**PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ**

**FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA**

# MODELAMIENTO NUMÉRICO DE LA FORMACIÓN DE HOLLÍN EN LLAMAS LAMINARES DIFUSIVAS

**Tesis para obtener el título profesional de Ingeniero Mecánico**

**AUTOR**

Sebastián Ruiz Gallardo

**ASESORES:**

Dr. César Celis Pérez

Prof. Luis Fernando Figueira da Silva

Lima, diciembre, 2022

**Declaración jurada de autenticidad**

Yo, César Celis Pérez, docente de la Facultad de Ciencias e Ingeniería de la Pontificia Universidad Católica del Perú, asesor de la tesis titulada “Modelamiento numérico de la formación de hollín en llamas laminares difusivas”, del autor Sebastián Ruiz Gallardo, dejo constancia de lo siguiente:

- El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de 8%. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software *Turnitin* el 11/12/2022.
- He revisado con detalle dicho reporte y confirmo que cada una de las coincidencias detectadas no constituyen plagio alguno.
- Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lugar y fecha: San Miguel, 11 de diciembre de 2022.

<table>
<tr><td colspan="2">Apellidos y nombres del asesor:<br>Celis Pérez, César</td></tr>
<tr><td>DNI: 10861649</td><td rowspan="2">Firma</td></tr>
<tr><td>ORCID: 0000-0003-4478-0611</td></tr>
</table>

## RESUMEN

Las reacciones químicas que ocurren en procesos de pirólisis y combustión de hidrocarburos originan la formación de material particulado, comúnmente conocido como hollín. El estudio de las especies químicas críticas que controlan la formación de hollín, así como de los principios físicos y químicos asociados, es de gran importancia para disminuir los impactos negativos de este contaminante en la salud y en el medio ambiente, y para la mejora de la eficiencia de los sistemas de combustión. En ese sentido, el objetivo principal de este trabajo es el estudio de las especies químicas precursoras que controlan la formación de hollín. Para ello, por medio de modelamiento numérico basado en dinámica de fluidos computacional (CFD), una llama laminar difusiva de etileno/aire en coflujo, que tiene como característica principal la producción de cantidades relativamente grandes de hollín, es evaluada. Más específicamente, diferentes modelos de formación de hollín en llamas laminares difusivas son implementados, y luego los resultados obtenidos con estos modelos son comparados entre sí y con datos experimentales. En particular, diferentes mecanismos de cinética química son comparados en base a las concentraciones de las principales especies químicas que intervienen en la formación de hollín. Además, los modelos de formación de hollín son evaluados considerando un caso de estudio estudiado experimentalmente en el pasado, el cual cuenta con mediciones de temperatura y fracción volumétrica de hollín. Adicionalmente, a fin de observar los efectos sobre la formación de hollín, un análisis de sensibilidad de los parámetros empíricos empleados en uno de los modelos de hollín estudiados es también realizado. Los resultados obtenidos enfatizan que aún queda un largo camino por recorrer antes de tener un modelo de hollín capaz de describir adecuadamente la formación de este contaminante crítico en situaciones de interés practico.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN ..... i

INDICE DE FIGURAS ..... iv

INDICE DE TABLAS ..... vi

SÍMBOLOS ..... vii

ABREVIATURAS ..... ix

INTRODUCCIÓN ..... 1

Objetivos ..... 5

Metodología ..... 6

Alcance ..... 7

Esquema ..... 7

CAPÍTULO 1 ..... 8

ESTADO DEL ARTE ..... 8

1.1. Aspectos Generales ..... 8

1.2. Mecanismos de formación de hollín ..... 8

1.3. Trabajos Recientes en Modelamiento de Hollín en Llamas Laminares ..... 19

CAPÍTULO 2 ..... 25

MODELAMIENTO MATEMÁTICO ..... 25

2.1. Aspectos generales ..... 25

2.2. Ecuaciones de conservación ..... 25

2.3. Mecanismos Cinéticos ..... 27

2.4. Modelos de formación de hollín ..... 28

2.4.1. Modelo semiempírico ..... 29

2.4.2. Método de momentos ..... 31
2.4.3. Método seccional ..... 38
2.5. Modelo de radiación ..... 44
CAPÍTULO 3 ..... 46
MODELAMIENTO NUMÉRICO ..... 46
3.1. Caso de estudio: Llama difusiva laminar de etileno en coflujo ..... 46
3.2. Herramienta computacional (solver) ..... 47
3.3. Dominio geométrico y malla computacional ..... 48
3.4. Condiciones de contorno ..... 50
3.5. Ignición de llama ..... 52
3.6. Abordaje de solución ..... 53
CAPÍTULO 4 ..... 56
RESULTADOS Y DISCUSIONES ..... 56
4.1. Comparación de mecanismos cinéticos ..... 56
4.2. Análisis de modelos de hollín ..... 61
4.3. Análisis de precursores de hollín ..... 67
4.4. Resultados adicionales – Análisis paramétrico del modelo MOMIC ..... 70
CONCLUSIONES ..... 73
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 76
APÉNDICES ..... 85

# INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Imágenes de TEM (transmission electron microscopy) a diferentes alturas arriba del quemador sobre la línea de centro de la llama (Kholghy et al., 2013).....2

Figura 2. Esquema de mecanismos de formación de hollín (Michelsen, 2020). .....9

Figura 3. (a) Posibles reacciones para la formación del primer anillo aromático (Wang y Chung, 2019). (b) Crecimiento de PAH por el mecanismo HACA (Law, 2006).....10

Figura 4. Posibles vías de crecimiento de aromáticos (D'Anna y Sirignano, 2019). .....12

Figura 5. Imágenes de Atomic Force Microscopy (AFM) de diferentes PAH, incluyen ramas alifáticas y anillos pentagonales (Commodo et al., 2019). .....13

Figura 6. Estructuras obtenidas para mecanismos de nucleación (a)-(e) químicos, (f)-(h) físicos, e (i)-(j) físico-químicos. Martin et al. (2021). .....15

Figura 7. Mecanismos de (a) Coalescencia y (b) Aglomeración (Bockhorn et al., 2007).....16

Figura 8. Mecanismo de oxidación por $O_2$ y OH y fragmentación inducida por oxidación (D'Anna y Sirignano, 2019). .....17

Figura 9.(a) Quemador tipo Gülder (Schulz et al., 2006). (b) Geometría del quemador.....46

Figura 10. Malla computacional inicial. .....49

Figura 11. Refinamiento de malla por adaptación. .....50

Figura 12. Esquema de geometría y condiciones de contorno.....51

Figura 13. Patch empleado en la ignición de la llama. .....53

Figura 14. Diagrama de ejecución y uso de UDF (ANSYS, 2021d). .....54

Figura 15. Posiciones axiales $Z_1$, $Z_2$, $Z_3$ y $Z_4$ sobre la línea de centro usadas para evaluar perfiles radiales de propiedades del flujo reactivo.....57

Figura 16. Perfiles de concentraciones molares de C2H2 (a-e) y OH (f-j) obtenidos con los mecanismos cinéticos ABF, NBP y KM2. a y f: línea de centro. b y g: $Z_1$=5 mm. c y h: $Z_2$=10 mm. d e i: $Z_3$=15 mm. e y j: $Z_4$=20 mm.....58

Figura 17. Perfiles de concentraciones molares de A1 (a-e) y A2 (f-j) obtenidos con los mecanismos cinéticos ABF, NBP y KM2. a y f: línea de centro. b y g: $Z_1$=5 mm. c y h: $Z_2$=10 mm. d y i: $Z_3$=15 mm. e y j: $Z_4$=20 mm.....60

Figura 18. Perfiles de concentraciones molares de A3 (a-e) y A4 (f-j) obtenidos con los mecanismos cinéticos ABF, NBP y KM2. a y f: línea de centro. b y g: $Z_1$=5 mm. c y h: $Z_2$=10 mm. d y i: $Z_3$=15 mm. e y j: $Z_4$=20 mm.....61

Figura 19. Contornos de temperatura para el modelo semiempírico (SE), método de momentos (MOMIC) y método seccional (DSM). A la izquierda de la figura, el contorno experimental de temperatura (Jerez et al., 2019) es mostrado. .....62

Figura 20. Contornos de fracción volumétrica de hollín (SVF) para el modelo semiempírico (SE), método de momentos (MOMIC) y método seccional (DSM). A la izquierda de la figura, el contorno experimental de SVF (Jerez et al., 2019) es mostrado. .....63

Figura 21. Posición axial Z = 18.96 mm usada para los evaluar perfiles radiales de temperatura y SVF en esta sección. .....65

Figura 22. Perfiles de temperatura sobre la línea de centro de la llama (a) y sobre la dirección radial en la posición Z = 18.96 mm. .....66

Figura 23. Perfiles de fracción volumétrica de hollín (SVF) sobre la línea de centro de la llama (a) y sobre la dirección radial en la posición Z = 18.96 mm.....67

Figura 24. Perfiles de tasas cinéticas de las reacciones químicas que conducen a la formación de benceno. a: línea de centro. b: $Z_1$=5 mm. c: $Z_2$=10 mm. d: $Z_3$=15 mm. e: $Z_4$=20 mm. ....68

Figura 25. Fracciones molares (a) y concentraciones molares agrupados por (b) uno (c) dos, (d) tres y (e) cuatro anillos aromáticos sobre la línea de centro Z. El SVF experimental es representado por símbolos cuadrados. .....69

Figura 26. Perfiles axiales de fracción volumétrica de hollín integrada radialmente para diferentes sticking coefficients. Los símbolos cuadrados corresponden a la data experimental de Jerez et al. (2019) .....71

Figura 27. Perfiles axiales de fracción volumétrica de hollín integrada radialmente para diferentes factores estéricos. Los símbolos cuadrados corresponden a la data experimental de Jerez et al. (2019).....72

# INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Mecanismos cinéticos químicos utilizados en el modelamiento de la formación de hollín en llamas laminares. ..... 19

Tabla 2. Resumen de trabajos recientes relacionados al modelamiento de la formación de hollín en llamas laminares difusivas. ..... 21

Tabla 3. Parámetros de Arrhenius para el mecanismo HACA (Appel et al., 2000). ..... 36

Tabla 4. Parámetros característicos de las condiciones de contorno utilizadas. ..... 52

## SÍMBOLOS

| | |
|---|---|
| $a_g$ | coeficiente de absorción de la mezcla |
| $b_{nuc}$ | Concentración de radicales de núcleos de hollín normalizada |
| $d$ | Diámetro |
| $f_l$ | *Grid function* |
| $f_v$ | Fracción volumétrica |
| $h$ | Entalpía específica |
| $k_B$ | Constante de Boltzmann |
| $k_i$ | Tasa de reacción química en mecanismo HACA |
| $m$ | Masa |
| $r$ | Coordenada radial |
| $z$ | Coordenada axial |
| $C$ | Constante empírica en modelo de Brookes y Moss |
| $C_{soot-H}$ | Sitio activo en la superficie de una partícula de hollín |
| $D$ | Constante de difusión |
| $F$ | Fuerza de cuerpo |
| $G_r$ | Término fuente de coagulación de hollín de orden r |
| $J$ | Flujo de difusión |
| $L_P$ | Interpolación de Lagrange |
| $M$ | Concentración másica de hollín |
| $M_r$ | Momento de orden r |
| $M_W$ | Peso molecular |
| $N$ | Densidad numérica de hollín |
| $N_C$ | Número de átomos de carbono |

| | |
|---|---|
| $N_A$ | Número de Avogadro |
| $P$ | Presión |
| $Q_i$ | Fracción volumétrica de hollín en la sección i |
| $R$ | Constante universal de gases ideales |
| $R_r$ | Término fuente de nucleación de hollín de orden r |
| $S$ | término fuente en ecuaciones de gobierno |
| $S_i$ | Área superficial de la partícula de hollín de la sección i |
| $T$ | Temperatura |
| $V_i$ | Volumen de la partícula de hollín en la sección i |
| $W_r$ | Término fuente de reacciones superficiales de hollín de orden r |
| $Y$ | Fracción másica |
| $X$ | Concentración molar |
| $\alpha$ | Factor estérico |
| $\beta$ | frecuencia de colisión |
| $\tau$ | Esfuerzo cortante |
| $\mu$ | Viscosidad dinámica |
| $\rho$ | Densidad |
| $\varepsilon_g$ | Coeficiente de emisividad de la mezcla |
| $\eta$ | Parámetro de eficiencia |
| $\mu_r$ | Momento normalizado de orden r |
| $\gamma$ | Eficiencia de colisión |
| $\chi_{C_{soot^*}}$ | Densidad de números de sitios activos o radicales disponibles |

## ABREVIATURAS

| | |
|---|---|
| CFD | *Computational Fluid Dynamics* |
| DOM | *Discrete ordinate method* |
| HACA | *Hydrogen-abstraction acetylene-addition* |
| AFM | *Atomic force microscopy* |
| LII | *Laser induced incadenscence* |
| MOM | *Method of moments* |
| MOMIC | *Method of moments with interpolative closure* |
| OAC | *Oligomer aromatic compounds* |
| PCAH | *Peri-condensed aromatic hydrocarbons* |
| PAH | *Polycyclic aromatic hydrocarbons* |
| PBE | *Population balance equation* |
| PLIF | *Planar laser induced fluorescence* |
| PSDF | *Particle size distribution function* |
| RTE | *Radiative transfer equation* |
| RSR | *Resonance-stabilized radical* |
| SE | *Semi-empirical model* |
| TEM | *Transmission electron microscopy* |
| UDF | *User-defined functions* |
| UDS | *User-defined scalar* |
| URF | *Under-relaxation factor* |
| WSGGM | *Weighted sum of gray gases* |
| SLPM | *Standard liter per minute* |
| SVF | *Soot volume fraction* |

# INTRODUCCIÓN

El hollín o material particulado es un producto indeseado de la combustión de materiales que contienen carbono, incluyendo la madera, la biomasa, la gasolina, el petróleo y sus derivados. Estos materiales son quemados en la industria para producir calor y sintetizar materiales y, en zonas urbanas, en motores de medios de transporte y cocinas domésticas. Otras fuentes de hollín antropogénicas incluyen velas, inciensos, calefacciones (chimeneas), y lámparas de aceite (Chuang et al., 2011; Niranjan y Thakur, 2017). Los incendios forestales y la incineración de residuos orgánicos son otras de las fuentes de material particulado.

El tamaño, la morfología y la composición química del hollín dependen tanto del material quemado como de las condiciones en las que este es producido (Michelsen et al., 2020). Generalmente, el hollín está compuesto de partículas esféricas y agregados de estructura aciniforme (similar a un racimo de uvas). Esto es ilustrado en la Figura 1, donde es posible observar la evolución en la morfología de las partículas de hollín a lo largo de la altura Z (relativa a la descarga del quemador) para una llama difusiva laminar. En relación al tamaño que caracteriza al hollín, las partículas incipientes de hollín poseen un diámetro en el rango de decenas de nanómetros, mientras que los agregados alcanzan un tamaño de hasta 1μm (Modest y Haworth, 2016). Otros tipos de material particulado identificados, que varían de tamaño de micrómetros a milímetros y que son particulares de la combustión de combustibles sólidos, incluyen xerogeles (de estructura porosa), cenoesferas (esferas con cavidad central) y fragmentos sólidos de carbón (Watson y Valberg, 2001). La composición química del hollín involucra principalmente carbono y en menor medida hidrogeno y oxígeno (Wang y Chung, 2019). Dependiendo de la composición química del medio en donde ocurre la combustión, también es posible encontrar un porcentaje de sustancias inorgánicas, como metales (Fe, Co y Ni) y cenizas (Ca, Mg, K y P) (Long et al., 2013; Watson y Valberg, 2001).

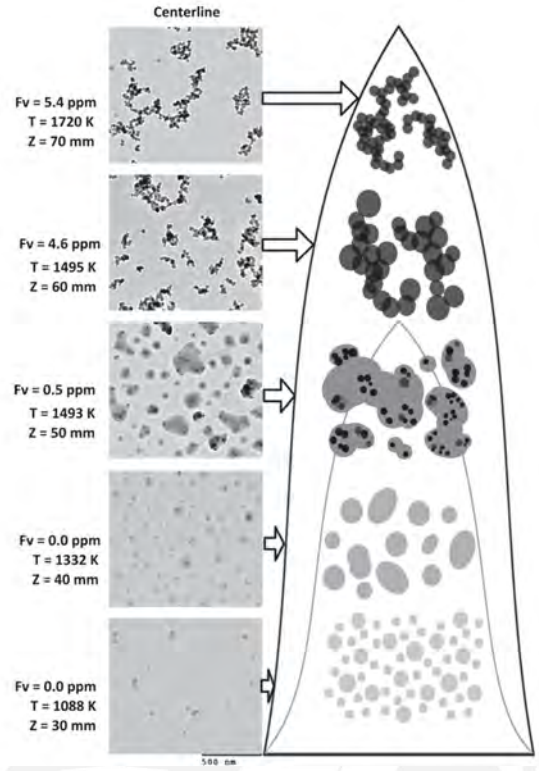



*Figura 1. Imágenes de TEM (transmission electron microscopy) a diferentes alturas arriba del quemador sobre la línea de centro de la llama (Kholghy et al., 2013).*

El hollín es conocido por sus efectos negativos tanto en la salud como en el medio ambiente. Aproximadamente, 3 mil millones de personas cocinan con dispositivos de combustión ineficientes y mal ventilados, que provocan casi 4 millones de muertes anuales (Pope et al., 2021). El hollín está relacionado especialmente a enfermedades respiratorias, cardiovasculares y cancerígenas (Niranjan y Thakur, 2017). La inhalación de material particulado está vinculado a la inflamación de las vías respiratorias, fibrosis y disfunciones mucociliares, que finalmente conllevan a la enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC) y al asma. Además, las partículas ultrafinas de hollín provocan las alteraciones de funciones cardiovasculares a nivel molecular, que desencadena en enfermedades coronarias, arritmia e insuficiencia cardiaca (Bourdrel et al., 2017). Asimismo, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), moléculas que están presentes en la formación de hollín, interactúan a nivel molecular con el ADN, formando así aductos de ADN (Baird et al., 2005). El resultado de estas interacciones es el cáncer de diferentes tejidos del cuerpo (Niranjan y Thakur, 2017). Por otro

lado, el material particulado tiene diversos impactos en el medio ambiente, y es por ello uno de los principales responsables del calentamiento global (He, 2019; Lohmann et al., 2020). El hollín es un material que absorbe eficazmente la radiación solar y ocasiona así el calentamiento local de la atmósfera. Además, este altera el proceso de formación de nubes, modificando sus propiedades radiativas y actuando como núcleo de condensación. Finalmente, el hollín también ocasiona el descongelamiento de nieve y glaciares al depositarse sobre su superficie, reduciendo el albedo (reflectividad).

Por otro lado, al material particulado generado en condiciones controladas es empleado en diversas áreas industriales y no es tóxico. Este es conocido como *carbon black* (Watson y Valberg, 2001). A diferencia del hollín, el *carbon black* contiene un 97% de carbón puro y en caso de poseer impurezas estas son extraídas por medio de solventes. Bajo estas características, el *carbon black* es usado como componente para diferentes materiales, como en el relleno de llantas, tinta para impresión y revestimientos hidrofóbicos. Otra de las aplicaciones que derivan de la síntesis del carbono es la producción de nanopartículas, como los fulerenos, grafenos y nanotubos, que son usadas en biomedicina y en dispositivos electrónicos por sus propiedades ópticas y electrónicas, y por ser no tóxicas (Long et al., 2013). En este contexto, el estudio de los PAH, sus caminos reaccionarios y la formación de hollín es relevante para el control y optimización de su producción.

El estudio de hollín en la actualidad es llevado a cabo de forma experimental, a través de mediciones con instrumentos ópticos, y de forma computacional, a través de modelamiento numérico. Particularmente, el modelamiento numérico pretende reproducir las condiciones experimentales, así como predecir la formación de hollín en diferentes condiciones y configuraciones de llama. El modelamiento basado en la dinámica de fluidos computacional (CFD) de la formación de hollín en llamas de difusión laminar incluye generalmente el uso de un mecanismo cinético, así como de modelos de formación de hollín y de radiación.

Particularmente, los modelos de formación de hollín implican la descripción de mecanismos como la nucleación, la coagulación, el crecimiento superficial, la formación de agregados, la oxidación y la fragmentación. Por otro lado, los modelos de formación de hollín pueden ser clasificados como modelos semi-empíricos y detallados. Los primeros intentan captar, en función de parámetros empíricos, la fracción de volumen de hollín considerando el acetileno como su principal precursor, y asociando la temperatura de la llama a los mecanismos de formación. Los modelos detallados, por su parte, incluyen una descripción relacionada a procesos físicos reales (i.e., colisiones entre PAH o partículas, y reacciones superficiales) y son capaces de describir los parámetros relacionados a la morfología de las partículas de hollín, como el diámetro de la partícula y su distribución de tamaños. Estos últimos modelos incluyen los basados en el método de los momentos (Frenklach, 2002), el método seccional (Netzell et al., 2007), y el método estocástico de Monte Carlo (Balthasar y Kraft, 2003). Dado que el uso de modelos semi-empíricos implica un costo computacional relativamente bajo, su uso en los últimos años ha sido limitado principalmente a aplicaciones complejas, incluyendo flujos turbulentos (Reddy et al., 2016; Snegirev et al., 2018), motores de encendido por compresión (Martos et al., 2018), y flujos laminares que incluyen cinética química detallada (Johnson et al., 2020). Los modelos detallados de formación de hollín también pueden utilizarse en aplicaciones similares, pero el costo computacional es comparativamente mayor. Por lo tanto, los trabajos relacionados con los modelos detallados de hollín están centrados en los análisis más exhaustivos de los mecanismos de evolución del hollín y la morfología de este en configuraciones de llama más simples (Gleason et al., 2021; T. Zhang et al., 2019).

El objetivo de este trabajo es estudiar la formación de hollín en llamas laminares de difusión y las principales especies químicas y PAH formadas durante el proceso de combustión asociado a través del modelamiento numérico. De forma similar a estudios recientes (Gleason et al., 2021; Jerez et al., 2018), esto es realizado mediante el análisis de las tasas de reacción y

concentraciones moleculares calculadas. Lo que diferencia este trabajo de los anteriores es el tipo de análisis basado en la configuración bidimensional que es realizado aquí y el uso de diferentes modelos de formación de hollín. Las complejidades relacionadas al modelamiento de las llamas laminares de difusión estudiadas aquí incluyen (i) el desarrollo de una malla computacional suficientemente fina para capturar las fracciones de masa de las especies químicas relativamente rápidas, (ii) la implementación de los modelos detallados de hollín mencionados anteriormente, y (iii) el alto costo computacional que representa la solución de la química detallada, que implica el cálculo de cientos de especies químicas y cientos/miles de reacciones químicas.

## Objetivos

### Objetivo General

Modelar numéricamente usando dinámica de fluidos computacional la formación de hollín en llamas difusivas laminares de etileno-aire para analizar las principales especies químicas responsables de la formación de hollín.

