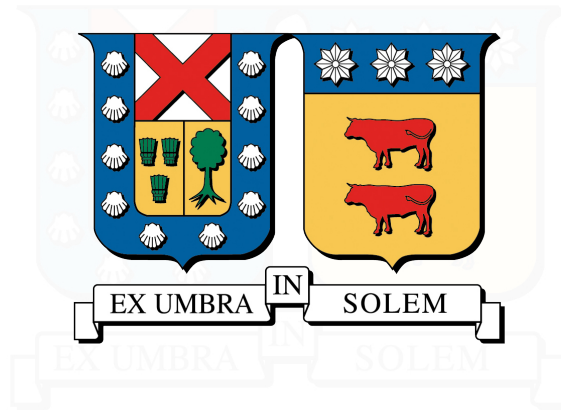


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS
VALPARAÍSO - CHILE



**COMPRENSIÓN DE LA FORMACIÓN DE HOLLÍN: UN ANÁLISIS INTEGRAL
UTILIZANDO MODELOS REACTIVOS EN LLAMAS INVERSAS NO
PREMEZCLADAS**

JORGE ISAÍAS CURINAO FLORES

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

PROFESOR GUÍA	:	PROF. RODRIGO DEMARCO B.
PROFESOR CORREFERENTE	:	PROF. FELIPE ESCUDERO B.
PROFESOR CORREFERENTE EXTERNO	:	PROF. HERNÁN OLGUÍN A.
PROFESOR CORREFERENTE EXTERNO	:	DR. FRANCISCO CEPEDA A.

MARZO 2024





*A mi madre, Rosa Flores, mi motor
principal ...*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera agradecer la formación fundamental que me otorgo mi familia, mis padres Rosa y Jorge, junto a mis hermanas Talita y Jazmín, ya que esta sentó las bases para haber podido construir lo que hoy soy como persona, siempre me guiaron a vivir de una manera sana, responsable con mucha disciplina y voluntad. Gracias por nunca quitarme la posibilidad de realizar deporte. Agradezco a los profesores de mi enseñanza básica y media, L. Martínez, A. Jara y A. Guerrero, ya que contribuyeron a mi base académica y personal. Gracias, mis amigos de enseñanza media Benjamín y Jean, los cuales tuvieron gran influencia en la mentalidad competitiva que pude generar en esos años.

Agradezco a mis primeros compañeros de estudio Felipe, Sergey, Chaparro y al Rafta, quienes fueron un sostén fundamental en esa primera etapa que tan difícil se hace a los estudiantes de CC. Gracias a mis amigos y fieles compañeros de estudio Kevin y Carlos, conocerlos, sin duda me hizo más fácil la u. Gracias también a Mel y Brayan, quienes me dirigieron y ayudaron de manera muy asertiva en cómo sacar adelante la universidad. Gracias también Reveco y Bastián, ya que, sin conocerme, me abrieron la puerta para poder compartir arriendo los últimos dos años, pero muchas más gracias por abrirse como personas, ya que eso nos permitió formar una linda amistad.

Muchas gracias a la selección de fútbol, por ser uno de los espacios donde pude eliminar la tensión que generaba el tener que estudiar de manera tan intensa, en este espacio me sentí libre. Con este grupo viví gran parte de las mejores experiencias y más emotivas de mi vida hasta ahora. Nunca olvidare las semanas con diez jornadas de entrenamiento, las veces que dejamos nuestras familias, el estudio y el carrete por el objetivo en común. Muchas gracias al padre de esa familia, J. Soriano, por siempre tener la entrega absoluta para formar grandes personas y profesionales a través de la excusa del fútbol. Gracias a cada integrante que la conformó y a los que les toca seguir con el legado del Chorri.

Gracias a los grandes maestros de la UTFSM, Soriano, Oscar, Ronny, Bazán, Olivares, Echiburu, Salazar, Escalona, Kristjanpoller, Escudero, Demarco, Juanjo entre muchos otros, por entregar conocimiento de calidad, ya que llegue a la institución con una alta expectativa de formación académica, y ustedes hicieron que esta fuese superada con creces, permitiéndome entender cuál es el verdadero prestigio que se tiene al ser Sansano, de lo cual siento absoluto orgullo. Gracias también a F. Cepeda por ser un gran guía en el de magíster, desde Canadá siempre dispuso de su tiempo y discusiones de calidad.

Gracias también a cada persona que paga impuestos, ya que estudie con gratuidad y beca de alimentación JUNAEB. Gracias a la UTFSM por la beca de residencia en los primeros tres años y por la beca de arancel, financiera y de alimentación en la etapa de magíster. Gracias a mi profesor guía R. Demarco por darme la oportunidad de investigar y por gestionar recursos para brindarnos un pago que nos ayuda a subsistir como estudiantes.

Gracias a la disciplina, al respeto, a la constancia, a la perseverancia, a la voluntad, a la pasión, al carácter, al amor, al cariño, a la convicción, al trabajo duro y a esas incansables ganas de siempre superarme, por nunca abandonarme.

Finalmente, gracias a Dios, por manifestarse en mi vida mediante todas las personas y valores mencionados.

RESUMEN EJECUTIVO

Las partículas de hollín producidas durante la combustión de hidrocarburos plantean riesgos significativos para la salud y el medio ambiente, al mismo tiempo que tienen potencial para diversas aplicaciones industriales. Aunque investigaciones extensas han mejorado nuestra comprensión de las características del hollín, persisten lagunas en la comprensión del proceso de nacimiento y la aglomeración de partículas. Modelar el hollín implica procesos complejos multivariantes, lo cual requiere un enfoque detallado para una representación precisa del diámetro de partícula primaria o del número de partículas por agregado. Este estudio investiga un modelo reactivo simplificado para la dimerización y adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos. El objetivo es lograr resultados comparables a modelos avanzados basados en el equilibrio termodinámico, pero con una eficiencia computacional similar a modelos más simples. Se examinan cuatro modelos: un modelo basado en eficiencia con un parámetro empírico, un modelo reversible basado en el equilibrio termodinámico, el modelo reactivo simplificado que incorpora tasas de reacción química y un modelo radical reactivo resuelto en la fase gaseosa. La validación se realiza comparando con medidas experimentales mediante una llama laminar de difusión inversa, donde se revela la capacidad superior del modelo reversible para predecir el diámetro de partícula primaria y los datos de densidad de partículas en comparación con el modelo de eficiencia. Sorprendentemente, el modelo reactivo simplificado muestra resultados comparables al modelo reversible, capturando con precisión el tamaño y la densidad de partículas primarias. El estudio también explora el impacto de un modelo de coagulación variable basado en potenciales de interacción, el cual es reevaluado al contrastar eficiencias empíricas. Notablemente, la selección del modelo de coalescencia ejerce una influencia significativa en el tamaño de las partículas y su densidad por agregado. Esta investigación arroja luz sobre la eficacia de los modelos reactivos simplificados para capturar las características clave de la formación de hollín, presentando una vía prometedora para equilibrar la eficiencia computacional y la precisión en la modelización predictiva de procesos relacionados con la combustión.

Palabras clave: modelado de hollín, llamas laminas inversas, nacimiento/adsorción reversible, precursores de hollín.

ABSTRACT

Soot particles produced during the combustion of hydrocarbon fuels pose significant health and environmental risks while also holding potential for various industrial applications. Although extensive research has enhanced our understanding of soot characteristics, gaps persist in comprehending the role of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soot formation process. Modelling soot involves complex multi-variable processes, requiring a detailed approach for an accurate representation of the primary particle diameter or the number of particles per aggregate. This study investigates a simplified reactive model for PAH dimerization and adsorption. The objective is to achieve results comparable to advanced thermodynamic-equilibrium-based models but with computational efficiency similar to simpler models. Four models are examined: an efficiency model with empirical parameters, a reversible model based on thermodynamic equilibrium, a simplified reactive model incorporating chemical reaction rates, and a radical reactive model solved in the gas phase. Validation against experimental measurements in laminar inverse diffusion flames (IDF), an ideal environment to study PAH dimerization and adsorption, reveals the superior capability of the reversible model to predict the primary particle diameter and number density data compared to the efficiency model. The simplified reactive model demonstrates comparable results to the reversible model, capturing primary particle size and number density magnitudes and positions accurately. The study also explores the impact of a variable coagulation model based on interaction potentials, improving the predictions along the flame axis. Furthermore, the coagulation model is reevaluated by contrasting empirical efficiencies with a model based on the potential well depth of colliding pairs. Notably, the selection of the coalescence model exhibits a significant influence on particle size. This research sheds light on the efficacy of simplified reactive models in capturing key soot formation characteristics, presenting a promising avenue for balancing computational efficiency and accuracy in predictive modelling for combustion-related processes.

Keywords: soot modelling, laminar inverse flames, reversible inception/adsorption, soot precursors.

Índice de Contenidos

1. Introducción	1
2. Objetivos	5
2.1. Objetivo General	5
2.2. Objetivos Específicos	5
3. Preguntas	7
4. Marco Teórico	9
4.1. Llama de difusión laminar inversa	9
4.2. Hollín	11
4.2.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)	12
4.2.2. Nacimiento del hollín	13
4.2.3. Coagulación	20
4.2.4. HACA	22
4.2.5. Adsorción de PAHs	22
4.2.6. Coalescencia	23
4.2.7. Obliteración	26
4.2.8. Resumen IDF-Hollín	26
4.3. Método seccional	28
5. Metodología	31
5.1. Selección de la data experimental	31
5.2. Puesta en marcha de la simulación	32
5.2.1. Mecanismos químicos y PAHs a utilizar	32
5.2.2. Condiciones de borde	33
5.2.3. Mecanismos base y proceso de inicialización	34
5.3. Definición de la estrategia de muestreo numérico	35
5.4. Sensibilización mecanismo HACA	35
5.5. Sensibilización parámetro de la densidad del hollín	36
5.6. Simulación considerando el modelo de dimerización RS	36
5.7. Sensibilización de los parámetros del modelo RS	36
5.7.1. Dimerización	37
5.7.2. Adsorción	37
5.8. Simulaciones considerando distintos modelos por mecanismo	38

5.9. Simulación integrando la coalescencia	38
5.10. Simulación integrando la obliteración	39
5.11. Simulación con eficiencia de coagulación variable	39
5.12. Prueba de química DLR	40
5.13. Sensibilización PAHs	40
5.14. Sims. con el resto de modelos de crecimiento y formación	41
6. Desarrollo	43
6.1. Data experimental escogida	43
6.2. Condiciones de borde de la llama a simular	45
6.3. Simulación base	45
6.4. Sensibilización del parámetro de la densidad del hollín	50
6.5. Estrategia de muestreo numérico	51
6.6. Sensibilización del mecanismo HACA	53
6.7. Simulación modelo de dimerización RS	55
6.8. Sensibilización del modelo RS	56
6.8.1. Dimerización	56
6.8.2. Adsorción	59
6.9. Efecto de integrar el fenómeno coalescencia	62
6.9.1. Resultados con modelo Cut-off	62
6.9.2. Resultados con modelo de sinterización	63
6.10. Efecto de incorporar el fenómeno de obliteración	65
6.11. Efecto de utilizar una eficiencia de coagulación variable	66
6.12. Prueba de química DLR	67
6.13. Sensibilización PAHs	71
6.14. Sim. modelos RM y RR y comparación final.	73
6.15. Análisis del costo computacional	76
7. Conclusiones	79
Bibliografía	81

1 | Introducción

Una comprensión fundamental de varios fenómenos en la humanidad es necesaria, y debe alcanzar niveles en los cuales el conocimiento pueda traducirse en los modelos más útiles. En el contexto de la combustión, uno de los aspectos menos comprendidos es la autoensamblaje de moléculas en fase gaseosa en nanopartículas carbonáceas, es decir, la formación de hollín [1]. Esto conduce a limitaciones y problemas, como la incapacidad para controlar su producción cuando se desea con precisión, para suprimirla cuando su presencia representa riesgos para los seres humanos o el medio ambiente [2, 3] o para entender su morfología dependiendo de la fuente de la cual se emite. De hecho, estas características pueden determinar en gran medida el impacto que las partículas de hollín pueden tener en la salud humana [4].

El hollín puede estar directa o indirectamente relacionado con ciertos materiales en el mercado de productos básicos. Por ejemplo, está vinculado a los nanotubos de carbono (cables a escala molecular con propiedades eléctricas y mecánicas [5]). En algunos casos, su producción se ve influenciada por el proceso de formación de hollín, lo que llevó a Safei y otros [6] a investigar numéricamente la competencia entre el crecimiento de tubos y la formación de hollín en una llama de difusión. Por otro lado, una aplicación directa está asociada con su uso en la producción de láminas nanométricas de grafeno solubles en agua y fotoluminiscentes [7]. Además, cuantificar con precisión y de manera integral sus efectos mediante simulación por computadora es un desafío. Esta dificultad se debe a la naturaleza altamente compleja de su formación [8, 9], ya que implica reacciones químicas, dinámicas de aerosoles, cambios de fase (precursores gaseosos a hollín sólido), así como el costo computacional asociado, dependiendo del resultado deseado (*p. ej.*, fracción de volumen de hollín o distribución de tamaño de partícula), entre otros factores. Por lo tanto, una comprensión fundamental de este fenómeno es crucial.

Existen varios tipos de modelos para caracterizar numéricamente el hollín, incluyendo modelos empíricos, semiempíricos y detallados. En el caso de los modelos detallados, el proceso general se describe típicamente en términos de etapas simplificadas: nacimiento de partículas, crecimiento, agregación, oxidación y fragmentación. De estas etapas, el nacimiento es probablemente la más crucial, ya que dicta las condiciones iniciales para la evolución del hollín, y una falta de su comprensión limita o introduce sesgos en el modelado de las etapas subsiguientes. Por ejemplo, si el número de partículas incipientes se estima de manera inexacta, conduce directamente a discrepancias en los modelos de aglomeración.

Estas dificultades en modelar el hollín, a su vez, obstaculizan la mejora de las consistentes capacidades predictivas de los modelos de hollín [1]. La etapa de nacimiento es pro-

blemente la menos comprendida por la comunidad [10], y existen brechas significativas en la comprensión de los mecanismos que controlan la transición de precursores en fase gaseosa a partículas en fase condensada. Aunque es ampliamente aceptado que los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, por sus siglas en inglés) son los bloques de construcción de las partículas incipientes de hollín a través del proceso de nacimiento [1, 11], no hay evidencia sólida para ningún mecanismo de nacimiento dominante particular. Entre las alternativas más favorables se encuentran la unión física directa de los PAH formando estructuras apiladas [12, 11], y la formación químicamente unida de PAH formando estructuras entrecruzadas [13, 14]. No obstante, el nacimiento físico a temperaturas de llama es estable solamente para PAHs grandes (al menos 15 anillos aromáticos) [15, 16, 17], y se ha demostrado que la concentración máxima de PAH disminuye aproximadamente en un orden de magnitud cada 2 anillos [18, 19], lo cual disminuye tremendamente la prevalencia de un mecanismo de nacimiento físico. En este contexto, la formación de enlaces químicos es un paso crucial para estabilizar las partículas primarias a altas temperaturas, ya que reconciliaría la existencia de PAH pequeños y de tamaño moderado que se ha observado que componen partículas incipientes de hollín [20, 21, 22]. Sin embargo, los mecanismos exactos de este proceso aún no están claros [1].

Gleason y otros [23, 24, 25], en llamas de contraflujo, analizan las concentraciones relativas de PAH y la tasa de nacimiento de partículas de hollín y la tasa de dimerización de PAH, concluyendo que la tasa de nacimiento es consistente solo con la dimerización de PAH de uno y dos anillos. Aunque este análisis implica varias suposiciones críticas, como eficiencias de colisión y partículas monodispersas [26], y las pruebas se realizan dentro de un entorno de llama específico, deja la discusión abierta sobre si considerar o no estas especies en el modelado. Frenklach y Mebel [26], a través de detalladas simulaciones cinéticas de Monte Carlo, también sugieren que los aromáticos de uno o dos anillos son los precursores del hollín. Se ha demostrado que la incorporación de aromáticos de 2 anillos en llamas de IDF podría mejorar los resultados de la simulación [27]. De manera similar, las simulaciones numéricas [28] han señalado que incluso los PAH pequeños en la familia del benceno pueden contribuir significativamente a las tasas de dimerización. Las razones anteriores no son suficiente para zanjar el debate sobre las especies que se deben considerar como precursores en los modelos de hollín, lo que motiva a este estudio a incluir una sección de sensibilización sobre el tema.

La llama laminar no premezclada axisimétrica es una configuración adecuada para obtener conocimientos fundamentales sobre el fenómeno de producción de hollín en un entorno bien controlado. En la configuración típica a escala de laboratorio, se generan llamas de difusión normal (NDF) en quemadores concéntricos. Como se observa en la **Figura 4.11**, en esta configuración, el lado del combustible en la sección central del quemador está rodeado por el oxidante. En el caso de las llamas de difusión inversa (IDF), como también se ilustra en la **Figura 4.11**, el oxidante ocupa el tubo central y está rodeado por el tubo de combustible, que a su vez está rodeado por un gas inerte para evitar que el aire ambiente interactúe con el combustible.

La configuración IDF ha atraído el interés de muchos investigadores debido a sus características de aislamiento de mecanismos. Supongamos que la tasa de flujo del oxidante se mantiene lo suficientemente alta solo para descomponer el combustible pero no para participar posteriormente en reacciones de oxidación. En ese caso, las partículas de hollín

se alejan de la zona de llama de alta temperatura y eventualmente se emiten fuera de la llama. Esto es similar al efecto que se puede generar en la configuración de contraflujo, dependiendo de las condiciones de los flujos opuestos de combustible y oxidante. En contraflujo, en el caso de la formación de hollín ubicada en el lado del oxidante del plano de estancamiento, las partículas de hollín son arrastradas lejos de la llama hacia el plano de estancamiento sin pasar a través de la región de llama oxidativa de alta temperatura [29]. En ambas configuraciones mencionadas, a medida que el hollín es transportado, las partículas continúan creciendo y formando agregados. Lo anterior permite definir la configuración IDF como una llama para el crecimiento y formación de hollín, es decir, aislamiento de los mecanismos de oxidación y fragmentación. Por ejemplo, en [30], los autores llevaron a cabo una investigación experimental sobre cómo diferentes fracciones molares de oxígeno en el flujo de oxidante afectan la producción de hollín. Descubrieron que los niveles de oxígeno aumentados mejoraban la formación de hollín sin afectar significativamente la oxidación del hollín, mostrando el desacoplamiento de ambos efectos [31]. De manera similar, Guo y otros [27, 32, 33] han llevado a cabo estudios experimentales y numéricos en configuraciones de contraflujo, NDF e IDF, centrándose en evaluar modelos de nacimiento. En [27], evalúan un modelo físico, donde uno de los hallazgos clave es que los efectos de los radicales en la etapa de nacimiento deben considerarse para reproducir con precisión las distribuciones de PAH y hollín en la región post-llama en la configuración IDF. El argumento mencionado se basa en la ausencia de radicales, la subestimación de las concentraciones de PAH y la sobreestimación de la masa de hollín. Sin embargo, este efecto podría atribuirse a la falta de reversibilidad en el modelo físico, lo que significa que el resultado observado debería criticar únicamente la alta dependencia del modelo físico de las concentraciones de PAH. En [32, 33], introducen un modelo empírico reactivo basado en radicales en la discusión, concluyendo que para varias configuraciones no premezcladas, se recomienda como el enfoque más completo para predecir la formación de hollín.

El presente trabajo busca reducir la necesidad de modelos ajustados empíricamente mediante una física más fundamental o formas funcionales bien validadas. Se evalúan y comparan un total de cuatro modelos de nacimiento dentro del marco del código CoFlame [34] entre sí, y en relación con una referencia experimental. De estos, los dos primeros ya estaban disponibles para su uso, y los otros dos se implementan como parte de este trabajo. En primer lugar, se adopta como base el modelo más ampliamente utilizado, el modelo basado en eficiencia (BE), que se basa únicamente en interacciones físicas irreversibles. El segundo modelo disponible incorpora un paso de reversibilidad y la posibilidad de un enlace químico estabilizador [34, 35, 36], abreviado como RM. Sin embargo, es importante señalar que el estudio base de este modelo se realizó en la configuración de NDF, donde es más difícil aislar el efecto de cada mecanismo. En cuanto a los modelos recién implementados, se somete a prueba un modelo reactivo simplificado (RS) que tiene en cuenta el nacimiento físico reversible junto con el paso de estabilización, de manera similar al modelo reversible con carbonización. Sin embargo, emplea una simplificación en estado estacionario para su formulación. Este modelo fue desarrollado inicialmente por Naseri y otros [37] y se validó frente a la fracción de volumen de hollín en reactores de flujo laminar. El segundo modelo implementado, denominado reactivo radical (RR), también considera las vías mencionadas en los dos modelos anteriores, pero introduce el

requisito de especies de radicales en la formación de enlaces. Este modelo fue evaluado por Kholghy y otros [28] utilizando la fracción molar de hollín y la concentración de especies de PAH, y se compara con otros modelos de nacimiento. Es importante señalar que este modelo se implementa en una "llama de nucleación", que son llamas en las cuales, una vez formadas, las partículas de hollín experimentan un crecimiento despreciable con el tiempo de residencia en la llama [38].

En el presente estudio, los modelos se evaluarán en función de su capacidad para predecir medidas experimentales de variables de morfología, específicamente el diámetro medio de partículas primarias (d_p) y el número promedio de partículas primarias por agregado (n_p), según lo reportado experimentalmente por Ying y Liu [39], en una configuración IDF. Los cuatro modelos que se compararán tienen características diferentes, con niveles variables de componentes físicos y químicos, y ajustes empíricos, que se describirán y evaluarán en términos de su rendimiento en la predicción de los datos experimentales de referencia. La motivación para centrar este estudio en la configuración IDF se basa en el hecho de que esta configuración tiene la capacidad de reducir la importancia de los efectos de los mecanismos de oxidación y Aabstracción de Hidrogeno-Adición de Carbono (HACA, por sus siglas en inglés) en la formación de hollín, ambos con efectos en d_p , y la fragmentación con efectos en n_p . Como se mencionó anteriormente, la razón detrás de esto se debe al efecto convectivo generado por la disposición de los flujos, que permite que el oxidante reaccione con el combustible, posibilitando que ocurra la combustión, sin embargo, las partículas de hollín apenas se oxidan y los agregados apenas se fragmentan debido a las moléculas de O_2 y OH , lo que conduce a un proceso de crecimiento dominante. Estas características son importantes en el contexto de la validación de modelos de crecimiento, formación u oxidación, ya que, por ejemplo, en una configuración NDF, la modelización puede contener inconsistencias, ya que predicciones experimentales precisas se pueden lograr subestimando o sobreestimando ambas tasas (crecimiento y oxidación) en la medida necesaria, un problema que se evita en la configuración IDF. El crecimiento se explica principalmente por la adsorción de PAH en la superficie del hollín, y no a través del mecanismo HACA, ya que la concentración de radicales H y OH , especies cruciales en el paso de deshidrogenación del mecanismo HACA, está espacialmente concentrada de manera que la superficie del hollín no se activa para reaccionar con C_2H_2 . Esto reduce la importancia de este mecanismo en el crecimiento de partículas [31], permitiendo una validación más consistente de los modelos de crecimiento y formación.

Un proceso que no se puede aislar, a diferencia de los mencionados anteriormente, es la coagulación. Este proceso impacta directamente en n_p e incluye un componente de eficiencia empírico, lo que puede introducir inconsistencias en la validación de los modelos de nacimiento y crecimiento de partículas implementados. Para evitar este problema, la estrategia utilizada es implementar una eficiencia variable propuesta por Hou y otros [40], que depende del tamaño de las entidades en colisión y la temperatura en lugar de parámetros empíricos.

2 | Objetivos

2.1. Objetivo General

Contribuir al conocimiento de la formación y caracterización de las partículas de hollín en llamas de difusión inversa de etileno mediante una evaluación de un modelo de nacimiento de partículas reactivo simplificado mediante un contraste con otros 3 modelos.

2.2. Objetivos Específicos

- Buscar en la literatura medidas empíricas de las variables estudiadas n_p y d_p en una llama de difusión inversa de etileno, y escoger una para su posterior simulación.
- Mediante el algoritmo numérico CoFlame programado en el lenguaje Fortran, simular la llama escogida con los parámetros más básicos de la literatura [8].
- Considerando la llama simulada como un recurso base, hacer uso del mecanismo de nacimiento reactivo simplificado, y sensibilizar inicialmente sus parámetros de entrada que no tengan justificación física bien definida, y en función de esos resultados preliminares, calibrar los otros parámetros del algoritmo.
- Comparar resultados de la sensibilización del modelo con resultados empíricos y definir con qué combinación de parámetros la comparación se ajusta mejor.
- Integrar, verificar y comprender el efecto de los distintos mecanismos de la formación en las variables de hollín estudiadas.
- Comparar el efecto de distintos mecanismos químicos base.
- Evaluar la influencia de distintos Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en los resultados según su tamaño.
- Comparar el modelo de nacimiento con otros modelos bajo las mismas condiciones de simulación. Evaluar calidad de los resultados y costo computacional.
- Concluir en base a la comparación realizada si la implementación del modelo de nacimiento de partículas reactivo simplificado aporta fundamentos a la discusión y a predecir de mejor manera las variables que caracterizan el hollín.



3 | Preguntas

A lo largo del escrito se busca responder a las siguientes preguntas fundamentales:

- ¿Qué tanto afecta el modelo de nacimiento en la morfología de las partículas de hollín respecto al modelo basado en eficiencia?
- ¿Existen mecanismos que sus efectos son suprimidos en una llama de difusión inversa de etileno?, ¿Se confirman los indicados por la literatura?
- ¿Qué mecanismo es dominante en el crecimiento superficial de las partículas primarias de hollín en una llama de difusión inversa de etileno?
- ¿Qué mecanismo es dominante en la cantidad de partículas primarias de hollín en una llama de difusión inversa de etileno?
- ¿Existen diferencias significativas al utilizar distintos mecanismos químicos?
- ¿De qué tamaño son los PAHs mas importantes en la formación de hollín de manera directa(no por medio del mecanismo químico) en las llamas de difusión inversa de etileno?
- ¿Un correcto ajuste a las medidas experimentales se puede lograr modificando únicamente los parámetros empíricos de los modelos de hollín?
- ¿Cuánto varía el tiempo de simulación usando el modelo de nacimiento reactivo respecto al modelo basado en eficiencia y a otros modelos mas complejos?
- En función de la respuesta de las dos preguntas anteriores, ¿se considera recomendable el uso del modelo reactivo simplificado en las simulaciones?



4 | Marco Teórico

Índice

4.1. Llama de difusión laminar inversa	9
4.2. Hollín	11
4.2.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)	12
4.2.2. Nacimiento del hollín	13
4.2.3. Coagulación	20
4.2.4. HACA	22
4.2.5. Adsorción de PAHs	22
4.2.6. Coalescencia	23
4.2.7. Obliteración	26
4.2.8. Resumen IDF-Hollín	26
4.3. Método seccional	28

4.1. Llama de difusión laminar inversa

El proceso de combustión se puede clasificar en dos grandes grupos dependiendo de la predisposición del combustible y el oxidante. Cuando éstos están mezclados, se define como combustión de premezcla, mientras que cuando están separados, como combustión de difusión. Un panel de madera en llamas, la llama de una vela o un motor Diesel, son ejemplos donde el combustible y el oxidante se encuentran inicialmente separados.

La unidad básica para estudiar y experimentar la combustión en una llama, es el quemador [41]. En términos generales para una llama de difusión, la estructura de un quemador consiste en dos tubos de distinto diámetro dispuestos de manera concéntrica, donde uno de los flujos fluye por el tubo de menor diámetro (flujo interno), mientras que el otro lo hace por la región entre ambos (flujo externo). Cuando el flujo interno lleva combustible y el externo oxidante, se dice que la llama es de difusión normal, mientras que si los flujos se invierten, la llama es de difusión inversa.

En la **Figura 4.1** se presenta la forma básica de un quemador de coflujo en las dos disposiciones mencionadas en el párrafo anterior.

Esta llama se escoge de manera intencionada debido a que suprime ciertos efectos, lo cual se debe principalmente a la disposición de los flujos, ya que es una configuración

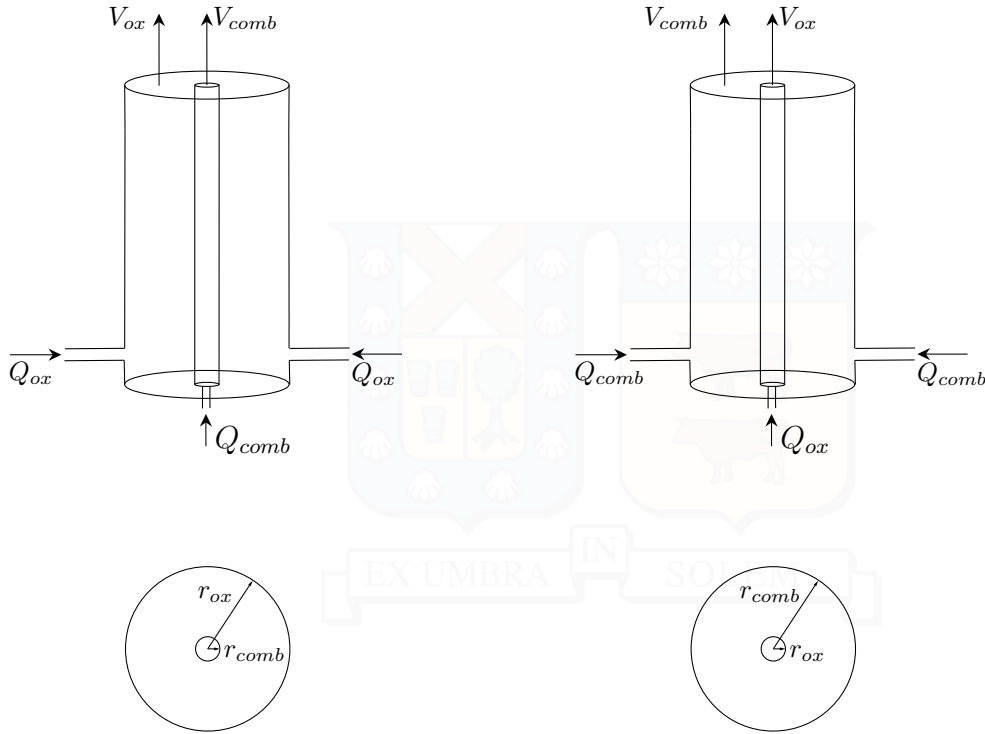


Figura 4.1: Esquema de dos quemadores de coflujo. En la izquierda quemados de difusión normal. En la derecha quemados de difusión inversa.

que suele ser baja en oxidante, por lo cual se suele consumir en su totalidad antes que el combustible. Un análisis detallado de la justificación de por qué ciertos efectos son minimizados es realizada por Demarco y otros [31], el cual se discutirá en las secciones respectivas del marco teórico.

Por otra parte, estas llamas pueden ser clasificadas según la velocidad de inyección de combustible. Si son lo suficientemente pequeñas para que su número de Reynolds sea laminar, corresponde a una llama de difusión laminar, por el contrario se clasifica como llama de difusión turbulenta. Históricamente las aplicaciones están asociadas a las llamas turbulentas, no obstante, como lo justifica Escudero y otros [30], las llamas laminares disponen de un entorno significativamente más controlado para estudiar el conocimiento fundamental, de manera que después se pueda extrapolar a configuraciones turbulentas.

En los experimentos de laboratorio, como lo es el tomado como referencia experimental [39], para las llamas IDF, existe un tercer flujo, el cual consiste en un gas inerte que rodea el flujo de combustible, y tiene como objetivo proteger el combustible de los oxidantes dispuestos en el ambiente, con lo que da estabilidad a la llama y se asegura una combustión entre el oxidante del flujo interno y el combustible. Este tercer flujo exige que el quemador normal requiera un tercer cilindro concéntrico, de manera que este brinde una tercera superficie para inyectar el flujo de este gas. También es importante tener en cuenta que en el caso de las simulaciones, este flujo limita la cantidad de combustible, y por tanto la cantidad de especies de ciertos tipos, lo cual tiene un impacto directo en ciertos mecanismos, y que junto con la limitación de oxígeno explican el por qué esta llama en específico se suprimen ciertos fenómenos y se vuelve tan atractiva para estudiar los que si

dominan. Mayor detalle de ello se explicara en la **Subsección 4.2.8**. En la **Figura 4.2** se presenta un quemador de coflujo que integra el flujo de gas inerte.

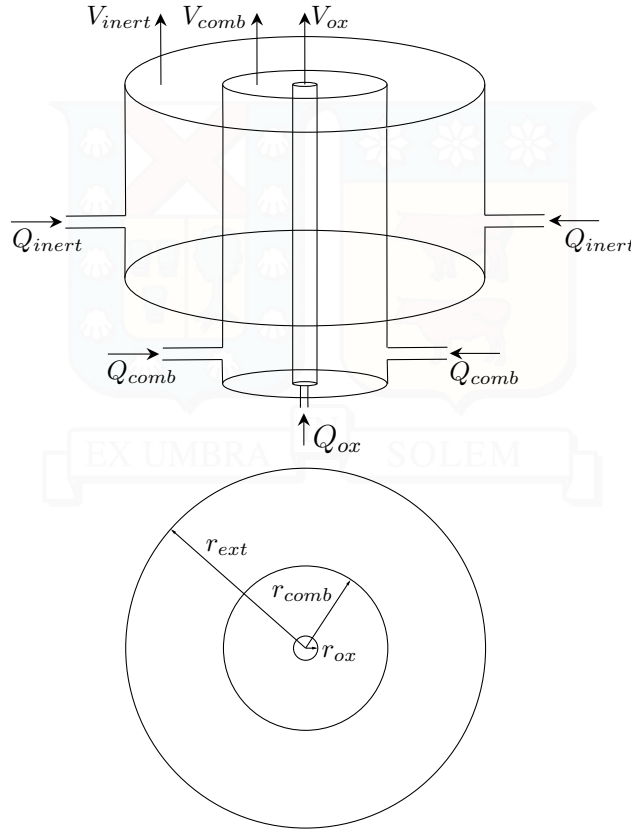


Figura 4.2: Esquema de un quemador de coflujo en difusión inversa incluyendo el flujo de inerte.

