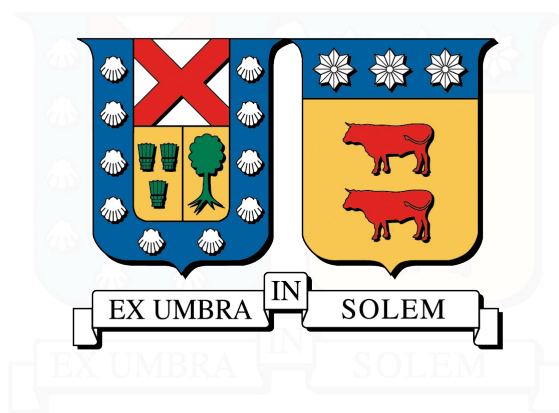


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS
VALPARAÍSO - CHILE



**ESTUDIO EXPERIMENTAL SOBRE LA CARACTERIZACIÓN DE LA
MADUREZ DEL HOLLÍN DE UNA LLAMA DE DIFUSIÓN LAMINAR A
COFLUJO DE ANISOL, A DISTINTOS ÍNDICES DE OXÍGENO**

Tesis de Grado presentado por

Claudio Felipe Barrera Osorio

como requisito parcial para optar al título de

Ingeniero Civil Industrial

Y al grado de

Magíster en Ciencias de la Ingeniería Industrial

PROFESOR REFERENTE : Dr. Andrés Fuentes

PROFESOR CORREFERENTE INTERNO : Dr. Felipe Escudero

Agosto 2023



A mi familia ...

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero expresar mi sincero agradecimiento a Anaís, mi pareja y compañera de vida. Durante toda mi carrera universitaria, hemos compartido innumerables experiencias, y su amor y apoyo incondicional en los momentos difíciles me ha motivado a superarme cada día y ser una mejor persona. Te agradezco con todo mi corazón por siempre estar a mi lado.

Asímismo, deseo agradecer también a mis padres, Ana y Claudio, por darme los valores que llevo conmigo todos los días, por guiarme a mejores decisiones y haciendo que mi paso por el pregrado sea más ameno y sin cargar una preocupación por sostenerme económicamente por mí mismo. También le agradezco a mi hermano Matías por sus consejos y experiencias que me ha transmitido, así como la compañía y su disposición a ayudarme en cualquier circunstancia.

Agradezco también a mis mascotas Rayo, Kida y Policarpo quienes me acompañaron durante muchas horas de escritura de este trabajo haciéndome reír por sus locuras y regaloneos.

También quiero extender mi gratitud a mis compañeros de universidad, ya que sin ellos este camino habría sido mucho más gris y difícil, quiero que sepan que fue muy importante para mí todas las conversaciones y momentos que compartimos juntos, los llevo siempre conmigo.

A los compañeros del EC²G, quienes sin duda son un increíble equipo, quienes me enseñaron gran parte de lo plasmado en este trabajo, me encantaría haber podido pasar más tiempo con ustedes y poder hablar más sobre proyectos innovadores que podríamos implementar juntos. A los profesores Andrés y del equipo de energética por su buena disposición y el apoyo que siempre me entregaron durante estos años, creyendo más en mí de lo que yo mismo lo hago. Al profesor Felipe, quien con su ayuda constante, conocimientos y sugerencias de análisis pudimos desarrollar este gran trabajo.

Finalmente, quiero agradecer a todas las personas que de una u otra manera contribuyeron a este trabajo, aunque no estén mencionadas aquí. Cada aporte fue valioso para poder concluir este manuscrito.

RESUMEN EJECUTIVO

El combustible de anisol ha ganado una gran atención, ya que se considera como un biocombustible, y su adición a la gasolina aumenta el número de octanaje, mejorando el rendimiento de los motores. Este estudio se centra en la caracterización exhaustiva de la madurez y la propensión al hollín de una llama de difusión de flujo laminar bien controlada, alimentada con anisol y utilizando metano como gas portador. Se establecieron cuatro llamas laminares no premezcladas por debajo del punto de humo. La composición del oxidante varió desde una fracción molar de oxígeno (índice de oxígeno, OI) del 21 % al 35 % (dopado con oxígeno puro), manteniendo constante el caudal volumétrico total de la corriente del oxidante.

Se realizaron experimentos de line-of-sight attenuation a múltiples longitudes de onda, desde las visibles hasta las infrarrojas, y las mediciones del coeficiente de extinción y la temperatura de la llama se utilizaron para obtener campos bidimensionales de la temperatura del hollín, la fracción de volumen, la intensidad radiativa y el grado de madurez. En general, la propensión al hollín y el comportamiento radiativo de las llamas de anisol siguen una tendencia similar a la de los combustibles de hidrocarburos típicos cuando se aumenta el OI. Sin embargo, la distribución espacial de la fracción de volumen de hollín aumenta, especialmente cerca de la línea central de la llama. Por el contrario, la producción de hollín se ve favorecida por el OI cerca de las alas de la llama. El mismo efecto se observa para la temperatura del hollín. En efecto, la temperatura aumenta, promoviendo los procesos de formación y oxidación, especialmente en los lugares cercanos a la fracción volumétrica máxima de hollín. En general, la madurez de las partículas de hollín se ve afectada a medida que se modifica el OI. Además, se observa que el grado de madurez aumenta con la temperatura de la llama. Para respaldar estas observaciones locales, se realizó un análisis estadístico.

Los resultados obtenidos proporcionan una base de datos para validar los modelos detallados de producción de hollín de los combustibles oxigenados, y para obtener más información sobre la evolución de la madurez del hollín y la propensión de estos combustibles bajo diferentes condiciones de oxidación.

Palabras clave: Índice de oxígeno, madurez, fracción en volumen, hollín, biocombustibles, radiación.

ABSTRACT

Anisole fuel has gained increased attention, since it is considered a biofuel, and its addition to gasoline increases the octane number, improving the engine performance. This study focuses on the comprehensive characterization of soot maturity and propensity of a well-controlled laminar coflow diffusion flame fueled with anisole and using methane as the carrier gas. Four laminar non-premixed flames were established below the smoke point. The oxidizer composition ranged from a molar fraction of oxygen (oxygen index, OI) of 21 % to 35 % (doped with pure oxygen), while keeping constant the total volumetric flow rate of oxidizer stream.

Multi-wavelength line-of-sight attenuation experiments were performed from visible to infrared wavelengths, and the measurements of the extinction coefficient and flame temperature were used to retrieve two dimensional fields of soot temperature, volume fraction, radiative intensity and degree of maturity. In general, the sooting propensity and radiative behavior of the anisole flames follows a similar trend than typical hydrocarbon fuels when increasing the OI. However, the spatial distribution of soot volume fraction is enhanced, particularly near the flame centerline. In contrast, the soot production is promoted by the OI, near the flame wings. The same effect can be observed for the soot temperature. Indeed, temperature increases, promoting formation and oxidation processes, specially at the locations near the maximum soot volume fraction. In general, the maturity of soot particles is affected as the OI is changed. Also, it is observed that the degree of maturity is enhanced by flame temperature. In order to support these local observations, a statistical analysis was carried out.

Finally, the results obtained yield a curated database for validating detailed soot production models of oxygenated fuels, and to gain further insights on the evolution of soot maturity and propensity of these particular fuels under different oxidizer conditions.

Keywords: Oxygen index, maturity, volume fraction, soot, biofuels, radiation.

Índice de Contenidos

1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Alcances	3
1.3. Objetivos	3
1.3.1. Objetivo General	3
1.3.2. Objetivos específicos	3
2. Revisión bibliográfica	5
2.1. Anisol y biocombustibles	5
2.2. Variación de OI	7
2.3. MW-LOSA y propiedades de llamas	10
3. Marco Teórico	13
3.1. Combustión	13
3.1.1. Combustibles	14
3.1.2. Impactos de la quema de combustibles	17
3.2. Llamas	20
3.2.1. Llamas de difusión	21
3.2.2. Llamas de premezcla	23
3.2.3. Parámetros de experimentos en llamas	24
3.3. Hollín	28
3.4. Multiwavelength Line of sight attenuation	31
3.4.1. Fracción en volumen de hollín	31
3.4.2. Modulated Absorption/Emission MAE	33
3.4.3. Temperatura	41

3.4.4. Madurez	42
3.4.5. Radiación de la llama	46
4. Metodología	49
4.1. Información experimental	49
4.1.1. Setup experimental	49
4.1.2. Condiciones experimentales	51
5. Análisis de resultados	53
5.1. Distribución de campos	53
5.2. Análisis local	56
5.3. Análisis del error	61
5.4. Análisis estadístico	63
6. Conclusiones	67
A. Estadísticas descriptivas de las variables	83
B. Cálculo de índice de oxígeno con Python	87
C. Cálculo del coeficiente β de madurez con regresión lineal al origen con Python	89
D. Análisis de rendimiento de cálculo del ajuste de curva de regresión lineal para β	93
E. Cálculo de los LHV de la mezcla experimental de combustibles	97

Índice de Tablas

2.1. Variaciones de OI utilizadas por distintos autores en la literatura	10
4.1. Condiciones experimentales para el flujo oxidante	52
A.1. Estadísticas de variable z	83
A.2. Estadísticas de variable r	83
A.3. Estadísticas de variable r	84
A.4. Estadísticas de variable f_s	84
A.5. Estadísticas de variable temperatura	84
A.6. Estadísticas de variable radiación	84
A.7. Estadísticas de variable función de absorción 810	85
A.8. Estadísticas de variable β	85
A.9. Estadísticas de variable k_{ext}	85
A.10. Estadísticas de variable f_{soot} con $E(m)$ constante	85
A.11. Promedios de la fracción en volumen de hollín con $E(m)$ variable y $E(m)$ constante a diferentes alturas de la llama y porcentajes de OI	86
D.1. Resultados de contabilización de tiempos de ejecución	94

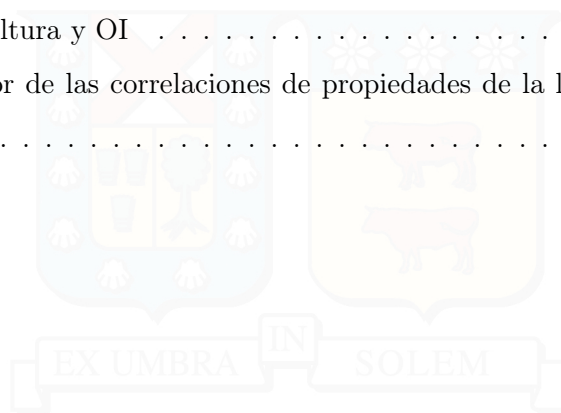


Índice de Figuras

2.1. Comparación de diferentes combustibles relacionando su consumo volumétrico, emisión de CO ₂ específica y su emisión de material particulado (PMI), fuente: [1]	6
3.1. Triángulo de requisitos básicos de combustión	15
3.2. Consumo de energía proyectado en el mundo hasta el 2050 por tipo de combustible utilizado [2]	15
3.3. Producción global de biodiésel desde el 2000 al 2019	16
3.4. Reacción del fenol con radical para formar anisol a través de la metilación. .	17
3.5. Llamas de premezcla y difusión en un estudio de metano con adición de H ₂ en un quemador Bunsen. Fuente: [3]	21
3.6. Ejemplos de llamas de difusión. Fuente: [4]	22
3.7. Esquema de llama de premezcla con interacción. Fuente: [5]	23
3.8. Fracciones molares de combustible quemado con variación de equivalence ratio entre 0.5 y 2.0. Fuente: [6]	25
3.9. Esquema del proceso de formación del hollín en llamas, donde se observa la pirólisis del combustible, anillos simples, estructuras aromáticas y nanopartículas en la parte inferior izquierda. En la parte superior derecha se observan partículas primarias y agregados de partículas primarias. Fuente: [7]	29
3.10. Esquema de intensidad de luz modulada transmitida a través de una llama premezclada de etileno. Fuente: [8]	34

3.11. Esquema del camino óptico que atraviesa la luz hasta la cámara sensor EMCCD. T_i y k_i son correspondientes a las temperaturas y coeficientes de absorción discretizados por capas. En ambos lados se observa un lente colimador y un lente enfocador para el camino óptico del laser. El esquema considera tanto mediciones de LOSA y de emisión. Fuente: Elaboración propia.	36
3.12. Relación entre el coeficiente de madurez y las funciones de absorción a 532 y 810 nm, con el contenido orgánico en las partículas de hollín expresado en el porcentaje. Fuente: [9]	44
4.1. Setup utilizado para las mediciones de la llama de Anisol con la técnica de multi-wavelength Line-of-sight attenuation	51
5.1. Campos resueltos espacialmente de (a) fracción en volumen de hollín, (b) temperatura, (c) divergencia de flujo radiativo calculado con la rutina DOM e (d) índice de madurez β para distintas condiciones del índice de oxígeno.	55
5.2. (a) Fracción en volúmen de hollín integrada radialmente B_s y la media de tasas de formación y oxidación a través de la pendiente de la curva B_s representadas como líneas punteadas con referencia en el eje derecho en función del HAB. (b) Valores máximo de B_s y los valores medios de $\alpha_{for/ox}$. Las líneas continuas en el eje izquierdo representan B_s , mientras que las líneas punteadas representan $\alpha_{for/ox}$ en el eje derecho.	57
5.3. (a) Temperatura, (b) fracción en volumen de hollín, (c) divergencia de flujo radiativo and (d) coeficiente de madurez en las ubicaciones de máximo f_s (columna izquierda) y la línea central de la llama (columna derecha) en función de la altura de llama. Como gráficos insertos se puede observar la variación de cada propiedad en función del OI en la posición donde el B_s es máximo.	58
5.4. Perfiles radiales de (a) T_s , (b) f_s , (c) $\nabla \cdot \dot{q}_r$ y (d) β en la ubicación de HAB donde se encuentra $B_{s,max}$	59
5.5. (a)-(d) Función de densidad de probabilidad para cada propiedad del hollín sobre toda la llama. (e) Gráfico de β vs T_s para cada punto de la llama, con una regresión lineal para toda la data y la ecuación resultante.	61

5.6. Errores relativos para la (a) Temperatura, (b) fracción en volumen de hollín, (c) divergencia del flujo radiativo, (d) índice de madurez β y (e) función de absorción a 810 nm, para diferentes condiciones de índice de oxígeno. . . .	62
5.7. Porcentaje de variación de la fracción en volumen de hollín a lo largo del radio según altura y OI	64
5.8. Mapa de calor de las correlaciones de propiedades de la llama de anisol en estudio	66





1 | Introducción

1.1. Motivación

La combustión es un fenómeno que se encuentra presente constantemente en los procesos que requieren generación de energía, tanto de forma directa como indirecta. Ejemplos cotidianos en los que se encuentra presente la combustión son por ejemplo el uso de fuego para cocinar alimentos en los hogares, donde se utiliza gases licuados del petróleo como combustible para quemar y generar energía para cocinar [10]. También se encuentran los automóviles que son puestos en marcha por motores de combustión interna, los cuales mezclan combustible como el diesel y petróleo, los cuales son una mezcla de hidrocarburos alifáticos y aromáticos que junto a una bujía, la presión adecuada y una presencia adecuada de aire son capaces de hacer combustión dentro de un motor para que este pueda entregar energía mecánica a un automóvil [11, 12, 13, 14]. Pero la combustión si no es manejada de forma debida, puede traer consigo problemas asociados como la combustión incompleta, la cual no es deseable debido a los productos de esta, principalmente componentes orgánicas y monóxido de carbono [15]. La combustión incompleta esta generalmente asociada a mezclas pobres de aire-combustible, donde la poca presencia de aire conlleva a la generación del monóxido [16].

Entre los productos orgánicos mencionados anteriormente, uno de los más importantes de las últimas décadas producido por la combustión es el hollín, el cual se genera a partir de la condensación de la materia orgánica vaporizada del combustible, generándose a partir de un número de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) que se consideran como los precursores del hollín. [17] También se considera que el hollín es parte de los principales causantes del calentamiento global [18] (por su absorción radiativa), enfermedades en humanos y seres vivos, provocando problemas como enfermedades cardiovasculares, cáncer y

enfermedades respiratorias con distintas consecuencias a nivel celular. [19]

Para poder reducir las emisiones de hollín realizadas por los combustibles convencionales, es necesario buscar alternativas para poder disminuir la producción de estos elementos. Entre opciones de combustibles que se utilizan como una alternativa viable son los combustibles oxigenados, los cuales tienen en su cadena oxígeno el cual aporta directamente al proceso de oxigenación en la combustión, obteniendo así mejores rendimientos y así disminuir la contaminación ambiental y los requerimientos de la gasolina al ser usado como aditivo. [20, 21] Entre estos combustibles alternativos se pueden mencionar los alcoholes, éteres, aceites no comestibles y entre otros.

Ante esta posibilidad, uno de los combustibles que ha ganado atención recientemente es el anisol, el cual es un combustible oxigenado aromático que es obtenido del procesamiento de la lignina, el cual es un polímero polifenólico irregular sintetizado por polimerización deshidrogenativa. [22] Gracias a la presencia de alcohol en este compuesto es que se esperan mejores rendimientos al momento de ser utilizado en mecanismos de combustión. Puede ser utilizado con combustibles convencionales en formato de mezcla, entre ellos el n-heptano [23] el cual es conocido por su baja toxicidad, tendencia a suprimir la formación de hollín y su contribución a reducir las emisiones de hidrocarburos (HC) y monóxido de carbono (CO). [24]

Sin embargo, no son muchos los estudios que se han enfocado en la caracterización de la formación de hollín en llamas de anisol, siendo aún menos los que se enfocan en caracterizar la madurez del hollín en este tipo de combustible por lo que es importante realizar esta caracterización del combustible para poder ver el impacto que podría tener en su utilización.

Para que efectivamente se pueda medir si la mezcla de un combustible es beneficiosa, es de necesidad aplicar métodos innovativos que permitan medir el nivel del elemento a estudiar, siendo este caso el hollín.

1.2. Alcances

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

El objetivo principal es caracterizar mediante un estudio experimental la formación, madurez, temperatura y radiación de partículas de hollín y analizar el efecto que tienen diferentes configuraciones de índices de oxígeno en las propiedades de la llama de difusión laminar en un quemador Gülder axisimétrico de coflujo.

1.3.2. Objetivos específicos

- Realizar mediciones experimentales de anisol mezclado con metano con distintas composiciones de flujos másicos de aire y oxígeno.
- Analizar el comportamiento de las propiedades de la llama de anisol a diferentes OI.
- Calcular tasas de formación de hollín para las diferentes llamas estudiadas.
- Realizar un análisis de sensibilidad de las variables para medir su error de propagación experimental.
- Comparar el impacto que tiene la consideración de una función de absorción dependiente de la longitud de onda y una constante.
- Realizar un análisis estadístico para determinar cual variable incide más en el nivel de la madurez del hollín.



2 | Revisión bibliográfica

En este capítulo se abordarán los trabajos que se han enfocado principalmente en los tópicos asociados al estudio de la madurez del hollín en llamas de difusión laminar, abordando así distintas aristas que deben ser consideradas al momento de realizar un estudio experimental y poder realizar comparaciones reales que permitan validar lo ejecutado.

2.1. Anisol y biocombustibles

El anisol es un combustible que ha sido seleccionado como objetivo de análisis en este trabajo debido a su potencial como alternativa para reducir los efectos adversos de los combustibles tradicionales. Para comprender su desempeño en diferentes contextos, es importante considerar las propiedades y caracterizaciones realizadas en estudios previos.

El anisol es un biocombustible derivado del procesamiento de la lignina y se considera un buen candidato para su uso como parte de mezclas biocombustibles y combustibles tradicionales. Su estructura aromática se ha demostrado beneficiosa para el desempeño de los motores [25, 26].

El uso de combustibles oxigenados, como el anisol, presenta un trade-off entre la formación de NOx y hollín en los motores. Se ha observado que a cierto nivel de NOx, se obtiene una menor producción de hollín en comparación con el diesel tradicional.

En un estudio realizado por Wojcieszuk et al. [27], se investigó el desempeño del anisol y el isobutanol como mezclas de biocombustibles para motores de encendido por chispa. Este estudio abarcó el proceso de conversión, transporte, emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y costos asociados. Los resultados mostraron que ambas mezclas son buenas opciones para una transición gradual hacia los biocombustibles. Se observó un aumento del 12-29 % en la cantidad de HC y del 17-51 % en la cantidad de CO, los cuales podrían ser mitigados mediante el uso de catalizadores. Además, se encontró que estas mezclas podrían contribuir

a una disminución del 11 % al 22 % en las emisiones de GEI.

Otro aspecto importante del anisol es su nivel de toxicidad, el cual se considera similar al de la gasolina. Gschwend et al. [1] realizaron una comparación entre el anisol, el 2-phenylethanol y el 4-methylanisole en términos de toxicidad. Los últimos dos compuestos resultaron ser altamente tóxicos, lo que los descarta como opciones viables debido a sus efectos en la salud y el medio ambiente. Además, se observó que el consumo volumétrico de anisol es ligeramente inferior al de la gasolina convencional, en alrededor del 4%. Sin embargo, las emisiones de CO_2 aumentan aproximadamente un 16% en comparación con la gasolina. También se espera que el anisol genere una mayor cantidad de hollín en comparación con la gasolina tradicional, como se muestra en la figura 2.1.

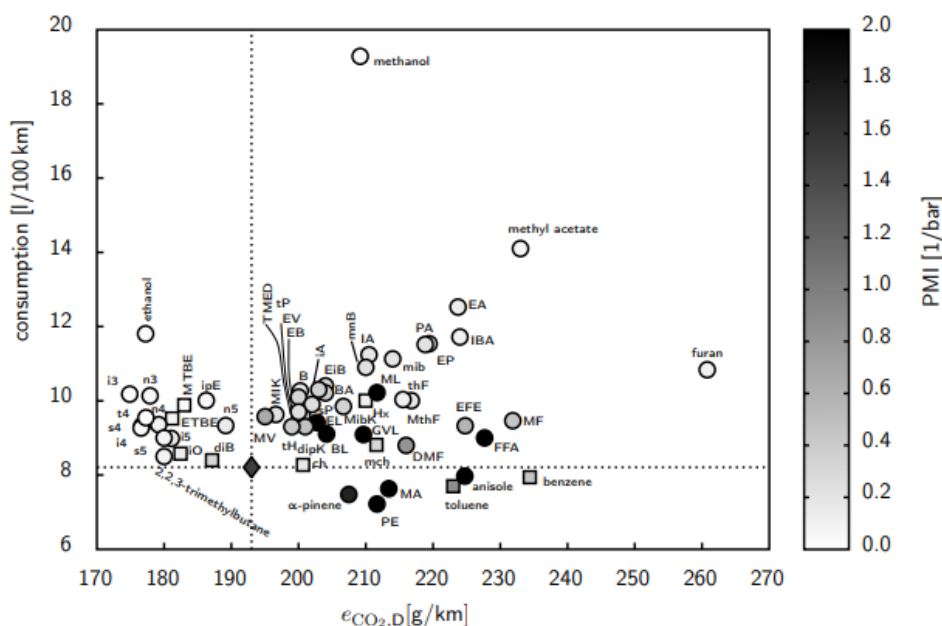


Figura 2.1: Comparación de diferentes combustibles relacionando su consumo volumétrico, emisión de CO₂ específica y su emisión de material particulado (PMI), fuente: [1]

Ante esto, es interesante ver si efectivamente el anisol sería una buena alternativa como un combustible renovable. Zhang et al. [28] estudiaron experimentalmente y computacionalmente los efectos del anisol y el tolueno en la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) mezclados con un n-heptano en llamas laminares de premezcla, lo cual indicaría como se aumentan los precursores del hollín. Entre sus resultados obtuvieron un aumento en la formación de PAH al añadir anisol y tolueno; sin embargo, el aumento de PAH fue mayor con tolueno que anisol, lo cual indica que el anisol sería menos propenso a

generar hollín.

En otro enfoque, Wagnon et al. [29] estudiaron el anisol mediante un enfoque experimental y de modelación, donde a través de mecanismos de simulación CHEMKIN generaron simulaciones de reactores perfectamente agitados, los cuales compararon con sus mediciones experimentales. Consideraron presión ambiente y temperaturas de 675 y 1275 K, y en rangos de ratio de equivalencia de ϕ entre 0.5 y 2.0. También, hicieron análisis de velocidad de llama laminar y tiempos de desfase de ignición.

Chen et al. [30] estudian el anisol en llamas de contraflujo bajo condiciones de oxígeno-combustible, las cuales son quemar la biomasa con CO_2/O_2 en vez de aire para generar una captura de CO_2 más eficiente, para posteriormente validarlo con un mecanismo químico.

El estudio de biocombustibles es importante para la industria ya que su implementación permite disminuir la emisión de gases invernaderos y la huella de carbono. Por ejemplo el estudio realizado por Moore et al. [31] indica que se hicieron mediciones comparativas en un avión NASA DC-8 entre un combustible puro de Jet A y un combustible 50:50 en volumen mezclado de Jet A con biocombustible derivado del aceite de camelina. Entre sus resultados se obtuvo que la cantidad y masa de emisiones disminuyó en un 50 a 70 %.

En conclusión, a pesar de la aparición de tecnologías más novedosas como el hidrógeno verde y las celdas solares, es importante continuar estudiando el anisol y otros biocombustibles debido a su potencial para diversificar las alternativas a los combustibles fósiles en el futuro. Estos biocombustibles, como el anisol, pueden desempeñar un papel relevante en la transición hacia una matriz energética más sostenible al reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y disminuir la dependencia de los combustibles convencionales. La investigación y desarrollo de biocombustibles, incluyendo el análisis de propiedades y características, son cruciales para ampliar las opciones disponibles y avanzar hacia una sociedad más sostenible desde el punto de vista energético.

2.2. Variación de OI

Los primeros trabajos realizando variaciones de oxígeno remarcando el índice de oxígeno como una propiedad que puede afectar en la combustión de la llama data del año 1957, donde Wolfhard et al. [32] hacen una reseña de combustión y llamas, mencionándose 3 estudios [33, 34, 35] que la presencia de oxígeno en el oxidante impacta de forma moderada

en la tasa de quema de combustible de la llama.

Continuando las mediciones de variación del índice de oxígeno, Abbot [36] se encarga de desarrollar un test del índice de oxígeno que permitiría manipular el índice de oxígeno y poder realizar distintas pruebas para ver como este puede afectar a la llama. Para esto, utiliza instrumentos como válvulas de presión y flujómetros. Acá menciona que utiliza 2 recipientes separados para el N_2 y el O_2 , donde se menciona que si bien se podrían variar los índices de oxígeno entre 0 y 100 %, es mejor utilizar un rango más acotado de 15 % y 30 %.

Shaddix y Williams [37] estudiaron llamas de difusión no premezcladas de metano CH_4 en un flujo turbulento, con un enfoque especial en la formación de hollín y la radiación térmica que este produce en un ambiente con variaciones de oxígeno en la llama, donde destacan que estos parámetros en la combustión son de gran importancia en la industria como la de la manufacturación de vidrio y forja de metales. Entre lo que se destaca, es que el aumento de la presencia de oxígeno en la combustión incrementa la transferencia de calor radiativa en la superficie de la llama de interés y la formación de hollín en la llama. Para realizar estas mediciones se han apoyado en la técnica de incandescencia inducida por láser plano (LII) y pirometría de 2 colores. Entre sus resultados, se puede destacar que a medida que se añade más oxígeno a un flujo másico constante de oxígeno de 40 *slpm*, se presencia un decrecimiento en la altura de llama luminosa de metano. También, a medida que se incrementa la presencia de oxígeno, aumenta la radiación de la llama, lo cual se espera que ocurra en el experimento a realizar. En cuanto a la fracción en volumen de hollín, esta presenta un aumento seguido por un decrecimiento de su curva máxima, significando que existe un máximo de fracción en volumen de hollín que puede ser obtenido al variar el oxígeno de la llama.

En cuanto a las temperaturas de la llama, esta incrementa a medida que se añade más flujo de oxígeno, lo cual concuerda con el aumento de la radiación, por lo que podría considerarse que existe una relación proporcional entre ellas que podría ser cuantificada.

Sun et al. [38] en su trabajo se dedican a estudiar una llama laminar de coflujo de etileno, variando su concentración del índice de oxígeno desde 16.8 % hasta un 36.8 %, diluyendo el aire con N_2 o añadiéndole O_2 . En este trabajo para medir el impacto, midieron la fracción en volumen de hollín, la luminosidad de la llama, la temperatura, el diámetro primario de partícula y la quimioluminiscencia de radicales OH.

Entre sus resultados destacan que la luminosidad de la llama, la fracción en volumen de hollín y la temperatura de llama están fuertemente correlacionadas entre ellas, mientras que el diámetro de partícula se relaciona bien con el tiempo de residencia del hollín en la llama.

También añaden que las tasas de formación y oxidación del hollín se correlacionan con la temperatura a lo largo de su eje.

Fuentes et al. [39] forman llamas de difusión de etileno con flujo de oxígeno con un OI entre 17 % y un 35 % para poder estudiar la altura de llama, la formación/oxidación del hollín, puntos de humo característicos y sus distribuciones de flujo radiativo.

Para analizar la llama realizan un estudio numérico y experimental donde simulan distintas propiedades como el flujo volumétrico, coeficientes de difusión de la temperatura ambiente, ratio de aire combustible y la temperatura de llama adiabática.

