

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA  
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS  
VALPARAÍSO - CHILE



**INVESTIGACIÓN DETALLADA DE LA FORMACIÓN DE HOLLÍN EN  
UNA LLAMA DE DIFUSIÓN LAMINAR DE JET FUEL BASADA EN UN  
MECANISMO HYCHEM EXTENDIDO**

**MIJAIL FARID LITTIN JADELL**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO CIVIL INDUSTRIAL

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

PROFESOR GUÍA : DR. RODRIGO DEMARCO  
PROFESOR CORREFERENTE INTERNO : DR. FELIPE ESCUDERO  
PROFESOR CORREFERENTE EXTERNO : DR. JÉRÔME YON

Abril 2024

# Agradecimientos

Mil gracias al equipo del Energy Conversion and Combustion Group (EC2G). A mis profesores Dr. Rodrigo Demarco y Dr. Andrés Fuentes por su guía en este proceso, por su confianza, por enseñarme a hacer ciencia con integridad. Al profesor Dr. Felipe Escudero por aportar en mi formación, por su cercanía, prestancia y por las pichangas de pádel por supuesto. Agradecerle al profesor Dr. Juan José Cruz por sus valiosos comentarios en mi formación y por su aporte en este trabajo. A Gonzalo Olivares (Goli de cariño) por su trabajo, muchas veces silencioso, pero importantísimo para sacar los trabajos adelante. A los que estuvieron antes y los que están. Por aplanar el camino para que las generaciones más nuevas podamos dedicarnos a la ciencia con más herramientas. Gracias por los asados, por las anécdotas (como los audífonos, las dunas...), por los llamados a Tierra. El EC2G es un equipo con académicos de lujo, pero son mucho mejores personas que te enseñan el “saber ser” y el “saber hacer”.

Mil gracias a los colegas que conocí en este grupo: Carlos, Pipe, Mathi, Vicho, Fer, Amanda, José Ignacio, Pablo, Ignacio, Curi, Basti, Claudio, Coni, Patiño, Javier y Vincenzo. Con muchos de ellos hay una amistad muy profunda que espero pueda perdurar en el tiempo.

Le agradezco a mis amigos de la vida: Martin, Peter, Palmita, Seba, Larita, Benjita y la Cata. Con muchos de ellos se mantiene una amistad que va más allá de la rutina. Son amigos que, pase el tiempo que pase, es como si nada hubiese pasado.

Muchas gracias a mi familia y a mi compañera de vida, que les he dedicado una sección especial.

Gracias a la Universidad por el soporte financiero de este trabajo a través de sus becas de postgrado, en especial a través de su programa PIIC. Se extiende el agradecimiento también a ANID, por su financiamiento a través de los proyectos NSFC190009 y Fondecyt/Regular 1221532.

Por último y muy importante, muchas gracias a las y los funcionarios y profesores del Departamento de Industrias de la Universidad por aportar en mi formación profesional.

Infinitas gracias a todos.

## *A mi familia*

Me faltarán palabras y tiempo para agradecerle a mis padres por todo lo que hicieron por mi, por su amor infinito y apoyo incondicional. A mi madre por enseñarme con el ejemplo acerca de la resiliencia y lealtad. A mi padre por mostrarme el camino de la reflexión y determinación. A ambos por su hermosa complicidad, por su empuje. Mil gracias por acompañarme en todas las decisiones que tomé. Espero que el tiempo sea suficiente para retribuirselos algún día.

A mis hermanos: Tutú, Iván, Marcelo y Jorgito. A la Tutú por su preocupación, asertividad y complicidad. Al Iván por su nobleza y amor, por ser mi primer y eterno amigo. A Marcelo por mostrarme que la sabiduría no es exacta y mucho menos finita. A Jorgito por mostrarme el camino de la ciencia desde niño y motivarme a seguir la gloriosa alma máter que ahora nos une. A mi prima Pame por compartir como hermanos por más de 13 años.

A la Juanita por su amor y preocupación desde hace más de 16 años. Espero que sepa lo importante que ha sido en mi vida.

A la Naomi, Polo, Blex, Moncho, Pelada, María Elsa, a la Bunny, a la Lily y a la Mantra. Cómo no agradecerle a quienes me entregaron un amor incondicional!

Mi admiración y agradecimiento a mi compañera de vida que incondicionalmente me ha apoyado en todas mis decisiones, Isidora. Es una mujer con bellas y fuertes convicciones, preocupada del mundo con una sensibilidad que a mis ojos nadie más tiene. Es la mujer que amo y espero pasar el resto de mis días con ella.

*En resumen, a mi familia, porque, con amor, hicieron unos tremendos sacrificios para que yo pueda perseguir mis sueños.*

### Un homenaje...

Agradecerle al equipo de mis amores, la gloriosa Universidad Católica. Ser cruzado me conecta con mi abuela, con mi papá y mis hermanos, incluso a miles de kilómetros de distancia. Saber que da lo mismo donde estemos, una vez a la semana estamos sentados a la misma hora riendo o sufriendo. Mejor aún es ir al estadio y de camino tararear: “*suenan los bombos, llegaron los cruzados*”.

Ser cruzado es saber que a veces lograr algo cuesta el doble, que teniendo todo en contra no se abandona. Es estar en las buenas y en las malas. Ser cruzado es saber que la forma correcta de ganar es con el empuje de la casa. El Mumo nos enseñó que lo importante no son los triunfos, sino que la familia cruzada.

Desde mi abuela hasta el día de hoy, a través del Tito, del Sapito, de Nacho Prieto, Mortero, del Coke, Carvallo, Lepe, Caté, Pato Toledo, del Beto, del Pipo, del Milo, del Enano, del Chapa, la Cato nos ha hecho pasar algunos de los momentos más felices de nuestras vidas. Un agradecimiento especial al único tetracampeón de campeonatos largos (Figura 1) y, como no, al equipo bicampeón del 2016 que hemos sido un poco ingratos con el Comandante y el Nico.

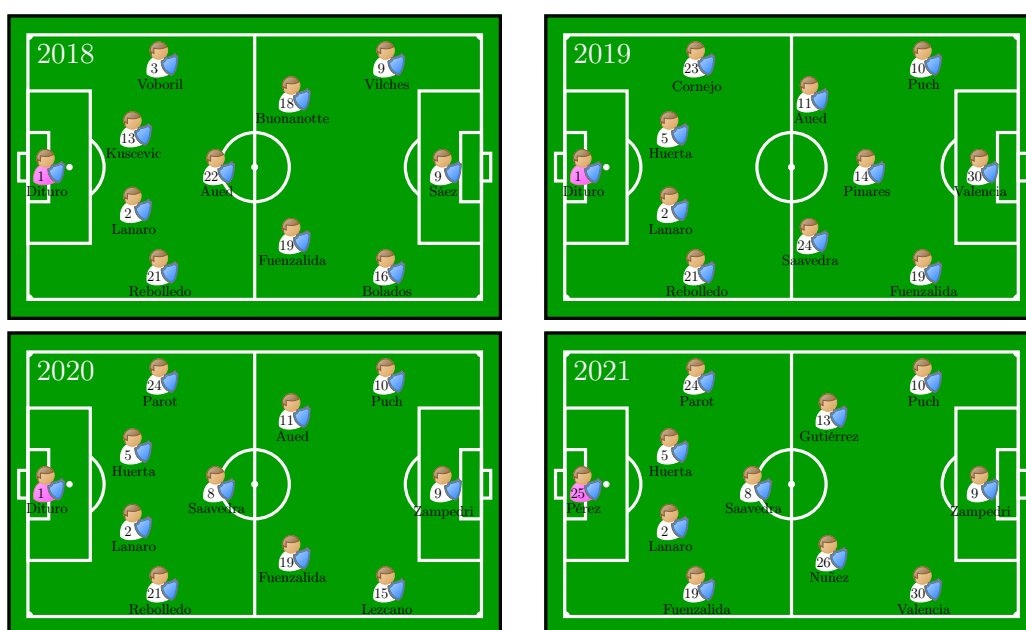


Figura 1: Planteles UC del 2018, 2019, 2020 y 2021.

---

## Resumen ejecutivo

En el presente trabajo, se busca mejorar la comprensión de la formación de hollín en una llama co-flujo laminar no premezclada alimentada por Jet A-1 vaporizado a través de un estudio combinado experimental y numérico. En las mediciones experimentales se utilizan las técnicas de *line-of-sight attenuation (LOSA)* y *soot spectral emission (SSE)* a distintas longitudes de onda, generando campos bidimensionales de fracción de volumen de hollín y temperatura. La metodología también permite calcular la función de absorción de hollín, que se utiliza para evaluar la fracción de volumen de hollín. Las simulaciones numéricas se realizan utilizando el modelo de reacción de química híbrida (HyChem). Para modelar la pirólisis del combustible de avión, la oxidación y la producción de hollín, el modelo cinético POSF10264 se expande para incluir hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) de hasta cinco anillos. Esta modificación se valida a través de modelos cero y unidimensionales en Cantera. Se llevan a cabo simulaciones de llamas co-flujo no premezcladas con hollín utilizando el código CoFlame, en el que se emplean modelos de nucleación reversible y absorción de PAH. Se observa una coincidencia cercana entre las simulaciones y los datos experimentales de temperatura y fracción en volumen de hollín, especialmente a lo largo de las alas de la llama. Por otro lado, la fracción en volumen de hollín se subestima por un factor de 3 cerca de la línea central, indicando que se deben buscar mejoras en el submodelo de condensación de PAH para la dinámica de partículas o en la predicción de especies de PAH.

## Abstract

In the present study, the aim is to improve the understanding of soot formation in a non-premixed laminar co-flow flame fed by vaporized Jet A-1 through a combined experimental and numerical study. In the experimental measurements, the techniques of line-of-sight attenuation (LOSA) and soot spectral emission (SSE) are used at different wavelengths, generating two-dimensional fields of soot volume fraction and temperature. The methodology also allows for the calculation of the soot absorption function, which is used to evaluate the soot volume fraction. Numerical simulations are performed using the Hybrid Chemistry Reaction model (HyChem). To model the pyrolysis of jet fuel, oxidation, and soot production, the POSF10264 kinetic model is expanded to include polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) of up to five rings. This modification is validated through zero- and one-dimensional models in Cantera. Simulations of non-premixed co-flow flames with soot are carried out using the CoFlame code, in which models of reversible nucleation and PAH adsorption are employed. A close match between simulations and experimental data on temperature and soot volume fraction is observed, especially along the flame wings. On the other hand, the soot volume fraction is underestimated by a factor of 3 near the centerline, indicating that improvements should be sought in the PAH condensation submodel for particle dynamics or in the prediction of PAH species.

# Índice de Contenidos

<b>Nomenclatura</b>	<b>1</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>4</b>
<b>2. Fundamentos de la combustión</b>	<b>10</b>
2.1. Combustión . . . . .	10
2.1.1. Definición . . . . .	10
2.1.2. Métodos para cuantificar el contenido de aire y combustible en mezclas . . . . .	11
2.2. Llamas . . . . .	12
2.2.1. Llamas de premezcla laminares . . . . .	13
2.2.2. Llamas de premezcla turbulentas . . . . .	15
2.2.3. Llamas de difusión laminar . . . . .	16
2.3. Hollín . . . . .	16
2.3.1. Formación del hollín . . . . .	17
2.3.2. Modelos de formación de hollín . . . . .	19
<b>3. Modelo matemático</b>	<b>23</b>
3.1. Ecuaciones para fase gaseosa . . . . .	24
3.1.1. Conservación de la masa . . . . .	24
3.1.2. Conservación de momentum axial y radial . . . . .	24
3.1.3. Conservación de la fracción en masa de las especies . . . . .	24
3.1.4. Conservación de la energía . . . . .	25
3.1.5. Modelo de radiación . . . . .	26
3.2. Modelo de dinámica de aerosol . . . . .	27
3.2.1. Conservación de densidad en número de agregados y partículas primarias . . . . .	27
3.3. Modelo de hollín . . . . .	28
3.3.1. Nucleación . . . . .	28
3.3.2. Condensación . . . . .	30
3.3.3. Modelo de crecimiento de superficie y oxidación . . . . .	32
3.3.4. Coagulación . . . . .	32

<b>4. Metodología</b>	<b>38</b>
4.1. Metodología experimental . . . . .	38
4.1.1. Estudio de cromatografía . . . . .	38
4.1.2. Aparato experimental . . . . .	39
4.1.3. Calibración del arreglo óptico . . . . .	40
4.1.4. Interpretación de las señales medidas . . . . .	40
4.1.5. Propagación de incertidumbre . . . . .	42
4.1.6. Estabilidad de la llama . . . . .	42
4.2. Metodología de simulación . . . . .	43
4.2.1. Cinética de fase gaseosa . . . . .	43
4.2.2. Llama no premezclada (de difusión) en coflujo . . . . .	44
4.2.3. Método numérico . . . . .	44
<b>5. Resultados</b>	<b>50</b>
5.1. Características del flujo radial y axial . . . . .	50
5.2. Campos de temperatura y fracción en volumen de hollín . . . . .	51
5.3. Concentración de especies . . . . .	53
5.4. Tamaño y densidad de número de partículas de hollín . . . . .	55
5.5. Madurez experimental del hollín . . . . .	56
5.6. Función de densidad de probabilidad de temperatura y fracción en volumen de hollín . . . . .	57
5.7. Estudio de producción de hollín en forma axial y radial . . . . .	58
5.8. Tasas de formación y oxidación . . . . .	61
5.9. Cuantificación global de fracción en volumen de hollín . . . . .	63
<b>6. Conclusiones</b>	<b>68</b>

# Índice de Tablas

2.1. Clasificación de sistemas de combustión. . . . .	13
3.1. Reacciones de oxidación y crecimiento de la superficie del hollín basadas en HACA . . . . .	33
4.1. Resultados de estudio de cromatografía de Jet A-1. . . . .	39

# Índice de Figuras

1.	Planteles UC del 2018, 2019, 2020 y 2021. . . . .	IV
2.1.	Esquema de una llama de premezcla. . . . .	14
2.2.	Esquema de formación del hollín en una llama. [14] . . . . .	19
3.1.	Mecanismos involucrados en el proceso de formación y oxidación del hollín en una llama de difusión laminar de Jet A-1. La nucleación o (PAH inception) ocurre en la zona inferior de la llama. Luego, la condensación se extiende desde el ala de la llama hacia la zona central. El crecimiento superficial ocurre en la zona externa, mientras que la oxidación se vuelve considerable en la zona superior. El esquema es una adaptación del presentado por Yon et al. [12] . . . . .	35
4.1.	Setup experimental utilizado: (1) quemador, (2) captador de datos, (3) controlador LED, (4) manguera de cabeza calentada, (5) fuente LED, (6) esfera de integración, (7) VDM, (8) fotodiodo, (9) generador de pulso, (10) lente acromático, (11) rueda de filtros, (12) cámara EMCCD, (13) controlador de flujo másico térmico y (14) motor lineal de paso. . . . .	39
4.2.	Evolución temporal del fotodiodo rápido a) y su transformada rápida de Fourier b). . . . .	42
4.3.	Velocidad de llama, máximas fracciones molares de especies y tiempo de ignición utilizando las cinéticas detallada y optimizada. Notar que de a) a e), $P = 1$ atm y $T = 403$ K. En f), $P = 40$ atm y $\phi = 1.0$ . . .	45
4.4.	Esquema de la simulación: Se presenta un tubo central que facilita la transferencia de calor conjugado, permitiendo una eficiente intercambio térmico entre el fluido (Jet A-1/ $\text{CH}_4$ ) y el tubo. Alrededor de este, circula aire por un tubo externo. Las temperaturas en el sistema se mantienen a 423 K para asegurar similitud con los experimentos. . . .	46
5.1.	Distribuciones de a) velocidad axial y b) radial. . . . .	51

5.2. Distribuciones de temperatura a) y fracción volumétrica de hollín b) en la llama de CH <sub>4</sub> /Jet A-1. Las mediciones experimentales se muestran en el lado izquierdo, mientras que las simulaciones numéricas aparecen en la derecha. La línea sólida en el campo de temperatura representa el contorno de hollín tal como lo predice la simulación numérica. Las líneas punteadas indican el camino de máximo $f_s$ en cada coordenada $z$ dentro de la llama. . . . .	52
5.3. Distribuciones de fracción molar para distintas especies involucradas en el crecimiento superficial y oxidación del hollín basadas en el mecanismo HACA. . . . .	54
5.4. Distribución de a) diámetro promedio de partícula primaria, b) densidad de número de agregados y c) densidad de número de partículas primarias. La línea sólida en los campos representa el contorno de llama donde hay hollín predicho por la simulación numérica. . . . .	55
5.5. Campos de a) coeficiente de madurez, b) función de absorción a 810 nm y c) fracción de compuestos orgánicos y grafiticos. . . . .	56
5.6. Función de densidad de probabilidad de la temperatura del hollín a) y de la fracción de volumen b). La Estimación de Densidad Kernel Gaussiana (KDE) se empleó para aproximar las funciones de densidad. La PDF semitransparente de la temperatura indica los valores de todo el dominio de la simulación numérica, mientras que la PDF de temperatura en naranja muestra valores restringidos a la región de la llama donde se produce hollín. . . . .	57
5.7. Campos de incertidumbre para la temperatura a) y fracción en volumen de hollín b) basados en un análisis de Monte Carlo . . . . .	58
5.8. a) Temperatura a lo largo de la línea central de la llama. b) Temperatura a lo largo del camino de la máxima $f_s$ . c) Fracción de volumen de hollín a lo largo de la línea central de la llama. d) Fracción de volumen de hollín a lo largo de las alas de la llama. . . . .	60
5.9. Tasas de formación por HACA ( $\alpha_{HACA}$ ), condensación ( $\alpha_{COND}$ ) e inicio ( $\alpha_{INC}$ ) a lo largo de las a) alas de la llama y b) línea central de la llama. . . . .	61
5.10. Comparación de perfiles radiales experimentales y calculados de temperatura de hollín y fracción de volumen en dos posiciones axiales diferentes ( $z$ ): 40 % y 60 % de la altura de la llama luminosa. . . . .	61
5.11. Distribución de las tasas de: a) nucleación, b) condensación, c) HACA, d) oxidación por OH y e) oxidación por O <sub>2</sub> . . . . .	62
5.12. Perfiles integrados radialmente para los resultados experimentales y numéricos de a) fracción de volumen de hollín y b) tasas de formación/oxidación de hollín normalizadas. . . . .	63

# Nomenclatura

## Propiedades geométricas y de movimiento

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

## Propiedades de la materia

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

### Otras propiedades y constantes

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

### Propiedades de reacción y agregación

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

### Especificaciones de medición y modelado

$\phi$	Razón de equivalencia
$E(m, \lambda)$	Función de absorción dependiente del índice refractivo $m$
LOSA	<i>Line-of-sight attenuation</i>
PDF	<i>Probability density function</i>
SSE	<i>Soot spectral emission</i>

### Propiedades térmicas

$\lambda_c$  Conductividad térmica de la mezcla

$B(T, \lambda)$  Intensidad espectral de cuerpo negro

$C_p$  Capacidad calorífica específica de la mezcla a presión constante

$C_{p,k}$  Capacidad calorífica específica de la especie  $k$  a presión constante

$C_{p,s}$  Capacidad calorífica específica del hollín a presión constante

$h_k$  Entalpía específica de la especie  $k$

$h_s$  Entalpía específica del hollín

$J$  Coeficiente de emisión térmica

$Q_r$  Transferencia de calor por radiación

$T$  Temperatura

# 1 | Introducción

Las emisiones de hollín se han convertido en una gran preocupación ambiental y de salud debido a su impacto negativo tanto en la salud humana como en el medio ambiente [1]. Como consecuencia, las regulaciones de tamaño y concentración se han vuelto cada vez más estrictas en muchas actividades industriales, especialmente en el sector de la aviación. Por lo tanto, es esencial entender las características de la formación de hollín, tanto a través de la experimentación con combustibles reales como mediante el uso de modelos numéricos detallados para investigar los complejos procesos de formación de hollín.

Existen diferentes tipos de combustibles líquidos para la aviación, entre los que se destacan el combustible de aviación RP-3, comúnmente utilizado en China, y el Jet A-1, utilizado en el resto del mundo. Independientemente del tipo, los combustibles de aviación tienen composiciones complejas que incluyen diferentes componentes aromáticos. Por esta razón, es común utilizar combustibles sustitutos que tienen propiedades físicas y químicas similares al combustible original (por ejemplo, *n*-decano para RP-3 y *n*-dodecano para Jet A-1). Esta simplificación ha permitido el desarrollo de varios modelos cinéticos para combustibles líquidos [2–4]. Sin embargo, el uso de algunos de estos modelos requiere una gran capacidad de cálculo debido a su gran número de especies y reacciones. El enfoque de la química híbrida (HyChem) propuesto recientemente ofrece una forma alternativa para modelar de manera eficiente y precisa los combustibles líquidos, ya que permite modelar la química real de la combustión del combustible con una simplificación mínima en las especies utilizadas [5, 6]. Sin embargo, este enfoque se centra en la pirolisis y oxidación de la química de la fase gaseosa del combustible en lugar de la formación de hollín a partir de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), lo que hace necesario extender este mecanismo.

