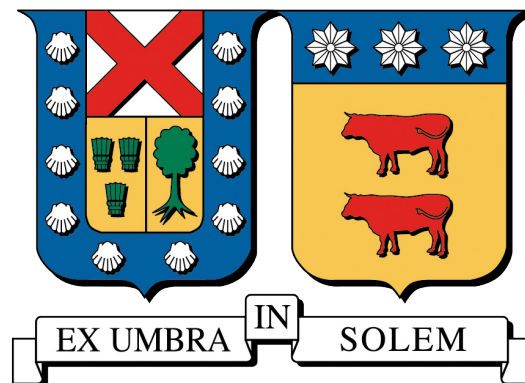


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INDUSTRIAS
VALPARAISO- CHILE



**EFFECTOS DE LA MEZCLA DE ETILENO Y PROPANO SOBRE
LA PRODUCCIÓN DE HOLLÍN EN UNA LLAMA DE DIFUSIÓN
LAMINAR**

IGNACIO ANTONIO CASTILLO RUBIO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL INDUSTRIAL

PROFESOR GUÍA : DR. RODRIGO DEMARCO BULL.
PROFESOR CORREFERENTE : DR. JORGE CONTRERAS RODRIGUEZ

DICIEMBRE 2017

RESUMEN EJECUTIVO

En la actualidad, la combustión es el principal método para la obtención de energía tanto a nivel industrial como doméstico. Generándose con este proceso contaminantes que significan perjuicios para el medio ambiente, la salud de las personas y para el desempeño de los procesos industriales, aumentando el costo de estos y disminuyendo la vida útil de equipos involucrados. Es por esto que se hace fundamental el entender de la mejor manera posible como ocurre este proceso. Este trabajo busca evaluar experimentalmente la producción de hollín de la mezcla de dos hidrocarburos, etileno y propano en llamas de difusión laminar en disposición coflujo.

Se evalúan cinco llamas de difusión laminar de mezclas de etileno y propano. Mediante el método no intrusivo Line-of-sight-attenuation (LOSA) se mide la producción de hollín generado por el proceso de combustión en cada llama. Las llamas estudiadas están compuestas por: (i) 100 % etileno 0 % propano, (ii) 85 % etileno, 15 % propano, (iii) 60 % etileno 40 % propano, (iv) 30 % etileno 70 % propano y (v) 100 % etileno 0 % propano. Se utilizó como oxidante aire comprimido.

Se concluye que en la mezcla estudiada existen efectos sinérgicos para porcentajes pequeños de propano mezclado con etileno, encontrándose un máximo en la mezcla con 15 % de propano, cuya producción de hollín es aproximadamente un 35 % mayor que para la llama de etileno puro. El efecto disminuye hasta desaparecer al aumentar el porcentaje de propano en la mezcla.

Índice de Contenidos

1. Introducción	1
1.1. Objetivo	5
1.2. Objetivos específicos	5
2. Marco Teórico	6
2.1. Teoría de llamas	6
2.1.1. Llamas de difusión	6
2.1.2. Formación del hollín	9
2.2. Mezcla de combustibles	13
3. Métodos y técnicas experimentales	29
3.1. Medición de altura	30
3.2. Line-of-sight attenuation (LOSA)	30
3.2.1. Absorción/Emisión Modulada	32
3.2.2. Deconvolución	33
3.3. Equipos e instrumentos utilizados	36
3.3.1. Dispositivos ópticos	39
3.4. Campaña experimental	40
4. Resultados	43
4.1. Altura de llama	43
4.2. Fracción volumétrica de hollín	46
5. Conclusiones	54
Bibliografía	57

Índice de Tablas

3.1. Campaña experimental	41
4.1. Altura de llama	43
4.2. Altura de llama visible	44

Índice de Figuras

1.1. Matriz energética primaria.	1
1.2. Cambios en la temperatura y nivel de mar	2
1.3. Simulación, mediante el modelo PRECIS-DGF, del cambio de la temperatura del aire cerca de la superficie (Promedio anual) para fines de siglo (2070-2100).	3
2.1. Apariencia de una llama en configuración cilíndrica en coflujo	7
2.2. Diagrama esquemático de la estructura de la zona de hollín. (a) Llama de difusión en contraflujo ubicada en el lado del oxidante y (b) en el lado del combustible, (c) llama de difusión en coflujo en disposición normal e (d) inversa.	8
2.3. Imagen típica de una muestra de hollín en una llama de difusión laminar etileno/aire.	9
2.4. Diagrama esquemático de las etapas en el proceso de formación de hollín	11
2.5. Fracción volumétrica de hollín normalizada, como función del porcentaje de propano, para llamas de difusión en contraflujo de una mezcla de etileno y propano.	15
2.6. Concentraciones de C_2H_2 y C_3H_3 para varias mezclas de etileno-propano en contraflujo.	16
2.7. Fracción volumétrica máxima de hollín normalizada como función del porcentaje de mezcla para llamas de difusión en coflujo, para mezclas de etileno-propano, etileno-etano y etileno-metano.	17
2.8. Máxima temperatura y fracción volumétrica de hollín a lo largo del eje central como función del porcentaje de dopaje con metano (β) para una llama de difusión laminar en disposición coflujo.	19
2.9. Señales LII máximas normalizadas a lo largo de la línea central del contraflujo para las llamas de mezcla de etileno y metano/ etano/ propano/ propeno.	21
2.10. Señales PAH LIF máximas normalizadas a lo largo de la línea central del contraflujo para las llamas de mezcla de etileno y metano/ etano/ propano/ propeno.	22
2.11. Perfil de densidad de partículas como función de la distancia al inyector de combustible.	23
2.12. Perfil de tamaño de partícula como función de la distancia al inyector de combustible.	24

2.13. Modelo de formación de benceno a partir de una mezcla de etileno con 10 % de propano para una llama de contraflujo.	27
2.14. Modelo de crecimiento de benceno hasta coronene para una mezcla de etileno con 10 % de propano para una llama de contraflujo.	28
3.1. Geometría de una llama estable de difusión laminar.	29
3.2. Esquema método onion-peeling.	33
3.3. Quemador Gülder.	36
3.4. Flujometro Brooks.	37
3.5. Monitor 0254.	38
3.6. Mezclador.	38
3.7. Montaje experimental LOSA.	39
4.1. Aturas de llama obtenidas, comparadas con Escudero et al. (2016).	44
4.2. Fracción en volumen de hollín máxima como función del porcentaje de propano en mezcla con etileno.	46
4.3. Perfil de producción de hollín para distintos % de propano.	47
4.4. Fracción en volumen de hollín máxima como función del porcentaje de propano en mezcla con etileno	48
4.5. Perfiles radiales de fracción volumétrica de hollín para distintos % de propano.	50
4.6. Fracción en volumen máxima de hollín integrada para mezclas de propano y etileno en función del porcentaje de propano.	51
4.7. Fracción en volumen de hollín integrada como función del porcentaje de propano en mezcla con etileno.	52

1 | Introducción

A nivel mundial, en los últimos 40 años, la producción y el consumo de energía se ha duplicado. El aumento de la capacidad productiva, de la población y del sector transporte son algunos de los factores que explican este crecimiento. La forma de producción energética más utilizada a nivel industrial, comercial y doméstico es la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). Chile no queda ajeno a esta situación: actualmente la matriz energética está compuesta en cerca de un 70 % por gas, petróleo y carbón como fuentes de energía primaria (Figura 1.1).

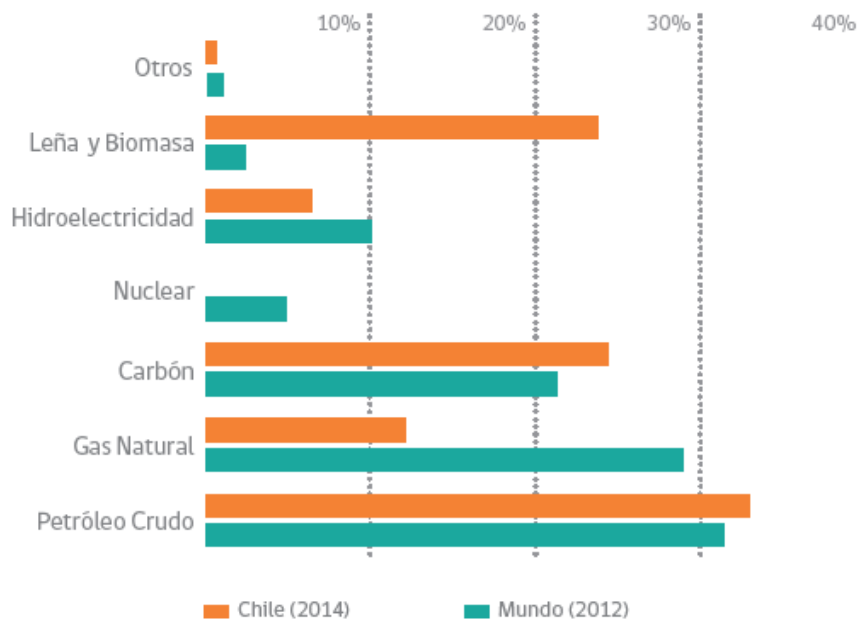


Figura 1.1: Matriz energética primaria.

Fuente: Ministerio de Energía.

Uno de los principales efectos de la combustión en el planeta: es el cambio climático.

Si bien este proceso tiene más de una causa (inestabilidad interna del sistema atmósfera, cambios en la composición de la atmósfera debido al volcanismo y otros procesos superficiales), la quema de combustibles fósiles ha aumentado la concentración de gases de efecto invernadero (GEI, gases con gran capacidad de absorber radiación emitida por la superficie del planeta), lo cual tiene efectos directos en el aumento de la temperatura del planeta. [Jacobson \(2001\)](#) reporta que el hollín podría ser el segundo agente de mayor importancia en el calentamiento global. En la Figura 1.2 se puede apreciar como ha variado la temperatura desde mediados del siglo XIX, el nivel del mar y de la cubierta de hielo en el hemisferio norte, por efecto del aumento de la temperatura planetaria.

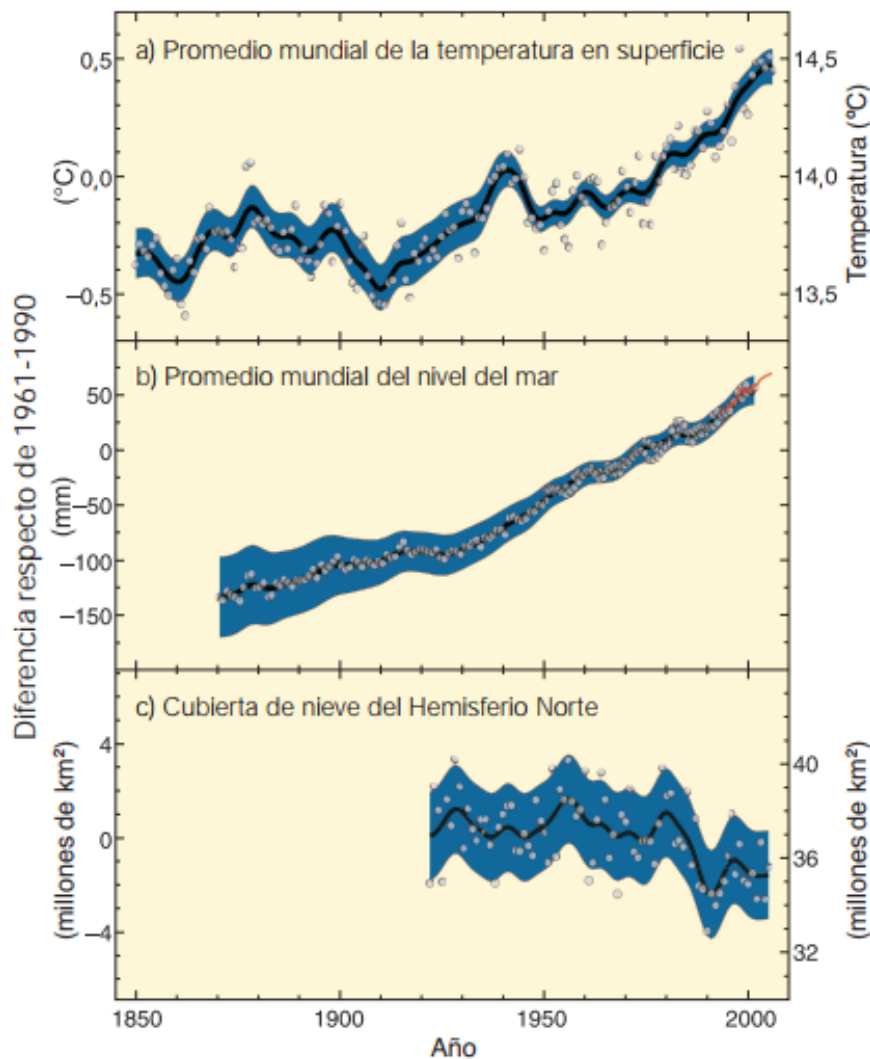


Figura 1.2: Cambios en la temperatura y nivel de mar

Fuente: Pachauri (2007)

Garreaud (2011) realizó un pronóstico del clima para el periodo comprendido entre 2070 y 2100. Este pronóstico se realizó considerando un escenario con emisiones similares a las de los últimos 30 años de GEI durante las próximas décadas. La figura 1.3 muestra el cambio de temperatura superficial del aire sobre la topografía de Chile. En ésta se puede observar que en los sectores céntricos es donde existe un mayor aumento de la temperatura, con variaciones de hasta 5 °C.

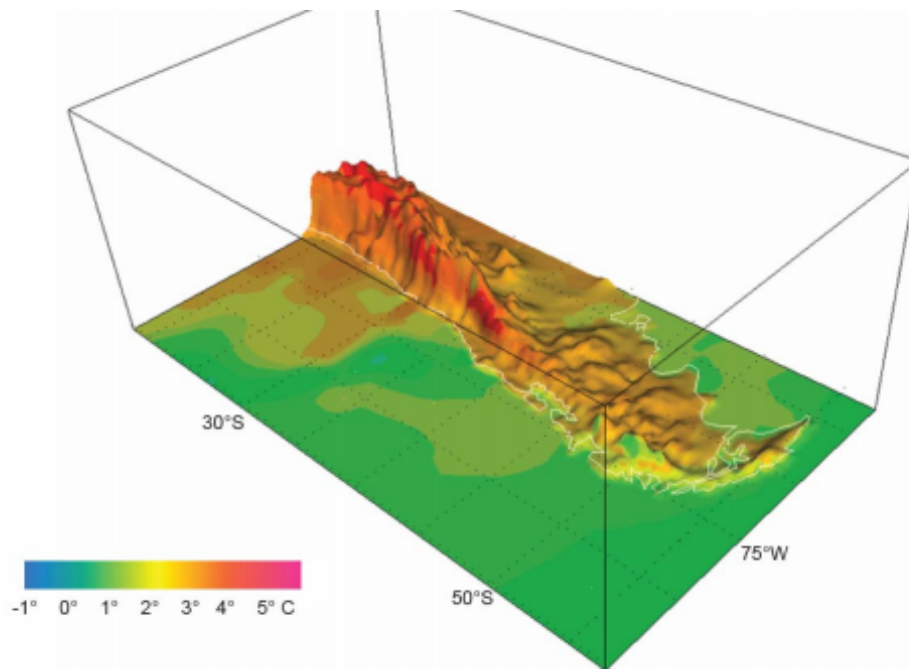


Figura 1.3: Simulación, mediante el modelo PRECIS-DGF, del cambio de la temperatura del aire cerca de la superficie (Promedio anual) para fines de siglo (2070-2100).

Fuente: Garreaud (2011)

Otros efectos de la quema de combustibles fósiles son los daños a la salud. Actualmente se conoce que partículas de diámetro menor a $2,5 \mu m$ pueden ingresar a las vías respiratorias y causar daños al sistema respiratorio (Kennedy (2007)). Nowack y Bucheli (2007) reportó que partículas de diámetro menor a $0,1 \mu m$ son las más dañinas para la salud. Pueden llegar hasta el cerebro ingresando por las vías nasales. Además, se ha demostrado una directa relación entre enfermedades cardiovasculares y pulmonares y el nivel del material particulado menor a $2,5 \mu m$ (Pope III et al. (2002)).

Además, Chameides et al. (1999) reportó que el hollín posee un efecto negativo en la agricultura, disminuyendo la luz visible para que las plantas realicen fotosíntesis.

Como vaticinan los pronósticos, de mantenerse los niveles de emisiones de los últimos años, los daños al ecosistema pueden ser catastróficos. Es en este contexto, que en las últimas décadas, se ha buscado minimizar el impacto de la industrialización reduciendo las emisiones y haciendo más eficiente el uso de la energía. Para lograr esto último es importante lograr un entendimiento acabado de como es el proceso de combustión, del cual, en la actualidad aun existe un gran vacío y al que este trabajo pretende aportar. Uno de los aspectos más interesantes en los procesos de combustión es la formación y liberación a la atmósfera de contaminantes, representados por partículas de hollín. Si bien, es un producto no deseado por el medio ambiente, éste es precursor de la radiación que emite la llama, siendo un parámetro para analizar la energía liberada y desempeño de la combustión. Los combustibles consumidos están formados por mezclas de hidrocarburos, por lo que resulta interesante el estudio del comportamiento de estos, tomando como variable a analizar la producción de hollín.