### Objetivos Específicos

- Revisar el estado del arte relativo al modelamiento numérico de la formación de hollín en procesos de combustión.
- Implementar en herramienta computacional modelos de formación de hollín aplicables a llamas laminares difusivas.
- Simular numéricamente usando modelos desarrollados la formación de hollín en llamas laminares difusivas.
- Analizar las principales especies químicas responsables de la formación de hollín en la configuración de llama estudiada.

## Metodología

### a) Revisión bibliográfica

Revisión de la literatura científica relacionada tanto con la descripción de los mecanismos físicos y químicos de la formación de hollín, como con los modelos y metodologías numéricas necesarias para el modelamiento y simulación de llamas difusivas laminares. Definición de principales características de la configuración de llama estudiada y exploración de trabajos recientes realizados en el modelamiento numérico de la formación de hollín en llamas laminares difusivas.

### b) Definición de dominio computacional y métodos numéricos

Selección de caso de estudio, el cual define la geometría de quemador y configuración de llama a evaluar. Definición del dominio computacional, de forma que una representación válida del quemador sea realizada. Generación de la malla computacional para la geometría definida. Realización de estudios de independencia de malla, de manera que el refinamiento de la malla sea suficiente para capturar los gradientes de especies químicas y propiedades del flujo. Finalmente, definición de los métodos numéricos a usar, de forma que no afecten la calidad de los resultados. Para el caso de estudio seleccionado, definición de los flujos de combustible y oxidante, así como las condiciones de contorno necesarias para que la configuración experimental esté adecuadamente representada.

### c) Realización de simulaciones numéricas

Simulación numérica en condiciones inertes de flujos de combustible y aire, asegurando su mezcla adecuada. Selección de un método de ignición para la activación de las reacciones químicas y la formación de la llama. Evaluación de diferentes modelos disponibles para representar los fenómenos químicos y físicos que ocurren durante la formación de hollín. Evaluación de modelos de cinética química, de hollín y de radiación.

**d) Verificación y análisis de resultados**

Realización del post procesamiento de los resultados con el fin de graficar perfiles y contornos de parámetros que permitan evaluar y verificar los resultados numéricos en función de los experimentales. Comparación y análisis de los resultados que caracterizan este tipo de llamas y la formación de hollín para los modelos de cinética química y hollín evaluados. Análisis de las especies químicas que tienen mayor influencia sobre la generación de material particulado. Análisis de la influencia de parámetros empíricos en uno de los modelos de formación de hollín.

## Alcance

Este trabajo abarca de forma particular el modelamiento numérico y caracterización de llamas laminares difusivas de etileno aire y el estudio de la formación de hollín y especies químicas gaseosas relacionadas. Los modelos de formación de hollín empleados para el modelamiento de partículas esféricas incluyen el modelo semi empírico de Brookes y Moss (1999), el método de momentos (Frenklach, 2002) y el método seccional (Hoerlle, 2020; Roy, 2014). Aunque resulta atractivo el estudio de otro tipo de llamas relacionadas a aplicaciones industriales como llamas de flujo turbulento, combustibles de jet y el modelamiento de estructuras fractales de hollín, estas generalmente involucran un costo computacional adicional y quedan, por lo tanto, fuera del alcance de este trabajo.

## Esquema

Este trabajo está estructurado tal como es indicado a continuación. En el Capítulo 1, el fundamento teórico y el estado del arte son presentados. En el Capítulo 2, los modelos matemáticos utilizados son descritos. La configuración geométrica, la malla computacional, los métodos numéricos utilizados y los resultados son presentados en el Capítulo 3. Finalmente, las conclusiones son resumidas en la parte final de este documento.

# CAPÍTULO 1

# ESTADO DEL ARTE

El estado del arte relativo al modelamiento numérico de la formación de hollín en procesos de combustión es discutido en este capítulo. En particular, los mecanismos de formación de hollín y los trabajos más recientes realizados en el tema son enfatizados. La terminología asociada a este capítulo es definida en el apéndice A.

## 1.1. Aspectos Generales

La formación de hollín es generalmente estudiada considerando los tipos de llamas, flujos, configuraciones geométricas y combustibles utilizados. Este abordaje permite analizar separadamente diferentes aspectos de los fenómenos físico-químicos que ocurren en los procesos de combustión. La llama estudiada en este trabajo corresponde a una llama laminar difusiva (en coflujo) de etileno/aire en condiciones atmosféricas. Su estudio está justificado en que esta llama i) incluye los principales fenómenos físicos y químicos de la formación de hollín, ii) presenta un esquema 2D-axisimétrico (Kholgy et al., 2013), y iii) es una configuración relativamente simple que permite su implementación tanto en el ámbito experimental como computacional. Además, la llama de etileno está caracterizada como una que produce cantidades relativamente altas de hollín y que por ello permite el análisis de su formación. Otra de las ventajas relacionadas a esta configuración es la gran cantidad de data experimental disponible, la cual permite evaluar continuamente nuevos métodos numéricos desarrollados, manteniendo la rigurosidad en los resultados.

## 1.2. Mecanismos de formación de hollín

De forma general, la formación de hollín está comprendida por procesos relacionados primero a una fase gaseosa y luego a una fase sólida. La primera fase está gobernada por reacciones químicas que conllevan a la formación y al crecimiento de moléculas aromáticas,

mientras que la segunda está vinculada a interacciones tanto químicas como físicas entre partículas, las cuales originan el crecimiento de la partícula y la formación de agregados de hollín (Figura 2). De forma paralela ocurren también procesos de descomposición, conducidos por la oxidación y la fragmentación tanto de partículas como de agregados de hollín. La mayor incertidumbre está en el estudio de la nucleación de partículas de hollín, en la que aún no hay consenso sobre el mecanismo físico predominante.

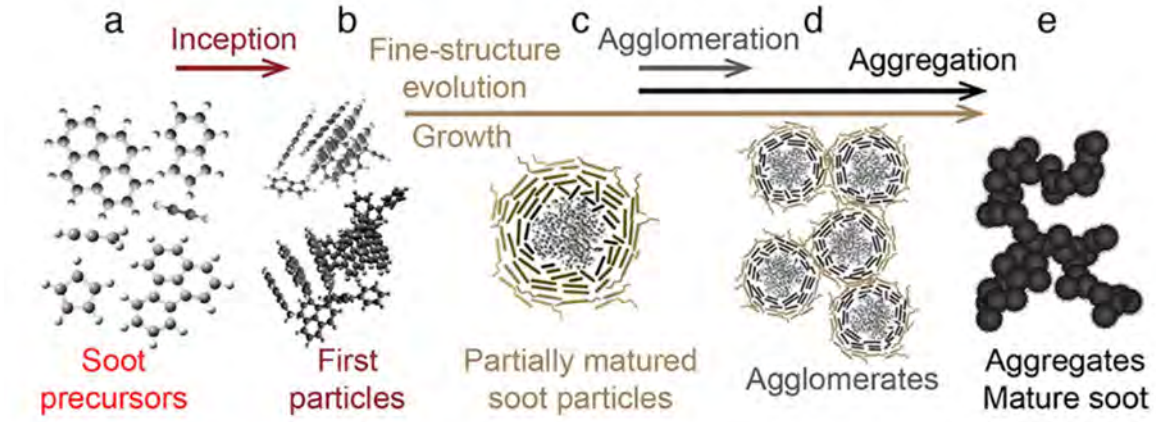


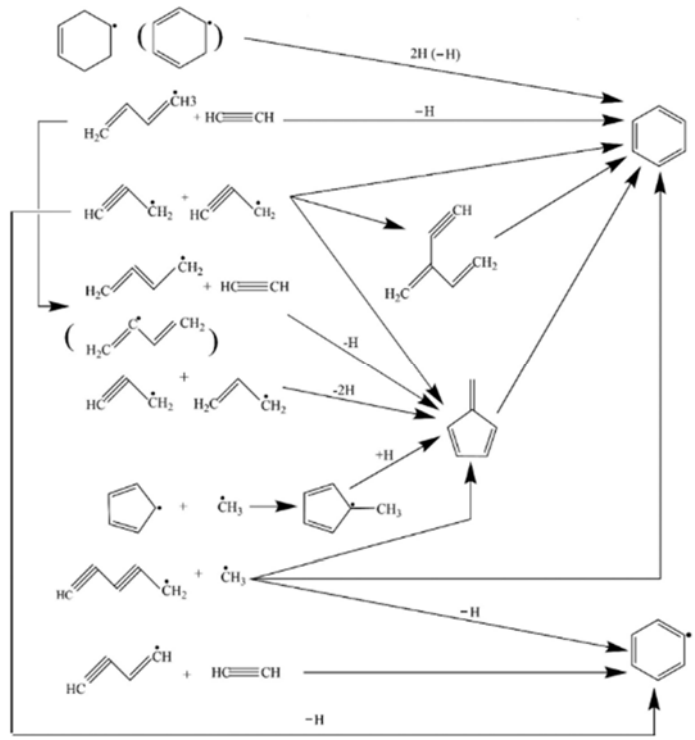

*Figura 2. Esquema de mecanismos de formación de hollín (Michelsen, 2020).*

**Formación y crecimiento de especies químicas gaseosas**

El proceso de formación de hollín inicia con la combustión incompleta o la descomposición química del combustible por pirólisis. En esta etapa, hidrocarburos gaseosos conocidas como precursores son formados. Moléculas como el acetileno $C_2H_2$ y radicales alifáticos impares como el propargilo $C_3H_3$ o el ciclopentadienilo ($C_5H_5$) destacan entre los precursores más abundantes. Además, entre los radicales, dos grupos han sido identificados, el primero comprende los radicales ordinarios, y el segundo, los radicales estabilizados por resonancia (RSR). Los RSR contienen un electrón libre o resonante, es decir, un electrón que no posee una localización fija resultando en una estabilidad relativamente mayor. En consecuencia, en comparación a los radicales ordinarios, los RSR son encontrados con mayor abundancia y han sido propuestos en estudios recientes como los principales precursores para la formación y crecimiento de benceno y otras especies aromáticas. En la Figura 3 (a), diversos

caminos reaccionarios que llevan a la formación de la primera molécula aromática son mostrados.

(a)




(b)

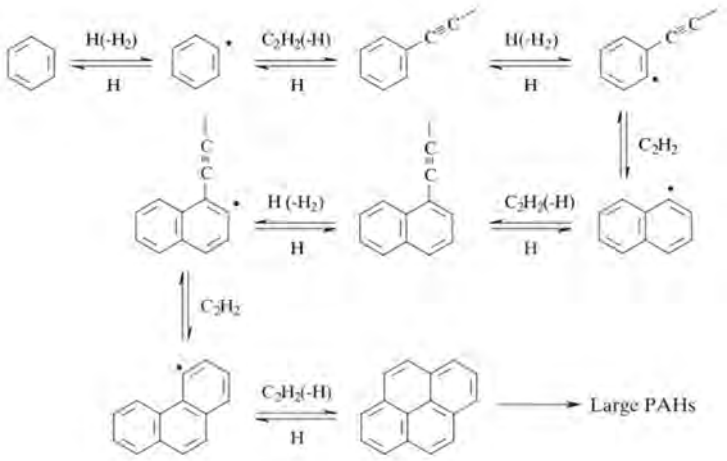



*Figura 3. (a) Posibles reacciones para la formación del primer anillo aromático (Wang y Chung, 2019). (b) Crecimiento de PAH por el mecanismo HACA (Law, 2006).*

La siguiente etapa en la formación de las especies químicas gaseosas consideradas como precursores del hollín está relacionada con la formación de moléculas aromáticas más grandes. Un mecanismo bastante conocido es la adición de acetileno por abstracción de hidrógeno (HACA). Este mecanismo consiste esencialmente en una reacción repetitiva de dos etapas. Primero, una reacción entre una molécula aromática y un átomo de hidrógeno (H) conduce tanto a la activación aromática como a la formación de una molécula de hidrógeno ($H_2$). Luego, una molécula de acetileno ($C_2H_2$) es agregada al espacio radical previamente liberado del compuesto aromático. Después de la formación de benceno o fenilo, una doble secuencia HACA produce la formación de naftaleno ($C_{10}H_8$). Como es posible observar en la Figura 3(b), las reacciones posteriores de HACA conllevan a la formación de aromáticos más grandes como fenantreno ($C_{14}H_{10}$), pireno ($C_{16}H_{10}$) y coroneno ($C_{24}H_{12}$). En esta etapa los hidrocarburos aromáticos peri-condensados (PCAH) son formados. Estas son moléculas que están caracterizadas por poseer solo enlaces pi (enlaces covalentes dobles o triples), estar compuestas por anillos aromáticos hexagonales y formar una estructura plana (Figura 4). Además de las moléculas aromáticas hexagonales, también es posible formar anillos aromáticos pentagonales mediante una secuencia de adición de acetileno. Vale la pena destacar que los anillos pentagonales que están ubicados en la periferia de las moléculas aromáticas más grandes contribuyen a la curvatura de estas (Figura 4 y Figura 5).

Otras vías para el crecimiento de PAH propuestas a lo largo de los años incluyen reacciones entre PAH y fenilo o un RSR como propargilo o ciclopentadienilo. Es importante destacar que los RSR también puede reaccionar entre sí para formar moléculas que difieren del benceno. Por ejemplo, la recombinación de ciclopentadienilo conduce directamente a la formación de naftaleno. Una vía propuesta recientemente por Johansson et al. (2018) describe una reacción en cadena entre un RSR y un radical acetileno o vinilo que conduce a la formación de un compuesto que conserva las características del radical y, en consecuencia, a la formación

de un RSR más grande. Las reacciones en cadena entre RSR también conducen a la formación de anillos aromáticos reticulados unidos por enlaces sigma, designados como oligómeros de compuestos aromáticos (OAC) por D'Anna y Sirgnano (2019) (Figura 4). Los OAC también pueden contener ramas alifáticas o inclusiones de oxígeno que coinciden con observaciones realizadas en microscopía de fuerza atómica (Figura 5). Es importante señalar que, de manera similar a la etapa de formación de benceno, las vías de crecimiento de aromáticos descritas pueden ocurrir simultáneamente, y la prevalencia de cada vía depende tanto de la composición química de la llama como de las condiciones locales del flujo reactivo.

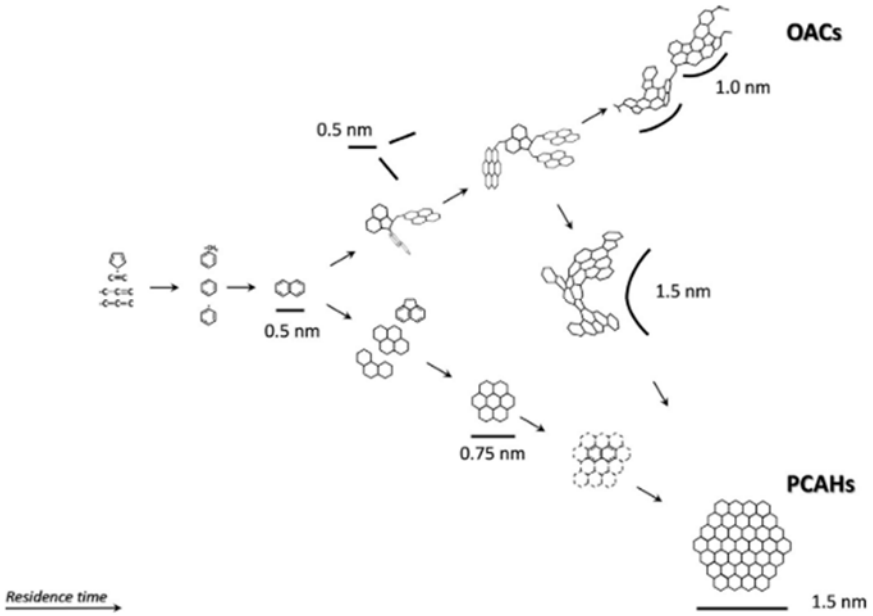



*Figura 4. Posibles vías de crecimiento de aromáticos (D'Anna y Sirignano, 2019).*

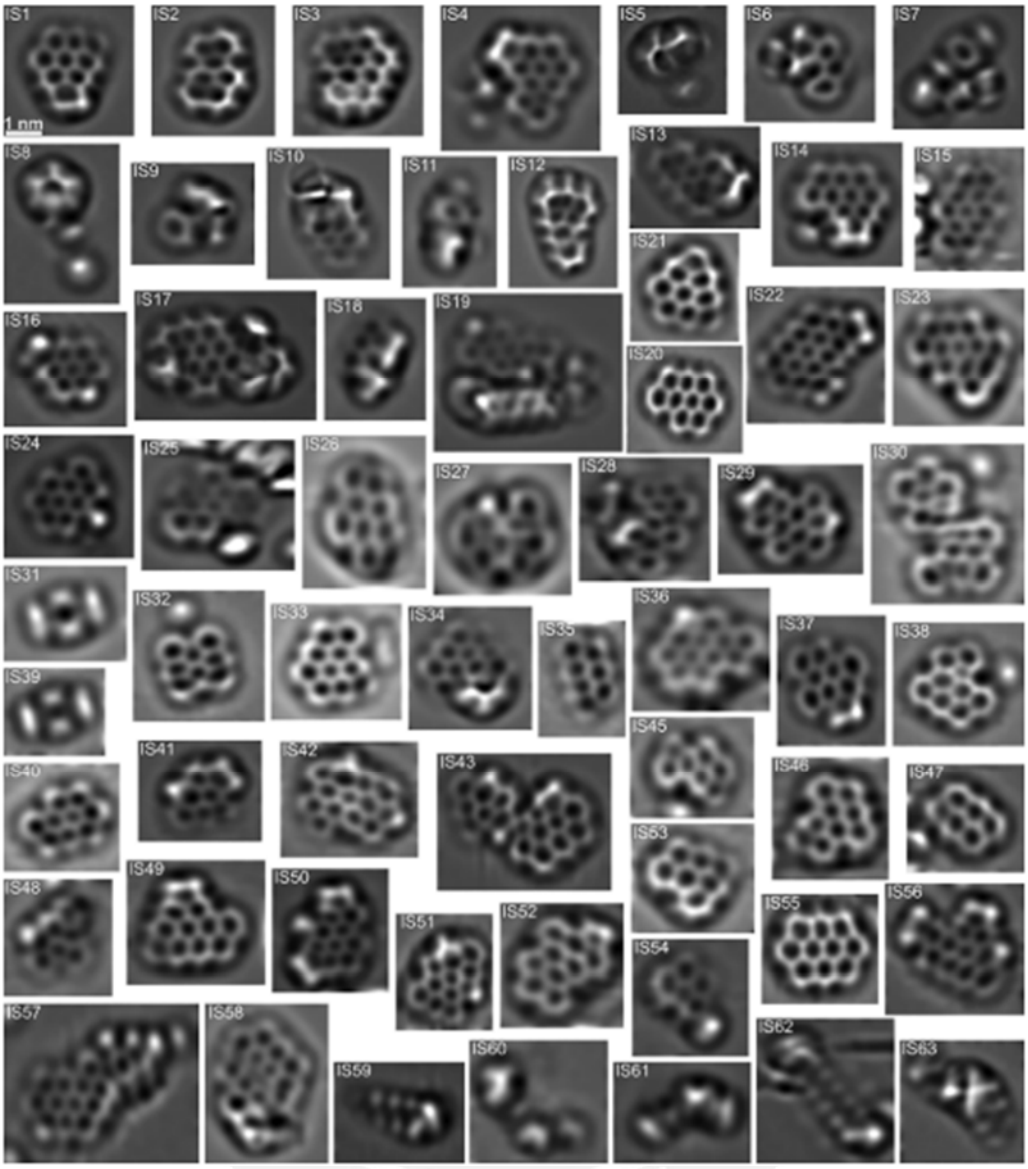



*Figura 5. Imágenes de Atomic Force Microscopy (AFM) de diferentes PAH, incluyen ramas alifáticas y anillos pentagonales (Commodo et al., 2019).*

**Nucleación**

El mecanismo de nucleación del hollín consiste en la colisión y unión de grandes moléculas aromáticas y la formación de clústeres (Wang, 2011). Las vías de nucleación propuestas hasta la fecha fueron revisadas y resumidas en el trabajo de Martin et al. (2021), quienes las clasifican en nucleación química, física y físico-química. Aunque algunas de las teorías son posibles, todas presentan algún punto débil, que resulta en que aún hasta la actualidad no haya un mecanismo de nucleación bien establecido. Por su crecimiento continuo, los mecanismos químicos están relacionados a la formación de clústeres, producto de una

secuencia de reacciones entre las especies precursoras, incluyendo el acetileno, RSR, PCAH y OAC. En Figura 6 (a)-(e), algunas de las estructuras formadas son mostradas. Las tasas de producción de hollín por estas vías, sin embargo, son muy lentas, por lo tanto, estas no consiguen explicar el fenómeno de la nucleación. Por otro lado, los mecanismos físicos consisten en el apilamiento de estructuras planas y curvas de PAH (PCAH y OAC) y en el cambio de fase por condensación (Michelsen et al., 2020). Una de las teorías más utilizadas en el modelamiento numérico es la nucleación por apilamiento de PCAH [Figura 6 (f)], usualmente producto de la dimerización física (colisión y coalescencia) de pireno. A través de esta formulación, las tasas de formación y la densidad numérica de hollín son replicadas acertadamente. Sin embargo, la evidencia experimental indica que esta teoría no es viable, ya que la dimerización solo es posible a temperaturas menores a las cuales el hollín es formado (menores a 1500 K). Martin et al. (2021) concluyen que el hecho de que la teoría de dimerización logre replicar aspectos de la nucleación indica que debe haber un mecanismo con concentraciones de especies críticas y con eficiencias de colisión similares, en otras palabras, que este funciona como un modelo sustituto. Finalmente, para los mecanismos de nucleación físico-químicos, la formación de clústeres está dada por enlaces entre diferentes planos de aromáticos [Figura 6 (i)]. Estas conexiones son productos de reacciones químicas que ocurren por la presencia de un grupo arilo o un anillo pentagonal en la periferia de la molécula aromática con otro de su misma clase, o a través de enlaces alifáticos. Asimismo, el proceso físico está relacionado a la condensación o cambio de fase de la estructura obtenida y su posterior carbonización (disminución de la relación H/C). Aspectos que no respaldan esta última vía de nucleación incluyen el hecho de que algunas de las estructuras obtenidas son aún susceptibles a fragmentación, y la falta de información sobre estas.