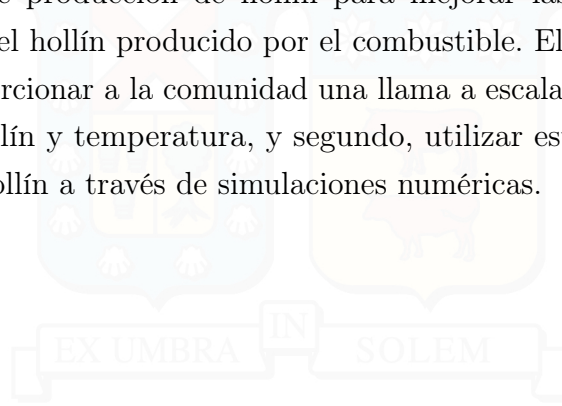
La investigación numérica y experimental de la formación y oxidación de hollín en llamas de combustible líquido sigue siendo limitada, especialmente en combustibles de aviación. La modelización del hollín en llamas de combustible líquido ha sido un gran desafío, especialmente para mejorar la capacidad de predicción de la línea

central de la llama. En el estudio realizado por Khosousi et al. [7] en llamas de mezclas de gasolina-etanol, se demostró experimentalmente que el máximo de la fracción volumétrica de hollín ocurría en la línea central de la llama. Sin embargo, las simulaciones realizadas no capturaron esta característica experimental. El mismo comportamiento de distribución se obtuvo en el estudio realizado por Zhang et al. [8] en llamas de mezclas de *n*-decano/*n*-butanol, en el que se sugirió una subestimación del proceso de nucleación del hollín. En otros estudios de llamas de combustibles líquidos vaporizados [9, 10], se observó que la fracción volumétrica de hollín en la línea central ha sido subestimada en promedio por un orden de magnitud.

Varios estudios han utilizado un combustible de avión sustituto para evaluar su producción de hollín y su propensión [11], pero solo un número limitado han incorporado simulaciones numéricas para complementar su análisis. Para los sustitutos de Jet A-1, Saffaripour et al. [12, 13] realizaron un estudio experimental y numérico utilizando nitrógeno como *carrier gas* en una llama de difusión de coflujo laminar a presión atmosférica. Sus hallazgos revelaron dos resultados principales: el contenido aromático del combustible y las concentraciones de hollín a lo largo de la línea central de la llama están estrechamente correlacionados, y el sustituto subestima las concentraciones de hollín de la llama de Jet A-1. En una investigación experimental de llamas de difusión de etileno/Jet A-2, Saggese et al. [14] se centró en el efecto de las fracciones de destilado en la formación de hollín y demostró que la nucleación del hollín ocurre a alturas más bajas en las llamas, lo que coincide con investigaciones previas [15]. Zhang et al. [16] realizó un estudio numérico y experimental sobre la formación de hollín a partir de una llama de difusión de coflujo laminar de metano dopada con combustible de avión. En ese trabajo, se utilizó el mecanismo de Ranzi y el modelo HyChem en combinación con el mecanismo PAH de Kaust, concluyendo que ambos enfoques son útiles para predecir la formación de hollín en combustibles de avión pero con una subestimación en la fracción volumétrica de hollín en la línea central de la llama. Witkowski et al. [17] evaluó las propiedades del hollín del combustible de avión y encontró que el combustible de avión sustituto tiene fracciones volumétricas de hollín significativamente más bajas que el combustible real, en concordancia con las mediciones realizadas por Dooley et al. [18].

El objetivo de esta investigación es evaluar las características de formación de hollín de una llama no premezclada de coflujo laminar de  $\text{CH}_4$ /Jet A-1. Se obtendrán mediciones completas de la fracción volumétrica de hollín (incluyendo el efecto de la madurez) y la temperatura de una llama estable y repetible. Es importante destacar que, hasta ahora, no existen estudios combinados experimentales y numéricos

que evidencien la distribución bidimensional de la fracción volumétrica de hollín y la temperatura en llamas laminares de combustibles de aviación, tomando en cuenta la variación espectral y espacial de la función de absorción. Además, se realizaron simulaciones numéricas utilizando un código especializado, y se consideraron modificaciones al modelo de producción de hollín para mejorar las capacidades predictivas del modelo para el hollín producido por el combustible. El estudio tiene dos objetivos: primero, proporcionar a la comunidad una llama a escala de banco con mediciones confiables de hollín y temperatura, y segundo, utilizar esta llama para entender la producción de hollín a través de simulaciones numéricas.



## Bibliografía

- [1] D.S. Lee, D.W. Fahey, A. Skowron, M.R. Allen, U. Burkhardt, Q. Chen, S.J. Doherty, S. Freeman, P.M. Forster, J. Fuglestvedt, A. Gettelman, R.R. De León, L.L. Lim, M.T. Lund, R.J. Millar, B. Owen, J.E. Penner, G. Pitari, M.J. Prather, R. Sausen, and L.J. Wilcox. The contribution of global aviation to anthropogenic climate forcing for 2000 to 2018. *Atmospheric Environment*, 244:117834, 2021. ISSN 1352-2310. doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117834. 1
- [2] Yachao Chang, Ming Jia, Yaodong Liu, Yaopeng Li, and Maozhao Xie. Development of a new skeletal mechanism for n-decane oxidation under engine-relevant conditions based on a decoupling methodology. *Combustion and Flame*, 160(8): 1315–1332, 2013. doi: 10.1016/j.combustflame.2013.02.017. 1
- [3] Philippe Dagaut, Florent Karsenty, Guillaume Dayma, Pascal Diévert, Kamal Hadj-Ali, Amir Mzé-Ahmed, Marina Braun-Unkhoff, Jürgen Herzler, Trupti Kathrotia, Thomas Kick, et al. Experimental and detailed kinetic model for the oxidation of a gas to liquid (gtl) jet fuel. *Combustion and Flame*, 161(3): 835–847, 2014. doi: 10.1016/j.combustflame.2013.08.015.
- [4] Trupti Kathrotia, Patrick Oßwald, Clemens Naumann, Sandra Richter, and Markus Köhler. Combustion kinetics of alternative jet fuels, part-ii: Reaction model for fuel surrogate. *Fuel*, 302:120736, 2021. doi: 10.1016/j.fuel.2021.120736. 1
- [5] Hai Wang, Rui Xu, Kun Wang, Craig T Bowman, Ronald K Hanson, David F Davidson, Kenneth Brezinsky, and Fokion N Egolfopoulos. A physics-based approach to modeling real-fuel combustion chemistry-i. evidence from experiments, and thermodynamic, chemical kinetic and statistical considerations. *Combust. Flame*, 193:502–519, 2018. doi: 10.1016/j.combustflame.2018.03.019. 1
- [6] Rui Xu, Kun Wang, Sayak Banerjee, Jiankun Shao, Tom Parise, Yangye Zhu, Shengkai Wang, Ashkan Movaghar, Dong Joon Lee, Runhua Zhao, Xu Han, Yang Gao, Tianfeng Lu, Kenneth Brezinsky, Fokion N. Egolfopoulos, David F. Davidson, Ronald K. Hanson, Craig T. Bowman, and Hai Wang. A physics-based approach to modeling real-fuel combustion chemistry – II. reaction kinetic models of jet and rocket fuels. *Combustion and Flame*, 193:520–537, July 2018. 1

- [7] Ali Khosousi, Fengshan Liu, Seth B Dworkin, Nick A Eaves, Murray J Thomson, Xu He, Yujie Dai, Yongli Gao, Fushui Liu, Shijin Shuai, et al. Experimental and numerical study of soot formation in laminar coflow diffusion flames of gasoline/ethanol blends. *Combustion and Flame*, 162(10):3925–3933, 2015. doi: 10.1016/j.combustflame.2015.07.029. 1
- [8] Kai Zhang, Yishu Xu, Longjiang Qin, Yang Liu, Huakun Wang, Yimin Liu, and Xiaobei Cheng. Experimental and numerical study of soot volume fraction and number density in laminar co-flow diffusion flames of n-decane/n-butanol blends. *Fuel*, 330:125620, 2022. doi: 10.1016/j.fuel.2022.125620. 1
- [9] Jean-Louis Consalvi, Fengshan Liu, Jorge Contreras, Muhammad Kashif, Guillaume Legros, Shijin Shuai, and Jianxin Wang. Numerical study of soot formation in laminar coflow diffusion flames of methane doped with primary reference fuels. *Combustion and Flame*, 162(4):1153–1163, 2015. doi: 10.1016/j.combustflame.2014.10.008. 1
- [10] Jean-Louis Consalvi, Fengshan Liu, M Kashif, and Guillaume Legros. Numerical study of soot formation in laminar coflow methane/air diffusion flames doped by n-heptane/toluene and iso-octane/toluene blends. *Combustion and Flame*, 180:167–174, 2017. doi: 10.1016/j.combustflame.2017.03.002. 1
- [11] Matteo Pelucchi, Patrick Oßwald, Warumporn Pejpichestakul, Alessio Frassoldati, and Marco Mehl. On the combustion and sooting behavior of standard and hydro-treated jet fuels: an experimental and modeling study on the compositional effects. *Proceedings of the Combustion Institute*, 38(1):523–532, 2021. doi: 10.1016/j.proci.2020.06.353. 1
- [12] Meghdad Saffaripour, M Kholghy, Seth B Dworkin, and Murray J Thomson. A numerical and experimental study of soot formation in a laminar coflow diffusion flame of a jet a-1 surrogate. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(1):1057–1065, 2013. doi: 10.1016/j.proci.2012.06.176. 1
- [13] Meghdad Saffaripour, Armin Veshkini, Mohammadreza Kholghy, and Murray J Thomson. Experimental investigation and detailed modeling of soot aggregate formation and size distribution in laminar coflow diffusion flames of jet a-1, a synthetic kerosene, and n-decane. *Combustion and Flame*, 161(3):848–863, 2014. doi: 10.1016/j.combustflame.2013.10.016. 1

- [14] Chiara Saggese, Ajay V Singh, Xin Xue, Carson Chu, Mohammad Reza Kholghy, Tongfeng Zhang, Joaquin Camacho, Jennifer Giaccai, J Houston Miller, Murray J Thomson, et al. The distillation curve and sooting propensity of a typical jet fuel. *Fuel*, 235:350–362, 2019. doi: 10.1016/j.fuel.2018.07.099. 1
- [15] Tongfeng Zhang and Murray J Thomson. A numerical study of the effects of n-propylbenzene addition to n-dodecane on soot formation in a laminar coflow diffusion flame. *Combustion and Flame*, 190:416–431, 2018. doi: 10.1016/j.combustflame.2017.12.019. 1
- [16] Tongfeng Zhang, Liyun Zhao, Mohammad Reza Kholghy, Sébastien Thion, and Murray J Thomson. Detailed investigation of soot formation from jet fuel in a diffusion flame with comprehensive and hybrid chemical mechanisms. *Proceedings of the Combustion Institute*, 37(2):2037–2045, 2019. doi: 10.1016/j.proci.2018.06.012. 1
- [17] Dustin Witkowski, Katsufumi Kondo, Gokul Vishwanathan, and David Rothamer. Evaluation of the sooting properties of real fuels and their commonly used surrogates in a laminar co-flow diffusion flame. *Combustion and Flame*, 160(6): 1129–1141, 2013. doi: 10.1016/j.combustflame.2013.01.027. 1
- [18] Stephen Dooley, Sang Hee Won, Marcos Chaos, Joshua Heyne, Yiguang Ju, Frederick L Dryer, Kamal Kumar, Chih-Jen Sung, Haowei Wang, Matthew A Oehlschlaeger, et al. A jet fuel surrogate formulated by real fuel properties. *Combustion and Flame*, 157(12):2333–2339, 2010. doi: 10.1016/j.combustflame.2010.07.001. 1

## 2 | Fundamentos de la combustión

### Índice

---

<b>2.1. Combustión</b> . . . . .	<b>10</b>
2.1.1. Definición . . . . .	10
2.1.2. Métodos para cuantificar el contenido de aire y combustible en mezclas . . . . .	11
<b>2.2. Llamas</b> . . . . .	<b>12</b>
2.2.1. Llamas de premezcla laminares . . . . .	13
2.2.2. Llamas de premezcla turbulentas . . . . .	15
2.2.3. Llamas de difusión laminar . . . . .	16
<b>2.3. Hollín</b> . . . . .	<b>16</b>
2.3.1. Formación del hollín . . . . .	17
2.3.2. Modelos de formación de hollín . . . . .	19

---

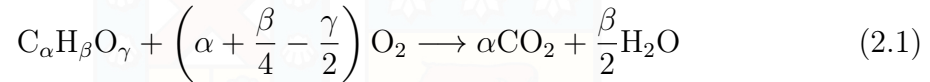
## 2.1. Combustión

### 2.1.1. Definición

Un combustible es un material usado para producir energía al quemarse. Se componen principalmente de hidrógeno (H), carbono (C) y oxígeno (O). En el contexto de combustión, estos se denominan hidrocarburos y se denotan por la fórmula general  $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ .

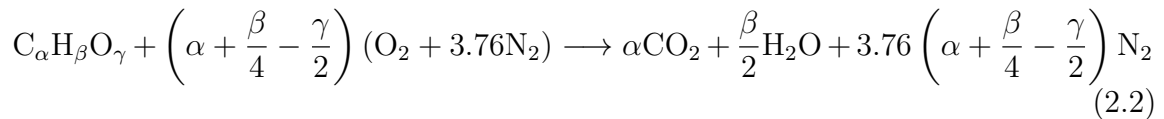
La combustión es una reacción química redox exotérmica de alta temperatura entre un combustible y un oxidante, a menudo oxígeno atmosférico. El producto químico de la combustión corresponde a compuestos oxidados, mientras que físicamente origina una llama capaz de emitir luz y calor [1].

En condiciones ideales, la combustión de hidrocarburos produce principalmente dióxido de carbono y agua. Las condiciones ideales pueden ser especificadas por la composición estequiométrica de la mezcla de combustión, es decir, el contenido de oxígeno de la mezcla en todas partes es suficiente para convertir el combustible completamente según la ecuación química formal:



Bajo estas condiciones, un máximo de calor es liberado y se dispone de un máximo de energía química para el trabajo mecánico.

Comúnmente la combustión de hidrocarburos se realiza utilizando aire en lugar de oxígeno. El aire se compone principalmente, en base molar o volumétrica, por 21 % de oxígeno y 79 % de nitrógeno. Considerando esto, la combustión estequiométrica de un hidrocarburo con aire puede ser expresada como:



La cantidad de aire requerida para la quemar una mezcla estequiométrica se denomina aire *estequiométrico* o *teórico*. La Ecuación 2.2 es para combustibles de único componente y no puede ser aplicada a un combustible de múltiples componentes. Para esto, existen dos métodos a describir a continuación:

1. Desarrollar la estequiometría de combustión usando el principio general de balance atómico, asegurando que el número total de cada tipo de átomo (C, H, N, O) es el mismo en los productos y reactantes.
2. Desarrollar la estequiometría de combustión para cada componente del combustible individualmente. Luego, multiplicar las ecuaciones estequiométricas individuales por las fracciones molares de los componentes del combustible y sumarlas.

### 2.1.2. Métodos para cuantificar el contenido de aire y combustible en mezclas

En la práctica, los combustibles son quemados con una cantidad de aire diferente de la razón estequiométrica. Si se utiliza menos aire que la cantidad estequiométrica, la mezcla se denomina *rica* en combustible. En caso contrario, se denomina *pobre*

en combustible. Por esta razón, es conveniente cuantificar la mezcla de combustible utilizando los métodos a describir a continuación.

### Razón de aire-combustible

Considerando que  $m_f$  es la masa de combustible y  $m_a$  es la masa de aire, la razón de aire-combustible ( $f$ ) está dada por [2]:

$$f = \frac{m_f}{m_a} \quad (2.3)$$

Para una mezcla estequiométrica, la Ecuación 2.3 se convierte en:

$$f_s = \frac{m_f}{m_a} \Big|_{\text{estequiométrica}} = \frac{M_f}{\left(\alpha + \frac{\beta}{4} - \frac{\gamma}{2}\right) \cdot 4.76 M_a} \quad (2.4)$$

donde  $M_f$  y  $M_a$  ( $\sim 28.84$  kg/kmol) son las masa promedio por mol de combustible y aire, respectivamente.

### Razón de equivalencia

Normalizando la razón aire-combustible por su versión estequiométrica, se obtiene la razón de equivalencia ( $\phi$ ):

$$\phi = \frac{f}{f_s} = \frac{m_{a,s}}{m_a} = \frac{N_{a,s}}{N_a} = \frac{N_{O_2,s}}{N_{O_2,a}} \quad (2.5)$$

donde el subíndice  $s$  indica el valor en la condición estequiométrica.  $\phi < 1$  es una mezcla *pobre* en combustible,  $\phi = 1$  es una mezcla estequiométrica y  $\phi > 1$  es una mezcla *rica* en combustible [3].

## 2.2. Llamas

Tal como se enunció anteriormente, cuando se produce la combustión en aire o en un ambiente rico en oxígeno, se observa una emisión de luz, denominada llama [1]. Esta es provocada por la emisión de energía en forma de calor de los átomos de algunas partículas que se encuentran en los gases de combustión.

En los procesos de combustión, el combustible y oxidante son mezclados y quemados. Es útil identificar distintas categorías de combustión basado en si el combustible y oxidante son mezclados primero y quemados después (premezcla) o si la combustión

y mezcla ocurren simultáneamente (no premezclado). Cada una de estas categorías se puede subdividir en si el flujo es laminar o turbulento. En la Tabla 2.1 se presentan algunos ejemplos de sistemas de combustión de acuerdo a las categorías definidas.

Tabla 2.1: Clasificación de sistemas de combustión.

Tipo de mezcla	Régimen	Ejemplo
Premezcla	Turbulento	Motor Otto Turbina de gas
	Laminar	Llama plana Quemador Bunsen
No premezclada	Turbulento	Combustión de carbón Turbina de avión Motor diesel Motor de cohete a $H_2/O_2$
	Laminar	Quema de madera Vela

### 2.2.1. Llamas de premezcla laminares

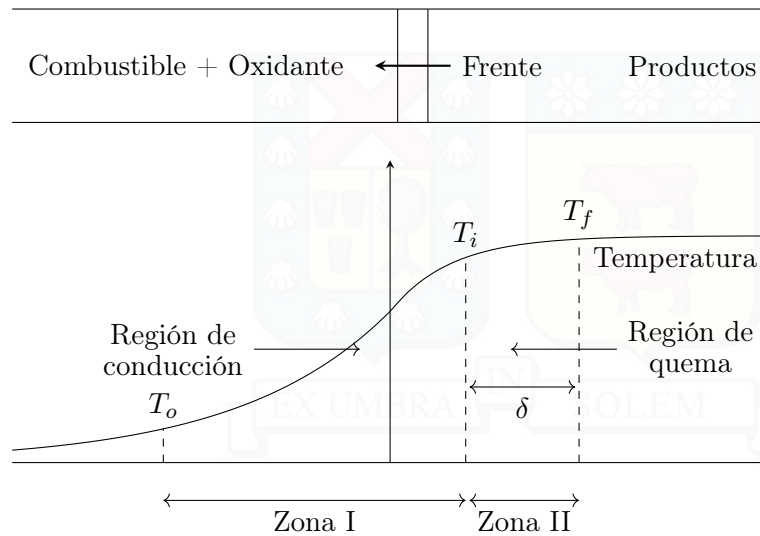
Las llamas de premezcla ocurren cuando un combustible es bien mezclado con un oxidante. Para que la ignición ocurra, se debe suministrar energía en forma de chispa. Con esto, se originará una llama alrededor de la fuente de ignición y se propagará hacia fuera en todas las direcciones.

La llama consiste en una zona en la que el gas frío no quemado (reactantes) se transforma en un gas caliente quemado (productos). La zona de una llama premezclada puede tener al menos 1 mm de espesor [4]. Como el volumen del gas caliente quemado es mayor que el de la misma masa de gas sin quemar, el frente de llama es empujado hacia el exterior desde el punto de vista de ignición.

Si la premezcla fluye hacia una llama con un flujo laminar cuya velocidad es igual a la velocidad de combustión de la mezcla, la llama puede mantenerse estacionaria. De esta manera se mantienen estables las llamas premezcladas en los mecheros Bunsen, quemadores domésticos, entre otros [5].

Una llama laminar es aquella cuyo flujo de combustible y oxidante es laminar, es decir, relativamente lento. Las llamas laminares de premezcla son el tipo más simple y por lo tanto, las más estudiadas. Las representaciones teóricas de llamas laminares incluyen la teoría de las “dos zonas” propuesta por Mallard y Le Châtelier [6]. En esta

teoría, las llamas se dividen en dos regiones: una región inicial de conducción (Zona I) seguida de una región de quemado (Zona II) de espesor  $\delta$ , tal cómo se muestra en la Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Esquema de una llama de premezcla.

Las llamas se mantienen conduciendo suficiente calor fuera de la zona de combustión para elevar la temperatura de la región no quemada hasta su temperatura de ignición [7]. Las concentraciones de los reactivos en el gas no quemado son prácticamente constantes hasta el frente de llama, donde comienzan a consumirse y se forman productos intermedios que luego decaen, para así formarse los productos finales y alcanzar el equilibrio.