1.1. Objetivo

Estudiar experimentalmente la producción de hollín para una llama de difusión laminar en disposición co-flujo, generada por la mezcla de etileno con distintos porcentajes de propano, analizando la existencia de efectos sinérgicos.

1.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos comprenden todas las actividades para conformar un modelo de mediciones. Esto con la idea de que los resultados puedan ser utilizadas por personas que continúen esta línea de investigación.

- Definir campaña experimental.
- Definir procedimiento de medición.
- Diseñar y construir mezclador de combustibles.
- Realizar mediciones y obtención de imágenes.
- Procesar imágenes y obtener alturas de llamas y producción de hollín.
- Realizar análisis de resultados, comparando con la literatura.

2 | Marco Teórico

2.1. Teoría de llamas

El combustible y el oxidante son mezclados para reaccionar y producir la combustión. De acuerdo a las condiciones en que estos se mezclen es que se clasifican las llamas, pudiendo ser llama de pre mezcla, cuando combustible y oxidante son mezclado antes y quemados después, o llama de difusión, si la combustión y la mezcla ocurren de manera simultánea. Cada una de estas categorías puede ser subdivida si el proceso es turbulento o laminar de acuerdo al número de Reynolds.

2.1.1. Llamas de difusión

En llamas de difusión, los reactantes se mezclan por el proceso físico de difusión molecular. Ocurren cuando el aire y el combustible arriban por separado, y cuando el número de Reynolds del flujo es suficientemente bajo para no permitir la aparición de turbulencia. Los ejemplos de tales llamas incluyen: pequeñas fugas de gas donde la abertura sea de un diámetro muy pequeño, la llama de una vela y quemadores de mecha. Las reacciones químicas, son realmente rápidas comparadas con la velocidad de mezcla, de modo que la mezcla reacciona completamente. Esta forma conceptual de describir el proceso de combustión, en términos del mezclado (medido por la fracción de mezcla) y el estado de reacción (completo, o en algunos casos, incompleto) es un concepto muy útil para comprender la combustión no premezclada, ya sea laminar o turbulenta, dado que en muchos casos, es la mezcla la que controla el proceso. El caso más común de estas llamas, es la llama de chorro redondo de gas en aire a muy baja velocidad. La apariencia que tiene

dadas sus condiciones de operación, por ejemplo, si el flujo volumétrico de oxidante en el anillo externo excede la cantidad estequiométrica, entonces la llama toma una forma cerrada y alargada. Este tipo de llama se conoce como sobre ventiladas (*overventilated flames*). El caso contrario se define una llama bajamente ventilada (*underventilated flame*), donde el flujo de oxidante es menor a la cantidad estequiométrica. Las configuraciones mencionadas están referidas a una configuración en coflujo (Figura 2.1).

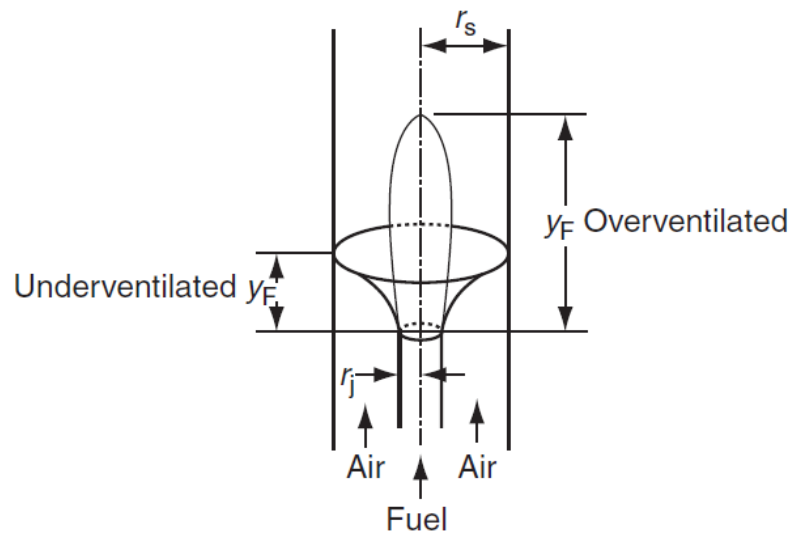


Figura 2.1: Apariencia de una llama en configuración cilíndrica en coflujo

Fuente: [Glassman et al. \(2015\)](#)

Las llamas en coflujo pueden darse en dos diferentes configuraciones: normal (NDF) e inversa (IDF). La primera funciona con un inyector de combustible central rodeado por un inyector de aire, siendo la inversa un inyector de aire central rodeado por un inyector de combustible anular. Como se puede apreciar en la Figura 2.2 para las NDF el hollín se forma dentro de la zona luminosa mientras que en las IDF este se forma al exterior de esta. Esto se produce ya que el hollín se forma del lado del combustible, el cual para las NDF se encuentra en el centro y para las IDF por fuera del inyector central de aire ([Mikofski et al. \(2007\)](#)).

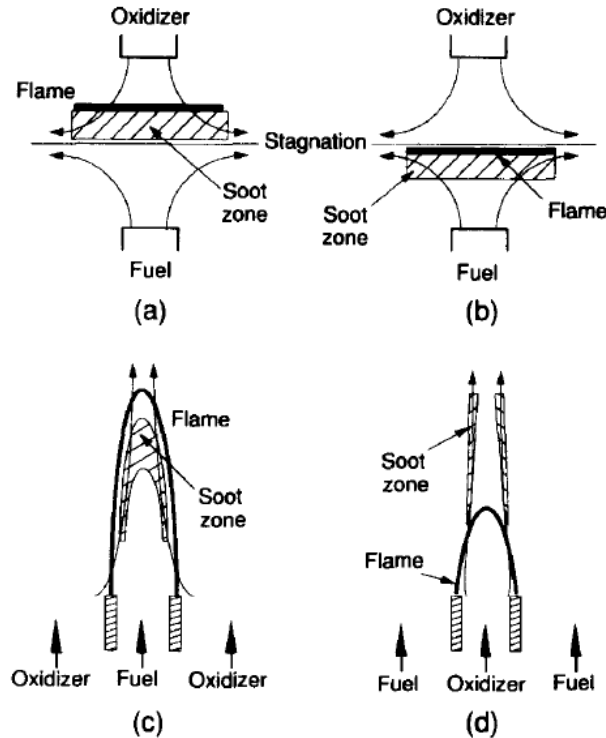


Figura 2.2: Diagrama esquemático de la estructura de la zona de hollín. (a) Llama de difusión en contraflujo ubicada en el lado del oxidante y (b) en el lado del combustible, (c) llama de difusión en coflujo en disposición normal e (d) inversa.

Fuente: Kang et al. (1997)

El otro tipo de llamas de difusión se denominan en contraflujo. A pesar de que el montaje experimental de esta configuración es más complejo, propone ciertas ventajas para analizar la zona reactiva. Las características del proceso de formación de hollín en este tipo de llamas se ven afectadas de manera importante por la ubicación de la llama. La formación de hollín siempre se producirá en el lado del combustible de la llama y las partículas de hollín aproximadamente siguen la dirección de flujo del gas. Cuando la llama está ubicada del lado del combustible, la velocidad del gas está dirigida hacia ella. Por otro lado, cuando la llama está ubicada en el lado del oxidante la velocidad del gas está dirigida hacia el plano de estancamiento y se mueven hacia afuera de la llama (Kang et al. (1997)).

La utilización de llamas ideales (laminares), en lugar de llamas turbulentas se basa en el concepto de flamelet, el cual permite inferir el comportamiento turbulento a partir del análisis de llamas laminares generadas en diferentes regímenes.

2.1.2. Formación del hollín

El hollín se entenderá como las partículas sólidas que se forman cuando se produce combustión incompleta de hidrocarburos. Está formado principalmente de carbón, como mínimo, posee un 1 % de hidrógeno, por lo que responde aproximadamente a la fórmula empírica C_8H . Las partículas de hollín son aparentemente esféricas de aproximadamente 50 nm de diámetro. (Haynes y Wagner (1981)).

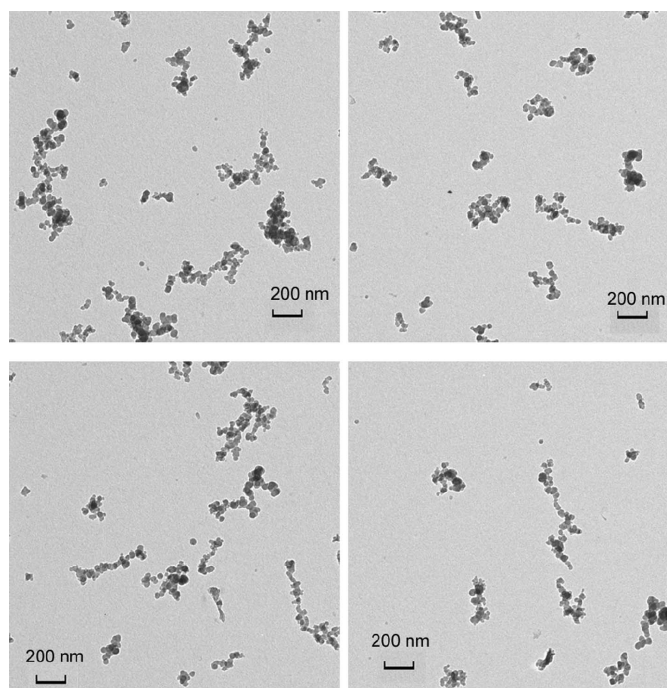


Figura 2.3: Imagen típica de una muestra de hollín en una llama de difusión laminar etileno/aire.

Fuente: Tian et al. (2006)

El proceso de formación del hollín es un complejo proceso en el cual los hidrocarburos gaseosos livianos son convertidos en carbono sólido en escasos milisegundos. La propensión a formar hollín es una función compleja que depende del tipo de llama, temperatura de llama y la naturaleza del combustible (Glassman y Yaccarino (1981)).

Diferentes propuestas sobre el origen del hollín. Entre los precursores, cuya formación representa una de las principales incógnitas en el proceso de formación del hollín, se encuentran especies iónicas, polinos ($C_{2n}H_2$), radicales libre e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP ó, de aquí en adelante, PAH por sus siglas en ingles). De los cuales los

PAH han tenido mayor importancia y respaldo ([Frenklach \(2002\)](#)). De acuerdo a esto los PAH crecen hasta convertirse en las primeras partículas de hollín.

Se puede dividir el proceso de formación y crecimiento del hollín, de manera simplificada, en tres etapas:

- **Pirólisis:** Proceso en el cual compuestos orgánicos, en este caso hidrocarburos alteran su estructura molecular debido a altas temperaturas generándose cadenas cortas, principalmente hidrocarburos no saturados, poliacetilenos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y especialmente acetileno (C_2H_2). Las reacciones de pirólisis son principalmente endotérmicas, esto se desprende de su directa dependencia con la temperatura ([Smith \(1981\)](#)). La pirólisis para hidrocarburos alifáticos puede ocurrir mediante dos vías: (i) extracción de átomos de hidrógeno ,y (ii) fisión (simple y compleja). La descomposición por fisión es mas probable dado que se requiere menos energía para romper enlaces C-C ([McEnally et al. \(2006\)](#)).
- **Nucleación:** Proceso en el cual se forman las primeras partículas de hollín a partir de precursores macromoleculares en fase gaseosa. [Bartok y Sarofim \(1991\)](#) afirman que las partículas más pequeñas identificables tienen diámetros del rango de 1,5 - 2 nm, generalmente refiriéndose a estos como núcleos. Estos núcleos no contribuyen significativamente al total de masa de hollín, pero tienen una importante influencia en la masa que más adelante será adherida. Espacialmente, la nucleación está restringida a la región cercana a la zona de reacción primaria, donde la temperatura y la concentración de radicales e iones son más altas, tanto en llamas de difusión como de pre mezcla ([Bartok y Sarofim \(1991\)](#)). La nucleación ocurre a temperaturas entre 1300 y 1600 K ([Tree y Svensson \(2007\)](#)).
- **Crecimiento:** El crecimiento de las partículas puede darse de tres maneras, que son crecimiento superficial, coagulación y agregación. La primera, se basa en el crecimiento en base al incremento de masa de los núcleos. No está claro donde termina la nucleación y comienza el crecimiento superficial. Durante esta etapa la superficie reactiva, a una alta temperatura, acepta fácilmente hidrocarburos en fase gaseosa, los que en su mayoría son partículas de acetileno. Esto conlleva a un

aumento de la masa de las partículas de hollín siendo la cantidad de éstas constante. El crecimiento superficial continúa cuando las partículas se mueven hacia zonas de menor temperatura y menos reactivas. La mayor parte de la masa de las partículas de hollín es adherida durante el crecimiento superficial, por lo que el tiempo que permanezcan en este proceso tiene una gran influencia en la masa total o en la fracción volumétrica (Tree y Svensson (2007)).

La coagulación y aglomeración son ambos procesos mediante los cuales las partículas se combinan. La coagulación ocurre cuando dos partículas chocan y se combinan en una partícula de mayor tamaño, de este modo disminuyendo la cantidad de partículas existentes, pero aumentando la masa de éstas. La aglomeración por otra parte, ocurre cuando partículas primarias o individuales se unen y forman largos grupos de partículas primarias (principalmente cadenas), manteniéndose la forma de éstas.

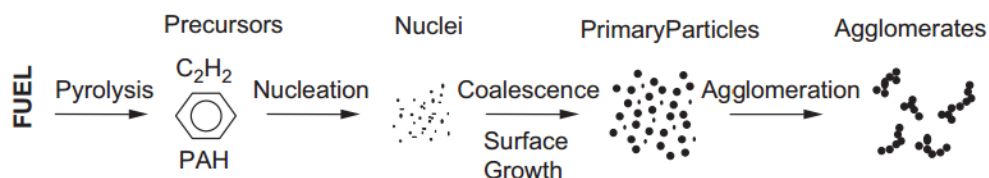


Figura 2.4: Diagrama esquemático de las etapas en el proceso de formación de hollín

Fuente: Showry (2015)

Además, paralelamente a los procesos anteriormente descritos, ocurre la oxidación, proceso de conversión de carbón o de hidrocarburos en productos de la combustión (CO , CO_2 y H_2O). Con la participación de especies como O_2 , O y OH , los cuales se encuentran principalmente en la parte superior de la llama. La oxidación puede darse en cualquier momento de la producción de hollín, desde la pirólisis hasta la aglomeración. Este proceso ocurre cuando la temperatura supera los 1300 K (Glassman y Yaccarino (1981)). Una vez que el carbón ha sido parcialmente oxidado a CO ya no podrá evolucionar a hollín.

La oxidación es la conversión de hidrocarburos en CO , CO_2 y H_2O durante cualquier momento dentro del proceso de combustión (Showry (2015)). Haynes y Wagner (1981)

plantea que entre un 10-20 % de todas las partículas de *OH* colisionan con hollín son efectivas gasificando átomos de carbón.

Principales variables

La formación del hollín es un proceso complejo que depende en gran medida del entorno en que se forma. A su vez, el entorno en que se forma el hollín tiene una alta dependencia de la cantidad y de las propiedades del hollín que se está formando. Estas interacciones, sumadas a la interdependencia con las propiedades del fluido, imposibilitan el poder aislar estas variables y analizarlas de manera independientes. La inclusión de aditivos puede modificar la producción de hollín de tres maneras distintas: (i) mediante dilución, resultado de un cambio en la composición del carbono de la mezcla, (ii) un efecto térmico, resultado de un cambio en la temperatura en la región de formación del hollín, y (iii) un efecto químico, debido a la activación y/o desactivación de reacciones químicas. A continuación se describen las principales variables que afectan la formación del hollín:

- **Temperatura:** La temperatura comúnmente se ha estudiado mediante el uso de aditivos. [Santoro y Semerjian \(1985\)](#) observaron que la temperatura es la variable que tiene un mayor impacto en la producción de hollín. Los resultados muestran que pequeñas variaciones de temperatura provocan grandes cambios en el hollín total, aislando la temperatura como variable de estudio, mediante la adición de nitrógeno (N_2), lo que estudios posteriores discuten en base a la real aislación de esta variable. [Gülдер y Snelling \(1993\)](#) reportó que aumentos de temperatura si conllevan mayor producción de hollín, sin embargo en menor medida que en lo reportado por [Santoro y Semerjian \(1985\)](#).
- **Presión:** Los efectos de la presión en la formación de hollín, para llamas de difusión, ha sido estudiado para un amplio rango de condiciones, pudiendo concluir que en general: a menor presión, menor es la producción de hollín y presiones mayores promueven su formación ([Haynes y Wagner \(1981\)](#)). Sin embargo, en trabajos realizados por [Joo y Gülдер \(2009\)](#), se reportan que para presiones cercanas a 60 atm la formación de hollín se vuelve menos sensible a la presión. También se observa, en

dicho estudio, que la altura de llama se mantiene aproximadamente constante para variaciones de presión entre 10 y 100 atm, para presiones menores la altura de llama disminuye. Este estudio sugiere que la densidad de los gases de combustión se ajusta de acuerdo a los cambios de presión, por lo que el campo de velocidad se puede considerar independiente de la presión. Llamas más esbeltas suelen lograr una mayor transferencia de calor, y los gases de combustión son más compactos. Esto, por lo tanto, promueve las reacciones de pirólisis, lo que podría ser la causa de los efectos observados a altas presiones ([Ahmet \(2009\)](#)).

