de nucleación.

En contraste, BGHIF exhibe una respuesta espacial distinta: mientras su concentración es mayor en las regiones externas de la llama de propano, al añadir DME, su pico se desplaza aún más hacia afuera y hacia arriba dentro del ala de la llama. Curiosamente, la concentración absoluta de BGHIF no disminuye tan dramáticamente como BAPYR o BAPYR\*S. En ciertas mezclas intermedias, permanece significativa, lo que sugiere que las condiciones locales de la llama, como la mayor disponibilidad de oxígeno y perfiles de temperatura modificados, pueden favorecer rutas alternativas de formación o estabilización de BGHIF. Esto destaca que la respuesta de especies individuales de PAHs a cambios de combustible puede ser no lineal y espacialmente heterogénea.

En cuanto a los PAHs más ligeros, A2R5 muestra máximos localizados dentro de la llama, especialmente en mezclas con contenido intermedio de DME, incluso cuando su abundancia general disminuye hacia DME puro. A4 muestra una disminución consistente tanto en magnitud como en extensión a medida que aumenta la fracción de DME, mientras que A3 exhibe una tendencia más compleja: su pico se ve incrementado en llamas de mezcla, pero finalmente reducido en el caso de DME puro. Estas variaciones reflejan la interacción sutil entre composición del combustible, estructura de la llama y cinética de reacción. Los cambios inducidos por DME en el conjunto de radicales, la temperatura local y el ambiente oxidante impactan selectivamente la formación y persistencia de cada especie de PAH.

Colectivamente, la redistribución y disminución de PAHs pesados como BAPYR y BAPYR\*S ayuda a reducir la nucleación y crecimiento del hollín, mientras que los perfiles desplazados y a veces aumentados de otros PAHs como BGHIF y A3 sugieren la aparición de rutas químicas alternativas o zonas de formación en llamas oxigenadas. Estos resultados refuerzan la complejidad de la química de los PAHs y subrayan el papel crítico de la estructura del combustible y el ambiente local de la llama en la determinación de la dinámica de los precursores de hollín.



**Figura 6.4:** Distribuciones de la fracción molar de NOx: (a) NO, (b)  $N_2O$  y (c)  $NO_2$  en mezclas de llamas DME/propano.

La Figura 6.4 muestra las distribuciones espaciales de los principales óxidos de nitrógeno, NO,  $N_2O$  y  $NO_2$ , en mezclas de llamas DME/propano. Los paneles (a), (b) y (c) presentan las fracciones molares de NO,  $N_2O$  y  $NO_2$ , respectivamente, para cada composición de combustible.

NO (panel a) se concentra principalmente en la periferia de la zona de reacción, con sus valores más altos ubicados en las regiones superiores y externas de la llama.

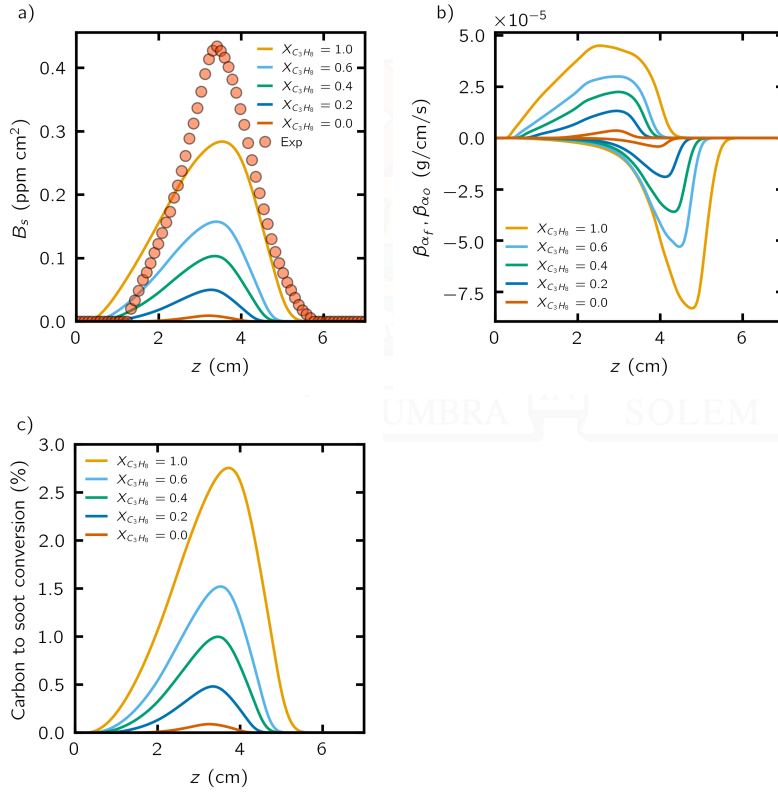
A medida que aumenta la proporción de DME, la fracción molar máxima de NO disminuye ligeramente, de  $1.12 \times 10^{-5}$  en propano puro a  $1.00 \times 10^{-5}$  en DME puro, y la distribución se vuelve algo más confinada. El patrón general sugiere que la formación de NO sigue fuertemente asociada a las regiones de alta temperatura en el frente de llama, pero se ve modestamente suprimida por la adición de DME.