Como se comentó en el párrafo anterior, la referencia experimental tomada en esta investigación para validar los resultados, integra el flujo de inerte, pero el código CoFlame que es en el cual se realizan las simulaciones, no contiene el flujo de esa especie, es decir, solo integra el flujo de oxidante y combustible, por lo cual en este trabajo se debió integrar para dar mas validez a la comparación con la data empírica.

4.2. Hollín

El hollín es uno de los principales productos que resultan de un proceso de combustión. Wang y Chung en su artículo de “*Formación de hollín en llamas laminares a contracorriente*” [29], lo definen como “*partículas carbonosas resultantes de la pirólisis o de la combustión incompleta de combustibles de hidrocarburos*”. Las partículas de hollín se componen principalmente por carbono, y se forman durante un proceso de combustión incompleto a alta temperatura.

En cuanto a los múltiples procesos que ocurren en la formación de hollín, se tiende a pensar que estos ocurren en un orden cronológico, temporalmente de manera excluyente. Este razonamiento surge por el hecho de que hay mecanismos que requieren que otro ya

haya comenzado, no obstante una vez iniciados los base, todos comienzan a ocurrir de manera concurrente, lo cual vuelve este fenómeno muy dinámico y complejo.

El primer mecanismo base es la formación de PAH en fase gaseosa. Una vez habiendo PAHs disponibles, se da la posibilidad de comenzar el segundo mecanismo base: el nacimiento o mal definido nucleación [10], que es donde nacen las primeras partículas primarias de hollín. Una vez ocurrido lo anterior, se vuelve posible comenzar con el proceso de crecimiento superficial, el cual se puede desarrollar de múltiples maneras. Puede existir aumento del tamaño de las partículas ya formadas a causa de reacciones químicas con otras especies (HACA) o con PAHs libres el cual es conocido como adsorción[10]. También las partículas primarias pueden chocar 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 sufrir una fragmentación impulsada por la oxidación, resultando agregados más pequeños que contienen menos partículas primarias [8].

Aparte de la concurrencia entre eventos, hay otros detalles que hacen este proceso más dinámico y por tanto, aun más complejo. En primer lugar, para que ocurra un mecanismo no es suficiente solo tener concentración del recurso necesario para dicho mecanismo, también se deben cumplir otras condiciones, como por ejemplo de temperatura, presión, tipo, cantidad y disposición espacial del combustible y oxidante, entre muchas otras [37], donde además, estas cambian en función del espacio y el tiempo. En cuanto exista disponibilidad y dadas las condiciones mencionadas, estas mismas tienen influencia en la velocidad con que ocurre cada uno de los mecanismos, dicho de otra manera, las velocidades de los mecanismos tienen dependencia de las condiciones en las que se desarrollan, lo cual tiene una repercusión directa en la cantidad y morfología del hollín resultante, por lo que se puede afirmar que este es un fenómeno multivariable. Toda la complejidad mencionada, se intenta representar en el código CoFlame y en sus modelos de hollín.

4.2.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)

Es bien sabido que los PAHs son los constituyentes fundamentales del hollín, pero definir cuales son los que inician la formación del hollín, es decir los que forman los primeros núcleos de hollín, sigue siendo una cuestión sin resolver. El nacimiento puramente físico no puede comenzar hasta que los PAHs alcancen un tamaño significativo [42], [43], [44], [17]. Sin embargo, como señala Eaves y otros [45], este argumento se vuelve discutible a la luz de nuevos modelos que involucran nacimiento con reacciones químicas.

Con base en lo anterior, múltiples autores evalúan y sugieren la incorporación de PAHs de menor tamaño en modelos de hollín como especies capaces de dimerizarse. En llamas a contracorriente, Gleason y otros ([23], [24], [25]) realizan las siguientes conclusiones: *“Sólo los aromáticos más pequeños están presentes en la llama en concentraciones lo suficientemente grandes como para explicar la nucleación del hollín, lo que sugiere que los sistemas aromáticos grandes no son los intermediarios clave para los grupos incipientes de hollín”* [23], *“Una comparación de la tasa de nucleación del número de hollín y la tasa de dimerización de los PAHs revela que la tasa de nucleación del hollín es consistente solo con la dimerización de los PAHs de uno y dos anillos y que los PAHs grandes (com-*

puestos por tres o más anillos aromáticos) no son intermediarios clave al hollín originado en llamas alimentadas con etileno.” [24] y “La comparación de la tasa de nucleación numérica del hollín y las tasas de dimerización de compuestos aromáticos sugiere que la nucleación se inicia por la (formación y/o) disponibilidad de compuestos aromáticos de un único anillo a través de una probable ruta de agrupamiento químico, en el que los PAHs más grandes desempeñan un papel sólo en el posterior crecimiento y estabilización del dímero, en contraste con la hipótesis de larga data de que la formación de enlaces químicos y el agrupamiento de sistemas aromáticos relativamente grandes desencadenan un hollín incipiente” [25]. Como señalaron Frenklach y otros [26] respecto a Gleason y otros, además de observar las concentraciones relativas de PAHs, presentan un argumento sólido de que “la densidad numérica de las partículas de hollín que se forman no puede exceder la densidad numérica del precursor gaseoso”. Aunque este análisis invoca varios supuestos críticos, como eficiencias de colisión y partículas monodispersas, y las pruebas se realizan dentro de un entorno de llama específico, deja abierta la discusión sobre si se deben considerar o no estas especies de menor tamaño en el modelado.

Junjun Guo y otros [27] mejoraron los resultados de su simulación incorporando especies con hasta 2 anillos en una llama IDF de etileno. En llamas llamadas “nucleación”, Kholghy et al. [28] concluyó que “*Todos los PAHs contribuyen a la nucleación; sin embargo, los PAHs pequeños como A1 y A1C2, que tienen las concentraciones más altas, deberían contribuir sustancialmente*”.

Lo anterior no es suficiente para zanjar el debate sobre las especies a considerar como precursoras en los modelos de hollín, lo que motivó que este estudio incluya un apartado de sensibilización respecto a los precursores del hollín. De esta manera, los resultados de la simulación pueden aportar información a la discusión desde la perspectiva de una llama de difusión inversa de etileno.

4.2.2. Nacimiento del hollín

El nacimiento del hollín se refiere a la formación de una partícula de hollín primaria es decir a la transición de especies precursoras en fase gaseosa a partículas en fase condensada (es decir, líquidas o sólidas). Esta formación se da cuando dos precursores colisionan. Posterior a la colisión, el que se mantengan unidos se puede deber al efecto de dos tipos de interacciones: física o química. Cuando se dice que la interacción es física, la unión se debe a las fuerzas de van der Waals (vdW), mientras que cuando es química se debe a un enlace químico.

Para este paso, múltiples trabajos utilizan los términos “nucleación de hollín”, “nacimiento de hollín” y “dimerización de hollín” casi de manera indistinta; sin embargo, como sugieren Michelsen y otros [10], la nucleación debería limitarse a un mecanismo específico de adsorción de núcleos de hollín, mientras que el nacimiento de hollín se refiere a cualquier mecanismo en general que forma partículas de hollín. En el presente estudio, todas las tasas de nacimiento de hollín comienzan con la dimerización de dos hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), por lo que se prefiere esta terminología.

Las fuerzas de vdW por si solas no son lo suficientemente fuertes para mantener unidos a la mayoría de los dímeros a temperaturas de llama, por lo cual considerar solo este efecto genera un problema de inestabilidad de las partículas incipientes, haciendo este

proceso altamente reversible. El enlace químico brinda la estabilidad necesaria para que no exista una subestimación de partículas, por lo cual resulta más realista considerar que el nacimiento del hollín se debe a una combinación de estos dos efectos, no obstante, no es del todo claro para la comunidad científica el como representar estas ideas con un modelo bien justificado, por lo cual lo definen 3 grupos de modelos: irreversibles, reversibles y reactivos. A continuación se presentan un modelos para cada grupo, donde solo el modelo reactivo simplificado (RS) se explica de manera detallada, ya que es en el cual se centra este estudio.

Modelo basado en eficiencia

La **Figura 4.3** ilustra un modelo clásico de dimerización basado en eficiencia (BE), también conocido como irreversible, el cual considera que la tasa de la concentración molar para la formación de partículas incipientes (dímeros), es proporcional a las concentraciones molares de los PAHs en colisión, donde la constante de proporcionalidad corresponde a la velocidad de este proceso y viene dada por el producto de constantes con justificación física y una eficiencia, la cual esta asociada a la fracción de colisiones exitosas, a un factor de mejora de van der Waals y a la probabilidad de colisiones PAH-PAH en configuración “cara a cara” [37], no obstante, se determina de manera empírica. La formulación matemática del modelo se presenta a continuación:

$$\frac{\partial[\text{Dimer}]}{\partial t} = k_{\text{FWD}} [PAH_A] [PAH_B] \quad (4.1)$$

$$k_{\text{FWD}} = \beta A_v \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}} (r_A + r_B)^2 \quad (4.2)$$

$$\mu_{AB} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (4.3)$$

Dónde [Dimer] es la concentración molar de dímeros estables (irreversible o inseparable) formados en mol/cm³, t es el tiempo, medido en segundos, k_{FWD} es la constante de velocidad de formación de dímeros medido en cm³/mol/s, $[PAH_A]$ y $[PAH_B]$ son las concentraciones de los dos HAP en colisión en mol/cm³, β es la eficiencia de dimerización, A_v es el número de avogadro en #/mol, k_B es la constante de Boltzmann, T temperatura medida en K, μ_{AB} es la masa reducida de colisión para los dos PAH en colisión, r_A y r_B son los radios de los dos PAH en colisión en cm y m_A y m_B son las masas del PAH en colisión en gramos.

Modelo reversible

El modelo reversible, tiene su esencia en que, además de la tasa de formación, considera una tasa de reversibilidad, es decir, es posible que la “partícula” o dímero inestable (Dimer_{ij*}) se puede separar y volver a su estado inicial de dos precursores. La formulación bien detallada de este modelo se puede encontrar en [46], el cual considera la misma tasa de formación que el modelo BE, con la diferencia de que la eficiencia β , se calcula mediante el modelo de la **Ecuación 4.11**. La tasa de reversibilidad es proporcional a la

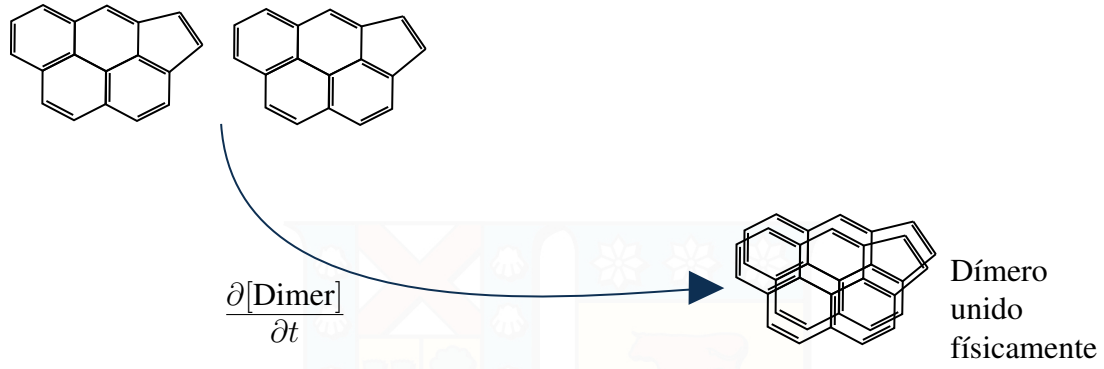


Figura 4.3: Esquema de dimerización para modelo BE.

concentración molar de dímeros formados, y la constante de proporcionalidad corresponde a la velocidad de este proceso, la cual viene dada por el producto entre una constante, y la razón de la velocidad de formación (k_{FOR}) con una velocidad equivalente (k_{EQ}). La **Figura 4.4** ilustra el presente modelo y su formulación matemática se presenta a continuación:

$$\left(\frac{\partial[\text{Dimer}_{ij}^*]}{\partial t} \right)_{FWD} = k_{FWD} [PAH_i] [PAH_j] \quad (4.4)$$

$$\left(\frac{\partial[\text{Dimer}_{ij}^*]}{\partial t} \right)_{REV} = k_{REV} [\text{Dimer}_{ij}^*] \quad (4.5)$$

$$k_{FWD} = \beta A_v \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{ij}}} (r_i + r_j)^2 \quad (4.6)$$

$$k_{REV} = \frac{\rho}{A_v} \frac{k_{FWD}}{k_{EQ}} \quad (4.7)$$

$$k_{EQ} = R_{u, (L - \frac{alm}{kmol} - K)} T e^{-\left(\frac{\Delta G}{R_u T}\right)} \quad (4.8)$$

$$\Delta G = (\Delta H - T \Delta S) A_v \quad (4.9)$$

$$\Delta H = -E_a - 4k_B T + \sum_{i=1}^{DimSec} \left(1 + \frac{1}{e^{hcv_i/(k_B T)} - 1} \right) hcv_i \quad (4.10)$$

$$\beta = 1 - \left(1 + \frac{E_a}{R_u \cdot T} \right) e^{-E_0/(R_u \cdot T)} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S}{R_u} = & \ln \left[\left(\frac{m_C h c B_1 B_2}{2 m_A m_B B_3} \right) \frac{h^3 P}{\pi^2 (k_B T)^4} \frac{\sigma_2 \sigma_1}{\sigma_3} \right] - 4 \\ & + \sum_{i=1}^{DimSec} \frac{[hcv_i/k_B T]}{e^{[hcv_i/(k_B T)]} - 1} - \ln [1 - e^{-hcv_i/(k_B T)}] \end{aligned} \quad (4.12)$$

Dónde ΔH es el cambio de entalpía, ΔS es el cambio de entropía, R_u es la constante universal de los gases, E_a es la barrera de energía para la formación de enlaces químicos en kcal/mol, k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura del gas, h es la constante de Plank, c es la velocidad de la luz, m_i y m_j son las masas de las dos entidades en colisión, m_3 es la masa combinada de las dos entidades, σ_i son los números de simetría (con dímeros y partículas primarias de hollín que se supone que no tienen simetría ($\sigma_i = 1$)), y B_i son las constantes de rotación, ante las cuales se realizan ciertos supuestos detallados en [46]. Los parámetros y variables ya definidas en la descripción de modelos anteriores no se repetirán, esta lógica aplica para todo el resto del escrito.

Un aspecto importante de la implementación de este modelo en el algoritmo, es que asigna secciones adicionales para hacer un seguimiento de las concentraciones de dímeros físicos. En cada sección adicional, resuelve una ecuación de transporte, lo que implica un aumento en el costo computacional. El número de secciones depende de la cantidad de PAHs elegidos como precursores, de acuerdo con la ecuación $\#PAH(1+\#PAH)/2$.

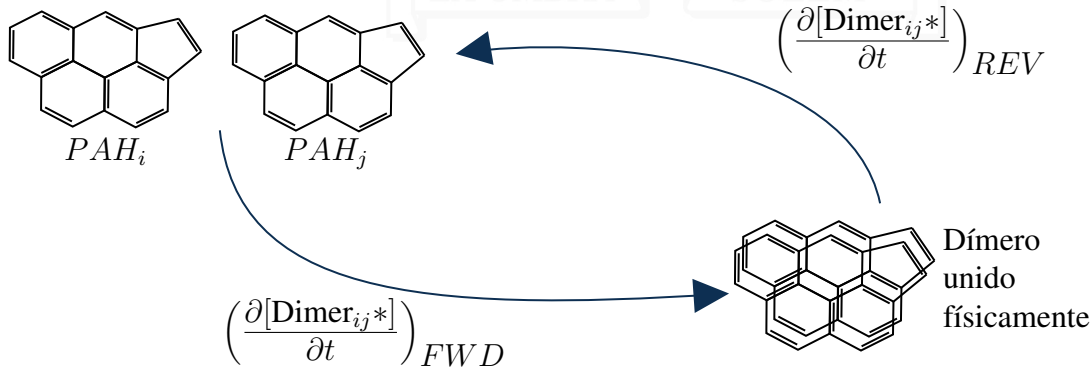


Figura 4.4: Esquema de dimerización reversible.

Modelo reversible modificado

El modelo reversible cuenta con una modificación (RM) que tiene como objetivo reducir la reversibilidad de la dimerización, por lo cual se le agregó una tasa de reacción química [36]. El esquema de este modelo se presenta en la **Figura 4.5**, donde la tasa de reacción viene dada por la siguiente expresión:

$$\left(\frac{\partial[Dimer]}{\partial t}\right)_{CA} = \sum_{i,j}^{Dimsec} [Dimer_{ij}^*] A_{ca} e^{-\frac{E_{Adimer}}{R_u T}} \quad (4.13)$$

Modelo reactivo simplificado

El modelo reactivo simplificado (RS) tiene la misma idea base del RM, es decir, formación, reversibilidad y reacción química. Este está bien descrito por Naseri y otros [37] y se ilustra en la **Figura 4.6**, la cual resulta ser un buen apronte para la comprensión del mismo.

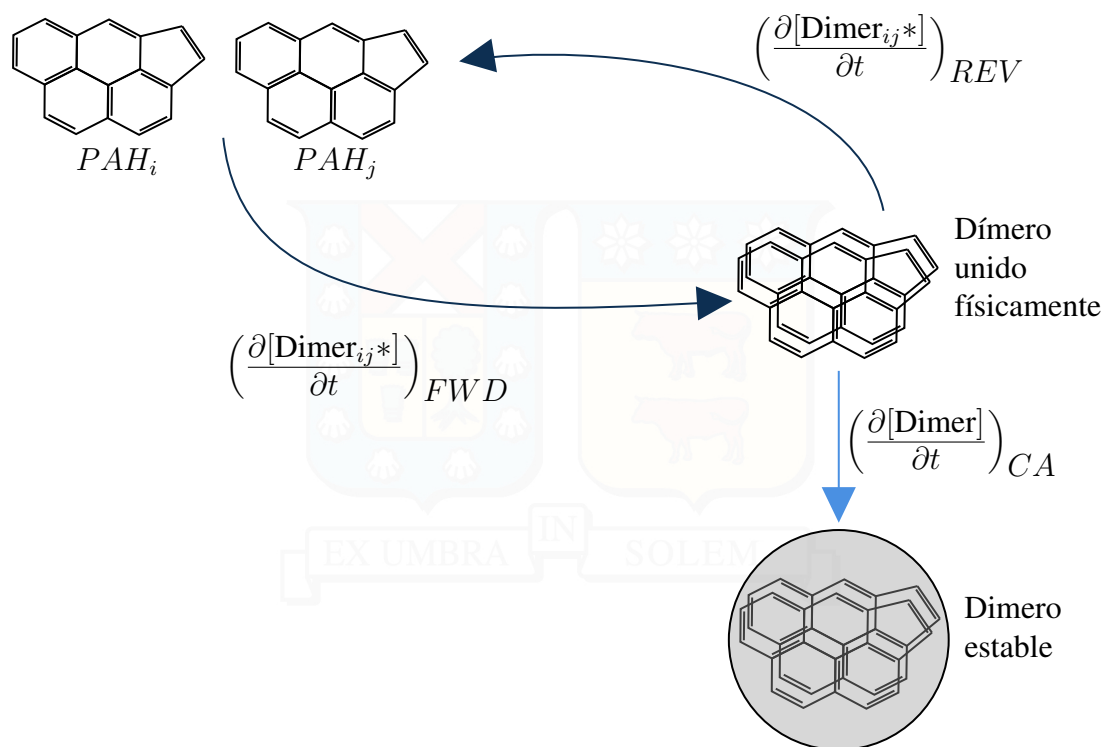


Figura 4.5: Esquema de dimerización para el modelo RM.

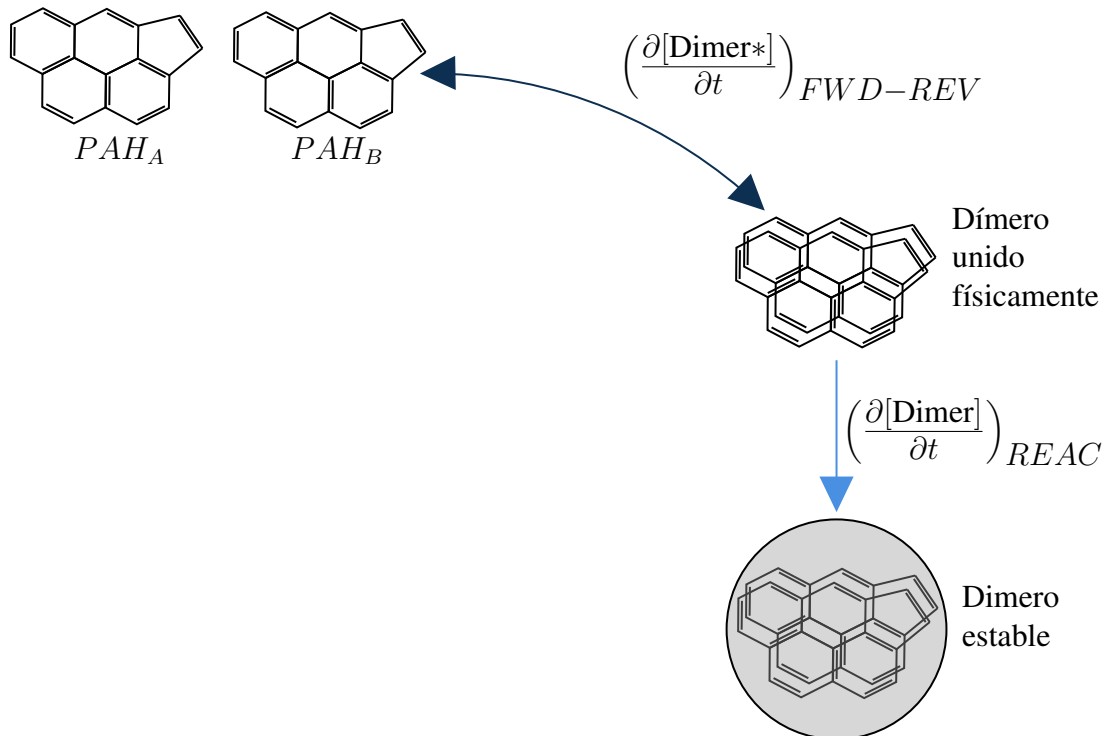


Figura 4.6: Esquema de dimerización RS.

Un dímero enlazado químicamente (Dimer), se forma a partir de un dímero con moléculas unidas físicamente (Dimer*), por lo cual se deben considerar dos tasas de cambio en función del tiempo, una para cada forma de dímero.

En primera parte, respecto a la concentración molar de Dimer*, el cambio se produce debido a los tres procesos ya mencionados: la formación de a partir de una unión física de un PAH_A y un PAH_B , la separación de los PAHs que lo conforman, como así también la reacción química de estos para formar un Dimer. Cada uno de estos procesos, formación, reversibilidad y reacción química, se representa por un término en el balance y está controlado por una constante de velocidad diferente: k_{FWD} , k_{REV} y k_{REAC} respectivamente.

En segunda parte, respecto a la concentración molar de Dimer, el cambio se produce debido a un solo proceso, que es cuando reaccionan los dos PAHs que estaban unidos físicamente. Como ya se menciono anteriormente, este esta controlado por una constante de velocidad k_{REAC} .

Ambos balances se presentan en las siguientes ecuaciones:

$$\left(\frac{\partial [\text{Dimer}^*]}{\partial t} \right)_{FWD-REV} = k_{FWD} [PAH_A] [PAH_B] - k_{REV} [\text{Dimer}^*] - k_{REAC} [\text{Dimer}^*] \quad (4.14)$$

$$\left(\frac{\partial [\text{Dimer}]}{\partial t} \right)_{REAC} = k_{REAC} [\text{Dimer}^*] \quad (4.15)$$

Donde $[\text{Dimer}^*]$ es la concentración molar de dímeros formados por unión física medida en mol/cc.

Suponiendo que se puede obtener rápidamente una condición de estado estacionario para el proceso de dimerización físico $\frac{\partial [\text{Dimer}]}{\partial t} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cc.S}} \right] = 0$ [37], se puede estimar el valor en estado estacionario de la concentración de Dimer*:

$$[\text{Dimer}^*] = \frac{k_{FWD} [PAH_A] [PAH_B]}{k_{REV} + k_{REAC}} \quad (4.16)$$

Sustituyendo en la ecuación 4.16 en la ecuación 4.15, la tasa global de dimerización reactiva se resulta la siguiente formulación:

$$\left(\frac{\partial [\text{Dimer}]}{\partial t} \right)_{REAC} = k_{REAC} \frac{k_{FWD} [PAH_A] [PAH_B]}{k_{REV} + k_{REAC}} \quad (4.17)$$

$$k_{FWD} = 2,2pA_0d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}} \quad (4.18)$$

$$k_{REV} = k_{FWD} 10^{-b} e^{-a\epsilon \ln(10)/(R_u T)} \quad (4.19)$$

$$k_{REAC} = A e^{-\frac{E_a}{R_u T}} \quad (4.20)$$

Donde k_{REV} es la de tasa de reversibilidad en 1/s, a y b fueron determinados de manera empírica [44], [28] y ϵ es la energía de enlace de vdW [37], y k_{REAC} es la tasa de reacción

en $1/s$, donde A es el factor pre-exponencial, parámetro que también se determina de manera empírica y será sensibilizado en este estudio.

Para evitar las complejidades de la química de formación de enlaces químicos, se simplificó dicho paso mediante una reacción de primer orden que convierte los dímeros enlazados físicamente en enlazados químicamente, ya que el objetivo principal de este trabajo es estudiar el efecto de este paso en la morfología de la partícula en lugar de investigar su mecánica [37].

Modelo radical reactivo

El modelo radical reactivo (RR) [28] tiene una idea base igual a las anteriores, es decir formación de dímeros por unión física y de dímeros estables por enlaces químicos. Pero la diferencia es que este modelo lo considera de manera mas detallada y tiene como base las especies radicales. Un esquema de las rutas para formar un dímero estable según este modelo se muestra en la **Figura 4.7**.

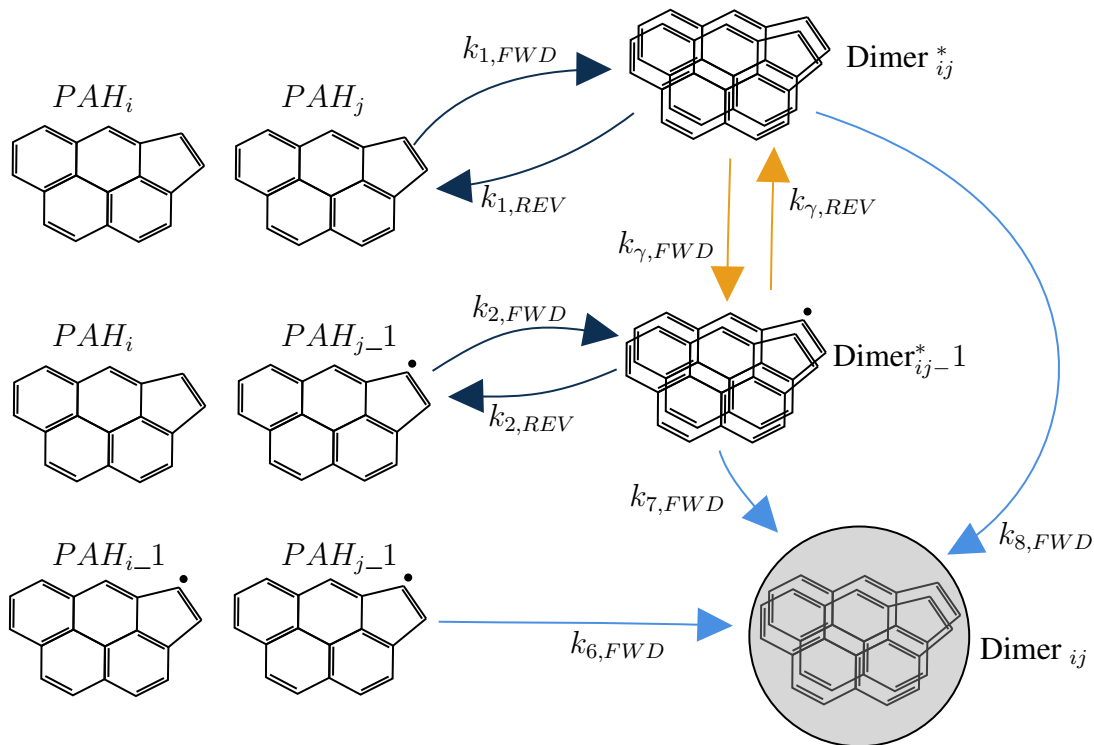


Figura 4.7: Esquema de dimerización RR según las reacciones enunciadas por Kholghy y otros [28].

$Dimer_{ij}^*$ dímero unido físicamente, $Dimer_{ij-1}^*$ radical dímero unido físicamente y $Dimer_{i-1,j-1}^*$ radical dímero unido físicamente. Los PAHs con el indicador $_{-1}$ están asociados a los radicales. Los dímeros radicales se pueden formar por la interacción física entre un PAH no radical y uno radical, o por la deshidrogenación de un dímero unido físicamente, mientras que los estables están formados por un enlace covalente carbono-carbono. Las tasas para todos los casos tienen una formulación general dada por la **Ecuación 4.21**:

$$k_{\gamma,d} = A_{\gamma,d} T^{n_{\gamma,d}} e^{-\frac{E_{\gamma,d}}{R_u T}} \quad (4.21)$$

Los parámetros A , n y E están indexados a γ y d . El índice γ pertenece al conjunto $\{1, 2, 3, \dots, 8\}$ de las posibles interacciones, mientras que d pertenece al de la dirección de la interacción, es decir FWD para formación y REV para la reversibilidad. Los parámetros para cada rate están bien detallados por Kholghy y otros [28] y se resumen en la **Tabla 4.1**, de los cuales cabe destacar que aproximadamente el 80 % son constantes, pero varían según cada reacción en específico:

γ	Interacción	d	$A_{\gamma,d}$	$n_{\gamma,d}$	$E_{\gamma,d}$
1	$PAH_i + PAH_j \Leftrightarrow \text{Dimer}_{ij}^*$	FWD	$2,2\mathcal{P}10^6 d_{ij}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B}{\mu_{ij}}}$	0.5	0.0
		REV	$2,2\mathcal{P}10^{6-b} d_{ij}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B}{\mu_{ij}}}$	0.5	$a\varepsilon \ln b$
2	$PAH_i + PAH_{j-1} \Leftrightarrow \text{Dimer}_{ij-1}^*$	FWD	$2,2\mathcal{P}10^6 d_{ij}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B}{\mu_{ij}}}$	0.5	0.0
		REV	$2,2\mathcal{P}10^{6-b} d_{ij}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B}{\mu_{ij}}}$	0.5	$a\varepsilon \ln b$
3	$\text{Dimer}_{ij}^* + H \Leftrightarrow \text{Dimer}_{ij-1}^* + H_2$	FWD	10^8	1.8	16.35
		REV	$8,68 \times 10^4$	2.36	6.09
4	$\text{Dimer}_{ij}^* + OH \Leftrightarrow \text{Dimer}_{ij-1}^* + H_2O$	FWD	$6,72 \times 10^1$	3.33	1.46
		REV	$6,44 \times 10^{-1}$	3.79	6.68
5	$\text{Dimer}_{ij}^* \Leftrightarrow \text{Dimer}_{ij-1}^* + H$	FWD	$1,13 \times 10^{16}$	-0.06	113.8
		REV	$4,17 \times 10^{13}$	0.15	0.0
6	$PAH_{i-1} + PAH_{j-1} \Leftrightarrow \text{Dimer}_{ij}$	FWD	10^9	0.0	11.5
7	$\text{Dimer}_{ij-1}^* \Leftrightarrow \text{Dimer}_{ij} + H$	FWD	10^{11}	0.0	21.9
8	$\text{Dimer}_{ij}^* \Leftrightarrow \text{Dimer}_{ij} + H_2$	FWD	10^8	0.0	36.5

Tabla 4.1: Parámetros de las tasas de cada una de las interacciones [28].

Tanto para la **Figura 4.7** como para **Tabla 4.1** los índices j e i pertenecen al conjunto de las especies. El énfasis anterior es que para todo el resto del documento dichos índices pertenecen al conjunto de las secciones, por lo cual es necesario hacer la aclaración particular.

4.2.3. Coagulación

El mecanismo de coagulación es el encargado de controlar la formación de cadenas de partículas primarias(agregados), por lo cual es la que tiene mayor influencia directa sobre la variable n_p .