- **Estructura del combustible:** Como se describió anteriormente, el hollín tiene múltiples precursores. Por esto, la composición de un combustible y su capacidad para generar precursores, tiene un rol importante en el proceso de formación de hollín. En este contexto se ha estudiado el comportamiento de la producción de hollín para distintos combustibles. Para tener una base de comparación entre diferentes combustibles se utiliza como parámetro el flujo másico de combustible o la altura de llama ([Karataş et al. \(2010\)](#)). [Gomez et al. \(1984\)](#) determinó que existe una relación entre la complejidad de las estructuras y el número de carbonos, y la propensión a formar más hollín.
- **Aditivos:** La utilización de aditivos dentro de las llamas ha tenido generalmente la intención de aislar el estudio de alguna variable, por ejemplo la temperatura. Sin embargo también se ha estudiado su efecto en la producción de hollín. Los gases nobles se califican como supresores del hollín, estos son gases inertes, químicamente neutros en llamas, y su efecto en la producción de hollín depende de su capacidad calorífica ([Schug et al. \(1980\)](#)). Otros supresores de la producción de hollín son el dióxido de carbono, vapor, compuestos de azufre y metales ([Howard y Kausch \(1980\)](#)). La disminución de la producción de hollín mediante aditivos puede ser causada tanto por efectos térmicos, dilución, efectos químicos o combinaciones de estos. Entre los aditivos que aumentan la producción de hollín se encuentra el oxígeno, el cual tiene este efecto, únicamente, para ciertos porcentajes de dopaje ([Schug et al. \(1980\)](#)).

2.2. Mezcla de combustibles

Mientras la formación de hollín en combustibles elementales ha sido extensamente estudiada, en mezclas, se ha estudiado en un limitado número de investigaciones, las cuales tienen diversos resultados en la existencia de efectos sinérgicos para distintas mezclas binarias de combustibles. Se entenderá por efecto sinérgico cuando una mezcla de combustibles puede producir más hollín en comparación con sus combustibles puros (Yoon et al. (2005)).

Como ya se mencionó, existe un limitado número de estudios que han realizado mezclas a lo largo de la historia, los cuales, difieren en las causas de los efectos sinérgicos encontrados. Al día de hoy, aun no hay consenso sobre cuál es la causa de la sinergia de mezclar combustibles.

Frenklach et al. (1988) fue el primero en realizar mezclas de combustibles, experimentando con aleno (C_3H_4), acetileno (C_2H_2) y butadieno (C_4H_6), observándose un efecto sinérgico atribuido a las reacciones de adición de acetileno y por ende HACA.

Hwang et al. (1998a) trabajó con mezclas de etileno y propano en coflujo y contraflujo. En este trabajo, se encuentran efectos sinérgicos para los casos estudiados en un rango de mezcla. Dado que el etileno posee temperaturas y composiciones de acetileno más altas que el propano, se esperaba encontrar mayor producción de hollín en llamas de etileno puro que en mezclas. Sin embargo para porcentajes de propano cercanos al 14 % se tienen incrementos en la producción de hollín de hasta 30 % (Figura 2.5).

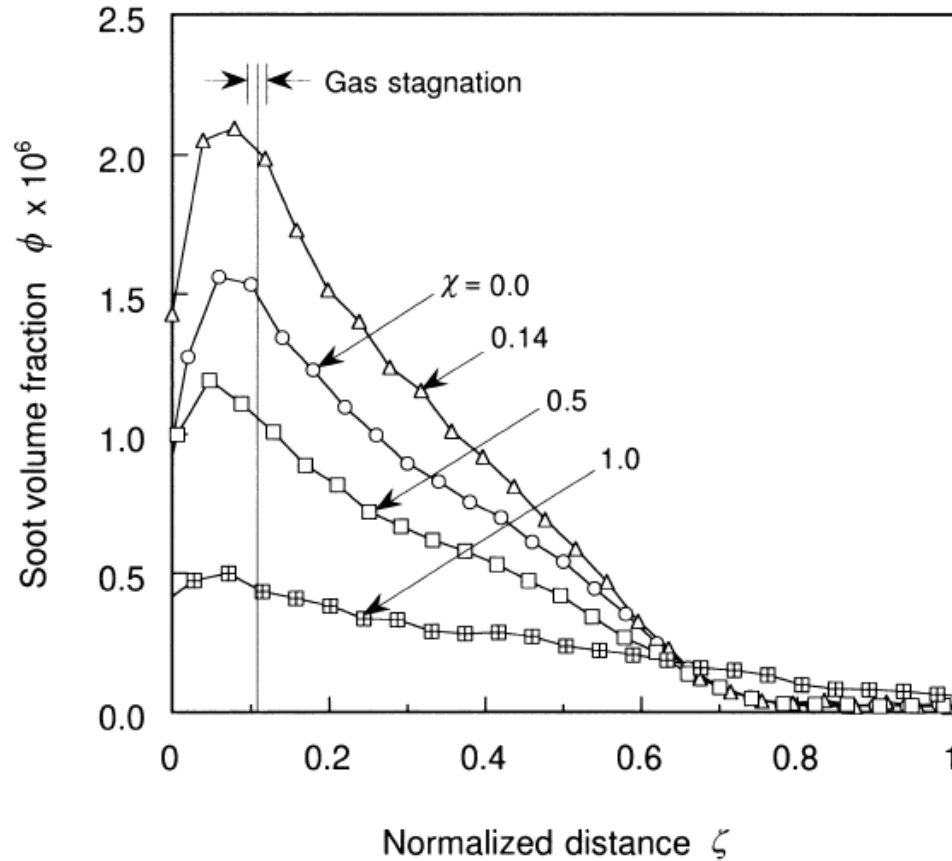


Figura 2.5: Fracción volumétrica de hollín normalizada, como función del porcentaje de propano, para llamas de difusión en contraflujo de una mezcla de etileno y propano.

Fuente: Hwang et al. (1998b)

Esto implica que la explicación basada únicamente en la concentración de C_2H_2 es inadecuada. La adición de propano, conlleva un aumento de C_3H_3 , el cual reacciona hacia benceno aumentando así la producción de hollín (McEnally et al. (2006)). Al aumentar el propano disminuye la concentración de acetileno (Figura 2.6).

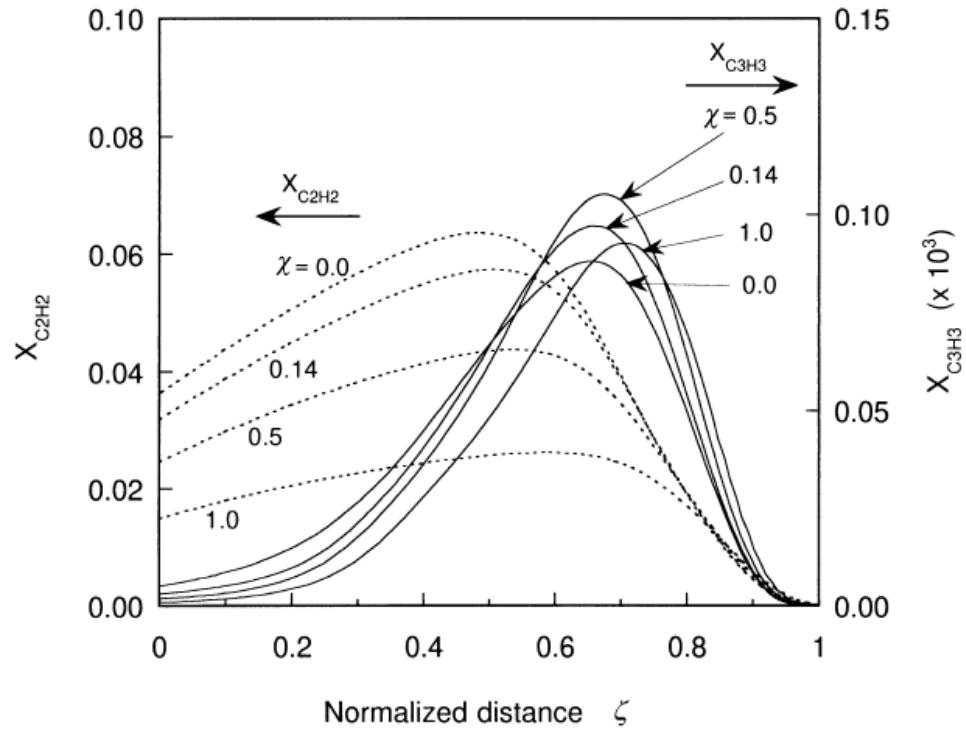


Figura 2.6: Concentraciones de C_2H_2 y C_3H_3 para varias mezclas de etileno-propano en contraflujo.

Fuente: Hwang et al. (1998b)

También, Hwang et al. (1998b), estudiaron en coflujo mezclas de etileno-etano, donde se encontró un menor efecto sinérgico, y etileno-metano donde no existe dicho efecto (Figura 2.7).

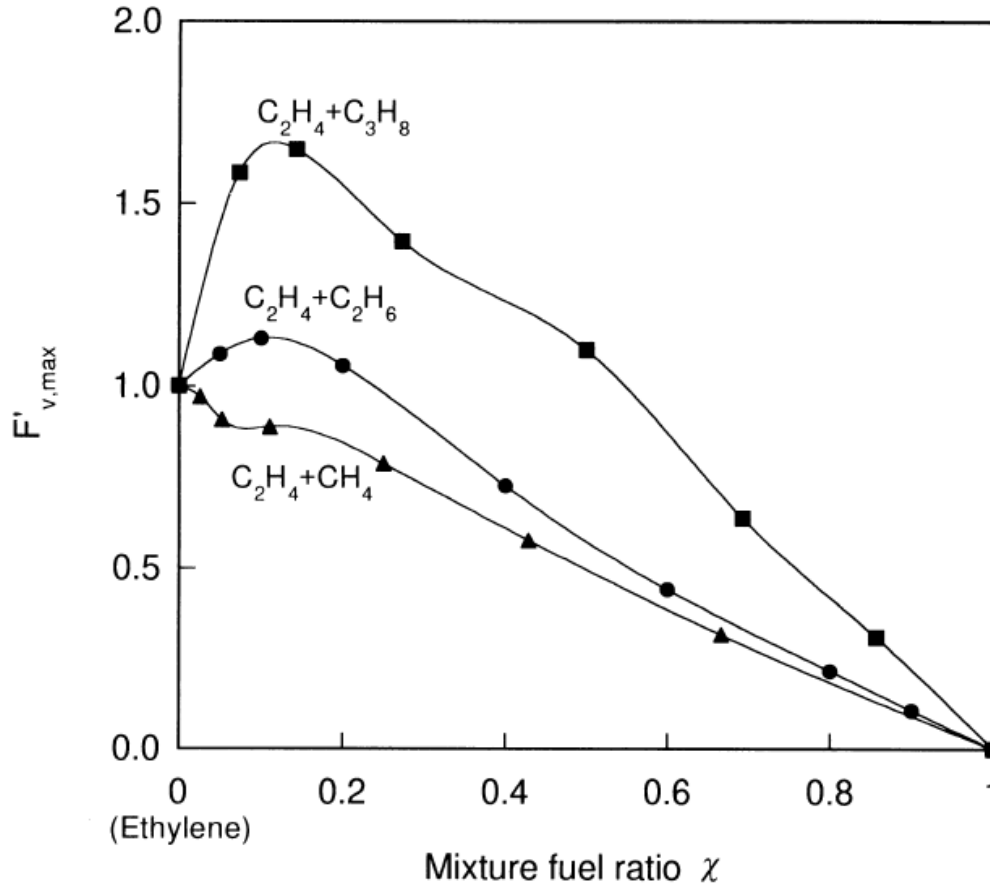


Figura 2.7: Fracción volumétrica máxima de hollín normalizada como función del porcentaje de mezcla para llamas de difusión en coflujo, para mezclas de etileno-propano, etileno-etano y etileno-metano.

Fuente: Hwang et al. (1998b)

En un trabajo posterior (Hwang et al. (1998a)) estudio la mezcla de etileno con propano y oxígeno en llamas de difusión en contraflujo. La mezcla de oxígeno y etileno exhibe un efecto sinérgico mientras que propano y oxígeno no. Se plantea que la presencia de oxígeno incrementa la concentración de propargilo, mediante la reacción con acetileno:



Se encontró además en este trabajo, que el efecto sinérgico aportado por la adición

de propano disminuye al añadir oxígeno a la mezcla, y eventualmente desaparece con la suficiente cantidad de oxígeno. Esto implica que los mecanismos responsables del aumento de la producción de hollín, al mezclar con propano y oxígeno, podrían explicarse por las reacciones de recombinación de C_3H_3 para la formación de PAH.

Roesler et al. (2003) realizó experimentos de mezclas de etileno-metano, en estos, se encontró un efecto sinérgico en la producción de hollín (Figura 2.8). El radical metilo contribuye a la síntesis y destrucción de precursores del hollín, principalmente, propargilo y acetileno. Se enfatiza el rol del propargilo en la formación de benceno. También pone en duda el monopolio del acetileno en el crecimiento de los PAH. La sinergia de la mezcla de metano con otros alcanos para producir PAH es atribuida a la habilidad del metano para producir el radical metilo, el cual activa otras vías de producción de PAH. El efecto sinérgico en la producción de hollín está asociado al incremento de PAH que puede actuar como precursor, o como parte del mecanismo de crecimiento superficial, esto en compensación a la disminución de acetileno.

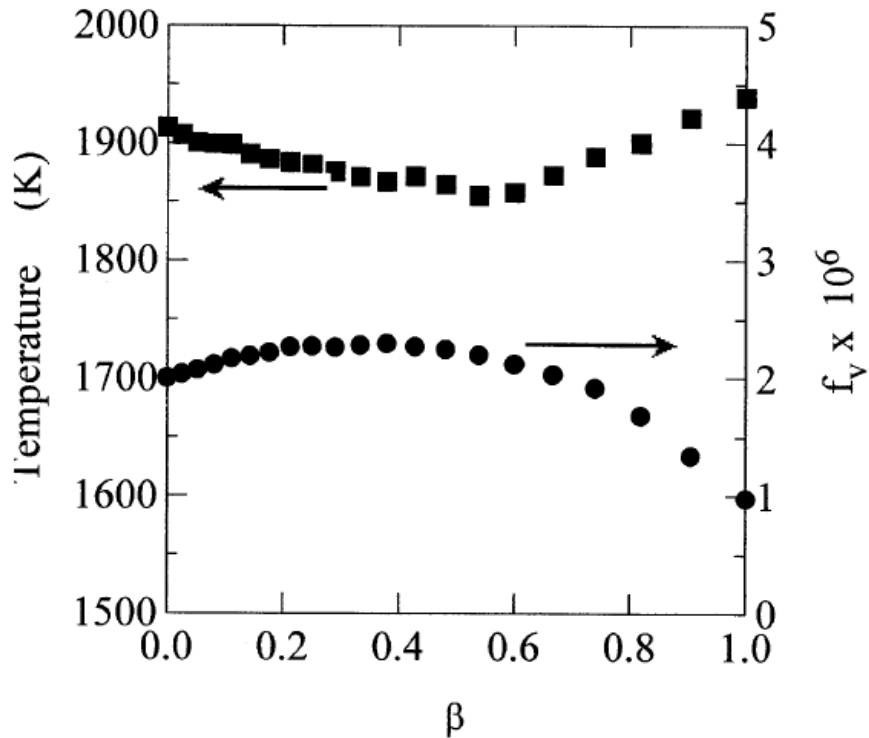


Figura 2.8: Máxima temperatura y fracción volumétrica de hollín a lo largo del eje central como función del porcentaje de dopaje con metano (β) para una llama de difusión laminar en disposición coflujo.

Fuente: Roesler et al. (2003)

Yoon et al. (2005) estudiaron el comportamiento de la producción de hollín para distintas llamas de difusión laminar en contraflujo mezclando combustibles. Se realizaron mezclas de etileno con metano, etano, propano y propeno. Para las mezclas estudiadas se encontraron los siguientes resultados:

- Metano:** La mezcla con metano muestra un aumento en la producción de PAH, pequeño en comparación con otras combinaciones, para valores de metano menores a 0,4 % o menores. Para valores mayores a este el efecto es negativo. Para la producción de hollín no existe efecto sinérgico apreciable. Efecto discrepante con los trabajos realizados por Roesler et al. (2003), quienes en sus mezclas incluyeron nitrógeno para mantener la temperatura adiabática constante. Se explica la ausencia de incremento en la producción de hollín por la mayor energía requerida para romper enlaces C-H en comparación con los enlaces C-C pertenecientes al propano o etano, donde si se

aprecia un efecto mayor. Esto tiene sentido si se destaca que la zona de formación de hollín esta a una temperatura relativamente baja para la llama de metano.

