

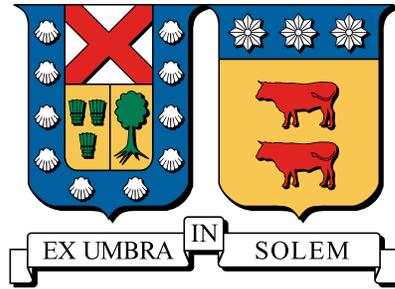
2020-08

INFLUENCIA DE LA EVAPORACIÓN EN LA ESTRUCTURA DE LLAMAS DE SPRAY DE ETANOL Y N-BUTANOL EN UNA CONFIGURACIÓN DE FLUJOS OPUESTOS

LOPEA DE OLIVEIRA, LUIS FELIPE

<https://hdl.handle.net/11673/49671>

Repositorio Digital USM, UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA



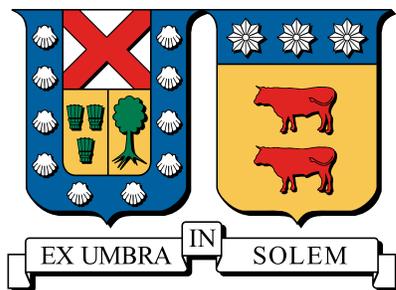
UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
VALPARAÍSO- CHILE

**“INFLUENCIA DE LA EVAPORACIÓN EN LA
ESTRUCTURA DE LLAMAS DE SPRAY DE
ETANOL Y N-BUTANOL EN UNA
CONFIGURACIÓN DE FLUJOS OPUESTOS”**

Luis Felipe López de Oliveira

Magíster en Ciencias de la Ingeniería Mecánica

Agosto - 2020



UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA
VALPARAÍSO- CHILE

**“INFLUENCIA DE LA EVAPORACIÓN EN LA ESTRUCTURA DE LLAMAS
DE SPRAY DE ETANOL Y N-BUTANOL EN UNA CONFIGURACIÓN DE
FLUJOS OPUESTOS”**

LUIS FELIPE LÓPEZ DE OLIVEIRA

Tesis de grado para optar al grado de:
Magíster en Ciencias de la Ingeniería Mecánica
y al título de:
Ingeniero Civil Mecánico

Profesor Guía: Dr. Hernán Olguín

Profesor Revisor interno: Dr. Mario Toledo

Profesor Revisor externo: Dr. Andrea Giusti (Imperial College London)

Agosto - 2020

TITULO DE LA TESIS:

**“INFLUENCIA DE LA EVAPORACIÓN EN LA ESTRUCTURA DE LLAMAS DE
SPRAY DE ETANOL Y N-BUTANOL EN UNA CONFIGURACIÓN DE FLUJOS
OPUESTOS”**

AUTOR:

Luis Felipe López de Oliveira

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

Dr. Hernán Olguín

.....

Dr. Mario Toledo

.....

Dr. Andrea Giusti (Imperial College
London)

.....

VALPARAÍSO, CHILE- 2020

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría expresar mi gratitud y agradecer sinceramente el apoyo entregado por mi Profesor guía, Dr. Hernán Olgún, por ayudarme a entrar en el mundo de la investigación e inspirarme con su experiencia a seguir este camino. Esta tesis no podría haber sido realizado sin su gran colaboración. Agradezco también su gran apoyo en los procesos de postulación en los que he participado, que me ha permitido seguir mi camino como investigador. Sin duda se ha transformado en una figura a seguir y en un gran amigo. Quiero agradecer también al Prof. Juan Pablo Castro por sus consejos durante la carrera y recomendaciones en mis postulaciones a becas y programas. También agradezco al Dr. Mario Toledo y al Dr. Andrea Giusti, por participar como profesores revisores en esta tesis.

Dedico este trabajo a mi madre, Aparecida, que pese a no estar físicamente cerca, sigue presente todos los días en mi corazón, agradezco su amor entregado y sus enseñanzas. También agradezco a mi padre, Luis, que es mi fuente de inspiración diaria y me ha acompañado en cada etapa y decisión. A mi hermano Octavio por su constante apoyo y buena onda, junto a Claudia y sus hijos. Y a toda mi familia también por la unión y ayuda incondicional.

Quiero expresar mi sincera gratitud a mis amigos, que me acompañan desde el comienzo de mi carrera, en las buenas y en las malas. Durante esta pandemia han sido un apoyo tremendo para seguir adelante. Sigán el camino que sigan, les deseo mucha felicidad y éxito en su camino.

También quiero agradecer la buena compañía de mis compañeros de pregrado y postgrado por haber hecho de mis ventanas, almuerzos y jornadas de estudio momentos que siempre recordaré. Les deseo el mayor de los éxitos en su vida personal y profesional.

Finalmente, quiero agradecer a DPP de la UTFSM y al FONDECYT de iniciación N° 11171020 de ANID por su apoyo financiero durante el magister.

Abstract

In this study, the influence of evaporation in ethanol and n-butanol spray flames is analyzed numerically using a counterflow configuration. For this purpose, a FORTRAN-based code is used, which is adapted to include CHEMKIN reaction mechanisms, soot and radiation models.

First, the flame structure dependence on the liquid fuel ratio is studied, keeping the total fuel flow constant. Heat release rate increases for higher liquid fuel ratios, due to a fuel accumulation in the system. Enthalpy and soot mass are lower in spray flames due to a high evaporation rate.

The effect of the initial droplet radius is studied. For small droplets, high heat release rates and low soot mass are obtained, which is explained by the early reaction of fuel. For droplets with intermediate size, soot mass reaches its maximum value due to a greater hydrocarbon formation in the high evaporation zone, to then take lower values due to slow evaporation. Heat release decreases for larger droplets because fuel has less time to react.

Additionally, a sensitivity analysis is performed based on the strain rate. In flames close to extinction, the highest heat release rates and the lowest soot mass are generated, due to a higher fuel source by evaporation.

Finally, an analysis of the radiation influence is included. For gaseous flames, a slight difference is observed between adiabatic and radiative cases. In spray flames, a greater reduction in temperature is observed, especially in the high evaporation zone. This is attributed to greater soot participation in the energy exchange.

Keywords: spray flame, ethanol, butanol, counterflow, soot

Resumen

En este estudio se analiza numéricamente la influencia de la evaporación en llamas de spray de etanol y n-butanol bajo una configuración de flujos opuestos. Para esto se utiliza un código basado en FORTRAN, adaptado para incluir mecanismos químicos en formato CHEMKIN, modelos de hollín y radiación.

En primer lugar se estudia el cambio en las estructuras de llamas en función de la razón de combustible entrante en fase líquida, manteniendo el flujo total de combustible constante. El calor liberado aumenta a medida que se incrementa este parámetro, debido a una acumulación de combustible en el sistema. La entalpía y la masa de hollín son menores en llamas de spray por la alta tasa de evaporación.

Luego, se estudia el efecto del radio inicial de las gotas en llamas de spray. Para gotas pequeñas, se obtiene una gran liberación de calor y una masa de hollín baja, lo cual se explicaría por la reacción temprana del combustible. Para gotas de tamaño intermedio, la masa de hollín llega a su máximo valor debido a una mayor formación de hidrocarburos en la zona de alta evaporación, para luego tomar valores menores por evaporación lenta. El calor liberado disminuye con gotas más grandes, debido a que el combustible tiene menos tiempo para reaccionar.

Adicionalmente, se realiza un análisis de sensibilidad en función de la tasa de deformación. En llamas cercanas a la extinción se obtienen las mayores tasas de liberación de calor y se genera la menor masa de hollín, debido a un mayor ingreso de combustible por evaporación.

Finalmente, se incluye un análisis sobre la influencia de la radiación. Para llamas gaseosas, se observa una leve diferencia entre los casos adiabático y radiativo. En llamas de spray, se observa una reducción mayor de temperatura, especialmente en zonas de alta evaporación. Esto se atribuye a una mayor participación del hollín en el intercambio de energía.

Palabras clave: llama de spray, etanol, butanol, contraflujo, hollín

Índice general

Agradecimientos	I
Abstract	II
Resumen	III
1. Introducción	1
1.1. Biocombustibles	2
1.2. Llamas de spray	5
1.3. Formación de hollín	7
1.4. Objetivos de la investigación	8
2. Estado del arte	10
2.1. Estudios comparativos de llamas de etanol y n-butanol	10
2.2. Mecanismos de reacción	12
2.2.1. Etanol	13
2.2.2. n-Butanol	13
2.2.3. Etileno	14
2.3. Modelación de combustión de spray con configuración de flujos opuestos	15
2.4. Modelos de hollín	16
2.4.1. Modelos empíricos	16
2.4.2. Métodos de agrupamiento	17
2.4.3. Modelos detallados	21
2.4.4. Modelos semi-empíricos	21
2.5. Modelación de la radiación	22

IV

3. Modelo matemático	25
3.1. Ecuaciones gobernantes	25
3.1.1. Fase gaseosa	25
3.1.2. Fase líquida	32
3.1.3. Ecuaciones de hollín	35
3.1.4. Transformación de similaridad	38
3.2. Condiciones de frontera	41
3.3. Algoritmo de solución	43
3.3.1. Algoritmo para enfoque estacionario	43
3.3.2. Algoritmo para enfoque transiente	45
3.3.3. Procedimiento numérico	46
4. Resultados y discusión	48
4.1. Validación de código, modelos y mecanismos de reacción	49
4.1.1. Modelo de hollín	49
4.1.2. Mecanismo de etanol	52
4.1.3. Mecanismo de butanol	54
4.2. Efectos de la fase inicial del combustible	55
4.3. Influencia del radio inicial de gotas	58
4.4. Influencia de la tasa de deformación	61
4.5. Análisis transiente de la formación de hollín	64
4.6. Influencia de la radiación	65
5. Conclusiones	68
A. Nomenclatura	70
Bibliografía	76

Índice de figuras

1.1. Consumo de energía (en millones de toneladas equivalentes de petróleo) en el mundo entre los años 1993 y 2018 [1]	2
1.2. Comparación de ciclo de vida del CO ₂ entre combustibles fósiles y biocombustibles [2]	3
1.3. Etapas de formación de hollín [3]	7
2.1. Diagrama esquemático de la geometría de flujos opuestos con combustible inyectado como spray [4]	15
4.1. Comparación entre estructuras de llamas gaseosas de etileno obtenidas mediante simulación (usando mecanismos de Wang et. al.[5] , GRI [6] y Luo [7]) y experimentos (datos de Hwang et. al. [8]), para $X_{O_2} = 0,24$	50
4.2. Validación de modelo de hollín (líneas-puntos) respecto a experimentos (puntos) para diferentes fracciones molares de O ₂	50
4.3. Tasas de la ecuación de transporte de masa de hollín para $X_{O_2} = 0,24$	51
4.4. Densidad de número de partículas y términos fuente para $X_{O_2} = 0,24$	52
4.5. Validación de mecanismos de reacción en una llama de etanol gaseoso.	53
4.6. Comparación de resultados de temperatura y fracciones molares de simulación (líneas con puntos) con experimento de Sarathy et. al. [9] (puntos)	54
4.7. Valores acumulados de energía y masa en función de φ	56
4.8. Estructuras de llamas de n-butanol (izquierda) y etanol (derecha) para diferentes razones de combustible en fase líquida	57
4.9. Tasas de evaporación y de liberación de calor, entalpía y masa de hollín para diferentes radios iniciales de gota	59
4.10. Estructuras de llama y volumen de hollín para radio inicial de gotas variable y $a=55$ [s ⁻¹].	60

4.11. Valores acumulados de algunas variables para diferentes tasas de deformación	62
4.12. Estructuras de llama y volumen de hollín para $R_0=25$ [μm] y tasa de deformación variable. Izquierda: Llamas de n-butanol. Derecha: Llamas de etanol.	63
4.13. Análisis transiente de llamas de spray. Fila superior: Estructuras de llama. Fila inferior: Perfiles de hollín en diferentes instantes. Columna izquierda: Llamas de etanol. Columna derecha: Llamas de n-butanol. $a=55$ [s^{-1}], $R_0=25$ [μm]	65
4.14. Comparación entre llamas gaseosas adiabática y radiativa	66
4.15. Comparación entre formulaciones adiabática y radiativa en llamas de spray de etanol y n-butanol.	67
4.16. Influencia de diferentes especies en la radiación de llamas de spray de etanol	67

Capítulo 1

Introducción

La combustión es un proceso, altamente exotérmico y rápido, donde hidrocarburos se oxidan al ser mezclados con compuestos oxigenados sobre cierta temperatura de activación. De esta manera, se desarrolla una serie de reacciones, cuyo resultado es la transformación de especies reactantes en productos. Esta transformación ocurre dentro de una zona denominada “llama”, donde se produce una mayor tasa de liberación de calor que en el resto del dominio. Al ser un proceso rápido, las reacciones ocurren generalmente en escalas de tiempo mucho menores que las del flujo. La combustión es ampliamente utilizada como fuente de energía tanto en procesos industriales (generación de energía, calentamiento, secado, motores de emergencia son algunos ejemplos) como domésticos (cocina, calefacción, baño, transporte, entre otros).

La combustión tiene una gran importancia en la actualidad, debido a que es la principal fuente de energía utilizada en el mundo. En la Fig. 1.1 se muestra el consumo mundial de energía primaria entre 1993 y 2018, según tipo de energía [1], donde se observa que la combustión compone aproximadamente el 85 % de la matriz energética. El combustible con mayor consumo en 2018 fue el petróleo, seguido por el carbón y en tercer lugar el gas natural. La tendencia de esta figura hace predecir que la combustión seguirá siendo la principal fuente de energía por varios años.

El alto uso de combustibles se podría atribuir a sus numerosas características positivas, tales como su alta densidad energética, la versatilidad de aplicaciones de la combustión y el bajo costo de infraestructura en plantas de generación sin emisiones. Cuando la combustión no se realiza de manera adecuada y eficiente, suele generar compuestos contaminantes, tales como hollín y óxidos nitrosos, por lo que es importante la investigación para mejorar la calidad del proceso. Se espera que las

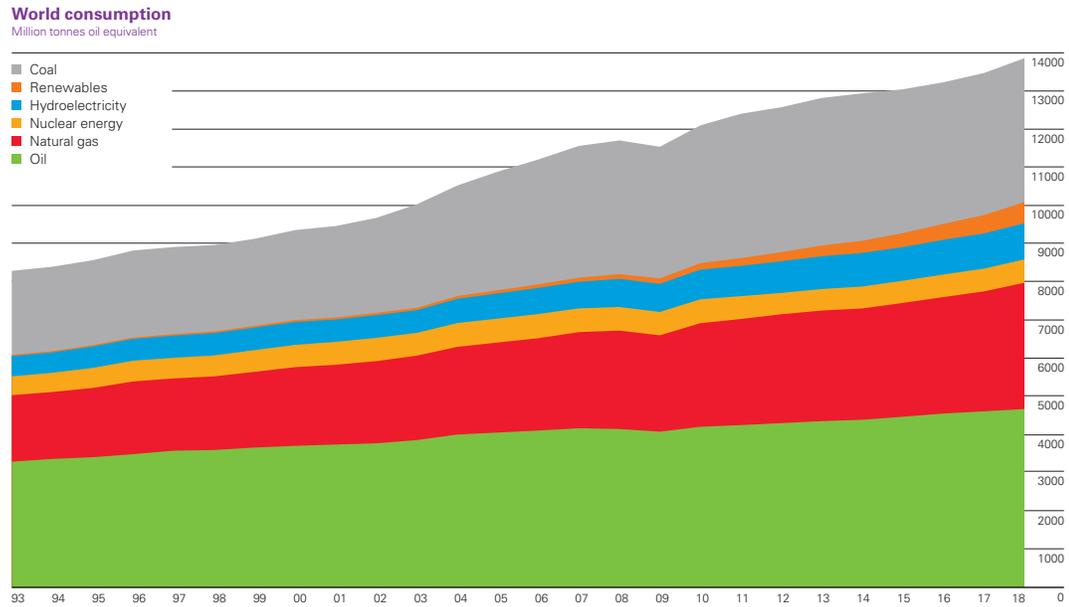


Figura 1.1: Consumo de energía (en millones de toneladas equivalentes de petróleo) en el mundo entre los años 1993 y 2018 [1]

reservas mundiales de crudo y gas natural duren al menos 50 años más, mientras que el carbón duraría por lo menos 134 años más [1, 10], aunque simultáneamente estos números crecen por el descubrimiento de nuevas reservas y la mejora en la eficiencia de los motores. Otra alternativa que ha tomado fuerza en los últimos años son los biocombustibles, los que destacan por su producción sustentable y propiedades competitivas.

1.1. Biocombustibles

Los biocombustibles, al provenir de fuentes renovables, han emergido como una alternativa energética frente a los combustibles fósiles [10]. La presencia de oxígeno en su estructura molecular puede promover la oxidación de hidrocarburos intermedios. Como se muestra en la Fig. 1.2, las fuentes de obtención (o sustratos) de biocombustibles son compuestos vegetales capaces de absorber el CO_2 de la atmósfera, por lo que el ciclo completo de reducción y utilización de biocombustibles es renovable. Además, los biocombustibles son seguros de manejar, sus precios suelen ser estables y tienden a emitir una menor cantidad de hollín que la gasolina [11]. Una desventaja de algunos biocombustibles, sin embargo, es el tiempo y costo extra que requieren para

su refinación, como ocurre con el butanol cuando se obtiene de fermentación ABE, aunque varios esfuerzos se están haciendo para agilizar este proceso [12, 13].

Los biocombustibles se pueden clasificar por generación. Los de primera generación son producidos utilizando azúcares, aceite comestible y almidón, y representan la mayor fuente de biocombustibles en el mundo. Para la producción de etanol, en los Estados Unidos y en Brasil se usa mayoritariamente maíz y caña de azúcar, mientras que los países europeos utilizan trigo y cebada [14, 15]. Este tipo de biocombustibles es el más utilizado, pero su uso final da lugar a una controversia sobre si proveer de comida o combustibles a la sociedad. Es principalmente por esta razón que se promueve el uso de biocombustibles de segunda (materiales no utilizados en la industria alimenticia) y tercera generación (proveniente de algas). Entre los sustratos de biocombustibles de segunda generación, se encuentra la lignocelulosa, que es el material biológico más disponible e inutilizado en el planeta. Contiene compuestos conformados por azúcares, como lignina, hemicelulosa y celulosa, pero requiere de tratamiento previo para que los microbios puedan utilizarla [16]. Dentro de la tercera generación, las microalgas han recibido bastante atención en el último tiempo debido a su rápido crecimiento, eficiencia fotosintética y a que los nutrientes que requieren son más baratos [17, 18]. A pesar de las grandes ventajas de las algas como sustrato, sus biocombustibles son producidos en una solución muy diluida y su separación es costosa [19], por lo que se requiere de mayor investigación para obtener mejoras de producción.

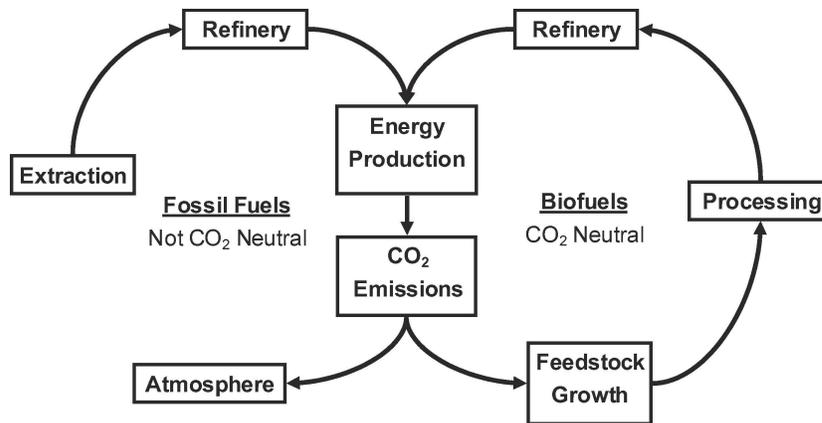


Figura 1.2: Comparación de ciclo de vida del CO₂ entre combustibles fósiles y biocombustibles [2]

El etanol es el biocombustible más utilizado en el mundo, seguido por el biodiesel.

Ambos sumaron más de 95 millones de toneladas de petróleo equivalente producidas en 2018 [1]. El proceso de obtención de etanol consiste en la mezcla de azúcares con agua y levadura, donde la levadura produce enzimas que convierten los azúcares en alcohol. Luego se realiza una destilación para la purificación de la solución, generando un concentrado con un 95 % de etanol. Si a la fermentación alcohólica se le agrega el proceso de transesterificación, donde se combina el alcohol generado con aceite, se forma glicerina como subproducto y ester, el cual generalmente recibe el nombre de “biodiesel” [18]. En comparación a la gasolina, el etanol contiene una pequeña cantidad de sulfuro [20]. Por lo tanto, la mezcla de etanol con gasolina ayuda a reducir el contenido de sulfuro en el combustible y así evitar las emisiones de óxidos sulfúricos, un componente importante de la lluvia ácida, y cancerígeno [20]. Lamentablemente, la corrosividad del etanol y su baja densidad de energía impide su uso como combustible puro sin mayores modificaciones a los motores de gasolina [21]. Una integración adecuada y permanente del etanol en la matriz energética del mundo requiere de investigación y desarrollo de herramientas predictivas acerca de su efecto en el desempeño de los motores y de la formación de contaminantes.

El biobutanol es otro biocombustible interesante, especialmente por sus propiedades físicas. Puede ser fácilmente mezclado con gasolina en un contenido de hasta 85 %, posee una baja volatilidad y un calor de evaporación menor que el etanol, además de una viscosidad mayor y puede potencialmente reemplazar al etanol como aditivo de la gasolina [19, 22, 23]. El butanol funciona perfectamente en la infraestructura de derivados del petróleo debido a su naturaleza no corrosiva y menos higroscópica. Su alto contenido de octano lo hace denso energéticamente (con un nivel de alrededor del 82 % del de la gasolina) [19, 22, 24, 25]. El proceso de producción de butanol más utilizado es la fermentación ABE, donde el resultado es una mezcla de solventes consistentes en Acetona-Butanol-Etanol, en una relación 1:6:3, respectivamente, utilizando la bacteria *Clostridium Acetobutylicum* [19]. Sin embargo, cada cierto tiempo hay que separar el producto de las bacterias, debido a que los solventes generados, en especial el butanol producido, son tóxicos para ellas. La concentración de butanol en fermentación comercial es típicamente 12 [g/L]. Una ventaja importante de la *C. Acetobutylicum* frente a otras de la familia *Clostridium* es que puede fermentar una gran variedad de azúcares y no necesita de hidrólisis previa. Por otra parte, además de los avances descritos anteriormente en la lignocelulosa y en las algas, se puede aplicar nuevas tecnologías de separación in-situ y bio-genética a las bacterias para que toleren mayores concentraciones de butanol [19]. Se ha podido llegar

a producir concentraciones de butanol de 20 g/L [26] mediante fermentación ABE con *C. acetobutylicum*.

Según su estructura molecular, existen cuatro isómeros de butanol: n-butanol, i-butanol, s-butanol y t-butanol. Todos contienen aproximadamente la misma energía. Sin embargo, sus métodos de producción son muy diferentes [20]. El t-butanol es un producto petroquímico y ningún proceso biológico conocido puede producir este isómero. El n-butanol es un producto generado mediante fermentación ABE, descrito en el párrafo anterior. El i-butanol también se puede obtener mediante fermentación y es menos tóxico que el n-butanol, por lo que también es un producto atractivo. El s-butanol no se produce directamente a partir de fermentación, sino desde un producto intermedio no tóxico. La eficiencia para generar el producto intermedio es de aproximadamente 90-95 % y éste puede acumularse tanto como 110 [g/L]. La conversión del intermediario a s-butanol también tiene una alta eficiencia (95 %), por lo que se puede producir más de este isómero con menos materia prima. El s-butanol posee una temperatura de ebullición menor que el agua, mientras que el n-butanol e i-butanol ebullicen a mayor temperatura que el agua [20]. Esto indica que, si la fermentación se realiza en un medio acuoso, se necesita de más energía para remover el agua cuando se recupera n-butanol o i-butanol. Si bien, el s-butanol es el isómero más conveniente, hay poca investigación sobre éste y su producción aún no está tan establecida como la de n-butanol e i-butanol. Más allá de sus métodos de producción, las diferencias entre las llamas generadas por cada isómero no han mostrado tanta diferencia más allá de una mayor reactividad del n-butanol, que promueve la generación de especies químicas muy particulares, como la acetona [27, 28]. Por otra parte, las propiedades de los isómeros son similares entre sí [29]. Actualmente, el isómero de butanol que posee mayor cantidad de investigación en cuanto a sus cadenas de reacción es el n-butanol [9, 24, 26]. Por estos motivos, se elegirá el n-butanol como el isómero representativo de butanol en este estudio.

1.2. Llamas de spray

Los combustibles líquidos son ampliamente utilizados por su seguridad y facilidad de almacenamiento, además de su alta densidad energética. Los combustibles líquidos son atomizados al inyectarse en motores y quemadores, lo que da lugar a un “spray” que interactúa con el gas, lo que determina el movimiento de las gotas, su temperatura y

su masa, hasta que éstas se evaporan completamente [3]. El gas también sufre cambios en su composición y energía debido a estas interacciones.