Los términos de coagulación se calculan sobre la base del núcleo de colisión de los agregados de hollín en todo el régimen numérico de Knudsen [47], [48], [49], [50]. Los términos fuente para agregados y partículas primarias en la sección se calculan según los siguientes modelos:

$$\left. \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \right|_{co} = \sum_{\substack{k \leq j \leq i \\ m_{i-1} \leq m_j + m_k \leq m_{i+1}}} \left(1 - \frac{\delta_{j,k}}{2} \right) \eta \beta_{j,k} \xi_{j,k} N_j^a N_k^a - N_i^a \sum_{k=1}^{35} \beta_{i,k} \xi_{i,k} N_k^a \quad (4.22)$$

$$\left. \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \right|_{co} = \sum_{m_{i-1} \leq m_j + m_k \leq m_{i+1}}^{k \leq j \leq i} \left(1 - \frac{\delta_{j,k}}{2} \right) \eta \eta_p \beta_{j,k} \xi_{j,k} N_j^a N_k^a - \eta_{p,i} N_i^a \sum_{k=1}^{35} \beta_{i,k} \xi_{i,k} N_k^a \quad (4.23)$$

dónde m_i es la masa representativa del agregado de la sección i -ésima, δ es la función delta de Kronecker, $\beta_{j,k}$ es el núcleo de colisión de los agregados de la j -ésima y k -ésima secciones, $\eta_{p,i}$ es el número de partículas primarias por agregado en la i -ésima sección, y $\xi_{j,k}$ es la eficiencia de coagulación de los agregados de las j -ésima y k -ésima seccion. El parámetro η pesa la masa recién formada en dos secciones adyacentes de manera que el número y la masa de los agregados se conservan y se calcula como:

$$\eta = \begin{cases} \frac{m_{i+1} - (m_j + m_k)}{m_{i+1} - m_i} & \text{si } m_i \leq m_j + m_k \leq m_{i+1} \\ \frac{m_{i-1} - (m_j + m_k)}{m_{i-1} - m_i} & \text{si } m_{i-1} \leq m_j + m_k \leq m_i. \end{cases} \quad (4.24)$$

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

$$\eta_p = \frac{m_i}{m_j + m_k} (n_{p,j} + n_{p,i}). \quad (4.25)$$

Para mayor detalle del calculo del núcleo de colisión de los agregados $\beta_{j,k}$, consultar en la referencia [8].

La coagulación determina que partículas primarias formen o no un agregado, pero a la dimerización es quien regula la disponibilidad del número de partículas primarias. Entonces, ambos mecanismos tienen influencia sobre n_p , la dimerización condiciona el recurso para coagular y la coagulación utiliza dicho recurso para formar los racimos de hollín. El énfasis de explicar la influencia de la dimerización y la coagulación en la variable de morfología usada en este estudio n_p , se justifica en que este hecho hace necesaria una estrategia para que la validación del modelo RS sea consistente, ya que ambos modelos de los mecanismos tienen un parámetro de ajuste empírico, lo cual hace que puedan existir múltiples combinaciones que brinden resultados concordantes con las medidas empíricas. El parámetro de ajuste empírico del mecanismo de coagulación es la eficiencia, la cual toma un valor constante. La literatura propone que esta eficiencia tiene dependencia de ciertas variables. Hou y otros [40], proponen un modelo basado en los potenciales de interacción entre las partícula, el cual se presenta a continuación:

$$\xi_{j,k}(a_j, a_k) = 1 - \left(1 + \frac{\Phi_0(a_j, a_k)}{k_B T} \right) e^{\left(-\frac{\Phi_0(a_j, a_k)}{k_B T} \right)} \quad (4.26)$$

Donde a_j y a_k corresponden a los radios de los entes en colisión, Φ_0 es la profundidad del pozo potencial, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. El producto de estas dos ultimas mide la energía cinética promedio de las nanopartículas. En [40] también se presenta una relación para Φ_0 en función del diámetro reducido:

$$\begin{aligned} \Phi_0(D) = & -6,689110^{-23} D^3 + 1,124410^{-21} D^2 \\ & + 1,1394 \times 10^{-20} D - 5,5373 \times 10^{-21} \end{aligned} \quad (4.27)$$

donde D esta asociado al diámetro reducido de los entes j y k en colisión:

$$D = D_j D_k / (D_j + D_k) \quad (4.28)$$

La implementación del modelo recién expuesto en CoFlame, da solución al problema de la validación del modelo de dimerización, pero además ayuda a generalizar aun mas este modelo, dando a esa eficiencia un valor variable que depende de la temperatura y del diámetro, es decir, un concepto físico más realista respecto al caso constante

4.2.4. HACA

HACA es el acrónimo de “Hydrogen Abstraction-Carbon Addition” (Abstracción de Hidrógeno-Adición de Carbono, en español). HACA tiene su origen en el contexto de explicar el desarrollo del tamaño de los PAHs mediante ciertas reacciones químicas, pero la idea posteriormente se extrapolo para explicar el crecimiento superficial y oxidación de partículas de hollín en llamas y procesos de combustión. El utilizado en CoFlame se basa en el esquema desarrollado por Frenklach y otros autores [51], [52]. Las reacciones consideradas por este mecanismo se exponen en detalle en [8].

No se expone mayor detalle de los términos fuentes de este mecanismo, puesto que en la llama en estudio (IDF), la distribución no convencional de la mezcla de combustible y oxidante, generan otras condiciones para las reacciones químicas respecto a las de una llama de difusión normal. Como se menciona en la **Capítulo 1**, Demarco y otros [31], realizan un análisis basado en la disposición espacial de ciertas especies: para que HACA tenga influencia, se requiere que se superpongan espacialmente el hollín, y las especies químicas acetileno C_2H_2 y radicales H y OH, ya que el crecimiento por este mecanismo requiere principalmente que exista concentración de C_2H_2 (asociado a la adición de carbono), no obstante, no es condición suficiente, ya que los radicales influyen en la superficie de hollín que se activa (abstracción de hidrógeno) para reaccionar con el C_2H_2 , y en la IDF esta superposición no es significativa.

Sin embargo, el presente estudio muestra los resultados del análisis de sensibilidad respecto a un parámetro crítico del modelo, la constante α . Dicha constante representa la fracción de sitios reactivos disponibles en la superficie de las partículas de hollín que interactúan con las moléculas de la fase gaseosa. Lo anterior tiene como objetivo el revalidar la hipótesis de que el aporte de este mecanismo es despreciable en el entorno IDF.

4.2.5. Adsorción de PAHs

Las partículas de hollín pueden crecer a causa una colisión con especies de PAH. Este proceso a menudo se denomina condensación superficial de PAH-hollín, no obstante, este estudio sigue la sugerencia de la revisión de terminología del soot de Michelsen y otros [10], de describir reconocer este proceso como **adsorción**.

En adición a HACA, la adsorción se identifica como el otro mecanismo que contribuye al aumento del diámetro de las partículas. Sin embargo, en el contexto de las llamas IDF, como se argumento en la sección 4.2.4, HACA tiene una influencia significativamente menor. Por consiguiente, es la adsorción la que asume el papel dominante en el crecimiento del diámetro de las partículas.

Bajo la misma lógica de la dimerización, pero ahora en el caso de la interacción PAH-hollín, la comunidad científica debate sobre los mismos tipos de modelos irreversibles, reversibles y reactivos. En este estudio se revisan tres modelos (BE, RM, RS), los cuales tienen en común que se basan en la teoría de colisión de transición y régimen continuo entre los agregados de hollín y los PAH [8], la diferencia esta en el calculo de la tasa o velocidad de adsorción.

La formulación matemática que los diferencia es la misma que la detallada en la dimerización, por lo cual no se presentara mayor detalle en las ecuaciones. La única diferencia que en este caso no se tendrán concentraciones de PAH-PAH ($[PAH][PAH]$), si no que PAH-hollín ($[PAH][Hollín]$).

El modelo de adsorción de PAH utilizado [8], se basa en la teoría de colisión de transición y régimen continuo entre los agregados de hollín y los PAH. El diámetro de movilidad del PAH se toma como el diámetro de Lennard-Jones.

Que este mecanismo tenga la mayor influencia sobre una de las variables en estudio, y que a la vez el modelo BE tenga un parámetro de ajuste empírico (eficiencia), puede dar paso a una inconsistencia para la validación del modelo de dimerización, similar a lo explicado en la **Subsección 4.2.3**. Como ya se menciona en secciones anteriores, la dimerización regula la formación de partículas primarias a partir de los PAHs, por lo cual a la vez regula la disponibilidad de PAHs que no terminan siendo partículas, los cuales pasan a ser el recurso con el cual la adsorción realiza el crecimiento superficial. En resumen, ambos mecanismos influyen en el d_p , la dimerización de manera indirecta, regulando la disponibilidad de PAHs, mientras que la adsorción los usa de manera directa para aumentar el tamaño de las partículas. La solución a este problema la da la eficiencia de coagulación implementada, ya que esa permite ajustar el el numero de partículas por agregado solo por nucleación. Una vez ajustado el n_p , se procede a ajustar el diámetro mediante la adsorción, sensibilizando el parámetro de eficiencia. Mayores detalles para validar el modelo de nucleación se exponen en la **Capítulo 5**.

El modelo RS presenta una situación similar, ya que se ajustara las misma constante (pre-exponencial A) mencionada en la dimerizacion, de manera empírica, por lo cual se abordara de la misma manera mencionada en el caso del modelo BE.

El modelo RM cuenta con parámetros de ajuste empírico, no obstante son menores, y en este trabajo, se utilizaran los propuestos por Eaves y otros en [46].

4.2.6. Coalescencia

Tal como se menciona en la sección **Sección 4.2**, la coalescencia es un fenómeno particular que se da en ciertas colisiones. En el caso de que el choque sea partícula-partícula, cuando se dan ciertas condiciones, el resultado no es un agregado de dos partículas, si no que una partícula mas grande. Cuando la colisión es partícula-aglomerado, si se dan ciertas condiciones, también es posible que el agregado no aumente su cantidad de partículas, si no que lo mantenga, pero con una partícula mas grande que antes de la colisión. Este ultimo caso es menos probable debido a los fundamentos de este fenómeno y a como este se integra al otro conjunto de mecanismos.

Múltiples modelos proponen los autores para representar este fenómeno. La comunidad científica en general esta de acuerdo con que el que dos partículas coalescan, esta

condicionado por su grado de madurez. Este concepto se hace necesario ya que observaciones experimentales [53] dejan en evidencia que en la zona inicial las partículas tienen un aspecto que a menudo se describe como “*liquid-like*” (similar a líquido), el cual se pierde a medida que estas avanzan a las zonas mas altas de la llama, y que finalmente resultan estar en estado solido, donde ya las colisiones dan resultado a coagulación pura. El concepto de *liquid-like* no esta del todo definido, por lo cual una buena alternativa es definir estas partículas incipientes como aquellas que su superficie posee cierta movilidad nanoestructural [54] en condiciones de llama.

Parte de estos modelos, de una u otra manera buscan seguir el nivel de madurez de las partículas de manera que se pueda controlar la coalescencia, no obstante, por capacidad computacional, en este estudio se consideran dos de los mas sencillos, los cuales son expuestos a continuación.

Modelo Cut-off

El primer modelo, define un diámetro limite (d_{cut}) hasta el cual las partículas pueden coalescer. Este supone que el fenómeno es instantáneo. Este modelo tiene como hipótesis que el grado de madurez tiene cierta relación con el tamaño de las partículas, es decir, que hasta cierto diámetro las partículas son mas blandas, lo cual permite que ante una colisión se puedan unir y formar una única partícula. Tal suposición es válida si las partículas se unen rápidamente entre colisiones. La suposición es consistente con las observaciones de partículas esféricas individuales y discretas en las micrografías electrónicas de pequeñas muestras de hollín realizadas por Bonne y otros [55] y Homann [56]. En la **Figura 4.8** se esquematiza este modelo, donde se puede apreciar que las partículas de 2 y 5 nm cumplen con la restricción de diametro menor a d_{cut} , mientras que las de 20 nm tienen un diámetro mayor, por lo cual la colisión resulta en la formación de un agregado.

En CoFlame, hay un modelo que permite que este diámetro limite pueda ser variable, no obstante, se escoge la opción que considera este como un parámetro como una constante, por el mismo argumento del costo computacional. Según los resultados experimentales de [53], las partículas de hollín más pequeñas detectadas (4–5 nm) se forman por la coalescencia de partículas de hollín nacientes más pequeñas. Lo cual sirve como referencia para esta investigación de fijar este parámetro en 5 nm.

Modelo de sinterización

Este segundo modelo considera que la coalescencia no es instantánea, es decir, reconoce que el proceso de fusión lleva cierto tiempo para completarse. Dicho de otra manera, tiene en cuenta que las partículas en colisión no se fusionan de inmediato, sino que requieren un período de tiempo finito para unirse y formar una partícula más grande. Este tiempo se define como tiempo de residencia, y el modelo disponible en CoFlame, define dicha variable con dependencia del tamaño de las partículas y de la temperatura.

La tasa total de coalescencia de las partículas presentes en la sección i se define según la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\partial N_i^p}{\partial t} \right)_{Sint} = -\frac{3}{\tau_f} \left(n_p - n_p^{2/3} \right) N_i^a \quad (4.29)$$

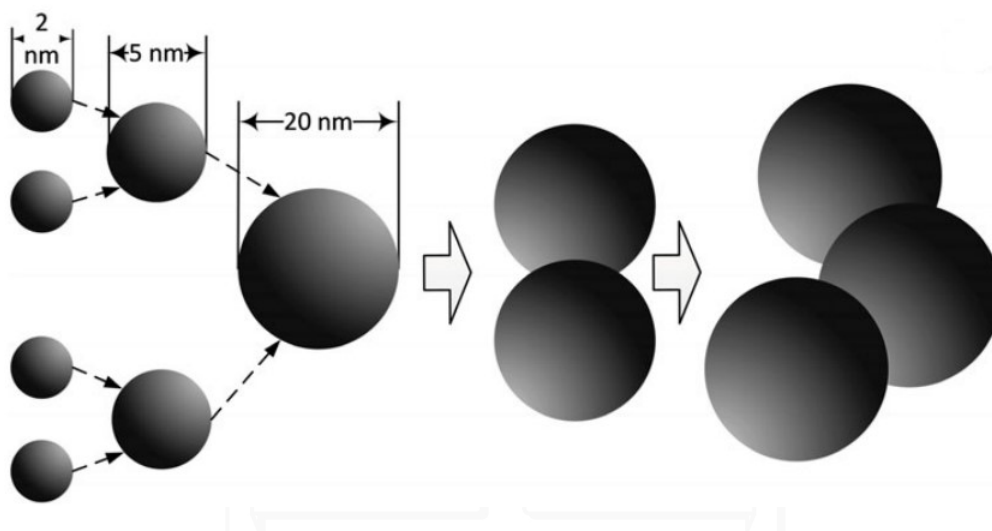


Figura 4.8: Representación esquemática del proceso de coalescencia de partículas según modelo de coalescencia Cut-off [35].

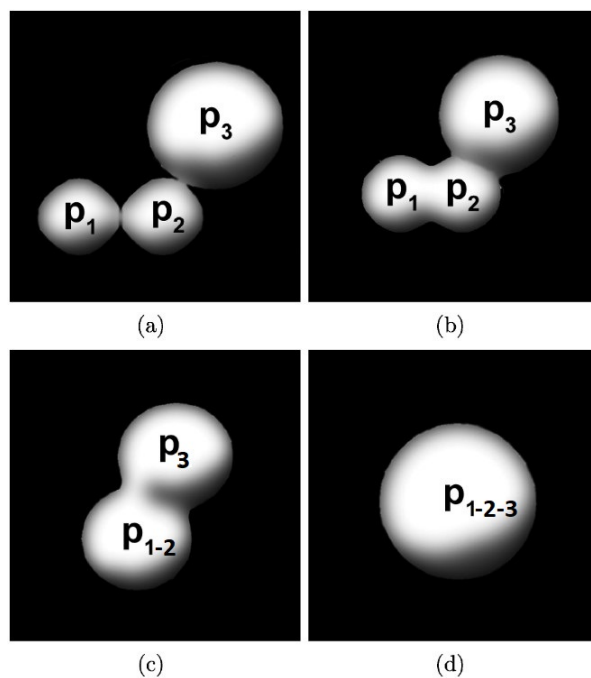


Figura 4.9: Representación esquemática del proceso de coalescencia de partículas según modelo de coalescencia de sinterización [57].

Donde τ_f representa el tiempo de residencia, n_p el numero de partículas por agregado, N_i^p y N_i^a la densidad numérica de partículas primarias y la densidad numérica de agregados de la i -ésima sección, respectivamente.

Utilizar una expresión precisa para el tiempo de residencia, implica identificar los diferentes regímenes de coalescencia del hollín, verificar las condiciones de transición de un comportamiento similar a líquido a un estado sólido, y conocer las propiedades termoquímicas de las partículas, como su estructura y composición química. Desafortunadamente, dicha información no está disponible debido a la falta de comprensión fundamental de parte de la cinética de las partículas de hollín [35]. Por lo cual por Veshkini y otros [35] suponen en base a [58] que el tiempo es proporcional a la cuarta potencia del diámetro de las partículas primarias, d_p^4 . Por ultimo, utilizan una función de Arrhenius para tener en cuenta la dependencia de la temperatura [59]. Veshkini y otros [35] ajustaron los términos de energía de activación y pre-exponencial para permitir que las partículas pequeñas se fusionen. Finalmente, el tiempo de residencia en s, es calculado según la siguiente expresión:

$$\tau_f = 7,44 \times 10^8 d_p^4 T e^{\left(\frac{3,31 \times 10^4}{T}\right)} \quad (4.30)$$

La **Figura 4.9** muestra un esquema de la evolución de la formación de una partícula p_{1-2-3} a partir de 3 partículas por el mecanismo de coalescencia según el modelo de sinterización. En la figura se puede apreciar que primero coalesce p_1 y p_2 , lo cual se debe a sus tamaños, ya que según la **Ecuación 4.30** tienen un tiempo de residencia menor al de la partícula mas grande, y que posterior a eso, la partícula resultante p_{1-2} coalesce con p_3 .

Por ultimo, respecto a la influencia de este mecanismo, en función de la teoría recién expuesta, es necesario tener en cuenta que lo esperado es que tenga una mayor influencia en los diámetros de las partículas mas pequeñas.

4.2.7. Obliteración

El ultimo fenómeno a considerar en las simulaciones es la obliteración, el cual no es considerado un mecanismo por si solo, si no que es un modelo que se integra al mecanismo de adsorción, haciendo que este se acerque mas a la realidad. La adsorción por si sola, considera que las partículas primarias que componen los aglomerados crecen manteniendo su forma esférica. Lo anterior no tiene total sentido, ya que las partículas pueden coagular y forman racimos, y en esos casos los PAHs generan un crecimiento en la superficie del aglomerado, y no en cada partícula de forma independiente (ver **Figura 4.10**). En CoFlame, lo anterior lo soluciona un modelo de obliteración propuesto por Park y Rogak [58].

4.2.8. Resumen IDF-Hollín

En este apartado, se busca resumir el proceso de formación de hollín desglosado en las subsecciones anteriores(a excepción de la fragmentación y oxidación), para las configuraciones NDF e IDF.

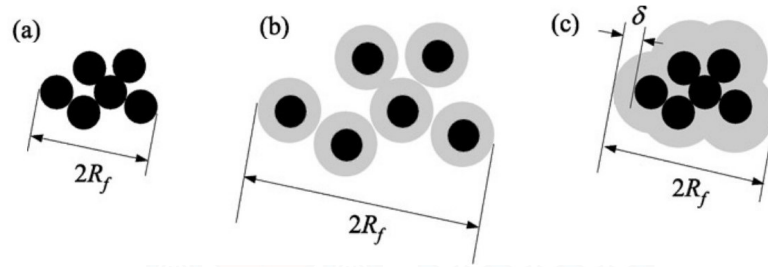


Figura 4.10: (a) Estructura del agregado antes de la adsorción, (b) agregado crecido sin considerar obliteración, (c) agregado crecido considerando la obliteración. [58].

La oxidación es el proceso de reducción del tamaño de las partículas de hollín a causa de reacciones con las especies O_2 y OH . La fragmentación es similar, pero esta asociada a la reducción del tamaño de los agregados por reacciones con las especies mencionadas, es decir, se puede entender como el quiebre de un agregado en dos resultantes de menor tamaño. En la configuración IDF (caso de estudio) dichas especies son muy limitadas, y por tanto no influyen los mecanismos, lo cual es el motivo de por que no son detalladas en este marco teórico. En la **Figura 4.11**, se puede observar que todos los procesos están asociados en el NDF, mientras que en el IDF solo están presentes 4 procesos: dimerización, coalescencia, adsorción y coagulación, es decir, se logran aislar para un estudio mas dirigido. Esto no significa que HACA, oxidación y fragmentación no estén presentes, pero se pretende representar que su efecto no es significativo, lo cual, como se mencionó anteriormente, es el argumento para elegir la configuración IDF para este estudio.

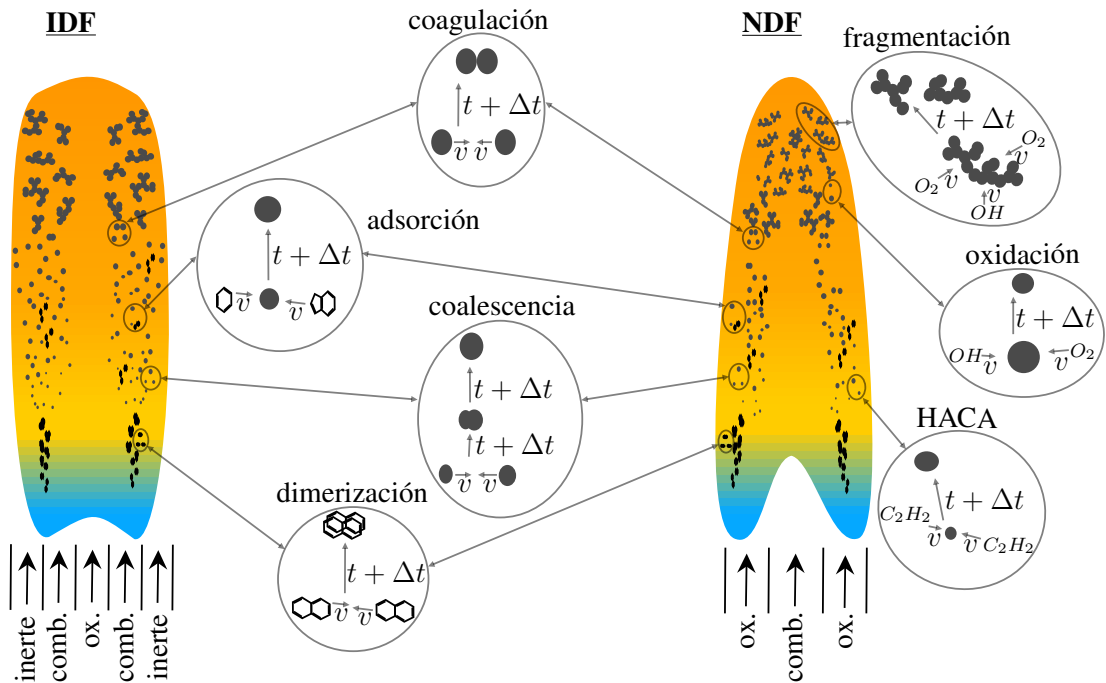


Figura 4.11: Esquema de los mecanismos de formación del hollín, destacando las diferencias entre las config. IDF y NDF. La representación no escala adecuadamente el tamaño, ya que los PAH son de tamaño menor a 1 nm, mientras que las partículas pueden tener tamaños mayores a 20 nm.

4.3. Método seccional

Los modelos detallados, requieren del desarrollo diferentes enfoques para modelar la evolución de partículas de hollín bajo los procesos concurrentes, lo cual se representa en la **Figura 4.12**. Los enfoques típicos son el método del momento, el método estocástico y el método seccional. Los modelos seccionales de dinámica de aerosoles pueden proporcionar las propiedades medias y la distribución del tamaño de las partículas de hollín. Los modelos seccionales convencionales resuelven solo una variable por sección, como la fracción de masa de hollín, lo que no es adecuado en el caso que se quieran estudiar variables de morfología del hollín. Para modelar la formación y coagulación de los agregados de hollín similares a fractales, Park y otros [47] desarrollaron un modelo seccional avanzado que resuelve dos ecuaciones (densidades numéricas de agregados y partículas primarias) por sección, el cual es el implementado en CoFlame.

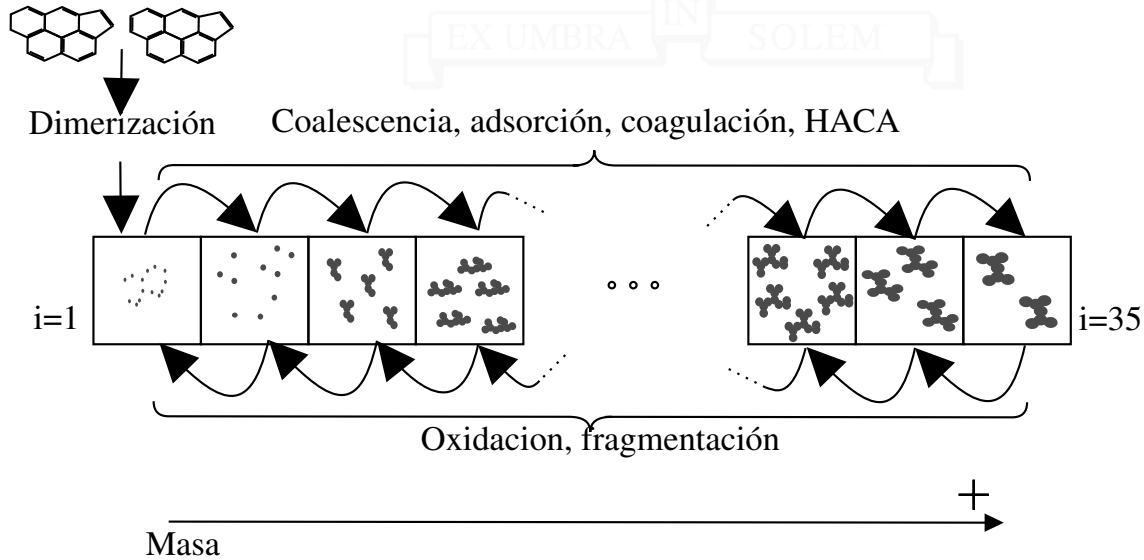


Figura 4.12: Esquema método seccional.

En la dimensión de las secciones (no confundir con una dimensión espacial asociada al mallado), resuelve dos ecuaciones de transporte (representada por **Ecuación 4.31**), una asociada a la densidad numérica de partículas primarias de hollín N_i^p (en la ecuación $\theta = p$) y la otra asociada a la de agregados N_i^a (en la ecuación $\theta = a$).

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial N_i^\theta}{\partial r} + \rho u \frac{\partial N_i^\theta}{\partial z} = & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D_i^a \frac{\partial N_i^\theta}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho D_i^a \frac{\partial N_i^\theta}{\partial z} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho N_i^\theta V_{T,s,r} \right) \\ & - \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho N_i^\theta V_{T,s,z} \right) + \rho \left(\left. \frac{\partial N_i^\theta}{\partial t} \right|_{dim} + \left. \frac{\partial N_i^\theta}{\partial t} \right|_{co} + \left. \frac{\partial N_i^\theta}{\partial t} \right|_{sg} + \left. \frac{\partial N_i^\theta}{\partial t} \right|_{ox} + \left. \frac{\partial N_i^\theta}{\partial t} \right|_{fr} \right) \\ & (i = 1, 2, \dots, 35 \quad ; \quad \theta = p, a) \end{aligned} \quad (4.31)$$

Donde cada término está asociado a un proceso en específico, entre los que se incluyen 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 termoforesis (V_{Ts}). Los no detallados en este estudio se escapan del alcance del mismo y mayores detalles se encuentran en [8]. Además, z es la coordenada axial, r es la coordenada radial, u es la velocidad axial, v es la velocidad radial, ρ es la densidad de la mezcla, μ es la viscosidad.





5 | Metodología

Índice

5.1. Selección de la data experimental	31
5.2. Puesta en marcha de la simulación	32
5.2.1. Mecanismos químicos y PAHs a utilizar	32
5.2.2. Condiciones de borde	33
5.2.3. Mecanismos base y proceso de inicialización	34
5.3. Definición de la estrategia de muestreo numérico	35
5.4. Sensibilización mecanismo HACA	35
5.5. Sensibilización parámetro de la densidad del hollín	36
5.6. Simulación considerando el modelo de dimerización RS	36
5.7. Sensibilización de los parámetros del modelo RS	36
5.7.1. Dimerización	37
5.7.2. Adsorción	37
5.8. Simulaciones considerando distintos modelos por mecanismo	38
5.9. Simulación integrando la coalescencia	38
5.10. Simulación integrando la obliteración	39
5.11. Simulación con eficiencia de coagulación variable	39
5.12. Prueba de química DLR	40
5.13. Sensibilización PAHs	40
5.14. Sims. con el resto de modelos de crecimiento y formación	41

5.1. Selección de la data experimental

Para cumplir con el objetivo de esta investigación, antes de cualquier simulación, es fundamental tener una buena referencia empírica de datos con la cual poder validar los resultados numéricos, por lo cual el primer paso de esta metodología es buscar en la bibliografía, filtrando según los dos criterios fundamentales: que sea una llama de difusión inversa, y que tenga mediciones de las variables temperatura, diámetro medio de partículas

primarias y número medio de partículas por agregado. En función de las que cumplan con las condiciones mencionadas, seleccionar la que tenga mayor cantidad de datos de las variables mencionadas, especialmente de las últimas dos, y también que estos estén medidos de manera tal que cubran la mayor parte del dominio de la llama.

Parte importante de esta sección de la metodología es comprender en la medida necesaria las técnicas utilizadas para el muestreo, de manera que la comparación sea consistente.

5.2. Puesta en marcha de la simulación

La simulaciones en CoFlame requieren tener en cuenta múltiples aspectos. Esta sección esta enfocada en detallar los componentes básicos para realizar la simulación.

5.2.1. Mecanismos químicos y PAHs a utilizar

Los mecanismos de cinética química reducida (o semidetallado) son una representación/descripción simplificada de una serie de reacciones químicas que conservan las características esenciales del comportamiento químico de un sistema en específico, pero con un número reducido de especies y reacciones en comparación con los mecanismos detallados y completos. Estos mecanismos reducidos son útiles en simulaciones computacionales, especialmente en modelos de combustión, donde el seguimiento detallado de todas las especies y reacciones puede ser computacionalmente costoso (como lo es con el código CoFlame), por lo cual se busca mantener un equilibrio entre la precisión y la eficiencia computacional. Es por lo anterior, que, en la construcción de estos mecanismos, se deben seleccionar las especies químicas más relevantes para el proceso en estudio, por ejemplo, el contexto de la combustión, se deben tener en cuenta especies como los hidrocarburos, radicales y en especial los PAHs si el objetivo es dar una buena base o punto de partida al modelo de hollín. El modelo detallado de la formación de hollín, desde la perspectiva del modelamiento computacional, tiene dos componentes fundamentales: la química en fase gaseosa, que determina la estructura de la llama, y el modelo propio de hollín, que describe la evolución del conjunto de partículas. La bondad o éxito en la capacidad predictiva del modelo de hollín, depende, en primer lugar, de la precisión de los perfiles de especies proporcionados por el submodelo en fase gaseosa, es decir, del mecanismo químico. Por lo tanto, si se está interesado en esa descripción predictiva de la evolución del hollín, primero debe confirmarse la autenticidad del modelo para la estructura de la llama [51]. Lo anterior no es el foco de este estudio, dicho trabajo se viene refinando de hace décadas [51, 60, 61, 62], no obstante, dado que CoFlame permite utilizar distintos mecanismos químicos, es que se realiza un contraste de dos mecanismos con énfasis en los precursores de hollín, Caltech [63] y DLR [64], en busca de alguna discusión interesante respecto a la influencia en los focos principales de esta investigación.

El mecanismo químico Caltech tiene 148 especies y 928 reacciones, mientras que DLR tiene 112 especies y 939 reacciones. En Caltech, el crecimiento de los PAHs en general es mas secuencial, mientras que en DLR crecen hasta dos ramas finales (una a BAPYR/BAPYR*S y otra a BGHIF). Lo anterior puede ser determinante en la calidad de los resultados, ya que es probable que un mecanismo genere mas cantidad de hollín

que el otro, o con distinta morfología debido a la diferencia en el enfoque de las rutas de crecimiento de los PAHs. Hasta antes de la **Sección 5.12** de la metodología, todas las simulaciones se realizan utilizando la química de Caltech, incluyendo la sensibilizaciones con las que se determinaron los parámetros del modelo RS.

Respecto a los PAHs indicados como precursores de hollín, se escogen de manera tal que sean los que históricamente son mas representativos y que se puedan representar todos los tamaños, desde cinco anillos hasta dos anillos. En un principio no se considera el A1 (de un anillo) ya que existe mucha incertidumbre respecto a su estabilidad a temperaturas de llama, no obstante resulta interesante incluirlo debido a las ultimas investigaciones al respecto en llamas de contraflujo [23, 25, 24].

Para todas las simulaciones (a excepción de lo señalado en la **Sección 5.13** o secciones posteriores) se deben considerar las siguientes especies de la química Caltech: A4R5, A4-C16H10, A3R5, A3-C14H10, A2C2HA, A2R5C2H, A2R5, A2-C10H8, las cuales presentan diversidad en cuanto a cantidad de anillos.