Dentro de sus resultados destacan 2 regímenes en las llamas, uno en el cual los índices de oxígeno menores al 25 % son dominados por la oxidación del hollín y marcados por una máxima fracción en volumen de hollín. En el segundo régimen es para llamas con índices de oxígenos mayores a 25 % donde se encuentran dominados por la formación del hollín, además de que la tasa de fracción en volumen de hollín es menor que en el primer régimen.

En otro estudio, Escudero et al. [40] analizan los efectos de el índice de oxígeno en una llama laminar de difusión inversa de etileno con variaciones de OI entre 21 % y 37 %, pudiendo cuantificar que la emisión de radicales CH^* decrecen a medida que incrementa el OI. También en sus resultados obtuvieron que la altura de llama luminosa incrementa con el OI a diferencia de una llama laminar tradicional la cual disminuye. Este efecto se le atribuye a que el hollín puede formarse y crecer aun más allá de la zona de reacción. Para poder cuantificar la distribución global de la producción de las distintas propiedades del hollín, aprovechan la axisimetría de las llamas de difusión estudiadas e integran a través del radio para poder realizar comparaciones de cuanto hollín se forma a lo largo de toda la altura de la llama, a este valor integrado le denominan β de integración radial.

Otro de sus resultados es que obtuvieron que para fracciones en volumen de hollín en perfiles radiales a distintas alturas donde a medida que se incrementa el OI, la producción de hollín va incrementando en los bordes de la llama y volviéndose más delgada esa zona de producción. También se puede observar que se obtuvo un incremento en la radiación global

de la llama comparado por la fracción radiativa de la llama χ_r con una estimación de R^2 de 0.9602.

En la Tabla 2.1 se han recopilado rangos de variaciones de oxígeno utilizados por distintas investigaciones en quema de llamas laminares:

Tabla 2.1: Variaciones de OI utilizadas por distintos autores en la literatura

Autor	OI_{min} %	OI_{max} %	Combustible
Sun et al. [38]	16.8	36.8	Etileno
Zhang et al. [41]	21	50	Etileno
Jain et al. [42]	21	76.3	Metano
Cortés et al. [43]	17	33	Etileno-propano-butano
Escudero et al. [44]	21	37	Etileno
Escudero et al. [40]	21	37	Etileno-propano-butano
Henríquez et al. [45]	21	37	Propano
Fuentes et al. [39]	17	35	Etileno
Oh & Shin [46]	25	40	Propano
Lee et al. [47]	50	100	Metano

Entre ellas se puede observar que todas tienen en común que tienen al menos un 17 % de oxígeno volumétrico para poder generar una llama y que las llamas mayormente utilizadas son de etileno.

2.3. MW-LOSA y propiedades de llamas

A través de los años, en el campo de la combustión, los procesos de formación de hollín han sido ampliamente estudiados a través de técnicas ópticas no intrusivas que permiten utilizar las propiedades de las partículas de hollín para estimar el impacto que pueden tener estas en el medio ambiente. En este estudio se utilizará la técnica de line-of-sight attenuation (LOSA) y mediciones de emisión a 4 longitudes de onda distintas (500, 532, 660 y 810 nm) en el espectro visible y cercano al infrarrojo.

En estudios tempranos del desarrollo de la técnica, se desarrollaron métodos ópticos no intrusivos que caracterizaban los procesos de formación y sus tasas de producción basados principalmente en la extinción de la llama como el estudio de Santoro et al. [48], en el

cual mediante mediciones simultáneas de dispersión y emisión de luz en llamas de difusión coanulares usando eteno y etano. En su estudio obtienen mediciones basadas en la posición radial de la llama en distintas ubicaciones de su altura, para la captura de datos usan fotomultiplicadores, con filtros de distintos anchos de banda. Para el procesamiento obtienen un coeficiente de extinción k_{ext} , para esto usan el límite de tamaño de rayleigh como supuesto, el cual indica que el tamaño cumple con la relación $2\pi r < 0.3$. Definen también la función de absorción del hollín como una relación de índice refractivo. También, toman en consideración que el coeficiente de extinción k_{ext} es dependiente de la posición de la llama que se esté midiendo. Posterior a la obtención del k_{ext} , relacionan este con la fracción en volumen de hollín a través de una relación de todas las partículas contenidas en un espacio intervalar de dD . Más información respecto a la metodología puede ser encontrada en el marco teórico.

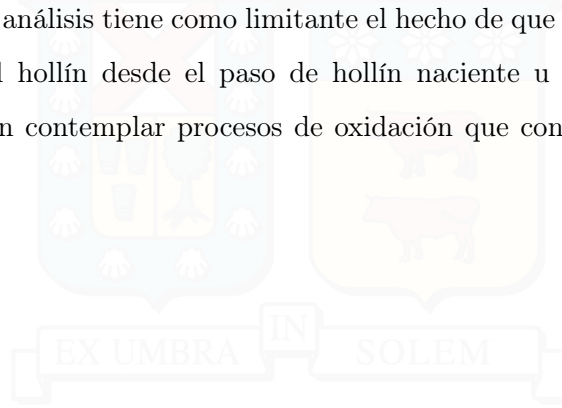
En el estudio de Greenberg & Ku [49] desarrollan la técnica que permiten una adquisición de datos multidimensionales a través de LOSA. En este estudio mencionan que la fracción en volumen de hollín tiene un impacto directo en la radiación emitida por la llama. En su estudio obtienen el coeficiente de extinción óptico k , explican como se relaciona con el límite de Rayleigh, y como se obtiene la fracción en volumen de hollín con este método. En su experimento utilizan etileno y obtienen las fracciones en volumen de hollín a distintas ubicaciones del eje de la llama.

En general, el estudio de las propiedades de las llamas con LOSA es menos intrusivo para la llama en comparación a mediciones realizadas con incandescencia inducida por laser (LII), ya que el último puede modificar la estructura de las partículas de hollín y sus propiedades ópticas. En el estudio de Vander et al. [50] indica que en estudios de LII la fluencia del laser puede provocar vaporización y fragmentación de las partículas primarias y agregados. Sin embargo, la técnica de LII bajo parámetros bien establecidos puede ser de alta utilidad para determinar propiedades de la llama como por ejemplo tamaños de partícula primaria [51].

Para la comprensión de los objetivos que se desean lograr, se seguirá el esquema descrito por el trabajo de Yon et al. [9], en el cual caracterizan la madurez de las partículas de hollín en una llama de difusión laminar axisimétrica de etileno en un quemador de coflujo, aprovechando la dependencia espectral de la función de absorción del hollín obtenida por Bescond et al. [52]. En su análisis determinan propiedades tales como la temperatura,

fracción en volumen de hollín y madurez. Para la medición de la madurez del hollín, su estudio utiliza el índice de madurez el cual varía acorde a la variación espectral de la función de absorción $E(m, \lambda)$. Entre sus resultados encontraron partículas maduras de hollín en la punta de la flama en la región central de la llama y también en las wings de la llama.

Se debe considerar que este análisis tiene como limitante el hecho de que solo contempla un proceso de maduración del hollín desde el paso de hollín naciente u orgánico hacia hollín grafitizado y maduro, sin contemplar procesos de oxidación que convierte el hollín grafitizado en amorfo.



3 | Marco Teórico

3.1. Combustión

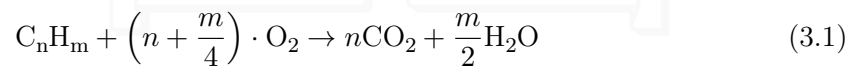
El proceso de la combustión es un proceso químico potente el cual se ha utilizado en los últimos siglos de la historia humana para poder abastecer el mundo a base de su necesidad de crecimiento económico, donde el rol protagónico de la combustión ha sido necesario para poder sustentar el crecimiento que se ha llevado a lo largo de los años, siendo utilizada masivamente para procesos industriales desde el tiempo en que se creó la máquina de vapor en los años 1700, siendo aun mayormente potenciada con la creación de los motores de combustión interna en los años 1800, llegando a vastas aplicaciones en nuestro mundo moderno como motores de combustión interna para poder movilizar autos, trenes, barcos, aviones, cohetes y distintos medios de transporte indispensables para el mundo globalizado de hoy en día [53].

Para realizar la movilización de estos vehículos mencionados, es necesario tener un sistema de propulsión, donde algunos utilizan motores de reactores, de combustión interna o de pistones. Esta energía producida por la reacción del combustible es traducida a energía mecánica a través de complejos diseños. Para generar esta combustión, es necesaria la presencia de un oxidante y un combustible, el cual puede ser sólido, líquido o de gas, usualmente usado líquido para motores de combustión interna. Mientras ocurre la combustión, se crean distintas sustancias químicas llamadas productos de combustión, los cuales son generalmente agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2) dada la naturaleza de los combustibles principalmente usados que son los hidrocarburos, los cuales tienen una composición del estilo C_nH_m [54].

Generalmente, la combustión se produce a través de la quema de combustible junto a aire, el cual tiene una composición aproximada de 21 % O_2 y 78 % N_2 , por lo cual podrían

generarse productos de combustión de óxidos nitrosos (NO_x , nitrógeno + oxígeno). Entre óxidos nitrosos que se encuentran dentro de los productos de combustión al utilizar sistemas convencionales se encuentra el óxido nítrico (NO), el dióxido de nitrógeno (NO_2) y el óxido nitroso (N_2O), proviniendo principalmente de la quema de combustibles fósiles tales como gas, petróleo y carbón utilizando aire como oxidante [55]. Un punto a considerar respecto a esta aparición de especies es que están directamente relacionados con el aumento local de la temperatura de combustión, por lo que ante un aumento de la temperatura, hay un aumento en la producción de los NO_x [56].

Una forma generalizada de considerar la estequiometría para combustibles del estilo C_nH_m es:



También es necesario considerar la presencia de una fuente de calor, la cual provea de una energía de ignición, la cual permita iniciar la combustión, la cual se desencadenará por si sola una vez se le haya entregado esta energía. Cada gas tiene su propia energía mínima de ignición (MIE), la cual dependerá inversamente de la velocidad de la llama u_l^3 , de la presión p^2 y directamente de la conductividad térmica del medio [5], mientras más rápida sea la velocidad de llama del combustible usado, menor energía de ignición será necesaria para realizar la combustión, donde entra a jugar un rol de seguridad al abarcar este tópico con profundidad.

$$Q_{p,min} = \frac{k^3}{p^2 u_l^3} \quad (3.2)$$

Tras estas definiciones, se debe comprender que existe un triángulo de la combustión (ver figura 3.1), donde los componentes calor de ignición, combustible y agente oxidante deben existir para que pueda llevarse a cabo la quema de combustible.

3.1.1. Combustibles

La crisis global de combustibles es innegable, considerando que las reservas de combustibles convencionales son finitas, no hay indicios de que en el corto plazo exista una baja en el consumo de estos combustibles convencionales, dado el incremento de demanda energética, la cual se espera que se incremente entre un 20 % a un 30 % del 2040 en adelante [57]. El rol



Figura 3.1: Triángulo de requisitos básicos de combustión

de los combustibles en la historia humana ha sido de alto impacto, ya que han permitido avances tecnológicos, sociales, económicos y de desarrollo progresivo, pero también un gran deterioro en el medioambiente.

Considerando que proyecciones indican que el uso de combustibles convencionales seguirá presentes hasta el 2050, es importante considerar su rol dentro de la producción de energía, estimándose que hasta el año 2021 un 80.64 % de un total de $1.012E17$ kJ son producidos a partir de quema de combustibles tradicionales, mientras que para biocombustibles líquidos esta proporción es solo del 1.07 % a la fecha [2, 58].

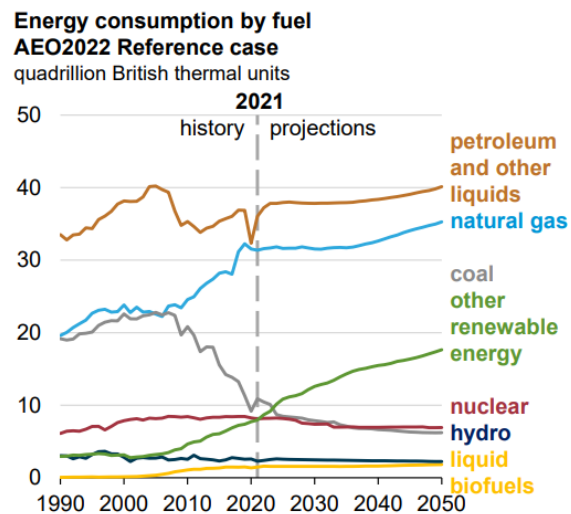


Figura 3.2: Consumo de energía proyectado en el mundo hasta el 2050 por tipo de combustible utilizado [2]

Pero ante la necesidad de energías más limpias y con menos residuos, es importante seguir estudiando la alternativa presentada por los biocombustibles, los cuales podrían permitir reducciones de los polutantes. El panorama actual de la producción de biocombustibles se puede ver representado en la figura 3.3, en la cual se observa un aumento marcado de la producción de biocombustibles, los cuales han empezado ser parte del esquema energético.

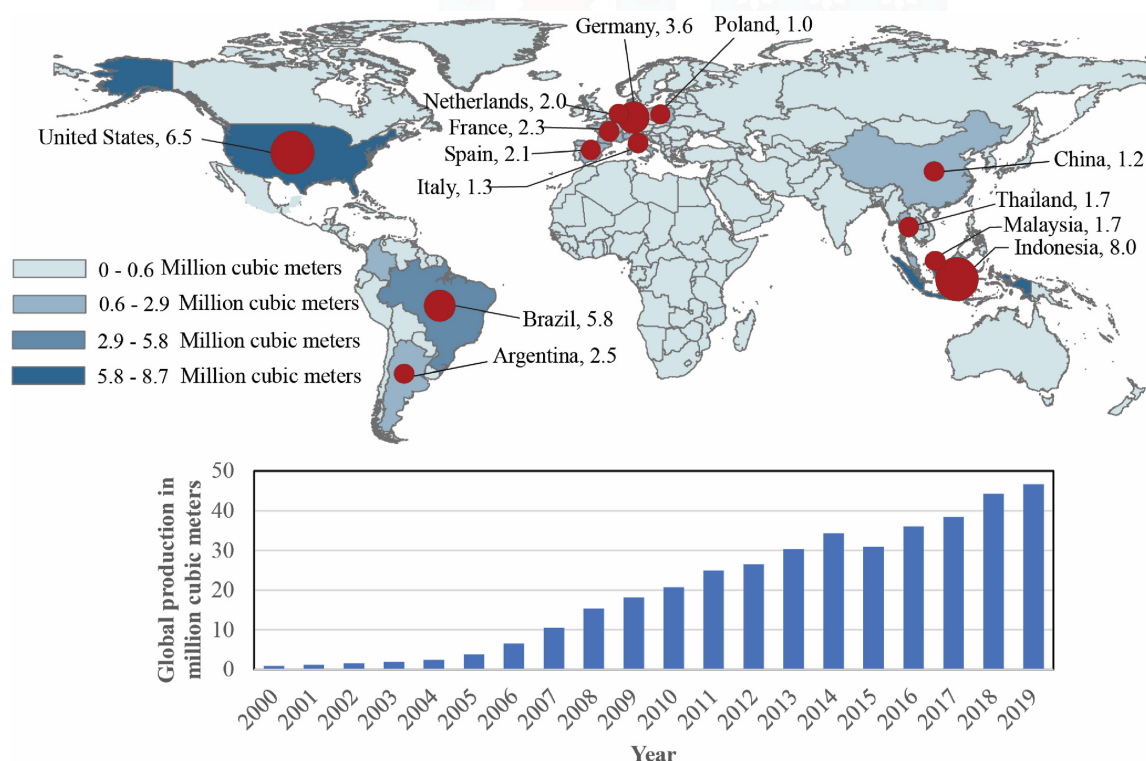


Figura 3.3: Producción global de biodiésel desde el 2000 al 2019

Entre los tipos de biocombustibles que se pueden obtener de distintas fuentes, entre ellas se encuentran aceites vegetales, grasas animales, desechos de aceites de cocina, aceites no comestibles [59]. Los combustibles, como el biogas, etanol y biodiésel, son categorizados como biocombustibles de primera generación, dado que han sido los primeros en haber sido reconocidos como un potencial para la producción masiva; sin embargo, han sido criticados por la poca sustentabilidad en el marco que estos son producidos [60]. Para este estudio, el anisol es el foco principal a caracterizar, siendo necesario entender su origen, composición y utilización. El anisol es obtenido de la metilación del fenol [61], lo cual implica añadir un radical de CH_3 al fenol que permita sintetizar este compuesto, como se puede observar en la figura 3.4.

Existen otras numerosas reacciones distintas para obtener anisol, tal como la síntesis

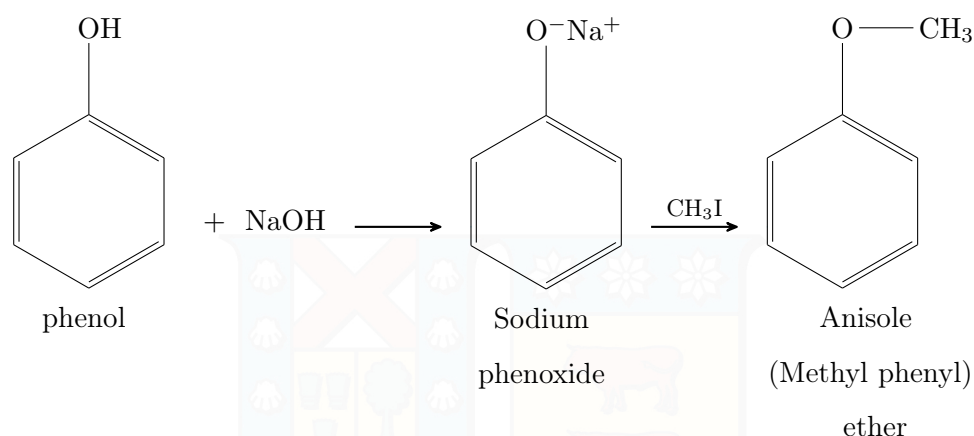


Figura 3.4: Reacción del fenol con radical para formar anisol a través de la metilación.

de Williamson, la O-metilación de compuestos aromáticos y entre otras. Pero también el anisol puede ser obtenido a través de la hidrodesoxigenación derivada de la lignina, la cual es una de las estructuras aromáticas más abundantes en la naturaleza. La lignina tiene una amplia distribución y su desecho es significativo. La lignina ha recibido una amplia atención [62]. Mediante un proceso de despolimerización de la lignina se obtiene una mezcla de compuestos oxigenados aromáticos con una alta concentración de oxígeno. Entre los productos principales de este proceso se encuentra el anisol, que se genera mediante la pirólisis de la lignina. El anisol se ha clasificado como un combustible alternativo y se ha investigado su capacidad para ser utilizado en motores de ignición por chispa debido a su alto octanaje, que alcanza un valor de 120 [29].

3.1.2. Impactos de la quema de combustibles

3.1.2.1. Salud humana

A pesar de aportar ampliamente al avance tecnológico, es inusual que algo tan bueno como la quema de combustibles se pueda obtener sin nada a cambio, y es que la quema de combustibles trae consigo distintas especies que pueden ser dañinas para el cuerpo humano, como los hidrocarburos [63, 64, 65] y el monóxido de carbón [66]

3.1.2.2. Gases de efecto invernadero

El uso desmedido de combustibles han llevado a serios problemas medioambientales que hoy en día se han intentado frenar a través de tratados internacionales que desincentiven el

uso de los combustibles fósiles y hagan que los países que estén dentro de estos acuerdos se comprometan por una generación de energías de formas más sustentables y menos dañinas al medioambiente y a la humanidad; sin embargo, estos acuerdos como por ejemplo el protocolo de Kyoto han tenido problemas al establecer objetivos y plazos para la reducción de emisiones esperadas, considerándose un fallo, pero también un buen precedente para empezar a abordar los impactos del cambio climático, demostrando que no debe tomarse a la ligera. [67] La asociación internacional de transporte aéreo (IATA) tiene como objetivo el reducir la contaminación aérea relacionada a la aviación en un 50 % en comparación a los niveles presentados en los años 2000, midiéndose esta contaminación aérea a través del forzamiento radiativo (RF) en unidades de medida de mW m^{-2} , representando un total de 4.9 % de forzamiento radiativo antropogénico promedio mundial en el 2005 [68]

Entre los gases de efecto invernadero (GEI) se pueden encontrar el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4), el óxido nitroso (N_2O) y los gases fluorados.[69] El CO_2 proviene principalmente de la quema de combustibles fósiles y puede también ser emitido por impactos inducidos directamente por los seres humanos, tales como la deforestación, la remoción de tierras para la agricultura y la degradación de los suelos. Esto anterior se considera, ya que la tierra es capaz de remover CO_2 a través de la fotosíntesis de especies en suelos y cuerpos acuáticos, lo cual se conoce como procesos de secuestro de carbono [70]. El metano, por su parte, es emitido principalmente por agricultura, manejo de residuos, usos energéticos y quema de biomasa, los cuales aportan al aumento de la presencia de metano en la atmósfera [71].

El hollín también es un fuerte contribuyente al efecto invernadero; sin embargo, al no ser gas, no suele mencionarse comúnmente, este es un subproducto de la quema de bosques y consumo de los combustibles fósiles, el cual es acarreado por largas distancias gracias al fenómeno de transporte atmosférico [72]. Estas partículas incluso han alcanzado zonas como el polo norte a partir de Norteamérica y Eurasia. Su forma de aportar al calentamiento global es a través de la absorción de la luz solar y generando calor en la atmósfera, lo cual puede afectar en la formación de nubes y patrones de lluvia. [73, 74]

3.1.2.3. Global warming potential

Para poder cuantificar cuanto impactan los gases de efecto invernadero, el panel internacional de expertos del cambio climático ha desarrollado un concepto llamado potencial

de calentamiento global (GWP), el cual fue adoptado por el protocolo de kioto en 1997 [75], el cual permite convertir cualquier emisión de gas de efecto invernadero en emisiones equivalentes de CO₂. El GWP de un gas i es obtenido del forzamiento radiativo del gas, lo cual es definido como el cambio en la radiación neta promedio en la troposfera debido a un cambio de un agente externo, en este caso el sol. [76] Para calcularle se debe considerar la siguiente fórmula:

$$GWP_i(H) = \frac{\int_0^H RF_i(t)dt}{\int_0^H RF_{CO_2}(t)dt} = \frac{AGWP_i(H)}{AGWP_{CO_2}(H)} \quad (3.3)$$

Donde en la ecuación 3.3 H es el horizonte de tiempo, el cual es arbitrario, pero que ha sido adoptado generalmente en 100 años. También se plantea que se debe considerar un decaimiento exponencial de las especies, las cuales tienen un tiempo de residencia τ en la atmósfera, donde el potencial de calentamiento global absoluto AGWP es calculado en un horizonte de tiempo H como:

$$AGWP_i(H) = A_i\tau \left(1 - \exp\left(-\frac{H}{\tau}\right)\right) \quad (3.4)$$

El cual es la referencia base para el CO₂. Existen 2 tipos de GWP, uno considera los efectos de la absorción espectral de la energía por las especies junto a su tiempo de residencia en la atmósfera. Mientras que el GWP indirecto considera las reacciones químicas que puedan llevar a la formación de otros GEI como el ozono o el metano [77].

Tras la aplicación de esta metodología, el IPCC ha reportado en su quinto reporte del año 2014 [69] que los valores de GWP para un horizonte de 100 años para el metano CH₄ y el óxido nitroso N₂O son de 28 y 265 respectivamente, lo cual indica que por cada kilogramo de metano u óxido nitroso que sea liberado a la atmósfera es equivalente a liberar GWP veces kilogramos de CO₂ a la atmósfera. Lo cual significa que elementos como el CH₄ y el N₂O pueden ser considerados más dañinos que el CO₂ para el medioambiente en términos de aporte al efecto de calentamiento global, pero la emisión de estos en comparación al carbono sigue siendo menor.

Un acercamiento interesante a aplicar podría ser la simulación de cuantos kilogramos de especies se generarían tras la quema del combustible en estudio, sujeto a distintas condiciones como el ratio de equivalencia oxígeno-combustible o el índice de oxígeno, de esta forma poder cuantificar cuantos kilogramos equivalentes de CO₂ se están formando y compararlo con algún combustible convencional.

3.2. Llamas

Tras hablarse del fenómeno de la combustión, una de las primeras imágenes que se le viene a la cabeza a uno es el fuego. Pero aquello que se suele presenciar, generalmente son llamas, las cuales son generadas a partir de un material que se está quemando, siendo esto comúnmente combustibles en distintos estados de la materia como líquidos, sólidos o gaseosos.

Existe una numerosa cantidad de aplicaciones técnicas para estudiar las llamas, donde se suele realizar una combinación de la mezcla entre aire y combustibles en distintos modelos de cámaras de combustión, por ejemplo siendo uno de estos los pistones en los motores de combustión interna. En estos pistones se suelen generar llamas de difusión, donde se junta directamente el combustible con el flujo de aire y se hacen reaccionar sin haberlos mezclado anteriormente. Estas cámaras deben soportar grandes cantidades de energía a un nivel de temperatura adecuado [78].

Las llamas que se estudian se dividen en 2 tipos, unas son las llamas de difusión y las otras son llamas de premezcla, este estudio se enfoca en llamas de premezcla; sin embargo, se describirán ambos tipos de llamas. Estas llamas se pueden estudiar en un quemador diseñado para analizar ambos fenómenos, el cual se llama quemador de Bunsen [79] en el cual es un quemador de tubo, en el cual se introduce el combustible con una fuente de aire primaria inducida para producir una premezcla, la cual al momento de salir del tubo va a quemarse como llama de premezcla, si es que mucho combustible es introducido en este tubo, entonces se genera una llama secundaria al exterior donde reaccionará con el aire del ambiente para generar una llama de difusión, estos conceptos serán explicados a continuación.

Estas 2 llamas mencionadas se pueden ver en la Figura 3.5, en la cual a la izquierda se pueden ver 3 llamas de premezcla con diferentes porcentajes de adición de H_2 y a la derecha llamas de difusión con diferentes porcentajes de H_2 [3].

A primera vista se puede observar que las llamas de difusión tienen una mayor altura y una menor luminosidad, lo cual se traduce en una menor radiación a partir de la llama.

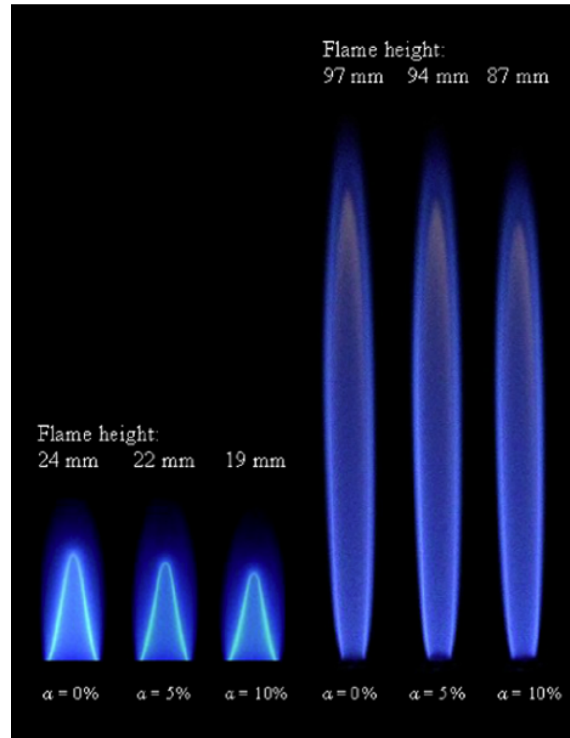


Figura 3.5: Llamas de premezcla y difusión en un estudio de metano con adición de H_2 en un quemador Bunsen. Fuente: [3]

3.2.1. Llamas de difusión

Estas son llamas que por esencia se generan a partir de que el combustible se encuentra separado del aire físicamente al momento de generarse la combustión. Estas se producen tras una interacción entre un combustible, generalmente gaseoso, que se mueve aguas arriba e interactúa con el aire que puede estar en movimiento o estancado, y al momento de interactuar, se genera la zona de reacción en la periferia de la llama.

Una de las características distintivas de las llamas de difusión es que su tasa de quema de combustible está determinada por la tasa en la cual el oxidante y el combustible se juntan con sus respectivas proporciones por cada reacción. Considerando que el oxidante, el cual generalmente es aire, puede cambiar sus propiedades respecto a la velocidad o la presión, estas variables pueden influir directamente en la formación de la llama.

En forma general, las llamas de difusión son generadas a través de configuraciones de coflujo [80] en laboratorios, estas llamas tienen una amplia región de reacciones químicas a diferencia de las llamas de premezcla, por lo que son útiles para analizar distintas propiedades de las llamas a lo largo de toda la llama. Estas llamas por naturaleza son más estables

que las llamas de premezcla, porque la tasa de reacción solo depende del suministro del aire y su difusión con el combustible en la reacción.

Este tipo de llama tiene una mayor cantidad de aplicaciones prácticas debido a lo fácil que es generar la llama dada su naturaleza. Ejemplos de llamas de difusión pueden ser la quema de combustibles al aire libre, las velas, fósforos, encendedores, sopletes, fogatas, incendios forestales, motores de diesel, etc. En todos estos casos se tiene en común la combinación de combustible con un oxidante, que en este caso sería el aire del ambiente.