- **Etano:** Para la mezcla con etano se encuentra que para bajos porcentajes de etano existen pequeños efectos sinérgicos, alcanzando máximos en porcentajes cercanos a 0,20 y 0,05 de etano, para PAH y producción de hollín respectivamente. Para valores mayores el efecto es negativo disminuyendo la producción de hollín en comparación con etileno puro. El efecto sinérgico encontrado se atribuye a radicales metilo generados a través de la descomposición térmica de los enlace carbono-carbono del etano, los cuales podrían producir propargilo. Luego el efecto sinérgico encontrado en mezclas etano-etileno puede ser explicado por el rol del propargilo en la formación del del anillo inicial del benceno.
- **Propano:** Al igual que en trabajos anteriormente citados se encuentra un efecto sinérgico tanto en la producción de PAH como en la producción de hollín. Efecto mayor al de las otras mezclas.
- **Propeno:** El propeno es considerado como un intermediario en el proceso de deshidrogenación entre el propano y el propargilo. Por lo tanto esta mezcla debiese tener un efecto mayor en la producción de hollín comparado con la mezcla con propano, lo que no ocurre. En este caso ocurre lo contrario a lo esperado, esta mezcla no presenta ningún efecto sinérgico, ni en PAH o producción de hollín. Ambas aumentan monótonamente al aumentar el porcentaje de propeno.

El hecho de que la mezcla de propeno-etileno, considerando que el propeno puede proveer mas propargilo que el propano, muestre una menor producción de PAH y hollín, quiere decir que el efecto sinérgico encontrado en las mezclas de propano-etileno no puede ser unicamente explicado por los radicales propargilo generados por la deshidrogenación del propano.

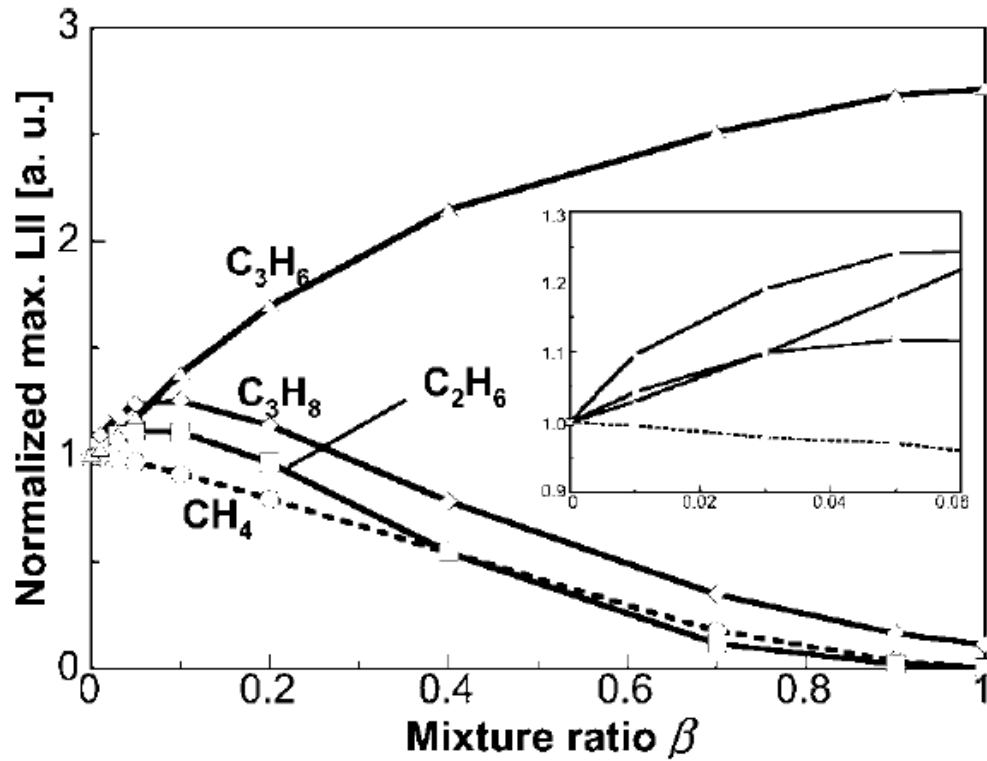


Figura 2.9: Señales LII máximas normalizadas a lo largo de la línea central del contraflujo para las llamas de mezcla de etileno y metano/ etano/ propano/ propeno.

Fuente: Yoon et al. (2005)

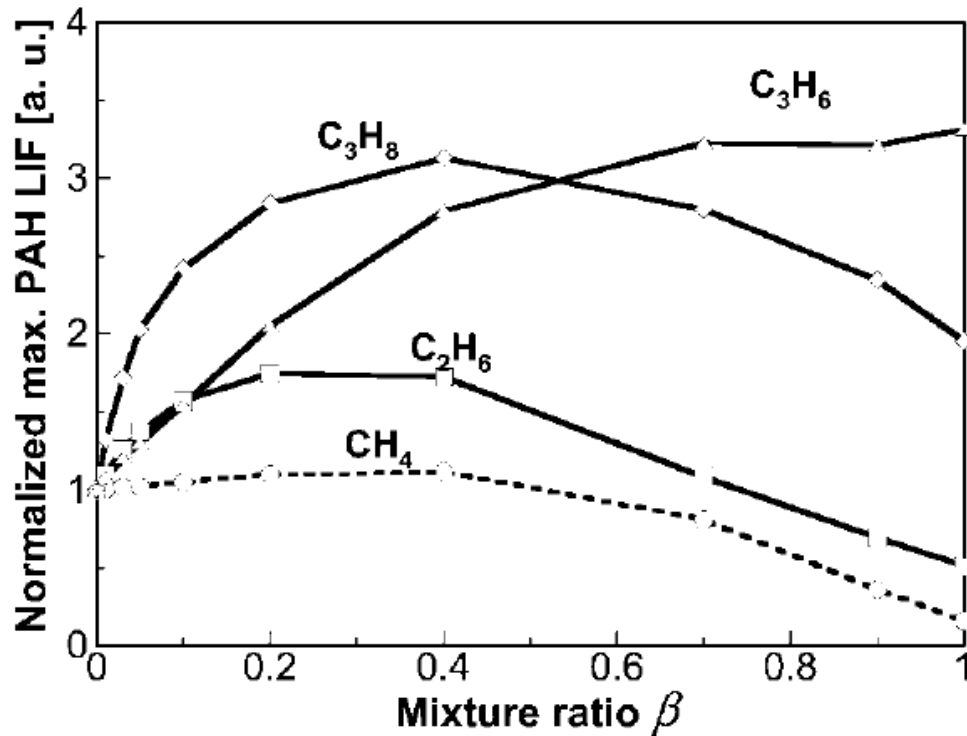


Figura 2.10: Señales PAH LIF máximas normalizadas a lo largo de la línea central del contraflujo para las llamas de mezcla de etileno y metano/ etano/ propano/ propeno.

Fuente: Yoon et al. (2005)

Choi et al. (2011) complementó el trabajo realizado Yoon et al. (2005) midiendo la densidad (Figura 2.14) y el tamaño de las partículas de hollín formadas (Figura 2.12). Se observa que el tamaño apenas varía entre las distintas mezclas o el etileno puro, sin embargo, se encuentra que la cantidad de partículas es considerablemente mayor para la mezcla de etileno/etano, y aun más para etileno/propano, lo cual demuestra que los efectos sinérgicos encontrados están basados en el aumento en la cantidad de partículas de hollín. Esto ratifica la importancia del radical metilo y propargilo y su rol en la formación de benceno. Además de comprobar que el mecanismo de crecimiento HACA por sí solo, para llamas en contraflujo al menos, es insuficiente para explicar el crecimiento de las partículas de hollín.

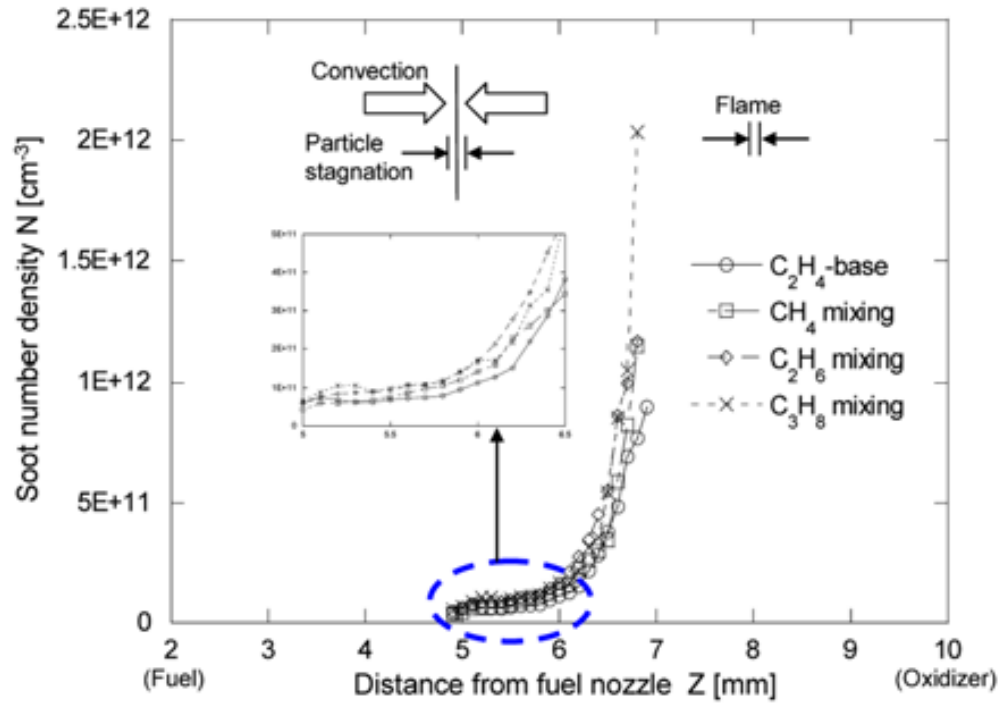


Figura 2.11: Perfil de densidad de partículas como función de la distancia al inyector de combustible.

Fuente: Choi et al. (2011)

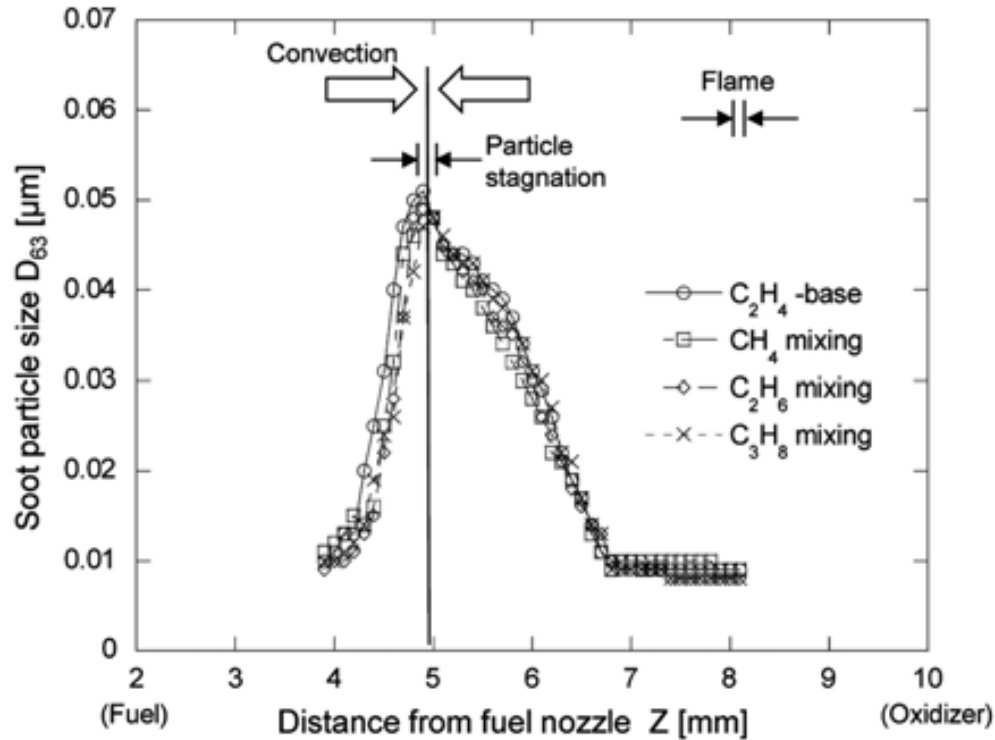


Figura 2.12: Perfil de tamaño de partícula como función de la distancia al inyector de combustible.

Fuente: Choi et al. (2011)

Trottier et al. (2007) trabajaron experimentalmente mezclas de etileno/propano, etileno/etano, etileno/metano y metano/etano en las cuales se encontró efecto sinérgico, y metano/propano, etano/propano y metano/butano en las que no se detectó dicho efecto. Se encontró también, que el pre calentar las mezclas aumenta el efecto sinérgico exceptuando la mezcla de etileno/propano. Explican que el efecto sinérgico, contrario a trabajos anteriores, se debe a interacciones entre el radical metilo (CH_3) y etileno (C_2H_4) en la formación del radical vinilo (C_2H_3), y se confirma lo planteado por Yoon et al. (2005) respecto a que la formación de propargilo, vía decaimiento del propano, no puede, por sí sola, explicar el efecto sinérgico encontrado en las mezclas de propano y etileno.

Esta explicación es válida para el aumento en la producción de hollín en mezclas de etileno/propano y metano/etileno. También la ausencia de este en mezclas de metano/propano y butano/metano, sin embargo no puede explicar el efecto sinérgico encontrado en las mezclas de metano/etano y propano/etano. También se realiza un pre-calentado para las mezclas de etileno/metano y etileno/propano, encontrándose que para la primera mezcla

existe un aumento considerable en el efecto sinérgico de la producción de hollín, mientras que la segunda no parece tener una dependencia de la temperatura de la mezcla.

[Karataş et al. \(2010\)](#) trabajó con mezclas de isómeros de butano, etileno e isómeros de butano, y propano e isómeros de butano en llamas de difusión laminar en co y contraflujo. Para llamas de mezclas de n-butano e isobutano en disposición coflujo, se espera encontrar un efecto sinérgico similar al encontrado en mezclas de propano y etileno de acuerdo a que los productos de la descomposición térmica de estos compuestos es similar. ([Shevel'kova et al. \(1980\)](#)) reportó que el isobutano produce más especies C_1 (principalmente metano) y C_3 , y n-butano produce más especies C_2 (principalmente etileno). Se reportó que para esta mezcla no existe efecto sinérgico alguno poniendo en duda la teoría basada en acetileno, metilo y propargilo.

Para mezclas de etileno/isobutano no se esperan encontrar efectos sinérgicos, considerando que uno de los principales productos de la descomposición del isobutano es el etileno. Sin embargo se reporta una mayor producción de hollín para pequeños porcentajes de butano. También se reporta un efecto sinérgico para la mezcla de etileno y n-butano. Dado que tanto el isobutano y n-butano tienen una temperatura de llama adiabática menor que el etileno el aumento en la producción de hollín es atribuido a efectos químicos en la mezcla. El efecto sinérgico es más pronunciado en la mezcla etileno/isobutano.

Para las llamas en contra flujo, la mezcla isobutano/n-butano, tampoco reportó ningún efecto sinérgico. Para las mezclas de etileno e isómeros de butano se reportó un considerable efecto sinérgico. Se evalúa también en contraflujo mezclas de propano e isómeros de butano. Encontrándose que no existen efectos sinérgicos para esta mezcla.

[Wang et al. \(2013\)](#) diseñaron un modelo numérico en el cual lograron modelar el comportamiento sinérgico de la producción de hollín para llamas de difusión en contraflujo. En el cual se incluyen, aparte del acetileno, otras especies como el propargilo, alilo, ciclo-pentadienilo y indeno como contribuyentes al crecimiento de PAH, mayormente focalizado en el rol de los radicales estabilizados por resonancia. Los roles de adición/ciclización del fenilo y del metilo también fueron incluidos.

Se atribuyen los efectos sinérgicos a tres principales mecanismos que actúan en la formación de hollín:

- Especies C_2 en el crecimiento de PAH y hollín, mediante el mecanismo (HACA).
- La aparición de radicales metilo que forman propargilo mediante reacciones con especies C_2
- La aparición de radicales propargilo que forman anillos incipientes, los cuales se transforman en largas cadenas de PAH.

Se encuentra, también, mediante el modelo numérico desarrollado por [Wang et al. \(2013\)](#), y corroborado por las mediciones experimentales del mismo estudio, que el efecto sinérgico se produce principalmente en los PAH de mayor tamaño, corroborando lo encontrado por [Choi et al. \(2011\)](#).