La teoría de las llamas de spray ha tenido un gran desarrollo en las últimas décadas [4, 30–32]. Modelos actualmente utilizados incluyen ecuaciones para la dinámica y energía de gotas, la evaporación (fuente de masa y sumidero de energía) y una completa descripción del fenómeno de cambio de fase. Existen dos opciones para analizar el comportamiento de las gotas, los enfoques Euleriano y Lagrangiano. El enfoque Euleriano permite estudiar flujos de gas y spray en volúmenes de control fijos [32–34]. En el enfoque Lagrangiano se analizan las gotas a lo largo de su trayectoria [4, 31]. Las fases gaseosa y líquida están acopladas mediante términos fuente y su interacción causa cambios importantes en la estructura de la llama [35, 36]. El análisis de las gotas individuales bajo el enfoque Lagrangiano es un problema complejo que incrementa notablemente el costo computacional, por lo que generalmente las gotas con un mismo tamaño son agrupadas en conjuntos llamados parcelas [37]. La interacción entre parcelas es otro elemento que puede volver el problema más complejo. Algunos estudios suponen que esta interacción no existe, es decir, el spray es disperso, lo que es apropiado en muchas aplicaciones [35]. Bajo esta simplificación, es posible trabajar con una o dos parcelas únicamente (spray monodisperso y bidisperso, respectivamente), ya que todas las gotas tienen el mismo comportamiento, lo cual ha llevado a resultados satisfactorios en llamas laminares [38].

La complejidad de las llamas de spray aumenta considerablemente cuando se incluyen los efectos de la turbulencia, dado que se requiere de mallas extremadamente finas, lo que aumenta considerablemente el costo computacional [39]. Una estrategia para reducir el costo computacional es la aplicación de los modelos de flamelet [40–43], que en base a los bajos tiempos característicos de la química en comparación a los tiempos de flujo, permiten desacoplar las ecuaciones químicas respecto a las del flujo y así reducir el número de ecuaciones. Otras alternativas son los modelos de Conditional Moment Closure (CMC) [44], Probability Density Function (PDF) [45] y Multiple Mapping Conditioning (MMC) [46]. En el último tiempo se han visto varias aplicaciones de estos modelos para spray [36, 47–52], donde además del nivel de detalle requerido en turbulencia, existen dificultades inducidas por el spray, tales como la multiplicidad local de regímenes (premezclado, no-premezclado, parcialmente premezclado y evaporación) y la alta cantidad de coordenadas de las cuáles estos modelos dependen (a la fracción de mezcla y la tasa de disipación escalar, se suma un conjunto de variables, tales como la velocidad y el radio de gotas de spray, la razón

de equivalencia [48] y/o las fuentes por evaporación [36]).

1.3. Formación de hollín

El hollín es un compuesto sólido, que se genera mediante un complejo proceso que incluye fenómenos como la pirólisis de hidrocarburos, uniones moleculares y crecimiento de superficie. En general, la cantidad de hollín generado suele ser mayor en llamas con mezclas ricas en combustible. Este compuesto posee efectos negativos en la eficiencia de un motor, medio ambiente y salud [3]. Por lo tanto, su emisión a la atmósfera es actualmente un tema de preocupación en el mundo. A pesar de esto, el hollín tiene algunas aplicaciones favorables. Por ejemplo, este compuesto es utilizado en varios procesos industriales, como en tintas de pintura y como relleno de neumáticos de goma (puede componer hasta el 60 % de la masa de los neumáticos) [3]. En hornos, la aglomeración de hollín en zonas cercanas a las paredes favorece la transferencia de calor con los alrededores [53].

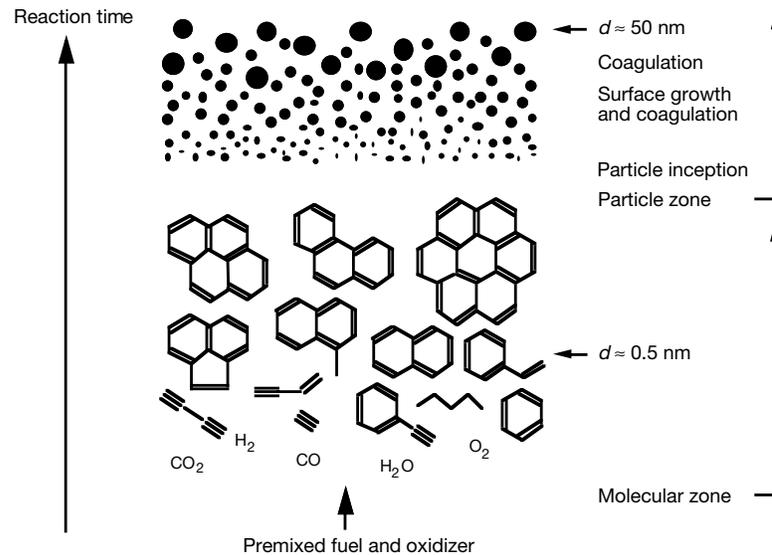


Figura 1.3: Etapas de formación de hollín [3]

El proceso químico por el que pasa el hollín y sus precursores no ha sido comprendido en su totalidad. La parte menos entendida del proceso de formación de hollín probablemente es la transición de la fase gas a las primeras partículas sólidas [54, 55]. Varios esfuerzos se han hecho para entender el comportamiento de este

compuesto, en forma de experimentos y simulaciones computacionales basadas en modelos. Producto del lento proceso de formación de hollín en comparación a otras especies, un modelo con química detallada de hollín tiene un alto costo computacional [54, 56, 57]. Como se muestra en la Fig. 1.3, el proceso comienza con la formación de hidrocarburos pesados, luego se generan hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), los cuales se unen y producen la nucleación (o inceptión) de partículas de hollín, las que pasan por los subprocesos de crecimiento de superficie, aglomeración y oxidación [3, 55, 57].

1.4. Objetivos de la investigación

El presente trabajo tiene tres objetivos. El primero de ellos es comparar las características de las llamas de etanol y butanol en cuanto a su combustión. En la mayoría de los resultados presentados, se mostrarán los perfiles de etanol y butanol simultáneamente, de manera de poder obtener conclusiones sobre las ventajas y desventajas de cada combustible en diferentes casos.

El segundo objetivo consiste en estudiar la influencia de la evaporación del combustible en las estructuras de llama. En la literatura, gran parte de los análisis que se realizan en spray no realizan una comparación directa entre llamas gaseosas y de spray, lo que puede ser importante debido a la multiplicidad de regímenes que se generan en este último tipo de llamas. [35, 58].

El tercer objetivo es analizar la formación de hollín y las pérdidas de calor por radiación con modelos sencillos, para tener un primer acercamiento. Para el modelamiento de hollín, se incluyen las ecuaciones transientes para su concentración en el set de ecuaciones y el código computacional. Para la radiación, se utilizará un modelo “ópticamente angosto”.

Para los propósitos descritos, se realiza una extensión del código base con subrutinas específicas para la lectura de mecanismos químicos de reacción en formato CHEMKIN, modelamiento de hollín transiente y de radiación. Estas subrutinas se acoplan dentro de los cálculos del código base o a posteriori, como ocurre con la formación de hollín.

El trabajo se estructura en los siguientes capítulos: Se realizará una explicación detallada del estado del arte en el capítulo 2. En el capítulo 3 se describirán las ecuaciones gobernantes de las diferentes fases involucradas, junto con los métodos

numéricos utilizados y las condiciones de frontera. Después, en el capítulo 4, se muestran los resultados y la discusión dada a partir de ellos. Finalmente, el capítulo 5 presentará las conclusiones obtenidas.

Capítulo 2

Estado del arte

En el presente capítulo, se presenta el estado del arte en cuanto a estudios de etanol y n-butanol con especial énfasis en la configuración de contraflujo. Adicionalmente, tanto los mecanismos de reacción como los modelos de hollín y radiación disponibles en la literatura son presentados. El capítulo inicia en la sección 2.1, donde se recopilan los trabajos de investigación de llamas de n-butanol y etanol, destacando aquellos que comparan ambos combustibles y especialmente los que utilizan una configuración de flujos opuestos. Luego, la sección 2.2 muestra la disponibilidad de mecanismos químicos detallados para los combustibles utilizados en este trabajo: mecanismos de etileno para la validación del modelo de hollín y, para el resto del trabajo, mecanismos de etanol y butanol. En la sección 2.3, se describirán las llamas de spray con configuración de flujos opuestos y el punto de partida para el trabajo que se desarrollará en los capítulos siguientes. Luego, en la sección 2.4 se detallan las categorías de modelos de hollín y los métodos de agrupamiento de partículas, junto con la evaluación de sus avances y su adaptabilidad para ser utilizados en llamas de spray. Finalmente en la sección 2.5, se describirán algunos modelos existentes en la inclusión de la radiación dentro del intercambio de energía del sistema.

2.1. Estudios comparativos de llamas de etanol y n-butanol

En la literatura hay una gran variedad de trabajos experimentales y numéricos, donde se han investigado llamas de etanol y n-butanol en diferentes condiciones. Generalmente los experimentos que se realizan para este propósito se basan en la

adición de estos biocombustibles a mezclas con combustibles de uso tradicional en motores (gasolina, diesel, metano, entre otros). En algunas investigaciones de la adición de etanol y n-butanol en mezclas de gasolina [59, 60] se han registrado mayores tasas de liberación de calor en llamas con etanol que en llamas con n-butanol, lo cual contradice la ventaja comparativa del poder calorífico de n-butanol con respecto al del etanol (33.1 kJ/kg vs 26.4 kJ/kg, respectivamente [61]). En contraste, Ning et. al. [62] comparó el efecto de la inyección de metanol, etanol y n-butanol en un motor dual con diesel, obteniendo las mayores tasas de liberación de calor y la mayor emisión de hollín en las llamas con n-butanol. Estas observaciones indican que no hay una conclusión establecida respecto a cuál de los dos combustibles genera más energía, y que el desempeño de las llamas de estos biocombustibles es dependiente de las condiciones y los regímenes bajo los cuáles están sometidas.

Dentro de los pocos estudios que analizan ambos biocombustibles independientemente (sin premezcla con otros combustibles), Agathou et. al. [63] realizó una comparación de llamas gaseosas no premezcladas de n-butanol, etanol, metano, y mezclas de n-butanol con metano en una configuración de flujos opuestos, alcanzando mayores tasas de deformación de extinción en las llamas de metano, seguidas por las llamas de n-butanol, y finalmente, las llamas de etanol. Las temperaturas máximas correspondieron, en orden decreciente, a las llamas de metano, etanol y n-butanol y se atribuyó como causa principal de este resultado al efecto de la masa molecular de estos combustibles, en vez del poder calorífico inferior. Mitsingas et. al. [64] llevó a cabo una investigación similar, pero comparando llamas no-premezcladas de isómeros de butanol (n-butanol, s-butanol e i-butanol) en contraflujo, obteniendo las mayores tasas de deformación de extinción en las llamas de n-butanol.

En general, se ha observado que ambos biocombustibles, etanol y n-butanol, bajo una gran variedad de condiciones han ayudado a reducir la concentración de hollín al ser agregados en mezclas de combustibles. Khosousi et. al. [65] estudió el efecto de la adición de etanol en llamas de gasolina en un coflujo, registrando una disminución en la cantidad de hollín. Una investigación reciente de Yan et. al. [66] demostró experimentalmente que, si bien la adición de altas cantidades de etanol gaseoso en mezclas de etileno en una llama de contraflujo reduce la concentración de hollín, cuando la composición de etanol en el combustible total es menor a 15 %, la presencia de este biocombustible promueve la formación de hollín.

Wang et. al. [29] registró, experimental y numéricamente, una reducción de

la formación de hollín al agregar n-butanol a una mezcla con n-heptano (ambos componentes en fase gaseosa), donde la masa de n-butanol representaba un 15 % del total de combustible. Singh et. al. [67] analizó experimentalmente la formación de hollín en llamas de isómeros de butano y butanol, obteniendo las mayores concentraciones en las llamas de los isómeros de butano, seguidos por t-butanol. Luego, en la tendencia a formar hollín, siguen las llamas de n-butanol, i-butanol y s-butanol, aunque las concentraciones de hollín en estas tres últimas llamas fueron insignificantes en comparación con las anteriores. Frenzel et. al. [68] analizó la adición de etanol y n-butanol en llamas premezcladas con iso-octano, obteniendo una reducción de la concentración de hollín con ambos combustibles, aunque de manera más pronunciada en las llamas de n-butanol.

También se han realizado estudios sobre el efecto de la presión en la formación de hollín, tema que no se ha analizado mucho en configuraciones de contraflujo debido a que las llamas que consideran esta geometría no están confinadas. Sin embargo, esta configuración es considerada como un punto de partida para estudiar geometrías más complicadas como motores de encendido por chispa, donde la presión suele ser una variable importante que afecta a la estructura de la llama. Además, el flujo potencial de las llamas de contraflujo considera un gradiente de presión negativo constante en la dirección radial, que puede llegar a ser relevante en llamas con una alta tasa de deformación. Se ha registrado un aumento de la concentración de hollín y un aumento en el tamaño de las partículas incipientes a altas presiones en llamas no-premezcladas de etileno [69–71]. Griffin et. al. [72] realizó un estudio similar, pero comparó las llamas de etileno puro con una mezcla de 90 % etileno-10 % etanol, observando un aumento en la cantidad de hollín al agregar etanol, lo que concuerda con los resultados de [66]. Para las simulaciones de este estudio, se toma una presión constante en el eje axial de 1 atm, que correspondería a la posición de mayor emisión de hollín según las observaciones anteriores, tomando en cuenta la disminución de la presión con la posición radial.

2.2. Mecanismos de reacción

En esta subsección se presentan distintos mecanismos disponibles en la literatura para etanol, n-butanol y etileno (este último se utiliza para la validación del modelo de hollín). Estos mecanismos serán validados y utilizados en las simulaciones del presente

estudio.

2.2.1. Etanol

Chevalier [73] desarrolló un mecanismo que consiste en 38 especies y 337 reacciones. Marinov [74] desarrolló un mecanismo de 57 especies y 383 reacciones, comparando con experimentos realizados en varios regímenes tales como llamas de contraflujo, bomba de volumen constante, tubo de choque, reactor de chorro agitado (JSR) y un reactor de flujo turbulento. Saxena y Williams [75] desarrollaron un mecanismo que consiste en 57 especies y 288 reacciones, considerando la formación de NO_x y 3 átomos de Carbono, probado con experimentos en equipos de tubo de choque y contraflujo, pero su mecanismo no está disponible en la fuente descrita de la bibliografía. Olm et. al. [76] desarrolló un mecanismo de 47 especies y 251 reacciones elementales, validado en varios regímenes, como el mecanismo de Marinov [74].

El código base utiliza el mecanismo de etanol de Chevalier [73]. En el presente trabajo se realizará una extensión a este código de manera de poder utilizar otros mecanismos de reacción y de poder modelar la generación de hollín. Con motivo de estudiar la exactitud del mecanismo de Chevalier, se compararán los resultados con los obtenidos utilizando los mecanismos de etanol de Marinov [74] y Olm et. al [76].

2.2.2. n-Butanol

El butanol ha sido un combustible bastante estudiado recientemente debido a las propiedades positivas expuestas más arriba. El butanol se puede encontrar como cuatro diferentes isómeros, dependiendo de su estructura molecular. El isómero más utilizado es el n-butanol (o 1-butanol), por lo que es el que se utiliza en este trabajo. Sarathy et. al. [9] desarrolló un mecanismo de n-butanol de 118 especies y 878 reacciones, probado en configuraciones de JSR y contraflujo. Luego, generalizó este mecanismo para los cuatro isómeros [27], generando un set de 431 especies químicas y 2336 reacciones. Merchant et. al. [25] desarrolló un mecanismo de 372 especies y 8723 reacciones, muchas más reacciones. Pero estos mecanismos implican un alto costo computacional, por lo que se prefiere un mecanismo más simplificado, sin perder mucho detalle. Wang et. al. [29] desarrolló un mecanismo reducido de n-heptano, n-butanol y PAH, de 76 especies y 349 reacciones, que fue validado para llamas premezcladas y para llamas no-premezcladas en un motor HCCI, donde se utilizó una mezcla de 70 % heptano y 30 % butanol. Su

aplicación sería interesante en este estudio, utilizando el butanol independientemente como combustible. Lamentablemente, el mecanismo no se encuentra disponible en la literatura. Brady et. al. [77] realizó una reducción de los mecanismos de Sarathy [27] y Merchant [25], la cual resultó en sets de 120 especies y 832 reacciones y 102 especies y 1904 reacciones, respectivamente. Considerando su bajo costo computacional, se eligió la reducción realizada por Brady et. al. del mecanismo de Sarathy et. al. en vez del de Merchant para este trabajo [77]. Recientemente, Katoch et. al. [78] propuso otro mecanismo de n-butanol, basado en una reducción del mecanismo de Sarathy y que está conformado por 124 especies y 943 reacciones químicas. Las predicciones obtenidas mediante la simulación de ambos mecanismos de reacción serán comparadas con los resultados experimentales de Sarathy et. al. [9], de manera de seleccionar un mecanismo para los casos de estudio del presente trabajo.

2.2.3. Etileno

Además de etanol y n-butanol, se considerará el etileno para la validación de la subrutina agregada para la formación de hollín. En comparación con etanol y butanol, hay mayor disponibilidad de mecanismos de reacción para etileno y, por la menor cantidad de especies participantes en su combustión, sus mecanismos son más reducidos que los de etanol y n-butanol. Además, es uno de los combustibles con los que se ha realizado más estudios sobre formación de hollín. El mecanismo de Wang [5] consiste en 99 especies y 507 reacciones, fue probado en llamas de premezcla y considera formación de compuestos aromáticos, lo cual es de interés si se busca hacer un análisis más detallado de los precursores del hollín. El mecanismo de Lu et. al. [7] consiste en 32 especies y 206 reacciones, probado en una llama de co-flujo, es el mecanismo más simple de etileno usado en este trabajo. El mecanismo de GRI-Mech [6] está compuesto por 53 especies y 325 reacciones. Vandsburger et. al. [79] realizó experimentos con llamas de etileno en un equipo tubular de flujos opuestos, utilizando aire con diferentes fracciones molares de oxígeno como oxidante y analizó la fracción volumétrica de hollín generado. Hwang et. al. [8] realizó un estudio experimental con un equipo lineal de flujos opuestos y comparó diferentes formulaciones de tasas de crecimiento de superficie.

2.3. Modelación de combustión de spray con configuración de flujos opuestos

En esta sección se analizarán los estudios previos relacionados a las llamas de spray, con principal énfasis en aquellos que consideran una configuración de contraflujo. Abramzon & Sirignano desarrollaron ecuaciones para la física de gotas individuales [31], describiendo así su movimiento, calentamiento y evaporación. Continillo y Sirignano [4] adaptaron las ecuaciones para fase líquida [31] y las clásicas ecuaciones de fase gaseosa para llamas de spray, relacionándolas mediante términos fuente para masa, cantidad de movimiento y energía y aplicando esta teoría a una geometría de flujos opuestos. En esta configuración, las gotas de combustible entran a través de un inyector en un lado del dominio transportadas por una mezcla gaseosa. En el lado opuesto entra otro flujo cuyas condiciones pueden ser iguales (flujos gemelos) o diferentes a las del primer flujo. En la Fig. 2.1 se muestra un esquema sobre el principio de funcionamiento de esta geometría. Allí se puede apreciar que las gotas no necesariamente siguen la trayectoria del gas, y su inclusión representa un cambio en el transporte de masa y de energía en el sistema.

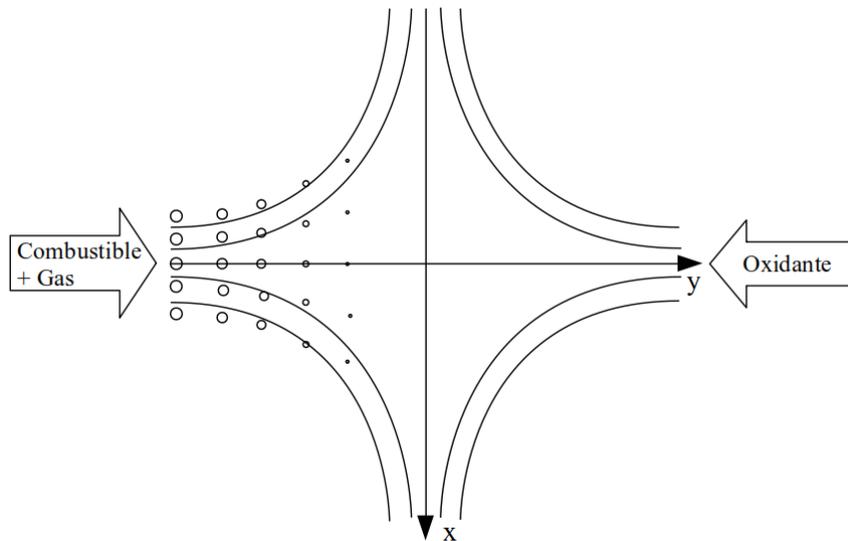


Figura 2.1: Diagrama esquemático de la geometría de flujos opuestos con combustible inyectado como spray [4]

El modelo de Continillo y Sirignano [4] utiliza un enfoque Euleriano y Lagrangiano para las fases gas y líquida, respectivamente, y utiliza un mecanismo de química simple.

Este modelo supone que el spray está conformado por gotas esféricas monodispersas. En [4] se estudiaron tres casos, pero es el primero (donde se inyecta aire y combustible en fase líquida en una entrada y en la otra aire puro) el que tiene un resultado más particular: hay dos zonas de reacción, las cuales representan las zonas donde los hidrocarburos reaccionan con el oxígeno proveniente de los inyectores respectivos. Se desarrollaron otros modelos de spray más tarde [33, 80, 81], con un enfoque similar al de Continillo et. al. [4]. Gutheil y Sirignano [35] generalizaron el modelo de Continillo y Sirignano [4] para mecanismos de reacción detallados y lo probaron con llamas de n-heptano y metanol [82]. Más tarde, Gutheil estudió la diferencia entre modelar llamas con spray monodisperso (spray conformado por un solo grupo de gotas) y spray bidisperso (dos grupos de gotas) [38], manteniendo constante el diámetro medio Sauter, observando como resultado una combustión más cercana al inyector de spray debido a que las gotas de radio más pequeño se evaporan antes, pero sin afectar a las condiciones de equilibrio de la llama. El modelo ha sido ampliamente utilizado en las últimas décadas en una variedad de estudios numéricos con configuración de contraflujo [36, 51, 83–89].

Kurose y colaboradores aplicaron el modelo de Continillo et. al. [4] en simulaciones numéricas de llamas de spray de dos dimensiones [83], observando un comportamiento multi-régimen similar al trabajo original. Posteriormente, este grupo realizó algunos estudios sobre el efecto de la radiación en las llamas de spray [90] y el radio inicial de las gotas en la formación de hollín [90, 91]. Todos estos trabajos fueron realizados utilizando una configuración de contraflujo.

2.4. Modelos de hollín

En esta sección se realizará un análisis de los modelos de hollín existentes. Según su nivel de detalle, los modelos de hollín se dividen en tres categorías: empíricos, semi-empíricos y detallados. Varios de estos modelos deben su desarrollo a los métodos de agrupamiento, que permiten estudiar grupos de partículas de manera más eficiente sin perder precisión.

2.4.1. Modelos empíricos

Los modelos empíricos son conocidos por su directa aplicación. Allí, las concentraciones de hollín se calculan directamente a partir de ciertas correlaciones

obtenidas en experimentos [92, 93]. La desventaja principal recae en que están limitados a simulaciones con los mismos parámetros de entrada del experimento original. Estos modelos no se utilizan mucho en la actualidad, pero sus ecuaciones sirven de base para las tasas de reacción en los modelos semi-empíricos.

2.4.2. Métodos de agrupamiento

Los métodos de agrupamiento permiten reducir el número de ecuaciones de un aerosol de partículas mediante la categorización de sus variables. Entre éstos, el método de momentos y el método seccional han recibido bastante aceptación en trabajos numéricos sobre material particulado, debido a que han logrado resultados similares a modelos más detallados y computacionalmente más caros [57].

Varios modelos suelen considerar el hollín como un aerosol formado por grupos de partículas caracterizados por el tamaño de sus partículas. Estos grupos de partículas son seguidos en su trayectoria de manera lagrangiana. El modelo de fase líquida descrito en la sección 3.1.2 se basa en esta suposición, aunque con un único grupo de partículas esféricas, lo que recibe el nombre de aerosol o spray mono-disperso. Una vez que las primeras partículas de hollín son generadas, éstas sufren interacciones entre partículas y cambios en su tamaño y morfología. Expresar estos cambios requiere resolver ecuaciones de balance de población (PBE) para procesos como la nucleación, aglomeración y crecimiento de superficie para cada grupo de partículas. La PBE correspondiente a la nucleación modela la generación de partículas [94],

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= R(t) \\ \frac{dN_i}{dt} &= 0, \quad i = 2, \dots, \infty, \end{aligned} \tag{2.1}$$

donde N_i denota la densidad de número de partículas del grupo de tamaño i , $R(t)$ es la tasa de nucleación dependiente del tiempo. La aglomeración es generalmente descrita mediante el modelo de Smoluchowski [94–96] para colisiones de partículas,

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= - \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{1,j} N_1 N_j, \\ \frac{dN_i}{dt} &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{j,i-j} N_j N_{i-j} - \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} N_i N_j, \quad i = 2, \dots, \infty, \end{aligned} \tag{2.2}$$

donde $\beta_{i,j}$ representa la eficiencia de colisión entre las partículas de los grupos de tamaños i y j . El crecimiento de superficie se refiere a un proceso de deposición de masa en la superficie de las partículas por especies químicas de fase gaseosa. La PBE de este proceso se puede formular de la siguiente manera [96],

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -\frac{k_s N_1 s_1}{m_1}, \\ \frac{dN_i}{dt} &= \frac{k_s}{\Delta m} (N_{i-1} s_{i-1} - N_i s_i), \quad i = 2, \dots, \infty, \end{aligned} \quad (2.3)$$

donde k_s es la tasa de crecimiento de superficie por unidad de área, cuya modelación suele realizarse con la ley de Arrhenius [97], s_i es el área superficial de una partícula del grupo de tamaño i , $\Delta m = m_i - m_{i-1}$ es la diferencia de masas entre grupos adyacentes de partículas, y m_1 y m_i son las masas promedio de los grupos 1 e i , respectivamente. Los grupos de gotas están acoplados y su interacción se puede observar al reemplazar los índices i y j de las Ecs. 2.3 y 2.2 por los números correspondientes en las sumatorias. Allí, los términos positivos son fuentes provenientes de partículas más pequeñas, mientras que los componentes negativos indican un crecimiento o aglomeración, generando partículas más grandes.

