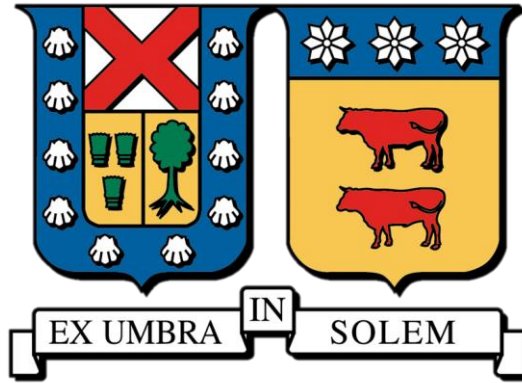


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA



“Optimización multiobjetivo de un mecanismo de reacción para predecir knock, retraso de la ignición y velocidad de llama laminar en motores de combustión interna alimentados con mezclas de metano e hidrógeno”

SERGIO ERNESTO FAÚNDEZ ORELLANA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

PROFESOR GUÍA: DR. GERMÁN AMADOR DÍAZ
PROFESOR CORREFERENTE: M.Sc. ADALBERTO SALAZAR NAVARRO

21 de Marzo de 2025

Agradecimientos

Quiero agradecer en primera instancia a mis padres, Yazna y Rodrigo, por brindarme las herramientas para ser un excelente profesional y persona, por su apoyo incondicional y seguirme en cada paso que dado para llegar hasta donde estoy.

A mis hermanos, por acompañarme durante nuestros días de universidad y ser un apoyo en los momentos de soledad.

A mis amigos, con los que pasé gran parte de mis días universitarios, salvando ramos y celebrando victorias.

Y finalmente, a mis profesores, Dr. Germán Amador y M.sc. Adalberto Salazar, que sin su guía en este tema y la paciencia que me tuvieron, no hubiese logrado terminar y titularme.

A todos ustedes, que han formado parte de este viaje, muchas gracias.

Resumen

Este trabajo de investigación se enfoca en la optimización multiobjetivo de un mecanismo de reacción para predecir el fenómeno de knock, el retraso de la ignición y la velocidad de llama laminar en motores de combustión interna alimentados con mezclas de metano e hidrógeno. Se emplea el mecanismo de reacción GRI-MECH 3.0 como punto de partida y se utilizan datos experimentales de estudios previos para el ángulo de ocurrencia del knock (KOCA por sus siglas en inglés), la velocidad de llama laminar (S_n) y el retraso de ignición (IDT por sus siglas en inglés). La metodología incluye un análisis de sensibilidad para identificar las reacciones más activas, seguido del desarrollo de superficies de respuesta mediante un diseño de experimentos factorial. Se implementa, además, un algoritmo de optimización basado en el método de mínimos cuadrados no lineales para ajustar los factores pre-exponenciales de las reacciones seleccionadas. Los resultados mostraron una mejora significativa en la predicción del KOCA, con una reducción del error global de 1.22 a 0.66 tras la optimización. Sin embargo, la optimización simultánea de las tres variables objetivo resultó en un deterioro de la capacidad predictiva para S_n e IDT. Se concluye que la optimización multiobjetivo del mecanismo de reacción es efectiva para KOCA, pero se requiere un enfoque diferente o una ponderación distinta para mejorar simultáneamente la predicción de S_n e IDT en mezclas de metano e hidrógeno.

Palabras clave: *Mecanismo de reacción, Optimización multiobjetivo, Knock, Retraso de ignición, Velocidad de llama laminar, Motores de combustión interna, Metano, Hidrógeno, Superficie de respuesta, Análisis de sensibilidad.*

Abstract

This research focuses on the multi-objective optimization of a reaction mechanism to predict the knock phenomenon, ignition delay and laminar flame speed in internal combustion engines fueled with methane-hydrogen mixtures. The GRI-MECH 3.0 reaction mechanism is used as a starting point and experimental data from previous studies are used for knock occurrence angle (KOCA), laminar flame speed (S_n) and ignition delay (IDT). The methodology includes a sensitivity analysis to identify the most influential reactions, followed by the development of response surfaces using factorial and fractional factorial designs of experiments. In addition, an optimization algorithm based on the nonlinear least squares method is implemented to adjust the pre-exponential factors of the selected reactions. The results showed a significant improvement in KOCA prediction, with a reduction of the overall error from 1.22 to 0.66 after optimization. However, simultaneous optimization of all three target variables resulted in a deterioration of the predictive ability for S_n and IDT. It is concluded that multi-objective optimization of the reaction mechanism is effective for KOCA, but a different approach or different weighting is required to simultaneously improve the prediction of S_n and IDT in methane-hydrogen mixtures.

Key words: *Reaction mechanism, Multi-objective optimization, Knock, Ignition delay, Laminar flame speed, Internal combustion engines, Methane, Hydrogen, Response surface, Sensitivity analysis.*

Índice

1	Introducción	1
1.1	Alcance	1
1.2	Contexto general	1
1.3	Hipótesis	2
1.4	Objetivo general	2
1.5	Objetivos específicos	2
2	Marco Teórico	3
2.1	Mecanismos de reacción	3
2.2	Análisis de sensibilidad	4
2.3	Diseño de experimentos	5
2.3.1	Diseño factorial	6
2.3.2	Diseños factoriales fraccionados 2^{k-p}	6
2.4	Método de optimización	7
2.4.1	Desarrollo de una superficie de respuesta	7
2.4.2	Solución por mapeo	9
3	Metodología	10
3.1	Datos experimentales y parámetros operacionales	10
3.1.1	Angulo de ocurrencia del knock - KOCA	10
3.1.2	Velocidad de llama laminar - Sn	11
3.1.3	Retraso de ignición - IDT	12
3.2	Modelos matemáticos	12
3.2.1	Modelo 0-Dimensional de dos zonas para predicción de knock	12
3.2.1.1	Simulador zonal de MCI	15
3.2.2	Modelo de llama premezclada laminar unidimensional	16
3.2.3	Modelo de reactor homogéneo	17
3.2.4	Algoritmo de optimización	18
4	Resultados	19
4.1	Superficie de respuesta	21
4.1.1	Selección de factores, niveles y rangos	21
4.1.2	Diseño y realización del experimento	22
4.1.2.1	Angulo de ocurrencia del knock - KOCA	22
4.1.2.2	Velocidad de llama laminar - Sn	24
4.1.2.3	Retraso de ignición - IDT	24
4.1.3	Modelo de regresión	25
4.2	Resultados de la optimización	28
4.3	Validación de resultados de la optimización	30
5	Conclusiones	32
	Referencias	33
	Anexos	42

Índice de Figuras

1	Ejemplo de una superficie de respuesta. Obtenida de Jaime Domínguez et al. [1]	8
2	Esquema del modelo 0-dimensional de dos zonas (vista lateral).....	13
3	Zona 1: Pre-combustión.	16
4	Fase de combustión (en rojo el frente de llama).....	16
5	Zona 2: Post-combustión	17
6	Fracción molar OH vs Tiempo	18
7	Análisis de sensibilidad para el caso N°2 de KOCA de la Tabla N°4, composición 50 %CH ₄ /50 %H ₂	20
8	Análisis de sensibilidad para el caso N°3 de S _n de la Tabla N°5, composición 50 %CH ₄ /50 %H ₂	20
9	Análisis de sensibilidad para el caso N°2 de IDT de la Tabla N°6, composición 60 %CH ₄ /40 %H ₂	21
10	Gráficos de diagnóstico para el caso N°2 de KOCA 50 %CH ₄ /50 %H ₂	26
11	Gráficos de diagnóstico para el caso N°3 de S _n 50 %CH ₄ /50 %H ₂	26
12	Gráficos de diagnóstico para el caso N°2 de IDT 60 %CH ₄ /40 %H ₂	27

Índice de Tablas

1	Resumen de mecanismos de reacción para la oxidación del metano [2].	3
2	Resumen de mecanismos de reacción para la oxidación del hidrógeno [3].	4
3	Parámetros operacionales del CFR de referencia [4].	10
4	Conjunto de datos experimentales para KOCA [4].	11
5	Conjunto de datos experimentales para la velocidad de llama laminar (S_n) con $\phi=1.0$, $T = 303[K]$ y $P=0.1MPa$ [5].	11
6	Conjunto de datos experimentales para el retraso de ignición (τ) con $\phi=0.5$, $T = 1431[K]$ y $P=0.5 [MPa]$ [6].	12
7	Niveles y rangos de los factores de estudio para KOCA.	21
8	Niveles y rangos de los factores de estudio para S_n	22
9	Niveles y rangos de los factores de estudio para IDT.	22
10	Análisis de varianza para KOCA caso N°2 50 % CH_4 /50 % H_2	23
11	Análisis de varianza para S_n caso N°3 50 % CH_4 /50 % H_2	24
12	Análisis de varianza para IDT caso N°2 60 % CH_4 /40 % H_2	25
13	Datos estadísticos para las superficies de respuesta de KOCA.	28
14	Datos estadísticos para las superficies de respuesta de S_n	28
15	Datos estadísticos para las superficies de respuesta de IDT.	28
16	Valores optimizados de los factores pre-exponenciales para KOCA, S_n e IDT	29
17	Resultados optimizados para KOCA [CA].	29
18	Resultados optimizados para KOCA [CA].	30
19	Resultados optimizados para S_n [m/s].	30
20	Resultados optimizados para IDT [μs].	30
21	Identificación de casos utilizados para la optimización de KOCA [CA].	31
22	Identificación de casos utilizados para la optimización de S_n [m/s].	31
23	Identificación de casos utilizados para la optimización de IDT [μs].	31

1. Introducción

1.1. Alcance

Esta tesis tiene como objetivo optimizar el mecanismo de reacción Gri-MECH 3.0 [7] empleando el ángulo de ocurrencia del knock (KOCA), la velocidad de llama laminar (S_n) y el retraso de ignición (IDT). Para lo anterior, se utilizan los datos experimentales obtenidos de la tesis doctoral realizada por el Dr. Ing. Germán Amador [4] en el caso del KOCA, la investigación desarrollada por Hu et al. [5] para S_n y la realizada por Zhang et al. [6] para IDT. En cuanto a la estrategia de optimización, se utiliza el método de superficies de respuesta [8], que permite representar mediante ecuaciones algebraicas simples el comportamiento físico de los experimentos para obtener el conjunto de datos que representen de manera fidedigna, los fenómenos experimentales para los distintos casos de estudio.

1.2. Contexto general

En los últimos años, la matriz energética mundial ha experimentado cambios significativos debido a la creciente demanda de las distintas industrias y los acuerdos internacionales enfocados en la protección del medio ambiente [9]. Estos cambios han impulsado la búsqueda de alternativas energéticas más limpias y sostenibles, como las energías renovables no convencionales y los combustibles alternativos, con el objetivo de reducir la dependencia de los combustibles fósiles y mitigar su impacto ambiental.

Entre los combustibles alternativos propuestos se encuentran el etanol, el biodiesel, el gas natural y el hidrógeno. Estos combustibles han ganado atención debido a su potencial para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, especialmente el dióxido de carbono (CO_2), y su capacidad para diversificar las fuentes de energía. Sin embargo, la implementación de estos combustibles alternativos en los motores de combustión interna (MCI) presenta desafíos técnicos que deben ser abordados para garantizar un rendimiento óptimo y una eficiencia comparable a la de los combustibles convencionales.

El hidrógeno, en particular, ha sido identificado como un combustible prometedor debido a su alta densidad energética y su combustión limpia, que produce únicamente vapor de agua (H_2O) como producto. No obstante, el uso de hidrógeno en MCI requiere de una mayor comprensión de su comportamiento durante la combustión, así como la optimización de los parámetros del motor para aprovechar al máximo sus beneficios y superar las limitaciones asociadas a su uso.

En este contexto, el desarrollo de mecanismos de reacción precisos y confiables es fundamental para predecir y optimizar el rendimiento de los MCI alimentados con combustibles alternativos, especialmente aquellos con altas concentraciones de hidrógeno. Sin embargo, los mecanismos de reacción existentes para combustibles alternativos, particularmente para mezclas de gas natural e hidrógeno, aún presentan limitaciones en cuanto a su capacidad para predecir con precisión el comportamiento de la combustión en condiciones reales de operación de los MCI.

En el ámbito nacional, Chile ha demostrado un creciente interés en la incorporación de combustibles alternativos en su matriz energética, con el objetivo de reducir su dependencia de los combustibles fósiles importados y disminuir su huella de carbono. Diversas entidades gubernamentales y privadas en Chile han impulsado iniciativas para fomentar el uso de combustibles alternativos, especialmente el hidrógeno. En 2018, el Ministerio de Energía propuso analizar normativas para promover el uso del hidrógeno como combustible [10]. Además, la Corporación de Fomento de la Producción (CORFO) ha lanzado convocatorias para proyectos que buscan reemplazar el diésel por hidrógeno en el sector minero [11].

Estas iniciativas reflejan el creciente interés y compromiso de Chile con la transición hacia una economía baja en carbono y el desarrollo de soluciones energéticas más limpias y sostenibles. La optimización de los mecanismos de reacción para combustibles alternativos con altas concentraciones de hidrógeno desempeñará un papel crucial en este proceso, al proporcionar las herramientas necesarias para diseñar y adaptar los MCI a estos nuevos combustibles, garantizando un rendimiento óptimo y una reducción significativa de las emisiones contaminantes.

1.3. Hipótesis

Si se realiza la optimización de un mecanismo de reacción utilizando KOCA y parámetros convencionales como lo son el retraso de ignición y la velocidad de llama laminar, es posible mejorar su capacidad de predicción.

1.4. Objetivo general

Optimizar un mecanismo de reacción mediante un enfoque multiobjetivo para mejorar la predicción de knock, retraso de la ignición y velocidad de llama laminar de mezclas de metano e hidrógeno.

1.5. Objetivos específicos

- Realizar un análisis de sensibilidad del mecanismo de reacción para identificar las reacciones elementales que impactan en las variables objetivo como lo son el KOCA, la velocidad de llama laminar y el retraso de ignición.
- Desarrollar un metamodelo de MCI utilizando el método de superficie de respuesta multivariable para el ángulo de ocurrencia del knock, la velocidad de llama laminar y el retraso de ignición.
- Realizar una optimización multivariable multiobjetivo de las superficies de respuesta obtenidas.

2. Marco Teórico

2.1. Mecanismos de reacción

Un mecanismo de reacción es una descripción detallada y secuencial de cómo ocurre una reacción química a nivel molecular. En otras palabras, es una secuencia de eventos que muestra cómo los reactantes se transforman en productos a lo largo del tiempo durante una reacción química. Dicho mecanismo describe las etapas elementales individuales que componen la reacción global, incluidas las colisiones entre moléculas, la ruptura y formación de enlaces químicos, y cualquier intermediario o especie transitoria que se forme durante el proceso [12]. Su importancia radica en que gracias a él es posible obtener la información cinética y química de las reacciones. En la literatura se pueden encontrar una gran cantidad de mecanismos desarrollados para diferentes combustibles. En las Tablas 1 y 2 en particular, se muestran aquellos mecanismos desarrollados para combustibles alternativos como el metano (CH_4) y el hidrógeno considerando el número de reacciones, la presión, la temperatura y la razón aire-combustible (ϕ).

Tabla 1: Resumen de mecanismos de reacción para la oxidación del metano[2].

