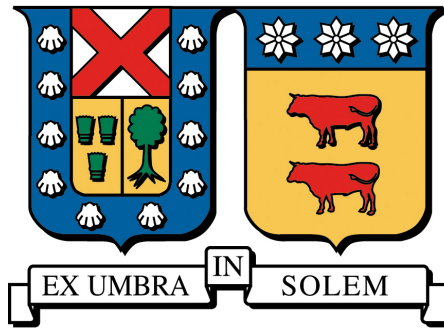




**ESTUDIO NUMÉRICO DEL EFECTO DEL ÍNDICE DE OXÍGENO EN LA
PRODUCCIÓN DE HOLLÍN DE LLAMAS LAMINARES DE DIFUSIÓN DE
ETILENO CON MODELO SECCIONAL DE AEROSOL**

Tesis de Grado presentado por

Alejandro Andrés Jerez Olivares

como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Civil Industrial

y al grado de

Magíster en Ciencias de la Ingeniería Industrial

Profesor Referente:

Dr. Rodrigo Demarco Bull

Profesor Coreferente Interno:

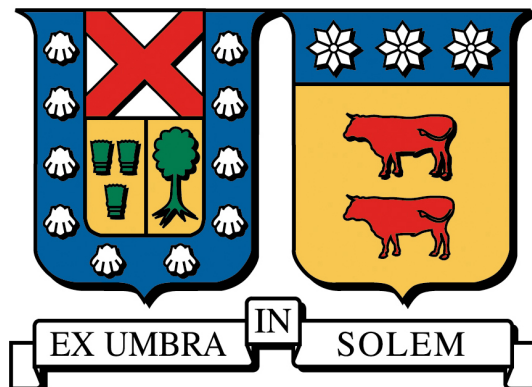
Dr. Andrés Fuentes Castillo

Profesor Coreferente Externo:

Dr. Luís Fernando Figueira da Silva

DICIEMBRE 2017

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS



**ESTUDIO NUMÉRICO DEL EFECTO DEL ÍNDICE DE OXÍGENO EN LA
PRODUCCIÓN DE HOLLÍN DE LLAMAS LAMINARES DE DIFUSIÓN DE
ETILENO CON MODELO SECCIONAL DE AEROSOL**

Tesis de Grado presentado por

Alejandro Andrés Jerez Olivares

como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Civil Industrial

y al grado de

Magíster en Ciencias de la Ingeniería Industrial

Profesor Referente:

Dr. Rodrigo Demarco Bull

Profesor Coreferente Interno:

Dr. Andrés Fuentes Castillo - UTFSM

Profesor Coreferente Externo:

Dr. Luís Fernando Figueira da Silva - PUC RIO

VALPARAÍSO, DICIEMBRE 2017

TITULO DE LA TESIS:

**ESTUDIO NUMÉRICO DEL EFECTO DEL ÍNDICE DE OXÍGENO EN LA PRO-
DUCCIÓN DE HOLLÍN DE LLAMAS LAMINARES DE DIFUSIÓN DE ETILENO
CON MODELO SECCIONAL DE AEROSOLES**

AUTOR:

Alejandro Andrés Jerez Olivares

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

Dr. Rodrigo Demarco Bull

Dr. Andrés Fuentes Castillo

Dr. Luís Fernando Figueira da Silva

VALPARAÍSO, Chile. DICIEMBRE 2017



AGRADECIMIENTOS

Agradezco la oportunidad de haber podido rodearme de excelentes personas durante mi experiencia como estudiante de ingeniería, con quienes compartimos alegrías, frustraciones, éxitos y logros en conjunto. Sin duda todo ese camino fue necesario para poder alcanzar la meta de culminar con éxito el magíster. En especial mis amigos: Tatan, Pancho, Caro, Cristian, Miguel(es), Messi, Parot y José los que aportaron durante esta estadía universitaria con tenerme paciencia, entregar risas, compartir penas y alegrías.

También agradezco a todo el equipo del EC²G, quienes siempre fueron un apoyo al necesitar un consejo como amigos, ayuda técnica o simplemente compartir un café. A mi profesor Guía Rodrigo Demarco, quien siempre estuvo presente para entregar su ayuda y dedicación para sacar adelante este trabajo en largas jornadas. A Andrés Fuentes, quien con su particular forma de ser siempre entregó risas y consejos cuando fue necesario.

Gracias a Francisca, que fue mi gran apoyo todo este tiempo, que me entregó el ánimo y los consejos necesarios cuando fue necesario, además me motivó a tomar el desafío de seguir el programa de postgrado.

Finalmente agradecer a mi familia, los que siempre se preocuparon por darme las condiciones necesarias y colocaron su esfuerzo para cumplir con mis metas, haciendo posible que llevara a cabo el desafío de estudiar ingeniería y culminar exitosamente el magíster.

RESUMEN EJECUTIVO

El objetivo del presente trabajo de tesis es evaluar, por un lado, la capacidad del modelo seccional de dinámica de aerosoles basado en PAH, aplicado en llamas de difusión en coflujo laminar de etileno. Considerando diferentes concentraciones de oxígeno en el oxidante, llamado *oxygen index* (OI), estudiando un rango desde 17 % hasta 33 %. Por otro lado, se analiza los precursores del hollín responsables del incremento observado en las tasas de formación y oxidación con el incremento del OI.

El modelo de producción de hollín considera los procesos de nucleación y condensación basado en PAH pesados, crecimiento de superficie, oxidación por OH y O_2 , como también fragmentación y coagulación de agregados de hollín. El modelo numérico es comparado con trabajos experimentales y numéricos previos, en donde se utiliza un modelo de producción de hollín semi-empírico basado en acetileno [Comb. Flame 160: 786-795 (2013)]. El modelo de hollín utilizado en el presente trabajo mejora las predicciones obtenidas por el modelo basado en acetileno. Los resultados muestran que la estructura de llama, la fracción en volumen de hollín entregan un buen reflejo de lo observados en los datos experimentales, independiente del OI. El análisis de los resultados muestran que la temperatura y la concentración de los precursores de hollín aumentan con el OI, liderado por un gran aumento en la tasa de nucleación, condensación y crecimiento de superficie. La zona de influencia de la tasa integrada de formación no incrementa con el OI, a diferencia de la tasa de oxidación que aumenta con el OI. La nucleación y condensación son dependen principalmente de las variaciones en las especies BGHIF y BAPYR, además, la condensación también se ve afectada por el incremento del *specific soot surface area*. La nucleación es la que presenta un mayor incremento con el OI, mientras que se observa que la condensación predomina significativamente en el *centerline* de la llama, por otro lado, el crecimiento de superficie predomina en los *wings*. La oxidación por O_2 domina en la zona superior de la llama, mientras que la oxidación por OH domina en la zona media de la llama, independiente del OI. También, se encuentra que la tasa de oxidación por O_2 incrementa mucho más rápido al aumentar el OI respecto a la tasa de oxidación por OH .

Palabras Clave: Llama de difusión laminar; Modelo seccional de aerosoles; Efecto del índice de oxígeno; simulación numérica.

ABSTRACT

The aim of this thesis is, for one side, to investigate the capability of a (PAH)-based sectional soot production model in laminar coflow ethylene diffusion flames. Different oxygen concentrations in the oxidant stream, called Oxygen Index (OI), are studied ranging from 17 % to 33 %. For other side, this study is intended to analyze the soot precursors responsible of the increase observed in both terms of soot formation and destruction rates by increasing the OI. The soot production model considers a nucleation and condensation via heavy PAH, surface growth and O_2 oxidation via the HACA mechanism, oxidation by OH , and fragmentation of the soot aggregates.

Model predictions are compared with previously-published experimental data and numerical predictions obtained with acetylene-based soot production model [Comb. Flame 160: 786-795 (2013)]. The PAH-based soot model improve the predictions obtained with the acetylene-based soot model. Results indicate that flame structure, soot volume fraction and integrated soot volume fraction are in good agreement with the experimental data whatever the OI considered. An analysis of the model results show that the temperature and the concentration of the soot precursors increase with the OI, leading to higher soot nucleation, condensation and surface growth rates. The zone of influence of the integrated rate of soot formation does not increase with the OI, as opposed to the integrated rate of soot oxidation, which increases its zone of influence.

Nucleation and condensation are mostly dependent on BGHIF and BAPYR species variations, condensation being also affected by the increase in the specific soot surface area. Nucleation is the production process that presented the biggest increase with OI. The condensation process dominates along the centerline of the flame, while the surface growth dominates along the flame wings, whatever the OI considered. Surface growth is mainly controlled by acetylene concentration and kinetic rate, but also by the specific soot surface area. Oxidation by O_2 is found to dominate at the top of the flame, while oxidation by OH is dominant at the middle height of the flame, independent of the OI. In addition, it is found that the oxidation rate by O_2 increases more rapidly with the OI than the rate by OH .

Keywords: Laminar diffusion flame; Fixed sectional soot model; Oxygen Index effect; numerical modelling.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

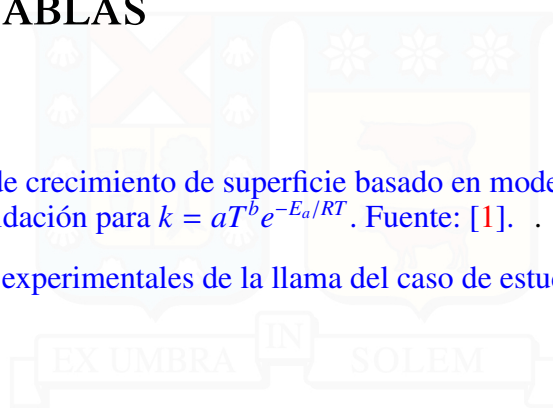
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MOTIVACIÓN	2
1.2. ALCANCE	4
1.3. OBJETIVOS	5
1.3.1. OBJETIVO GENERAL	5
1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1. LLAMA DE DIFUSIÓN LAMINAR EN COFLUJO	7
2.2. CARACTERÍSTICAS DEL HOLLÍN	8
2.3. FORMACIÓN DE HOLLÍN	10
3. MODELO MATEMÁTICO	13
3.1. ECUACIONES PARA FASE GASEOSA	14
3.1.1. CONSERVACIÓN DE MASA Y MOMENTUM	14
3.1.1.1. Coordenadas cilíndricas en dos dimensiones	14
3.1.2. CONSERVACIÓN DE ENERGÍA	15
3.1.2.1. TRANSFERENCIA DE CALOR POR RADIACIÓN	17
3.1.3. CONSERVACIÓN DE ESPECIES EN MASA	19
3.1.3.1. MECANISMO DE CINÉTICA QUÍMICA	20
3.2. MODELO DE DINÁMICA DE AEROSOL	23
3.2.1. MODELO SECCIONAL DE DINÁMICA DE AEROSOL	24
3.2.1.1. MODELO DE NUCLEACIÓN	27
3.2.1.2. MODELO DE CONDENSACIÓN	28
3.2.1.3. MODELO DE CRECIMIENTO DE SUPERFICIE Y OXIDACIÓN	29
3.2.1.4. MODELO DE COAGULACIÓN	33
3.2.1.5. MODELO DE FRAGMENTACIÓN	36
3.3. MÉTODOS NUMÉRICOS	37
3.3.1. IMPLEMENTACIÓN DE PARALELIZACIÓN COMPUTACIONAL	39
3.3.2. ESTRUCTURA DE IMPLEMENTACIÓN EN FORTRAN	40
3.3.3. CONDICIONES DE CONTORNO	41
4. CASO DE ESTUDIO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	43
4.1. MODELADO DE LA FORMACIÓN DE HOLLÍN EN UNA LLAMA DE COFLUJO DE ETILENO	44
4.1.1. DESCRIPCIÓN DE LA LLAMA	44
4.1.2. IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL	45
4.2. RESULTADOS	47
4.2.1. ESTRUCTURA DE LLAMA	47
4.2.2. CONCENTRACIÓN DE HOLLÍN	48

4.2.3. MECANISMOS DOMINANTES	56
5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	66
Bibliografía	69



ÍNDICE DE TABLAS

3.1. Reacciones de crecimiento de superficie basado en modelo HACA y reacciones de oxidación para $k = aT^b e^{-E_a/RT}$. Fuente: [1].	30
4.1. Condiciones experimentales de la llama del caso de estudio.	45



ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Representación esquemática de un quemador Santoro. Fuente: [2].	7
2.2. Fotografías de TEMs de agregados de hollín.	9
2.3. Esquema representativo de la formación de hollín. Fuente: [3].	10
2.4. Imágenes de HRTEM respecto a la condensación de PAH para formar partícula primaria de hollín. En (a) se presenta se muestran moléculas PAH pesados elongados; (b) y (c) muestran la unión por un puente entre dos moléculas de PAH pesados; (d) esquema ilustrativo de como se unen dos moléculas de PAH pesados para formar una partícula primaria de hollín. Fuente: [4].	11
3.1. Representación esquemática de llama de coflujo axisimétrica, incluyendo coordenadas de orientación y dominio computacional. Fuente: [5]	16
3.2. Representación esquemática de sistema de coordenadas cilíndricas. Fuente: [6]	17
3.3. Representación esquemática de las principales rutas de reacción para la formación de PAH considerado por el mecanismo DLR. Fuente: [5]	22
3.4. Representación esquemática simplificada del <i>pathway</i> HACA. Fuente: [7]	23
3.5. Procesos involucrados en la determinación del tamaño de partículas de aerosoles en un pequeño volumen de elemento gaseoso. Fuente: [8]	24
3.6. Ilustración de <i>armchair sites</i> en la superficie de partículas de hollín. Fuente: [5].	30
3.7. Ilustración de 3 esquemas diferentes de descomposición del dominio computacional para $NUMP = 4$. Fuente: [9].	40
3.8. Diagrama de flujo de estructura utilizada por el código CoFlow para simular una llama de coflujo axisimétrica. Fuente: [10].	42
3.9. Esquema de condiciones de contorno en llama de coflujo con discretización espacial no-uniforme. Fuente: [10].	42
4.1. Representación de las condiciones de llama numérica y llama simulada.	46
4.2. Mediciones experimentales y numéricas de altura de llama h_f en función de la altura de llama según la teoría de Roper (ζ). Cuadrados corresponden a resultados experimentales para una tasa de flujo de combustible de $2,35 \text{ cm}^3/\text{s}$ [11].	47
4.3. Perfiles radiales de fracción en volumen de hollín a diferentes índices de oxígeno (OI): (a) 21 %, (b) 25 % y (c) 29 %. (d) Máxima fracción en volumen de hollín en función del OI.	50
4.4. Fracción en volumen de hollín, temperatura y perfiles de tasas de formación en la línea central (izquierda) y en la línea de corriente para el máximo radial de fracción en volumen de hollín (derecha) para OI 21 % y 29 %.	52

4.5.	(a) Tasas integradas de producción de hollín para cada mecanismo de formación/oxidación para OI 21 %. (b) Tasa integrada de formación y oxidación para diferentes OI. (c) Fracción en volumen de hollín integrado: líneas representan resultados numéricos con el modelo seccional y los símbolos resultados experimentales [11]. (d) Máximo de la fracción en volumen de hollín integrado en función del OI para el modelo seccional de hollín, semi-empírico de dos ecuaciones y datos experimentales [11].	55
4.6.	Campos obtenidos numéricamente de la distribución a diferentes OI de la (a) temperatura y (b) fracción en volumen de hollín.	57
4.7.	Campos obtenidos numéricamente para la distribución a diferentes OI para: (a) tasa de nucleación, (b) tasa de condensación, (c) concentración molar de BGHIF, (d) concentración molar de BAPYR, (e) concentración molar de BAPYR*S.	58
4.8.	Campos obtenidos numéricamente a diferentes OI para (a) tasa de crecimiento de superficie de hollín (HACA), (b) constante de velocidad de ecuación de Arrhenius y fracción molar de $k_4 [C_2H_2]$, (c) número de sitios deshidrogenizados por unidad de área de superficie de hollín ($\chi_{C_{soot}^o}$), y (d) <i>soot specific surface area</i>	61
4.9.	Campos obtenidos computacionalmente a diferentes OI para la tasa de producción de la ecuación de Arrhenius y la concentración molar de (a) $k_1 [H]$, (b) $k_2 [OH]$, (c) $k_{-1} [H_2]$, (d) $k_{-2} [H_2O]$, y (e) $k_5 [O_2]$	62
4.10.	Campos obtenidos computacionalmente a diferentes OI para: (a) Tasa de oxidación de hollín por O_2 (HACA), (b) Tasa de oxidación de hollín por OH , (c) concentración molar de OH , y (d) Número de partículas primarias por unidad de volumen.	64

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN



1.1. MOTIVACIÓN

El fuego ha sido un fenómeno físico-químico que ha acompañado al hombre desde el origen de nuestra especie, en donde la combustión ha jugado un rol fundamental en el desarrollo de la civilización en diversos ámbitos de su desarrollo, tal como la cocción de alimentos, iluminación de entornos, calentamiento y generación de energía. En la actualidad los procesos de combustión representan la principal fuente de energía en el mundo, esto debido a que alrededor del 90 % de la energía primaria en el mundo para el año 2014 fue desde procesos de combustión según la International Energy Agency (IEA) [12], y además, seguirá siendo la fuente predominante de energía por muchos años más.

Uno de los productos de combustión de mayor estudio en la actualidad es el hollín, constituido principalmente por carbono, el que surge cuando se quema un hidrocarburo en condiciones de mezcla rica en combustible [13]. El estudio de la formación de hollín es de gran interés de la comunidad científica mundial, principalmente las últimas décadas debido al impacto de las partículas de hollín a nivel medio ambiental y en la salud humana. En particular se han estudiado diversos efectos sobre la salud de las personas, donde incluye efectos inflamatorios de las vías respiratoria, alergías, asma y su potencial de generar cáncer [14].

En el caso específico de Chile existen problemas con el material particulado en grandes ciudades, dentro de los que se encuentra el hollín, el cual su tamaño se encuentra clasificado entre las *Ultrafine Particles* (UFPs) con un diámetro aerodinámico menor a $0,1 \mu m$, luego partículas finas (FP) con un diámetro aerodinámico menor a $10 \mu m$. Debido al pequeño tamaño de estas partículas estas pueden ingresar al tracto respiratorio, incluso las UFPs debido a su tamaño pueden cruzar las membranas celulares llegando a diferentes órganos como el cerebro y el corazón [15]. Desde la perspectiva medioambiental, el hollín produce problemas atmosféricos de degradación del aire y reducción de la visibilidad, lo que se debe a que el hollín puede permanecer muchas semanas en el aire antes de depositarse en el suelo. Grandes ciudades de Chile como Santiago y Temuco superan los índices recomendados

por la World Health Organization (WHO), además la ciudad de Coyhaique cuenta con la peor calidad de aire en material particulado de América, con el puesto 139 a nivel mundial, esto según el informe de calidad de aire elaborado por la WHO el año 2016 [16]. También en el contexto del cambio climático el hollín es el segundo contribuyente más importante después del dióxido de carbono (CO_2) [17], lo que sumado a todos los efectos de salud y ambientales descritos muestran el gran interés por parte de la comunidad científica en estudiarlo.

Desde la perspectiva de aplicaciones de ingeniería el hollín también tiene un rol importante, principalmente por su influencia en la temperatura de llama debido a la transferencia de calor por radiación [13], en donde alrededor de un 80 % de la radiación emitida por una llama proviene del hollín [18, 19]. Entonces, desde el enfoque de la eficiencia térmica en procesos de combustión el hollín está profundamente relacionado con el rendimiento en aplicaciones industriales, tales como hornos y calderas ampliamente utilizados en los procesos productivos. Por lo tanto conocer en detalle los procesos de formación de hollín y sus propiedades permite diseñar equipos de combustión más eficiente, como también con menor emisión de material particulado [20].

La formación de hollín se produce en condiciones de baja concentración de oxidante, pero posteriormente puede ser oxidado al interior de la llama sin liberarse al ambiente, bajo este escenario es de interés saber el impacto de fracción en volumen de oxígeno en el gas oxidante, también llamado Índice de Oxígeno (OI) [11]. El estudio del OI proviene de diferentes escenarios de combustión en donde se puede encontrar empobrecido o enriquecido el oxidante, el que en condiciones normales el OI es de aproximadamente un 21 % en la atmósfera, pero en incendios pueden existir situaciones de combustión a bajos OI, mientras en atmósferas controladas como la existente en estaciones espaciales se encuentra enriquecida con oxígeno con OI mayor al de la atmósfera terrestre.

Existen investigaciones experimentales y numéricas que estudian la formación de hollín junto al efecto de la variación del OI [21, 11, 22, 23, 24], en donde existe gran desarrollo

del estudio experimental con diferentes tipos de combustible y condiciones de OI, no obstante, el estudio numérico de la formación de hollín se concentra en el uso de modelos semi-empíricos [25, 26, 27], los que no cuentan con resolución detallada de la cinética química, como tampoco modelos modernos utilizados para el proceso de formación de hollín.

Finalmente dado el escenario actual se plantea el desarrollo de un estudio numérico de los efectos del OI en los procesos de formación de hollín, incluyendo resolución de la cinética química detallada y un modelo detallado de formación de hollín. El presente trabajo de tesis se enmarca en una de las línea de investigación desarrollada por el Energy Conversion and Combustion Group (EC²G)¹, continuando con el trabajo de simulación numérica y complementando el estudio experimental para llamas de difusión laminar en coflujo.

1.2. ALCANCE

Los alcances de este trabajo de tesis se enmarcan en el contexto del estudio de los efectos del índice de oxígeno en llamas de difusión laminar de etileno, la cual corresponde a una de las líneas de investigación del *Energy Conversion and Combustion Group* (EC²G) del Departamento de Industrias de la UTFSM. Se abordará el estudio desde la perspectiva de la simulación numérica del proceso de combustión, analizando el impacto del índice de oxígeno en diferentes parámetros relevantes de estudio, dando principal énfasis a los procesos de formación y oxidación de hollín. También se destaca el análisis de las especies químicas precursoras de la formación de hollín, además su relación con los diferentes mecanismos considerados por el modelo numérico.

¹Grupo de investigación perteneciente al Departamento de Industrias de la Universidad Técnica Federico Santa María.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo principal de este trabajo es caracterizar a través de simulación numérica la formación de partículas de hollín, para determinar y analizar su efecto sobre su fracción en volumen, como también la temperatura bajo diferentes condiciones de oxigenación en un quemador axisimétrico de coflujo en régimen laminar.

1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar computacionalmente un modelo de producción de hollín con química acoplada para simular las llamas a diferentes índices de oxígeno.
- Simular llamas a diferentes OI (17 %, 21 %, 25 %, 29 %, 33 %)
- Realizar un análisis de sensibilidad respecto a la variación en las variables de estudio al modificar el índice de oxígeno.
- Caracterizar las tasas de formación y oxidación de las partículas de hollín a través de los diferentes mecanismos contemplados por el modelo propuesto.
- Validar el método numérico utilizado mediante la comparación de los resultados obtenidos con datos experimentales disponibles en la literatura.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se muestra una descripción de la configuración de una llama en un quemador axisimétrico de coflujo laminar, el cual que es utilizado en este trabajo de tesis para estudiar los procesos de formación, oxidación, coagulación y fragmentación de hollín.

Otro aspecto relevante que se presenta en el capítulo es una descripción de que es el hollín, junto a los fenómenos que ocurren para que se genere al interior de la zona reactiva de una llama. Los modelos matemáticos que se utilizan para simular la llama descrita en el presente capítulo son visto posteriormente en el Capítulo [3](#).

2.1. LLAMA DE DIFUSIÓN LAMINAR EN COFLUJO

Existen diversas configuraciones de llamas, en donde las llamas axisimétricas de difusión en coflujo laminar tienen un campo de velocidades relativamente simple, lo que permite una mayor facilidad de realizar mediciones experimentales replicables, como también modelos numéricos en sólo dos dimensiones debido a la simetría axial.

Desde la necesidad de representar la combustión de combustibles gaseosos de forma replicable en condiciones de laboratorio, diversos autores las últimas tres décadas han utilizado el diseño del quemador Santoro [28]. Éste quemador ha sido utilizado por diversos grupos de investigación dedicados al estudio de la combustión experimental [2, 29, 30, 31, 32, 33, 34]. También se ha utilizado para el estudio de las características de una llama de difusión con diferentes combustibles C2, desde los cuales se tiene información experimental de temperatura, fracción en volumen de hollín, dimensión fractal de agregados de hollín a través de TEMs, tamaño de partículas primarias y densidad en número [9, 35, 5]. Esta característica lo hace una excelente plataforma para validar los modelos numéricos de hollín, por lo cual en el grupo de investigación *EC²G* de la UTFSM utiliza una réplica de este quemador para investigaciones experimentales y modelación numérica [11, 22].

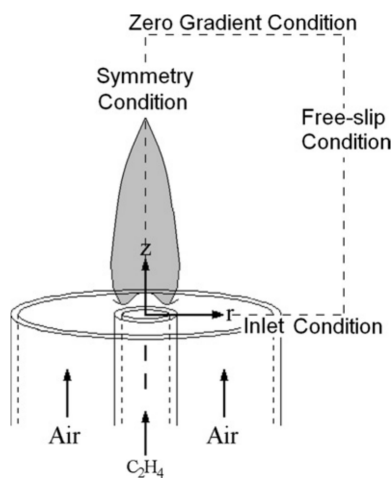


Figura 2.1: Representación esquemática de un quemador Santoro. Fuente: [2].