En la figura [2.13](#) se presentan las reacciones desarrolladas en el modelo numérico, en el cual se logra representar relativamente bien, tanto cualitativa como cuantitativamente el efecto sinérgico para mezclas de etileno y propano. En la figura [2.14](#) se representan las reacciones planteadas mediante las cuales se describe la formación de PAH de gran tamaño.

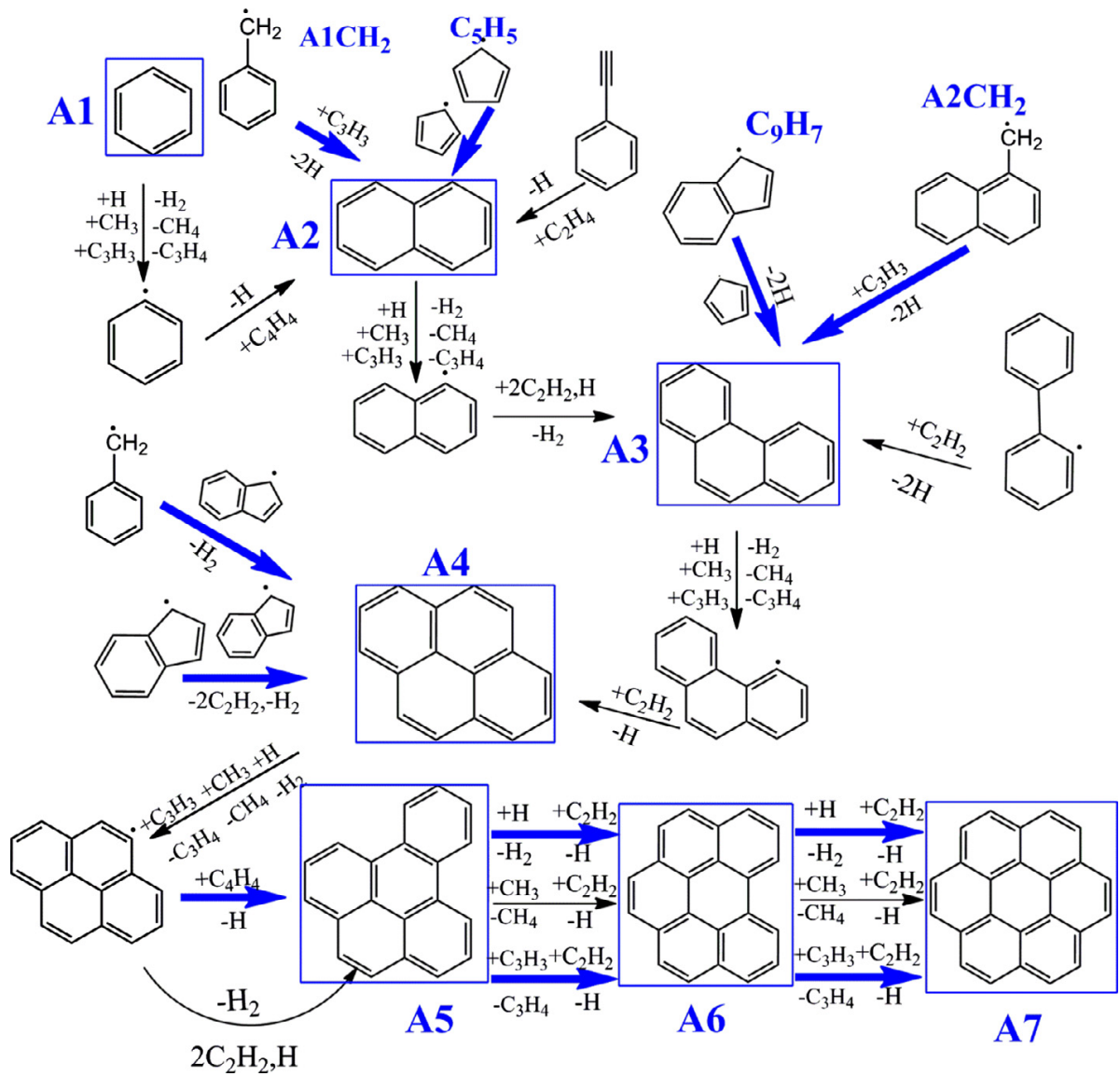


Figura 2.14: Modelo de crecimiento de benceno hasta coroneno para una mezcla de etileno con 10 % de propano para una llama de contraflujo.

Fuente: Wang et al. (2013)

3 | Métodos y técnicas experimentales

Existen dos zonas importantes que se pueden apreciar a simple vista en la geometría de una llama laminar estable. La zona luminosa y la zona de reacción que es donde se produce la emisión de los radicales CH.

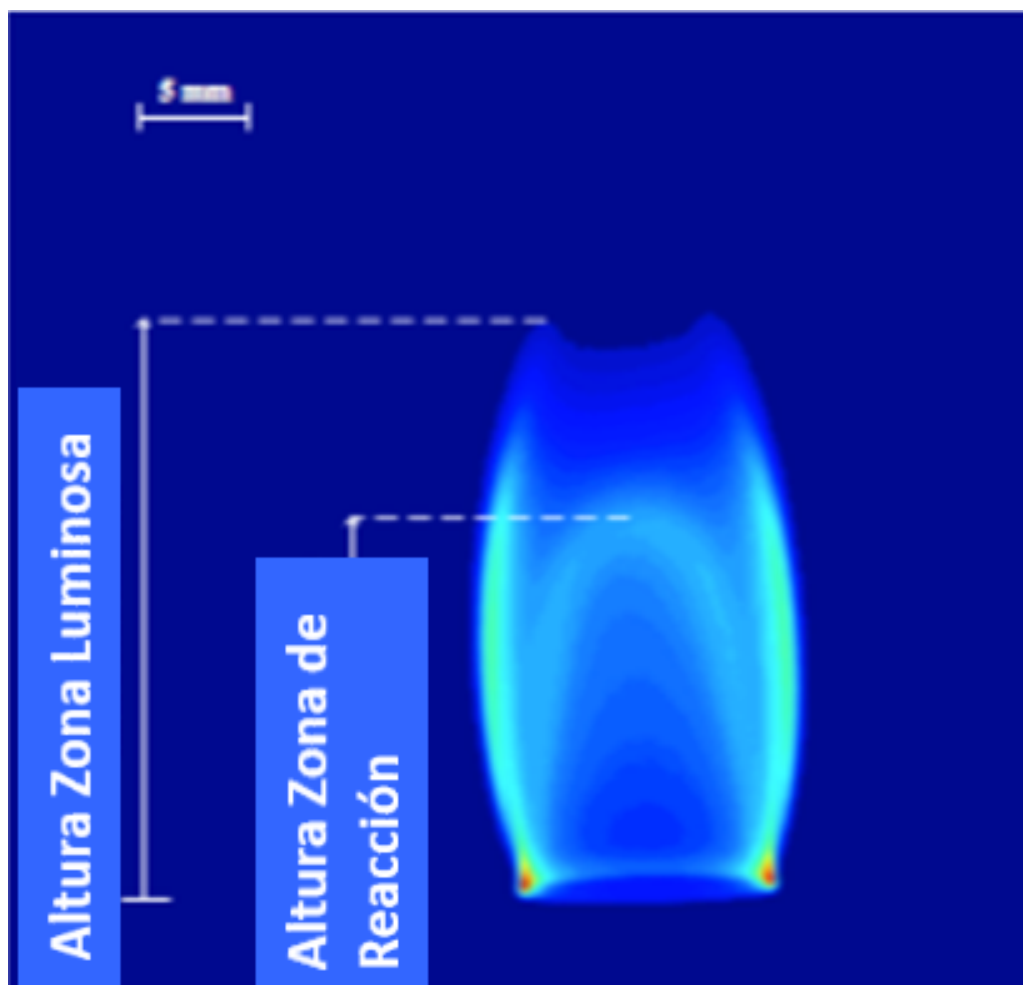


Figura 3.1: Geometría de una llama estable de difusión laminar.

3.1. Medición de altura

La medición de la altura de llama (h_f) se realiza aplicando el método de segmentación utilizado por [Ko et al. \(2009\)](#) el cual fue diseñado para la detección de incendios. El método consiste en capturar dos secuencias de vídeo de a los menos 100 frames de la llama en espectro visible y en 430nm. La primera se utilizara para determinar la altura de la zona luminosa y la segunda para la zona reactiva.

Las secuencias de vídeo son procesadas utilizando algoritmos en Matlab, mediante el cual se convierten los fotogramas a escala de grises, creándose una mascara para separar lo que es llama de lo que no. La mascara funciona aplicando a cada pixel un limite de intensidad de luz, por sobre el cual, se esta frente a una llama pasando a ser blanco y por debajo no hay llama y pasa a ser negro. El código identifica a la primera fila no nula de esta matriz y cuenta los pixeles hasta la ultima fila no nula, los cuales tienen una relación de $0,03774 \text{ mm/pixel}$.

Este proceso se realiza para cada fotograma del vídeo eliminándose los datos atípicos, tomándose como criterio si es que se alejan mas de dos desviaciones estándar del promedio. Luego de esto se vuelven a obtener los indicadores: altura promedio, área promedio y desviación estándar.

3.2. Line-of-sight attenuation (LOSA)

El método óptico esta basado en la atenuación de la luz al propagarse en un medio. Permitiendo localizar el proceso de formación de hollín dentro de la llama. La atenuación de la luz es causada por la dispersión y la absorción de las partículas:

$$\text{extinción} = \text{dispersión} + \text{absorción}$$

La intensidad de luz que pasa por una nube de partículas esta dada por la ley de Bouguer-Lambert-Beer ([Zhao y Ladommatos \(1998\)](#)).

$$I = I_0 \left(- \int_0^L (K_{ext} dx) \right) \quad (3.1)$$

Donde:

- I : Intensidad de luz detectada Wm^{-2}
- I_0 : Intensidad de luz incidente Wm^{-2}
- K_{ext} : Coeficiente de extinción de las partículas m^{-1}
- L : Largo del camino óptico m

La teoría de dispersión de la luz plantea que el coeficiente para una nube de partículas esta relacionado con el numero, tamaño y propiedades de las partículas individuales:

$$K_{ext} = \frac{\pi}{4} C_n \int_0^{\infty} Q_{ext} N(D) D^2 dD \quad (3.2)$$

Donde:

- C_n : Numero de densidad de partículas m^{-3}
- D : Diámetro de partículas μm
- Q_{ext} : Eficiencia de extinción de partículas
- $N(D)$: Distribución de tamaño de las partículas

La eficiencia de extinción puede ser expresada como:

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{disp} \quad (3.3)$$

Donde:

$$Q_{ext} = 4x \operatorname{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) + \frac{8}{3} x^4 \operatorname{Re} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (3.4)$$

El parámetro de tamaño $x = (\pi D / \lambda)$, entonces se tiene que $Q_{abs} \gg Q_{disp}$. Pudiéndose redefinir la eficiencia de extinción como:

$$Q_{ext} = 4x \operatorname{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (3.5)$$

En donde $m = n - ik$ es el índice complejo de refracción del hollín, el cual tiene una parte real n y una parte imaginaria k .

Con lo anterior se puede reescribir la fracción en volumen de hollín como:

$$f_s = \frac{\lambda}{6\pi I m \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right)} \frac{-\ln \frac{I}{I_0}}{L} \quad (3.6)$$

En donde:

$$E(m) = \operatorname{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2) + (2nk)^2} \quad (3.7)$$

3.2.1. Absorción/Emisión Modulada

El método MAE (Modulated Absorption/Emission) es un método óptico no intrusivo que tiene por objetivo reducir la incertidumbre al obtener la información sobre producción de hollín. Combina mediciones de absorción y emisión a la misma longitud de onda para un sistema reactivo.

La modulación anteriormente descrita necesita al menos una secuencia de cuatro imágenes:

- I_0 : Intensidad de luz capturada cuando el láser esta encendido y la llama apagada.
- I'_0 : Intensidad de luz capturada cuando el láser esta apagado y la llama encendida.
- S : Intensidad de luz capturada cuando el láser esta encendido y la llama encendida.
- S' : Intensidad de luz capturada cuando el láser esta apagado y la llama apagada.

El objetivo de la secuencia descrita es reducir las perturbaciones intrínsecas de las llamas medidas. Esto se realiza por medio sustracción de la intensidad de luz emitida por el entorno (I'_0) y por la llama (S'), denominadas imágenes de referencia. Luego se tiene que para una misma longitud de onda, la transmitancia espectral τ_λ puede ser escrita como:

$$\tau = \frac{S - S'}{I_0 - I'_0} = \frac{I}{I_0} \quad (3.8)$$

Para este caso, las cantidades medidas fueron evaluadas a una longitud de onda de 660 nm.

3.2.2. Deconvolución

La deconvolución es un método matemático empleado para restaurar señales que pasan a través de un medio o son degradadas por algún proceso físico. En este caso se obtienen imágenes convolucionadas al pasar la luz por el objeto que genera la dispersión o filtra la señal. La relación entre la proyección unidimensional (Información convolucionada), $P_{(x)}$, y el correspondiente campo de propiedad radial (información deseada), $F_{(r)}$, esta dada por la integral de Abel :

$$P_{(x)} = 2 \int_x^{R_f} \frac{F_{(r)}r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (3.9)$$

La técnica Onion-Peeling ayuda a la resolución de la integral de Abel discretizando la solución en capas (Figura 3.2).

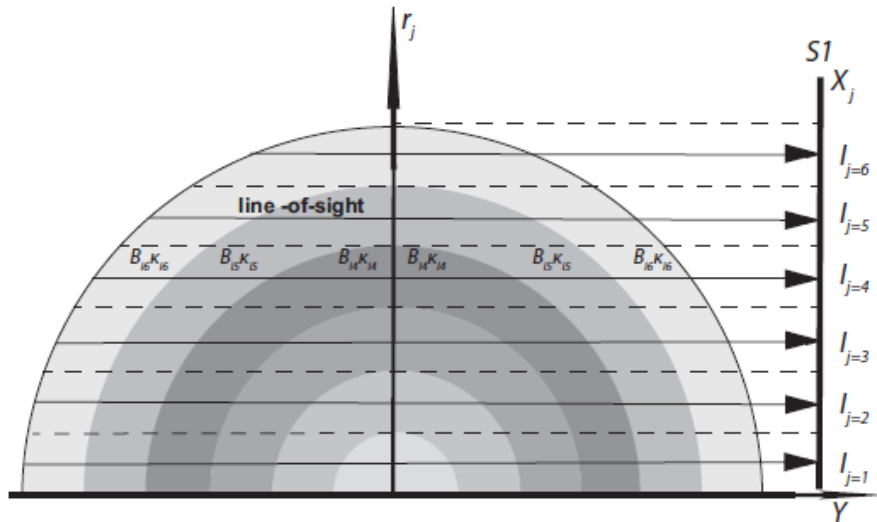


Figura 3.2: Esquema método onion-peeling.

De acuerdo con la ley de Beer-Lambert:

$$-\ln(\tau_\lambda) = \int_0^L K_{ext,\lambda}(r) ds \quad (3.10)$$

Como el coeficiente de extinción depende de r , ds se transforma mediante un cambio de variable: 3.10

$$-\ln(\tau_\lambda) = 2 \int_y^R \frac{f(r)r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr \quad (3.11)$$

Un supuesto de este método, es que asume que $F(r)$ se mantiene constante sobre cada elemento, por lo que la ecuación 3.9 puede ser transformada a:

$$P_i = 2 \sum_{j=i}^{N-1} f_j \int_{r_i, j=i \text{ o } r_j - \Delta r/2, j>i}^{r_j + \Delta r/2} \frac{r}{\sqrt{r^2 - x_i^2}} dr \quad (3.12)$$

Donde $x_i = i\Delta r$, $r_j = j\Delta r$, $P_i = P(x_i)$ y f_j aproxima el valor de $F(r_j)$. Con esta expresión se realiza la suma de N integrales, cada una correspondiente a cada elemento anular. Debido a que cada elemento es constante en su subdominio es posible generar un conjunto de ecuaciones lineares que pueden ser reescritas como (Daun et al. (2006)):

$$A_{OP}x = b \quad (3.13)$$

Donde b y x son vectores de longitud N que contienen al conjunto de datos proyectados y el campo variable deconvolucionado, respectivamente. La matriz A_{OP} contiene los términos geométricos que representan la contribución del campo variable f sobre los datos proyectados P :

$$A_{OP} = \begin{cases} 0, & i < k \\ 2\Delta r[(j + 1/2)^2 - i^2]^{1/2}, & i = j \\ 2\Delta r[(j + 1/2)^2 - i^2]^{1/2} - [(j - 1/2)^2 - i^2]^{1/2}, & i > j \end{cases} \quad (3.14)$$

Regularización de Tikhonov

La ecuación 3.9 es una integral de Volterra de primer tipo, la cual se encuentra moderadamente mal planteada (*ill posed*). Para que el problema este bien planteado debe cumplir tres requisitos definidos por el criterio de Hadamard: (i) tener solución, (ii) que dicha solución sea única y (iii) que esta sea estable con respecto a cualquier perturbación

de su parte derecha, P . Dado que $F_{(r)}$ es altamente sensible a pequeñas perturbaciones en los dato proyectados $P_{(x)}$, por lo cual no se cumple la tercera condición.