Mecanismo	Reacciones	Presión [atm]	Temperatura [K]	Rango de ϕ
Westbrook 1981	1	1	298	1
Westbrook 1984	168	1-15	800-2500	0.07-1.59
Jones 1988	4	1	500-2000	0.8-1.48
Dagaut 1991	200	1-13	900-2000	0.1-2.0
GRI Mech 1.2 1995	175	0.25-20	-	0.75-1.25
GRI Mech 2.11 1995	277	0.25-1	900-1400	0.5-1.5
GRI Mech 3.0 1999	325	0.1-10	1000-2500	0.1-5.0
Li 2000	128	0.1-25	1000-2000	0.4-3.0
Leeds 2002	351	1	500-2050	0.4-0.6
Petrova 2005	177	1-8	1000	0.2-2.0
Petersen 2007	663	0.5-87	298-2700	0.2-6.0
Healy 2010	1328	10-30	660-1330	0.5-2.0
Azimov 2011	29	1-2.2	450	0.5-0.85
San Diego 2012	244	1-2	500-1000	0.5-2.0
AramcoMech 1.3 2013	766	0.98-69	900-2500	0.1-4.0
Wang 2013	428	1-20	1000-1700	0.5-2.0
Burke 2015	710	7-41	600-1600	0.3-2.0
Hu 2018	4	-	1200-1800	0.8-1.2

En términos de presión y temperatura, los rangos cubiertos para el metano e hidrógeno son relativamente similares, abarcando desde presiones atmosféricas hasta altas presiones y temperaturas desde los 298 K hasta los 2700 K. Sin embargo, los mecanismos para el metano tienden a

cubrir rangos más amplios de razón aire-combustible ϕ , llegando hasta valores de 6.0, mientras que los del hidrógeno se concentran más en mezclas estequiométricas y pobres en combustible ($\phi \leq 2.1$) como se presenta en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2: Resumen de mecanismos de reacción para la oxidación del hidrógeno [3].

Mecanismo	Reacciones	Presión [atm]	Temperatura [k]	Rango de ϕ
Westbrook-Dryer 1981	-	-	-	-
Yetter 1991	19	-	-	-
Kim 1994	19	1-9	960-1200	0.33-2.1
Mueller 1999	19	0.3-15.7	850-1040	-
O'Conaire 2004	21	-	-	-
Li 2004	19	-	-	-
Konnov 2008	-	-	-	-

Como se puede observar en las Tablas 1 y 2, los mecanismos de reacción cuentan con una gran cantidad de reacciones, que al momento de ser analizadas y querer resolverlas para obtener distintas variables de interés, pueden dar lugar a sistemas complejos y soluciones infinitas, considerando que la solución numérica de estas viene dada por una ecuación diferencial. Ahora bien, considerando lo mencionado anteriormente, es claro que se requiere de un gasto computacional enorme para su resolución, debido al gran número de reacciones y especies involucradas dentro de los mecanismos, es decir, que para poder solucionarlos es necesario emplear nuevas formas de simplificación de las ecuaciones que modelan dicho esquema cinético (para este caso por ejemplo, se emplea la solución por mapeo [8] y estrategias de optimización eficientes. Dentro de estas estrategias [13], algunas de las más utilizadas son:

- Un factor a la vez (FSAT, por sus siglas en inglés): Que consiste en mantener todos los factores que afectan a la variable de interés con un valor fijo y variar solo uno de ellos hasta que se obtengan buenos resultados. Resulta en una estrategia muy intuitiva y poco eficiente pero que, como ventaja, no requiere de un modelo matemático para su desarrollo.
- Diseño de experimentos: Una de las estrategias más utilizadas, no solo por su versatilidad, sino que también, porque es posible el desarrollo de optimizaciones más eficientes mediante el diseño factorial fraccionado y el desarrollo de superficies de respuesta con las que es posible modelar el fenómeno de estudio.
- Modelamiento cinético: consiste en llevar a cabo un modelamiento físico de las reacciones tomando en cuenta las constantes de interés para cada una de estas. La principal ventaja de esto es que, a diferencia de los modelos empíricos, es posible predecir el comportamiento de las reacciones fuera de los límites físicos presentes durante el desarrollo de los experimentos.

2.2. Análisis de sensibilidad

Para llevar a cabo la construcción de una superficie de respuesta, es necesario tomar en cuenta que las reacciones que componen el mecanismo de reacción están determinadas por un coeficiente

de reacción (k), en el que se agrupan una serie de parámetros que explican su comportamiento químico. Para expresarlo, se considera la ecuación 1 a continuación:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1)$$

Esta expresión corresponde a la ecuación de Arrhenius [14], donde el factor pre – exponencial (A) y la energía de activación (E_a) dependen de la temperatura (T).

En general, el objetivo del análisis de sensibilidad es identificar qué reacciones afectan en mayor medida a las variables de respuesta definidas como KOCA, velocidad de llama laminar y retraso de ignición conforme se hace variar su factor pre–exponencial y de esta forma facilitar el análisis del mecanismo de reacción, es decir, que gracias a este análisis de sensibilidad encontramos el grupo de reacciones sensibles a los cambios que impactan significativamente en cada una de las variables de respuesta definidas. Para lo anterior se emplea ANSYS Chemkin-Pro-2020 [15] como software encargado de simular un motor de combustión interna encendido por chispa, que cuenta con la capacidad de obtener la tendencia de los combustibles al knock, así como también, del comportamiento de la velocidad de llama laminar y el retraso de ignición con los módulos para el cálculo de la velocidad de llama laminar y el reactor discontinuo homogéneo cerrado, respectivamente. Como primer paso, se evaluó con la ayuda de Excel la diferencia existente entre el KOCA experimental para cada uno de los casos y el obtenido en el punto de máxima producción de H_2O_2 [16] de la simulación realizada con Chemkin-Pro, considerando solo aquellas reacciones que contaran con un KOCA muy superior a la media obtenida de la simulación. Una vez obtenidas estas reacciones, fue posible emplear el análisis de sensibilidad desarrollado por Adalberto [17], del que se puede obtener el grado de sensibilidad a la variación de KOCA para cada una de las reacciones identificadas como sensibles, presentado en la Ecuación 2 a continuación:

$$\sigma = \frac{\log \frac{KOCA'}{KOCA''}}{\log \frac{2.0}{0.5}} \quad (2)$$

Donde $KOCA'$ corresponde al resultado obtenido tras duplicar el factor pre-exponencial de la reacción de estudio, mientras que $KOCA''$ corresponde al resultado obtenido tras dividir el factor pre-exponencial de la reacción de estudio. Es claro que para el caso de S_n e IDT se emplea la misma fórmula para identificar las reacciones sensibles.

2.3. Diseño de experimentos

El diseño de experimentos (DoE por sus siglas en inglés) es una metodología sistemática utilizada en la investigación científica y en la industria para llevar a cabo experimentos de manera eficiente. Su objetivo principal es obtener información valiosa, precisa y confiable sobre los efectos de las variables independientes en una respuesta o variable dependiente [18]. Al emplear esta metodología, es posible contar con las siguientes ventajas:

- Mayor eficiencia en la recopilación de datos, puesto que el diseño de experimentos busca obtener la mayor cantidad de información con el menor esfuerzo experimental.
- Permite controlar las variables de estudio y aislar con mayor precisión aquellas variables de interés.
- Permite replicar y aleatorizar el experimento, disminuyendo la variabilidad del mismo y aportando en generalizar su validez.

- Permite un análisis estadístico riguroso en el que se evalúa la importancia de los efectos observados y las correlaciones entre las variables dependientes e independientes.

Ahora bien, cuando hablamos de diseño de experimentos, de manera transversal existen los siguientes conceptos:

- Variable de respuesta: Corresponde a la variable de interés en el desarrollo del experimento. Es aquella variable dependiente que se ve influenciada por otros factores.
- Factores: Son aquellas variables independientes que tienen una influencia en la variable de respuesta de alguna manera.
- Niveles: Corresponden a todos los posibles valores que puede tomar un factor o variable independiente, para el caso de estudio, contamos con factores independientes de 2 niveles, es decir, que pueden tomar solo 2 valores distintos.

A continuación, se detallan algunos de los principales tipos de diseños experimentales:

2.3.1. Diseño factorial

El objetivo del diseño factorial es estudiar el efecto de dos o más factores sobre una o varias respuestas, cuando el investigador tiene el mismo interés sobre todos los factores [19]. Los factores pueden ser cualitativos (estado civil, sexo, etnia, raza, etc.) o cuantitativos (velocidad, temperatura, caudal, presión, etc.) y deben tener como mínimo dos niveles de prueba para cada uno de ellos. De esta forma, es posible generar la matriz de diseño o arreglo factorial que corresponde al conjunto de puntos experimentales que pueden formarse considerando todas las posibles combinaciones de los factores. Una vez obtenido el arreglo factorial, se realizan de manera aleatoria todos los experimentos con el objetivo de evaluar el impacto que tienen en las variables de respuesta las distintas combinaciones de factores con sus respectivos niveles, considerando, además, las réplicas respectivas, con el objetivo de aumentar la rigurosidad del experimento y robustecer el modelo experimental.

Para el caso del diseño factorial, existen algunas variantes en función de la necesidad del investigador, como lo pueden ser:

- Diseño factorial 2^k : El diseño de experimentos factorial 2^k considera k factores que cuentan con dos niveles cada uno, uno alto (+) y uno bajo (−). Para efectos prácticos y del desarrollo de los experimentos se les asigna el valor de +1 y −1 a dichos niveles, además de considerar puntos centrales si es que el investigador lo considera conveniente, que se representan con un 0.

En la Ecuación 3 a continuación se definen las combinaciones o corridas necesarias (N) en función de los factores de estudio (k).

$$N = 2^k \quad (3)$$

2.3.2. Diseños factoriales fraccionados 2^{k-p}

El diseño de experimentos factorial fraccionado es una estrategia eficiente para estudiar el efecto de varios factores en una variable de interés utilizando menos experimentos que un diseño factorial completo. En un diseño factorial fraccionado, solo una fracción de todas las combinaciones posibles de niveles de los factores se incluye en el experimento [20]. Este tipo de diseño

de experimentos es útil cuando los recursos computacionales son limitados. Por otra parte, es claro que al emplear este tipo de diseños, existe una pérdida de información del conjunto de datos experimentales como pueden ser las interacciones de alto nivel (interacciones entre 3 o más factores).

El número de combinaciones posibles para el experimento viene dado por la Ecuación 4:

$$N = 2^{k-p} \quad (4)$$

Donde N corresponde a la cantidad de corridas o combinaciones, k al número de factores de estudio y p a la fracción de las corridas o combinaciones que se quieren considerar al momento de realizar el experimento.

2.4. Método de optimización

Como se mencionó anteriormente, uno de los objetivos clave y que sustentan este trabajo de título radica en la optimización de un mecanismo de reacción (Gri-Mech 3.0 [7]) considerando la información experimental y las simulaciones desarrolladas empleando Ansys Chemkin Pro [15]. Tomando en cuenta lo anterior, en esta sección se aborda el desarrollo de una superficie de respuesta, herramienta visual obtenida de un análisis estadístico, junto con la que se obtiene además, una ecuación algebraica simple con la que es posible trabajar y desarrollar la optimización.

2.4.1. Desarrollo de una superficie de respuesta

La Metodología de Superficies de Respuesta (RSM, por sus siglas en inglés) es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas que se emplean para modelar y analizar problemas en los que una variable de interés (variable de respuesta) es influenciada por otras variables independientes (factores) con distintos niveles [21]. El propósito de esta metodología es generar un modelo matemático que se ajuste de manera fiel a los datos observados. El resultado es una ecuación que expresa la variable de respuesta (que para este caso se consideran KOCA, IDT y S_n como nuestras variables de respuesta o variables dependientes) en función de las variables independientes, que, para el caso particular de este trabajo, las variables independientes corresponden a los factores pre-exponenciales dentro de las reacciones que describen el mecanismo de reacción. Esta ecuación generalmente toma la forma de un polinomio de primer o segundo orden.

Una de las ventajas del RSM es que permite ver las interacciones de los diferentes factores involucrados en función de sus niveles. Además, requiere menos corridas experimentales que un enfoque de fuerza bruta y provee información valiosa sobre la sensibilidad de la respuesta a cada factor. Algunas de sus limitaciones son: la suposición de una relación funcional específica (típicamente cuadrática) y la dificultad de modelar procesos con muchos factores [22].

El propósito de esta metodología es diseñar un experimento que proporcione valores razonables de la variable de respuesta y generar un modelo matemático que se ajuste de manera fiel a los datos obtenidos. En la ecuación 5 se define que existe alguna función de $X_1, X_2, \dots, X_k$ continua en $X_i \forall i = 1, \dots, k$ que proporciona el correspondiente valor de η para alguna combinación de niveles.

$$\eta = f(X_1, X_2, \dots, X_k) \quad (5)$$

Donde ϵ es el error observado en la respuesta. Por lo tanto, la relación $\eta = f(X_1, X_2, \dots, X_k)$ existente entre η y los niveles de los k factores puede representarse a través de una

hipersuperficie (con $(k + 1)$ dimensiones) conocida como "Superficie de Respuesta". A modo de ejemplo, en la Figura 1 se presenta una superficie de respuesta tridimensional, puesto que la variable de respuesta $Y = (x_1, x_2)$ cuenta con dos factores y por ende, con 3 dimensiones.

$$Y = \eta + \epsilon = f(X_1, X_2, \dots, X_k) + \epsilon \quad (6)$$

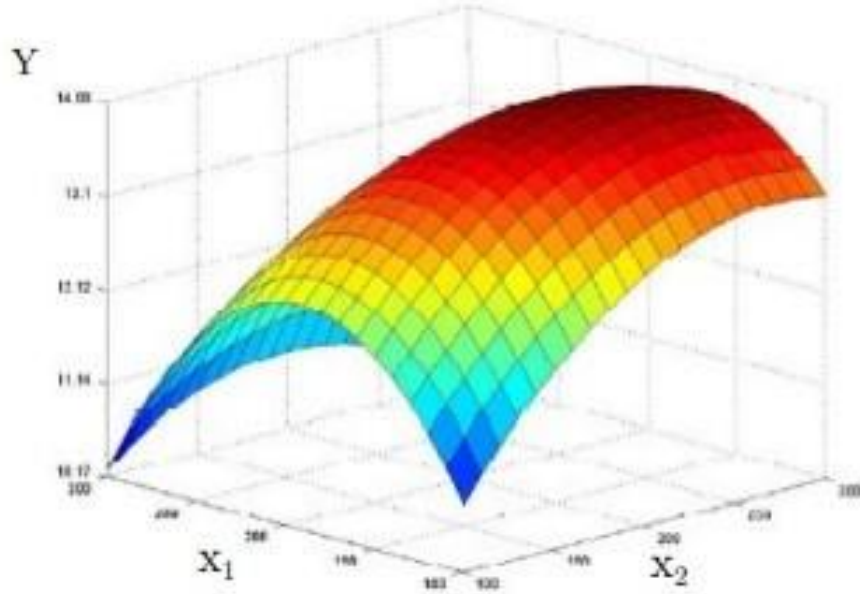


Figura 1: Ejemplo de una superficie de respuesta. Obtenida de Jaime Domínguez et al. [1]

En lo que respecta a la construcción de las superficies de respuesta, es fundamental implementar un modelo de regresión capaz de aproximar la función a la superficie de respuesta real. Con este propósito, se emplea un modelo de regresión lineal múltiple con tres variables independientes denominadas regresores o variables de predicción (x_1 , x_2 y x_3). En la Ecuación 7 a continuación, se presenta el modelo utilizado:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \epsilon \quad (7)$$

donde los parámetros β corresponden a los coeficientes de regresión parciales, ϵ es el error obtenido a partir de variables no correlacionadas. Como se presenta en la Ecuación 8, es posible reemplazar el valor de algunos parámetros β considerando la notación: $\beta_{11} = \beta_4$, $\beta_{22} = \beta_5$, $\beta_{33} = \beta_6$, $\beta_{12} = \beta_7$, $\beta_{13} = \beta_8$, $\beta_{23} = \beta_9$, $x_1^2 = x_4$, $x_2^2 = x_5$, $x_3^2 = x_6$, $x_1 x_2 = x_7$, $x_1 x_3 = x_8$ y $x_2 x_3 = x_9$:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_5 x_5 + \beta_6 x_6 + \beta_7 x_7 + \beta_8 x_8 + \beta_9 x_9 + \epsilon \quad (8)$$

Para la estimación de los parámetros lineales del modelo de regresión se emplea el método de los mínimos cuadrados, por lo que la Ecuación 7 puede ser reescrita de manera general considerando además un cambio de variable de la siguiente forma:

$$y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \epsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (9)$$