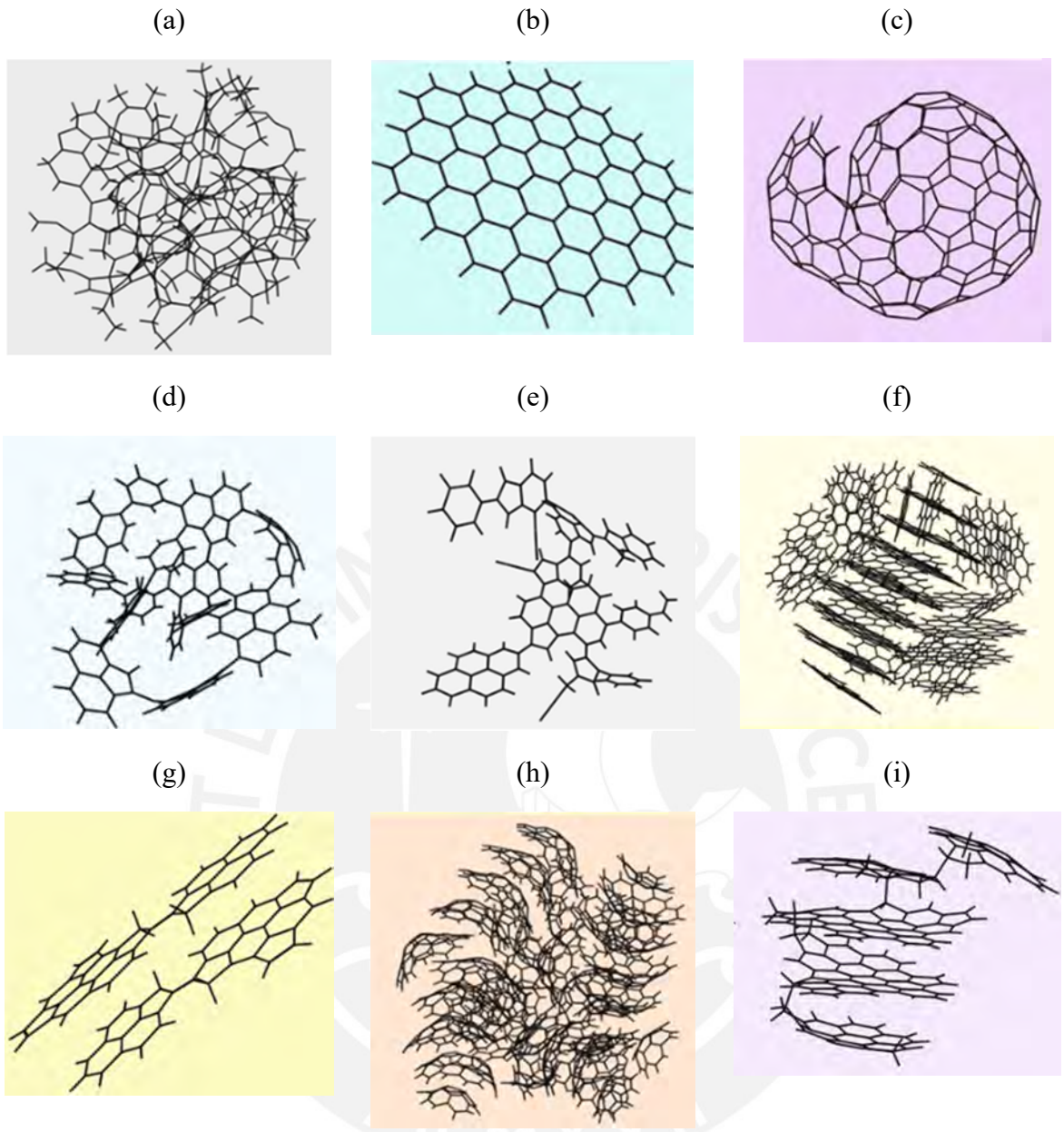



*Figura 6. Estructuras obtenidas para mecanismos de nucleación (a)-(e) químicos, (f)-(h) físicos, e (i)-(j) físico-químicos. Martin et al. (2021).*

**Crecimiento de partículas**

Esta etapa de la formación de hollín está relacionada con el crecimiento de las partículas de hollín tanto en masa como en tamaño, como resultado de las interacciones entre las partículas nucleadas. Es posible resumir los mecanismos de crecimiento de partículas como (i) crecimiento superficial de las partículas, (ii) coalescencia de partículas, y (iii) aglomeración de partículas. El primer mecanismo implica adiciones de masa a través de reacciones que tienen lugar en la superficie de la partícula. Las especies químicas gaseosas discutidas anteriormente

son agregadas a la superficie de las partículas nucleadas y seguidamente condensadas. De forma similar al crecimiento molecular en la fase gaseosa, uno de los mecanismos predominantes aquí es HACA, a través del cual el lado reactivo en el borde de la partícula es activado por deshidrogenación, y posteriormente una molécula de acetileno es agregada al espacio libre. Numerosas variantes han sido propuestas para el mecanismo HACA. Esto ha sido resultado de la persistente evidencia experimental que sugiere tanto la presencia de moléculas alifáticas sobre la superficie de las partículas, como el crecimiento de núcleos de hollín en zonas de la llama que carecen de átomos de H. Cabe señalar que las reacciones de deshidrogenación también pueden comenzar con una interacción de radicales, que involucra especies como metilo, etinilo o propargilo. Además del acetileno, los PAH también puede unirse a la superficie de las partículas. En esta etapa de la formación, además de las condiciones locales de la llama, la morfología de las partículas también es importante para determinar la forma en que las reacciones proceden. La coalescencia describe a su vez la colisión física de partículas y su fusión. Como resultado, una estructura esférica es formada y la superficie total de la partícula disminuye [Figura 1 (a)]. Finalmente, la aglomeración de partículas de hollín implica la adherencia de partículas en un punto de contacto, originando como resultado la formación de estructuras fractales [Figura 1 (b)]. A medida que las partículas de hollín son fusionadas y la superficie disminuye, los procesos de coalescencia resultan más predominantes que los de crecimiento superficial.

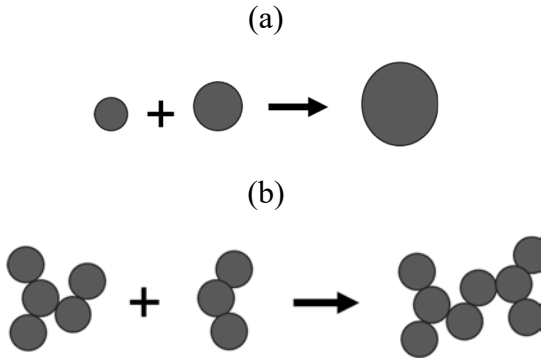



*Figura 7. Mecanismos de (a) Coalescencia y (b) Aglomeración (Bockhorn et al., 2007).*

**Fragmentación y Oxidación**

La fragmentación describe la división física de los agregados y partículas de hollín, posiblemente retornando a una etapa anterior en la formación de hollín. La fragmentación depende principalmente de la temperatura de la llama y puede ocurrir en todas las etapas de la formación de hollín, originando aglomerados más pequeños, cúmulos más pequeños o incluso PAH más pequeños. La oxidación es definida, a su vez, como los procesos de reacción química que ocurren en la superficie de las partículas de hollín debido al ataque de una molécula de oxígeno o un radical OH, lo que resulta en una reducción de la masa de hollín. La fragmentación inducida por oxidación también es posible y consiste en la división de los agregados de hollín a medida que las reacciones de oxidación en sus puntos de contacto son producidas, debido a la eliminación de átomos de carbono y al debilitamiento de la estructura del agregado [Figura 8]. Cabe mencionar que los productos fragmentados actúan como intermediarios de hollín para los mecanismos discutidos anteriormente. Los procesos de fragmentación y oxidación son en consecuencia de crucial importancia para determinar el tamaño y la masa final de las partículas de hollín.

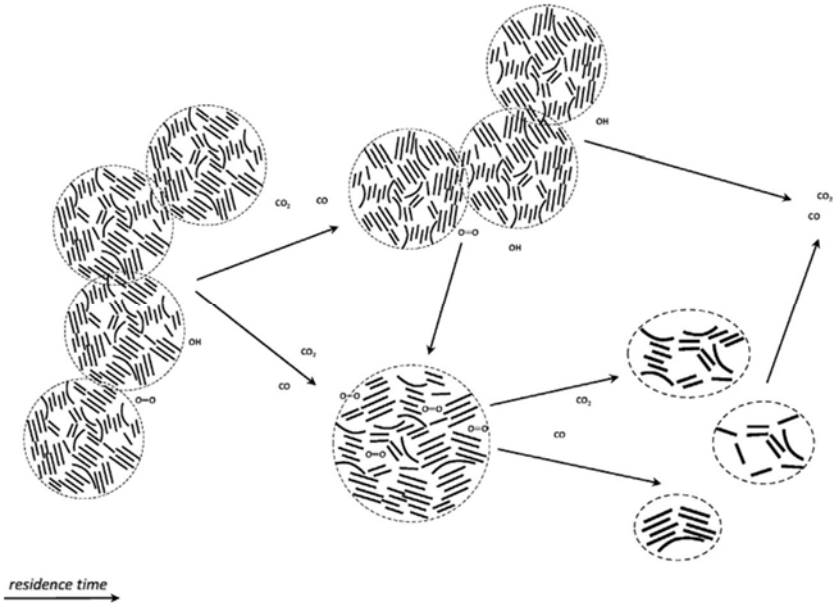



*Figura 8. Mecanismo de oxidación por $O_2$ y OH y fragmentación inducida por oxidación (D'Anna y Sirignano, 2019).*

**Mecanismos de Cinética Química**

Para predecir la formación de hollín en procesos de combustión, en las últimas décadas, varios mecanismos de cinética química han sido desarrollados. El tamaño de los referidos mecanismos cinéticos, en términos de número de especies químicas y reacciones, varía desde unas pocas especies y reacciones hasta decenas/cientos de especies y cientos/miles de reacciones. Cabe señalar primero que los mecanismos cinéticos sirven como una biblioteca que contiene información sobre las especies y reacciones químicas consideradas, así como la data termodinámica frecuentemente específica para cada mecanismo. Los mecanismos cinéticos suelen estar clasificados en detallados, simplificados (skeletal) y reducidos. Esta clasificación depende principalmente del número de especies químicas y reacciones que caracterizan a cada mecanismo. Los mecanismos cinéticos simplificados y reducidos son producto de la reducción de los mecanismos detallados para un sistema físico-químico particular, por lo que resultan válidos para un rango específico de condiciones que son más restrictivas en comparación con el modelo químico detallado de referencia. Estos mecanismos simplificados y reducidos son empleados generalmente en estudios que involucran simulaciones de configuraciones complejas, como los asociados a sistemas de combustión industriales. La resolución de las numerosas velocidades cinéticas y reacciones de un mecanismo cinético detallado implica un costo computacional relativamente alto, y es ahí donde radica la importancia de los mecanismos reducidos. Por otro lado, en el modelamiento de los procesos de oxidación y formación de hollín, los mecanismos detallados resultan imprescindibles para describir adecuadamente las diversas reacciones intermedias y las posibles vías que conducen a la formación de hollín. El formato Chemkin® es utilizado a menudo como estándar para el desarrollo y uso de estos mecanismos cinéticos. La información contenida en cada mecanismo incluye especies químicas, reacciones, parámetros cinéticos, coeficientes termodinámicos y propiedades de transporte. Actualmente, existe una gran variedad de mecanismos cinéticos

químicos disponibles para modelar flujos reactivos. Algunos de estos mecanismos cinéticos utilizados en el modelamiento de la formación de hollín, incluyendo sus principales características, están resumidos en la Tabla 1.

*Tabla 1. Mecanismos cinéticos químicos utilizados en el modelamiento de la formación de hollín en llamas laminares.*

| Mecanismo cinético | N de especies | N de reacciones | Especie gaseosa mayor | Combustible | Configuraciones empleadas para la validación | Referencias |
|---|---|---|---|---|---|---|
| DLR | 112 | 939 | C20H12 | C1-C4 | Llamas premezcladas laminares Shock tube, llama de contraflujo difusiva y llama esférica | (Slavinskaya et al., 2019) |
| Aramco 3.0 | 120 | 450 | C16H10 | Syngas | Llamas premezcladas laminares Rapid compression machine (RCM) y Shock tube | (Kéromnès et al., 2013) |
| KM2 | 202 | 1351 | C24H10 | C1-C4 | Llamas premezcladas laminares y llama difusiva de contraflujo | (Wang et al., 2013) |
| NBP | 149 | 1651 | C18H10 | CH4-isoC8H18 | Reactor homogéneo isocórico y adiabático Llamas premezcladas laminares y llamas difusivas de contraflujo | (Blanquart et al., 2009) |
| USCII | 111 | 784 | C10H8 | Syngas/ C1-C4 | Llamas premezcladas laminares Shock tube, reactor de flujo, llama esférica, reactor de flujo | (Wang et al., 2007) |
| ABF | 92 | 527 | C16H10 | C2 | Llama premezclada laminar Porous plug flat burner. | (Appel et al., 2000) |

## 1.3. Trabajos Recientes en Modelamiento de Hollín en Llamas Laminares

Los trabajos más recientes involucrando el modelamiento de hollín en llamas laminares difusivas están relacionados con el análisis paramétrico de diferentes aspectos como la presión de la llama (Zhou y Yang, 2021), cantidad de oxidante (Fuentes et al., 2013; Lou et al., 2021), influencia de diluyentes (Lou et al., 2021; Zhou y Yang, 2021), y efecto de agentes reductores como el éter dimetílico (Liu et al., 2011), un compuesto usado en la industria para la disminución de emisiones de hollín. Además, la influencia en las predicciones de diferentes modelos de transporte y radiación han sido también evaluados (Zimmer y Pereira, 2020; Zimmer et al., 2017). Por otro lado, una herramienta computacional (CoFlame) (basada en el modelo seccional de formación hollín) enfocada específicamente en la predicción de hollín en

llamas laminares ha sido también desarrollada (Eaves et al., 2016). Una lista con los trabajos más importantes realizados durante la última década, relacionados al modelamiento de la formación de hollín en llamas laminares difusivas, es mostrada en la Tabla 2. A partir de estos trabajos, y en concordancia con lo indicado en (Zhang et al., 2019; Mitra et al., 2020), es posible inferir que esfuerzos mayores aún son necesarios para desarrollar modelos detallados de cinética química y de formación hollín, los cuales permitan predecir adecuadamente las emisiones asociadas a este contaminante crítico.

*Tabla 2. Resumen de trabajos recientes relacionados al modelamiento de la formación de hollín en llamas laminares difusivas.*

| Autores | Ámbito | Combustible | Objetivo | Resultado principal |
|---|---|---|---|---|
| Liu et al. (2011) | Análisis paramétrico | C2H4 | Investigar efectos de la adición de éter dimetílico (DME), aditivo usado en combustibles para la disminución de formación de hollín | La adición de DME tiene efectos sinérgicos sobre la formación de PAH y de hollín. Su interacción con especies C2 y C4 (que contienen 2 y 4 carbonos) afecta los caminos reaccionarios que conducen a la formación de benceno. |
| Fuentes et al. (2013) | Análisis paramétrico | C2H4 | Investigar efectos del índice de oxígeno (OI) sobre las caracteristicas de radiación del hollín. | El aumento del OI resulta en un aumento tanto en la formación de hollín como en los flujos de radiación. Para un OI mayor a 25% sin embargo, estas tendencias de aumento son reducidas debido a una disminución en el tiempo de residencia. |
| Nmira et al. (2015) | Evaluación de modelo de hollín | C1-C3 | Evaluar tres modelos semi-empíricos de hollín. Un modelo basado en un flamelet de acetileno/benceno y dos modelos basados en el punto de humeo laminar (LSP) | En el modelo basado en C2H2/C6H6, el valor del factor pre-exponencial tuvo que ser modificado para poder obtener un resultado adecuado de la producción de hollín. Los modelos basados en LSP reproducen apropiadamente la producción de hollín para alturas de punto de humeo menores a 16cm. Para llamas donde la radiación es dominada por el medio gaseoso (y no por el hollín) el uso del modelo LSP es cuestionable. |
| Eaves et al. (2016) | Evaluación de modelo de hollín | C2H4 | Desarrollar y validar algoritmo numérico del método seccional (DSM) para el modelamiento de hollín en llamas laminares de coflujo. | El código CoFlame es validado con data experimental para llamas difusivas laminares de etileno y metano sin alterar parámetros del modelo. El código resuelve las ecuaciones de velocidad, temperatura, conservación de especies y la densidad numérica de partículas primarias y de agregados de hollín. Constantes empíricas usadas en el modelo deberán ser remplazadas en el futuro con una formulación correctamente validada. |

| Autores | Ámbito | Combustible | Objetivo | Resultado principal |
|---|---|---|---|---|
| Veshniki et al. (2016) | Evaluación de modelo de hollín | C2H4 | Describir la *particle size distribution* (PSD) con dos modelos de coalescencia, así como el análisis de sensibilidad de parámetros en los modelos referidos. | El proceso de coalescencia toma mayor importancia sobre las primeras etapas de formación de partículas, mientras que a medida que estas "envejecen", la tasa de coalescencia disminuye. Errores de predicción sobre el diámetro de la partícula y la densidad numérica son corregidos con la introducción de este mecanismo. |
| Zimmer et al., (2017) | Análisis paramétrico | C2H4 | Investigar el acoplamiento entre masa y energía entre especies gaseosas y hollín. Evaluar de efectos de radiación y difusión. Y analizar la sensibilidad de presión, *strain rate* y cantidad de oxidante. | La liberación de calor por radiación de la fase gaseosa y el hollín es de gran importancia. El acoplamiento de masa y energía tiene un efecto de segundo orden, cuya importancia aumenta con el aumento de la cantidad de hollín. De forma general, los acoplamientos deben tomarse en cuenta cuando la fracción másica de hollín es mayor a 0.008. |
| Sayed-Kassem et al. (2019) | Análisis parametrico | C2H4 | Estudiar el impacto del campo eléctrico de corriente continua sobre el flujo y el comportamiento de la llama. | El campo eléctrico afecta tanto la estructura (punta final, altura y deformación) de la llama como al proceso de combustión. Son necesarios modelos más detallados sobre la cinética química y la difusión eléctrica de especies con carga, así como un modelo de hollín que considere partículas con carga para obtener un mayor conocimiento de la influencia del campo eléctrico. |
| Wang et al. (2019) | Análisis paramétrico | C2H4/(O2-CO2) | Evaluar el efecto de adición de $H_2$ al flujo de combustible sobre la estructura y la formación de hollín. | La adición de $H_2$ al flujo de combustible disminuye la concentración de PAH y las tasas de nucleación y crecimiento superficial en la etapa inicial de formación de hollín. El $H_2$ añadido no interacciona químicamente con el $CO_2$ del lado del flujo del oxidante. |
| Zhang et al. (2019) | Evaluación de modelo de hollín | Surrogate jet fuel | Evaluar y mejorar modelo de formación de hollín en una llama de combustible de avión. | Los esquemas evaluados muestran una dependencia del modelamiento de hollín sobre la química de PAH, significativamente, en la adición de PAH a la superficie de las partículas. |

| Autores | Ámbito | Combustible | Objetivo | Resultado principal |
|---|---|---|---|---|
| Mansouri et al. (2020) | Análisis paramétrico | C2H4, N2 diluido en C2H4 | Analizar influencia de la presión en la reactividad de la superficie de partículas evaluando el porcentaje de formación de hollín. | El modelo de reactividad de superficie evaluado no tiene un impacto significativo en la concentración de hollín sobre el centro de la llama y en la oxidación. Por otro lado, la efectividad del modelo evaluado incrementa al aumentar la presión en la llama. El modelo tiene un impacto más significativo sobre las "alas" para la llama de etileno puro que para la diluida por N2 |
| Mitra et al (2020) | Análisis de precursores | C2H4 | Analizar el crecimiento de PAH e importancia de la reactividad de los sitios locales. | Los sitios de zig-zag son dominantes en reacciones de adición. El crecimiento de PAH es llevado a cabo por el mecanismo HACA y complementado por el mecanismo CHRCR. Mejoras tanto en el mecanismo cinético como en el modelo de hollín empleados son necesarias (ambos modelos del estado del arte). |
| Qiu et al. (2020) | Análisis paramétrico | C2H4 | Analizar el efecto de la mezcla de hidrogeno sobre las propiedades de la llama. | La concentración de OH aumenta por el incremento en la tasa de la reacción $H_2$ + O <-> OH +H. La formación de especies aromáticas y del hollín disminuye por los efectos de dilución (diminución en la concentración de C) y aumenta por los efectos químicos (reacciones directas de H2 con otras especies químicas). |
| Zimmer y Pereira (2020) | Evaluación de modelo de hollín | C2H4 | Estudiar efectos de radiación de la fase gaseosa y el hollín y evaluar dos modelos de transporte, uno simplificado y otro detallado. | La tasa de liberación de calor por radiación del hollín es un orden de magnitud mayor que el de la fase gaseosa. De las especies gaseosas que participan en la radiación, el CO2 es el más influyente. La radiación que proviene de la fase gaseosa contribuye a un 65% de la liberación total de calor, mientras que el hollín es responsable del otro 35%. Para la llama estudiada, el modelo simplificado de transporte de hollín concibe un error de 21% en el cálculo de SVF. Para resultados más precisos es necesario emplear el modelo de transporte detallado. |
| Gleason et al. (2021) | Análisis de precursores | C2H4/N2 | Analizar la evolución detallada de la nucleación de partículas de hollín. | La nucleación de hollín puede ser reproducida tomando en cuenta solo aromáticos de uno y dos anillos. Reacciones relacionadas a estas especies son las predominantes en los caminos reaccionarios que conducen a la formación de hollín. Este resultado facilita el modelamiento de la nucleación de partículas de hollín, al reducir la cantidad de precursores que deben predecirse con exactitud |

| Autores | Ámbito | Combustible | Objetivo | Resultado principal |
|---|---|---|---|---|
| Li et al. (2021) | Evaluación de modelo de hollín | DME | Investigar formación de PAH y hollín en una llama de éter dimetílico (DME). | Tanto el mecanismo cinético (CRECK) como el modelo seccional de hollín (CoFlame) mostraron predicciones razonables sobre la fracción volumétrica de hollín y los diámetros de las partículas para la llama de DME. Las concentraciones de aromáticos de 3 anillos son sobrestimadas, indicando que aún es necesaria una mejora de los modelos evaluados. |
| Lou et al. (2021) | Análisis paramétrico | C2H4/ CO2 diluido en C2H4 | Analizar la influencia de la fracción estequiométrica de la mezcla y la temperatura de la llama en la formación de hollín diluyendo el combustible con CO2 y modificando la concentración de oxígeno. | Debido a la disminución de las concentraciones de C2H2 y PAH, las tasas de nucleación y de crecimiento superficial decrecen. El crecimiento superficial es dominado por el mecanismo HACA en contraste con el mecanismo de condensación. La oxidación pasa a ser dominada por O2, mientras que la tasa de oxidación de OH disminuye. |
| Zhou et al. (2021) | Análisis paramétrico | C2H4 diluido en N2 | Investigar caminos reaccionarios de hollín modificando la presión de operación. | La formación de benceno es dominada por propargilo a presión atmosférica y pasa a ser dominado por reacciones relacionadas a acetileno a presiones mayores. A presiones elevadas, las concentraciones de aromáticos de 2 y 3 anillos son subestimadas debido a la incertidumbre de ciertas reacciones. Aromáticos de 4 a 7 anillos son importantes sobre la región del ala de la llama. |

# CAPÍTULO 2

# MODELAMIENTO MATEMÁTICO

En este capítulo los principales modelos matemáticos, incluyendo las ecuaciones gobernantes, los modelos de formación de hollín, y el modelo de radiación empleados, son descritos.