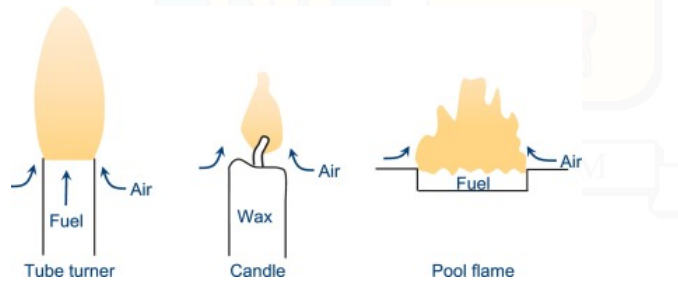


Figura 3.6: Ejemplos de llamas de difusión. Fuente: [4]

En las llamas de difusión se pueden apreciar llamas laminares y turbulentas, las cuales las separa principalmente la velocidad del flujo del oxidante, mientras mayor es este, mayor será la turbulencia de la flama [81].

Comúnmente estas llamas se presentan en formas laminares y axisimétricas, lo cual quiere decir que es posible estudiarlas en un plano de dos dimensiones y obviar la tridimensionalidad de la llama, ya que es simétrica sobre su eje radial, lo cual se convierte en una propiedad útil al momento de hacer análisis numéricos; sin embargo, debe tenerse en cuenta que esto es una aproximación y no se obtendrán siempre resultados realistas [82].

Dos objetivos inherentes que se generan cuando se estudian este tipo de llamas son el largo de la llama L_f y la forma de la llama, analizando su forma dependiendo de la posición en su largo en que se encuentre, denotándose por $r(x)$ [83].

Una propiedad a mencionar de las llamas es su altura de llama luminosa, la cual puede ser distinta a según altura de las zonas de reacción. Estudios han medido la altura a través de fluorescencia plana inducida por láser para poder determinar donde se encuentra el hollín luminoso [84]. De este estudio se puede esperar que a través de las técnicas de inducción por láser se puedan obtener las alturas luminosas de las llamas de Anisol para poder caracterizarle.

3.2.2. Llamas de premezcla

Tal como lo menciona su nombre, estas llamas de premezcla se caracterizan principalmente por ser generadas a partir de una mezcla previa de flujo combustible con un flujo oxidante antes de generar la reacción de combustión.

Entre ejemplos de llamas de premezcla generadas para su uso industrial está el quemador Bunsen y las llamas generadas por motores de encendido por chispas. Las llamas se pueden generar a través de procesos de deflagración y detonación, lo cual lo determina la velocidad de llama de estas, siendo un proceso de deflagración cuando la llama progresa de manera subsónica. [5]

Para generarse la llama, es necesario que el gas llegue a una temperatura de ignición, esta generalmente está asociada al concepto de velocidad de llama y a su energía de activación de la llama, para poder generar un fenómeno de ignición forzada [85].

Para entender como se forma la llama en un proceso de premezclado, se tiende a realizar un diagrama de interacción entre la concentración los reactantes y la temperatura de estos en la figura 3.7, donde se puede observar que existen 2 zonas, una de premezcla y una de reacción. En la zona de premezcla es donde se genera la mezcla de oxígeno y reactantes para elevar la temperatura hasta T_1 la cual es la temperatura de ignición, a partir de este punto en la zona de reacción se incrementara rápidamente hasta la temperatura máxima que es la de la llama. Por otro lado, los reactantes se consumen rápidamente en la zona de reacción, generándose un proceso exotérmico importante.

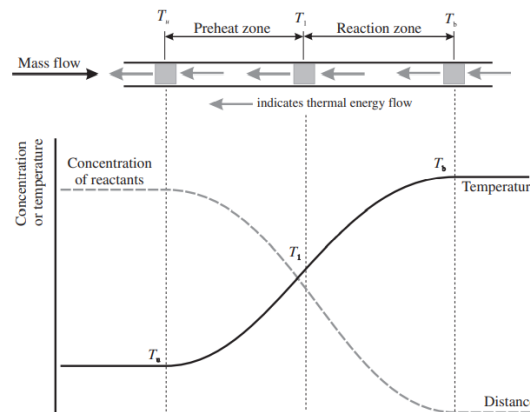


Figura 3.7: Esquema de llama de premezcla con interacción. Fuente: [5]

Otra característica importante de las llamas de premezcla es la velocidad de llama

laminar [86], la cual permite asociarle con los límites de flamabilidad de la llama. Esta propiedad depende también del equivalence ratio entre el combustible y el aire, siendo distinto su comportamiento según el tipo de combustible con el que se esté trabajando [87].

3.2.3. Parámetros de experimentos en llamas

Dentro de los experimentos de llamas, se estudian variaciones de parámetros interesantes que se pueden dar al momento de presenciar un fenómeno de llama laminar o de premezcla en la cotidianeidad. Estos parámetros estudiados son principalmente el ratio de equivalencia y el índice de oxígeno del oxidante.

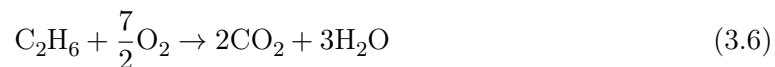
3.2.3.1. Equivalence ratio

El ratio de equivalencia o equivalence ratio, por su nombre en inglés, es uno de los parámetros que permite identificar si es que una mezcla de combustibles se está quemando sobre su cantidad estequiométrica. Este se define como un ratio denotado por Φ , el cual se calcula como [88]:

$$\Phi = \frac{\text{fuel-to-oxidizer ratio}}{(\text{fuel-to-oxidizer ratio})_{st}} = \frac{m_{fuel}/m_{ox}}{(m_{fuel}/m_{ox})_{st}} = \frac{n_{fuel}/n_{ox}}{(n_{fuel}/n_{ox})_{st}} \quad (3.5)$$

En este ratio se puede ver la relación entre la masa de combustible y oxidante, así como la relación de moles de combustible con oxidantes. Este ratio de equivalencia no debe confundirse con el ratio de hidrocarburo-oxidante.

Por ejemplo, si tenemos la relación estequiométrica de la quema del etano:



Si calculamos la relación estequiométrica con masa sería:

$$\left(\frac{m_{\text{C}_2\text{H}_6}}{m_{\text{O}_2}} \right)_{st} = \frac{1 \cdot (2 \cdot 12 + 6 \cdot 1)}{3.5 \cdot (2 \cdot 16)} = \frac{30}{112} \quad (3.7)$$

Y si calculamos la relación estequiométrica basándose en moles sería:

$$\left(\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6}}{n_{\text{O}_2}} \right)_{st} = \frac{1}{3.5} \quad (3.8)$$

Por otro lado, calculamos las relaciones de hidrocarburo-oxidante en masa y moles respectivamente:

$$\frac{m_{C_2H_6}}{m_{O_2}} = \frac{1 \cdot (2 \cdot 12 + 6 \cdot 1)}{1 \cdot (2 \cdot 16)} = \frac{30}{32} \quad (3.9)$$

$$\frac{m_{C_2H_6}}{m_{O_2}} = \frac{1}{1} = 1 \quad (3.10)$$

Si calculamos el equivalence ratio, podemos ver que es el mismo y se cumple la igualdad de la ecuación 3.5.

$$\frac{m_{fuel}/m_{ox}}{(m_{fuel}/m_{ox})_{st}} = \frac{n_{fuel}/n_{ox}}{(n_{fuel}/n_{ox})_{st}} = \frac{\frac{30}{32}}{\frac{30}{112}} = \frac{1}{3.5} = 3.5 \quad (3.11)$$

Este ratio se basa en la representación de la relación entre el aire y el combustible quemado, el cual se mueve entre el rango $[0, \infty[$, el cual indica que cuando la mezcla es menor a 1, se encuentra en un ambiente que es ligero en combustible y rico en oxidante, donde las llamas se caracterizan por oxidar todo su combustible, además de quedar incluso oxígeno sin quemar, lo cual puede generar algunos NOx, lo cual se ve en la figura 3.8, donde se ve que para ratios de equivalencia bajos hay una mayor presencia de especies como NO y N que pueden ser precursores del N_2O el cual es bastante dañino para el ambiente.

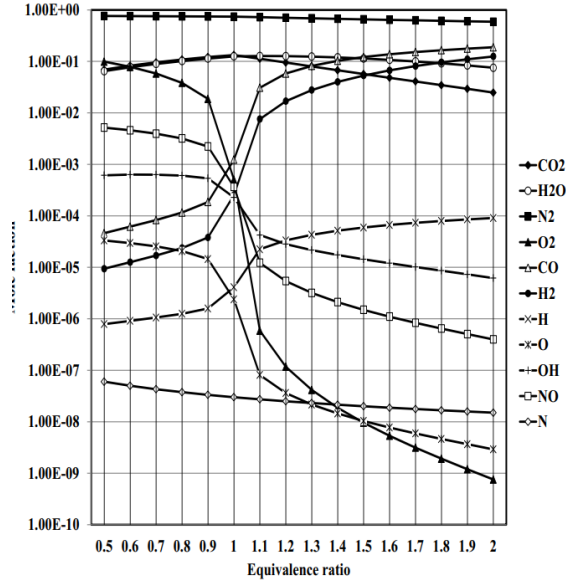


Figura 3.8: Fracciones molares de combustibles quemado con variación de equivalence ratio entre 0.5 y 2.0. Fuente: [6]

Por otro lado, cuando la mezcla es mayor a 1, se encuentra en un ambiente que es rico en combustible, lo cual lleva a que se genere una combustión incompleta y aparezcan más

especies indeseadas como hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y dióxido de carbono [89] como se ve en la figura 3.8.

Este ratio de equivalencia es de importancia para las llamas de difusión, ya que está asociado directamente a la presencia de oxígeno en una mezcla de llama combustible al momento de realizar la reacción, lo cual puede impactar directamente al desempeño energético que tenga la llama.

3.2.3.2. Índice de oxígeno

Tal como se mencionó anteriormente, las llamas tienen una directa relación con el ambiente oxidante en el cual se desarrollan, por esto es que es importante considerar los efectos que puedan tener las configuraciones del oxidante al momento de realizar muestras. Para poder cuantificar cuanto oxígeno tiene el oxidante a emplear en la combustión es que se considera el siguiente ratio, el cual permite ver en cuanto porcentaje en volumen se encuentra presente el O_2 :

$$OI \% = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} \cdot 100 \% \quad (3.12)$$

A este también se le menciona en la literatura definido como índice de oxígeno limitante (LOI) el cual es descrito por Campo [90] como "la mínima concentración de oxígeno, presentada como porcentaje en volumen, en una mezcla de oxígeno y nitrógeno que va a funcionar como oxidante en la combustión de un material el cual se encuentra inicialmente a condiciones de temperatura ambiente". Por lo que considerando esta definición, cada material tiene distintas condiciones de inflamabilidad, por lo cual nacen los test de índice de oxígeno que queman combustible bajo condiciones estándar de 25 °C [91] tras el cual se obtienen distintos LOI para ver cual es la cantidad mínima de oxígeno en moles en el oxidante para que se ejecute la combustión.

Entre los factores que pueden afectar a la combustión en términos del índice de oxígeno son:

- Espesor de la especie: A medida que se incrementa la especie, es necesario un mayor índice de oxígeno para poder realizar la combustión.
- Aditivos: Si es que se añaden aditivos a la llama, también puede necesitar un mayor índice de oxígeno.

- Retardantes de llama: Estos incrementan la cantidad necesaria de oxígeno para poder realizar la combustión, lo cual se condice con el objetivo de estos que son evitar que se propaguen las llamas.

Para los experimentos con llamas laminares se utilizan distintas variaciones de porcentaje de índices de oxígeno considerando el tipo de combustible el cual se esté utilizando y los efectos que se desean según el tipo de llama a utilizar, estas variaciones pueden consultarse en la tabla 2.1.

Para determinar el flujo de oxígeno y de aire utilizado en el experimento, se utiliza como base que se cumple la ley de los gases ideales, expresada por:

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (3.13)$$

En la cual, si se junta con la ecuación 3.12, tiene la relación de:

$$OI\% = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} \quad (3.14)$$

Considerando que se están usando 2 flujos de oxidantes, siendo aire y oxígeno (O_2). Si consideramos estos 2 flujos volumétricos como variables V_{air} e V_{ox} , y se considera que el aire está compuesto por 21 % de O_2 y 79 % de N_2 representados por X_{O_2} y X_{N_2} se tendría la siguiente relación para determinar el índice de oxígeno utilizado:

$$OI\% = \frac{V_{air} \cdot X_{O_2} + V_{ox}}{V_{air} \cdot (X_{O_2} + X_{N_2}) + V_{ox}} \quad (3.15)$$

Realizando esto como un sistema de ecuaciones considerando la conservación del flujo constante de $\dot{m}_{flow}$:

$$(X_{O_2} - OI\%) \cdot V_{air} + (1 - OI\%) \cdot V_{ox} = 0 \quad (3.16)$$

$$V_{air} + V_{ox} = \dot{m}_{flow} \quad (3.17)$$

De esta forma, se puede determinar el flujo de aire y oxidante necesarios para lograr cierto porcentaje de índice de oxígeno deseado. Este procedimiento ha sido plasmado en un código que se encuentra en el apéndice B.

3.3. Hollín

Entre los primeros descubrimientos registrados sobre la comprensión del hollín se encuentran los estudios realizados por Sir Percival Pott realizados en 1775, un doctor proveniente del reino unido que encontró que quienes limpiaban las chimeneas estaban más susceptibles a adquirir cáncer de escroto. [92] Esto otorgó las primeras sospechas, siendo confirmado décadas más tarde que efectivamente el hollín es un cancerígeno para la piel y pulmones a través de metodologías más contemporáneas como estudio histológico y radiológicos. [93, 94, 95]

El hollín es formado a partir de la combustión incompleta de combustibles fósiles o biocombustibles, el cual consiste en cadenas aglomeradas de esferas de carbono que se complementa con compuestos orgánicos dentro de sus cadenas. [96] Este compuesto absorbe radiación solar mediante mecanismos de radiación forzada, lo cual impacta directamente en el potencial de calentamiento global. [97]

Actualmente, hay una gran cantidad de evidencia que indica que el hollín se forma a través de la unión de moléculas de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) mediante enlaces covalentes, lo que da lugar a la formación de clusters. El hollín se forma a temperaturas elevadas, generalmente superiores a $\geq 1450 \pm 250$ K [98], que favorecen la generación de enlaces de PAHs. Para generar estos enlaces, se necesita presenciar el fenómeno de abstracción de hidrógeno y adición de C_2H_2 (HACA), el cual permite un crecimiento de la superficie del hollín a través de la adición de C_2H_2 , CH_3 y C_3H_3 como reactantes en las reacciones de abstracción de hidrógeno [99]. La abstracción de hidrógenos consiste en un tipo de transferencia de átomos de hidrógeno de una molécula a otra. Este tipo de transferencia es parte fundamental en distintos campos de la química, especialmente en procesos térmicos asociados a la producción de combustibles y en la generación de radicales libres que promueven la polimerización [100].

Johansson et al. [101] proponen un mecanismo que incorpora reacciones en cadenas de radicales que a través de enlaces covalentes, al cual se refieren como agrupación de hidrocarburos por reacciones en cadena de radicales (CHRCR). Ante la aparición de partículas más grandes, es más probable que hayan ubicaciones con radicales libres, lo cual contribuiría al crecimiento superficial bajo condiciones de alta temperatura.

Las partículas de hollín se miden con la nomenclatura de material particulado, donde se

denotan por la unidad PM, por ejemplo, PM0.01 indica que la partícula tiene un diámetro $< 0.01\mu\text{m}$, i.e. $< 10\text{ nm}$.

La formación de estas partículas de carbonos se separa en cuatro pasos principales:

1. Formación de precursores
2. Formación de nanopartículas o núcleos
3. Formación de partículas primarias
4. Formación de agregados o aglomerados

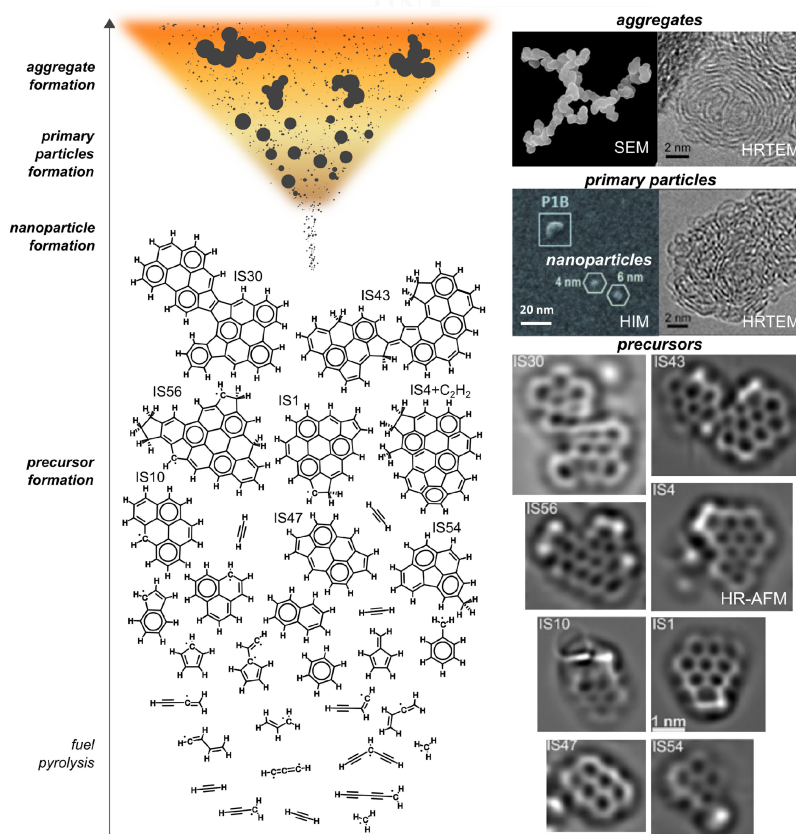


Figura 3.9: Esquema del proceso de formación del hollín en llamas, donde se observa la pirólisis del combustible, anillos simples, estructuras aromáticas y nanopartículas en la parte inferior izquierda. En la parte superior derecha se observan partículas primarias y agregados de partículas primarias. Fuente: [7]

Martin et al. realizan una revisión completa de la formación de las partículas de hollín [7], en el se indica que el proceso de la formación de las antipartículas se denomina como

”inception” o inicio, el cual anteriormente es denominado por nucleación o polimerización [102].

Las partículas primarias se definen como cuerpos aciniformes ¹ con una morfología esferoidal, que están fusionadas fuertemente, capaces de formar estructuras agregadas. Una vez que se forman estructuras agregadas, la partícula primaria no existe más técnicamente.

Uno de los procesos fundamentales de los principios de la formación del hollín es la pirólisis del combustible. En esta, las especies se deben encontrar en un estado de temperatura estable y alta, donde el hollín se formará a medida que la entropía generada por la pirólisis favorece el rompimiento de enlaces moleculares en especies menores. La pirólisis y formación del hollín se entiende como un proceso endotérmico que son liderados principalmente por la entropía. Gracias a la pirólisis del combustible se generan precursores del hollín como el acetileno C_2H_2 , etileno C_2H_4 , metano CH_4 y propileno C_3H_6 como especies intermedias del proceso de crecimiento molecular, los cuales son procesos endotérmicos. Una vez generados estos procesos endotérmicos se genera un proceso de deshidrogenación, donde posteriormente a través de procesos exotérmicos de los precursores se generan anillos de benceno C_6H_6 . La unión de anillos de benceno para convertirse en hidrocarburos aromáticos policíclicos PAH que aportan al crecimiento molecular se debe a la liberación de energía de Gibbs de las moléculas [103].

Para la formación de las nanopartículas se producen a través del mecanismo químico llamado polimerización y el mecanismo físico llamado nucleación. Para que una molecula sea considerada una partícula, esta tiene que superar el umbral de los 1000 Da ², donde existen algunas excepciones pero esto es una convención general. Las partículas que superan este umbral suelen estar en unidad de nanometros. Entre los mecanismos de polimerización se pueden mencionar la formación de hollín por carbono diatómico, monóxido de carbono, inicio de acetileno, crecimiento por grafeno, icoespirales, inicio poliaromático, cruce de PAH, etc, Respecto a la nucleación física, se han encontrado relaciones de la formación del hollín con las condiciones de la presión del ambiente, donde altas presiones incrementan la formación del hollín. La nucleación del hollín es resultado de los distintos mecanismos químicos mencionados, los cuales generan crecimiento superficial a través del mecanismo HACA [7]. Entre los mecanismos de nucleación se pueden destacar los PAH planos, cadenas

¹Forma de uva

²Unidad de Dalton, equivalente a 1.660×10^{-27} kg

alifáticas [104], polimerización de aromáticos, aromáticos enlazados por anillos pentagonales (APLH), PAH curvos y entre otros.

El crecimiento superficial que permite la formación de partículas primarias se debe a la coagulación de los PAH generados a través de los mecanismos de nucleación mencionados anteriormente, seguido por una continua coagulación y reacciones superficiales sobre estas nuevas partículas generadas [105]. Estos crecimientos superficiales están dominados por diversas reacciones químicas, entre las cuales se pueden mencionar por ejemplo las de Frenlack et al. [106], donde describen el mecanismo de abstracción de H y adición de C_2H_2 (HACA), el cual consiste en una serie de repetitivas abstracciones de hidrógeno a partir de los hidrocarburos aromáticos, trayendo consigo la adición de moléculas de acetileno previo a la aromatización[107].

3.4. Multiwavelength Line of sight attenuation

La técnica de atenuación de línea de visión (line-of-sight attenuation o LOSA), es desarrollada en base a la necesidad de una técnica capaz de calcular fracciones en volumen de hollín mediante métodos ópticos. La medición de la cantidad de hollín presente en la llama es de importancia ya que esta sirve de comparativa para ver cuenta contaminación emite. Generalmente la presencia de hollín se asume con una relación con la radiación de la llama, lo cual es deseable dentro del campo energético para favorecer el intercambio radiativo con el medio. Para poder cuantificar esta cantidad de hollín y relacionarla con la temperatura de la llama, radiación, madurez y otras propiedades, es necesario caracterizar los procesos de formación y sus tasas de producción y utilizar métodos de imagen y procesamiento de datos para obtener información relevante del combustible a estudiar.

3.4.1. Fracción en volumen de hollín

La fracción en volumen de hollín es una medida utilizada para cuantificar cuanto hollín se encuentra contenido en un volumen contenido dentro de la llama, generalmente se usa la convención de medida en partículas por millón (ppm) o también en concentración por centímetro cúbico (cm^{-3}). Santoro et al. [48] elaboran un procedimiento para obtener la fracción en volumen de hollín en base a las secciones transversales de dispersión (scattering cross sections) donde a partir de una función de probabilidad de distribución del tamaño de

partícula $P(D)$, el índice refractivo complejo $\tilde{m}$, el número total de partículas por unidad de volumen N y la longitud de onda de la luz dispersa (luz del laser) λ obtienen el coeficiente de extinción del medio por el cual atraviesa el haz de luz.

La ecuación 3.18 muestra cómo se puede obtener el coeficiente de extinción k_{ext} del hollín a partir de estos parámetros. Cabe destacar que, antes de utilizar esta ecuación, es necesario considerar la media volumétrica del hollín presente en la llama. Esta media se obtiene a partir de la expresión general de las medias de partículas [108], como se muestra en la ecuación 3.20.

$$k_{ext} = \frac{\pi^2}{\lambda} E(\tilde{m}) N \int_0^\infty P(D) D^3 dD \quad (3.18)$$

Donde el coeficiente $E(\tilde{m})$ está dado por la componente imaginaria:

$$E(\tilde{m}) = -Im \left(\frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m}^2 + 2} \right) \quad (3.19)$$

$$D_{pq} = \left[\frac{\int_0^\infty P(D) D^p dD}{\int_0^\infty P(D) D^q dD} \right]^{1/(p-q)} \quad (3.20)$$

De la cual podemos observar que podemos usar convenientemente la expresión de D_{pq} como D_{30} , siendo reducido a:

$$D_{30} = \left[\frac{\int_0^\infty P(D) D^3 dD}{\int_0^\infty P(D) D^0 dD} \right]^{1/(3-0)} \quad (3.21)$$

A partir de la ecuación superior 3.21, se puede reducir debido a que $D^0 = 1$ y $\int_0^\infty P(D) dD = 1$ dado a que la integral de una distribución de probabilidad es 1. En particular, se puede utilizar la expresión D_{30} , que se reduce a la ecuación 3.21, para obtener el diámetro medio de las partículas de hollín en la llama.

$$D_{30}^3 = \int_0^\infty P(D) D^3 dD \quad (3.22)$$

La ecuación 3.23 proporciona una relación entre el diámetro de una esfera y D_{30} . Por otro lado, la ecuación 3.24 muestra cómo se puede despejar la fracción en volumen de hollín f_s en ppm en términos de N y D_{30} . Al combinar estas ecuaciones con la ecuación 3.18, se puede obtener una relación entre el coeficiente de extinción del hollín y la fracción en volumen de hollín, como se muestra en las ecuaciones 3.25.

Para la fracción en volumen de hollín se debe considerar la ecuación que determina el diámetro de una esfera:

$$d = D_{30} = \left(\frac{6V_d}{\pi} \right)^{(1/3)} \quad (3.23)$$

Con esta expresión, podemos considerar la fracción en volumen de hollín f_s en unidad de partículas por millón (ppm) como la relación de volúmen $V_d = f_s/N$, despejando términos se obtiene:

$$ND_{30}^3 = \frac{6}{\pi} f_s \quad (3.24)$$

Si juntamos las ecuaciones 3.18, 3.22 y 3.24 obtenemos la relación:

$$k_{ext,\lambda} = \frac{\pi^2}{\lambda} E(\tilde{m}) \cdot \frac{6}{\pi} f_s \quad (3.25)$$

$$k_{ext,\lambda} = \frac{6\pi E(\tilde{m}) f_s}{\lambda} \quad (3.26)$$

Sin embargo, al estar relacionados el coeficiente de extinción del hollín y la fracción en volumen de hollín, debe utilizarse metodologías para poder determinar uno de los dos.

3.4.2. Modulated Absorption/Emission MAE

Para la determinación del coeficiente $k_{ext,\lambda}$ y término de emisión por radiación J , se seguirá el procedimiento de la técnica de emisión/absorción modulada (MAE) propuesto por el estudio de Jenkins & Hanson [8] con una variación a distintas longitudes de onda para poder utilizar propiedades ópticas a favor de las metodologías de cálculo.

El método de absorción y emisión modulada (MAE) se utiliza para medir las propiedades ópticas de una muestra, como la absorción y emisión de luz. En el caso de una llama, se puede utilizar el MAE para determinar la concentración de especies químicas presentes en la llama, así como su temperatura y distribución espacial. En este método se aplica el uso de un láser y un arreglo óptico para dirigir un haz de luz a través de la muestra en estudio. Posteriormente, se utilizan distintos filtros de longitud de onda λ para detectar la luz que atraviesa la muestra con algún dispositivo captador. En este experimento, se utilizará una cámara ICCD, la cual será descrita en detalle en la sección del setup experimental.

En cuanto a la absorción, se busca obtener la intensidad de la luz que incide a cierta frecuencia específica, buscando generar una atenuación del rayo de luz a través del medio para poder ser capturado posteriormente. En cuanto a la emisión, se busca obtener la

intensidad de la luz emitida por la muestra utilizando un dispositivo detector, como la cámara ICCD mencionada anteriormente.

Para obtener la información experimental, se realizan un total de 4 cantidad distintas a medir según cada longitud de onda, las cuales son:

1. I_0 : La intensidad medida por la cámara cuando el láser está encendido y no hay llama presente
2. I'_0 : La intensidad medida por la cámara cuando el láser está apagado y no hay llama presente
3. $S = I + J$: La intensidad (I) medida por la cámara cuando el láser está encendido y hay llama emitiendo energía (J).
4. $S' = I' + J$: La intensidad (I) medida por la cámara cuando el láser está apagado y hay llama emitiendo energía (J).

Los cuatro casos anteriores pueden verse mejor representados por la figura 3.10, en la cual se observa en la parte inferior que cuando el laser se encuentra apagado y no hay llama, la señal de la intensidad es mínima y si la llama se encuentra presente entonces incrementa un gap leve. En cambio en el caso que se encuentra el láser encendido y la llama apagada vemos que la luz pasa de forma integra y es recibida por la cámara, mientras que si la llama está presente, entonces el haz de luz atraviesa esta llama y es atenuada por el medio.