5.2.2. Condiciones de borde

Una vez seleccionada la data, y determinados la química y los PAHs, se procede a poner en marcha la simulación en el programa CoFlame. El primer paso de la puesta en marcha consiste en imponer las condiciones de borde experimentales requeridas por el programa, donde en primera parte están las dimensiones del quemador, es decir, los radios de los cilindros por donde ingresan las especies sometidas a combustión, y en segunda parte el combustible y oxidante utilizados, junto a sus respectivas temperaturas, velocidades de entrada desde los tubos del quemador y concentraciones molares.

Incorporación del flujo inerte

CoFlame no incluye en sus simulaciones el flujo de gas inerte, por lo cual parte importante de este trabajo fue agregarle esta componente al código. Lo anterior se justifica en simular de la manera mas minuciosa posible la llama experimental.

Históricamente, se pensaba que la idea del inerte era necesaria solo en los experimentos de laboratorio para evitar la combustión con el oxígeno del ambiente, por lo cual, como en las simulaciones no tiene oxidante en el exterior, no se usaba la protección de este gas. No obstante, realizar el contraste empírico-numérico sin considerar este punto, puede alterar algunas conclusiones. En ninguna simulación es posible replicar de manera exacta las condiciones experimentales, pero mientras este al alcance ser mas consistente, es mejor optar por esa opción. Las comparaciones de la simulación con y sin inerte se muestran en el **Capítulo 6**.

Para agregar el inerte a CoFlame se debe intervenir el código siguiendo las siguientes instrucciones:

1. Agregar en initialvalues los nuevos parámetros necesarios:
 - rinert: radio desde donde se lanza el inerte, en la **Figura 4.2** r_{comb} .
 - uinert: velocidad del inerte, en la **Figura 4.2** V_{inert} .

- `tinert`: temperatura del inerte.
 - `n_inerts`: numero de especies que componen el inerte.
 - `inerts_frac`: fracciones molares de cada especie del inerte.
2. En la SUBROUTINA Set Initial se deben declarar las variables: `uinert`, `tinert`, `rinert`.
 3. El resto de variables, `n_inerts`, `inerts` e `inerts_frac`, se declaran en el archivo `global_vars`.
 4. Todas las variables se deben leer desde `initialvalues.dat`
 5. Agregar las variables al listado en donde se transmiten sus valores desde la tarjeta de entrada de valores iniciales.
 6. Finalmente se deben agregar las condicionales que establecen donde se lanza el inerte, a que velocidad y a que temperatura, tanto en el caso de partir desde cero o desde una resultado base.

5.2.3. Mecanismos base y proceso de inicialización

Para algunos mecanismos de la formación de hollín, el programa incluye, múltiples modelos, por lo cual, se le debe indicar cual utilizar para cada caso. Los fenómenos de HACA y obliteración tiene solo una opción. Para el resto de mecanismos, las opciones disponibles se mencionan en la **Tabla 5.1**.

Tabla 5.1: Modelos disponibles en CoFlame para los distintos mecanismos considerados.

Mecanismo	Opciones
Dimerización	BE, RM, RS y RR
Adsorción	BE, RM y RS
Coagulación	Efic. cte. y CoagEff-Model
Coalescencia	Cut-off, Cut-off variable, Sinterización y Combinación

El programa tiene la opción de no considerar los fenómenos de obliteración y coalescencia, mientras que para el resto se debe considerar alguna de las opciones disponibles. Para la solución inicial-base se establece hacer uso de los mecanismos basados en eficiencia, sin considerar coalescencia ni obliteración. La eficiencias utilizadas son las siguientes: para dimerización se usa el valor sugerido por los autores de CoFlame [8] de 1×10^{-4} . Para la adsorción una eficiencia de 1, es decir, se asume que todas las colisiones PAH-Partícula resultaran en una partícula mas grande. Para la coagulación una eficiencia constante igual a 1, es decir: cada colisión partícula-partícula resultara en un agregado, cada colisión partícula-agregado o agregado-agregado resultara en un agregado mas grande. Las últimas dos eficiencias escogidas son de vital importancia para los resultados, por lo cual su magnitud a escoger requiere de mayor análisis, en las siguientes secciones se da mayor detalle de la estrategia utilizada para determinarlas.

El paso siguiente consiste en dar inicio a la simulación, para lo cual es necesario entender de manera general que a CoFlame se le puede indicar resolver o no las ecuaciones de transporte relacionadas con la conservación del momento (radial y axial), corrección de la presión, especies, energía y partículas de hollín, es decir, se escoge que ecuaciones considerar para comenzar el proceso iterativo. Para que la simulación sea lo más realista posible, lo ideal es que estén todas activadas, no obstante, cuando se inicia una simulación desde cero con el objetivo de obtener un resultado base, es recomendado activarlas de manera progresiva, partiendo desde las fundamentales, hasta terminar con la del hollín. Esta metodología considera partir con velocidad axial y radial, corrección de la presión, después de que dichas variables estén en vías de converger, activar la energía y especies, nuevamente, cuando éstas variables estén desarrolladas (en vías de converger o convergidas), activar el hollín.

Una vez convergen todas las variables al estado estacionario, se puede decir que se tiene un resultado base completo, el cual se puede como tomar de solución inicial o punto de partida para comenzar cualquier análisis de sensibilidad.

5.3. Definición de la estrategia de muestreo numérico

Una vez entendiendo bien el como se toma la muestra experimental, es que se debe definir una estrategia de visualización de los resultados numéricos de manera que la comparación sea consistente. El no considerar este punto puede llevar a concluir de manera errónea, por lo cual es un paso fundamental de la investigación definir de manera clara cual será la forma de extraer la data del mallado numérico, es decir, de que volúmenes de control: eje de simetría (conocido usualmente como centerline en inglés), borde de la llama, puntos intermedios, etc. lo cual depende únicamente de lo declarado por los experimentalistas respecto a los resultados escogidos como referencia.

5.4. Sensibilización mecanismo HACA

Si bien se justificó en el marco teórico que el fenomeno HACA tiene poca relevancia en las llamas de difusión inversa, para dar mayor credibilidad a la hipótesis, es que en este estudio se realiza una sensibilización del parámetro que representa la fracción del área superficial del hollín que se activa para la adición de acetileno (tipo de medida de la eficiencia del HACA). Los autores de CoFlame [8] proponen utilizar el valor de 0.4 para este parámetro, como la idea es descartar su influencia significativa, es que se prueba estresando al máximo la magnitud que puede tomar este parámetro, y como es una fracción del área total, el máximo es 1.

En este paso, también se realiza una comparación de variar de 0.4 a 1 la eficiencia de la adsorción (CondEff), de manera que se pueda verificar el predominio de la adsorción en el tamaño de las partículas de hollín en la llama de difusión inversa por sobre el efecto del fenómeno HACA.

Para este caso se toman como base los mismos mecanismos indicados en la **Subsección 5.2.3**, es decir dimerización, adsorción y coagulación basadas en eficiencia y sin

coalescencia ni obliteración.

5.5. Sensibilización parámetro de la densidad del hollín

Como ya se comentó en las secciones anteriores, la formación de hollín no se comprende bien y muchos de los parámetros asociados con su formación y evolución son difíciles de medir, siendo uno de ellos la densidad. Según Michelsen [65], esta variable depende de su grado de madurez, y puede tomar valores de 1.5 g/cm^3 para el naciente hasta 1.9 g/cm^3 para el muy maduro. CoFlame utiliza este parámetro como una constante, y su magnitud tiene influencia en las variables a estudiar. Con el objetivo de visualizar el efecto de este parámetro en los resultados, es que se realizan dos pruebas, una con densidad 1.9 g/cm^3 y otra con 1.8 g/cm^3 . Para el resto de las simulaciones la magnitud usada es de 1.8 g/cm^3 . La idea de este paso será tener en cuenta en que medida los resultados están sujetos a el valor de este parámetro, ya que si su influencia es baja, las conclusiones tendrán mayor independencia del valor escogido, mientras que si es alta, será un parámetro a que dificultara ciertas conclusiones.

Para este caso se toman como base los mismos mecanismos indicados en la **Subsección 5.2.3**, es decir dimerización, adsorción y coagulación basadas en eficiencia y sin coalescencia ni obliteración.

5.6. Simulación considerando el modelo de dimerización RS

Esta simulación considera las mismas características que la inicial, con la única diferencia de que inicialmente se cambia solo el modelo de dimerización a utilizar, del BE al RS. Debido a que todo el resto de la simulación se mantiene constante, es de esperar cambios solo en lo relativo al hollín, por lo cual para ahorrar tiempo, resulta muy conveniente partir de la solución base.

Como este es un modelo de prueba, y se desean sensibilizar sus parámetros sin justificación física, se debe tener un punto de partida para éstos, por lo cual se hace uso de los propuestos por quienes lo modelaron, los cuales están descritos por Naseri y otros [37]. Una vez indicados estos parámetros, se da inicio a la simulación y se espera el resultado convergido.

5.7. Sensibilización de los parámetros del modelo RS

Posterior a la simulación base utilizando el modelo RS, se procederá a sensibilizar sus parámetros empíricos de manera que se pueda evaluar el efecto de estas y su capacidad de predicción. Lo anterior se realizara en primera parte para la dimerización y posteriormente para la adsorción.

5.7.1. Dimerización

Para la sensibilización de parámetros del modelo de dimerización RS, nuevamente a fin de ahorrar tiempo de simulación, se toma como punto de partida el resultado que se obtenga de la simulación explicada en la **Sección 5.6**. Esta estrategia se utilizara en todo el resto de simulaciones, es decir, siempre se tomara alguna base conveniente como punto de partida.

Los parámetros a sensibilizar son las constantes sin justificación física que componen la velocidad de reacción k_{REAC} (ver **Ecuación 4.20**). En primera parte se comenzara con la constante pre-exponencial A para posteriormente realizar el proceso al parámetro E_a . El detalle se encuentra en la **Tabla 5.2**, donde la magnitud base esta asociada a los propuestos por Naseri y otros [37].

Tabla 5.2: Detalle de la sensibilización de los parámetros A y E_a del modelo de dimerización RS.

Parámetro	Magnitud base	Sensib. 1	Sensib. 2	Sensib. 3	Sensib. 4
A 1/s	5×10^{12}	5×10^{11}	5×10^{13}	5×10^{13}	5×10^{13}
E_a kcal/mol	23	23	23	15	35

El objetivo principal de estas cuatro sensibilizaciones es ver que efecto generan en las variables en estudio d_p y n_p .

Si bien el parámetro de la energía de activación E_a no tiene justificación física en [37], hay estudios que buscan estimar su magnitud. Ying y Liu [39] estiman que la energía de activación del hollín es aproximadamente 35.13 ± 0.96 kcal/mol, valor que se utiliza para otras sensibilizaciones extras del parámetro A en función de los efectos ya previstos de aumentar o disminuir su magnitud. Estas pruebas tienen como objetivo de ajustar los resultados de simulación lo mas posible al numero de partículas por agregado, por lo cual no está definida la cantidad a realizar, ni en que magnitudes.

5.7.2. Adsorción

En el caso de la adsorción, los parámetros a sensibilizar son los mismos que en la dimerización. Este mecanismo tiene un efecto directo en el tamaño de las partículas, por lo cual la idea sera ajustar lo mas posible su diámetro medio. Además se espera que este ajuste tenga un efecto mínimo sobre las partículas por agregado, ya que la zona en que estos mecanismos compiten por los PAHs es menor.

En este punto, dado el análisis de la subsección anterior, ya se tendrá una idea de los efectos de que generara aumentar o disminuir un parámetro u otro, ya que los modelos tienen la misma idea base para su formulación. La diferencia es que lo que en el caso anterior, aumenta/disminuye el n_p , en este caso aumentara/disminuirá el d_p .

El punto de partida para los parámetros a ajustar sera el de los seleccionados como óptimos en la dimerización.

5.8. Simulaciones considerando distintos modelos por mecanismo

Como se mostró en la 5.1, en CoFlame existen múltiples combinaciones de modelos, y en algunos casos, para un mismo modelo, se pueden obtener múltiples resultados, por ejemplo, si se escoge coagulación basada en eficiencia, los resultados para el número de partículas por agregado serán distintos para cada eficiencia escogida. Lo anterior busca reflejar que el programa da una opción demasiado grande de combinaciones, por lo cual se hace muy necesario establecer de manera clara el objetivo del estudio y los márgenes o limitaciones del mismo. Si bien en el marco teórico se expone evidencia de todos los mecanismos, en este estudio quitamos una dimensión al problema, puesto que, los fenómenos de HACA, oxidación y fragmentación sean irrelevantes en el estudio de la llama de difusión inversa, da paso a que la formación y el crecimiento del hollín queden determinados solo por la dimerización y la adsorción. Como ambos mecanismos se basan en la física y química de los PAHs, es que se generaría una inconsistencia en mezclar ideas de los modelos, por ejemplo, modelar la dimerización como BE y adsorción como RM sería un error de consistencia en la justificación de los modelos. Es por lo anterior que esta investigación considera las dimensiones de crecimiento y formación (dimerización y adsorción), coagulación, coalescencia y obliteración. El detalle de los modelos se muestra en la **Tabla 5.3**.

Tabla 5.3: Distintos modelos a utilizar en este estudio.

Fenómeno	Opciones de modelo según fenómeno	Total
Crec. y form.	BE, RS, RM y RR	4
Coagulación	Efic. cte. y Efic. Variable	2
Coalescencia	Sin coales., Cut-off y Sinterización	3
Obliteración	Sin oblit. y Con oblit.	2

Si bien CoFlame ofrece más opciones de modelos, se usan solo los factibles según capacidad computacional y versión del código disponible.

Lo expuesto anteriormente concuerda mucho mejor con los experimentalistas, ya que ellos no hacen separación en los mecanismos de dimerización y adsorción, puesto que experimentalmente medir esa diferencia es un desafío en desarrollo. Que se separen en el código se justifica en que para el modelado, se debe diferenciar entre la colisión PAH-PAH de la Hollín-PAH.

Como se puede ver en la tabla **Tabla 5.3** se tienen 48 combinaciones posibles para las simulaciones, por factibilidad de los tiempos de simulación, se deben realizar en un orden lógico, lo cual se detalla en las siguientes secciones.

5.9. Simulación integrando la coalescencia

El integrar la coalescencia significa acercar mas las simulaciones a la realidad, por lo cual es necesario evaluar su impacto en las variables respecto a los resultados ya obtenidos.

Se probaran los modelos expuestos en la **Subsección 4.2.6**, en la cual también justificó para el caso de Cut-off el uso de un $d_{cut} = 5$ nm. Para lo anterior se deben realizar 4 simulaciones considerando los modelos según indica la **Tabla 5.4**

Tabla 5.4: Detalle de los modelos para las simulaciones a realizar para evaluar el efecto de la coalescencia.

Fenómeno	Sim. coales. 1	Sim. coales. 2	Sim. coales. 3	Sim. coales. 4
Crec. y form.	BE	BE	RS	RS
Coagulación	Efic. cte.	Efic. cte.	Efic. cte.	Efic. cte.
Coalescencia	Cut-off	Sinterización	Cut-off	Sinterización
Obliteración	Off	Off	Off	Off

Se realizan las pruebas solo en los dos modelos de formación y crecimiento mencionados en la **Tabla 5.4** debido a su menor costo computacional respecto a los otros modelos disponibles. En el caso del RS, se utilizarán los parámetros que entreguen el mejor nivel de ajuste experimental.

Para el resto del estudio se utiliza el modelo sinterización dado que es más general y complejo desde una perspectiva de justificación física, y no depende únicamente de un parámetro empírico, como en el otro caso lo es el diámetro de corte.

5.10. Simulación integrando la obliteración

Bajo el mismo argumento del poner a prueba el efecto de la coalescencia, es que se realizan simulaciones integrando la obliteración. Para lo anterior se realizan 2 simulaciones, las cuales toman como base los resultados que se obtengan de la sección anterior, es decir: para Sim. oblit. 1 se toma como base Sim. coales. 2 y para Sim. oblit. 2 se toma Sim. coales. 4 (ver **Tabla 5.4** y **Tabla 5.5**). El detalle de los modelos a utilizar se resume en la **Tabla 5.5**.

Tabla 5.5: Detalle de los modelos para las simulaciones a realizar para evaluar el efecto de la obliteración.

Fenómeno	Sim. oblit. 1	Sim. oblit. 2
Crec. y formación	BE	RS
Coagulación	Efic. cte.	Efic. cte.
Coalescencia	Sinterización	Sinterización
Obliteración	On	On

5.11. Simulación con eficiencia de coagulación variable

Como bien se detalla en la **Subsección 4.2.3**, la coagulación es un mecanismo base en la formación de agregados, por lo cual el utilizar una eficiencia de coagulación variable es un efecto que se debe observar en detalle. Se deben realizar dos pruebas considerando los

fenómenos mencionados de coalescencia y obliteración, una para el caso de crecimiento y formación BE y otra para RS (n°1 y n°2, ver **Tabla 5.6**), de manera que se pueda ver si existen diferencias en cada caso.

Tabla 5.6: Detalle de los modelos para las simulaciones a realizar para evaluar el efecto de la eficiencia de coagulación variable.

Fenómeno	Sim. efic. coag. variable	
	n°1	n°2
Crec. y formación	BE	RS
Coagulación	Efic. variable	Efic. variable
Coalescencia	Sinterización	Sinterización
Obliteración	On	On

5.12. Prueba de química DLR

Los PAHs escogidos como precursores con la química DLR, son los siguientes: BAPYR, BAPYR*S, BGHIF, A4, A3, A2R5, INDENE y A2. Lo anterior se determinó de manera tal que sea comparable con Caltech. Esta prueba toma como base el resultado de la simulación n° 1 (**Tabla 5.6**) de la sección anterior, de manera que sea lo mas realista posible, es decir con eficiencia de coagulación variable, coalescencia y obliteración, pero, solo con el modelo BE. El caso que de mejor resultado para el modelo BE determinara la química a utilizar para el resultado final de los otros modelos de crecimiento y formación.

En CoFlame, cuando se realiza un cambio de mecanismo químico, no es trivial tomar un resultado base obtenido con un mecanismo distinto. Esto se debe a que cada mecanismo tiene sus propias especies y en los archivos, las que se replican, no están indexadas en el mismo orden, lo cual genera un conflicto al programa en la lectura de los archivos, ya que hay una incoherencia de las especies por diferencia en los índices. Lo anterior implica una estrategia para evitar el problema mencionado, la cual no es simple, pero ayuda a ahorrar una cantidad de tiempo de simulación considerable. En caso de no utilizar alguna estrategia para utilizar un resultado base, la opción segura es partir con la simulación desde cero con la nueva química.

5.13. Sensibilización PAHs

Como ya se indico en la **Subsección 4.2.1** del marco teórico, esta justificado realizar pruebas para PAHs de distintos tamaños a utilizar en el modelo de hollín, incluyendo los mas pequeños. De manera general, las pruebas consisten en tomar como referencia el mejor resultado entre los dos últimos (solo con el modelo de crecimiento y formación BE), es decir, la prueba con DLR y su equivalente con Caltech (el utilizado como base para la obtención del DLR), en un principio con los ocho PAHs iniciales, e ir quitando los de menor tamaño según cantidad de anillos, es decir, quitar primero los de dos anillos, después los de tres anillos, hasta quedar con solo los de mas anillos. Lo anterior, de quitar las

especies en orden del tamaño se justifica en que no tiene sentido probar otras configuraciones, ya que no tendría sentido aceptar por ejemplo que dimerizan las especies de dos y cinco anillos, puesto que el problema de la comunidad científica apunta a que la restricción es por tamaño, es decir, si puede dimerizar una especie de dos anillos no hay motivo para restringir una de tres. El detalle de las simulaciones se muestra en la **Tabla 5.8** y **Tabla 5.7** dependiendo de cual de las dos químicas entrega un mejor resultado. En ambas tablas la Sim.*, que consiste en agregar el A1 a la simulación, se debe realizar para evaluar su efecto, ya que si bien no se tienen los argumentos teóricos para agregarlo, se debe integrar para evaluar su efecto desde una perspectiva de la masa de hollín que puede aportar y como esta influye en la morfología. Es necesario aclarar que este escrito se considera como un anillo, el que este compuesto por 6 miembros, es decir, los hexagonales, lo cual es necesario aclarar ya que en la literatura comúnmente también se consideran los anillos de 5 miembros, es decir, con estructura de pentágono.

Al mejor resultado de las distintas pruebas para los PAHs para el modelos BE, evaluar si modificar la eficiencia para ajustar los resultados a la data experimental en caso de ser necesario. Esta misma idea se debe replicar para el modelo RS, es decir reajustar los parámetros del modelo RS (A y E_a) de manera que se ajusten mejor a los datos experimentales según la experiencia adquirida en la **Sección 5.7**. Los resultados de este reajuste se determinan como finales de este estudio para los dos modelos de crecimiento y formación mencionados.

Tabla 5.7: Orden de las simulaciones a realizar para analizar el efecto de los PAHs según su tamaño si la química Caltech entrega mejor resultado. El nombre de las especies se basa en la química Caltech.

# anillo	PAH	Sim. base	Sim. 1	Sim. 2	Sim. *
4	A4R5	x	x	x	x
	A4-C16H10	x	x	x	x
3	A3R5	x	x		x
	A3-C14H10	x	x		x
2	A2C2HA	x			x
	A2R5C2H	x			x
	A2R5	x			x
	A2-C10H8	x			x
1	A1				x

5.14. Sims. con el resto de modelos de crecimiento y formación

El objetivo de esta sección es indicar los modelos considerados para las simulaciones considerando crecimiento y formación RM y RR. Estos dos modelos significan un costo

Tabla 5.8: Orden de las simulaciones a realizar para analizar el efecto de los PAHs según su tamaño si la química DLR entrega mejor resultado. El nombre de las especies se basa en la química DLR.

# anillo	PAH	Sim. base	Sim. 1	Sim. 2	Sim. 3	Sim. 4 *
5	BAPYR	X	X	X	X	X
	BAPYR*S	X	X	X	X	X
4	A4	X	X	X		X
	BGHIF	X	X	X		X
3	A3	X	X			X
2	A2	X				X
	INDENE	X				X
	A2R5	X				X
1	A1					X

computacional mayor, por lo cual se deben replicar una sola vez considerando todos los mecanismos, es decir, integrando coalescencia y obliteración, y con eficiencia de coagulación variable. El detalle se muestra en la **Tabla 5.9**.

Tabla 5.9: Detalle de los modelos para las simulaciones a realizar para evaluar el modelo RM y RR.

Fenómeno	Simulación 1	Simulación 2
Crec. y formación	RM	RR
Coagulación	Efic. variable	Efic. variable
Coalescencia	Sinterización	Sinterización
Obliteración	On	On

6 | Desarrollo

Este capítulo, tiene como objetivo replicar al pie de la letra lo indicado en **Capítulo 5**, cada uno con gráficos y análisis de cada resultado, y comentarios enfocados a responder las preguntas de esta investigación y lo que en general se pueda dirigir la conclusión de la misma.

Índice

6.1. Data experimental escogida	43
6.2. Condiciones de borde de la llama a simular	45
6.3. Simulación base	45
6.4. Sensibilización del parámetro de la densidad del hollín	50
6.5. Estrategia de muestreo numérico	51
6.6. Sensibilización del mecanismo HACA	53
6.7. Simulación modelo de dimerización RS	55
6.8. Sensibilización del modelo RS	56
6.8.1. Dimerización	56
6.8.2. Adsorción	59
6.9. Efecto de integrar el fenómeno coalescencia	62
6.9.1. Resultados con modelo Cut-off	62
6.9.2. Resultados con modelo de sinterización	63
6.10. Efecto de incorporar el fenómeno de obliteración	65
6.11. Efecto de utilizar una eficiencia de coagulación variable	66
6.12. Prueba de química DLR	67
6.13. Sensibilización PAHs	71
6.14. Sim. modelos RM y RR y comparación final.	73
6.15. Análisis del costo computacional	76

6.1. Data experimental escogida

En función de los criterios expuestos en la **Sección 5.1**, la referencia experimental escogida es la dispuesta por Ying y Liu [39] en su artículo titulado *"Soot properties in*

ethylene inverse diffusion flames blended with different carbon chain length alcohols.", donde declaran medidas de temperatura y de las variables de morfología requeridas. Los datos se muestran en la **Figura 6.1** con sus respectivas barras de error.

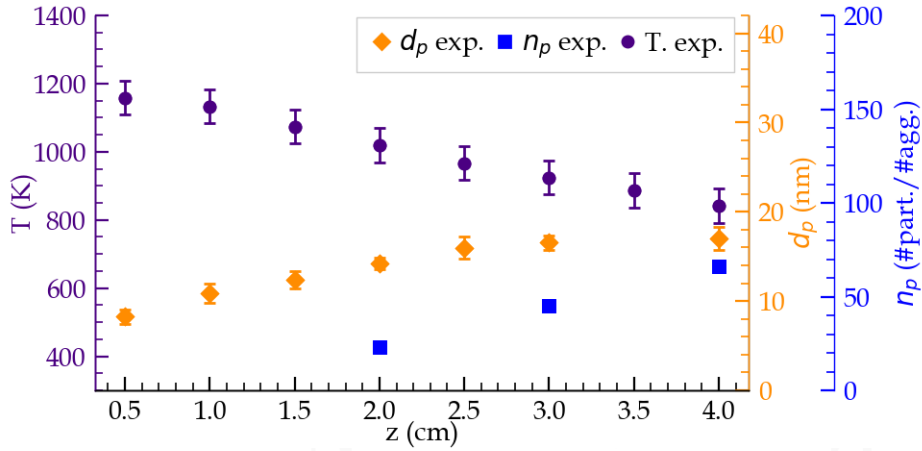


Figura 6.1: Medidas experimentales dispuestas por Yign y Liu [39]. La barra de la izquierda mide la temperatura en Kelvin. De las dos de la izquierda, la naranja mide d_p en nanómetros y la azul el n_p .

Para realizar las mediciones, se empleó una combinación de técnicas de muestreo locales y globales bien detalladas en [66], [67] .

Se aplicó una técnica de muestreo termoforético como método de muestreo local para obtener perfiles de evolución de la morfología del hollín. Las partículas de hollín fueron recolectadas directamente por rejillas TEM a diferentes alturas sobre el quemador, las cuales se pueden ver en el esquema **Figura 6.6**. Se utilizó una cámara de alta velocidad (Mikrotron, Eosens mini champion) para rastrear el movimiento de las rejillas dentro y fuera de la llama, así como el tiempo de residencia. La rejilla se insertó rápidamente en la llama a 1 m/s y permaneció en la llama durante unos 40 ms. Para minimizar la contaminación de la región anular cuando la rejilla pasaba a través del borde la llama, el tiempo de tránsito de la rejilla fue inferior a 10 ms. Luego fueron detectadas por una Philips Tecnai 12 TEM a 120 kV con una resolución puntual de 0.24 nm. Las variables en estudio se evaluaron en base en las imágenes obtenidas como se explica a continuación: se observaron al menos cuatro posiciones muy separadas de la cuadrícula TEM y se adquirieron más de veinte imágenes. El d_p en cada punto de muestreo se obtuvo midiendo y promediando los diámetros de más de 50 partículas primarias con límites claramente definidos manualmente para garantizar el significado estadístico. Respecto al n_p no se especifica con detalle, pero es altamente probable que haya sido un proceso similar, solo que en vez de medir el diámetro de las partículas, estas se contabilizaron para cada agregado seleccionado y se promediaron.

La rejilla TEM con la que se tomó la muestra tiene las siguientes especificaciones: material cobre, cuadrada, recubierta de carbono de malla 200 con un diámetro de 3 mm y un espesor de 30 μm [66] (esquema referencial en **Figura 6.6**). Las temperaturas de la llama se miden utilizando termocupla tipo B a través del método de inserción rápida, descrito en [68], donde el diámetro de la zona de medición es de 0.6 mm. Las medidas se

corrigieron por pérdidas de radiación [69]. Las incertidumbres de las medidas y posiciones radiales tienen precisión considerando un rango de error de ± 50 K y $\pm 0,08$ mm [39] respectivamente. Estas descripciones serán importantes a la hora de formular la estrategia de muestreo numérico.

6.2. Condiciones de borde de la llama a simular

CoFlame requiere como condiciones de borde las temperaturas de entrada, velocidades de los flujos, fracciones molares de los flujos y los radios de los cilindros. Estas son declaradas por Ying y Liu [39], donde, para la temperatura toman un valor de 300 K, pero las velocidades, no son entregadas de manera explícita, ya que entregan las dimensiones de los quemadores (sus radios) y los flujos volumétricos, por lo cual se debe calcular el área transversal a cada flujo y obtener la velocidad dividiendo el caudal en esta área. Siguiendo la nomenclatura de la **Figura 4.2**, en la **Tabla 6.1** se muestran los resultados de los cálculos:

Tabla 6.1: Resultado de los cálculos realizados para obtener la condición de borde de la velocidad de los flujos de entrada.

Flujo	Radio cm	Area cm ²	Caudal			V cm/s	
Oxidante	r_{ox} 0.193	0.117	Q_{ox} 0.8 L/min	13.333 cm ³ /s	V_{ox} 113.939		
Combustible	r_{comb} 0.765	1.722	Q_{comb} 0.92 L/min	15.333 cm ³ /s	V_{comb} 8.906		
N₂	r_{ext} 1.618	6.503	Q_{inert} 15 L/min	250 cm ³ /s	V_{inert} 38.444		

Las fracciones molares, además de los parámetros ya enunciados se muestran a modo de resumen en la **Tabla 6.2**:

Tabla 6.2: Resumen de las condiciones experimentales de la llama estudiada [39].

Flujo	Comp.	Frac. molar	Radio (cm)		Temp. (K)	Veloc. (cm/s)
			int.	ext.		
Oxidante	O ₂	0.79	0	0.193	300	113.939
	N ₂	0.21				
Combustible	C ₂ H ₄	0.5	0.193	0.765	300	8.907
	N ₂	0.5				
Inerte	N ₂	1	0.765	1.618	300	38.444

6.3. Simulación base

Siguiendo lo explicitado en la **Subsección 5.2.3**, los mecanismos escogidos para el resultado base junto a sus respectivas eficiencias se muestran en la **Tabla 6.3**.

Los resultados convergidos se muestran de la **Figura 6.2** a la **Figura 6.4**, donde se compara el caso base con y sin gas inerte. No se muestran en detalle las curvas de nivel de

Tabla 6.3: Modelos usados para cada mecanismo juntos a sus parámetros fundamentales en la simulación base.

Mecanismo	Modelo	Parametro	Magnitud
Dimerización	BE	NucEff	1×10^{-4}
Adsorción	BE	CondEff	1
HACA	-	Alpha_surf	0.4
Coagulación	Efic. cte.	CoagEff	1
Coalescencia	-	-	off
Obliteracion	-	-	off

las variables de morfología del hollín puesto que en esta sección se busca definir un buen resultado base que posteriormente permita realizar un análisis mas detallado. A esta altura del documento solo se analizan en detalle los efectos del flujo inerte.

Una de las principales diferencias que se puede apreciar en la **Figura 6.2**, es la asociada a la distribución de la concentración del combustible, ya que el caso con inerte se consume casi su totalidad, mientras que el caso sin inerte, como es de esperar, no es consumido ya que se simula su expulsión de manera ilimitada en el eje radial (solo limitada por el fin del dominio computacional), lo cual no tiene ningún sentido respecto a la realidad experimental. Otro aspecto que se evidencia es que la masa que ingresa al dominio de control en ambas simulaciones no es la misma, ya que que el inerte y el combustible no tienen la misma densidad, y las velocidades a las que ingresan tampoco son las mismas, lo cual por la restricción de la conservación de la masa del algoritmo, genera alteraciones en los flujos en la dirección radial. Lo anterior se puede ver en la en la concentración sin inerte del C_2H_4 , ya que se ve una desviación hacia afuera del dominio en la dirección radial positiva.

Otra diferencia importante se aprecia en la **Figura 6.3**, en la concentración molar de oxidante(O_2), ya que en el caso sin inerte, este se consume antes, lo cual se debe a la mayor disposición de combustible para reaccionar respecto al caso sin inerte. Respecto a la temperatura, existen dos diferencias en los casos comparados, la primera es respecto a la zona de máxima temperatura, la cual al no considerar el inerte, se ubica mas abajo respecto al caso de comparación. Lo anterior se debe al adelanto explicado de la reacción oxidante combustible. La segunda esta asociada a la zona derecha superior del dominio, donde se ve una mayor temperatura ya que hacia allá se desplazan especies para cumplir con la restricción de la conservación de la masa.

Por último, en la **Figura 6.4** se gráfica la diferencia principal, es decir, la asociada a la cantidad de hollín producida, ya que el no integrar el inerte, para el caso de esta llama con sus respectivas condiciones de borde, simula una disminución en dicha variable, lo cual justifica aún más el agregar este flujo a las simulaciones, ya que es el subproducto de la combustión estudiado en este trabajo. En caso de no agregarlo se puede llegar a conclusiones basadas en un contexto inconsistente, ya que no se estaría replicando de la mejor manera posible el experimento referencial [39].