Una representación simplificada de como está estructurado un quemador Santoro es presentado en la Figura 2.1. El cual consiste en dos tubos concéntricos, en donde el tubo central tiene un diámetro 10 mm y el exterior de 100 mm. En el tubo de menor diámetro se

encuentra el flujo de combustible, mientras que en la sección circular exterior se encuentra la salida del flujo de oxidante, configuración denominada en la literatura como *Normal Diffusion Flame* (NDF)[23]. Para asegurar la salida de un flujo uniforme, se utiliza una sección con esferas de vidrio de 5 mm de diámetro luego una placa porosa antes de la salida del flujo de oxidante.

2.2. CARACTERÍSTICAS DEL HOLLÍN

El estudio del hollín inicio con el trabajo de Williams et al. [36, 37], quienes estudiaron la estructura del hollín por medio de muestras termoforéticas y muestras de gases en llamas de premezcla de acetileno (C_2H_2), benceno (C_6H_6) y propano (C_3H_8). A las muestras termoforéticas se les realizó posteriormente un análisis de la estructura del hollín a través de la microscopía electrónica por transmisión (TEM). Sus resultados mostraron que el hollín consiste en pequeñas partículas primarias esféricas, con diámetro relativamente constante, las que además se encontraban agrupadas en agregados abiertos. En trabajos posteriores que se ha utilizado la muestra termoforética y TEM se han observado agregados de hollín con estructuras similares, las cuales se han realizado a diversos combustibles y condiciones de llamas, incluyendo régimen laminar y turbulento [38], llamas de premezcla [39] y llamas de difusión [29, 30, 32].

Dos imágenes típicas del hollín desde fotografías de TEMs se muestran en la Figura 2.2. La Figura 2.2a muestra que los agregados de hollín en una llama de premezcla de metano corresponden a partículas primarias esféricas de diámetro constante alrededor de 25 nm, con una desviación estandar de diámetro de partículas primarias menor al 20 %, esto en las condiciones indicadas por F. Xu a 22,5 mm de altura sobre el quemador [39]. Por otro lado, la heterogeneidad de los agregados de hollín es evidente, variando considerablemente el número de partículas primarias por agregado. En la Figura 2.2b se observan muestras en una llama de difusión de etileno/aire, donde la estructura de los agregados tienen más partículas primarias que el caso de la llama de premezcla, además de tener un radio de giro mayor [29].

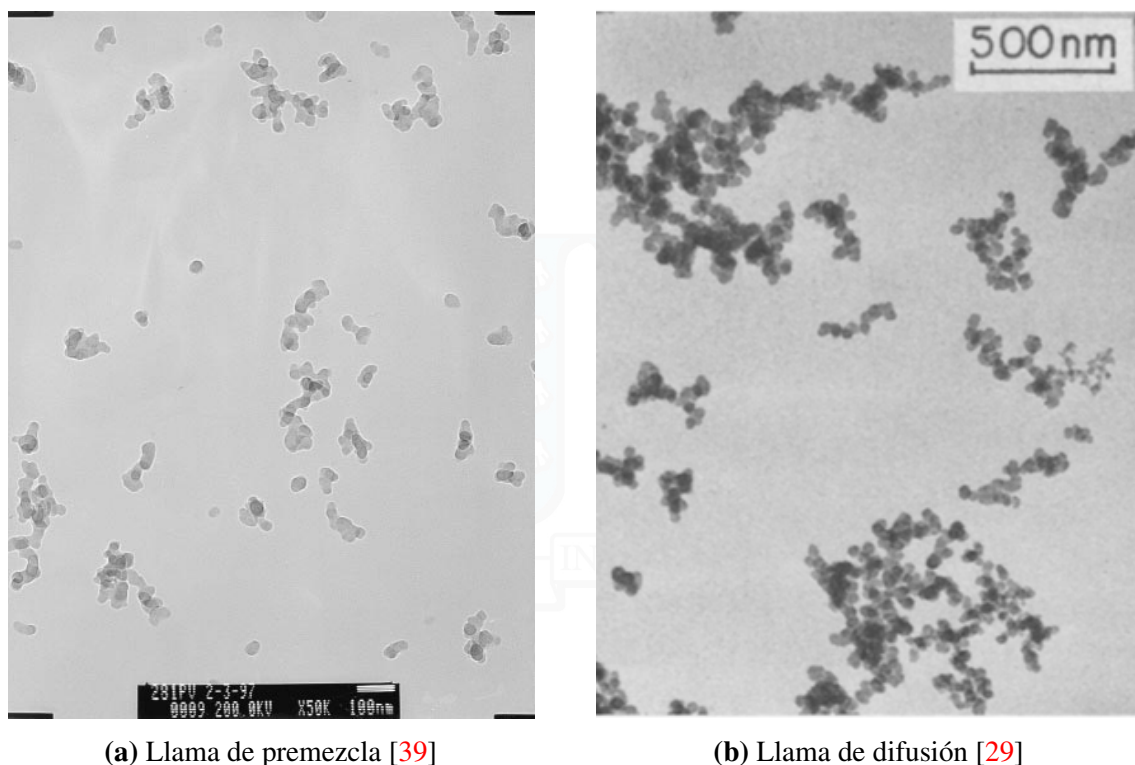


Figura 2.2: Fotografías de TEMs de agregados de hollín.

En general, para llamas que generan hollín el grado de agregación de las partículas es una característica dada por el número de partículas por agregado, el cual pueden llegar a rangos de cientos de partículas primarias [39, 30]. Otro parámetro relevante es la distribución del diámetro de partículas primarias, la cual tiene una desviación estándar alrededor del un 15 %-25 % [29]. Adicionalmente, el diámetro de partículas primarias es generalmente menor a 60 nm, los cuales están asociados principalmente a combustibles con gran propensión a generar hollín, como el etileno y el acetileno [29].

La estructura del hollín de agregados no-esféricos hace que el modelamiento y simulación de su estructura sea un desafío, no obstante, experimentalmente se ha observado que las partículas primarias existentes en un agregado en general exhibe características propias de los fractales, con una dimensión fractal cercana a 1,8 [32, 40]. Esta importante característica permite simplificar la complejidad de modelar la distribución del tamaño de un agregado, además juega un rol clave para modelar los diagnósticos no intrusivos basados en la teoría fractal de aerosoles [41].

2.3. FORMACIÓN DE HOLLÍN

La formación de hollín ha sido estudiado extensivamente durante muchos años, del cual gran parte del progreso se ha enfocado a entender los vías de formación de hollín. Revisiones detalladas sobre la formación de hollín han elaborado autores como Palmer and Cullis [42], Haynes and Wagner [43], Glassman [44] y Frenklach [45].

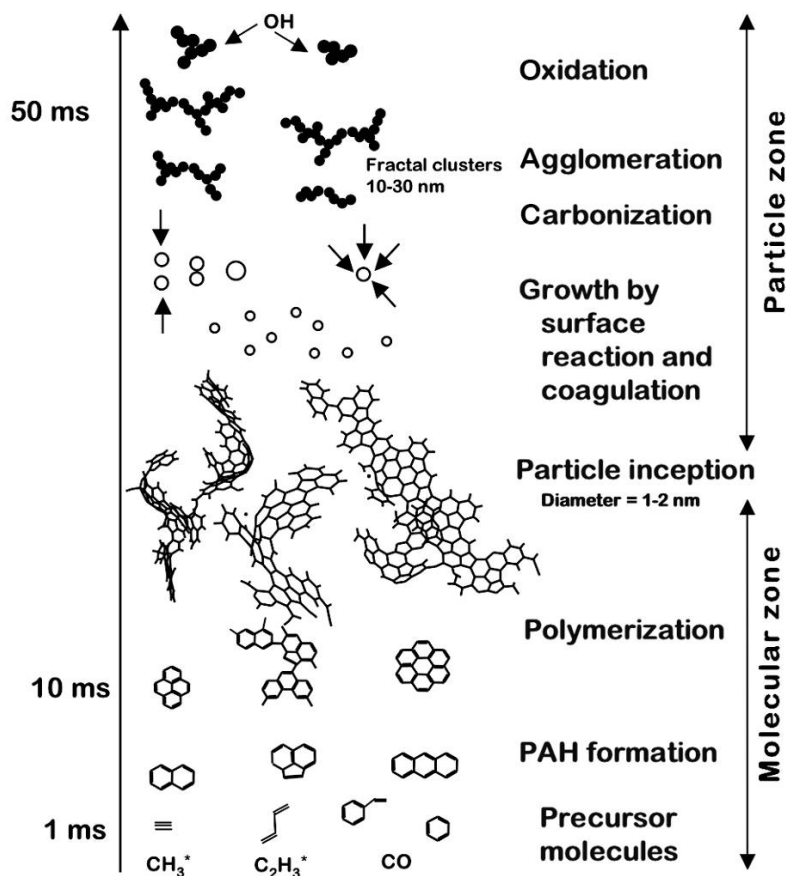


Figura 2.3: Esquema representativo de la formación de hollín. Fuente: [3].

La formación del hollín involucra una variedad de fenómenos complejos, en los cuales se relacionan procesos físicos y químicos. Una ilustración esquemática simplificada de los principales procesos de la formación de hollín se presentan en la Figura 2.3. Inicialmente desde la pirólisis del combustible bajo condiciones de mezcla rica en combustible se forman los precursores del hollín, entre los que más se destacan son las moléculas de acetileno (C_2H_2) y el benceno. El siguiente paso involucra la formación de hidrocarburos aromáticos

ligeros en fase gaseosa, los que posteriormente formaran hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH). Dos mecanismos actúan en la polimerización y *inception* de partículas de PAH para formar moléculas pesadas, la que son la coagulación por colisión de moléculas en fase gaseosa [46, 47] y la coalescencia química [48, 49]. La coagulación por colisión se basa en que las interacción de las fuerzas de Van der Waals son lo suficiente fuerte en la superficie para unir de forma permanente un par de PAHs durante una colisión física, formando inicialmente dímeros y luego sucesivamente hasta PAHs de gran tamaño.

Posteriormente, el proceso de nucleación de una partícula primaria a partir de PAHs pesados se puede observar en la imágenes HRTEM de la Figura 2.4, el cual representa como se forma un puente entre dos moléculas de PAH pesados para formar una partícula primaria.

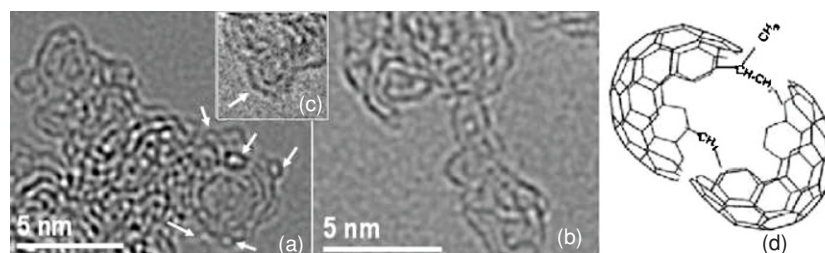


Figura 2.4: Imágenes de HRTEM respecto a la condensación de PAH para formar partícula primaria de hollín. En (a) se presentan muestras de moléculas PAH pesados elongados; (b) y (c) muestran la unión por un puente entre dos moléculas de PAH pesados; (d) esquema ilustrativo de cómo se unen dos moléculas de PAH pesados para formar una partícula primaria de hollín. Fuente: [4].

Una vez formada la partícula primaria, el crecimiento ocurre por la adición de especies de hidrocarburos pequeños. Este proceso es descrito actualmente por el mecanismo *Hydrogen-Abstraction-Carbon-Addition* (HACA) [45, 1, 47]. Se asume que la superficie del hollín contiene sitios hidrogenizados con densidad predefinida, luego para el crecimiento de superficie se requiere una abstracción de un átomo de H , la cual forma un sitio que posteriormente es ocupado por una molécula de acetileno, de forma similar al crecimiento de moléculas de PAH en fase gaseosa. No obstante, el mecanismo HACA no explica algunos elementos observados de manera experimental como: (a) cambios en la reactividad de la superficie con el tiempo y la temperatura, fenómeno llamado envejecimiento del hollín [50];

(b) crecimiento de masa sin presencia de átomos de H [51]. Estas observaciones indican que el mecanismo HACA es incompleto ya que no puede describir por completo el proceso de crecimiento de superficie, no obstante es uno de los más utilizados en la actualidad con muy buenos resultados.

El proceso final en la formación de partículas de hollín y mecanismo de crecimiento es la agregación. Este proceso consiste en la formación de agregados con estructura del tipo fractal, los que son consecuencia del proceso de colisiones en términos de la coagulación entre partículas primarias. La coagulación influye en la distribución del tamaño de partículas de hollín, densidad en número y morfología del hollín. Luego de una colisión, las partículas de hollín experimentan una evolución estructural, la cual es función de diversos parámetros como el diámetro de partícula primaria, temperatura local, tiempo de residencia, entre otros [8]. Nuevos modelos en la actualidad han permitido estimar el envejecimiento del hollín, mejoras en los procesos de coalescencia, *neckering* y estructura de agregación [5, 52].

El principal mecanismo que reduce la concentración de hollín corresponde a la oxidación, es cual tiene relevancia debido a que determina la emisión de hollín de una llama a la atmósfera. El hollín es consumido principalmente por reacciones en su superficie con O , OH y O_2 . En condiciones ricas en combustibles la oxidación por radicales OH es predominante en el mecanismo de oxidación [53]. En términos relativos el aporte a la oxidación por parte del O es mucho menor en comparación al OH [54]. La tasa de oxidación por OH se describe como la fracción de las colisiones entre un agregado y una molécula de OH que resulta en la remoción de un átomo de carbono. La eficiencia de oxidación en una colisión es de 0,13 según la literatura [53, 54]. Por otro lado, la oxidación juega un rol primordial en condiciones pobres de combustible y abundantes en O_2 , el cual tiene mayor relevancia en llamas de difusión en los *wings*² de la llama.

Modelos más recientes consideran que existe otro fenómeno que está relacionado con la oxidación, el mecanismo propuesto corresponde a la fragmentación, el que consiste en que una cadena de agregados se rompe el puente entre dos partículas primarias que se debilitaron por la oxidación. Como resultado de la fragmentación se obtienen dos agregados de menor tamaño y en consecuencia aumentando el área disponible para oxidación [54].

²Se le denomina *wings* de la llama a la zona reactiva ubicada en la parte exterior de la llama.

CAPÍTULO 3

MODELO MATEMÁTICO

En el presente capítulo se presentan las ecuaciones que gobiernan el modelo implementado para simular la combustión de una llama de coflujo axisimétrica, además los parametros que son necesarios para la simulación de las reacciones químicas que ocurren en el proceso de combustión del presente trabajo.

Inicialmente se muestra las ecuaciones que gobiernan la dinámica en fase gaseosa, con las ecuaciones de conservación de masa, momentum, energía y conservación de especies químicas. Luego se incluye una descripción detallada del modelo seccional de dinámica de aerosoles, el cual describe la formación, oxidación e interacción de las partículas de hollín. Finalmente se presentan los métodos numéricos de resolución para los modelos descritos en la formulación del problema matemático, junto a las respectivas condiciones de contorno.

3.1. ECUACIONES PARA FASE GASEOSA

Las ecuaciones que gobiernan la dinámica en fase gaseosa incluyen las de conservación de masa y momentum (Navier-Stokes), conservación de la energía y conservación de especies químicas [13]. La solución de estas ecuaciones entregan resultados respecto a los perfiles de velocidad del flujo de gases, presiones, densidad, temperatura y concentración de especies químicas en fase gaseosa. Además, la cinética química junto a las propiedades termodinámicas y de transporte son evaluadas para modelar los procesos reactivos de la combustión en fase gaseosa. En las siguientes subsecciones se presentan las ecuaciones, como también el desarrollo del modelo para las propiedades termoquímicas utilizadas.

3.1.1. CONSERVACIÓN DE MASA Y MOMENTUM

La ecuación de continuidad en forma de tensor unidimensional es presentado en la Eq. (3.1) [55].

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k) = 0 \quad (3.1)$$

En donde X_k representa la variable de posición; ρ es la densidad local en la mezcla; t es la variable temporal, u_k es la velocidad en la dirección de la componente espacial x_k . Luego, la representación general para la ecuación de conservación de momentum es la ecuación de Naviers-Stokes, la que en forma de tensor es descrita en la Eq. (3.2) [55].

$$\rho \frac{\partial u_j}{\partial t} + \rho u_k \frac{\partial u_j}{\partial x_k} = -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] + \rho f_j \quad (3.2)$$

donde λ es el coeficiente de viscosidad, μ es la viscosidad dinámica del fluido y f_j es la fuerza neta sobre el cuerpo.

3.1.1.1. Coordenadas cilíndricas en dos dimensiones

La configuración de llama a estudiar en el presente trabajo corresponde a una llama de coflujo laminar axisimétrica, por lo tanto se utilizan coordenadas cilíndricas en dos dimensiones espaciales (r, z) . Una representación esquemática de esta configuración se muestra

en la Figura 3.1, en donde se puede observar la geometría de la llama y una representación simplificada del quemador con sus respectivos flujos de oxidante/combustible. Debido a que el flujo es axisimétrico, las ecuaciones de conservación descritas en la Eq. (3.1) y (3.2) se pueden escribir como:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v) + \frac{\partial \rho u}{\partial z} = 0 \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial u}{\partial r} + \rho u \frac{\partial u}{\partial z} = & -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{\partial u}{\partial r} \right) + 2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial z} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\mu}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v) \right] \\ & - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \rho g_z \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial v}{\partial r} + \rho u \frac{\partial v}{\partial z} = & -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{2}{3} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\mu}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v) \right] \\ & - \frac{2}{3} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{2 \mu v}{r^2} + \frac{2}{3} \frac{\mu}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r v) + \frac{2}{3} \frac{\mu}{r} \frac{\partial u}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.5)$$

En donde, r y z representan las coordenadas radial y axial respectivamente; v y u las velocidades radial y axial; p es la presión; g_z es la aceleración de gravedad en el eje axial.

3.1.2. CONSERVACIÓN DE ENERGÍA

La ecuación de conservación de energía presentada en términos de la temperatura [56] se describe en la Eq. (3.6).

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \bar{v} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \rho \sum_k c_{p,k} Y_k \bar{v}_k \cdot \nabla T - \sum_k h_k^0 \dot{w}_k W_k + \dot{Q}_r''' \quad (3.6)$$

Aquí, el primer término desde la izquierda representa la tasa de cambio de la temperatura en un instante de tiempo; el segundo término representa la transferencia de calor por convección, en donde c_p es el calor específico de la mezcla a presión constante. En el lado derecho de la igualdad de la Eq. (3.6), el primer término es la contribución de la

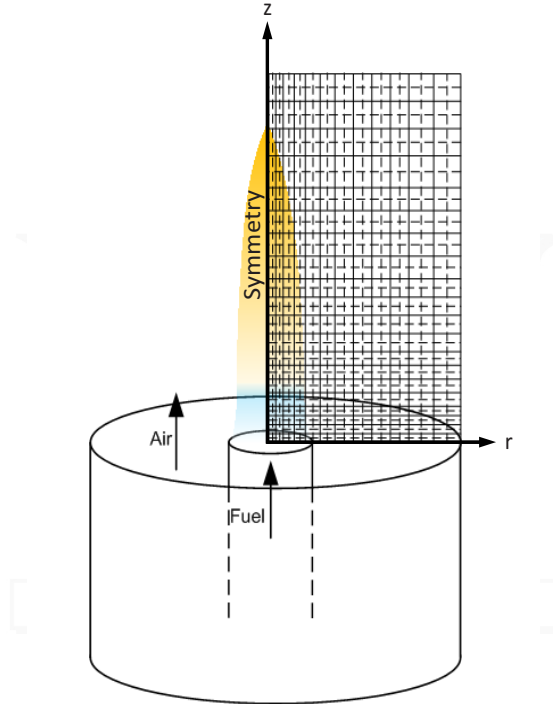


Figura 3.1: Representación esquemática de llama de coflujo axisimétrica, incluyendo coordenadas de orientación y dominio computacional. Fuente: [5]

transferencia de calor por conducción y λ es la conductividad térmica de la mezcla; el segundo término es la tasa de flujo de calor por difusión de especies, en donde $\bar{v}_l$ es la velocidad de difusión de la k -ésima especie; el tercer término es la variación de entalpía proveniente de las reacciones químicas. El término h_k^0 es la entalpía específica de la k -ésima especie; el último término $\dot{Q}_r'''$ es el cambio en la densidad de energía debido a la radiación del hollín y las especies gaseosas.

Todos los términos de lado derecho de la igualdad pueden ser expresados como una suma de los efectos de las especies gaseosas y partículas de hollín. Por lo tanto, la ecuación de energía para estado estacionario para una configuración axisimétrica en coordenadas cilíndricas se presenta en la Eq. (3.7).

$$\begin{aligned} \rho c_p \left(v \frac{\partial T}{\partial r} + u \frac{\partial T}{\partial z} \right) = & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \rho \sum_{k=1}^{KK} c_{p,k} Y_k \left(\bar{v}_{k,r} \frac{\partial T}{\partial r} + \bar{v}_{k,z} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \\ & - \sum_{k=1}^{KK} h_k^0 \dot{\omega}_k W_k - \rho c_{p,s} Y_s \left(\bar{v}_{s,r} \frac{\partial T}{\partial r} + \bar{v}_{s,z} \frac{\partial T}{\partial z} \right) - h_s^0 \dot{\omega}_s W_s + \dot{Q}_r''' \end{aligned} \quad (3.7)$$

donde el subíndice k es el parámetro que indica la especie gaseosa k -ésima, mientras que el subíndice s es usado para las partículas de hollín. KK representa el total de especies gaseosas consideradas por el modelo, en cual por ejemplo para la cinética química DLR son un total de 94 especies ($KK = 94$) [57].

3.1.2.1. TRANSFERENCIA DE CALOR POR RADIACIÓN

La transferencia de calor por radiación es reconocido como un mecanismo importante en las perdidas de calor en el modelamiento de llamas laminares [58]. El hollín es la fuente predominante de radiación en una llama, además tiene un rol considerable en la temperatura de la llama. En consecuencia, muchos de los procesos que involucran a la formación de hollín son endotérmicos, disminuyendo la temperatura final de la llama respecto a la adiabática [59]. La retroalimentación entre la temperatura y la radiación del hollín y viceversa relaciona la formación de hollín con la transferencia de calor por radiación. La ecuación de transferencia de calor por radiación (RTE) se plantea para el sistemas de coordenadas cilíndricas descrito en la Figura 3.2, considerando además el medio en equilibrio termodinámico local (LTE) se obtiene la Eq. (3.8) [19].

$$\mu \frac{\partial I_v}{\partial r} - \frac{\eta}{r} \frac{\partial I_v}{\partial \phi} + \xi \frac{\partial I_v}{\partial z} = -\kappa_v I_v + \kappa_v I_{bv} \quad (3.8)$$

$$\xi = \sin \theta \cos \phi \quad \eta = \sin \theta \sin \phi \quad \mu = \cos \theta \quad (3.9)$$

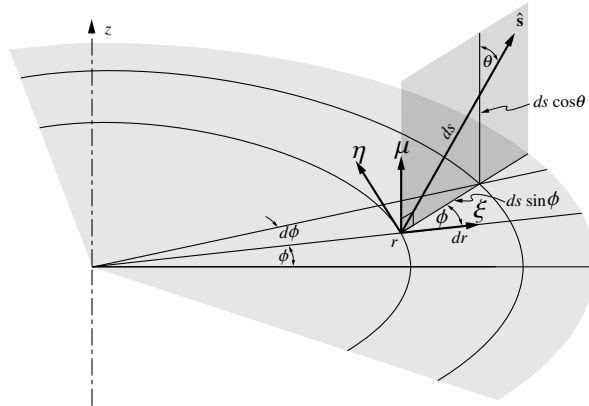


Figura 3.2: Representación esquemática de sistema de coordenadas cilíndricas. Fuente: [6]

Donde, μ , η y ξ son los cosenos direccionales descritos en la Ec. (3.9). Los parámetros I_ν , $I_{b\nu}$ y k_ν representan la intensidad espectral, intensidad espectral de cuerpo negro y el coeficiente de absorción espectral respectivamente. El lado izquierdo de la igualdad de la Eq. (3.8) se refiere a la tasa de cambio de la intensidad espectral $((\nabla \cdot \vec{s}) Y_\nu)$. Luego, el primer término de lado derecho de la igualdad representa la reducción de la energía radiante dejando un elemento finito de volumen debido a la absorción. Finalmente, el último término a la derecha de la igualdad de la ecuación RTE es la tasa de emisión radiativa del elemento de volumen. La tasa de transferencia de calor por radiación es calculada integrando el RTE sobre todo el ángulo sólido y sobre todo el espectro electromagnético.