## 2.1. Aspectos generales

Los modelos matemáticos son utilizados para representar los fenómenos físicos y químicos del proceso de combustión, así como para calcular los parámetros característicos del flujo reactivo como la temperatura, presión, densidad, además de las fracciones másicas de las especies químicas. Las derivaciones completas de estas ecuaciones están disponibles en Ansys (2021a), Kuo y Acharya (2012), Poinsot y Veynante (2012) y Versteegy Malalasekera (2005). Nótese que las ecuaciones de conservación descritas a continuación están desarrolladas tomando en cuenta un flujo laminar en régimen permanente con densidad variable correspondiente al caso de estudio presentado en el capítulo 3. En este trabajo, las ecuaciones de transporte de masa, cantidad de movimiento, energía y especies químicas son resueltas en un marco de referencia 2D axisimétrico.

## 2.2. Ecuaciones de conservación

La ecuación de continuidad está dada por,

$$\frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} + \frac{\partial(\rho v_r)}{\partial r} + \frac{\rho v_r}{r} = 0, \tag{1}$$

donde $\rho$ es la densidad del fluido, es decir, de la mezcla de especies químicas en estado gaseoso. $z$ es la posición axial y $r$ la radial. Además $v_z$ y $v_r$ corresponden a la velocidad del fluido en la dirección axial y radial, respectivamente.

La densidad es calculada a través de la ecuación de estado (ley de gases ideales),

$$\rho = \frac{P}{\frac{R}{M_W}T}, \tag{2}$$

En esta ecuación $P$, $T$, $M_W$ y R representan respectivamente la presión total, la temperatura, el peso molecular de la mezcla y la constante universal de gases ideales.

Las ecuaciones de cantidad de movimiento son definidas para ambas direcciones presentes en el esquema axisimétrico. La ecuación de cantidad de movimiento en la dirección axial es descrita por,

$$\begin{aligned} &\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial z}(\rho r v_z v_z) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(\rho r v_z v_r) \\ &\quad = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial z}\left[r\mu\left(2\frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{2}{3}\nabla\cdot\bar{v}\right)\right] + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\mu\left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z}\right)\right] - \frac{\partial p}{\partial z} \\ &\quad + F_z\,, \end{aligned} \tag{3}$$

mientras que la ecuación de cantidad de movimiento radial por,

$$\begin{aligned} &\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial z}(\rho r v_z v_r) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(\rho r v_r v_r) \\ &\quad = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial z}\left[r\mu\left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z}\right)\right] + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\mu\left(2\frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{2}{3}\nabla\cdot\bar{v}\right)\right] - 2\mu\frac{v_r}{r^2} \\ &\quad + \frac{2}{3}\frac{\mu}{r}\nabla\cdot\bar{v} + F_r\,, \end{aligned} \tag{4}$$

donde el gradiente de velocidad del fluido es

$$\nabla\cdot\bar{v} = \frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r}. \tag{5}$$

Adicionalmente, en estas ecuaciones $\mu$ es la viscosidad dinámica de la mezcla y $F_z$ y $F_r$ representan las fuerzas de cuerpo, las cuales incluyen a la gravedad.

Las ecuaciones de conservación para especies químicas gaseosas están dadas por,

$$\nabla\cdot(\rho\bar{v}Y_k) = -\nabla\cdot\bar{J}_k + \dot{\omega}_k \tag{6}$$

donde $Y_k$ y $\dot{\omega}_k$ son la fracción de masa y la tasa neta de reacción de la especie $k$, respectivamente. Además, $\bar{v}$ es la forma vectorial de la velocidad del fluido y $\bar{J}_k$ representa el flujo de difusión de la especie $k$, definido por la ley de Fick, según,

$$\bar{J}_k = -\rho D_{m,k} \nabla Y_k, \tag{7}$$

donde $D_{m,k}$ es el coeficiente medio de difusión de la especie $k$ en la mezcla. La teoría cinética es empleada para el cálculo de propiedades de las especies químicas, en función de la temperatura y de los parámetros de Leonard-Jones de cada especie. Específicamente, la expresión de Chapman-Enskog es empleada para obtener los coeficientes de difusión de las especies químicas (Ansys, 2021a). Nótese que la difusión térmica, también llamada difusión de Soret, no es considerada en este trabajo.

Finalmente, la ecuación de conservación de energía es determinada por,

$$\nabla \cdot (\rho \bar{v} h) = \nabla \cdot \left( \bar{\tau} \cdot \bar{v} - \sum_k h_k \bar{J}_k \right) + S_{rad}, \tag{8}$$

donde el tensor de esfuerzos cortantes, $\bar{\tau}$, está dado por,

$$\bar{\tau} = \mu \left[ (\nabla \bar{v} + \nabla \, \bar{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \bar{v} I \right]. \tag{9}$$

En la Ec. (8) $h$ representa la entalpía específica de la mezcla y $S_{rad}$ es el término fuente por radiación, mientras que en la Ec. (9), $I$ simboliza el tensor unidad.

## 2.3. Mecanismos Cinéticos

Las tasas de reacciones químicas que son tomadas como términos fuente en las ecuaciones de conservación de especies químicas gaseosas son calculadas evaluando tres mecanismos cinéticos de los mencionados en la Tabla 1. Estos incluyen el mecanismo ABF (Appel et al., 2000), NBP (Blanquart et al., 2009) y KM2 (Wang et al., 2013). El mecanismo cinético ABF consiste en 92 especies químicas y 527 reacciones químicas. Es un mecanismo

validado para llamas cuyo combustible contiene 2 átomos de carbono (de fórmula química $C_2H_x$). Aunque este mecanismo fue inicialmente validado en una configuración de llama de premezclada, ha sido utilizado en diferentes trabajos de llamas difusivas (Wang et al., 2013; Zimmer y Pereira, 2020). El ABF describe el desarrollo de PAH hasta la formación de pireno ($C_{16}H_{10}$), aromático de cuatro anillos. Asimismo, el mecanismo cinético NBP describe la formación de 149 especies químicas gaseosas a través de 1651 reacciones químicas. El NBP fue validado para un amplio rango de combustibles desde metano ($CH_4$) hasta iso-octano ($C_8H_{18}$) tanto en llamas laminares premezcladas como difusivas. El NBP describe la formación de PAH hasta la producción de benzo[gui]fluranteno (C18H10), aromático de 5 anillos. Por último, el mecanismo KM2 incluye 202 especies y 1351 reacciones químicas. En el KM2, un mecanismo cinético previamente validado para combustibles que contienen 1 a 4 carbonos en su estructura molecular (C1-C4), conocido como USCII (Wang et al., 2007), es empleado como base para la descripción de los principales caminos reaccionarios relacionados al crecimiento molecular hasta la formación del primer anillo aromático. Adicionalmente, este mecanismo incluye una mejora en la descripción de reacciones relacionadas a ciclopentadienilo, tomando en cuenta su influencia en la formación de PAH. Además, el mecanismo de abstracción de hidrógeno en importantes moléculas alifáticas y aromáticas es también tomado en cuenta. Cabe señalar, que una de las principales características del mecanismo KM2 es que describe con gran detalle la evolución de PAH hasta la formación de coroneno (C24H12), aromático de 7 anillos.

## 2.4. Modelos de formación de hollín

En este trabajo tres modelos de formación de hollín son evaluados, el modelo semiempírico de Brookes y Moss (1999), el método de momentos con cierre interpolado (MOMIC) (Frenklach,2002) y el método seccional (DSM) (Roy, 2014; Hoerlle, 2020). De forma breve, cada modelo consiste, respectivamente, en el modelamiento a través de i) relaciones que mezclan el cálculo numérico de concentraciones de especies y de constantes

empíricas, ii) la utilización de momentos estadísticos y iii) la discretización de la distribución de tamaños de las partículas de hollín.

### 2.4.1. Modelo semiempírico

Según el estado del arte, los modelos semiempíricos de hollín son considerados actualmente como modelos simplificados (Valencia et al., 2021). Esto ocurre porque este tipo de modelamiento de hollín está basado en suposiciones como en que todas las partículas formadas son esféricas y su distribución de tamaños es monodisperso. Sin embargo, este tipo de modelo de hollín cuenta con ciertas ventajas que lo hacen relevante en la actualidad. Algunas de ellas son que su uso representa un costo computacional relativamente pequeño, su implementación es sencilla y permite obtener aproximaciones del campo de hollín formado. Algunos trabajos recientes que hacen uso de este tipo de modelamiento, y que involucran aplicaciones complejas con un alto costo computacional, incluyen llamas de flujo turbulento (Reddy et al., 2016; Snegirev et al., 2018), motores de encendido por compresión (Martos et al., 2018) y llamas de flujo laminar que emplean química detallada (Johnson et al., 2020; Zimmer y Pereira, 2020).

Generalmente, los modelos semiempíricos involucran la solución de dos ecuaciones de transporte, una para la fracción másica de hollín y otra para la concentración de partículas,

$$\nabla \cdot (\rho \bar{v}) Y_s = \nabla \cdot (\rho D_s \nabla Y_s) + \frac{dM}{dt}, \tag{10}$$

$$\nabla \cdot (\rho \bar{v})\, b_{nuc} = \nabla \cdot (D_s \nabla b_{nuc}) + \frac{1}{N_{norm}} \frac{dN}{dt}. \tag{11}$$

En las Ecs.(10 (10) y (11), $Y_s$ representa la fracción másica de hollín, $b_{nuc}$ es la concentración de radicales de hollín normalizada, y $M$ y $N$ son la concentración de masa de hollín y la densidad de número de partículas de hollín, respectivamente. Además, $D_s$ es el coeficiente de difusividad, el cual tiene un valor de $10^{-6}$ $m^2/s$ (Seinfeld et al., 1998; L. Zimmer

y Pereira, 2020), y $N_{norm}$ es el número de partículas empleado para normalizar los términos fuentes de la Ec. (11), correspondiente a un valor de $10^{15}$.

Las principales propiedades que caracterizan al hollín, la densidad de número de partículas y la fracción volumétrica de hollín, son calculadas según las siguientes relaciones,

$$N = b_{nuc}\,\rho\,N_{norm}, \tag{12}$$

$$f_{v-soot} = Y_s \frac{\rho}{\rho_{soot}}, \tag{13}$$

donde $\rho_{soot}$ es la densidad del hollín, cuyo valor es igual a 1800 kg/m$^3$.

En el modelo de hollín de Brookes y Moss (1999), en particular, los términos fuentes de las Ecs. (10) y (11) son calculadas de la siguiente manera,

$$\frac{dN}{dt} = \left(\frac{dN}{dt}\right)_{nucleación} - \left(\frac{dN}{dt}\right)_{coagulación}, \tag{14}$$

$$\frac{dM}{dt} = \left(\frac{dM}{dt}\right)_{nucleación} + \left(\frac{dM}{dt}\right)_{crecimiento\ superficial} - \left(\frac{dM}{dt}\right)_{oxidación}, \tag{15}$$

donde cada uno de los términos del lado derecho de las ecuaciones están a su vez descritos por,

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{nucleación} = C_\alpha \cdot N_A \left(\frac{X_{C2H2}P}{RT}\right)^l e^{-\frac{T_\alpha}{T}}, \tag{16}$$

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{coagulación} = C_\beta \cdot \left(\frac{24RT}{\rho_{soot}N_A}\right)^{0.5} \cdot {d_p}^{0.5} \cdot N^2, \tag{17}$$

$$\left(\frac{dM}{dt}\right)_{nucleación} = C_\alpha \cdot M_p \left(\frac{X_{C2H2}P}{RT}\right)^l e^{-\frac{T_\alpha}{T}}, \tag{18}$$

$$\left(\frac{dM}{dt}\right)_{crecimiento\ superficial} = C_\gamma \cdot \left(\frac{X_{C2H2}P}{RT}\right)^m e^{-\frac{T_\gamma}{T}} \cdot \left[(\pi N)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{6M}{\rho_{soot}N_A}\right)^{\frac{2}{3}}\right]^n \tag{19}$$

$$\left(\frac{dM}{dt}\right)_{oxidación} = C_{oxid} \cdot \sqrt{T}(\pi N)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{6M}{\rho_{soot} N_A}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left[C_{w,1} \cdot \eta_{col} \left(\frac{X_{OH} P}{RT}\right) e^{-\frac{T_{w,1}}{T}} + C_{w,2} \cdot \left(\frac{X_{O2} P}{RT}\right) e^{-\frac{T_{w,2}}{T}}\right]. \quad (20)$$

En estas ecuaciones, $C_\alpha$, $C_\beta$, $C_\gamma$, $C_{oxid}$ son, respectivamente, factores empíricos de escalamiento de tasa de nucleación, coagulación, crecimiento superficial y oxidación. $C_{w,1}$ and $C_{w,2}$ son a su vez constantes de modelo asociadas con la oxidación del hollín por OH y $O_2$, respectivamente, y $\eta_{col}$ es un parámetro de eficiencia de colisión. De manera similar, $T_\alpha$, $T_\gamma$, $T_{w,1}$ and $T_{w,2}$ son temperaturas de activación para la nucleación del hollín, crecimiento superficial y oxidación por OH y $O_2$. Además, $l$, $m$, $n$ son parámetros de modelo que son ajustados para proporcionar resultados más precisos. También $X_{C2H2}$ representa la fracción molar de acetileno, $N_A$ es el número de Avogadro, $M_P$ es la masa molar de una partícula de hollín incipiente, y $d_P$ representa el diámetro medio de las partículas de hollín. Finalmente, nótese que el acetileno es el único precursor de hollín en este modelo y que las constantes del modelo fueron originalmente determinadas a partir de una llama de difusión de metano/aire.

### 2.4.2. Método de momentos

En comparación con los modelos semiempíricos, los modelos detallados de formación de hollín proporcionan tanto una descripción más precisa de la evolución de las partículas de hollín, como un cálculo más riguroso de las propiedades que caracterizan el hollín producido. Especialmente, estos modelos permiten obtener la función de distribución de tamaño de partículas (PSDF). Esto es importante ya que ciertos mecanismos, como el crecimiento superficial y la oxidación, dependen del tamaño de la partícula. En términos prácticos, la PSDF es también de gran interés para el control de emisiones de material particulado en el sector industrial (Rigopoulos, 2019). Para obtener la PSDF, los modelos detallados resuelven una ecuación de balance poblacional (PBE), descrita por la ecuación de Smoluchoswki (1917),

$$\frac{dN_1}{dt} = -\sum_{j=1}^{\infty} \beta_{1,j} N_1 N_j, \tag{21}$$

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1} \beta_{j,i-j} N_j N_{i-j} - \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{ij} N_i N_j. \tag{22}$$

Este conjunto de ecuaciones describe la colisión browniana (aleatoria) de partículas de las clases de tamaño $i$ y $j$ en un medio gaseoso. Nótese que estas ecuaciones $N_i$ es la densidad de número de partículas de la clase $i$ y $\beta_{ij}$ es la frecuencia de colisión entre las partículas de las clases $i$ y $j$. En la Ec. (22), el primer término de lado derecho representa la adición de partículas como resultado de la coagulación de dos partículas de menor tamaño, mientras que el segundo término representa la remoción de partículas de la clase $i$ por coagulación entre una partícula de clase $i$ y una de cualquier otro tamaño (Rigopoulos, 2019). En el caso de la Ec. (21), definida para la clase de partículas de menor tamaño, solo es posible la remoción de estas. La solución exacta de la PBE involucra resolver este conjunto de ecuaciones que corresponde a un número infinito de clases de tamaño de partículas. Una vez que esta solución sería imposible de obtener, los modelos detallados resuelven la PBE para un rango específico de tamaños de partículas y/o para un número finito de clases.

En el método de momentos (MOM) las Ecs. (21) y (22) son rescritas en función de momentos estadísticos (Frenklach, 2002), donde el momento de orden $r$ está definido por,

$$M_r = \sum_{i=1}^{\infty} {m_i}^r N_i. \tag{23}$$

Asumiendo que la densidad de la partícula es independiente del tamaño de esta, la masa $m_i$ de una partícula de clase de tamaño $i$ es dada por,

$$m_i = i m_1, \tag{24}$$

donde $m_1$ es la masa de la partícula de menor tamaño. Además, el momento normalizado está dado por,

$$\mu_r = \frac{M_r}{M_0}. \tag{25}$$

La ecuación de transporte del momento de orden $r$ está definida por lo tanto de la siguiente manera,

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v})\, M_r = \nabla \cdot (\rho D_s \nabla M_r) + \frac{dM_r}{dt}. \tag{26}$$

El término fuente $\frac{dM_r}{dt}$ es frecuentemente definido de forma general por,

$$\frac{dM_r}{dt} = R_r + G_r + W_r, \tag{27}$$

donde $R_r$, $G_r$ y $W_r$ representan los términos fuentes de nucleación, coagulación y reacciones superficiales, respectivamente. Más específicamente, los términos fuentes $G_r$ y $W_r$ no pueden calcularse directamente por medio de los momentos estadísticos transportados, por esta razón estos necesitan calcularse por medio de interpolaciones o extrapolaciones (Wick et al., 2020).

Una de las variantes más utilizadas del MOM es el método de momentos con cierre interpolativo (MOMIC) (Frenklach, 2002). En este modelo la interpolación de Lagrange es empleada para el cierre de momentos. El orden de interpolación o número de momentos necesarios para la aplicación del MOMIC fue evaluado en el trabajo de Wick et al. (2020). En una llama laminar, particularmente, el uso de 3 momentos es suficiente para obtener resultados relativamente buenos. Las principales propiedades de hollín pueden ser calculadas por medio de los primeros momentos estadísticos, donde $M_0$ está relacionado con la densidad de número de partículas de hollín y $M_1$ con la fracción másica de este. Adicionalmente, el diámetro medio de la partícula y la fracción volumétrica de hollín son calculados, respectivamente, por,

$$d = \left(\frac{6m_c}{\pi\rho_{soot}}\mu_1\right)^{1/3}, \tag{28}$$

$$f_{v-soot} = \frac{m_c\, M_1}{\rho_{soot}}, \tag{29}$$

donde $m_C$ es la masa del carbono.

*Mecanismos de formación de hollín en el modelo MOMIC*

*Nucleación*

La formación de la partícula primaria está dada por la nucleación y es modelada por la dimerización de dos PAH. Debido a que la vida del dímero es en realidad bastante corta, la tasa de colisión basada en la teoría cinética de gases resulta mayor a la que ocurre realmente. Para ello un sticking coefficient, γ, es añadido (Bockhorn et al., 2007).

El término fuente de nucleación es descrito así por,

$$R_0 = \gamma \sqrt{\frac{4\pi k_B T}{m_C N_{C,P}}} (dN_A)^2 [PAH]^2, \tag{30}$$

donde $k_B$ es la constante de Boltzmann y $N_{C,P}$ es el número de carbonos del precursor considerado. Además, $d$ es el diámetro medio de la partícula definido por la Ec. (28) y $[PAH]$ es la concentración del precursor.

Para los momentos estadísticos de orden mayor el término fuente por nucleación es calculado por,

$$R_r = 2N_{C,P}R_{r-1}, \tag{31}$$

*Coagulación*

El mecanismo de coagulación describe la colisión de dos partículas esféricas para formar una de mayor diámetro. Los términos fuentes están dados por (Frenklach, 2002),

$$G_0 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\beta_{ij}N_iN_j\,, \tag{32}$$

$$G_r = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{r-1}\binom{r}{k}\left(\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}{m_i}^k{m_j}^{r-k}\beta_{ij}N_iN_j\right),\ \ r = 2,3,4,\ldots \tag{33}$$

Para el régimen libre molecular, el coeficiente de colisión $\beta$ (Seinfeld y Pandis, 1998) está descrito por,

$$\beta_{ij}^{f} = K_f\sqrt{\frac{1}{m_i}+\frac{1}{m_j}}\left({m_i}^{1/3}+{m_j}^{1/3}\right)^2, \tag{34}$$

donde,

$$K_f = 2.2\sqrt{\frac{6\pi k_B T}{\rho_{soot}}}\left(\frac{3m_C}{4\pi\rho_{soot}}\right)^{1/6}. \tag{35}$$

Debido al carácter no aditivo de $\beta$, la evaluación directa de las Ecs. (32) y (33) no es posible. Para ello, las sumatorias resultantes son reescritas en una "grid function", la cual es definida de forma general como,

$$f_l^{(x,y)} = \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\left(m_i+m_j\right)^l{m_i}^x{m_j}^y\left({m_i}^{1/3}+{m_j}^{1/3}\right)^2N_iN_j. \tag{36}$$

Luego, haciendo uso de las Ecs. (23) y (25), $f_l^{(x,y)}$ es reescrita en función de momentos normalizados de orden fraccionarios. Estos momentos normalizados de orden fraccionario son a su vez calculados por medio de los momentos transportados normalizados y la interpolación de Lagrange,

$$log\,\mu_p = L_P\left(log\,\mu_0\,, log\,\mu_1\,, \ldots, log\,\mu_{r_{max}}\right). \tag{37}$$

Finalmente, para la ecuación de transporte del momento cero, el término fuente por coagulación es descrito por,

$$G_0 = -\frac{1}{2} K_f {M_0}^2 f_{1/2}^{(0,0)} \,. \tag{38}$$

Para los momentos de orden superior, el término fuente está definido por,

$$G_r = \frac{1}{2} K_f {M_0}^2 \sum_{k=1}^{r-1} \binom{r}{k} f_{1/2}^{(r,\ r-k)} \,, \qquad r = 2, 3, 4, \ldots \tag{39}$$

*Reacciones superficiales*

La colisión y reacción de ciertas especies químicas con la superficie del hollín originan mecanismos de reacción superficial. El crecimiento de la partícula está definido por el mecanismo HACA. La extracción de hidrogeno en un sitio "arm-chair" $C_{soot-H}$ (denotado de esta manera por la apariencia de su estructura molecular) en la superficie del hollín produce la activación local y formación de un radical, expresado como $C_{soot}*$, el cual da luego lugar a una adición de acetileno. Por otro lado, los mecanismos de oxidación están dados por la remoción de carbono de la superficie del hollín producto de su colisión con una molécula de OH o la reacción entre un sitio activo $C_{soot}*$ con $O_2$. Los parámetros de las tasas de reacción relacionados a estos mecanismos generalmente empleados en llamas laminares son resumidos en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros de Arrhenius para el mecanismo HACA (Appel et al., 2000).

| **Reacciones** | $k = AT^n exp(-E/RT)$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **A** ($m^3 kmol^{-1} s^{-1}$) | **n** | **E** ($kJ kmol^{-1}$) | **k** |
| $C_{soot-H} + H \rightarrow C_{soot}* + H_2$ | $4.2 \times 10^{13}$ | 0 | 13000 | $k_1$ |
| $C_{soot-H} + H \leftarrow C_{soot}* + H_2$ | $3.9 \times 10^{9}$ | 0 | 11000 | $k_1'$ |
| $C_{soot-H} + OH \rightarrow C_{soot}* + H_2O$ | $1.0 \times 10^{7}$ | 0.734 | 1430 | $k_2$ |
| $C_{soot-H} + OH \leftarrow C_{soot}* + H_2O$ | $3.68 \times 10^{5}$ | 1.139 | 17100 | $k_2'$ |
| $C_{soot}* + H \rightarrow C_{soot-H}$ | $2.0 \times 10^{10}$ | 0 | | $k_3$ |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{soot} * + C_2H_2 \rightarrow C_{soot-H} + H + 2C$ | $8.0 \times 10^4$ | 1.56 | 3800 | $k_4$ |
| $C_{soot} * + O_2 \rightarrow products$ | $2.2 \times 10^{13}$ | 0 | 7500 | $k_5$ |
| $C_{soot-H} + OH \rightarrow CO + productos$ | $\gamma_{OH} = 0.13$ | | | $k_6$ |

La estimación de los parámetros resumidos en la Tabla 3 fueron obtenidos asumiendo eficiencias de colisión equivalentes a las que ocurren en reacciones de moléculas aromáticas de un solo anillo (Frenklach y Wang, 1991). Además, el factor estérico, $\alpha$, es introducido para considerar la fracción de sitios disponibles para una reacción superficial (Frenklach y Wang, 1994). Este parámetro depende de la temperatura y del tamaño de la partícula de hollín (Appel et al., 2000). Sin embargo, ha sido demostrado que el uso de una constante, cuyo valor está limitado entre 0 y 1, también puede dar resultados adecuados (Eaves et al., 2016; Jerez et al., 2019). Específicamente, la relación para el factor estérico desarrollada por Appel et al. (2000), está dada por,

$$\alpha = tanh\left(\frac{a}{log\,\mu_1} + b\right), \tag{40}$$

donde a y b son determinados en función de la temperatura,

$$a = 12.65 - 0.00563\,T\,, \tag{41}$$

$$b = -1.38\ + 0.00068\,T. \tag{42}$$

La densidad de número de sitios activos o radicales disponibles, $\chi_{C_{soot^*}}$ , está dado por la siguiente relación (Eaves et al., 2016),

$$\chi_{C_{soot^*}} = \frac{k_1[H] + k_2[H]}{k_3[H] + k_4[H] + k_5[H] + k_6[H] + k_1[H] + k_2[H]}\ \chi_{C_{soot-H}}\,, \tag{43}$$

donde $\chi_{C_{soot-H}}$ representa la densidad de número de $C_{soot-H}$, cuyo valor es estimado igual a $2.3 \times 10^{19}$sitios/m$^2$ (Frenklach y Wang, 1991). $k_i$ es aquí la tasa de reacción de las reacciones químicas indicadas en la Tabla 3.