Tomando la Ecuación 9 y sabiendo que el método de los mínimos cuadrados emplea solo aquellos β que minimizan la suma de los cuadrados del error ϵ_i como se presenta en la Ecuación 10. La función del mínimo cuadrado se representa como:

$$L = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 \quad (10)$$

$$L = \sum_{i=1}^n \left(y_i - \beta_0 - \sum_{i=1}^n \beta_i x_i \right)^2 \quad (11)$$

2.4.2. Solución por mapeo

El método de solución por mapeo (SM, por sus siglas en inglés) es una técnica para optimizar modelos computacionales complejos basada en la construcción de una superficie de respuesta [8]. En lugar de explorar exhaustivamente el espacio de diseño con el modelo complejo, se realiza una aproximación al modelo utilizando superficies de respuesta creadas a partir de un conjunto de experimentos computacionales. Con esos resultados, se ajusta una superficie de respuesta (generalmente un polinomio) que aproxima el comportamiento del modelo complejo en función de los parámetros de entrada. La formulación matemática para un esquema cinético resulta en un modelo dinámico representado por una ecuación diferencial ordinaria como la que se muestra en la Ecuación 12, donde la solución numérica puede tener un conjunto infinito de soluciones [23].

$$\frac{dy}{dt} = f(y, t, \theta), \quad y(t=0) = y_0 \quad (12)$$

La solución a esta ecuación diferencial se puede representar como una función de los parámetros estudiados, el tiempo y las condiciones iniciales del sistema, y el objetivo principal de esta solución es determinar el valor de los parámetros que permiten replicar los datos observados dentro del experimento, η_{obs} . De esta manera, la solución a la ecuación 12 está determinada por:

$$\eta = g(\theta, t, y_0) \quad (13)$$

El SM busca aproximar η con una función algebraica simple $\Gamma(\theta)$:

$$g(y_0, \theta) \approx \Gamma(\theta) \quad (14)$$

Estas aproximaciones $\Gamma(\theta)$ se obtienen a través de una técnica estadística en donde se implementan experimentos computacionales, que se llevan a cabo realizando combinaciones de los parámetros estudiados a través de un diseño de experimentos. Las funciones algebraicas obtenidas toman el nombre de superficies de respuesta. Al reemplazar la ecuación 14 en una función objetivo de mínimos cuadrados ponderados, se obtiene:

$$\Phi(\theta) = \sum_{r=1}^n w_e [\eta_{obs_r} - \Gamma_r(\theta)]^2 \quad (15)$$

donde n es el número de respuestas y w_e es el peso estadístico de la respuesta r [8]. Esta ecuación es utilizada dentro de la optimización numérica para la estimación de los nuevos parámetros optimizados. La optimización de funciones como la que se muestra en la ecuación 15 no determina un único valor como óptimo, sino que define una vecindad de datos que pueden ser determinados como el conjunto de parámetros que permiten la mayor aproximación a los datos observados. Esta condición se logra con la minimización de la función objetivo Φ en la ecuación 15. El proceso de optimización se realiza con la ayuda de Matlab, por medio del desarrollo de un algoritmo capaz de encontrar los valores óptimos de los factores pre-exponenciales, minimizando la función objetivo planteada. En el proceso de optimización se realiza la modificación de la ecuación 15, dividiendo por la desviación estándar relacionada a cada caso. Lo anterior con el objetivo de estudiar la variabilidad de la respuesta, como se muestra en la ecuación 16:

$$\Phi(\theta) = \sum_{r=1}^n w_e \left[\frac{\eta_{obs_r} - \Gamma_r(\theta)}{\sigma_r} \right]^2 \quad (16)$$

3. Metodología

3.1. Datos experimentales y parámetros operacionales

Para el desarrollo de este trabajo se toman en cuenta tres fuentes de datos experimentales correspondientes a la medición del ángulo de ocurrencia del knock, la velocidad de llama y el retraso de ignición para mezclas de metano e hidrógeno.

3.1.1. Angulo de ocurrencia del knock - KOCA

Es importante definir antes que nada, que el knock corresponde a una autoignición de la mezcla aire combustible en uno o más puntos de la cámara de combustión al interior del cilindro, dando lugar a frentes de llama que impactan con el frente de llama generado por la bujía. Cuando chocan estos frentes de llama, afectan de manera directa en la integridad de las piezas del motor y aportan al deterioro prematuro de este [24]. De ahí que la variable de respuesta KOCA sea tan novedosa a la hora de realizar una optimización del mecanismo de reacción, puesto que, se evita su ocurrencia y mejora de manera sustancial el desempeño del motor.

Los datos experimentales para KOCA se obtuvieron del trabajo previo [4] realizado dentro de un CFR cuyas características geométricas se muestran en la Tabla 3 a continuación:

Tabla 3: Parámetros operacionales del CFR de referencia [4].

Parámetro operacional	Valor
Relación de compresión	Ajustable 4:1 a 18:1
Diámetro del pistón	8.225 cm
Carrera	11.43 cm
Desplazamiento	611.73 cm^3
Pistón	Acero fundido, cabeza plana
Tiempo de ignición	Ajustable de 12 a 30
Tamaño de la biela	25.4 cm

El conjunto de datos experimentales está compuesto de 15 casos o condiciones operacionales distintas. Cada caso presenta variaciones en sus concentraciones de CH_4/H_2 y en sus parámetros operacionales como se observa en la Tabla 4 a continuación:

Tabla 4: Conjunto de datos experimentales para KOCA [4].

Caso	CH_4 %	H_2 %	A/F	RC	KOCA	Incertidumbre
1	80	20	22.21	15.4	10.9	± 0.1
2	50	50	22.12	9.8	3.9	± 0.1
3	65	35	20.44	10.2	4.9	± 0.1
4	80	20	22.26	12.1	4.5	± 0.1
5	80	20	17.58	10.5	1.3	± 0.1
6	65	35	20.95	10.4	-0.3	± 0.1
7	80	20	17.80	11.1	8.7	± 0.1
8	50	50	24.22	12.0	8.5	± 0.1
9	65	35	18.45	9.8	2.8	± 0.1
10	80	20	19.64	11.3	5.8	± 0.1
11	65	35	22.22	11.4	5.8	± 0.1
12	65	35	20.30	10.3	5.8	± 0.1
13	50	50	19.36	9.2	3.3	± 0.1
14	50	50	24.03	10.8	0.6	± 0.1
15	50	50	20.50	9.6	6.5	± 0.1

3.1.2. Velocidad de llama laminar - S_n

En la Tabla 5 se presentan los datos experimentales obtenidos a partir de Hu et al. [5] en el que se aborda un estudio numérico y experimental de la velocidad de combustión laminar para premezclas de llamas con hidrógeno, metano y aire. Cabe destacar que los datos experimentales fueron extraídos a partir del gráfico referido al radio de llama (r_u) vs tiempo transcurrido tras la ignición.

Tabla 5: Conjunto de datos experimentales para la velocidad de llama laminar (S_n) con $\phi=1.0$, $T = 303[K]$ y $P=0.1MPa$ [5].

Caso	CH_4 %	H_2 %	S_n exp [m/s]
1	80	20	0.45
2	65	35	0.55
3	50	50	0.70

3.1.3. Retraso de ignición - IDT

Los datos experimentales correspondientes al retraso de ignición (τ) se presentan en la Tabla 6, que fueron obtenidos a partir de la investigación de Zhang et al. [6]. Dichos experimentos se llevaron a cabo en un tubo de choque a diferentes temperaturas y presiones para caracterizar de mejor manera el fenómeno del retraso de ignición.

Tabla 6: Conjunto de datos experimentales para el retraso de ignición (τ) con $\phi=0.5$, $T = 1431[K]$ y $P=0.5 [MPa]$ [6].

Caso	XCH_4 %	XH_2 %	XO_2 %	XAr %	τ [μs]
1 $CH_4 80\%$ / $H_2 20\%$	0.931	0.233	3.956	94.880	1000
2 $CH_4 60\%$ / $H_2 40\%$	0.837	0.558	3.907	94.698	141
3 $CH_4 40\%$ / $H_2 60\%$	0.697	1.046	3.834	94.423	35

3.2. Modelos matemáticos

3.2.1. Modelo 0-Dimensional de dos zonas para predicción de knock

En este trabajo se utiliza un modelo cero dimensional (0-D) desarrollado en Chemkin Pro [15]. Este modelo divide la cámara de combustión en dos zonas: la zona de quemados y no quemados. De manera particular, la ocurrencia del knock se determina cuando se presenta la autoignición en la zona de no quemados.

- **Zona de gases quemados:** Esta zona contiene los productos de la combustión como el dióxido de carbono, nitrógeno y el vapor de agua. Además de lo anterior, se asume que dicha zona cuenta con una temperatura y presión uniformes, mientras aumenta su masa y energía interna conforme avanza la combustión
- **Zona de gases sin quemar:** Esta zona contiene el aire y el combustible sin quemar, en ella se asume que la temperatura y presión son constantes, mientras disminuye su masa y energía interna conforme avanza la combustión.

Algunas de las suposiciones claves del modelo son:

- No existen gradientes espaciales de temperatura, presión o composición dentro de cada zona
- Las zonas se dividen por un frente de llama turbulento en el que se desarrolla la combustión
- La combustión se produce de manera instantánea en el frente de llama
- La masa y la entalpía de los gases sin quemar se transfiere hacia la zona de los gases quemados
- La combustión se produce en una cámara cilíndrica y una superficie de llama semiesférica que se propaga desde la bujía
- La presencia de knock viene dada por la autoignición de los gases no quemados antes de que el frente de llama producido por la bujía los alcance

- La presión al interior de la cámara de combustión es uniforme
- Los gases al interior de la cámara de combustión se comportan como gases ideales y la mezcla de estos es perfectamente homogénea [25]

Considerando lo anterior, en la Figura 2 a continuación se presenta un esquema del modelo 0-dimensional de dos zonas.

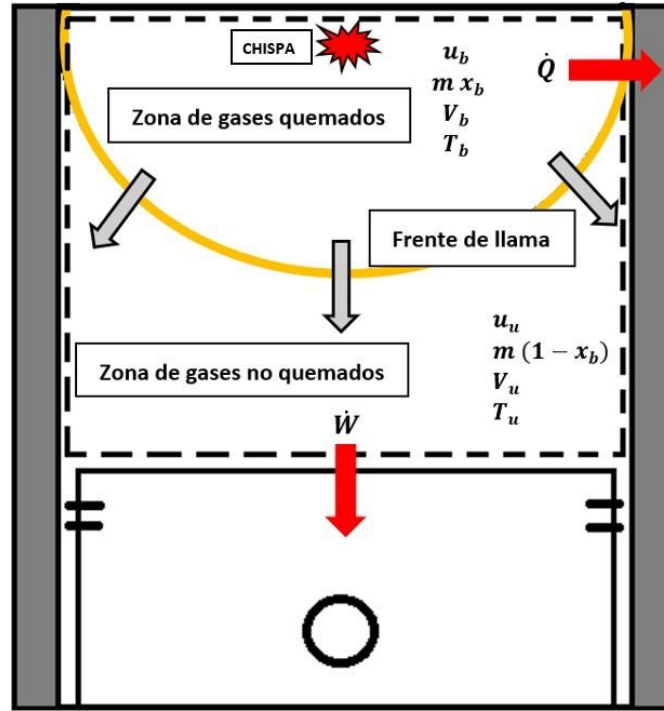


Figura 2: Esquema del modelo 0-dimensional de dos zonas (vista lateral)

Para caracterizar las condiciones termodinámicas de ambas zonas se utilizan las siguientes ecuaciones (Heywood [26]):

- Conservación de la masa:

$$\frac{\bar{V}}{m} = \int_0^{x_b} v_b dx + \int_{x_b}^1 v_u dx \quad (17)$$

- Conservación de la energía:

$$\frac{U_0 - W - Q}{m} = \int_0^{x_b} u_b dx + \int_{x_b}^1 u_u dx \quad (18)$$

- Energía interna específica:

$$u = c_v T + h_f \quad (19)$$

- Ecuación de gases ideales:

$$Pv = RT \quad (20)$$

Donde V es el volumen dentro de la cámara de combustión, m es la masa contenida en su interior, v es el volumen específico, P es la presión de la cámara de combustión, T es la temperatura. x_b es la fracción de masa quemada, U_0 es la energía interna dentro de la cámara a un punto de referencia θ_0 y u es la energía interna específica. Los subíndices b y u denotan las propiedades del gas en la zona de quemados y no quemados, respectivamente.

Para el trabajo transferido por los gases hacia el pistón durante la fase de expansión se emplea la Ecuación 21.

$$W = \int_{V_0}^V p \cdot dV' \quad (21)$$

y para la transferencia de calor desde los gases hacia las paredes de la cámara de combustión, esencialmente producido por los gases quemados, la siguiente Ecuación 22:

$$Q = \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{\dot{Q}}{360 \cdot N} d\theta \quad (22)$$

Donde $\dot{Q}$ corresponde a la tasa instantánea de transferencia de calor a las paredes de la cámara de combustión.

Resolviendo las ecuaciones anteriores utilizando el esquema que se muestra en la Figura 2 y sabiendo que, el modelo de dos zonas básicamente se trata de aplicar los principios de conservación de masa y energía en ambas zonas, es que las ecuaciones adquieren la siguiente forma [25]:

La tasa de cambio para la fracción de masa de cualquier especie en la zona de quemados, $X_{i,u}$, se expresa en la Ecuación 23 a continuación:

$$\frac{dX_{i,u}}{dt} = \frac{\bar{M}_i \dot{\omega}_i}{p_u} \quad (23)$$

donde $\bar{M}_i$ corresponde a la masa molecular, $\dot{\omega}_i$ a la tasa de producción molar específica y p_u es la densidad de la zona de gases sin quemar. Notar que el subíndice indica la especie de la mezcla.

En la zona de quemados, la fracción másica se ve afectada por las reacciones llevadas a cabo en la llama y el consumo de las reacciones cinéticas luego del paso de la llama. Es decir, que la masa total en la zona de quemados, m'_b , viene dada por la masa que recibe cada vez que se van quemando los gases en la zona de no quemados, Δm , y por la masa que tenía antes de recibir dicha masa, m_b , como se presenta en la Ecuación 24 a continuación:

$$m'_b = m_b + \Delta m \quad (24)$$

Por lo tanto, la fracción másica de las especies i habiendo recibido a Δm , puede ser expresado como sigue en la Ecuación 25:

$$X'_{i,b} = \frac{\Delta m \cdot X_{i,f} + m_b \cdot X_{i,b}}{m'_b} \quad (25)$$

donde $X_{i,f}$ corresponde a la fracción másica de la masa transferida desde la zona que se está quemando, más concretamente, el frente de llama. Sustituyendo la Ecuación 24 en 25 es posible obtener el cambio de la fracción másica para las especies i en la zona de quemados, como se presenta en la Ecuación 26 a continuación:

$$\frac{dX_{i,b}}{dt} = \frac{1}{m'_b} \frac{dm_b}{dt} \cdot (X_{i,f} - X_{i,b}) + \frac{\bar{M}_i \dot{\omega}_i}{p_b} \quad (26)$$

Para el balance de energía en la zona de gases no quemados se tiene la Ecuación 27:

$$m_u C_{p,u} \frac{dT_u}{dt} = \dot{Q}_{i,u} + V_u \frac{dP}{dt} - V_u \cdot \sum_{i=1}^n \omega_{i,u} \cdot \bar{M}_{i,u} \cdot h_{i,u} \quad (27)$$

y para la zona de gases quemados la Ecuación 28, que toma en cuenta la variación de energía ($\dot{m}_b \cdot (h_f - h_b)$) producto de la transferencia de masa hacia dicha zona, descrita a continuación:

$$m_b C_{p,b} \frac{dT_b}{dt} = \dot{Q}_{i,b} + V_b \frac{dP}{dt} + \dot{m}_b \cdot (h_f - h_b) - V_b \cdot \sum_{i=1}^{N_s} \omega_{i,b} \cdot \bar{M}_{i,b} \cdot h_{i,b} \quad (28)$$

donde h corresponde a la entalpía específica y C_p a la capacidad calorífica a una presión constante.