### Velocidad de llama laminar

Realizando un balance de energía en este volumen de control, linealizando el cambio de temperatura en la Zona II e igualando el calor sensible necesario para elevar los gases no quemados en la Zona I (desde  $T_o$  hasta  $T_i$ ) al calor conducido desde la llama en la zona II:

$$mC_p (T_i - T_o) = \lambda \left( \frac{T_f - T_i}{\delta} \right) A, \quad (2.6)$$

donde  $\lambda$  es la conductividad térmica, el subíndice de temperatura  $o$  denota no quemado,  $f$  es quemado e  $i$  para ignición. Una llama unidimensional posee el siguiente flujo másico:

$$\dot{m} = \rho u A = \rho S_L A, \quad (2.7)$$

donde  $S_L$  denota la velocidad de llama laminar. Por lo tanto,

$$S_L = \frac{\lambda}{C_p \rho} \frac{T_f - T_i}{T_i - T_o} \frac{1}{\delta} \quad (2.8)$$

Para resolver esto, se deben establecer las ecuaciones de conservación:

1. Continuidad

$$\frac{\partial \rho u}{\partial z} + 2\rho V = 0 \quad (2.9)$$

2. Momento radial

$$\rho u \frac{\partial V}{\partial z} + \rho V^2 = -\Lambda + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu \frac{\partial V}{\partial z} \right) \quad (2.10)$$

3. Energía

$$\rho u C_p \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \sum_k \rho j_k C_{pk} \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_k \dot{\omega}_k h_k W_k \quad (2.11)$$

4. Conservación de las especies

$$\rho u \frac{\partial Y_k}{\partial z} = -\frac{\partial j_k}{\partial z} + W_k \dot{\omega}_k \quad (2.12)$$

La resolución de estas ecuaciones está implementada en Cantera [8]. Adicionalmente, se pueden resolver utilizando el método de Euler hacia atrás en el que las derivadas temporales se sustituyen por una diferencia finita, tal como se muestra a continuación:

$$\rho A \frac{\partial T}{\partial t} \approx \rho_j^{n+1} \frac{T_j^{n+1} - T_j^n}{h} \quad (2.13)$$

Es importante destacar que se deben establecer condiciones de borde. Para las llamas estacionarias, el flujo de masa es constante, las fracciones de temperatura y flujo de masa deben ser especificadas en el límite frío de la llama, y se impone un gradiente nulo en el límite caliente. Por el contrario, si la llama se propaga libremente, el flujo de masa debe definirse, por lo que debe especificarse una temperatura.

### 2.2.2. Llamas de premezcla turbulentas

Como se indica en la Tabla 2.1, otros ejemplos de llama de premezcla son el motor de encendido por chispa (motor Otto), en el que el flujo rara vez es laminar. En este caso, los frentes de llama premezclados arden y se propagan en un flujo turbulento.

Si la turbulencia no es muy intensa, se forman frentes de llama laminares. Este tipo de llamas pueden ser estudiados como un ensamble de llamas laminares, lo que se conoce como *flamelet*.

La ventaja de una combustión premezclada es que se tiene mayor control en el proceso. Para una mezcla pobre ( $\phi < 0.7$ ), se evitan altas temperaturas y, por lo tanto, se consigue una combustión con baja producción del contaminante óxido nítrico (NO).

A pesar de las ventajas, la combustión premezclada no se utiliza a menudo debido a la posibilidad de que se acumulen accidentalmente grandes volúmenes de reactivos premezclados, provocando una explosión incontrolable.

### 2.2.3. Llamas de difusión laminar

Las llamas de difusión se producen en la interfaz donde se encuentran el vapor de combustible y el aire. A diferencia de las llamas de premezcla, el vapor de combustible y el oxidante están separados antes de la combustión. El proceso dominante en la llama de difusión es el proceso de mezcla. El vapor de combustible y el oxígeno se mezclan entre sí por difusión molecular. Para propósitos de investigación, se utilizan dos principales configuraciones: contraflujo y coflujo.

Las llamas no premezcladas incluyen químicas más complejas que las de premezcla, debido a que la razón de equivalencia  $\phi$  cubre un rango desde 0 (aire) hasta  $\infty$  (combustible puro). La combustión rica ocurre en el lado del combustible, mientras que la combustión pobre en el lado del aire. El frente de llama, usualmente caracterizado por una intensa luminiscencia, es fijo en las regiones cercanas a una composición estequiométrica ( $\phi = 1$ ), dado que aquí la temperatura es más alta. Así, al contrario de las llamas de premezcla, las de difusión no se pueden propagar y, por lo tanto, no existe un equivalente a la velocidad de llama.

## 2.3. Hollín

En los dispositivos prácticos de combustión, como los hornos industriales, las turbinas de gas o los motores de combustión, las condiciones se desvían localmente de la idealidad. Si el oxígeno localmente presente no es suficiente para convertir el combustible según la Ecuación 2.1, aparecen otros productos de la combustión además del dióxido de carbono y agua, tales como: monóxido de carbono, hidrógeno, hidrocarburos y hollín. Entonces, el tiempo disponible para la formación de hollín,

para la mezcla entre las parcelas de fluido rico en combustible y el oxidante, y para la oxidación del hollín, determina la aparición del hollín en el escape del dispositivo de combustión. Además de la reducción de la eficiencia de la combustión durante la combustión incompleta, la formación de hollín ha atraído el interés por muchas otras razones [9]:

- La formación de hollín durante la combustión incompleta de hidrocarburos está relacionada con la formación de una variedad de hidrocarburos. Se sospecha que algunos de ellos, en particular, algunos hidrocarburos aromáticos polinucleares, tienen efectos nocivos para la salud humana.
- En los hornos para aplicaciones industriales o en los generadores de calor, se desea la formación intermedia de hollín para mejorar la transferencia de calor por radiación. El hollín tiene que ser oxidado antes de que los gases de escape de estos dispositivos se liberen al medio ambiente.
- El hollín es un producto de la industria química con un amplio campo de aplicaciones tales como: relleno de neumáticos, tóner de impresión, etc. Las propiedades del hollín deben ajustarse en función de sus diversas aplicaciones.

### 2.3.1. Formación del hollín

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

La síntesis de partículas de carbono a alta temperatura (ver Figura 2.2) se produce en condiciones de escasez de oxígeno, en la que los hidrocarburos simples pueden convertirse en moléculas más grandes, especialmente los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP o PAH, por sus siglas en inglés), en la fase gaseosa. Estas grandes moléculas se agrupan en nanopartículas de carbono dando origen a las partículas incipientes, un proceso que a menudo se denomina nucleación del hollín [10]. Las partículas incipientes son sometidas a reacciones químicas superficiales subsiguientes, tal como la condensación superficial de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), transformando las partículas incipientes en hollín joven [11, 12]. El segundo paso es el crecimiento posterior de las partículas debido a las reacciones superficiales y

a la agregación de los racimos (o *clusters* en inglés). El último paso tiene lugar a altas temperaturas y en presencia de compuestos oxidantes ( $O_2$ , OH, entre otros, especialmente en el lado oxidante de la zona de reacción). El proceso de oxidación del hollín consume toda o una porción del hollín generado en los pasos previos y afecta su tamaño por el consumo de la masa y la fragmentación de partículas.

Desde una perspectiva más detallada, existen diferentes procesos físicos que ocurren durante la formación del hollín. Estos se describen a continuación:

1. **Formación de PAHs en fase gaseosa:** El primer paso es la formación del benceno ( $C_6H_6$ ) o fenil ( $C_6H_5$ ). Una investigación realizada por Johansson et al. [13] sugiere que la formación de los PAH ocurre por medio de reacciones específicas de radicales estabilizados por resonancia. Las moléculas que son radicales tienen electrones no apareados que quieren compartir, lo que las hace reactivas. A diferencia de la mayoría de los radicales, los estabilizados tienen electrones no apareados que participan en otros enlaces de la molécula. Luego, compartir la densidad de electrones hace que estos radicales sean más estables que otros, sin embargo, son más reactivos que la mayoría de las otras moléculas que forman el hollín.
2. **Crecimiento superficial de los PAHs:** Este puede ser a través del mecanismo de abstracción de hidrógeno y adición de carbono (HACA) y de la condensación de los PAHs.
3. **Nucleación:** Corresponde al nacimiento de una partícula de hollín primaria y se teoriza que ocurre a partir de los PAHs en fase gaseosa.
4. **Crecimiento superficial de las partículas primarias:** Estas crecen de forma similar al mecanismo HACA para los PAHs en fase gaseosa y a la condensación de los PAHs.
5. **Coalescencia:** Las partículas primarias de hollín pueden chocar y formar partículas primarias más grandes.
6. **Coagulación:** Las partículas primarias de hollín se fusionan.
7. **Aglomeración:** Las partículas primarias de hollín forman cadenas o agregados.
8. **Oxidación:** Las partículas primarias de hollín pueden reducir su tamaño debido a la oxidación superficial de OH y  $O_2$ . La oxidación por OH domina en las

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

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

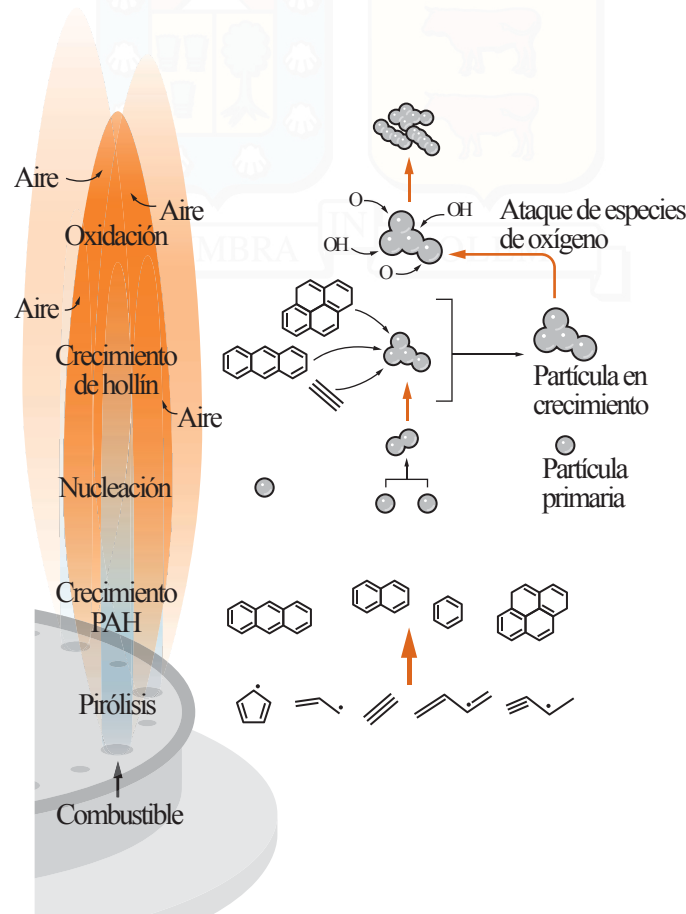


Figura 2.2: Esquema de formación del hollín en una llama. [14]

### 2.3.2. Modelos de formación de hollín

Los modelos de hollín se pueden dividir en tres grandes categorías, a describir a continuación:

- **Empíricos:** Se desarrollan sobre la base de correlaciones experimentales de tasas de formación de hollín con ciertas condiciones (presión, razón de equivalencia y temperatura). En general, son simples de implementar y no requieren una

gran carga computacional. Sin embargo, las principales desventajas de este tipo de modelos son la pérdida de información detallada acerca del proceso de formación y el estrecho campo de aplicabilidad.

- **Semi-empíricos:** En lugar de sólo considerar correlaciones experimentales, se intenta incorporar algunos aspectos de la física y química del fenómeno. Aunque se pueden obtener algunas ideas sobre los mecanismos de formación del hollín a partir de este tipo de modelo, no puede proporcionar propiedades detalladas del hollín, como la estructura de los agregados de hollín y la distribución del tamaño, debido a que no se tiene en cuenta la estructura de los agregados ni la polidispersidad de las partículas de hollín.
- **Detallados:** Los modelos detallados intentan captar todos los detalles posibles de los procesos de formación del hollín. Por ello, estos modelos pueden proporcionar una valiosa visión de los procesos físicos y químicos, pero suelen ser muy costosos en términos de recursos de CPU. Por ejemplo, Pang et al. mostró un modelo fenomenológico de hollín de seis pasos con la dinámica de las partículas y la química de los PAHs integrada en el modelo [15]. Abarca el inicio de las partículas, el crecimiento de la superficie, la coagulación y la oxidación de la superficie, así como la formación y la oxidación de los precursores del hollín. Es un modelo extenso, pero su uso no se aconseja en entornos industriales debido a la alta complejidad computacional.

## Bibliografía

- [1] Humphry Davy. VII. Some researches on flame. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 107:45–76, 1817. 2.1.1, 2.2
- [2] Philip Kosky, Robert T Balmer, William D Keat, and George Wise. *Exploring engineering: an introduction to engineering and design*. Academic Press, 2015. 2.1.2
- [3] Irvin Glassman, Richard A Yetter, and Nick G Glumac. *Combustion*. Academic Press, 2014. 2.1.2
- [4] Pierre Pelcé and A Libchaber. *Dynamics of curved fronts*. Elsevier, 2012. 2.2.1
- [5] Shijie Liu. *Bioprocess engineering: kinetics, sustainability, and reactor design*. Elsevier, 2020. 2.2.1
- [6] Bernard Lewis and Guenther Von Elbe. Theory of flame propagation. *Proceedings of the Symposium on Combustion*, 1-2:183–188, 1948. 2.2.1
- [7] Heinz Pitsch. Laminar premixed flames: kinematics and burning velocity. *CEFRS Combustion Summer School*, 2014. 2.2.1
- [8] David G. Goodwin, Harry K. Moffat, Ingmar Schoegl, Raymond L. Speth, and Bryan W. Weber. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. <https://www.cantera.org>, 2022. Version 2.6.0. 2.2.1
- [9] Henning Bockhorn. *Soot formation in combustion: mechanisms and models*, volume 59. Springer Science & Business Media, 2013. 2.3
- [10] B. Apicella, A. Ciajolo, A. Tregrossi, J. Abrahamson, R.L. Vander Wal, and C. Russo. Hrtm and eels investigations of flame-formed soot nanostructure. *Fuel*, 225:218–224, 2018. 2.3.1
- [11] Richard A. Dobbins and Haran Subramaniasivam. *Soot Precursor Particles in Flames*, pages 290–301. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994. 2.3.1
- [12] Andrea D’Anna, Antonio D’Alessio, and Patrizia Minutolo. Spectroscopic and chemical characterization of soot inception processes in premixed laminar flames

- at atmospheric pressure. In *Soot formation in combustion*, pages 83–103. Springer, 1994. 2.3.1
- [13] K. O. Johansson, M. P. Head-Gordon, P. E. Schrader, K. R. Wilson, and H. A. Michelsen. Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth. *Science*, 361(6406):997–1000, 2018. 1
- [14] Murray Thomson and Tirthankar Mitra. A radical approach to soot formation. *Science*, 361(6406):978–979, 2018. (document), 2.2
- [15] Bin Pang, Mao-Zhao Xie, Ming Jia, and Yao-Dong Liu. Development of a phenomenological soot model coupled with a skeletal pah mechanism for practical engine simulation. *Energy & fuels*, 27(3):1699–1711, 2013. 2.3.2

# 3 | Modelo matemático

## Índice

---

<b>3.1. Ecuaciones para fase gaseosa . . . . .</b>	<b>24</b>
3.1.1. Conservación de la masa . . . . .	24
3.1.2. Conservación de momentum axial y radial . . . . .	24
3.1.3. Conservación de la fracción en masa de las especies . . . . .	24
3.1.4. Conservación de la energía . . . . .	25
3.1.5. Modelo de radiación . . . . .	26
<b>3.2. Modelo de dinámica de aerosol . . . . .</b>	<b>27</b>
3.2.1. Conservación de densidad en número de agregados y partículas primarias . . . . .	27
<b>3.3. Modelo de hollín . . . . .</b>	<b>28</b>
3.3.1. Nucleación . . . . .	28
3.3.2. Condensación . . . . .	30
3.3.3. Modelo de crecimiento de superficie y oxidación . . . . .	32
3.3.4. Coagulación . . . . .	32

---

En el presente capítulo se describen las ecuaciones que permiten modelar la combustión de una llama de difusión en coflujo. Se presenta una explicación de las ecuaciones que permiten describir la fase gaseosa, el modelo seccional de dinámica de aerosoles y los métodos numéricos para la resolución junto a las respectivas condiciones de borde. Finalmente, en la Figura 3.1 se muestra un esquema de cómo ocurren los procesos de producción en la llama del presente estudio.

### 3.1. Ecuaciones para fase gaseosa

Para la fase gaseosa, se resuelven las ecuaciones de conservación elípticas totalmente acopladas para la masa, el momento, la energía y la fracción de masa de las especies en dos dimensiones ( $z$  y  $r$ ), dada la naturaleza axisimétrica del problema [1–4].

#### 3.1.1. Conservación de la masa

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\rho v) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho u) = 0 \quad (3.1)$$

donde  $r$  y  $z$  son las coordenadas radial y axial,  $\rho$  es la densidad de la mezcla (gas y hollín),  $v$  y  $u$  son las velocidades radial y axial.

#### 3.1.2. Conservación de momentum axial y radial

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial u}{\partial r} + \rho u \frac{\partial u}{\partial z} = & -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r\mu \frac{\partial u}{\partial r} \right) + 2 \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu \frac{\partial u}{\partial z} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{\mu}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv) \right] \\ & - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial z} \left[ \mu \frac{\partial u}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r\mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \rho g_z \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial v}{\partial r} + \rho u \frac{\partial v}{\partial z} = & -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r\mu \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) - \frac{2}{3} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \mu \frac{\partial}{\partial r} (rv) \right] \\ & - \frac{2}{3} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r\mu \frac{\partial u}{\partial z} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{2\mu v}{r^2} + \frac{2}{3} \frac{\mu}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (rv) \\ & + \frac{2}{3} \frac{\mu}{r} \frac{\partial u}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.3)$$

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

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

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial Y_k}{\partial r} + \rho u \frac{\partial Y_k}{\partial z} = & -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\rho Y_k V_{k,r}) - \frac{\partial}{\partial z} (\rho Y_k V_{k,z}) + W_k \dot{\omega}_k \\ & (k = 1, \dots, KK) \end{aligned} \quad (3.4)$$

donde  $Y_k$  es la fracción en masa de la  $k$ -ésima especie,  $V_{k,r}$  y  $V_{k,z}$  son las velocidades de difusión radial y axial de la  $k$ -ésima especie,  $W_k$  es el peso molecular de la  $k$ -ésima especie,  $\dot{\omega}_k$  es la tasa de producción molar por unidad de volumen de la  $k$ -ésima especie y  $KK$  es el número total de especies. El término fuente de reacción química  $\dot{\omega}_k$  incluye la contribución por nucleación de hollín, crecimiento superficial, condensación y los procesos de oxidación, es decir, las interacciones entre la formación/oxidación del hollín y la química en fase gaseosa.

### 3.1.4. Conservación de la energía

$$\begin{aligned}
 C_p \left( \rho v \frac{\partial T}{\partial r} + \rho u \frac{\partial T}{\partial z} \right) &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda_c \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_c \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \sum_{k=1}^{KK} h_k W_k \dot{\omega}_k \\
 &- \sum_{k=1}^{KK} \left[ \rho C_{p,k} Y_k \left( V_{k,r} \frac{\partial T}{\partial r} + V_{k,z} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] \\
 &- \rho C_{p,s} Y_s \left( V_{s,r} \frac{\partial T}{\partial r} + V_{s,z} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \\
 &- h_s W_s \dot{\omega}_s + Q_r
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

donde  $C_p$  es el calor específico de la mezcla a presión constante,  $T$  es la temperatura,  $\lambda_c$  es la conductividad térmica de la mezcla,  $C_{p,k}$  es el calor específico de la  $k$ -ésima especie a presión constante,  $h_k$  es la entalpía específica de la  $k$ -ésima especie,  $C_{p,s}$  es el calor específico del hollín,  $Y_s$  es la fracción en masa del hollín,  $V_{s,r}$  y  $V_{s,z}$  son las velocidades termoforéticas de las partículas de hollín en las direcciones radial y axial respectivamente,  $h_s$  es la entalpía específica del hollín,  $W_s$  es el peso molecular del hollín,  $\dot{\omega}_s$  es la tasa de producción molar de hollín,  $Q_r$  es la tasa de transferencia de calor por radiación del hollín y de las especies gaseosas.

La difusión de la  $k$ -ésima especie gaseosa se calcula según:

$$V_{k,x_i} = V_{ok,x_i} + V_{Tk,x_i} + V_{c,x_i} \quad (x_i = r, z), \tag{3.6}$$

donde  $V_{ok,x_i}$  y  $V_{Tk,x_i}$  son las velocidades de difusión ordinaria y térmica, respectivamente, y  $V_{c,x_i}$  es la velocidad de difusión de corrección.