$N_2O$  (panel b) presenta fracciones molares máximas mucho menores y se localiza predominantemente cerca del quemador y del borde externo de la llama. Sus valores máximos muestran solo variaciones menores entre las diferentes mezclas de combustible, permaneciendo cerca de  $4 \times 10^{-7}$  para todas las mezclas, sin disminución significativa en DME puro. Esto indica que la formación de  $N_2O$  es relativamente insensible a los cambios en la oxigenación del combustible y la estructura de la llama inducidos por la sustitución de DME.

$NO_2$  (panel c) exhibe una distribución espacial distinta, con las concentraciones más altas cerca del quemador y a lo largo de la zona de reacción libre. A medida que aumenta el contenido de DME, la fracción molar máxima de  $NO_2$  disminuye, de  $2.45 \times 10^{-6}$  para propano puro a  $1.02 \times 10^{-6}$  para DME puro, y su región de formación se contrae y se desplaza hacia la base de la llama.

Una observación importante es que, a pesar del aumento de la temperatura de la llama observado con mayores fracciones de DME (ver Figura 6.1), las emisiones totales de  $NO_x$  se reducen. Este resultado contraintuitivo puede atribuirse a la interacción entre la cinética química y la estructura de la llama en mezclas de combustibles oxigenados. La presencia de DME altera el conjunto de radicales reactivos y modifica las rutas de reacción dominantes, promoviendo mecanismos que inhiben la formación de  $NO_x$  o aumentan su reducción. Adicionalmente, los cambios en la geometría de la llama y la reducción del tiempo de residencia a temperaturas elevadas suprimen la formación térmica de NO. Estos efectos conducen colectivamente a menores emisiones de  $NO_x$ , incluso cuando la llama se vuelve más caliente y compacta con mayores fracciones de DME.

## 6.2. Perfiles integrados radialmente



**Figura 6.5:** Efectos de la adición de DME al coflujo sobre la fracción de volumen de hollín integrada radialmente (a), tasas de formación/oxidación (b) y eficiencia de conversión carbono-hollín (c).

La Figura 6.5 cuantifica los efectos de la adición de DME sobre la producción y oxidación de hollín mediante tres métricas integradas radialmente: la fracción total de volumen de hollín ( $B_{f_s}$ ), las tasas integradas de formación y oxidación de hollín ( $\beta_{\alpha_f}$  y  $\beta_{\alpha_o}$ ), y la eficiencia de conversión carbono-hollín (CtS). Estos parámetros proporcionan una evaluación global de la dinámica del hollín a lo largo del eje de la llama y permiten comparar mezclas de combustible [1], y se definen como:

$$B_{f_s}(z) = \int_0^\infty f_s 2\pi r dr, \quad B_{\alpha_{f,o}}(z) = \int_0^\infty \alpha_{f,o} 2\pi r dr, \quad CtS(z) = \frac{\dot{m}_s(z)}{\dot{m}_C} \quad (6.1)$$