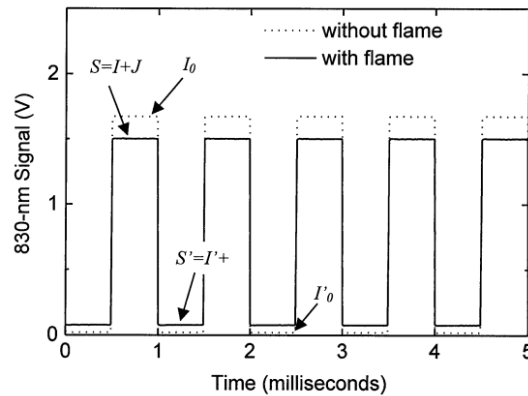


Figura 3.10: Esquema de intensidad de luz modulada transmitida a través de una llama premezclada de etileno. Fuente: [8]

Por lo tanto, se entiende que la transmisividad τ del medio puede ser denotado por:

$$\tau = \frac{I}{I_0} \quad (3.27)$$

Siendo la ecuación superior la proporción de luz transmitida capturada cuando el haz atraviesa la llama sobre la medición de la luz capturada del láser sin atravesar una llama.

También se puede considerar equivalente como transmisividad como la luz captada solamente de la llama sobre la luz capturada sin llama (luz del medio). Esto último sería equivalente a:

$$\tau = \frac{I'}{I'_0} \quad (3.28)$$

Si multiplicamos la ecuación 3.27 por un valor conveniente, se puede obtener:

$$\tau = \frac{I}{I_0} \cdot \frac{1 - \frac{I'_0}{I_0}}{1 - \frac{I'_0}{I_0}} = \frac{I - \frac{I'_0 \cdot I}{I_0}}{I_0 - I'_0} = \frac{I - I'}{I_0 - I'_0} \quad (3.29)$$

Este método utiliza como supuesto que las partículas primarias de los agregados se encuentran dentro del límite de Rayleigh ($2\pi r < 0.3$) entonces los efectos de dispersión pueden ser no considerados lo cual simplifica el cálculo al no tener que determinar el término de las secciones de dispersión de cada partícula.

Si consideramos que los efectos de dispersión y emisión radiativa son poco significativos (ver sección 3.4.2.1) en términos de magnitud, entonces el coeficiente de absorción/extinción se puede considerar como:

$$\frac{dI_\lambda}{dl} = -k_{ext,\lambda} I_\lambda \rightarrow \frac{dI_\lambda}{I_\lambda} = -k_{ext,\lambda} dl \quad (3.30)$$

Si se integra la segunda ecuación de la expresión superior, entonces podemos obtener una relación entre las mediciones de intensidad y el coeficiente de extinción.

$$-\ln(\tau) = \int_0^L k_{ext,\lambda} dl \quad (3.31)$$

Donde L es el camino que atraviesa el haz de luz a través de la llama, por lo que este camino varía según la longitud de cuerda del radio correspondiente al cual está atravesando. Para determina la longitud de cuerda L (chord length) se debe utilizar la fórmula $2 \cdot r \cdot \sin(\delta)$ o también se puede determinar como $2\sqrt{(r-y)}$, donde r es el radio de la circunferencia e y es la distancia del centro hacia la cuerda a calcular.

Para extender el modelo de MAE propuesto por Jenkins & Hanson [8], Legros et al. [109] proponen un método en dos dimensiones para la técnica de MAE la cual involucra una deconvolución de tipo onion-peeling con una regularización de Tikhonov. En esta metodología, con una configuración de llama axisimétrica, se hace pasar un haz de luz a través de la llama, la cual es seccionada en n_r secciones y de esta forma determinar el coeficiente de extinción del hollín según como el haz de luz va atravesando cada capa de la llama y atenuando su intensidad.

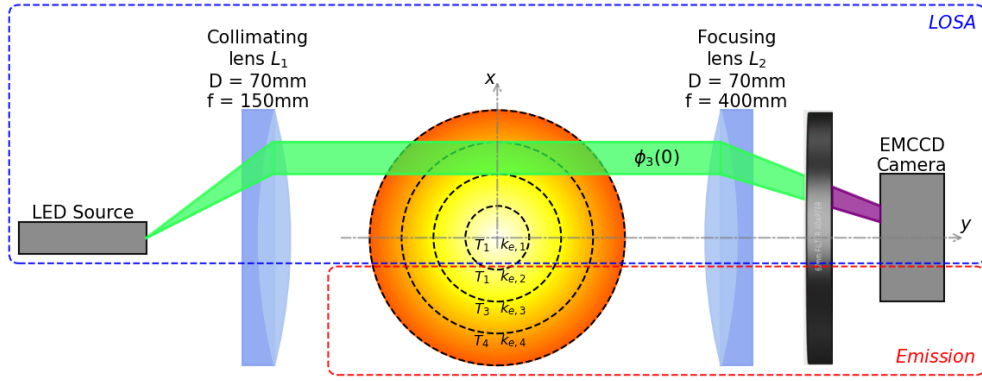


Figura 3.11: Esquema del camino óptico que atraviesa la luz hasta la cámara sensor EMCCD. T_i y k_i son correspondientes a las temperaturas y coeficientes de absorción discretizados por capas.

En ambos lados se observa un lente colimador y un lente enfocador para el camino óptico del laser. El esquema considera tanto mediciones de LOSA y de emisión. Fuente: Elaboración propia.

En la figura 3.11 se ve como el haz de luz denotado en este caso Φ_3^0 dado que va atravesando la tercera capa de la llama entre r_2 y r_3 (también atravesando capas > 3), atraviesa un lente L_1 , atraviesa un espacio P_1 de la cámara y con un lente L_2 de la cámara es captado por un sensor S .

El valor de $\Phi_{r,\lambda}^0$ es parcialmente absorbido por el medio a lo largo de su camino y aumentado por la emisión radiativa del medio, traducándose como una relación [109]

$$\frac{dL_\lambda(l, \mathbf{u})}{ds} = k_{ext,\lambda}(l) [B_\lambda(T, l) - L_\lambda(s, \mathbf{u})] \quad (3.32)$$

en la cual $L_\lambda(l, \mathbf{u})$ es la intensidad radiativa dispersada por fenómeno de scattering en la dirección $\mathbf{u}$ a través del camino óptico l y B_λ es la intensidad emitida por radiación de cuerpo

negro espectral en base a la temperatura local $T(r, z)$. La obtención de la temperatura se abordará en la subsección 3.4.3. Como se observa en la relación, la radiación de cuerpo negro aporta positivamente a la acumulación del flujo total $\Phi_{r,\lambda}^{emi}$ mientras que la auto-absorción es denotada por el término negativo de la relación a través del camino óptico s dado a que disminuye la intensidad captada a través del camino óptico por la cámara, pudiendo deberse esto al fenómeno de scattering o pérdida por radiación.

El fenómeno de radiación de cuerpo negro está dado por la ley de Planck:

$$B_\lambda = \frac{2h\pi c^2}{\lambda^5 \exp \frac{hc}{\lambda kT} - 1} \quad (3.33)$$

Este depende de la constante de Boltzmann $k = 1.380649 \cdot 10^{-23}$ (m² kg s⁻² K⁻¹), de la constante de Planck $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s y la velocidad de la luz $c = 299.792, 458$ m/s.

Si la ecuación 3.31 es discretizada para poder obtener una solución a través de sistemas de ecuaciones matriciales, se puede tener una relación del tipo:

$$2 \sum_{k=1}^N A_{jk}^{OP} k_{ext_{i,k}} = -\log \left(\frac{I - I'}{I_0 - I'_0} \right) \quad (3.34)$$

Donde el lado derecho de la ecuación corresponde a las mediciones obtenidas de extinción y emisión.

Para obtener la expresión que acompaña al coeficiente $k_{ext_{i,k}}$, se utilizan la ecuación de largos de cuerda, en cada una de las alturas z_i de la llama, para poder determinar el camino óptico por el cual atraviesa el haz de luz, indicado por la ecuación definida a trozos 3.35.

$$\mathbf{A}_{jk}^{OP} = \begin{cases} 0 & j > k \\ \Delta x^{\text{pix}} * [k^2 - (j - 0.5)^2]^{0.5} & j = k \\ \Delta x^{\text{pix}} * \left([k^2 - (j - 0.5)^2]^{0.5} - [(k - 1)^2 - (j - 0.5)^2]^{0.5} \right) & j < k \end{cases} \quad (3.35)$$

Donde por ejemplo, si se toma como referencia la figura 3.11, se podría considerar $j = 3$ como el camino óptico $\phi_3^{(0)}$ que atraviesa los anillos $k \in 3, 4$, por lo tanto cuando $j > k$, o sea, $k \in 1, 2$, entonces no se atraviesan esas zonas de la llama. Cuando $k = 3$, entonces se atraviesa correspondiente desde el eje central radial de la llama hacia el término de la zona, mientras que para $j < k = 4$, se atraviesan 2 caminos, y para obtener el largo de cuerda se debe tomar el largo de cuerda de $k = 4$ y restarle el de $k = 3$ para no considerar el anterior.

Dado que aquella matriz es una matriz triangular superior, esto se puede resolver por sustitución hacia atrás de manera simple. Sin embargo, diversos estudios recomiendan utilizar un proceso de regularización de Tikhonov para estabilizar el proceso de deconvolución, ya que puede entregar resultados "ill-posed" o mal planteados, donde no existe una solución única o esta es altamente sensible a pequeñas perturbaciones, siendo este el caso al estar sujeto a fuentes de ruido al momento de captar las imágenes de forma experimental.

Por esto, la técnica de regularización de Tikhonov es utilizada para poder disminuir el ruido en las señales procesadas, las cuales pueden llevar a errores dada su inestabilidad y posibilidad de entregar resultados incorrectos. Dentro del contexto simple de lo que es la regularización de Tikhonov, añade un termino de penalización a la función objetivo durante el proceso de deconvolución, el cual ayuda a que la solución se vea restringida de tal forma que reduzca los ruidos y errores, obteniendo así una solución con una menor cantidad de error y que es posible de trabajar. Para aplicar la regularización de Tikhonov se debe plantear un sistema de ecuaciones:

$$A_{Tik} \cdot x = b_{Tik} \quad (3.36)$$

Donde la componente A_{Tik} esta compuesta por $A_{Tik} = (A^T A + \alpha L^T L)$ y b_{Tik} compuesta por $b_{Tik} = A^T b$.

Siendo L correspondiente a una matriz de dimensiones $N \times (N + 1)$ que aproxima el operador diferencial, con 2 diagonales rellenas de 1 y -1 respectivamente. α funciona como el parámetro de regularización el cual realiza un trade-off entre la suavización y la conservación del ruido en las mediciones, funcionando como un término que penaliza a la función del modelo, donde a mayores valores de alfa, se realizará una mayor regularización y por ende una mayor suavización. Debe tenerse especial cuidado al aplicar un valor muy alto de este parámetro porque podría sesgar la solución.

Con la resolución de la ecuación 3.34 y regularización de esta, es posible obtener el término de k_{ext} , sin embargo, tal como ya se ha denotado, este puede ser igual al k_{abs} si se considera un caso en particular.

3.4.2.1. Coeficiente de extinción

El coeficiente de extinción en métodos ópticos como LOSA en llamas es una medida de la atenuación de la intensidad de la luz debido a la absorción y dispersión de partículas

presentes en la llama.

Al realizar el procedimiento de cálculo, es conveniente asumir que el coeficiente de extinción es igual al coeficiente de absorción. Para realizar esto se debe contemplar que la contribución de la dispersión (scattering) es despreciable sobre longitudes de onda cercanas al infrarrojo, siendo esto las longitudes de onda mayores a 700 nm. En este experimento, se utilizará filtro de 810 nm. Estos términos se relacionan a través de la siguiente relación indicada por Yon et al. [9]:

$$k_{ext,\lambda}(r, z) = k_{abs}(r, z) \times (1 + \alpha_\lambda) \quad (3.37)$$

donde α_λ es el ratio del coeficiente de dispersión sobre absorción en una dada longitud de onda λ .

Si se considera que la dispersión es despreciable en relación a la absorción sobre las longitudes de onda superiores a 800 nm ($\alpha_{810} \approx 0$), entonces la relación entre coeficientes sería $k_{ext,810} = k_{abs}$.

En si, el coeficiente de absorción es la representación de la cantidad de luz absorbida por un material por unidad de longitud, mientras que el coeficiente de extinción considera la cantidad de luz absorbida y dispersada por unidad de longitud. En base a lo anterior, es válido poder asumir que la dispersión es despreciable cuando el medio óptico es lo suficientemente delgado en comparación a la longitud de onda que lo atraviesa.

Dado que para una longitud de 810, estos términos pueden ser igualados, debe tenerse en consideración que adicionalmente se han realizado mediciones en 3 longitudes de onda adicionales, lo cual implica que este coeficiente no será despreciable en esos escenarios. Ante esto, deberá considerarse el parámetro α_λ con la ecuación 3.37 para obtener el valor de k_{abs} junto a la relación que relaciona la tasa de emisión térmica local J con el coeficiente de absorción k_{abs} y la intensidad espectral de cuerpo negro B (ver ecuación 3.33),

$$J(r, z, \lambda) = \gamma \cdot k_{abs}(r, z) \cdot B(T(r, z), \lambda) \quad (3.38)$$

Para obtener la tasa de emisión térmica local J de la llama es necesario obtener previamente la temperatura y deconvolucionar el campo de emisión térmica transmitida $P(\lambda, T)$. Una vez que se ha obtenido el coeficiente de extinción k_{ext} , se puede utilizar la siguiente expresión que relaciona el coeficiente de extinción con la emisión del camino óptico detectada por el fotodetector:

$$P(\lambda, T) = \int_0^L J(\lambda, T) \exp\left(-\int k_{ext} dl'\right) dl \quad (3.39)$$

Esta expresión representa la integral de la tasa de emisión térmica local J a lo largo de la línea de visión del fotodetector, atenuada por la absorción de la llama descrita por el coeficiente de extinción k_{ext} . El resultado de esta integral es la energía transmitida a través del camino óptico detectada por el fotodetector para una longitud de onda λ y una temperatura T considerando la atenuación de la radiación térmica debido a la absorción y la dispersión a medida que pasa a través de la llama, lo cual hablando en términos básicos es la detección de la energía emitida por la llama a través de una imagen sin ser perturbada por una fuente externa.

En base a esto, el campo es deconvolucionado usando el campo de la señal obtenida a través de la imagen de la cámara ICCD mencionado arriba como $S' = I' + J = P(\lambda, T)$. Para esto, debe formularse un sistema del estilo $CX = d$, donde $X = J = \gamma \cdot k_{abs} \cdot B(T, \lambda)$ sobre cada punto del mallado (r, z) y d sería $P(\lambda, T)$. Al aplicar la deconvolución de este campo debe considerarse el término de la auto-absorción, la cual considera el camino óptico y como la energía que atraviesa la llama se atenúa con un término exponencial al momento de ir atravesando las regiones de la llama que se observan en la figura 3.11. Para plantear este sistema de ecuaciones, Legros et al. [109] plantean una expresión de la matriz C la cual se compone de la siguiente forma:

$$C_{jk} = \begin{cases} 0 & k < j \\ A_{jk}^{OP} e^{-\sum_{m=k+1}^N A_{jm}^{OP} k_{ext_{im}}} \left(1 + e^{-A_{jk}^{OP} k_{ext_{ik}}}\right) & j = k < N \\ A_{jk}^{OP} e^{-\sum_{in=k+1}^N A_{jm}^{OP} k_{ext_{in}}} \left(1 + e^{-2\sum_{m=j}^{k-1} A_{jm}^{OP} k_{ext_{im}} - A_{jk}^{OP} k_{ext_{ik}}}\right) & j < k < N \\ A_{jk}^{OP} \left(1 + e^{-2\sum_{m=j}^{k-1} A_{jm}^{OP} k_{ext_{im}} - A_{jk}^{OP} k_{ext_{ik}}}\right) & j < k = N \\ A_{jk}^{OP} \left(1 + e^{-A_{jk}^{OP} k_{ext_{ik}}}\right) & j = k = N \end{cases} \quad (3.40)$$

Con estos coeficientes se puede obtener un sistema de ecuaciones lineales, donde el objetivo es obtener el espectro original J al realizar la deconvolución del espectro visual. Al igual que para obtener el campo de k_{ext} , se debe utilizar una regularización de Tikhonov para poder deconvolucionar este campo J y evitar muestras con ruido.

Con la obtención de este campo, se puede finalmente obtener la temperatura, explicado en la siguiente sección.

3.4.3. Temperatura

Se han utilizado varios métodos en la investigación para calcular la temperatura del hollín, uno de ellos es la pirometría de 2 colores, que implica mediciones de dos longitudes de onda diferentes. En su estudio, Cruz et al. [110] explican cómo obtener la temperatura una vez que se han deconvolucionado los campos de intensidad local del hollín $J(\lambda)$ para λ_1 y λ_2 , basándose en estudios previos. Partiendo de la ecuación 3.38, proponen obtener una relación entre las intensidades medidas en ambas longitudes de onda.

$$T_{12,MAE} = \frac{J_{\lambda_1}}{J_{\lambda_2}} = \frac{k_{abs,\lambda_1} c_1 / \lambda_1^5 [\exp(c_2 / \lambda_1 T) - 1]}{k_{abs,\lambda_2} c_1 / \lambda_2^5 [\exp(c_2 / \lambda_2 T) - 1]} \quad (3.41)$$

Donde $c_1 = 2h\pi c^2$ y $c_2 = hc/k$ de la ecuación 3.33. También es posible hacer pirometría de 2 colores si no se tiene en consideración el coeficiente de k_{abs} a través de la relación $k_{abs} = 6\pi E(m) f_v / \lambda$, sin embargo no se abordará este método de cálculo de temperatura ya que se obtendrán campos de temperaturas calculados con pirometría de 1 color usando MAE. Cabe destacar que si se utiliza el método de pirometría de 2 colores o inclusive pirometrías de 3 colores que describen Cruz et al. [110], podrían obtenerse resultados con menor sensibilidad a ruidos externos, sin embargo es una técnica que requiere de un setup más sofisticado y complejo al momento de tomar las mediciones y se escapa del objetivo de este trabajo que buscar analizar la madurez del hollín usando metodologías de 1 color para obtener mediciones a distintas longitudes de onda.

Para calcular temperatura a 1 color, se utiliza el método que utiliza Yon et al. [9], considerando mediciones de emisión y absorción, ambas a la misma longitud de onda de $\lambda = 810$ nm, para que de esta forma se pueda utilizar la siguiente relación obtenida a partir de la ecuación 3.38:

$$\frac{J}{\gamma \cdot k_{abs}} = \frac{2h\pi c^2}{\lambda^5 \exp(\frac{hc}{\lambda kT} - 1)} \quad (3.42)$$

$$T = \left(-\frac{k\lambda}{hc} \ln \left(\frac{\lambda^5 J_\lambda}{2hc^2 \gamma k_{abs}} \right) \right)^{-1} \quad (3.43)$$

Sin embargo, para las mediciones de 500, 532 y 660 nm, el término de k_{abs} debe ser reemplazado por la ecuación 3.37 y el cálculo de la temperatura T_{810} , calculándose el coeficiente α_λ :

$$\alpha_\lambda = \gamma \frac{k_{ext,\lambda}}{J} B(T_{810}, \lambda) - 1 \quad (3.44)$$

De esta forma, se puede obtener el coeficiente de absorción para distintas longitudes de onda en base al coeficiente de extinción y las mediciones de temperatura.

Con estas mediciones de temperatura, coeficiente de absorción y extinción, es posible relacionar el grado de madurez de las partículas y la función de absorción.

3.4.4. Madurez

El coeficiente de madurez de una partícula de hollín representa cuanto ha evolucionado desde el nacimiento hasta su grado de madurez completa gráfica de una partícula. Esta propiedad de las partículas del hollín puede estar afecto a distintas condiciones como las altas temperaturas. Esta propiedad puede identificarse según cambios en el tamaño, forma y composición química de la partícula de hollín, la cual a medida que va madurando se va cambiando la estructura de la partícula y por ende sus capacidades en la absorción de luz, lo cual es parte importante dentro de la metodología de LOSA y MAE, siendo relacionado directamente con el coeficiente de extinción, el cual contempla la absorción y la dispersión del medio.

Ante la aplicación de esta técnica, se realiza un supuesto en el cual se asume que todo componente de hollín orgánico tiene una transición a hollín gráfico, sin embargo, este no se llega a transformar en hollín amorfo, ya que no se posee certeza de como es el comportamiento de la función de absorción $E(m)$, sin embargo se poseen nociones de como podría ser, lo cual se espera que no varía en gran cantidad en comparación al hollín gráfico, el cual no tiene una relación espectral ante su grado de madurez. [52]

Ante esto, en el estudio de Bescond et al. [52], se aborda la posibilidad de que el índice de refracción posea una relación funcional espectral a partir de λ a través del estudio de aerosoles en estados amorfos, gráficos y orgánico, sumando a esto el estudio de leyes de mezcla para así determinar el $E(m)$ de forma independiente del tipo de subrogado sujeto solo a la fracción en volumen.

Tomando esto en consideración, se puede emplear el ratio de pirometría de 2 colores que relacione la ecuación 3.38 a distintas longitudes de onda, considerando también que k_{abs} está relacionado por la ecuación 3.37 y 3.25,

$$\frac{E(m, \lambda_1)}{E(m, \lambda_2)} = \frac{J(\lambda_1)}{J(\lambda_2)} \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot \frac{B(T, \lambda_2)}{B(T, \lambda_1)} \quad (3.45)$$

De esta manera, es posible establecer una relación experimental mediante el cálculo de J_λ y $B(T, \lambda)$, lo que permitirá cuantificar el grado de madurez espacial de los componentes de la llama.

3.4.4.1. Coeficiente beta de madurez

Como se ha mencionado, la dependencia espectral del ratio producido por las funciones de absorción varía según el tipo de hollín que se esté tratando. Por lo tanto, es necesario considerar una propiedad óptica que permita caracterizar el estado del hollín en una posición espacial específica de la llama. Para ello, se han realizado estudios que incorporan el coeficiente de ångström [111], que permite caracterizar la variación espacial de los agregados de carbono negro (black carbon, BC). El coeficiente relaciona las secciones transversales de absorción con las longitudes de onda λ de manera inversamente proporcional [111]. Sin embargo, para un análisis más sencillo, se utiliza el parámetro $E(m)$, que relaciona las mediciones de absorción y la teoría de agregados fractales de Rayleigh-Debye-Gans (RDGFA).

En este contexto, una opción para adaptar el análisis de las secciones transversales de absorción es incorporar un parámetro β que indica el grado de madurez de las partículas. Este parámetro está relacionado con el coeficiente de ångström, siendo $AAE = \beta - 1$. El valor mínimo de β es 0, lo que implica que no existe una dependencia espectral por parte de la función de absorción y que el hollín es maduro, en cambio, si β es distinto de 0, entonces podemos considerar que tenemos presente un grado de hollín orgánico, el cual posee una dependencia espectral de $E(m)$.

La relación entre $E(m)$ y el coeficiente β se presenta en la ecuación 3.46, donde λ_{ref} es una longitud de onda de referencia y $E(m, \lambda_{ref})$ es la función de absorción $E(m)$ en ese valor. Estos valores se utilizan junto con la ecuación 3.45, utilizando λ de 810 nm como λ_{ref} .

$$\frac{E(m, \lambda)}{E(m, \lambda_{ref})} = \left(\frac{\lambda_{ref}}{\lambda} \right)^\beta \quad (3.46)$$

El exponente β de la ecuación se traduce en la cuantificación de la variación espectral de $E(m)$. Un valor de $\beta > 0$ indica que $E(m)$ disminuye a medida que aumenta la

longitud de onda, lo que implica que el hollín tiene cierto grado de componentes orgánicos en su composición. Para encontrar el valor de β experimentalmente, Yon et al. [9] calcularon el parámetro que minimiza las desviaciones de los pares coordinados de ratios teóricos de $E(m)$ para este estudio, que son $E(m, 500)/E(m, 810)$, $E(m, 532)/E(m, 810)$ y $E(m, 660)/E(m, 810)$. La ecuación 3.47 relaciona los parámetros conocidos J , λ y $B(T, \lambda)$ para determinar β . Luego, se puede aplicar la regresión lineal al origen considerando β como la pendiente de esos puntos. Un código en Python empleado para calcular el valor de β puede encontrarse adjunto en el anexo C.

$$\beta \ln \left(\frac{\lambda_{ref}}{\lambda} \right) = \ln \left(\frac{J(\lambda)}{J(\lambda_{ref})} \cdot \frac{\lambda}{\lambda_{ref}} \cdot \frac{B(T, \lambda_{ref})}{B(T, \lambda)} \right) \quad (3.47)$$

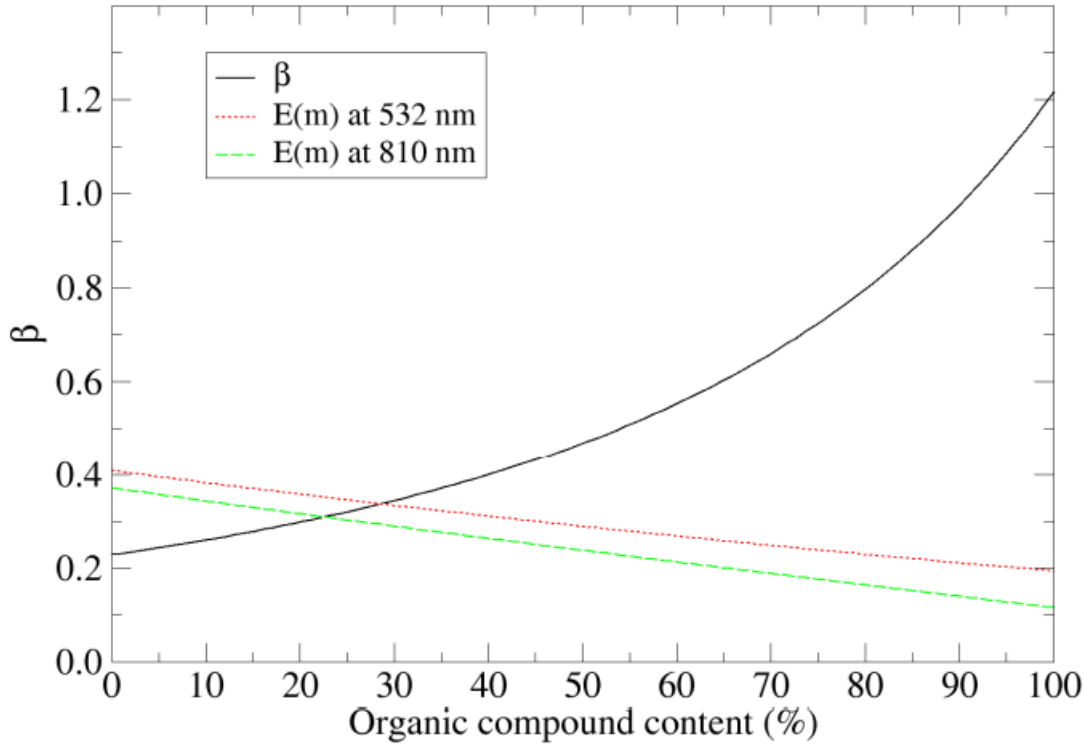


Figura 3.12: Relación entre el coeficiente de madurez y las funciones de absorción a 532 y 810 nm, con el contenido orgánico en las partículas de hollín expresado en el porcentaje. Fuente: [9]

Al obtener el valor de β de madurez es posible obtener el porcentaje de contenido orgánico con la curva presente en la figura 3.12, se puede obtener el porcentaje de contenido orgánico de la llama espacialmente, para posteriormente poder obtener la equivalencia de

la función de absorción en λ_{ref} , para posteriormente poder obtener $E(m, 500)$, $E(m, 532)$, $E(m, 660)$ con la Ecuación 3.46.

Tras obtener estas mediciones de cada una de las funciones de absorción, es posible aplicar la Ecuación 3.25, donde se relacionan los resultados obtenidos para el coeficiente de extinción $k_{ext,\lambda}$, λ y $E(m, \lambda)$ y así obtener la fracción en volumen de hollín f_s . Los resultados de la fracción en volumen de hollín se presentarán en los capítulos posteriores.

Al momento de calcular la radiación de la llama, abordado en la sección 3.4.5, se puede considerar el impacto del coeficiente beta de madurez para poder calcular el coeficiente de absorción k_{abs} a partir de la Ecuación 3.46 y la Ecuación 3.25 se puede obtener una relación del tipo:

$$k_{abs,1} = k_{abs,2} \cdot \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{\beta+1} \quad (3.48)$$

3.4.4.2. Mediciones integradas en área y en volumen

La cantidad total de hollín contenida en un disco esférico de radio r a una altura z de la llama se puede considerar como la siguiente ecuación:

$$B_s = 2\pi \int_0^r f_s r dr \quad (3.49)$$

Aquí, f_s representa la fracción en volumen de hollín, la cual es la fracción del total del volumen de la llama que está ocupado por el hollín. La integral se realiza sobre las coordenadas radiales r , la cual se define desde el centro hasta el borde de la llama. El valor de 2π considera el ángulo sólido desde el centro de la llama, el cual es integrado sobre 2π .

Al integrar la fracción en volumen de hollín sobre toda la superficie de la llama, se obtiene la cantidad total de hollín contenida en esta área, lo cual puede entregar posteriormente interesantes comportamientos de la llama como las tasas de formación y oxidación de la llama. Esto último debido a que la masa de hollín es proporcional a la tasa de formación de hollín en la llama, dado que la formación es proporcional a la concentración de precursores. En lo contrario, la tasa de oxidación es proporcional a la de oxidantes en la llama, lo cual es proporcional a la concentración de hollín. Su derivada dB_s/dz puede denotarse y ser utilizada como una medida para las tasas de producción de hollín, donde $dB_s/dz > 0$ significa procesos de formación que dominan sobre la oxidación y $dB_s/dz < 0$ representaría

que la oxidación domina sobre la formación.