La RTE es una ecuación integro-diferencial, su resolución es altamente compleja. En consecuencia, es necesario introducir algunas simplificaciones para resolver la RTE [60]. En este trabajo se utilizan una estimación de la transferencia de calor por radiación para facilitar su cálculo, en particular el Discrete Ordinate Method (DOM) que ha sido ampliamente utilizado anteriormente por diferentes autores para este tipo de aplicaciones [61, 62, 63].

Discrete-ordinate method (DOM)

La intensidad de la radiación es una función de la posición, la dirección de propagación de la radiación y la longitud de onda de la emisión. Una estrategia de simplificación para simplificar su cálculo es dividir el ángulo sólido ($\phi = 4\pi$) en un número finito de direcciones, luego se aproxima la intensidad de radiación como un promedio de intensidad entre los intervalos discretos de ángulos sólidos. Este supuesto permite discretizar direccionalmente la transferencia de calor por radiación en una serie de ecuaciones diferenciales lineales. Este procedimiento corresponde al *Discrete-Ordinates Method* (DOM) [64].

DOM es desarrollado sin ningún supuesto sobre la opacidad del medio, por lo cual lo hace adecuado para utilizar en llamas muy luminosas y con altas concentraciones de hollín. Además, el algoritmo DOM es altamente compatible con el método de volúmenes finitos y puede ser implementado computacionalmente en múltiples dimensiones. En términos de su precisión, DOM ha demostrado ser robusto comparado con otros métodos más detallados y

de mayor requerimiento computacional como el Monte-Carlo [65].

Originalmente propuesto por F. Liu et al. [61], la resolución numérica se realiza en coordenadas cilíndricas, a través de la discretización direccional usando el set de cuadratura T_3 para el modelo de radiación DOM descrito por Thurgood et al. [66]. Es considerada la radiación proveniente de especies en fase gaseosa CO, CO₂, H₂O y de las partículas de hollín, los cuales son evaluados utilizando el método *Statistical Narrow-Band-based Correlated-K* (SNBCK) [64]. El método SNBCK divide el rango de espectro electromagnético continuo en nueve bandas de ancho espectral no uniforme, las que están optimizadas para cubrir un rango desde 150 – 9300 cm^{-1} . Las características radiativas de absorción para cada banda son aproximadas usando la función de decaimiento exponencial, tal cual como ha sido presentado por F. Liu en diversos estudios [64, 59, 61]. El promedio de la intensidad de radiación para cada *narrow-band* es determinado mediante la integración de la función exponencial sobre el ancho de la banda, la cual es estimada numéricamente usando el esquema de cuadratura de Gauss-Legendre de 4 puntos [67]. Basado en mediciones experimentales de Buckius y Tien [68], el coeficiente de absorción espectral del hollín se asume como $5,5 f_v \nu$, en donde f_v corresponde a la fracción en volumen de hollín y ν el número de onda de cada banda espectral del SNBCK. La validación de la implementación DOM con SNBCK se encuentra disponible en [69, 70], mientras que la evaluación del rendimiento computacional del método SNBCK se puede observar en el trabajo desarrollado por R. Demarco et al. [60].

3.1.3. CONSERVACIÓN DE ESPECIES EN MASA

En orden con determinar la composición química de una mezcla de gases en un determinado punto del flujo reactivo, en donde existen numerosos tipos de especies químicas presentes, la ecuación de conservación se puede escribir en términos de las especies químicas presentes. La ecuación de conservación de masa en coordenadas cilíndricas se

muestra en el Eq. (3.10) [71].

$$\rho v \frac{\partial Y_k}{\partial r} + \rho u \frac{\partial Y_k}{\partial z} = - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho Y_k V_{k,r}) - \frac{\partial}{\partial z} (\rho Y_k V_{k,z}) + W_k \dot{\omega}_k \quad (3.10)$$

$$\forall k \in (1, 2, \dots, KK)$$

Donde Y_k es la fracción en masa de la k -ésima especie química; $V_{k,r}$ y $V_{k,z}$ es la velocidad de difusión radial y axial de la k -ésima especie química respectivamente; W_k es el peso molecular de la k -ésima especie; KK es el total de especies gaseosas consideradas por la cinética química; $\dot{\omega}_k$ es la tasa de formación molar por unidad de volumen de la k -ésima especie química, la cual se calcula como [56]:

$$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^{N_r} \nu_{ki} \left(k_{fi} \prod_{j=1}^{KK} [X_j]^{\nu'_{ji}} - k_{ri} \prod_{j=1}^{KK} [X_j]^{\nu''_{ji}} \right) \quad (3.11)$$

$$\nu_{ji} = \nu''_{ji} - \nu'_{ji} \quad (3.12)$$

Con N_r es el numero total de reacciones que considera la cinética química utilizada; k_{fi} y k_{ri} son las tasas de reacción hacia adelante (*forward*) y hacia atrás (*reverse*) de la reacción i -ésima respectivamente; ν_{ji} representa el coeficiente de concentración molar neta de la especie química j -ésima en la reacción i -ésima. La interacción entre la formación y oxidación de hollín con la química en fase gaseosa es a través del término $\dot{\omega}_k$.

Finalmente, la ecuación de conservación de especies descrita en la Eq. (3.10) en estado estacionario se plantea de la forma descrita en la Eq. (3.13).

$$\rho u \frac{\partial Y_k}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho Y_k V_k) - W_k \dot{\omega}_k = 0 \quad \forall k \in (1, 2, \dots, KK) \quad (3.13)$$

3.1.3.1. MECANISMO DE CINÉTICA QUÍMICA

La cinética química en fase gaseosa es descrita utilizando el mecanismo desarrollado por el *Chemical Kinetics Department of German Aerospace Center (DLR)*, el cual será llamado mecanismo DLR en el presente documento. Este es un reciente mecanismo con rutas

avanzadas para la formación de *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (PAH), fue presentado originalmente por Slavinskaya el año 2009 [57], posteriormente fue mejorado por Dworkin et al. el año 2011 incluyendo nuevas reacciones y PAH pesados como el BAPHYR [2], finalmente Chernov et al. presenta modificaciones el año 2014 enfocados en mejorar el rendimiento de la cinética química en la combustión de metano [35]. El mecanismo DLR ha sido ampliamente utilizado y validado para diferentes configuraciones de llamas de coflujo de etileno [72, 52, 10, 73], el cual representa una mejora significativa respecto a los resultados obtenidos con cinéticas químicas más antiguas como el mecanismo ABF [74] o el planteado por Marinov [75].

El modelo DLR fue desarrollado principalmente para describir la cinética química de la combustión de llamas de metano o etileno, contiene 94 especies químicas y 719 reacciones en su forma original presentada el 2009 [57]. El mecanismo contempla el crecimiento y oxidación de especies de PAH con más cinco anillos aromáticos. La química para combustibles C_1 - C_2 en el mecanismo DLR esta basado en el modelo de Leeds [76], junto a actualizaciones desde el trabajos de Hughes et al. [77]. La ruta dominante para la formación del primer anillo aromático en el mecanismo DLR esta basado en el mecanismo de Slavinskaya [72] con las siguientes reacciones:



El mecanismo de crecimiento para especies aromáticas más grandes que el benceno se muestra en la Figura 3.3, los cuales son: el *Hydrogen-Abstraction Carbon-Addition* (HACA); migración de átomos de hidrogeno desde anillos de PAH; esquemas de adición de radicales libres; rutas de sustitución de methyl y adición acetileno; reacciones entre radicales aromáticos y moléculas. Varios radicales pequeños y pequeñas moléculas contienen desde uno a seis moléculas de carbono, las cuales son empleadas para el crecimiento de moléculas de PAH por abstracción de átomos de H desde los hidrocarburos. La migración de un átomo

de hidrogeno es considerado parte del set de reacciones que describen el HACA, el cual se muestra un esquema simplificado en la Figura 3.4 para una molécula de A1.



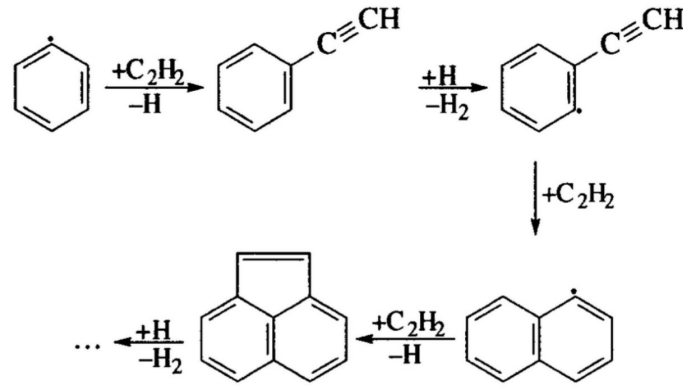


Figura 3.4: Representación esquemática simplificada del *pathway* HACA. Fuente: [7]

3.2. MODELO DE DINÁMICA DE AEROSOL

Dentro de las propiedades que más interesan actualmente en el estudio del hollín son el tamaño de partícula y la interacción con la fase gaseosa, para poder estudiar aquellas propiedades es necesario definir el modelo que servirá para describir la dinámica del hollín. Sea un volumen confinado de gas infinitesimal como el presentado en la Figura 3.5, se pueden identificar cinco procesos que ocurren simultáneamente que determinan la dinámica de aerosoles para el hollín [8]. Un primer grupo de fenómenos corresponden a los que ocurren al interior del volumen infinitesimal, los que incluyen relaciones de conversión gas-partícula (nucleación) y coagulación.

Un segundo grupo son los procesos que ocurren por fenómenos de transporte a través de la frontera del volumen infinitesimal descrito en la Figura 3.5, los que corresponden a la difusión, sedimentación y condensación por termoforesis. La ecuación general de dinámica (GDE) para la densidad de número de partículas, $n(v, r, t)$, incluye todos los procesos descritos a través de la ecuación de Smoluchowski [81]. Esta ecuación hace referencia a la ecuación de equilibrio poblacional, entonces para una densidad de número de partículas n_v en un determinado volumen entre v y $v + dv$ la ecuación de dinámica de partículas se puede expresar como la Eq. (3.17) [8].

$$\frac{\partial n_v}{\partial t} + \nabla \cdot n_v \mathbf{v} = \nabla \cdot D \nabla n_v + \left[\frac{\partial n_v}{\partial t} \right]_{growth} + \left[\frac{\partial n_v}{\partial t} \right]_{coag} + \left[\frac{\partial n_v}{\partial t} \right]_{frag} - \nabla \cdot c n_v \quad (3.17)$$

En esta expresión D representa el coeficiente de difusión, el cual es una función del

tamaño de partícula, luego c es la velocidad de la partícula resultante del campo de fuerzas externas; el segundo término de la expresión a la derecha de la igualdad corresponde a la suma de los términos de crecimiento de superficie; el tercer término representa coagulación por colisión entre partículas; el cuarto término representa el cambio en la densidad de número debido a los procesos de fragmentación.

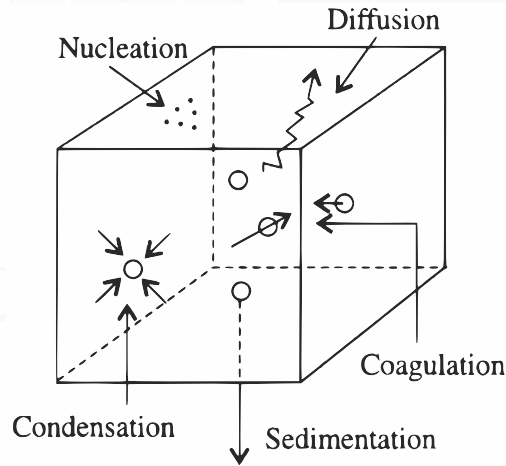


Figura 3.5: Procesos involucrados en la determinación del tamaño de partículas de aerosoles en un pequeño volumen de elemento gaseoso. Fuente: [8]

En general, teóricamente existen un número infinito de tamaños discretos de partículas para representar los aerosoles contenidos en el ambiente, en consecuencia, el GDE es no lineal y una ecuación integro-diferencial parcial. Por lo tanto, al igual que el caso de la RTE se debe proponer una simplificación numérica para poder obtener una solución, para lo cual uno de los enfoques existentes para la resolución de la GDE es el *finite sectional approximation* [82]. Este método es utilizado para aproximar virtualmente el espectro continuo de tamaños por medio de un set finito de clases con tamaños representativos, en donde todas las partículas pertenecientes a una clase se consideran que tienen igual tamaño. De esta manera se logra simplificar discretizando el complejo problema planteado inicialmente desde la Eq. (3.17).

3.2.1. MODELO SECCIONAL DE DINÁMICA DE AEROSOL

El modelo seccional de hollín de dinámica de aerosoles usado en el presente trabajo de tesis está basado en un enfoque de pivote fijo, el cual es una adaptación desde la descripción

clásica del modelo seccional de la ecuación de balance poblacional [83]. El rango de masa para un agregado de hollín es dividido en un número discreto de secciones, donde cada sección representa una colección de agregados con una masa fija predefinida. La representación en masa de las secciones corresponde a una progresión geométrica con proporción común³ f_s y el factor de escala que es igual a la masa de un dímero, U_{DIM} . La Eq. (3.18) muestra la relación existente entre la masa por agregado (U_i g/#) de la i -ésima sección con el *spacing factor* y el factor de escala.

$$U_i = U_{DIM} \cdot f_s^{i-1} \quad (3.18)$$

Todos los agregados de hollín en una sección se asumen que tienen características similares, por lo tanto es posible modelar los agregados de una sección por la media de cada uno de sus características, luego un agregado de hollín se clasifica en una sección en específico según su masa. Las ecuaciones de transporte para la densidad en número de agregados de hollín es resuelta para cada sección.

La formación inicial de un dímero de hollín se define como nucleación, el que se forma desde especies precursoras en fase gaseosa. Los dímeros de hollín se asumen esféricos y son incluidos a la primera sección, a lo que se le llamará partícula primaria. Los procesos que hacen incrementar la masa del agregado permiten que una partícula se mueva desde una sección inferior a una mayor. Por otro lado, una partícula se puede mover de una sección mayor a una menor por medio de la oxidación o la fragmentación, ya que son procesos que disminuyen la masa del agregado.

Además de la ecuación de densidad en número de agregados, se considera la ecuación de transporte para la densidad en número de partículas primarias. Según la conservación entre agregados y partículas primarias, la ecuación adicional de transporte considerada permite al modelo estimar las características observadas experimentalmente en el hollín, como lo es la estructura fractal de las partículas de hollín [29, 30, 32].

Se deben realizar simplificaciones para obtener la ecuación que permite tener la densidad de número de partículas primarias. Las partículas primarias se consideran perfectamente esféricas, luego con los agregados se asume que comparten características medias todas

³ También llamado *sectional spacing factor*

las partículas primarias que pertenecen a una misma sección. También se asume que los dímeros están unidos siempre por un punto de contacto, es decir no existe *overlapping*. Otra simplificación es asumir que existe una dimensión fractal universal, la cual se denota como D_f y es igual a 1,8 para cada agregado mayor que una partícula primaria esférica, mientras que para partículas más pequeñas se asumen esferas altamente densas ($D_f = 3,0$) [32, 84, 40]. Una dimensión fractal constante es un supuesto común en el modelamiento de dinámica de aerosoles en procesos de nucleación, coagulación y crecimiento de superficie [85, 86, 62].

La estructura del agregado ahora puede ser determinada al saber la dimension fractal, la masa de un solo agregado por sección, la densidad en número de partículas primarias y de agregados. Las propiedades del hollín pueden que pueden ser extraídas del modelo son: distribución del tamaño de partículas (PSD), fracción en volumen de hollín (f_s), diámetro de partícula primaria, área superficial de agregados y el número de partículas primarias por agregado.

Luego basado en la descripción entregada anteriormente, la ecuaciones de conservación de densidad en número de agregados y partículas primarias en coordenadas cilíndricas se presentan en la Eq. (3.19) y (3.20), para agregados y partículas respectivamente.

$$\rho v \frac{\partial N_i^a}{\partial r} + \rho u \frac{\partial N_i^a}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho N_i^a V_{i,r}^a) - \frac{\partial}{\partial z} (\rho N_i^a V_{i,z}^a) + \rho \dot{S}_i^a \quad (3.19)$$

$$\rho v \frac{\partial N_i^p}{\partial r} + \rho u \frac{\partial N_i^p}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho N_i^p V_{i,r}^p) - \frac{\partial}{\partial z} (\rho N_i^p V_{i,z}^p) + \rho \dot{S}_i^p \quad (3.20)$$

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

Los subíndices a y p se refiere a los parámetros asociados a los agregados y a las partículas primarias respectivamente; N_i es el número de partículas por unidad de masa en la mezcla de gases para la i -ésima sección; MS es el número total de secciones de hollín; V_i es la velocidad de difusión de las partículas de hollín en la i -ésima sección; $\dot{S}_i$ contiene los términos asociados a la tasa de cambio de la masa de la sección, la cual puede ser expresada en términos de los procesos involucrados en el modelo, los cuales son descritos

en la Eq. (3.21).

$$\dot{S}_i = \left(\frac{\partial N_i}{\partial t} \right)_{nu} + \left(\frac{\partial N_i}{\partial t} \right)_{cond} + \left(\frac{\partial N_i}{\partial t} \right)_{sg} + \left(\frac{\partial N_i}{\partial t} \right)_{ox} + \left(\frac{\partial N_i}{\partial t} \right)_{coag} + \left(\frac{\partial N_i}{\partial t} \right)_{fr} \quad (3.21)$$

donde los procesos considerados son el *soot inception* (*nu*), *surface condensation* (*cond*), *chemical surface growth* (*sg*), oxidación (*ox*), coagulación (*coag*) y fragmentación (*fr*). El *inception* sólo es considerado para la primera sección, debido que por la física del mecanismo solo puede formar partículas primarias.

3.2.1.1. MODELO DE NUCLEACIÓN

Desde la perspectiva de las rutas de formación de hollín basadas en PAH, la formación y el crecimiento de especies aromáticas representan el puente entre la química de la combustión y la formación de hollín. Este supuesto esta basado principalmente en la evidencia de la dependencia que existe entre las pequeñas partículas de hollín y las moléculas de PAH [7, 13, 87]. Luego, la nucleación esta basada en el modelo de dimerización de un par de moléculas de PAH, con una tasa de formación que es considerada proporcional a la tasa de colisión entre partículas de PAH [46, 1]. El *sticking efficiency* es usado para calcular la tasa de nucleación desde la tasa de colisiones. Finalmente la nucleación es determinada por la relación descrita en la Eq. (3.22).

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial t} \right)_{nu} = \frac{A_v^2}{\rho} \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{C_{mass}}} \sum_{k=1}^{K_{PAH}} \sum_{j=k}^{K_{PAH}} n_{k,j} \sqrt{\frac{N_{C,k} + N_{C,j}}{N_{C,k} N_{C,j}}} \left(\frac{d_{PAH,k} + d_{PAH,j}}{2} \right)^2 [PAH]_k [PAH]_j \quad (3.22)$$

En esta expresión, k_B es la constante de Boltzmann⁴; C_{mass} es la masa de un átomo de carbono; N_c es el número de átomos de carbono de la especie de PAH; d_{PAH} es el diámetro de la especie de PAH; A_v es el número de Avogadro; $[PAH]$ denota la concentración molar de la especie de PAH; K_{PAH} es el número total de especies que realizan nucleación; n_{kj}

⁴No confundir con la constante de Stefan-Boltzmann, la constante de Boltzmann fue nombrada por su creador Ludwig Boltzmann y relaciona la energía cinética promedio de una partícula de gas con la temperatura del gas.

es la *sticking efficiency* de colisión de dos partículas de PAH. En el presente trabajo son utilizadas diferentes especies de PAH en la nucleación para el modelo de hollín, en los que se incluye el BAPYR, BAPYR*S y BGHIF [35].

3.2.1.2. MODELO DE CONDENSACIÓN

Otro método de crecimiento de las partículas de hollín considera la interacción gas-partícula, basado en la absorción de especies en fase gaseosa en la superficie de la partícula de hollín, fenómeno que se le llama condensación. Similar a la nucleación, la condensación es modelado utilizando la colisión entre una especie condensada y la superficie de partículas de hollín [46]. Las moléculas de PAH que pueden condensar se asume que son las mismas que pueden formar dímeros. La tasa de cambio de la masa en la sección *i-esima* se calcula como se presenta en la Eq. (3.23).

$$I_{cond,i} = \sum_{k=1}^{K_{PAH}} \gamma_{ik} \beta_{ik} N_{C,k} C_{mass} [PAH]_k N_i^a \quad (3.23)$$

Donde $I_{cond,i}$ es la tasa de cambio del crecimiento de masa de la *i-esima* sección de agregado de hollín debido a la condensación, en unidades de $g_s/g_{mix}/sec$, y siempre es no-negativo; β_{ik} es el *collision kernel* de la *k-esima* especie de PAH en la *i-esima* sección de agregados de hollín; γ_{ik} es la *sticking probability*, es decir, la probabilidad de que una molécula de PAH condense en la superficie de la partícula de hollín luego de una colisión.

La evaluación del crecimiento de masa debe ser interpretado desde la perspectiva del modelo seccional. Se tiene que para el modelo la masa por agregado es fija, entonces el crecimiento de masa por agregado en la sección *i* es reflejado por la transferencia de un monto equivalente de masa, en términos de números de agregados desde la sección *i* hacia la *i + 1*. En orden de conservar el número de partículas primarias, el término de crecimiento es multiplicado por el número de partículas primarias por agregado en la ecuación de transporte para partículas primarias de la Eq. (3.20). Lo descrito anteriormente se presenta

en la Eq. (3.24).

$$\left(\frac{\partial N_i^a}{\partial t}\right)_{cond} = \begin{cases} -\frac{I_{cond,1}}{m_2-m_1} & \text{if } i = 1 \\ \frac{I_{cond,i-1}}{m_i-m_{i-1}} - \frac{I_{cond,i}}{m_{i+1}-m_i} & \text{if } i = 2, \dots, MS - 1 \\ \frac{I_{cond,MS-1}}{m_{MS}-m_{MS-1}} & \text{if } i = MS \end{cases} \quad (3.24)$$

$$\left(\frac{\partial N_i^p}{\partial t}\right)_{cond} = \begin{cases} -\frac{I_{cond,1}}{m_2-m_1} n_{p,1} & \text{if } i = 1 \\ \frac{I_{cond,i-1}}{m_i-m_{i-1}} n_{p,i-1} - \frac{I_{cond,i}}{m_{i+1}-m_i} n_{p,i} & \text{if } i = 2, \dots, MS - 1 \\ \frac{I_{cond,MS-1}}{m_{MS}-m_{MS-1}} n_{p,i-1} & \text{if } i = MS \end{cases} \quad (3.25)$$

En donde m_i representa la masa de la i -ésima sección de agregado; $n_{p,i}$ es el número de partículas primarias por agregado de la i -ésima sección y es igual a N_i^p/N_i^a . Cabe señalar que para la primera sección, la condensación podría hacer que las partículas dejen esta sección, por lo que la tasa de crecimiento siempre es negativa, además dado que esta sección sólo contiene dímeros de hollín la tasa para las partículas primarias y agregados es igual. En contraste con aquello, el término de crecimiento de la última sección es siempre positiva. Se debe destacar que la suma de todos los términos de crecimiento es igual a cero como se presenta en la Eq. (3.26), esto para asegurar que no se produzca generación numérica de nuevas partículas debido a la precisión numérica de la resolución de los modelos de crecimiento.

$$\sum_{i=1}^{MS} \left(\frac{\partial N_i^a}{\partial t}\right)_{cond} = \sum_{i=1}^{MS} \left(\frac{\partial N_i^p}{\partial t}\right)_{cond} = 0 \quad (3.26)$$

3.2.1.3. MODELO DE CRECIMIENTO DE SUPERFICIE Y OXIDACIÓN

Las reacciones químicas en la superficie de las partículas de hollín con las especies en fase gaseosa considerados en el presente trabajo son detallados en la Tabla 3.1. El aumento de masa del hollín y oxidación por oxígeno (O_2) esta basado en el esquema reaccional *Hydrogen-Abstraction-Carbon-Addition* (HACA) [46, 1]. En el esquema de HACA la cinética de las reacciones en las superficie son descritas utilizando el concepto de *surface sites*, también llamadas *armchair sites*, los cuales corresponden a un sitio con cuatro átomos de carbono como se muestra en la Figura 3.6. Los átomos de carbono son saturados

TABLA 3.1: Reacciones de crecimiento de superficie basado en modelo HACA y reacciones de oxidación para $k = aT^b e^{-E_a/RT}$. Fuente: [1].