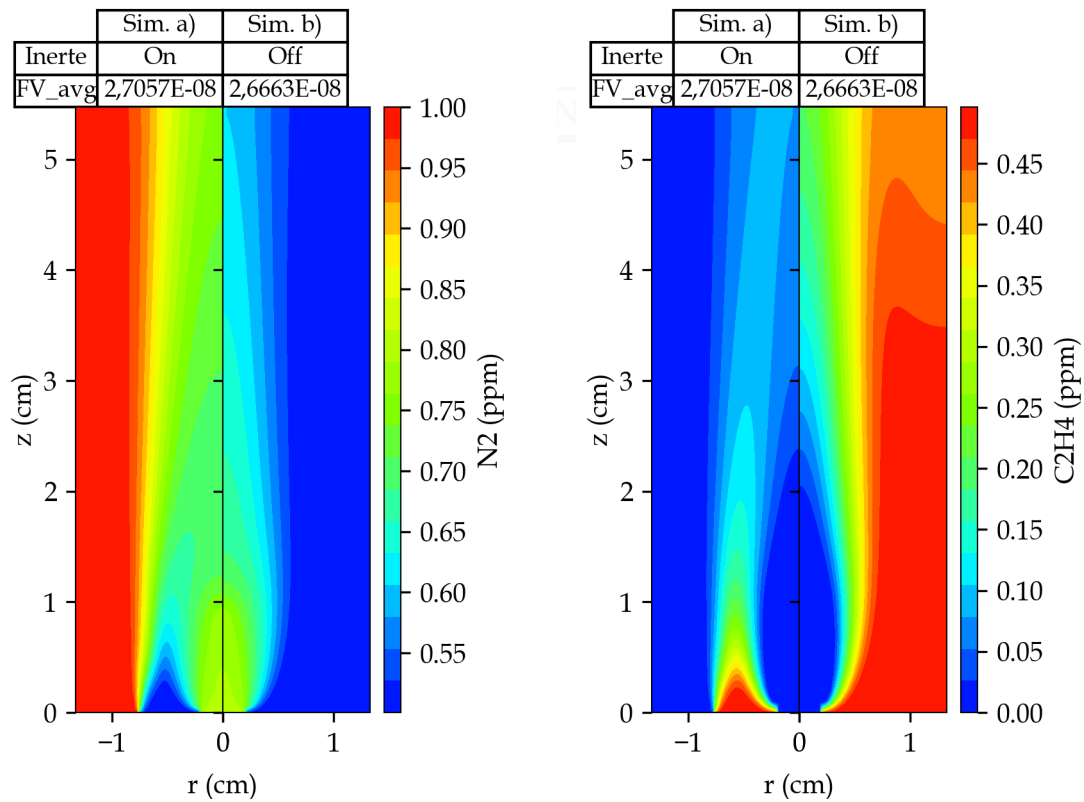


Figura 6.2: Campo escalar de la fracción molar de inerte (N_2) y combustible (C_2H_4) en el plano rz . La simulación a) muestra el caso base donde se integra el flujo inerte de N_2 . La simulación b) muestra el caso base sin integrar el flujo inerte de N_2 .

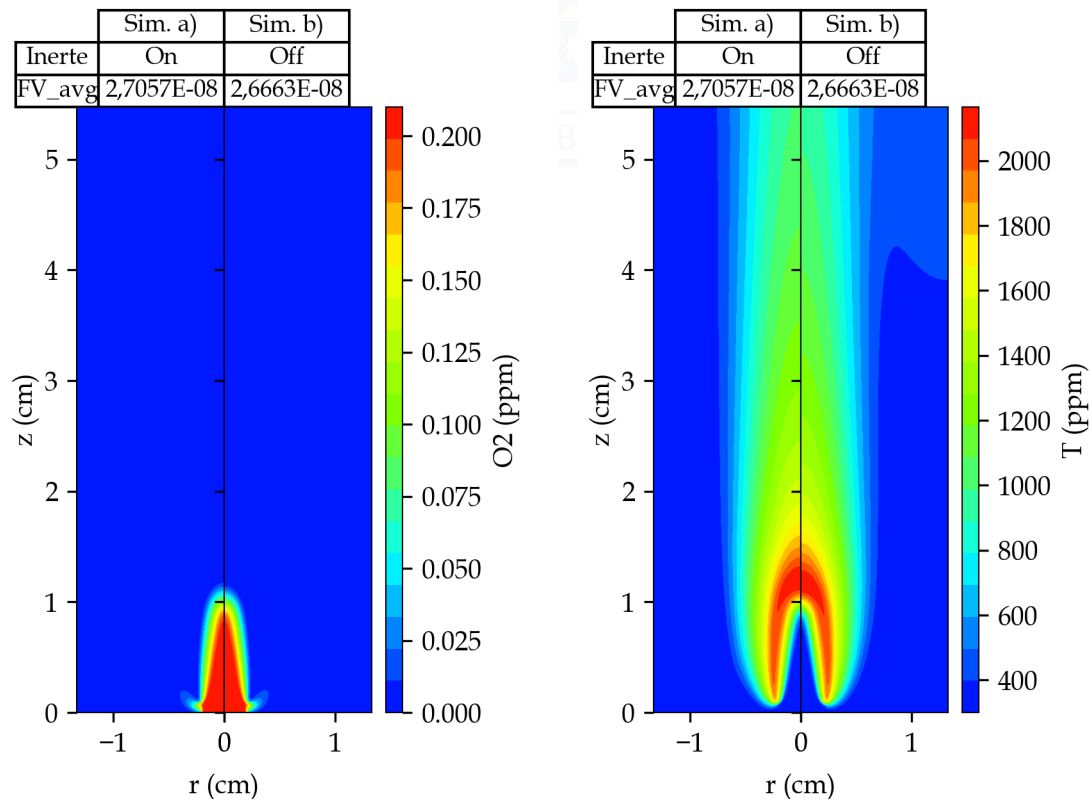


Figura 6.3: Campo escalar de la fracción molar del oxidante (O_2) y la temperatura de la llama en el plano zr . La simulación a) muestra el caso base donde se integra el flujo inerte de N_2 . La simulación b) muestra el caso base sin integrar el flujo inerte de N_2 .

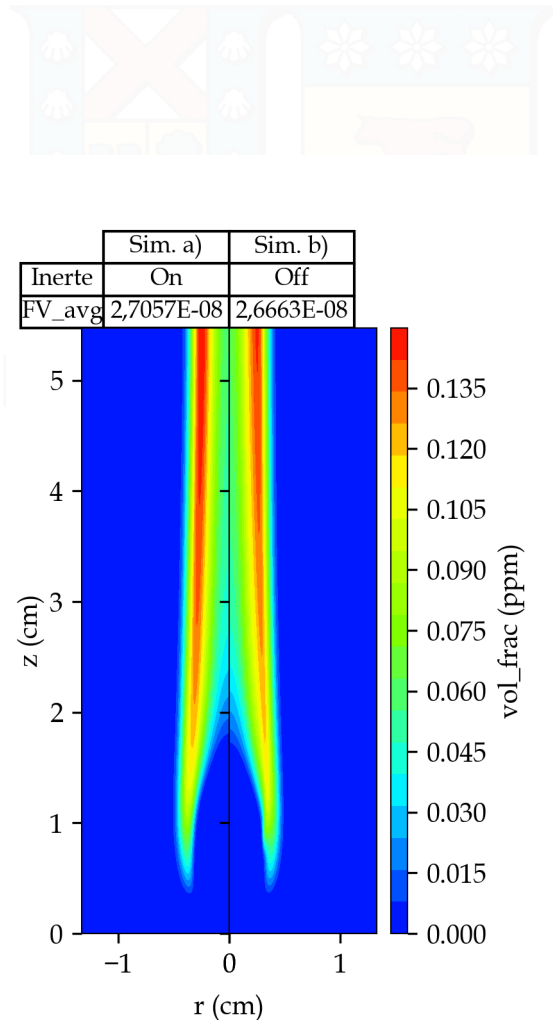


Figura 6.4: Campo escalar de la fracción en volumen de hollín en el plano zr . La simulación a) muestra el caso base donde se integra el flujo inerte de N_2 . La simulación b) muestra el caso base sin integrar el flujo inerte de N_2 .

6.4. Sensibilización del parámetro de la densidad del hollín

Según lo indicado en la **Sección 5.5**, se realizan dos simulaciones con el objetivo de visualizar el efecto de la densidad del hollín. En la **Figura 6.5** se muestran los resultados para las dos variables de morfología estudiadas, en la izquierda el d_p y en la derecha n_p . Se puede notar que el efecto de aumentar en 0.1 g/cm^3 la densidad genera un efecto en ambas variables, a mayor densidad hay menor d_p en posiciones específicas y los agregados de mayor cantidad de partículas aparecen antes, ambos casos son resultado de la base que la masa se debe conservar. No obstante, los mapas de calor mostrados no reflejan diferencias drásticas, es decir, los efectos mostrados son leves, por lo que el efecto será aún menor en las curvas de nivel que se utilizarán para mostrar los resultados en las siguientes secciones. Lo cual entrega independencia en la tendencia de los resultados.

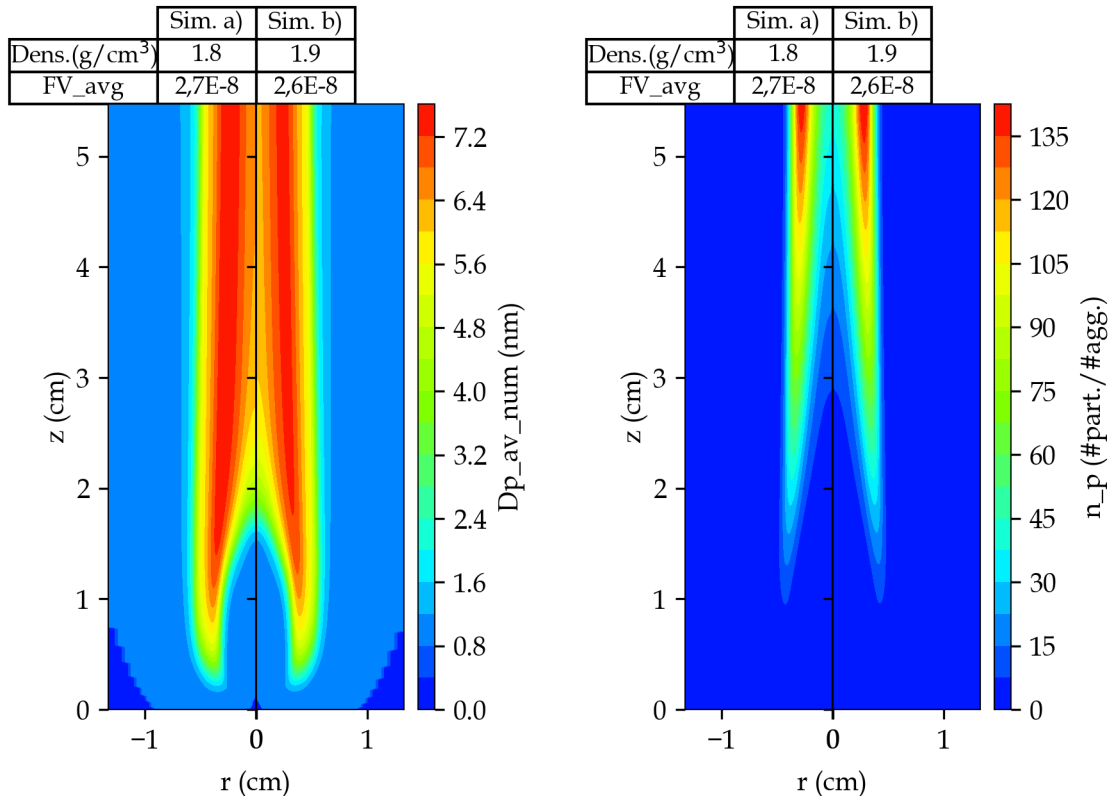


Figura 6.5: Campo escalar del d_p y el n_p en el plano zr . La simulación a) muestra el caso donde se considera una densidad del hollín de 1.8 g/cm^3 . La simulación b) muestra el caso donde se considera una densidad del hollín de 1.9 g/cm^3 , con todo el resto de parámetros y modelos constantes respecto a la Sim. a).

6.5. Estrategia de muestreo numérico

La técnica de muestreo usada por Ying y Liu [66], [67], de la cual las partes mas relevantes para esta investigación están descritas en **Sección 6.1**, es de alta complejidad. Si bien muestran en la imagen (**Figura 6.6**) los puntos de donde se extrajeron las muestras, no se especifica la coordenada exacta. Lo anterior, en parte, se justifica en que no extraen la partículas en un punto, si no que de una zona circular que tiene 3 mm de diámetro (detalle de la grid en **Sección 6.1**, esquema en al **Figura 6.6**), además, toman muestras separadas de manera que los resultados sean representativos para los 3 milímetros.

Lo anterior obliga a buscar una estrategia para extraer los datos del mallado numérico, ya que los volúmenes de control tienen dimensiones de dos ordenes de magnitud menor. El ancho del meshing de la simulación antes del radio de expansión (zona en estudio), establece que el volumen de control tiene un ancho de 0,0096 cm, por lo cual se debe tomar una muestra del mallado de aproximadamente 31 volúmenes de control representar los 3mm de grid, valor que es redondeado a 30 bajo el supuesto que el diámetro del grid contempla un borde, por lo cual se debe subestimar. No se integran volúmenes de control en el eje axial ya que la técnica de suavizado es la encargada de relacionar los datos adyacentes en el eje z (de una altura con los de las alturas inferiores y superiores). Es necesario mencionar que la zona de expansión del mallado en la dirección radial se escogió de manera tal que quedara más al exterior que esta zona de análisis.

Para la temperatura, como se comento **Sección 6.1**, la zona medida es $0.6 \pm 0,16$ mm (doble de la incertidumbre), lo cual en el mallado equivale a 8 volúmenes de control.

Para la temperatura, como se comentó **Sección 6.1**, la zona medida tiene un diámetro de $0.6 \pm 0,16$ mm (doble de la incertidumbre), lo cual en el mallado equivale a 8 volúmenes de control.

Por otro lado, si se observa de manera detallada la **Figura 6.6**, se puede ver que las muestras no se extraen a radios constantes (ver círculos rojos y línea roja), más bien se hace desde las zonas mas luminosas, las cuales pueden ser bien representadas por la zona de máxima fracción en volumen de hollín. Es por lo anterior que para las variables de hollín (d_p y n_p) se toman los 15 volúmenes de control de la izquierda, y los 15 de la derecha (del total de 30 estimados), de los cuales se calcula el promedio, y se seleccionan los mínimos y los máximos. Para la temperatura se realiza de manera equivalente, pero con 4 volúmenes de control a cada lado. Finalmente se revisan los resultados de las zonas descritas, desplazadas en el eje radial (de las cuales se toma como resultado el que mejor se ajusta a la temperatura respecto al rango experimental, y dentro de ese grupo, la que mejor se ajuste a las variables de hollín.

En la **Figura 6.7**, se puede ver una gráfica con la representación de los resultados según la estrategia recién explicada. La zonas pintadas cubren la región entre el mínimo y el máximo para cada variable, mientras que en las líneas punto-guión se muestra el promedio.

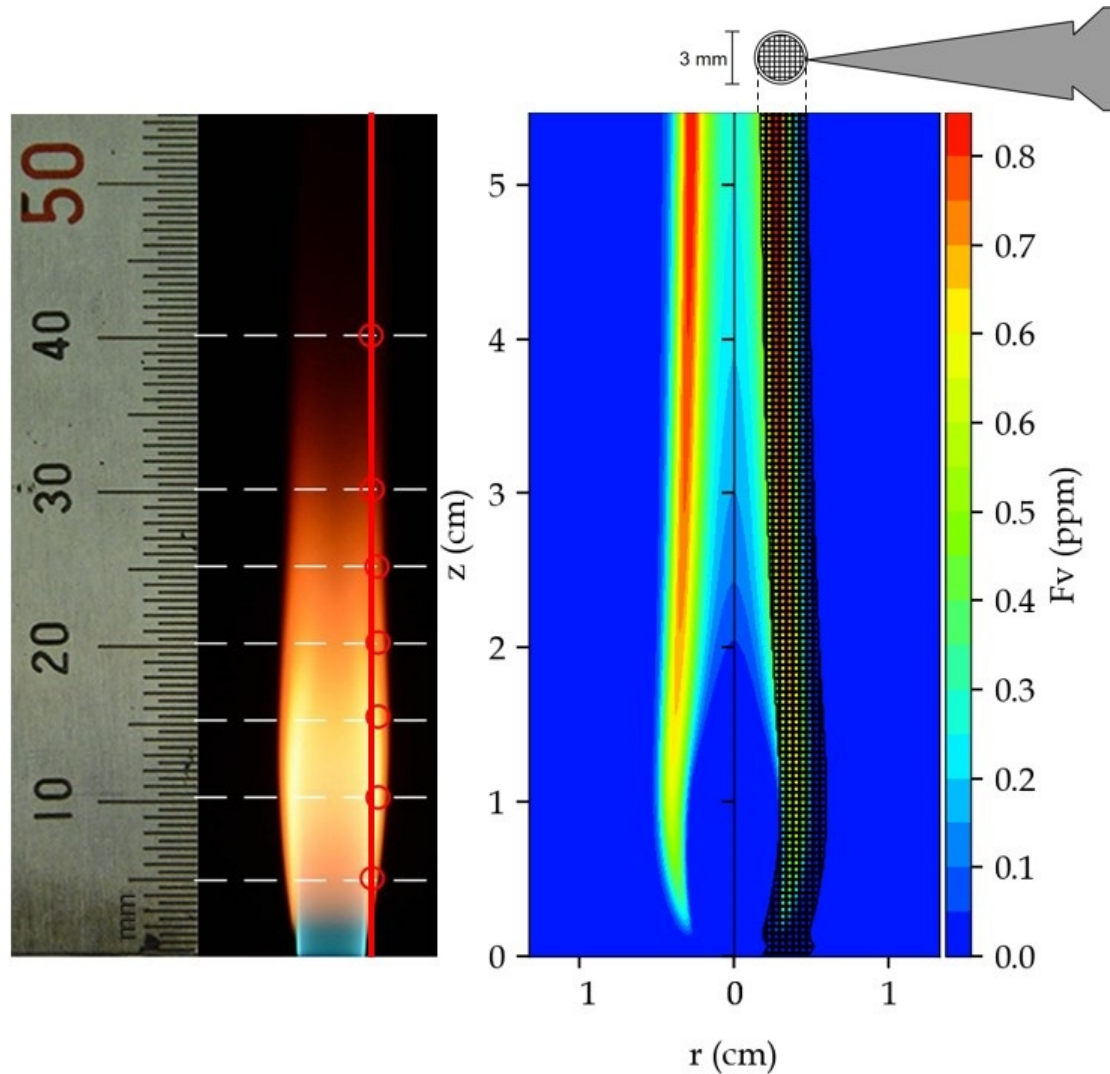


Figura 6.6: A la derecha, imagen de la llama experimental [39], donde se pueden apreciar las zonas de muestreo con círculos rojos. La imagen incluye una línea vertical roja para ver con mas claridad que las partículas no se extraen en un radio constante. En la izquierda se muestra la fracción en volumen de hollín de una simulación arbitraria mas un esquema referencial de la grid utilizada para el muestreo experimental con el objetivo de destacar la zona del dominio numérico de donde se extraerán los datos.

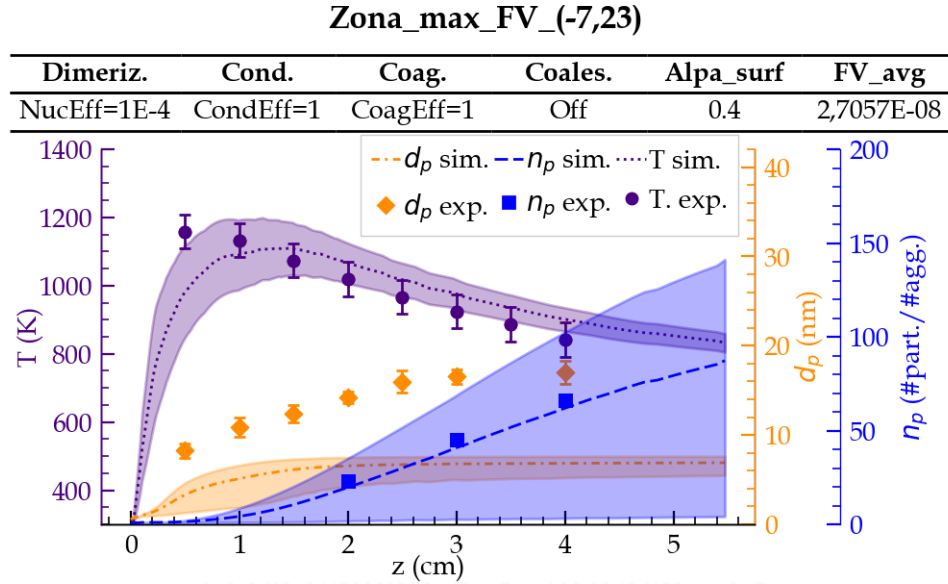


Figura 6.7: Resultado base según la estrategia de muestreo numérico incluyendo la referencia experimental con sus barras de error. Los ejes para cada variable tienen el mismo orden y unidad de medida que la **Figura 6.1** al igual que en el resto del informe.

6.6. Sensibilización del mecanismo HACA

Considerando el resultado base expuesto en la **Sección 6.3**, e implementado el flujo inerte, se puede realizar la comparativa al parámetro Alpha_surf del mecanismo HACA. Como primer apronte, en los mapas de calor de la izquierda de la **Figura 6.8**, se puede apreciar que pese a estresar al máximo el valor que puede tomar este parámetro, es decir, se está definiendo que la totalidad del área superficial del hollín está activa para la adición de acetileno, el tamaño de las partículas muestra un aumento poco significativo. Su valor máximo aumenta aproximadamente 0.48 nm. Como bien ya se justificó, se debe a la baja concentración de las especies necesarias para la ocurrencia de dicho fenómeno. En función de lo anterior, se puede comprobar que este mecanismo tiene muy poca trascendencia en las llamas de difusión inversa. En los mapas de calor de la derecha de la **Figura 6.8**, se puede apreciar que al disminuir a 0.4 la eficiencia de adsorción, el tamaño de las partículas muestra un disminución significativa. Su valor máximo disminuye aproximadamente en 2.04 nm.

La **Figura 6.9** muestra de manera más detallada el efecto recién mencionado, dado que el análisis se realiza con una muestra de una zona circular de un radio de 15 mm del mallado numérico (replicando la idea del muestreo experimental), centrada en la coordenada (0.29, 3.99) cm, que es la altura de la llama donde esas partículas de hollín solo se transportan, es decir su morfología se aproxima a ser constante en las zonas superiores. El resultado de la izquierda permite apreciar que al aumentar de 0.4 a 1 el parámetro Alpha_surf, tiene una repercusión de un aumento del d_p de menos que 0.3 nm y de fracción en volumen de hollín de aprox. 0.6 ppm. El resultado de la derecha permite apreciar que al aumentar de 0.4 a 1 el parámetro de eficiencia CondEff, da como resultado un aumento del d_p de aprox. 1.6 nm y de fracción en volumen de hollín de aprox. 0.4 ppm. Se puede

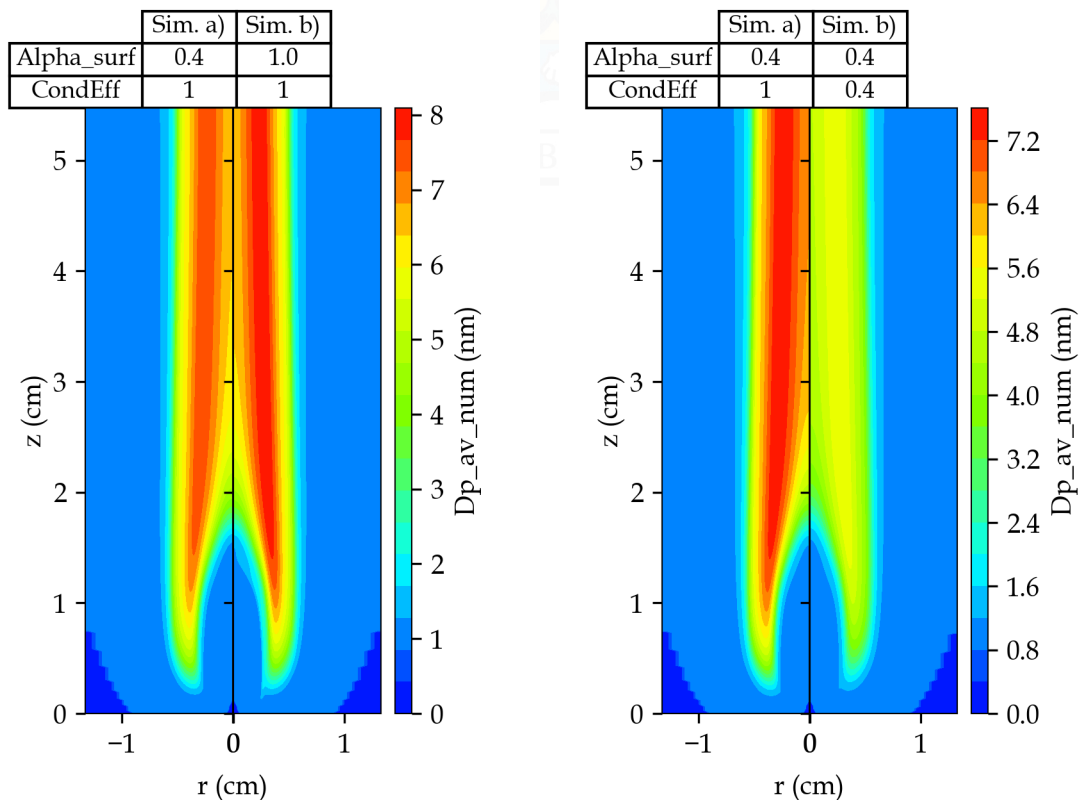


Figura 6.8: Mapas de calor para el d_p . La simulación a) muestra el caso base, donde se usa un valor de $\text{Alpha_surf}=0.4$ y $\text{CondEff}=1$. La simulación b) muestra la modificación respecto al caso base del Alpha_surf a su valor máximo, con todo el resto constante. La simulación c) muestra la modificación respecto al caso base del CondEff a 0.4, con todo el resto constante.

concluir que en cuanto a morfología de las partículas la adsorción es dominante, mientras que la cantidad de hollín se ve mas afectada a por HACA. Lo anterior por parte de la adsorción, se debe a que si dicho mecanismo compite de cierta manera con la dimerización, por lo cual si hay PAHs que no adsorben en la superficie del hollín, es muy probable que dimericen, y formen núcleos de hollín que para efectos del modelado se traducen en mas partículas primarias (camino directo), por lo cual la masa total no se ve tan afectada, pero dicho efecto esconde el gran cambio en la morfología. Con HACA no ocurre lo mismo, ya que las especies asociadas a este mecanismo, no tienen una repercusión directa a la masa de hollín, mas bien pueden hacer crecer los PAHs que eventualmente pueden dimerizar o adsorberse, pero al parecer la química no utiliza dicho recurso de la misma manera o a la misma velocidad que lo hace el mecanismo del hollín, o bien, que tengan que pasar por los dos pasos mencionados atenúa el efecto neto, generando mayor diferencia.

En función de lo expuesto, desde las dos perspectivas analizadas, se puede afirmar que el crecimiento superficial de las partículas en las llamas de difusión inversa es dominado por la adsorción, es decir, se basa en los PAHs.

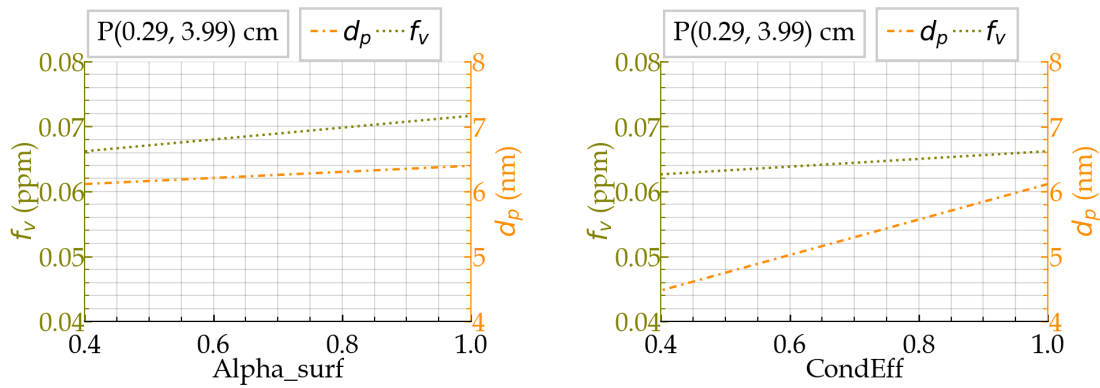


Figura 6.9: Gráficas de doble eje para la fracción en volumen de hollín en color verde claro y para el d_p en color naranja. El gráfico de la izquierda muestra las dos variables mencionadas en función del parámetro Alpha_surf del mecanismo HACA mientras que el de la derecha esta en función de la eficiencia de adsorción CondEff.

6.7. Simulación modelo de dimerización RS

La primera simulación utilizando el modelo de dimerización RS sigue los parámetros escogidos por Naseri y otros [37]. Los resultados se muestran en la **Figura 6.10**, donde se puede apreciar una desajustada predicción de las variables en estudio, lo cual justifica la sensibilización de sus parámetros a fin de ajustarlo según lo descrito en **Subsección 5.7.1**. Disminuir la tasa de dimerización, de manera que disminuyan las partículas incipientes disponibles, y por tanto el n_p . Por otro lado, ese ajuste, dejaría mas PAHs disponibles para generar crecimiento por adsorción, por lo cual se espera una mejora en el d_p .

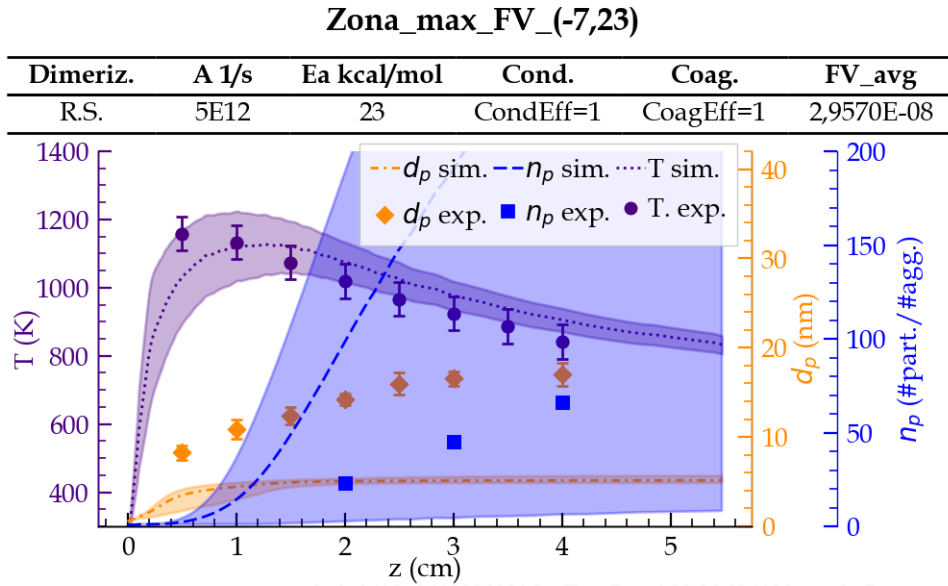


Figura 6.10: Resultado inicial considerando dimerización según el modelo RS, considerando los parámetros de Naseri y otros [37], el cual es la base para realizar el análisis de sensibilidad.

6.8. Sensibilización del modelo RS

En esta sección se muestran los resultados de la sensibilización de los parámetros del modelo RS, primeramente la dimerización y posteriormente para la adsorción.

6.8.1. Dimerización

El análisis de sensibilidad para este modelo sigue el orden descrito por la **Tabla 5.2**, y los resultados se muestran en el mismo orden en la presente subsección, con el objetivo de reflejar paso a paso el efecto en las variable según el tipo variación (aumento o disminución) en el parámetro.

El primer resultado, mostrado en la **Figura 6.11**, deja en evidencia que disminuir la magnitud la constante A también disminuye el n_p , es decir, baja la tasa neta de dimerización, dejando que la adsorción utilice los PAHs que no dimerizan respecto al caso base (**Figura 6.10**) para crecimiento superficial.

El segundo resultado (ver **Figura 6.12**) de la sensibilización, sigue la lógica del primero, ya que en este caso se aumenta la constante A resultando el efecto esperado de un incremento del n_p , y una disminución del d_p dada la reducción del recurso de PAHs para adsorción.

El resultado de la tercera sensibilización, mostrado en la **Figura 6.13**, toma como referencia la segunda, y es el primer caso en que se varia el parámetro E_a . En este caso se verifica que una disminución de la constante genera un aumento en el n_p , es decir, a diferencia del parámetro A , el efecto es inverso.

La última sensibilización, mostrada en la **Figura 6.14**, consiste en aumentar la constante E_a , lo cual genera una disminución del n_p y a la vez un aumento del d_p , es decir, el efecto esperado según el tercer análisis.