También, similar a la propiedad anterior, se puede analizar la fracción en volumen de hollín integrada, la cual considera integrar la llama desde su el centro del sistema de combustión, siendo de 0 hasta el infinito.

$$\Gamma = 2\pi \int_0^\infty \int_0^\infty f_s r dr dz \quad (3.50)$$

Con esta medida integrada volumétricamente se puede obtener análisis de cuanto hollín presenta la llama, o si se cambia la propiedad por la radiación $\dot{\nabla} q_r$ entonces se puede calcular la radiación total de la llama $\dot{Q}_r$, lo cual se abordará en la siguiente sección.

3.4.5. Radiación de la llama

Usando los campos experimentales obtenidos con los procedimientos descrito, f_s y T_s , se utilizan como inputs para la resolución de la ecuación de transferencia de calor radiative (RTE) en coordenadas cilíndricas y de esta forma estimar la radiación local de la llama ($\nabla \cdot \dot{q}_r$) y la radiación total emitida $\dot{Q}_r$ por las partículas de hollín de esta llama, realizado en base a código numérico [112].

$$-k_{abs} I_{m,l} + k_{abs} I_{b,\lambda}(T) = \frac{\mu_{m,l}}{r} \frac{\partial I_{m,l}}{\partial r} + \xi_{m,l} \frac{\partial I_{m,l}}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial(\eta_{m,l} I_{m,l})}{\partial \phi} \quad (3.51)$$

Al desarrollar la ecuación de transferencia de calor radiativa en coordenadas cilíndricas, se debe considerar un medio semitransparente, con un medio cilíndrico axisimétrico. Entre los supuestos que se plantean para la ecuación es que el medio esta cerrado por paredes negras isotérmicas y el espacio que ocupa el medio es una entidad transparente con un índice refractivo unitario (el aire). También, se debe considerar que el medio emite y absorbe pero no causa dispersión, el medio está en equilibrio local termodinámico, su índice refractivo no depende de la temperatura, la interacción entre el medio y los bordes de la entidad emisora son ópticamente suaves.

La ecuación para un medio que absorbe y emite puede ser escrita por la ecuación 3.51 [113], donde k_{abs} es el coeficiente de absorción, $I_{m,l}$ es la intensidad radiativa espectral, $I_{b,\lambda}$ es la intensidad radiativa espectral de cuerpo negro dada por la función de Planck, r es la coordenada radial de cálculo, z es la coordenada de altura de la llama, m y l representan la

dirección discreta especificada $\Omega^{m,l}(\theta^m, \phi^l)$, siendo θ el ángulo radial y ϕ el ángulo azimutal. En la ecuación, los cosenos direccionales μ, ν, ξ son definidos por:

$$\begin{aligned}\mu &= \sin \theta \cos \phi \\ \eta &= \sin \theta \sin \phi \\ \xi &= \cos \theta\end{aligned}\tag{3.52}$$

La resolución de esta ecuación ha sido desarrollada por Lee & Viskanta[113], donde se utiliza el método de ordenadas discretas utilizado para discretizar el ángulo sólido completo usando una cuadratura del tipo T_3 (cuadratura gaussiana de 3 puntos) [114].

Una cuadratura de 3 puntos es un método numérico que permite usar 3 puntos para aproximar la integral de una función en un rango dado. Estos 3 puntos son escogidos de tal modo que den el resultado exacto para polinomios de grado 2.

$$\int f(x)dx \approx w_1 f(x_1) + w_2 f(x_2) + w_3 f(x_3)\tag{3.53}$$

La solución de la ecuación de transferencia de calor radiativa entrega las intensidades direccionales radiativas I_λ . Con estas, es posible calcular $\nabla \cdot \dot{q}_r$ integrando la contribuciones en todas las longitudes de onda y direcciones con la siguiente ecuación:

$$\nabla \cdot \dot{q}_R = \int_0^\infty \left(4\pi k_{abs,\lambda} I_{b,\lambda} - k_{abs,\lambda} \int_{4\pi} I_\lambda d\omega \right) d\lambda\tag{3.54}$$

Esta ecuación representa la diferencia local de las tasas entre la emisión y la absorción (términos izquierdo y derecho respectivamente). La ecuación RTE, acorde a Liu et al. [115], es una ecuación de seis variables (tres espaciales, dos angulares y una espectral). Su solución requiere conocimientos del coeficiente de absorción k_{abs} y un coeficiente de dispersión σ_s , sin embargo, este término en las longitudes de onda infrarrojas es despreciable en comparación a la absorción.

Para poder calcular la radiación de la llama $\dot{Q}_r$ se puede integrar la radiación local $\nabla \cdot \dot{q}_r$ sobre el volumen completo de la llama al igual que la fracción en volumen de hollín en la ecuación 3.50.



4 | Metodología

4.1. Información experimental

En esta sección busca describir los aparatos, condiciones y métodos experimentales que se utilizaron para las mediciones en la llama de Anisol con la técnica de multi-wavelength line-of-sight attenuation. Brevemente, la metodología de MW-LOSA consiste en realizar mediciones de la transmisividad de la llama integrada (τ_λ) y la intensidad radiativa (P_λ) a diferentes longitudes de onda para después, a través de un proceso de deconvolución y tratamiento de la data, obtener propiedades locales del hollín para la llama de interés.

4.1.1. Setup experimental

Para la realización de las mediciones experimentales, se utilizó el setup que se puede observar en la figura 4.1, el cual está dispuesto con el propósito de realizar medidas usando MW-LOSA. Dentro de sus componentes, se puede observar que posee un quemador Gülder (6) , utilizado en otros experimentos tales como el de Patiño et al. [116] Este quemador se encuentra modificado en comparación a su versión original, donde este posee heaters de bandas de silicona, los cuales permiten calentar el tubo del combustible y la superficie externa del quemador, además de encontrarse aislado por una cubierta negra de Ertalon, el cual es un tipo de nylon muy denso y de estructura cristalina que permite aislar el quemador de la interacción con el ambiente.

Dado que el anisol es un combustible líquido complicado de manejar en una llama de difusión, este es mezclado con un gas acarreador e inyectado dentro del tubo interno del quemador. Como gas de transporte se utilizó el metano (CH_4), el cual se espera que no afecte mayormente a los procesos de formación del hollín del combustible de anisol, estando esto respaldado por varios estudios [117, 118, 119] en los cuales se utiliza este gas para ser

dopado por combustibles más complejos como tolueno por ejemplo.

Para almacenar el anisol, este se mantuvo en un recipiente a presión (2), siendo presurizado con un flujo de N_2 (1). A medida que se ejecutaba el experimento, el anisol fluye a través de un módulo suministrador de vapor o VDM por vapour delivery module a una presión de 3 bar. El modelo de VDM utilizado es el Bronkhorst SW-100 (3) el cual entre sus características puede entregar un máximo de 120 g/h de líquido vaporizado, 10 slpm¹ de gas de transporte y una presión máxima de 10 bar. Este VDM es utilizado para entregar vapor de combustible a una temperatura constante de 448 K. Esta metodología ha sido aplicada en otros trabajos para poder manejar el combustible líquido en estado gaseoso, entre ellos, Patiño et al. [116] usan el VDM para poder presurizar el combustible líquido (n-heptano) con metano como gas transportador. También, un estudio por Liu et al. [120] utilizan un VDM para mezclar un flujo de combustible de n-heptano/butanol con un flujo de N_2 a 363 K.

En adición se utiliza un controlador de flujo másico de tipo Coriolis, Bronkhorst F-201CV-500, el cual se encuentra adjunto al VDM, usado para controlar el flujo másico de combustible. Para suministrar este combustible vaporizado proveniente del VDM, se utiliza una manguera aislada (4) conectada directamente al quemador Gülder (6).

Para realizar las mediciones, se utilizó una fuente de luz de fondo modulada (12) para generar imágenes proyectadas, siguiendo el procedimiento descrito por Yon et al. [9]. Una fuente LED (13) acoplada a una esfera integradora (14) es utilizada para establecer una fuente de luz difusa, la cual es colimada² por un lente acromático de 70 mm de diámetro y con distancia focal³ $f = 150$ mm (15). Este haz atraviesa la llama y pasa a través de otro lente acromático con distancia focal $f = 400$ mm, la cual enfoca la luz transmitida al sensor de la cámara EMCCD (17) la cual está acoplada a una rueda de filtros (16).

Las imágenes de la llama con y sin la luz de fondo (producida por el LED) fueron capturadas en cada una de las longitudes de onda, para esto se estableció una tasa de adquisición de la cámara al doble de la frecuencia de la luz de fondo (18), de esta forma se puede tomar imágenes de la llama con y sin luz de fondo. Durante el procedimiento, 250 imágenes fueron obtenidas por la cámara EMCCD para las diferentes condiciones de OI, con las 4 bandas de detección de longitud de onda ($\lambda = 500, 532, 660$ y 810 ± 5 nm),

¹standard liters per minute

²Generar un haz de rayos paralelos a partir de una fuente luminosa

³Distancia desde el sensor al centro óptico del lente

usando distintos tiempos de exposición para cada longitud de onda (0.125, 0.07, 0.013 y 0.013 segundos, respectivamente)

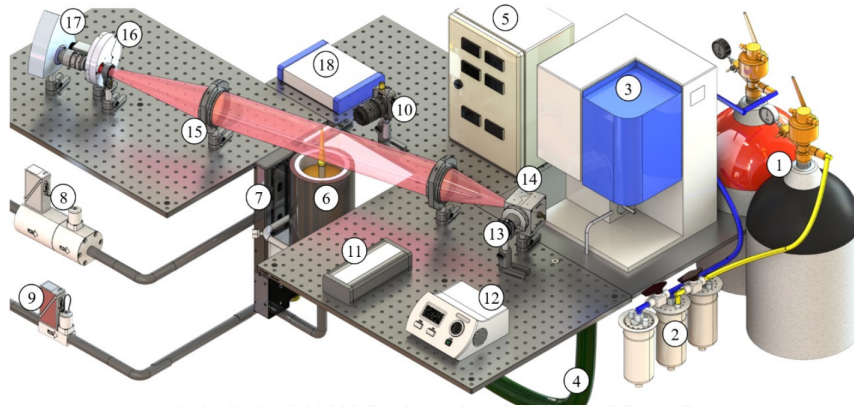


Figura 4.1: Setup utilizado para las mediciones de la llama de Anisol con la técnica de multi-wavelength Line-of-sight attenuation

4.1.2. Condiciones experimentales

Dentro de las condiciones experimentales que se utilizaron al momento de realizar las mediciones, basadas en el estudio de Patiño et al. [116], se utilizó un flujo volumétrico de metano establecido a 200 ml/min, mientras que la tasa de flujo másico de anisol es establecido en 2.5 g/h en el VDM. Para estas condiciones, resulta una llama laminar con una altura levemente menor que su punto de humo (smoke point o SP), para todas las condiciones de OI. El oxidante a coflujo compuesto por OI % de oxígeno y (1-OI) % de nitrógeno fue inyectado en la sección coanular del quemador, fluyendo a una tasa constante de 140 slpm y controlado por un controlador de flujo másico MFC Brooks SLA5800 para el aire (8) y el O₂ (9) respectivamente. Los flujos másicos del aire y el O₂ se pueden observar en la tabla 4.1 para las distintas condiciones de OI, los cuales fueron calculados con el código del apéndice B y empleados en el experimento. Las variaciones del OI fueron logradas controlando el flujo de aire proveniente del ambiente (asumido con una composición de 21 % oxígeno y 79 % nitrógeno) y dopando este con oxígeno puro.

Un fotodiodo (10) acoplado a un DAQ (11) fue enfocado en la punta de la llama para checkear la estabilidad de esta a través de un análisis rápido de la transformada de fourier (FFT).

La cámara EMCCD fue calibrada con una radiancia absoluta usando una fuente ra-

diométrica NIST (Labsphere USLR-V)⁴. La respuesta de la cámara EMCCD fue guardada para cada filtro utilizado, obteniéndose factores de calibración $\gamma_\lambda = 15.5 \times 10^3$, 31.2×10^3 , 14.6×10^3 , 35.5×10^3 W/m³/sr de visible a infrarrojo, respectivamente.

Tabla 4.1: Condiciones experimentales para el flujo oxidante

OI (%)	21	25	31	35
Q_{air} (slpm)	140	132.91	122.28	115.19
Q_{O_2} (slpm)	0	7.09	17.72	24.81

⁴Utilizada para medir la radiación absoluta de una fuente que emite luz en todas las direcciones.

5 | Análisis de resultados

5.1. Distribución de campos

En la figura 5.1 se pueden observar los campos obtenidos experimentalmente de la temperatura del hollín, su fracción en volumen, la divergencia de flujo radiativo y su coeficiente de madurez ordenados arriba hacia abajo, con su variación incremental de índice de oxígeno correspondiente de izquierda a derecha para los rangos estudiados desde 21 % hasta el 35 %. En términos generales de los resultados de las llamas estudiadas, cuando se incrementa el contenido de oxígeno se pueden observar resultados similares encontrados en estudios de quema de hidrocarburos con variaciones de oxígeno como en el trabajo de Escudero et al. [40]. En la figura 5.1 (a) se muestran los campos de temperatura para las variaciones de OI, los cuales fueron determinados usando la Ec. [VER]. En general se puede observar que la temperatura incrementa a medida que se incrementa el OI, especialmente viéndose marcado este efecto en los bordes de la llama.

Para poder ver de forma más global el efecto de la llama, se toma cada punto del mallado de temperatura y se aplica un cálculo de media, omitiendo valores externos a la llama que no sean parte del área que abarca la llama. Los resultados de las medias han sido reportados sobre cada una de las imágenes donde se puede observar un crecimiento monótonico marcado que incrementa desde los 1638 K a los 1830 K a medida que el OI incrementa desde 21 % hasta el 35 %.

Con este incremento de temperatura es esperable que exista un incremento en la fracción en volumen de hollín debido a sus procesos de formación aumentados y una reducción de velocidad en los procesos de oxidación del hollín, especialmente se ve marcado este efecto en los bordes de la llama, tal como se observa en las figuras 5.1 (b). La carga total de hollín, la cual es definida por la integral de la Ec. 3.50, estando esta indicada en la parte superior

de cada campo. La distribución de la fracción en volumen de hollín f_s está distribuida a lo largo de toda la zona de la llama para una condición de $OI = 21\%$, lo cual implica que tanto el centro como la zona de las *wings* (bordes) tienen cargas de hollín similares. A medida que el OI incrementa, el f_s aumenta en su totalidad y el f_s en los wings es incrementado en mayor medida que el f_s en la zona central de la llama. Esto último sugiere que el mecanismo de abstracción de hidrógeno y adición de carbono (Hydrogen-abstraction carbon-addition o HACA), el cual controla la carga de hollín en las wings de la llama. Este mecanismo se ve de forma más pronunciada en comparación al mecanismo de crecimiento de condensación de PAH que dominan el centro de la llama.

Así como se ha mencionado, se puede ver que los efectos sobre la temperatura T_s y la fracción en volumen de hollín impacta en la altura de llama luminosa, donde se puede ver que a medida que incrementa el contenido de oxígeno en el oxidante hay un decrecimiento de la llama. En este caso se puede observar una disminución de los 53 mm para $OI = 21\%$ hasta 26 mm para $OI = 35\%$. Esto último se explica debido a que a medida que se incrementar la T_s , los procesos de formación de hollín son realizados, lo cual resulta en un aumento local de f_s , pero al mismo tiempo acelera los procesos de oxidación debido a una mayor temperatura T_s y contenido de O_2 , lo cual resulta en una llama de menor altura [40, 43]. Otro punto interesante a destacar de los campos de fracción en volumen de hollín es que la producción local de la carga de hollín se incrementa para OIs más grandes, la cantidad total de producción de hollín Γ decrece monótonamente, lo cual indica que el decrecimiento del volumen de la llama domina sobre el incremento local del f_s .

En la figura 5.1 (c) se puede ver la divergencia de flujo radiativo, el cual combina los efectos del T_s , f_s , β y $E(m)$. La radiación global de la llama es indicada en la parte superior de cada campo en unidad de [W].

Los cálculos de la radiación son realizados en el espectro del rango de infrarrojo (IR) hasta el infrarrojo de onda larga. El coeficiente de absorción del hollín dependiente de la longitud de onda $E(m, \lambda)$ es asumido como una función de ley de potencia del ratio de las longitudes de onda [VER marco teórico indicar la ley de potencia], controlados por el coeficiente de madurez β , en la misma forma que para la función de absorción [VER TAMBIÉN en marco teórico].

La longitud de onda y coeficiente de absorción fueron medidos con $\lambda = 810$ nm fueron los utilizados para los primeros cálculos debido a que al ser la medición de mayor IR disponible,

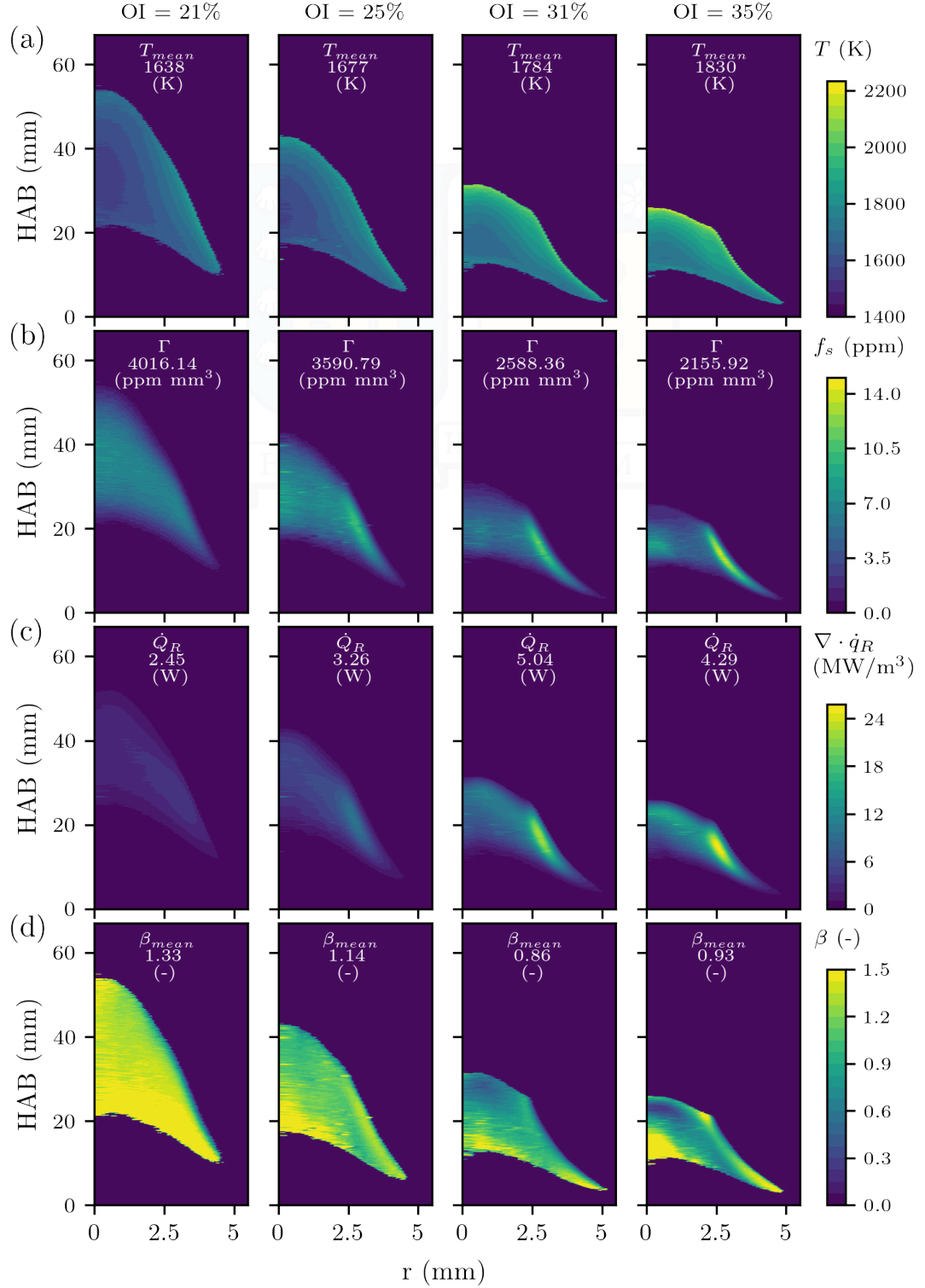


Figura 5.1: Campos resueltos espacialmente de (a) fracción en volumen de hollín, (b) temperatura, (c) divergencia de flujo radiativo calculado con la rutina DOM e (d) índice de madurez β para distintas condiciones del índice de oxígeno.

se encuentra sujeta a tener menor dispersión y poseer un menor ruido en la medición. Estos supuestos pueden jugar un rol en el valor absoluto de $\nabla \cdot \dot{q}_R$, pero las tendencias cualitativas podrían ser bien capturadas. A medida que el f_s y T_s son incrementados, los valores locales de $\nabla \cdot \dot{q}_R$ también son incrementados a medida que se añade más oxígeno al coflujo. También es interesante notar que la radiación total emitida por la llama (de forma análoga a la carga total de hollín presenta un incremento hasta un OI de 31 %, donde empieza a disminuir nuevamente, indicando que la radiación total debida a T_s elevado a la cuarta potencia y su relación con f_s a partir del coeficiente de absorción dominan sobre el crecimiento del volumen de la llama hasta el OI 31 %, donde estos efectos empiezan a compensarse.

Finalmente, en la figura 5.1 (d) se pueden ver los campos del coeficiente de madurez β . En general, para todas las condiciones hay una dependencia espectral de la función del ratio de absorción ($\beta \neq 0$), indicando la presencia de compuestos orgánicos entre las partículas de hollín. A medida que el OI incrementa, la temperatura incrementa y β decrece, evidenciando que a mayores temperaturas se promueve una grafitización de las partículas de hollín. Esta observación está alineada con el punto de vista de que T_s representa un papel predominante en la maduración de las partículas de hollín [121, 102].

5.2. Análisis local

En esta sección se busca entregar un análisis más detallado sobre los campos experimentales. Primero, es necesario definir las ubicaciones de interés a ser analizadas. En general, las líneas centrales o centerline y las ubicaciones de máximo valor de f_s en cada HAB o también llamadas wings. También, otras medidas que permiten resumir de mejor manera el efecto global de las propiedades son los perfiles radiales y las medidas integradas para poder validar con modelos numéricos. Una medida útil para poder analizar la cantidad global de hollín y sus tasas de producción en cada altura sobre el quemador o HAB es la fracción en volumen de hollín integrada radialmente, definida anteriormente en la ecuación Ec. 3.49. En adición, una media de la formación/oxidación ($\bar{\alpha}_{for/ox}$) es definida como el valor medio de dB_s/dz antes y después de que ocurra B_s, max . La ubicación máxima de B_s o $dB_s/dz = 0$, establece la posición de HAB donde los procesos de formación y oxidación se encuentran en equilibrio. Este punto será tomado de referencia para el análisis siguiente.

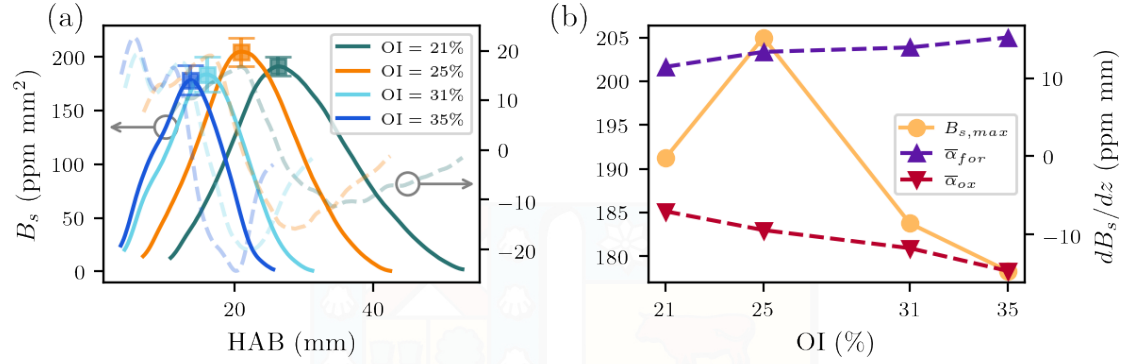


Figura 5.2: (a) Fracción en volúmen de hollín integrada radialmente B_s y la media de tasas de formación y oxidación a través de la pendiente de la curva B_s representadas como líneas punteadas con referencia en el eje derecho en función del HAB. (b) Valores máximo de B_s y los valores medios de $\alpha_{for/ox}$. Las líneas continuas en el eje izquierdo representan B_s , mientras que las líneas punteadas representan $\alpha_{for/ox}$ en el eje derecho.

La figura 5.2 (a) muestra los valores de B_s y las medias de formación y oxidación a lo largo del HAB, mientras que la figura 5.2 (b) muestra el máximo B_s y las tasas de formación y oxidación medias. A medida que el OI incrementa, se puede ver en los plots de B_s son desplazados hacia menores HABs y se convierten en más delgados debido al decrecimiento en la altura de llama. Todas las curvas de B_s terminan con un $B_s = 0$ lo cual implica que todas las llamas se encuentran una condición que no hay punto de humo. En la figura 5.2 (b) las tasas de producción se convierten más intensas a medida que aumenta el OI, lo cual es similar a lo que ocurre en otros estudios [40, 122], donde las tasas de oxidación son más sensibles al OI que las tasas de formación. Sin embargo, el valor máximo de B_s se mantienen en un rango entre 177 y 215 ppm mm², indicando que el crecimiento localizado de f_s en una zona delgada de las wings (como se ve en la figura 5.1 (b)) es compensado por el decrecimiento en la altura de la llama.

En la figura 5.3, se pueden observar gráficos con propiedades del hollín en función del HAB para dos zonas de interés en la llama, siendo estas las posiciones de máxima fracción en volúmen de hollín en cada altura de la llama (primera columna) y la posición de la línea central de la llama (segunda columna). Como se ve en la figura 5.3 (a) $f_{s,max}$, se encuentra la temperatura, la cual tiene un crecimiento constante en las cuatro condiciones de llamas hasta aproximadamente la mitad de la altura de llama, ese punto de inflexión en el cual cambia la posición de $f_{s,max}$ desde las wings hacia la línea central.

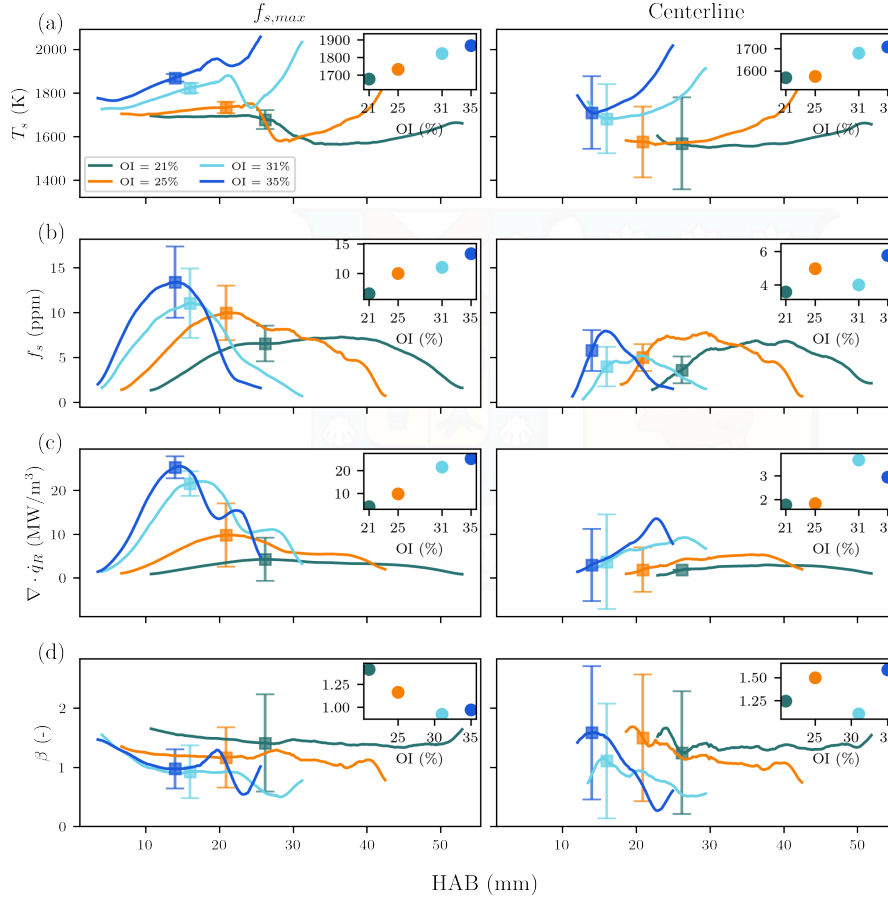


Figura 5.3: (a) Temperatura, (b) fracción en volumen de hollín, (c) divergencia de flujo radiativo and (d) coeficiente de madurez en las ubicaciones de máximo f_s (columna izquierda) y la línea central de la llama (columna derecha) en función de la altura de llama. Como gráficos insertos se puede observar la variación de cada propiedad en función del OI en la posición donde el B_s es máximo.