Adicionalmente, el término fuente por crecimiento superficial por adición de acetileno y por oxidación de $O_2$ y OH está, respectivamente, definido por (Frenklach y Wang, 1994),

$$W_r^{C2H2} = \frac{1}{2} k_4 [C_2H_2]\, \alpha\, \chi_{C_{soot^*}}\, \pi {C_s}^2\, M_0 \sum_{l=0}^{r-1} \binom{r}{l} \mu_{l+2/3}\, 2^{r-l}\,, \tag{44}$$

$$W_r^{O2} = \frac{1}{2} k_5 [O_2]\, \alpha\, \chi_{C_{soot^*}}\, \pi {C_s}^2\, M_0 \sum_{l=0}^{r-1} \binom{r}{l} \mu_{l+2/3} (-2)^{r-l}\,, \tag{45}$$

$$W_r^{OH} = \frac{1}{2} \gamma_{OH} [OH] \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2 m_{OH}}}\, \pi {C_s}^2\, M_0 \sum_{l=0}^{r-1} \binom{r}{l} \mu_{l+2/3} (-2)^{r-l}\,, \tag{46}$$

donde $\gamma_{OH}$ es la eficiencia de colisión entre OH y el hollín, y la constante $C_s$ es definida como,

$$C_s = \left(\frac{6 m_C}{\pi \rho_{soot}}\right)^{1/3}. \tag{47}$$

### 2.4.3. Método seccional

Otra forma de resolver la PBE es a través del método seccional (DSM), con el que la PSDF es discretizada en un número finito de secciones, considerando, por ejemplo, un rango de volúmenes de partículas de hollín. El desarrollo completo del método empleado en este trabajo puede ser encontrado en los trabajos de Roy (2014) y Hoerlle (2020). En este trabajo, una distribución logarítmica de los volúmenes de las partículas de hollín es usada para la discretización. Los límites de cada sección son determinados por lo tanto de,

$$V_i = V_{min} \left(\frac{V_{max}}{V_{min}}\right)^{\frac{i}{n_{bins}}}, \tag{48}$$

donde $V_{min}$ es $10^{-27}$ $m^3$ y $V_{max}$ $10^{-18}$ $m^3$. Estos volúmenes corresponden a diámetros de partículas en el rango entre 1 nm y 1µm, aproximadamente. Además, $n_{bins}$ es el número total secciones tomadas en cuenta, cuyo valor en este trabajo es de 30, e $i$ es la variable que identifica el número de la sección, el cual toma valores de 0 a 29. Adicionalmente, el límite superior para

la última sección está dado para $i$=$n_{bins}$. Finalmente, los volúmenes medios de cada sección son obtenidos según,

$$\bar{V}_i = \frac{V_{i+1} - V_i}{ln\left(\frac{V_{i+1}}{V_i}\right)}, \tag{49}$$

La ecuación de transporte utilizada en el modelo DSM es definida por,

$$\nabla \cdot (\rho \bar{v})\, Y_{soot,i} = \nabla \cdot \left(\rho D_s \nabla Y_{soot,i}\right) + \frac{\partial Y_{soot,i}}{\partial t}, \tag{50}$$

donde $\frac{\partial Y_{soot,i}}{\partial \mathrm{t}}$ es determinada por los términos fuentes de los mecanismos de formación de hollín presentes.

En el modelo DSM es necesaria la definición de una función que contenga la descripción presumida de un escalar que caracterice al hollín dentro de la sección (Roy, 2014). En este trabajo, esta función es expresada como,

$$q_i(V) = V\, n_i(V). \tag{51}$$

A partir de la Ec. (51) es posible determinar las principales propiedades del hollín. Por ejemplo, la fracción volumétrica y la densidad de número de partículas de hollín en la sección $i$ son calculadas, respectivamente, como,

$$Q_i = \int_{V_i}^{V_{i+1}} q_i(V) dV, \tag{52}$$

$$N_i = \int_{V_i}^{V_{i+1}} n_i(V) dV, \tag{53}$$

Por lo tanto, la fracción volumétrica total y la densidad de número de partículas de hollín total son definidas por,

$$f_v = \sum_{i=0}^{n_{bins}-1} Q_i, \tag{54}$$

$$N = \sum_{i=0}^{n_{bins}-1} N_i. \tag{55}$$

Tal y como fue formulado en el trabajo de Hoerlle (2020), tomando la fracción volumétrica de hollín como constante dentro de una sección, las Ecs. (51) y (53) toman la forma de, respectivamente,

$$q_i(V) = \frac{Q_i}{V_{i+1} - V_i}, \tag{56}$$

$$N_i = \frac{Q_i}{V_{i+1} - V_i} ln\left(\frac{V_{i+1}}{V_i}\right). \tag{57}$$

*Mecanismos de formación de hollín en el modelo DSM*

Los términos fuentes de la Ec. (50) son determinados aquí en base a las tasas de fracción volumétrica de hollín, $\dot{Q}_i$ (Hoerlle, 2020),

$$\frac{\partial Y_{soot,i}}{\partial t} = \frac{\rho_{soot}}{\rho} \dot{Q}_i. \tag{58}$$

*Nucleación*

La nucleación en el método seccional es definida únicamente para la primera sección, ya que añade únicamente la primera partícula formada, es decir, la de menor tamaño. La teoría empleada para modelar este mecanismo es también la colisión y dimerización de PAH. La tasa de colisión y la tasa de fracción volumétrica de hollín por el mecanismo de nucleación son definidos respectivamente por,

$$\beta_{nuc} = 2.2 \sqrt{\frac{4k_B T}{m_C N_{C,P}}} \left(d_A \sqrt{\frac{2N_{C,P}}{3}}\right)^2, \tag{59}$$

$$\dot{Q}_{0,nuc} = 2\, V_{PAH}\, \beta_{nuc}\, ([PAH]N_A)^2. \tag{60}$$

donde $d_A$ corresponde al tamaño de un aromático de un solo anillo (Frenklach y Wang, 1994; Q. Zhang, 2009) y $V_{PAH}$ es el volumen del PAH considerado como precursor.

*Coagulación*

La tasa de fracción volumétrica de hollín por coagulación es determinada por 4 tipos de interacciones entre partículas de diferentes secciones [Ec. (61)] que dan lugar a la adición o remoción de partículas de hollín en una dada sección. Además, el régimen libre molecular es considerado para la definición del tipo de colisiones. Así, en la Ec. (61), el primer término del lado derecho indica la adición de partículas a la sección $i$ por la colisión y coagulación de dos partículas de menor tamaño. El resto de los términos del lado derecho de esta ecuación indican, respectivamente, la remoción de partículas por la coagulación de una partícula de la sección $i$ con una de menor tamaño, con una de la misma sección, y con una de mayor tamaño.

$$\dot{Q}_{i,coag} = \sum_{r=0}^{i}\sum_{p=0}^{i} {\beta^1}_{r,p,i} Q_r Q_p - Q_i \sum_{r=0}^{i} {\beta^2}_{r,i} Q_r - \frac{1}{2}{\beta^3}_{i,i} {Q^2}_r - Q_i \sum_{r=i+1}^{n_{bins}-1} {\beta^4}_{r,i} Q_r, \tag{61}$$

Los coeficientes de colisión entre secciones, $\beta_{r,p,i}$, para cada tipo de interacción, están definidos de la siguiente forma,

$${\beta^1}_{r,p,i} = \int_{l=V_r}^{V_{r+1}} \int_{m=V_p}^{V_{p+1}} \frac{(l+m)\,\beta_{l,m}}{l\,m\,(V_{r+1}-V_r)(V_{p+1}-V_p)}\, dm\, dl, \tag{62}$$

$${\beta^2}_{r,i} = \int_{l=V_r}^{V_{r+1}} \int_{m=V_i}^{V_{i+1}} \frac{(m-l)\,\beta_{l,m}}{l\,m\,(V_{r+1}-V_r)(V_{p+1}-V_p)}\, dm\, dl, \tag{63}$$

$$\beta^{3}{}_{i,i} = \int_{l=V_i}^{V_{i+1}} \int_{m=V_i}^{V_{i+1}} \frac{(l+m)}{l\,m\,(V_{r+1}-V_r)^2}\,dm\,dl, \tag{64}$$

$$\beta^{4}{}_{r,i} = \int_{V_{r+1}}^{V_{r+1}} \int_{m=V_i}^{V_{i+1}} \frac{m\,\beta_{l,m}}{l\,m\,(V_{r+1}-V_r)(V_{p+1}-V_p)}\,dm\,dl. \tag{65}$$

En estas ecuaciones $\beta_{l,m}$es el factor de coagulación entre dos partículas en el régimen libre molecular, definido en términos de volumen por,

$$\beta_{l,m} = K_f \sqrt{\frac{1}{V_l} + \frac{1}{V_m}} \left(V_l{}^{1/3} + V_m{}^{1/3}\right)^2, \tag{66}$$

donde,

$$K_f = 2.2 \sqrt{\frac{6k_B T}{\rho_{soot}}} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6}. \tag{67}$$

*Mecanismos de crecimiento y oxidación superficial*

Los mecanismos de crecimiento y oxidación superficial añaden y remueven átomos de carbono de la superficie del hollín. Como consecuencia, estos mecanismos pueden ocasionar la formación de partículas de hollín de mayor o menor tamaño de la que corresponde a la sección. En el DSM referido, esto es tomado en cuenta definiendo las tasas de fracción volumétrica de hollín de la siguiente manera,

$$\dot{Q}_{i,cond} = \Delta q^{out}_{i-1,cond} + \Delta q^{in}_{i,cond}, \tag{68}$$

$$\dot{Q}_{i,sg} = \Delta q^{out}_{i-1,sg} + \Delta q^{in}_{i,sg}, \tag{69}$$

$$\dot{Q}_{i,ox} = \Delta q^{out}_{i+1,ox} + \Delta q^{in}_{i,ox}, \tag{70}$$

donde $\Delta q_i^{out}$ es la variación en la fracción volumétrica de hollín que considera la cantidad de hollín que ingresa a una sección inferior o superior, y $\Delta q_i^{in}$ es el término que considera la

cantidad de fracción volumétrica que permanece en la sección. Excepcionalmente, para la primera sección, el primer término del lado derecho de las Ecs. (68) y (69) no es considerado, ya que no hay secciones menores definidas. Similarmente, para la última sección, el término $\Delta q_{i+1,ox}^{out}$ de la Ec. (70) no es tomado en cuenta. Según el trabajo desarrollado por Hoerlle (2020), para la forma del escalar $q_i(v)$ descrita en la Eq. (56), los términos $\Delta q_i^{out}$ y $\Delta q_i^{in}$ pueden ser aproximados de forma general por,

$$\Delta q_i^{out} = \frac{\Delta Q_i}{1 - \frac{V_{i+1} - V_i}{V_{i+2} - V_{i+1}} \frac{ln\left(\frac{V_{i+2}}{V_{i+1}}\right)}{ln\left(\frac{V_{i+1}}{V_i}\right)}}, \tag{71}$$

$$\Delta q_i^{in} = \frac{\Delta Q_i}{1 - \frac{V_{i+2} - V_{i+1}}{V_{i+1} - V_i} \frac{ln\left(\frac{V_{i+1}}{V_i}\right)}{ln\left(\frac{V_{i+2}}{V_{i+1}}\right)}}. \tag{72}$$

El mecanismo de condensación está determinado por la colisión aleatoria y adherencia de moléculas de PAH a la superficie de partículas de hollín presentes en una determinada sección, en la que el factor de colisión, $\beta$, es también empleado. En este mecanismo, para tomar en cuenta que no todas las colisiones entre PAH y partículas de hollín terminan en una condensación exitosa, es común utilizar una eficiencia de colisión, $\gamma_{cond}$. Sin embargo, este factor suele tomar el valor de 1 (Eaves, 2016). De esta forma, la adición de fracción másica por condensación está definida por,

$$\Delta Q_{i,cond} = \gamma_{cond}\, V_{PAH}\, ([PAH] N_A) \int_{V_i}^{V_{i+1}} \beta_{i,PAH}\, n(V) dV. \tag{73}$$

La adición o remoción de masa por reacciones superficiales están determinados a su vez por el mecanismo HACA y por la oxidación por $O_2$ y OH, los cuales son definidos de la siguiente manera,

$$\Delta Q_{i,sg} = 2\ V_C\ k_4[C_2H_2]\ \alpha\ \chi_{C_{soot^*}}\ S_i\ , \tag{74}$$

$$\Delta Q_{i,O2} = 2\ V_C\ k_5[O_2]\ \alpha\ \chi_{C_{soot^*}}\ S_i\ , \tag{75}$$

$$\Delta Q_{i,OH} = V_C\ \gamma_{OH}\ [OH]\ \beta_{OH}\ S_i\ N_A\ . \tag{76}$$

Las definiciones de los parámetros y tasas de reacción, $\chi_{C_{soot^*}}$, $k_4$, $k_5$ y $\gamma_{OH}$ fueron previamente descritos para el modelo MOMIC y pueden encontrarse en la Ec. (43) y Tabla 3. Adicionalmente, $S_i$ es definido como el área superficial de la partícula de hollín de la sección $i$ (Hoerlle, 2020) y es obtenida a partir de,

$$S_i = \frac{3}{2}\pi\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{Q_i}{V_{i+1}-V_i}\left({V_{i+1}}^{2/3}-{V_i}^{2/3}\right). \tag{77}$$

La formulación del factor estérico, $\alpha$, corresponde también a la definición dada por Appel et al. (2000) y es adaptada a este modelo de la siguiente manera,

$$\alpha = tanh\left(\frac{a}{log\,\bar{n}_C}+b\right), \tag{78}$$

donde $a$ y $b$ están definidos por las Ecs. (41) y (42), y $\bar{n}_C$ es el numero de átomos de carbono del tamaño medio de las partículas de la sección $i$ (Hoerlle, 2020),

$$\bar{n}_C = \frac{V_{i+1}-V_i}{\left(\frac{V_{i+1}}{V_i}\right)}\frac{1}{V_c}. \tag{79}$$

## 2.5. Modelo de radiación

La transferencia de calor por radiación es modelada en este trabajo a través de la resolución de la RTE (radiative transfer equation), la cual es expresada como,

$$\frac{dI}{ds}(\bar{r},\bar{s}) + a\ I(\bar{r},\bar{s}) = a\ n^2\sigma\frac{T^4}{\pi}. \tag{80}$$

El primer término del lado izquierdo de esta ecuación representa la tasa de variación de la intensidad radiante y el segundo término toma en cuenta el efecto de absortividad.

Adicionalmente, el término del lado derecho de esta ecuación corresponde a la emisión de radiación del gas. Además, $a$ es el coeficiente de absortividad, $I$ es la intensidad radiante en función del vector posición $\bar{r}$ y el vector dirección $\bar{s}$. Finalmente, $\sigma$ es la constante de Stefan Boltzmann y $n$ es el índice de refracción.

El modelo de radiación utilizado en este trabajo para resolver la RTE es el del método de las ordenadas discretas (DOM). Este método particular implica la solución de ecuaciones de transporte para un número finito de vectores dirección, la cual es una cantidad proporcional al número de ángulos sólidos considerados en la discretización espacial. El termino fuente en la ecuación de energía por radiación, $S_{rad}$, estará determinado por la sumatoria de cambio de intensidad radiante a lo largo de cada dirección $s$ calculada por el modelo DOM. El medio es tratado aquí como ópticamente delgado y los efectos de los fenómenos de dispersión no son tomados en cuenta. Bajo estos supuestos, los coeficientes totales de emisividad y absorción de gases son calculados usando el modelo de suma ponderada de gases grises (WSGG) (Yadav et al., 2013). Así, el coeficiente de emisividad de la mezcla es calculado como,

$$\varepsilon_g = \sum_{i=0}^{N_g} a_{\varepsilon,i}(T)[1 - e^{-k_i p s}], \tag{81}$$

y el coeficiente de absorción de la mezcla como,

$$a_g = -\frac{ln(1-\varepsilon_g)}{s}, \tag{82}$$

donde $N_g$ es el número de gases grises ficticios, y $a_{\varepsilon,i}(T)$ y $k_i$ son, respectivamente, el factor de ponderación de la emisividad y el coeficiente de absorción para el i-ésimo gas gris. Además, $p$ es la suma de las presiones parciales de los gases y $s$ la longitud media del haz. Cabe mencionar que los valores de $a_i$ son calculados como una función polinómica de la temperatura, mientras que cada coeficiente polinómico y $k_i$ son determinados según las concentraciones de $H_2O$ y $CO_2$ (Smith et al., 1982).

# CAPÍTULO 3

# MODELAMIENTO NUMÉRICO

El modelo numérico utilizado en este trabajo es descrito en este capítulo. Aspectos particulares enfatizados incluyen la herramienta computacional utilizada, la configuración geométrica y la malla computacional consideradas, así como también las condiciones iniciales y de contorno utilizadas en las simulaciones numéricas realizadas. Detalles de la implementación del modelamiento numérico están disponibles en el Apéndice B.

## 3.1. Caso de estudio: Llama difusiva laminar de etileno en coflujo

En este trabajo una llama difusiva laminar de etileno/aire en coflujo, a presión atmosférica, es empleada como caso de estudio. El quemador corresponde a uno de tipo Gülder [Figura 9 (a)], definido en el *Laser Induced Incandescence* (LII) *Workshop* 2005 como una de las configuraciones objetivo de estudio (Schulz et al., 2006). Este tipo de quemador produce una llama estable y genera cantidades relativamente altas de hollín. La geometría del quemador es mostrada en la Figura 9 (b), en donde el diámetro del ducto de combustible es de 10.65 mm y del ducto de aire externo de 99.9 mm. Asimismo, la pared del ducto interior es de 1 mm. El flujo de combustible corresponde a 0.1 slpm, mientras que el del aire es de 60 slpm.

(a) (b)

*Figura 9.(a) Quemador tipo Gülder (Schulz et al., 2006). (b) Geometría del quemador.*

Los datos experimentales utilizados aquí con fines de comparación y verificación de resultados son obtenidos del trabajo de Jerez et al. (2019), donde la fracción volumétrica de hollín y otros parámetros relacionados con el hollín fueron medidos. En particular, las mediciones fueron realizadas mediante técnicas simultáneas de *Laser Induced Incandescence* (LII) y *planar laser induced fluorescence* (PLIF) para cuatro longitudes de onda diferentes 340, 400, 450 y 550 nm. Nótese que, basado en la hipótesis de que especies químicas con masa molecular similar emiten fluorescencia en la misma banda espectral, en el referido trabajo cada una de estas longitudes de onda fue asociado a un grupo específico de PAH. Además, las mediciones de los campos de temperatura fueron realizados mediante una técnica de pirometría de dos colores.

### 3.2. Herramienta computacional (solver)

ANSYS Fluent (ANSYS, 2021b) es empleado en este trabajo para resolver el conjunto de ecuaciones de transporte descritas en el Capítulo 2. Específicamente, el *stiff chemistry solver* es usado para resolver las tasas de reacción de las especies químicas gaseosas. Además, una discretización angular de 4x4 es empleada en el método de ordenadas discretas (DOM), utilizado a su vez para la solución de la RTE. Tanto el modelo semiempírico como los modelos detallados de formación de hollín son implementados utilizando *user-defined scalars* (UDS) y *user-defined functions* (UDF). El uso de UDS permite añadir las ecuaciones de transporte adicionales necesarias, mientras que las UDF permiten la definición de términos fuente y otros parámetros requeridos en los modelos utilizados. Con relación a los métodos numéricos empleados en este trabajo, el esquema *coupled* es usado para el acoplamiento presión-velocidad, el cual permite, entre los métodos disponibles, una solución más robusta y eficiente para flujos en régimen permanente como los estudiados aquí (Ansys, 2021c). Asimismo, un esquema de segundo orden es utilizado tanto para la solución de las ecuaciones de transporte, como para la interpolación de presión. El método *least square cell-based* es utilizado a su vez

para la evaluación de gradientes y derivadas. Adicionalmente, para mejorar la estabilidad de las soluciones parciales obtenidas, *under-relaxation factors* (URF) son empleados durante la implementación de los modelos de hollín. Específicamente, URF con valores de 0.9, 0.8 y 0.5 fueron empleados para la solución de los escalares transportados en los modelos semi-empirico, MOMIC y DSM, respectivamente.