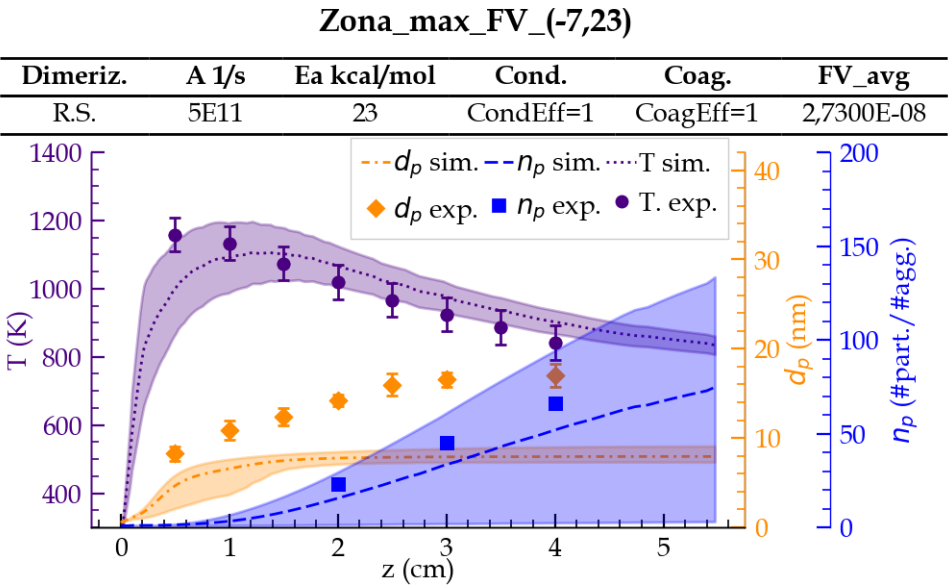


Figura 6.11: Primera sensibilización modelo de dimerización RS.

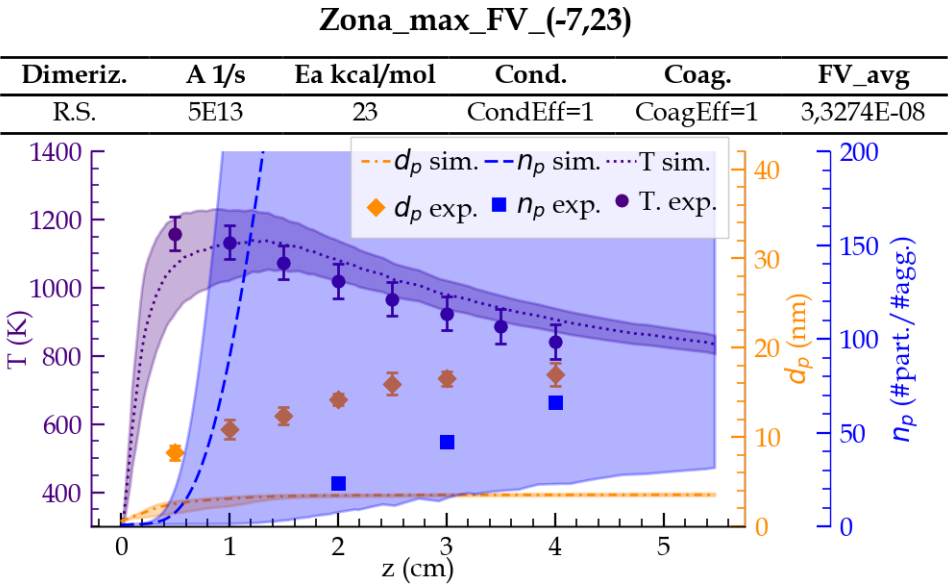
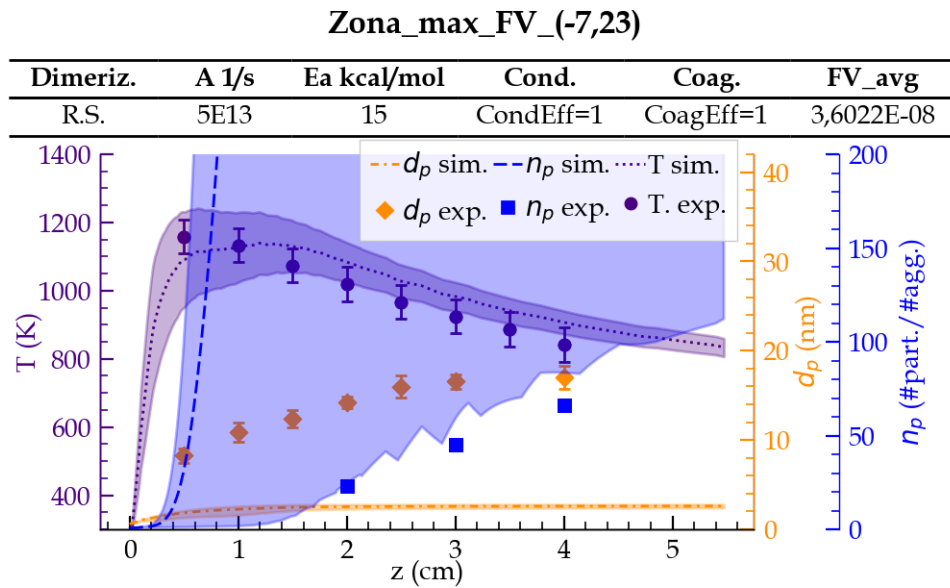
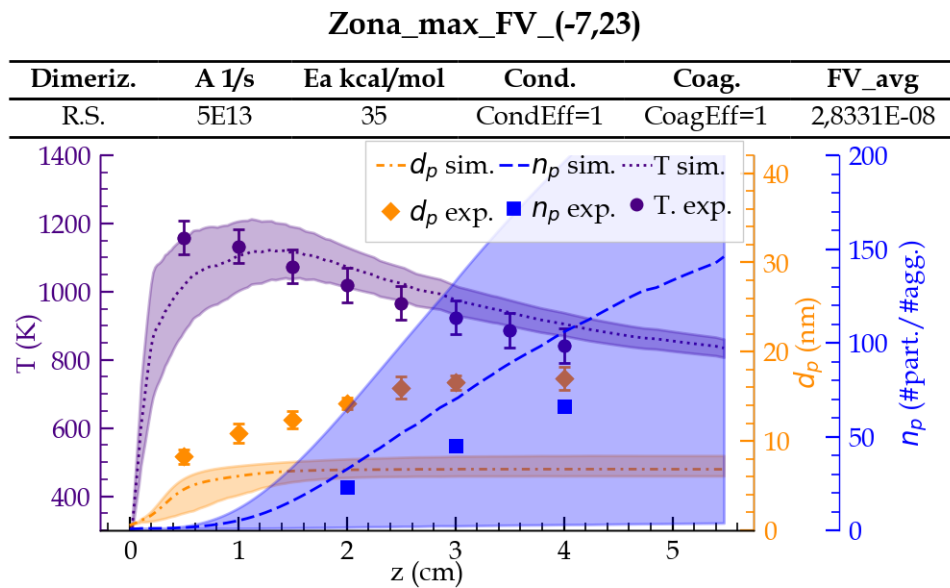


Figura 6.12: Segunda sensibilización modelo de dimerización RS.

**Figura 6.13:** Tercera sensibilización modelo de dimerización RS.**Figura 6.14:** Cuarta sensibilización modelo de dimerización RS.

En resumen el parámetro pre-exponencial A genera un efecto directo en la tasa de dimerización mientras que el parámetro E_a genera el efecto inverso. Ambos resultados son consistentes con lo esperado según la forma de las ecuaciones.

El resultado de la ultima sensibilización da buena base para introducir la energía de activación de 35.13 ± 0.96 kcal/mol estimada por Ying y Liu [39], lo cual disminuirá en pequeña medida el n_p , por lo cual para ajustarla aun mas a los datos experimentales se realiza una prueba de reducir la constante A a $2.5E13$.

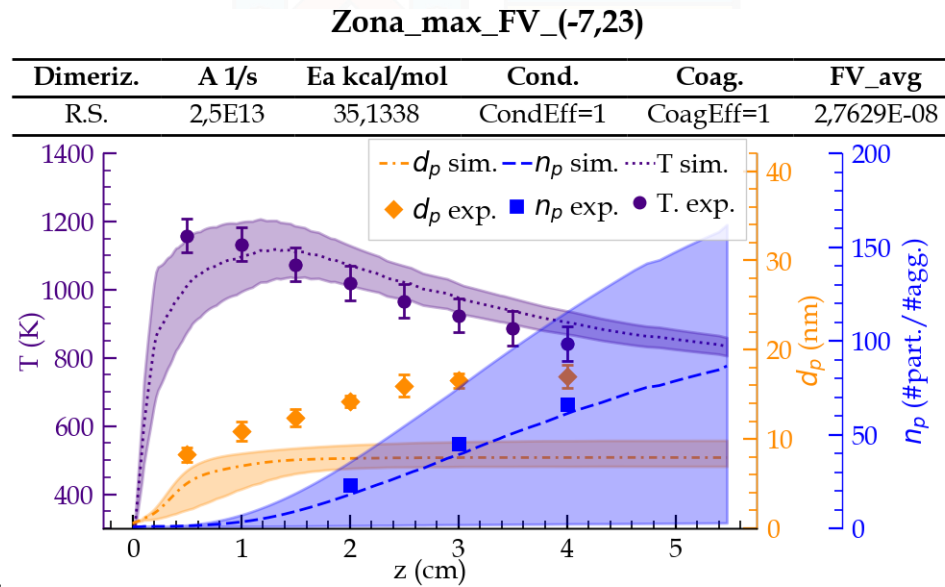


Figura 6.15: Sensibilización final del modelo de dimerización RS.

En este caso se obtiene el resultado con buena precisión para el n_p del muestreo numérico, con una pendiente equivalente a la experimental. Vale mencionar que el resultado para el d_p está por debajo del rango de la medida experimental ante una eficiencia de adsorción de 100 %, con lo cual se puede concluir que existe un déficit de recurso de PAHs para poder predecir de manera mas adecuada la morfología del hollín.

6.8.2. Adsorción

Siguiendo lo indicado en la **Subsección 5.7.2**, se toma como punto de partida para los parámetros de la adsorción, los óptimos de la dimerización(ver **Figura 6.15**), es decir, de $A=2.5E13$ 1/s y $E_a=35.1338$ kcal/mol. Los resultados de este caso cuales son mostrados en la **Figura 6.16**. En primera parte se puede notar que el FV_avg disminuye 4 veces, lo cual disminuye las pérdidas por radiación, viéndose reflejado un aumento de la temperatura. En segunda parte donde se puede notar que las partículas tienen un tamaño promedio significativamente menor respecto a su comparación con el modelo de adsorción BE con CoagEff=1 y una sobreestimación de la cantidad de partículas por agregado. Lo anterior se debe a que la tasa de adsorción neta que ofrece este modelo con estos parámetros es baja, ya que todos los PAHs están dimerizando y formando núcleos de partículas primarias y no aportando al crecimiento de estas. Respecto a n_p , también se debe destacar que cerca de $z = 1$ cm existe una disminución de pendiente sin posible sentido físico, ya que

como se comento en la **Subsección 4.2.8**, la fragmentación (disminución del tamaño de los agregados y por tanto del n_p) no es significativa en este entorno. La anomalía mencionada se explica por un problema de convergencia del modelo de adsorción para ciertos valores de los parámetros A y E_a , que generan inestabilidad de manera que los resultados oscilan de manera permanente sin llegar a una solución estacionaria (los cambios de cada variable entre iteración no se estabilizan). La inestabilidad se debe a que el modelo RS es mas multivariable que el BE, específicamente por la dependencia de la temperatura(ver **Ecuación 4.19** y **Ecuación 4.20**). Este efecto también se repite en la **Figura 6.17**, donde el motivo también es el problema de convergencia.

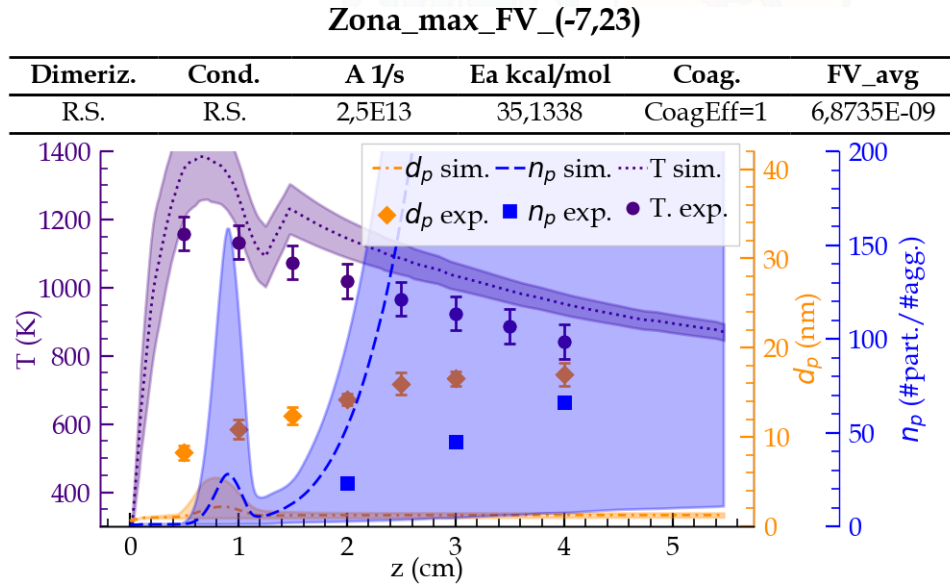


Figura 6.16: Primera sensibilización del modelo de adsorción RS.

El análisis recién realizado es suficiente para concluir que la siguiente prueba debe apuntar a aumentar la tasa de adsorción, lo cual según lo aprendido en la sensibilización de los parámetros de la dimerización, se puede lograr aumentando el parámetro A , por lo cual se prueba aumentando su valor en dos ordenes de magnitud. El resultado se muestra en la **Figura 6.17**, respecto a la cual no se observan efectos significativos y el análisis es el mismo que el anterior realizado.

La conclusión de este paso es que el aumento en el parámetro A no fue suficiente, por lo cual se vuelve a aumentar, en este caso en tres ordenes de magnitud su valor, es decir: $A=2.5E18$. En este caso(**Figura 6.18**) si se nota un efecto más significativo, donde las partículas si presentan un tamaño mas considerable y una disminución de la cantidad de partículas por agregado respecto a las dos pruebas anteriores. Si bien la temperatura mejora considerablemente el ajuste respecto a la data experimental, las dos variables de morfología estudiadas tienen mucho que progresar respecto al caso base para esta sensibilización (**Figura 6.15**) y aún más respecto a la data experimental. Lo anterior se logra aumentando aún más los ordenes de magnitud la constante A a un valor de $5E21$, mostrado en la **Figura 6.19**.

Con el antecedente del problema de convergencia, mas el que todavía se debe aumentar la tasa de adsorción, y teniendo en cuenta la forma de la **Ecuación 4.17**, específicamente en

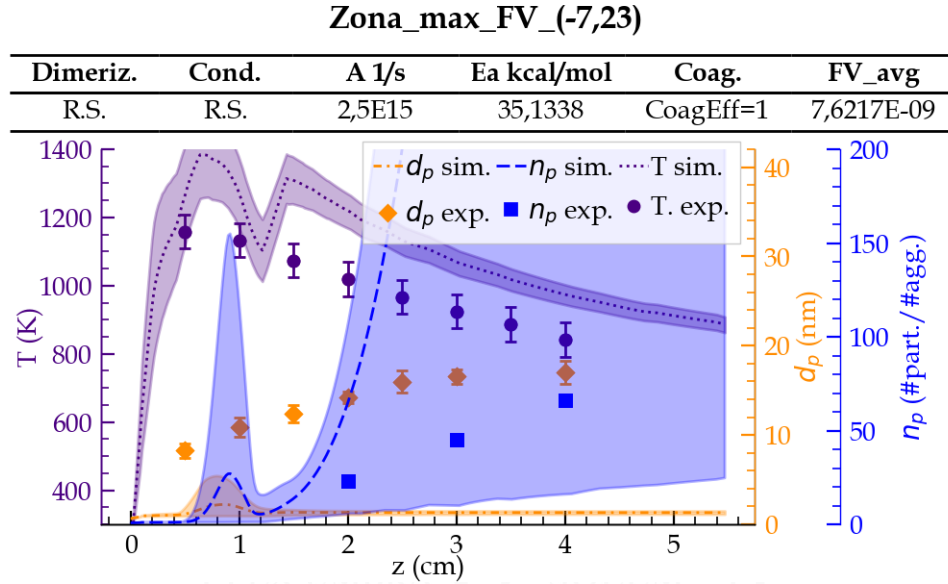


Figura 6.17: Segunda sensibilización del modelo de adsorción RS.

el factor de la forma $(k_{REAC}/(k_{REAC} + K_{REV}))$, se puede concluir que una buena estrategia es seguir utilizando el modelo de adsorción BE con CondEff=1, ya que seguir aumentando en ordenes de magnitud la constante A , aumentara aun mas la tasa de reacción, y por tanto hará que el factor tienda a 1, quedando un modelo equivalente al BE con CondEff=1. Lo anterior además se justifica en la existencia del déficit de PAHs concluido y el análisis de la sensibilización de la dimerización para equiparar la referencia experimental.

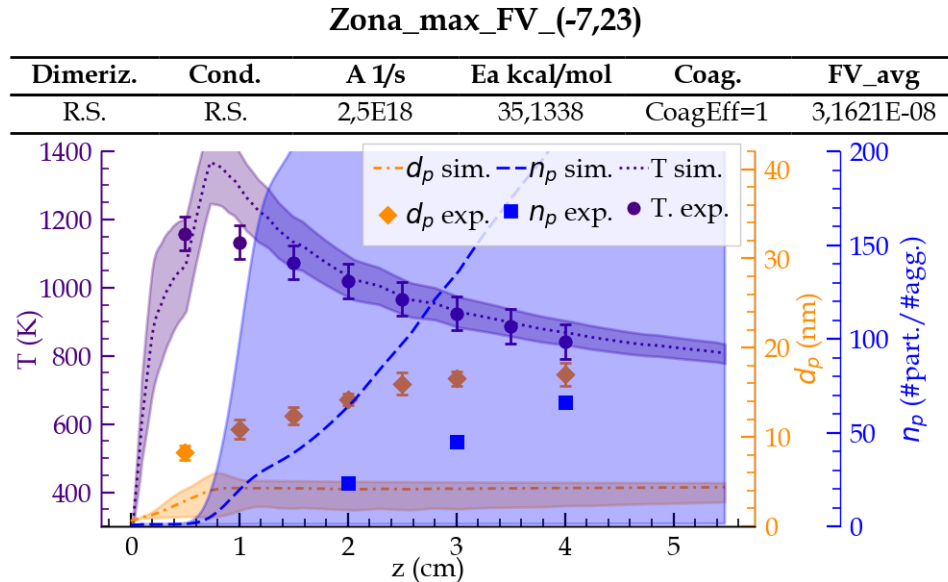


Figura 6.18: Tercera sensibilización del modelo de adsorción RS.

En resumen, se puede decir que utilizar el modelo de adsorción BE con CondEff=1, es equivalente a elevar al máximo la constante A del modelo RS. Como lo anterior es lo que se debía realizar para obtener un buen ajuste experimental, es que se procede a usar el

modelo BE como equivalente al RS para todo el resto de simulaciones. El resultado de la equivalencia se puede evidenciar observando las **Figura 6.19** y **Figura 6.15**.

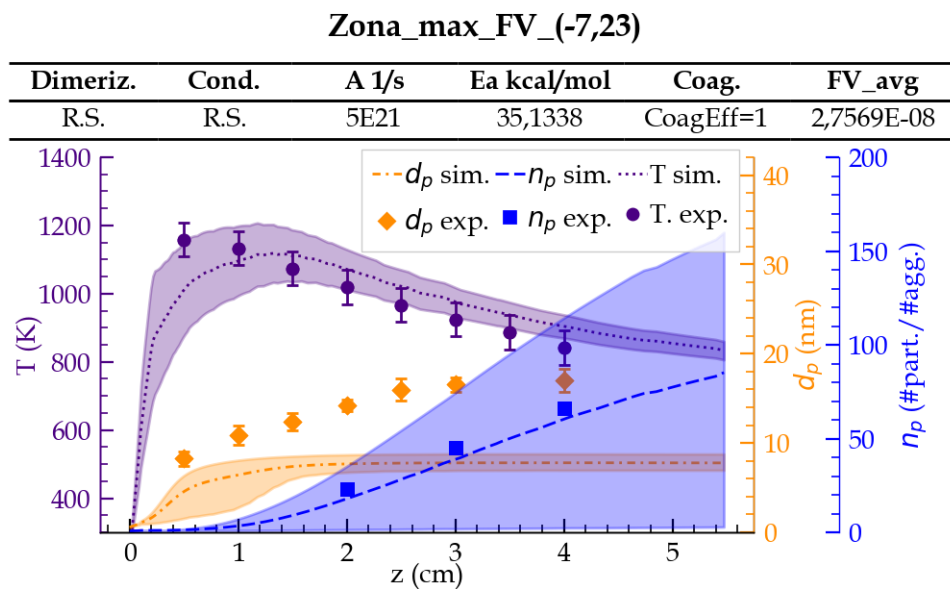


Figura 6.19: Sensibilización final del modelo de adsorción RS.

6.9. Efecto de integrar el fenómeno coalescencia

En la presente sección se presentan 4 resultados. El detalle de los modelo con su parámetro principal esta especificado en la tabla superior en cada gráfica. El resultado esperado de agregar este modelo a las simulaciones debería generar ser un aumento de d_p , disminución del n_p .

6.9.1. Resultados con modelo Cut-off

Crecimiento y formación BE

El resultado mostrado en la **Figura 6.20**, toma como referencia el mostrado en la **Figura 6.7**. Donde la principal diferencia es la disminución del n_p , no obstante, el rango de estudio (banda pintada) sigue incluyendo los resultados experimentales. El aumento en el d_p es mínimo, solo se aprecia un efecto significativo en los d_p mínimos (entorno a un nanómetro en la zona mas alta), lo cual es esperado, ya que las partículas que coalescen y que por tanto aumentan su diámetro según este modelo son las que miden menos de 5nm ($d_{cut}=5nm$). El promedio aumenta levemente como consecuencia del aumento de los mínimos, pero también por el aumento de la adsorción de PAHs dado el aumento de la superficie disponible a causa del crecimiento de las partículas de menor tamaño.

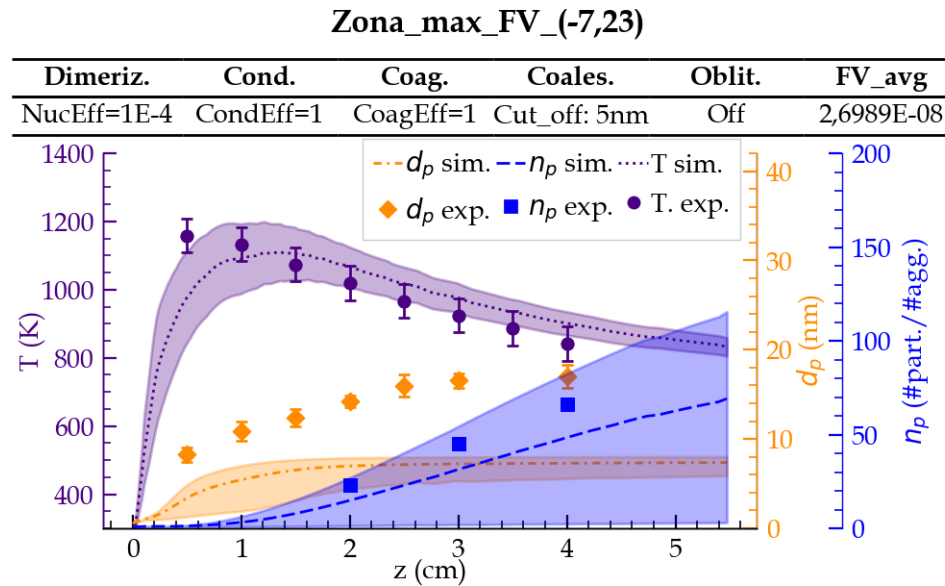


Figura 6.20: Resultado integrando el fenómeno de coalescencia según modelo cut-off con modelos de crecimiento y formación BE.

Crecimiento y formación según modelo RS

El resultado mostrado en la **Figura 6.21**, toma como referencia el mostrado en la **Figura 6.19**, el cual implica un análisis idéntico al recién expuesto para crecimiento y formación BE, por lo cual se descarta alguna influencia de este fenómeno con modelo Cut-off del modelo de dimerización y adsorción escogido.

6.9.2. Resultados con modelo de sinterización

Crecimiento y formación BE

El resultado mostrado en la **Figura 6.22**, toma como referencia el de la **Figura 6.7**. Integrar la coalescencia en este caso genera el efecto esperado en el n_p ya que esta variable disminuye. En el caso del promedio de los d_p también se verifica el aumento esperado, no obstante, dicho crecimiento se debe a un aumento de los de partículas mas grandes o probablemente intermedias, pero no desaparecen las mas pequeñas, lo cual no es simple de analizar. El crecimiento de los d_p máximos no se debe atribuir solamente a que sean por consecuencia única y directa de coalescencia de partículas de de tamaño intermedio, ya que como se menciono anteriormente, estas colisiones al generar partículas de mayor diámetro (causa directa), a la vez aumentan la superficie disponible para adsorción de PAHs (causa indirecta).

Crecimiento y formación según modelo RS

El resultado de la (**Figura 6.23**) a diferencia de lo observado con el modelo de coalescencia Cut-off, si permite notar diferencias del efecto del modelo de sinterización según el de crecimiento y formación utilizado.

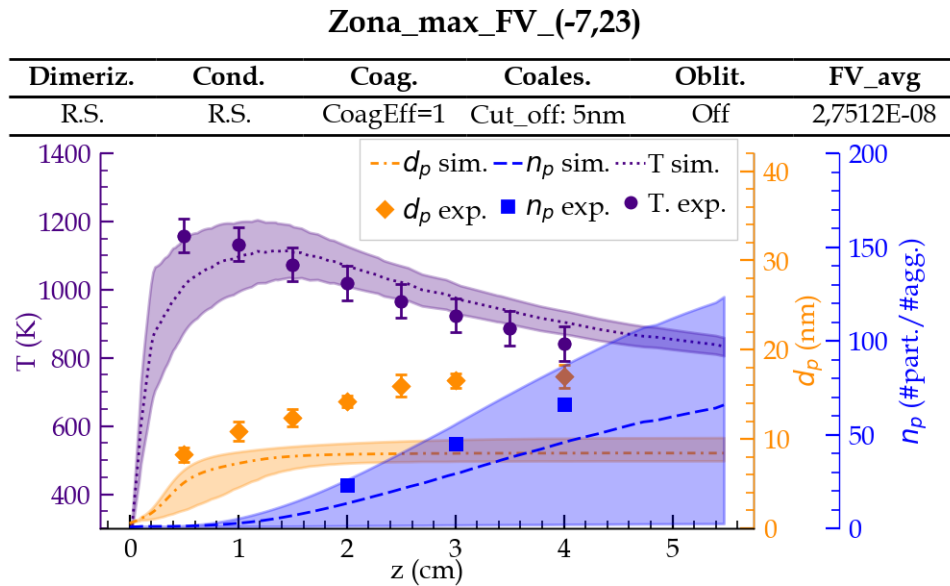


Figura 6.21: Resultado integrando el fenómeno de coalescencia según modelo cut-off con modelos de crecimiento y formación según modelo RS.

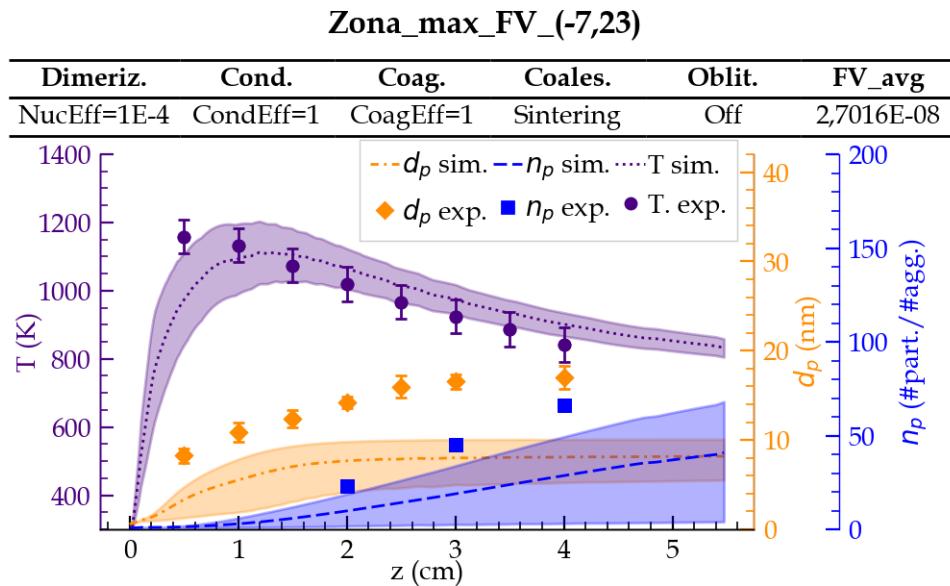


Figura 6.22: Resultado integrando el fenómeno de coalescencia según modelo de sinterización con modelos de crecimiento y formación BE.

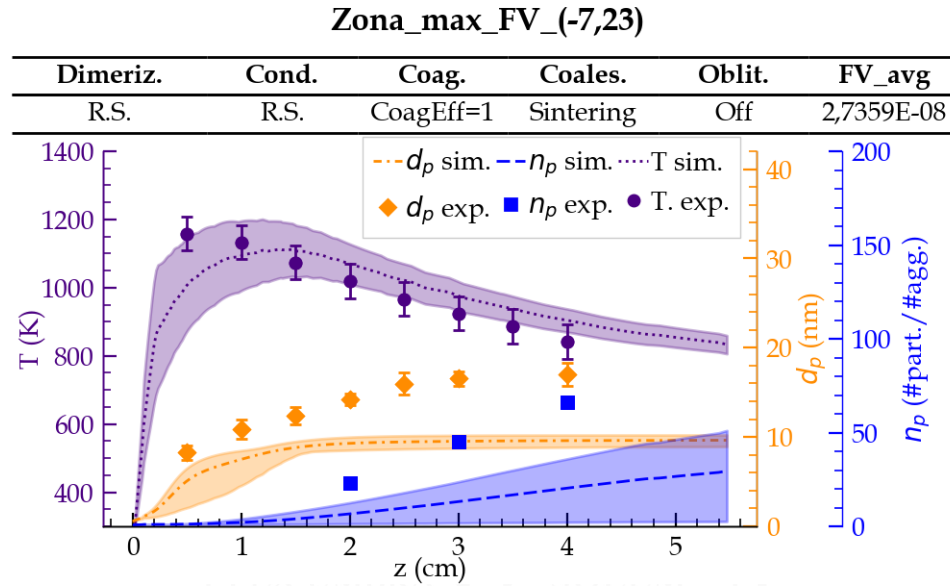


Figura 6.23: Resultado integrando el fenómeno de coalescencia según modelo de sinterización con modelos de crecimiento y formación según modelo RS.

Lo primero a notar en la **Figura 6.23** es una disminución significativa de la variable n_p , la cual se ve contrarrestada por un aumento de la banda pintada de d_p , con muy poca dispersión, efecto que no se había notado en ningún caso anterior. En este resultado, el diámetro para la zona de z mayor a 2 cm, tiene una diferencia entre el máximo y mínimo d_p (zona pintada naranja) menor a 2 nm. Lo anterior permite concluir que el modelo de sinterización en conjunto con el RS, en la configuración estudiada (sinterización depende de la temperatura) y para una cierta disponibilidad de recurso de PAHs (sinterización también depende del tamaño de las partículas), genera que la mayoría de las partículas coalescan de manera tal que todas en cierta medida convergieron a un tamaño en la zona de muestreo, donde la diferencia menor a 2 nm se puede atribuir a la adsorción de PAHs.

6.10. Efecto de incorporar el fenómeno de obliteración

En esta sección se revisa el efecto de integrar a las simulaciones la obliteración. Se espera que este fenómeno genere un efecto similar a la coalescencia, es decir, aumentar el d_p y disminuir el n_p , lo anterior debido al crecimiento superficial de los agregados producido por este fenómeno, de manera tal que pasan a ser una única partícula mas grande (que posteriormente puede volver a coagular).

Crecimiento y formación BE

El resultado de este caso se muestra en la **Figura 6.24**, el cual toma como punto de partida el resultado mostrado en la **Figura 6.22**, con la cual se deben comparar las diferencias. En este caso se puede notar el efecto esperado, es decir, el aumento del d_p y la disminución del n_p , en ambos casos el efecto es de manera transversal, es decir tanto en los mínimos, máximos y promedio.

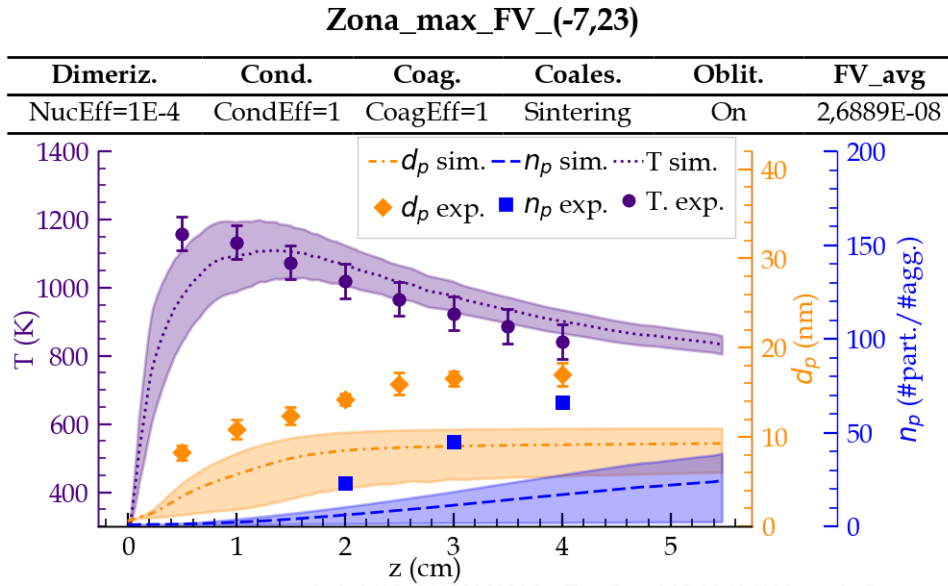


Figura 6.24: Resultado integrando el fenómeno de obliteración con modelos de crecimiento y formación según modelo BE.