En general, la temperatura de llama es mayor en las wings cerca de la zona de reacción donde las especies interactúan con el oxidante, así como se pronuncia también en la punta de la llama donde los reactantes restantes son liberados. A medida que la presencia del oxígeno incrementa, la temperatura máxima de la llama incrementa gradualmente alcanzando un peak de 2234 K para un OI = 35 %. Por otro lado, en el centerline, se puede ver cierto comportamiento compartido entre las zonas en las que ocurre el cambio del $f_{s,max}$ hacia la línea central, mientras que en ubicaciones más bajas del centerline, la temperatura se ve posicionada en un valor mínimo lo cual es esperable en llamas laminares de difusión [123].

En la figura 5.3 (b) se pueden ver las curvas del f_s , el cual es promovido hacia las wings

de la llama a medida que el OI incrementa, mientras que el f_s en el centerline se mantiene aproximadamente constante para todas las condiciones de OI dentro de un rango de 4 y 6 ppm para todas las condiciones donde el B_s es máximo. Se puede ver que el HAB donde el B_s es máximo es casi coincidente con el máximo f_s excepto para el OI = 21 % donde se puede ver que hay valores de $f_{s,max}$ mayores para zonas más elevadas de la llama, llegando estos hasta una altura aproximada de 40 mm. También se puede observar que para las distintas condiciones de OI, se ve un crecimiento lineal para los valores máximos de $f_{s,max}$, alcanzando un valor aproximado máximo de 14 ppm para un OI = 35 %.

El incremento de la temperatura y fracción en volumen de hollín se observa que se potencia ante las condiciones enriquecidas de OI, lo cual resulta en un incremento de $\nabla \cdot \dot{q}_R$, como se muestra en la figura 5.3 (c), especialmente en HABs menores, donde la producción de hollín se ve incrementada en las wings. Adicionalmente, se puede ver que los valores máximos de $\nabla \cdot \dot{q}_R$ se encuentran en la posición de máximo B_s , cercano a la zona donde la oxidación empieza a dominar sobre los procesos de formación ($B_s = 0$).

Con respecto al coeficiente de madurez, se puede ver en la figura 5.3, donde se ve que el nivel de coeficiente de madurez β es menor en las ubicaciones de $f_{s,max}$ que en el centerline, mostrando que hay una mayor cantidad de partículas maduras cercano a la zona de reacción de las wings con altas temperaturas, recordando que un coeficiente β más cercano a cero implica partículas más maduras.

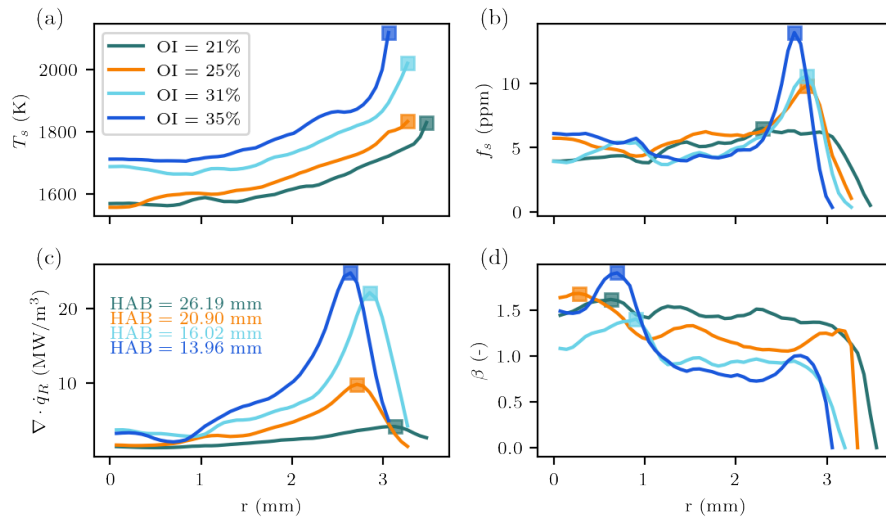


Figura 5.4: Perfiles radiales de (a) T_s , (b) f_s , (c) $\nabla \cdot \dot{q}_r$ y (d) β en la ubicación de HAB donde se encuentra $B_{s,max}$

En la figura 5.4 se presentan los perfiles radiales de las propiedades de la llama en la altura de máximo B_s . La temperatura incrementa con la presencia incrementada de oxígeno en el coflujo y desde el centro de la llama hacia las wings, conservándose de forma similar con las diferentes condiciones de OI. La no suavidad de la fracción en volumen de hollín proviene de la consideración de la variación espacial del $E(m)$, la cual a su vez viene de los resultados de β . Las características ya discutidas se pueden ver presentadas en este gráfico, donde la fracción en volumen de hollín se ve afectada de una forma más pronunciada que en comparación al centerline a medida que incrementa el OI, y este comportamiento es también repetido para $\nabla \cdot \dot{q}_R$. Finalmente, el coeficiente de madurez β sigue una tendencia decreciente desde el centro de la llama hacia las wings, donde la variación se vuelve más prominente a medida que el OI incrementa.

La figura 5.5 (a)-(d) muestra las funciones de probabilidad (PDF) de las propiedades del hollín, representando de esta forma toda la información de cada una de las llamas. A medida que el OI incrementa, se puede ver que aumenta la probabilidad de obtener f_s elevados, pero su valor bajo de la PDF denota que estos valores son localizados, como se puede ver en las distribuciones de sus campos. Se puede ver que hay un movimiento hacia la derecha en las distribuciones PDF de T_s a medida que el OI incrementa. Para la radiación local se puede ver un aplanamiento de la curva, donde al igual que el T_s se ve un desplazamiento de la distribución hacia la derecha, sin embargo se obtienen probabilidades más heterogéneas. Finalmente, es interesante notar que la PDF del coeficiente de madurez parece correlacionarse negativamente con la temperatura T_s ; mayores temperaturas resultan en un menor β . La figura 5.5 (e) muestra el gráfico de T_s con su correspondiente β , para cada posición (r, z) dentro de la llama. Podemos observar que a medida que la temperatura incrementa, hay un cambio global decreciente en el coeficiente de madurez β , significando que globalmente, las partículas son más grafitizadas a mayores valores de OI. En un OI de 35 %, el gráfico es más disperso, lo cual significa que para una misma temperatura hay un amplio rango de niveles de madurez para las partículas que están expuestas a esa temperatura. Esto último podría deberse al efecto de los componentes amorfos que no son tomados en consideración dentro de este trabajo, o la relación tiempo-temperatura de las partículas de hollín. Otros estudios con otros combustibles y comparados con simulaciones numéricas son necesarios para obtener estos efectos químicos no estudiados, y de esta forma proveer de conclusiones sobre los procesos de madurez y producción de hollín en combustibles complejos como el

anisol.

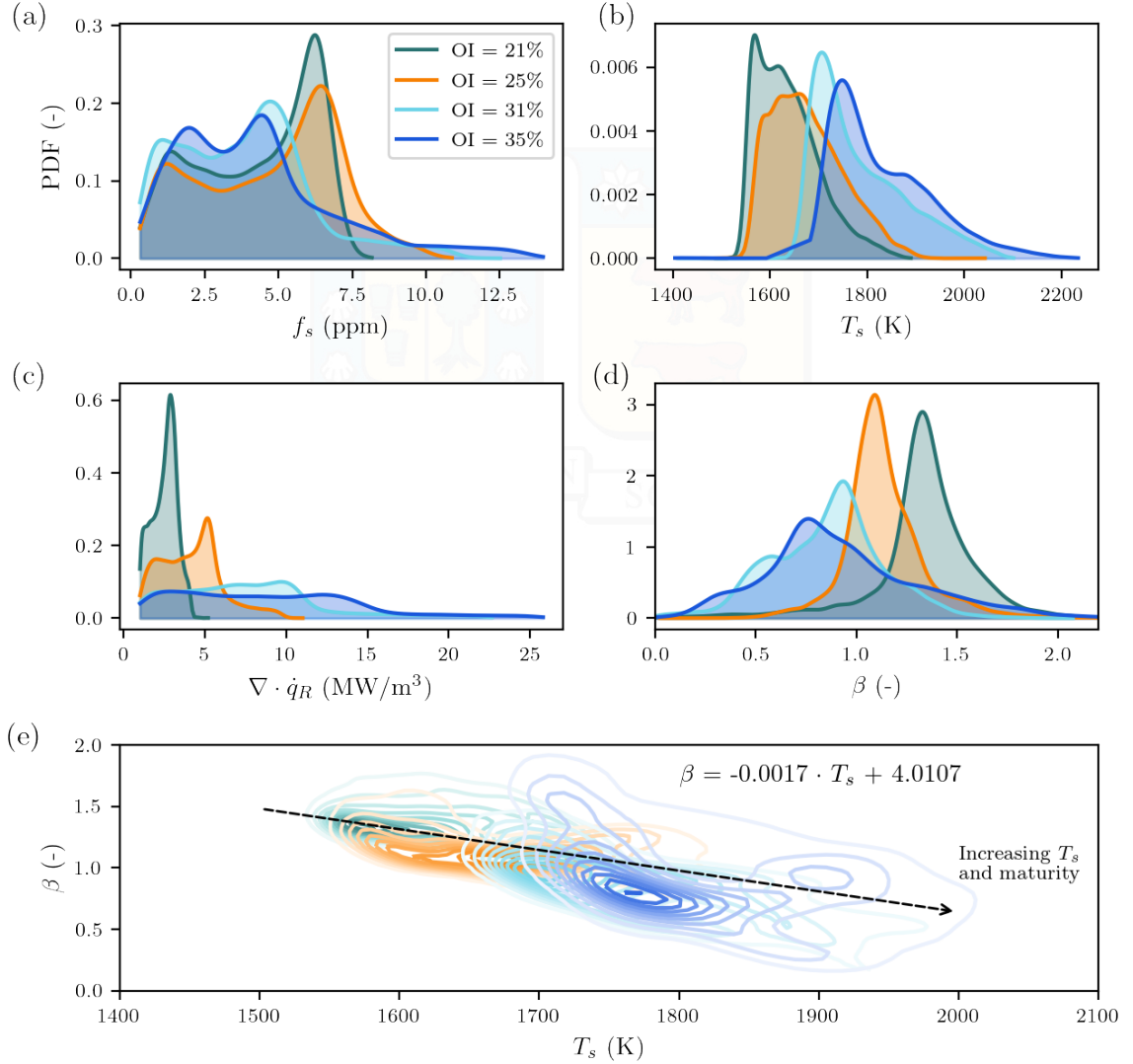


Figura 5.5: (a)-(d) Función de densidad de probabilidad para cada propiedad del hollín sobre toda la llama. (e) Gráfico de β vs T_s para cada punto de la llama, con una regresión lineal para toda la data y la ecuación resultante.

5.3. Análisis del error

Los campos de los errores relativos para T_s , f_s , $\nabla \cdot \dot{q}_R$, β , y $E(m, 810)$, definidos como los valores de la desviación estándar (denotada por δ) dividida por el valor medio, es mostrado en la figura 5.6. Estos errores fueron calculados a partir de 75 campos perturbados usando la media y la desviación estándar obtenidas a partir de las mediciones experimentales de τ_λ y P_λ .

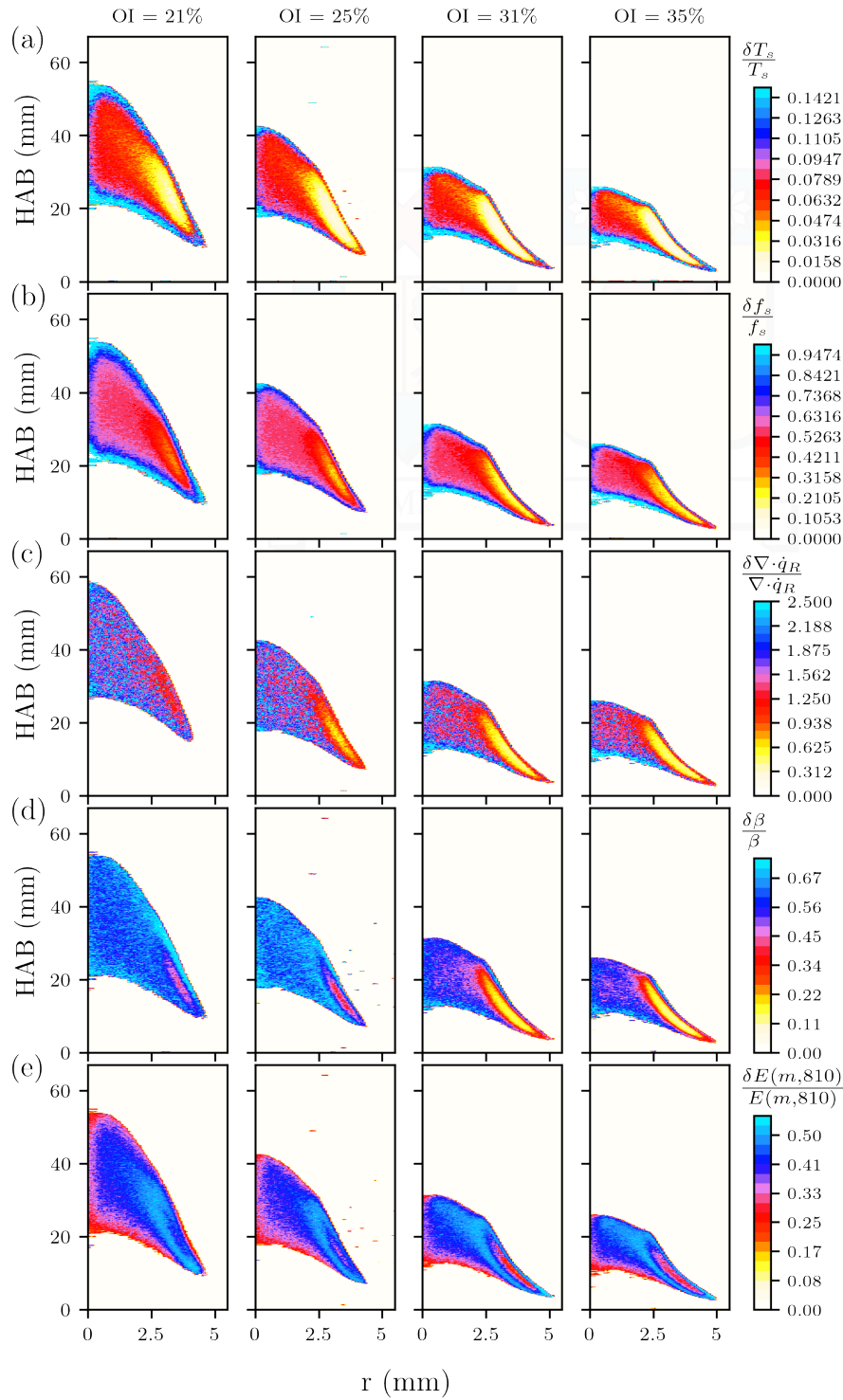


Figura 5.6: Errores relativos para la (a) Temperatura, (b) fracción en volumen de hollín, (c) divergencia del flujo radiativo, (d) índice de madurez β y (e) función de absorción a 810 nm, para diferentes condiciones de índice de oxígeno.

De estos campos se puede destacar que en la temperatura el error va decreciendo en los wings a medida que se incrementa el OI, lo cual indicaría que a pesar de haber un incremento local de esta, existe una menor variación entre las medidas globales. Se puede observar también que estas variaciones se ven representadas también en las mediciones de f_s , $\nabla \cdot q_R$, β .

También se puede destacar que ocurre un efecto similar en el campo perturbado de $E(m, 810)$, pero se debe destacar que en esta propiedad existe un menor error en zonas como el centerline y la zona inferior de la llama, rondando valores de error cercanos al 25 %.

En general, para la temperatura los campos son bastante sensibles para las zonas inferiores y del centerline con valores cercanos al 15 % de error relativo en comparación a las wings, las cuales tienen una baja sensibilidad a las perturbaciones. En el f_s se puede ver que las sensibilidades son altas, acumulándose principalmente hacia el centerline, mientras que para las wings puede llegar hasta un valor aproximado de 20 % para los OI mayores. En general, los resultados de estas propiedades son bastante robustos en todas las mediciones.

Por otro lado, el valor de la variación de β se obtienen campos bastante perturbados, sobretodo para OI de 21 y 25 donde el campo se encuentra globalmente en un valor sobre el 50 % de error relativo con bastante ruido. Esto último se debe a como impacta la función de absorción $E(m)$ al ajuste lineal que se realiza al momento de calcular el β , siendo esta también impactada por el parámetro experimental J .

5.4. Análisis estadístico

Tal como se observa en la sección A, hay algunos resultados de estadísticas descriptivas interesantes a considerar que podrían otorgar indicios de la llama de anisol y su comportamiento. En relación a la altura de llama, se puede ver que esta decrece desde los 55 mm hasta aproximadamente los 26 mm. Estando el 50 % de los puntos de la llama rondando desde los 56 % hasta el 59 %. En cuanto al radio de las llamas, podemos ver que estas poseen una estructura bastante similar para todos los índices de oxígeno, habiendo una diferencia significativa en los puntos radiales sobre los 2.5 mm, sobre el cuartil del 75 %.

En cuanto a la fracción en volumen, para los cuartiles del 75 % hacia abajo, se ve que las llamas con un menor índice de oxígeno poseen una mayor propensión global al hollín,

sin embargo, sobre estos cuartiles se presenta un aumento localizado del hollín, tal como se ha visto en las secciones anteriores. Para la temperatura se observa que posee temperaturas mínimas para índices de oxígeno más alto, pero también poseen las temperaturas más altas, por lo que a mayor índice de oxígeno, se esta presente ante un mayor rango de estas, lo cual está alineado con la mayor variación estándar.

Respecto al coeficiente de madurez beta, es interesante observar que el 75 % de la llama tiene coeficientes bastante controlados, mientras que los valores máximos son bastante escapados, por lo cual podría hacerse un filtro de outliers para ver si es que hay potenciales puntos que no sean de aporte para el análisis. También, se puede ver que alineado con la figura 5.1, existen valores con coeficientes de hollín orgánico mayores para índices de oxígeno menores.

Si consideramos un caso en el cual f_s se calcula con $E(m)$ constante sujeto al hollín maduro y otro caso con un $E(m)$ variable espacialmente, se determina la variación porcentual de la muestra a partir de la Ecuación 5.1.

$$\frac{f_s, E(m) - f_s, \bar{E}(m)}{f_s, \bar{E}(m)} \quad (5.1)$$

Es esperable que si se considera que existen partículas orgánicas en la llama, el $E(m)$ sea menor al momento de hacer los cálculos. A medida que se incrementa la longitud de onda, el $E(m)$ tiende a converger a 0.37 considerando llama completamente madura y 0.12 considerando componentes orgánicas para una longitud de onda 810 [9].

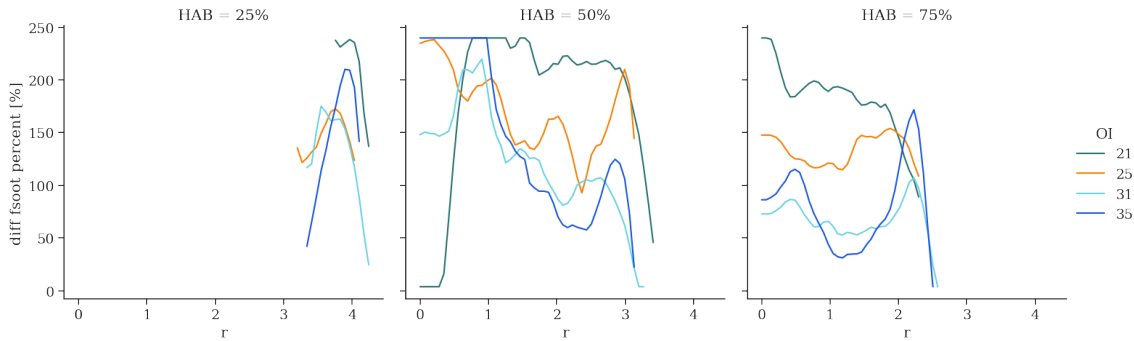


Figura 5.7: Porcentaje de variación de la fracción en volumen de hollín a lo largo del radio según altura y OI

Si realizamos un análisis de sensibilidad de la ecuación 3.25, podemos observar que una disminución en el valor de $E(m)$ conduce a un aumento en la fracción en volumen de hollín.

En consecuencia, al calcular los datos obtenidos, podemos analizar los comportamientos en las alturas 25 %, 50 % y 75 % de la llama para diferentes índices de oxígeno, como se muestra en la figura 5.7.

Al considerar lo mencionado anteriormente, se observan variaciones significativas, especialmente en los puntos centrales de la llama para los diferentes índices de oxígeno en el caso del HAB 50 %. También se observa un aumento considerable en las regiones externas de la llama. Esto confirma que tener en cuenta una función de absorción dependiente del coeficiente de madurez de las llamas tiene un impacto que se ignora si se utiliza la metodología tradicional. Incluso puede resultar en la omisión de niveles que contienen más del doble de hollín en comparación con el caso de considerar una constante. Una tabla de medias resumidas puede encontrarse en el anexo A.11, esta muestra los promedios de la fracción en volumen de hollín (f_s) con $E(m)$ variable y $E(m)$ constante a diferentes alturas de la llama y porcentajes de índice de oxígeno (OI). Se observa que para todas las combinaciones de HAB y OI, el valor de f_s con $E(m)$ variable es significativamente mayor que el valor de f_s con $E(m)$ constante. Esto indica que la consideración de la variabilidad de $E(m)$ tiene un efecto notable en el aumento de la fracción de hollín. Además, la diferencia relativa entre f_s con $E(m)$ variable y $E(m)$ constante es mayor en las alturas centrales de la llama (50 % de HAB) y disminuye hacia las regiones externas (25 % y 75 % de HAB). Por otro lado, al comparar los distintos valores de OI, se observa que cuanto mayor es el OI, menor es la diferencia relativa entre f_s con $E(m)$ variable y $E(m)$ constante.

Después de procesar los datos, resulta crucial considerar si alguna de las variables tiene un mayor impacto en la madurez de la llama. Aunque todas las variables están interconectadas y se han calculado mediante diferentes metodologías, es relevante examinar si alguna de ellas está más fuertemente relacionada con los niveles de madurez. Por ello, se pueden visualizar las correlaciones entre las variables para evaluar su relación lineal.

Del mapa de calor de las propiedades de la llama de anisol en estudio (Figura 5.8), se destaca que la función de absorción presenta la correlación más alta con la madurez, lo cual es esperable, ya que el coeficiente de madurez $E(m)$ se deriva directamente de esta función (Ec. 3.46). Sin embargo, es interesante observar que el coeficiente β muestra una correlación significativa con la temperatura, seguida por la radiación, que se calcula a partir de la temperatura, f_s , β , y $E(m)$. Esto sugiere que la temperatura es una de las variables que más se relaciona con la madurez en esta metodología. Asimismo, se destaca el impacto

de la variación del oxidante en las muestras de llama, mostrando una correlación fuerte entre el aumento de la madurez (disminución de β) y el incremento de oxígeno.

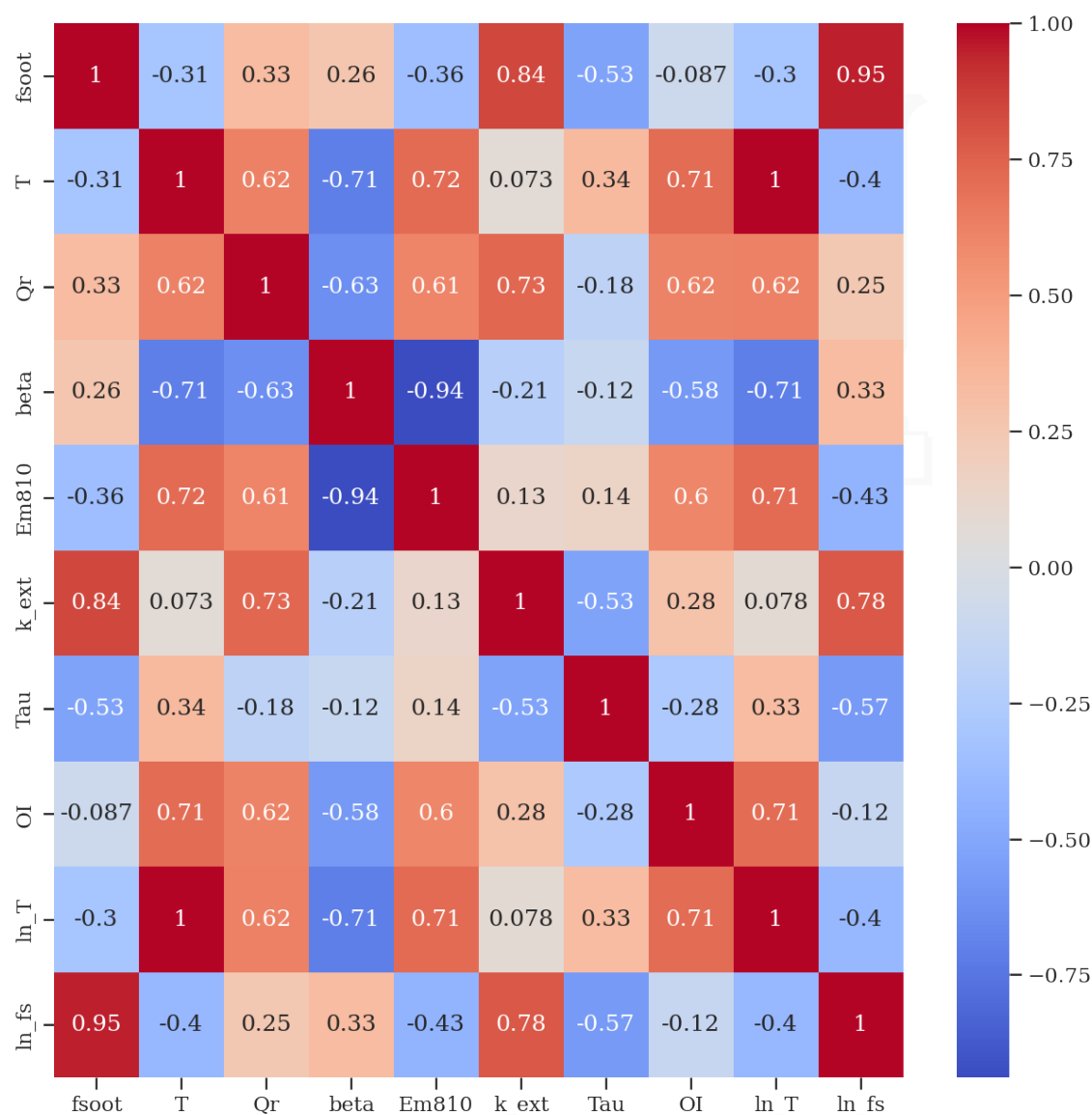


Figura 5.8: Mapa de calor de las correlaciones de propiedades de la llama de anisol en estudio

6 | Conclusiones

Se ha llevado a cabo un estudio experimental el cual consiste en realizar mediciones de line-of-sight attenuation (LOSA) con múltiples longitudes de onda y mediciones de emisión para obtener nuevos hallazgos sobre la producción del hollín y sus procesos de maduración en una llama alimentada por combustible de Anisol a diferentes condiciones de oxidante enriquecido en oxígeno.

Se obtuvieron de distribución de 2 dimensiones de temperatura de hollín, fracción en volumen de hollín (considerando la variación espacial de la función de absorción), divergencia del flujo radiativo y el coeficiente de madurez, fueron calculados a través de mediciones de llama de emisión y extinción, y analizados de forma global y local. En general, se pudo apreciar que a medida que el índice de oxígeno (OI) incrementaba, los procesos de formación y oxidación del hollín son pronunciados, resultando en cargas de hollín mayores localmente, y en flamas que son mas cortas y más luminosas. Estos resultados se encuentran en línea con observaciones que son típicas de la quema de hidrocarburos a diferentes OI. En adición se pudo observar que el coeficiente de madurez β decrece a medida que el OI es incrementado, lo cual sugiere que hay una relación entre las temperaturas altas y un bajo β , lo que se traduciría en contenidos más grafitizados de la llama.

A través del análisis de las PDF de las diferentes propiedades, y el análisis de regresión de la temperatura con β , se encontró que mayores temperaturas producen hollín más grafitizado en las llamas estudiadas de Anisol. También se pudo ver que para la misma temperatura, hay un mayor rango de niveles de madurez el cual las partículas pueden alcanzar, lo cual puede depender de la relación tiempo-temperatura histórica de la partícula de la llama de hollín.

Estos hallazgos tienen implicancias importantes, ya que permiten comprender mejor los procesos que afectan la madurez de la llama. El incremento de oxígeno, por ejemplo,

provoca un aumento de la madurez debido a cambios en la química de la combustión y la disponibilidad de especies reactivas. Por otro lado, la alta correlación entre la temperatura y la madurez sugiere que el control de la temperatura en la llama puede ser una estrategia efectiva para ajustar la madurez según los requisitos de una aplicación específica. En conjunto, estos hallazgos proporcionan información valiosa para optimizar y entender mejor el comportamiento de las llamas y su relación con las variables de interés en diversos campos de aplicación.