No.	Reacción	$A \frac{cm^3}{mol s}$	b	$E_a \frac{kcal}{mol}$
S1	$C_{soot}-H + H \rightleftharpoons C_{soot} \circ + H_2$	$4,2 \cdot 10^{13}$	0,00	13,00
S2	$C_{soot}-H + OH \rightleftharpoons C_{soot} \circ + H_2O$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0,73	1,43
S3	$C_{soot} \circ + H \rightarrow C_{soot}-H$	$2,0 \cdot 10^{13}$	0,00	0,00
S4	$C_{soot} \circ + C_2H_2 \rightarrow C_{soot}-H + H$	$8,0 \cdot 10^7$	1,56	3,8
S5	$C_{soot} \circ + O_2 \rightarrow 2CO + product$	$2,2 \cdot 10^{12}$	0,00	7,50
S6	$C_{soot}-H + OH \rightarrow CO + product$	$\gamma_{OH} = 0,13$		[1, 53]

($C_{soot}-H$) o deshidrogenados ($C_{soot} \circ$) en la superficie de las partículas de hollín. Luego, la concentración de sitios saturados que no corresponden a *armchair sites* ($[C_{soot}-H]$) es calculado como se presenta en la Eq. (3.27) [10].

$$[C_{soot} - H]_i = N_i \frac{A_{s,i}}{A_v} \chi_{C_{soot}-H} \quad mol/cc \quad (3.27)$$

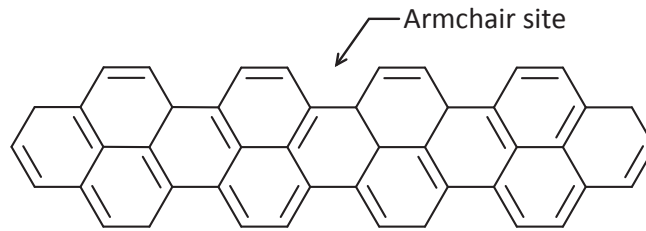


Figura 3.6: Ilustración de *armchair sites* en la superficie de partículas de hollín. Fuente: [5].

Donde $\chi_{C_{soot}-H}$ es el número de *armchair sites* por unidad de superficie de hollín, el que es considerado constante con un valor de $2,30 \cdot 10^{15} sites/cm^2$ [1]; $A_{s,i} cm^2/cc$ es el área de superficie de una partícula de hollín de la *i-esima* sección; A_v es el número de Avogadro; N_i es el número de partículas de hollín en la *i-esima* sección. La concentración de sitios

deshidrogenizados $[C_{soot^\circ}]$ es calculado a través del $\chi_{C_{soot^\circ}}$, el cual representa el número de sitios deshidrogenizados por unidad de superficie. Luego, asumiendo estado estacionario para el C_{soot° , se puede calcular desde la Eq. (3.28) para encontrar las tasas de S4 y S5 referidas a la Tabla 3.1.

$$\chi_{C_{soot^\circ}} = \frac{(k_1 [H] + k_2 [OH]) \chi_{C_{soot-H}}}{k_{-1} [H_2] + k_{-2} [H_2O] + k_3 [H] k_4 [C_2H_2] + k_5 [O_2] + k_1 [H] + k_2 [OH]} \quad (3.28)$$

Así, la tasa de aumento de masa debido al HACA se muestra en la Eq. (3.29) y la reducción de masa debido a la oxidación por O_2 en la Eq. (3.30), ambas para cada i -ésima sección del modelo de hollín.

$$I_{C_2H_2,i} = 2 \alpha C_{mass} \frac{A_{s,i}}{A_v} k_4 [C_2H_2] N_i^p \chi_{C_{soot^\circ}} \quad (3.29)$$

$$I_{O_2,i} = 2 \alpha C_{mass} \frac{A_{s,i}}{A_v} k_5 [O_2] N_i^p \chi_{C_{soot^\circ}} \quad (3.30)$$

Donde $A_{s,i}$ es el área superficial de la partícula primaria de la i -ésima sección; α es el parámetro de reactividad de la superficie del hollín, también llamado *steric factor*. El esquema HACA para las reacciones en la superficie del hollín utiliza el parámetro α , el cual tiene un origen empírico y representa la fracción de la superficie que esta "disponible" para reaccionar. Físicamente, este parámetro permite incluir en el modelo que una especie gaseosa colindante no pueda reaccionar con la superficie del hollín por encontrarse en un plano inaccesible [88]. También existe evidencia experimental de una dependencia de la temperatura del parámetro α , el que es explicado por el fenómeno del envejecimiento del hollín [50, 89, 87, 90].

La oxidación del hollín por medio del radical OH es modelado basado en la teoría cinética de colisiones con una probabilidad γ_{OH} , que corresponde a la probabilidad de que una colisión entre el radical OH y un agregado de hollín resulte en una reacción, el cual toma un valor de $\gamma_{OH} = 0,13$ en la tasa de oxidación por radical OH presentado en la Eq.

(3.31) [53, 1, 54].

$$I_{OH,i} = \gamma_{OH} \beta_{OH,i} C_{mass} [OH] N_i^a \quad (3.31)$$

Luego, la tasa de cambio del número de partículas primarias y agregados de hollín por sección debido al crecimiento de superficie es evaluado utilizando las Eq. (3.24) y (3.25), pero sustituyendo el término $I_{cond,i}$ por $I_{C_2H_2,i}$, tal como se presenta en la Eq. (3.32) y (3.33) para agregados y partículas respectivamente.

$$\left(\frac{\partial N_i^a}{\partial t} \right)_{sg} = \begin{cases} -\frac{I_{C_2H_2,1}}{m_2-m_1} & \text{if } i = 1 \\ \frac{I_{C_2H_2,i-1}}{m_i-m_{i-1}} - \frac{I_{C_2H_2,i}}{m_{i+1}-m_i} & \text{if } i = 2, \dots, MS - 1 \\ \frac{I_{C_2H_2,MS-1}}{m_{MS}-m_{MS-1}} & \text{if } i = MS \end{cases} \quad (3.32)$$

$$\left(\frac{\partial N_i^p}{\partial t} \right)_{sg} = \begin{cases} -\frac{I_{C_2H_2,1}}{m_2-m_1} n_{p,1} & \text{if } i = 1 \\ \frac{I_{C_2H_2,i-1}}{m_i-m_{i-1}} n_{p,i-1} - \frac{I_{C_2H_2,i}}{m_{i+1}-m_i} n_{p,i} & \text{if } i = 2, \dots, MS - 1 \\ \frac{I_{C_2H_2,MS-1}}{m_{MS}-m_{MS-1}} n_{p,i-1} & \text{if } i = MS \end{cases} \quad (3.33)$$

Luego, la tasa de cambio del número de partículas primarias y agregados de hollín por sección debido a la oxidación es ligeramente diferente, lo cual se presenta en las Eq. (3.34) y (3.35).

$$\left(\frac{\partial N_i^a}{\partial t} \right)_{ox} = \begin{cases} \frac{I_{ox,2}}{m_2-m_1} - \frac{I_{ox,1}}{m_1} & \text{if } i = 1 \\ \frac{I_{ox,i+1}}{m_{i+1}-m_i} - \frac{I_{ox,i}}{m_i-m_{i-1}} & \text{if } i = 2, \dots, MS - 1 \\ \frac{I_{ox,MS}}{m_{MS-1}-m_{MS}} & \text{if } i = MS \end{cases} \quad (3.34)$$

$$\left(\frac{\partial N_i^p}{\partial t} \right)_{ox} = \begin{cases} \frac{I_{ox,2}}{m_2-m_1} n_{p,2} - \frac{I_{ox,1}}{m_1} & \text{if } i = 1 \\ \frac{I_{ox,i+1}}{m_{i+1}-m_i} n_{p,i+1} - \frac{I_{ox,i}}{m_i-m_{i-1}} n_{p,i} & \text{if } i = 2, \dots, MS - 1 \\ \frac{I_{ox,MS}}{m_{MS-1}-m_{MS}} n_{p,MS} & \text{if } i = MS \end{cases} \quad (3.35)$$

Donde $I_{ox,i}$ representa la tasa de oxidación para la i -ésima sección en unidades de $g/cc/sec$, la cual siempre es no-positivo (la oxidación disminuye la masa de hollín). Se calcula diferente a los mecanismos de formación, debido a que el mecanismo actúa moviendo partículas desde secciones superiores a inferiores, es decir, en dirección opuesta al crecimiento de superficie y a la condensación.

3.2.1.4. MODELO DE COAGULACIÓN

La coagulación consiste en la unión permanente de dos partículas de hollín que han colisionado, lo cual incrementa el tamaño del agregado teniendo como consecuencia el aumento del número de partículas primarias por agregado de hollín en una sección de mayor masa, mientras que disminuye la concentración de agregados de hollín en una sección de menor masa. En total, la coagulación disminuye el número total de agregados, esto debido a que desde la colisión de dos partículas se tiene sólo una al final del proceso, no obstante la cantidad total de partículas primarias permanece constante. La tasa de coagulación es estimada por medio de la tasa de colisión entre dos agregados de hollín, el cual ocurre en un régimen asociado al número de Knudsen [91, 92] con un *sticking probability* [80]. La coagulación por agregados y partículas primarias en la i -ésima sección es calculado según lo presentado en las Eq. (3.36) y (3.37) [10].

$$\left(\frac{\partial N_i^a}{\partial t}\right)_{coag} = \sum_{\substack{k \leq j \leq i \\ m_{i-1} \leq m_j + m_k \leq m_{i+1}}} \left(1 - \frac{\delta_{j,k}}{2}\right) \eta \eta_p \beta_{j,k} \xi_{j,k} N_j^a N_k^a - N_i^a \sum_{k=1}^{MS} \beta_{i,k} \xi_{i,k} N_k^a \quad (3.36)$$

$$\left(\frac{\partial N_i^p}{\partial t}\right)_{coag} = \sum_{\substack{k \leq j \leq i \\ m_{i-1} \leq m_j + m_k \leq m_{i+1}}} \left(1 - \frac{\delta_{j,k}}{2}\right) \eta \beta_{j,k} \xi_{j,k} N_j^a N_k^a - \eta_{p,i} N_i^a \sum_{k=1}^{MS} \beta_{i,k} \xi_{i,k} N_k^a \quad (3.37)$$

Donde m_i corresponde a la masa representativa de un agregado en la i -ésima sección; $\delta_{j,k}$ es la función Kronecker delta; $\beta_{i,k}$ es el *collision kernel* de dos agregados de la i -ésima sección con otro de la k -ésima sección [91, 92, 93]; $\eta_{p,i}$ es el número de partículas primarias por agregado en la i -ésima sección; $\xi_{j,k}$ es la eficiencia de coagulación de la colisión de dos agregados de la i -ésima sección con otro de la k -ésima sección, el cual en este trabajo se utiliza $\xi_{j,k} = 0,20$ [63]. El parámetro η es el aumento de peso formado entre dos secciones adyacentes, entonces para que se cumpla la conservación de masa de los agregados se

calcula como se presenta en la Eq. (3.38) [10].

$$\eta = \begin{cases} \frac{m_{i+1} - (m_j + m_k)}{m_{i+1} - m_i} & \text{if } m_i \leq m_j + m_k \leq m_{i+1} \\ \frac{m_{i-1} - (m_j + m_k)}{m_{i-1} - m_i} & \text{if } m_{i-1} \leq m_j + m_k \leq m_i \end{cases} \quad (3.38)$$

Luego el factor η_p asigna las partículas primarias de dos secciones adyacentes, de manera tal que el tamaño de partículas primarias y el número sea conservado y se calcula como se muestra en la Eq. (3.39) [10].

$$\eta_p = \frac{m_i}{m_j + m_k} (n_{p,j} + n_{p,i}) \quad (3.39)$$

Donde $n_{p,i}$ es el número de partículas primarias por agregado en la i -ésima sección y se calcula como $n_{p,i} = N_i^p / N_i^a$; el factor $m_i / (m_j + m_k)$ asigna las partículas primarias a dos secciones adyacentes tal que el tamaño se conserve.

La coagulación de dos partículas no-esféricas se caracteriza por la movilidad dada por el concepto de diámetro equivalente d_m y el diámetro de colisión d_c . El *collision kernel* para dos agregados en un régimen de número entero de Knudsen se puede expresar de forma similar al de dos partículas esféricas, tal como se muestra en la Eq. (3.40)

$$\beta_{j,k} = 4 \pi R_{abs} (D_j + D_k) f_D \quad (3.40)$$

Donde R_{abs} es el radio de absorción del *cluster* de esferas; D_j y D_k son el coeficiente de difusión para las partículas de las secciones j -ésima y k -ésima respectivamente; f_D es el factor de corrección del régimen de transición. La expresión para el radio de absorción del *cluster* de esferas es la suma de los radios de colisión para dos partículas colindantes, en donde para el presente trabajo se utiliza la misma expresión sugerida por Zurita-Gotor and Rosner [94].

El coeficiente de difusión D es calculado para cada sección como moléculas libres en régimen continuo, tal como se presenta en la Eq. (3.41). El coeficiente de difusión total utilizado en la Eq. (3.40) es la suma de los dos valores.

$$D = \frac{k_b T C_c (Kn)}{3 \pi \mu d_m} \quad (3.41)$$

Donde k_b es la constante de Boltzmann; T es la temperatura local del gas; μ es la viscosidad del gas; d_m es el diámetro de movilidad, $C_c(Kn)$ es el factor de corrección de deslizamiento de Cunningham, el cual es una función del número de Knudsen (Kn) y es calculado como se muestra en la Eq. (3.41) [95].

$$C_c(Kn) = 1 + 1,612 Kn \quad (3.42)$$

Y el número de Knudsen se define como:

$$Kn = \frac{2 \lambda_{mfp}}{d_m} \quad (3.43)$$

Donde λ_{mfp} es el *mean free path* de un gas, concepto físico que representa la distancia media que recorre una partícula en un medio de gas entre colisiones sucesivas, en el presente trabajo se utiliza el dato tabulado para el aire [10].

Regresando a la Eq. (3.40), el factor de corrección de régimen de transición f_D es obtenido desde la aproximación de la teoría *flux-matching*, con la formulación propuesta por Dahneke y se presenta en la Eq. (3.44) [96].

$$f_D = \frac{1 + Kn_D}{1 + 2 Kn_D (1 + Kn_D)} \quad (3.44)$$

Donde Kn_D es el número de difusión de Knudsen, el cual caracteriza la transición entre un régimen de difusión molecular libre y uno continuo, el que se define como:

$$Kn_D = \frac{\lambda_{mfp,12}}{R_{abs}} \quad (3.45)$$

Para lo cual el parámetro $\lambda_{mfp,12}$ representa la difusión en *mean free path*, el que depende de la masa de la partícula de cada sección *i-esima* (m_i) y del coeficiente de difusión de la partícula y se calcula como se muestra en la Eq. (3.46).

$$\lambda_{mfp,12} = \frac{D_j + D_k}{\sqrt{\frac{2k_B T}{\pi} \left(\frac{1}{m_j} + \frac{1}{m_k} \right)}} \quad (3.46)$$

El diámetro de movilidad de un agregado de hollín es calculado como [10]:

$$d_m = \begin{cases} 2 r_p n_p^{0.43} & \text{en regimen molecular libre} \\ 2 R_f \left(\frac{D_f - 1}{2} \right) & \text{en regimen continuo} \end{cases} \quad (3.47)$$

Luego se tiene que r_p representa el radio de la partícula primaria; n_p es el número de partículas primarias en un agregado; D_f corresponde a la dimensión fractal; R_f es el radio de un agregado el cual se define como:

$$R_f = r_p f n_p^{1/D_f} \quad (3.48)$$

En donde f es el *volume filling factor*, el que explica el hecho de que aunque exista un agregado en donde estén estrechamente unidos los monómeros no pueden utilizar todo el volumen disponible [97].

3.2.1.5. MODELO DE FRAGMENTACIÓN

La fragmentación es el proceso en donde existe un quiebre de una cadena de partículas primarias que forman un agregado de hollín, es decir se rompe la unión existente entre dos partículas primarias. En este trabajo se considera que el motor de la fragmentación es la oxidación. El modelo asume el quiebre produce dos agregados "hijos" con igual masa en razon 1:1, además no existe fragmentación para un agregado conformado por solo dos partículas primarias (dímero). Basado en los supuestos indicados anteriormente, la tasa de fragmentación de un agregado en la i -ésima sección es expresada en la Eq. (3.49) y (3.50) [98].

$$\left(\frac{\partial N_i^a}{\partial t} \right)_{fr} = \begin{cases} \Gamma_+ S_2 N_2^a & \text{if } i = 1 \\ (\Gamma - 1) S_i N_i^a + \Gamma_+ S_{i+1} N_{i+1}^a & \text{if } i = 2, \dots, MS - 1 \\ (\Gamma - 1) S_{MS} N_{MS}^a & \text{if } i = MS \end{cases} \quad (3.49)$$

$$\left(\frac{\partial N_i^p}{\partial t}\right)_{fr} = \begin{cases} \frac{\Gamma_+ S_2 N_2^a n_{p,2}}{f_s} & \text{if } i = 1 \\ (\Gamma - 1) S_i N_i^a n_{p,i} + \frac{\Gamma_+ S_{i+1} N_{i+1}^a n_{p,i+1}}{f_s} & \text{if } i = 2, \dots, MS - 1 \\ (\Gamma - 1) S_{MS} N_{MS}^a n_{p,MS} & \text{if } i = MS \end{cases} \quad (3.50)$$

Donde Γ y Γ_+ son la función de distribución de ruptura, la cual distribuye los agregados recién formados por fragmentación en dos secciones adyacentes, tal que se conserve el número de partículas primarias y la masa de los agregados. La función de distribución de ruptura se calcula como:

$$\Gamma = \frac{f_s - 2}{f_s - 1} \quad (3.51)$$

$$\Gamma_+ = \frac{f_s}{f_s - 1} \quad (3.52)$$

Luego, desde la Eq. (3.51) el parámetro S_i es la tasa de fragmentación por agregado y su forma de calcularlo se muestra en la Eq. (3.53).

$$S_i = 1,0 \cdot 10^5 r_{ox,i} (n_{p,i})^{1/D_f} \quad (3.53)$$

Donde $r_{ox,i}$ es la tasa de oxidación sobre la masa de un agregado de hollín en la sección i -ésima por unidad de área superficial; D_f denota la dimensión fractal del agregado [9].

3.3. MÉTODOS NUMÉRICOS

Posterior a haber definido las ecuaciones que gobiernan los modelos utilizados en el presente trabajo en las Secciones 3.1 y 3.2, se debe elaborar una metodología de resolución del problema, dado que no hay solución analítica al modelo entonces se debe recurrir a una discretización para aplicar métodos numéricos, en particular se utiliza en este trabajo de tesis el método de volúmenes finitos.

El *Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations* (algoritmo SIMPLE) es usado para manejar la resolución de las presiones y la velocidad de forma acoplada [99]. El

acoplamiento entre la presión y la velocidad en el algoritmo SIMPLE es manejado por la transformación de la ecuación de continuidad, la cual es llevada a una ecuación de corrección de presiones. Los términos difusivos de la ecuación de transporte son discretizados usando un esquema de diferencia central de segundo orden, mientras que los términos convectivos son discretizados por el esquema *power law* [55].

Las ecuaciones de masa, momentum, especies químicas, energía y modelo seccional de aerosoles están altamente relacionadas entre ellas mismas, ya que interactúan en el aspecto termodinámico, relaciones de ecuaciones de transporte y la cinética química. Por lo tanto se utiliza una metodología para aligerar la carga del modelo debido a las fuertes interacciones entre las ecuaciones de transporte y la combustión, de esta manera evita utilizar una cantidad excesiva de memoria por resolver de manera simultánea un sistema de ecuaciones diferenciales parciales [9, 80]. La estrategia utilizada para resolver las ecuaciones planteadas es un método semi-acoplado, en donde en una iteración se resuelve por separado tres grupos de ecuaciones: las (1) ecuaciones del flujo de fluidos, (2) ecuaciones de fase gaseosa y (3) modelo de dinámica de aerosoles. Las cantidades para cada uno de los grupos son resueltos por separado y luego son actualizados en la siguiente iteración.

La fase gaseosa y la dinámica de aerosoles involucran sistemas de ecuaciones para múltiples especies, múltiples etapas y reacciones químicas que requieren la mayor parte del tiempo computacional de la simulación, el cual corresponde alrededor del 90 % del tiempo de cada iteración según el trabajo de Eaves et al. [10]. La forma más efectiva de afrontar el problema del elevado costo computacional es reducir el número de iteraciones implementando métodos eficientes de CFD, los cuales sean compatibles con la computación paralela [9]. Un método eficiente compatible es el *Tri-Diagonal Matrix Algorithm* (TDMA), el cual es utilizado para resolver las ecuaciones de momentum radial y axial, corrección de presiones y ecuaciones de energía.

El método de eliminación Gaussiana es usado para resolver el sistema lineal de ecuaciones por cada volumen de control (VC). Las ecuaciones de especies químicas son resueltas VC-por-VC hasta cubrir todo el dominio computacional. Entonces, los agregados de hollín por sección y la densidad en número son resueltos de la misma forma que la especies

químicas, es decir, por eliminación Gaussiana [10, 5].

La metodología planteada anteriormente representa un gran potencial de solución a las simulaciones de procesos de combustión, las cuales en la actualidad son muy intensivas en recurso computacional debido al detalle en los modelos de cinética química y dinámica de aerosoles. Además los algoritmos y métodos numéricos planteados son compatibles para el uso de librerías para computación en paralelo.

3.3.1. IMPLEMENTACIÓN DE PARALELIZACIÓN COMPUTACIONAL

La utilización de los modelos descritos en el presente capítulo inicia con su desarrollo y implementación computacional realizada por los investigadores del *National Research Council of Canada* (NRCA). Respecto al costo computacional, una implementación con un código secuencial es realizada por F. Liu, quien reportó tiempos computacionales de 5 min por iteración utilizando un Pentium 4@2,0 Ghz, además del mecanismo cinético químico GRI-Mech 3,0 de 36 especies gaseosas y modelo de hollín semi-empírico de dos ecuaciones [100]. Luego una implementación secuencial con el mismo computador con la cinética química ABF [1], con un total de 101 especies gaseosas, junto al modelo seccional presentado en la Sección 3.2 con 35 secciones tarda alrededor de 35 min por iteración [9]. Es por estos motivos que es importante la implementación de computo en paralelo para estos modelos complejos de resolver, lo que los hace poco aplicables en la realidad por los extensos periodos de tiempo (cercano a 3 meses) para poder tener resultados de las simulaciones.

Considerando la independencia espacial de las subrutinas para resolver las especies químicas y el modelo de dinámica de aerosoles, se utiliza una metodología de paralelización llamada *domain decomposition method* (DDM) [101]. El dominio es descompuesto en $NUMP$ sub dominios, en donde cada uno es considerado con una cantidad fija de nodos en cada iteración, para $NUMP$ igual al número de procesadores a utilizar.

En la Figura 3.7 se muestran tres diferentes esquemas de DDM, en donde los números representan los subdominios para un caso con un $NUMP = 4$. En el proceso de seleccionar un esquema primero se debe asegurar que sean lo más simétricos cada subdominios respecto al tamaño del problema, es decir, en un caso óptimo que tengan la misma cantidad de

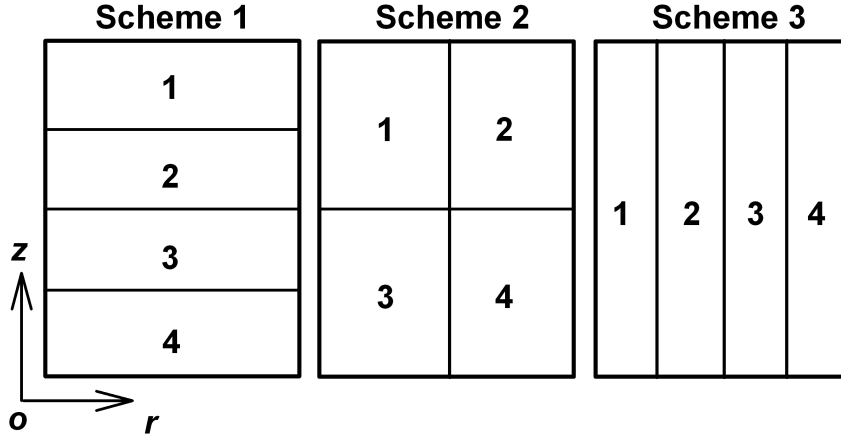


Figura 3.7: Ilustración de 3 esquemas diferentes de descomposición del dominio computacional para $NUMP = 4$. Fuente: [9].

volúmenes de control [102]. En particular el segundo esquema presenta problemas al escalar a una mayor cantidad de procesadores, debido a que la cantidad de volúmenes de control para el *overlapping* en los bordes de cada subdominio es mayor. El tercer esquema también presenta problemas al escalar, debido a que en aspectos relativos respecto al esquema uno, al tener menos volúmenes de control a nivel radial es posible utilizar un $NUMP$ mayor con el esquema uno que el tres. Por lo tanto el esquema uno es el seleccionado por diversos autores que han validado el código CoFlow presentado por Eaves et al. [10].

3.3.2. ESTRUCTURA DE IMPLEMENTACIÓN EN FORTRAN

La estructura de la implementación que resuelve el sistema de ecuaciones es presentado en la Figura 3.8. El procedimiento numérico inicia resolviendo las velocidades axiales u , luego velocidad radial r , corrección de presiones p' , fracción en masa de especies gaseosas I_k ($k = 1, 2, \dots, KK$), densidad en número de agregados de hollín por sección N_i^a ($i = 1, 2, \dots, MS$), densidad en número de partículas primarias de hollín por sección N_i^p ($i = 1, 2, \dots, MS$) y finalmente la temperatura T . El criterio de convergencia del modelo es que el error relativo máximo de la temperatura de llama, concentración de especies, y fracción en volumen de hollín entre iteraciones es menor a 10^{-4} . Las librerías de Sandia's *CHEMKIN* [103] y *TRANSPORT* [104] son incorporadas para calcular las propiedades

térmicas de las especies gaseosas, propiedades de transportes y las tasas de reacciones químicas desde la base de datos asociado al mecanismo reaccional utilizado.