Método de Momentos

El método de momentos [94–96] se basa en sumar todos los grupos de partículas de forma ponderada respecto a su tamaño y transformar las PBE en ecuaciones de transporte de momentos estadísticos. El momento de orden r del aerosol se define como

$$M_r = \sum_{i=1}^{\infty} m_i^r N_i, \quad (2.4)$$

donde m_i es la masa promedio de las partículas del grupo i . Al multiplicar las ecuaciones 2.1-2.3 por m_i^r y sumarlas según grupos de partículas, $i = 1, \dots, \infty$, las

ecuaciones de momentos quedan expresadas de la siguiente manera,

$$\begin{aligned}
 \frac{dM_0}{dt} &= R_0 - G_0, \\
 \frac{dM_1}{dt} &= W_1, \\
 \frac{dM_2}{dt} &= G_2 + W_2, \\
 &\dots \\
 \frac{dM_r}{dt} &= G_r + W_r,
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

donde R , G y W son los términos de nucleación, aglomeración y crecimiento de superficie, respectivamente. La oxidación está incluida en el término de crecimiento de superficie [96]. Se asume que las partículas son esféricas. Como la distribución de grupos es discreta, también es conveniente asumir que la masa de cada grupo es $m_i = im_1$, donde m_1 es la masa promedio del grupo de partículas más pequeñas. Es importante destacar que los rangos de tamaño considerado por cada grupo son arbitrarios. Mientras más pequeños sean estos rangos, más exacto será el método. Bajo estas consideraciones, las tasas de aglomeración y crecimiento de superficie se expresarían como

$$\begin{aligned}
 G_0 &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{ij} N_i N_j, \\
 G_r &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{r-1} \binom{r}{k} \left(\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} m_i^k m_j^{r-k} \beta_{ij} N_i N_j \right), \quad r = 2, \dots, \infty
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

y

$$W_r = \frac{k_s}{\Delta m} \sum_{k=0}^{r-1} \binom{r}{k} \sum_{i=1}^{\infty} \Delta m^{r-k} m_i^k N_i s_i, \quad r = 1, \dots, \infty \tag{2.7}$$

Las fuentes de hollín en el estudio de Leung et. al. [97], tienen la misma estructura que los términos de nucleación, aglomeración y crecimiento de superficie descritos en esta sección. Guo et. al. [98] propuso una ecuación de transporte para un momento de orden r con enfoque euleriano, la cual se formula de manera unidimensional como

$$\frac{\partial M_r}{\partial t} + \frac{\partial v M_r}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} (v M_r) = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{p,1} \frac{\partial M_{r-2/3}}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial y} (V_T M_r) + \dot{M}_r, \tag{2.8}$$

donde v es el componente axial de la velocidad del gas, y es la coordenada axial, V_T es la velocidad termoforética de las partículas de hollín, $M_{r-2/3}$ es un momento fraccional de orden $r - 2/3$ y se obtiene mediante interpolación entre momentos de órdenes enteros.

En principio, un conocimiento de todos los momentos es equivalente a conocer la función de distribución de probabilidad [57]. Sin embargo, en la mayoría de los casos las propiedades del hollín pueden ser representadas adecuadamente por un número finito de momentos. Por ejemplo, el número total de partículas puede ser representado por el momento de orden cero M_0 , la masa total de hollín por unidad de volumen es el primer momento M_1 , el diámetro promedio puede ser derivado de la razón M_1/M_0 . Como resultado, el método de momentos puede proveer varias propiedades manteniendo el costo computacional a un nivel relativamente bajo. Las ecuaciones de hollín del presente trabajo están basadas en los primeros momentos y formuladas con un enfoque euleriano.

Método Seccional

El método seccional [99–101] agrupa las diferentes clases de PAH's y de hollín según rangos de masa. Cada una de estas clases recibe el nombre de sección. Estas secciones son tratadas como especies químicas y de igual manera participan en reacciones, las que se suman al mecanismo de reacción de la fase gaseosa. El cociente entre masas de secciones consecutivas suele ser un parámetro de magnitud constante. Mientras más secciones se utilicen, el método será más preciso, pero también más lento. Para cada una de las secciones se resuelve una ecuación de balance de población de partículas (PBE),

$$\frac{\rho N_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v N_i) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D_{soot,i} \frac{\partial N_i}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial y}(\rho N_i V_T) + \rho \dot{\omega}_{soot,i}, \quad (2.9)$$

donde $D_{soot,i}$ es el coeficiente de difusión de la partícula de hollín en la sección i . La difusión molecular de las partículas de hollín es relativamente débil y en algunos casos puede ser ignorada [102]. $\dot{\omega}_{soot,i}$ es la tasa de reacción para la sección i . Las tasas de reacción de las secciones se calculan mediante la ley de Arrhenius (Ecs. 3.28-3.30), por lo que la masa que se genera en una sección representa una reducción de masa en otra sección. Los procesos por los que pasa el hollín según tamaño son representados por reacciones específicas. Las partículas de hollín incipientes debido a la nucleación

residen en las primeras secciones. A través de las tasas de aglomeración y crecimiento de superficie, las partículas en secciones bajas pueden moverse a secciones más altas. Por otra parte, las partículas de secciones altas pueden moverse a secciones más bajas por oxidación.

2.4.3. Modelos detallados

Estos modelos se basan en una simulación lo más fiel posible a la realidad, por ende, están conformados por un mecanismo de cinética química para los precursores de hollín, tales como PAH e hidrocarburos pesados, pero difícilmente logran llegar a la cinética del hollín [5, 56].

Algunos modelos tienen un buen nivel de detalle en la cinética de anillos aromáticos y PAH, pero reducen el costo computacional mediante métodos de agrupamiento, como lo son el método de momentos y el método seccional, explicados en la sección 2.4.4. Blacha et. al. [100], utilizó una reducción del mecanismo de Slavinskaya [56], y agregó la cinética de PAHs y hollín haciendo una separación en secciones según sus masas molares: PAH si la especie tiene masa menor que 800 g/mol y hollín si su masa molar es mayor. En dicho trabajo se utilizaron 3 secciones para los PAHs y 25 secciones para el hollín. Eberle et. al. [101] siguió el mismo enfoque de Blacha, pero incluyó reacciones reversibles para los anillos aromáticos.

En el presente estudio, hay dos problemas que dificultan el uso de un modelo detallado. En primer lugar, se trabajará con biocombustibles pesados, etanol (C_2H_5OH) y n-butanol ($n-C_4H_9OH$), cuyos mecanismos requieren una cantidad de información alta. En segundo lugar, la evaporación de las gotas de combustible añaden más tiempo de cálculo. Además, la importancia de los procesos involucrados en la formación de hollín (nucleación, crecimiento de superficie, aglomeración y oxidación), se pierde cuando hay demasiadas reacciones.

2.4.4. Modelos semi-empíricos

Estos modelos se basan en que en las ecuaciones de transporte se calculan dos o más variables principales, a partir de las cuales se calculan las restantes. Por lo general, las tasas de reacción contienen constantes obtenidas mediante calibración con información experimental, de acuerdo a los procesos de formación de hollín. Garo et. al. [103] desarrolló un modelo donde, además de resolver las ecuaciones de fase gas,

considera ecuaciones adicionales para la fracción másica de hidrocarburos intermedios imaginarios y la fracción másica de hollín, Y_g . Estos hidrocarburos intermedios se obtienen directamente a partir del combustible.

Moss et. al. [104, 105] fue uno de los primeros en desarrollar un modelo de dos ecuaciones de transporte considerando y diferenciando fenómenos de la formación de hollín, como lo son la nucleación, el crecimiento de superficie, la aglomeración y la oxidación. Sin embargo, sus tasas fueron descritas en función de la concentración de combustible, lo cual no es correcto cuando se sabe que la formación de hollín está ligada a los hidrocarburos intermedios. Kennedy et. al. [106] describió un modelo similar donde las tasas dependen del combustible y de la fracción de mezcla. Leung & Lindstedt [97] también utilizaron dos ecuaciones de transporte, pero incluyeron la influencia del acetileno como especie precursora en las tasas de nucleación y crecimiento de superficie. Lindstedt [107] mejora la precisión del modelo anterior mediante la inclusión de benceno, el primer anillo aromático, en la cinética de la fase gaseosa y en la tasa de crecimiento de superficie.

Oliva et. al. [108] aplicó el modelo de Leung a sus simulaciones, donde comparaba modelos interactivos y no interactivos de flamelet en configuración de co-flujo laminar y estudiaba los efectos del acoplamiento de las ecuaciones de hollín con las ecuaciones de fase gas. Hayashi et. al. [91] realizó una aplicación del modelo de dos ecuaciones utilizando constantes de los trabajos de Leung y Moss [97, 105], donde observó que con el aumento del radio de gota de combustible, la llama se volvía más luminosa, se desplazaba hacia el plano de estancamiento y la región de formación de hollín crecía. Además, las partículas del lado externo de la zona de formación de hollín eran más grandes que las interiores, debido a que el crecimiento de superficie procede de manera marcada en comparación a la aglomeración y la oxidación.

2.5. Modelación de la radiación

La presencia de hollín puede afectar al proceso de transferencia de calor por radiación debido a sus altos coeficientes de absorción [90]. Dentro de las alternativas en aplicaciones computacionales, está el modelo de gas Ópticamente-Delgado [109], donde se asume que no hay cambios en la longitud de onda de la radiación alrededor

de un punto fijo (radiación monocromática). Se describe con la siguiente ecuación,

$$\dot{Q}_{rad} = 4\sigma (T^4 - T_0^4) \left(\sum_k (p_k \alpha_{Pk}) + f_{v,soot} a_{P,soot} \right), \quad (2.10)$$

donde $\sigma = 5,669 \cdot 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$, T es la temperatura del gas, T_0 es la temperatura del ambiente, p_k es la presión parcial de la especie k en atm, y α_{Pk} es el coeficiente de absorción de Planck promedio para la especie k . Este modelo ha sido una alternativa bastante aplicada en llamas gaseosas debido a su simplicidad [108–112] y representa el máximo calor transferible por radiación. En la realidad, las llamas gaseosas se encuentran limitadas entre el caso adiabático y el caso ópticamente delgado, para lo cual hay que resolver la ecuación de transporte radiativo [90, 113], que se expresa como

$$\Omega \cdot \nabla I(r, \Omega) = -(\alpha + \kappa)I(r, \Omega) + \alpha I_b(r) + \frac{\kappa}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} I(r, \Omega) \times \Phi(\Omega' \rightarrow \Omega) d\Omega, \quad (2.11)$$

donde $I(r, \Omega)$ es la intensidad de radiación, que está en función de la posición r y la dirección Ω , I_b es la intensidad de radiación de cuerpo negro a la temperatura del medio y α y κ son los coeficientes medios de absorción y dispersión del medio, respectivamente. $\Phi(\Omega' \rightarrow \Omega)$ es la función de fase de transferencia de energía entre las direcciones Ω' y Ω . El problema de esta ecuación es que para cada punto en el espacio, hay que resolverla considerando 3 coordenadas espaciales y los cambios en la longitud de onda, por lo que es de alto costo computacional. Esta ecuación se puede resolver mediante el método de ordenadas discretas [90, 114] o el método de Monte Carlo [115].

Más adelante se revisará la influencia de la radiación mediante el modelo ópticamente angosto. Existen dos razones para elegir este modelo. La primera es porque, a menos que se produzcan fenómenos como inversión en el movimiento de las gotas de combustible, permite observar el máximo calor liberado en el lado donde entra gas puro en las llamas de spray. En segundo lugar, es un primer paso para incluir la absorción de calor de las gotas por radiación, lo cuál permitiría el uso de un modelo de radiación para spray que representaría el caso límite de calor perdido para las llamas de spray de una manera computacionalmente barata en comparación al caso policromático.

En el siguiente capítulo, se explicará el modelo matemático general para la simulación de llamas de spray con hollín con configuración de flujos opuestos,

consistente en las ecuaciones gobernantes, una transformación de similaridad y los métodos numéricos utilizados.

Capítulo 3

Modelo matemático

3.1. Ecuaciones gobernantes

A continuación, se describirán las ecuaciones gobernantes para la combustión de spray en la configuración de contraflujo, las cuales se dividen en fase gaseosa y líquida y están acopladas mediante términos fuente. Luego se mostrarán las ecuaciones del modelo de hollín a utilizar y finalmente una transformación de similaridad a modo de simplificar el problema en la llama de spray de flujos opuestos a una formulación matemática unidimensional. Como se indicó en la Fig. 2.1, el eje “y” representa la dirección axial, el eje x es la coordenada radial y la tercera coordenada es la angular, la cuál se asume como simétrica.

3.1.1. Fase gaseosa

La fase gaseosa es descrita por las ecuaciones de conservación de masa, momentum, fracción de masa de especies químicas y temperatura y por la ecuación de estado, respectivamente, como se muestra a continuación [116]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = \dot{S}_v \quad (3.1)$$

$$\rho \frac{\partial u_j}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial x_j} - \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} - u_j \dot{S}_v + \dot{S}_{m,j} \quad (3.2)$$

$$\rho \frac{\partial Y_k}{\partial t} + \rho u_i \frac{\partial Y_k}{\partial x_i} = \frac{\partial V_{k,i}}{\partial x_i} + \dot{\omega}_k + (\delta_{Fk} - Y_k) \dot{S}_v \quad (3.3)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho u_i C_p \frac{\partial T}{\partial x_i} = \dot{\omega}_T + \frac{\partial p}{\partial t} + u_i \frac{\partial p}{\partial x_i} - \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial T}{\partial x_i} \sum_{k=1}^N C_{p,k} V_{k,i} - \dot{S}_v \int_{T_0}^T C_{p,F} dT + \dot{S}_e + Q_{rad}, \quad (3.4)$$

$$pM = \rho RT \quad (3.5)$$

donde ρ y M son la densidad y la masa molar de la mezcla, respectivamente; u_i es la velocidad del gas en la dirección i , p es la presión estática, Y_k es la fracción másica de la especie k . La fracción molar, concentración y presión parcial de una especie k se expresan como

$$X_k = \frac{M}{M_k} Y_k, \quad (3.6)$$

$$[X_k] = \rho \frac{Y_k}{M_k} = \rho \frac{X_k}{M} \quad (3.7)$$

y

$$p_k = pX_k, \quad (3.8)$$

respectivamente. La presión parcial generalmente se utiliza en unidad de [atm] y es equivalente a la fracción molar de la especie k .

\dot{S}_v , $\dot{S}_{m,j}$ y \dot{S}_e son los términos fuente de masa, momentum y energía, respectivamente, considerando el intercambio de estas cantidades físicas entre las fases gaseosa y líquida. δ_{Fk} es el delta de Kronecker, el cual es igual a 1 si $k = F$, y 0 en el resto de los casos. El subíndice F denota el combustible. El tensor viscoso τ_{ij} se define como

$$\tau_{ij} = -\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \quad (3.9)$$

despreciando la viscosidad volumétrica. μ , λ y C_p son las propiedades de transporte y denotan la viscosidad, conductividad térmica y calor específico a presión constante de la mezcla y se calculan como

$$\mu = \frac{1}{2} \left[\sum_{k=1}^N X_k \mu_k + \frac{1}{\sum_{k=1}^N \frac{X_k}{\mu_k}} \right], \quad (3.10)$$

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[\sum_{k=1}^N X_k \lambda_k + \frac{1}{\sum_{k=1}^N \frac{X_k}{\lambda_k}} \right], \quad (3.11)$$

y

$$C_p = \sum_{k=1}^N C_{p,k} Y_k, \quad (3.12)$$

respectivamente. Aquí, N es el número de especies químicas en el sistema. X_k es la fracción molar de la especie k . La viscosidad y la conductividad térmica de una especie individual k , μ_k y λ_k se determinan mediante polinomios en función de la temperatura [117] como

$$\ln(\mu_k) = \sum_{n=1}^4 a_{\mu,k,n} (\ln(T))^{n-1} \quad (3.13)$$

$$\ln(\lambda_k) = \sum_{n=1}^4 a_{\lambda,k,n} (\ln(T))^{n-1}, \quad (3.14)$$

respectivamente, donde los coeficientes $a_{\mu,k,n}$ y $a_{\lambda,k,n}$ están dados de forma tabulada. De manera similar, el calor específico a presión constante de la especie K , $C_{p,k}$, y la entalpía de la especie k , h_k se calculan mediante las tabulaciones de polinomios NASA [117] como

$$C_{p,k} = R \sum_{n=1}^5 a_{C_{p,k},n} T^{n-1} \quad (3.15)$$

y

$$\frac{h_k}{RT} = \sum_{n=1}^5 a_{h_k,n} T^{n-1} + \frac{a_{h_k,6}}{T} \quad (3.16)$$

donde los coeficientes $a_{C_{p,k},n}$ y $a_{h_k,n}$ se pueden obtener de tablas disponibles en la literatura.

La temperatura tiene influencia en las estructuras de llama y en la formación de hollín. Para cuantificar la energía global disponible por efectos de temperatura, se emplea la entalpía sensible total, que se calcula de la siguiente manera,

$$h_{s,tot} = \int_{y_{-\infty}}^{y_{+\infty}} \rho h_s A_t dy, \quad (3.17)$$

donde $h_s = \sum_{k=1}^{N_s} Y_s h_{s,k}$ es la entalpía sensible de la mezcla y $h_{s,k}$ es la entalpía sensible de la especie k , que se calcula como

$$h_{s,k} = \int_{298 \text{ [K]}}^T c_{p,k} dT = h_k - \Delta h_{f,k}^0, \quad (3.18)$$

donde $\Delta h_{f,k}^0$ es la entalpía de formación de la especie k a 298 [K]. En la Ec. 3.4, $\dot{\omega}_T$ es la liberación de calor y se define como

$$\dot{\omega}_{T,k} = - \sum_{k=1}^N h_k \dot{\omega}_k. \quad (3.19)$$

A veces es útil calcular cuánto calor se está generando en todo el sistema. Para esto, se realiza la siguiente suma ponderada,

$$\dot{\omega}_{T,tot} = \int_{y_{-\infty}}^{y_{+\infty}} \dot{\omega}_T A_t dy, \quad (3.20)$$

donde $y_{-\infty}$ y $y_{+\infty}$ son las posiciones de entrada de los dos flujos opuestos y A_t es la sección transversal.

\dot{Q}_{rad} es la tasa de transferencia de calor por radiación y se calcula utilizando el modelo ópticamente angosto, mediante la siguiente expresión,

$$\dot{Q}_{rad} = 4\sigma a_P (T^4 - T_0^4), \quad (3.21)$$

donde $\sigma = 5,669 \cdot 10^{-8}$ [W m⁻² K⁻⁴] es el coeficiente de Stefan-Boltzmann, T es la temperatura del gas, T_0 es la temperatura del ambiente y $a_P = \sum_k (p_k \alpha_{Pk}) + f_{v,soot} a_{P,soot}$ es el coeficiente de absorción del gas. La presión parcial de la especie k en [atm] es p_k . Los coeficientes α_{Pk} se determinan mediante expresiones polinomiales y las especies participantes son CO₂, H₂O, CH₄, CO [109] y hollín [112].

En la Ec. 3.3, $V_{i,k}$ es la velocidad de difusión de la especie k en la dirección i , la cual se aproxima mediante la ley de difusión de Hirschfelder-Curtiss como [30, 116]

$$V_{i,k} = -\rho D_k \frac{Y_k}{X_k} \frac{\partial X_k}{\partial x_i} - \frac{D_T}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (3.22)$$

donde D_T es el coeficiente de difusión térmica, el cuál solo se considera para las especies livianas H y H₂. D_k es el coeficiente de difusión molecular de la especie k en la mezcla y se calcula como

$$D_k = \frac{1 - Y_k}{\sum_{j \neq k}^N \frac{X_j}{D_{kj}}}, \quad (3.23)$$

donde los coeficientes de difusión de las especies k con respecto a las especies i se

obtienen mediante expresiones polinomiales [118]:

$$\ln(D_{kj}) = \sum_{n=1}^4 a_{D,k,n} (\ln(T))^{n-1}. \quad (3.24)$$

Al aplicar la regla del producto para derivadas, la Ec. 3.22 se puede reescribir como

$$V_{k,i} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_k \frac{\partial Y_k}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho \frac{D_k Y_k}{\bar{M}} \frac{\partial \bar{M}}{\partial x_i} \right) - \frac{D_T}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (3.25)$$

donde \bar{M} es la masa molecular promedio de la mezcla. Si el efecto de los últimos dos términos es despreciable, la Ec. 3.25 se reduce a la Ley de difusión de Fick,

$$V_{k,i} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_k \frac{\partial Y_k}{\partial x_i} \right). \quad (3.26)$$

Un mecanismo de reacción detallado posee N especies y M reacciones de la forma

$$\sum_{k=1}^N \nu'_{k,j} A_k = \sum_{k=1}^N \nu''_{k,j} A_k, \quad (3.27)$$

con $j = 1, \dots, M$. A_k representa el símbolo para la especie k y $\nu'_{k,j}$ y $\nu''_{k,j}$ son los coeficientes estequiométricos molares de la especie k en la reacción j en el lado de los reactantes y en el lado de los productos, respectivamente. La tasa de reacción química de una especie k , la cual aparece en la Ec. 3.3, $\dot{\omega}_k$ se calcula como

$$\dot{\omega}_k = \sum_{j=1}^M \dot{\omega}_{k,j}, \quad (3.28)$$

donde $\dot{\omega}_{k,j}$ representa la contribución de cada reacción j a la tasa de reacción neta de la especie k . Los valores de $\dot{\omega}_{k,j}$ se pueden calcular como

$$\dot{\omega}_{k,j} = M_k \nu_{k,j} Q_j, \quad (3.29)$$

donde M_k es la masa molar de la especie k , $\nu_{k,j} = \nu''_{k,j} - \nu'_{k,j}$ y Q_j es una tasa de progreso de la reacción j y se calcula mediante la ley de Arrhenius,

$$Q_j = \Gamma_j \cdot \left(K_{fj} \prod_{k=1}^N C_k^{\nu'_{k,j}} - K_{rj} \prod_{k=1}^N C_k^{\nu''_{k,j}} \right), \quad (3.30)$$

donde C_k es la concentración molar de la especie k y $\Gamma_j = \sum_{k=1}^N \gamma_{k,j} C_k$ es la concentración de la mezcla considerando las colisiones de cuerpos terceros y $\gamma_{k,j}$ es el factor de balance de una especie k en la reacción j . Si su valor no está especificado en el mecanismo de reacción, $\gamma_{k,j} = 1$.

La tasa de la reacción *directa* j , K_{fj} , está dada por

$$K_{fj} = A_j T^{\beta_j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad (3.31)$$

donde E_j es la energía de activación y A_j y β_j son constantes. Dependiendo de la presión, el término calculado en la Ec. 3.31, se utiliza como una tasa de reacción de alta presión local, k_∞ , pero hay reacciones sensibles a la baja presión local donde se calcula una tasa diferente, K_0 , con diferentes parámetros: A_0 , β_0 y $E_{j,0}$. Para reacciones con presión local intermedia, la tasa de reacción *directa* se calcula como

$$K_{fj} = k_\infty \left(\frac{P_r}{1 + P_r}\right) F, \quad (3.32)$$

donde $P_r = \frac{k_0 \Gamma_j}{k_\infty}$ es la presión reducida y es adimensional. F es el factor TROE, que se calcula como

$$\log_{10} F = \left(1 + \left(\frac{\log_{10} P_r + c}{n - d(\log_{10} P_r + c)}\right)^2\right)^{-1} \log_{10} F_{cent}, \quad (3.33)$$

donde

$$c = -0,4 - 0,67 \log_{10} F_{cent}$$

$$n = 0,75 - 1,27 \log_{10} F_{cent}$$

$$d = 0,14$$

$$F_{cent} = (1 - a) \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right)$$

a , T^* , T^{**} y T^{***} son parámetros típicamente disponibles en los mecanismos de reacción. En el estado de equilibrio al que se pretende llegar, la tasa de reacción neta es igual a cero, es decir,

$$K_{fj} \prod_{k=1}^N C_k^{\nu'_{k,j}} = K_{rj} \prod_{k=1}^N C_k^{\nu''_{k,j}}. \quad (3.34)$$

De esta ecuación, aparece la constante de equilibrio, que se define como la razón entre las concentraciones de reactantes y productos. Ésta se puede calcular en función de la energía libre de Gibbs de una reacción j , $\Delta G_j^0 = \Delta H_j^0 - T\Delta S_j^0$, que indica la dirección de la reacción (hacia productos o reactantes), como se muestra a continuación:

$$K_{c,j} = \prod_{k=1}^N C_k^{\nu_{k,j}} = \frac{K_{fj}}{K_{rj}} = \left(\frac{P_{atm}}{RT} \right)^{\sum_{k=1}^N \nu_{kj}} \exp \left(\frac{\Delta S_j^0}{R} - \frac{\Delta H_j^0}{RT} \right), \quad (3.35)$$

donde el término P_{atm}/RT representa la concentración de la mezcla. A partir de la Ec. 3.35, se deduce que la tasa de reacción *inversa* se calcula como

$$K_{rj} = \frac{K_{fj}}{K_c} = \left(\left(\frac{P_{atm}}{RT} \right)^{\sum_{k=1}^N \nu_{kj}} \exp \left(\frac{\Delta S_j^0}{R} - \frac{\Delta H_j^0}{RT} \right) \right)^{-1} K_{fj} \quad (3.36)$$

Si el mecanismo especifica los parámetros de Arrhenius para la tasa inversa, no es necesario recurrir a la Ec. 3.36. Existen también las reacciones globales, que describen la combustión en un solo paso. Éstas no son utilizadas en la descripción de la química, sino únicamente para calcular magnitudes estequiométricas. Las reacciones globales de etanol y n-butanol son, respectivamente,



y



En dichas reacciones, los coeficientes estequiométricos representan la cantidad de moles necesarios de cada especie para quemar el combustible por completo. La razón de masa oxígeno-combustible estequiométrica se define como

$$s = \frac{\nu_F M_F}{\nu_{O_2} M_{O_2}} \quad (3.39)$$

e indica el cociente entre las masas estequiométricas de combustible y oxígeno. El flujo másico se puede calcular como

$$\dot{m}_k = \rho_k v A_t. \quad (3.40)$$

Para tener una medida de qué tan alejadas están las concentraciones de los reactantes con respecto a la condición estequiométrica, se define la razón de equivalencia como

$$\phi = s \frac{\dot{m}_F^0}{\dot{m}_{O_2}^0} = s \frac{\rho_F^0 V_F^0}{\rho_{O_2}^0 V_{O_2}^0}, \quad (3.41)$$

suponiendo que el área de los inyectores es la misma. La razón de equivalencia se utiliza para calcular la masa de combustible líquido que debe ingresar al sistema, dependiendo de la masa de oxidante entrante.