donde la tasa de flujo másico de hollín a cada altura se da por:

$$\dot{m}_s(z) = \int_0^\infty u_s \rho_s f_s 2\pi r dr \quad (6.2)$$

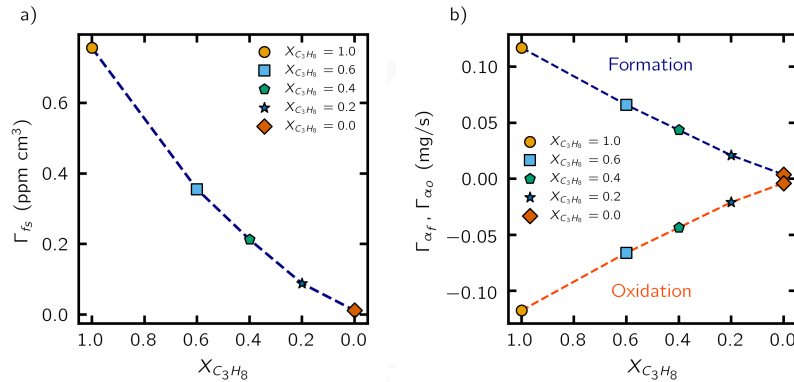
Aquí,  $u_s$  es la velocidad axial del hollín,  $\rho_s$  es la densidad del hollín y  $\dot{m}_C$  es la tasa de flujo másico de carbono a la salida del tubo de combustible.

El panel (a) muestra la fracción de volumen de hollín integrada ( $B_{f_s}$ ) como función de la altura sobre el quemador. Para todas las llamas,  $B_{f_s}$  presenta un pico claro cerca de  $z \approx 3.5$  cm, correspondiente a la principal zona de hollín. La llama de propano puro ( $X_{C_3H_8} = 1.0$ ) presenta el valor máximo más alto. A medida que DME reemplaza al propano, tanto la magnitud como el ancho del pico de  $B_{f_s}$  disminuyen sustancialmente, demostrando la pronunciada supresión de la formación de hollín por el DME. Más allá del pico, todos los perfiles decrecen a medida que el hollín se oxida a mayores alturas de llama, con el residuo de hollín más bajo encontrado en el caso de DME puro.

El panel (b) presenta las tasas de formación ( $\beta_{\alpha_f}$ , valores positivos) y oxidación ( $\beta_{\alpha_o}$ , valores negativos) de hollín integradas radialmente. En la llama de propano puro, la formación de hollín domina hasta la zona del pico, seguida de una fuerte oxidación, como se indica por los valores negativos pronunciados por encima de  $z \approx 3.5$  cm. A medida que aumenta la fracción de DME, tanto las tasas de formación como de oxidación disminuyen, y la zona máxima de formación se contrae hacia el quemador. El balance entre estas tasas cambia, con menor cantidad de hollín procesada en llamas ricas en DME. En el caso de DME puro, ambas tasas permanecen cercanas a cero a lo largo de toda la llama, consistente con la producción de hollín prácticamente nula.

El panel (c) ilustra la eficiencia de conversión carbono-hollín (CtS), mostrando el porcentaje de carbono de entrada convertido en hollín a cada altura de la llama. La eficiencia más alta ocurre en la misma ubicación que el pico de  $B_{f_s}$ , nuevamente en  $z \approx 3.5$  cm, y disminuye abruptamente con el aumento del contenido de DME. Para la llama de DME puro, CtS es casi cero, confirmando la inhibición casi completa de la formación de hollín.

### 6.3. Análisis global de la producción de hollín



**Figura 6.6:** Efectos de la adición de DME al coflujo sobre la fracción de volumen de hollín integrada (a) y las tasas de formación/oxidación (b).