Desde la Figura 3.8 cabe destacar diferentes elementos para comprender el funcionamiento del código, en donde los procedimientos de resolución con fondo azul (ej: resolución de momentum y corrección de presiones) se resuelven de manera secuencial, éstos no representan más del 10 % del tiempo por iteración según estudios realizados por Zhang et al. [80], como también más recientemente también lo verificó Eaves et al. con el código Coflow utilizado en la presente tesis [10]. Las únicas subrutinas resueltas con computo en paralelo utilizando MPI son la de especies químicas en masa y el modelo seccional de hollín. Las librerías de CHEMKIN y TRANSPORT son utilizadas para la resolución de especies químicas en masa.

Finalmente los archivos de soluciones del código son tres documentos en formato *.dat* preparado para ser procesado con el software Tecplot. El primer archivo contiene la solución de velocidades, temperatura, presión y concentraciones de las especies químicas del mecanismo reaccional utilizado. Un segundo archivo contiene los resultados del modelo seccional de hollín y el tercer archivo es para reanudar el código desde esa solución.

3.3.3. CONDICIONES DE CONTORNO

Las condiciones de contorno para el dominio se presentan en el esquema de la Figura 3.9. En el contorno de $z = 0$ se tiene la velocidad de entrada de los fluidos (combustible y oxidante) y la zona sólida correspondiente al borde del tubo de inyección. En el eje central ($r = 0$) se tiene la condición de simetría axial. Para el extremo radial del mallado existe condición de libre deslizamiento, mientras que en el extremo superior existe condición de gradiente cero [10].

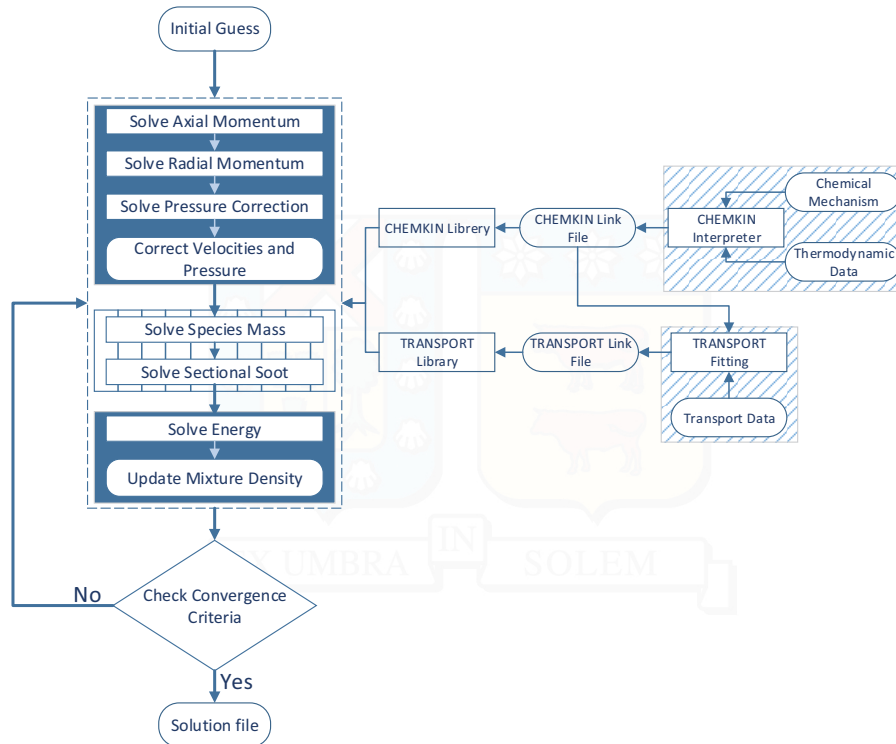


Figura 3.8: Diagrama de flujo de estructura utilizada por el código CoFlow para simular una llama de coflujo axisimétrica. Fuente: [10].

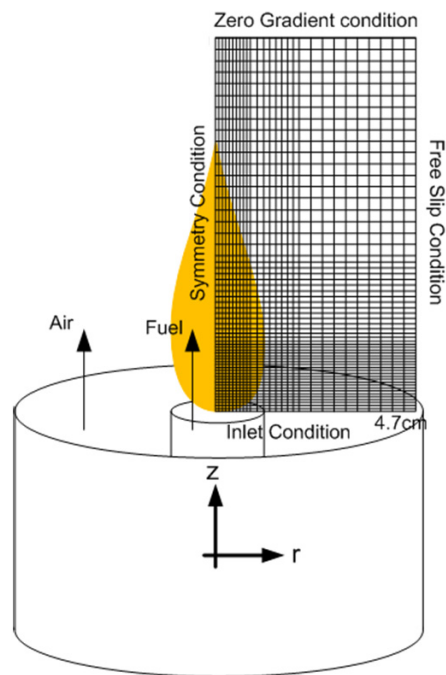


Figura 3.9: Esquema de condiciones de contorno en llama de coflujo con discretización espacial no-uniforme. Fuente: [10].

CAPÍTULO 4

CASO DE ESTUDIO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos de la simulación de una llama de un quemador Santoro con los modelos descritos en capítulos anteriores, para el cual se utilizaron las condiciones y resultados experimentales obtenidos por A. Fuentes et al. [11]. Inicialmente se describe las características de la llama estudiada, luego las condiciones de borde utilizadas en la simulación numérica, posteriormente se finaliza con la presentación de los resultados de la presente investigación.

4.1. MODELADO DE LA FORMACIÓN DE HOLLÍN EN UNA LLAMA DE COFLUJO DE ETILENO

4.1.1. DESCRIPCIÓN DE LA LLAMA

Inicialmente en la Sección 2.1 se describió preliminarmente un quemador Santoro, luego el experimento utilizado para validar esta implementación y analizar su rendimiento son las presentadas por trabajos de A. Fuentes et al. [11]. Las características geométricas del quemador son un tubo central de 10 mm de diámetro con un tubo exterior concéntrico de 100 mm. Uno de los principales objetivos de este trabajo es analizar el impacto del índice de oxígeno (OI) en los procesos de formación y oxidación del hollín, para lo cual se utilizan condiciones de oxidante desde OI 17 % hasta 33 %. Los flujos de combustible y oxidante utilizados se presentan en la Tabla 4.1, en donde se puede observar que se utiliza una velocidad constante para la inyección de combustible de 2,513 cm/s, lo anterior para todas las llamas simuladas independiente del índice de oxígeno. El flujo de oxidante es compuesto por una mezcla de oxígeno con nitrógeno, con un flujo de oxígeno fijo de 20 L/min y se modifica el flujo de nitrógeno para variar el índice de oxígeno de la mezcla.

Otro parámetro relevante de estudio de las mediciones experimentales presentadas en la Tabla 4.1 es la altura de llama (h_f), obtenido mediante la técnica de medición de emisión espontánea del radical CH^* , la cual se produce por el efecto de la quimioluminiscencia de la llama. La técnica se puede ver en mayor detalle en el trabajo aplicado a *sooting non-premixed flames* realizado por Karnani y Dunn-Rankin [105]. La altura de llama nos permite observar si la simulación computacional logra reflejar los cambios en la estructura de la llama al modificar el OI que se observa experimentalmente, el cual se relaciona directamente con el tiempo de residencia teórico (τ) [11]. Finalmente, otro parámetro de validación es la temperatura adiabática de llama (T_{ad}), en donde la simulación computacional no debe superar tal temperatura, ya que representa la temperatura en condiciones adiabáticas ideales de la combustión estequiométrica del combustible utilizado, es decir, la máxima temperatura que genera la reacción exotérmica de quemar el combustible en condiciones ideales [13].

TABLA 4.1: Condiciones experimentales de la llama del caso de estudio.

Oxidizer Comp.	V_f (cm ³ /s)	v_f (cm/s)	V_{ox} (L/min)	v_{ox} (cm/s)	h_f (cm)	T_{ad} (K)	τ (s)
17 %O ₂ + 83 %N ₂	2,35	2,513	117,6	25,371	5,30	2169,72	0,131
21 %O ₂ + 79 %N ₂	–	–	95,2	20,538	4,41	2402,61	0,119
25 %O ₂ + 75 %N ₂	–	–	80,0	17,259	3,58	2574,92	0,107
29 %O ₂ + 71 %N ₂	–	–	69,0	14,886	2,99	2709,49	0,097
33 %O ₂ + 67 %N ₂	–	–	60,6	12,319	2,59	2819,67	0,089

Note: Las variables son V_f flujo de combustible; v_f velocidad de entrada de combustible; V_{ox} flujo de oxidante; v_{ox} velocidad de entrada del oxidante; h_f altura de llama experimental, T_{ad} temperatura adiabática de llama obtenida utilizando STANJAN [106]. El tiempo de residencia, $\tau = \int_0^{h_f} dz/u_z(r=0, z)$, se obtiene según lo presentado en estudios anteriores [11].

4.1.2. IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL

Se implementa un dominio computacional con una representación espacial de 3,41 *cm* en dirección radial y 10,3 *cm* en dirección axial. Se divide el dominio espacial en una malla no uniforme de 90 (*r*) $\times$ 210 (*z*) volúmenes de control. Se verificó que aumentar la representación espacial a nivel radial de la simulación no genera variación en los resultados, este procedimiento se realizó debido a que autores anteriores utilizan una extensión radial del dominio de 4,7 *cm* [35]. La resolución espacial de los volúmenes de control es de 0,01 *cm* en dirección radial y 0,017 *cm* en dirección axial a la salida del quemador, la que se puede observar en detalle en la Figura 4.1b. Respecto al flujo de gases las velocidades se detallan en la Tabla 4.1, para la inyección de combustible se utiliza en las condiciones de contorno un perfil de velocidad parabólico de inyección, por otro lado, para la inyección de oxidante se tiene un perfil de velocidad plano a la misma temperatura del combustible. La presión ambiente es fijada en 1 *atm* y la temperatura de inyección de los gases a 300 *K*.

En el modelo seccional de aerosoles se utilizan un total de 35 secciones, con un factor de espaciado de 2,35. Para el proceso de nucleación se consideran la colisión de PAH pesados descritos en la Sección 3.2, los cuales son el benzo(ghi)fluoranthene (BGHIF), benzo(a)pyrene (BAPYR) y el benzo(a)pyrenyl (BAPYR*S) [35]. Para la condensación se utilizan los mismos PAH descritos para la nucleación, luego, el *sticking factor* para el proceso de condensación es fijado en 0,5 [62]. Para el crecimiento de superficie y oxidación basado en el esquema HACA se realiza un análisis de sensibilidad, el que da como resultado

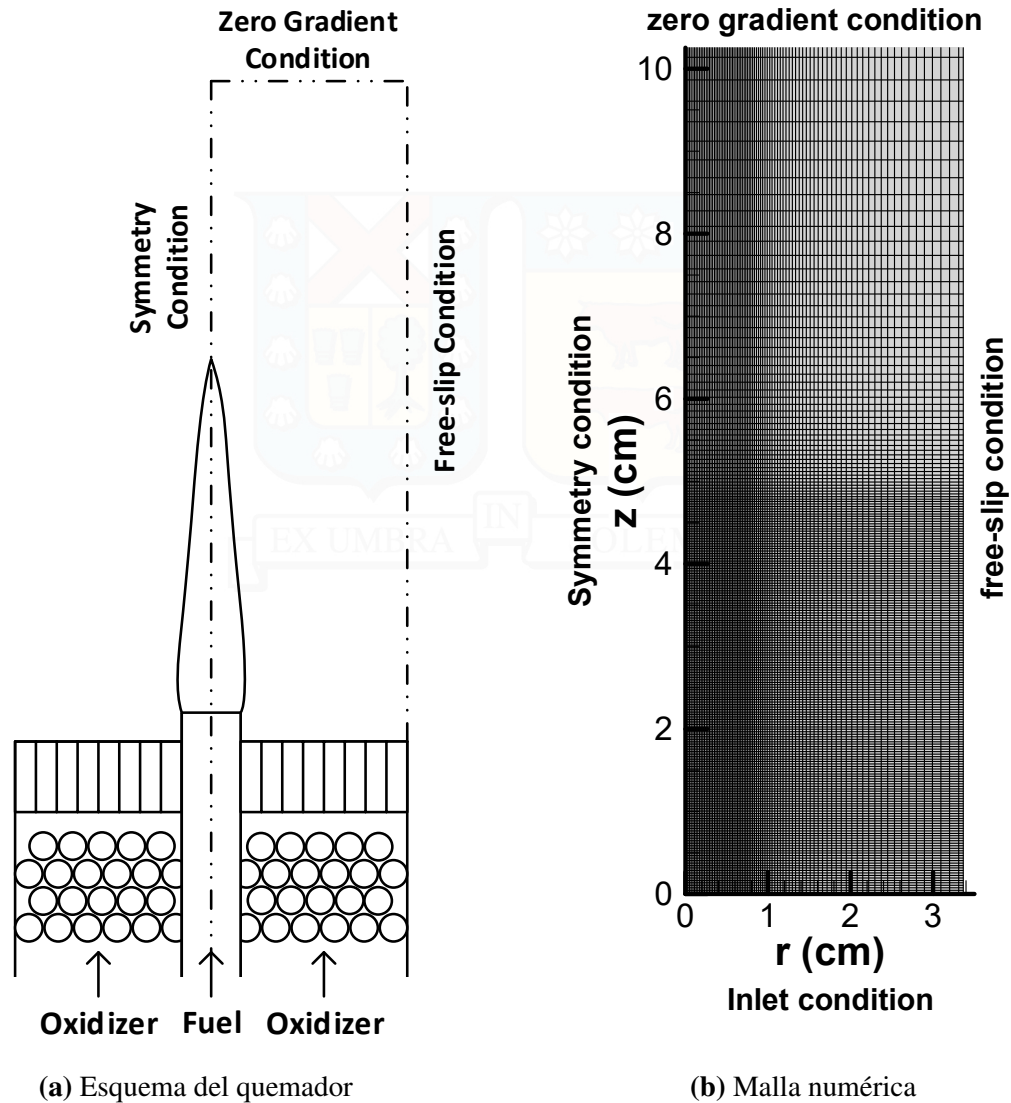


Figura 4.1: Representación de las condiciones de llama numérica y llama simulada.

la utilización de un *steric factor* (α) de 0,150 para todas las simulaciones. Como variable de calibración para seleccionar el *steric factor* se utilizó la máxima fracción en volumen de hollín, lo que se encuentra en línea con los trabajos de diversos autores que han utilizado un *steric factor* constante con buenos resultados en diversas condiciones [2, 107, 108, 109].

Para el esquema de paralelización planteado en la Sección 3.3.1 se utiliza un total de 32 núcleos de procesamiento, esto resulta en una división de la malla computacional en 32 sub-dominios con una cantidad de volúmenes de control equivalentes. El criterio de

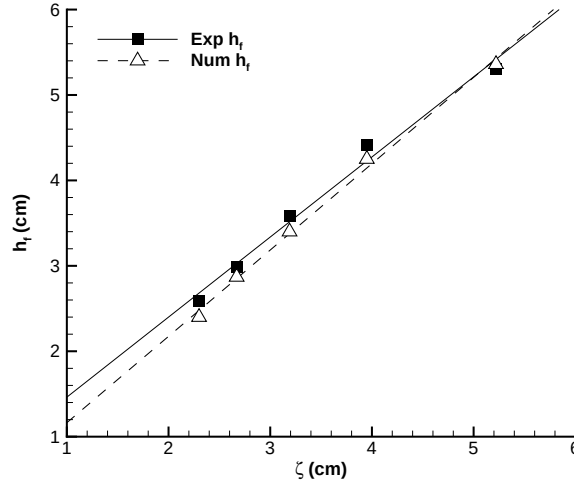


Figura 4.2: Mediciones experimentales y numéricas de altura de llama h_f en función de la altura de llama según la teoría de Roper (ζ). Cuadrados corresponden a resultados experimentales para una tasa de flujo de combustible de $2,35 \text{ cm}^3/\text{s}$ [11].

convergencia utilizado es que la variación relativa del peak de temperatura, como también el peak de fracción en volumen de hollín sea menor a $1 \cdot 10^{-4}$ en 100 iteraciones consecutivas. Finalmente la ejecución del algoritmo se realizó en un servidor con doble procesador Intel Xeon E5-2630v3 2.4GHz, en donde cada simulación toma alrededor de 8 días en converger.

4.2. RESULTADOS

4.2.1. ESTRUCTURA DE LLAMA

La altura de llama es un parámetro relevante para analizar los resultados, ya que sirve para validar la capacidad de los modelos numéricos de replicar características de su estructura [110], como también para estimar los tiempos de residencia de las partículas de hollín [111]. En la Figura 4.2 se puede observar que la altura de llama (experimental y numérica) incrementan linealmente con la expresión

$$\zeta = \dot{V}_f [4\pi D_\infty \ln(1 + 1/S)]^{-1} (T_\infty/T_{ad})^{0,67} \quad (4.1)$$

que proviene del análisis de altura planteado por la teoría de Roper [112]. D_∞ , S , T_∞

y T_{ad} representan el coeficiente de difusión a temperatura ambiente ($0,2 \text{ cm}^2/\text{s}$), el ratio aire-combustible de la mezcla, la temperatura ambiente, y la temperatura adiabática de llama respectivamente. Cabe destacar que la temperatura adiabática de llama incrementa con el aumento del OI, ésto como resultado de una reacción más intensa, tal como se presenta en la Tabla 4.1 según los cálculos obtenidos con el software STANJAN [106]. Por otro lado, S decrece con el aumento del OI, lo anterior debido a que es necesaria una menor cantidad de moles de aire para quemar la misma cantidad de combustible.

La altura de llama numérica, h_f , es estimada como la altura sobre el borde del quemador donde se encuentra el máximo local de concentración molar de la especie química CH a lo largo del *centerline*. Cabe destacar que el objetivo de la comparación entre la altura de llama experimental y numérica es observar si se logra replicar la tendencia en la variación de la altura, ya que ambas técnicas no son comparables en magnitud debido a que numéricamente se utiliza una especie química específica (CH), mientras que experimentalmente se usa la señal de quimioluminiscencia del radical CH^* [105]. Luego, desde los resultados numéricos presentados en la Figura 4.2 se observa que las tendencias en la variación de altura logran reflejar adecuadamente el comportamiento experimental observado al modificar el OI, principalmente el fenómeno de reducción de altura de llama a medida que se aumenta el OI. Estos resultados sugieren que la cinética química utilizada para esta simulación (DLR) [57, 2] es capaz de reproducir las variaciones de tasas de las reacciones químicas a medida que se modifica el OI.

4.2.2. CONCENTRACIÓN DE HOLLÍN

La predicción de los perfiles radiales de la fracción en volumen de hollín son comparados en la Figura 4.3 para tres diferentes OI: a 21 % (Fig. 4.3a), 25 % (Fig. 4.3b), y 29 % (Fig. 4.3c). Para cada OI los resultados se muestran para tres diferentes alturas sobre el quemador (HAB): parte baja de la llama, donde las partículas de hollín están bajo los procesos de nucleación y crecimiento; a media altura, donde se encuentra la máxima fracción en volumen de hollín; y la parte superior de la llama, donde predomina el proceso de oxidación del hollín.

Los perfiles numéricos tienen un ajuste razonable con los datos experimentales independiente de la altura o el OI estudiado. Analizando las zonas donde se localiza la máxima concentración de fracción en volumen de hollín, normalmente llamado “wings” de la llama, se observa una excelente predicción. Un comportamiento similar se observa en los resultados obtenidos en estudios anteriores [11], en donde se utiliza un modelo semi-empírico de dos ecuaciones basado en acetileno. No obstante, en el presente estudio la magnitud del peak de fracción en volumen de hollín es mejorado significativamente. Una comparación directa entre los valores experimentales y numérico (C_2H_2 based-model) del estudio anterior se presenta en la Figura 4.3d, donde se observa como varía el máximo de la fracción en volumen de hollín a medida que aumenta el OI. Como se discute en [11], la evolución de los procesos de formación de hollín con la variación del OI es resultado de una competición entre los diferentes mecanismos de producción, el primero es el aumento de la tasa de formación de hollín y la reducción del tiempo de residencia debido a llamas más cortas (ver Tabla 4.1). Por otro lado, existe una intensificación de los procesos de oxidación del hollín por el incremento del OI, producto de que existe más oxígeno disponible para reaccionar.

En simulaciones de estudios anteriores se observa una importante sobrestimación del máximo de la fracción en volumen de hollín a medida que aumenta el OI, causando importantes desviaciones fuera de las concentraciones de aire normal (OI 21 %). Las simulaciones planteadas en el presente trabajo con un modelo seccional de aerosoles representan una mejora significativa, prediciendo valores mucho más cercanos a los experimentales. En el caso de condiciones sub-ventiladas (OI 17 %), existe una subestimación de un factor de 0,67, mientras que para el caso sobre-ventilado (OI 33 %) existe una sobrestimación por un factor de 1,23 veces el valor experimental. A pesar de estas desviaciones, se observa que en el rango de OI 21-29 % los resultados simulados se encuentran dentro de las barras de error de las mediciones experimentales, lo que representa una mejora sustancial respecto a estudios anteriores.

Realizando un análisis más detallado del comportamiento de la fracción en volumen de hollín en la línea central de la llama, se observa una sobrestimación uniforme para todos

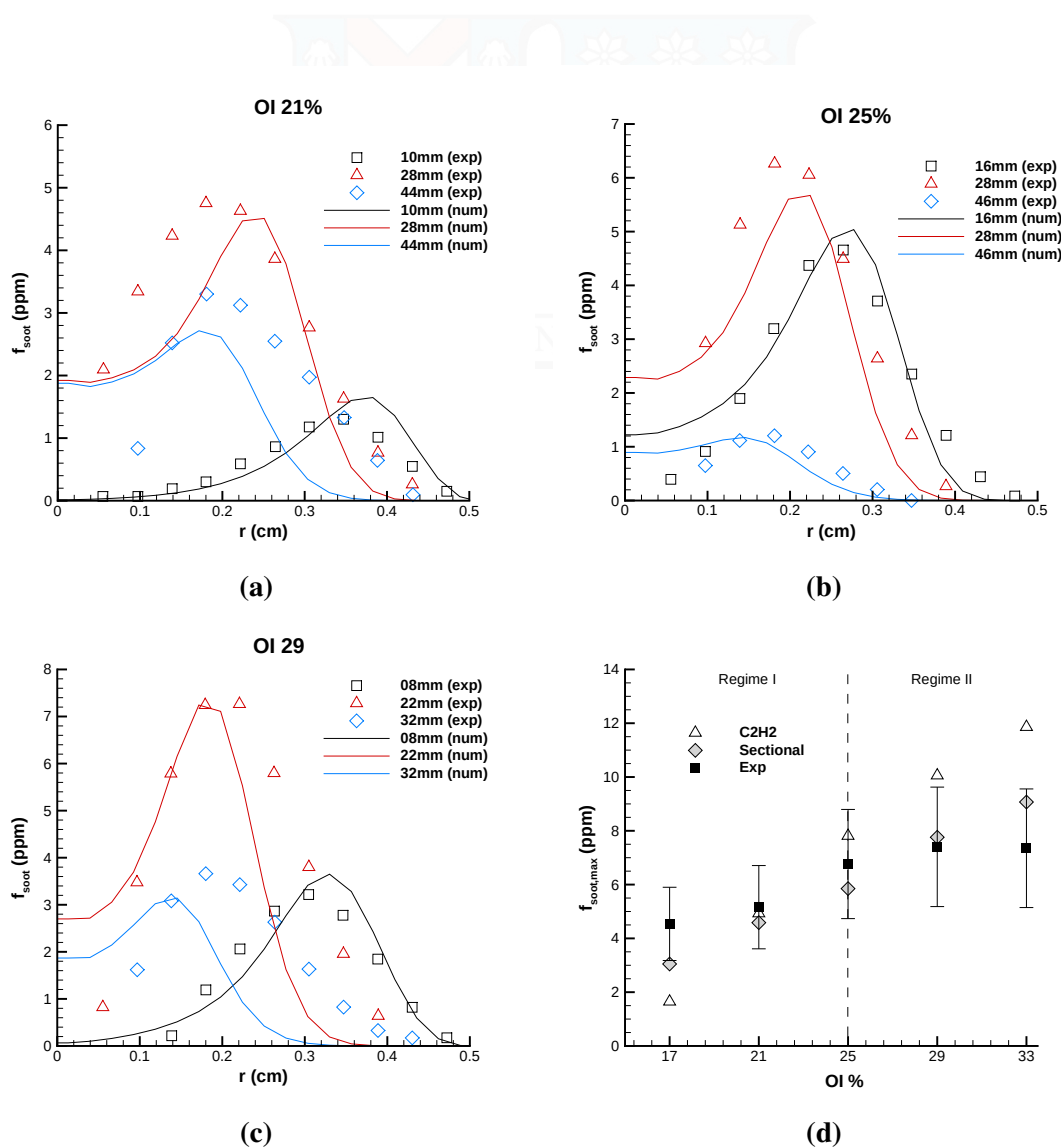


Figura 4.3: Perfiles radiales de fracción en volumen de hollín a diferentes índices de oxígeno (OI): (a) 21 %, (b) 25 % y (c) 29 %. (d) Máxima fracción en volumen de hollín en función del OI.

los OI estudiados en la zona superior. El efecto es más importante para OI 21 % y decrece para OI 25 % y 29 % (ver Figure 4.3). No obstante, comparando estos resultados con las predicciones de estudios anteriores, existe una mejora significativa en la línea central que es producto a la utilización de las especies PAH pesadas de 5 anillos [31]. El modelo previo basado en C_2H_2 no considera el mecanismo de la condensación, produciendo una cantidad muy limitada de concentración de hollín en la línea central, contrario a la presencia de hollín en el *centerline* observado experimentalmente por Escudero et al. [23].