La velocidad de difusión ordinaria y térmica de la  $k$ -ésima especie se obtienen a

partir de una formulación aproximada de la mezcla promedio:

$$V_{ok,x_i} = -\frac{D_k}{X_k} \frac{\partial X_k}{\partial x_i} \quad (x_i = r, z), \quad (3.7)$$

$$V_{Tk,x_i} = -\frac{D_k \Theta_k}{X_k} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (x_i = r, z), \quad (3.8)$$

donde  $X_k$  es la fracción molar de la  $k$ -ésima especie,  $\Theta_k$  es la razón de difusión térmica de la  $k$ -ésima especie,  $D_k$  es el coeficiente de difusión de la mezcla para la  $k$ -ésima especie y se calcula según:

$$D_k = \frac{1 - Y_k}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}} \frac{X_j}{D_{j,k}}}, \quad (3.9)$$

donde  $D_{j,k}$  es el coeficiente binario de difusión. La difusión térmica se calcula sólo para  $H_2$  y  $H$ .

Las velocidades de difusión de corrección  $V_{c,x_i}$  se utilizan para asegurar la suma unitaria de las fracciones en masa de las especies gaseosas y el hollín.

### 3.1.5. Modelo de radiación

La radiación se modela utilizando el método de coordenadas discretas (DOM). Con esto, se integra la ecuación de transferencia radiativa (RTE) a lo largo de un número prescrito de ordenadas discretas definidas por un ángulo polar y azimutal. A continuación se muestra la forma de ordenadas discretas de la RTE en coordenadas cilíndricas:

$$-\kappa I_{m,l} + \kappa I_b = \frac{\mu_{m,l}}{r} \frac{\partial r I_{m,l}}{\partial r} + \xi_{m,l} \frac{\partial I_{m,l}}{\partial z} - \frac{1}{r} \left( \frac{\alpha_{m,l+1/2} I_{m,l+1/2} - \alpha_{m,l-1/2} I_{m,l-1/2}}{\omega_{m,l}} \right) \quad (3.10)$$

Entre las especies gaseosas,  $H_2O$ ,  $CO_2$  y  $CO$  son las especies radiativas más importantes. Por lo tanto, la radiación térmica se desprecia para el resto de las especies gaseosas. Con esto, la tasa volumétrica de transferencia de calor por radiación  $Q_r$  en la ecuación de energía (Ecuación 3.5), se puede calcular a partir de:

$$Q_r = -4\sigma K_p (T^4 - T_\infty^4) - C f_s T^5, \quad (3.11)$$

donde  $\sigma$  es la constante de Stefan-Boltzmann,  $T$  y  $T_\infty$  son las temperaturas locales y

ambiente, respectivamente,  $C$  es una constante de corrección,  $f_s$  es la fracción local en volumen de hollín y  $K_p$  es el coeficiente de absorción media de Plank de la mezcla dado por:

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}K_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}K_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}}K_{\text{CO}}, \quad (3.12)$$

donde  $P_i$  y  $K_i$  son la presión parcial y el coeficiente medio de absorción de la especie  $i$ . Este último se obtiene a partir de:

$$K_i = \sum_{j=0}^5 A_{ij}T^j \quad i = \{\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CO}\}, \quad (3.13)$$

donde  $A_{ij}$  es el coeficiente polinomial de la especie  $i$  en función de la temperatura.

## 3.2. Modelo de dinámica de aerosol

### 3.2.1. Conservación de densidad en número de agregados y partículas primarias

Considerando la convección del flujo, la difusión normal, la termoforesis, la nucleación ( $nu$ ), la coagulación ( $co$ ), el crecimiento superficial ( $sg$ ), la oxidación ( $ox$ ), la condensación superficial ( $sc$ ) y la fragmentación ( $fr$ ), las ecuaciones de transporte bidimensionales para las poblaciones de agregados de hollín y de partículas primarias de hollín en cada sección están dadas por:

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial N_i^a}{\partial r} + \rho u \frac{\partial N_i^a}{\partial z} = & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \rho D_i^a \frac{\partial N_i^a}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho D_i^a \frac{\partial N_i^a}{\partial z} \right) \\ & - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho N_i^a V_{s,r}) - \frac{\partial}{\partial z} (\rho N_i^a V_{s,z}) \\ & + \rho \left( \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \Big|_{nu} + \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \Big|_{co} + \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \Big|_{sg} \right. \\ & \left. + \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \Big|_{ox} + \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \Big|_{sc} + \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \Big|_{fr} \right) \end{aligned} \quad (3.14)$$

$(i = 1, 2, \dots, 35)$

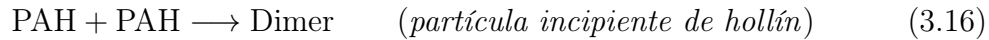
$$\begin{aligned}
\rho v \frac{\partial N_i^p}{\partial r} + \rho u \frac{\partial N_i^p}{\partial z} = & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \rho D_i^a \frac{\partial N_i^p}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho D_i^a \frac{\partial N_i^p}{\partial z} \right) \\
& - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho N_i^p V_{s,r}) - \frac{\partial}{\partial z} (\rho N_i^p V_{s,z}) \\
& + \rho \left( \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \Big|_{nu} + \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \Big|_{co} + \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \Big|_{sg} \right. \\
& \left. + \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \Big|_{ox} + \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \Big|_{sc} + \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \Big|_{fr} \right) \\
& (i = 1, 2, \dots, 35)
\end{aligned} \tag{3.15}$$

donde  $N_i^a$  y  $N_i^p$  son, respectivamente, el número de agregados de hollín y de partículas primarias de hollín por unidad de masa de la mezcla gaseosa de la  $i$ -ésima sección,  $D_i^a$  es el coeficiente de difusión de los agregados de las  $i$ -ésima sección.

### 3.3. Modelo de hollín

#### 3.3.1. Nucleación

La nucleación es el nacimiento de una partícula primaria de hollín y, teóricamente, ocurre desde los PAH en fase gaseosa. La nucleación de partículas de hollín se modela suponiendo que ocurre a través de la colisión y adhesión de las especies PAH:



La tasa de nucleación se calcula a partir de:

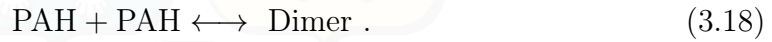
$$\begin{aligned}
\frac{\partial N_1^a}{\partial t} \Big|_{nu} = \frac{\partial N_1^p}{\partial t} \Big|_{nu} = & \beta \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}} (r_A + r_B)^2 A_v^2 [A][B] \\
\frac{\partial N_i^a}{\partial t} \Big|_{nu} = \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \Big|_{nu} = & 0, i = 2, 3, \dots, 35
\end{aligned} \tag{3.17}$$

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

En el código CoFlame original, la nucleación se modela del resultado de las colisiones de benzo[a]pireno (BAPYR), benzo[a]pirenil secundario (BAPYR\*S) y

benzo(ghi)fluoranteno (BGHIF). La eficiencia de nucleación asociada corresponde a  $\beta = 0.0001$  [2].

Se han realizado mejoras sucesivas al modelo de nucleación original. La razón para utilizar eficiencias en los modelos de nucleación es tener en cuenta el hecho de que el par de moléculas PAH presentes en un dímero debido a las condiciones termodinámicas pueden separarse, lo que como demostraron Sabbah et al. [5] es muy común a temperaturas de llama. Así, para evitar tratar con eficiencias arbitrarias o sintonizadas y mejorar el modelo de nucleación basado en una comprensión fundamental del proceso de dimerización, se ha permitido que el proceso de nucleación sea reversible:



La tasa de dimerización hacia adelante está determinada por la tasa de colisión física de las moléculas de PAH nucleantes en el régimen molecular libre, similar al modelo de nucleación no reversible. La tasa de dimerización hacia adelante ( $\partial N_{DIM}/\partial t$ ) y el coeficiente de tasa hacia adelante ( $k_{FWD}$ ) para un dímero compuesto de  $\text{PAH}_j$  y  $\text{PAH}_k$  se calculan de acuerdo con las ecuaciones:

$$\left( \frac{\partial N_{DIM}}{\partial t} \right)_{FWD} = k_{FWD} [\text{PAH}_j] [\text{PAH}_k] \quad (3.19)$$

$$k_{FWD} = \frac{2.2}{\rho} \sqrt{\frac{8\pi (N_{C,\text{PAH}_j} + N_{C,\text{PAH}_k}) k_B T}{C_{mass}, N_{C,\text{PAH}_j} N_{C,\text{PAH}_k}}} (d_{\text{PAH}_j} + d_{\text{PAH}_k})^2 A_v^2 \quad (3.20)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $C_{mass}$  es la masa de un átomo de carbono,  $N_{\text{PAH}}$  es el número de carbono en el PAH incipiente,  $A_v$  es el número de Avogadro, y  $[\text{PAH}]$  es la concentración molar del PAH.

Siguiendo el trabajo de Eaves et al. [6], la tasa de dimerización hacia atrás se calcula a partir de la relación entre la constante de equilibrio de dimerización y los coeficientes de velocidad:

$$\frac{k_{FWD}}{k_{REV}} = K_{p,D} (RT)^{\Delta n} \quad (3.21)$$

Suponiendo que el dímero es una especie gaseosa, entonces  $\Delta n$  es igual a 1. Para determinar la constante de equilibrio de dimerización, la Ecuación 3.22 se debe evaluar la energía libre de Gibbs de dimerización, que está relacionada con la entalpía y la entropía a través de la siguiente relación:  $\Delta G_D^\circ = \Delta H_D^\circ - T \Delta S_D^\circ$ . Las siguientes ecuaciones pueden derivarse utilizando principios de mecánica estadística para estimar

el cambio en entropía y entalpía de los procesos de nucleación para cualquier evento arbitrario de colisión PAH-PAH [7]:

$$\begin{aligned}
K_{p,D} &= \exp\left(-\frac{\Delta G_D^\circ}{RT}\right) \\
\Delta H_D &\cong -E_0 - 4k_B T + \sum_{i=1}^6 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{hcv_i/k_B T} - 1}\right) hcv_i \\
\frac{\Delta S_D}{R_u} &\cong \ln \left[ \left(\frac{m_3 hc \overline{B_1 B_2}}{2m_1 m_2 \overline{B_3}}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^3 P}{\pi^2 (k_B T)^4} \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_3} \right] - 4 \\
&\quad + \sum_{i=1}^6 \left[ \frac{hcv_i/k_B T}{e^{hcv_i/k_B T} - 1} - \ln(1 - e^{-hcv_i/k_B T}) \right]
\end{aligned} \tag{3.22}$$

donde  $\Delta H_D$  es el cambio de entalpía debido a la dimerización,  $\Delta S_D$  es el cambio de entropía debido a la dimerización,  $R_u$  es la constante universal de los gases,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura del gas,  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz,  $m_1$  y  $m_2$  son las masas de las dos entidades colisionantes,  $m_3$  es la masa combinada de las dos entidades,  $\sigma_i$  son los números de simetría, con los dímeros asumidos sin simetría, y  $B_i$  son las constantes rotacionales.

Una vez que se han determinado el cambio de entropía y el cambio de entalpía, la constante de equilibrio se puede expresar como una función de las frecuencias vibratorias del monómero, la energía de enlace y la temperatura. Por lo tanto, la tasa inversa de dimerización será:

$$\left(\frac{\partial N_{\text{DIM}}}{\partial t}\right)_{\text{REV}} = \frac{k_{\text{FWD}}}{(RT) K_{p,D}} [\text{DIM}] \tag{3.23}$$

donde [DIM] es la concentración de los dímeros. Para rastrear las concentraciones de dímero de diferentes pares, se necesitan ecuaciones de transporte adicionales. El número total de ecuaciones de transporte de dímeros depende del número de especies de PAH que se consideren para la nucleación. Si  $n_{\text{PAH}}$  es el número total de especies de PAH que nuclean, el número de posibles pares de dímeros,  $N_{\text{DIMER}}$ , es igual a:

$$N_{\text{DIMER}} = \frac{n_{\text{PAH}}(n_{\text{PAH}} + 1)}{2} \tag{3.24}$$

### 3.3.2. Condensación

La condensación es la unión física de los PAH a la superficie de partículas de hollín existentes. El modelo de condensación de PAH se basa en la teoría de colisiones

en régimen de transición y vacío entre los agregados de hollín y los PAH, con una eficiencia de colisión  $\gamma$ . La tasa de cambio de la masa de la sección  $i$ -ésima se calcula según [8, 9]:

$$I_{\text{cond},i} = \sum_{k=1}^{K_{PAH}} \gamma_{ik} \beta_{ik} N_{C,k} C_{\text{mass}} [A]_k N_i^a \quad (3.25)$$

Al igual que para la nucleación, se han propuesto sucesivas mejoras al modelo de condensación. En el modelo propuesto por Eaves et al. [6], se asume que la superficie de la partícula de hollín está cubierta con moléculas de PAH sueltas. Los PAH pueden abandonar la superficie para restablecer el equilibrio con la fase gaseosa. Por lo tanto, el equilibrio entre las moléculas de PAH que se depositan en la superficie del hollín y aquellas que la abandonan determina el crecimiento neto de la condensación de partículas. Para la implementación de este mecanismo, se requiere rastrear la concentración de PAHs en la superficie. También es necesario hacer suposiciones sobre la superficie de las partículas de hollín cuando un PAH de superficie se evapora o reacciona con la fase gaseosa. En cambio, en este estudio, se asume que las partículas de hollín en cada sección son especies únicas con propiedades de una gran molécula de PAH con la misma masa. Por ejemplo, la estimación de los cambios de entalpía y entropía debidos a la condensación para la primera sección (sección de dímeros) es igual a la de un PAH con el doble de la masa de un PAH constituyente de dímero. Posteriormente, el crecimiento de masa a través de la adición de PAH transformará una partícula de hollín en una partícula con mayor masa que se describe por la reacción de la siguiente manera:



donde  $n$  es el número total de PAHs necesarios para mover una partícula de la sección  $i$  a la sección  $i + 1$  y se calcula mediante:

$$n = \frac{WT_{\text{PAH}}}{U_i (f_s - 1) A_v} \quad (3.27)$$

donde  $WT_{\text{PAH}}$  es el peso molecular del PAH;  $U_i$  es la masa representativa de la sección  $i$ ;  $f_s$  es el factor de espaciado seccional, y  $A_v$  es el número de Avogadro. La constante de equilibrio de esta reacción se puede calcular basada en

$$K_{p,C} = \exp\left(-\frac{\Delta G_C^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_C^\circ - T\Delta S_C^\circ}{RT}\right) = \frac{N_{i+1}}{N_i \xi_{eq,PAH}^n} \quad (3.28)$$

Para determinar la constante de equilibrio y la energía libre de Gibbs, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \Delta H_C^\circ &\cong -nE_0 - 4nk_B T + \sum_{i=1}^{6n} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{hcv_i/k_B T} - 1} \right) hcv_i \\ \frac{\Delta S_C^\circ}{R_u} &\cong \ln \left[ \left( \frac{m_3 (hc\bar{B}_1)^n \bar{B}_2}{2^n m_1^n m_2 \bar{B}_3} \right)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{h^3 P}{\pi^2 (k_B T)^4} \right)^n \frac{\sigma_1^n \sigma_2}{\sigma_3} \right] - 4 \\ &+ \sum_{i=1}^{6n} \left[ \frac{hcv_i/k_B T}{e^{hcv_i/k_B T} - 1} - \ln (1 - e^{-hcv_i/k_B T}) \right] \end{aligned} \quad (3.29)$$

La energía de enlace,  $E_0$ , es una función lineal de la masa reducida y la masa reducida de las partículas aumenta a medida que los PAH se añaden a la superficie. Por lo tanto, la masa reducida promedio se utiliza para calcular la energía de enlace.

La concentración de equilibrio de las especies de PAH condensantes se incorpora en una función de Heaviside para formar una función de eficiencia de condensación que se muestra en:

$$\gamma_{\text{COND}} = \frac{1}{1 + \exp \left[ 4 - 8\xi_{\text{PAH}_j} \left( \frac{K_{p,C_j} N_i}{N_{i+1}} \right)^{\frac{1}{n}} \right]} \quad (3.30)$$

donde  $n$  es el coeficiente de PAH en la reacción,  $\xi_{\text{PAH}_j}$  es la fracción molar de la  $j$ -ésima especie de PAH condensante y es la constante de equilibrio correspondiente de la especie para la condensación;  $N_i$  es la densidad numérica de partículas de hollín en la  $i$ -ésima sección.

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

El mecanismo de reacciones químicas en la superficie de las partículas de hollín con las especies en fase gaseosa se presentan en la Tabla 3.1

### 3.3.4. Coagulación

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

Tabla 3.1: Reacciones de oxidación y crecimiento de la superficie del hollín basadas en HACA

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

de coagulación se calcula a través de la tasa de colisión entre dos agregados de hollín. La colisión entre los agregados se describe en términos de un movimiento Browniano y, por consiguiente, está asociada al número de Knudsen [10] con una eficiencia de colisión. Los términos fuente para los agregados y las partículas primarias en la sección  $i$ -ésima son calculados según [11]:

$$\left. \frac{\partial N_i^a}{\partial t} \right|_{co} = \sum_{m_{i-1} \leq m_j + m_k \leq m_{i+1}}^{k \leq j \leq i} \left( 1 - \frac{\delta_{j,k}}{2} \right) \eta \beta_{j,k} \xi_{j,k} N_j^a N_k^a - N_i^a \sum_{k=1}^{35} \beta_{i,k} \xi_{i,k} N_k^a \quad (3.31)$$

$$\left. \frac{\partial N_i^p}{\partial t} \right|_{co} = \sum_{m_{i-1} \leq m_j + m_k \leq m_{i+1}}^{k \leq j \leq i} \left( 1 - \frac{\delta_{j,k}}{2} \right) \eta \eta_p \beta_{j,k} \xi_{j,k} N_j^a N_k^a - \eta_{p,i} N_i^a \sum_{k=1}^{35} \beta_{i,k} \xi_{i,k} N_k^a \quad (10) \quad (3.32)$$

donde  $m_i$  es la masa representativa del agregado en la sección  $i$ ,  $\delta$  es la función Kronecker delta,  $\beta_{j,k}$  es el kernel de colisión de dos agregados en las secciones  $j$  y  $k$ ,  $\eta_{p,i}$  es el número primario de partículas por agregado en la sección  $i$ , y  $\xi_{j,k}$  es la eficiencia de coagulación de dos agregados en las secciones  $j$  y  $k$ . El parámetro  $\eta$  pondera la masa recién formada en dos secciones adyacentes de manera que el número y la masa de los agregados se conservan y se calcula como:

$$\eta = \begin{cases} \frac{m_{i+1} - (m_j + m_k)}{m_{i+1} - m_i} & \text{si } m_i \leq m_j + m_k \leq m_{i+1} \\ \frac{m_{i-1} - (m_j + m_k)}{m_{i-1} - m_i} & \text{si } m_{i-1} \leq m_j + m_k \leq m_i \end{cases} \quad (3.33)$$

El factor  $\eta_p$  asigna las partículas primarias a dos secciones adyacentes para que el

tamaño y número de partículas se conserve. Este se calcula a partir de:

$$\eta_p = \frac{m_i}{m_j + m_k} (n_{p,j} + n_{p,i}) \quad (3.34)$$

El kernel de colisión  $\beta_{j,k}$  está dado por:

$$\beta_{j,k} = 4\pi R_{abs} (D_j + D_k) f_D \quad (3.35)$$

donde  $R_{abs}$  es el radio del grupo de esferas,  $D_j$  y  $D_k$  son los coeficientes difusivos para las partículas de hollín en las secciones  $j$  y  $k$ , y  $f_D$  es el factor de corrección para el régimen de transición.

El coeficiente de difusión  $D$  se calcula tanto para el régimen molecular libre como para el continuo. Está dado por:

$$D = \frac{k_B T C_c(K_n)}{3\pi\mu d_m} \quad (3.36)$$

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

$$C_c(K_n) = 1 + 1.612K_n \quad (3.37)$$

El número de Knudsen se define como la razón entre la longitud camino libre promedio molecular del gas  $\lambda_{mfp}$  y una escala de longitud física representativa, tal como el diámetro de movilidad:

$$K_n = \frac{\lambda_{mfp}}{d_m} \quad (3.38)$$

El factor de corrección del régimen de transición  $f_D$  se obtiene a partir de:

$$f_D = \frac{1 + K_{nD}}{1 + 2K_{nD}(1 + K_{nD})} \quad (3.39)$$

donde  $k_{nD}$  es el número de difusión de Knudsen y caracteriza la transición entre la difusión molecular libre y la continua. Se define según:

$$K_{nD} = \frac{\lambda_{mfp,12}}{R_{abs}} \quad (3.40)$$

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

$$\lambda_{mfp,12} = \frac{D_j + D_k}{\sqrt{\frac{2k_B T}{\pi} \left( \frac{1}{m_j} + \frac{1}{m_k} \right)}} \quad (3.41)$$

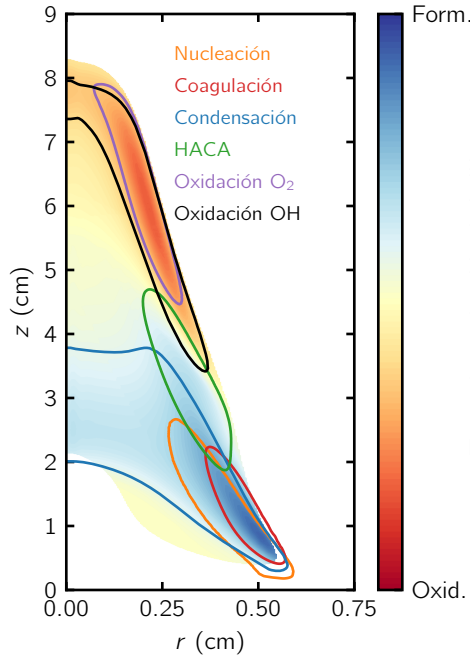
El diámetro de movilidad de un agregado de hollín se calcula según:

$$d_m = \begin{cases} 2r_p n_p^{0.43} & \text{Régimen libre molecular} \\ 2R_f \left( \frac{D_f - 1}{2} \right)^{0.7} & \text{Régimen continuo} \end{cases} \quad (3.42)$$

donde  $r_p$  es el radio de una partícula primaria,  $n_p$  es el número de partículas primarias en el agregado,  $D_f$  es la dimensión fractal, y  $R_f$  es el radio externo de un agregado, definido según:

$$R_f = r_p (f n_p)^{1/D_f} \quad (3.43)$$

donde  $f$  es el factor de llenado de volumen, establecido en  $f = 1.43$ .