Finalmente, la transferencia de calor hacia las paredes se puede modelar mediante la ecuación de convección como se presenta en la Ecuación 29:

$$Q_w = Ah_c(T - T_w) \quad (29)$$

$$h_c = CB^{m-1} P^m w^m T^{0.75-1.62m} \quad (30)$$

$$w = C_1 \bar{s}_p + C_2 \cdot \frac{V_d T_r}{P_r V_r} (P - P_m) \quad (31)$$

donde C y m son constantes del modelo, pertenecientes a la correlación de Woschni, B es el diámetro del pistón, $\bar{s}_p$ es la velocidad promedio del pistón, V_d es el volumen de desplazamiento del pistón, P_m es la presión de motor y el subíndice r representa un estado de referencia.

3.2.1.1 Simulador zonal de MCI

El simulador zonal de MCI es un modelo multi-zona y cero-dimensional diseñado para simular motores de encendido por chispa [27]. Este modelo se enfoca en la evolución de la composición del gas dentro del cilindro durante el período comprendido entre el cierre de la válvula de admisión (IVC por sus siglas en inglés) y la apertura de la válvula de escape (EVO por sus siglas en inglés), tratando el cilindro como un sistema cerrado. La estructura del modelo se basa en dos zonas homogéneas principales: la zona no quemada, que inicialmente contiene la mezcla fresca de combustible-aire, y la zona quemada, que comienza vacía y se llena con productos de combustión. Estas zonas están separadas por una interfaz de llama turbulenta premezclada, tratada como una frontera sin tamaño físico significativo, cuya función es transformar la mezcla fresca en productos de combustión.

La simulación se divide en tres etapas: pre-combustión, combustión y post-combustión, como se presenta en las Figuras 3, 4 y 5, respectivamente.

Durante la combustión, el modelo utiliza la función de Wiebe para determinar la fracción de masa quemada y la tasa de intercambio de masa entre zonas, incorporando, además, las ecuaciones de conservación de masa, especies y energía para cada zona, así como ecuaciones para el volumen de las zonas y la presión del cilindro. Dicho enfoque permite una representación más detallada del proceso de combustión en comparación con los modelos de una sola zona, ofreciendo la capacidad de predecir la evolución de la composición del gas y las temperaturas en diferentes regiones del cilindro. Como resultado, el modelo proporciona una visión más completa y precisa de los procesos que ocurren dentro del motor de encendido por chispa durante el ciclo de combustión.

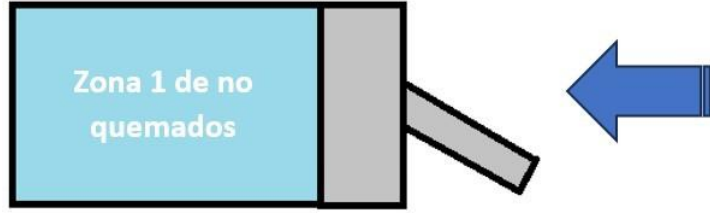


Figura 3: Zona 1: Pre-combustión.

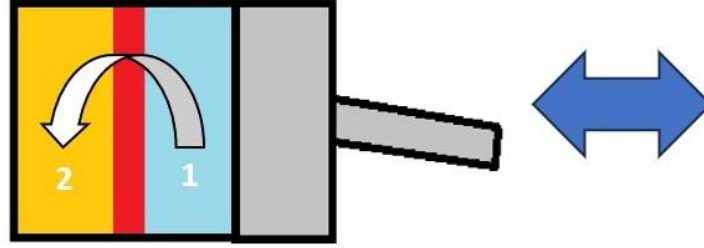


Figura 4: Fase de combustión (en rojo el frente de llama).

3.2.2. Modelo de llama premezclada laminar unidimensional

El modelo de cálculo de velocidad de llama laminar implica una llama que se propaga libremente [27]. Esta configuración se utiliza para determinar la velocidad de llama laminar característica de la mezcla de gases a una presión y temperatura de entrada específicas. En este caso no hay pérdidas de calor (por definición) y, por lo tanto, las temperaturas deben calcularse a partir de la ecuación de energía.

Asumiendo un flujo unidimensional con condiciones uniformes en la entrada de este, las ecuaciones de conservación que gobiernan a la velocidad de llama laminar para el software utilizado son las siguientes:

- Ecuación de continuidad

$$\dot{M} = \rho u A \quad (32)$$

- Ecuación de energía

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda A \frac{dT}{dx} \right) + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \rho Y_k V_k c_{pk} \frac{dT}{dx} + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k h_k W_k + \frac{A}{c_p} \dot{Q}_{rad} = 0 \quad (33)$$

- Ecuación para las especies químicas

$$M \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A Y_k V_k) - A \dot{\omega}_k W_k = 0 \quad (k = 1, \dots, K_g) \quad (34)$$

- Ecuación de estado

$$\rho = \frac{P \bar{W}}{RT} \quad (35)$$

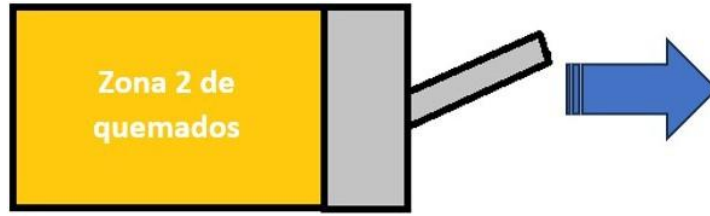


Figura 5: Zona 2: Post-combustión.

Estas ecuaciones modelan los fenómenos complejos en llamas laminares, donde x representa la coordenada espacial a lo largo de la llama. $\dot{M}$ denota el flujo másico constante a través del sistema. T es la temperatura, mientras que Y_k representa la fracción másica de la k -ésima especie de un total de K_g especies gaseosas. P simboliza la presión, u la velocidad de la mezcla fluida y ρ la densidad másica. W_k es el peso molecular de la k -ésima especie, siendo W el peso molecular medio de toda la mezcla. R es la constante universal de los gases. λ representa la conductividad térmica de la mezcla. c_p es la capacidad calorífica a presión constante de la mezcla, con c_{pk} siendo la capacidad calorífica específica para la k -ésima especie. $\dot{\omega}_k$ denota la tasa de producción molar de la k -ésima especie por unidad de volumen debido a reacciones químicas. h_k es la entalpía específica de la k -ésima especie, y V_k su velocidad de difusión. $\dot{Q}_{rad}$ contabiliza la pérdida de calor debido a la radiación de gases y partículas. A representa el área de la sección transversal del tubo de corriente que contiene la llama, que típicamente aumenta debido a la expansión térmica y está normalizada por el área del quemador. La tasa neta de producción química $\dot{\omega}_k$ para cada especie está determinada por la interacción de todas las reacciones químicas que involucran esa especie, siguiendo la ley de acción de masas con coeficientes de tasa directa en la forma de Arrhenius modificada [27].

3.2.3. Modelo de reactor homogéneo

Para el caso de estudio, se emplea un modelo de reactor homogéneo para la simulación del retraso de ignición. Este consiste en un sistema ideal utilizado en ingeniería química y estudios de combustión para modelar reacciones químicas en condiciones controladas. Se caracteriza por ser un volumen cerrado donde ocurren reacciones químicas sin intercambio de masa con el entorno. Dentro de sus características principales se tienen:

- La masa total del sistema permanece constante durante toda la reacción.
- Las propiedades termodinámicas son uniformes en todo el volumen del reactor, por lo que no existen gradientes espaciales de concentración, temperatura o presión.
- El reactor se carga una sola vez al inicio del proceso y conforme avanza el tiempo, la composición del sistema cambia a medida que avanzan las reacciones.

Considerando lo anterior, a continuación, se presentan las ecuaciones empleadas por el modelo considerando que se trata de un sistema adiabático:

- Ecuación de energía

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho c_p} \sum_{i=1}^N h_i \dot{\omega}_i W_i \quad (36)$$

donde T es la temperatura, c_p es el calor específico a presión constante de la mezcla, h_i es la entalpía específica de la especie i y N es el número total de especies.

- Balance de masa

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{\dot{\omega}_i W_i}{\rho} \quad (37)$$

donde Y_i es la fracción másica de la especie i , t es el tiempo, $\dot{\omega}_i$ es la tasa de producción molar de la especie i , W_i es el peso molecular de la especie i y ρ es la densidad de la mezcla.

- Ecuación de estado

$$P = \rho RT \sum_{i=1}^N \frac{Y_i}{W_i} \quad (38)$$

donde R es la constante universal de los gases y P la presión a la que se encuentra la mezcla.

En la Figura 6 a continuación, se presenta un gráfico obtenido de la simulación del retraso de ignición para el caso N°1 de la Tabla 6 que cuenta con una composición de 80 %CH₄/20 %H₂, en la que se aprecia el tiempo transcurrido hasta que se tiene la máxima producción de OH. Para el diseño de experimentos y, por ende, el desarrollo de la superficie de respuesta se considera como retraso de ignición al tiempo transcurrido entre el inicio de la reacción y el punto máximo de producción de OH [28], [29].

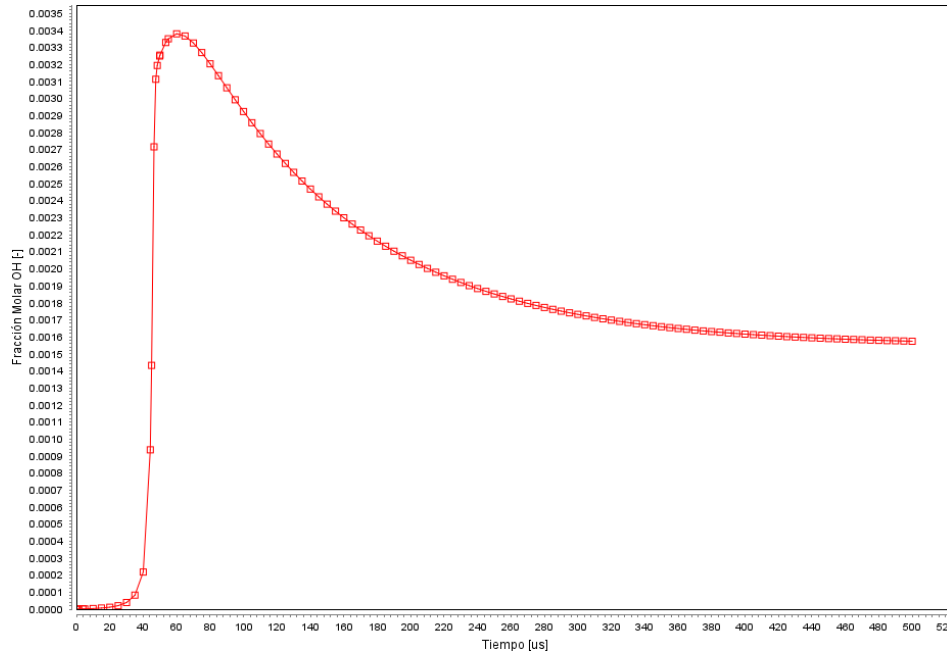


Figura 6: Fracción molar OH vs Tiempo

3.2.4. Algoritmo de optimización

El problema de optimización abordado en este trabajo se clasifica como un modelo no lineal sin restricciones. La ausencia de restricciones se debe a la naturaleza del sistema a resolver, que involucra la superposición de múltiples superficies de respuesta correspondientes a diferentes

condiciones experimentales. La función objetivo a minimizar se obtiene a partir de la Ecuación 16:

$$\min \Phi(\theta) = \min \sum_{r=1}^n w_e \left[\frac{\eta_r^{obs} - \Gamma_r(\theta)}{\sigma_r} \right]^2 \quad (39)$$

donde $\Phi(\theta)$ representa la función objetivo, η_r^{obs} son los valores observados experimentalmente, $\Gamma_r(\theta)$ son las predicciones del modelo, σ_r es la desviación estándar asociada a cada caso, y w_e es un factor de ponderación.

Para resolver este problema de optimización, se implementó un algoritmo desarrollado en MATLAB utilizando la función `lsqnonlin`, que utiliza las funciones obtenidas tras la realización del diseño de experimentos y calcula automáticamente su cuadrado, logrando evaluar los valores de los factores pre-exponenciales que llevan a minimizar la función global.

El enfoque adoptado consiste en:

1. Definir un vector $f(x)$ que contiene las ecuaciones de las superficies de respuesta para cada caso estudiado considerando KOCA, Sn e IDT.
2. Establecer vectores de límites superiores e inferiores para los factores pre-exponenciales, basados en los rangos determinados previamente a través de la literatura.
3. Utilizar `lsqnonlin` para minimizar la suma de los cuadrados de los elementos de $f(x)$, ajustando los valores de los factores pre-exponenciales dentro de los límites establecidos.

Es importante señalar que, debido a la complejidad del problema y la superposición de múltiples superficies de respuesta, el algoritmo puede converger a mínimos locales. Por lo tanto, el objetivo no es encontrar un único valor óptimo, sino una región de soluciones que mejoren significativamente las predicciones del modelo para todos los casos estudiados.

4. Resultados

En la Figura 7 a continuación, se muestran las 11 reacciones identificadas como sensibles para la variable KOCA, específicamente el caso N°2 con una composición 50 % CH_4 /50 % H_2 , una relación aire-combustible de 22.12, una relación de compresión de 9.8 y un factor de equivalencia $\phi=1.0$.

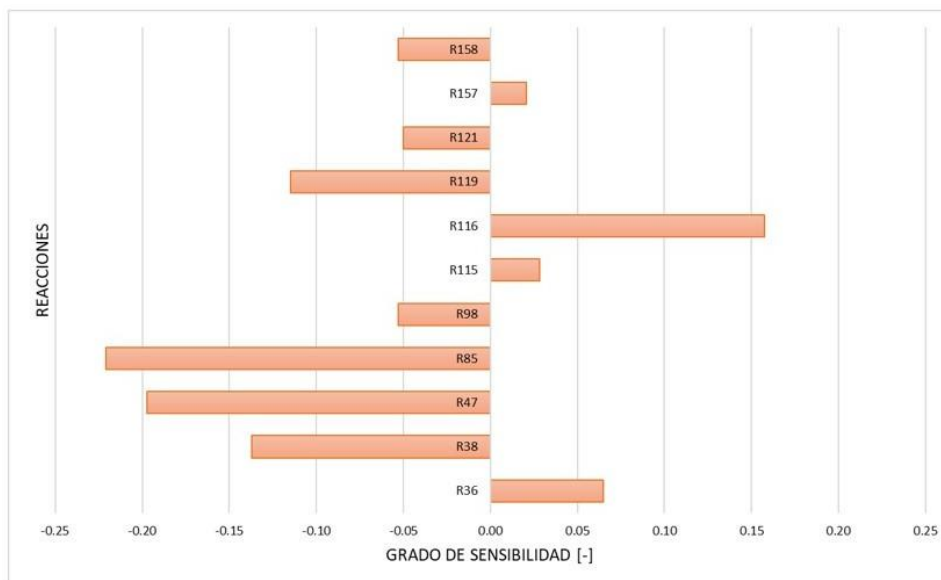


Figura 7: Análisis de sensibilidad para el caso N°2 de KOCA de la Tabla N°4, composición 50 % CH_4 /50 % H_2

Para la velocidad de llama laminar, en la Figura 8 a continuación, se presentan las 4 reacciones identificadas como sensibles para el caso N°3 con una composición 50 % CH_4 /50 % H_2 :