Para proporcionar un resumen cuantitativo de las tendencias discutidas anteriormente, se calcularon las cantidades globales (integradas en volumen) de la fracción de volumen de hollín ( $\Gamma_{fs}$ ) y de las tasas de formación y oxidación de hollín ( $\Gamma_{\alpha_f}$  y  $\Gamma_{\alpha_o}$ ) en todo el dominio de simulación.

El panel (a) de la Figura 6.6 muestra la fracción total de volumen de hollín ( $\Gamma_{fs}$ ) en función de la fracción molar de propano ( $X_{C_3H_8}$ ) en la mezcla de combustible. Los resultados revelan una disminución pronunciada y monótona del hollín integrado a medida que el propano es reemplazado por DME. Para la llama de propano puro,  $\Gamma_{fs}$  alcanza su valor máximo, mientras que en el caso de DME puro cae prácticamente a cero, representando una reducción aproximada del 98 %. Esta caída abrupta confirma el fuerte efecto supresor de hollín de DME cuando se sustituye el propano bajo condiciones iso-carbono.

El panel (b) presenta las correspondientes tasas integradas de formación ( $\Gamma_{\alpha_f}$ , azul) y oxidación ( $\Gamma_{\alpha_o}$ , rojo) de hollín en función de  $X_{C_3H_8}$ . Ambas cantidades muestran una tendencia decreciente consistente con el aumento de DME, reflejando el comportamiento de la fracción de volumen total de hollín. Cabe destacar que las tasas de formación y oxidación permanecen equilibradas en las distintas mezclas de combustible, ambas acercándose a cero para DME puro. Esto indica que el menor rendimiento de hollín en mezclas ricas en DME no solo se debe a la inhibición de la formación, sino también a la menor necesidad de oxidación, reflejando la reducción global en la disponibilidad de precursores y partículas de hollín.

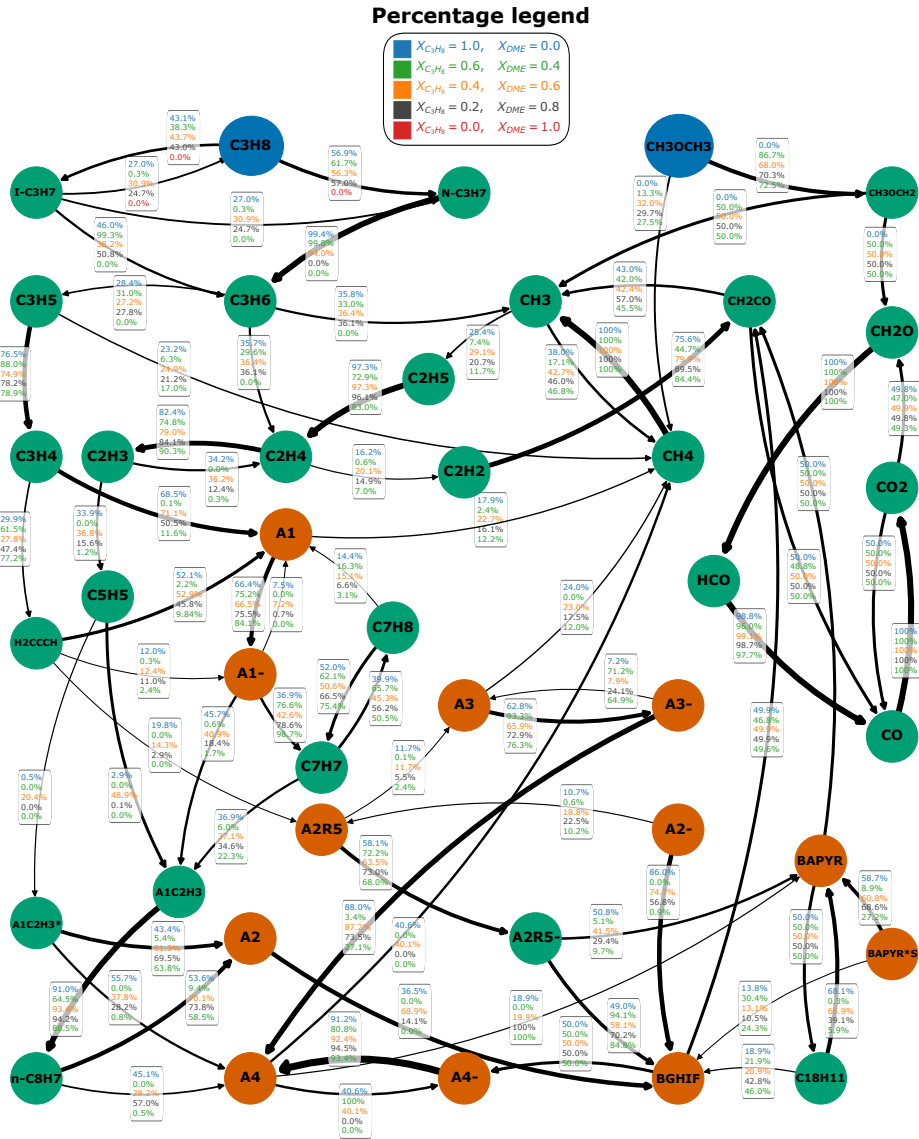
En conjunto, estos resultados demuestran cuantitativamente que la adición de DME al flujo de combustible reduce sustancialmente tanto la carga total de hollín como las tasas de los procesos relacionados en toda la llama, resaltando la eficacia de la oxigenación del combustible como estrategia de mitigación de hollín.