**Figura 3.1:** Mecanismos involucrados en el proceso de formación y oxidación del hollín en una llama de difusión laminar de Jet A-1. La nucleación o (PAH inception) ocurre en la zona inferior de la llama. Luego, la condensación se extiende desde el ala de la llama hacia la zona central. El crecimiento superficial ocurre en la zona externa, mientras que la oxidación se vuelve considerable en la zona superior. El esquema es una adaptación del presentado por Yon et al. [12]

## Bibliografía

- [1] Q Zhang, Hongsheng Guo, Fengshan Liu, GJ Smallwood, and MJ Thomson. Modeling of soot aggregate formation and size distribution in a laminar ethylene/air coflow diffusion flame with detailed pah chemistry and an advanced sectional aerosol dynamics model. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1):761–768, 2009. 3.1
- [2] Nick A Eaves, Qingan Zhang, Fengshan Liu, Hongsheng Guo, Seth B Dworkin, and Murray J Thomson. Coflame: A refined and validated numerical algorithm for modeling sooting laminar coflow diffusion flames. *Computer Physics Communications*, 207:464–477, 2016. 3.3.1
- [3] Victor Chernov, Murray J Thomson, Seth B Dworkin, Nadezhda A Slavinskaya, and Uwe Riedel. Soot formation with c1 and c2 fuels using an improved chemical mechanism for pah growth. *Combustion and Flame*, 161(2):592–601, 2014.
- [4] Ali Khosousi and Seth Benjamin Dworkin. Detailed modelling of soot oxidation by o2 and oh in laminar diffusion flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(2):1903–1910, 2015. 3.1
- [5] Hassan Sabbah, Ludovic Biennier, Stephen J Klippenstein, Ian R Sims, and Bertrand R Rowe. Exploring the role of pahs in the formation of soot: Pyrene dimerization. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(19):2962–2967, 2010. 3.3.1
- [6] NA Eaves, SB Dworkin, and MJ Thomson. The importance of reversibility in modeling soot nucleation and condensation processes. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(2):1787–1794, 2015. 3.3.1, 3.3.2
- [7] Tim S Totton, Alston J Misquitta, and Markus Kraft. A quantitative study of the clustering of polycyclic aromatic hydrocarbons at high temperatures. *Physical chemistry chemical physics*, 14(12):4081–4094, 2012. 3.3.1
- [8] Michael Frenklach and Hai Wang. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 23, pages 1559–1566. Elsevier, 1991. 3.3.2
- [9] Antonio D’Alessio, AC Barone, R Cau, Andrea D’Anna, and P Minutolo. Surface deposition and coagulation efficiency of combustion generated nanoparticles

- in the size range from 1 to 10 nm. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(2):2595–2603, 2005. 3.3.2
- [10] A Molski. On the use of the Knudsen number and aerosol Knudsen number in the kinetics of Brownian coagulation of aerosols. *Colloid and Polymer Science*, 262(5):403–405, 1984. 3.3.4
- [11] JZ Wen, MJ Thomson, MF Lightstone, and SN Rogak. Detailed kinetic modeling of carbonaceous nanoparticle inception and surface growth during the pyrolysis of c6h6 behind shock waves. *Energy & fuels*, 20(2):547–559, 2006. 3.3.4
- [12] Jérôme Yon, José Morán, Florian Lespinasse, Felipe Escudero, Gilles Godard, Marek Mazur, Fengshan Liu, and Andrés Fuentes. Horizontal planar angular light scattering (hpals) characterization of soot produced in a laminar axisymmetric coflow ethylene diffusion flame. *Combustion and Flame*, 232:111539, 2021. (document), 3.1

# 4 | Metodología

## Índice

---

<b>4.1. Metodología experimental . . . . .</b>	<b>38</b>
4.1.1. Estudio de cromatografía . . . . .	38
4.1.2. Aparato experimental . . . . .	39
4.1.3. Calibración del arreglo óptico . . . . .	40
4.1.4. Interpretación de las señales medidas . . . . .	40
4.1.5. Propagación de incertidumbre . . . . .	42
4.1.6. Estabilidad de la llama . . . . .	42
<b>4.2. Metodología de simulación . . . . .</b>	<b>43</b>
4.2.1. Cinética de fase gaseosa . . . . .	43
4.2.2. Llama no premezclada (de difusión) en coflujo . . . . .	44
4.2.3. Método numérico . . . . .	44

---

## 4.1. Metodología experimental

### 4.1.1. Estudio de cromatografía

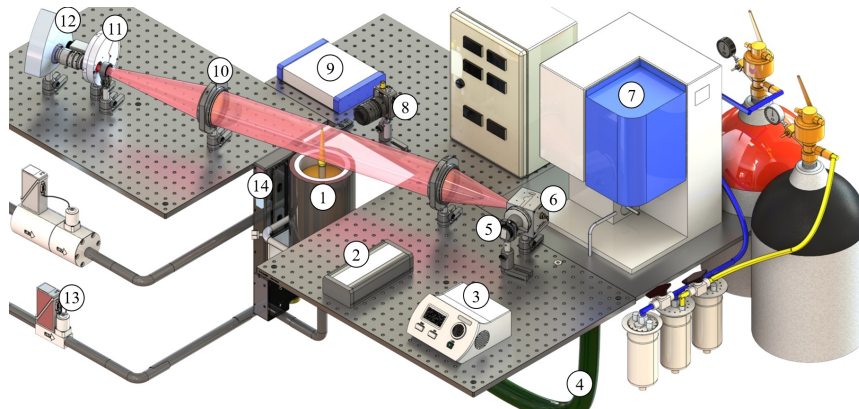
El combustible líquido Jet A-1 se analizó mediante cromatografía de gases en el Laboratorio de Análisis Químico e Instrumental de la UTFSM. Específicamente la cromatografía se realizó a través de un detector de ionización de llama (GC-FID) [1]. Este reveló altos contenidos de nonano a tetradecano con un máximo de 32.3% de dodecano, y aromáticos menores (<2.6%). En la Tabla 4.1 se presenta un detalle de las especies encontradas.

Tabla 4.1: Resultados de estudio de cromatografía de Jet A-1.

Especie	mg de especie/mL of muestra
Pentane	<0.04
Hexane	$0.087 \pm 0.002$
Heptane	$0.309 \pm 0.003$
Nonane	$5.4 \pm 0.1$
Decane	$8.2 \pm 0.4$
Dodecane	$11.6 \pm 0.7$
Tetradecane	$6.4 \pm 0.2$
Hexadecane	$2.33 \pm 0.07$
Benzene	$0.169 \pm 0.006$
Ethylbenzene	$0.176 \pm 0.008$
Toluene	$0.25 \pm 0.01$
Xylene	$0.94 \pm 0.05$

#### 4.1.2. Aparato experimental

El montaje experimental se muestra en la Figura 4.1 y se ha detallado en trabajos previos [2]. El sistema de calentamiento, compuesto por un módulo de suministro de vapor (VDM por sus siglas en inglés), manguera calefactada, tubo del combustible y la superficie externa del quemador se mantienen a una temperatura constante de  $175^\circ$ . El combustible Jet A-1 se suministra a razón de  $6.5 \text{ g/h}$ , mientras que el metano se introduce a un caudal de  $0.23 \text{ L}_n/\text{min}$ . El aire en el coflujo se impone a  $150 \text{ L}_n/\text{min}$ .



**Figura 4.1:** Setup experimental utilizado: (1) quemador, (2) captador de datos, (3) controlador LED, (4) manguera de cabeza calentada, (5) fuente LED, (6) esfera de integración, (7) VDM, (8) fotodiodo, (9) generador de pulso, (10) lente acromática, (11) rueda de filtros, (12) cámara EMCCD, (13) controlador de flujo másico térmico y (14) motor lineal de paso.

Las mediciones de absorción/emisión de múltiples longitudes de onda se llevaron a cabo mediante la modulación de fuentes de luz de fondo externas, utilizando cuatro longitudes de onda de detección  $\lambda = 500, 532, 660$  y  $810$  nm con un ancho de banda de 5 nm. Un controlador de LED (3) controla un LED pulsado (Thorlabs M505L4, M530L4, M660L4 y M810L3) y se acopla a una esfera integradora de 2" (5 y 6) que genera una fuente de luz difusa, y luego se transforma en un haz paralelo (70 mm de diámetro) utilizando una lente acromática ( $f = 150$  mm) (10). Esta luz es atenuada por las partículas de hollín de la llama, por lo que la luz se enfoca con una lente acromática de  $f = 400$  mm hacia el sensor de una cámara EMCCD Andor Luca de 14 bits (12) acoplada a una rueda de filtros (11). Este sistema se activa con un generador de pulsos Quantum 9200+ (9).

### 4.1.3. Calibración del arreglo óptico

El sistema de detección se colocó frente a una esfera de calibración Labsphere Helios USLR-V. Una apertura de 2 pulgadas emite una fuente de luz radiométrica  $R_\lambda$  ( $\text{W}/\text{m}^3\text{sr}$ ) en el rango espectral de 350-2400 nm. Se registraron imágenes de calibración en cada filtro (500, 532, 660, 810 nm) que permitieron determinar los factores de calibración (15.3, 31.2, 14.6, 35.5  $\text{kW}/\text{m}^3\text{sr}$ ).

### 4.1.4. Interpretación de las señales medidas

La técnica de *line-of-sight attenuation (LOSA)* a diferentes longitudes de ondas se utilizó para medir la transmisividad. Tal como se explicó anteriormente, las mediciones de LOSA requieren capturar las imágenes de llama con laser (F+L), emisión de la llama (F), láser (L) y fondo (BG). Por lo tanto, las mediciones de transmisividad y emisión fueron realizadas en simultáneo. Luego de deconvolucionar las señales medidas a distintas longitudes de onda, se obtienen los coeficientes de extinción del hollín ( $\kappa_{ext}$ ) y emisión local ( $J$ ).

Para determinar la temperatura del hollín se requiere el coeficiente de absorción ( $\kappa_{abs}$ ) y la emisión local de la llama ( $J$ ). Se conoce que el coeficiente de extinción se compone de la contribución de absorción y scattering ( $\kappa_{sca}$ ). Sin embargo, utilizando una longitud de onda lo suficientemente grande ( $d_p \ll \lambda$ ), se puede suponer que la contribución del scattering en comparación con la absorción es despreciable. Por lo tanto,  $\kappa_{ext} \approx \kappa_{abs}$ . De esta manera, la temperatura del hollín se obtiene mediante la razón de  $J$  y  $\kappa_{abs}$ .

$$T_{J|K_{a,\lambda}} = \left[ -\frac{k_b \lambda}{hc} \ln \left( \frac{\lambda^5 J(\lambda)}{2hc^2 \gamma \kappa_{abs}(\lambda)} \right) \right]^{-1}, \quad (4.1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de detección,  $\gamma$  es el factor de calibración,  $k_b$  y  $h$  son las constantes de Boltzmann y Planck, respectivamente, y  $c$  es la velocidad de la luz.

Al determinar la temperatura, es posible obtener los coeficientes de absorción a diferentes longitudes de onda:

$$\kappa_{abs}(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{B(T, \lambda)} \quad (4.2)$$

donde  $B(T, \lambda)$  es la función de intensidad de cuerpo negro (ley de Planck). Por otra parte, el coeficiente de absorción se relaciona con la función de absorción ( $E(m)$ ) a partir de:

$$\kappa_{abs} = \frac{6\pi E(m) f_s}{\lambda}. \quad (4.3)$$

Luego, el ratio de la función de absorción a distintas longitudes de onda se puede reescribir tal como se presenta en Ecuación 4.4.

$$\frac{E(m, \lambda_1)}{E(m, \lambda_2)} = \frac{\kappa_{abs}(\lambda_1) \lambda_1}{\kappa_{abs}(\lambda_2) \lambda_2} = \frac{J(\lambda_1) \lambda_1 B(T, \lambda_2)}{J(\lambda_2) \lambda_2 B(T, \lambda_1)} \quad (4.4)$$

La dependencia espectral de la función de absorción se ha establecido en la literatura [3–5] en términos del exponente Armstrong o a partir del coeficiente de madurez ( $\beta$ ). En resumen, si  $\beta = 0$ , entonces no existe dependencia espectral de  $E(m)$  y, por lo tanto, el contenido de hollín es puramente maduro. Por otra parte, si  $\beta > 0$ , entonces se observa una composición orgánica/grafítica/amorfa. Sin embargo, hasta ahora, no es posible diferenciar la composición orgánica y amorfa, al menos con los diagnósticos ópticos disponibles. Es por esto que en el presente trabajo se trabaja bajo el supuesto que el hollín se compone de compuestos orgánicos y grafíticos.

Una vez que el  $\beta$  es determinado, es posible extraer la fracción de orgánicos y grafíticos. Con esto y utilizando el modelo propuesto por Bescond et al. [6] es posible obtener el valor absoluto de la función de absorción para la longitud de onda en cuestión.

Finalmente, la fracción en volumen de hollín ( $f_s$ ) se puede obtener a partir de:

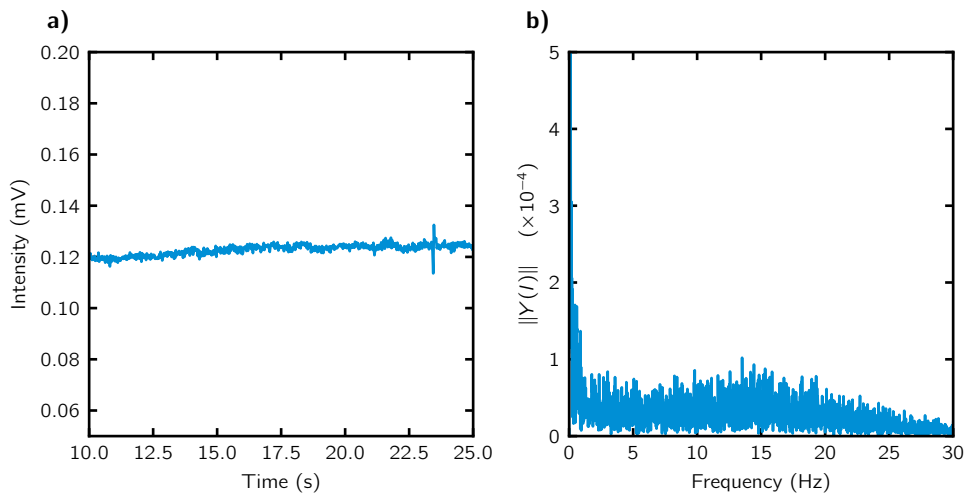
$$f_s = \frac{\kappa_{abs}(\lambda) \lambda}{6\pi E(m, \lambda)}. \quad (4.5)$$

### 4.1.5. Propagación de incertidumbre

Se realizó un análisis de error de Monte Carlo para cuantificar las incertidumbres asociadas con las propiedades del hollín derivadas, adhiriendo a la metodología descrita por Crosland et al. [7]. Estas incertidumbres se determinaron mediante cálculos repetidos de los campos  $T$ ,  $\beta$ ,  $E(m, \lambda)$  y  $f_s$ , que se alteraron aleatoriamente dentro de sus respectivas desviaciones estándar. Para crear 100 conjuntos perturbados de estas propiedades, se añadió ruido gaussiano (de media cero y desviación estándar obtenida a partir de las imágenes medidas) a los campos medios de extinción y emisión del hollín.

### 4.1.6. Estabilidad de la llama

Con el objetivo de monitorear la estabilidad de la llama, se utilizó un fotodiodo rápido para evaluar su luminosidad. El fotodiodo se enfocó en el centro de la llama, analizando la frecuencia del espectro mediante la transformación rápida de Fourier (FFT). En la Figura 4.2 se presentan los resultados de estabilidad de llama.



**Figura 4.2:** Evolución temporal del fotodiodo rápido a) y su transformada rápida de Fourier b).

## 4.2. Metodología de simulación

### 4.2.1. Cinética de fase gaseosa

Dada la complejidad de las especies presentes en el combustible (ver Tabla 4.1), la estrategia de HyChem [8, 9] resulta conveniente para propósitos de modelación pues se adhiere al principio de *large fuel components* [10]. Por otra parte, el enfoque de este modelo cinético combina un modelo de pasos globales con restricciones experimentales para la pirólisis del combustible en condiciones de alta temperatura y un modelo detallado de la química del combustible para describir la oxidación posterior de los productos de la pirólisis.

Se utilizó el modelo cinético *skeletal* HyChem POSF10264 para modelar la pirólisis y oxidación del combustible Jet A-1. Este modelo fue extendido para incluir la formación de PAHs. Esta extensión se consiguió incorporando el sub-mecanismo de PAH del modelo cinético DLR [11]. La estrategia de extensión consistió en identificar las especies y reacciones contenidas en ambos mecanismos. En caso de que una reacción estuviese presente en ambos mecanismos, se privilegió mantener aquella presente en DLR. El mecanismo resultó en 89 especies y 550 reacciones. Se realizaron pruebas numéricas para verificar que las propiedades básicas del modelo cinético (tiempo de ignición y velocidad de llama laminar) no fuesen afectadas por la extensión. Los resultados preliminares mostraron variaciones en esas propiedades por lo que se diseñó una estrategia de optimización para corregir estos desperfectos producto de la extensión.

#### Optimización del modelo cinético

Un algoritmo de optimización se formuló para preservar la capacidad predictiva del mecanismo original de HyChem luego de ser extendido. El objetivo es preservar la velocidad de llama y las concentraciones de OH y O en llamas laminares premezcladas de libre propagación. Estas especies se seleccionaron debido a su importante influencia en las propiedades mencionadas [12].

La funcionalidad central del algoritmo de optimización consiste en ajustar los factores preexponenciales de las reacciones más sensibles a las propiedades. El objetivo es minimizar las discrepancias en la velocidad de la llama laminar y las fracciones molares de especies entre los modelos HyChem originales detallados y optimizados. Se emplearon cuatro relaciones de equivalencia diferentes ( $\phi = 0.7, 0.9, 1.1, 1.3$ ) para calcular estos parámetros. Los factores preexponenciales se limitaron a un

intervalo entre 0.1 y 10, donde la unidad corresponde al valor del modelo original. Para acelerar los cálculos, la subrutina de optimización se paralelizó para cada valor de  $\phi$ , tardando aproximadamente 4000 minutos en completarse en una CPU Intel(R) Xeon(R) E5-2630 (2.4 GHz) utilizando cuatro núcleos.

Los resultados de la velocidad de llama laminar, fracción molar de especies y tiempo de ignición se presentan en Figura 4.3. En general se observa una buena concordancia. Como sugieren Chen et al. [12], las especies OH, O y H capturan con precisión la tendencia de la velocidad de la llama laminar. Mientras que el mecanismo optimizado produce una velocidad de llama similar al modelo detallado, tiende a predecir en exceso las concentraciones de otras especies. No obstante, la capacidad de predicción es robusta.