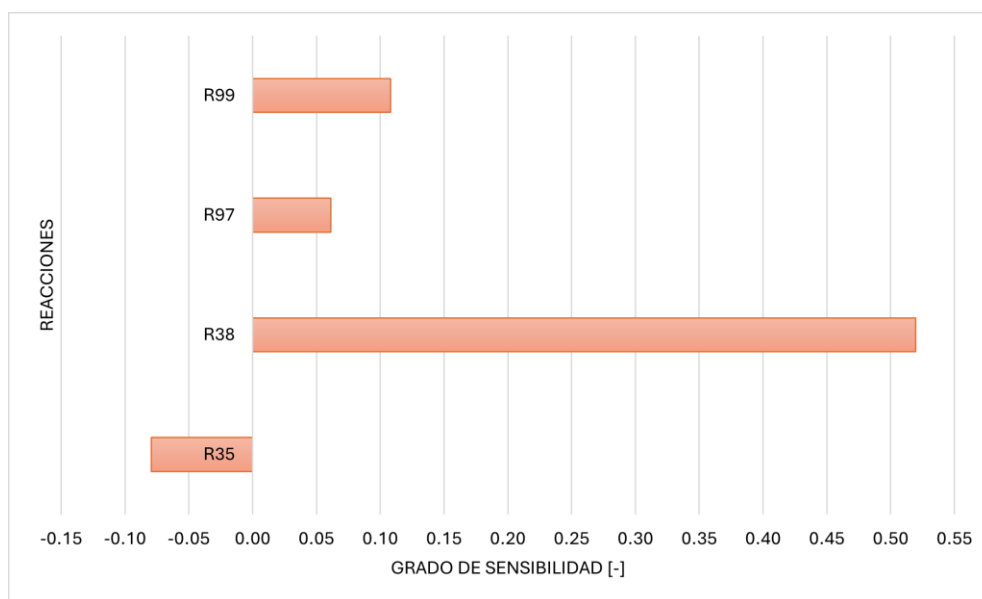


Figura 8: Análisis de sensibilidad para el caso N°3 de S_n de la Tabla N°5, composición 50 % CH_4 /50 % H_2

y finalmente, en la Figura 9 a continuación, se presentan las 7 reacciones identificadas como sensibles para IDT considerando el caso N°2 con una composición 60 % CH_4 /40 % H_2 :

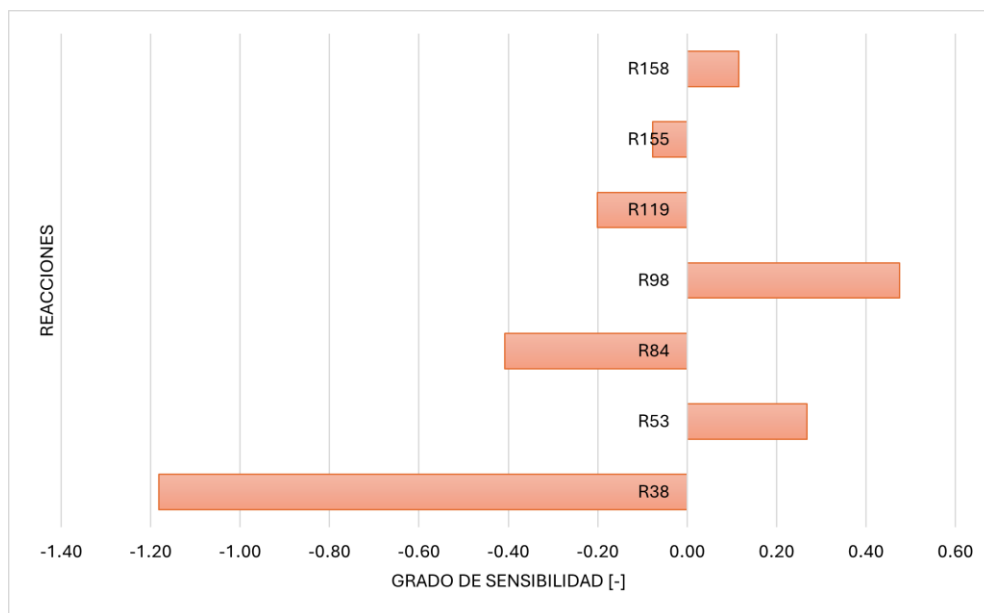


Figura 9: Análisis de sensibilidad para el caso N°2 de IDT de la Tabla N°6, composición 60 %CH₄/40 %H₂

4.1. Superficie de respuesta

Como se habló anteriormente, el objetivo de esta sección es obtener una superficie de respuesta para generar un metamodelo de predicción para KOCA, velocidad de llama laminar y el retraso de ignición, generando una región en la que se tenga cierta confiabilidad al momento de predecir el comportamiento de dichas variables. Las variables por estudiar corresponden a los factores pre- exponenciales (A) presentes en las distintas reacciones identificadas como sensibles en el apartado anterior.

4.1.1. Selección de factores, niveles y rangos

A continuación, en la Tabla 7, se presentan los factores pre-exponenciales a estudiar obtenidos tras la realización del análisis de sensibilidad para KOCA:

Tabla 7: Niveles y rangos de los factores de estudio para KOCA.

Factor	A	A-	A+	A ₀	Incertidumbre	Referencia
R36	2.60E+19	1.30E+19	5.20E+19	3.25E+19	2,0	[30]pág. 1138
R38	2.65E+16	1.33E+16	5.30E+16	3.31E+16	2,0	[30]pág. 1109
R47	1.21E+07	6.05E+06	2.42E+07	1.51E+07	2,0	[30]pág. 1109
R85	7.40E+13	3.70E+13	1.48E+14	9.25E+13	2,0	[30]pág. 1122
R98	1.00E+08	5.00E+07	2.00E+08	1.25E+08	3,0	[30]pág. 1115
R115	1.30E+11	6.50E+10	2.60E+11	1.63E+11	3,0	[30]pág. 1120
R116	4.20E+14	2.10E+14	8.40E+14	5.25E+14	3,0	[30]pág. 1120
R119	3.78E+13	1.89E+13	7.56E+13	4.73E+13	3,0	[30]pág. 1162
R121	5.60E+06	2.80E+06	1.12E+07	7.00E+06	3,0	[30]pág. 1140
R157	2.45E+04	1.23E+04	4.90E+04	3.06E+04	5,0	[30]pág. 1162
R158	6.77E+16	3.39E+16	1.35E+17	8.46E+16	1,1	[30]pág. 1168

Donde A representa al factor pre-exponencial, $A-$ al valor del factor dividido en 2, $A+$ el valor del factor multiplicado por 2 y A_0 al promedio entre ambos.

De la misma manera, en la Tabla 8 se presentan los factores pre-exponenciales obtenidos a partir del análisis de sensibilidad para la velocidad de llama laminar:

Tabla 8: Niveles y rangos de los factores de estudio para S_n .

Factor	A	$A-$	$A+$	A_0	Incertidumbre	Referencia
R35	1.13E+19	5.63E+18	2.25E+19	1.41E+19	2,0	[30]pág. 1138
R38	2.65E+16	1.33E+16	5.30E+16	3.31E+16	2,0	[30]pág. 1109
R97	6.44E+17	3.22E+17	1.29E+18	8.05E+17	2,0	[30]pág. 1115
R99	4.76E+07	2.38E+07	9.52E+07	5.95E+07	2,0	[30]pág. 1115

Y para el caso del retraso de ignición, en la Tabla 9 se presentan los 7 factores pre-exponenciales identificados tras el análisis de sensibilidad:

Tabla 9: Niveles y rangos de los factores de estudio para IDT.

Factor	A	$A-$	$A+$	A_0	Incertidumbre	Referencia
R38	2.65E+16	1.33E+16	5.30E+16	3.31E+16	2,0	[30]pág. 1109
R53	6.60E+08	3.30E+08	1.32E+09	8.25E+08	2,0	[30]pág. 1109
R84	2.16E+08	1.08E+08	4.32E+08	2.70E+08	2,0	[30]pág. 1122
R98	1.00E+08	5.00E+07	2.00E+08	1.25E+08	3,0	[30]pág. 1115
R119	3.78E+13	1.89E+13	7.56E+13	4.73E+13	3,0	[30]pág. 1162
R155	3.56E+13	1.78E+13	7.12E+13	4.45E+13	3,0	[30]pág. 1162
R158	6.77E+16	3.39E+16	1.35E+17	8.46E+16	1,1	[30]pág. 1168

4.1.2. Diseño y realización del experimento

Esta es una de las secciones más importantes, puesto que dará lugar a las superficies de respuesta y al análisis de varianza que serán empleadas más adelante. De manera general, para KOCA e IDT, considerando el número de reacciones identificadas como sensibles, se realiza un diseño factorial fraccionado de 2^{11-4} y 2^{7-1} , respectivamente, ambos con 2 puntos centrales. Mientras que para el caso de la velocidad de llama laminar, se emplea un diseño de experimentos factorial de 2^4 con 2 réplicas y 2 puntos centrales que ayudan a aumentar la precisión del mismo.

4.1.2.1 Angulo de ocurrencia del knock - KOCA

Dado que se tienen 11 factores de estudio y que cada uno cuenta con dos niveles, uno alto ($A+$) y uno bajo ($A-$), es que se realiza un diseño de experimentos factorial fraccionado, concretamente de 2^{11-4} , que como se explicó en el apartado del marco teórico, implica que si bien existen 2^{11} combinaciones, producto de la limitante asociada a los recursos computacionales, el dinero y el tiempo, se estudian solamente la mitad de las combinaciones posibles, correspondiente a 128 casos. Con la ayuda de Stathgraphics Centurion XIX se realiza un diseño de experimentos factorial fraccionado 2^{11-4} de resolución V, con 129 grados de libertad y 2 puntos centrales que ayudan a mejorar la precisión de los experimentos realizados. Cabe destacar que este tipo de diseño permite estimar los efectos principales y todas las interacciones de dos factores sin confundirlos entre sí o con interacciones de orden superior, obteniendo un análisis de varianza, ANOVA, como el que se muestra en la tabla 10 continuación:

Tabla 10: Análisis de varianza para KOCA caso N°2 50 %CH₄/50 %H₂.

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:R36	1.88665	1	1.88665	9.72	0.0025
B:R38	3.24488	1	3.24488	16.72	0.0001
C:R47	19.6408	1	19.6408	101.20	0.0000
D:R85	31.383	1	31.383	161.71	0.0000
E:R98	1.46205	1	1.46205	7.53	0.0074
F:R115	4.8672	1	4.8672	25.08	0.0000
G:R116	4.12563	1	4.12563	21.26	0.0000
H:R119	0.0586531	1	0.0586531	0.30	0.5839
J:R157	23.3586	1	23.3586	120.36	0.0000
AB	0.955653	1	0.955653	4.92	0.0291
AD	1.1514	1	1.1514	5.93	0.0170
AF	0.904512	1	0.904512	4.66	0.0337
AH	0.298378	1	0.298378	1.54	0.2184
AI	0.80645	1	0.80645	4.16	0.0446
AJ	1.28801	1	1.28801	6.64	0.0117
BC	0.350703	1	0.350703	1.81	0.1824
BD	1.65165	1	1.65165	8.51	0.0045
BE	0.567113	1	0.567113	2.92	0.0910
BG	0.681528	1	0.681528	3.51	0.0644
BH	2.09613	1	2.09613	10.80	0.0015
BI	0.195313	1	0.195313	1.01	0.3186
BJ	3.15005	1	3.15005	16.23	0.0001
BK	0.229503	1	0.229503	1.18	0.2799
CD	2.27378	1	2.27378	11.72	0.0010
CF	1.66531	1	1.66531	8.58	0.0044
CG	3.57113	1	3.57113	18.40	0.0000
CH	2.01503	1	2.01503	10.38	0.0018
CJ	0.382813	1	0.382813	1.97	0.1638
DF	0.877813	1	0.877813	4.52	0.0363
DG	1.6155	1	1.6155	8.32	0.0050
DH	3.01965	1	3.01965	15.56	0.0002
DJ	1.2168	1	1.2168	6.27	0.0142
EH	0.31205	1	0.31205	1.61	0.2082
EJ	0.111628	1	0.111628	0.58	0.4503
EK	0.98	1	0.98	5.05	0.0272
FH	0.32	1	0.32	1.65	0.2026
FJ	0.941878	1	0.941878	4.85	0.0303
GH	3.33465	1	3.33465	17.18	0.0001
GJ	3.41911	1	3.41911	17.62	0.0001
HI	1.4792	1	1.4792	7.62	0.0071
HJ	0.43245	1	0.43245	2.23	0.1392
HK	0.990528	1	0.990528	5.10	0.0264
IK	0.201612	1	0.201612	1.04	0.3110
JK	0.23805	1	0.23805	1.23	0.2712
Error total	16.4961	85	0.194071		
Total (corr.)	150.249	129			

4.1.2.2 Velocidad de llama laminar - Sn

Para la velocidad de llama laminar, en la Tabla 11 a continuación, se presentan los resultados del análisis de varianza, ANOVA, para el caso N°3 con una composición de 65 %CH₄/35 %H₂ que corresponde a un diseño de experimentos factorial 2⁴ de resolución V, con 53 grados de libertad, 2 réplicas y 2 puntos centrales que mejoran la precisión del mismo:

Tabla 11: Análisis de varianza para Sn caso N°3 50 %CH₄/50 %H₂

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:R35	0.0450187	1	0.0450187	48.97	0.0000
B:R38	1.86047	1	1.86047	2023.67	0.0000
C:R97	0.0285188	1	0.0285188	31.02	0.0000
D:R99	0.111169	1	0.111169	120.92	0.0000
AB	0.00316875	1	0.00316875	3.45	0.0699
BD	0.0379688	1	0.0379688	41.30	0.0000
Bloques	0.0	2	0.0	0.00	1.0000
Error total	0.0413708	45	0.000919352		
Total (corr.)	2.12768	53			

4.1.2.3 Retraso de ignición - IDT

Finalmente, para el caso del retraso de ignición, se presentan en la Tabla 12 los resultados del análisis de varianza, ANOVA, para el caso N°2 con una composición 60 %CH₄/40 %H₂, que corresponde a un diseño de experimentos factorial fraccionado 2⁷⁻¹ de resolución V, con 65 grados de libertad y 2 puntos centrales:

Tabla 12: Análisis de varianza para IDT caso N°2 60 %CH₄/40 %H₂

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:R38	2.0168E7	1	2.0168E7	1433.79	0.0000
B:R53	1.34415E6	1	1.34415E6	95.56	0.0000
C:R84	1.28511E6	1	1.28511E6	91.36	0.0000
D:R98	3.20097E6	1	3.20097E6	227.56	0.0000
E:R119	1.35752E6	1	1.35752E6	96.51	0.0000
F:R155	2.18929E6	1	2.18929E6	155.64	0.0000
G:R158	2.22196E6	1	2.22196E6	157.96	0.0000
AB	1.25692E6	1	1.25692E6	89.36	0.0000
AC	86951.3	1	86951.3	6.18	0.0170
AD	290925.	1	290925.	20.68	0.0000
AE	649435.	1	649435.	46.17	0.0000
AF	852621.	1	852621.	60.62	0.0000
AG	722288.	1	722288.	51.35	0.0000
BC	85337.0	1	85337.0	6.07	0.0180
BD	123992.	1	123992.	8.81	0.0049
BG	69366.4	1	69366.4	4.93	0.0318
CF	75693.8	1	75693.8	5.38	0.0253
CG	73780.1	1	73780.1	5.25	0.0271
DF	201264.	1	201264.	14.31	0.0005
DG	209421.	1	209421.	14.89	0.0004
EF	63315.1	1	63315.1	4.50	0.0398
EG	70291.3	1	70291.3	5.00	0.0308
FG	125405.	1	125405.	8.92	0.0047
Error total	590779.	42	14066.2		
Total (corr.)	3.73147E7	65			

4.1.3. Modelo de regresión

La importancia del modelo de regresión radica en que gracias a este es posible obtener la superficie de respuesta que representa de manera fidedigna el comportamiento observado en las simulaciones realizadas. Para su creación se consideran solo aquellos factores significativos que logren explicar la variabilidad de las variables de respuesta y su comportamiento. A continuación, en las Figuras 10, 11 y 12 se presentan los gráficos de distribución normal y de diagnóstico de residuos obtenidos a partir del ANOVA realizado para las variables de respuesta KOCA, Sn e IDT, respectivamente. La importancia de estos gráficos radica en que se sabe que el análisis se ha hecho de manera correcta cuando los residuos en el gráfico de distribución normal se comportan como una recta y que el de residuos vs predicciones no sigue ninguna tendencia, indicando que la muestra utilizada fue completamente aleatoria.