Se realiza la transformación de un problema mal planteado a uno bien planteado mediante la resolución del siguiente problema de mínimos cuadrados:

$$\min \left\{ \|A_x - b\|_2^2 + \alpha \|L_x\|_2^2 \right\} \quad (3.15)$$

Donde:

- L_x : Diferencias de primer orden.
- α : Factor de regularización.

Con todo esto la fracción en volumen de hollín puede escribirse como:

$$f_s = \frac{\lambda K_{ext,\lambda}}{C_\lambda} \quad (3.16)$$

Donde K_{ext} es el resultado del coeficiente de extinción obtenido luego de la deconvolución y la regularización, y C_λ corresponde a $6\pi E(m)$.

La fracción en volumen de hollín integrada es una forma de evaluar la producción de hollín a una altura determinada:

$$\beta(z) = \int_0^{2\pi} \int_0^R f_s(r) dr d\theta \quad (3.17)$$

Calculo del error

Considerando que los datos son extraídos desde mediciones experimentales, intrínsecamente poseen perturbaciones propias de los equipos y procedimientos experimentales. Por lo que se hace necesario calcular la confiabilidad de los resultados.

El calculo del error viene dado por la siguiente expresión:

$$\delta f_s = \sqrt{\left(\frac{\partial f_s}{\partial K_{ext}} \delta K_{ext} \right)^2 + \left(\frac{\partial f_s}{\partial \lambda} \delta \lambda \right)^2 + \left(\frac{\partial f_s}{\partial C_\lambda} \delta C_\lambda \right)^2} \quad (3.18)$$

Donde

$$\frac{\partial f_s}{\partial K_{ext}} \delta K_{ext} = \frac{\lambda}{C_\lambda} \frac{K_{ext}}{\ln(I_0/I)} \left(\frac{\delta I}{I} + \frac{\delta I_0}{I_0} \right) \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial f_s}{\partial \lambda} \delta \lambda = \frac{K_{ext}}{C_\lambda} \delta \lambda \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial f_s}{\partial C_\lambda} \delta C_\lambda = \frac{-K_{ext} \lambda}{C_\lambda^2} \sqrt{\left(\frac{\partial C_\lambda}{\partial n} \delta n \right)^2 + \left(\frac{\partial C_\lambda}{\partial k} \delta k \right)^2} \quad (3.21)$$

3.3. Equipos e instrumentos utilizados

El quemador utilizado en el estudio es una replica del utilizado por [Gülder et al. \(1996\)](#) (Figura 3.3), el cual consta de un tubo vertical de diámetro interno de 10,9 mm para el flujo de combustible y un tubo co-anular de 100 mm de diámetro interno para el oxidante.

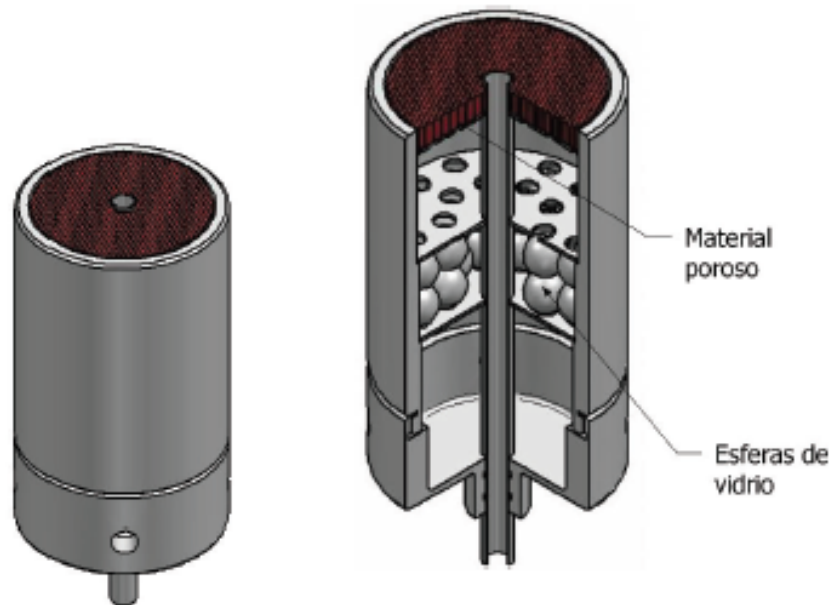


Figura 3.3: Quemador Gülder.

Los combustibles y el oxidante a utilizar son suministrados mediante controladores de flujo (Figura 3.4):

- **Brooks SLA5850 para propano:** Controlador calibrado para nitrógeno el cual esta diseñado para controlar flujos de hasta 5 slpm. Los cuales están muy por sobre los flujos a utilizar por lo que se requiere comprobar que el error que existe es lo suficiente mente bajo para que los datos obtenidos sean confiables.
- **Brooks SLA5850 para etileno :** Controlador calibrado para mezclas el cual esta diseñado para controlar flujos de hasta 231 sccm.
- **Brooks SLA5853:** Controlador calibrado para aire el cual esta diseñado para controlar flujos de hasta 284 slpm.

Los controladores de flujo son operados mediante un monitor 0254 (Figura 3.5).



Figura 3.4: Flujometro Brooks.



Figura 3.5: Monitor 0254.

Los flujos de etileno y propano se llegan a un mezclador diseñado de acero galvanizado que consta de una Tee, tres niples y tres tapa-gorro todo en medidas de una pulgada. Las tapa gorro fueron perforadas y soldadas a la plata con fittings de acero inoxidable, los cuales son compatibles con los equipos del laboratorio (3.6).



Figura 3.6: Mezclador.

Los controladores anteriormente descritos están diseñados para controlar con un error cercano al 0 % hasta un 20 % de su capacidad máxima anteriormente especificada. Al disminuir su capacidad hasta valores cercanos al 10 % su error aumenta hasta aproximadamente un 2 %. Para valores menores no se especifica cuanto aumenta el error por lo que se hace necesario comprobarlo experimentalmente, para esto se realiza el experimento

de conectar los dos controladores anteriormente descritos en serie haciéndose pasar aire por estos. Para capacidades de hasta un 5 % se encuentran errores cercanos al 5 %, para capacidades menores el error aumenta hasta aproximadamente un 20 %.

3.3.1. Dispositivos ópticos

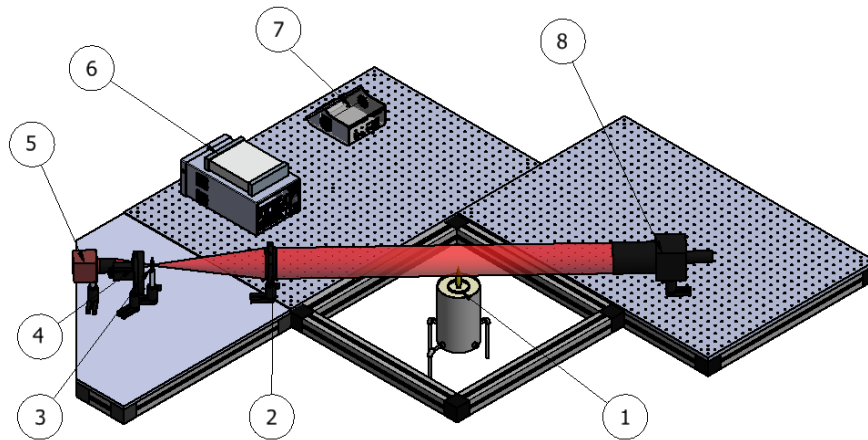


Figura 3.7: Montaje experimental LOSA.

- 1: Quemador
- 2: Filtro acromático
- 3: Pinhole.
- 4: Filtro 660 nm.
- 5: Cámara CCD.
- 6: Controlador de flujos
- 7: Generador de pulsos.
- 8: Led

Para las mediciones se utiliza la configuración mostrada en la figura 3.7. Se utiliza el método Line-of-sight attenuation (LOSA), el cual, para medir la extinción de la llama,

analiza la atenuación que provoca ésta, utilizando una fuente de luz, la que es provista por un láser de 1400 mA operado a 660 nm. El haz de luz de 100 nm es focalizado, a través de un filtro acromático, hacia el pinhole para suprimir la dispersión de luz. Un filtro de densidad neutral es posicionado en el camino del haz de luz para evitar la saturación de la cámara. Las imágenes son capturadas por una cámara de 16-bit (CCD 1), que posee una resolución de 1038 x 1384. Para capturar la longitud de onda emitida por el láser se incluye un filtro de interferencia con un peak de transmisión de 660 nm (10 nm FWHM), para evitar interferencia. También se incorpora un lente focal PENTAX f/1.4 de 12-mm. Dada la posición de cámara respecto a la fuente, la resolución espacial de cada pixel corresponde a una región de $0.03774 \times 0.03774 \text{ mm}^2$

Durante cada experimento, el láser fue pulsado a 2 Hz, controlado por un generador de pulsos externo, el cual permite la sincronización del láser y la cámara CCD. La sincronización produce imágenes moduladas de emisión y absorción de las partículas de hollín (Jenkins y Hanson (2001)). La velocidad de adquisición del dispositivo CCD para capturar cada imagen fue de 4 Hz.

Para capturar la forma y la altura de llama se utiliza un segundo dispositivo que pueda registrar secuencias de imágenes. En este caso, se utiliza otra cámara CCD (CCD 2), la cual está dedicada a mediciones de quimioluminiscencia por medio de la liberación espontánea de radicales CH* (La medición de los radicales CH* permite la determinación de la zona de reacción (Berg et al. (2000))). Esta cámara CCD posee una resolución de 1338 x 1038, y registra una vista lateral de la llama incorporando un filtro de banda-estrecha centrado a 431 nm (10 nm FWHM). Además, se adiciona un lente focal PENTAX f/1.4 de 12-mm enfocado en el plano de simetría. la resolución espacial de cada pixel corresponde a una región de $0.03774 \times 0.03774 \text{ mm}^2$.

3.4. Campaña experimental

Para el diseño de la campaña experimental, se tomó como punto de partida el trabajo realizado por Escudero et al. (2016) en el cual se trabajó experimentalmente tres hidrocarburos en estado gaseoso: etileno, propano y butano. En dicho trabajo se mantuvieron

constantes los flujos de combustible variándose el flujo de oxidante, el cual fue una mezcla de oxígeno y nitrógeno. El flujo de oxígeno se mantuvo constante mientras el flujo de nitrógeno se fue variando, logrando así el objetivo del estudio, analizar la producción de hollín para distintos índices de oxígeno.

Se utilizó la primera medición de este trabajo como punto de comparación para el trabajo a realizar. A diferencia de éste se utilizó aire y no una mezcla de nitrógeno y oxígeno y se mantuvo constante el valor de este flujo en 95,2 l/m, con un índice de oxígeno aproximado de 21 %. Cada flujo de combustible es inyectado a presión atmosférica al quemador.

Las mediciones de Escudero et al. (2016) de etileno y propano con un 21 % de OI representaran el 0 % y el 100 % del dopaje con propano. Para el resto de las mediciones se realizó una regresión lineal simple entre los flujos máscicos de etileno y propano ya especificados, entre los flujos descritos existe una variación menor al 3 %, por lo que se mantiene prácticamente constante para todas las mediciones. La idea de mantener este parámetro constante es lograr tener una altura de llama, aproximadamente, igual.

Tabla 3.1: Campaña experimental

	Real		Display 231 sccm	Display 5 L
	C2H4	C3H8	C2H4	C3H8
n	$V_f(cc/m)$	$V_f(cc/m)$	$V_f(cc/m)$	$V_f(cc/m)$
1	121,38	0,00	110,01	0,00
2	103,63	10,74	93,92	31,30
3	61,59	36,16	55,82	105,42
4	31,17	50,92	28,25	148,45
5	0,00	73,38	0,00	213,94

Al trabajar con etileno y propano se debe considerar que los flujómetros a utilizar están calibrados para otros fluidos, por lo que se hace la distinción entre los flujos reales y lo

que se está observando en el equipo. Para conseguir estas conversiones se trabaja con los factores entregados por Brooks Instruments.

4 | Resultados

4.1. Altura de llama

Para las llamas estudiadas se calculó la altura de llama visible considerando ésta como la máxima altura de la zona de reacción a lo largo del eje central (Escudero et al. (2016)). Los resultados se presentan a continuación:

Tabla 4.1: Altura de llama

	C_2H_4	C_3H_8	hf
1	100 %	0 %	36,62
2	85 %	15 %	43,89
3	60 %	40 %	42,66
5	30 %	70 %	35,05
4	0 %	100 %	39,78

También se registraron las alturas de llama visible:

Tabla 4.2: Altura de llama visible

	C_2H_4	C_3H_8	hf
1	100 %	0 %	38,60
2	85 %	15 %	46,19
3	60 %	40 %	45,98
5	30 %	70 %	39,29
4	0 %	100 %	41,94

Se puede apreciar que existe una diferencia importante entre alturas de llama para la llamas 2 y 3, en comparación a las otras 3, alcanzándose una diferencia máxima cercana al 20 %.

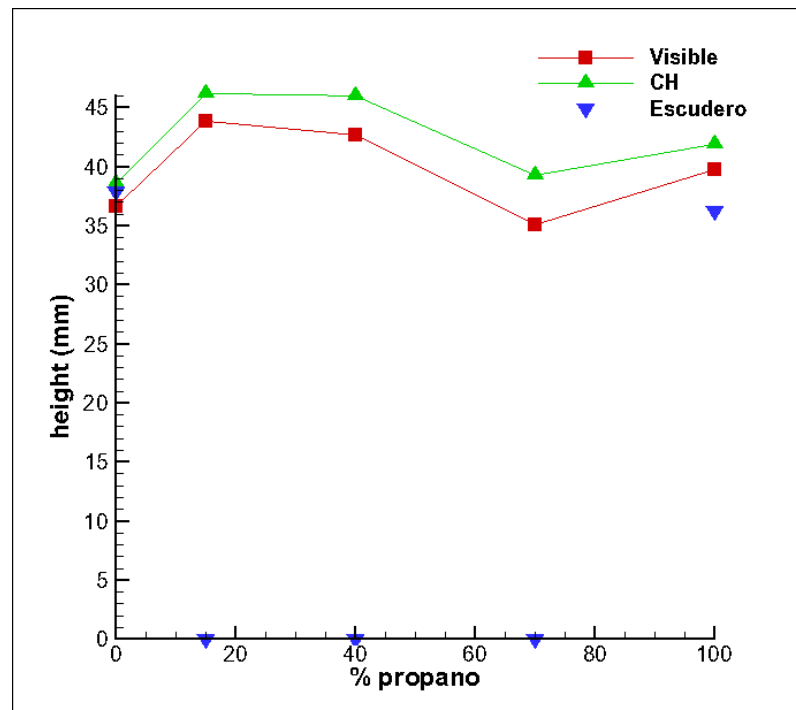


Figura 4.1: Aturas de llama obtenidas, comparadas con Escudero et al. (2016).

Se analizó la sensibilidad del factor de segmentación, analizando como variaba la altura

de llama obtenida al cambiar esta variable. Se encontraron diferencias menores al 5 % en alturas de llama para variaciones de ± 5 % del factor de segmentación.

4.2. Fracción volumétrica de hollín

La mezcla de etileno y propano alcanza un máximo de producción de hollín para la mezcla de 15 % de propano (Figura 4.2). Al aumentar el porcentaje de propano en la mezcla, la producción de hollín disminuye, encontrándose que para un 40 % de propano aun existe una mayor fracción en volumen de hollín máxima en comparación con el etileno puro, mientras que para un 70 % de propano ya es menor que la llama de etileno puro. Los resultados muestran un comportamiento similar al obtenido en estudios anteriores. La fracción volumétrica de hollín máxima, correspondiente a la mezcla con un 15 % de propano, es aproximadamente un 35 % mayor que la llama de etileno puro.