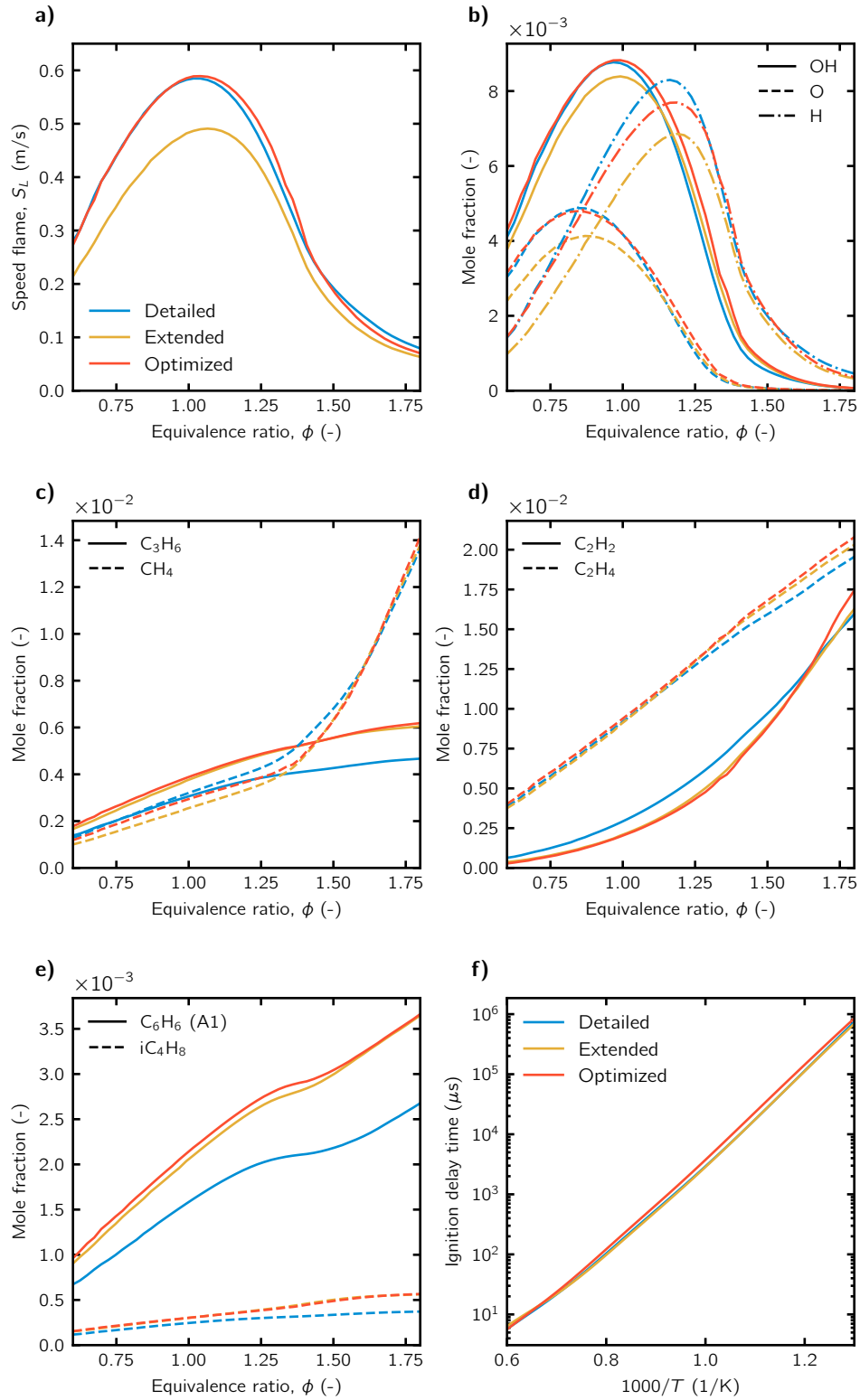
### 4.2.2. Llama no premezclada (de difusión) en conflujo

Las simulaciones de la llama no premezclada de CH<sub>4</sub>/Jet A-1 se realizaron con el código CoFlame [13–15]. Este código está diseñado para resolver ecuaciones de transporte acopladas relacionadas con la masa, el momento, la energía, las especies químicas en fase gaseosa y el hollín. En las simulaciones se incorporaron tanto el transporte termoforético como la transferencia radiativa de calor. Más detalles pueden encontrarse en las referencias indicadas o bien, en el Capítulo 3.

El modelo captura el paso inicial del proceso de formación de hollín, denominado *soot inception* o nucleación, a través de la combinación física de ciertos PAHs. Se incluyó reversibilidad [16] permitiendo la eventual separación de dos PAHs colisionados, basado en equilibrio dinámico. Además, la formación de enlaces químicos es integrado en el modelo, facilitando el proceso de carbonización que resulta en un dimer estable. El crecimiento de las partículas primarias es controlado tanto por un modelo reversible de *PAH adsorption* o condensación [17], como por el HACA, el cual utiliza un parámetro constante conocido como steric factor. Los PAHs utilizados en las simulaciones son BAPYR, BAPYR\*S y BGHIF.

### 4.2.3. Método numérico

El código emplea el método de volúmenes finitos para discretizar las ecuaciones gobernantes. Se utiliza una malla escalonada, combinada con un esquema semi-implícito, para gestionar el acoplamiento de la presión y velocidad, y para resolver las ecuaciones discretizadas dentro de cada intervalo de tiempo. Para los términos difusivos, un esquema de diferencias de segundo orden es aplicado, mientras que un



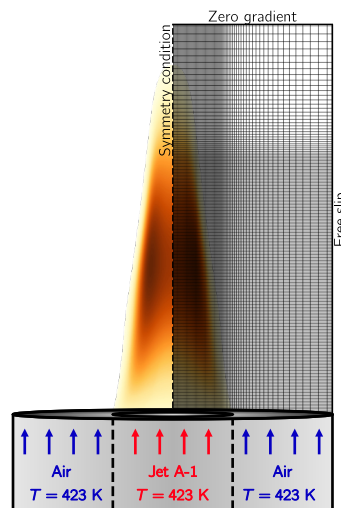
**Figura 4.3:** Velocidad de llama, máximas fracciones molares de especies y tiempo de ignición utilizando las cinéticas detallada y optimizada. Notar que de a) a e),  $P = 1$  atm y  $T = 403$  K. En f),  $P = 40$  atm y  $\phi = 1.0$ .

esquema de ley de potencia es utilizado para los términos convectivos. El dominio numérico se expande entre  $-1.0$  cm a  $9.49$  cm en la dirección axial y se extiende  $3.68$  cm radialmente. Se particiona en  $242(z) \times 85(r)$  volúmenes de control. El dominio comienza  $1.0$  cm por debajo de la salida del tubo de combustible para tomar en consideración los efectos de pre-calentamiento y descomposición inicial del combustible, utilizando un modelo de transferencia de calor conjugado (CHT). En la configuración de CHT, el dominio se extiende por debajo del plano de salida del tubo de acero para facilitar la transferencia de calor entre las corrientes del fluido y el tubo sólido, modelando así los efectos de pre-calentamiento. Más detalles de este aspecto se pueden encontrar en otros trabajos [14, 18].

Para capturar con precisión los gradientes pronunciados resultantes de reacciones químicas localizadas, la malla se refina en la zona de llamas cerca de la salida del quemador. En cuanto a las condiciones de contorno, se especifica una condición de entrada en la parte inferior, una condición de deslizamiento libre a la derecha, una condición de gradiente cero en la parte superior y una condición de simetría en el lado izquierdo del dominio numérico.

En el límite de entrada, las velocidades del combustible y del aire eran de  $5.49$  cm/s y  $54.78$  cm/s, respectivamente. Estas velocidades se determinaron bajo la suposición de que el combustible vaporizado se comporta como un gas ideal y son consistentes con los datos experimentales de flujo másico. Las temperaturas tanto del combustible como del aire se establecieron en  $423$  K, mientras que la presión ambiental se mantuvo en  $1$  atm. En cuanto a la composición de la mezcla de combustible en este límite, las fracciones molares fueron de  $0.93$  para el  $\text{CH}_4$  y de  $0.07$  para Jet A-1 (POSF10264).

**Figura 4.4:** Esquema de la simulación: Se presenta un tubo central que facilita la transferencia de calor conjugado, permitiendo una eficiente intercambio térmico entre el fluido (Jet A-1/ $\text{CH}_4$ ) y el tubo. Alrededor de este, circula aire por un tubo externo. Las temperaturas en el sistema se mantienen a  $423$  K para asegurar similitud con los experimentos.



## Bibliografía

- [1] Xiangpeng Shi, Haijing Li, Zhaoyu Song, Xiangwen Zhang, and Guozhu Liu. Quantitative composition-property relationship of aviation hydrocarbon fuel based on comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry and flame ionization detector. *Fuel*, 200:395–406, 2017. doi: 10.1016/j.fuel.2017.03.073. 4.1.1
- [2] Juan J. Cruz, Felipe Escudero, Ignacio Verdugo, Paulo Rivera, Nicolás Gutiérrez-Cáceres, Jérôme Yon, and Andrés Fuentes. Sooting propensity and maturity of gasoline/anisole blends in a laminar coflow diffusion flame. *Fuel*, 345:128091, 2023. ISSN 0016-2361. doi: 10.1016/j.fuel.2023.128091. 4.1.2
- [3] Xerxes López-Yglesias, Paul E Schrader, and Hope A Michelsen. Soot maturity and absorption cross sections. *Journal of Aerosol Science*, 75:43–64, 2014. doi: 10.1016/j.jaerosci.2014.04.011. 4.1.4
- [4] 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. doi: 10.1080/02786826.2019.1676878.
- [5] Jérôme Yon, Juan José Cruz, Felipe Escudero, José Morán, Fengshan Liu, and Andrés Fuentes. Revealing soot maturity based on multi-wavelength absorption/emission measurements in laminar axisymmetric coflow ethylene diffusion flames. *Combustion and Flame*, 227:147–161, 2021. ISSN 0010-2180. doi: 10.1016/j.combustflame.2020.12.049. 4.1.4
- [6] A Bescond, Jérôme Yon, F-X Ouf, C Rozé, A Coppalle, P Parent, Daniel Ferry, and C Laffon. Soot optical properties determined by analyzing extinction spectra in the visible near-uv: Toward an optical speciation according to constituents and structure. *Journal of Aerosol Science*, 101:118–132, 2016. doi: 10.1016/j.jaerosci.2016.08.001. 4.1.4
- [7] BM Crosland, MR Johnson, and KA Thomson. Analysis of uncertainties in instantaneous soot volume fraction measurements using two-dimensional, auto-compensating, laser-induced incandescence (2d-ac-ii). *Applied Physics B*, 102:173–183, 2011. 4.1.5

- [8] Hai Wang, Rui Xu, Kun Wang, Craig T Bowman, Ronald K Hanson, David F Davidson, Kenneth Brezinsky, and Fokion N Egolfopoulos. A physics-based approach to modeling real-fuel combustion chemistry-i. evidence from experiments, and thermodynamic, chemical kinetic and statistical considerations. *Combust. Flame*, 193:502–519, 2018. doi: 10.1016/j.combustflame.2018.03.019. 4.2.1
- [9] Rui Xu, Kun Wang, Sayak Banerjee, Jiankun Shao, Tom Parise, Yangye Zhu, Shengkai Wang, Ashkan Movaghar, Dong Joon Lee, Runhua Zhao, Xu Han, Yang Gao, Tianfeng Lu, Kenneth Brezinsky, Fokion N. Egolfopoulos, David F. Davidson, Ronald K. Hanson, Craig T. Bowman, and Hai Wang. A physics-based approach to modeling real-fuel combustion chemistry – II. reaction kinetic models of jet and rocket fuels. *Combustion and Flame*, 193:520–537, July 2018. 4.2.1
- [10] Rui Xu and Hai Wang. Principle of large component number in multicomponent fuel combustion—a monte carlo study. *Proceedings of the Combustion Institute*, 37(1):613–620, 2019. doi: 10.1016/j.proci.2018.06.187. 4.2.1
- [11] Nadezda Slavinskaya, Aziza Mirzayeva, Ryan Whitside, JanHendrik Starke, Mhedi Abbasi, Moldir Auyelkhanzyzy, and Victor Chernov. A modelling study of acetylene oxidation and pyrolysis. *Combustion and Flame*, 210:25–42, 2019. doi: 10.1016/j.combustflame.2019.08.024. 4.2.1
- [12] Yulin Chen and Jyh-Yuan Chen. Towards improved automatic chemical kinetic model reduction regarding ignition delays and flame speeds. *Combustion and Flame*, 190:293–301, 2018. doi: 10.1016/j.combustflame.2017.11.024. 4.2.1
- [13] Q Zhang, Hongsheng Guo, Fengshan Liu, GJ Smallwood, and MJ Thomson. Modeling of soot aggregate formation and size distribution in a laminar ethylene/air coflow diffusion flame with detailed pah chemistry and an advanced sectional aerosol dynamics model. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1):761–768, 2009. doi: 10.1016/j.proci.2008.06.109. 4.2.2
- [14] Nick A Eaves, Murray J Thomson, and Seth B Dworkin. The effect of conjugate heat transfer on soot formation modeling at elevated pressures. *Combustion Science and Technology*, 185(12):1799–1819, 2013. doi: 10.1080/00102202.2013.839554. 4.2.3
- [15] Nick A Eaves, Qingan Zhang, Fengshan Liu, Hongsheng Guo, Seth B Dworkin, and Murray J Thomson. Coflame: A refined and validated numerical algo-

- rithm for modeling sooting laminar coflow diffusion flames. *Computer Physics Communications*, 207:464–477, 2016. doi: 10.1016/j.cpc.2016.06.016. 4.2.2
- [16] NA Eaves, SB Dworkin, and MJ Thomson. The importance of reversibility in modeling soot nucleation and condensation processes. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(2):1787–1794, 2015. doi: 10.1016/j.proci.2014.05.036. 4.2.2
- [17] Armin Veshkini, Seth B. Dworkin, and Murray J. Thomson. Understanding soot particle size evolution in laminar ethylene/air diffusion flames using novel soot coalescence models. *Combustion Theory and Modelling*, 20(4):707–734, 2016. doi: 10.1080/13647830.2016.1169319. 4.2.2
- [18] Francisco Cepeda, Luke Di Liddo, Marek Serwin, Ahmet E Karataş, and Seth B Dworkin. On the sudden reversal of soot formation by oxygen addition in dme flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 39(2):1997–2005, 2023. doi: 10.1016/j.proci.2022.08.048. 4.2.3

# 5 | Resultados

## Índice

---

5.1. Características del flujo radial y axial . . . . .	50
5.2. Campos de temperatura y fracción en volumen de hollín	51
5.3. Concentración de especies . . . . .	53
5.4. Tamaño y densidad de número de partículas de hollín .	55
5.5. Madurez experimental del hollín . . . . .	56
5.6. Función de densidad de probabilidad de temperatura y fracción en volumen de hollín . . . . .	57
5.7. Estudio de producción de hollín en forma axial y radial	58
5.8. Tasas de formación y oxidación . . . . .	61
5.9. Cuantificación global de fracción en volumen de hollín .	63

---

### 5.1. Características del flujo radial y axial

La Figura 5.1 exhibe los campos de velocidad axial y radial en una llama de difusión simulada con CoFlame, identificada como laminar y controlada por flotabilidad [1]. Se utilizó un perfil parabólico de velocidad para simular un flujo laminar en tubería. Estos resultados no sólo resaltan la capacidad del código sino que también apoyan en situaciones donde técnicas como Velocimetría por Imágenes de Partículas (PIV) o Velocimetría Doppler Láser (LDV) no son viables [2], por ejemplo, para ajustar mediciones de temperatura por termocuplas debido a efectos convectivos [3].

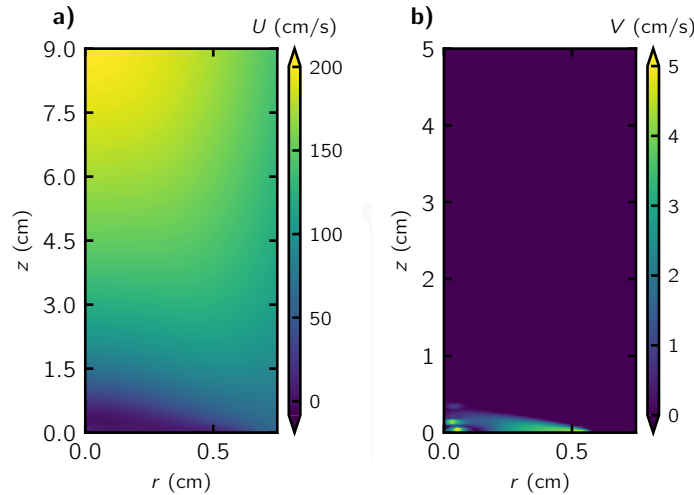
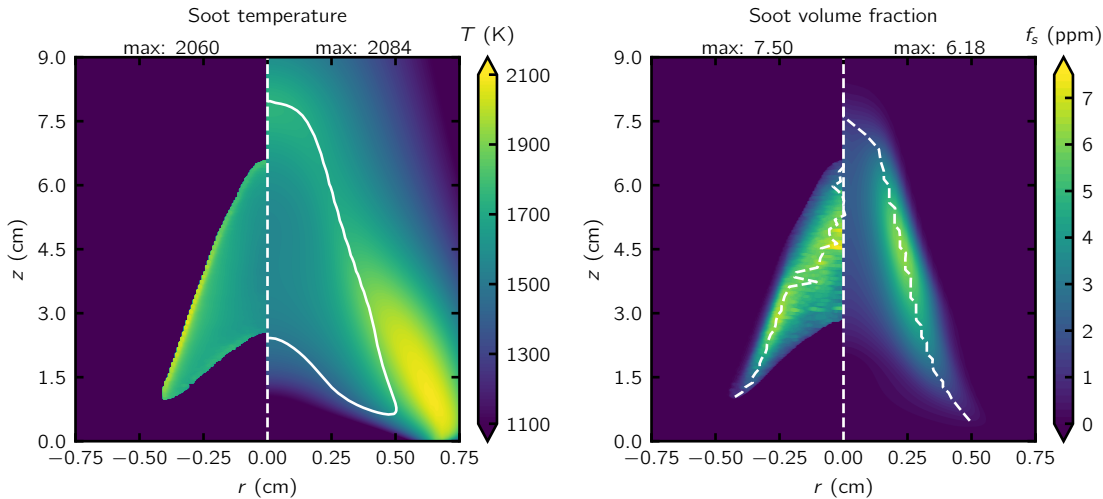


Figura 5.1: Distribuciones de a) velocidad axial y b) radial.

## 5.2. Campos de temperatura y fracción en volumen de hollín

La Figura 5.2a) muestra los campos de temperatura para la llama en estudio. El panel izquierdo presenta mediciones, mientras que el panel derecho muestra predicciones numéricas. Los resultados experimentales muestran la temperatura donde se detecta una señal, es decir, donde hay emisión de hollín medible, lo que considera un equilibrio térmico entre el gas y la temperatura del hollín. Los resultados de la simulación, por otro lado, presentan la temperatura local en el marco completo, entre  $r \in [0, 0.75]$  cm y  $z \in [0, 9]$  cm. Para facilitar la comparación, se superpone una máscara externa de la distribución numérica del hollín sobre el campo de temperatura. Todas las comparaciones entre los resultados experimentales y numéricos se llevarán a cabo dentro de esta zona.

Los resultados experimentales revelan una alta temperatura a lo largo del ala de la llama, con una disminución monótona a medida que la distancia se reduce hacia la línea central de la llama, de 2060 K a 1600 K, respectivamente. Por otro lado, los resultados numéricos muestran que la temperatura máxima del hollín también se encuentra en el ala de la llama, equivalente a 1902 K, mientras que la temperatura máxima del gas se encuentra en la región exterior de la llama, equivalente a 2084 K. Las simulaciones exhiben una distribución similar a los resultados experimentales, caracterizada por un campo de temperatura más amplio y una zona pronunciada en el frente de reacción. En esta zona, ocurren reacciones de combustión; sin embargo,



**Figura 5.2:** Distribuciones de temperatura a) y fracción volumétrica de hollín b) en la llama de  $\text{CH}_4/\text{Jet A-1}$ . Las mediciones experimentales se muestran en el lado izquierdo, mientras que las simulaciones numéricas aparecen en la derecha. La línea sólida en el campo de temperatura representa el contorno de hollín tal como lo predice la simulación numérica. Las líneas punteadas indican el camino de máximo  $f_s$  en cada coordenada  $z$  dentro de la llama.

la cantidad insignificante de hollín impide su observación experimental usando la técnica empleada. Esta comparación demuestra un buen acuerdo con las mediciones y sugiere que las reacciones químicas y la extensión del mecanismo para tener en cuenta los PAHs simulan efectivamente esta llama dopada.

La fracción de volumen de hollín de la llama dopada con Jet A-1 vaporizado se presenta en Figura 5.2b). Experimentalmente, el hollín exhibe dos zonas intensas: una en el ala de la llama, cerca del frente de reacción, y otra cerca del eje central de la llama a aproximadamente  $z = 4.5$  cm. Los valores pico en estas ubicaciones son 7.50 ppm y 7.27 ppm, respectivamente, con un pico más alto ocurriendo en el ala de la llama. Trabajos anteriores sobre combustibles líquidos indican una distribución y valores obtenidos de  $f_s$  similares, con [4, 5] y sin [6–8] considerar una variación espacial y espectral de la función de absorción del hollín  $E(m, \lambda)$ . Esta distribución bimodal espacial puede sugerir la competencia entre dos mecanismos de formación de hollín diferentes, influenciando áreas distintas de la llama. En estas ubicaciones, el hollín está expuesto a condiciones locales variables, como el tiempo de residencia y las concentraciones de especies, que afectan el crecimiento de las partículas de hollín. Esta distribución es similar a la presentada por Saggese et al. [9], que fue producida con una llama co-flujo de etileno/aire diluida en nitrógeno dopada con

Jet A-2 o sus destilados. Sin embargo, en la llama actual, el contenido de hollín es significativamente mayor, y prácticamente todo el hollín es generado por la adición de combustible de jet, similar a lo medido por Cruz et al. [4] usando mezclas de anisol y gasolina con metano.