La observación de hollín en la línea central se confirman en la Figura 4.4, para el cual se utiliza una altura de llama normalizada con la teoría de roper (h_f/ζ), de esta manera se puede analizar los resultados a la altura relativa en la llama para diferentes OI. Las tasas de formación de hollín son presentadas para la línea central de la llama, como también para el *path* de la máxima fracción en volumen de hollín para dos condiciones de OI.

Comparando estas zonas se puede observar en la Figura 4.4a y 4.4c que la condensación domina en la línea central, luego la condensación toma un rol relevante a una baja altura en los *wings* de la llama, perdiendo relevancia luego de una altura normalizada de $h_f/\zeta = 0,4$ desde donde predomina en magnitud el crecimiento de superficie, independiente del OI. En el modelo utilizado por autores previos [11] no se considera el mecanismo de condensación en la formación de hollín, lo cual explicaría la importante subpredicción de hollín que presentan en la línea central donde es más predominante.

Sobre los *wings* se observa en la Figura 4.4b y 4.4d que la extensión axial en la que el mecanismo de crecimiento de superficie tiene influencia en la producción de hollín, versus a la condensación es mayor. No obstante, la condensación juega un rol importante en el aumento del hollín “joven” a baja altura, el cual posteriormente aumentará su masa a través del crecimiento de superficie. Respecto a la oxidación del hollín, éste presenta que domina el mecanismo de oxidación por O_2 , sobre la tasa de oxidación por OH tanto en el *centerline* como en los *wings*, independiente del OI. Por otro lado debido al predominio del HACA en los *wings* explicaría que utilizando el modelo semi-empírico basado en C_2H_2 se logre entregar una estimación de la ubicación del máximo de fracción en volumen de hollín.

En orden de estudiar las influencias observadas sobre los mecanismos de formación de hollín sobre diferentes zonas de la llama, la tasa de formación integrada radialmente de

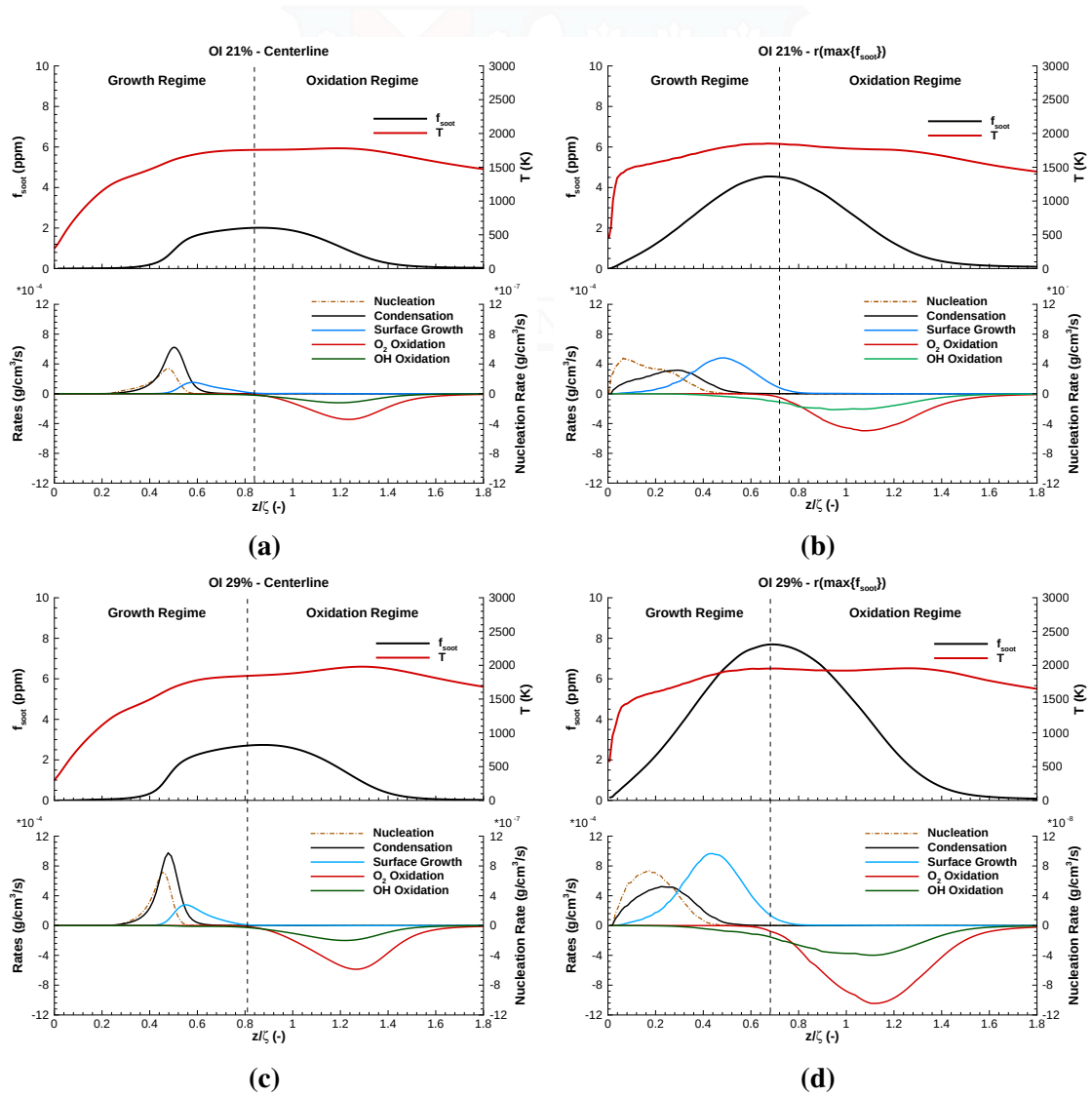


Figura 4.4: Fracción en volumen de hollín, temperatura y perfiles de tasas de formación en la línea central (izquierda) y en la línea de corriente para el máximo radial de fracción en volumen de hollín (derecha) para OI 21 % y 29 %.

cada mecanismo es presentado en el presente trabajo. Esta variable cuantitativa se define como:

$$\alpha_{mech} = 2\pi \int r S_{mech} dr \quad (4.2)$$

donde S_{mech} es la tasa de formación de cada mecanismo con subíndice para: nucleation (nu); condensation (co); surface growth (sg); O₂ or OH oxidation. Además, r es la posición radial. Los resultados obtenidos son presentados en la Figura 4.5a para OI 21 %, se muestran cada uno de los mecanismos de formación y oxidación utilizados en el presente estudio. La nucleación es presentada en la figura en un eje secundario debido a que las tasas son unos ordenes de magnitud más pequeños respecto a los otros mecanismos. La condensación domina en las partes bajas de las llamas, produciendo una influencia creciente cuando las partículas de hollín se desplazan aguas arriba. De forma similar, el crecimiento de superficie también aumenta en magnitud a medida que aumenta la altura, pero con una mayor tasa de aumento, dominando los procesos de formación por encima de una altura normalizada de aproximadamente 0,35. Primero, la condensación y el crecimiento de superficie tienen una zona de influencia limitada, en donde cada uno tiene un efecto hasta una altura normalizada entre 0,6 y 0,8 respectivamente. Comparando los dos mecanismos de oxidación, la oxidación por O₂ presenta tasas más intensas, con una zona de influencia ligeramente menor a la presentada por la oxidación por OH.

Para el análisis general de las tasas de cada mecanismo se presenta el término α_{for} y α_{ox} . Estos representan la suma de las tasas integradas de los mecanismos de formación y oxidación de hollín respectivamente. Los resultados obtenidos para todos los OI estudiados son presentados en la Figura 4.5b.

Al aumentar el OI se tiene un aumento en magnitud casi proporcional en los procesos de formación y oxidación, produciendo un crecimiento de masa del hollín y oxidación más intensa. Esto genera un aumento de la cantidad de hollín localmente en la llama a medida que se incrementa el OI. Una característica observada es que comparando las diferentes tasas integradas de formación existe un decaimiento más agresivo de este parámetro, produciendo que todas las tasas de formación están limitadas a una zona de influencia de altura normalizada menor a 0,8. Es importante mencionar que se observa un incremento

proporcional de las tasas de formación, lo que es responsable de la sobrestimación para OI elevados, además de no observar el cambio de régimen en donde disminuye la magnitud del crecimiento en la tasa de crecimiento de hollín descrita por Fuentes et al. [11]. Esto hace que el máximo de la tasa de formación ocurra a menor altura normalizada a medida que aumenta el OI. Por otro lado, el proceso de oxidación aparece cuando los procesos de formación decaen, localizándose su zona de influencia a una altura normalizada entre 0,2 y 1,7. La interacción entre los procesos de formación y oxidación genera la fracción en volumen de hollín integrada radialmente, definida como:

$$\beta = 2\pi \int r f_s dr \quad (4.3)$$

el cual tiene un aumento estable en el contenido de hollín hasta alcanzar su máximo a una altura normalizada de 0,56, luego tiene una disminución casi constante hasta que todas las partículas de hollín se consumen (ver Figura 4.5b para OI 21 %).

La evolución de la fracción en volumen de hollín integrada, es una función de la altura normalizada para todos los OI simulados, los cuales son presentados en la Figura 4.5c. Esta cantidad indica la distribución del hollín para estas llamas, además permite caracterizar la tendencia a generar hollín de las condiciones simuladas. El uso de la altura normalizada (ζ), permite obtener un buen escalado en términos de localización relativa de la máxima fracción en volumen de hollín integrado [11]. La figura 4.5c muestra que los perfiles de *beta* se pueden dividir en dos regiones: la zona de formación de hollín donde *beta* incrementa con la altura por el efecto de los mecanismos de nucleación, condensación y crecimiento de superficie, seguido por la zona de oxidación del hollín en donde *beta* decrece con la altura. Los perfiles experimentales para la fracción en volumen de hollín integrado son reproducidos de manera razonable por el modelo seccional de aerosoles planteado: la magnitud del máximo es levemente subestimada, pero su localización se encuentra bien estimada. Esta subestimación observada se puede correlacionar con la subestimación radial observada en la Figuras 4.3a, 4.3b y 4.3c.

La evolución de la máxima fracción en volumen de hollín integrado con el OI es resumido en la Figura 4.5d. Ambos modelos presentados entregan una predicción satisfactoria

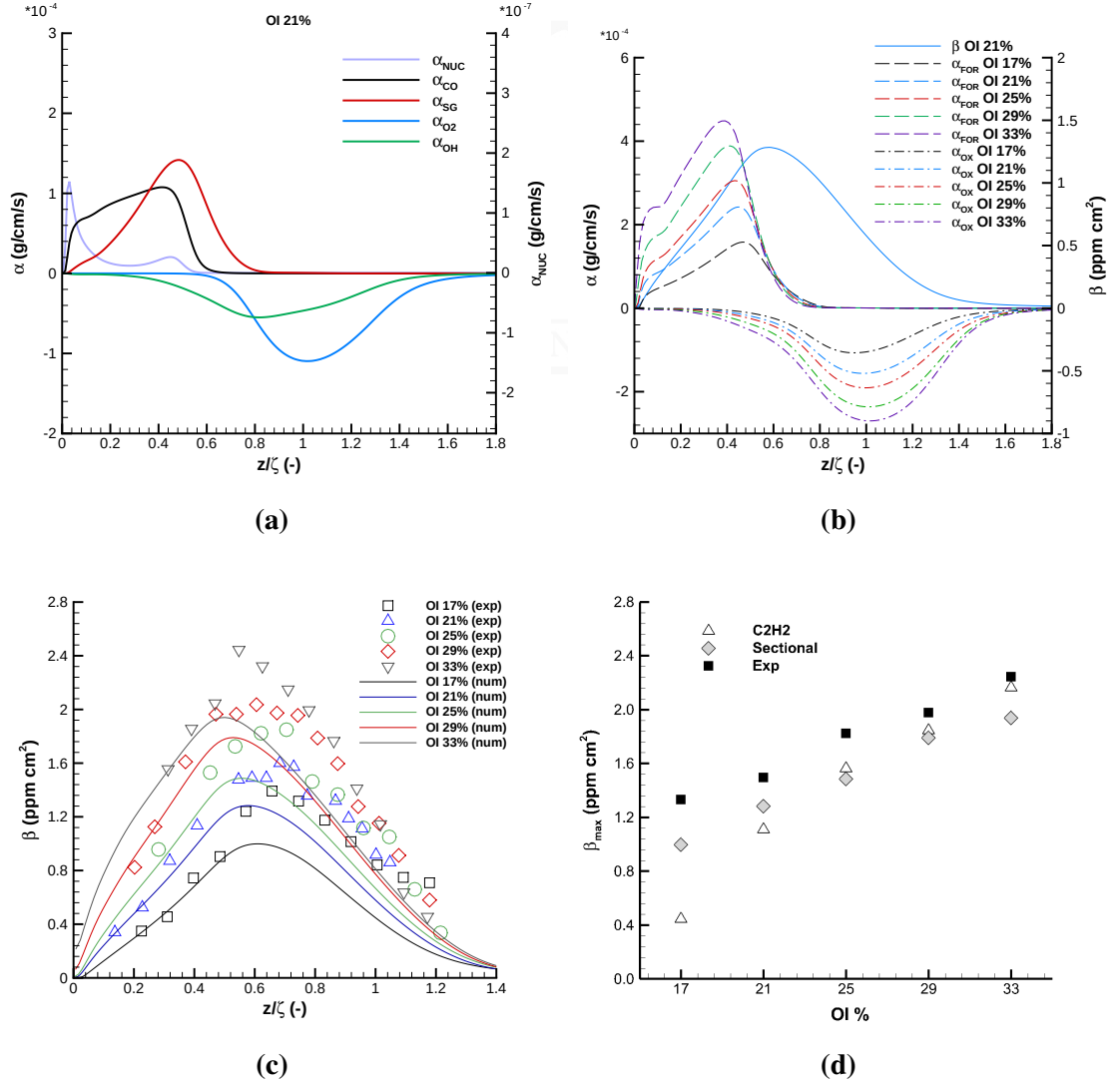


Figura 4.5: (a) Tasas integradas de producción de hollín para cada mecanismo de formación/oxidación para OI 21 %. (b) Tasa interada de formación y oxidación para diferentes OI. (c) Fracción en volumen de hollín integrado: líneas representan resultados numéricos con el modelo seccional y los simbolos resultados experimentales [11]. (d) Máximo de la fracción en volumen de hollín integrado en función del OI para el modelo seccional de hollín, semi-empírico de dos ecuaciones y datos experimentales [11].

respecto a los datos experimentales para OI entre 21 % y 29 %. No obstante, el modelo de hollín propuesto en el presente trabajo predice de manera más consistente en la tendencia para los diferentes OI estudiados.

La diferencia entre el máximo de la fracción en volumen de hollín integrado de los resultados experimentales y numéricos están acotados entre un error relativo menor al 25 % (a OI 17 %). Este error es comparable con la incertidumbre propia de las mediciones experimentales de la fracción en volumen de hollín.

La diferencia observada es consistente con el efecto observado de llamas más “delgadas” obtenidas numéricamente, además esto implica que probablemente el efecto de la oxidación esté sobrestimado, principalmente la oxidación por O_2 proveniente del mecanismo descrito por el HACA. Una calibración más detallada del steric factor podría solucionar este problema, pero no se esperan mejoras significativas en los resultados al refinar el ajuste modificando este factor, debido a los buenos resultados obtenidos en el presente trabajo.

4.2.3. MECANISMOS DOMINANTES

Esta subsección tiene por objetivo entregar una comprensión más detallada de los mecanismos que lideran las variaciones de los resultados presentados anteriormente al variar el OI. Las Figuras 4.6a y 4.6b comparan la temperatura y la fracción en volumen de hollín a cuatro diferentes OI respectivamente, desde OI 17 % hasta 29 %. Como se ha indicado anteriormente, existe un incremento significativo de alrededor de 400 K para el peak de temperatura, además de 4.7 ppm para el peak de fracción en volumen de hollín. También se puede observar que se puede ver en una presencia en mayor extensión de altura normalizada de la fracción en volumen de hollín, en donde para OI 29 % se encuentra que desde alturas cercanas a $z/\zeta = 0,10$ se observa más de 1 ppm, mientras tanto que en OI 17 % recién se observa cantidades similares sobre $z/\zeta > 0,30$. El efecto del aumento de la zona de influencia es explicado principalmente por el aumento de las tasas de crecimiento, tal como se observó al analizar la variación del α_{FOR} en la Figura 4.5b.

Para analizar el proceso de formación por nucleación como el formador del hollín “joven” debemos estudiar en detalle la física que la modela, en particular este trabajo utiliza el modelo de colisiones entre dos moléculas de PAH descrito en la Ecuación (3.22)

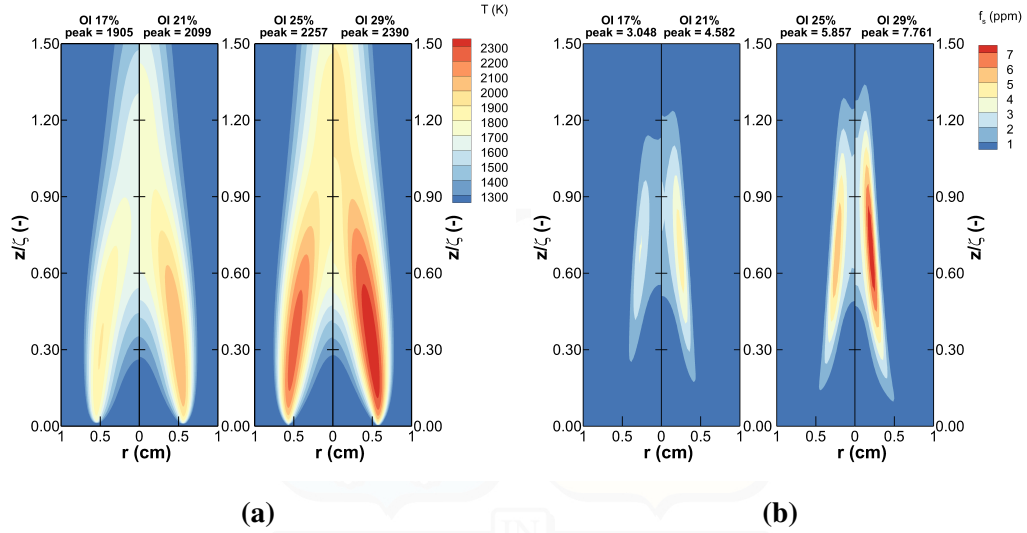


Figura 4.6: Campos obtenidos numéricamente de la distribución a diferentes OI de la (a) temperatura y (b) fracción en volumen de hollín.

presentado por Appel et al. [46, 1], el que describe que la tasa de formación de hollín por nucleación es proporcional a:

$$\dot{\omega}_{nucl} \propto \sqrt{\frac{T}{\mu_{ij}}} [PAH]_i [PAH]_j \quad (4.4)$$

donde $[PAH]$ representa la concentración molar del PAH de 5 anillos involucrados en la nucleación, llamados BGHIF, BAPYR y BAPYR*S. Luego, μ_{ij} es el *collisional reduced mass* para dos moléculas de PAH colindantes [10]. Si bien tres autores anteriormente han utilizado este modelo basado en colisión de pyreno, recientemente se han planteado estudios en donde la utilización de los PAH de 5 anillos son más representativos del fenómeno [113], además es el responsable de mejorar las predicciones de hollín en el *centerline* de la llama [31]. Los resultados de los campos de la tasa de nucleación son presentados en la Figura 4.7a, donde se puede observar que se encuentra altamente concentrado a la salida del quemador, además su peak se concentra en tal punto. Por otro lado, si bien se puede encontrar a una altura de $z/\zeta = 0,45$ formación de hollín por nucleación, es alrededor de un orden de magnitud menor al observado sobre el borde del quemador, por lo tanto su mayor efecto es sobre la formación de hollín a baja altura.

Las Figuras 4.7c a la 4.7e muestran los campos de la concentración molar de los tres

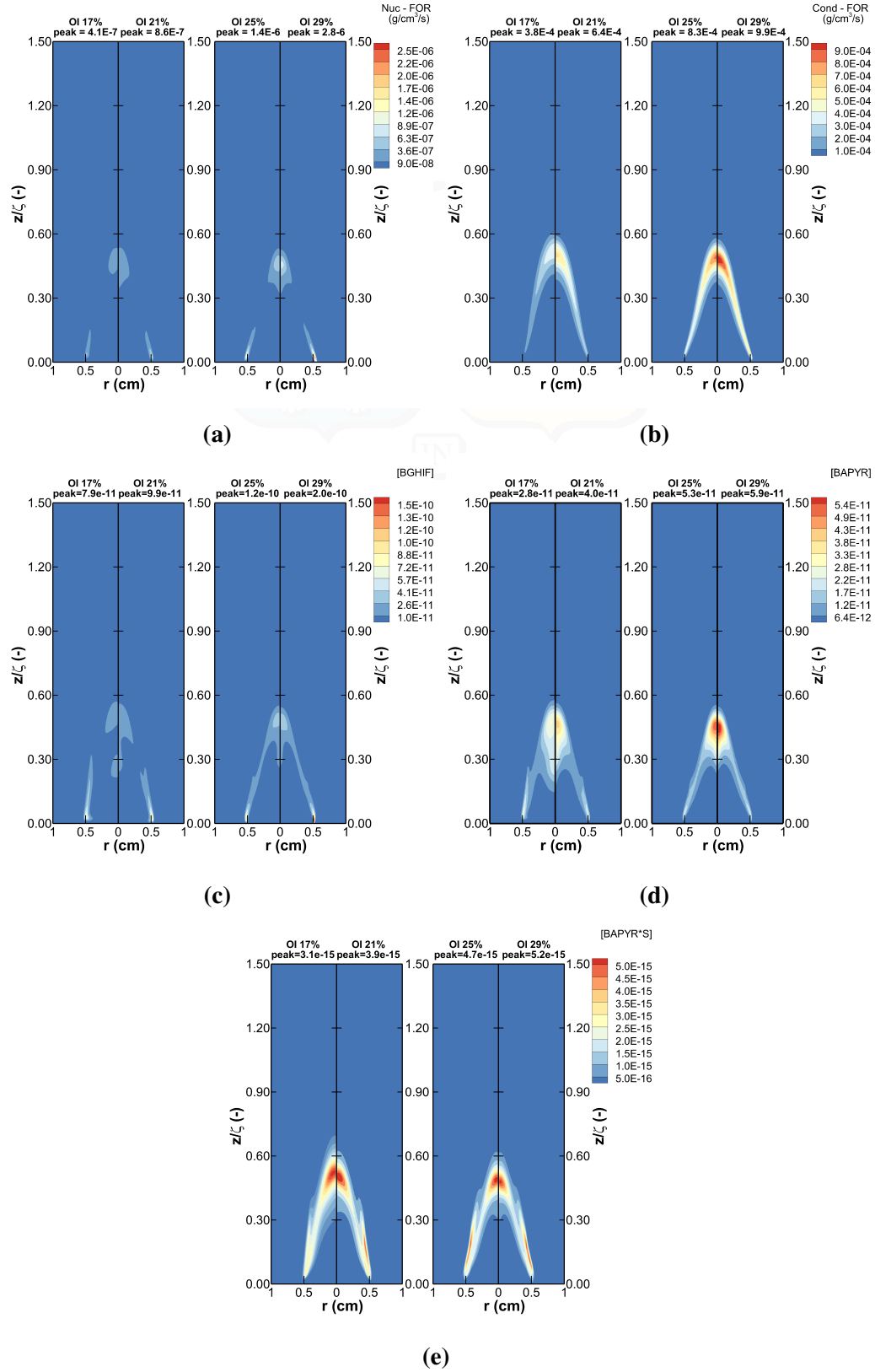


Figura 4.7: Campos obtenidos numéricamente para la distribución a diferentes OI para: (a) tasa de nucleación, (b) tasa de condensación, (c) concentración molar de BGHIF, (d) concentración molar de BAPYR, (e) concentración molar de BAPYR*S.