Crecimiento y formación RS

La **Figura 6.25** toma como punto de partida el resultado mostrado en la **Figura 6.23**, con la cual se deben comparar las diferencias. En este resultado también se nota el efecto esperado de agregar este fenómeno, y también de manera transversal, por lo cual no se evidencian diferencias del uso de la obliteración para estos dos modelos de crecimiento y formación.

6.11. Efecto de utilizar una eficiencia de coagulación variable

En la presente sección se muestra el efecto que genera utilizar la eficiencia de coagulación variable respecto a casos de eficiencia constante para los modelos de crecimiento y formación BE y RS. Las coordenadas que se abalizan son las que tienen datos experimentales de las variables en estudio.

Crecimiento y formación BE

Para el caso de crecimiento y formación BE, la **Figura 6.26** ilustra los efectos de considerar valor constante de eficiencia de coagulación (ξ) igual a 1, así como el caso de incorporar una eficiencia variable $\xi(a_j, a_k)$ siguiendo la **Ecuación 4.26**, para distintas posiciones (a), (b) y (c). Cuando $\xi = 1$, en los tres casos, d_p como n_p están bajo del rango experimental. En el caso de $\xi(a_j, a_k)$ los resultados mejoran para el n_p y empeoran levemente para el d_p . No obstante, afirmar que uno de estos dos resultados es mejor que el otro basándose únicamente en un mejor ajuste con la referencia experimental es un error.

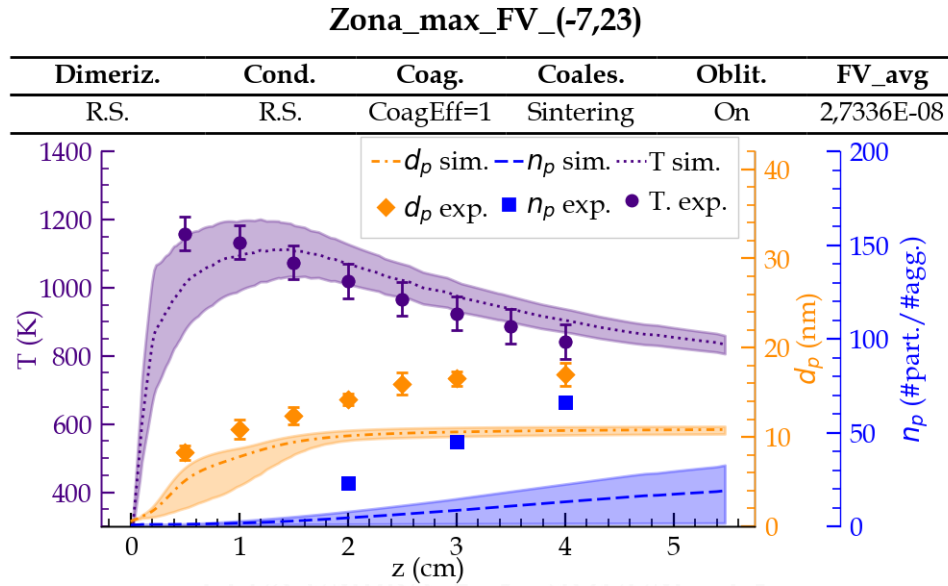


Figura 6.25: Resultado integrando el fenómeno de obliteration con modelos de crecimiento y formación según modelo RS.

Esto se debe a que la calidad del ajuste está influenciada por la eficiencia de dimerización elegida. Lo que se debe enfatizar ante estos resultados es que la eficiencia variable de coagulación proporciona un ajuste razonable en calidad respecto a la referencia experimental y respecto al caso constante en comparación, basado en un concepto físico más realista. Esto se debe a que depende de la temperatura y el tamaño de las partículas en lugar de ser un valor constante.

Crecimiento y formación RS

Para el caso de crecimiento y formación RS, a diferencia del caso anterior para BE, la **Figura 6.27** muestra un caso extra al de la subsección anterior para el caso constante, este es ξ igual a 0.2, también para 3 posiciones distintas. El análisis para ξ igual a 1 y para la eficiencia variable $\xi(a_j, a_k)$ es idéntica al caso anterior, por lo cual se omite. No obstante, la $\xi = 0.2$ entrega información relevante, en este caso, los valores de n_p y d_p caen mas por debajo de los niveles medidos experimentalmente respecto a los casos de $\xi = 1$ y $\xi(a_j, a_k)$, con lo cual se puede concluir que eficiencias de coagulación bajas están lejos de poder representar bien los resultados en esta configuración.

6.12. Prueba de química DLR

La **Figura 6.29** muestra el resultado de utilizar el mecanismo químico DLR con sus PAHs, la cual ante su resultado equivalente con Caltech (**Figura 6.28**), presenta significativas diferencias. El d_p mejora de manera significativa, ya que se acerca con precisión a las medidas experimentales, tanto en magnitud como en forma. La variable n_p disminuye de manera, alejándose aun más de las medidas experimentales. Pero la cantidad de representa el efecto neto respecto al efecto opuesto de las dos variables de morfología, es la

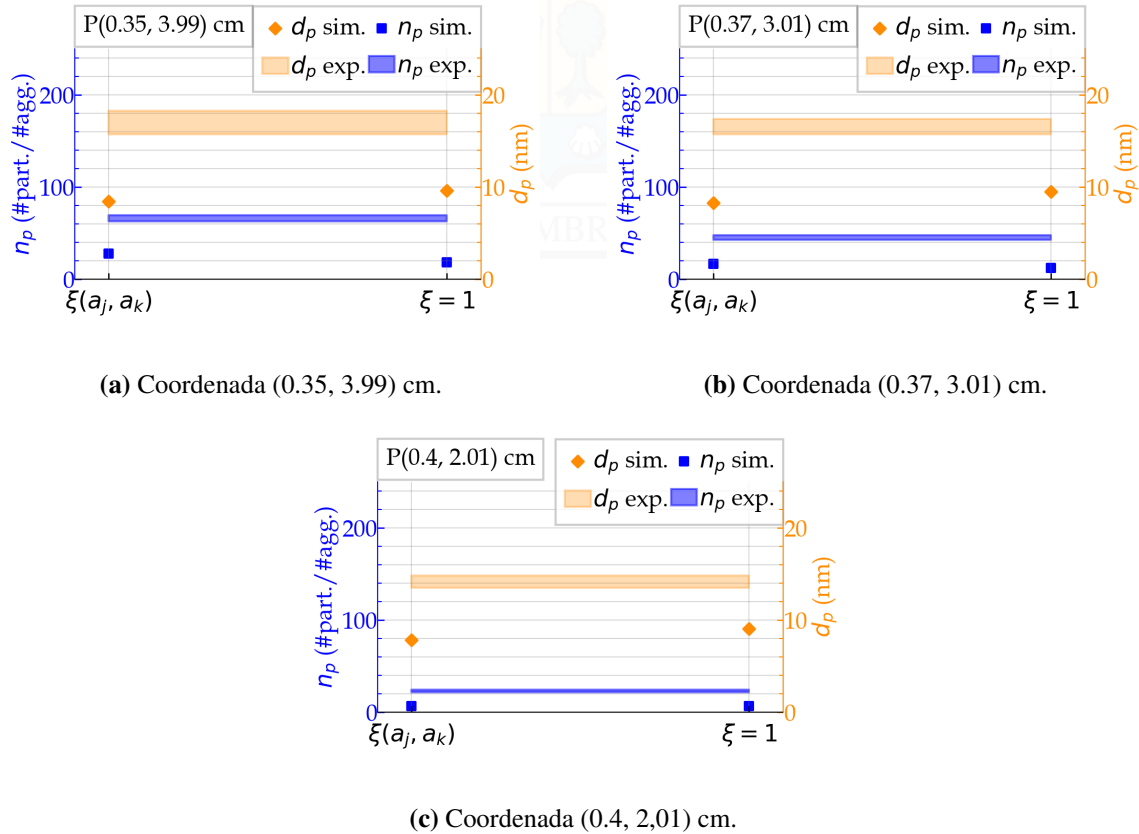


Figura 6.26: Comparación de las variables n_p y d_p , promediadas en un radio de 1.5 mm alrededor de las coordenadas (0.35, 3.99), (0.37, 3.01) y (0.4, 2.01) cm para las subfiguras (a), (b) y (c), respectivamente, para diferentes eficiencias de coagulación, incluyendo el caso constante de $\xi = 1$, así como un caso variable $\xi(a_j, a_k)$. Las coordenadas radiales están asociadas con la fracción de volumen máxima de hollín. Además, esta figura presenta la comparación con la referencia experimental, donde la altura de la banda representa el rango de incertidumbre de la medición.

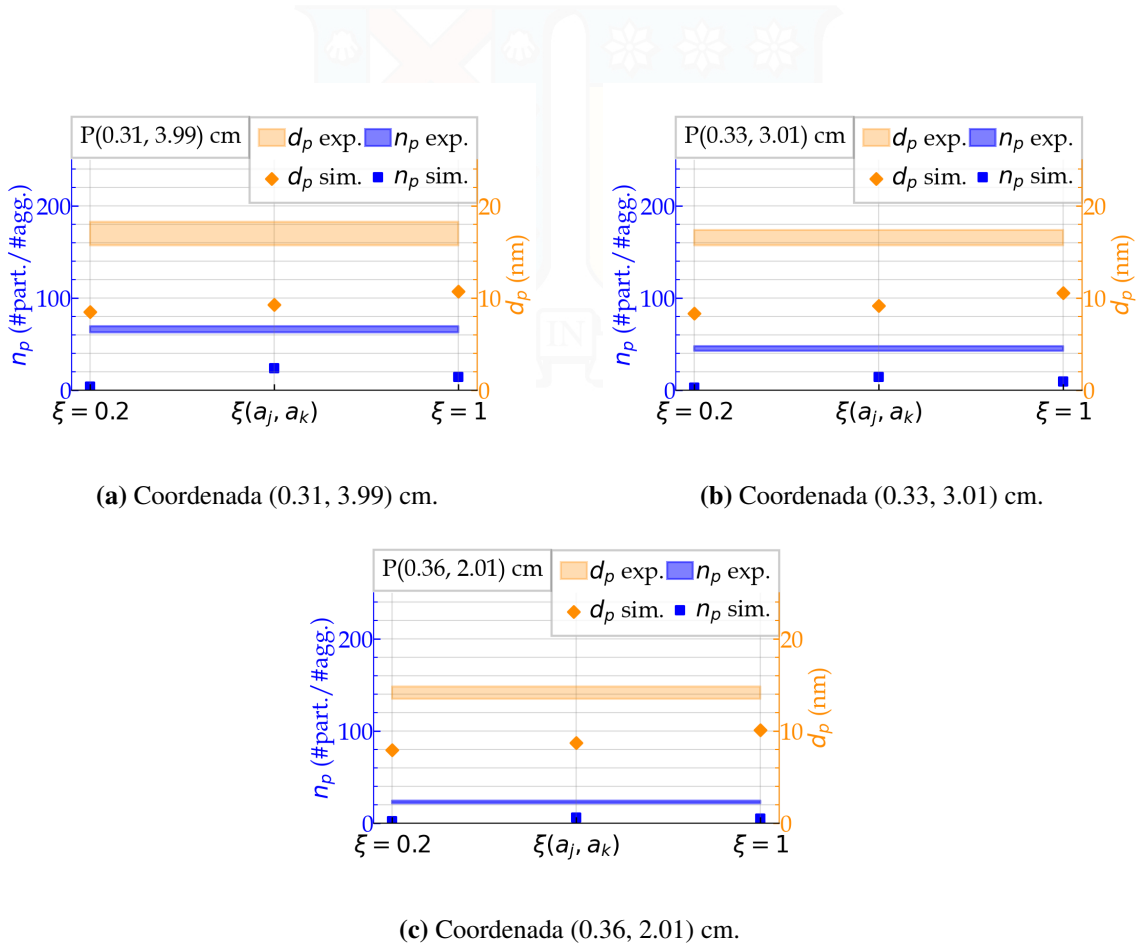


Figura 6.27: Comparación de las variables n_p y d_p , promediadas en un radio de 1.5 mm alrededor de las coordenadas (0.35, 3.99), (0.37, 3.01) y (0.4, 2.01) cm para las subfiguras (a), (b) y (c), respectivamente, para diferentes eficiencias de coagulación, incluyendo dos casos constantes, $\xi = 0.2$ y $\xi = 1$, así como un caso variable $\xi(a_j, a_k)$. Las coordenadas radiales están asociadas con la fracción de volumen máxima de hollín. Además, esta figura presenta la comparación con la referencia experimental, donde la altura de la banda representa el rango de incertidumbre de la medición.

cantidad de hollín promedio (FV_avg), ya que esta aumenta de 2,699E-8 a 7,752E-8 ppm, lo cual ayuda a solucionar la evidenciada falta de hollín hasta este nivel del estudio para ajustar las variables d_p y n_p . Un efecto no menor es la mejora en el perfil de temperatura, lo cual no se debe mal interpretar, ya que si bien existen diferencias en el campo de temperatura en general por el efecto de la radiación del hollín, estas deberían ser menores. El efecto más significativo lo genera la posición de donde se extraen los datos, ya que como se toma como referencia la línea de máximo hollín, si esta se desplaza, es esperado que la temperatura también cambie. Por lo tanto, lo que se puede afirmar con certeza es que, ante el cambio en el hollín, la nueva referencia para extraer los datos es tal que el perfil de temperatura se ajusta mucho mejor respecto al caso de Caltech. Por todo lo mencionado, es que se procede a utilizar la química DLR para las simulaciones mostradas en el resto del documento.

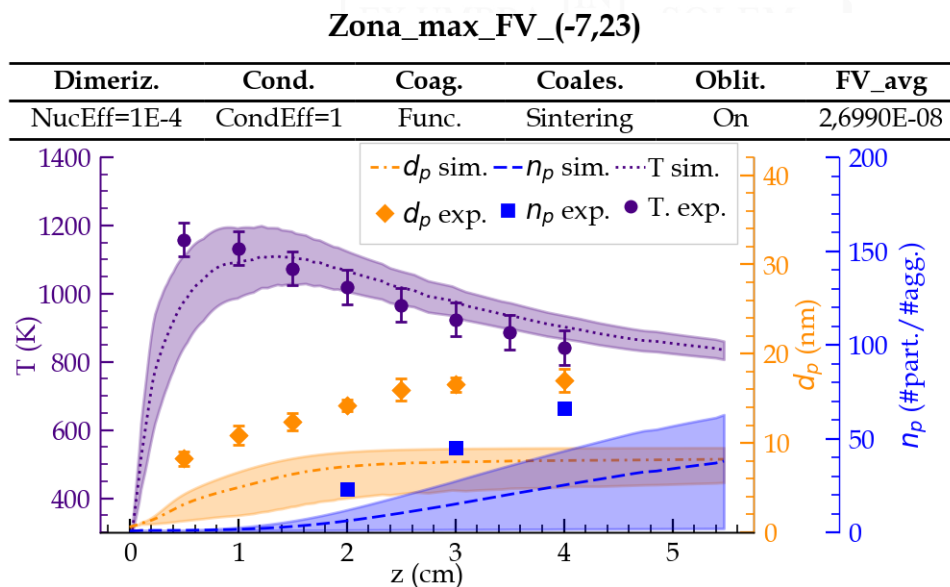


Figura 6.28: Resultado modelo BE con mecanismo químico Caltech.

El tratar de explicar por qué un mecanismo químico es mejor que el otro es una tarea compleja y que se sale del marco de este estudio. No obstante, una posible hipótesis de la mejora de los resultados con DLR, es que esta química está formulada con más énfasis en el crecimiento de los PAHs, ya que cuenta con especies de hasta 5 anillos, mientras que Caltech solo llega hasta 4. Las rutas de una química para formar ciertas especies, son distintas respecto a la otra, y en el efecto neto sobre el hollín, para este caso de estudio, DLR forma más hollín que Caltech. Ahora, en el contexto de esta investigación (para la configuración IDF con sus flujos en específicos), donde se evidencia un déficit de hollín respecto a las medidas experimentales, es que resulta ser mejor DLR, no obstante, si fuese el caso contrario, es decir, que se sobreestimara, el juicio sería a favor de Caltech, por lo cual las conclusiones con un solo caso, son limitadas.

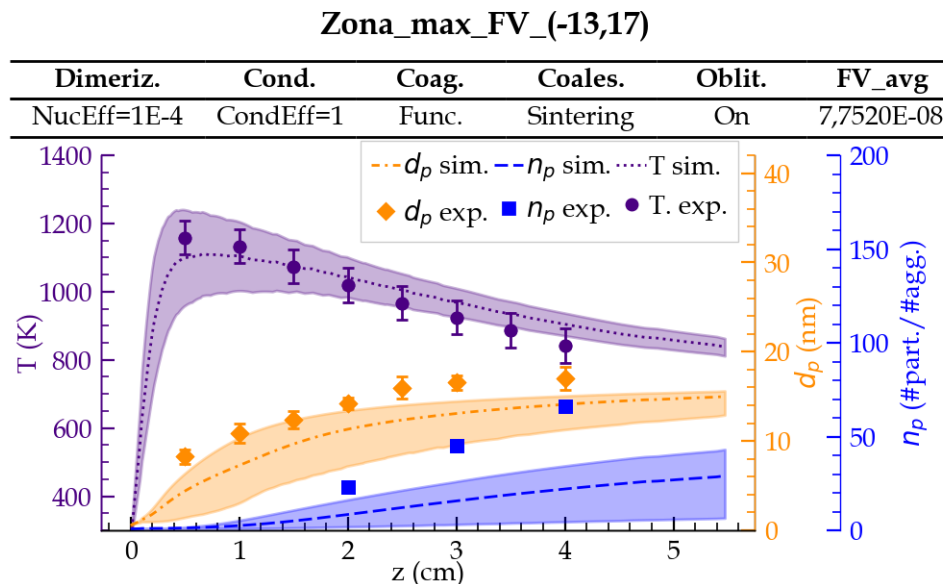


Figura 6.29: Resultado modelo BE con mecanismo químico DLR.

6.13. Sensibilización PAHs

Dado que el resultado mejoró al usar el mecanismo químico DLR, se usa este como base para realizar la sensibilización de los PAHs.

Las figuras 6.30a y 6.30b muestran el análisis de sensibilidad para los PAHs seleccionados en la simulación en las coordenadas (0.29, 3.99) y (0.34, 2.01) cm, respectivamente, para las variables n_p y d_p . Se observa que en el caso de 5 anillos, lo que significa considerar solo las especies BAPYR y BAPYR*S, ambas variables se subestiman en comparación con la muestra experimental. Sin embargo, al agregar A4 y BGHIF (caso 5,4 anillos), d_p aumenta aproximadamente 4 nm en 6.30a y 6.30b, mientras que n_p no supera las 20 partículas por agregado en 6.30a o 10 en 6.30b. El caso de 5,4,3 anillos muestra un aumento apenas apreciable en ambas variables. Esto se debe a que este caso solo agrega la especie A3 al anterior, lo que nos permite concluir que en esta configuración, esta especie en particular no tiene una relevancia significativa ni en la cantidad ni en la morfología del hollín. El caso de 5,4,3,2 anillos muestra una diferencia apreciable en comparación con el anterior, lo que nos permite afirmar que en esta configuración, agregar las especies A2, INDENE y A2R5 tiene un efecto significativo. En ambos casos, d_p aumenta aproximadamente 4 nm, alcanzando un valor cercano a la muestra experimental. Sin embargo, n_p sigue estando lejos de la referencia. El caso final, 5,4,3,2,1 anillos, implica agregar A1 al caso anterior, manteniendo el rango de d_p mientras mejora significativamente n_p . Este es el único caso capaz de predecir ambas variables simultáneamente. Otro detalle crucial a considerar en el caso final es el aumento sustancial en la cantidad de hollín resultante de la adición solo de la especie A1. Como se observa en la Figura 6.30a, pasar de un promedio de 20 partículas por agregado con un diámetro promedio de 15 nm a un promedio de 60 partículas por agregado con un diámetro de 14 nm implica un considerable aumento en la cantidad de hollín. Que el mayor impacto en las variables esté asociado a especies de dos y tres anillos puede estar estrechamente relacionado con la justificación de la baja in-

fluencia de HACA en la configuración IDF, dado que el crecimiento de los PAHs requiere las mismas reacciones que el crecimiento del hollín por el mecanismo mencionado. Esto permite afirmar que, en esta configuración, no se alcanzan concentraciones necesarias de PAHs más grandes (5 y 4 anillos) para predecir con precisión las variables de morfología d_p y n_p . Esto sugiere que los principales precursores en la configuración en estudio son los PAHs de uno y dos anillos.

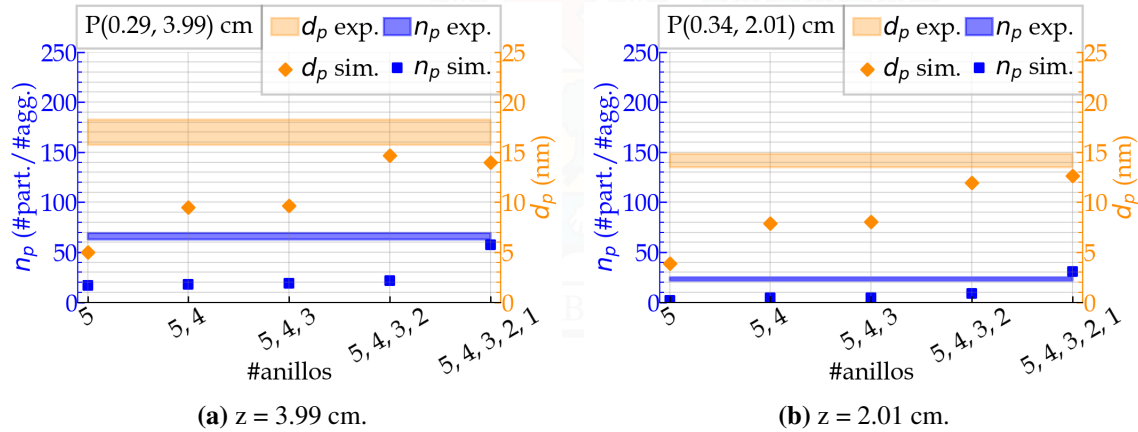


Figura 6.30: Sensibilización de los PAHs utilizados para simular las variables n_p y d_p , promediados dentro de un radio de 1.5 mm alrededor de las coordenadas (0.29, 3.99) y (0.34, 2.01) cm para las subfiguras (a) y (b) respectivamente. Las coordenadas radiales están asociadas con la fracción de volumen máxima de hollín. En el eje de #anillos, 5 significa que este resultado se obtuvo considerando solo las especies BAPYR y BAPYR*S. 5, 4 se suma a las anteriores, las especies adicionales A4 y BGHIF. 5,4,3 agrega A3. 5,4,3,2 agrega A2, INDENE, A2R5, y finalmente, 5,4,3,2,1 agrega A1.

Otra aspecto a analizar en esta sensibilización, es el asociado a las concentraciones de los PAHs, dependiendo si se utilizan o no como precursores. La **Figura 6.31**, muestra la concentración máxima de 9 PAHs a lo largo del eje z , la cual nos da cierta medida del orden de magnitud de su consumo para la formación del hollín. Si se consideran todos los anillos como precursores, se puede ver que, a excepción del A2R5 y del A4 las concentraciones máximas tienden a disminuir en función de la altura, lo cual se explica por que la tasa de consumo para la formación de hollín, supera la formación de cada PAH desde el mecanismo químico. El A2R5 en todas los casos, o no se consume para la formación de hollín, o su formación desde las especies mas pequeñas iguala a su consumo, tal que el orden de magnitud de su concentración es constante. Lo anterior sugiere evaluar respecto a si integrarlo como precursor o no, ya que es probable que no tenga un efecto significativo en el hollín. Otro aspecto importante, es que el no considerar el A1 como precursor, implica que el orden de magnitud de su concentración máxima se mantenga constante, es decir, que su consumo para formar otros PAHs mas grandes iguala su formación, o que simplemente no se consume ni se forma, no obstante, el considerarlo como precursor implica que disminuya en casi cuatro ordenes de magnitud, lo cual explica el efecto tan significativo sobre las variables de hollín (**Figura 6.30**). Análisis similares se pueden realizar para cada especie, no obstante, lo mas destacable es que el considerar o no cada una como precursora, puede tener efectos directos o indirectos en la formación del hollín, el efecto

directo, esta asociado al caso que se considere como precursor mediante los modelos de hollín, el indirecto a su uso para la formación de otras especies mas grandes (mediante la química) que si sean precursores directos. Respecto a lo anterior, según la **Figura 6.31**, si una especie no se considera como precursora, su efecto indirecto es considerablemente menor que el directo, lo cual queda muy claro con la incorporación del A1 en función de lo observado en la **Figura 6.30** sobre las variables de hollín.

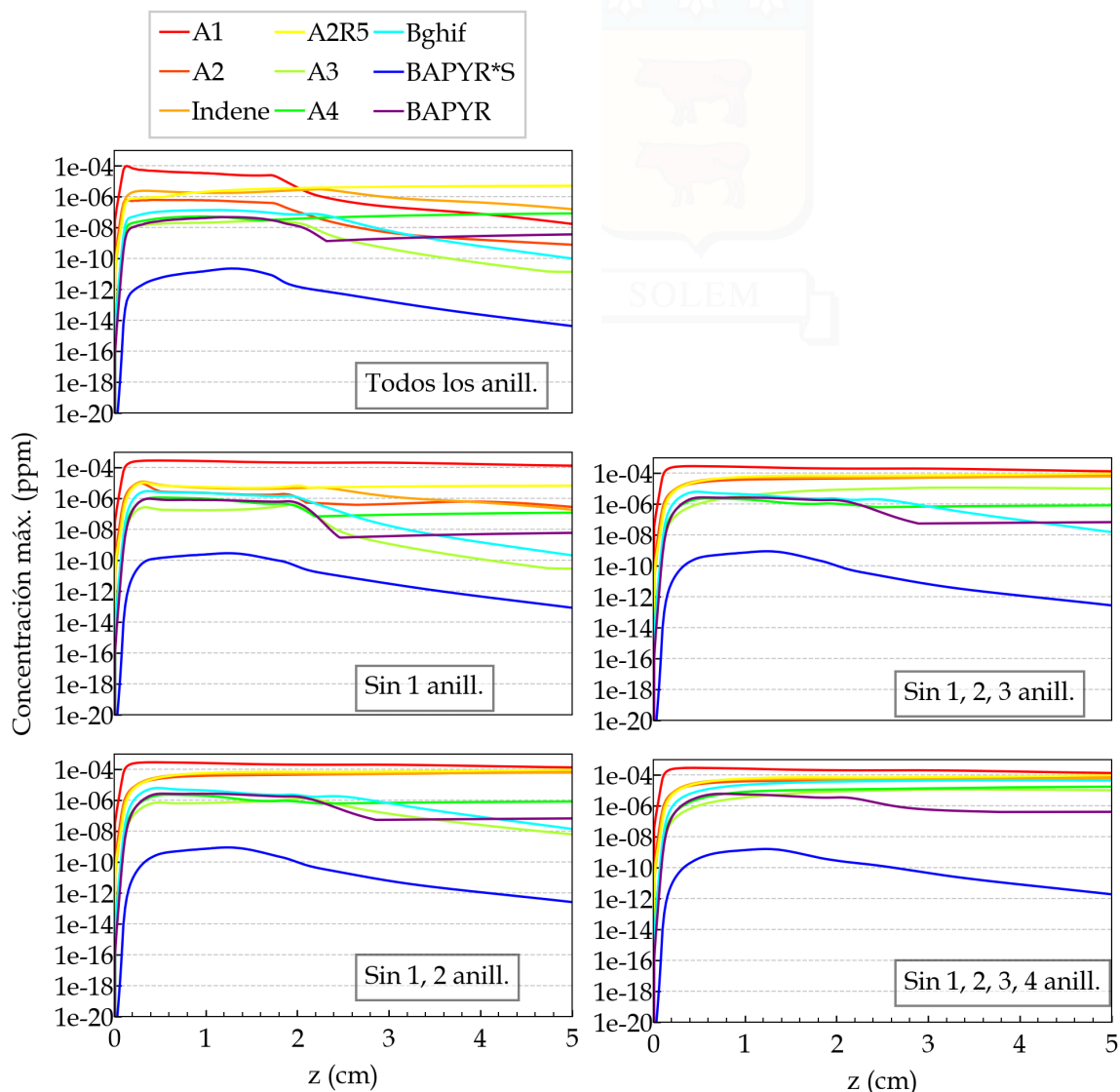


Figura 6.31: Perfiles de las concentraciones máximas para los PAHs a lo largo del eje z , según cuales son escogidos como precursores de hollín.

6.14. Sim. modelos RM y RR y comparación final.

La **Figura 6.32** muestra 4 subfiguras, cada una con resultados para los respectivos modelos: BE, RM, RR y RS. La evaluación se realiza según su capacidad para predecir

resultados experimentales utilizando el promedio de la muestra numérica (líneas discontinuas). Primero, se realiza la evaluación con respecto a las variables de morfología del hollín y luego se lleva a cabo una evaluación general con respecto a la temperatura.

Las simulación con el modelo BE (**Figura 6.32a**) subestiman tanto el n_p a la altura de 4 cm como el d_p en todas las alturas de la llama, pero en posiciones superiores (por encima de 2 cm), esto se vuelve más evidente, ya que ni siquiera el valor máximo alcanza la medición experimental.

El modelo RM (**Figura 6.32b**) solo subestima el n_p a 4 cm de altura, mientras que el resto de los resultados (n_p en las otras dos posiciones y d_p en todo el rango medido) se alinean con los datos empíricos.

En el caso del modelo RR (**Figura 6.32c**), arroja resultados significativamente distantes de la referencia experimental, subestimando significativamente la cantidad de n_p , lo que lleva a un d_p significativamente fuera del rango experimental. Una hipótesis para la falta de precisión en estos resultados está relacionada con el mecanismo químico. Dado que el modelo RR utiliza especies de radicales, el mecanismo químico debe reproducir con precisión la presencia de estas especies para esperar un comportamiento preciso del modelo. Sin embargo, como se comentó en la **Subsección 5.2.1**, los mecanismos químicos reducidos se construyen en base al objetivo de lograr precisión en ciertos grupos de especies importantes para el sistema en estudio por la restricción de costo computacional, y si bien tanto DLR como Caltech están enfocados en la formación de hollín, se formularon basándose en modelos de hollín con énfasis en la componente física, por lo cual su objetivo principal es llegar a los PAHs de 4 a 5 anillos, y no en tener precisión en las especies radicales que el modelo RR necesita por el hecho de tener mayor componente química.

Finalmente, el modelo RS (**Figura 6.32d**) proporciona resultados muy similares al modelo RM, siendo la única diferencia que, dentro del rango de la muestra numérica de d_p , los valores máximos (límite superior del área sombreada) son más altos, es decir, están más dispersos. Esto es notable en el rango extendido del área sombreada superior. Sin embargo, en promedio, son equivalentes al modelo RM.

Además, la temperatura se encuentra dentro del rango de las mediciones experimentales en todos los casos, excepto en uno; solo los resultados del modelo RR subestiman la temperatura dentro del primer centímetro de altura. Que esta variable esté igualmente bien ajustada en los tres casos que arrojan los mejores resultados (BE, RM y RS) es deseable porque permite que las diferentes dependencias de temperatura de cada modelo tengan las mismas entradas para esa variable.

Es importante mencionar que, en todos los casos, se sensibilizaron los parámetros empíricos de los modelos con el fin de que los resultados finales de la simulación coincidieran con la referencia experimental. Para BE el mejor resultado se logró manteniendo la magnitud propuesta por CoFlame para la dimerización ($\beta = 0,0004$) y estableciéndola en 1 para la adsorción. Para RM, se trata de la frecuencia vibratoria, que se estableció en una magnitud de 16 1/cm y 0.5 1/cm para la dimerización y la adsorción de PAH, respectivamente, lo que permitió un ajuste exitoso utilizando los mismos valores de Ref.[36] para dimerización y Ref.[34] para la adsorción. Para RS, es el parámetro preexponencial A en las ecuaciones de Arrhenius, que se modificó a una magnitud ($A = 3,900E + 13$ para la dimerización y $A = 2,500E + 18$ para la adsorción). En este caso también se logró un ajuste exitoso. Finalmente, en RR, el parámetro preexponencial A de las ecuaciones de

Arrhenius para las diferentes reacciones también se modificó, pero de manera restringida, lo que no permitió obtener resultados consistentes.