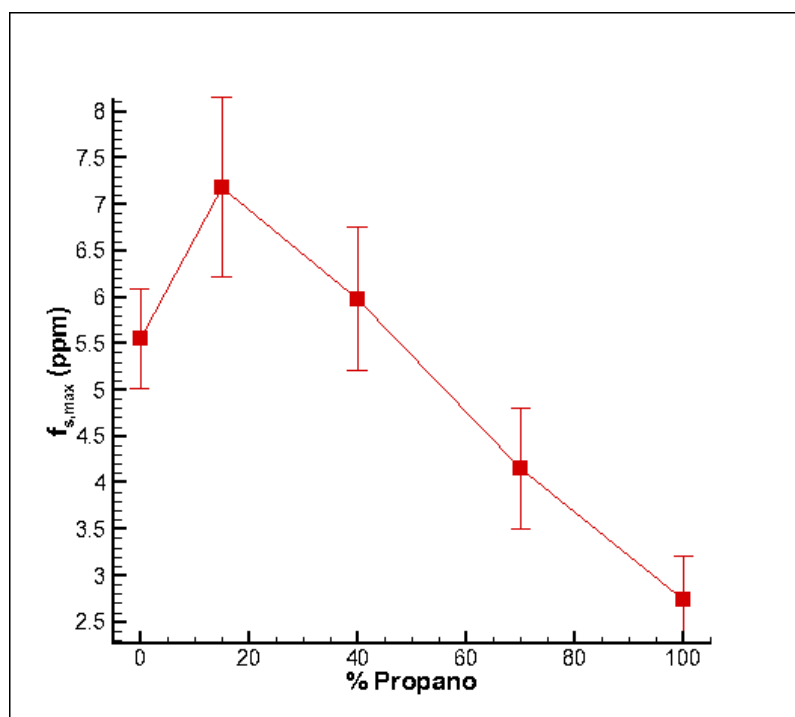
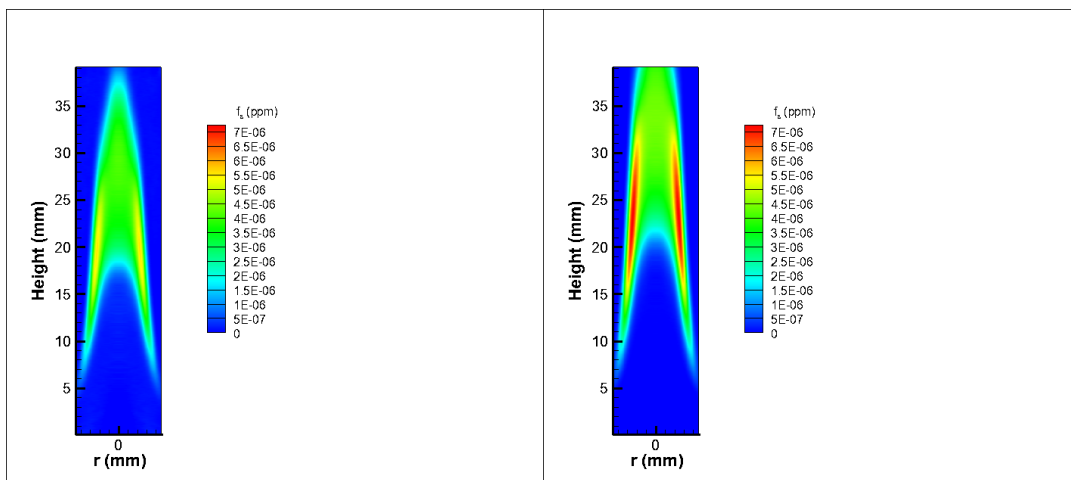


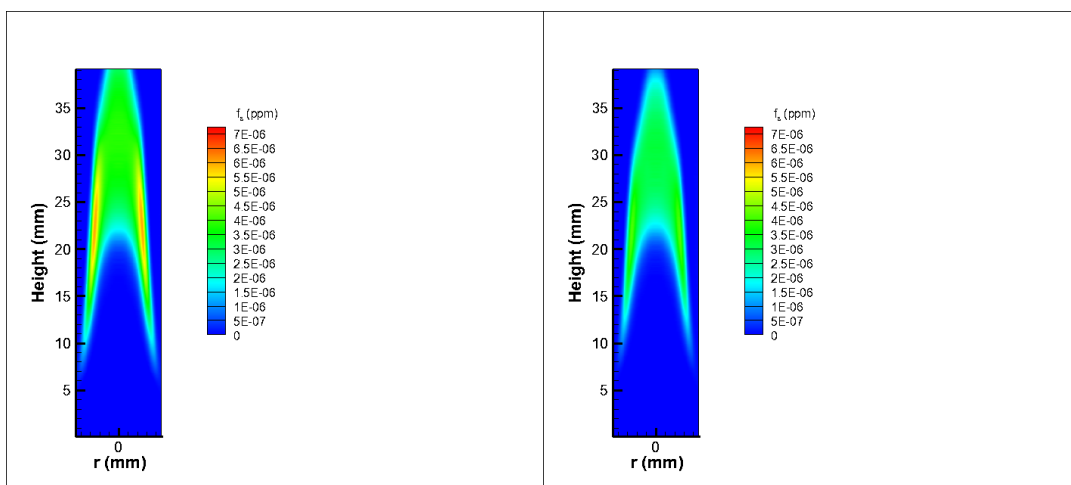
Figura 4.2: Fracción en volumen de hollín máxima como función del porcentaje de propano en mezcla con etileno.

Como se aprecia en la figura 4.3, para las llamas (b), (c) y (e) la medición no capturó la totalidad de la llama, por lo que solo se puede establecer una cota inferior respecto a los valores de hollín obtenidos.



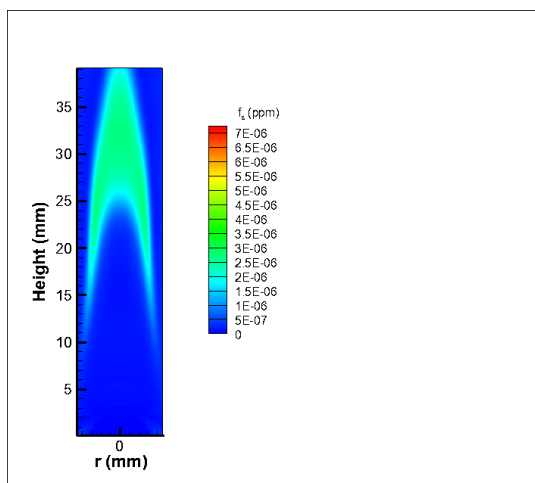
(a) 100 % etileno 0 % propano

(b) 85 % etileno 15 % propano



(c) 60 % etileno 40 % propano

(d) 30 % etileno 70 % propano



(e) 0 % etileno 100 % propano

Figura 4.3: Perfil de producción de hollín para distintos % de propano.

En la figura 4.3 se muestran los diferentes comportamientos en la producción de hollín para las llamas estudiadas. Para etileno puro (a), 15 % de propano (b), 40 % de propano (c) y 70 % de propano (d), se aprecia claramente que la mayor concentración de hollín se encuentra en los bordes de la llama. Para propano puro (e), las concentraciones son similares tanto en los bordes como en la parte superior central de la llama. Dicho comportamiento es complementado con lo observado en la figura 4.4 aquí se puede apreciar un comportamiento bimodal similar al encontrado por [Trottier et al. \(2007\)](#), el cual es más pronunciado para mezclas con mayor porcentaje de propano. Este comportamiento está asociado a distintos flujos de hollín, la primera parte de la curva representa la producción de hollín en los costados y la segunda, al hollín producido a más altura que se centra en el eje axial de la llama.

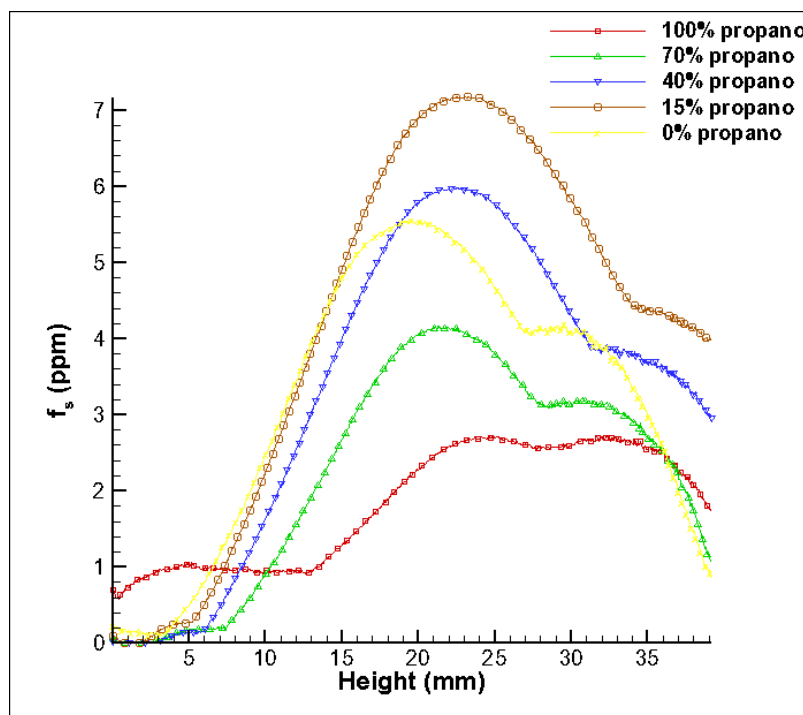
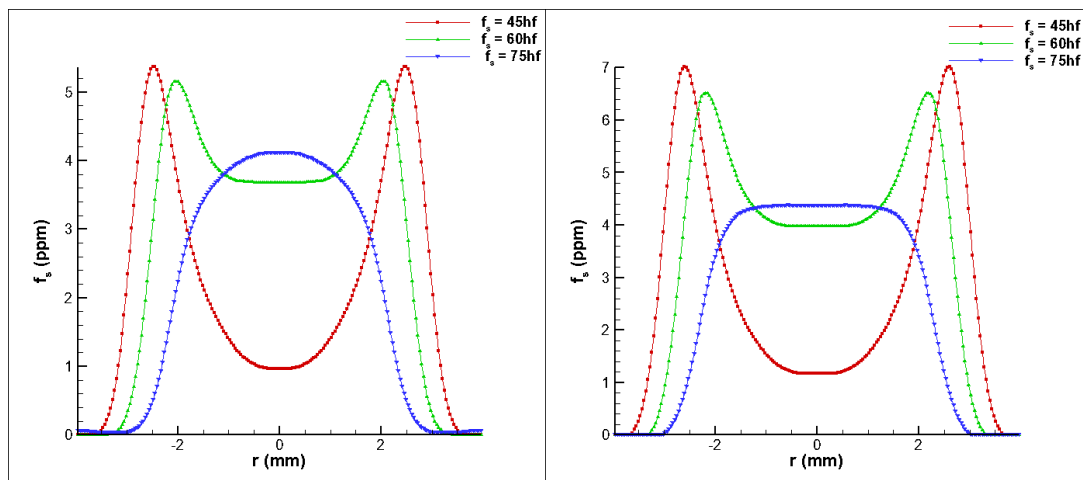


Figura 4.4: Fracción en volumen de hollín máxima como función del porcentaje de propano en mezcla con etileno

En la figura 4.5 se muestra la fracción en volumen de hollín para diferentes alturas de llama, las alturas están presentadas como proporción de sus alturas reales para realizar comparaciones de mejor manera. Se puede apreciar que para la llama de propano puro, con un 70 % de propano la distribución de la producción de hollín es más homogénea dentro de

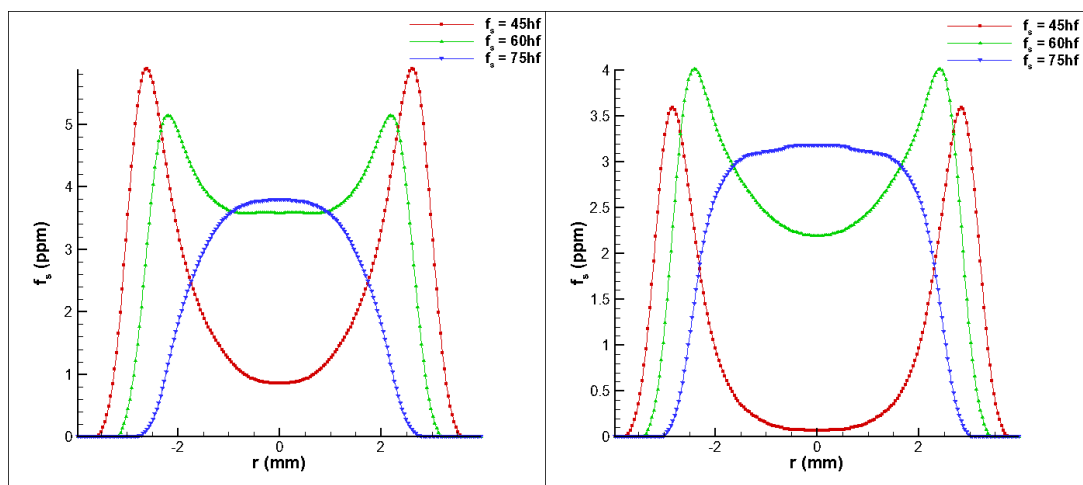
la llama mientras que para el resto de las llamas existe una mayor producción de hollín en los costados de estas. Los perfiles radiales de producción de hollín son similares, en los casos de etileno y propano, para los encontrados por [Escudero et al. \(2016\)](#).

Se aprecia que para las llamas estudiadas el peak de hollín cambia de los bordes hacia el centro al aumentar la altura. Al aumentar el porcentaje de propano en la mezcla, el hollín se concentra a una mayor altura de la llama y en el centro, encontrándose para propano puro que la producción de hollín es mayor en el centro que en los bordes.



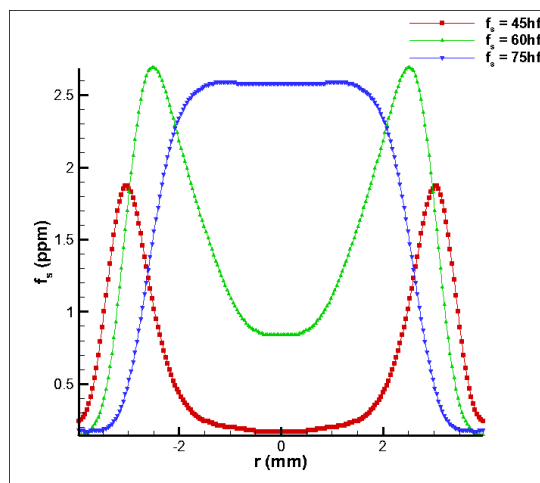
(a) 100 % etileno 0 % propano

(b) 85 % etileno 15 % propano



(c) 60 % etileno 40 % propano

(d) 30 % etileno 70 % propano



(e) 0 % etileno 100 % propano

Figura 4.5: Perfiles radiales de fracción volumétrica de hollín para distintos % de propano.

En la Figura 4.6, se puede apreciar la fracción en volumen de hollín integrada máxima (β_{max}) para las distintas llamas estudiadas. Se observa que esta variable tiene un comportamiento similar al de la fracción en volumen máxima de hollín, encontrándose un máximo para un 15 % de propano en la mezcla.

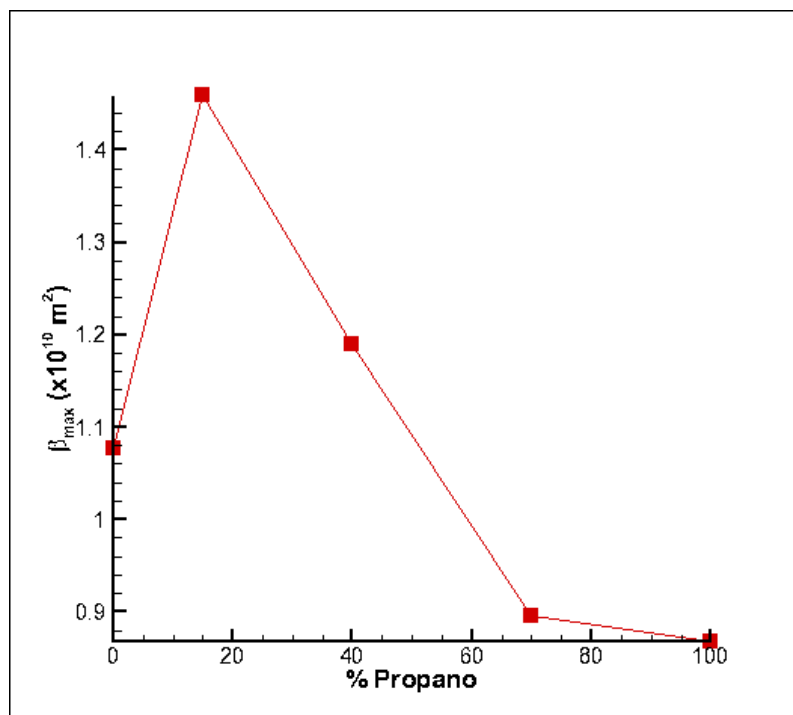


Figura 4.6: Fracción en volumen máxima de hollín integrada para mezclas de propano y etileno en función del porcentaje de propano.

En la figura 4.7 se observa la fracción en volumen de hollín integrada para las distintas llamas a lo largo de la altura de esta. Para la llama de propano puro se observa una mayor fracción en volumen de hollín integrada para la parte baja de la llama lo cual posiblemente es provocado por errores de medición que provienen de luz de otras fuentes. Estas variaciones se presentan en los bordes de esta imagen donde se encuentran cantidades de hollín que alteran la medición.

También se puede observar que los máximos de producción de hollín se producen cercanos a la mitad de la altura de llama.