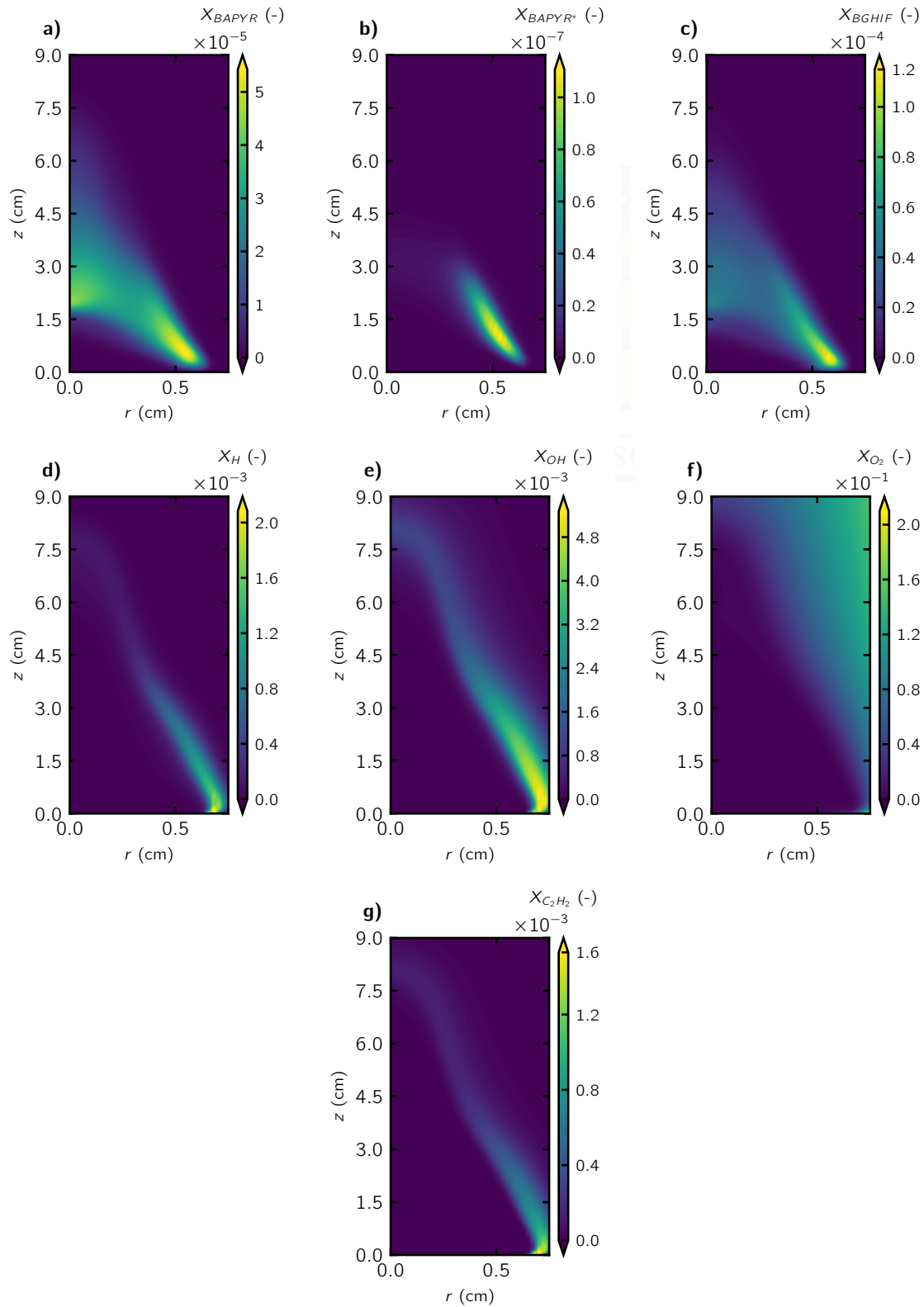
### 5.3. Concentración de especies

Las simulaciones realizadas con CoFlame abarcan la solución de las ecuaciones de transporte para diversas especies químicas. La Figura 5.3, presenta las distribuciones de fracciones molares de las especies químicas implicadas en los mecanismos de nucleación, condensación, crecimiento superficial y oxidación del hollín. Estos mecanismos se basan en el modelo HACA, como se detalla en la Tabla 3.1.

Las figuras a) a c) ilustran las especies químicas que participan en los procesos de nucleación (o formación inicial) y condensación (o absorción de PAHs). Los PAHs descritos son considerados de *alto peso molecular* debido a que contienen 5 anillos aromáticos en su estructura. En particular, el BAPYR y el BGHIF se localizan principalmente en la periferia de la llama, extendiéndose hacia la zona central, mientras que el BAPYR\*S se encuentra exclusivamente en la periferia.

Por otro lado, las figuras d) a f) exponen las especies predominantemente involucradas en los procesos de oxidación, destacando la presencia de OH y O<sub>2</sub> alrededor de la llama. Se debe notar que el O<sub>2</sub> forma parte de la mezcla de co-flujo, y el OH emerge como resultado de las reacciones de oxidación definidas por el modelo cinético y el esquema HACA.

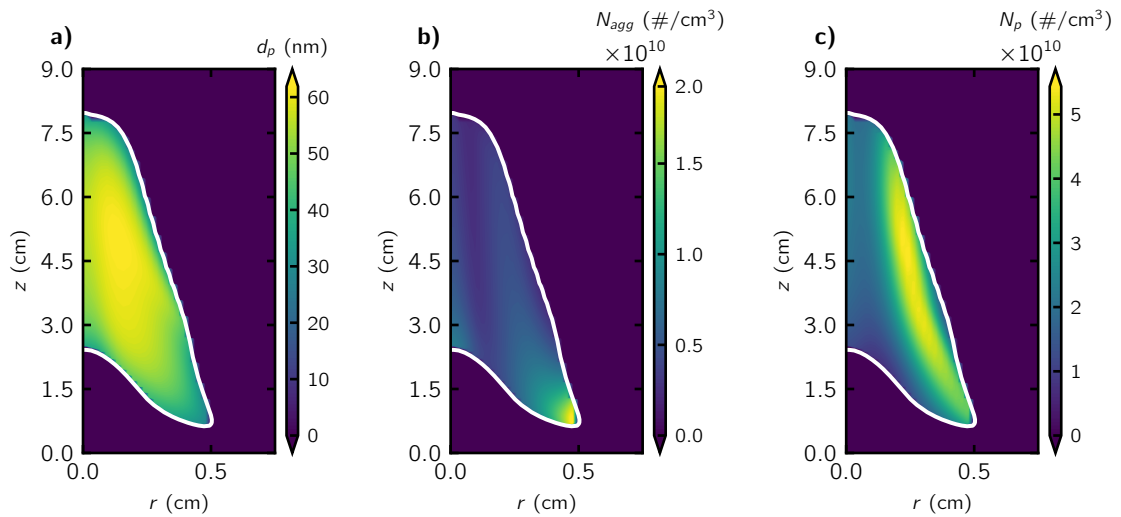
Finalmente, la Figura 5.3g) resalta la fracción molar de acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), un componente clave en el mecanismo HACA. Tras la abstracción de hidrógeno de la superficie del hollín, es el acetileno el que se adhiere a ella. Este compuesto se encuentra altamente concentrado en la región externa de la llama, desde la zona donde se forma el hollín ascendiendo a lo largo de su periferia.



**Figura 5.3:** Distribuciones de fracción molar para distintas especies involucradas en el crecimiento superficial y oxidación del hollín basadas en el mecanismo HACA.

## 5.4. Tamaño y densidad de número de partículas de hollín

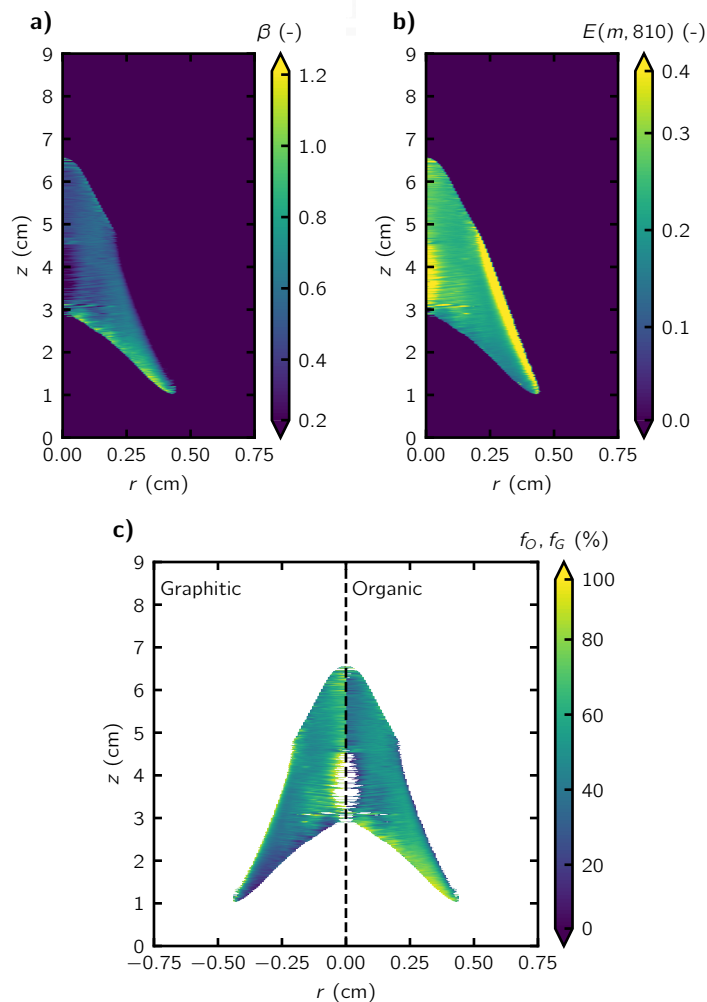
La Figura 5.4, exhibe los campos correspondientes al diámetro promedio de las partículas primarias ( $d_p$ ), la densidad numérica de agregados ( $N_{agg}$ ) y la densidad numérica de partículas primarias ( $N_p$ ). En cada uno de estos campos, una línea sólida demarca el contorno de la llama, dentro del cual se encuentra presente el hollín. De estos datos se desprende que el diámetro de las partículas primarias se incrementa desde la línea central de la llama hacia su periferia. Sin embargo, este diámetro disminuye al aproximarse a los bordes de la llama. Con respecto a la densidad numérica de agregados, se aprecia una reducción desde el centro hacia la periferia de la llama, seguida de un incremento cerca de sus límites. En cuanto a la densidad numérica de partículas primarias, se constata un crecimiento desde el centro hacia la periferia de la llama.



**Figura 5.4:** Distribución de a) diámetro promedio de partícula primaria, b) densidad de número de agregados y c) densidad de número de partículas primarias. La línea sólida en los campos representa el contorno de llama donde hay hollín predicho por la simulación numérica.

## 5.5. Madurez experimental del hollín

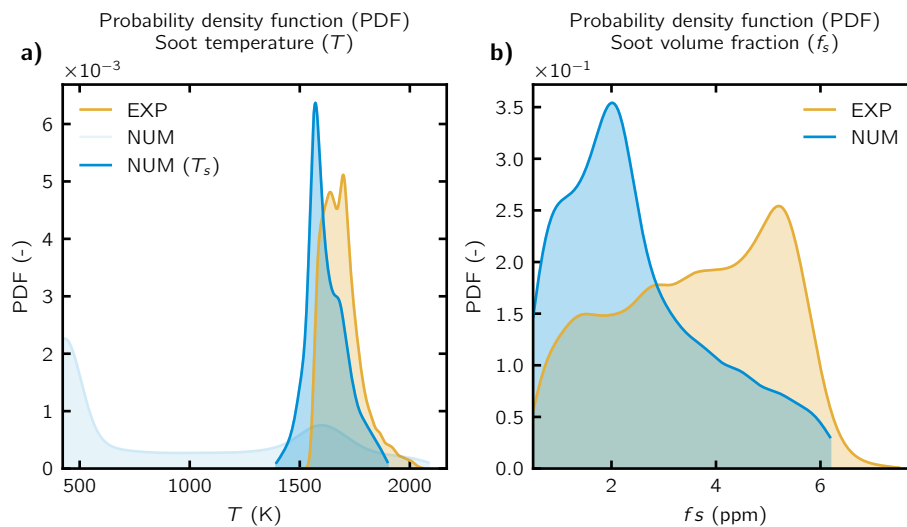
El método de Yon et al. [10] permite determinar la función de absorción y la composición del hollín, diferenciando entre componentes orgánicos y grafito y asumiendo ausencia de componentes amorfos. Presentado en la Figura 5.5, se destaca el coeficiente de madurez en a), donde valores menores de  $\beta$  sugieren un hollín más maduro con mayor contenido grafito. Este análisis también considera la función de absorción y la composición directa del hollín, evidenciando madurez en las zonas periférica y central de la llama, aunque con alta incertidumbre en esta última por el proceso de deconvolución. La parte superior muestra menor madurez, indicando un contenido orgánico elevado, principalmente por oxidación.



**Figura 5.5:** Campos de a) coeficiente de madurez, b) función de absorción a 810 nm y c) fracción de compuestos orgánicos y grafiticos.

## 5.6. Función de densidad de probabilidad de temperatura y fracción en volumen de hollín

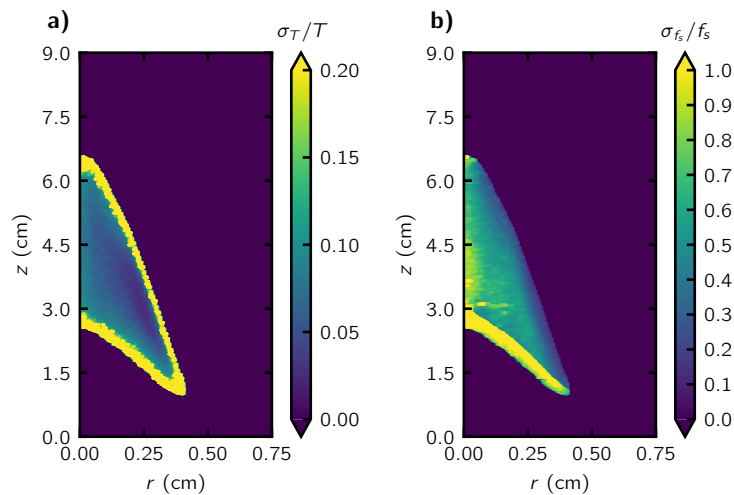
La Estimación de Densidad Kernel Gaussiana (KDE) se aplicó para aproximar las distribuciones de probabilidad de temperatura y fracción de volumen de hollín, integrando datos tanto numéricos como experimentales, como se muestra en Figura 5.6. Para la temperatura, se comparan las curvas numéricas (NUM, semitransparente) con datos experimentales (NUM ( $T_s$ )), enfocándose en la zona de formación de hollín. La PDF de temperatura revela diferencias claras: la curva numérica indica temperaturas más bajas, desplazándose hacia la izquierda respecto a los datos experimentales (Figura 5.6a). Para la fracción de volumen de hollín, los experimentos muestran una distribución amplia con picos alrededor de 5-6 ppm, mientras que la simulación numérica presenta un pico estrecho cercano a 2.5 ppm, subestimando la fracción de volumen de hollín en aproximadamente 1.3 ppm (Figura 5.6b).



**Figura 5.6:** Función de densidad de probabilidad de la temperatura del hollín a) y de la fracción de volumen b). La Estimación de Densidad Kernel Gaussiana (KDE) se empleó para aproximar las funciones de densidad. La PDF semitransparente de la temperatura indica los valores de todo el dominio de la simulación numérica, mientras que la PDF de temperatura en naranja muestra valores restringidos a la región de la llama donde se produce hollín.

## 5.7. Estudio de producción de hollín en forma axial y radial

El perfil de temperatura a lo largo de la línea central de la llama se muestra en Figura 5.8a). Este perfil viene acompañado por intervalos de confianza, que se calcularon a través de un análisis de propagación de errores basado en estudios anteriores [4, 11] y explicado también en Subsección 4.1.5. Los campos de error relativo para la temperatura y fracción en volumen de hollín se presentan en la Figura 5.7.

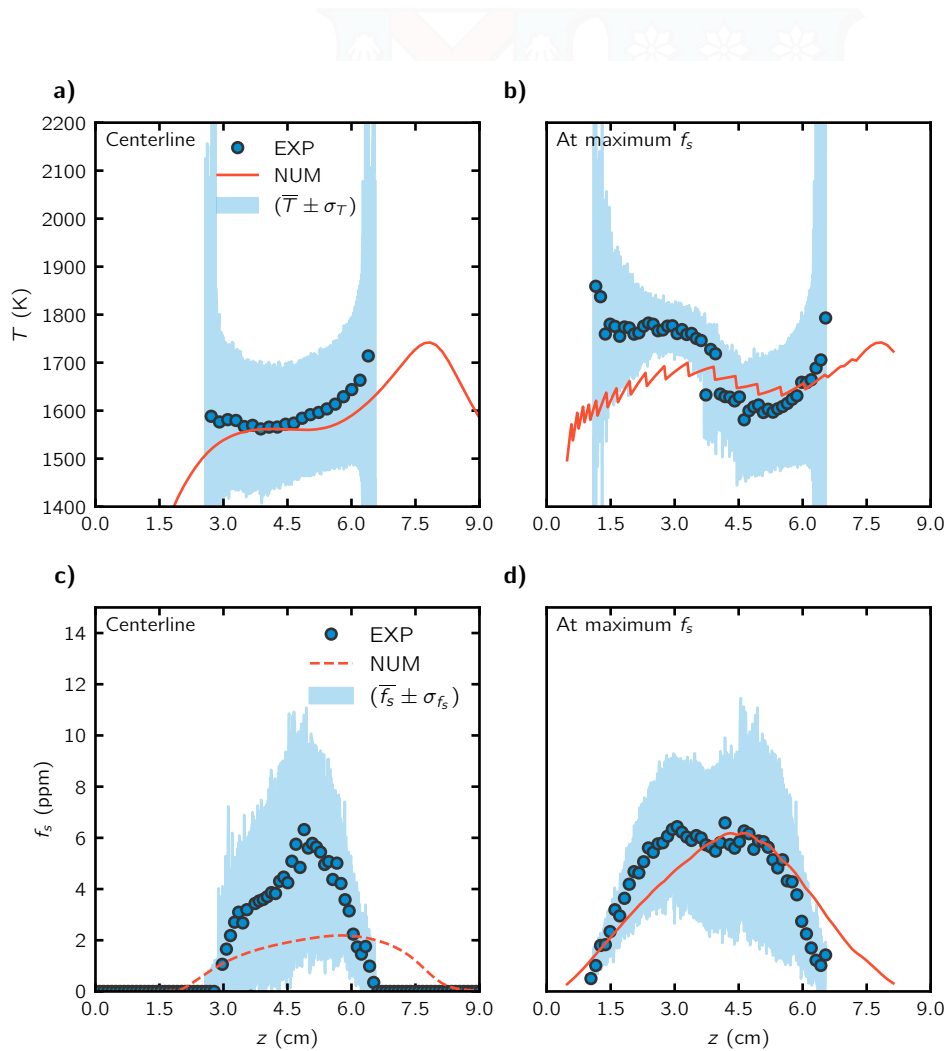


**Figura 5.7:** Campos de incertidumbre para la temperatura a) y fracción en volumen de hollín b) basados en un análisis de Monte Carlo

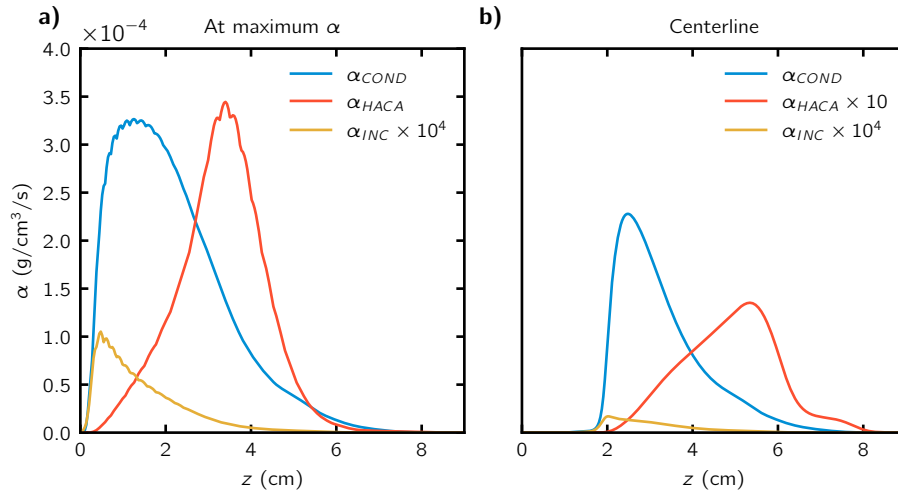
Dado que la temperatura se deriva de la relación de emisión y extinción teniendo en cuenta el efecto de autoabsorción, las señales tienden a decaer a cero en áreas desprovistas de hollín. Como resultado de la rápida disminución de la relación señal-ruido (SNR) en las mediciones de emisión y extinción, el error en el borde de la llama aumenta considerablemente en esta región, produciendo valores altos para la temperatura. Este fenómeno lleva a intervalos de confianza más amplios tanto al principio como al final de la zona de hollín. Las simulaciones numéricas siguen satisfactoriamente el comportamiento experimental en la línea central de la llama, tanto en magnitud como en forma general, a pesar de algunas subestimaciones cerca de  $z = 5$  cm. En Figura 5.8b, se muestra la temperatura correspondiente a la fracción de volumen máxima de hollín  $f_s$  en cada posición axial  $z$ . En regiones donde la señal se extingue, se observan intervalos de confianza más amplios. Se observa una notable

disminución en la temperatura experimental del hollín cerca de  $z = 4.5$  cm, donde la posición pico de  $f_s$  cambia del borde de la llama a cerca de la línea central de la llama, como se observa en Figura 5.2b. Un comportamiento similar se observa en las predicciones numéricas desde  $z \geq 3.5$  cm (cerca de la línea central de la llama), mientras que para alturas más bajas las predicciones muestran una subestimación notable en comparación con los datos experimentales, aunque sigue estando cerca del intervalo de confianza. Figura 5.8c y d muestran predicciones y mediciones de la fracción de volumen de hollín máxima y de la línea central, respectivamente. Como suele observarse en las predicciones numéricas [12, 13], la  $f_s$  en la línea central se subestima (en este caso por un factor máximo de aproximadamente 3). Este comportamiento denota una deficiencia en el proceso modelado de condensación de PAH. Además, las alturas de llama luminosas (definidas aquí como la posición donde  $f_s < 0.1$  ppm) son más altas para el modelo ( $\approx 8$  cm) en comparación con las mediciones ( $\approx 6.5$  cm). Esto indica una subestimación del proceso de oxidación. Las mediciones de diámetro de partícula y número pueden ayudar a identificar los submodelos de hollín específicos que deben mejorarse para capturar el comportamiento experimental. Por otro lado, la  $f_s$  predicha y experimental a lo largo del ala de la llama presentan un excelente acuerdo, aunque la disminución es ligeramente más lenta (también debido a una mayor altura de llama). En esta región, el mecanismo HACA domina la formación de hollín, por lo tanto, este comportamiento indica que el crecimiento superficial por HACA y la oxidación a lo largo de las alas está bien capturado para esta llama (cf. Figura 5.9).