PAH de cinco anillos precursores de la nucleación. El primer resultado importante que se puede observar es que la concentración molar de BAPYR*S es alrededor de cuatro ordenes de magnitud menor a los otros dos PAH considerados, por lo tanto se podría desestimar su efecto sobre la nucleación como la condensación. En segundo lugar, la distribución del campo de concentración del BGHIF muestra su peak a la salida del quemador (ver Figura 4.7c), mientras que el BAPYR muestra su peak en el *centerline* de la llama (ver Figura 4.7d). Lo anterior indica que la zona de influencia del BGHIF al ser predominante a la salida del quemador sería el principal responsable del peak de nucleación en esta zona, el cual también se puede observar en la Figura 4.5b, en donde la nucleación alcanza su peak a baja altura. Finalmente, debido a que la concentración del BAPYR a baja altura (donde predomina la nucleación) es baja respecto al BGHIF se puede decir que su aporte es menor al proceso de nucleación en esta zona, no obstante, la zona de influencia del mecanismo de condensación es mucho más relevante y la magnitud de la tasa de formación es mayor.

El segundo proceso de formación a analizar es la condensación, la cual es modelada por la colisión entre partículas de hollín y moléculas de PAH de cinco anillos, en consecuencia, se tiene una dependencia no lineal entre la temperatura, la concentración de PAH y el tamaño de partículas de hollín. Luego, a medida que se aumenta el OI ocurre una intensificación de la tasa de formación por condensación (ver Figura 4.7b), en donde su peak incrementa por un factor de 2,6 desde OI 17 % y OI 19 %, el cual es menos que el encontrado en el mecanismo de nucleación (factor de 6,8). Esto indica que la condensación es menos sensible al incremento del OI. La variación de la concentración molar de PAH responsables de la condensación se estudió previamente, así como la evolución de la temperatura.

Si se analizan los campos de concentración de las especies de PAH se puede ver que la zona de influencia de la condensación está dominada por el BAPYR y el BGHIF, observándose el *peak* de este mecanismo a media altura al igual que la concentración molar de las especies descritas, además, en el *peak* de concentración de PAHs en el *centerline* de la llama se observa que el BAPYR es un 38 % mayor que el BGHIF, independiente del OI. Cabe destacar que debido a la existencia de una dependencia de la condensación respecto al tamaño de partículas de hollín es razonable que no se observe presencia de este mecanismo

a la salida del quemador, en donde el tamaño de partículas y concentración es baja.

El crecimiento de superficie es modelado usando el mecanismo HACA [1], el cual es proporcional a:

$$\dot{\omega}_{SG} \propto k_4 [C_2H_2] A_s \chi_{C_{soot}} \quad (4.5)$$

donde k_4 es la tasa de reacción modificada de Arrhenius en función de la temperatura [1], $[C_2H_2]$ es la concentración molar de acetileno, A_s es el *specific soot surface area*, y $\chi_{C_{soot}}$ es el número de sitios deshidrogenizados por unidad de superficie de hollín (*sites/cm²*), el cual se presentó anteriormente en la Ecuación 3.28.

En la Figura 4.8a se presentan los campos de la tasa de crecimiento de superficie del hollín a diferentes OI. A medida que se incrementa el OI existe una intensificación de alrededor de 4 veces en el *peak* de la tasa de crecimiento de superficie, lo que representa un crecimiento menor al observado en el *peak* del proceso de condensación.

La expresión de la Ecuación (4.5) indica que el crecimiento de superficie es proporcional a $[C_2H_2]$, A_s y $\chi_{C_{soot}}$, los que son presentados en la Figuras 4.8b, 4.8c y 4.8d, respectivamente. Al comparar los términos entre sí se puede observar que el crecimiento de superficie es determinado principalmente por el efecto del $k_4[C_2H_2]$ y el *specific soot surface area*, mientras que el número de sitios deshidrogenizados por unidad de superficie de hollín tiene un efecto menor sobre el crecimiento de superficie, el cual tiene un efecto principalmente en una zona exterior de la llama, estando alejado a la zona central donde tiene influencia la tasa de formación por crecimiento de superficie.

Luego, al estudiar la intensificación observada por cada término al incrementar el hollín se observa que la expresión $k_4[C_2H_2]$ presenta un incremento en un factor de 1,45 veces, mientras que $\chi_{C_{soot}}$ incrementa 1,41 veces, en donde ambos mantienen una zona de influencia similar en el rango de OI estudiado. Para el caso específico del *specific soot surface area*, es más importante su efecto observando un incremento de 2,15 veces, creciendo ligeramente su zona de influencia con el incremento del OI. Esto es producto principalmente por el aumento del número de partículas de hollín al incrementar el OI, el que se concentra alrededor de una altura normalizada de $z/\zeta = 0,8$ en la llama.

Al analizar las especies precursoras del $\chi_{C_{soot}}$, presentados en la Figura 4.9, aunque este

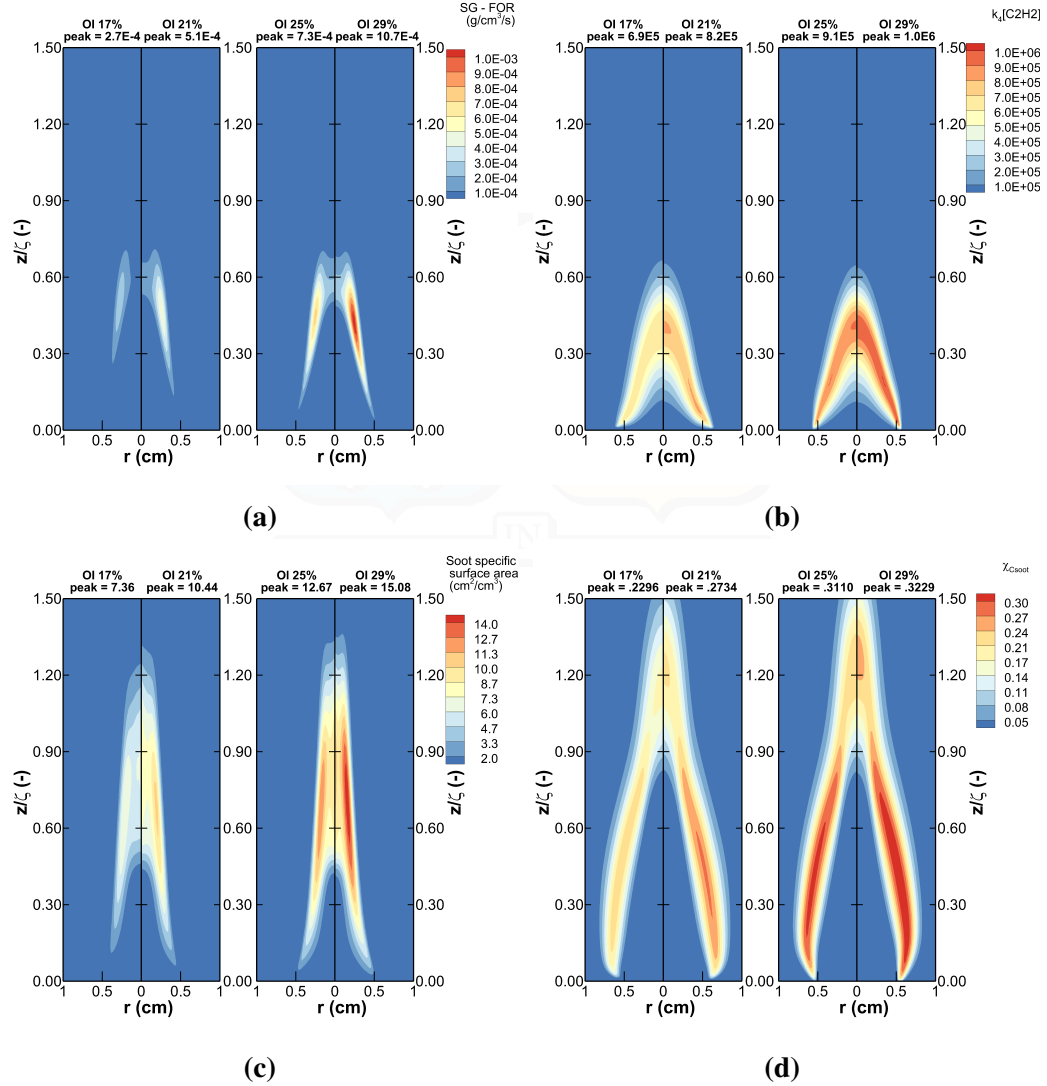


Figura 4.8: Campos obtenidos numéricamente a diferentes OI para (a) tasa de crecimiento de superficie de hollín (HACA), (b) constante de velocidad de ecuación de Arrhenius y fracción molar de $k_4 [C_2H_2]$, (c) número de sitios deshidrogenizados por unidad de área de superficie de hollín ($\chi_{C_{soot}}$), y (d) *soot specific surface area*.

término no tiene influencia significativa en la formación por crecimiento de superficie de hollín si tiene una gran influencia en la oxidación del hollín, que se mostrará más adelante. Lo anterior se debe a que la zona donde $\chi_{C_{soot}}$ incrementa en magnitud es principalmente en la zona externa de la llama, ya que presenta su peak en una posición radial mayor que la zona de crecimiento de superficie (ver Figura 4.8a). Esto viene dado por la influencia de los términos de su numerador (ver Ecuación (3.28)), donde la contribución de $k_1[H]$ y $k_2[OH]$ (Figuras 4.9a y 4.9b, respectivamente) se localiza en la parte exterior de los *wings* de la

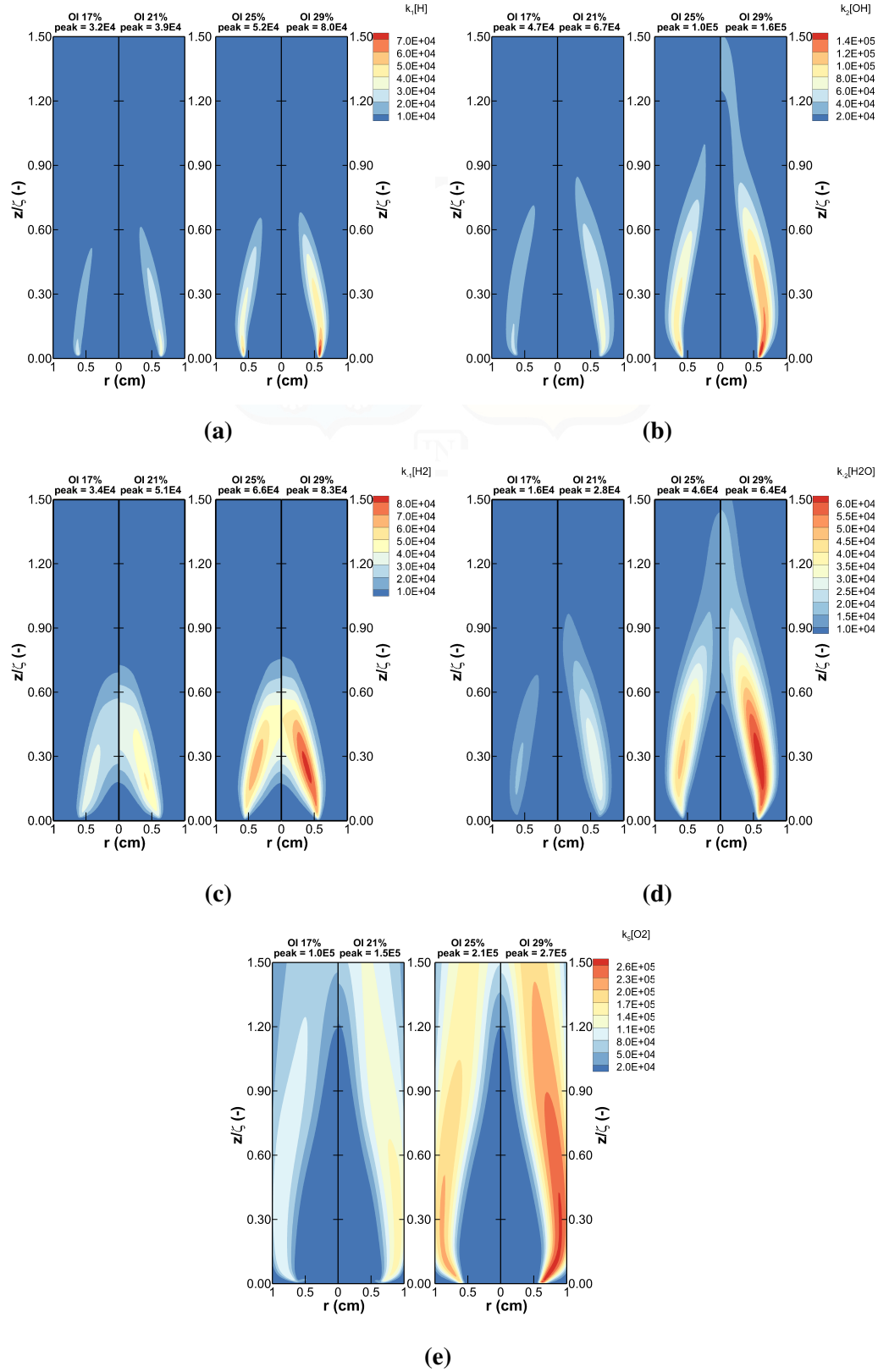


Figura 4.9: Campos obtenidos computacionalmente a diferentes OI para la tasa de producción de la ecuación de Arrhenius y la concentración molar de (a) $k_1 [H]$, (b) $k_2 [OH]$, (c) $k_{-1} [H_2]$, (d) $k_{-2} [H_2O]$, y (e) $k_5 [O_2]$.

llama. Ambos términos presentan un aumento significativo en sus peaks con el incremento del OI, produciendo un aumento en factor de 2,5 para $k_1[H]$ y de 3,4 para el $k_2[OH]$, este último término domina en magnitud en el rango del OI estudiado, además también produce un aumento en la zona de influencia del $\chi_{C_{soot}}$.

El denominador de la expresión $\chi_{C_{soot}}$ (ver Ecuación (3.28)) es dominado por la contribución de $k_2[OH]$ y $k_5[O_2]$ a la salida del quemador, $k_4[C_2H_2]$ a media altura y $k_5[O_2]$ en la punta de la llama (ver Fogiras 4.8b y 4.9). Donde estos términos son elevados la influencia de $\chi_{C_{soot}}$ desaparece, dominando finalmente la influencia del C_2H_2 and O_2 en el crecimiento de superficie. En términos de la evolución observada al incrementar el OI, $k_{-2}[H_2O]$ presenta el mayor incremento en la magnitud de su *peak*, con un factor de 4 veces para el rango de OI en estudio. Este incremento es acompañado por un pronunciado aumento de la zona de influencia. Luego, sigue el aumento observado por $k_2[OH]$, el cual aumenta 3,4 veces, $k_5[O_2]$ (2.7 veces), $k_1[H]$ (2.5 veces), $k_{-1}[H_2]$ (2.4 veces), y $k_4[C_2H_2]$ (1.5 veces). La evolución de estos campos con el OI producen que $\chi_{C_{soot}}$ esté principalmente relacionado con los procesos de oxidación, sin variaciones significativas en su zona de influencia al interior de la llama donde se desarrolla el crecimiento de superficie. Lo anterior tiene como consecuencia que el crecimiento de superficie presenta un crecimiento en su magnitud, pero no existe cambio en la zona de influencia, lo que se observó anteriormente en la Figura 4.5b.

La oxidación de hollín por O_2 es modelada por el mecanismo HACA presentado por Appel et al. [1]:

$$\dot{\omega}_{ox(O_2)} \propto k_5 [O_2] A_s \chi_{C_{soot}} \quad (4.6)$$

donde k_5 , $[O_2]$, A_s y $\chi_{C_{soot}}$ corresponden a la tasa de oxidación por O_2 del mecanismo HACA [10], la concentración molar de oxígeno, el *specific soot surface area*, y el número de sitios deshidrogenizados por unidad de área de superficie del hollín (*sites/cm²*), respectivamente. La tasa de oxidación por O_2 es presentada en la Figura 4.10a, y su zona de influencia se produce alrededor de $0,80 \leq z/\zeta \leq 1,50$. Con el aumento del OI se genera una intensificación de la tasa de oxidación por O_2 en un factor de 3,8 veces en su *peak*. Luego, comparando el campo de $k_5[O_2]$ en la Figura 4.9e, A_s en la Figura 4.8c y $\chi_{C_{soot}}$ en la Figura 4.8d se puede observar que la tasa de oxidación por O_2 es controlada principalmente por

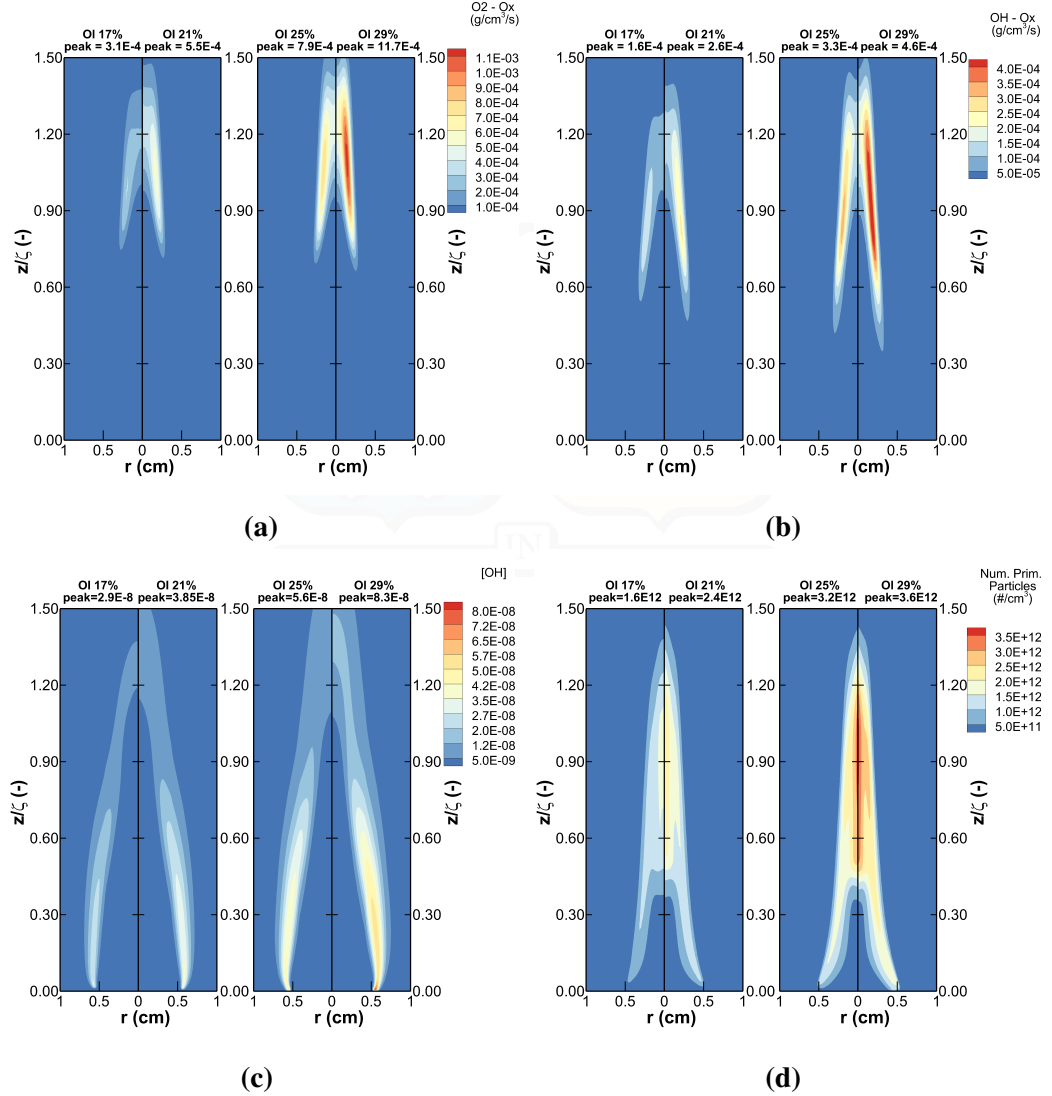


Figura 4.10: Campos obtenidos computacionalmente a diferentes OI para: (a) Tasa de oxidación de hollín por O_2 (HACA), (b) Tasa de oxidación de hollín por OH , (c) concentración molar de OH , y (d) Número de partículas primarias por unidad de volumen.

el *specific soot surface area* y el número de sitios deshidrogenizados por unidad de área superficial de hollín, mientras que $k_5[O_2]$ genera efectos menores en la distribución de la tasa de oxidación por O_2 .

El término $k_5[O_2]$ presenta una intensificación importante con el OI, principalmente por el incremento de concentración molar de O_2 en el flujo de oxidante. Sin embargo, la $k_5[O_2]$ es similar a la zona de oxidación por O_2 para todos los OI estudiados. Esto indicaría que la intensificación de la tasa de oxidación por O_2 no proviene directamente por una mayor concentración de oxígeno en el oxidante por un aumento del OI, pero si por razones

indirectas como: (1) mayor concentración molar de $[OH]$ disponible para reaccionar en $\chi_{C_{soot}}$, (2) incremento en el *specific soot surface area*, que a su vez produce un aumento en el tamaño de partícula a medida que gana masa, por lo tanto un aumento en el número de partículas producto del incremento del OI.

En cualquier caso, la magnitud de la tasa de oxidación es ligeramente más alta que la tasa de crecimiento de superficie, en el mismo orden de magnitud independiente del OI considerado en la comparación de ambas tasas.

Por otro lado, la tasa de oxidación por OH es modelado basado en la teoría de colisión en régimen molecular libre entre moléculas de OH y el hollín. El que se modela proporcional a $[OH]$ y el número de partículas primarias (*number/cm³*). La tasa de oxidación, $[OH]$ y el número de partículas primarias es presentado en las Figuras 4.10b, 4.10c y 4.10d, respectivamente. La tasa de oxidación ocurre entre los campos de estos dos precursores, con una influencia similar de cada uno. En términos de la evolución con el incremento del OI, el *peak* de la tasa de oxidación por OH incrementa 2,9 veces en el rango de OI en estudio, similar al incremento de $[OH]$ y un factor de 2,3 veces para el número de partículas primarias.

Al comparar ambos mecanismos de oxidación, presentados en las Figuras 4.10a y 4.10b, podemos observar el incremento en la zona de influencia con el OI, producido a lo largo de las zonas normalizadas. Luego, la oxidación por OH presenta el mayor aumento de su zona de influencia con el OI, iniciando la oxidación de hollín a una menor altura a medida que se aumenta el OI. Finalmente, la tasa de oxidación por O_2 es el dominante en el proceso general de oxidación en la punta de la llama, mientras que el OH es dominante a media altura. Lo anterior es consistente con los resultados de Khosousi y Dworkin [73], quienes explican que la oxidación por OH tiene mayor impacto en el *peak* de hollín, mientras que la oxidación por O_2 tiene influencia en la altura de llama.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

El presente trabajo representa la implementación de uno de los modelos más reciente en la combustión computacional para llamas axisimétricas de coflujo laminar, representando el estado del arte actual en el área. El caso de estudio para validar la implementación de este modelo a llamas a diferentes índices de oxígeno representa un trabajo original respecto a la literatura existente, ésto planteaba un desafío de evaluar el rendimiento del modelo, como también la cinética química DLR en condiciones para las cuales no fue diseñado ni utilizado por otros autores.

La evaluación de la capacidad de simular el efecto del índice de oxígeno del modelo seccional de dinámica de aerosoles basado en PAHs se evaluó en una llama axisimétrica de coflujo laminar de etileno. La comparación de las capacidades del modelo se realizaron con resultados experimentales existentes en la literatura, entre los puntos evaluados fueron estructura de llama y formación de hollín. Los resultados observados logran replicar de manera óptima las alturas de llamas en condiciones normales (OI 21 %), como también en valores extremos de condiciones sub-ventiladas (OI 17 %) y sobre-ventiladas (33 %). Los resultados numéricos junto a los experimentales presentan una tendencia similar al estudiar la teoría de altura de llama según Roper, obteniendo variaciones mínimas que se encuentran dentro de los errores intrínsecos de las mediciones experimentales.

Por otro lado, las predicciones de fracción en volumen de hollín presentan un buen com-

portamiento, logran replicar el aumento de la fracción en volumen de hollín con el aumento del índice de oxígeno, con pequeñas desviaciones y una leve sobrestimación sobre OI 25 %. En este contexto, si se comparan los resultados obtenidos con los existentes en la literatura con modelos semi-empíricos basados en acetileno la mejora es significativa, dentro de los que se pueden destacar es que para el modelo del presente trabajo se observa hollín en el *centerline* de la llama, fenómeno que no se observa con los modelos semi-empíricos, esto basado principalmente a que no incluyen el fenómeno físico de la condensación. Otra mejora significativa es la mayor precisión a índices de oxígeno extremos, en donde para OI 18 % los modelos semi-empíricos utilizados en la literatura sub-predicen significativamente la cantidad de hollín.

Al analizar los perfiles radiales de fracción en volumen de hollín a diferentes alturas se observa una buena predicción en magnitud como en localización del *peak* radial de hollín, no obstante se observa que en las zonas altas de la llama se encuentra el *peak* del hollín a un menor radio que el observado experimentalmente.