3.1.2. Fase líquida

Se asume que el spray está diluido y entra en forma de gotas esféricamente simétricas y mono-dispersas al sistema. Según esta última suposición, todas las gotas se comportan de la misma manera. A pesar de que este trabajo supone que el spray es originalmente mono-disperso, la ocurrencia de oscilación y devolución de gotas puede llevar a poli-dispersividad local [35, 119, 120]. Las ecuaciones han sido formuladas con un enfoque lagrangiano, donde el movimiento de un grupo j de gotas puede ser expresado como

$$m_j \frac{d\mathbf{v}_j}{dt} = \pi R_j^2 \frac{1}{2} \rho_l (\mathbf{u} - \mathbf{v}_j) |\mathbf{u} - \mathbf{v}_j| C_{D,j} + m_j \mathbf{g}, \quad (3.42)$$

donde $j = 1, \dots, N_d$ y N_d describe el número total de grupos de gotas. $C_{D,j}$ es el coeficiente de arrastre, \mathbf{v}_j y \mathbf{u} denotan las velocidades de gota y de gas, respectivamente, R_j es el radio de gota y $m_j = \frac{4}{3} \pi R_j^3 \rho_l$ es la masa de una gota individual y ρ_l es la densidad del líquido. Para la evaporación de gotas, se considera la tasa de cambio de la masa de una gota, obtenida a partir del modelo de Abramzon y Sirignano [31] según la siguiente expresión,

$$\dot{m}_j = \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi \rho R^3 \right) = 2\pi R_j \rho_{f,j} D_{f,j} \tilde{S}h_j \ln(1 + B_{M,j}), \quad (3.43)$$

donde \dot{m}_j es la tasa de evaporación de una gota en el grupo de tamaño j , y el subíndice f indica las propiedades en la película alrededor de las gotas. Las propiedades de la película se calculan utilizando la regla 1/3 [121]. El número de Sherwood modificado $\tilde{S}h_j$ considera la evaporación convectiva de la gota [31]. El número de transferencia de

Spalding, $B_{M,j}$, para cada grupo de tamaños de gotas, j , se define como

$$B_{M,j} = \frac{Y_{F_s,j} - Y_F}{1 - Y_{F_s,j}}, \quad (3.44)$$

donde Y_F es la fracción másica del vapor de combustible en el gas que rodea la gota. $Y_{F_s,j}$ representa la fracción másica de combustible en la superficie de la gota, la cual está dada por

$$Y_{F_s,j} = \frac{M_F X_{F_s,j}}{M_F X_{F_s,j} + (1 - X_{F_s,j}) \bar{M}_s}. \quad (3.45)$$

\bar{M}_s es la masa molar promedio del gas que rodea la superficie de la gota y $X_{F_s,j}$ es la fracción molar de combustible en la superficie de las gotas, la cual se calcula como

$$X_{F_s,j} = p_F/p, \quad (3.46)$$

donde p_F es la presión de vapor en la superficie de la gota, que normalmente se calcula mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron [122]. Sin embargo, debido a la alta temperatura de ebullición del n-butanol, es necesaria una expresión que se pueda aplicar en un rango más amplio de temperaturas, por lo que se empleó la ecuación de Wagner [122], que se expresa como

$$p_F = p_c \exp \left(\frac{T_c}{T_s} (a\tau + b\tau^{1,5} + c\tau^{2,5} + d\tau^5) \right), \quad (3.47)$$

donde las constantes utilizadas para cada combustible se muestran en el cuadro 3.1. $\tau = 1 - T/T_c$ es una variable auxiliar y el subíndice c representa las propiedades en estado crítico. La presión y temperatura crítica de ambos combustibles está dada en el cuadro 3.2.

	a	b	c	d
Etanol	-8,68587	1,17831	-4,8762	1,5880
n-butanol	-8,40615	2,23010	-8,2486	0,7110

Tabla 3.1: Constantes para Ec. de Wagner

El calentamiento de gotas es descrito mediante la ecuación de conducción de calor para una esfera simétrica,

$$\frac{\partial T_{l,j}}{\partial t} = \alpha_l \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_{l,j}}{\partial r} \right), \quad (3.48)$$

donde $T_{l,j}$ es la temperatura del líquido y r es la coordenada radial de la gota. La suposición de que el spray está diluido implica que la interacción entre gotas es despreciable, por lo que la ecuación para la densidad numérica de gota, n_j , de cada grupo j , es

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(n_j v_{l,i,j}) = \dot{S}_{n,j}, \quad (3.49)$$

donde $v_{l,i,j}$ denota la velocidad del grupo j en la dirección i . $\dot{S}_{n,j}$ es un término fuente que representa el cambio en la densidad numérica de gotas si hay devolución o si éstas oscilan. En esta situación, las gotas se transfieren de un grupo de gotas a otro en una misma posición, lo cual genera poli-dispersión en el spray. Para un spray monodisperso, la ecuación 3.49 se reduce a

$$\frac{\partial(nv_{l,i})}{\partial x_i} = 0. \quad (3.50)$$

Los términos fuente para la masa, momentum y energía en cada punto del dominio son

$$\dot{S}_v = \sum_{j=1}^{N_d} n_j \dot{m}_j, \quad (3.51)$$

$$\mathbf{S}_m = \sum_{j=1}^{N_d} \left[-n_j m_j \frac{d\mathbf{v}_j}{dt} + n_j \dot{m}_j \mathbf{v}_j \right] \quad (3.52)$$

y

$$\dot{S}_e = \sum_{j=1}^{N_d} \left[-n_j [\dot{q}_j + \dot{m}_j L_V(T_{l,j})] + n_j \dot{m}_j \int_{T_0}^{T_{s,j}} C_{p,F} dT \right], \quad (3.53)$$

donde $\dot{q}_j = \dot{m}_j [C_{p,F}(T - T_{s,j})/B_{T,j} - L_V(T_{l,j})]$ es la energía transferida a la gota. $B_{T,j}$ es el número de transferencia de calor de Spalding, y $L_V(T)$ es el calor latente de evaporación en función de la temperatura. Para los cálculos de las ecuaciones de fase líquida, se utilizan las propiedades de combustibles del Cuadro 3.2.

Se introduce la razón de combustible en fase líquida:

$$\varphi = \dot{m}_{F,l}/\dot{m}_F. \quad (3.54)$$

En otras palabras, el flujo másico total de combustible sería una suma de flujos en ambas fases, $\dot{m}_F = \dot{m}_{F,l} + \dot{m}_{F,g}$, cuyos componentes se relacionan con φ como

$$\dot{m}_{F,l} = \varphi \dot{m}_F \quad \text{y} \quad \dot{m}_{F,g} = (1 - \varphi) \dot{m}_F \quad (3.55)$$

	Etanol	n-Butanol	Ref.
Poder Calorífico Inferior (LHV) [MJ/kg]	26,84	33,11	[61]
Densidad [kg/m ³]	787	810	[123]
Temperatura de ebullición [K]	351	391	[61, 123]
Temperatura crítica [K]	513	563	[122]
Presión crítica [MPa]	6.132	4.424	[122]
Calor latente de evaporación [kJ/kg]	943.78	619.82	[61]
Presión de vapor [Pa] a 300 [K]	8758	1022	Ec. 3.47 [122]

Tabla 3.2: Propiedades del etanol y n-butanol en fase líquida

Las llamas con $0 < \varphi < 1$ serán referidas como llamas mixtas. Si $\varphi = 0$, el combustible será completamente gaseoso, si $\varphi = 1$, el combustible entra como spray puro. La razón de combustible en fase líquida será utilizada en la sección 4.2 como parámetro de sensibilidad para estudiar su influencia en las estructuras de llamas mixtas.

Finalmente, las masas totales de combustible gaseoso y líquido se calculan como

$$m_{F,g} = \int_{y_{-\infty}}^{y_{+\infty}} \rho Y_F A_t dy \quad (3.56)$$

y

$$m_{F,l} = \sum_{j=1}^{N_d} n_j m_j, \quad (3.57)$$

respectivamente. Estas variables se utilizarán para analizar la masa de combustible total en el sistema y detectar situaciones de acumulación de combustible.

3.1.3. Ecuaciones de hollín

El modelo de hollín utilizado en este trabajo es el propuesto por Leung et. al. [97] y consiste en las siguientes ecuaciones de transporte para la fracción másica y la densidad de número de partículas de hollín, Y_s y N_s , respectivamente:

$$\rho \frac{\partial Y_s}{\partial t} + \rho u_i \frac{\partial Y_s}{\partial x_i} = - \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho Y_s V_t) + \dot{\omega}_{Y_s} - Y_s \dot{S}_v \quad (3.58)$$

y

$$\rho \frac{\partial N_s}{\partial t} + \rho u_i \frac{\partial N_s}{\partial x_i} = - \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho N_s V_t) + \dot{\omega}_{N_s} - N_s \dot{S}_v, \quad (3.59)$$

Coef.	k_n	k_g	k_a	k_b	k_t	k_z	k_{OH}	k_O
A	10000	6000	20	0,00446	151000	21,3	1270	55,4
β	0	0	0	0	0	0	-0,5	-0,5
E_a/R	21100	12100	15098	7650	48817	-2063	0	0
Ref.	[97]	[97]	[125]	[125]	[125]	[125]	[105]	[126]

Tabla 3.3: Coeficientes de tasas de reacción [108]

donde $V_t = -0,55 \frac{\mu}{\rho T} \frac{\partial T}{\partial x_i}$ es la velocidad termoforética [124], que indica la difusión de partículas debido a gradientes de temperatura. Estas ecuaciones corresponden a los dos primeros momentos de la Ec. 2.8, agregando además el término de evaporación, \dot{S}_v , de la Ec. 3.1. $\dot{\omega}_{Y_s}$ y $\dot{\omega}_{N_s}$ son las fuentes de masa y de número de partículas, respectivamente. Éstas últimas se describen como sumas de fuentes y sumideros de diferentes procesos,

$$\dot{\omega}_{Y_s} = \dot{\omega}_{nuc}^Y + \dot{\omega}_{gro} - \dot{\omega}_{oxi} \quad (3.60)$$

y

$$\dot{\omega}_{N_s} = \dot{\omega}_{nuc}^N - \dot{\omega}_{agg} \quad (3.61)$$

Los superíndices “Y” y “N” se utilizan para diferenciar las tasas de fracción másica y de densidad de número de partículas, respectivamente. Los términos fuente dependen de las tasas molares, las que se calculan de una forma parecida a la Ley de Arrhenius,

$$k_i = A_i T^{\beta_i} \exp(E_{a,i}/RT), \quad (3.62)$$

donde el subíndice “i” representa el proceso correspondiente de hollín (p. ej. nucleación, crecimiento de superficie). Los coeficientes A_i , β_i y $E_{a,i}/R$, recopilados en un trabajo de Oliva et. al. [108] se muestran en el cuadro 3.3. Allí se incluyen tasas de oxidación por OH y O, a diferencia del trabajo original de Leung et. al. [97], donde la oxidación ocurre únicamente por O_2 .

La nucleación de hollín es el primer proceso en la formación de hollín y se supone que depende principalmente de la concentración de acetileno. Las tasas de este proceso correspondientes a a las ecuaciones de fracción másica y densidad de número de partículas de hollín se expresan como

$$\dot{\omega}_n^Y = k_n [C_2H_2] M_s \left[\frac{kg}{m^3s} \right] \quad (3.63)$$

y

$$\dot{\omega}_n^N = \frac{2N_A}{M_s NC_{\min}} \dot{\omega}_n^Y \quad [\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}], \quad (3.64)$$

respectivamente, donde $N_A=6.022 \times 10^{23}$ es el número de Avogadro, $M_s=0.012$ [kg/mol] es la masa molar de Carbono y $NC_{\min} = 100$ es el número mínimo de átomos de Carbono en una partícula de hollín [97]. El producto $M_s NC_{\min}$ es equivalente a la masa molar de las partículas más pequeñas de hollín.

El crecimiento de superficie de partículas de hollín también depende de C_2H_2 , pero se vuelve mayor mientras la superficie total de hollín, $\sqrt{A_s}$, aumenta,

$$\dot{\omega}_g = k_g [C_2H_2] \sqrt{A_s} M_s \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}} \right]. \quad (3.65)$$

La superficie de hollín se define como $A_s = \pi d_p^2 \rho N_s$. La tasa de oxidación representa la reducción de masa de hollín y es una suma de las tasas de oxidación debido a O_2 , OH y O. La tasa de oxidación por O_2 se calcula con el modelo Nagle Strickland-Constable [125], el cual asume que las partículas de hollín poseen una zona superficial más reactiva al O_2 , representada por el subíndice a , que el resto, con subíndice b ,

$$\dot{\omega}_{O_2} = 120 \left(\frac{k_a P_{O_2} \chi_1}{1 + k_z P_{O_2}} + k_b P_{O_2} (1 - \chi_1) \right) A_s \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}} \right] \quad (3.66)$$

$$\chi_1 = \left(1 + \frac{k_t}{k_b P_{O_2}} \right) \quad [-]$$

donde k_a , k_b , k_t y k_z son constantes de tasa dadas en el cuadro 3.3 y P_{O_2} es la presión parcial de O_2 en [atm].

Las tasas de oxidación debido a las concentraciones de OH y O se calculan, respectivamente, como

$$\dot{\omega}_{OH} = \phi_{OH} k_{OH} P_{OH} A_s \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}} \right] \quad (3.67)$$

y

$$\dot{\omega}_O = \phi_O k_O P_O A_s \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}} \right], \quad (3.68)$$

donde ϕ_{OH} y ϕ_O son los factores de colisión de las reacciones de oxidación por OH y O, y se asume que ambas son iguales a 0.1 [105].

Cuando hay acumulación de partículas de hollín, éstas tienden a colisionar y se unen entre sí, aumentando la masa de las partículas individuales (la masa total de hollín permanece constante), y reduciendo la densidad de número de partículas. Este proceso se llama coagulación y se puede manifestar de dos formas: i) coalescencia si las partículas sufren deformación cuando se unen o ii) aglomeración si se unen por contacto. En este trabajo se asume que todas las partículas tienen forma esférica, por lo que las partículas se unen mediante aglomeración. La tasa de este proceso depende del diámetro de partículas promedio, la densidad de número de partículas y la trayectoria libre media de las partículas,

$$\dot{\omega}_a = 2C_a d_p^{1/2} \left(\frac{6k_{bo}T}{\rho_s} \right)^{1/2} (\rho N_s)^2 \quad [m^{-3}s^{-1}], \quad (3.69)$$

donde $C_a = 9$ es la constante de aglomeración, $k_{bo}=1.38 \times 10^{-23}$ [m/K] es la constante de Boltzmann y $\rho_s=2000$ [kg/m³] es la densidad de las partículas de hollín [97].

Como se mencionó en la Sección 2.4.4, se puede calcular mediante el momento de primer orden la fracción másica y, por ende, la fracción volumétrica, pues ambas están directamente relacionadas mediante la siguiente ecuación

$$f_v = \frac{\rho Y_s}{\rho_s}. \quad (3.70)$$

La masa específica de hollín en el gas está dada por la expresión $\rho_s f_v$, mientras que la masa total de hollín en el dominio se calcula como la siguiente integral,

$$m_{hollin} = \int_{y=-\infty}^{y+\infty} \rho_s f_v A_t dy. \quad (3.71)$$

Finalmente, el diámetro de partículas promedio se obtiene mediante la siguiente expresión,

$$d_p = \left(\frac{6}{\pi} \frac{1}{\rho_s} \frac{Y_s}{N_s} \right)^{1/3}. \quad (3.72)$$

3.1.4. Transformación de similitud

Siguiendo el análisis de Continillo y Sirignano [4] y su posterior extensión por Gutheil y Sirignano [35], las ecuaciones de conservación de masa, momentum, energía y especies químicas se pueden simplificar a una sola coordenada al utilizar la suposición de capa límite. Primero se realiza una adimensionalización de las ecuaciones de fase

gas mediante los siguientes valores de referencia [4, 35],

$$\begin{aligned} u^* &= \sqrt{\nu_- a_-}; & t^* &= 1/a_- & L^* &= \sqrt{\nu_-/a_-} & T^* &= T_- \\ p^* &= p_0 & \rho^* &= \rho_- & h^* &= C_p T^* & M^* &= \rho^* L^{*3}, \end{aligned}$$

donde el subíndice “-” indica valores en la frontera izquierda del dominio. Luego se aplica la siguiente transformación de coordenadas para las ecuaciones de fase gas [35]:

$$\eta = \int_0^y \rho dy \quad y \quad f = \int_0^\eta \frac{u}{x} d\eta. \quad (3.73)$$

Aquí, x e y son las coordenadas radial y axial, respectivamente. A su vez, u y v son las velocidades radial y axial. Aplicando la transformación de las Ec. 3.73 a las ecuaciones de fase gas (Ec. 3.1-3.4), se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$v = -\frac{1}{\rho}([\alpha + 1]f + f_{vp}) \quad \text{con} \quad f_{vp} = -\int_0^\eta \frac{\dot{S}_v}{\rho} d\eta \quad (3.74)$$

$$\frac{d}{d\eta} \left(\rho \mu \frac{df'}{d\eta} \right) + ([\alpha + 1]f + f_{vp}) \frac{df'}{d\eta} - (f')^2 + \frac{1}{\rho} + \frac{\dot{S}_m}{\rho x} = 0, \quad (3.75)$$

$$-\frac{d}{d\eta} (\rho V_{k\eta}) + ([\alpha + 1]f + f_{vp}) \frac{dY_k}{d\eta} + \frac{1}{\rho} \dot{w}_k + (\delta_{Fk} - Y_k) \frac{1}{\rho} \dot{S}_v = 0, \quad (3.76)$$

y

$$\frac{d}{d\eta} \left(\lambda \rho \frac{d\theta}{d\eta} \right) + \left[C_P ([\alpha + 1]f + f_{vp}) - \rho \sum_{k=1}^K V_{k\eta} C_{p_k} \right] \frac{d\theta}{d\eta} - \frac{1}{\rho} \sum_{k=1}^K h_k \dot{w}_k + \frac{1}{\rho} \dot{S}_e = 0, \quad (3.77)$$

donde α es igual a 0 en coordenadas rectangulares e igual a 1 si el problema es axisimétrico. En este trabajo, se utiliza la segunda de estas formulaciones. $\theta = T/T^*$ es la temperatura adimensional.

Las variables de fase líquida se vuelven adimensionales al dividir sus variables por valores de referencia

$$t_l^* = R_0^2/\alpha_l \quad L_l^* = R_0 \quad M_l = \frac{4}{3}\pi R_0^3 \rho_l \quad T_l^* = T_{l0},$$

donde el subíndice 0 indica el valor de las variables durante la inyección. Las

ecuaciones de esta fase son transformadas usando las siguientes coordenadas,

$$\zeta = r/R(t); \quad \zeta_s = R(t)/R_0; \quad \tau = \frac{1}{t_l^*} \int_0^t \frac{dz}{\zeta_s}, \quad (3.78)$$

donde z es una variable muda y el superíndice * indica valores de referencia [4]. Las ecuaciones transformadas de evaporación, calentamiento y movimiento en ejes x y η de la gota [4, 120], respectivamente, quedan expresadas de la siguiente manera:

$$\frac{d\zeta_s}{d\tau} = -\frac{1}{9}c_1\rho_f D_f \tilde{Sh} \ln(1 + B_M) \quad (3.79)$$

$$\frac{\partial\theta_l}{\partial\tau} - \frac{\zeta}{\zeta_s} \frac{d\zeta_s}{d\tau} \frac{\partial\theta_l}{\partial\zeta} = \frac{1}{\zeta_s \zeta^2} \frac{\partial}{\partial\zeta} \left(\zeta^2 \frac{\partial\theta_l}{\partial\zeta} \right) \quad (3.80)$$

$$\frac{\partial^2 x_l}{\partial\tau^2} - \frac{1}{\zeta_s} \left(\frac{d\zeta_s}{d\tau} - c_1\mu \right) \frac{dx_l}{d\tau} = c_1 c_2 \mu \frac{df}{d\eta} x_l + c_2^2 \zeta_s^2 g_x \quad (3.81)$$

$$\frac{\partial^2 \eta_l}{\partial\tau^2} + \rho \frac{d\rho^{-1}}{d\tau} \frac{d\eta_l}{d\tau} - \frac{1}{\zeta_s} \left(\frac{d\zeta_s}{d\tau} - c_1\mu \right) \frac{d\eta_l}{d\tau} = -c_1 c_2 \mu ([\alpha + 1]f + f_{vp}) + \rho c_2^2 \zeta_s^2 g_\eta. \quad (3.82)$$

En las ecuaciones anteriores, $c_1 = 6\pi(M^*/M_l^*)(L_l^*/L^*)(t_l^*/t^*)$ y $c_2 = t_l^*/t^*$. Tanto los números de transferencia de masa y energía B_M y B_T , respectivamente, como el número de Sherwood modificado \tilde{Sh} son formulados y derivados por Abramzon y Sirignano [31]. Esta formulación incluye números de transferencia de masa y energía diferentes y un número de Reynolds en base a la velocidad relativa de las gotas respecto al gas.

Siguiendo el trabajo de Gutheil y Sirignano [35], la densidad de número de gotas se aproxima n con la solución obtenida por Continillo et. al. para llamas planares [4],

$$n = n_0 s_0 \eta'_{l0} \rho / (s \eta'_l \rho_0); \quad \text{con} \quad s = x_l / u_{l0}. \quad (3.83)$$

Reemplazando n y $\frac{d\zeta_s}{d\tau}$ de las ecuaciones 3.79 y 3.83 en las Ecs. 3.51-3.53, se obtienen los términos fuente de evaporación transformados [4, 35],

$$\frac{\dot{S}_v}{\rho} = -\frac{M_l^* t^* n}{M^* t_l^* \rho} 3\zeta_s \frac{d\zeta_s}{d\tau} \quad (3.84)$$

$$-\frac{\dot{S}_m}{\rho x} = \frac{M_l^*}{M^*} \left(\frac{t^*}{t_l^*} \right)^2 \frac{n}{\rho s} \left[\zeta_s \frac{d^2 s}{d\tau^2} + 2 \frac{d\zeta_s}{d\tau} \frac{ds}{d\tau} - 3 \frac{t_l^*}{t^*} f' s \zeta_s \frac{d\zeta_s}{d\tau} \right] \quad (3.85)$$

y

$$-\frac{\dot{S}_e}{\rho} = \frac{c_{Pf}}{\bar{c}_P} \frac{M_l^* t^* n}{M^* t_l^* \rho} \dot{m} \left(\theta - \frac{T_l^*}{T^*} \theta_{ls} \right) \frac{1 + B_T}{B_T}. \quad (3.86)$$

Las ecuaciones de hollín 3.58 y 3.59, transformadas a las nuevas coordenadas son descritas como

$$\frac{\partial Y_s}{\partial t} = \underbrace{([\alpha + 1]f + f_{vp}) \frac{\partial Y_s}{\partial \eta}}_{\text{Conv}} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \eta} (\rho V_{t,\eta} Y_s)}_{\text{Dif}} + \underbrace{\frac{\dot{\omega}_{Y_s}}{\rho}}_{\text{Quim}} - \underbrace{\frac{Y_s \dot{S}_v}{\rho}}_{\text{Evap}} \quad (3.87)$$

y

$$\frac{\partial N_s}{\partial t} = ([\alpha + 1]f + f_{vp}) \frac{\partial N_s}{\partial \eta} - \frac{\partial}{\partial \eta} (\rho V_{t,\eta} N_s) + \frac{\dot{\omega}_{N_s}}{\rho} - \frac{N_s \dot{S}_v}{\rho} \quad (3.88)$$

donde la velocidad termoforética transformada es

$$V_{t,\eta} = -\frac{0,55\rho}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial \eta}. \quad (3.89)$$

Las llaves inferiores en la Ec. 3.87 indican las contribuciones de cada término, las cuáles se utilizarán en la comparación del modelo de hollín con datos experimentales (Sección 4.1.1). Los términos fuente $\dot{\omega}_{Y_s}$ y $\dot{\omega}_{N_s}$ se calculan de la misma manera que se especificó en la subsección 3.1.3 y se dividen por valores de referencia para efectos de adimensionalización.