En base a los resultados obtenidos, para obtener una mayor apreciación global de como sería un aporte el anisol como reemplazo de combustibles tradicionales, sería necesario generar experiencias experimentales que impliquen la mezcla de este biocombustible con combustibles tradicionales como n-heptano y Jet A-1 para observar si es que es capaz de disminuir la propensión a generar hollín que tienen estos combustibles como base y comparar estos resultados con otros estudios que hayan dopado estos combustibles con otros biocombustibles.

Bibliografía

- [1] Dominik Gschwend, Patrik Soltic, Alexander Wokaun, and Frederic Vogel. Review and performance evaluation of fifty alternative liquid fuels for spark-ignition engines. *Energy & Fuels*, 33(3):2186–2196, 2019. (document), 2.1, 2.1
- [2] Energy Information Administration (US). *Annual Energy Outlook 2022: With Projections to 2050*. Government Printing Office, 2022. (document), 3.1.1, 3.2
- [3] H.s Zhen, C. Leung, and C.s Cheung. A comparison of the heat transfer behaviors of biogas-h₂ diffusion and premixed flames. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39:1137–1144, 01 2014. (document), 3.2, 3.5
- [4] Shijie Liu. Chapter 18 - combustion, reactive hazard, and bioprocess safety. In Shijie Liu, editor, *Bioprocess Engineering (Second Edition)*, pages 1059–1128. Elsevier, second edition edition, 2017. (document), 3.6
- [5] Desmond E. Winterbone and Ali Turan. Chapter 15 - combustion and flames. In Desmond E. Winterbone and Ali Turan, editors, *Advanced Thermodynamics for Engineers (Second Edition)*, pages 323–344. Butterworth-Heinemann, Boston, second edition edition, 2015. (document), 3.1, 3.2.2, 3.7
- [6] Paramust Juntarakod. Effect of equivalence ratio on composition and performance of biogas and gasoline exhaust from spark ignition engine by mathematical modeling. *MATEC Web of Conferences*, 82:01014, 01 2016. (document), 3.8
- [7] Jacob W. Martin, Maurin Salamanca, and Markus Kraft. Soot inception: Carbonaceous nanoparticle formation in flames. *Progress in Energy and Combustion Science*, 88:100956, 2022. (document), 3.9, 3.3
- [8] TP Jenkins and RK Hanson. Soot pyrometry using modulated absorption/emission. *Combustion and Flame*, 126(3):1669–1679, 2001. (document), 3.4.2, 3.10, 3.4.2
- [9] Jérôme Yon, Juan Jose Cruz, Felipe Escudero, Jose Mor an, Fengshan Liu, and Andres Fuentes. Revealing soot maturity based on multi-wavelength absorption/emission measurements in laminar axisymmetric coflow ethylene diffusion flames. *Combustion and Flame*, 227:147–161, 2021. (document), 2.3, 3.4.2.1, 3.4.3, 3.4.4.1, 3.12, 4.1.1, 5.4

- [10] Richenda Van Leeuwen, Alex Evans, and Besnik Hyseni. Increasing the use of liquefied petroleum gas in cooking in developing countries. 2017. 1.1
- [11] Albert L. Moore. 12 - compounds for auto fuel systems. In Albert L. Moore, editor, *Fluoroelastomers Handbook*, Plastics Design Library, pages 279–290. William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2006. 1.1
- [12] Bandar Awadh Almohammadi, Vamsi Krishna Undavalli, and Bhupendra Khandelwal. Chapter 3 - ignition and relight, and impact of alternative fuels. In Bhupendra Khandelwal, editor, *Aviation Fuels*, pages 39–58. Academic Press, 2021. 1.1
- [13] William D. Manha. Chapter 20 - propellant systems safety. In Gary Eugene Musgrave, Axel (Skip) M. Larsen, and Tommaso Sgobba, editors, *Safety Design for Space Systems*, pages 661–694. Butterworth-Heinemann, Burlington, 2009. 1.1
- [14] Haiwen Song, Kelly Sison Quinton, Zhijun Peng, Hua Zhao, and Nicos Ladommatos. Effects of oxygen content of fuels on combustion and emissions of diesel engines. *Energies*, 9(1):28, 2016. 1.1
- [15] Marc J. Rogoff and Francois Screve. Chapter 8 - permitting issues. In Marc J. Rogoff and Francois Screve, editors, *Waste-to-Energy (Second Edition)*, pages 89–116. William Andrew Publishing, Oxford, second edition edition, 2011. 1.1
- [16] S. Caillat and E. Vakkilainen. 9 - large-scale biomass combustion plants: an overview. In Lasse Rosendahl, editor, *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, Woodhead Publishing Series in Energy, pages 189–224. Woodhead Publishing, 2013. 1.1
- [17] P. Chylek, S.G. Jennings, and R. Pinnick. Soot. In James R. Holton, editor, *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, pages 2093–2099. Academic Press, Oxford, 2003. 1.1
- [18] S. Singh, S. Tiwari, P.K. Hopke, C. Zhou, J.R. Turner, A.S. Panicker, and P.K. Singh. Ambient black carbon particulate matter in the coal region of dhanbad, india. *Science of The Total Environment*, 615:955–963, 2018. 1.1

- [19] Thakur AK, Niranjana R. The toxicological mechanisms of environmental soot (black carbon) and carbon black: Focus on oxidative stress and inflammatory pathways. *Front Immunol*, 2017. 1.1
- [20] Omar I. Awad, R. Mamat, Thamir K. Ibrahim, Ali Thaeer Hammid, I.M. Yusri, Mohd Adnin Hamidi, Ali M. Humada, and A.F. Yusop. Overview of the oxygenated fuels in spark ignition engine: Environmental and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91:394–408, 2018. 1.1
- [21] Ajay Singh Verma, Sandeep Chhabra, Ashish Karnwal, Anurag Gupta, and Ranjeet Kumar. A review on performance, combustion and emissions utilizing alternative fuels. *Materials Today: Proceedings*, 2022. 1.1
- [22] Poulomi Sannigrahi, Yunqiao Pu, and Arthur Ragauskas. Cellulosic biorefineries—unleashing lignin opportunities. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2(5):383–393, 2010. 1.1
- [23] Gaihua Xiong, Jiabin Xie, Long Chen, Wenyu Wang, and Lei Zhou. Sooting tendency of n-heptane/anisole blends in laminar counter-flow flames with oxygen enrichment. *Fuel*, 255:115820, 2019. 1.1
- [24] A. Rajesh, K. Gopal, De Poures Melvin Victor, B. Rajesh Kumar, A.P. Sathiyaganam, and D. Damodharan. Effect of anisole addition to waste cooking oil methyl ester on combustion, emission and performance characteristics of a di diesel engine without any modifications. *Fuel*, 278:118315, 2020. 1.1
- [25] Lei Zhou, MD Boot, CCM Luijten, CAJ Leermakers, NJ Dam, and LPH De Goey. Emission performance of lignin-derived cyclic oxygenates in a heavy-duty diesel engine. *SAE Technical Paper*, pages 01–1056, 2012. 2.1
- [26] Lei Zhou, M.D. Boot, B.H. Johansson, and J.J.E. Reijnders. Performance of lignin derived aromatic oxygenates in a heavy-duty diesel engine. *Fuel*, 115:469–478, 2014. 2.1
- [27] Michał Wojcieszek, Lotta Knuutila, Yuri Kroyan, Mário de Pinto Balsemão, Rupali Tripathi, Juha Keskkivali, Anna Karvo, Annukka Santasalo-Aarnio, Otto Blomstedt,

- and Martti Larmi. Performance of anisole and isobutanol as gasoline bio-blendstocks for spark ignition engines. *Sustainability*, 13(16):8729, 2021. 2.1
- [28] Yiran Zhang, Anqi Jiao, Youping Li, Peng Liu, Guofeng Yang, Reggie Zhan, William L. Roberts, Zhen Huang, and He Lin. Chemical effects of anisole and toluene addition to n-heptane on pah characteristics in laminar premixed flames by lif measurement and kinetic model. *Fuel*, 303:121255, 2021. 2.1
- [29] Scott W. Wagnon, Sebastien Thion, Elna J.K. Nilsson, Marco Mehl, Zeynep Serinyel, Kuiwen Zhang, Philippe Dagaut, Alexander A. Konnov, Guillaume Dayma, and William J. Pitz. Experimental and modeling studies of a biofuel surrogate compound: laminar burning velocities and jet-stirred reactor measurements of anisole. *Combustion and Flame*, 189:325–336, 2018. 2.1, 3.1.1
- [30] Bingjie Chen, Maximilian Hellmuth, Sebastian Faller, Laurenz May, Peng Liu, Liming Cai, William L. Roberts, and Heinz Pitsch. Exploring the combustion chemistry of anisole in laminar counterflow diffusion-flames under oxy-fuel conditions. *Combustion and Flame*, page 111929, 2021. 2.1
- [31] Richard H Moore, Kenneth L Thornhill, Bernadett Weinzierl, Daniel Sauer, Eugenio D’Ascoli, Jin Kim, Michael Lichtenstern, Monika Scheibe, Brian Beaton, Andreas J Beyersdorf, et al. Biofuel blending reduces particle emissions from aircraft engines at cruise conditions. *Nature*, 543(7645):411–415, 2017. 2.1
- [32] HG Wolfhard and DS Burgess. Combustion and flames. *Annual Review of Physical Chemistry*, 8(1):389–412, 1957. 2.2
- [33] M Goldsmith. Experiments on the burning of single drops of fuel. *Journal of Jet Propulsion*, 26(3):172–178, 1956. 2.2
- [34] JF Rex, AE Fuhs, and SS Penner. Interference effects during burning in air for stationary n-heptane, ethyl alcohol, and methyl alcohol droplets. *Journal of Jet Propulsion*, 26(3):179–187, 1956. 2.2
- [35] J Kanevsky. Interference during burning in air for nine stationary fuel droplets arranged in a body-centered cubic lattice. *Jet Propulsion*, 26(9):788–788, 1956. 2.2

- [36] C Abbott. The measurement and use of oxygen index. *Combustion and Flame*, 23(1):1–9, 1974. 2.2
- [37] Christopher R. Shaddix and Timothy C. Williams. The effect of oxygen enrichment on soot formation and thermal radiation in turbulent, non-premixed methane flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(3):4051–4059, 2017. 2.2
- [38] Zhiwei Sun, Bassam Dally, Zeyad Alwahabi, and Graham Nathan. The effect of oxygen concentration in the co-flow of laminar ethylene diffusion flames. *Combustion and Flame*, 211:96–111, 2020. 2.2, 2.1
- [39] Andres Fuentes, Rodrigo Henriquez, Fatiha Nmira, Fengshan Liu, and Jean-Louis Consalvi. Experimental and numerical study of the effects of the oxygen index on the radiation characteristics of laminar coflow diffusion flames. *Combustion and Flame*, 160:786–795, 04 2013. 2.2, 2.1
- [40] F. Escudero, A. Fuentes, J.-L. Consalvi, F. Liu, and R. Demarco. Unified behavior of soot production and radiative heat transfer in ethylene, propane and butane axisymmetric laminar diffusion flames at different oxygen indices. *Fuel*, 183:668–679, 2016. 2.2, 2.1, 5.1, 5.2
- [41] Yindi Zhang, Fengshan Liu, and Chun Lou. Experimental and numerical investigations of soot formation in laminar coflow ethylene flames burning in o₂/n₂ and o₂/co₂ atmospheres at different o₂ mole fractions. *Energy & Fuels*, 32(5):6252–6263, 2018. 2.1
- [42] Abhishek Jain, Dhruvajyoti D Das, Charles S McEnally, Lisa D Pfefferle, and Yuan Xuan. Experimental and numerical study of variable oxygen index effects on soot yield and distribution in laminar co-flow diffusion flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 37(1):859–867, 2019. 2.1
- [43] Daniela Cortes, Jose Moran, Fengshan Liu, F. Escudero, Jean-Louis Consalvi, and Andres Fuentes. Effect of fuels and oxygen indices on the morphology of soot generated in laminar coflow diffusion flames. *Energy & Fuels*, 32, 10 2018. 2.1, 5.1
- [44] F Escudero, A Fuentes, R Demarco, J-L Consalvi, F Liu, JC 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. 2.1
- [45] R. Henriquez, R. Demarco, J. L. Consalvi, F. Liu, and A. Fuentes. The oxygen index on soot production in propane diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, 186(4-5):504–517, 2014. 2.1
- [46] Kwang Chul Oh and Hyun Dong Shin. The effect of oxygen and carbon dioxide concentration on soot formation in non-premixed flames. *Fuel*, 85(5):615–624, 2006. 2.1
- [47] Kyeong-Ook Lee, Constantine M Megaridis, Serguei Zelepouga, Alexei V Saveliev, Lawrence A Kennedy, Olivier Charon, and Fouad Ammouri. Soot formation effects of oxygen concentration in the oxidizer stream of laminar coannular nonpremixed methane/air flames. *Combustion and Flame*, 121(1-2):323–333, 2000. 2.1
- [48] R.J. Santoro, H.G. Semerjian, and R.A. Dobbins. Soot particle measurements in diffusion flames. *Combustion and Flame*, 51:203–218, 1983. 2.3, 3.4.1
- [49] Paul S Greenberg and Jerry C Ku. Soot volume fraction imaging. *Applied optics*, 36(22):5514–5522, 1997. 2.3
- [50] Randy L Vander Wal, TM Tcich, and AB Stephens. Optical and microscopy investigations of soot structure alterations by laser-induced incandescence. *Applied Physics B*, 67(1):115–123, 1998. 2.3
- [51] Ignacio Verdugo, Juan Cruz, Emilio Álvarez, Pedro Reszka, Luís Fernando Figueira da Silva, and Andrés Fuentes. Candle flame soot sizing by planar time-resolved laser-induced incandescence. *Scientific Reports*, 10, 07 2020. 2.3
- [52] A. Bescond, J. Yon, F.-X. Ouf, C. Roze, A. Coppalle, P. Parent, D. Ferry, and C. Lafon. Soot optical properties determined by analyzing extinction spectra in the visible near-uv: Toward an optical speciation according to constituents and structure. *Journal of Aerosol Science*, 101:118–132, 2016. 2.3, 3.4.4
- [53] Maximilian Lackner, Arpad Palotas, and Franz Winter. *Combustion: From Basics to Applications (Textbook)*. John Wiley & Sons, 09 2013. 3.1

- [54] Glenn Research Center NASA. Combustion. 3.1
- [55] S.C Hill and L Douglas Smoot. Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(4):417–458, 2000. 3.1
- [56] Edin Myrhaug, Halvard Tveit, Nils Kamfjord, Johan Andersen, and Åslaug Grøvlen. Nox emissions from silicon production. *Silicon for the Chemical and Solar Industry XI*, 06 2012. 3.1
- [57] Richard Newell, Daniel Raimi, and Gloria Aldana. Global energy outlook 2019: the next generation of energy. *Resources for the Future*, 1:8–19, 2019. 3.1.1
- [58] S.K. Som and A. Datta. Thermodynamic irreversibilities and exergy balance in combustion processes. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(3):351–376, 2008. 3.1.1
- [59] Mortaza Aghbashlo, Wanxi Peng, Meisam Tabatabaei, Soteris A Kalogirou, Salman Soltanian, Homa Hosseinzadeh-Bandbafha, Omid Mahian, and Su Shiung Lam. Machine learning technology in biodiesel research: A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 85:100904, 2021. 3.1.1
- [60] Viachaslau Filimonau. Historical perspectives on biofuels. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier, 2018. 3.1.1
- [61] Himanshu Londhe, Guanqun Luo, Sunkyu Park, Stephen S. Kelley, and Tiegang Fang. Testing of anisole and methyl acetate as additives to diesel and biodiesel fuels in a compression ignition engine. *Fuel*, 246:79–92, 2019. 3.1.1
- [62] Xiaofei Wang, Shixiang Feng, Yue Wang, Yujun Zhao, Shouying Huang, Shengping Wang, and Xinbin Ma. Enhanced hydrodeoxygenation of lignin-derived anisole to arenes catalyzed by mn-doped cu/al₂o₃. *Green Energy and Environment*, 2021. 3.1.1
- [63] Peter Rosen, Roger M Barkin, and Daniel F Danzl. *Emergency medicine: concepts and clinical practice*, volume 1. Mosby, 1998. 3.1.2.1
- [64] Sharon M. Gwaltney-Brant. Chapter 128 - outdoor hazards. In Rhea V. Morgan, editor, *Handbook of Small Animal Practice (Fifth Edition)*, pages 1220–1226. W.B. Saunders, Saint Louis, fifth edition edition, 2008. 3.1.2.1

- [65] Arogundade F. Abiola. Chapter 20 - risk factors for kidney disease in disadvantaged populations—communicable diseases, environmental factors, and pollutants. In Guillermo Garcia-Garcia, Lawrence Y. Agodoa, and Keith C. Norris, editors, *Chronic Kidney Disease in Disadvantaged Populations*, pages 191–207. Academic Press, 2017. 3.1.2.1
- [66] Hiroshi Kinoshita, Hülya Türkan, Slavica Vucinic, Shahab Naqvi, Rafik Bedair, Ramin Rezaee, and Aristides Tsatsakis. Carbon monoxide poisoning. *Toxicology Reports*, 7:169–173, 2020. 3.1.2.1
- [67] Christoph Böhringer. The kyoto protocol: a review and perspectives. *Oxford Review of Economic Policy*, 19(3):451–466, 2003. 3.1.2.2
- [68] David S. Lee, David W. Fahey, Piers M. Forster, Peter J. Newton, Ron C.N. Wit, Ling L. Lim, Bethan Owen, and Robert Sausen. Aviation and global climate change in the 21st century. *Atmospheric Environment*, 43(22):3520–3537, 2009. 3.1.2.2
- [69] RK Pachauri and LA Meyer. Climate change 2014: Synthesis report. contribution of working groups i, ii and iii to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. *IPPC*, 2014. 3.1.2.2, 3.1.2.3
- [70] R. Lal. 10 - terrestrial sequestration of carbon dioxide (co2). In M. Mercedes Maroto-Valer, editor, *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO2) Capture and Storage Technology*, volume 2 of *Woodhead Publishing Series in Energy*, pages 271–303. Woodhead Publishing, 2010. 3.1.2.2
- [71] Hambaliou Balde, Andrew C. VanderZaag, Stephen D. Burt, Claudia Wagner-Riddle, Anna Crolla, Raymond L. Desjardins, and Douglas J. MacDonald. Methane emissions from digestate at an agricultural biogas plant. *Bioresource Technology*, 216:914–922, 2016. 3.1.2.2
- [72] Andrea Gambaro, Marta Radaelli, Rossano Piazza, Angela Maria Stortini, Daniele Contini, Franco Belosi, Roberta Zangrando, and Paolo Cescon. Organic micropollutants in wet and dry depositions in the venice lagoon. *Chemosphere*, 76(8):1017–1022, 2009. 3.1.2.2

- [73] Irina Makarova, Vadim Mavrin, Kirill Magdin, and Aleksandr Barinov. Reducing black carbon emissions in the arctic territories. *Transportation Research Procedia*, 57:356–362, 2021. International conference of Arctic transport accessibility: networks and systems. 3.1.2.2
- [74] Scott Elias. Chapter 11 - changes in terrestrial environments. In Scott Elias, editor, *Threats to the Arctic*, pages 323–365. Elsevier, 2021. 3.1.2.2
- [75] Kyoto Protocol. Kyoto protocol. *UNFCCC Website. Available online: http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php (accessed on 1 January 2011)*, 1997. 3.1.2.3
- [76] I.G. Enting. Metrics for greenhouse gas equivalence. In Dominick A. Dellasala and Michael I. Goldstein, editors, *Encyclopedia of the Anthropocene*, pages 467–471. Elsevier, Oxford, 2018. 3.1.2.3
- [77] Ø Hodnebrog, M Etminan, JS Fuglestad, George Marston, G Myhre, CJ Nielsen, Keith P Shine, and TJ Wallington. Global warming potentials and radiative efficiencies of halocarbons and related compounds: A comprehensive review. *Reviews of Geophysics*, 51(2):300–378, 2013. 3.1.2.3
- [78] Pasquale M. Sforza. Chapter 4 - combustion chambers for airbreathing engines. In Pasquale M. Sforza, editor, *Theory of Aerospace Propulsion (Second Edition)*, Aerospace Engineering, pages 172–215. Butterworth-Heinemann, second edition edition, 2017. 3.2
- [79] Wilfrid Francis and Martin C. Peters. Data sheet no. 117 - fuel gas burners. In Wilfrid Francis and Martin C. Peters, editors, *Fuels and Fuel Technology (Second Edition)*, pages 399–405. Pergamon, second edition edition, 1980. 3.2
- [80] Ö.L. Gülder, D.R. Snelling, and R.A. Sawchuk. Influence of hydrogen addition to fuel on temperature field and soot formation in diffusion flames. *Symposium (International) on Combustion*, 26(2):2351–2358, 1996. 3.2.1
- [81] Justin Roller, Siwon Kim, Dongwook Kwak, Haoran Yu, and Radenka Maric. A study on the effect of selected process parameters in a jet diffusion flame for pt nanoparticle formation. *Journal of Materials Science*, 52, 08 2017. 3.2.1

- [82] A Petchenko and V Bychkov. Axisymmetric versus non-axisymmetric flames in cylindrical tubes. *Combustion and Flame*, 136(4):429–439, 2004. 3.2.1
- [83] R.A. Altenkirch, R. Eichhorn, N.N. Hsu, A.B. Brancic, and N.E. Cevallos. Characteristics of laminar gas jet diffusion flames under the influence of elevated gravity. *Symposium (International) on Combustion*, 16(1):1165–1174, 1977. 3.2.1
- [84] Mark A. Mikofski, Timothy C. Williams, Christopher R. Shaddix, and Linda G. Blevins. Flame height measurement of laminar inverse diffusion flames. *Combustion and Flame*, 146(1):63–72, 2006. 3.2.1
- [85] V. Filimonov and Vadim Prokof'ev. High-temperature synthesis in activated powder mixtures under conditions of linear heating: Ni–al system. *Combustion and Flame*, 223:88–97, 01 2021. 3.2.2
- [86] Irvin Glassman, Richard A. Yetter, and Nick G. Glumac. Chapter 6 - diffusion flames. In Irvin Glassman, Richard A. Yetter, and Nick G. Glumac, editors, *Combustion (Fifth Edition)*, pages 301–361. Academic Press, Boston, fifth edition edition, 2015. 3.2.2
- [87] Cheng Tung Chong and Jo-Han Ng. Chapter 4 - combustion performance of bio-jet fuels. In Cheng Tung Chong and Jo-Han Ng, editors, *Biojet Fuel in Aviation Applications*, pages 175–230. Elsevier, 2021. 3.2.2
- [88] James G. Speight. Chapter 10 - combustion of hydrocarbons. In James G. Speight, editor, *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes (Second Edition)*, pages 421–463. Gulf Professional Publishing, Boston, second edition edition, 2020. 3.2.3.1
- [89] Amer Mohammed, Mahmoud Mashkour, and Abed Al Kadhimi Hadi. Experimental investigations on combustion pollutant emissions of sunflower biodiesel (sme) and its blends with diesel and kerosene for furnace application. *Journal of university of Babylon*, 08 2018. 3.2.3.1
- [90] E. Alfredo Campo. 3 - thermal properties of polymeric materials. In E. Alfredo Campo, editor, *Selection of Polymeric Materials*, Plastics Design Library, pages 103–140. William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2008. 3.2.3.2

- [91] D.W. Van Krevelen and K. Te Nijenhuis. Chapter 26 - product properties (ii): Environmental behaviour and failure. In D.W. Van Krevelen and K. Te Nijenhuis, editors, *Properties of Polymers (Fourth Edition)*, pages 847–873. Elsevier, Amsterdam, fourth edition edition, 2009. 3.2.3.2
- [92] Percivall Pott. *Chirurgical Observations Relative to The Cataract, The Polypus of the Nose, The Cancer of the Scrotum, The Different Kinds of Ruptures, and The Mortification of the Toes and Feet, By Percivall Pott, FRS Surgeon to St. Bartholomew's-Hospital*. Printed, by TJ Carnegy, For L. Hawes, W. Clarke, and R. Collins, in Pater ..., 1775. 3.3
- [93] Elio Riboli, Edoardo Bai, Franco Berrino, and Anna Merisi. Mortality from lung cancer in an acetylene and phthalic anhydride plant: A case-referent study. *Scandinavian journal of work, environment & health*, pages 455–462, 1983. 3.3
- [94] Tica Novakov and Hal Rosen. The black carbon story: early history and new perspectives. *Ambio*, 42(7):840–851, 2013. 3.3
- [95] B Beck, R Gohlke, W Sturm, L Bergmann, and E Wolf. Soot lung as occupational disease. *Zeitschrift fur Erkrankungen der Atmungsorgane*, 164(3):254–266, 1985. 3.3
- [96] F.A. Atiku, E.J.S. Mitchell, A.R. Lea-Langton, J.M. Jones, A. Williams, and K.D. Bartle. The impact of fuel properties on the composition of soot produced by the combustion of residential solid fuels in a domestic stove. *Fuel Processing Technology*, 151:117–125, 2016. 3.3
- [97] Jing Meng, Junfeng Liu, Kan Yi, Haozhe Yang, Dabo Guan, Zhu Liu, Jiachen Zhang, Jiamin Ou, Stephen Dorling, Zhifu Mi, et al. Origin and radiative forcing of black carbon aerosol: production and consumption perspectives. *Environmental science & technology*, 52(11):6380–6389, 2018. 3.3
- [98] Irvin Glassman, Osami Nishida, and George Sidebotham. Critical temperatures of soot formation. In *Soot Formation in Combustion*, pages 316–324. Springer, 1994. 3.3
- [99] Lei Xu, Fuwu Yan, Yu Wang, and Suk Ho Chung. Chemical effects of hydrogen addition on soot formation in counterflow diffusion flames: Dependence on fuel type and oxidizer composition. *Combustion and Flame*, 213:14–25, 2020. 3.3

- [100] Alberto ACC Pais, Luis G Arnaut, and Sebastião J Formosinho. Hydrogen-atom abstractions: a semi-empirical approach to reaction energetics, bond lengths and bond-orders. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1(12):2577–2584, 1998. 3.3
- [101] KO Johansson, MP Head-Gordon, PE Schrader, KR Wilson, and HA Michelsen. Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth. *Science*, 361(6406):997–1000, 2018. 3.3
- [102] Hope A Michelsen, Meredith B Colket, Per-Erik Bengtsson, Andrea D’anna, Pascale Desgroux, Brian S Haynes, J Houston Miller, Graham J Nathan, Heinz Pitsch, and Hai Wang. A review of terminology used to describe soot formation and evolution under combustion and pyrolytic conditions. *ACS nano*, 14(10):12470–12490, 2020. 3.3, 5.1
- [103] Hai Wang. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1):41–67, 2011. 3.3
- [104] 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. 3.3
- [105] Michael Frenklach and Hai Wang. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. *Symposium (International) on Combustion*, 23(1):1559–1566, 1991. Twenty-Third Symposium (International) on Combustion. 3.3
- [106] Michael Frenklach, David W. Clary, William C. Gardiner, and Stephen E. Stein. Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene. *Symposium (International) on Combustion*, 20(1):887–901, 1985. Twentieth Symposium (International) on Combustion. 3.3
- [107] Long Zhao, Ralf I Kaiser, Bo Xu, Utuq Ablikim, Musahid Ahmed, Dharati Joshi, Gregory Veber, Felix R Fischer, and Alexander M Mebel. Pyrene synthesis in circumstellar envelopes and its role in the formation of 2d nanostructures. *Nature Astronomy*, 2(5):413–419, 2018. 3.3

- [108] Arthur H Lefebvre and Vincent G McDonell. *Atomization and sprays*. CRC press, 2017. 3.4.1
- [109] Guillaume Legros, Qianlong Wang, Jérôme Bonnet, Muhammad Kashif, Céline Morin, Jean-Louis Consalvi, and Fengshan Liu. Simultaneous soot temperature and volume fraction measurements in axis-symmetric flames by a two-dimensional modulated absorption/emission technique. *Combustion and Flame*, 162(6):2705–2719, 2015. 3.4.2, 3.4.2, 3.4.2.1
- [110] JJ Cruz, Luis Fernando Figueira da Silva, F Escudero, F Cepeda, JC Elicer-Cortés, and A Fuentes. Soot pyrometry by emission measurements at different wavelengths in laminar axisymmetric flames. *Combustion Science and Technology*, 194(8):1643–1660, 2022. 3.4.3, 3.4.3
- [111] Fengshan Liu, Jérôme Yon, Andrés Fuentes, Prem Lobo, Gregory J Smallwood, and Joel C Corbin. Review of recent literature on the light absorption properties of black carbon: Refractive index, mass absorption cross section, and absorption function. *Aerosol Science and Technology*, 54(1):33–51, 2020. 3.4.4.1
- [112] Nick A Eaves, Qingan Zhang, Fengshan Liu, Hongsheng Guo, Seth B Dworkin, and Murray J Thomson. Coflame: A refined and validated numerical algorithm for modeling sooting laminar coflow diffusion flames. *Computer Physics Communications*, 207:464–477, 2016. 3.4.5
- [113] Kong Hoon Lee and Raymond Viskanta. Prediction of spectral radiative transfer in a condensed cylindrical medium using discrete ordinates method. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 58(3):329–345, 1997. 3.4.5, 3.4.5
- [114] Non-grey gas radiative transfer analyses using the statistical narrow-band model. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 41(14):2227–2236, 1998. 3.4.5
- [115] Fengshan Liu, Jean-Louis Consalvi, Pedro J. Coelho, Frédéric Andre, Mingyan Gu, Vladimir Solovjov, and Brent W. Webb. The impact of radiative heat transfer in combustion processes and its modeling – with a focus on turbulent flames. *Fuel*, 281:118555, 2020. 3.4.5

- [116] F. Patiño, J.J. Cruz, I. Verdugo, J. Moran, J.L. Consalvi, F. Liu, X. Du, and A. Fuentes. Soot primary particle sizing in a n-heptane doped methane/air laminar coflow diffusion flame by planar two-color tire-ii and tem image analysis. *Fuel*, 266:117030, 2020. 4.1.1, 4.1.2
- [117] Bo Tian, Yi Gao, Cen Zhang, and Simone Hochgreb. Soot measurement in diluted methane diffusion flames by multi-pass extinction and laser-induced incandescence. *Combustion and Flame*, 192:224–237, 2018. 4.1.1
- [118] Yuhan Zhu, Jiajia Wu, Bencheng Zhu, Yang Wang, and Mingyan Gu. Experimental study on the effect of hydrogen addition on methane/ethylene diffusion flame soot formation based on light extinction measurement. *Energy Reports*, 7:673–683, 2021. 2021 International Conference on Energy Engineering and Power Systems. 4.1.1
- [119] Adriana Daca and Ömer Gülder. Soot formation characteristics of diffusion flames of methane doped with toluene and n-heptane at elevated pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36, 07 2016. 4.1.1
- [120] Yang Liu, Xiaobei Cheng, Longjiang Qin, Xin Wang, Junjie Yao, and Hui Wu. Experimental investigation on soot formation characteristics of n-heptane/butanol isomers blends in laminar diffusion flames. *Energy*, 211:118714, 2020. 4.1.1
- [121] Mohammad Reza Kholghy, Armin Veshkini, and Murray John Thomson. The core-shell internal nanostructure of soot—a criterion to model soot maturity. *Carbon*, 100:508–536, 2016. 5.1
- [122] Francisco Cepeda, Rodrigo Demarco, Felipe Escudero, Fengshan Liu, and Andres Fuentes. Impact of water-vapor addition to oxidizer on the thermal radiation characteristics of non-premixed laminar coflow ethylene flames under oxygen-deficient conditions. *Fire Safety Journal*, 120:103032, 2021. Fire Safety Science: Proceedings of the 13th International Symposium. 5.2
- [123] Zhiwei Sun, Bassam Dally, Graham Nathan, and Zeyad Alwahabi. Effects of hydrogen and nitrogen on soot volume fraction, primary particle diameter and temperature in laminar ethylene/air diffusion flames. *Combustion and Flame*, 175:270–282, 2017. Special Issue in Honor of Norbert Peters. 5.2

A | Estadísticas descriptivas de las variables

Para el cálculo de estadísticas descriptivas, se hizo un cambio de estructura de los datos de numpy a pandas en un dataframe. La forma original de los datos es un arreglo de numpy de (976, 80) en altura y radio. Se le aplicó una reestructuración y se dejó en formato de tabla, para posteriormente concatenar las 4 mediciones de OI, filtrar el fondo con una condición de que el f_s sea distinto de 0, y así poder aplicar estadísticas descriptivas de las variables de un modo más rápido y eficiente.