### 3.3. Dominio geométrico y malla computacional

El dominio geométrico considerado en las simulaciones en este trabajo está definido por la condición de axisimetría, la cual permite representar la configuración experimental a través de una sección planar (en dos dimensiones). Así, el dominio geométrico está delimitado en la dirección radial por las dimensiones del quemador (49.95 mm) [Figura 9 (b)], y en la dirección axial por una altura suficientemente extensa que permita el desarrollo total de la llama (150 mm). Asimismo, la malla computacional creada inicialmente consiste de aproximadamente 20,000 elementos (Figura 10), la cual posee elementos más pequeños cerca de las paredes de los ductos del quemador y en la zona de descarga del flujo de combustible. Estas especificaciones iniciales de la malla fueron realizadas buscando permitir el desarrollo de la capa limite a la largo de las paredes de los ductos y obtener una malla inicial que facilite el refinamiento posterior necesario en la región de interés del flujo reactivo. Particularmente, el método utilizado en este trabajo para obtener una malla suficientemente fina consiste en la realización de adaptaciones de la malla basadas en gradientes normalizadas de concentraciones de especies químicas gaseosas. Las especies consideradas fueron $C_2H_6$, $C_3H_3$ y OH, las cuales son especies importantes en la generación de la llama y en la formación de hollín. Nótese que la adaptación de malla basada en cada una de las especies químicas referidas origina refinamientos de malla en regiones distintas de esta. Los valores normalizados de *threshold* empleados en los referidos refinamientos de malla variaron entre 0.1 y 0.01, los cuales fueron definidos según los resultados numéricos obtenidos gradualmente en las simulaciones

numéricas realizadas. Este procedimiento de refinamiento de malla por adaptación fue realizado siguiendo una metodología similar empleada en el trabajo de da Costa Ramos et al. (2020). La malla final obtenida es mostrada en la Figura 11, la cual consiste en casi 90,000 elementos, donde el elemento de malla más fino presenta un tamaño de alrededor de 30 µm.

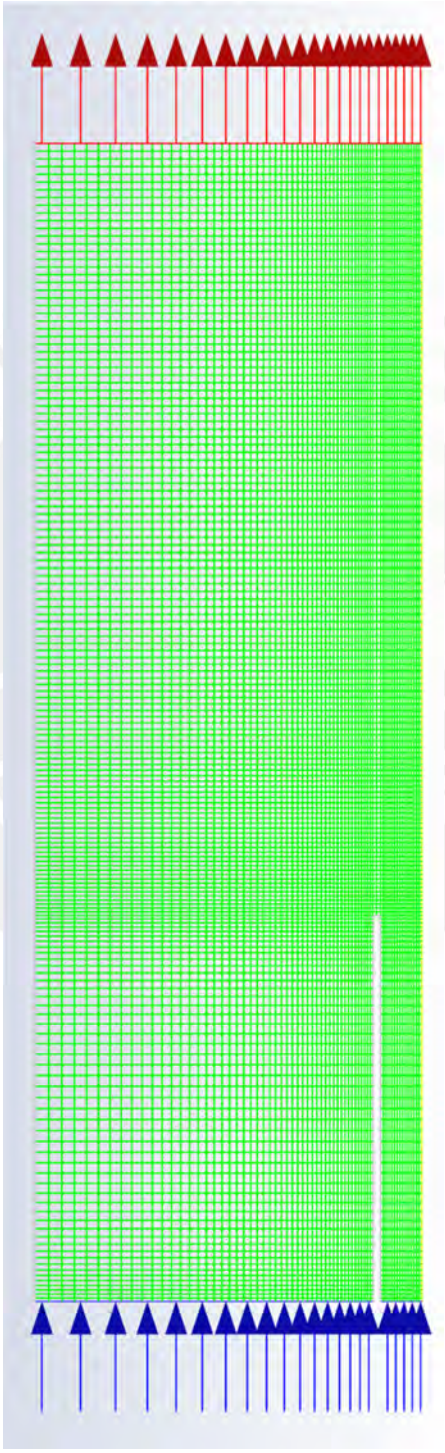


*Figura 10. Malla computacional inicial.*

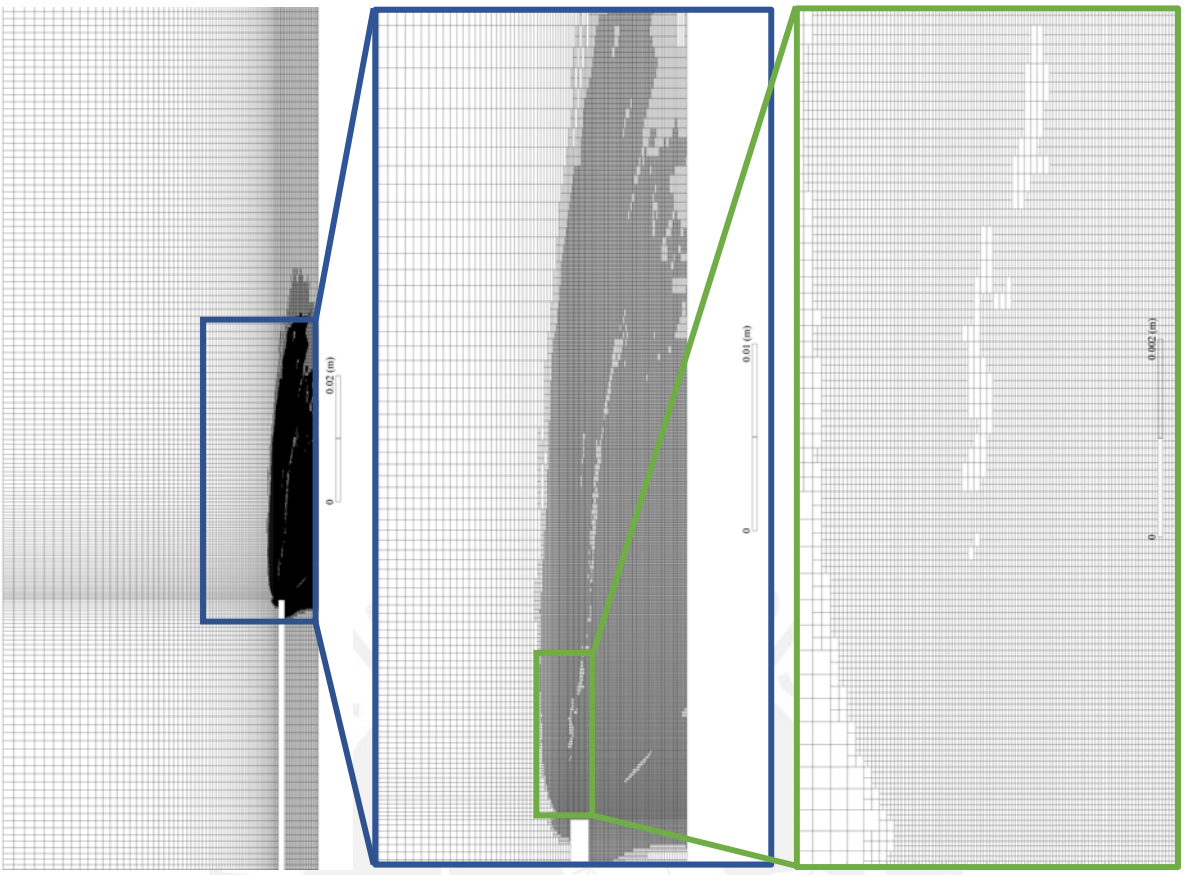


*Figura 11. Refinamiento de malla por adaptación.*

### 3.4. Condiciones de contorno

El dominio computacional y las condiciones de contorno considerados en este trabajo son ilustrados en la Figura 12. En esta figura, las entradas de flujo son representadas en color azul, la condición axisisimétrica en verde, las paredes de los ductos del quemador en negro, y la salida de flujo en rojo. Nótese que, de forma similar a trabajos anteriores (Guo et al., 2002; Lopes et al., 2021), el lado externo del dominio computacional es representado aquí por una pared. La condición de contorno impuesta en esta pared es definida por un esfuerzo cortante cero y una temperatura constante. De esta forma, capas límite hidrodinámica y térmica no son formadas en esta región (Mendoza Orbegoso, 2013). Condiciones de *no-slip wall* y una distribución lineal de temperatura en la dirección axial, la cual incrementa de 300 a 400 K, son definidas a su vez en las paredes de los ductos del quemador. La primera definición permite la formación de la capa límite hidrodinámica y la segunda toma en cuenta los efectos de

precalentamiento en el ducto, estudiado previamente en el trabajo de Guo et al. (2002). La entrada de ambos flujos es definida por la condición de *velocity inlet* con velocidades uniformes y una temperatura de 300 K. Adicionalmente, la salida del flujo está definida por la condición de *pressure outlet*, donde la presión atmosférica es establecida. Los valores de emisividad interna asociados a cada una de estas condiciones de contorno son definidos según el trabajo de Mendoza Orbegoso (2013) y resaltadas en la Tabla 4, la cual resume las condiciones de contorno utilizadas en este trabajo.

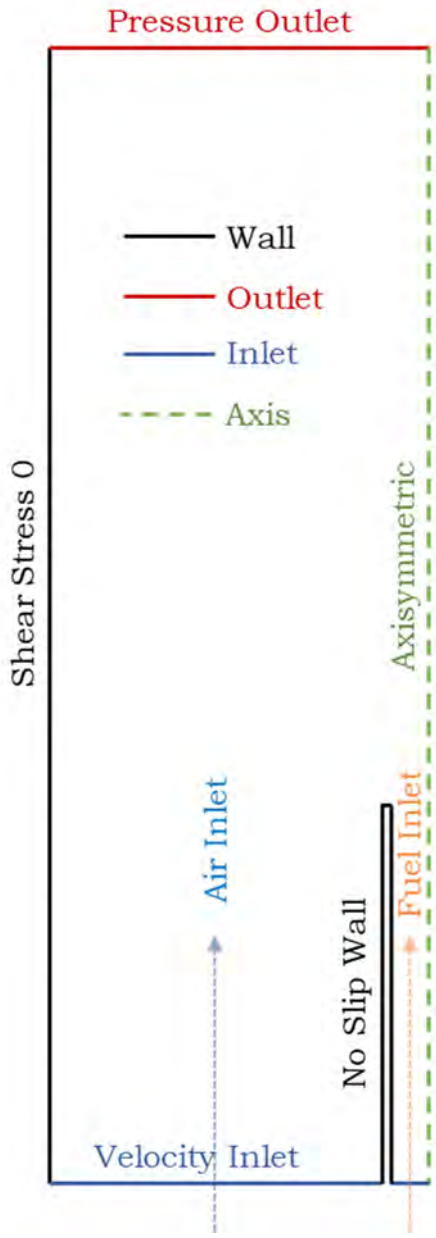



*Figura 12. Esquema de geometría y condiciones de contorno.*

*Tabla 4. Parámetros característicos de las condiciones de contorno utilizadas.*

| Contorno | Parámetros |
|---|---|
| Air-inlet | Velocity =0.14181 m/s<br>Temperature = 300 K<br>Species: 0.79 $N_2$; 0.21 $O_2$ (molar fract.)<br>Int. emissivity=0 |
| Fuel-inlet | Velocity =0.02056 m/s<br>Temperature = 300 K<br>Species: C2H4<br>Int. emissivity=0 |
| Outlet | Pg=0 Pa (P = Patm + Pg)<br>Int. emissivity=0 |
| Internal Wall | No-slip Condition<br>Linear temperature distribution: 300 – 400 K<br>Rad. BC type: Opaque / Int. emissivity = 1 |
| Outer Wall | Shear Stress = 0<br>Temperature = 300 K<br>Rad. BC type: Opaque / Int. emissivity = 1 |

### 3.5. Ignición de llama

Debido a que las simulaciones numéricas de procesos de combustión en régimen permanente no toman en cuenta el régimen transitorio de ignición de la llama, el uso de un método de ignición de llama que convierta el flujo inerte en uno reactivo es necesario (Ansys, 2021a). Para ello en este trabajo un *patch* de temperatura fue empleado. Este método consiste en imponer en una región del dominio computacional, idealmente en una zona cercana a la línea estequiométrica, un valor de temperatura suficientemente alto, el cual permita la ignición de la llama. Particularmente, en este trabajo, a través de un proceso de prueba y error, una temperatura de ignición igual a 1500 K fue determinada como la temperatura requerida para la ignición de la llama laminar estudiada. Una vez que la cinética química es sensible a la temperatura, la especificación de una temperatura de unas centenas menor a la utilizada conduce naturalmente a la no activación de la llama, mientras que temperaturas mayores originan inestabilidades en las simulaciones numéricas y a problemas de convergencia de estas. Específicamente, el procedimiento utilizado aquí para la ignición de la llama consistió primero

en la simulación del flujo inerte y, luego, como mostrado en la Figura 13, en la aplicación de un *patch* de área 1 mm x 1 mm con una temperatura de 1500 K. Nótese que la simulación del flujo inerte conduce a la obtención de campos desarrollados de velocidad y concentraciones de combustible y oxidante necesarios para llevar a cabo este proceso de ignición de llama.

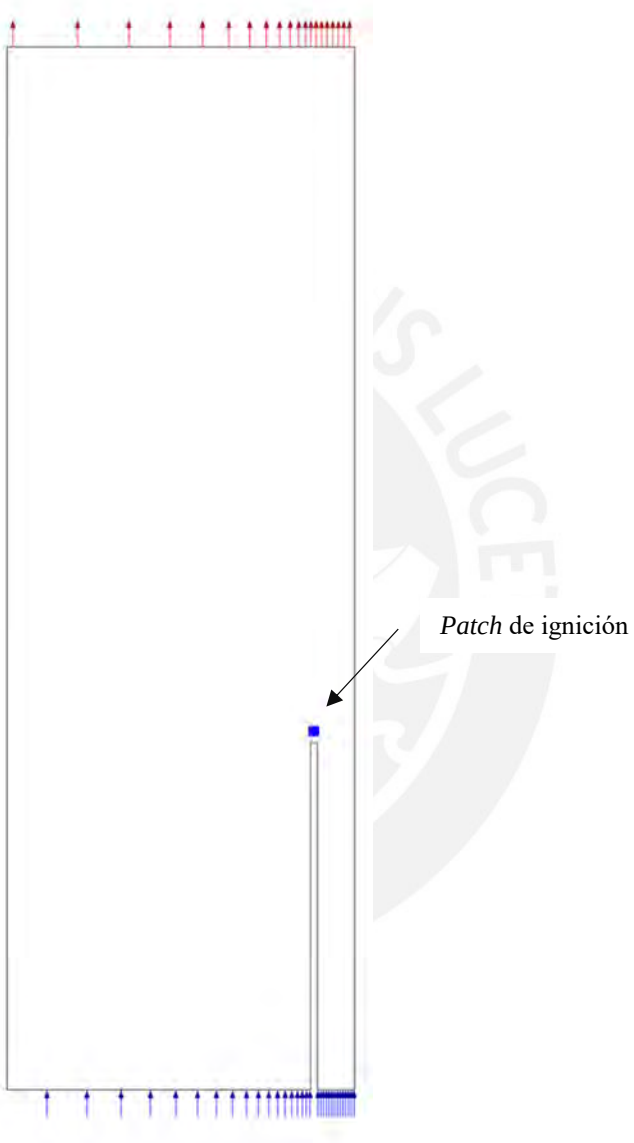



*Figura 13. Patch empleado en la ignición de la llama.*

### 3.6. Abordaje de solución

En el ANSYS FLUENT, las *user-defined functions* (UDF) consisten en la implementación de funciones escritas en el lenguaje de programación C. Estas funciones permiten la modificación y adición de diferentes parámetros empleados en las simulaciones de

CFD. En este trabajo, particularmente, tanto los términos fuente como las constantes de difusión de las ecuaciones de transporte de los modelos de hollín descritos en la Sección 2 fueron implementados usando UDF. Además, el coeficiente de absorción del hollín fue también tomado en cuenta a través de una UDF. El diagrama de ejecución y uso de las UDF desarrolladas en este trabajo es mostrado en la Figura 14. En esta figura es posible observar el orden de solución de las ecuaciones de transporte y la actualización de propiedades

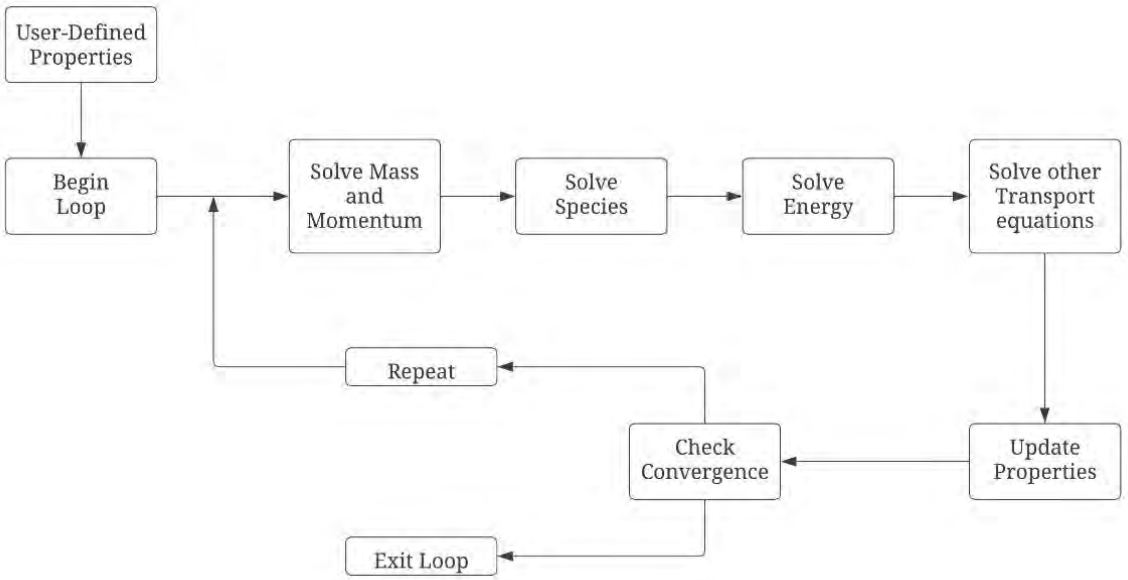



*Figura 14. Diagrama de ejecución y uso de UDF (ANSYS, 2021d).*

Nótese que, según lo indicado en la Figura 14, el proceso de solución empieza con la inicialización de las ecuaciones en base a valores especificados por el usuario. Además, en esta etapa las propiedades definidas vía *user-defined functions* también son aplicadas, la cual en este caso corresponde únicamente a la definición de la constante de difusión de las partículas de hollín. Como es posible observar en el diagrama, el proceso de iteración sigue un orden secuencial, donde primero las ecuaciones de transporte de masa y cantidad de movimiento son resueltas simultáneamente, seguidas de las de especies y energía. Es aquí donde todas las especies químicas incluidas en el mecanismo cinético son calculadas. Posteriormente, las ecuaciones de transporte de los *user-defined scalars* añadidas, necesarias para la definición de

los modelos de formación de hollín, son resueltas. Asimismo, es en esta etapa donde los términos fuentes de las UDS son calculados. Finalmente, en base a los resultados obtenidos, las propiedades son actualizadas. Esto incluye, por ejemplo, el cálculo del coeficiente de absorción de hollín definido vía UDF. Una descripción más detallada sobre la implementación de las UDF puede encontrarse en el apéndice B de este trabajo.

# CAPÍTULO 4

# RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo, los principales resultados obtenidos de las simulaciones numéricas realizadas son presentados y comparados con la data experimental disponible. Primero, en base a especies químicas gaseosas, una comparación de mecanismos cinéticos es llevado a cabo. Luego, las predicciones realizadas con los modelos de formación de hollín evaluados son discutidas. Finalmente, un análisis paramétrico de las constantes empíricas empleadas en el MOMIC es presentado.

## 4.1. Comparación de mecanismos cinéticos

En esta sección, tres diferentes mecanismos cinéticos, ABF, NBP y KM2, son comparados en términos de concentraciones molares de especies químicas gaseosas. Nótese que las especies consideradas en este análisis participan directamente en los modelos de hollín estudiados en este trabajo. Además, el modelo de hollín MOMIC junto al modelo de radiación WSGGM son empleados en la referida evaluación de los mecanismos cinéticos. En la Figura 15 es posible visualizar las alturas sobre la superficie del quemador ($Z_1$, $Z_2$, $Z_3$ y $Z_4$), donde las concentraciones molares en la dirección radial son evaluadas, las cuales corresponden a 5, 10, 15 y 20 mm, respectivamente. Seguidamente, la Figura 16, Figura 17 y Figura 18 comparan cuantitativamente, a lo largo de la línea de centro y en las cuatro direcciones radiales escogidas arbitrariamente, las concentraciones molares de las especies químicas gaseosas consideradas aquí para cada uno de los mecanismos cinéticos evaluados.

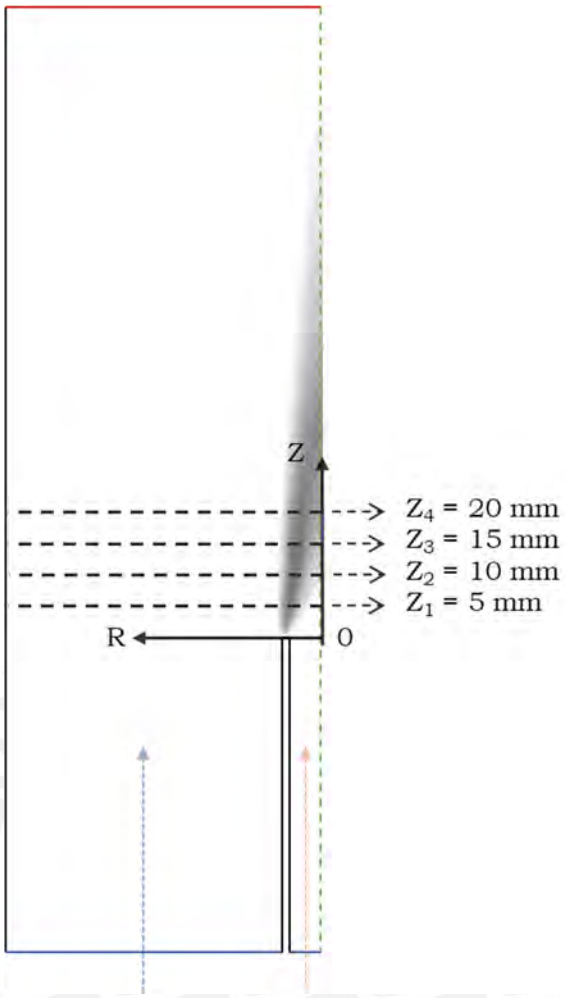



*Figura 15. Posiciones axiales $Z_1$, $Z_2$, $Z_3$ y $Z_4$ sobre la línea de centro usadas para evaluar perfiles radiales de propiedades del flujo reactivo.*

Primero, la Figura 16 muestra las concentraciones molares de las especies químicas $C_2H_2$ y OH, especies que participan en el crecimiento superficial y oxidación del hollín. De esta figura es posible observar que la distribución espacial obtenida de concentración de acetileno ($C_2H_2$) y radical hidroxilo (OH) presentan una tendencia similar para los tres mecanismos evaluados. Cuantitativamente, los valores picos de concentración de acetileno que difieren más entre sí son encontrados en la posición R = 20 mm, Figura 16 (e), donde los valores de [$C_2H_2$] son 1.38E-5, 1.80E-5 y 1.04E-5 para los mecanismos ABF, NBP y KM2, respectivamente. En cambio, la mayor diferencia en las concentraciones de OH ([OH]) obtenidas, es encontrada en la posición Z = 32 mm sobre la línea de centro (Figura 17 (f)), donde las concentraciones corresponden a los valores de 1.39E-05, 1.37E-05 y 0.81E-05 para los mecanismos ABF, NBP

y KM2, respectivamente. Tomando como referencia los valores de las concentraciones molares obtenidas con el mecanismo KM2, las discrepancias relativas máximas son de la orden de 33.7 (NBP) y 73.1 % (ABF) para $C_2H_2$, y 71.6 (NBP) y 69.1 % (ABF) para para el OH.