Además de lo anterior, en las Ecuaciones 40, 41 y 42 a continuación, se presentan la funciones obtenidas del modelo de regresión empleado para la creación de la superficie de respuesta considerando el caso N°2 con una composición de 50 %CH₄/50 %H₂ para KOCA, el caso N°3 con una composición de 50 %CH₄/50 %H₂ para Sn y el caso N°2 con una composición de 60 %CH₄/40 %H₂ para IDT, respectivamente.

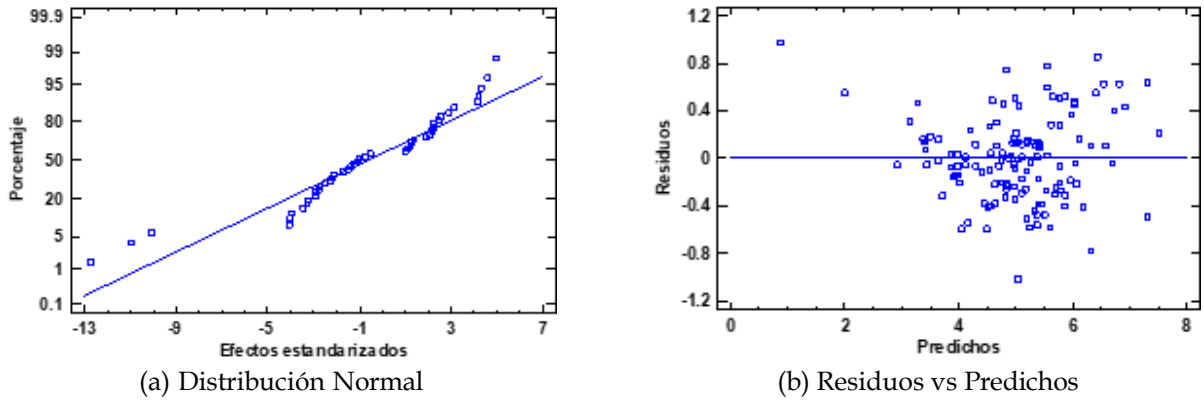


Figura 10: Gráficos de diagnóstico para el caso N°2 de KOCA 50 %CH₄/50 %H₂

$$\begin{aligned}
 \text{KOCA} = & 5,027 + 0,121R_{36} - 0,159R_{38} - 0,392R_{47} - 0,495R_{85} - 0,107R_{98} \\
 & + 0,195R_{115} + 0,180R_{116} - 0,021R_{119} - 0,427R_{157} + 0,086R_{36}R_{38} \\
 & + 0,095R_{36}R_{85} + 0,084R_{36}R_{115} + 0,048R_{36}R_{119} + 0,079R_{36}R_{121} \\
 & + 0,100R_{36}R_{157} - 0,052R_{38}R_{47} - 0,114R_{38}R_{85} - 0,067R_{38}R_{98} \\
 & + 0,073R_{38}R_{116} - 0,128R_{38}R_{119} - 0,039R_{38}R_{121} - 0,157R_{38}R_{157} \\
 & + 0,042R_{38}R_{158} - 0,133R_{47}R_{85} - 0,114R_{47}R_{115} + 0,167R_{47}R_{116} \\
 & - 0,125R_{47}R_{119} + 0,055R_{47}R_{157} - 0,083R_{85}R_{115} + 0,112R_{85}R_{116} \\
 & - 0,154R_{85}R_{119} - 0,098R_{85}R_{157} - 0,049R_{98}R_{119} - 0,030R_{98}R_{157} \\
 & - 0,088R_{98}R_{158} + 0,050R_{115}R_{119} - 0,086R_{115}R_{157} + 0,161R_{116}R_{119} \\
 & + 0,163R_{116}R_{157} - 0,108R_{119}R_{121} - 0,058R_{119}R_{157} + 0,088R_{119}R_{158} \\
 & + 0,040R_{121}R_{158} - 0,043R_{157}R_{158}
 \end{aligned} \tag{40}$$

Para la velocidad de llama laminar, se tiene la Figura 11 junto con la Ecuación 41:

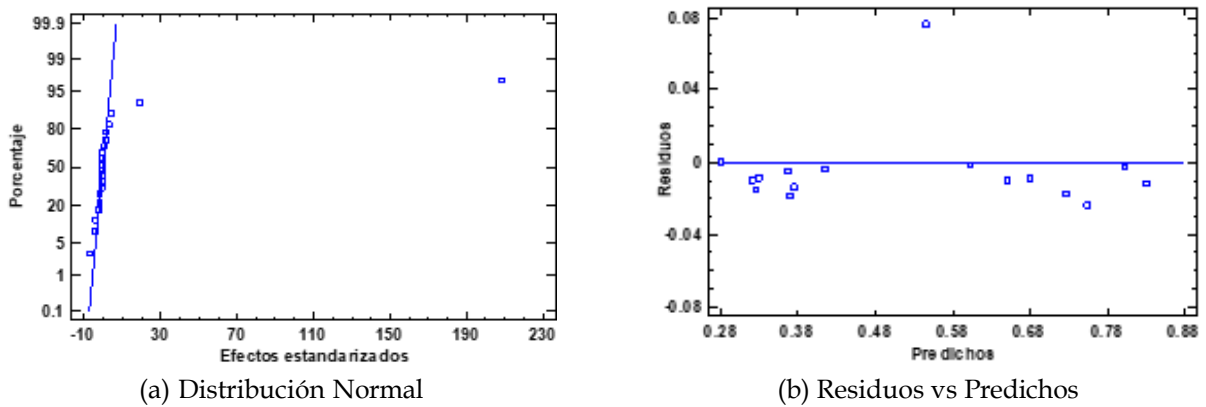


Figura 11: Gráficos de diagnóstico para el caso N°3 de Sn 50 %CH₄/50 %H₂

$$S_n = 0,543889 - 0,030625R_{35} + 0,196875R_{38} + 0,024375R_{97} + 0,048125R_{99} - 0,008125R_{35}R_{38} + 0,028125R_{38}R_{99} \quad (41)$$

Y finalmente, para el retraso de ignición, se presentan la Figura 12 y la Ecuación 42:

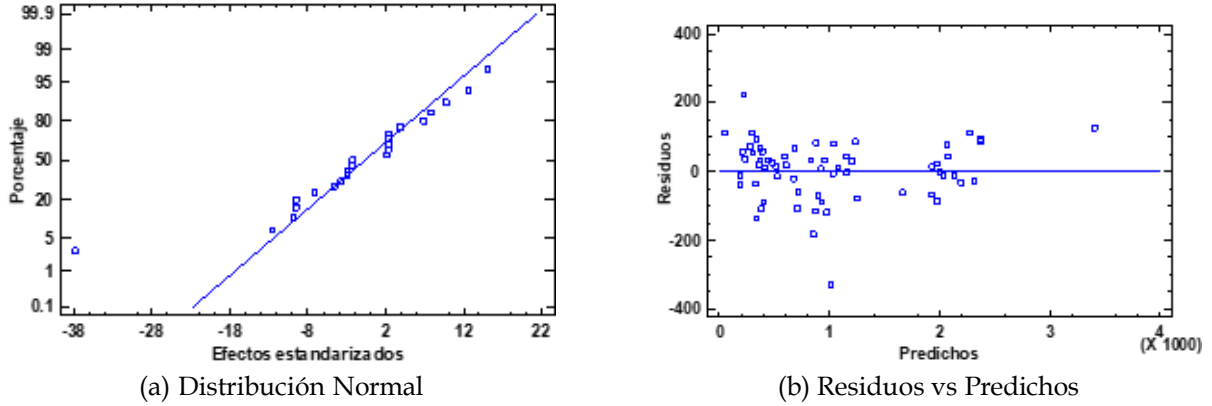


Figura 12: Gráficos de diagnóstico para el caso N°2 de IDT 60 %CH₄/40 %H₂

$$\begin{aligned} IDT = & 1011,14 - 561,359R_{38} + 144,922R_{53} - 141,703R_{84} + 223,641R_{98} \\ & - 145,641R_{119} - 184,953R_{155} + 186,328R_{158} - 140,141R_{38}R_{53} \\ & + 36,8594R_{38}R_{84} - 67,4219R_{38}R_{98} + 100,734R_{38}R_{119} \\ & + 115,422R_{38}R_{155} - 106,234R_{38}R_{158} + 36,5156R_{53}R_{84} \\ & - 44,0156R_{53}R_{98} + 32,9219R_{53}R_{158} + 34,3906R_{84}R_{155} \\ & - 33,9531R_{84}R_{158} - 56,0781R_{98}R_{155} + 57,2031R_{98}R_{158} \\ & + 31,4531R_{119}R_{155} - 33,1406R_{119}R_{158} - 44,2656R_{155}R_{158} \end{aligned} \quad (42)$$

En las Tablas 13, 14 y 15 a continuación, se presenta un resumen de los resultados estadísticos obtenidos con el desarrollo de las funciones que representan las superficies de respuesta para cada caso considerando KOCA, velocidad de llama laminar y retraso de ignición, respectivamente.

Tabla 13: Datos estadísticos para las superficies de respuesta de KOCA

Caso	R^2 ajustado (%)	Error estándar	Error medio absoluto
1	88.27	0.90	0.62
2	83.33	0.44	0.28
3	86.12	0.41	0.27
4	85.14	0.60	0.40
5	87.38	0.39	0.26
6	89.23	0.46	0.33
7	87.18	0.49	0.32
8	95.79	0.34	0.22
9	93.60	0.48	0.32
10	86.88	0.45	0.31
11	90.98	0.37	0.24
12	87.69	0.46	0.29
13	73.20	0.44	0.27
14	94.14	0.30	0.19
15	87.33	0.36	0.24

Tabla 14: Datos estadísticos para las superficies de respuesta de S_n

Caso	R^2 ajustado (%)	Error estándar	Error medio absoluto
1	97.43	0.028	0.017
2	97.70	0.030	0.016
3	97.50	0.036	0.020

Tabla 15: Datos estadísticos para las superficies de respuesta de IDT

Caso	R^2 ajustado (%)	Error estándar	Error medio absoluto
1	96.45	66.18	36.86
2	97.55	118.60	68.95
3	96.07	30.76	16.84

4.2. Resultados de la optimización

Los resultados que se muestran en la Tabla 16 se utilizan para reemplazar los valores originales de los factores dentro del mecanismo de reacción. Es importante destacar que para el caso de estudio se realiza una optimización global del mecanismo de reacción por lo que hay factores pre-exponenciales propios de cada una de las variables de respuesta.

Tabla 16: Valores optimizados de los factores pre-exponenciales para KOCA, S_n e IDT

Factor	Valor original	A-	A+	Valor optimizado
R35	1.13E+19	5.63E+18	2.25E+19	2.25E+19
R36	2.60E+19	1.30E+19	5.20E+19	1.30E+19
R38	2.65E+16	1.33E+16	5.30E+16	1.33E+16
R47	1.21E+07	6.05E+06	2.42E+07	2.42E+07
R53	6.60E+08	3.30E+08	1.32E+09	1.32E+09
R84	2.16E+08	1.08E+08	4.32E+08	1.08E+08
R85	7.40E+13	3.70E+13	1.48E+14	9.03E+13
R97	6.44E+17	3.22E+17	1.29E+18	3.22E+17
R98	1.00E+08	5.00E+07	2.00E+08	2.00E+08
R99	4.76E+07	2.38E+07	9.52E+07	2.38E+07
R115	1.30E+11	6.50E+10	2.60E+11	2.60E+11
R116	4.20E+14	2.10E+14	8.40E+14	2.99E+14
R119	3.78E+13	1.89E+13	7.56E+13	1.89E+13
R121	5.60E+06	2.80E+06	1.12E+07	1.12E+07
R155	3.56E+13	1.78E+13	7.12E+13	2.41E+13
R157	2.45E+04	1.23E+04	4.90E+04	4.90E+04
R158	6.77E+16	3.39E+16	1.35E+17	8.98E+16

Además, en las Tablas 17, 18, 19 y 20 a continuación, se presenta un resumen de los resultados para la predicción de KOCA, S_n e IDT:

Tabla 17: Resultados optimizados para KOCA [CA].

Caso	KOCA EXP	Incertidumbre	KOCA SIM	KOCA OPT
1	10.9	± 0.1	8.82	7.52
2	3.9	± 0.1	5.94	4.40
3	4.9	± 0.1	6.36	5.35
4	4.5	± 0.1	4.24	4.13
5	1.3	± 0.1	0.64	0.51
6	-0.3	± 0.1	0.37	-0.52
7	8.7	± 0.1	9.65	9.18
8	8.5	± 0.1	8.45	6.92
9	2.8	± 0.1	4.79	3.78
10	5.8	± 0.1	6.81	6.56
11	5.8	± 0.1	7.02	5.94
12	5.8	± 0.1	6.19	5.28
13	3.3	± 0.1	5.30	3.97
14	0.6	± 0.1	1.16	0.03
15	6.5	± 0.1	7.63	6.36
Error sin optimización		1.35		
Error luego de la optimización		1.10		

Como se puede observar, en la Tabla 17, debido a la alta variabilidad del Caso N°1 con respecto a los demás, es que se retira del análisis considerándolo como un punto anormal. Se

presenta el resultado sin esa superficie de respuesta en la Tabla 18 a continuación:

Tabla 18: Resultados optimizados para KOCA [CA].

Caso	KOCA EXP	Incertidumbre	KOCA SIM	KOCA OPT
2	3.9	± 0.1	5.94	4.40
3	4.9	± 0.1	6.36	5.35
4	4.5	± 0.1	4.24	4.13
5	1.3	± 0.1	0.64	0.51
6	-0.3	± 0.1	0.37	-0.52
7	8.7	± 0.1	9.65	9.18
8	8.5	± 0.1	8.45	6.92
9	2.8	± 0.1	4.79	3.78
10	5.8	± 0.1	6.81	6.56
11	5.8	± 0.1	7.02	5.94
12	5.8	± 0.1	6.19	5.28
13	3.3	± 0.1	5.30	3.97
14	0.6	± 0.1	1.16	0.03
15	6.5	± 0.1	7.63	6.36
Error sin optimización		1.22		
Error luego de la optimización		0.66		

Tabla 19: Resultados optimizados para S_n [m/s].

Caso	S_n Exp	Incertidumbre	S_n SIM	S_n OPT
1	0.45	± 0.1	0.47	0.24
2	0.55	± 0.1	0.52	0.28
3	0.70	± 0.1	0.63	0.33
Error sin optimización			0.05	
Error luego de la optimización			0.29	

Tabla 20: Resultados optimizados para IDT [μ s].

Caso	IDT Exp	Incertidumbre	IDT SIM	IDT OPT
1	1000	± 0.1	797.80	3019
2	141	± 0.1	283.50	1357
3	35	± 0.1	108.20	587
Error sin optimización			148.98	
Error luego de la optimización			1396.76	

4.3. Validación de resultados de la optimización

Se presenta el proceso de validación de manera simple, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la sección anterior. Para el proceso de optimización, se emplea una parte de los casos estudiados para KOCA y la totalidad de los que fueron estudiados para S_n e IDT, considerando

que, al momento de llevar a cabo la optimización, el algoritmo de optimización tiende a basarse en aquellas superficies de respuesta más numerosas. En las Tablas 21, 22 y 23 es posible identificar en color celeste aquellos casos utilizados para la optimización para cada una de las variables de respuesta:

Tabla 21: Identificación de casos utilizados para la optimización de KOCA [CA].

Caso	KOCA EXP	KOCA SIM	KOCA OPT
1	10.9	8.82	7.52
2	3.9	5.94	4.40
3	4.9	6.36	5.35
4	4.5	4.24	4.13
5	1.3	0.64	0.51
6	-0.3	0.37	-0.52
7	8.7	9.65	9.18
8	8.5	8.45	6.92
9	2.8	4.79	3.78
10	5.8	6.81	6.56
11	5.8	7.02	5.94
12	5.8	6.19	5.28
13	3.3	5.30	3.97
14	0.6	1.16	0.03
15	6.5	7.63	6.36
Error sin optimización		1.35	
Error luego de la optimización		1.10	

Tabla 22: Identificación de casos utilizados para la optimización de S_n [m/s].