3.2. Condiciones de frontera

En esta sección se describen las condiciones de frontera para las fases líquida, gaseosa y hollín. La configuración adoptada se muestra esquematizada en la Fig. 2.1. En las coordenadas cartesianas, las variables de las ecuaciones de fase gaseosa, Ecs. 3.1-3.4, están sujetas a las siguientes condiciones de frontera:

$$y = -\infty : \quad v = v_{-\infty}; \quad Y_k = Y_{k,-\infty}; \quad T = T_{-\infty}; \quad (3.90)$$

$$y = +\infty : \quad v = v_{+\infty}; \quad Y_k = Y_{k,+\infty}; \quad T = T_{+\infty}, \quad (3.91)$$

donde $-\infty$ y $+\infty$ representan las entradas de combustible y oxidante, respectivamente. Al considerar una configuración de flujos opuestos, se supone que el flujo externo es

un campo potencial, por lo que el campo de velocidades puede ser expresado como

$$v_{-\infty} = a_{-\infty}y \quad u_{-\infty} = a_{-\infty}x; \quad (3.92)$$

$$v_{+\infty} = a_{+\infty}y \quad u_{+\infty} = a_{+\infty}x. \quad (3.93)$$

Luego de adimensionalizar las condiciones de frontera, éstas son transformadas a las coordenadas de similitud. Los valores de Y_k no cambian al ser cantidades adimensionales. f se obtiene mediante la Ec. 3.74 en función de la velocidad. Al derivar f en la Ec. 3.73, se obtiene

$$f' = \frac{u}{x} = \frac{ax}{a_{-\infty}x} = \frac{a}{a_{-\infty}}, \quad (3.94)$$

donde a es la tasa de deformación en una posición η determinada. Por lo tanto, en el lado del combustible, $f' = 1$. Para determinar el valor de f' en el lado derecho de la configuración, se desprecia el aporte de las gotas entrantes a la presión dinámica, por lo que al igualar la presión estática en el plano de estancamiento y el campo potencial en ambos lados de la configuración, se obtiene la siguiente relación [4],

$$a_{+\infty} = \sqrt{\frac{\rho_{-\infty}}{\rho_{+\infty}}} a_{-\infty}, \quad (3.95)$$

que al ser reemplazada en la Ec. 3.94 para el lado del oxidante, resulta en la condición de borde de f' para dicha entrada,

$$f'_{+\infty} = \sqrt{\frac{\rho_{-\infty}}{\rho_{+\infty}}} \frac{a_{-\infty}}{a_{-\infty}} = \sqrt{\frac{\rho_{-\infty}}{\rho_{+\infty}}}. \quad (3.96)$$

Las condiciones de borde de las secciones 4.1-4.2 varían dependiendo del caso, por lo que serán detalladas más adelante. Las condiciones de borde de las secciones 4.4-4.6 son equivalentes entre ellas y se disponen de la siguiente manera:

Entrada	Gas		Spray	
	Combustible	Oxidante	Combustible	Oxidante
Componentes mezcla	Comb. + aire	Aire	Comb. + aire	Aire
Ubicación entrada [mm]	$-\infty$	$+\infty$	$-\infty$	$+\infty$
Temperatura (gas) [K]	300	300	300	300
Temperatura (líquido) [K]	-	-	300	-
Tasa de deformación [s^{-1}]	55	Ec. 3.95	55	Ec. 3.95
Radio inicial de gotas [μm]	-	-	25	-
Razón de equivalencia [-]	-	-	1.0	-
Masa de hollín [mg]	0	0	0	0

Tabla 3.4: Condiciones de borde generales en Secciones 4.4-4.6

3.3. Algoritmo de solución

3.3.1. Algoritmo para enfoque estacionario

La mayoría de las ecuaciones de este estudio se resuelven de manera estacionaria. Para esto, las variables se discretizan mediante el método de diferencias finitas, donde se supone que cada posición es un nodo, denominado $i = 1, \dots, m$, donde m es el número total de nodos espaciales. En esta sección, se utiliza el símbolo ϕ para representar una variable dependiente arbitraria (f' , Y_k , T , Y_s o N_s). De acuerdo al método de diferencias finitas, el esquema de discretización de derivadas es el de diferencias centradas,

$$\frac{\partial \phi}{\partial \eta} = \frac{\phi_{i+1} - \phi_{i-1}}{2\Delta\eta}, \quad (3.97)$$

y las segundas derivadas están definidas como

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \eta^2} = \frac{\phi_{i+1} - 2\phi_i + \phi_{i-1}}{\Delta\eta^2} \quad (3.98)$$

excepto las derivadas en las ecuaciones de hollín, que se discretizan mediante el esquema Upwind,

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \begin{cases} \frac{\phi_i - \phi_{i-1}}{\Delta\eta}, & v \geq 0 \\ \frac{\phi_{i+1} - \phi_i}{\Delta\eta}, & v < 0 \end{cases} \quad (3.99)$$

El esquema de diferencias centradas, de orden 2, es preferible cuando se busca mayor precisión, pero al tener grandes oscilaciones en la densidad del número de partículas de hollín, las soluciones se vuelven más inestables y se prefiere el esquema Upwind, a pesar de obtener una pérdida de precisión por ser de orden 1.

Además de ϕ_i , los valores en los nodos vecinos también son desconocidos. Por lo tanto, al agrupar los términos y discretizar las derivadas espaciales mediante diferencias centradas o Upwind, se obtiene una ecuación algebraica de la forma

$$a_i\phi_{i-1} + b_i\phi_i + c_i\phi_{i+1} = d_i. \quad (3.100)$$

La Ec. 3.100 se debe resolver para cada nodo i , por lo cual el sistema resultante es

$$\begin{array}{rcccccc} \phi_1 & & & & & & = & d_1 \\ a_2\phi_1 & +b_2\phi_2 & +c_2\phi_3 & & & & = & d_2 \\ & a_3\phi_2 & +b_3\phi_3 & +c_3\phi_4 & & & = & d_3 \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & & = & \vdots \\ & & & a_{m-1}\phi_{m-2} & b_{m-1}\phi_{m-1} & c_{m-1}\phi_m & = & d_{m-1} \\ & & & & & \phi_m & = & d_m \end{array} \quad (3.101)$$

Este sistema se puede resolver mediante el Algoritmo de Thomas, o también llamado Algoritmo para Matrices Tridiagonales [127]. Se despejan todas las ecuaciones de los nodos 2 al $m - 1$, de manera que el sistema resulta en

$$\begin{array}{l} \phi_2 = \frac{d_2}{b_2} - \frac{a_2}{b_2}\phi_1 - \frac{c_2}{b_2}\phi_3 \\ \phi_3 = \frac{d_3}{b_3} - \frac{a_3}{b_3}\phi_2 - \frac{c_3}{b_3}\phi_4 \\ \vdots \\ \phi_i = \frac{d_i}{b_i} - \frac{a_i}{b_i}\phi_{i-1} - \frac{c_i}{b_i}\phi_{i+1} \\ \vdots \\ \phi_{m-1} = \frac{d_{m-1}}{b_{m-1}} - \frac{a_{m-1}}{b_{m-1}}\phi_{m-2} - \frac{c_{m-1}}{b_{m-1}}\phi_m \end{array} \quad (3.102)$$

Los valores de ϕ_i en las posiciones 1 y m son conocidos, por lo que no es necesario resolver sus ecuaciones correspondientes en el algoritmo. Estos valores sirven de entrada para calcular ϕ_i en los nodos centrales. La ecuación del nodo 2 se puede

redefinir como

$$\phi_2 = D_2 - C_2\phi_3, \quad (3.103)$$

donde

$$D_2 = \frac{d_2}{b_2} - \frac{a_2}{b_2}\phi_1 \quad y \quad C_2 = \frac{c_2}{b_2}. \quad (3.104)$$

Si se reemplaza ϕ_2 de la Ec. 3.103 en la ecuación del nodo 3 del sistema 3.102, y al agrupar términos, se obtiene

$$\phi_3 = \left(\frac{d_3 - a_3 D_2}{b_3 - a_3 C_2} \right) - \left(\frac{c_3}{b_3 - a_3 C_2} \right) \phi_4. \quad (3.105)$$

Luego, al definir los coeficientes

$$C_3 = \frac{c_3}{b_3 - a_3 C_2} \quad y \quad D_3 = \frac{d_3 - a_3 D_2}{b_3 - a_3 C_2}, \quad (3.106)$$

la Ec. 3.105 se reescribe como

$$\phi_3 = D_3 - C_3\phi_4. \quad (3.107)$$

Esto se puede generalizar para el resto de los nodos. El primer paso del algoritmo de Thomas consiste en una sustitución hacia adelante, de la forma

$$\phi_i = D_i - C_i\phi_{i+1}, \quad i = 3, \dots, m-1, \quad (3.108)$$

hasta llegar a ϕ_{m-1} , que se calcula en función de ϕ_m , cuyo valor es conocido. Luego, se realiza una sustitución hacia atrás utilizando la misma Ec. 3.108 y sus coeficientes C_i y D_i , pero en sentido inverso, es decir,

$$\phi_i = D_i - C_i\phi_{i+1}, \quad i = 2, \dots, m-2 \quad (3.109)$$

3.3.2. Algoritmo para enfoque transiente

El algoritmo anterior es mejorado en problemas transientes, de manera de considerar diferentes instantes de tiempo. La derivada temporal de una ecuación diferencial transiente se puede expresar de la siguiente forma,

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = f(\phi(\eta, t), \eta, t), \quad (3.110)$$

que se puede discretizar de manera implícita al ser evaluada en un paso de tiempo futuro, $n + 1$, como

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} \approx \frac{\phi_i^{n+1} - \phi_i^n}{\Delta t} \quad (3.111)$$

Las derivadas espaciales se discretizan mediante las Ecs. 3.97-3.99 en el instante de tiempo $n + 1$, de manera implícita, y la derivada temporal se discretiza mediante la Ec. 3.111. Todos los términos evaluados en el instante $n + 1$ son agrupados en el lado izquierdo de la ecuación, mientras que los términos del instante n quedan en el lado derecho, lo que se expresa matemáticamente como el siguiente sistema,

$$a_i \phi_{i-1}^{n+1} + b_i \phi_i^{n+1} + c_i \phi_{i+1}^{n+1} = d_i. \quad (3.112)$$

La ecuación 3.112, al igual que con el enfoque estacionario, se resuelve mediante el algoritmo de Thomas, y el procedimiento en este caso es análogo a los pasos 3.101-3.109 del enfoque estacionario, pero calculando ϕ_{i-1}^{n+1} , ϕ_i^{n+1} , ϕ_{i+1}^{n+1} en diferentes instantes temporales, en lugar de ϕ_{i-1} , ϕ_i , ϕ_{i+1} .

3.3.3. Procedimiento numérico

El procedimiento numérico consiste en los siguientes pasos. Primero se define la malla en el espacio de η y se ingresan los perfiles iniciales de la fase gaseosa. Luego, se resuelven las ecuaciones de movimiento, calentamiento y evaporación (Ecs. 3.79-3.82) de una gota individual hasta que ésta se evapora completamente. Posteriormente se calculan los términos fuente (Ecs. 3.83-3.86) en cada posición del gas. Después se resuelven las ecuaciones de masa, momentum, especies y energía (Ecs. 3.74-3.77) de la fase gaseosa. Dada la no linealidad de los términos que forman parte de los coeficientes que se calculan al utilizar el algoritmo de Thomas, las ecuaciones de fase gas se resuelven en varias iteraciones. Una vez que terminan los cálculos de la fase gas, se repite el ciclo desde la fase líquida hasta que se logre la convergencia dada por el siguiente criterio,

$$\frac{\sum_{i=2}^{m-1} (f_i - f_{i,0})}{f_1} < e_{max}, \quad (3.113)$$

donde e_{max} es el error tolerable para la convergencia. Para los cálculos presentados en esta tesis, se utilizó una tolerancia de 10^{-4} . En la Ec. 3.113, $f_{i,0}$ y f_i son los valores de la función de corriente adimensional f , en el nodo i , evaluadas en las iteraciones anterior y presente, respectivamente. f_1 es la condición de la entrada de combustible

impuesta en f . Si se logra la convergencia, el código es detenido. La velocidad con la que se logra la convergencia depende de las aproximaciones iniciales y las condiciones de entrada del flujo.

Casi todas las ecuaciones de fase líquida se resuelven mediante integración directa, utilizando un intervalo de tiempo Δt entre cada etapa. La Ec. 3.80 de calentamiento de gota y todas las ecuaciones de fase gas se resuelven con un enfoque estacionario mediante el algoritmo de Thomas (Sección 3.3.1). Las ecuaciones de hollín también se resuelven mediante el algoritmo TDMA, aunque de manera transiente según el procedimiento de la Sección 3.3.2, hasta que se logra la convergencia para las variables Y_s y N_s . En este estudio, se asume que no hay masa de hollín dentro del sistema en el instante inicial.

Capítulo 4

Resultados y discusión

Este capítulo presenta resultados de distintas simulaciones realizadas en esta tesis y su estructura consiste en seis secciones principales. En la sección 4.1, se efectúan las validaciones del código computacional, el modelo de hollín adoptado y los mecanismos de etanol y n-butanol, con especial énfasis en determinar un mecanismo adecuado para las simulaciones. En la sección 4.2 se estudia la influencia de la fase en la que entra el combustible, comenzando con una llama gaseosa no-premezclada en fase gas, e inyectando progresivamente combustible líquido diluido en N_2 , hasta llegar al caso de una llama de spray, manteniendo el flujo másico de combustible constante (lo que implica que se remueve una cantidad de combustible gaseoso igual a la cantidad de combustible líquido añadido). En las secciones 4.3 y 4.4 se analiza la influencia del radio inicial de gotas y de la tasa de deformación, respectivamente, en las estructuras de llama y en la formación de hollín. En la sección 4.5, se efectúa un análisis de la evolución transiente del hollín. Finalmente, se muestra la influencia de la radiación en llamas gaseosas y de spray en la sección 4.6 y sus efectos en la generación de hollín.

La configuración utilizada se muestra en la Fig. 2.1, indicando el lado izquierdo como la entrada de combustible (gas o spray transportado por gas) y el lado derecho como la entrada de oxidante. Al ser un problema unidimensional, las estructuras se describen en el eje axial, y , cuyo origen se ubica en el plano de estancamiento.

Según los casos de estudio, hay variaciones en la fase del combustible. En la sección 4.1, el combustible entra únicamente en fase gaseosa. La sección 4.2 analiza llamas mixtas, donde el combustible ingresa al sistema conformado por una parte de su masa en fase líquida y el resto en fase gaseosa. En las secciones 4.3-4.6, el estudio se enfoca en llamas de spray (todo el combustible en fase líquida).

4.1. Validación de código, modelos y mecanismos de reacción

A lo largo de esta sección, se hará una verificación de la implementación del modelo de hollín mediante comparación con experimentos en llamas de etileno. De manera análoga, se llevarán a cabo simulaciones con llamas gaseosas de etanol y de n-butanol, las que se compararán con experimentos, de manera de validar su uso y poder seleccionar un mecanismo adecuado para su uso en secciones posteriores.

4.1.1. Modelo de hollín

En esta subsección, se compararán resultados de concentración de hollín obtenidos de manera numérica con resultados experimentales disponibles en la literatura. En particular, se utilizará como referencia un estudio experimental de Hwang et. al. [8] en el que se realizan mediciones de una llama gaseosa de etileno en una configuración de flujos opuestos.

	Combustible	Oxidante
Componentes mezcla	C ₂ H ₄	Aire
Ubicación entrada [mm]	0	14.2
$X_{C_2H_4}$	1	0
X_{O_2}	0	0.20 - 0.28
Temperatura [K]	300	300
Tasa de deformación [s ⁻¹]	40	Ec. 3.95
Velocidad [m/s]	0.195	0.195
Fracción másica de hollín [-]	0	0
Densidad numérica de hollín [m ⁻³]	0	0

Tabla 4.1: Condiciones de borde de la validación del modelo de hollín

Esta sección se divide en dos partes. En esta primera parte, se compararán resultados experimentales con resultados obtenidos con tres mecanismos de etileno: Wang et. al. [5] (99 especies y 533 reacciones), GRI-Mech 3.0 [6] (53 especies y 325 reacciones) y Luo et. al. [7] (32 especies y 206 reacciones), utilizando las condiciones de borde de la Tabla 4.1 para el caso de $X_{O_2}=0.24$ en el lado derecho. Los resultados se muestran en la Fig. 4.1. Si bien todos los mecanismos llevan a resultados cualitativamente similares

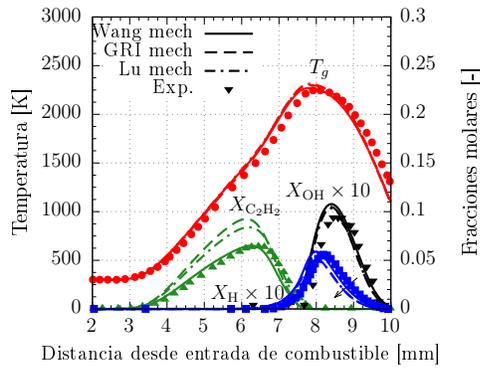


Figura 4.1: Comparación entre estructuras de llamas gaseosas de etileno obtenidas mediante simulación (usando mecanismos de Wang et. al.[5] , GRI [6] y Luo [7]) y experimentos (datos de Hwang et. al. [8]), para $X_{O_2} = 0,24$

(tasas en concordancia con los experimentos), el mecanismo de Wang tiene un perfil de fracción molar de C_2H_2 más cercano al experimento. Una buena predicción de esta especie, de acuerdo al modelo de hollín utilizado en este trabajo, es imprescindible para obtener resultados apropiados. Por este motivo, se utilizará el mecanismo de reacción de Wang para la fase gaseosa en la simulación de llamas de etileno.

Una vez seleccionado el mecanismo de reacción, en la Fig. 4.2 se muestra una comparación entre las fracciones volumétricas calculadas y aquellas medidas empíricamente, tomando como condición de borde los valores de fracción molar de O_2 de 0.20, 0.24 y 0.28 (ver Tabla 4.1). En la figura se observa un incremento del hollín generado cuando la concentración de O_2 entrante aumenta, lo que se podría explicar por un aumento en la temperatura, lo cual acelera la pirólisis de hidrocarburos y las reacciones de hollín, como se ha visto en trabajos previos en la literatura [97, 128]. En

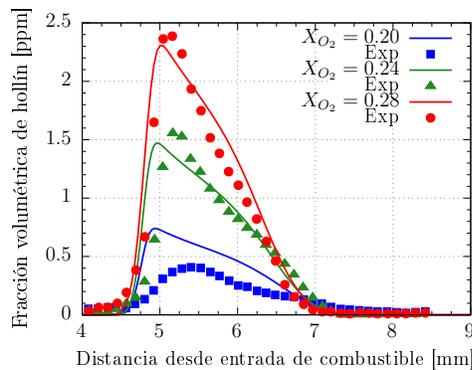
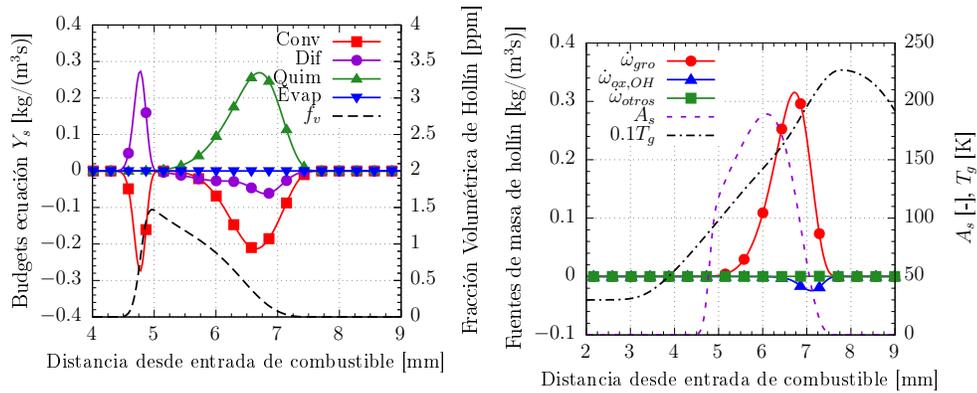


Figura 4.2: Validación de modelo de hollín (lineas-puntos) respecto a experimentos (puntos) para diferentes fracciones molares de O_2



(a) Términos de la ecuación de masa de hollín (b) Comparación de tasas fuente de hollín

Figura 4.3: Tasas de la ecuación de transporte de masa de hollín para $X_{O_2} = 0,24$

la Figura 4.3 se grafican los términos de la ecuación de transporte de masa de hollín (Ec. 3.87) y el perfil de la fracción volumétrica de hollín. La fracción volumétrica es directamente proporcional a la masa específica de hollín en el gas, ρY_s , según la Ec. 3.70, por lo que en esta discusión y en el resto de los casos de estudio, se referirá a la fracción volumétrica y a la masa de hollín de manera equivalente.

Se observa en la Fig. 4.3a que la creación de masa de hollín se desarrolla entre las posiciones 6 y 7 [mm], luego esta masa se desplaza a la izquierda. El valor máximo en la masa de hollín coincide aproximadamente con la posición de estancamiento axial, ubicada a 5.12 [mm] de la entrada de combustible. Como esta llama es rica en combustible, gran parte de la masa de hollín que se produce, ya sea por nucleación o crecimiento de superficie, es transportada hacia el punto de estancamiento por convección principalmente y, por ende, hacia el exterior de la configuración sin que se alcance a consumir por oxidación. Hwang et. al. [8] denominó este tipo de llamas como *soot formation (SF) flames*, y observó el mismo comportamiento en su experimento. Este fenómeno se aprecia de mejor manera en la Fig. 4.3b, donde se observa que el crecimiento de superficie (ω_{gro}) es el proceso dominante y que la tasa de oxidación ($\omega_{ox,OH}$), controlada principalmente por el OH, es relativamente baja. Ambas tasas son dependientes de la temperatura y de la superficie total de hollín, por lo que sus valores máximos se encuentran en la región donde el producto de estos factores se maximiza (considerando las contribuciones respectivas de C_2H_2 y OH). La reacción de nucleación, que forma parte de las otras tasas (ω_{otros}) en la Fig. 4.3b, no tiene efecto en la llama estacionaria, lo cuál se atribuye a que la alta superficie total de hollín favorecería la adición de masa mediante el contacto con precursores y su reducción

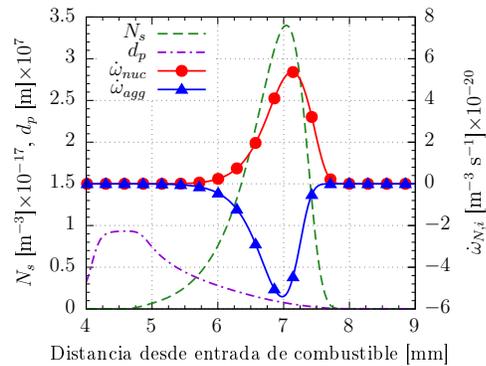


Figura 4.4: Densidad de número de partículas y términos fuente para $X_{O_2} = 0,24$

por oxidantes, por lo que la formación de masa proveniente de partículas incipientes quedaría en segundo plano. Se esperaría un comportamiento diferente en una llama más pobre, la cual estaría dominada por la oxidación (*soot formation / oxidation (SFO) flame*), reacción que tendría un mayor efecto que la convección en la reducción de la masa de hollín.

En la Fig. 4.4 se muestran la densidad de número de partículas de hollín, el diámetro medio de éstas y los términos fuente de la ecuación de número de partículas. Los efectos de estos términos fuente se contrarrestan en el estado estacionario de la llama. Comparando esta figura con la Fig. 4.3a, se observa que el mayor número de partículas no se concentra en la zona de mayor masa de hollín, sino en la zona donde estas partículas son generadas. Esto implicaría que el valor máximo en la masa de hollín se debe más al tamaño de las partículas que a su cantidad. Por lo tanto, la densidad de número de partículas no es un indicador directo de la concentración de hollín, por lo que en los análisis siguientes de esta tesis, se utilizará la fracción volumétrica de hollín para estimar localmente la masa de hollín en los casos correspondientes.

4.1.2. Mecanismo de etanol

En esta sección se realizará un análisis de diferentes mecanismos de reacción de etanol, de los cuáles se seleccionará uno para las simulaciones posteriores. El mecanismo de Chevalier [73, 119] consiste en 38 especies y 337 reacciones químicas (irreversibles en su mayoría). El mecanismo de Marinov [74] contiene 57 especies y 383 reacciones, y el de Olm et. al. [76] está compuesto por 47 especies y 251 reacciones. Los resultados de estas simulaciones serán comparados con el experimento de Saxena & Williams [75], cuyas condiciones de contorno se muestran en la Tabla 4.2.

	Combustible	Oxidante
Componentes mezcla	C ₂ H ₅ OH gaseoso	Aire
Ubicación entrada [mm]	$-\infty$	$+\infty$
$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	1	0
X_{O_2}	0	0.21
Temperatura [K]	340	298
Tasa de deformación [s ⁻¹]	Ec. 3.95	50
Velocidad [m/s]	0.298	0.300

Tabla 4.2: Condiciones de borde para validación del mecanismo de etanol

En la Fig. 4.5 se graficaron las estructuras de llamas obtenidas con cada mecanismo considerado y los respectivos resultados experimentales. Allí se observa que todos los mecanismos tienen resultados parecidos en cada perfil, excepto el de C₂H₂ + C₂H₄, donde hay una mayor variabilidad. Se elige el mecanismo de Marinov para las simulaciones de etanol debido a que es el que presenta la mayor similitud con el perfil de las especies mencionadas, la cual es de gran importancia para el mecanismo reducido de hollín.

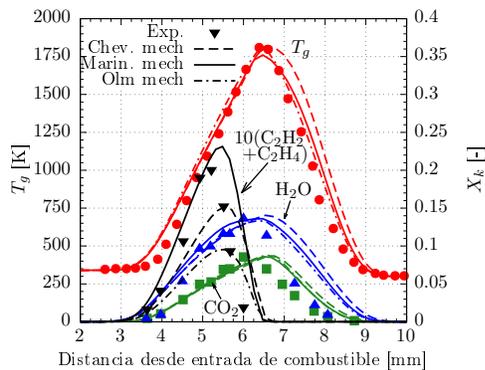


Figura 4.5: Validación de mecanismos de reacción en una llama de etanol gaseoso.