## 6.4. Rutas de reacción

La Figura 6.7 resume la redistribución de los flujos de carbono entre los intermediarios y productos clave a medida que la composición del combustible cambia de propano puro a DME puro bajo condiciones iso-carbono. Cada flecha cuantifica la fracción del consumo del precursor que se dirige hacia el producto conectado, mientras que los porcentajes apilados en cada nodo indican la participación del flujo de carbono para cada mezcla, desde propano puro hasta DME puro.

Se observa una tendencia composicional clara: en la llama de propano puro, el carbono se canaliza de manera eficiente hacia especies PAH como A1 y BAPYR, reflejando un fuerte crecimiento aromático y alta propensión a la formación de hollín. Sin embargo, a medida que se introduce DME, un combustible oxigenado, estas rutas de PAH se suprimen rápidamente, y las fracciones de carbono correspondientes en el diagrama disminuyen casi a cero en el caso de DME puro. Este comportamiento subraya el impacto crítico de la oxigenación del combustible en la química de la llama: la presencia de oxígeno en las moléculas de DME favorece canales de reacción alternativos, mejora la oxidación de intermediarios y desvía el destino del carbono lejos del crecimiento aromático y la nucleación de hollín.

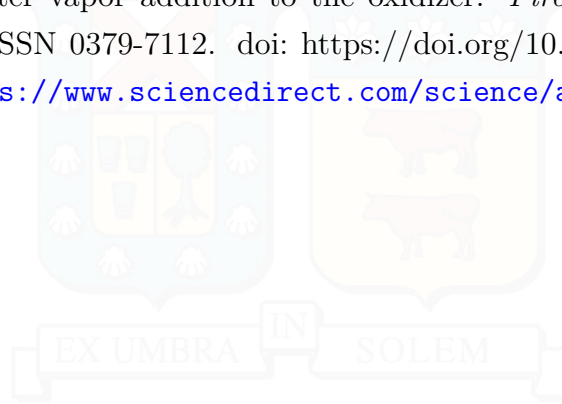
Simultáneamente, la importancia relativa de productos oxidados como CO y CO<sub>2</sub> aumenta con el contenido de DME, indicando una oxidación más completa del carbono del combustible. Esto es consistente con la mayor disponibilidad de oxígeno y la mayor concentración de radicales en llamas ricas en DME, lo que favorece el consumo oxidativo de fragmentos hidrocarbonados y suprime el ensamblaje de grandes estructuras aromáticas. En general, el diagrama de rutas encapsula visualmente cómo la oxigenación del combustible altera fundamentalmente la distribución y el destino del carbono a lo largo de la llama, permitiendo una mitigación efectiva de la formación de PAH y hollín.