Caso	S_n Exp	S_n SIM	S_n OPT
1	0.45	0.47	0.24
2	0.55	0.62	0.28
3	0.70	0.74	0.33
Error sin optimización		0.05	
Error luego de la optimización		0.29	

Tabla 23: Identificación de casos utilizados para la optimización de IDT [μ s].

Caso	IDT Exp	IDT SIM	IDT OPT
1	1000	797.80	3019
2	141	283.50	1357
3	35	108.20	587
Error sin optimización		148.98	
Error luego de la optimización		1396.76	

5. Conclusiones

Las conclusiones más importantes obtenidas a través de esta investigación son:

- La optimización de un mecanismo de reacción empleando KOCA, Sn e IDT de manera simultánea afecta la capacidad de predicción del mecanismo de reacción para el caso de Sn e IDT, que alcanzan errores globales tras la optimización de 0.29 y 1396.76, respectivamente.
- Al no tomar en cuenta el caso N°1 en lo que respecta al cálculo del error global para la optimización de KOCA producto de su alta variabilidad con respecto a los demás valores observados, se obtiene una mejora sustancial traducida en un error global de 0.66, demostrando que la predicción del modelo si se ve beneficiada de emplear KOCA como variable de optimización.
- Se observa que tras el análisis de sensibilidad para las distintas variables de respuesta, solo una parte del extenso mecanismo de reacción correspondiente impactan significativamente en las variables de respuesta, puesto que se identifican 11 reacciones sensibles para KOCA, 4 reacciones sensibles para Sn y 7 reacciones sensibles para IDT. Dejando claro que para mezclas H_2/CH_4 , dichas reacciones pueden ser empleadas para la mejora en el comportamiento y la predicción pero de manera separada o, en su defecto, considerando KOCA e IDT, tomando en cuenta la relación intrínseca entre dichas variables.
- Los resultados obtenidos a través de esta investigación demuestran que, para el caso de estudio, sería importante considerar una mayor cantidad de superficies de respuesta para Sn e IDT, además de otra técnica de optimización que sea capaz de discernir con más detalle los valores idóneos de los factores pre-exponenciales al momento de realizar la optimización global.

Referencias

- [1] Dominguez Jaime. Diseño de laminados en materiales compuestos. aplicación del mef y el método de las superficies de respuesta. 2017.
- [2] Zhangning Wei, Menghan Li, Su Li, Ruxiao Wang, and Chengjun Wang. Development of natural gas chemical kinetic mechanisms and application in engines: a review. *ACS omega*, 6(37):23643–23653, 2021.
- [3] Elder M Mendoza Orbegoso, Luís F Silva, and André R Novgorodcev Junior. On the predictability of chemical kinetics for the description of the combustion of simple fuels. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 33:492–505, 2011.
- [4] Germán Javier Amador Díaz et al. Auto-ignition modeling in a spark ignition internal combustion engine fueled with gaseous fuels with variable methane number. 2017.
- [5] Erjiang Hu, Zuohua Huang, Jiajia He, Chun Jin, and Jianjun Zheng. Experimental and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane–hydrogen–air flames. *international journal of hydrogen energy*, 34(11):4876–4888, 2009.
- [6] Yingjia Zhang, Zuohua Huang, Liangjie Wei, Jiayang Zhang, and Chung K. Law. Experimental and modeling study on ignition delays of lean mixtures of methane, hydrogen, oxygen, and argon at elevated pressures. *Combustion and Flame*, 159(3):918–931, 2012.
- [7] Gregory P Smith, David M Golden, Michael Frenklach, Nigel W Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C Thomas Bowman, Ronald K Hanson, Soonho Song, William C Gardiner Jr, et al. Gri 3.0 mechanism. *Gas Research Institute (http://www.me.berkeley.edu/gri_mech)*, 1999.
- [8] Michael Frenklach, Andrew Packard, and Ryan Feeley. Optimization of reaction models with solution mapping. *Comprehensive Chemical Kinetics*, 42:243–291, 2007.
- [9] International Energy Agency. World energy outlook. 2021.
- [10] Ministerio de energía. Ministerio de energía publica el plan de acción de hidrógeno verde 2023-2030. 2024.
- [11] CORFO. Primer llamado para el financiamiento de proyectos de hidrógeno verde en Chile. 2021.
- [12] J. March. Advanced organic chemistry : reactions, mechanisms, and structure (6th ed). 6:296–299, 1985.
- [13] Connor J. Taylor, Alexander Pomberger, Kobi C. Felton, Rachel Grainger, Magda Barecka, Thomas W. Chamberlain, Richard A. Bourne, Christopher N. Johnson, and Alexei A. Lapkin. A brief introduction to chemical reaction optimization. *Chemical Reviews*, 123(6):3089–3126, 2023. PMID: 36820880.
- [14] Keith J Laidler. The development of the arrhenius equation. *Journal of chemical Education*, 61(6):494, 1984.

- [15] Reaction Design. Chemkin-pro 15112. *San Diego*, 6:17–55, 2011.
- [16] Adalberto Rafael Salazar Navarro. Optimización de un mecanismo de reacción para la predicción de knock en motores de combustión interna encendidos por chispa alimentados con mezclas de hidrógeno y metano. 2022.
- [17] Alan Kéromnès, Wayne K Metcalfe, Karl A Heufer, Nicola Donohoe, Apurba K Das, Chih-Jen Sung, Jürgen Herzler, Clemens Naumann, Peter Griebel, Olivier Mathieu, et al. An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures. *Combustion and Flame*, 160(6):995–1011, 2013.
- [18] Pablo T. Metodología para el diseño de experimentos(doe) en la industria, tesis doctoral. 2008.
- [19] DC Montgomery. Montgomery: design and analysis of experiments. *John Willy & Sons*, 2017.
- [20] Humberto Gutiérrez, Román De La Vara, et al. Análisis y diseño de experimentos. *México DF: McGraw-Hill Interamericana*, 2008.
- [21] Raymond H Myers, Douglas C Montgomery, and Christine M Anderson-Cook. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. John Wiley & Sons, 2016.
- [22] André I Khuri and Siuli Mukhopadhyay. Response surface methodology. *Wiley interdisciplinary reviews: Computational statistics*, 2(2):128–149, 2010.
- [23] Alexander Burcat, G Dixon-Lewis, M Frenklach, RK Hanson, S Salimian, J Troe, J Warnatz, and R Zellner. *Combustion chemistry*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [24] Zhi Wang, Hui Liu, and Rolf D Reitz. Knocking combustion in spark-ignition engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 61:78–112, 2017.
- [25] Zhen Liu and Rui Chen. A zero-dimensional combustion model with reduced kinetics for si engine knock simulation. *Combustion science and technology*, 181(6):828–852, 2009.
- [26] John B Heywood. Internal combustion engine fundamentals. (*No Title*), 1988.
- [27] ANSYS. Reaction design theory manual. *Technical report*, 2016.
- [28] Junjie Liang, Zunhua Zhang, Gesheng Li, Qi Wan, Li Xu, and Shidong Fan. Experimental and kinetic studies of ignition processes of the methane-n-heptane mixtures. *Fuel*, 235:522–529, 2019.
- [29] J. de Vries and E.L. Petersen. Autoignition of methane-based fuel blends under gas turbine conditions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2):3163–3171, 2007.
- [30] Wing Tsang and RF Hampson. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. part i. methane and related compounds. *Journal of physical and chemical reference data*, 15(3):1087–1279, 1986.

Anexos

Funciones para el desarrollo de superficies de respuesta - KOCA

Caso No 1

$$\begin{aligned} \text{KOCA(CA)} = & 7,67 + 0,384R_{36} - 0,552R_{38} - 0,433R_{47} - 1,09R_{85} - 0,131R_{98} \\ & + 0,232R_{115} + 0,791R_{116} - 1,18R_{119} - 1,43R_{157} \\ & + 0,219R_{36}R_{38} + 0,130R_{36}R_{115} + 0,125R_{36}R_{119} \\ & - 0,189R_{38}R_{119} + 0,183R_{47}R_{157} + 0,110R_{85}R_{115} \\ & - 0,128R_{85}R_{119} + 0,110R_{85}R_{158} - 0,219R_{98}R_{119} \\ & + 0,208R_{116}R_{119} + 0,179R_{116}R_{121} + 0,166R_{116}R_{157} \\ & - 0,167R_{116}R_{158} - 0,152R_{119}R_{121} + 0,109R_{157}R_{158} \end{aligned}$$

Caso No 2

$$\begin{aligned} \text{KOCA(CA)} = & 5,03 + 0,121R_{36} - 0,159R_{38} - 0,392R_{47} - 0,495R_{85} - 0,107R_{98} \\ & + 0,195R_{115} + 0,180R_{116} - 0,0214R_{119} - 0,427R_{157} \\ & + 0,0864R_{36}R_{38} + 0,0948R_{36}R_{85} + 0,0841R_{36}R_{115} + 0,0483R_{36}R_{119} \\ & + 0,0794R_{36}R_{121} + 0,100R_{36}R_{157} - 0,0523R_{38}R_{47} - 0,114R_{38}R_{85} \\ & - 0,0666R_{38}R_{98} + 0,0730R_{38}R_{116} - 0,128R_{38}R_{119} - 0,0391R_{38}R_{121} \\ & - 0,157R_{38}R_{157} + 0,0423R_{38}R_{158} - 0,133R_{47}R_{85} - 0,114R_{47}R_{115} \\ & + 0,167R_{47}R_{116} - 0,125R_{47}R_{119} + 0,0547R_{47}R_{157} - 0,0828R_{85}R_{115} \\ & + 0,112R_{85}R_{116} - 0,154R_{85}R_{119} - 0,0975R_{85}R_{157} - 0,0494R_{98}R_{119} \\ & - 0,0295R_{98}R_{157} - 0,0875R_{98}R_{158} + 0,0500R_{115}R_{119} - 0,0858R_{115}R_{157} \\ & + 0,161R_{116}R_{119} + 0,163R_{116}R_{157} - 0,108R_{119}R_{121} - 0,0581R_{119}R_{157} \\ & + 0,0880R_{119}R_{158} + 0,0397R_{121}R_{158} - 0,0431R_{157}R_{158} \end{aligned}$$

Caso No 3

$$\begin{aligned}
\text{KOCA(CA)} = & 5,59 + 0,121R_{36} - 0,199R_{38} - 0,264R_{47} - 0,502R_{85} - 0,142R_{98} \\
& + 0,155R_{115} + 0,161R_{116} - 0,0662R_{119} - 0,576R_{157} \\
& + 0,100R_{36}R_{38} + 0,0680R_{36}R_{85} + 0,0932R_{36}R_{119} \\
& + 0,0855R_{36}R_{157} - 0,0779R_{36}R_{158} - 0,0973R_{38}R_{85} \\
& - 0,0702R_{38}R_{98} + 0,0670R_{38}R_{116} - 0,146R_{38}R_{119} \\
& - 0,121R_{38}R_{157} - 0,0632R_{47}R_{85} - 0,0901R_{47}R_{115} \\
& + 0,189R_{47}R_{116} - 0,108R_{47}R_{119} + 0,0805R_{47}R_{157} \\
& + 0,0826R_{85}R_{116} - 0,161R_{85}R_{119} - 0,0760R_{85}R_{157} \\
& - 0,0873R_{98}R_{119} + 0,0795R_{115}R_{119} - 0,0673R_{115}R_{157} \\
& + 0,215R_{116}R_{119} + 0,157R_{116}R_{157} - 0,169R_{119}R_{121} \\
& - 0,112R_{119}R_{157} + 0,127R_{119}R_{158} + 0,0657R_{121}R_{158}
\end{aligned}$$

Caso No 4

$$\begin{aligned}
\text{KOCA(CA)} = & 3,99 + 0,242R_{36} - 0,360R_{38} - 0,252R_{47} - 0,615R_{85} - 0,0540R_{98} \\
& + 0,106R_{115} + 0,340R_{116} - 0,630R_{119} - 0,852R_{157} \\
& + 0,128R_{36}R_{38} - 0,0836R_{36}R_{47} + 0,0727R_{36}R_{115} \\
& + 0,0831R_{36}R_{119} - 0,132R_{38}R_{119} + 0,0560R_{38}R_{158} \\
& + 0,0530R_{47}R_{116} + 0,144R_{47}R_{157} + 0,107R_{85}R_{115} \\
& - 0,0527R_{98}R_{116} - 0,110R_{98}R_{119} + 0,0666R_{98}R_{157} \\
& - 0,0602R_{115}R_{116} + 0,225R_{116}R_{119} + 0,144R_{116}R_{121} \\
& + 0,0530R_{116}R_{157} - 0,191R_{116}R_{158} - 0,136R_{119}R_{121} \\
& + 0,0923R_{119}R_{158} + 0,0600R_{121}R_{158}
\end{aligned}$$

Caso No 5

$$\begin{aligned}
\text{KOCA(CA)} = & 0,277 + 0,151R_{36} - 0,278R_{38} - 0,182R_{47} - 0,444R_{85} - 0,0523R_{98} \\
& + 0,0365R_{115} + 0,211R_{116} - 0,322R_{119} - 0,624R_{157} \\
& + 0,0812R_{36}R_{38} - 0,0689R_{36}R_{47} - 0,0569R_{36}R_{115} \\
& + 0,104R_{36}R_{119} - 0,0663R_{36}R_{158} - 0,131R_{38}R_{119} \\
& + 0,0409R_{47}R_{85} + 0,0598R_{47}R_{116} + 0,119R_{47}R_{157} \\
& + 0,0433R_{85}R_{98} + 0,108R_{85}R_{115} + 0,0518R_{85}R_{158} \\
& - 0,0392R_{98}R_{115} - 0,0391R_{98}R_{119} + 0,0415R_{115}R_{119} \\
& + 0,236R_{116}R_{119} + 0,0630R_{116}R_{121} + 0,0425R_{116}R_{157} \\
& - 0,116R_{116}R_{158} - 0,160R_{119}R_{121} - 0,0400R_{119}R_{157} \\
& + 0,154R_{119}R_{158} + 0,0499R_{157}R_{158}
\end{aligned}$$

Caso No 6

$$\begin{aligned}\text{KOCA}(\text{CA}) = & 0,403 + 0,263R_{36} - 0,461R_{38} - 0,352R_{47} - 0,527R_{85} - 0,0766R_{98} \\ & + 0,0338R_{115} + 0,496R_{116} - 0,580R_{119} - 0,627R_{157} \\ & + 0,0839R_{36}R_{38} - 0,0378R_{36}R_{47} - 0,0723R_{36}R_{85} \\ & + 0,0568R_{36}R_{115} + 0,0662R_{36}R_{116} - 0,0469R_{36}R_{121} \\ & - 0,0957R_{36}R_{157} + 0,0506R_{38}R_{98} - 0,0766R_{38}R_{116} \\ & + 0,0636R_{38}R_{121} + 0,114R_{38}R_{157} + 0,131R_{47}R_{157} \\ & + 0,0453R_{85}R_{98} - 0,0501R_{98}R_{115} + 0,0442R_{98}R_{116} \\ & - 0,132R_{98}R_{119} + 0,0423R_{98}R_{157} + 0,0719R_{98}R_{158} \\ & - 0,0494R_{115}R_{116} - 0,109R_{116}R_{119} + 0,0584R_{116}R_{158} \\ & - 0,126R_{119}R_{158}\end{aligned}$$

Caso No 7

$$\begin{aligned}\text{KOCA}(\text{CA}) = & 8,70 + 0,229R_{36} - 0,284R_{38} - 0,174R_{47} - 0,520R_{85} - 0,119R_{98} \\ & + 0,0949R_{115} + 0,230R_{116} + 0,0387R_{119} - 0,744R_{157} \\ & + 0,0795R_{36}R_{38} - 0,0480R_{36}R_{98} - 0,111R_{36}R_{115} \\ & + 0,158R_{36}R_{119} + 0,0718R_{38}R_{47} - 0,108R_{38}R_{98} \\ & - 0,219R_{38}R_{119} + 0,0513R_{38}R_{157} - 0,189R_{47}R_{119} \\ & + 0,0501R_{47}R_{121} + 0,0534R_{47}R_{157} + 0,0504R_{85}R_{98} \\ & + 0,112R_{85}R_{115} - 0,264R_{85}R_{119} + 0,0573R_{98}R_{116} \\ & - 0,0473R_{115}R_{116} + 0,442R_{116}R_{119} - 0,262R_{119}R_{121} \\ & - 0,274R_{119}R_{157} + 0,299R_{119}R_{158}\end{aligned}$$