En el estudio de perfiles axiales, tanto en el *centerline* como en *path* de la máxima fracción en volumen de hollín se puede observar un aumento de todas las tasas de formación y oxidación de hollín al incrementar el OI. Por otro lado, al aumentar el OI se observa un aumento muy leve de la fracción en volumen de hollín en el *centerline*, pero si se observan los *wings* de la llama se encuentran la misma tendencia observada en la variación del *peak* de fracción en volumen de hollín al incrementar el OI.

Al comparar la fracción en volumen de hollín integrado (β_{soot}) se observa de manera uniforme una subpredicción independiente del OI, pero la localización del *peak* muestra un ajuste bastante adecuado, lo que nos indica una buena predicción de la estructura de llama como de la distribución del hollín al interior de la llama. La subpredicción observada es algo esperable en las simulaciones numéricas de este tipo, el cual se debe principalmente a la dificultad existente para replicar la cantidad de hollín al centro de la llama.

Debido a la buena predicción del comportamiento de diversas características de la llama con valores experimentales de la literatura se puede validar los resultados numéricos, los

cuales son representativos en términos de lograr replicar los resultados físicos observados al modificar el índice de oxígeno.

Desde los resultados que se pueden observar al detallar lo obtenido numéricamente se puede destacar que el mecanismo de formación predominante en el *centerline* de la llama es la condensación, mientras que el crecimiento de superficie domina en los *wings* de la llama, independiente del OI. Además, la nucleación es el mecanismo de formación que aumenta en mayor porcentaje al incrementar el OI. Respecto a la zona de influencia de los mecanismos de formación al incrementar el OI, en la nucleación y la condensación no se observa un cambio significativo, en cambio, el crecimiento de superficie (HACA) se observa un aumento considerable de la zona de influencia, el cual se debe principalmente al aumento de concentración local de acetileno y el *specific soot surface area*.

Sobre los mecanismos de oxidación se puede destacar que independiente de OI se obtienen resultados observados en la literatura en condiciones normales (OI 21 %), entre ellos que la oxidación por O_2 es el mecanismo dominante en la zona alta de la llama, mientras que la oxidación por OH predomina en el centro de la llama. Por otro lado, a medida que sube el OI se observa una tendencia clara de aumento de la zona de influencia de la ambos mecanismos de oxidación.

Para la oxidación por O_2 se observa que su incremento al subir el OI se debe principalmente al aumento del *specific soot surface area* y el número de sitios deshidrogenizados por unidad de área superficial del hollín, sin tener mayores efectos cinéticos el aumento en concentración molar de O_2 en el oxidante. Por otro lado, para la oxidación por OH , el aumento con el incremento del índice de oxígeno se debe equitativamente a mayores concentraciones molares de OH , como también de mayor densidad en número de partículas de hollín.

Bibliografía

- [1] J. Appel, H. Bockhorn, and M. Frenklach. Kinetic Modeling of Soot Formation with Detailed Chemistry and Physics: Laminar Premixed Flames of C2 Hydrocarbons. *Combust. Flame*, 121:122–136, 2000.
- [2] Seth B. Dworkin, Qingan Zhang, Murray J. Thomson, Nadezhda A. Slavinskaya, and Uwe Riedel. Application of an enhanced PAH growth model to soot formation in a laminar coflow ethylene/air diffusion flame. *Combustion and Flame*, 158(9):1682–1695, 2011.
- [3] Sergei Izvekov and Angela Violi. A coarse-grained molecular dynamics study of carbon nanoparticle aggregation. *Journal of chemical theory and computation*, 2(3):504–512, 2006.
- [4] C. Jäger, F. Huisken, H. Mutschke, I. Llamas Jansa, and Th. Henning. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonaceous solids in gas-phase condensation experiments. *The Astrophysical Journal*, 696(1):706, 2009.
- [5] Armin Veshkini. *Understanding Soot Particle Growth Chemistry and Particle Sizing Using a Novel Soot Growth and Formation Model*. PhD thesis, University of Toronto, 2015.
- [6] Michael F. Modest. *Radiative Heat Transfer*. Academic Press, 3 edition, 2013.
- [7] Henning Bockhorn. *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*. Springer Series in Chemical Physics 59. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1 edition, 1994.
- [8] Sheldon K. Friedlander. *Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics*. Topics in Chemical Engineering. Oxford University Press, 2 edition, 2000.
- [9] Q. Zhang. *Detailed modeling of soot formation/oxidation in laminar coflow diffusion flames*. PhD thesis, University of Toronto, 2009.
- [10] 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, 2015.

- [11] Andrés Fuentes, Rodrigo Henríquez, Fatiha Nmira, Fengshan Liu, and Jean Louis Consalvi. Experimental and numerical study of the effects of the oxygen index on the radiation characteristics of laminar coflow diffusion flames. *Combustion and Flame*, 160(4):786–795, 2013.
- [12] International Energy Agency (IEA). Key world energy statistics. Technical report, Paris, France, 2016.
- [13] J. Warnatz, Ulrich Maas, and Robert W. Dibble. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. Springer, 4ta edition, 2006.
- [14] Ning Li, Steve Georas, Neil Alexis, Patricia Fritz, Tian Xia, Marc A. Williams, Elliott Horner, and Andre Nel. A work group report on ultrafine particles (American Academy of Allergy, Asthma & Immunology): Why ambient ultrafine and engineered nanoparticles should receive special attention for possible adverse health outcomes in human subjects. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 138(2):386–396, 2016.
- [15] Rui Chen, Bin Hu, Ying Liu, Jianxun Xu, Guosheng Yang, Diandou Xu, and Chunying Chen. Beyond PM2.5: The role of ultrafine particles on adverse health effects of air pollution. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1860(12):2844–2855, 2016.
- [16] World Health Organization (WHO). Ambient Air Pollution Database. Technical report, May, 2016.
- [17] Mark Z. Jacobson. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 409(6821):695–697, feb 2001.
- [18] J. De Ris. A Scientific Approach To Flame Radiation And Material Flammability. *Fire Safety Science*, 2:29–46, 1989.
- [19] R. Viskanta. Radiation heat transfer in combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 13(2):97–160, 1987.
- [20] A. McIlroy, G. McRae, V. Sick, D.L. Siebers, C.K. Westbrook, P.J. Smith, C. Taatjes, A. Trouve, A.F. Wagner, and E. Rohlfing. Basic research needs for clean and efficient combustion of 21st century transportation fuels. Technical report, DOESC (USDOE Office of Science (SC)), 2006.
- [21] H. Biteau, A. Fuentes, G. Marlair, and J.L. Torero. The influence of oxygen concentration on the combustion of a fuel/oxidizer mixture. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 34(3):282–289, 2010.
- [22] R. Henríquez, R. Demarco, J. L. Consalvi, F. Liu, and a. Fuentes. The Oxygen Index on Soot Production in Propane Diffusion Flames. *Combustion Science and Technology*, 186(4-5):504–517, 2014.

- [23] F. Escudero, A. Fuentes, J. 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.
- [24] F. Escudero, A. Fuentes, R. Demarco, J. L. Consalvi, F. Liu, J. C. Elicer-Cortés, and C. Fernandez-Pello. Effects of oxygen index on soot production and temperature in an ethylene inverse diffusion flame. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 73:101–108, 2016.
- [25] JL Consalvi, R Demarco, A Fuentes, S Melis, and JP Vantelon. On the modeling of radiative heat transfer in laboratory-scale pool fires. *Fire Safety Journal*, 60:73–81, 2013. doi:10.1016/j.firesaf.2012.10.010.
- [26] Jean-Louis Consalvi, Fatiha Nmira, and Daria Burot. Simulations of sooting turbulent jet flames using a hybrid flamelet/stochastic eulerian field method. *Combustion Theory and Modelling*, 20(2):221–257, 2016. doi:10.1080/13647830.2015.1125024.
- [27] Fatiha Nmira, Daria Burot, and Jean-Louis Consalvi. Stochastic eulerian field method for radiative heat transfer in a propane oxygen-enhanced turbulent diffusion flame. *Combustion Theory and Modelling*, 21(1):62–78, 2017. doi:10.1080/13647830.2016.1211740.
- [28] R.J. Santoro, H.G. Semerjian, and R.A. Dobbins. Soot particle measurements in diffusion flames. *Combustion and Flame*, 51:203 – 218, 1983.
- [29] C. M. Megaridis and R. A. Dobbins. Soot aerosol dynamics in a laminar ethylene diffusion flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 22(1):353–362, 12 1989.
- [30] M. Megaridis Constantine and A. Dobbins Richard. Comparison of soot growth and oxidation in smoking and non-smoking ethylene diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, 66(1-3):1–16, 1989.
- [31] N. A. Eaves, S. B. Dworkin, and M. J. Thomson. The importance of reversibility in modeling soot nucleation and condensation processes. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(2):1787–1794, 2015.
- [32] R. Puri, T.F. Richardson, R.J. Santoro, and R.A. Dobbins. Aerosol dynamic processes of soot aggregates in a laminar ethene diffusion flame. *Combustion and Flame*, 92(3):320 – 333, 1993.
- [33] R. J. Santoro, T. T. Yeh, J. J. Horvath, and H. G. Semerjian. The transport and growth of soot particles in laminar diffusion flames. *Combustion Science and Technology*, 53(2-3):89–115, 1987.
- [34] Charles S McEnally, Ümit Ö Köylü, Lisa D Pfefferle, and Daniel E Rosner. Soot volume fraction and temperature measurements in laminar nonpremixed flames using thermocouples. *Combustion and Flame*, 109(4):701–720, 1997.

- [35] 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.
- [36] W. H. Dalzell, G. C. Williams, and H. C. Hottel. A light-scattering method for soot concentration measurements. *Combustion and Flame*, 14(2):161–169, 1970.
- [37] Benno L. Wersborg, Jack Benny Howard, and Glenn Carber Williams. Physical mechanisms in carbon formation in flames. *Symposium (International) on Combustion*, 14(1):929–940, 1973.
- [38] Ümit Özgür Köylü and Gerard M. Faeth. Structure of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times. *Combustion and Flame*, 89(2):140–156, 1992.
- [39] F. Xu, K. C. Lin, and G. M. Faeth. Soot formation in laminar premixed methane/oxygen flames at atmospheric pressure. *Combustion and Flame*, 115(1):195–209, 1998.
- [40] Almila Güvenç Yazicioglu, Constantine M. Megaridis, Angela Campbell, Kyeong Ook Lee, and Mun Young Choi. Measurement of fractal properties of soot agglomerates in laminar coflow diffusion flames using thermophoretic sampling in conjunction with transmission electron microscopy and image processing. *Combustion Science and Technology*, 171(1):71–87, 12 2001.
- [41] H. A. Michelsen, C. Schulz, G. J. Smallwood, and S. Will. Laser-induced incandescence: Particulate diagnostics for combustion, atmospheric, and industrial applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 51:2–48, 2015.
- [42] Howard B. Palmer and Charles F. Cullis. The formation of carbon from gases. *Chemistry and physics of carbon*, 1:265–325, 1965.
- [43] Brian S. Haynes and H. G. Wagner. Soot formation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 7(4):229–273, 1981.
- [44] Irvin Glassman. Soot formation in combustion processes. *Symposium (international) on combustion*, 22(1):295–311, 1989.
- [45] Michael Frenklach. Reaction mechanism of soot formation in flames. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(11):2028–2037, 2002.
- [46] Michael Frenklach and Hai Wang. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. *Symposium (International) on Combustion*, 23(1):1559 – 1566, 1991.
- [47] Michael Frenklach and Hai Wang. *Detailed mechanism and modeling of soot particle formation*. Springer, 1994.
- [48] A. D’anna, A. Violi, A. D’alessio, and A. F. Sarofim. A reaction pathway for nanoparticle formation in rich premixed flames. *Combustion and Flame*, 127(1):1995–2003, 2001.

- [49] Henning Richter, Timothy G. Benish, Oleg A. Mazyar, William H. Green, and Jack B. Howard. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their radicals in a nearly sooting premixed benzene flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(2):2609–2618, 2000.
- [50] I.T. Woods and B.S. Haynes. Soot surface growth at active sites. *Combustion and Flame*, 85(3):523 – 525, 1991.
- [51] H. Wang, D. X. Du, C. J. Sung, and C. K. Law. Experiments and numerical simulation on soot formation in opposed-jet ethylene diffusion flames. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 26, pages 2359–2368. Elsevier, 1996.
- [52] Armin Veshkini, Seth B. Dworkin, and Murray J. Thomson. A soot particle surface reactivity model applied to a wide range of laminar ethylene/air flames. *Combustion and Flame*, 161(12):3191–3200, 2015.
- [53] K. G. Neoh, J. B. Howard, and A. F. Sarofin. *Particulate Carbon: Formation During Combustion*, chapter Soot oxidation in flames, pages 261–282. Springer US, 1 edition, 1981.
- [54] JS Lighty, V Romano, and AF Sarofim. Soot oxidation. In *Combustion generated fine carbonaceous particles (proceedings of an international workshop held in Villa Orlandi, Anacapri, May 13e16, 2007)*. KIT Scientific Publishing, pages 523–36, 2009.
- [55] Richard H. Pletcher, John C. Tannehill, and Dale A. Anderson. *Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer*. CRC Press, 3ra edition, 2013.
- [56] C.K. Law. *Combustion Physics*. Cambridge University Press, 2010.
- [57] N.A. Slavinskaya and P. Frank. A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames. *Combustion and Flame*, 156(9):1705–1722, 2009.
- [58] R. Demarco, F. Nmira, and J.L. Consalvi. Influence of thermal radiation on soot production in laminar axisymmetric diffusion flames. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 120:52–69, 2013.
- [59] Fengshan Liu, Hongsheng Guo, Gregory J. Smallwood, and Ömer L. Gülder. Effects of gas and soot radiation on soot formation in a coflow laminar ethylene diffusion flame. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 73(2–5):409 – 421, 2002. Third International Symposium on Radiative Transfer.
- [60] R. Demarco, J.L. Consalvi, A. Fuentes, and S. Melis. Assessment of radiative property models in non-gray sooting media. *International Journal of Thermal Sciences*, 50(9):1672–1684, 2011. cited By 31.
- [61] F. Liu, H. Guo, and G.J. Smallwood. Effects of radiation model on the modeling of laminar coflow methane/air diffusion flame. *Combustion and Flame*, 138:136–154, 2004.

- [62] Q. Zhang, H. Guo, F. Liu, G. J. Smallwood, and M. J. 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 I(1):761–768, 2009.
- [63] Q. Zhang, M. J. Thomson, H. Guo, F. Liu, and G. J. Smallwood. A numerical study of soot aggregate formation in a laminar coflow diffusion flame. *Combustion and Flame*, 156(3):697–705, 2009.
- [64] Fengshan Liu, Gregory J. Smallwood, and Ömer L. Gülder. Band Lumping Strategy for Radiation Heat Transfer Calculations Using a Narrowband Model. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 14:278–281, 2000.
- [65] Carolyn R. Kaplan, Seung W. Baek, Elaine S. Oran, and Janet L. Ellzey. Dynamics of a strongly radiating unsteady ethylene jet diffusion flame. *Combustion and Flame*, 96(1):1 – 21, 1994.
- [66] C. P. Thurgood, A. Pollard, and H. A. Becker. The TN Quadrature Set for the Discrete Ordinates Method. *Journal of Heat Transfer*, 117(4):1068–1070, nov 1995.
- [67] Fengshan Liu, Gregory J Smallwood, and Ömer L Gülder. Application of the statistical narrow-band correlated-k method to non-grey gas radiation in CO₂–H₂O mixtures: approximate treatments of overlapping bands. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 68(4):401 – 417, 2001.
- [68] R.O. Buckius and C.L. Tien. Infrared flame radiation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 20(2):93 – 106, 1977.
- [69] F. Liu, Ö.L. Gülder, G.J. Smallwood, and Y. Ju. Non-grey gas radiative transfer analyses using the statistical narrow-band model. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 41(14):2227 – 2236, 1998.
- [70] F. Liu. Numerical Solutions of Three-Dimensional Non-Grey Gas Radiative Transfer Using the Statistical Narrow-Band Model. *Journal of Heat Transfer*, 121(1):200–203, feb 1999.
- [71] R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot, and Daniel J. Klingenberg. *Introductory Transport Phenomena*. Wiley, 1 edition, 2014.
- [72] Nadezhda A. Slavinskaya, Uwe Riedel, Seth B. Dworkin, and Murray J. Thomson. Detailed numerical modeling of PAH formation and growth in non-premixed ethylene and ethane flames. *Combustion and Flame*, 159(3):979 – 995, 2012.
- [73] Ali Khosousi and Seth B. Dworkin. Soot surface reactivity during surface growth and oxidation in laminar diffusion flames. *Combustion and Flame*, 162(12):4523–4532, 2015.

- [74] F. Liu, S. B. Dworkin, M. J. Thomson, and G. J. Smallwood. Modeling DME Addition Effects to Fuel on PAH and Soot in Laminar Coflow Ethylene/Air Diffusion Flames Using Two PAH Mechanisms. *Combustion Science and Technology*, 184(7-8):966–979, 2012.
- [75] Nick M Marinov, William J Pitz, Charles K Westbrook, Antonio M Vincitore, Marco J Castaldi, Selim M Senkan, and Carl F Melius. Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a laminar premixed n-butane flame. *Combustion and flame*, 114(1):192–213, 1998.
- [76] I. Gy. Zsély, J. Zádor, and T. Turányi. Uncertainty analysis of updated hydrogen and carbon monoxide oxidation mechanisms. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1):1273 – 1281, 2005.
- [77] K. J. Hughes, T. Turányi, A. R. Clague, and M. J. Pilling. Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane. *International Journal of Chemical Kinetics*, 33(9):513–538, 2001.
- [78] M. Schenk, N. Hansen, H. Vieker, A. Beyer, A. Götzhäuser, and K. Kohse-Höinghaus. PAH formation and soot morphology in flames of C4 fuels. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(2):1761 – 1769, 2015.
- [79] Nils Hansen, Terrill A. Cool, Phillip R. Westmoreland, and Katharina Kohse-Höinghaus. Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(2):168 – 191, 2009.
- [80] Q. Zhang, H. Guo, F. Liu, G. J. Smallwood, and M. J. Thomson. Implementation of an advanced fixed sectional aerosol dynamics model with soot aggregate formation in a laminar methane/air coflow diffusion flame. *Combustion Theory and Modelling*, 12(4):621–641, 2008.
- [81] M. v. Smoluchowski. Grundriss der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, 21(3):98–104, 1917.
- [82] Fred Gelbard, Yoram Tambour, and John H Seinfeld. Sectional representations for simulating aerosol dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 76(2):541 – 556, 1980.
- [83] Jin Jwang Wu and Richard C Flagan. A discrete-sectional solution to the aerosol dynamic equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 123(2):339 – 352, 1988.
- [84] Ü.Ö. Köylü, G.M. Faeth, T.L. Farias, and M.G. Carvalho. Fractal and projected structure properties of soot aggregates. *Combustion and Flame*, 100(4):621 – 633, 1995.

- [85] G. Blanquart and H. Pitsch. Analyzing the effects of temperature on soot formation with a joint volume-surface-hydrogen model. *Combustion and Flame*, 156(8):1614 – 1626, 2009.
- [86] S. B. Dworkin, J. A. Cooke, B. V. Bennett, B. C. Connelly, M. B. Long, M. D. Smooke, R. J. Hall, and M. B. Colket. Distributed-memory parallel computation of a forced, time-dependent, sooting, ethylene/air coflow diffusion flame. *Combustion Theory and Modelling*, 13(5):795–822, 2009.
- [87] K.H. Homann. Formation of large molecules, particulates and ions in premixed hydrocarbon flames; progress and unresolved questions. *Symposium (International) on Combustion*, 20(1):857 – 870, 1985.
- [88] Angela Violi. Modeling of soot particle inception in aromatic and aliphatic premixed flames. *Combustion and Flame*, 139(4):279 – 287, 2004.
- [89] Cameron J. Dasch. The decay of soot surface growth reactivity and its importance in total soot formation. *Combustion and Flame*, 61(3):219 – 225, 1985.
- [90] Stephen J Harris and Anita M Weiner. Chemical kinetics of soot particle growth. *Annual Review of Physical Chemistry*, 36(1):31–52, 1985.
- [91] John Z. Wen, M.J. Thomson, S.H. Park, S.N. Rogak, and M.F. Lightstone. Study of soot growth in a plug flow reactor using a moving sectional model. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1):1477 – 1484, 2005.
- [92] S. H. Park, S. N. Rogak, W. K. Bushe, J. Z. Wen, and M. J. Thomson. An aerosol model to predict size and structure of soot particles. *Combustion Theory and Modelling*, 9(3):499–513, 2005.
- [93] Steven N Rogak and Richard C Flagan. Coagulation of aerosol agglomerates in the transition regime. *Journal of Colloid and Interface Science*, 151(1):203–224, 1992.
- [94] M. Zurita-Gotor and D. E. Rosner. Effective diameters for collisions of fractal-like aggregates: Recommendations for improved aerosol coagulation frequency predictions. *Journal of colloid and interface science*, 255(1):10–26, 2002.
- [95] C. M. Sorensen and G. M. Wang. Note on the correction for diffusion and drag in the slip regime. *Aerosol Science and Technology*, 33(4):353–356, 2000.
- [96] B. Dahneke. Simple kinetic theory of brownian diffusion in vapors and aerosols. *Theory of dispersed multiphase flow*, 2:97–133, 1983.
- [97] Karl-Heinz Naumann. Cosima—a computer program simulating the dynamics of fractal aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 34(10):1371–1397, 2003.
- [98] Q. Zhang, M.J. Thomson, H. Guo, F. Liu, and G.J. Smallwood. Modeling of oxidation-driven soot aggregate fragmentation in a laminar coflow diffusion flame. *Combustion Science and Technology*, 182(4-6):491–504, 2010.

- [99] Suhas Patankar. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. CRC press, 1980.
- [100] Liu, Fengshan and Guo, Hongsheng and Smallwood, Gregory J. and Gülder, Ömer L. Numerical modelling of soot formation and oxidation in laminar coflow non-smoking and smoking ethylene diffusion flames. *Combustion Theory and Modelling*, 7(2):301–315, 2003.
- [101] Andrea Toselli and Olof B Widlund. *Domain decomposition methods: algorithms and theory*, volume 34. Springer, 2005.
- [102] Shamooun Jamshed. *Using HPC for Computational Fluid Dynamics*. Elsevier, 2015.
- [103] Robert J. Kee, Fran M. Rupley, and James A. Miller. Chemkin-ii: A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. Technical report, Sandia National Labs., Livermore, CA (USA), 1989.
- [104] Robert J. Kee, Graham Dixon-Lewis, Jürgen Warnatz, Michael E. Coltrin, and James A. Miller. A fortran computer code package for the evaluation of gas-phase multicomponent transport properties. Technical report, Sandia National Laboratories Report SAND86-8246, 1986.
- [105] Sunny Karnani and Derek Dunn-Rankin. Visualizing ch^* chemiluminescence in sooting flames. *Combustion and Flame*, 160(10):2275–2278, 2013.
- [106] William C Reynolds. The element potential method for chemical equilibrium analysis: implementation in the interactive program stanjan, version 3. *Technical Rept.*, 1986.
- [107] Nick Anthony Eaves, Armin Veshkini, Christian Riese, Qingan Zhang, Seth Benjamin Dworkin, and Murray John Thomson. A numerical study of high pressure, laminar, sooting, ethane–air coflow diffusion flames. *Combustion and Flame*, 159(10):3179–3190, 2012. doi:10.1016/j.combustflame.2012.03.017.
- [108] Victor Chernov, Qingan Zhang, Murray John Thomson, and Seth Benjamin Dworkin. Numerical investigation of soot formation mechanisms in partially-premixed ethylene–air co-flow flames. *Combustion and Flame*, 159(9):2789–2798, 2012. doi:10.1016/j.combustflame.2012.02.023.
- [109] Armin Veshkini and Seth B Dworkin. A computational study of soot formation and flame structure of coflow laminar methane/air diffusion flames under micro-gravity and normal gravity. *Combustion Theory and Modelling*, pages 1–15, 2017. doi:10.1080/13647830.2017.1308558.
- [110] Charles S Mcenally, Lisa D Pfefferle, Andrew M Schaffer, Marshall B Long, Rahima K Mohammed, Mitchell D Smooke, and Meredith B Colkei. Characterization of a coflowing methane/air non-premixed flame with computer modeling, rayleigh-raman imaging, and on-line mass spectrometry. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(2):2063–2070, 2000. doi:10.1016/S0082-0784(00)80614-1.

- [111] Jianyi Du and RL Axelbaum. The effect of flame structure on soot-particle inception in diffusion flames. *Combustion and Flame*, 100(3):367–375, 1995. doi:10.1016/0010-2180(94)00136-G.
- [112] FG Roper. The prediction of laminar jet diffusion flame sizes: Part I. Theoretical model. *Combustion and Flame*, 29:219–226, 1977. doi:10.1016/0010-2180(77)90112-2.
- [113] 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.