**Figura 6.7:** Diagrama resumen de rutas que ilustra la distribución de flujos de carbono entre intermediarios y productos clave mientras la mezcla de combustible transita de propano puro ( $X_{C_3H_8} = 1.0$ ) a DME puro ( $X_{DME} = 1.0$ ) bajo condiciones iso-carbono. El diagrama fue generado en el instante de simulación en que la fracción molar local del combustible había disminuido a  $10^{-3}$  de su valor inicial, específicamente en la región central cerca de la salida del quemador. Los porcentajes apilados en cada nodo representan la fracción del flujo de carbono asociada a cada mezcla, ordenados de izquierda (propano puro) a derecha (DME puro) según la leyenda. Cada flecha cuantifica la fracción del consumo de la especie precursora dirigida hacia el producto conectado, destacando la importancia relativa de cada ruta de reacción.

## Bibliografía

- [1] Felipe Escudero, Mijail Littin, Rodrigo Demarco, Fengshan Liu, and Andrés Fuentes. Sooting properties of laminar coflow non-premixed ethylene/hydrogen flames influenced by water vapor addition to the oxidizer. *Fire Safety Journal*, 141:103997, 2023. ISSN 0379-7112. doi: <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2023.103997>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379711223002655>. 6.2



## 7 | Conclusiones

Este estudio examinó de manera sistemática los efectos de sustituir progresivamente propano por DME bajo condiciones iso-carbono en llamas de difusión con coflujo, con un enfoque particular en la formación y oxidación de hollín, así como en las rutas químicas subyacentes. Mediante simulaciones numéricas detalladas validadas con datos experimentales, se realizó un análisis multinivel que abarcó campos de temperatura y hollín, tasas de reacción, intermedios PAH y emisiones de óxidos de nitrógeno.

Los resultados demuestran que la adición de DME conduce a una supresión significativa de la formación y crecimiento de hollín. Tanto la fracción de volumen total de hollín como el tamaño de las partículas primarias disminuyen marcadamente con el aumento del contenido de DME, mientras que la extensión espacial y la magnitud de las zonas de hollín se contraen hacia el quemador. Desde el punto de vista mecanístico, el DME reduce la producción de precursores clave de hollín, incluidos radicales aromáticos y hidrocarburos aromáticos policíclicos pesados, al alterar el conjunto de radicales, mejorar la disponibilidad local de oxígeno y favorecer una combustión más eficiente. Las tasas netas de formación y oxidación de hollín disminuyen, con la eficiencia global de conversión carbono-hollín acercándose a cero en llamas de DME puro.

El análisis detallado de las rutas de reacción y de los PAH revela que los PAH pesados, como BAPYR y BAPYR\*S, se suprimen fuertemente en llamas ricas en DME, mientras que la distribución espacial y la importancia relativa de ciertos PAH más ligeros y de intermediarios cambian en respuesta a la modificación de la estructura y química de la llama. Estos efectos indican colectivamente la existencia de rutas complejas, dependientes de la composición, que gobiernan la nucleación de hollín, el crecimiento superficial y la combustión final de las partículas.

La investigación de las emisiones de óxidos de nitrógeno resalta además el impacto multifacético del DME. A pesar de las temperaturas más altas de la llama, las emisiones de NO<sub>x</sub> disminuyen con el aumento del contenido de DME, atribuible a

modificaciones en la composición del conjunto de radicales, a tiempos de residencia reducidos a altas temperaturas y a rutas cinéticas que inhiben la formación de NOx.

En conjunto, este trabajo proporciona una visión mecanística de cómo los combustibles oxigenados como el DME pueden mitigar eficazmente la producción de hollín en llamas de difusión, no solo suprimiendo la formación de precursores carbonáceos, sino también reestructurando el entorno local de la llama y de radicales para favorecer la oxidación del hollín y limitar el crecimiento de partículas. Los hallazgos refuerzan el potencial de la oxigenación del combustible como estrategia práctica y robusta para reducir las emisiones de hollín y contaminantes en sistemas de combustión.