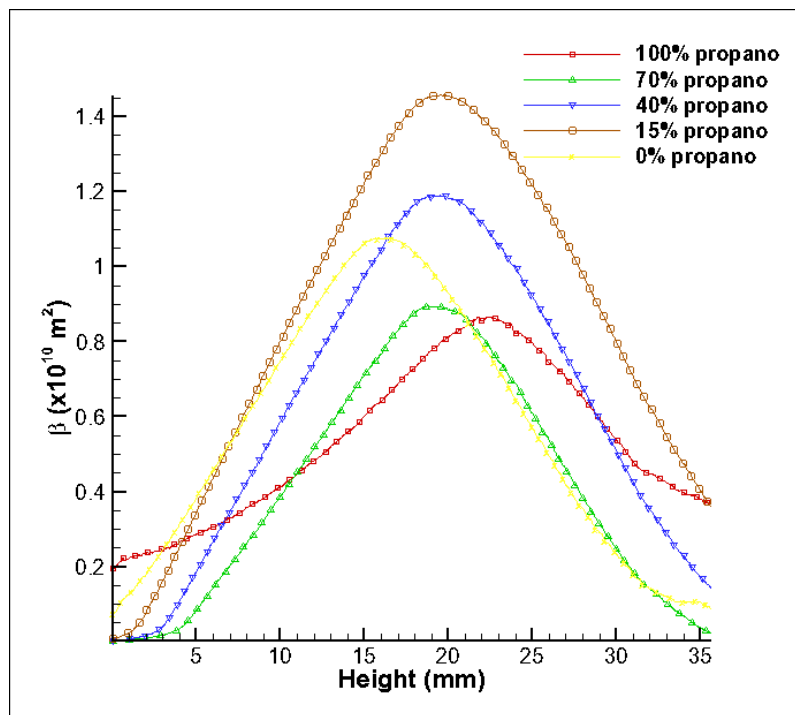
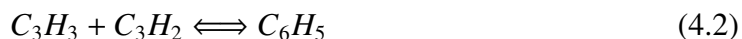


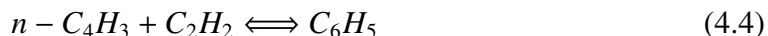
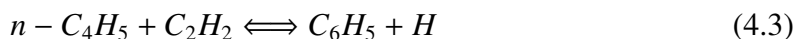
Figura 4.7: Fracción en volumen de hollín integrada como función del porcentaje de propano en mezcla con etileno.

El efecto sinérgico encontrado está asociado principalmente al radical metilo (CH_3), el cual es producido por la fisión del propano. Este radical se recombina para formar propargilo el cual tiene un rol importante en la formación de benceno y fenilo (Miller y Melius (1992)).



El radical metilo también ha sido relacionado al aumento de $n - C_4H_5$ (McNesby et al. (2005)), aumentando así la formación de benceno mediante la reacción 4.3.

Trottier et al. (2007) reporta también un efecto sinérgico en especies C_4H_4 , el cual se es dependiente de reacciones entre especies C_4H_5 y C_2H_3 . Lo cual conduce también, a un efecto sinérgico en C_4H_3 , ya que su formación es dependiente de C_4H_4 . Lo cual conlleva a la formación de benceno (4.4).



También se debe considerar el rol del acetileno (C_2H_2) en el proceso de crecimiento del hollín. El acetileno es uno de los principales productos de la descomposición etileno y participa en las reacciones de crecimiento del hollín (HACA). El rol del acetileno en el crecimiento de las partículas de hollín, y su disminución al aumentar el porcentaje de propano, provocan una disminución en la producción de hollín.

En el proceso de crecimiento también se debe considerar el rol del metilo (CH_3) y el propargilo (C_3H_3). Si bien el crecimiento mediante acetileno (C_2H_2) es la vía dominante, los dos radicales mencionados contribuyen al crecimiento superficial en ausencia de átomos H (Hwang y Chung (2001)).

5 | Conclusiones

En el presente trabajo se estudió la mezcla de propano y etileno, en cinco llamas de difusión laminar con porcentajes de propano de 15 %, 40 % y 70 %, además de los hidrocarburos antes señalados en su estado puro. Se midió la producción de hollín para todas estas mezclas, y se realizó una comparación entre éstas y lo existente en estudios anteriores.

Se encuentra que para pequeños porcentajes de propano mezclado con etileno existe un importante efecto sinérgico en la producción de hollín, teniendo como máximo a la mezcla de etileno con un 15 % de propano. Al aumentar el porcentaje de propano en la mezcla disminuye el efecto sinérgico hasta desaparecer.

Se deben considerar posibles errores asociados a la capacidad de controlar los flujos de combustible, dado que se trabajó muy por debajo de su capacidad de operación. También se debe considerar que existen errores asociados a la elección del factor α del método LOSA, el cual no posee una sensibilización respecto al error que puede causar su variación. Esta consideración se ve reflejada en las discrepancias con los resultados obtenidos por [Escudero et al. \(2016\)](#), ya que se utilizó el mismo equipo, mismos combustibles y flujos de este trabajo, obteniéndose alturas de llama similares pero una producción de hollín menor.

También se debe considerar como fuente de error el que las imágenes obtenidas no capturan la llama en su totalidad, las llamas con porcentajes de propano de 15 % y 40 % no aparecen completas. Sin embargo las conclusiones referentes a la fracción en volumen máxima de hollín son válidas ya que se encuentran contenidas en las imágenes.

Los procesos involucrados en la formación de hollín para mezclas binarias de combustibles son en extremo complejos. Esto, en conjunto con la evidencia experimental que se contradice con las teorías existentes, y las mismas teorías que entran en conflicto generan

un estado de confusión con respecto a la mezcla de combustibles. No existe un acuerdo que unifique todos los efectos sinérgicos (y la ausencia de estos) encontrados para distintas mezclas binarias estudiadas a lo largo del tiempo. Para el caso de la mezcla estudiada se consideran que son principalmente tres los factores que posibilitan el efecto sinérgico encontrado: (i) La aparición del acetileno como subproducto de la pirólisis del etileno, el cual mediante reacciones HACA permite el crecimiento de las partículas de hollín. (ii) La presencia de propargilo como subproducto del propano, el cual se recombina para formar benceno, aumentando así el número de partículas de hollín. (iii) la aparición del radical metilo el cual es subproducto tanto del propano como del etileno, y reacciona para formar propargilo y luego benceno. Siendo la aparición del radical metilo lo que explica, principalmente el aumento de la producción de hollín. Esto explica la mayor formación de partículas de hollín, siendo el efecto sinérgico encontrado un aumento de la densidad de partículas.

Si bien las reacciones anteriormente planteadas han sido modeladas numéricamente, pudiendo describir el efecto sinérgico de manera apropiada, no han podido dar explicación a efectos encontrados en otras mezclas en los cuales se supone debiesen actuar los mismos mecanismos ([Trottier et al. \(2007\)](#)). Según estos se hace imposible explicar la existencia de efectos sinérgicos encontrados en mezclas de metano/etano y la ausencia de este en mezclas de etano/propano. Tampoco es posible explicar la ausencia de efectos sinérgicos en la producción de hollín en mezclas de isómeros de butano (n-butano e isobutano), en los cuales, de acuerdo a experimentos de descomposición térmica de estos compuestos ([Shevel'kova et al. \(1980\)](#)), se encuentran productos similares a los encontrados en propano y etileno. Esto pone en duda que el aumento en la producción de hollín esté únicamente basado en acetileno, propargilo y metilo ([Karataş et al. \(2010\)](#)).

La mezcla de combustibles es un terreno poco explorado y que puede aportar conocimiento importante sobre cuales son los mecanismos de formación de hollín. Se puede apreciar un claro aumento en la producción de hollín para la mezcla estudiada.

Para poder seguir trabajando en esta línea de investigación se requiere contar con controladores de flujo que permitan una mayor precisión en las mediciones, además de poder medir otras variables que permitan determinar de mejor manera cual es el origen

de los efectos sinérgicos encontrados. En conjunto con esto, se deben trabajar modelos numéricos que para evaluar teorías de formación de hollín.

Bibliografía

- Ahmet, Karataş (2009). Soot Formation in Co- and Counter-flow Laminar Diffusion Flames of Fuel Mixtures.
- Bartok, W. y Sarofim, A.F. (1991). *Fossil fuel combustion: A source book*. John Wiley and Sons, New York, NY (United States).
- Berg, Pamela A.; Hill, Deborah A.; Noble, Alison R.; Smith, Gregory P.; Jeffries, Jay B.; y Crosley, David R. (2000). Absolute ch concentration measurements in low-pressure methane flames: comparisons with model results. *Combustion and Flame*, 121(1), 223 – 235.
- Chameides, W.L.; Yu, Hongbin; Liu, S.C.; H. Bergin, M; Zhou, X; Mearns, Linda; Wang, G; Kiang, C; Saylor, Rick; Luo, C; Huang, Yan; Steiner, Allison; y Giorgi, F (1999). Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture: An opportunity to enhance crop yields in china through emission controls? 96, 13626–33.
- Choi, B. C.; Choi, S. K.; Chung, S. H.; Kim, J. S.; y Choi, J. H. (2011). Experimental and numerical investigation of fuel mixing effects on soot structures in counterflow diffusion flames. *International Journal of Automotive Technology*, 12(2), 183.
- Daun, Kyle J.; Thomson, Kevin A.; Liu, Fengshan; y Smallwood, Greg J. (2006). Deconvolution of axisymmetric flame properties using tikhonov regularization. *Appl. Opt.*, 45(19), 4638–4646.
- Escudero, F.; Fuentes, A.; Demarco, R.; Consalvi, J.-L.; Liu, F.; Elicer-Cortés, J.C.; y Fernandez-Pello, C. (2016). Effects of oxygen index on soot production and temperature in an ethylene inverse diffusion flame. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 73, 101–108.
- Frenklach, Michael (2002). Reaction mechanism of soot formation in flames. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 2028–2037.
- Frenklach, M.; Yuan, T.; y Ramachandra, M. K. (1988). Soot formation in binary hydrocarbon mixtures. *Energy & Fuels*, 2(4), 462–480.
- Garreaud, René D. (2011). Cambio climático: Bases físicas e impactos en chile. *Revista Tierra Adentro (INIA-Chile)*, (93), 13–19.

- Glassman, I. y Yaccarino, P. (1981). The temperature effect in sooting diffusion flames. *Symposium (International) on Combustion*, 18(1), 1175 – 1183.
- Glassman, Irvin; Yetter, Richard A.; y Glumac, Nick G. (2015). Chapter 6 - diffusion flames. In I. Glassman, R. A. Yetter, y N. G. Glumac (Eds.), *Combustion (Fifth Edition)* (pp. 301 – 361). Boston: Academic Press, fifth edition edición.
- Gülder, Ö.L. y Snelling, D.R. (1993). Influence of nitrogen dilution and flame temperature on soot formation in diffusion flames. *Combustion and Flame*, 92(1), 115 – 124.
- Gülder, Ö.L.; Snelling, D.R.; y Sawchuk, R.A. (1996). Influence of hydrogen addition to fuel on temperature field and soot formation in diffusion flames. *Symposium (International) on Combustion*, 26(2), 2351 – 2358.
- Gomez, A.; Sidebotham, G.; y Glassman, I. (1984). Sooting behavior in temperature-controlled laminar diffusion flames. *Combustion and Flame*, 58(1), 45 – 57.
- Haynes, B.S. y Wagner, H.Gg. (1981). Soot formation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 7(4), 229 – 273.
- Howard, Jack B. y Kausch, William J. (1980). Soot control by fuel additives. *Progress in Energy and Combustion Science*, 6(3), 263 – 276.
- Hwang, J.Y. y Chung, S.H. (2001). Growth of soot particles in counterflow diffusion flames of ethylene. *Combustion and Flame*, 125(1), 752 – 762.
- Hwang, J.Y.; Chung, S.H.; y Lee, W. (1998a). Effects of oxygen and propane addition on soot formation in counterflow ethylene flames and the role of c3 chemistry. *Symposium (International) on Combustion*, 27(1), 1531 – 1538. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion Volume One.
- Hwang, J.Y.; Lee, W.; Kang, H.G.; y Chung, S.H. (1998b). Synergistic effect of ethylene-propane mixture on soot formation in laminar diffusion flames. *Combustion and Flame*, 114(3), 370 – 380.
- Jacobson, Mark (2001). Strong radiative heating due to mixing state of black carbon in atmospheric aerosol. (pp. 695–697).
- Jenkins, T.P y Hanson, R.K (2001). Soot pyrometry using modulated absorption/emission. *Combustion and Flame*, 126(3), 1669 – 1679.
- Joo, H. I. y Gülder, Ö. L. (2009). Soot formation and temperature field structure in co-flow laminar methane-air diffusion flames at pressures from 10 to 60atm. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1), 769 – 775.
- Kang, K.T.; Hwang, J.Y.; Chung, S.H.; y Lee, W. (1997). Soot zone structure and sooting limit in diffusion flames: Comparison of counterflow and co-flow flames. *Combustion and Flame*, 109(1), 266 – 281.

- Karataş, Ahmet E.; Commodo, Mario; y Gülder, Ömer L. (2010). Soot formation in co- and counter-flow laminar diffusion flames of binary mixtures of ethylene and butane isomers and synergistic effects. *Energy & Fuels*, 24(9), 4912–4918.
- Kennedy, Ian M. (2007). The health effects of combustion-generated aerosols. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2), 2757 – 2770.
- Ko, Byoung Chul; Cheong, Kwang-Ho; y Nam, Jae-Yeal (2009). Fire detection based on vision sensor and support vector machines. *Fire Safety Journal*, 44(3), 322 – 329.
- McEnally, Charles S.; Pfefferle, Lisa D.; Atakan, Burak; y Kohse-Höinghaus, Katharina (2006). Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap. *Progress in Energy and Combustion Science*, 32(3), 247 – 294.
- McNesby, Kevin L.; Miziolek, Andrzej W.; Nguyen, Thuvan; Delucia, Frank C.; Skaggs, R. Reed; y Litzinger, Thomas A. (2005). Experimental and computational studies of oxidizer and fuel side addition of ethanol to opposed flow air/ethylene flames. *Combustion and Flame*, 142(4), 413 – 427.
- Mikofski, Mark A.; Williams, Timothy C.; Shaddix, Christopher R.; Fernandez-Pello, A. Carlos; y Blevins, Linda G. (2007). Structure of laminar sooting inverse diffusion flames. *Combustion and Flame*, 149(4), 463 – 478.
- Miller, James A. y Melius, Carl F. (1992). Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels. *Combustion and Flame*, 91(1), 21 – 39.
- Nowack, Bernd y Bucheli, Thomas D. (2007). Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution*, 150(1), 5 – 22.
- Pachauri, R.K. y Reisinger, A. (2007). *Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*. Technical report, IPCC.
- Pope III, C; RT, Burnett; MJ, Thun; y et al (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA*, 287(9), 1132–1141.
- Roesler, J.F.; Martinot, S.; McEnally, C.S.; Pfefferle, L.D.; Delfau, J.-L.; y Vovelle, C. (2003). Investigating the role of methane on the growth of aromatic hydrocarbons and soot in fundamental combustion processes. *Combustion and Flame*, 134(3), 249 – 260.
- Santoro, R.J. y Semerjian, H.G. (1985). Soot formation in diffusion flames: Flow rate, fuel species and temperature effects. *Symposium (International) on Combustion*, 20(1), 997 – 1006. Twentieth Symposium (International) on Combustion.
- Schug, K. P.; Manheimer-Timnat, Y.; Yaccarino, P.; y Glassman, I. (1980). Sooting behavior of gaseous hydrocarbon diffusion flames and the influence of additives. *Combustion Science and Technology*, 22(5-6), 235–250.

- Shevel'kova, L.V.; Ivanyuk, A.V.; y Nametkin, N.S. (1980). Comparative study of pyrolysis of n-butane and isobutane. *Petroleum Chemistry U.S.S.R.*, 20(4), 201 – 211.
- Showry, K. (2015). Soot processes in diesel engines - review. *IPASJ International Journal of Mechanical Engineering*, 3(4).
- Smith, Owen I. (1981). Fundamentals of soot formation in flames with application to diesel engine particulate emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 7(4), 275 – 291.
- Tian, Kuo; Thomson, Kevin A.; Liu, Fengshan; Snelling, David R.; Smallwood, Gregory J.; y Wang, Dashan (2006). Determination of the morphology of soot aggregates using the relative optical density method for the analysis of tem images. *Combustion and Flame*, 144(4), 782 – 791.
- Tree, Dale R. y Svensson, Kenth I. (2007). Soot processes in compression ignition engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(3), 272 – 309.
- Trottier, S.; Guo, H.; Smallwood, G.J.; y Johnson, M.R. (2007). Measurement and modeling of the sooting propensity of binary fuel mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1), 611 – 619.
- Wang, Yu; Raj, Abhijeet; y Chung, Suk Ho (2013). A pah growth mechanism and synergistic effect on pah formation in counterflow diffusion flames. *Combustion and Flame*, 160(9), 1667 – 1676.
- Yoon, S.S.; Lee, S.M.; y Chung, S.H. (2005). Effect of mixing methane, ethane, propane, and propene on the synergistic effect of {PAH} and soot formation in ethylene-base counterflow diffusion flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1), 1417 – 1424.
- Zhao, H. y Ladommatos, N. (1998). Optical diagnostics for soot and temperature measurement in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 24(3), 221 – 255.