4.1.3. Mecanismo de butanol

	Combustible	Oxidante
Componentes mezcla	n-C ₄ H ₉ OH gas. + N ₂	O ₂ +N ₂
Ubicación entrada [mm]	0	20
$X_{C_4H_9OH}$	0.589	0
X_{O_2}	0	0.4225
Temperatura [K]	356	423
Tasa de deformación [s ⁻¹]	Ec. 3.95	50
Velocidad [m/s]	0.224	0.527

Tabla 4.3: Condiciones de borde de la validación del mecanismo de n-butanol

En esta sección se revisarán dos mecanismos de n-butanol, de manera de seleccionar uno de ellos para los casos de estudio de las siguientes secciones. El primero de estos mecanismos fue propuesto por Brady et. al. [77], el cuál contiene 126 especies y 832 reacciones. El segundo es el mecanismo de Katoch et. al. [78], compuesto por 124 especies y 943 reacciones. Los resultados obtenidos aplicando estos mecanismos en el código computacional se compararán con los datos experimentales de Sarathy et. al. [9]. Las condiciones de frontera utilizadas originalmente en este trabajo se ilustran en la Tabla 4.3.

En la Figura 4.6 se muestra una comparación entre los resultados de la simulación numérica utilizando los mecanismos de reacción de Brady et. al. [77] y Katoch [78] y el experimento de Sarathy et. al. [9]. Los resultados experimentales y numéricos son bastante parecidos, por lo que se confirma la validez de ambos mecanismos de reacción y del código utilizado. Por un ligeramente menor número de reacciones químicas y, por

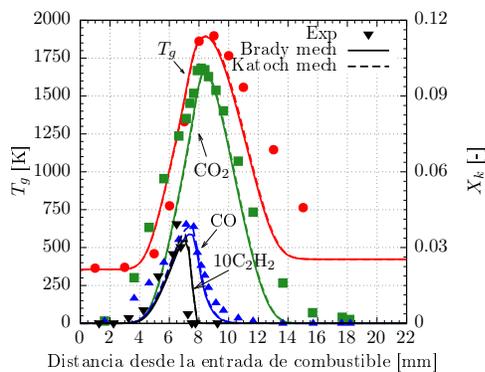


Figura 4.6: Comparación de resultados de temperatura y fracciones molares de simulación (líneas con puntos) con experimento de Sarathy et. al. [9] (puntos)

ende, menor costo computacional, se selecciona el mecanismo de Brady et. al. para las simulaciones posteriores de este trabajo. Una observación particular en los resultados numéricos de la Fig. 4.6 es que el combustible se oxida un poco más lento que en el experimento, lo cual ralentiza la combustión completa y hace que la llama sea más estrecha. Esto puede tener relación con una sobre-estimación de las tasas de reacción.

4.2. Efectos de la fase inicial del combustible

En un estudio anterior de Agathou et. al. [63] se realizó una comparación de la tasa de deformación de extinción de llamas gaseosas no-premezcladas de etanol y n-butanol. Se observó que, en todos los casos, las llamas de etanol alcanzaban temperaturas máximas mayores que las llamas de n-butanol, y que el aumento en la concentración local de N_2 llevaba a una disminución lineal de la temperatura. El objetivo de esta sección es analizar cómo estas tendencias se ven afectadas por la evaporación. Se considerará primero una llama gaseosa como caso base, donde en uno de los flujos entra combustible puro completamente evaporado a 463 [K] y en el otro entra aire a 300 [K]. Estas temperaturas son las mismas utilizadas por Mitsingas et. al. [64] en su estudio de extinción de llamas gaseosas de butanol, de manera de evitar la condensación de combustible antes de ingresar al dominio. Posteriormente, parte del combustible se comenzará a inyectar en fase líquida a 300 [K], manteniendo el flujo másico de combustible total constante y rellenando la mezcla gaseosa con N_2 a 463 [K]. En el Cuadro 4.4 se muestra una síntesis de las condiciones de borde. Allí, el flujo másico es

	Combustible	Oxidante
Componentes mezcla	Combustible + N_2	Aire
Ubicación entrada [mm]	$-\infty$	$+\infty$
Flujo másico etanol [kg/s]	0.4244	-
Flujo másico butanol [kg/s]	0.6828	-
X_{O_2}	0	0.21
Velocidad [m/s]	0.35	-
Temperatura (gas) [K]	463	300
Temperatura (líquido) [K]	300	-
Tasa de deformación [s^{-1}]	100	Ec. 3.95
Radio inicial de gotas [μm]	25	-

Tabla 4.4: Condiciones de borde para el análisis de la influencia de la fase del combustible

calculado considerando una sección transversal unitaria.

En la Fig. 4.7 se muestran los valores acumulados totales de diferentes variables dentro del dominio en función de la razón de combustible entrante en fase líquida, φ . Este parámetro se define como la razón entre los flujos máscicos de combustible líquido y total en la entrada (Ec. 3.54). En la Fig. 4.7a se ilustran las tasas totales de liberación de calor y de evaporación en el sistema. Se observa una mayor liberación de calor a medida que se incrementa φ , lo cuál tiene relación con el aumento en la tasa de evaporación (hay más combustible ingresando al sistema). La pendiente de f_{vp} disminuye en valores cercanos a $\varphi = 0,75$, debido a un tiempo mayor de evaporación por devolución de las gotas (perfiles de R/R_0 en Fig. 4.8). El aumento del calor liberado con la razón de combustible líquido podría significar una ventaja en términos de ahorro de combustible en llamas de spray, si el objetivo es mantener la misma tasa de liberación de calor que en las llamas gaseosas. En la Fig. 4.7b se muestran los valores acumulados de la entalpía y la masa de hollín. En contraste a la energía liberada, la entalpía en llamas de spray puro es menor que en el resto de llamas mixtas. Esto se explicaría por la alta tasa de evaporación y a una mayor presencia de N_2 en llamas de spray, que diluyen la energía generada. La menor disponibilidad de energía en el sistema disminuye las tasas de reacción de hollín, por lo que se genera menos masa de este compuesto.

En la Fig. 4.7, al realizar una comparación entre combustibles, se observan valores similares en la tasa de liberación de calor, con una ligera superioridad en las llamas de etanol frente a las llamas de n-butanol. Esto se podría explicar por un exceso de n-butanol (Fig. 4.7c). Según la Ec. 3.38, la combustión de n-butanol en condiciones estequiométricas es más económica en combustible que la combustión de etanol. En la Fig. 4.7b, la entalpía total es mayor en la llama gaseosa de n-butanol, lo cuál se atribuye a la mayor masa de combustible disponible en comparación con las llamas de etanol

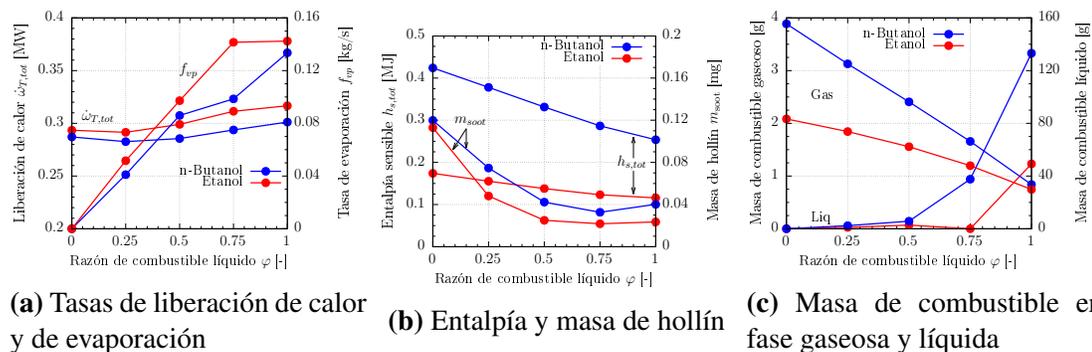


Figura 4.7: Valores acumulados de energía y masa en función de φ

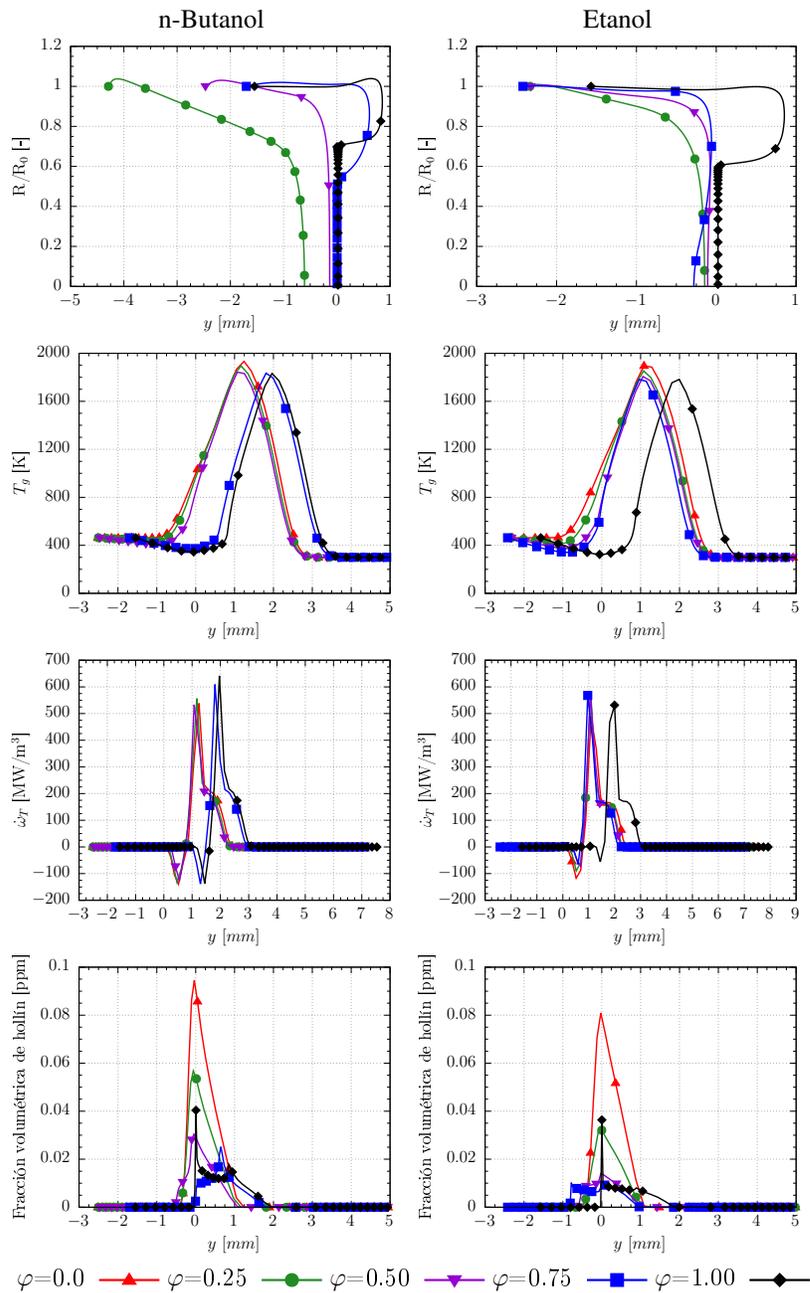


Figura 4.8: Estructuras de llamas de n-butanol (izquierda) y etanol (derecha) para diferentes razones de combustible en fase líquida

(Fig. 4.7c). Esta diferencia de masas de combustible se anula en llamas de spray, donde la tasa de evaporación se estanca para ambos. La formación de hollín se ve favorecida en las llamas de n-butanol en este caso debido a su mayor entalpía disponible y al exceso de combustible en el sistema.

En la Fig. 4.8 se muestra la evolución de diferentes estructuras de llamas en función

de la razón de combustible líquido. En primer lugar, a medida que el contenido de combustible líquido aumenta, las gotas de combustible tienden a avanzar más en la dirección axial, llegando incluso a generarse un fenómeno de devolución de gotas en torno a la posición de estancamiento (representada por $y = 0$). Esta devolución de gotas causa un desplazamiento de las estructuras hacia el lado del oxidante (lado derecho). El perfil de temperatura sufre una reducción general en su magnitud debido a las pérdidas de calor por evaporación. La fracción volumétrica de hollín muestra una reducción en sus valores máximos y una mayor distribución en el espacio, de manera consistente a los resultados anteriores.

En relación al comportamiento de las llamas según combustibles, en la Fig. 4.8, las estructuras de etanol y n-butanol son muy parecidas. Los perfiles de temperatura no son muy diferentes entre llamas de etanol y butanol, aunque las llamas de butanol alcanzan temperaturas ligeramente mayores. Agathou et. al. [63] observó temperaturas mayores en llamas gaseosas de etanol que en llamas gaseosas de n-butanol, lo cuál se atribuyó a la masa molar de ambos combustibles. Sin embargo, las llamas de ambos combustibles eran altamente diluidas en N_2 , especialmente las llamas de n-butanol, por lo que su resultado es consistente con lo observado en esta sección. Se observan mayores máximos de la fracción volumétrica de hollín en las llamas de n-butanol en comparación a las llamas de etanol, una consecuencia de la masa de combustible total y de las temperaturas mayores.

4.3. Influencia del radio inicial de gotas

En esta sección, se revisará el efecto que se produce al modificar el radio de gota inicial en las llamas de spray de etanol y n-butanol. Las condiciones de entrada corresponden al caso de spray en la Tabla 3.4, con la excepción del radio inicial de gotas, que es variable en este análisis.

En la Fig. 4.9 se registran los valores acumulados de diferentes variables, considerando una sección transversal unitaria. Allí se observa que la tasa de liberación de calor y la entalpía son altas en llamas con radios de gota bajos, mientras que la masa total de hollín es baja. Estos resultados tienen su origen en la rápida evaporación de las gotas en este caso, ya que de esta manera, el combustible y las demás especies tienen tiempos de residencia lo suficientemente altos para oxidarse, obteniendo la mayor cantidad de energía liberada y evitando así la formación de hidrocarburos pesados.

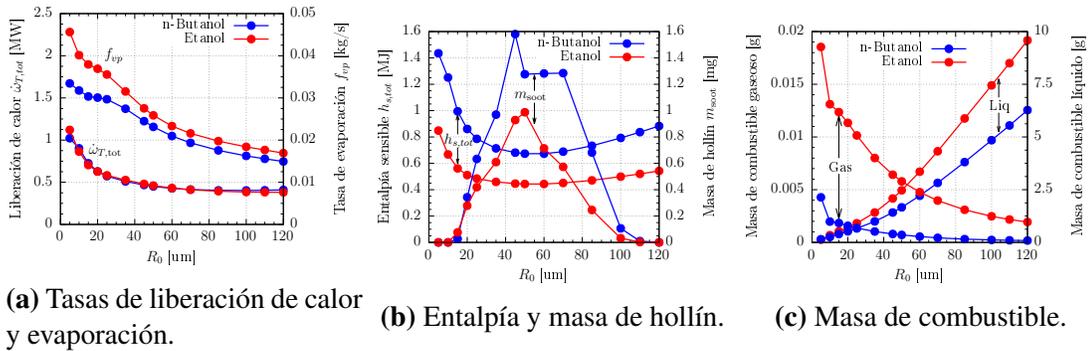


Figura 4.9: Tasas de evaporación y de liberación de calor, entalpía y masa de hollín para diferentes radios iniciales de gota

Para radios de gota intermedios, el combustible líquido se evapora en el plano de estancamiento, lugar donde no tiene tiempo de reaccionar y como consecuencias, la entalpía disminuye y la masa de hidrocarburos y hollín aumenta. La tasa de liberación de calor total en el sistema disminuye para gotas más grandes, lo cual se atribuye a que el combustible, que demora más en evaporarse, no tiene tiempo suficiente de reaccionar. Finalmente, cuando el tamaño de las gotas es muy alto, éstas cruzan el plano de estancamiento y oscilan alrededor de él en el eje axial, por lo que el vapor de combustible se distribuye de mejor manera, provocando el aumento de la entalpía y reduciendo así la cantidad de hollín generado.

A nivel comparativo entre combustibles, el calor liberado por las llamas de ambos es similar, aunque en general, las llamas de n-butanol liberan un poco más de energía que las llamas de etanol, a diferencia de la sección anterior. Las tasas de evaporación del n-butanol, al igual que en la sección anterior son menores que las de etanol, por lo que se podría deducir que, manteniendo la razón de equivalencia, las llamas de n-butanol necesitan menos adición de combustible por unidad de tiempo que las llamas de etanol para producir una cantidad ligeramente superior de energía. Las llamas de n-butanol también generan más masa de hollín, llegando incluso a duplicar la masa generada por las llamas de etanol para radios de gota intermedios. Esta tendencia del n-butanol a formar más hollín es consistente con los resultados de la sección anterior. En la Fig. 4.10 se muestran las estructuras de llama para cuatro radios iniciales de gota diferentes: 15 [μm], 45 [μm], 70 [μm] y 120 [μm], de manera de poder explicar de manera local los comportamientos de la llama para cada caso. Allí se observa una muy rápida evaporación por la poca inercia de las gotas y la formación de las dos zonas características de alta reacción. La reducción local de temperatura es muy leve,

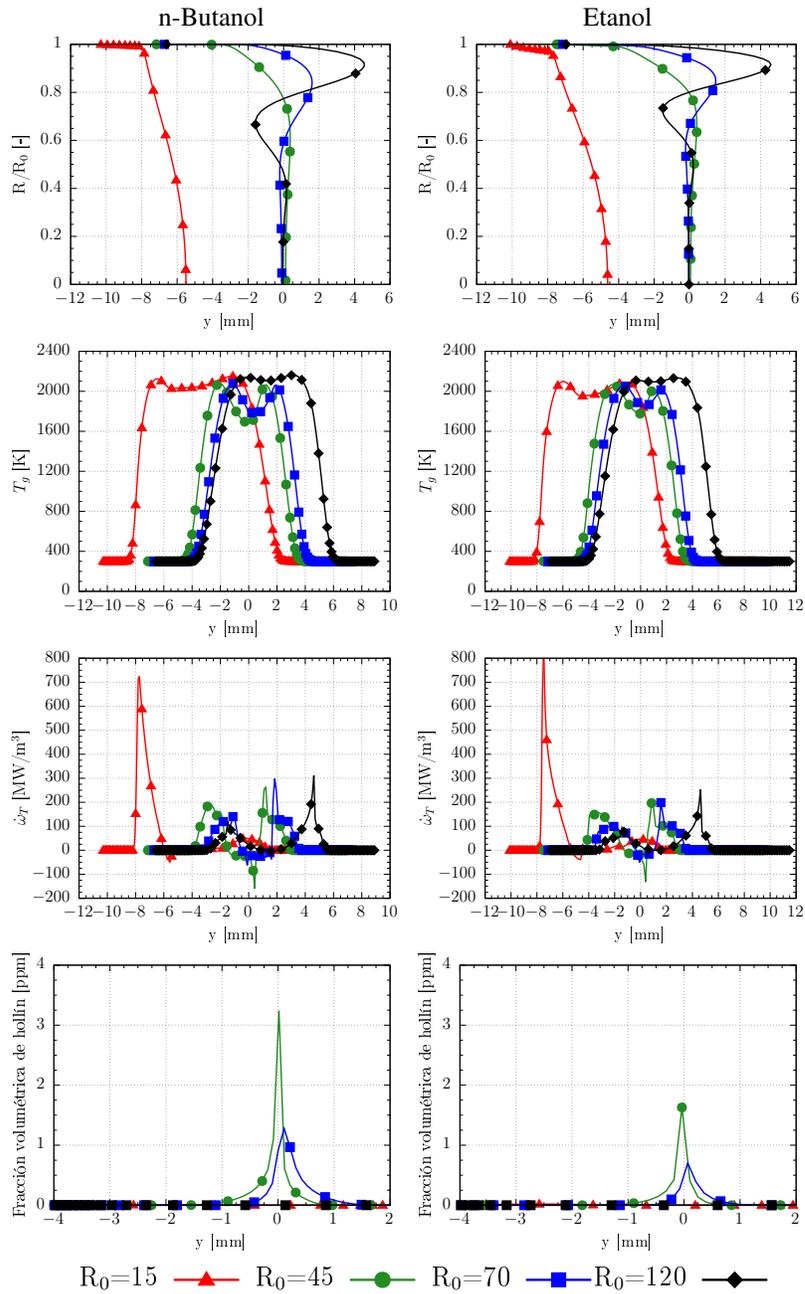


Figura 4.10: Estructuras de llama y volumen de hollín para radio inicial de gotas variable y $a=55$ [s⁻¹].

de manera que no se alcanzan a formar hidrocarburos u hollín. Para radios de gota mayores, las dos zonas de alta temperatura y la zona de evaporación se forman de manera más acentuada y el hollín generado aumenta hasta el caso de $R_0=45$ [μm], donde el momentum de las gotas es lo suficientemente alto para superar el plano

de estancamiento y provocar un desplazamiento de la zona de evaporación hasta el plano de estancamiento. Por este motivo, la reducción local de temperatura se ve más pronunciada en este caso y la formación de hidrocarburos y hollín es mayor, en especial para la llama de n-butanol, donde la temperatura disminuye aún más. Esta llama alcanza la máxima fracción volumétrica de hollín, aunque de manera totalmente localizada. Para radios de gota superiores, como 70 [μm], se produce un fenómeno de oscilación de gotas alrededor de la posición axial de estancamiento, debido al alto momentum de las gotas y a su lenta evaporación. Por mayor distribución de hidrocarburos producto de la oscilación, la temperatura ya no disminuye tanto localmente como para gotas más pequeñas. A pesar de no tener un valor máximo tan alto de la fracción volumétrica en comparación a la llama de 45 [μm], la llama de 70 [μm] es la que genera más hollín en la totalidad del dominio. La masa local de hollín formada en la llama de n-butanol alcanza mayores valores por acumulación de hidrocarburos en el plano de estancamiento. Finalmente, para $R_0=120$ [μm], las gotas pasan por dos oscilaciones antes de evaporarse completamente en el plano de estancamiento, por lo que las dos zonas de alta reacción se unen formando una sola y el hollín generado se vuelve nulo en relación a las llamas de radios de gota intermedios.

Se puede concluir que la energía liberada por las llamas se aprovecharía de mejor manera si las gotas del spray son lo más pequeñas posibles. De la misma manera, las llamas con gotas pequeñas poseen una tendencia a emitir menos hollín, así que serían la mejor opción en aplicaciones de llamas de spray. En cuanto a los combustibles, el n-butanol tiene una ventaja comparativa si se mantiene el radio de gotas a un nivel bajo, ya que, producto de su combustión, se emite una cantidad de calor ligeramente más alta que las llamas de etanol y la masa de hollín generada es prácticamente nula. Se debe tener precaución en la aplicación de n-butanol como combustible en llamas con radios de gota intermedios por el aumento en la emisión de hollín.

4.4. Influencia de la tasa de deformación

En esta sección se realiza un estudio paramétrico de la variación de la tasa de deformación, “ a ”, en el borde izquierdo de la configuración. La tasa de deformación se define como el gradiente de la velocidad en la entrada, y por lo tanto, representa el inverso del tiempo característico del flujo, alterando las estructuras de llama. Si la tasa de deformación aumenta, el tiempo de residencia de las especies disminuye

y en muchos casos, la química no se lleva a cabo totalmente, llevando a la llama eventualmente a su extinción. Además, un valor alto de esta tasa puede generar fenómenos como la oscilación de gotas alrededor del plano de estancamiento [35]. El propósito de esta sección consiste en observar cómo afecta este parámetro a la energía liberada y el hollín emitido por las diferentes llamas de spray de etanol y n-butanol y cómo se relacionan los resultados con los efectos de la evaporación. Las condiciones de frontera consideradas son las mismas que las ilustradas en la Tabla 3.4 para llamas de spray puro, con la diferencia de que la tasa de deformación es variable en este caso.

En la Fig. 4.11 se muestran las tasas de liberación de calor y de evaporación total, la entalpía y la masa total de hollín en función de la tasa de deformación. Se puede observar que la tasa de liberación de calor aumenta a medida que la tasa de deformación se incrementa, hasta llegar a su valor máximo en el momento en que la llama se extingue. Esto se podría explicar por el incremento de la tasa de evaporación, que llevaría a una mayor cantidad de combustible reaccionando por unidad de tiempo. Debido a una menor pérdida de energía por evaporación, la entalpía del sistema y, por ende, la masa de hollín son superiores en llamas con menor tasa de deformación. Luego, ambas variables disminuyen a medida que la tasa de deformación aumenta. Se observa además que la liberación de calor y la masa total de hollín son mayores en las llamas de n-butanol que en las llamas de etanol.