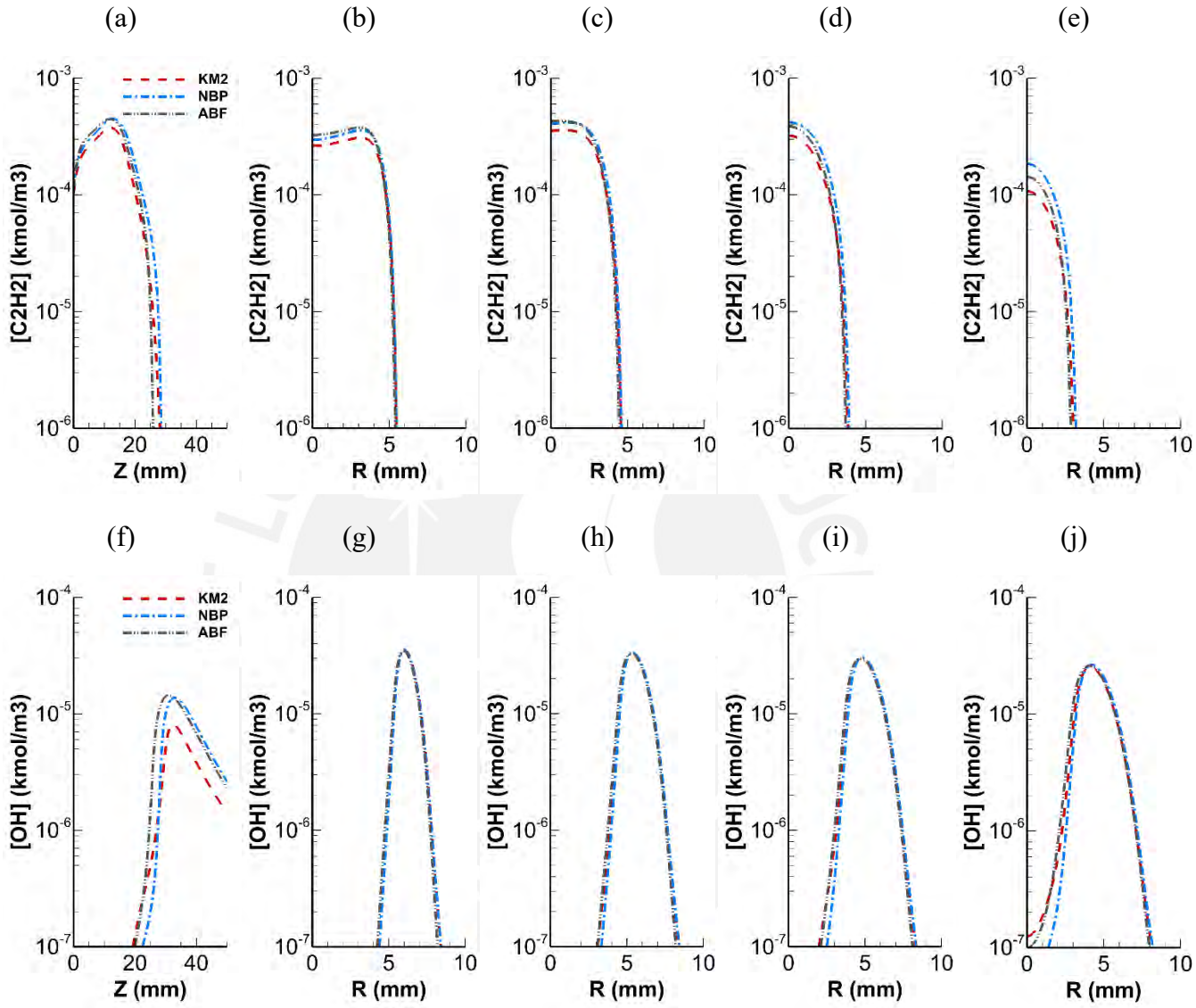



*Figura 16. Perfiles de concentraciones molares de C2H2 (a-e) y OH (f-j) obtenidos con los mecanismos cinéticos ABF, NBP y KM2. a y f: línea de centro. b y g: $Z_1$=5 mm. c y h: $Z_2$=10 mm. d e i: $Z_3$=15 mm. e y j: $Z_4$=20 mm.*

Similarmente, la Figura 17 y Figura 18 muestran las concentraciones molares de los PAH que intervienen en la formación de hollín, donde A1, A2, A3 y A4 corresponden a benceno ($C_6H_6$), naftaleno ($C_{10}H_8$), fenantreno ($C_{14}H_{10}$) y pireno ($C_{16}H_{10}$), respectivamente. En estas figuras es posible notar primero que, aunque hay una tendencia similar en la distribución de las concentraciones de A1, A2 y A3, esto no es cierto para la concentración de A4 obtenida con el

mecanismo KM2. La Figura 18(f) a (j), las cuales muestran las concentraciones de A4, indican que con el mecanismo KM2 una distribución bimodal es obtenida, tanto sobre la línea de centro como en los perfiles radiales.

En la Figura 17 es posible observar también que los perfiles descritos por el mecanismo NBP presentan los mayores valores tanto de A1 como de A2. Contrariamente, la Figura 18 muestra que esto se cumple en la mayoría de los perfiles de A3 y A4 obtenidos con el mecanismo KM2. Particularmente, la mayor diferencia relativa en el valor pico de las concentraciones de A1 es encontrada en Figura 17 (a), a una altura Z de 14 mm, donde, para los mecanismos ABF, NBP y KM2, los valores indican concentraciones de 2.8E-06, 7.9E-06 y 5.4E-06, respectivamente. La mayor diferencia relativa en el cálculo de concentraciones de A3 es de casi un orden de magnitud, la cual es observada en la Figura 18 (b). En el caso del A4 la diferencia entre el perfil obtenido con el mecanismo KM2 respecto al resto de mecanismos es más significativa, donde diferencias de hasta dos órdenes de magnitud son observadas. Por último, con este conjunto de resultados obtenidos, es posible prever las diferencias que podrían obtenerse en el cálculo de la fracción volumétrica de hollín. Esto es debido a que, tomando como especies precursoras de hollín al acetileno, benceno, pireno o un conjunto de diferentes PAH, la tasa de nucleación de hollín presente en los modelos de formación de hollín [Ecs.(16),(30) y (60)] es afectada directamente. Ya que el KM2 es de los mecanismos evaluados, el desarrollado de forma más actual e incluye una descripción más detallada de los caminos reaccionarios que conllevan a la formación de PAH, es posible inferir que en el modelamiento de la nucleación de hollín, el uso de PAH más pesados (como el pireno) obtenidos por los mecanismos ABF y NBP no resultaría en cálculos de formación de hollín correctos.

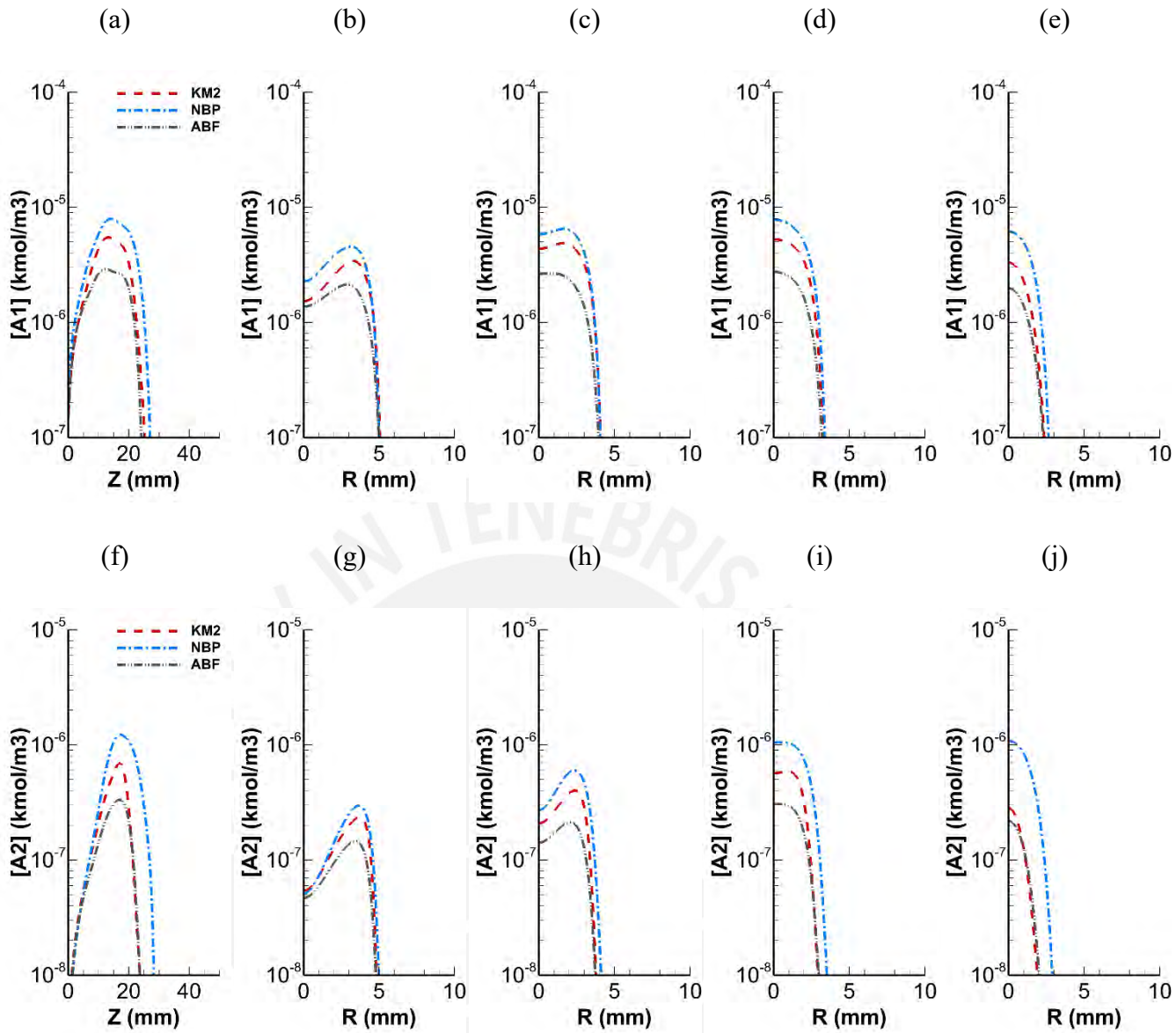



*Figura 17. Perfiles de concentraciones molares de A1 (a-e) y A2 (f-j) obtenidos con los mecanismos cinéticos ABF, NBP y KM2. a y f: línea de centro. b y g: $Z_1$=5 mm. c y h: $Z_2$=10 mm. d y i: $Z_3$=15 mm. e y j: $Z_4$=20 mm.*

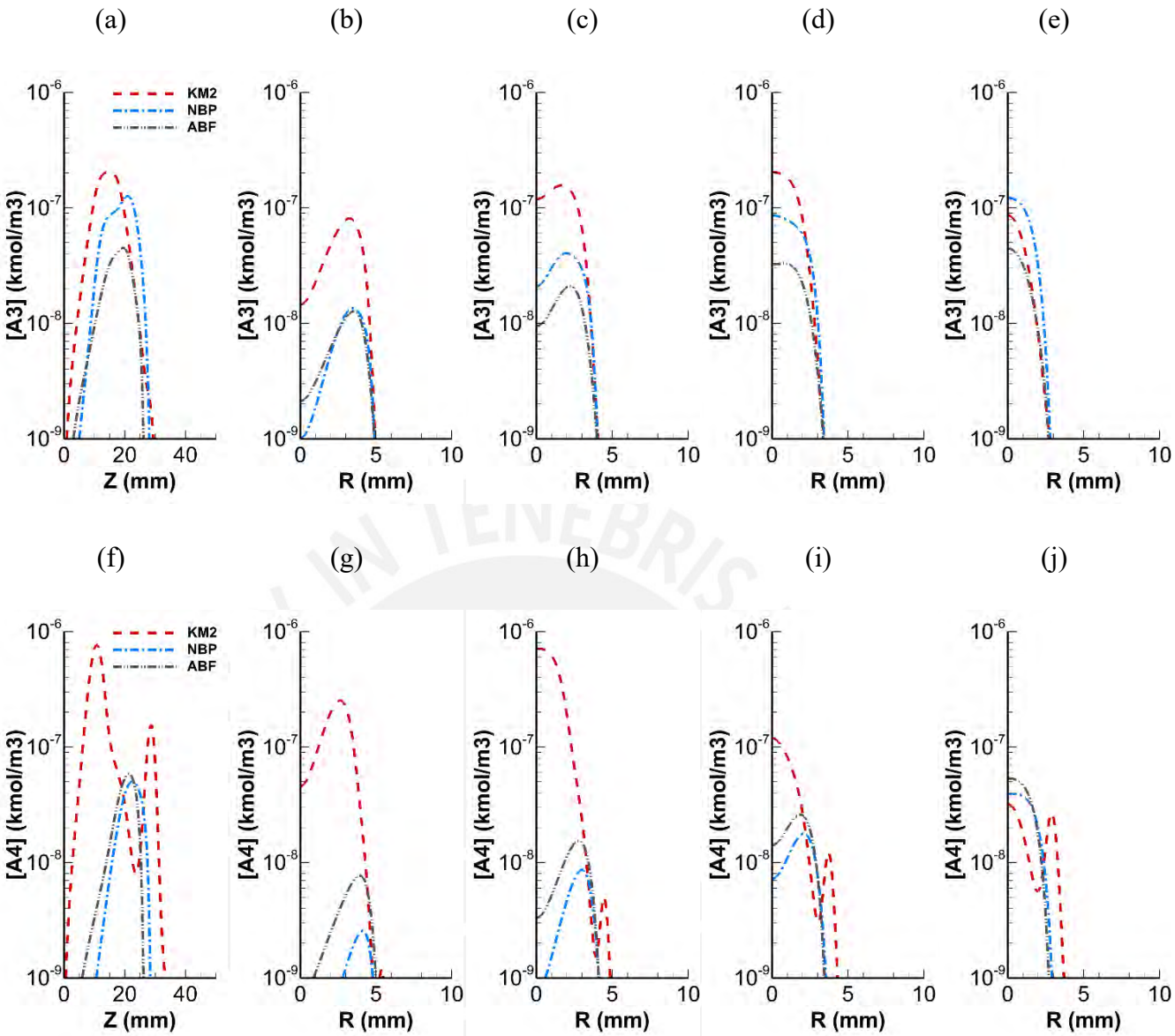



*Figura 18. Perfiles de concentraciones molares de A3 (a-e) y A4 (f-j) obtenidos con los mecanismos cinéticos ABF, NBP y KM2. a y f: línea de centro. b y g: $Z_1$=5 mm. c y h: $Z_2$=10 mm. d y i: $Z_3$=15 mm. e y j: $Z_4$=20 mm.*

## 4.2. Análisis de modelos de hollín

En esta sección, los resultados experimentales obtenidos por Jerez et al. (2019) son empleados como referencia para la comparación de los contornos y perfiles de temperatura y fracción volumétrica de hollín (SVF) obtenidos numéricamente con los modelos de hollín estudiados en este trabajo, (i) semiempírico (SE), (ii) método de momentos (MOMIC) y (iii) método seccional (DSM) (Sección 2.3). En este análisis, el modelo cinético KM2 y el modelo de radiación WSGGM son empleados en la evaluación de los modelos de hollín.

La Figura 19 y Figura 20 comparan cualitativamente los campos de temperatura y SVF obtenidos numéricamente con aquellos provenientes de los experimentos (Jerez et al., 2019). En la Figura 19 es posible observar que la distribución de temperatura obtenida con los tres modelos de hollín es similar a la que caracteriza el resultado experimental, donde la región de máxima temperatura está localizada sobre la zona comúnmente llamada “ala” de la llama. Sin embargo, es posible observar también que, para los casos numéricos evaluados, esta región está localizada en una posición más alejada de la línea de centro de la llama, y más cercana a la salida de los flujos de combustible y aire (Z = 0 mm). Adicionalmente, cuando los modelos SE, MOMIC y DSM son empleados, los valores máximos de temperatura son subestimados en un 2.1, 1.6 y 0.5 %, respectivamente. Sin embargo, nótese que estas diferencias se encuentran dentro del rango de incertidumbre de las mediciones experimentales, que es de 16%.

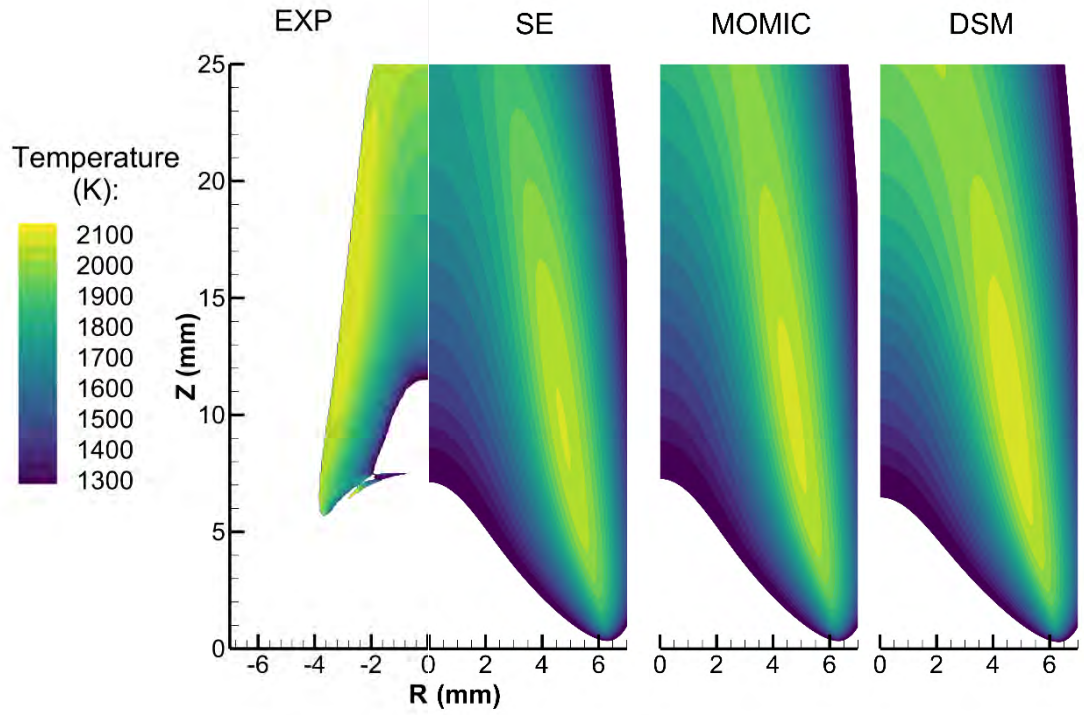



*Figura 19. Contornos de temperatura para el modelo semiempírico (SE), método de momentos (MOMIC) y método seccional (DSM). A la izquierda de la figura, el contorno experimental de temperatura (Jerez et al., 2019) es mostrado.*

Asimismo, la Figura 20 muestra los diferentes campos de SVF obtenidos con los modelos de hollín. De forma similar a los campos de temperatura, es posible observar que la región de

máximo valor de SVF es reproducido por los modelos de hollín sobre el ala de la llama. Sin embargo, la cantidad de hollín en la región central de la llama no es reproducida con los modelos evaluados. En este caso, los valores máximos de hollín predichos por los modelos SE, MOMIC y DSM son subestimados en 1.3, 0.3 y 0.6 ppm, respectivamente. Particularmente, los campos obtenidos con los modelos SE y DSM están desplazados aguas arriba respecto al contorno experimental. Más aún, la distribución de SVF obtenida con el modelo SE no es la esperada pues los valores máximos de hollín están concentrados en la parte superior del contorno. Por último, los resultados obtenidos con el modelo MOMIC son los que más se aproximan a la distribución de SVF experimental.