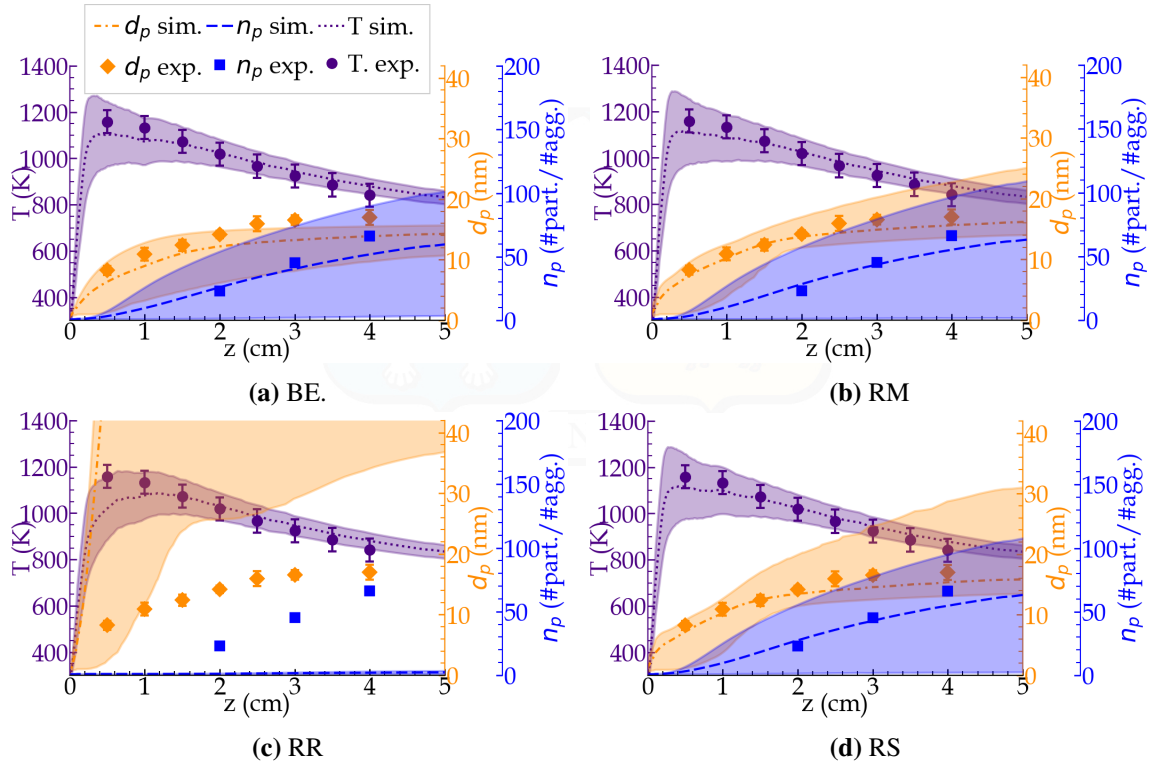


Figura 6.32: Comparación final de perfiles experimentales [39] y numéricos de temperatura (T), n_p y d_p . Las subfiguras corresponden a cada uno de los cuatro modelos discutidos en este estudio: (a) BE, (b) RM, (c) RR y (d) RS.

Un aspecto importante que las simulaciones detalladas es que nos permiten analizar la distribución de tamaños de partículas (PSD), lo que permitiría una evaluación más rigurosa de la calidad de la predicción según cada modelo de crecimiento y formación utilizado. Sin embargo, no hay datos experimentales disponibles para la distribución de tamaño de partículas en el caso de este estudio. No obstante, se puede utilizar para realizar una comparación de similitudes y diferencias de la PSD entre modelos.

La **Figura 6.33** muestra las distribuciones de tamaño de partículas (PSD) según el modelo de crecimiento y formación utilizado, para cinco coordenadas diferentes. En la primera parte, para todos los modelos, se puede observar consistencia en la evolución de la PSD en función de la altura, ya que aumenta gradualmente tanto la cantidad como el diámetro de las partículas. Lo anterior se considera consistente porque, en la configuración IDF, las partículas se forman, crecen y coagulan sin disminuir de tamaño debido a la oxidación. En cuanto a la comparación entre modelos, se puede notar que, para todas las coordenadas, los modelos RM y RS presentan resultados equivalentes, lo cual es consistente con lo observado en los perfiles de n_p y d_p mostrados en la **Figura 6.32**. Por otro lado, BE tiene una cantidad equivalente de partículas pero con un diámetro menor, lo que explica el buen ajuste de n_p y la subestimación de d_p en comparación con la referencia experimental. Finalmente, en cuanto al modelo RR, se puede observar que la PSD es sig-

nificativamente diferente de la de los otros modelos, con una baja cantidad de partículas de un diámetro que, en su mayoría, supera tres veces el promedio experimental observado (la mayor cantidad de partículas en la coordenada 0.35, 3.99 cm tiene un tamaño de alrededor de 60 nm, en comparación con el promedio experimental observado de 20 nm).

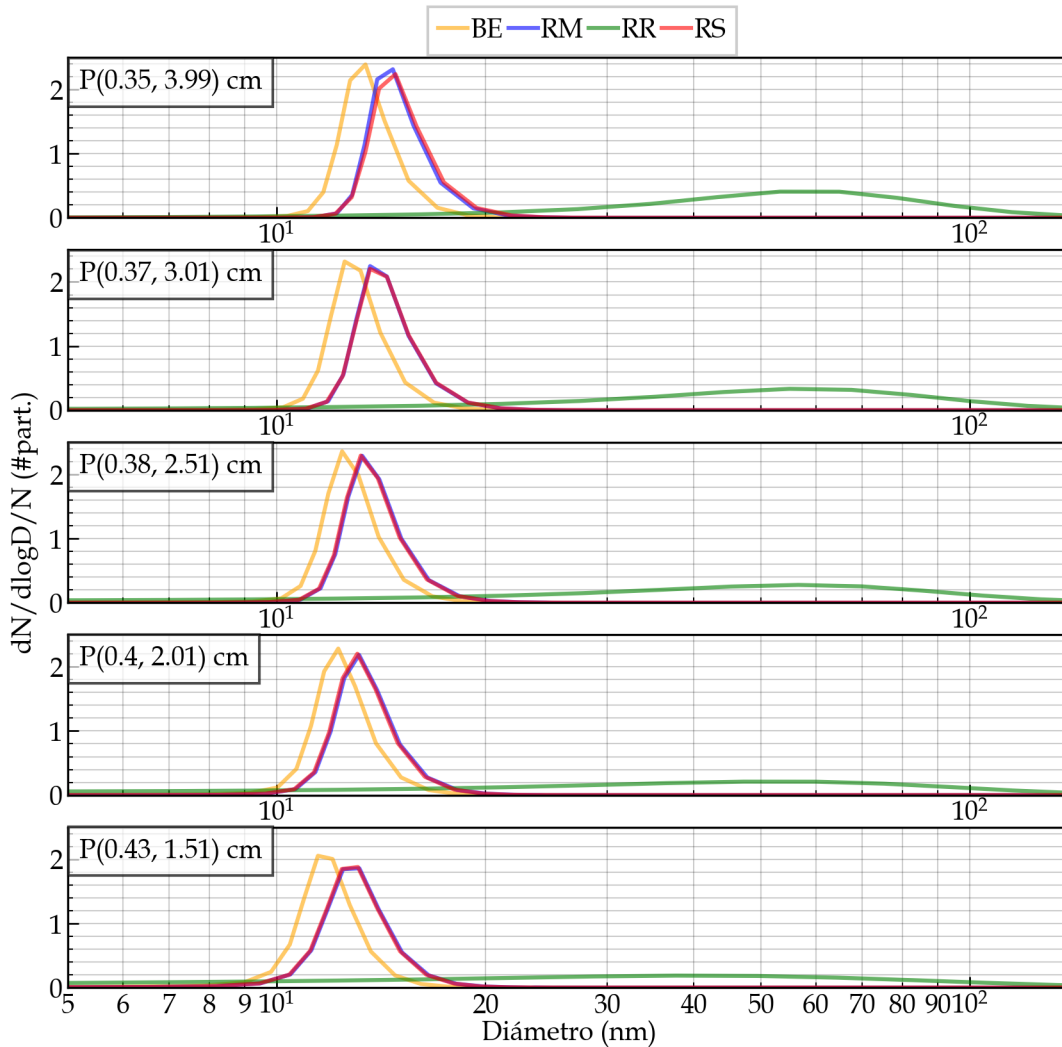


Figura 6.33: Comparación de la PSD según el modelo de crecimiento y formación utilizado. Lo anterior se muestra para cinco coordenadas diferentes, cada una etiquetada en cada sub .

6.15. Análisis del costo computacional

Este estudio no analizó el tiempo que tarda CoFlame en alcanzar una solución completamente convergente, pero el costo por iteración según cada modelo utilizado es de interés, ya que las diferencias estarán principalmente asociadas con la implementación de cada código. La **Figura 6.34** muestra el tiempo de una iteración, utilizando 40 CPUs, en un computador Dell r750xs con 64 Gb de memoria RAM y dos procesadores Intel® Xeon®

Silver 4310 Processor, requerido para cada uno de los elementos: Flujos, Temperatura, Hollín y Especies para cada modelo (BE, RS, RM y RR) en el código CoFlame durante una iteración para la IDF estudiada con un dominio computacional de 77x202 volúmenes de control.

La similitud entre BE y RS radica en que no hay diferencias en términos de ecuaciones adicionales entre uno y otro; solo difieren en el número de operaciones básicas, lo que no genera diferencias significativas. El modelo RC presenta una diferencia significativa en comparación con los dos modelos menos costosos, ya que la implementación agrega secciones adicionales para almacenar información sobre los dímeros físicos según el número de PAH utilizados como precursores. El número de secciones adicionales está determinado por $\#PAH(1+\#PAH)/2$.

Por lo tanto, si consideramos 9 PAH, se agregan 45 secciones adicionales a las existentes. Esto implica resolver 45 ecuaciones de transporte adicionales además de las 2x35 para hollín (35 para partículas primarias, 35 para los agregados) por volumen de control. Lo anterior resulta en un aumento de 9.6 veces en comparación con los casos de BE y RS. El aumento del 1.5 veces en el costo asociado con las especies se atribuye a la comunicación bidireccional con la fase gaseosa, derivada de la reversibilidad de los dímeros físicos que pueden descomponerse en sus monómeros constituyentes.

Finalmente, el modelo RR también muestra un aumento significativo en el costo asociado con las especies. Esto se debe a que se integra en el archivo asociado con el mecanismo químico. El mecanismo químico originalmente utilizado consta de 112 especies y 1569 reacciones, y la implementación implica agregar 131 especies adicionales y 630 reacciones adicionales. Esto resulta en la resolución de 131 ecuaciones de transporte adicionales por volumen de control.

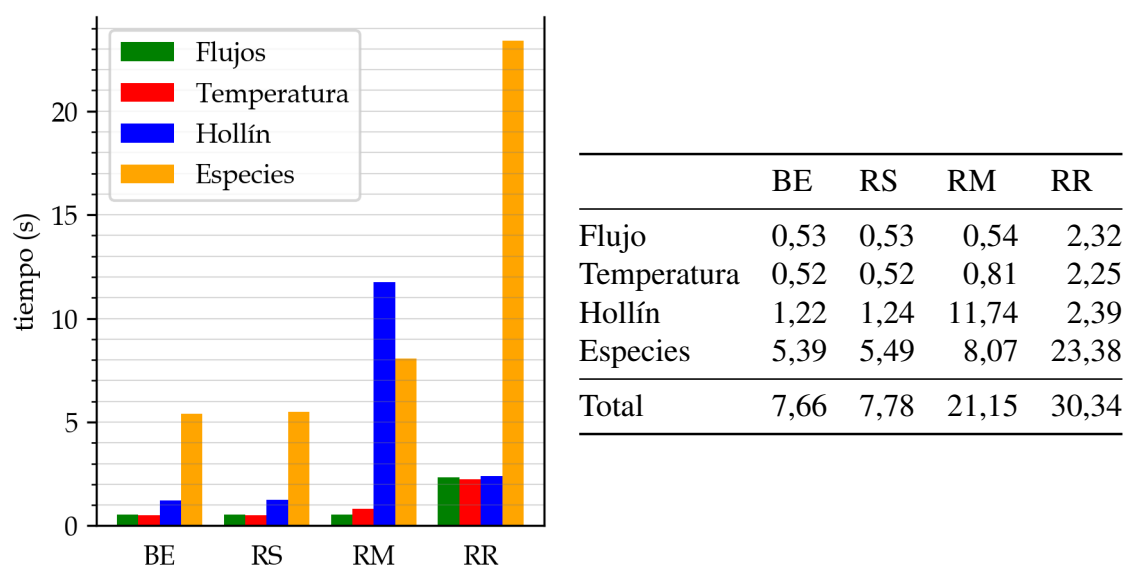


Figura 6.34: Comparación de los costos computacionales por iteración para los 4 modelos contrastados en este estudio (BE, RS, RM y RR). El costo total por iteración se desglosa para los elementos Flujos, Temperatura, Hollín y Especies para mostrar cuánto tiempo tarda el programa en resolver cada uno de ellos.



7 | Conclusiones

Esta investigación arroja luz sobre la modelización de la formación de hollín al abordar el papel no claro de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). El estudio muestra cómo los modelos, que variaron en términos de complejidad, ya sea en componentes físicos o químicos, presentan diferencias significativas en cuanto a sus capacidades predictivas. El enfoque se centró en la idoneidad del ajuste de estos modelos con respecto a los parámetros de morfología del hollín en una configuración ideal para tal investigación: llamas inversas no premezcladas.

La investigación destaca la importancia de incluir PAHs más pequeños como precursores y de evitar modelos altamente empíricos, lo que conduce a una representación más precisa de la densidad de partículas primarias de hollín, esencial para modelar con precisión el crecimiento y la aglomeración subsiguientes del hollín. La importancia del estudio radica en proporcionar un enfoque integral para comprender la formación de hollín, aportando conocimientos valiosos para la modelización predictiva en procesos relacionados con la combustión y una guía hacia una metodología rentable pero sólida para estudiar y predecir la formación de hollín. Este trabajo también permite realizar conclusiones respecto a la coalescencia. Como es inherente, este fenómeno conduce a una reducción en la cantidad de partículas junto con un aumento en los diámetros promedio. En consecuencia, si se intenta contrarrestar esta disminución en la cantidad de partículas aumentando la tasa de dimerización, los diámetros no se ven penalizados tan severamente como cuando se considera el crecimiento únicamente a través de la adsorción. Este análisis también revela un aumento en el volumen de hollín, subrayando que el impacto de este fenómeno se extiende más allá de la morfología para abarcar también la cantidad.

La calidad de los resultados obtenidos con los modelos simplificado reactivo (RS) y reversible con formación de enlace químico por carbonización (RM) destaca la necesidad de estudiar el hollín con modelos que incluyan componentes tanto físicos como químicos, evitando en la medida de lo posible aquellos con un alto nivel de ajuste empírico, como el modelo basado en eficiencia (BE) en este caso. Otra información importante es que la inclusión de PAHs más pequeños como precursores mejora significativamente las capacidades predictivas de las simulaciones, especialmente A1. Lo anterior se debe probablemente a la competencia en el crecimiento de PAHs debido a la ausencia de especies radicales en la configuración IDF, sugiriendo que los principales precursores en esta configuración son PAHs de uno y dos anillos. Lo anterior también está relacionado con evitar el uso de BE, ya que el uso de ese modelo solo sería consistente si se utilizaran especies lo suficientemente grandes como para ser estables a temperaturas de llama. Sin embargo, no es posible obtener resultados dentro del rango de la referencia experimental sin las es-

pecies más pequeñas (uno y dos anillos). Desde una perspectiva de costo computacional, tampoco habría justificación para utilizar BE, ya que RS proporciona mejores resultados al mismo costo y al mismo nivel de complejidad de implementación.

El modelo RS arroja resultados equivalentes a RM a un costo computacional significativamente inferior, situándolo como una de las mejores alternativas en términos de la relación costo-calidad en la predicción. Sin embargo, no todo gira en torno a la calidad de los resultados; también deben apreciarse otros aspectos. Uno de los factores más importantes es el fundamento teórico de la formulación. RM se basa en una teoría más fundamental y, por lo tanto, más robusta, lo que agrega un mayor valor a las simulaciones realizadas con este modelo desde esa perspectiva.

En cuanto a RS, se obtuvieron resultados consistentes con las medidas de referencia experimentales ajustando un parámetro empírico dentro de un rango limitado. Un aspecto importante a tener en cuenta es que este ajuste se realizó dentro del marco de IDF, lo que significa que no hubo flexibilidad para ajustar mediante el parámetro empírico del mecanismo HACA para el tamaño de partícula. Trabajo futuro: Aplicar estos mismos modelos a llamas normales no premezcladas y premezcladas, especialmente RS, y evaluar sus comportamientos. Evaluar el costo computacional de la convergencia del modelo.

Bibliografía

- [1] Jacob W. Martin, Maurin Salamanca, and Markus Kraft. Soot inception: Carbonaceous nanoparticle formation in flames. *Progress in Energy and Combustion Science*, 88:100956, 2022. ISSN 03601285. 1
- [2] Miebaka Oriasi, Eteh Desmond Rowland, and Ayowei Alvin Harry. Spatial distribution of black soot and its health effects in port harcourt metropolis, nigeria. *Journal of Environmental & Earth Sciences*, 4(1):32–46, April 2022. ISSN 2661-3190. 1
- [3] Lee Anne Sgro, Andrea D’Anna, and Patrizia Minutolo. On the characterization of nanoparticles emitted from combustion sources related to understanding their effects on health and climate. *J. Hazard. Mater.*, 211:420–426, 2012. 1
- [4] Shweta Kumari, Suresh Pandian Elumalai, and Manish Kumar Jain. A comparison of soot emitted from school buses and shared auto-rickshaws in indian tier-II city. *Environmental Forensics*, pages 1–8, March 2022. 1
- [5] Hongjie Dai. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*, 500(1-3):218–241, March 2002. 1
- [6] B. Safaei, H. C. How, and G. Scribano. A computational study on synthesis of carbon nanotubes in a sooty inverse diffusion flame. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(3):1–10, April 2022. 1
- [7] Kumud Malika Tripathi, Anupriya Singh, Anshu Bhati, Sabyasachi Sarkar, and Sumit Kumar Sonkar. Sustainable feasibility of the environmental pollutant soot to few-layer photoluminescent graphene nanosheets for multifunctional applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(12):6399–6408, October 2016. ISSN 2168-0485. 1
- [8] 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, October 2016. ISSN 0010-4655. 1, 2.2, 4.2, 4.2.3, 4.2.4, 4.2.5, 4.3, 5.2.3, 5.4
- [9] Murray J. Thomson. Modeling soot formation in flames and reactors: Recent progress and current challenges. *Proceedings of the Combustion Institute*, 39(1):805–823, 2023. 1

- [10] 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, September 2020. 1, 4.2, 4.2.2, 4.2.5
- [11] Michael Frenklach and Hai Wang. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. *Symposium (International) on Combustion*, 23(1):1559–1566, 1991. ISSN 0082-0784. Twenty-Third Symposium (International) on Combustion. 1
- [12] A. D'Alessio, A.C. Barone, R. Cau, A. D'Anna, and P. Minutolo. Surface deposition and coagulation efficiency of combustion generated nanoparticles in the size range from 1 to 10 nm. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(2):2595–2603, January 2005. 1
- [13] K Siegmann, K Sattler, and H.C Siegmann. Clustering at high temperatures: carbon formation in combustion. *J. Electron Spectrosc.*, 126:191–202, October 2002. ISSN 0368-2048. 1
- [14] Angela Violi. Modeling of soot particle inception in aromatic and aliphatic premixed flames. *Combustion and Flame*, 139(4):279–287, December 2004. 1
- [15] Hongliang Yuan, Wenjun Kong, Fengshan Liu, and Dongping Chen. Study on soot nucleation and growth from pahs and some reactive species at flame temperatures by reaxff molecular dynamics. *Chemical Engineering Science*, 195:748–757, 2 2019. ISSN 00092509. 1
- [16] Seung-Hyun Chung and Angela Violi. Peri-condensed aromatics with aliphatic chains as key intermediates for the nucleation of aromatic hydrocarbons. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1):693–700, 2011. 1
- [17] 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, 2012. ISSN 1463-9084. 1, 4.2.1
- [18] Bin Yang, Yuyang Li, Lixia Wei, Chaoqun Huang, Jing Wang, Zhenyu Tian, Rui Yang, Liusi Sheng, Yunwu Zhang, and Fei Qi. An experimental study of the premixed benzene/oxygen/argon flame with tunable synchrotron photoionization. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 I:555–563, 2007. ISSN 15407489. 1
- [19] H Bockhorn, F Fetting, and H W Wenz. Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 87:1067–1073, 1983. 1
- [20] X. Mercier, O. Carrivain, C. Irimiea, A. Faccinetto, and E. Therssen. Dimers of polycyclic aromatic hydrocarbons: The missing pieces in the soot formation process. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21:8285–8294, 2019. ISSN 14639076. 1

- [21] Mario Commодо, Katharina Kaiser, Gianluigi De Falco, Patrizia Minutolo, Fabian Schulz, Andrea D'Anna, and Leo Gross. On the early stages of soot formation: Molecular structure elucidation by high-resolution atomic force microscopy. *Combust. Flame*, 205:154–164, 2019. ISSN 0010-2180. 1
- [22] Maria L. Botero, Erin M. Adkins, Silvia González-Calera, Houston Miller, and Markus Kraft. Pahl structure analysis of soot in a non-premixed flame using high-resolution transmission electron microscopy and optical band gap analysis. *Combust. Flame*, 164:250–258, 2016. ISSN 0010-2180. 1
- [23] Kevin Gleason, Francesco Carbone, Andrew J. Sumner, Brian D. Drollette, Desiree L. Plata, and Alessandro Gomez. Small aromatic hydrocarbons control the onset of soot nucleation. *Combustion and Flame*, 223:398–406, January 2021. 1, 4.2.1, 5.2.1
- [24] Kevin Gleason, Francesco Carbone, and Alessandro Gomez. Pahl controlling soot nucleation in 0.101–0.811mpa ethylene counterflow diffusion flames. *Combustion and Flame*, 227:384–395, May 2021. ISSN 0010-2180. 1, 4.2.1, 5.2.1
- [25] Kevin Gleason and Alessandro Gomez. Soot nucleation in diffusion flames and the role of aromatic hydrocarbons. *Combustion and Flame*, 255:112899, September 2023. 1, 4.2.1, 5.2.1
- [26] Michael Frenklach and Alexander M. Mebel. Prenucleation chemistry of aromatics: A two-ring precursor? *Proceedings of the Combustion Institute*, 39(1):825–833, 2023. 1, 4.2.1
- [27] 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, December 2022. 1, 4.2.1
- [28] M. R. Kholghy, G. A. Kelesidis, and S. E. Pratsinis. Reactive polycyclic aromatic hydrocarbon dimerization drives soot nucleation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(16):10926–10938, 2018. ISSN 1463-9084. 1, 4.2.1, 4.2.2, 4.7, 4.2.2, 4.1
- [29] Yu Wang and Suk Ho Chung. Soot formation in laminar counterflow flames. *Progress in Energy and Combustion Science*, 74:152–238, September 2019. 1, 4.2
- [30] F. Escudero, A. Fuentes, R. Demarco, J.-L. Consalvi, F. Liu, J.C. Elicer-Cortés, and C. Fernandez-Pello. Effects of oxygen index on soot production and temperature in an ethylene inverse diffusion flame. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 73:101–108, 2016. ISSN 0894-1777. Special issue on Ninth Mediterranean Combustion Symposium. 1, 4.1
- [31] Rodrigo Demarco, Alejandro Jerez, Fengshan Liu, Longfei Chen, and Andrés Fuentes. Modeling soot formation in laminar coflow ethylene inverse diffusion flames. *Combustion and Flame*, 232:111513, October 2021. 1, 4.1, 4.2.4

- [32] Junjun Guo, Peng Liu, Erica Quadarella, Sreenivasa R. Gubba, Saumitra Saxena, Obulesu Chatakonda, Jeffrey W. Kloosterman, Xiaoyi He, William L. Roberts, and Hong G. Im. Effect of pressure and co₂ dilution on soot formation in laminar inverse coflow flame at conditions close to autothermal reforming. *Combust. Flame*, 254: 112853, August 2023. ISSN 0010-2180. 1
- [33] Junjun Guo, Peng Liu, Erica Quadarella, William L. Roberts, and Hong G. Im. Assessing p_{ahs}-based soot inception models in various laminar non-premixed flame configurations. *Combust. Flame*, 260:113254, February 2024. ISSN 0010-2180. 1
- [34] Nick A. Eaves, Seth B. Dworkin, and Murray J. Thomson. The importance of reversibility in modeling soot nucleation and condensation processes. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35:17878–1794, 2015. Reversible nucleation model. 1, 6.14
- [35] Armin Veshkini, Seth B. Dworkin, and Murray J. Thomson. Understanding soot particle size evolution in laminar ethylene/air diffusion flames using novel soot coalescence models. *Combustion Theory and Modelling*, 20(4):707–734, June 2016. 1, 4.8, 4.2.6
- [36] Mohammad Reza Kholghy, Nick Anthony Eaves, Armin Veshkini, and Murray John Thomson. The role of reactive PAH dimerization in reducing soot nucleation reversibility. *Proceedings of the Combustion Institute*, 37(1):1003–1011, 2019. 1, 4.2.2, 6.14
- [37] Ali Naseri, M. Reza Kholghy, Neil A. Juan, and Murray J. Thomson. Simulating yield and morphology of carbonaceous nanoparticles during fuel pyrolysis in laminar flow reactors enabled by reactive inception and aromatic adsorption. *Combustion and Flame*, 237, 3 2022. 1, 4.2, 4.2.2, 4.2.2, 4.2.2, 4.2.2, 5.6, 5.7.1, 5.7.1, 6.7, 6.10
- [38] Christopher Betrancourt, Damien Aubagnac-Karkar, Xavier Mercier, Abderrahman El-Bakali, and Pascale Desgroux. Experimental and numerical investigation of the transition from non sooting to sooting premixed n-butane flames, encompassing the nucleation flame conditions. *Combustion and Flame*, 243:112172, September 2022. 1
- [39] Yaoyao Ying and Dong Liu. Soot properties in ethylene inverse diffusion flames blended with different carbon chain length alcohols. *Fuel*, 287, 3 2021. 1, 4.1, 5.7.1, 6.1, 6.1, 6.2, 6.2, 6.3, 6.6, 6.8.1, 6.32
- [40] Dingyu Hou, Diyu Zong, Casper S. Lindberg, Markus Kraft, and Xiaoqing You. On the coagulation efficiency of carbonaceous nanoparticles. *Journal of Aerosol Science*, 140:105478, February 2020. 1, 4.2.3, 4.2.3
- [41] H.S. Zhen, Z.L. Wei, X.Y. Liu, Z.H. Liu, X.C. Wang, Z.H. Huang, and C.W. Leung. A state-of-the-art review of lab-scale inverse diffusion burners & flames: From laminar to turbulent. *Fuel Processing Technology*, 222:106940, 2021. 4.1

- [42] 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, November 2020. 4.2.1
- [43] 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. 4.2.1
- [44] 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, September 2010. 4.2.1, 4.2.2
- [45] 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*, 36:935–945, 2017. ISSN 15407489. 4.2.1
- [46] N.A. Eaves, S.B. Dworkin, and M.J. Thomson. The importance of reversibility in modeling soot nucleation and condensation processes. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35:1787–1794, 2015. 4.2.2, 4.2.2, 4.2.5
- [47] S. H. Park, S. N. Rogak, W. K. Bushe, J. Z. Wen, and M. J. Thomson. An aerosol model to predict size and structure of soot particles. *Combustion Theory and Modelling*, 9(3):499–513, August 2005. 4.2.3, 4.3
- [48] J. Z. Wen, M. J. Thomson, M. F. Lightstone, and S. N. Rogak. Detailed kinetic modeling of carbonaceous nanoparticle inception and surface growth during the pyrolysis of c6h6 behind shock waves. *Energy & Fuels*, 20(2):547–559, January 2006. ISSN 1520-5029. 4.2.3
- [49] J. Z. WEN, M. J. THOMSON, M. F. LIGHTSTONE, S. H. PARK, and S. N. ROGAK. AN IMPROVED MOVING SECTIONAL AEROSOL MODEL OF SOOT FORMATION IN a PLUG FLOW REACTOR. *Combustion Science and Technology*, 178(5):921–951, April 2006. 4.2.3
- [50] John Z. Wen, M.J. Thomson, S.H. Park, S.N. Rogak, and M.F. Lightstone. Study of soot growth in a plug flow reactor using a moving sectional model. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1):1477–1484, January 2005. 4.2.3
- [51] 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(1–2):122–136, April 2000. ISSN 0010-2180. 4.2.4, 5.2.1
- [52] Michael Frenklach and Hai Wang. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. *Symposium (International) on Combustion*, 23(1):1559–1566, January 1991. 4.2.4

- [53] Maria L. Botero, Nick Eaves, Jochen A.H. Dreyer, Yuan Sheng, Jethro Akroyd, Wenming Yang, and Markus Kraft. Experimental and numerical study of the evolution of soot primary particles in a diffusion flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 37(2):2047–2055, 2019. 4.2.6
- [54] Robert H. Hurt, Gregory P. Crawford, and Hong-Shig Shim. Equilibrium nanostructure of primary soot particles. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(2):2539–2546, January 2000. 4.2.6
- [55] U. Bonne, K.H. Homann, and H.Gg. Wagner. Carbon formation in premixed flames. *Symposium (International) on Combustion*, 10(1):503–512, January 1965. 4.2.6
- [56] K.H. Homann. Carbon formation in premixed flames. *Combustion and Flame*, 11(4):265–287, August 1967. 4.2.6
- [57] Markus Sander, Richard H. West, Matthew S. Celnik, and Markus Kraft. A detailed model for the sintering of polydispersed nanoparticle agglomerates. *Aerosol Science and Technology*, 43(10):978–989, September 2009. 4.9
- [58] S. H. Park and S. N. Rogak. A one-dimensional model for coagulation, sintering, and surface growth of aerosol agglomerates. *Aerosol Science and Technology*, 37(12):947–960, December 2003. 4.2.6, 4.2.7, 4.10
- [59] S.K. Friedlander and P.P.C.E.D.A.Q.A.T.L.S.K. Friedlander. *Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics*. Topics in chemical engineering. Oxford University Press, 2000. ISBN 9780195129991. 4.2.6
- [60] Hai Wang and Michael Frenklach. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. *Combustion and Flame*, 110(1–2):173–221, July 1997. ISSN 0010-2180. 5.2.1
- [61] Nadezhda A. Slavinskaya, Uwe Riedel, Seth B. Dworkin, and Murray J. Thomson. Detailed numerical modeling of pah formation and growth in non-premixed ethylene and ethane flames. *Combustion and Flame*, 159(3):979–995, March 2012. ISSN 0010-2180. 5.2.1
- [62] 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, February 2014. ISSN 0010-2180. 5.2.1
- [63] G. Blanquart, P. Pepiot-Desjardins, and H. Pitsch. Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors. *Combustion and Flame*, 156(3):588–607, March 2009. ISSN 0010-2180. 5.2.1
- [64] Nadezda Slavinskaya, Aziza Mirzayeva, Ryan Whitside, JanHendrik Starke, Mhedi Abbasi, Moldir Auyelkhankyzy, and Victor Chernov. A modelling study of acetylene oxidation and pyrolysis. *Combustion and Flame*, 210:25–42, December 2019. 5.2.1

- [65] Hope A. Michelsen. Effects of maturity and temperature on soot density and specific heat. *Proceedings of the Combustion Institute*, 38(1):1197–1205, 2021. 5.5
- [66] Yaoyao Ying and Dong Liu. Effects of flame configuration and soot aging on soot nanostructure and reactivity in n-butanol-doped ethylene diffusion flames. *Energy & Fuels*, 32(1):607–624, December 2017. ISSN 1520-5029. 6.1, 6.5
- [67] Yaoyao Ying and Dong Liu. Nanostructure evolution and reactivity of nascent soot from inverse diffusion flames in CO₂, n₂, and he atmospheres. *Carbon*, 139:172–180, November 2018. 6.1, 6.5
- [68] Yaoyao Ying and Dong Liu. Effects of butanol isomers additions on soot nanostructure and reactivity in normal and inverse ethylene diffusion flames. *Fuel*, 205:109–129, October 2017. 6.1
- [69] Charles S. McEnally, Ümit Ö. Köylü, Lisa D. Pfefferle, and Daniel E. Rosner. Soot volume fraction and temperature measurements in laminar nonpremixed flames using thermocouples. *Combustion and Flame*, 109(4):701–720, June 1997. 6.1
- [70] Yaoyao Ying and Dong Liu. Effects of water addition on soot properties in ethylene inverse diffusion flames. *Fuel*, 247:187–197, 7 2019.
- [71] Fengshan Liu, Jean-Louis Consalvi, and Andrés Fuentes. Effects of water vapor addition to the air stream on soot formation and flame properties in a laminar coflow ethylene/air diffusion flame. *Combustion and Flame*, 161(7):1724–1734, 2014.
- [72] Mohammad Reza Kholghy, Armin Veshkini, and Murray John Thomson. The core-shell internal nanostructure of soot – a criterion to model soot maturity. *Carbon*, 100:508–536, April 2016. ISSN 0008-6223.
- [73] Xiaofeng Tan. Towards a comprehensive electronic database of polycyclic aromatic hydrocarbons and its application in constraining the identities of possible carriers of the diffuse interstellar bands. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(5):2005–2011, January 2009.
- [74] Hai Wang. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1):41–67, 2011.
- [75] Oloyede Muhyideen, Shittu Lukman, Yusuf Falola Ajibola, and Igwe Patrick Okechukwu. Assessment of mutagenicity and carcinogenicity risks and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons of monitored black carbon (soot) in air and swimming pool water in port harcourt. May 2023.
- [76] K Siegmann, K Sattler, and H.C Siegmann. Clustering at high temperatures: carbon formation in combustion. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 126(1):191–202, 2002. ISSN 0368-2048. Special Issue in Honor of Neville V. Smith and Charles Fadley’s 60th Birthdays.