En la Fig. 4.12 se muestran estructuras de llama para cuatro tasas de deformación diferentes: 55, 200, 500 y 1000 [s⁻¹]. En $a = 55$ [s⁻¹], las gotas se evaporan antes de alcanzar el plano de estancamiento y se generan dos peaks de temperatura. La concentración máxima de hollín se encuentra en la zona intermedia entre los peaks de temperatura, que es donde se concentra el combustible evaporado y los hidrocarburos

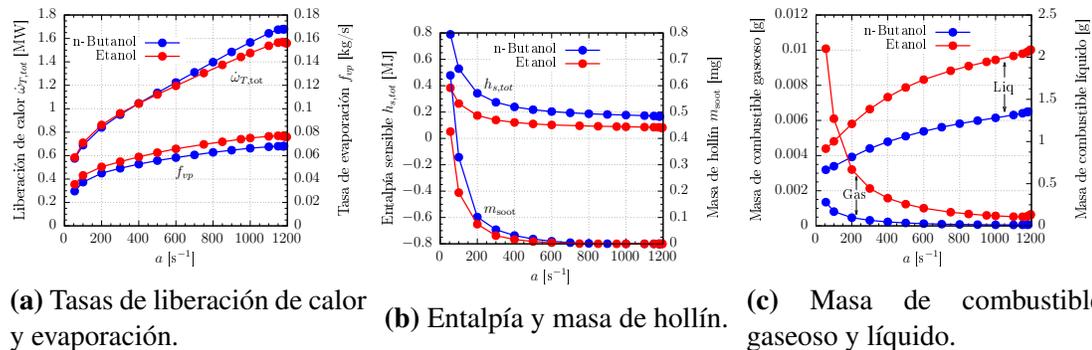


Figura 4.11: Valores acumulados de algunas variables para diferentes tasas de deformación

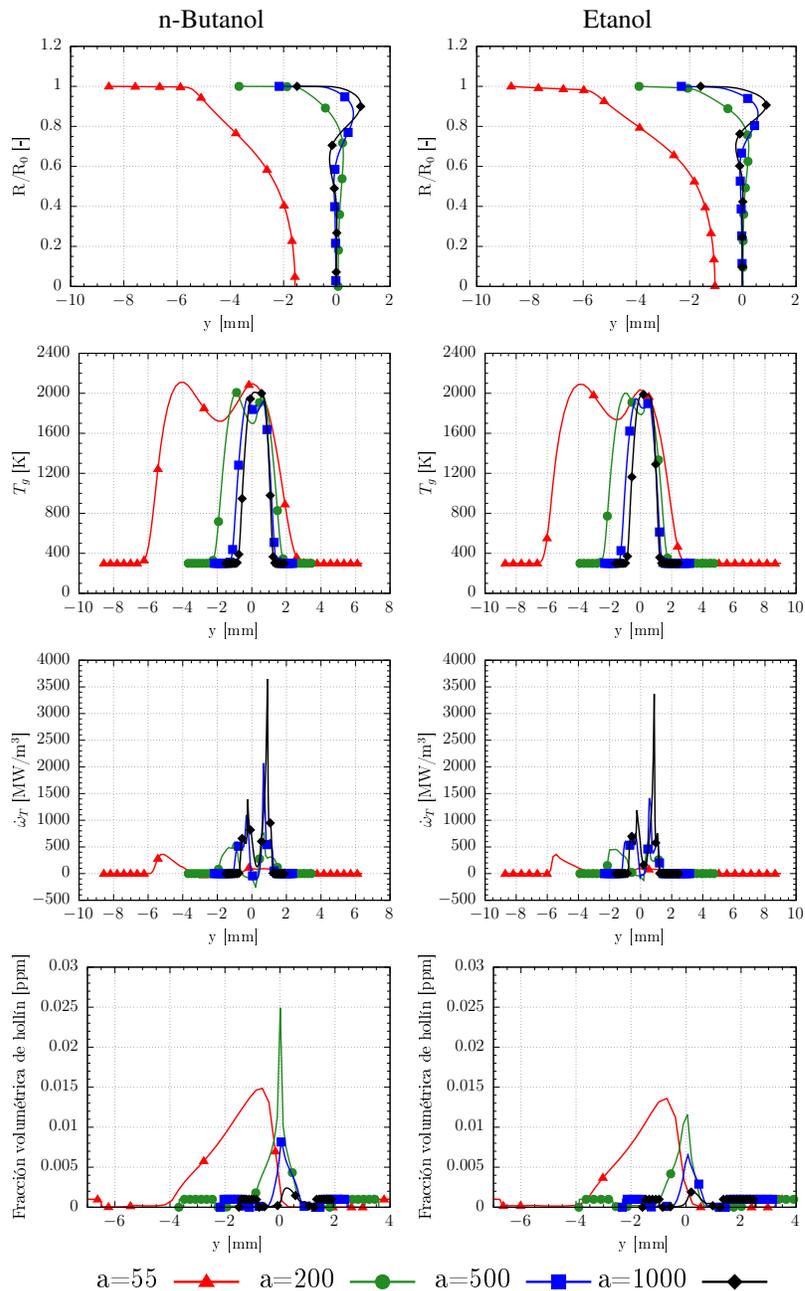


Figura 4.12: Estructuras de llama y volumen de hollín para $R_0=25$ [μm] y tasa de deformación variable. Izquierda: Llamas de n-butanol. Derecha: Llamas de etanol.

intermedios. Para $a = 200$ [s^{-1}], la mayor parte de la masa de combustible se evapora en el plano de estancamiento y la llama se vuelve más angosta. En la llama de n-butanol, se alcanza la concentración máxima de hollín debido a la evaporación localizada del combustible, que favorece la formación de hidrocarburos. Para tasas de deformación

mayores, las gotas oscilan alrededor del plano de estancamiento, el combustible se distribuye un poco más y la concentración de hollín se vuelve despreciable. Para altas tasas de deformación, los máximos locales de la tasa de liberación de calor son mayores, lo cuál se explicaría por una mayor cantidad de combustible reaccionando, resultado consistente con la discusión previa sobre la Fig. 4.11.

4.5. Análisis transiente de la formación de hollín

En esta sección se analizará la evolución en el tiempo de la concentración de hollín en llamas de spray de etanol y de n-butanol. Hay una serie de procesos por los que pasan los hidrocarburos antes que se produzca la formación de hollín y más aún para su posterior crecimiento, aglomeración y oxidación. Por lo tanto, la química del hollín suele ser lenta en comparación a otras especies. El modelo de dos ecuaciones aplicado en este trabajo ha dado buenos resultados estacionarios en llamas laminares gaseosas [97], pero son muy pocos los estudios que utilicen este modelo para analizar la evolución temporal del hollín. Las condiciones de entrada son las mismas que se mostraron en la Tabla 3.4 para el caso de spray. En la Fig. 4.13 se muestran los perfiles de las estructuras de llama obtenidas y la evolución temporal del hollín. En las Figuras 4.13a y 4.13b se muestran las estructuras de llamas de spray. Como se observó en las secciones de influencia de la tasa de deformación y del radio de gota, cuando ambos flujos contienen aire (uno de ellos perturbado por combustible líquido) en su composición, pueden generarse dos peaks de temperatura y una caída local entre éstos por el efecto de la evaporación. Es esta última posición donde se generaría una mayor concentración de C_2H_2 , especialmente en la llama de n-butanol. La concentración de OH alcanza sus valores máximos locales en las zonas de alta temperatura.

En las Figuras 4.13c y 4.13d se muestran los perfiles de la fracción volumétrica, el diámetro de partículas y la densidad de número de partículas para diferentes instantes de tiempo. El equilibrio se da aproximadamente a los 22 [ms] para ambos combustibles, lo cual no es un tiempo tan alto en términos absolutos, pero relevante en comparación con tiempos característicos de la química de otras especies. En la llama de n-butanol se obtiene un valor máximo mayor de la fracción volumétrica de hollín en comparación con la llama de etanol. Aunque se realiza una corrección de las fracciones másicas para incluir al hollín, su efecto es bajo en el resto de las estructuras de llama y el problema se podría resolver más rápido mediante un acoplamiento de una vía sin grandes diferencias

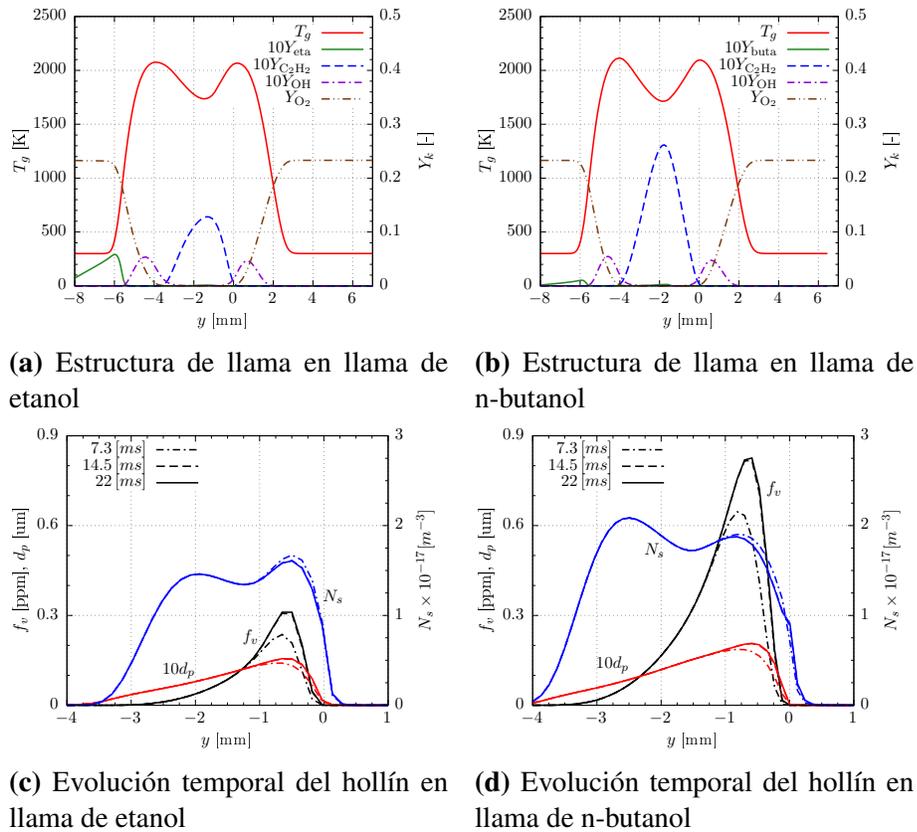


Figura 4.13: Análisis transiente de llamas de spray. Fila superior: Estructuras de llama. Fila inferior: Perfiles de hollín en diferentes instantes. Columna izquierda: Llamas de etanol. Columna derecha: Llamas de n-butanol. $a=55$ [s⁻¹], $R_0=25$ [μm]

en la evolución temporal del hollín. Si bien el hollín no se estabiliza rápidamente en el caso de estudio de esta sección, en condiciones de borde con perturbaciones (p. ej., variaciones de la velocidad de entrada en diferentes instantes), el proceso de evolución del hollín sería más sensible a los cambios, como se observa en un trabajo previo de Pitsch et. al. [110].

4.6. Influencia de la radiación

En la presente sección se estudia el efecto de las pérdidas de calor por radiación en llamas gaseosas y llamas de spray, ambas utilizando etanol y n-butanol como combustible. Para ambos casos de estudio, se comparan llamas adiabáticas con llamas radiativas. Estas últimas consideran las pérdidas de calor por radiación mediante el modelo “ópticamente angosto”. Las condiciones de borde de las llamas gaseosa y de

spray están descritas en la Tabla 3.4. En la Fig. 4.14 se muestran llamas gaseosas con y sin radiación. Como se esperaría ver, la llama con radiación sufre una caída en la temperatura, aunque es una variación de baja magnitud. La concentración de las especies químicas también cambia poco. En general, el modelo ópticamente angosto sobreestima las pérdidas de calor por radiación en llamas gaseosas en comparación con los modelos que consideran un espectro más detallado de longitudes de onda, pero el efecto que tiene la inclusión de este modelo es leve en este caso. La Fig. 4.14d muestra los coeficientes de absorción según especie, donde las especies que tienen mayor efecto en su valor son el CO_2 y el H_2O y la influencia del hollín es baja. En la Fig. 4.15 se muestra una comparación entre las llamas de spray adiabática y con radiación para llamas de etanol (Fig. 4.15a) y n-butanol (Fig. 4.15b). La mayor diferencia se ve en la zona de evaporación, con una caída de 65 [K] aproximadamente en la llama radiativa respecto a la llama adiabática. La concentración de hollín alcanza sus valores máximos un poco después que se completa la evaporación del combustible líquido y antes de

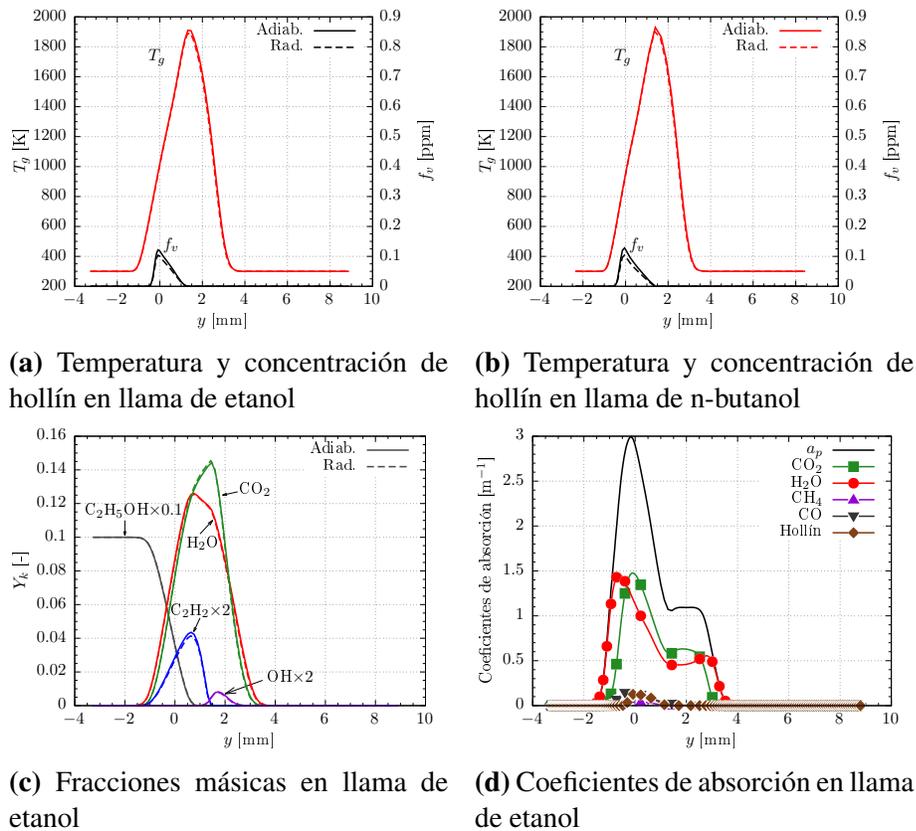


Figura 4.14: Comparación entre llamas gaseosas adiabática y radiativa

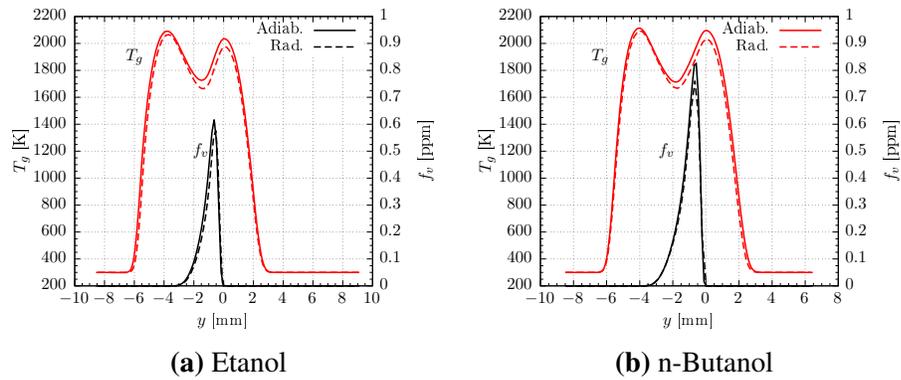


Figura 4.15: Comparación entre formulaciones adiabática y radiativa en llamas de spray de etanol y n-butanol.

llegar al punto de estancamiento, en el lado del spray. En comparación a la llama adiabática, la fracción volumétrica de hollín no tiene una disminución significativa en la llama radiativa debido al aumento en la concentración de C_2H_2 , cuyo efecto compite con la disminución de temperatura. Las demás especies químicas, ven su mayor diferencia en la zona de evaporación, como se muestra en la Fig. 4.16a. Según la Fig. 4.16b, el hollín es una de las especies que tiene mayor contribución en el coeficiente de absorción global. Si bien este parámetro es más bajo en las llamas de spray que en las llamas gaseosas, la diferencia entre la temperatura de la llama y el entorno son mayores, lo cuál explica de mejor manera la pérdida de calor mayor frente al caso gaseoso.

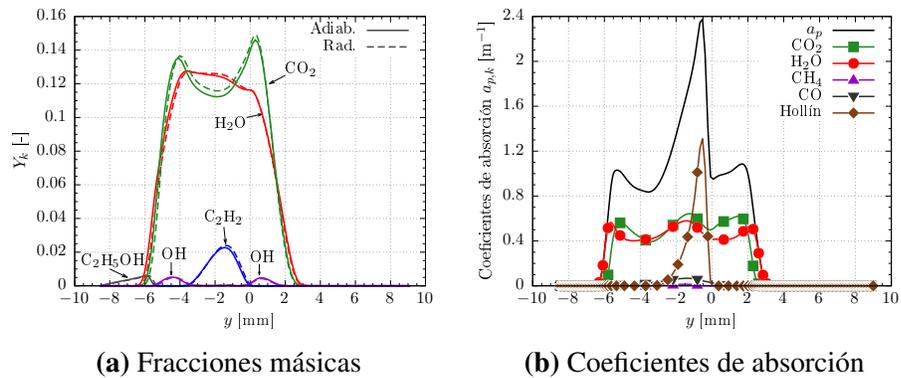


Figura 4.16: Influencia de diferentes especies en la radiación de llamas de spray de etanol

Capítulo 5

Conclusiones

En el presente trabajo se ha estudiado numéricamente la influencia de la evaporación en las estructuras de llamas de spray de n-butanol y etanol. Además, se analizó la tendencia de cada combustible a generar hollín en su combustión, considerando especialmente los efectos de la evaporación. Se utilizó como base un código computacional basado en lenguaje FORTRAN para llamas de spray en una configuración de flujos opuestos, el cual fue adaptado para incluir mecanismos detallados en formato CHEMKIN, un modelo de hollín de dos ecuaciones y el modelo de radiación “ópticamente angosto”.

Después de una validación del modelo de hollín y de los mecanismos de etanol y n-butanol, se estudiaron los efectos que tiene la razón de combustible en fase líquida (φ) en las estructuras de llama. Las tasas de liberación de calor se ven incrementadas en llamas de spray puro, lo cual se atribuye a la acumulación de combustible líquido en el sistema. La entalpía total y la masa de hollín se ven reducidas a mayor razón de combustible en fase líquida, lo que se explicaría por el efecto de la evaporación y de la alta presencia de N_2 en la mezcla entrante. La tasa de liberación de calor es ligeramente mayor en las llamas de etanol que en las de n-butanol, mientras que la masa total de hollín es superior en las llamas de n-butanol. Ambos resultados se atribuyen al exceso de combustible en las llamas de n-butanol.

Luego se analizó el efecto que tiene la variación del radio de las gotas entrantes. Las llamas de spray con radios iniciales de gotas pequeños son las que liberan la mayor cantidad de calor y también las que generan menos masa de hollín, resultados que se explicarían por un mayor tiempo de residencia de las especies en fase gaseosa. A medida que el radio inicial aumenta, las gotas comienzan a llegar hasta la posición de

estancamiento, lugar donde se genera una alta evaporación. En esta zona, la temperatura baja y hay una característica ausencia de oxidantes, por lo que la formación de hidrocarburos no quemados y de hollín es favorecida. Cuando las gotas entrantes ya son demasiado grandes, éstas sobrepasan la posición de estancamiento y oscilan alrededor de ella, llegando a amplitudes tan altas en su movimiento, que las zonas de reacción vuelven a unirse y el hollín generado se vuelve insignificante. El calor liberado es similar en ambos combustibles, aunque ligeramente superior en llamas de n-butanol. Como la tasa de evaporación es inferior en las llamas de n-butanol, se concluye que las llamas de n-butanol necesitan menos combustible que las llamas de etanol para emitir igual o mayor cantidad de calor. La masa total de hollín es mayor en la llama de n-butanol, en especial para radios de gota intermedios.

Más adelante, se estudió la influencia de la tasa de deformación en llamas de spray. La tasa de liberación de calor es mínima en llamas con bajas tasas de deformación, para luego aumentar a medida que este parámetro es incrementado, lo cuál se explica por el aumento en las tasas de evaporación. En contraste, la masa de hollín disminuye con la tasa de deformación, lo cuál se atribuye al bajo tiempo de residencia de las especies químicas. La tasa de liberación de calor y la masa de hollín son mayores en las llamas de n-butanol que en las llamas de etanol, al igual que en el estudio del tamaño de gotas.

Se revisó la evolución del hollín en llamas de spray de etanol y n-butanol al considerar un enfoque transiente en las ecuaciones de hollín. Allí se observó un valor intermedio del tiempo de estabilización en relación a otros tiempos de la química. Al igual que en secciones anteriores, la concentración de hollín llegó a valores más altos en la llama de n-butanol. Finalmente, revisando la influencia de la radiación, se observó que ésta no tiene un gran efecto en una llama gaseosa como si lo tiene en llamas de spray, donde la diferencia de temperatura con los alrededores es superior y el hollín tiene una mayor efecto en el proceso.

Este trabajo intenta avanzar un poco en el conocimiento actual sobre biocombustibles, llamas de spray y formación de hollín, que por la contingencia medioambiental mundial son temas de investigación recurrentes. A pesar del progreso realizado, quedan varios aspectos pendientes a trabajar en el futuro, entre ellos, el estudio de la influencia de la fase del combustible bajo diferentes condiciones de borde (velocidad o composición inicial), la importancia de la razón de equivalencia o el uso de modelos más detallados de hollín y de radiación. La resolución de estos temas abiertos podría permitir la generalización de los resultados obtenidos bajo diferentes geometrías.

Apéndice A

Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidad
A	Área	m^2
A_k	Símbolo de la especie química k	
A_j	Término pre-exponencial de reacción j	mol, m^3, s
a	Tasa de deformación	s^{-1}
B_M	Número de transferencia de masa de Spalding	
B_T	Número de transferencia de calor de Spalding	
C_D	Coefficiente de arrastre	
C_k	Concentración de especie k	$mol\ m^{-3}$
C_p	Calor específico a presión constante de la mezcla	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$Chem$	Término de química en ecuaciones de transporte	Unidades SI
$Conv$	Término de convección en ecuaciones de transporte	Unidades SI
D	Coefficiente de difusión molecular	$m^2\ s^{-1}$
D_T	Coefficiente de difusión térmica	$m^2\ s^{-1}$
d_p	Diámetro de partículas de hollín	m
$Diff$	Término de difusión en ecuaciones de transporte	Unidades SI
E	Valor esperado de una variable	
E_j	Energía de activación de reacción j	$J\ mol^{-1}$
$Evap$	Término de evaporación en ecuaciones de transporte	Unidades SI
F	Factor TROE	
f	Pseudo-función de corriente	$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$
f_v	Fracción volumétrica de hollín	
f_{vp}	Fuente de evaporación global	
h	Entalpía	$J\ kg^{-1}$
I	Intensidad de radiación	$W\ m^{-2}$

Símbolo	Descripción	Unidad
K_f	Tasa de reacción directa	$\text{m}^3, \text{mol}, \text{s}$
k_∞	Tasa de reacción de alta presión	$\text{m}^3, \text{mol}, \text{s}$
k_0	Tasa de reacción de baja presión	$\text{m}^3, \text{mol}, \text{s}$
K_r	Tasa de reacción inversa	$\text{m}^3, \text{mol}, \text{s}$
k_{bo}	Constante de Boltzmann	m K^{-1}
L_V	Calor latente de evaporación	J kg^{-1}
M_r	Momento de orden r	m^{-3}
m	Masa de una gota o partícula	kg
M	Masa molar	kg mol^{-1}
N_s	Densidad de número de partículas de hollín	kg^{-1}
n	Densidad de número de gotas	m^{-3}
N_A	Número de avogadro	mol^{-1}
p	Presión estática	Pa
p_k	Presión parcial de especie k	atm
P_r	Presión reducida	
q	Propiedad de un aerosol	$\text{kg}, \text{mol}, \text{m}$
Q_l	Cantidad integral en sección l	$\text{kg}, \text{m}, \text{mol}$
Q_j	Tasa de progreso de reacción j	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
\dot{Q}_{rad}	Calor transferido por radiación	W m^{-2}
r	Posición radiativa	m
R	Constante universal de gases	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_0	Radio inicial de gotas	m
s	Relación oxígeno-combustible	
s	Posición radial transformada de la gota	s
S_e	Término fuente de energía	$\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$S_{m,i}$	Término fuente de cantidad de movimiento en dirección i	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-2}$
S_v	Término fuente de evaporación de masa	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$
Sh	Número de Sherwood	
T	Temperatura	K
t	Tiempo	s
u	Velocidad radial	m s^{-1}
$V_{k,i}$	Velocidad de difusión de especie k en la dirección i	m s^{-1}
V_t	Velocidad termoforética	m s^{-1}
v	Velocidad axial	m s^{-1}

Símbolo	Descripción	Unidad
x	Coordenada radial	m
X	Fracción molar	
y	Coordenada axial	m
Y	Fracción másica	

Letra griega	Descripción	Unidad
α	Coefficiente de absorción	
β	Eficiencia de colisión en coagulación	
β_j	Exponente de Arrhenius en reacción j	
χ	Tasa de disipación escalar	s^{-1}
δ	Delta de Kronecker	
η	Coordenada de similaridad	
γ	Factor de balance	
Γ	Concentración del gas con 3ros cuerpos	$mol\ m^{-3}$
κ	Coefficiente medio de dispersión	
λ	Conductividad térmica	$J\ m^{-1}\ K^{-1}\ s^{-1}$
μ	Viscosidad del gas	$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$
ν'_{kj}	Coefficiente estequiométrico de reactante k en reacción j	
ν''_{kj}	Coefficiente estequiométrico de producto k en reacción j	
Ω	Ángulo sólido (dirección radiativa)	rad
ϕ	Razón de equivalencia	
ϕ	Escalar arbitrario	
φ	Razón de combustible en fase líquida	
Φ	Función de fase de transferencia de energía	
ρ	Densidad del gas	$kg\ m^{-3}$
σ	Coefficiente de Stefan-Boltzmann	$W\ m^{-2}\ K^{-4}$
τ	Tiempo transformado	s
θ	Temperatura adimensional	
ξ	Fracción de mezcla	
Ξ	Parámetro característico	
$\dot{\omega}$	Tasa de reacción específica	$kg\ m^{-3}\ s^{-1}$
$\dot{\omega}_T$	Liberación de calor	$W\ m^{-3}$
ζ	Coordenada radial de gota	
ζ_s	Radio adimensional de gota	

Subíndice	Descripción
$-\infty$	Condición de frontera del lado izquierdo del contraflujo
$+\infty$	Condición de frontera del lado derecho del contraflujo
0	Condición inicial
b	Cuerpo negro
c	Propiedad crítica
F	Combustible
f	Película alrededor de las gotas
g	Fase gaseosa
j	Índice de grupo de gotas
l	Fase líquida
k	Índice de especie química
s	Hollín
T	Térmico o referido a la temperatura
t	Transversal o normal al flujo
tot	Cantidad total
v	Cantidad en base volumétrica
vp	Vapor de combustible

Superíndice	Descripción
'	Derivada espacial
·	Derivada en el tiempo
–	Promedio
~	Promedio Favre
F	Lado combustible
O	Lado oxidante

Acento	Descripción
–	Promedio
~	Promedio Favre

Bibliografía

- [1] BP, Bp statistical review of world energy, 68th ed. (2018).
- [2] M. C. Chiong, C. T. Chong, J. Ng, S. S. Lam, M. Tran, W. W. F. Chong, M. N. M. Jaafar, A. Valera-Medina, Liquid biofuels production and emissions performance in gas turbines: A review, *Energy Conversion and Management* 173 (2018) 640–658.
- [3] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble, *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, Springer, 2006.
- [4] G. Continillo, W. A. Sirignano, Counterflow spray combustion modeling, *Combustion and Flame* 81 (3-4) (1990) 325–340.
- [5] H. Wang, M. Frenklach, A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames, *Combustion and Flame* 110 (1997) 173–221.
- [6] G. Smith, D. Golden, M. Frenklach, N. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. Bowman, R. Hanson, S. Song, W. G. Jr., V. Lissianski, Z. Qin, GRI-Mech 3.0, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [7] Z. Luo, C. Yoo, E. Richardson, J. Chen, C. Law, T. Lu, Chemical explosive mode analysis for a turbulent lifted ethylene jet flame in highly-heated coflow, *Combustion and Flame* 159 (2012) 265–274.
- [8] J. Hwang, S. Chung, Growth of soot particles in counterflow diffusion flames of ethylene, *Combustion and Flame* 125 (2001) 752–762.