Tabla A.1: Estadísticas de variable z

OI	mean	std	min	25 %	50 %	75 %	max
21	31.84547	10.07036	0.00000	23.99326	31.07436	39.53044	54.86137
25	24.80344	8.45069	0.00000	18.49337	24.40575	31.28061	43.10536
31	18.32550	6.41722	0.00000	13.68097	18.21838	23.37452	31.34935
35	15.31717	5.28974	0.00000	11.68726	15.33093	19.45585	25.84947

Tabla A.2: Estadísticas de variable r

OI	mean	std	min	25 %	50 %	75 %	max
21	1.70016	1.12782	0.00000	0.76502	1.59959	2.57326	4.59013
25	1.66692	1.10530	0.00000	0.76502	1.53005	2.50371	4.59013
31	1.75797	1.17853	0.00000	0.76502	1.59959	2.57326	5.14651
35	1.71199	1.14753	0.00000	0.76502	1.59959	2.50371	5.49425

Tabla A.3: Estadísticas de variable r

OI	mean	std	min	25 %	50 %	75 %	max
21	1.70016	1.12782	0.00000	0.76502	1.59959	2.57326	4.59013
25	1.66692	1.10530	0.00000	0.76502	1.53005	2.50371	4.59013
31	1.75797	1.17853	0.00000	0.76502	1.59959	2.57326	5.14651
35	1.71199	1.14753	0.00000	0.76502	1.59959	2.50371	5.49425

 Tabla A.4: Estadísticas de variable f_s

OI	mean	std	min	25 %	50 %	75 %	max
21	4.27438	2.00093	0.30581	2.46602	4.70934	6.08628	8.16543
25	4.75823	2.32859	0.30644	2.70581	5.23462	6.56206	10.88098
31	3.80676	2.22394	0.30599	1.97801	3.80950	5.11480	12.51601
35	4.22493	2.67891	0.31139	2.12764	3.90370	5.35753	13.96970

Tabla A.5: Estadísticas de variable temperatura

OI	mean	std	min	25 %	50 %	75 %	max
21	1,638.05	64.10	1,488.66	1,585.82	1,627.81	1,676.17	1,889.73
25	1,677.15	73.73	1,460.54	1,618.54	1,667.22	1,725.44	2,042.04
31	1,784.42	93.40	1,411.17	1,709.84	1,755.99	1,843.40	2,100.79
35	1,829.65	103.23	1,323.17	1,750.00	1,802.13	1,894.09	2,233.69

Tabla A.6: Estadísticas de variable radiación

OI	mean	std	min	25 %	50 %	75 %	max
21	2.22505	0.99061	0.00000	1.45595	2.44205	2.98120	5.19280
25	3.87145	2.05864	0.00000	2.23025	3.93980	5.21695	11.01200
31	7.15093	4.52322	0.00000	3.67970	6.90690	9.75900	22.65700
35	8.36057	5.59389	0.00000	3.69525	7.83460	12.22800	25.80100

Tabla A.7: Estadísticas de variable función de absorción 810

OI	mean	std	min	25 %	50 %	75 %	max
21	0.13607	0.03895	0.11184	0.11566	0.12647	0.13639	0.36597
25	0.15836	0.02853	0.11184	0.14105	0.15747	0.17087	0.36597
31	0.21544	0.06160	0.11184	0.17366	0.19996	0.25348	0.36597
35	0.20723	0.06807	0.11184	0.15443	0.20310	0.24373	0.36597

Tabla A.8: Estadísticas de variable β

OI	mean	std	min	25 %	50 %	75 %	max
21	1.33356	0.26613	0.00000	1.25806	1.34388	1.45982	2.58353
25	1.13591	0.21150	0.00000	1.02900	1.10914	1.22275	3.43950
31	0.83727	0.30062	0.00000	0.64875	0.87700	1.01266	2.07418
35	0.92410	0.39930	0.00000	0.68783	0.86334	1.13274	4.43917

Tabla A.9: Estadísticas de variable k_{ext}

OI	mean	std	min	25 %	50 %	75 %	max
21	12.71071	5.60372	2.60436	7.55773	13.81046	17.90974	21.38050
25	16.99179	8.15781	2.60436	9.59000	18.64207	23.97251	36.39892
31	17.88514	9.86388	2.60634	9.63950	18.84867	23.59580	50.47824
35	18.79142	10.74080	2.61101	10.60672	19.24595	23.45257	57.33241

Tabla A.10: Estadísticas de variable fsoot con E(m) constante

OI	mean	std	min	25 %	50 %	75 %	max
21	1.56108	0.55090	0.49100	1.08310	1.68531	2.05459	2.417788
25	2.05645	0.83662	0.49085	1.33763	2.23884	2.73262	4.116128
31	2.17777	1.04068	0.49088	1.38468	2.26016	2.70164	5.70827
35	2.26345	1.15458	0.49084	1.44816	2.29024	2.67872	6.483366

Tabla A.11: Promedios de la fracción en volumen de hollín con $E(m)$ variable y $E(m)$ constante a diferentes alturas de la llama y porcentajes de OI

OI	HAB	f_s	$f_{s,\bar{E}(m)}$	Variación relativa
21	25 %	1.82732	0.58230	213.81 %
	50 %	4.57311	1.59425	186.85 %
	75 %	5.44004	1.87879	189.55 %
25	25 %	2.65130	1.06223	149.60 %
	50 %	6.07664	2.27998	166.52 %
	75 %	5.49188	2.35270	133.43 %
31	25 %	3.38096	1.40747	140.22 %
	50 %	4.80501	2.27177	111.51 %
	75 %	4.08870	2.42865	68.35 %
35	25 %	4.00948	1.57752	154.16 %
	50 %	4.76632	2.16893	119.75 %
	75 %	4.54323	2.50330	81.49 %

B | Cálculo de índice de oxígeno con Python

```
OI_prct = 0.23
flow = 140 #slpm

def flow_compute_OI(OI_percentage, mass_flow_oxidizer):
    A = np.array([[0.21-OI_percentage, 1-OI_percentage], [1,1]])
    B = np.array([0,mass_flow_oxidizer])
    X = np.linalg.solve(A,B)
    mass_air, mass_oxygen = X
    return mass_air, mass_oxygen

result = flow_compute_OI(OI_prct, flow)
print(f'The mass of air is :{result[0]:.2f} and the mass of oxygen is {result[1]:.2f}')
```





C | Cálculo del coeficiente β de madurez con regresión lineal al origen con Python

```
T_ref      = Temp[:, :, 2, :]
B          = np.zeros((nz, nx, nn, N_int))
alpha      = np.zeros_like(B)
OI         = 21

for ii in range(nn):
    B[:, :, ii, :] = (C1/lamb_m[ii]**5) / ( np.exp( C2/(lamb_m[ii]*T_ref) ) - 1
    )
    alpha[:, :, ii, :] = np.nan_to_num((B[:, :, ii, :]*Kext_MC[:, :, ii, :])/(gamma[ii
    ]*J_MC[:, :, ii, :]), nan = 0.0 )- 1

J_MC_500, J_MC_532, J_MC_660, J_MC_810 = J_MC[:, :, 0, :], J_MC[:, :, 1, :], J_MC
[:, :, 2, :], J_MC[:, :, 3, :]
lamb_500, lamb_532, lamb_660, lamb_810 = lamb_m

fc_dict = {
    '21': 0.9,
    '23': 0.75,
    '25': 0.85,
    '27': 0.75,
    '29': 1.1,
    '31': 1.15,
    '33': 0.9,
    '35': 1.25
}

fc = fc_dict[OI]
```

```
E_810_660 = np.nan_to_num(lamb_810*J_MC_810*B[:, :, 2, :] / (fc*lamb_660*J_MC_660
    *B[:, :, 3, :]) *gamma[3]/gamma[2], nan = 0.0, posinf = 0.0, neginf = 0.0 )#
    ACA VAN LOS J CALIBRADOS
E_810_532 = np.nan_to_num(lamb_810*J_MC_810*B[:, :, 1, :] / (fc*lamb_532*J_MC_532
    *B[:, :, 3, :]) *gamma[3]/gamma[1] )
E_810_500 = np.nan_to_num(lamb_810*J_MC_810*B[:, :, 0, :] / (fc*lamb_500*J_MC_500
    *B[:, :, 3, :]) *gamma[3]/gamma[0] )

E_810_500[np.isnan(E_810_500)] = 0
E_810_500[E_810_500 == np.inf] = 0
E_810_532[np.isnan(E_810_532)] = 0
E_810_532[E_810_532 == np.inf] = 0
E_810_660[np.isnan(E_810_660)] = 0
E_810_660[E_810_660 == np.inf] = 0

beta = np.zeros((nz,nx,N_int))
y_ln = np.zeros((nz,nx,nn,N_int))
x_ln = np.zeros((nz,nx,nn,N_int))

y_ln[:, :, 0, :] = np.log(E_810_500)
y_ln[:, :, 1, :] = np.log(E_810_532)
y_ln[:, :, 2, :] = np.log(E_810_660)

x_ln[:, :, 0, :] = np.log(lamb_m[0]/lamb_m[3])
x_ln[:, :, 1, :] = np.log(lamb_m[1]/lamb_m[3])
x_ln[:, :, 2, :] = np.log(lamb_m[2]/lamb_m[3])

def objective(x, b):
    return b * x

x_scatter = x_ln[:, :, 3, :]
y_scatter = y_ln[:, :, 3, :]
x_scatter = np.nan_to_num(x_scatter, nan = 0.0, posinf = 0.0, neginf = 0.0)
y_scatter = np.nan_to_num(y_scatter, nan = 0.0, posinf = 0.0, neginf = 0.0)
```

```
@jit(nopython=True)
def beta_lstsq(x_scatter, y_scatter):
    nz, nx, _, N_int = x_scatter.shape
    beta_field = np.zeros((nz, nx, N_int))
    for ii in range(nx):
        if ii%5 == 0:
            print(ii)
        for kk in range(nz):
            for jj in range(N_int):
                x_scatter_aux = x_scatter[kk, ii, :, jj]
                y_scatter_aux = y_scatter[kk, ii, :, jj]
                x_scatter_aux = np.stack([x_scatter_aux, np.zeros(3)]).T
                beta_aux_1 = np.linalg.lstsq(x_scatter_aux,
                y_scatter_aux)[0][0]
                beta_field[kk, ii, jj] = beta_aux_1

    return beta_field

beta = beta_lstsq(x_scatter, y_scatter)
```

D | Análisis de rendimiento de cálculo del ajuste de curva de regresión lineal para β

Al momento de ejecutar el ajuste de curva para los 3 puntos y calcular de esta forma la madurez a partir de la pendiente obtenida del ajuste, se generan 5 opciones en los métodos para poder ver cual tiene un mejor rendimiento para así, al momento de generar un análisis de montecarlo, no se vea sujeto a tiempos extendidos de compilación.

Se realizan 5 métodos para poder calcular los parámetros de la regresión:

- `scipy.optimize.curve_fit`: Este método recibe una función objetivo y realiza un ajuste de curva con 2 arreglos entregados para x e y.
- `np.linalg.lstsq`: En este primer uso de la función de numpy, se utiliza un método que añade una nueva dimensión al arreglo de X que representaría un conjunto vacío para que al momento de hacer el ajuste lineal, este sea hacia el origen.
- `np.linalg.lstsq + scipy.optimize.curve_fit`: En este caso se juntan ambos métodos anteriores para poder entregarle un punto inicial al momento de hacer el `curve_fit` a la función y que se mejore su desempeño.
- `np.expand_dims + np.linalg.lstsq`: En este método, a diferencia de el que añade una nueva dimensión implícitamente, se añade explícitamente con una función de numpy especializada en añadir dimensiones.
- `np.stack + np.linalg.lstsq`: Parecido a los métodos anteriores, sin embargo, acá se realiza un apilamiento de 2 arreglos para generar la matriz de 3x2 con un eje relleno

de ceros.

Tabla D.1: Resultados de contabilización de tiempos de ejecución

method	mean [μ s]	std. Dev. [μ s]
1	491	21.2
2	24	7.42
3	197	11.1
4	27.4	790
5	37.2	7.45

El método que más ahorra tiempos en computación es el segundo método que crea una nueva dimensión y resuelve los mínimos cuadrados. Cabe destacar que esto solo se puede aplicar porque es un modelo lineal y no es un polinomio, si no debería optarse por el paquete de scipy.

```
def objective(x, b):
    return b * x

x_scatter_aux = x_scatter[400,10,:,10]
y_scatter_aux = y_scatter[400,10,:,10]

def test(x_scatter_aux_f, y_scatter_aux_f):
    pars = curve_fit(objective, x_scatter_aux_f, y_scatter_aux_f)
    return pars

def test2(x_scatter_aux_f, y_scatter_aux_f):
    pars = np.linalg.lstsq(x_scatter_aux_f[:,np.newaxis], y_scatter_aux_f,
rcond=None)[0][0]
    return pars

def test3(x_scatter_aux_f, y_scatter_aux_f):
    pars_1 = np.linalg.lstsq(x_scatter_aux_f[:,np.newaxis], y_scatter_aux_f,
rcond=None)[0][0]
    pars = curve_fit(objective, x_scatter_aux_f, y_scatter_aux_f, p0=pars_1)
    return pars

def test4(x_scatter_aux_f, y_scatter_aux_f):
    x_scatter_aux_f = np.expand_dims(x_scatter_aux_f,-1)
    pars = np.linalg.lstsq(x_scatter_aux_f, y_scatter_aux_f)[0][0]
    return pars

def test5(x_scatter_aux_f, y_scatter_aux_f):
    x_scatter_aux_f = x_test = np.stack([x_scatter_aux_f, np.zeros(3)]).T
    pars = np.linalg.lstsq(x_scatter_aux_f, y_scatter_aux_f)[0][0]
    return pars

%timeit -r 4 -n 1000 test(x_scatter_aux, y_scatter_aux)
%timeit -r 4 -n 1000 test2(x_scatter_aux, y_scatter_aux)
%timeit -r 4 -n 1000 test3(x_scatter_aux, y_scatter_aux)
%timeit -r 4 -n 1000 test4(x_scatter_aux, y_scatter_aux)
%timeit -r 4 -n 1000 test5(x_scatter_aux, y_scatter_aux)
```



E | Cálculo de los LHV de la mezcla experimental de combustibles

En el código presentado a continuación se ha generado una mezcla en cantera la cual considera los inputs experimentales de anisol y metano, donde el primero está en g/h y el segundo en ml/min tal como se ha descrito en el aparato experimental. También se considera el impacto que tiene el índice de oxígeno, con un índice de oxígeno por defecto de 21 %.

La temperatura del reactor se setea a la temperatura del combustible antes de quemarse y la presión por defecto se setea a 1 atmósfera por defecto. También la función presenta una opción para imprimir información relevante de la rutina a implementar.

Esta rutina usa las librerías *pint* para el cálculo de unidades y la librería de *cantera* para generar las mezclas de los combustibles.

Para esto debe considerarse la cantidad de masa de aire y O₂, de esta forma poder tener un oxidante en la mezcla. Por otro lado, se definen los flujos de anisol y metano por separado, se les asigna sus flujos y se transforman a g/hora.

Después, se mezclan ambos flujos sumando las Quantities de cantera en una variable *Fuel_{qt}*.

Posteriormente, se usa la función *heating_{value}*, la cual recibe como input un gas de cantera, un diccionario con la fracciones molares del combustible, las fracciones molares del oxidante, y se puede optar por setear el ratio de equivalencia en la función.

```

def heating_value(gas, fuel, oxidizer = 'O2:1.0, N2:3.76',
    set_equivalence_ratio=True, equivalence_ratio_value = 3.0, Temperature=298
):
    """Returns the LHV and HHV for the specified fuel"""
    gas.TP = Temperature, ct.one_atm

    #? Se setean los reactantes
    if set_equivalence_ratio == True:
        gas.set_equivalence_ratio(equivalence_ratio_value, fuel, oxidizer)
    elif set_equivalence_ratio == False:
        gas.equivalence_ratio(fuel, oxidizer)

    # Sum the mass contributions of each fuel
    Y_arr = np.array(gas[fuel].Y)
    Y_fuel = np.sum(Y_arr)

    h1 = gas.enthalpy_mass
    # complete combustion products
    X_products = {
        "CO2": gas.elemental_mole_fraction("C"),
        "H2O": 0.5 * gas.elemental_mole_fraction("H"),
        "N2": 0.5 * gas.elemental_mole_fraction("N"),
    }

    #? Se realiza la combustion
    gas.TPX = None, None, X_products
    h2 = gas.enthalpy_mass

    Y_H2O = gas["H2O"].Y[0]

    water = ct.Water()
    # Set liquid water state, with vapor fraction x = 0
    water.TQ = 298, 0
    h_liquid = water.h
    # Set gaseous water state, with vapor fraction x = 1
    water.TQ = 298, 1
    h_gas = water.h

    LHV = -(h2 - h1) / Y_fuel / 1e6
    HHV = -(h2 - h1 + (h_liquid - h_gas) * Y_H2O) / Y_fuel / 1e6
    return LHV, HHV

```

```

fuels = ["H2", "CH4", "C2H6", "C3H8", 'C6H5OCH3', "CH3OH",]
print("fuel    LHV (MJ/kg)    HHV (MJ/kg)")
for fuel in fuels:
    LHV, HHV = heating_value(gas_LHV, fuel, set_equivalence_ratio=True,
                             Temperature=175+273)
    print(f"{fuel:8s} {LHV:7.3f}    {HHV:7.3f}")

def set_fuel_mix(gas_f, m_fuel_Anisole=2.5, m_fuel_methane=200, Oxygen_index=0
                 .21, reactor_temperature=175+273, reactor_pressure=1, print_info=False):
    '''
    gas_f must be a Cantera solution

    m_fuel anisole must be in g/h

    m_fuel methane must be in ml/min

    reactor_temperature: in Kelvin, usually 1000 K

    reactor_pressure: In bars, usually 1. Then it is transformed in pascals,
    in Pascals, 101325 Pa
    '''
    import pint; u = pint.UnitRegistry()
    import cantera as ct
    # # Ejemplo de libreria pint
    # L = 115 * u.ft
    # print (L)
    # L.ito(u.m) #Transformar de pie a metro
    # print (L)
    # L = L.magnitude #Se obtiene la magnitud, sin la unidad.
    # print (L)

    Oxygen_index
    reactor_temperature
    reactor_pressure

    reactor_pressure_units = reactor_pressure * u.bar
    reactor_pressure_units.ito(u.Pa)
    reactor_pressure_magn = reactor_pressure_units.magnitude

```

```

# Air computings
mass_air, mass_O2 = flow_compute_OI(Oxygen_index, 140)
mass_air_units = mass_air * u.l/u.min
mass_O2_units = mass_O2 * u.l/u.min
mass_air_qt = ct.Quantity(gas_f, constant = 'HP')
mass_O2_qt = ct.Quantity(gas_f, constant = 'HP')
mass_air_qt.TPY = 25+273, reactor_pressure_magn, {'O2':0.21, 'N2':3.76}
mass_O2_qt.TPY = 25+273, reactor_pressure_magn, {'O2':1}
mass_air_density = mass_air_qt.DP[0]
mass_O2_density = mass_O2_qt.DP[0]
mass_air_density_units = mass_air_density * u.kg/u.m**3
mass_O2_density_units = mass_O2_density * u.kg/u.m**3
mass_air_density_units.ito(u.kg/u.l)
mass_O2_density_units.ito(u.kg/u.l)
mass_air_units = mass_air_units * mass_air_density_units
mass_O2_units = mass_O2_units * mass_O2_density_units

mass_air_qt.mass = mass_air_units.magnitude
mass_O2_qt.mass = mass_O2_units.magnitude

# Anisole
Anisole_qt = ct.Quantity(gas_f, constant = 'HP')
Anisole_qt.TPY = reactor_temperature, reactor_pressure_magn, {'C6H5OCH3':
1}

# Methane
Methane_qt = ct.Quantity(gas_f, constant = 'HP')
Methane_qt.TPY = reactor_temperature, reactor_pressure_magn, {'CH4': 1}

# Manage of units of both flows to set mass of flows.
m_fuel_Anisole_units = m_fuel_Anisole * u.g/u.hour
m_fuel_methane_units = m_fuel_methane * u.ml/u.min

# It is desired to have both flows in kg/hour. Transform methane to liters
per hour
m_fuel_Anisole_units.ito(u.kg/u.hour)
m_fuel_methane_units.ito(u.l/u.hour)

# Density of both gases, in kg/m3
Anisole_density, _ = (Anisole_qt.DP[0], Anisole_qt.T)
Methane_density, _ = (Methane_qt.DP[0], Methane_qt.T)

```

```

# Change of units in methane density from kg/m3 to kg/l and transform
methane liters/hour to kg/hour
Methane_density_units = Methane_density * u.kg / u.m**3
Methane_density_units.ito(u.kg/u.l)
m_fuel_methane_units = m_fuel_methane_units * Methane_density_units # kg/
hour

# Obtain the magnitude of the anisole and methane, both in kg/hour.
m_fuel_Anisole_magn = m_fuel_Anisole_units.magnitude
m_fuel_methane_magn = m_fuel_methane_units.magnitude

# Obtain the flows in grams per hour
m_fuel_methane_units_g = m_fuel_methane_units
m_fuel_Anisole_units_g = m_fuel_Anisole_units
m_fuel_methane_units_g.ito(u.g/u.hour)
m_fuel_Anisole_units_g.ito(u.g/u.hour)

# Set the mass for the quantities
Anisole_qt.mass = m_fuel_Anisole_magn
Methane_qt.mass = m_fuel_methane_magn

Fuel_qt = Anisole_qt + Methane_qt
Fuel_qt.TP = reactor_temperature, reactor_pressure

new_dict_fuels_mixture_mole = Fuel_qt.mole_fraction_dict()
new_dict_fuels_mixture_mass = Fuel_qt.mass_fraction_dict()

mass_air_02_qt = mass_02_qt + mass_air_qt
Fuel_air_qt = Fuel_qt
Fuel_air_qt = Fuel_air_qt + mass_air_02_qt
Fuel_air_qt.TP = reactor_temperature, reactor_pressure
new_dict_fuels_mixture_mole_air = Fuel_air_qt.mole_fraction_dict()
new_dict_fuels_mixture_mass_air = Fuel_air_qt.mass_fraction_dict()

# Parameters to obtain LHV from pure methane and anisole
methane_air_qt = Methane_qt + mass_air_02_qt
anisole_air_qt = Anisole_qt + mass_air_02_qt

equivalence_ratio_fuel_air = Fuel_air_qt.equivalence_ratio()
equivalence_ratio_methane_air = methane_air_qt.equivalence_ratio()
equivalence_ratio_anisole_air = anisole_air_qt.equivalence_ratio()

```

```

# Computing of the LHV
LHV_methane, HHV = heating_value(gas_f, {'CH4':1}, mass_air_02_qt.
mole_fraction_dict(), set_equivalence_ratio=True, equivalence_ratio_value
= equivalence_ratio_methane_air)
LHV_anisole, HHV = heating_value(gas_f, {'C6H5OCH3':1}, mass_air_02_qt.
mole_fraction_dict(), set_equivalence_ratio=True, equivalence_ratio_value
= equivalence_ratio_anisole_air)
LHV_mix, HHV = heating_value(gas_f, new_dict_fuels_mixture_mole,
mass_air_02_qt.mole_fraction_dict(), set_equivalence_ratio=True,
equivalence_ratio_value = equivalence_ratio_fuel_air)

# Computing of the HRR
HRR_mix = LHV_mix*(Fuel_qt.mass) * u.MJ/u.hour
HRR_mix.ito(u.joule/u.second)
HRR_mix.ito(u.watt)
print(HRR_mix)

if print_info == True:
    print(f"For the conditions of OI: {Oxygen_index}, reactor_temperature:
{reactor_temperature} K, reactor pressure: {reactor_pressure} bar")
    print(f"The fuel mole fraction is: {new_dict_fuels_mixture_mole}")
    print(f"The fuel mass fraction is: {new_dict_fuels_mixture_mass}")
    print(f"The fuel/air mole fraction is:{new_dict_fuels_mixture_mole_air
}")
    print(f"The fuel/air mass fraction is:{new_dict_fuels_mixture_mass_air
}")

    print(f"The density of Anisole is: {Anisole_density:.2f} kg/m3")
    print(f"The density of Methane is: {Methane_density:.2f} kg/l")
    print(f"The mass of anisole is: {m_fuel_Anisole_units_g} g/h")
    print(f"The mass of methane is: {m_fuel_methane_units_g} g/h")
    print(f"The equivalence ratio of the mixture is: {
equivalence_ratio_fuel_air}")
    print(f"The LHV for Anisole, Mix and methane in MJ/kg respectively: {
LHV_anisole, LHV_mix, LHV_methane}")
    print(f"The HRR of mix is:{HRR_mix}")

```

```
dictionary_outputs = {  
    'gas': gas_f,  
    'mixture_fuel_mole': new_dict_fuels_mixture_mole,  
    'mixture_fuel_mass': new_dict_fuels_mixture_mass,  
    'mixture_fuel/air_mole': new_dict_fuels_mixture_mole_air,  
    'mixture_fuel/air_mass': new_dict_fuels_mixture_mass_air,  
    'anisoledensity': Anisoledensity,  
    'methanedensity': Methanedensity,  
    'anisoledmass': m_fuel_Anisoledunits_g,  
    'methanemass': m_fuel_methane_units_g,  
    'equivalenceratio': equivalence_ratio_fuel_air,  
    'LHV_methane': LHV_methane,  
    'LHV_mix': LHV_mix,  
    'LHV_anisoled': LHV_anisoled  
}  
  
return dictionary_outputs
```