Caso No 8

$$\begin{aligned}\text{KOCA}(\text{CA}) = & 8,09 + 0,363R_{36} - 0,447R_{38} - 0,765R_{47} - 0,857R_{85} - 0,150R_{98} \\ & + 0,0861R_{115} + 0,510R_{116} - 0,301R_{119} - 0,724R_{157} \\ & + 0,113R_{36}R_{38} - 0,107R_{36}R_{47} - 0,0627R_{36}R_{85} \\ & + 0,0617R_{36}R_{116} - 0,0678R_{36}R_{157} + 0,0478R_{38}R_{47} \\ & + 0,0584R_{38}R_{115} - 0,106R_{38}R_{119} + 0,0369R_{47}R_{115} \\ & + 0,0592R_{47}R_{116} + 0,223R_{47}R_{157} + 0,0467R_{85}R_{115} \\ & - 0,0620R_{85}R_{119} + 0,0434R_{98}R_{116} - 0,151R_{98}R_{119} \\ & - 0,0833R_{115}R_{116} + 0,0566R_{115}R_{157} + 0,0786R_{116}R_{119} \\ & + 0,0588R_{116}R_{121} + 0,0714R_{116}R_{157} - 0,0839R_{119}R_{121} \\ & - 0,0663R_{119}R_{157} + 0,0475R_{121}R_{158} + 0,0364R_{157}R_{158}\end{aligned}$$

Caso No 9

$$\begin{aligned}\text{KOCA}(\text{CA}) = & 4,75 + 0,309R_{36} - 0,476R_{38} - 0,644R_{47} - 0,879R_{85} - 0,155R_{98} \\ & + 0,106R_{115} + 0,543R_{116} - 0,497R_{119} - 1,00R_{157} \\ & + 0,180R_{36}R_{38} - 0,0816R_{36}R_{47} - 0,124R_{36}R_{85} \\ & + 0,0563R_{36}R_{115} - 0,0895R_{36}R_{157} + 0,102R_{38}R_{47} \\ & + 0,0987R_{38}R_{85} - 0,0565R_{38}R_{116} - 0,0520R_{38}R_{119} \\ & + 0,124R_{38}R_{157} + 0,0871R_{47}R_{85} + 0,0579R_{47}R_{115} \\ & - 0,0796R_{47}R_{116} + 0,138R_{47}R_{119} + 0,291R_{47}R_{157} \\ & - 0,156R_{85}R_{116} + 0,0984R_{85}R_{119} + 0,140R_{85}R_{157} \\ & + 0,0834R_{98}R_{157} + 0,0824R_{98}R_{158} - 0,0476R_{115}R_{116} \\ & - 0,127R_{116}R_{157} - 0,0777R_{116}R_{158} - 0,133R_{119}R_{121} \\ & + 0,137R_{119}R_{157} + 0,0660R_{121}R_{157} + 0,0829R_{121}R_{158}\end{aligned}$$

Caso No 10

$$\begin{aligned}\text{KOCA}(\text{CA}) = & 6,05 + 0,158R_{36} - 0,286R_{38} - 0,128R_{47} - 0,512R_{85} - 0,160R_{98} \\ & + 0,105R_{115} + 0,167R_{116} - 0,152R_{119} - 0,704R_{157} \\ & + 0,104R_{36}R_{38} - 0,0887R_{36}R_{98} - 0,0849R_{36}R_{115} \\ & + 0,101R_{36}R_{119} + 0,0962R_{36}R_{121} - 0,0638R_{36}R_{158} \\ & - 0,137R_{38}R_{119} - 0,0679R_{38}R_{121} + 0,0496R_{47}R_{98} \\ & + 0,113R_{47}R_{116} - 0,0834R_{47}R_{119} + 0,0566R_{47}R_{157} \\ & + 0,0993R_{85}R_{98} + 0,0868R_{85}R_{115} - 0,142R_{85}R_{119} \\ & - 0,0705R_{98}R_{119} + 0,0688R_{98}R_{157} + 0,383R_{116}R_{119} \\ & + 0,0521R_{116}R_{121} + 0,0827R_{116}R_{157} - 0,110R_{116}R_{158} \\ & - 0,239R_{119}R_{121} - 0,161R_{119}R_{157} + 0,193R_{119}R_{158} \\ & + 0,0730R_{121}R_{158} + 0,0693R_{157}R_{158}\end{aligned}$$

Caso No 11

$$\begin{aligned}
\text{KOCA(CA)} = & 6,40 + 0,153R_{36} - 0,264R_{38} - 0,340R_{47} - 0,586R_{85} - 0,179R_{98} \\
& + 0,131R_{115} + 0,262R_{116} - 0,170R_{119} - 0,671R_{157} \\
& + 0,103R_{36}R_{38} + 0,0538R_{36}R_{85} - 0,0579R_{36}R_{98} \\
& + 0,0413R_{36}R_{115} + 0,103R_{36}R_{119} + 0,0462R_{36}R_{121} \\
& + 0,0520R_{36}R_{157} - 0,0921R_{36}R_{158} - 0,0759R_{38}R_{85} \\
& + 0,0396R_{38}R_{116} - 0,144R_{38}R_{119} - 0,0834R_{38}R_{157} \\
& + 0,0398R_{38}R_{158} - 0,0615R_{47}R_{85} - 0,0884R_{47}R_{115} \\
& + 0,148R_{47}R_{116} - 0,0816R_{47}R_{119} + 0,125R_{47}R_{157} \\
& + 0,0493R_{85}R_{98} + 0,0652R_{85}R_{116} - 0,128R_{85}R_{119} \\
& - 0,0493R_{85}R_{157} + 0,0404R_{85}R_{158} - 0,117R_{98}R_{119} \\
& + 0,0434R_{98}R_{157} + 0,0771R_{115}R_{119} - 0,0359R_{115}R_{157} \\
& + 0,204R_{116}R_{119} + 0,0560R_{116}R_{121} + 0,134R_{116}R_{157} \\
& - 0,0616R_{116}R_{158} - 0,156R_{119}R_{121} - 0,0991R_{119}R_{157} \\
& + 0,0805R_{119}R_{158} + 0,0905R_{121}R_{158}
\end{aligned}$$

Caso No 12

$$\begin{aligned}
\text{KOCA(CA)} = & 5,69 + 0,230R_{36} - 0,259R_{38} - 0,384R_{47} - 0,580R_{85} - 0,158R_{98} \\
& + 0,0530R_{115} + 0,228R_{116} - 0,164R_{119} - 0,693R_{157} \\
& + 0,0666R_{36}R_{38} - 0,134R_{36}R_{47} - 0,0469R_{36}R_{98} \\
& + 0,0439R_{36}R_{119} + 0,103R_{36}R_{121} - 0,126R_{36}R_{158} \\
& + 0,100R_{38}R_{116} - 0,175R_{38}R_{119} - 0,0452R_{38}R_{157} \\
& + 0,0508R_{38}R_{158} + 0,132R_{47}R_{116} + 0,198R_{47}R_{157} \\
& + 0,0603R_{47}R_{158} + 0,113R_{85}R_{115} + 0,0691R_{85}R_{116} \\
& - 0,0916R_{85}R_{119} - 0,0669R_{85}R_{121} + 0,0906R_{85}R_{158} \\
& - 0,154R_{98}R_{119} + 0,0464R_{98}R_{157} - 0,0848R_{98}R_{158} \\
& + 0,0945R_{115}R_{119} + 0,0745R_{115}R_{158} + 0,221R_{116}R_{119} \\
& + 0,111R_{116}R_{121} + 0,0941R_{116}R_{157} - 0,0919R_{116}R_{158} \\
& - 0,157R_{119}R_{121} - 0,0525R_{119}R_{157} + 0,0859R_{119}R_{158} \\
& + 0,0919R_{121}R_{158} + 0,0716R_{157}R_{158}
\end{aligned}$$

Caso No 13

$$\begin{aligned}
\text{KOCA(CA)} = & 4,29 + 0,0363R_{36} - 0,0252R_{38} - 0,251R_{47} - 0,297R_{85} - 0,0483R_{98} \\
& + 0,0753R_{115} + 0,112R_{116} + 0,0377R_{119} - 0,336R_{157} \\
& + 0,0661R_{36}R_{38} + 0,0631R_{36}R_{47} + 0,108R_{36}R_{85} \\
& + 0,0563R_{36}R_{115} - 0,0678R_{36}R_{116} + 0,0680R_{36}R_{119} \\
& + 0,0648R_{36}R_{157} - 0,0758R_{38}R_{47} - 0,216R_{38}R_{85} \\
& - 0,0797R_{38}R_{98} + 0,106R_{38}R_{116} - 0,0447R_{38}R_{119} \\
& - 0,0628R_{38}R_{121} - 0,115R_{38}R_{157} + 0,0447R_{38}R_{158} \\
& - 0,164R_{47}R_{85} + 0,170R_{47}R_{116} - 0,104R_{47}R_{119} \\
& - 0,0414R_{47}R_{158} + 0,0667R_{85}R_{116} - 0,106R_{85}R_{119} \\
& - 0,0863R_{85}R_{157} + 0,0606R_{98}R_{121} - 0,0644R_{98}R_{157} \\
& + 0,0408R_{115}R_{121} - 0,0864R_{115}R_{157} + 0,180R_{116}R_{119} \\
& + 0,0602R_{116}R_{157} - 0,0738R_{119}R_{121} - 0,0853R_{119}R_{157} \\
& + 0,0994R_{119}R_{158} - 0,0700R_{121}R_{157} - 0,0425R_{121}R_{158} \\
& - 0,0522R_{157}R_{158}
\end{aligned}$$

Caso No 14

$$\begin{aligned}
\text{KOCA(CA)} = & 0,874 + 0,292R_{36} - 0,327R_{38} - 0,555R_{47} - 0,606R_{85} - 0,112R_{98} \\
& + 0,0439R_{115} + 0,330R_{116} - 0,187R_{119} - 0,528R_{157} \\
& + 0,0789R_{36}R_{38} - 0,115R_{36}R_{47} - 0,0546R_{36}R_{85} \\
& + 0,0537R_{36}R_{116} - 0,0643R_{36}R_{157} - 0,0418R_{36}R_{158} \\
& + 0,0468R_{38}R_{47} + 0,0584R_{38}R_{115} - 0,108R_{38}R_{119} \\
& + 0,0340R_{47}R_{115} + 0,0397R_{47}R_{116} + 0,180R_{47}R_{157} \\
& + 0,0605R_{85}R_{115} - 0,0545R_{85}R_{119} - 0,105R_{98}R_{119} \\
& - 0,0568R_{115}R_{116} + 0,0569R_{115}R_{157} + 0,0785R_{116}R_{119} \\
& + 0,0496R_{116}R_{121} + 0,0646R_{116}R_{157} - 0,0703R_{119}R_{121} \\
& - 0,0569R_{119}R_{157} + 0,0440R_{121}R_{158}
\end{aligned}$$

Caso No 15

$$\begin{aligned} \text{KOCA(CA)} = & 7,00 + 0,132R_{36} - 0,191R_{38} - 0,403R_{47} - 0,502R_{85} - 0,117R_{98} \\ & + 0,167R_{115} + 0,193R_{116} - 0,0408R_{119} - 0,418R_{157} \\ & + 0,101R_{36}R_{38} + 0,0797R_{36}R_{85} + 0,0588R_{36}R_{115} \\ & + 0,0797R_{36}R_{157} - 0,0542R_{38}R_{47} - 0,0833R_{38}R_{85} \\ & - 0,0502R_{38}R_{98} + 0,0570R_{38}R_{116} - 0,108R_{38}R_{119} \\ & - 0,0503R_{38}R_{121} - 0,131R_{38}R_{157} - 0,0978R_{47}R_{85} \\ & - 0,0872R_{47}R_{115} + 0,171R_{47}R_{116} - 0,113R_{47}R_{119} \\ & + 0,0594R_{47}R_{157} - 0,0675R_{85}R_{115} + 0,0975R_{85}R_{116} \\ & - 0,137R_{85}R_{119} - 0,0700R_{85}R_{157} - 0,0761R_{98}R_{119} \\ & - 0,0595R_{98}R_{158} - 0,0738R_{115}R_{157} + 0,104R_{116}R_{119} \\ & + 0,0480R_{116}R_{121} + 0,152R_{116}R_{157} - 0,0778R_{119}R_{121} \\ & - 0,0858R_{119}R_{157} + 0,0553R_{119}R_{158} + 0,0469R_{121}R_{158} \end{aligned}$$

Funciones para el desarrollo de superficies de respuesta - Sn

Caso No 1

$$\begin{aligned} \text{Sn(m/s)} = & 0,479 - 0,0281R_{35} + 0,173R_{38} + 0,0219R_{97} + 0,0456R_{99} \\ & - 0,00563R_{35}R_{38} + 0,0281R_{38}R_{99} \end{aligned}$$

Caso No 2

$$\begin{aligned} \text{Sn(m/s)} = & 0,544 - 0,0306R_{35} + 0,197R_{38} + 0,0244R_{97} + 0,0481R_{99} \\ & - 0,00813R_{35}R_{38} + 0,0281R_{38}R_{99} \end{aligned}$$

Caso No 3

$$\begin{aligned} \text{Sn(m/s)} = & 0,638 - 0,0388R_{35} + 0,225R_{38} + 0,0263R_{97} + 0,0563R_{99} \\ & - 0,00750R_{35}R_{38} + 0,0325R_{38}R_{99} \end{aligned}$$

Funciones para el desarrollo de superficies de respuesta - IDT

Caso No 1

$$\begin{aligned} \text{IDT(us)} = & 422 - 279R_{38} + 67,0R_{53} - 83,8R_{84} + 98,0R_{98} - 66,5R_{119} - 38,8R_{155} \\ & + 52,0R_{158} - 60,4R_{38}R_{53} + 34,2R_{38}R_{84} - 48,6R_{38}R_{98} \\ & + 53,9R_{38}R_{119} + 30,6R_{38}R_{155} - 40,5R_{38}R_{158} \\ & + 20,3R_{53}R_{84} - 21,3R_{53}R_{98} + 14,2R_{53}R_{158} \\ & - 17,3R_{84}R_{98} - 15,4R_{84}R_{158} - 14,0R_{98}R_{155} \\ & + 19,4R_{98}R_{158} \end{aligned}$$

Caso No 2

$$\begin{aligned}\text{IDT(us)} = & 1010 - 561R_{38} + 145R_{53} - 142R_{84} + 224R_{98} - 146R_{119} - 185R_{155} \\ & + 186R_{158} - 140R_{38}R_{53} + 36,9R_{38}R_{84} - 67,4R_{38}R_{98} + 101R_{38}R_{119} \\ & + 115R_{38}R_{155} - 106R_{38}R_{158} + 36,5R_{53}R_{84} - 44,0R_{53}R_{98} + 32,9R_{53}R_{158} \\ & + 34,4R_{84}R_{155} - 34,0R_{84}R_{158} - 56,1R_{98}R_{155} + 57,2R_{98}R_{158} \\ & + 31,5R_{119}R_{155} - 33,1R_{119}R_{158} - 44,3R_{155}R_{158}\end{aligned}$$

Caso No 3

$$\begin{aligned}\text{IDT(us)} = & 185 - 128R_{38} + 33,5R_{53} - 37,4R_{84} + 37,0R_{98} - 26,1R_{119} - 6,97R_{155} \\ & + 11,0R_{158} - 27,8R_{38}R_{53} + 19,3R_{38}R_{84} - 22,7R_{38}R_{98} + 23,5R_{38}R_{119} \\ & + 6,16R_{38}R_{155} - 9,66R_{38}R_{158} + 7,84R_{53}R_{84} - 8,16R_{53}R_{98} - 12,2R_{84}R_{98} \\ & + 5,97R_{84}R_{119} - 6,41R_{98}R_{119}\end{aligned}$$