- [9] S. M. Sarathy, M. J. Thomson, C. Togbé, P. Dagaut, F. Halter, C. Mounaim-Rouselle, An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion, *Combustion and Flame* 156 (4) (2009) 852–864.
- [10] S. Shafiee, E. Topal, When will fossil fuel reserves be diminished?, *Energy Policy* 37 (2009) 181–189.
- [11] K. I. Burshaid, M. A. Hamdan, The reduction of soot formation from fuels using oxygenates additives, *Energy Conversion and Management* 65 (2013) 751–754.
- [12] Y.-S. Jang, A. Malaviya, C. Cho, J. Lee, S. Y. Lee, Butanol production from renewable biomass by clostridia, *Bioresource Technology* 123 (2012) 653–663.
- [13] Y. Oh, K.-R. Hwang, C. Kim, J. R. Kim, J.-S. Lee, Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review, *Bioresource Technology* 257 (2018) 320–333.
- [14] M. L. Lopes, S. C. de Lima Paulillo, A. Godoy, R. A. Cherubin, M. S. Lorenzi, F. H. Carvalho, C. D. Bernardino, H. B. de Amorim Neto, H. V. de Amorim, Ethanol production in brazil: a bridge between science and industry, *Biotechnology and Industry Microbiology* 47 (2016) 64–76.
- [15] A. K. Singh, N. Garg, A. K. Tyagi, Viable feedstock options and technological challenges for ethanol production in india, *Current Science* 111 (5) (2016) 815–822.
- [16] S. K. Bhatia, S.-H. Kim, J.-J. Yoon, Y.-H. Yang, Current status and strategies for second generation biofuel production using microbial systems, *Energy Conversion and Management* 148 (2017) 1142–1156.
- [17] T. Mathimani, A. Pugazhendhi, Utilization of algae for biofuel, bio-products and bio-remediation, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 17 (2019) 326–330.
- [18] M. C. Deprá, A. M. dos Santos, I. A. Severo, A. B. Santos, L. Q. Zepka, E. Jacob-Lopes, Microalgal biorefineries for bioenergy production: Can we move from concept to industrial reality?, *BioEnergy Research* 11 (2018) 727–747.

- [19] K. Karimi, M. Tabatabaei, I. S. Horváth, R. Kumar, Recent trends in acetone, butanol and ethanol (abe) production, *Biofuel Research Journal* 8 (2015) 301–308.
- [20] P. S. Nigam, A. Singh, Production of liquid biofuels from renewable resources, *Progress in Energy and Combustion Science* 37 (2011) 52–68.
- [21] D. Turner, H. Xu, R. F. Cracknell, V. Natarajan, X. Chen, Combustion performance of bio-ethanol at various blend ratios in a gasoline direct injection engine, *Fuel* 90 (5) (2011) 1999–2006.
- [22] Y. Wang, S.-H. Ho, H.-W. Yen, D. Nagarajan, N.-Q. Ren, S. Li, Z. Hu, D.-J. Lee, A. Kondo, J.-S. Chang, Current advances on fermentative biobutanol production using third generation feedstock, *Biotechnology Advances* 35 (2017) 1049–1059.
- [23] N. Qureshi, A. Lolas, H. P. Blaschek, Soy molasses as fermentation substrate for production of butanol using *Clostridium beijerinckii* ba101, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 26 (5) (2001) 290–295.
- [24] S. Szwaja, J. D. Naber, Combustion of n-butanol in a spark-ignition ic engine, *Fuel* 89 (2010) 1573–1582.
- [25] S. S. Merchant, E. F. Zanoelo, R. L. Speth, M. R. Harper, K. M. V. Geem, W. H. Green, Combustion and pyrolysis of iso-butanol: Experimental and chemical kinetic modeling study, *Combustion and Flame* 160 (10) (2013) 1907–1929.
- [26] C. Xue, J. Zhao, C. Lu, S.-T. Yang, F. Bai, I.-C. Tang, High-titer n-butanol production by *clostridium acetobutylicum* jb200 in fed-batch fermentation with intermittent gas stripping, *Biotechnology and Bioengineering* 109 (11) (2012) 2746–2756.
- [27] S. M. Sarathy, S. Vranckx, K. Yasunaga, M. Mehl, P. Oβwald, W. K. Metcalfe, C. K. Westbrook, W. J. Pitz, K. Kohse-Höinghaus, R. X. Fernandes, H. J. Curran, A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers, *Combustion and Flame* 159 (6) (2012) 2028–2055.
- [28] K. B. Brady, C.-J. S. X. Hui, Comparative study of the counterflow forced ignition of the butanol isomers at atmospheric and elevated pressures, *Combustion and Flame* 165 (2016) 34–49.

- [29] H. Wang, R. D. Reitz, M. Yao, B. Yang, Q. Jiao, L. Qiu, Development of an n-heptane-n-butanol-pah mechanism and its application for combustion and soot prediction, *Combustion and Flame* 160 (2013) 504–519.
- [30] F. Williams, *Combustion Theory*, Oxford University Press, 1985.
- [31] B. Abramzon, W. A. Sirignano, Droplet vaporization model for spray combustion calculations, *International journal of heat and mass transfer* 32 (9) (1989) 1605–1618.
- [32] P. Jenny, D. Roekaerts, N. Beishuizen, Modeling of turbulent dilute spray combustion, *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (6) (2012) 846–887.
- [33] N. Darabiha, F. Lacas, J. C. Rolon, S. Candel, Laminar counterflow spray diffusion flames: A comparison between experimental results and complex chemistry calculations, *Combustion and Flame* 95 (3) (1993) 261–275.
- [34] M. Massot, M. Kumar, A. Gomez, M. D. Smooke, Counterflow spray diffusion flames of heptane: computations and experiments, *Proceedings of the the Comb. Institute* 27 (1998) 1975–1983.
- [35] E. Gutheil, W. A. Sirignano, Counterflow spray combustion modeling with detailed transport and detailed chemistry, *Combustion and Flame* 113 (1-2) (1998) 92–105.
- [36] H. Olguin, E. Gutheil, Influence of evaporation on spray flamelet structures, *Combustion and Flame* 161 (2014) 981–996.
- [37] C. Crowe, J. Schwarzkopf, M. Sommerfeld, Y. Tsuji, *Multiphase Flows with Droplets and Particles*, Vol. 2, CRC Press, 2012.
- [38] D. Schlotz, E. Gutheil, Modeling of laminar mono- and bidisperse liquid oxygen/hydrogen spray flames in the counterflow configuration, *Combustion Science and Technology* 158 (1) (2000) 195–210.
- [39] N. Peters, *Turbulent Combustion*, Cambridge University Press, 2000.
- [40] N. Peters, Laminar diffusion flamelet models in non-premixed turbulent combustion, *Progress in energy and combustion science* 10 (3) (1984) 319–339.

- [41] H. Pitsch, N. Peters, A consistent flamelet formulation for non-premixed combustion considering differential diffusion effects, *Combustion and Flame* 114 (1-2) (1998) 26–40.
- [42] H. Pitsch, M. Chen, N. Peters, Unsteady flamelet modeling of turbulent hydrogen-air diffusion flames, *27th Symposium (International) on Combustion* (1998) 1057–1064.
- [43] H. Pitsch, C. M. Cha, S. Fedotov, Flamelet modelling of non-premixed turbulent combustion with local extinction and re-ignition, *Combustion Theory and Modelling* 7 (2003) 317–332.
- [44] A. Klimenko, R. Bilger, Conditional moment closure for turbulent combustion, *Progress in Energy and Combustion Science* 25 (1985) 119–192.
- [45] S. Pope, Pdf methods for turbulent reactive flows, *Progress in Energy and Combustion Science* 112 (1985) 119–192.
- [46] A. Y. Klimenko, S. B. Pope, The modeling of turbulent reactive flows based on multiple mapping conditioning, *Physics of Fluids* 15 (7) (2003) 1907–1925.
- [47] C. Hollmann, E. Gutheil, Modeling of turbulent spray diffusion flames including detailed chemistry, *Combustion and Flame* 26 (1) (1996) 1731–1738.
- [48] C. Hollmann, E. Gutheil, Flamelet-modeling of turbulent spray diffusion flames based on a laminar spray flame library, *Combustion Science and Technology* 135 (1998) 175–192.
- [49] M. Mortensen, R. W. Bilger, Derivation of the conditional moment closure equations for spray combustion, *Combustion and Flame* 156 (2009) 62–72.
- [50] B. Franzelli, B. Fiorina, N. Darabiha, A tabulated chemistry method for spray combustion, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013) 1659–1666.
- [51] H. Olguin, A. Scholtissek, S. Gonzalez, F. Gonzalez, M. Ihme, C. Hasse, E. Gutheil, Closure of the scalar dissipation rate in the spray flamelet equations through a transport equation for the gradient of the mixture fraction, *Combustion and Flame* 208 (2019) 330–350.

- [52] N. Khan, M. J. Cleary, O. T. Stein, A. Kronenburg, A two-phase MMC–LES model for turbulent spray flames, *Combustion and Flame* 193 (2018) 424–439.
- [53] S.-A. B. Al-Omari, K. Kawajiri, T. Yonesawa, Soot processes in a methane-fueled furnace and their impact on radiation heat transfer to furnace walls, *International journal of heat and mass transfer* 44 (13) (2001) 2561–2581.
- [54] M. Frenklach, Reaction mechanism of soot formation in flames, *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) 2028–2037.
- [55] Z. A. Mansurov, Soot formation in combustion processes, *Combustion, Explosion and Shock Waves* 41 (6) (2005) 727–744.
- [56] N. A. Slavinskaya, P. Frank, A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames, *Combustion and Flame* 156 (2009) 1705–1722.
- [57] Y. Wang, S. Chung, Soot formation in laminar counterflow flames, *Progress in Energy and Combustion Science* 74 (2019) 152–238.
- [58] H. Olguin, Theoretical and numerical analysis of laminar spray flames for use in turbulent spray combustion modeling, Ph.D. thesis, University of Heidelberg (2014).
- [59] A. Calam, B. Aydoğan, S. Halis, The comparison of combustion, engine performance and emission characteristics of ethanol, methanol, fusel oil, butanol, isopropanol and naphtha with n-heptane blends on HCCI engine, *Fuel* 266 (2020) 1–9.
- [60] Z. Tian, X. Zhen, Y. Wang, D. Liu, X. Li, Comparative study on combustion and emission characteristics of methanol, ethanol and butanol fuel in TISI engine, *Fuel* 259.
- [61] M. Lapuerta, J. Rodríguez-Fernández, D. Fernández-Rodríguez, R. Patiño-Camino, Modeling viscosity of butanol and ethanol blends with diesel and biodiesel fuels, *Fuel* 199 (2017) 332–338.
- [62] L. Ning, Q. Duan, Z. Chen, H. Kou, B. Liu, B. Yang, K. Zeng, A comparative study on the combustion and emissions of a non-road common rail diesel engine

- fueled with primary alcohol fuels (methanol, ethanol, and n-butanol)/diesel dual fuel, *Fuel* 266.
- [63] M. S. Agathou, D. C. Kyritsis, An experimental comparison of non-premixed bio-butanol flames with the corresponding flames of ethanol and methane, *Fuel* 90 (2011) 255–262.
- [64] C. Mitsingas, D. Kyritsis, Comparative evaluation of extinction through strain among three alcoholic butanol isomers in non-premixed counterflow flames, *Journal of Energy Engineering* 140 (3) (2014) 1–5.
- [65] A. Khosousi, F. Liu, S. Dworkin, N. Eaves, M. Thomson, X. He, Y. Dai, Y. Gao, F. Liu, S. Shuai, J. Wang, Experimental and numerical study of soot formation in laminar coflow diffusion flames of gasoline/ethanol blends, *Combustion and Flame* 162 (10) (2015) 3925–3933.
- [66] F. Yan, L. Xu, Y. Wang, S. Park, S. Sarathy, S. Chung, On the opposing effects of methanol and ethanol addition on PAH and soot formation in ethylene counterflow diffusion flames, *Combustion and Flame* 202 (2019) 228–242.
- [67] P. Singh, X. Hui, C.-J. Sung, Soot formation in non-premixed counterflow flames of butane and butanol isomers, *Combustion and Flame* 164 (2016) 167–182.
- [68] I. Frenzel, H. Krause, D. Trimis, Study on the influence of ethanol and butanol addition on soot formation in iso-octane flames, *Energy Procedia* 120 (2017) 721–728.
- [69] D. Du, H. Wang, C. Law, Soot formation in counterflow ethylene diffusion flames from 1 to 2.5 atmospheres, *Combustion and Flame* 113 (1-2) (1998) 264–270.
- [70] X. Xue, P. Singh, C. J. Sung, Soot formation in counterflow non-premixed ethylene flames at elevated pressures, *Combustion and Flame* 195 (2018) 253–266.
- [71] P. Joo, B. Gigone, E. Griffin, M. Christensen, O. Gülder, Soot primary particle size dependence on combustion pressure in laminar ethylene diffusion flames, *Fuel* 220 (2018) 464–470.

- [72] E. Griffin, M. Christensen, O. Gülder, Effect of ethanol addition on soot formation in laminar methane diffusion flames at pressures above atmospheric, *Combustion and Flame* 193 (2018) 306–312.
- [73] C. Chevalier, Entwicklung eines detaillierten reaktionmechanismus zur modellierung der verbrennungsprozesse von kohlenwasserstoffen bei hoch- und niedertemperaturbedingungen, Ph.D. thesis, Universität Stuttgart (1993).
- [74] N. M. Marinov, A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation, *International Journal of Chemical Kinetics* 31 (2) (1999) 183–220.
- [75] P. Saxena, F. A. Williams, Numerical and experimental studies of ethanol flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007) 1149–1156.
- [76] C. Olm, T. Varga, E. Valko, S. Hartl, C. Hasse, T. Turanyi, Development of an ethanol combustion mechanism based on a hierarchical optimization approach, *International Journal of Chemical Kinetics* 48 (8) (2016) 423–441.
- [77] K. B. Brady, C.-J. S. X. Hui, K. E. Niemeyer, Counterflow ignition of n-butanol at atmospheric and elevated pressures, *Combustion and Flame* 162 (2015) 3596–3611.
- [78] A. Katoch, A. Alfazazi, S. M. Sarathy, S. Kumar, Experimental and numerical investigations on the laminar burning velocity of n-butanol + air mixtures at elevated temperatures, *Fuel* 249 (2019) 36–44.
- [79] U. Vandsburger, I. Kennedy, I. Glassman, Sooting counterflow diffusion flames with varying oxygen index, *Combustion Science and Technology* 39 (1984) 263–285.
- [80] J. B. Greenberg, N. Sarig, An analysis of multiple flames in counterflow spray combustion, *Combustion and Flame* 104 (1996) 431–459.
- [81] L. Gao, Y. D'Angelo, I. Silverman, A. Gomez, M. Smooke, Quantitative comparison of detailed numerical computations and experiments in counterflow spray diffusion flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 26 (1997) 1739–1746.

- [82] N.-H. Chen, B. Rogg, K. N. C. Bray, Modelling laminar two-phase counterflow flames with detailed chemistry and transport, 24th Symposium (International) on Combustion (1992) 1513–1521.
- [83] M. Nakamura, F. Akamatsu, R. Kurose, M. Katsuki, Combustion mechanism of liquid fuel spray in a gaseous flame, *Physics of Fluids* 17 (12) (2005) 1–14.
- [84] R. J. Kee, K. Yamashita, H. Zhu, A. M. Dean, The effects of liquid-fuel thermophysical properties, carrier-gas composition, and pressure, on strained opposed-flow non-premixed flames, *Combustion and Flame* 158 (6) (2011) 1129–1139.
- [85] C. Wang, A. Dean, H. Zhu, R. Kee, The effects of multicomponent fuel droplet evaporation on the kinetics of strained opposed-flow diffusion flames, *Combustion and Flame* 160 (2) (2013) 265–275.
- [86] H. Olguin, P. Hindelberg, E. Gutheil, Numerical and theoretical analysis of laminar counterflowing spray flames for use in turbulent combustion modeling, *Proceedings of the ASME 2014 4th Joint US-European Fluids Engineering Division Summer Meeting* 1 (2014) 1–10.
- [87] H. Olguin, E. Gutheil, Theoretical and numerical study of evaporation effects in spray flamelet modeling, in: B. Merci, E. Gutheil (Eds.), *Experiments and Numerical Simulations of Turbulent Combustion of Diluted Sprays*, Vol. 19 de la Serie ERCOFTAC, Springer International Publishing, Heidelberg, 2014, pp. 79–106.
- [88] H. Olguin, E. Gutheil, Derivation and evaluation of a multi-regime spray flamelet model, *Zeitschrift für Physicalische Chemie* 229 (4) (2015) 461–482.
- [89] L. Ma, D. Roekaerts, Numerical study of the multi-flame structure in spray combustion, *Proceedings of the Combustion Institute* 36 (2) (2017) 2603–2613.
- [90] H. Watanabe, R. Kurose, S. Komori, H. Pitsch, Effects of radiation on spray flame characteristics and soot formation, *Combustion and Flame* 152 (2008) 2–13.
- [91] J. Hayashi, H. Watanabe, R. Kurose, F. Akamatsu, Effects of fuel droplet size on soot formation in spray flames formed in a laminar counterflow, *Combustion and Flame* 158 (2011) 2559–2568.

- [92] P. A. Tesner, T. D. Smegiriova, V. G. Knorre, Kinetics of dispersed carbon formation, *Combustion and Flame* 17 (1971) 253–260.
- [93] I. M. Khan, C. H. T. Wang, B. E. Langridge, Coagulation and combustion of soot particles in diesel engines, *Combustion and Flame* 17 (1971) 409–419.
- [94] M. Frenklach, S. J. Harris, Aerosol dynamics modeling using the method of moments, *Journal of Colloid and Interface Science* 118 (1) (1987) 252–261.
- [95] M. Frenklach, Dynamics of discrete distribution for smoluchowski coagulation model, *Journal of Colloid and Interface Science* 108 (1) (1985) 237–242.
- [96] M. Frenklach, Method of moments with interpolative closure, *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 2229–2239.
- [97] K. M. Leung, R. P. Lindstedt, W. P. Jones, A simplified reaction mechanism for soot formation in nonpremixed flames, *Combustion and Flame* 87 (1991) 289–305.
- [98] H. Guo, K. Thomson, G. Smallwood, On the effect of carbon monoxide addition on soot formation in a laminar ethylene/air coflow diffusion flame, *Combustion and Flame* 156 (2009) 1135–1142.
- [99] A. D’Anna, J. Kent, A model of particulate and species formation applied to laminar, nonpremixed flames for three aliphatic-hydrocarbon fuels, *Combustion and Flame* 152 (4) (2008) 573–587.
- [100] T. Blacha, M. D. Domenico, P. Gerlinger, M. Aigner, Soot predictions in premixed and non-premixed laminar flames using a sectional approach for pahas and soot, *Combustion and Flame* 159 (2012) 181–193.
- [101] C. Eberle, P. Gerlinger, M. Aigner, A sectional pah model with reversible pah chemistry for cfd soot simulations, *Combustion and Flame* 179 (2017) 63–73.
- [102] I. M. Kennedy, C. Yam, D. C. Rapp, R. J. Santoro, Modeling and measurements of soot and species in a laminar diffusion flame, *Combustion and Flame* 107 (4) (1996) 368–382.
- [103] R. Said, A. Garo, R. Borghi, Soot formation modeling for turbulent flames, *Combustion and Flame* 108 (1997) 71–86.

- [104] J. B. Moss, C. D. Stewart, K. J. Syed, Flowfield modelling of soot formation at elevated pressure, 22nd Symposium (International) on Combustion (1988) 413–423.
- [105] J. B. Moss, C. D. Stewart, K. J. Young, Modeling soot formation and burnout in a high temperature laminar diffusion flame burning under oxygen-enriched conditions, *Combustion and Flame* 101 (1995) 491–500.
- [106] I. M. Kennedy, W. Kollmann, J.-Y. Chen, A model for soot formation in a laminar diffusion flame, *Combustion and Flame* 81 (1990) 73–85.
- [107] P. Lindstedt, Simplified soot nucleation and surface growth steps for non-premixed flames, in: H. Bockhorn (Ed.), *Soot Formation in Combustion*, Vol. 1 of Springer Series in Chemical Physics, Springer-Verlag, 1994, Ch. 27, pp. 417–441.
- [108] D. Carbonell, A. Oliva, C. D. Perez-Segarra, Implementation of two-equation soot flamelet models for laminar diffusion flames, *Combustion and Flame* 156 (2009) 621–632.
- [109] R. S. Barlow, A. N. Karpetis, J. H. Frank, Scalar profiles and soot formation in laminar opposed-flow partially premixed methane/air flames, *Combustion and Flame* 127 (2001) 2102–2118.
- [110] H. Pitsch, E. Riesmeier, N. Peters, Unsteady flamelet modeling of soot formation in turbulent diffusion flames, *Combustion Science and Technology* 158 (2000) 389–406.
- [111] F. Liu, H. Guo, G. J. Smallwood, M. E. Hafi, Effects of gas and soot radiation on soot formation in counterflow ethylene diffusion flames, *Journal of Quantitative Spectroscopy* 84 (2004) 501–511.
- [112] A. Cuoci, A. Frassoldati, T. Faravelli, E. Ranzi, Formation of soot and nitrogen oxides in unsteady counterflow diffusion flames, *Combustion and Flame* 156 (2009) 2010–2022.
- [113] D. Carbonell, Numerical studies of diffusion flames. special emphasis on flamelet concept and soot formation, Ph.D. thesis, Universitat Politècnica de Catalunya (2008).

- [114] W. A. Fiveland, Three-dimensional radiative heat-transfer solutions by the discrete-ordinates method, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* 2 (4) (1988) 309–316.
- [115] J. R. Howell, M. Perlmutter, Monte carlo solution of thermal transfer through radiant media between gray walls, *Journal of Heat Transfer* 86 (1) (1964) 116–122.
- [116] T. Poinso, D. Veynante, *Theoretical and numerical combustion*, RT Edwards, Inc., 2005.
- [117] S. Gordon, B. J. McBride, Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and chapman-jouguet detonations, NASA Report SP-273.
- [118] R. J. Kee, J. Warnatz, J. A. Miller, A fortran computer code package for the evaluation of gas-phase viscosities, conductivities, and diffusion coefficients.[chemkin], Tech. rep., Sandia National Labs., Livermore, CA (USA) (1983).
- [119] E. Gutheil, Structure and extinction of laminar ethanol-air spray flames, *Combustion Theory and Modelling* 5 (2) (2001) 131–145.
- [120] E. Gutheil, Multiple solutions for structures of laminar counterflow spray flames, *Progress in Computational Fluid Dynamics, an International Journal* 5 (7) (2005) 414–419.
- [121] G. L. Hubbard, V. E. Denny, A. F. Mills, Droplet evaporation: effects of transients and variable properties, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 18 (9) (1975) 1003–1008.
- [122] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O’Connell, *The properties of gases and liquids*, Vol. 5, Mcgraw-hill New York, 2001.
- [123] M. Shahsavan, J. H. Mack, Numerical study of a boosted hcci engine fueled with n-butanol and isobutanol, *Energy Conversion and Management* 157 (2018) 28–40.
- [124] J. H. Kent, H. G. Wagner, Soot measurements in laminar ethylene diffusion flames, *Combustion and Flame* 47 (1982) 53–65.

- [125] J. Nagle, R. F. Strickland-Constable, Oxidation of carbon between 1000-2000°C, Proceedings of the 5th Carbon Conference 1 (1961) 154–164.
- [126] D. Bradley, G. Dixon-Lewis, S. E.-D. Habik, E. M. J. Mushi, The oxidation of graphite powder in flame reaction zones, 20th Symposium (International) on Combustion (1984) 931–940.
- [127] H. K. Versteeg, W. Malalasekera, An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method, Pearson Education, 2007.
- [128] R. Demarco, J. Consalvi, A. Fuentes, A calibrated soot production model for ethylene inverse diffusion flames at different Oxygen Indexes, Fuel 212 (2018) 1–11.