Figura 5.10a) y b) muestran los perfiles radiales de temperatura y fracción de volumen de hollín en dos posiciones axiales distintas: el 40 % y el 60 % de la altura de la llama luminosa. Como se mencionó anteriormente, una subestimación del proceso de oxidación resulta en una llama más grande en términos de altura de llama luminosa. En consecuencia, estas posiciones axiales específicas fueron elegidas para facilitar el análisis comparativo entre las simulaciones numéricas y los datos experimentales. En general, las simulaciones capturan con éxito las tendencias generales, aunque hay algunas discrepancias. Notablemente, en la región central, las predicciones numéricas son menores en 62 K a  $z$  equivalente al 40 % de la altura de la llama luminosa y mayores en 10 K al 60 % de la altura de la llama luminosa. En términos de fracción de volumen de hollín, se observa una fuerte alineación en magnitud y tendencia en ambas posiciones axiales. En la región central, la predicción numérica muestra una subestimación de aproximadamente 2 ppm en la posición axial correspondiente al 60 % de la altura de la llama luminosa. En la posición axial correspondiente al 40 %,

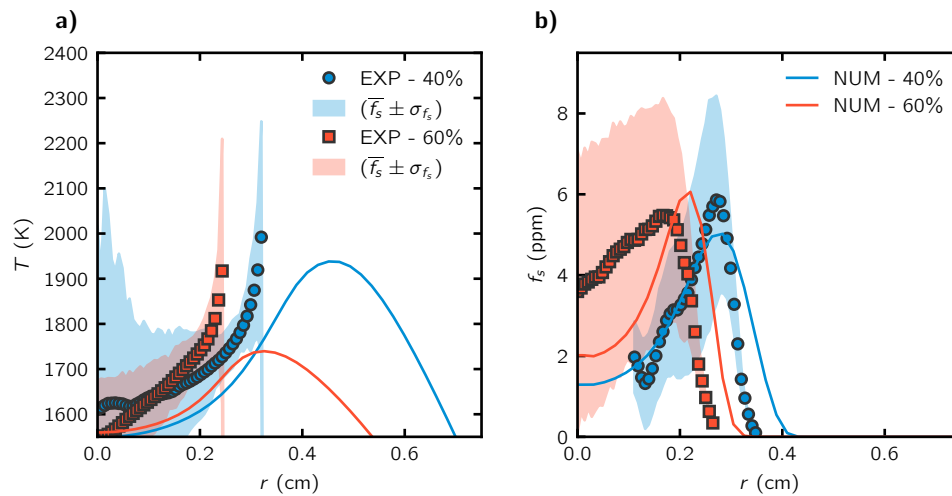


**Figura 5.8:** a) Temperatura a lo largo de la línea central de la llama. b) Temperatura a lo largo del camino de la máxima  $f_s$ . c) Fracción de volumen de hollín a lo largo de la línea central de la llama. d) Fracción de volumen de hollín a lo largo de las alas de la llama.



**Figura 5.9:** Tasas de formación por HACA ( $\alpha_{HACA}$ ), condensación ( $\alpha_{COND}$ ) e inicio ( $\alpha_{INC}$ ) a lo largo de las a) alas de la llama y b) línea central de la llama.

tanto la tendencia como la magnitud se reproducen con precisión.

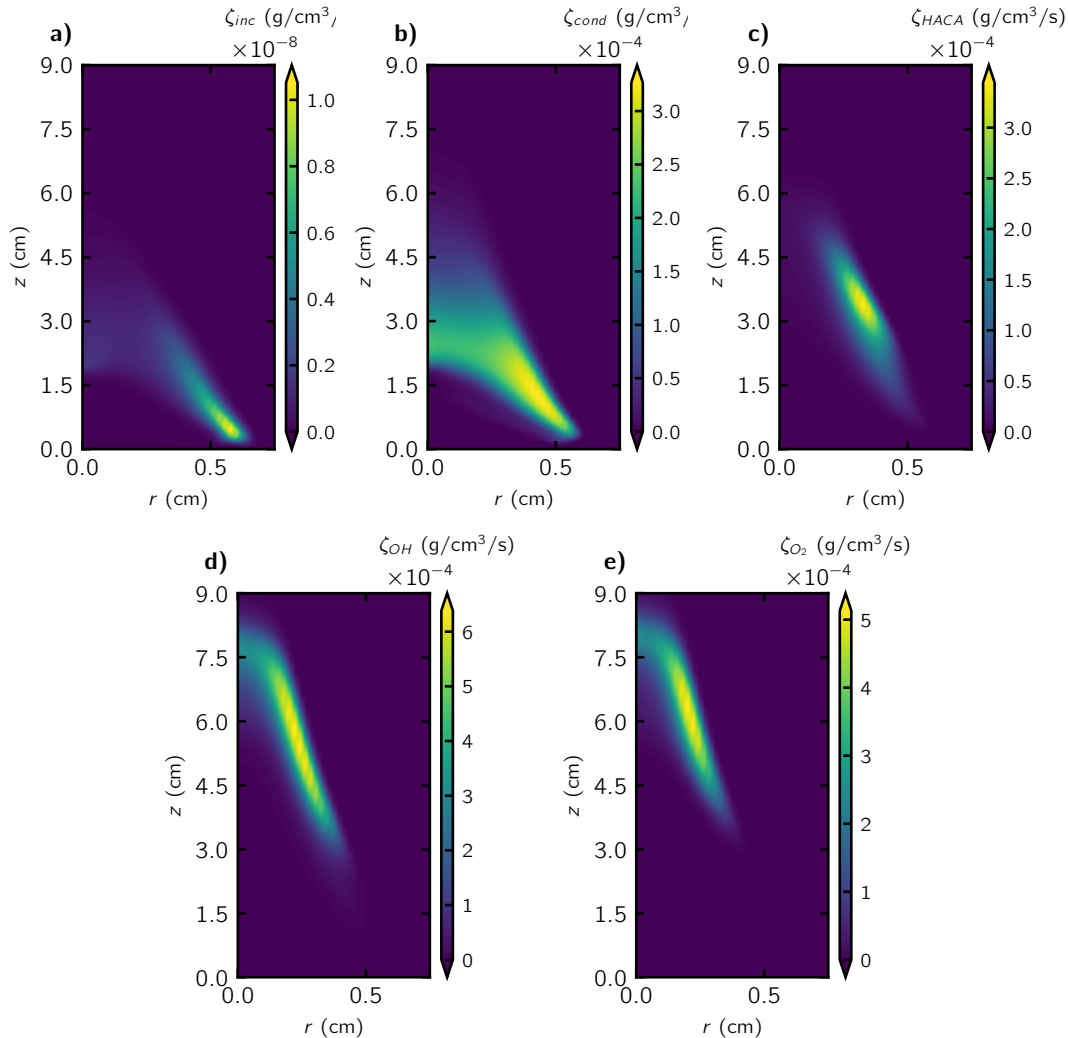


**Figura 5.10:** Comparación de perfiles radiales experimentales y calculados de temperatura de hollín y fracción de volumen en dos posiciones axiales diferentes ( $z$ ): 40 % y 60 % de la altura de la llama luminosa.

## 5.8. Tasas de formación y oxidación

La Figura 5.11 ilustra las distribuciones de las tasas de nucleación, condensación, HACA, y oxidación por OH y  $O_2$ . La nucleación se localiza en la zona de formación de hollín, la condensación abarca desde el borde hasta el centro de la llama, y el

HACA se enfoca en el borde, destacando una interacción notable entre condensación y HACA. Se recomienda enfatizar la condensación para aumentar la producción de hollín en el centro. En cuanto a la oxidación, se encuentra en la parte superior externa de la llama, con la oxidación por OH afectando el pico de fracción de hollín y la por  $O_2$  influyendo en la emisión de humo, según Khosousi and Dworkin [14].



**Figura 5.11:** Distribución de las tasas de: a) nucleación, b) condensación, c) HACA, d) oxidación por OH y e) oxidación por  $O_2$ .

## 5.9. Cuantificación global de fracción en volumen de hollín

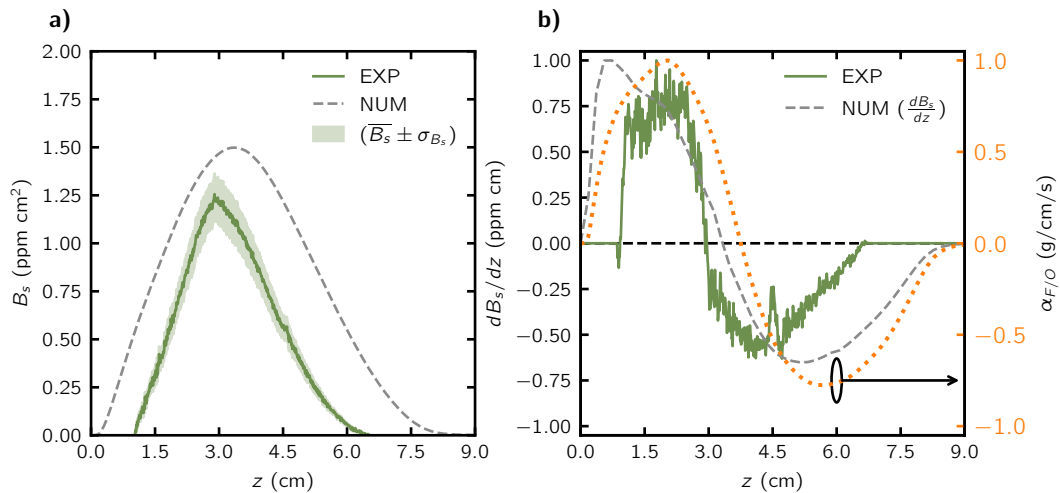
Para cuantificar la cantidad global de hollín a una altura dada  $z$ , se calcula la fracción de volumen de hollín integrada radialmente, denotada como  $B_s$ , utilizando la siguiente ecuación:

$$B_s(z) = 2\pi \int_0^\infty f_s(r, z) r dr. \quad (5.1)$$

La incertidumbre asociada a esta cantidad se puede calcular a partir de:

$$\sigma_{B_s} = \sqrt{(2\pi)^2 \sum_{i=0}^N (r_i \Delta r)^2 \sigma_{f_s}^2}. \quad (5.2)$$

El perfil de  $B_s$  se ilustra en Figura 5.12a). En general, las tendencias de los datos numéricos y experimentales muestran un buen acuerdo. Sin embargo, se observa una sobreestimación promedio del 50 %. Se pueden identificar dos zonas distintas: la zona de formación de hollín, donde la fracción de volumen total de hollín aumenta, y la zona de oxidación de hollín, donde la fracción de volumen total de hollín disminuye. Para ambos resultados, experimentales y numéricos, el pico del contenido de hollín ocurre cerca de la misma altura ( $\sim 4$  cm).



**Figura 5.12:** Perfiles integrados radialmente para los resultados experimentales y numéricos de a) fracción de volumen de hollín y b) tasas de formación/oxidación de hollín normalizadas.

Las tasas experimentales y numéricas de formación y oxidación se pueden cuantificar usando las pendientes del perfil de  $B_s$ , como se describe en [15]. Específicamente, las tasas numéricas se calculan teniendo en cuenta factores como la iniciación del hollín, la condensación y las tasas de HACA para el proceso de formación, así como las tasas de  $O_2$  y  $OH$  para la oxidación. Los perfiles normalizados tanto para la formación como para la oxidación del hollín ( $dB_s/dz$ ) se muestran en Figura 5.12b). Además, se presenta la tasa numérica real de formación/oxidación  $\alpha_{F/O}$ , mostrando una fuerte correlación con la tasa calculada a partir de  $dB_s/dz$ . Es importante notar que, aunque el modelo numérico predice con precisión la zona de formación de hollín, los resultados experimentales indican un proceso de oxidación más rápido. Esta discrepancia sugiere que las tasas de oxidación por  $O_2$  y  $OH$  están subestimadas.

## Bibliografía

- [1] Felipe Escudero, Mijail Littin, Rodrigo Demarco, Fengshan Liu, and Andrés Fuentes. Sooting properties of laminar coflow non-premixed ethylene/hydrogen flames influenced by water vapor addition to the oxidizer. *Fire Safety Journal*, 141:103997, 2023. doi: 10.1016/j.firesaf.2023.103997. 5.1
- [2] Gerald Pellett, William Humphreys, Scott Bartram, Luther Gartrell, Lloyd Wilson, and K Isaac. Velocity fields of axisymmetric hydrogen-air counterflow diffusion flames from ldv, piv, and numerical computation. In *31st Joint Propulsion Conference and Exhibit*, page 3112, 1995. doi: 10.2514/6.1995-3112. 5.1
- [3] Jessy Elias, Alessandro Faccineto, Sebastien Batut, Olivier Carrivain, Mariano Sirignano, Andrea d’Anna, and Xavier Mercier. Thermocouple-based thermometry for laminar sooting flames: Implementation of a fast and simple methodology. *International Journal of Thermal Sciences*, 184:107973, 2023. doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2022.107973. 5.1
- [4] Juan J. Cruz, Felipe Escudero, Ignacio Verdugo, Paulo Rivera, Nicolás Gutiérrez-Cáceres, Jérôme Yon, and Andrés Fuentes. Sooting propensity and maturity of gasoline/anisole blends in a laminar coflow diffusion flame. *Fuel*, 345:128091, 2023. ISSN 0016-2361. doi: 10.1016/j.fuel.2023.128091. 5.2, 5.7
- [5] V Rosati, JJ Cruz, F Escudero, D Chen, and A Fuentes. Soot properties characterization of aviation jet a-1 laminar non-premixed coflow flame. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 151:111092, 2024. doi: 10.1016/j.expthermflusci.2023.111092. 5.2
- [6] Ali Khosousi, Fengshan Liu, Seth B Dworkin, Nick A Eaves, Murray J Thomson, Xu He, Yujie Dai, Yongli Gao, Fushui Liu, Shijin Shuai, et al. Experimental and numerical study of soot formation in laminar coflow diffusion flames of gasoline/ethanol blends. *Combustion and Flame*, 162(10):3925–3933, 2015. doi: 10.1016/j.combustflame.2015.07.029. 5.2
- [7] Meghdad Saffaripour, Armin Veshkini, Mohammadreza Kholghy, and Murray J Thomson. Experimental investigation and detailed modeling of soot aggregate formation and size distribution in laminar coflow diffusion flames of jet a-1, a

- synthetic kerosene, and n-decane. *Combustion and Flame*, 161(3):848–863, 2014. doi: 10.1016/j.combustflame.2013.10.016.
- [8] Muhammad Kashif, Jérôme Bonnet, Alexis Matynia, Patrick Da Costa, and Guillaume Legros. Sooting propensities of some gasoline surrogate fuels: Combined effects of fuel blending and air vitiation. *Combustion and Flame*, 162(5): 1840–1847, 2015. ISSN 0010-2180. doi: 10.1016/j.combustflame.2014.12.005. 5.2
- [9] Chiara Saggese, Ajay V Singh, Xin Xue, Carson Chu, Mohammad Reza Kholghy, Tongfeng Zhang, Joaquin Camacho, Jennifer Giaccari, J Houston Miller, Murray J Thomson, et al. The distillation curve and sooting propensity of a typical jet fuel. *Fuel*, 235:350–362, 2019. doi: 10.1016/j.fuel.2018.07.099. 5.2
- [10] Jérôme Yon, Juan José Cruz, Felipe Escudero, José Morán, Fengshan Liu, and Andrés Fuentes. Revealing soot maturity based on multi-wavelength absorption/emission measurements in laminar axisymmetric coflow ethylene diffusion flames. *Combustion and Flame*, 227:147–161, 2021. ISSN 0010-2180. doi: 10.1016/j.combustflame.2020.12.049. 5.5
- [11] BM Crosland, MR Johnson, and KA Thomson. Analysis of uncertainties in instantaneous soot volume fraction measurements using two-dimensional, auto-compensating, laser-induced incandescence (2d-ac-ii). *Applied Physics B*, 102: 173–183, 2011. 5.7
- [12] Jean-Louis Consalvi, Fengshan Liu, Jorge Contreras, Muhammad Kashif, Guillaume Legros, Shijin Shuai, and Jianxin Wang. Numerical study of soot formation in laminar coflow diffusion flames of methane doped with primary reference fuels. *Combustion and Flame*, 162(4):1153–1163, 2015. doi: 10.1016/j.combustflame.2014.10.008. 5.7
- [13] Jean-Louis Consalvi, Fengshan Liu, M Kashif, and Guillaume Legros. Numerical study of soot formation in laminar coflow methane/air diffusion flames doped by n-heptane/toluene and iso-octane/toluene blends. *Combustion and Flame*, 180: 167–174, 2017. doi: 10.1016/j.combustflame.2017.03.002. 5.7
- [14] Ali Khosousi and Seth Benjamin Dworkin. Detailed modelling of soot oxidation by o<sub>2</sub> and oh in laminar diffusion flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(2):1903–1910, 2015. doi: 10.1016/j.proci.2014.05.152. 5.8

- [15] 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. doi: 10.1016/j.fuel.2016.06.126. 5.9



## 6 | Conclusiones

Este estudio proporciona una comprensión integral y detallada sobre la formación de hollín en una llama de co-flujo laminar no premezclada, empleando una mezcla de  $\text{CH}_4/\text{Jet A-1}$ . A través de un enfoque combinado de técnicas experimentales avanzadas y simulaciones numéricas meticulosas, se han revelado aspectos cruciales de la dinámica de formación de hollín. Se utilizaron técnicas experimentales, como la atenuación y emisión de línea de visión basada en LED de múltiples longitudes de onda, para medir de manera no intrusiva la fracción volumétrica de hollín y la temperatura, generando así campos bidimensionales detallados de estas variables críticas en la llama.

Los resultados experimentales demostraron la formación de zonas específicas de alta producción de hollín a lo largo de la línea central de la llama y en sus alas, proporcionando una base sólida para la validación y ajuste de los modelos numéricos. En paralelo, las simulaciones numéricas, guiadas por el modelo de reacción de química híbrida (HyChem) y el modelo cinético POSF10264 ampliado, han permitido una exploración de los mecanismos de pirólisis del combustible, oxidación y generación de hollín, incluyendo la dinámica de los PAH con hasta cinco anillos. Es importante resaltar la importancia de la estrategia adoptada para la ampliación del modelo cinético. Este estudio demostró que expandir un mecanismo cinético sin un manejo cuidadoso puede comprometer su capacidad de predicción. A pesar del buen acuerdo general entre las simulaciones y los datos experimentales, especialmente en las alas de la llama donde el mecanismo HACA es predominante, se identificó una subestimación significativa de la fracción de volumen de hollín cerca de la línea central de la llama en las simulaciones. Este hallazgo destaca la necesidad de mejorar los modelos subyacentes, particularmente el submodelo de condensación de PAH, para reflejar con mayor precisión la dinámica de las partículas y la predicción de las especies de PAH. La investigación proporciona nociones sobre la compleja interacción entre la química de combustión y la formación de hollín, y subraya la importancia de utilizar modelos detallados y validados experimentalmente para entender estos fenómenos.

El estudio también sienta las bases para futuras investigaciones, subrayando la importancia de recopilar datos experimentales adicionales, como densidades de número de hollín y distribuciones de tamaño de partículas, para una validación más exhaustiva y afinada de los modelos de formación de hollín. Además, la investigación pone de relieve la necesidad de continuar mejorando los modelos numéricos, particularmente en lo que respecta a la nucleación del hollín y los procesos de condensación de PAH, para lograr una comprensión más profunda y precisa de la formación de hollín en llamas de combustibles de aviación.