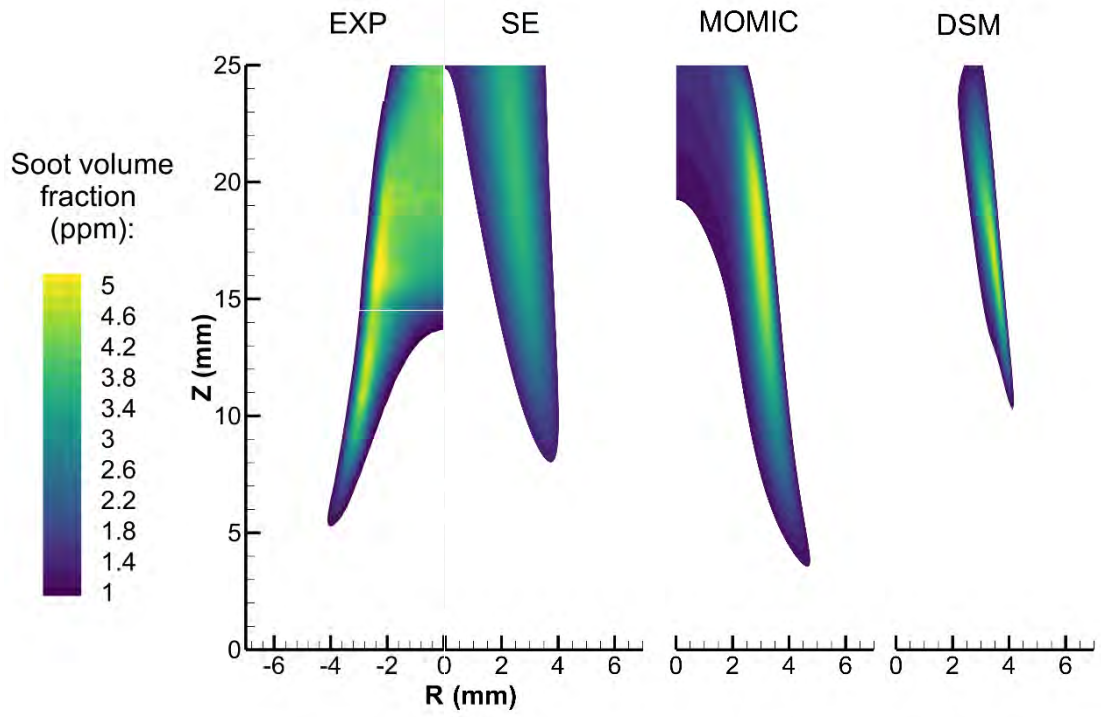



*Figura 20. Contornos de fracción volumétrica de hollín (SVF) para el modelo semiempírico (SE), método de momentos (MOMIC) y método seccional (DSM). A la izquierda de la figura, el contorno experimental de SVF (Jerez et al., 2019) es mostrado.*

Nótese que, como detallado en la Sección 2.3, en los modelos SE, MOMIC y DSM, la nucleación de hollín está basada en acetileno, benceno y pireno, respectivamente. Y según lo observado en los resultados de la Sección 4.1, tanto la magnitud como la distribución de estas especies químicas son diferentes. Por lo tanto, es posible que las diferencias en los resultados

de SVF obtenidos con los modelos de hollín estén relacionadas con las diferentes especies químicas precursoras de hollín usadas en estos.

La precisión de las predicciones realizadas con los modelos de hollín estudiados es evaluada a través de perfiles de temperatura y SVF, a lo largo de la línea de centro y en una posición radial especifica (Z = 18.96 mm) (Figura 21), en la Figura 22 y Figura 23. Más específicamente, los perfiles mostrados en la Figura 22 (a) y Figura 23 (a) corresponden, respectivamente, a la distribución de temperatura y SVF a lo largo de la línea de centro de la llama. En la Figura 22 (b) y Figura 23 (b), a su vez, estos mismos perfiles son mostrados en una dirección radial evaluada experimentalmente, la cual corresponde a una altura sobre el quemador de Z = 18.96 mm (Figura 21). Adicionalmente, un método seccional evaluado también numéricamente en el trabajo de Jerez et al. (2019) es mostrado en estas figuras como referencia.

En la Figura 22 es posible observar que, de forma general, las predicciones de temperatura realizadas con los modelos evaluados presentan las mismas tendencias que los datos experimentales. Sin embargo, como fue también observado en la Figura 19, respecto a la curva experimental, los perfiles obtenidos numéricamente están localizados en una posición radial más alejada. Comparado con datos experimentales, los resultados de temperatura obtenidos con el modelo MOMIC y DSM a lo largo de la línea de centro presentan discrepancias máximas de 124 y 107 K (7.1 y 6.1 %), respectivamente. Pese a que, de los perfiles de temperatura calculados, el que más difiere de la curva experimental es el correspondiente al modelo SE, con una diferencia de 193 K (11%), este no excede la incertidumbre de las mediciones experimentales, que tiene un valor de 290 K (16%). Asimismo, en la Figura 22 (b) puede ser observado que los resultados parecen estar desplazados hacia una posición radial mayor respecto al pico experimental. De estos resultados, nuevamente, es el MOMIC el modelo que produce los resultados más próximos de los

experimentales. En particular, los valores picos de temperatura obtenidos con los modelos SE, MOMIC y DSM son subestimados en un 5.9, 1.2 y 3.6 %, respectivamente.

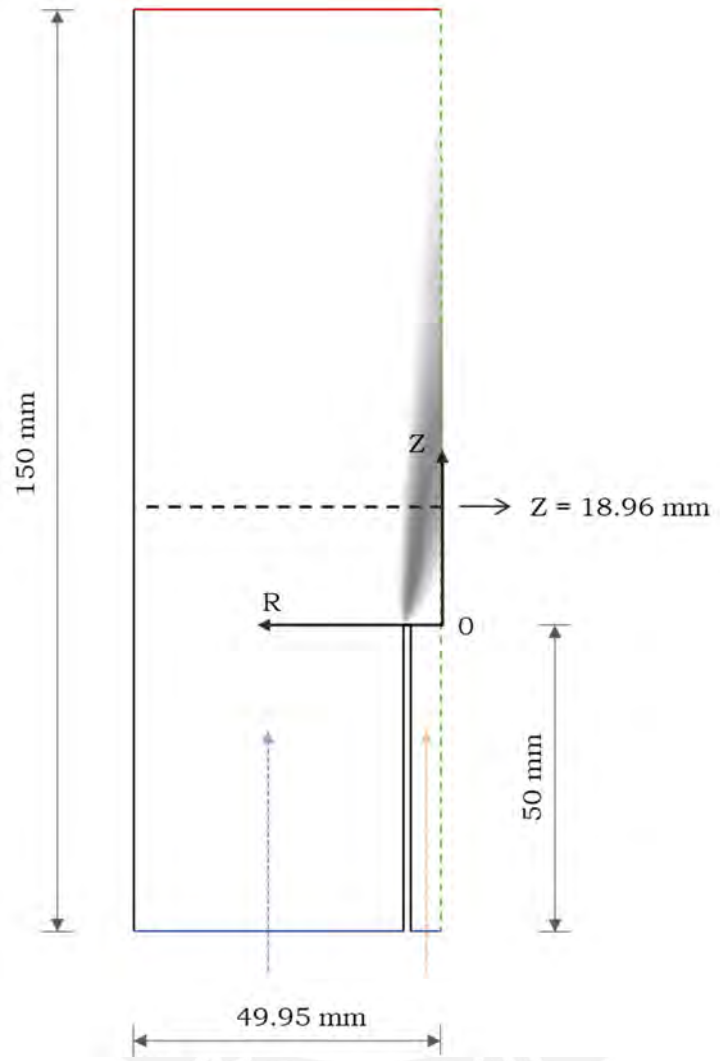



*Figura 21. Posición axial Z = 18.96 mm usada para los evaluar perfiles radiales de temperatura y SVF en esta sección.*

(a) (b)

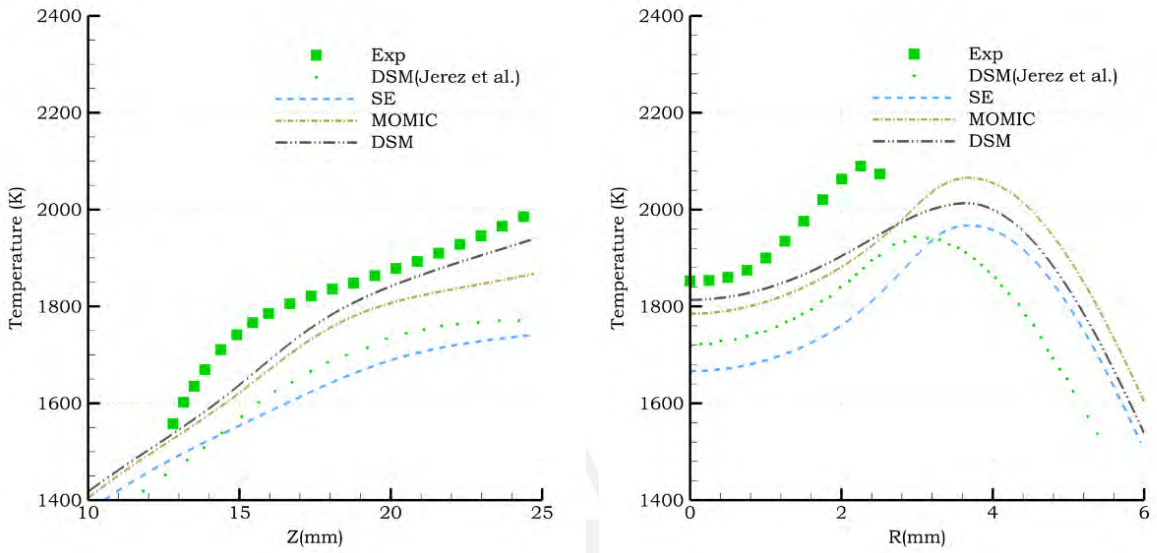



*Figura 22. Perfiles de temperatura sobre la línea de centro de la llama (a) y sobre la dirección radial en la posición Z = 18.96 mm.*

A su vez, los perfiles de SVF sobre la línea de centro mostrados en la Figura 23 (a) indican que ninguno de los modelos de formación de hollín evaluados pudo reproducir adecuadamente la cantidad de hollín formada en dicha región. Los valores pico calculados numéricamente corresponden a 1,2 y 3 para los modelos SE, MOMIC y DSM. Esto genera una diferencia respecto al valor pico experimental de 3.3, 2.6 y 3.9 ppm, respectivamente. Discrepancias entre resultados numéricos y experimentales son también observadas en los perfiles radiales de SVF mostrados en la Figura 23 (b). En esta figura es posible notar que la posición radial del valor máximo de SVF no es correctamente reproducida por ninguno de modelos estudiados aquí, y sí por el modelo seccional evaluado anteriormente en el trabajo de Jerez et al. (2019). Los modelos de hollín evaluados en este trabajo presentan una distribución similar entre sí, en la que los resultados parecen estar desplazados hacia una posición radial mayor respecto a la curva experimental. De los modelos evaluados, el MOMIC es el modelo que permite representar más cercanamente a los datos experimentales.

(a) (b)

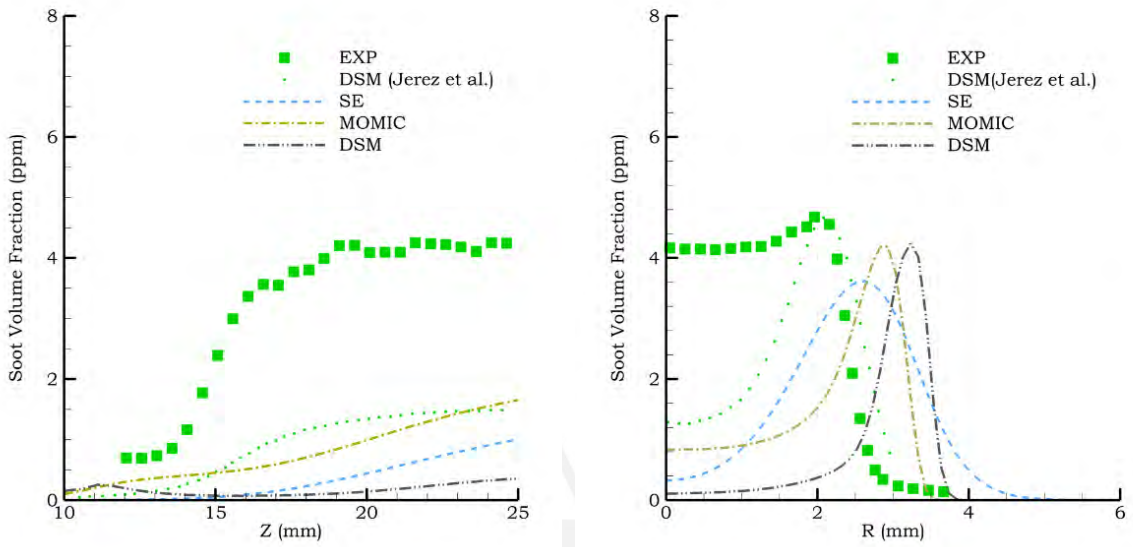



*Figura 23. Perfiles de fracción volumétrica de hollín (SVF) sobre la línea de centro de la llama (a) y sobre la dirección radial en la posición Z = 18.96 mm.*

## 4.3. Análisis de precursores de hollín

En esta sección, los posibles caminos reaccionarios para la formación de benceno, además de los grupos de PAH formados en la configuración de llama descrita, son analizados. Los modelos considerados para este análisis incluyen el modelo de cinética química KM2, el modelo de formación de hollín MOMIC y el modelo de radiación DOM. Primero, la Figura 24 muestra las tasas cinéticas de las principales reacciones químicas que conducen a la formación del benceno sobre la línea de centro y en las cuatro direcciones radiales definidas anteriormente, $Z_1$, $Z_2$, $Z_3$ y $Z_4$. Específicamente, las reacciones evaluadas incluyen la recombinación de propargilo (R1), la reacción de acetileno con el radical n-C4H5 (R2), la isomerización de fulveno (R3) y la reacción de tolueno (C6H5CH3) con H (R4), las cuales corresponden a las líneas definidas con guiones y dos puntos (R1), guiones y puntos (R2), guiones (R3) y puntos (R4), respectivamente.

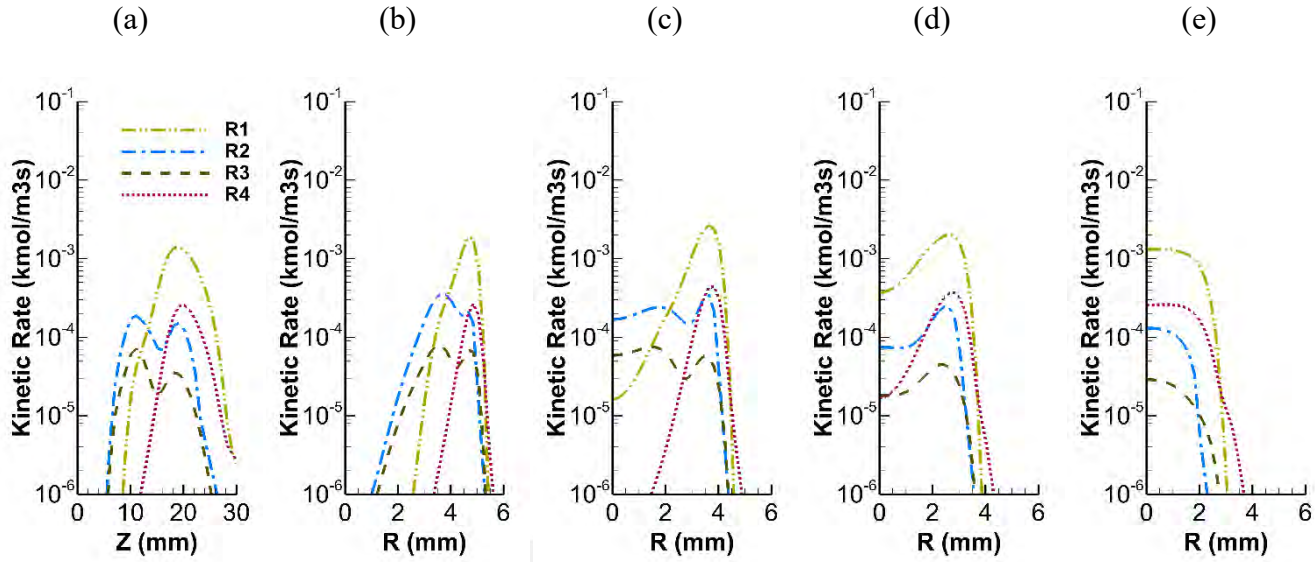



*Figura 24. Perfiles de tasas cinéticas de las reacciones químicas que conducen a la formación de benceno. a: línea de centro. b: $Z_1$=5 mm. c: $Z_2$=10 mm. d: $Z_3$=15 mm. e: $Z_4$=20 mm.*

Según los resultados mostrados en la Figura 24, para la llama estudiada, la reacción entre acetileno y el radical n-$C_4H_5$ (reacción R2) es más significante sobre las primeras etapas de la llama, con una tasa de 2E-04 kmol/m$^3$s. Por otro lado, a medida que la llama se acerca a la zona de oxidación, la recombinación de propargilo (reacción R1), pasa a ser la reacción dominante y la que finalmente determina la formación máxima de benceno con un pico alrededor de 2E-03 kmol/m$^3$s. De esta figura es posible observar también, que la formación del primer anillo aromático por isomerización de fulveno (reacción R3) ocurre en regiones similares a la recombinación de propargilo, pero con tasas de reacción más lentas, cuyo pico posee un valor de 2E-04 kmol/m$^3$s. De igual manera, el perfil de la tasa de reacción de tolueno con un átomo de hidrógeno (reacción R4) asemeja la distribución de la reacción de acetileno con el radical n-C4H5, con menos de un orden de magnitud menor.

La Figura 25 muestra a su vez perfiles de fracciones molares de los principales PAH ($C_6H_6$, $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{10}$ y $C_{16}H_{10}$) sobre la línea de centro Z. Cabe señalar que A1, A2, A3 y A4, representan, respectivamente, benceno ($C_6H_6$), naftaleno ($C_{10}H_8$), fenantreno ($C_{14}H_{10}$) y pireno ($C_{16}H_{10}$). Adicionalmente, siguiendo el trabajo de Jerez et al. (2019), la Figura 25 (b) a (e)

muestra las concentraciones molares de los PAH agrupados por su número de anillos aromáticos (1, 2, 3 y 4 anillos) a lo largo de la línea de centro Z.

(a) (b) (c) (d) (e)

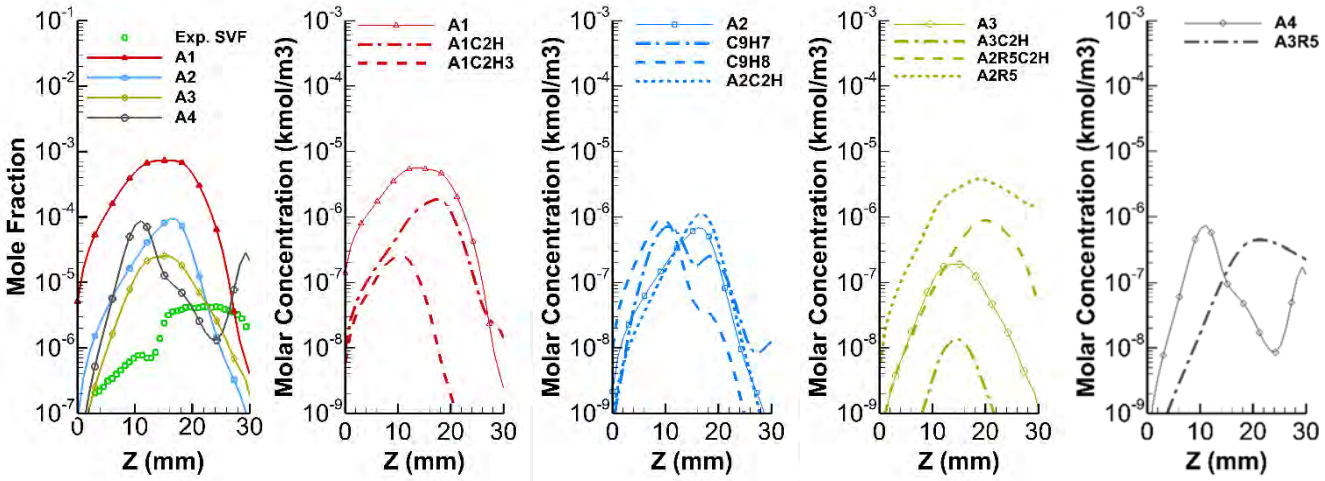



*Figura 25. Fracciones molares (a) y concentraciones molares agrupados por (b) uno (c) dos, (d) tres y (e) cuatro anillos aromáticos sobre la línea de centro Z. El SVF experimental es representado por símbolos cuadrados.*

Observando la Figura 25 (a), de A1 a A3, cada PAH alcanza un pico sobre la posición axial Z igual a 15, 16 y 15 mm, respectivamente. Particularmente A4 posee una distribución bimodal con un primer pico en 11 mm y otro en 29 mm. Por otro lado, el SVF medido experimentalmente alcanza un primer pico en la posición axial 11mm y en el rango de Z entre 15 y 25 mm. Estas coincidencias parecen sugerir que precisamente hay una relación entre las fracciones molares de los PAH evaluados y el SVF experimental. Nótese también que, los valores de concentración máxima de PAH mantienen una concentración en el rango de 1E-03 y 1E-05 kmol/m$^3$. De la Figura 25 (b) a (e) es posible observar que, las especies de PAH más abundantes para cada grupo aromático son el benceno, A2C2H, acenaftileno (A2R5) y pireno. También cabe destacar que los PAH más abundantes alcanzan un pico en el intervalo de Z entre 10 y 20 mm, lo que coincide, en parte, con las localizaciones experimentales de los picos de concentración de hollín que se observan en la Figura 25 (a). Los picos de las concentraciones molares para los PAH referidos son 5E-06, 1E-06, 4E-06 y 7E-07 kmol/m$^3$, respectivamente.

Es importante notar también que los compuestos aromáticos con inserciones de anillos de cinco miembros (A2R5, A3R5) presentan concentraciones comparables a los PAH con estructura de anillos de seis miembros (A3 y A4). Este último resultado resalta la importancia (al menos para llamas como las estudiadas aquí ) de los PAH con anillos de cinco miembros, y su relevancia para el crecimiento de los PAH (Schulz et al., 2019).

### 4.4. Resultados adicionales – Análisis paramétrico del modelo MOMIC

En esta sección, los resultados de la evaluación de dos parámetros particulares del modelo MOMIC son presentados. Aunque el modelo MOMIC está basado en principios físicos y químicos reales, hay un grupo de constantes empíricas y parámetros que el modelo emplea y que es necesario ajustar para reproducir la data experimental caracterizando diferentes tipos de llamas. Dos parámetros comúnmente modificados son el *sticking coefficient* $\gamma$, usado en la nucleación y el factor estérico $\alpha$, presente en los mecanismos de crecimiento superficial por $C_2H_2$ y oxidación por $O_2$. El uso de ambos factores fue discutido en la Sección 2.3. Específicamente, el *sticking coefficient* es empleado en la Ec. (30) y el factor estérico es detallado en la Ec. (40).

El parámetro empleado en este trabajo para analizar la sensibilidad de las predicciones de hollín con el *sticking coefficient* y el factor estérico es la fracción volumétrica de hollín integrada radialmente $\beta$. Este parámetro es calculado aquí como,

$$\beta = 2\pi \int r\, svf\, dr \tag{83}$$

donde r es la coordenada radial y $svf$ es la fracción volumétrica de hollín. Esta es una forma conveniente de evaluar los parámetros del modelo MOMIC en la presente configuración de llama 2D axisimétrica.

Primero, la Figura 26 muestra la fracción volumétrica de hollín integrada radialmente $\beta$ obtenida para una serie de valores constantes de *sticking coefficient* $\gamma$. Cabe señalar como punto

de referencia que el valor tomado originalmente en el modelo corresponde a 0.001. Los resultados mostrados en esta figura fueron calculados empleando el factor estérico formulado por Appel et al. (2000). En la Figura 26 es posible observar que, aunque el *sticking coefficient* no afecta la posición axial en la que hay un máximo de cantidad de hollín, sí afecta directamente en la cantidad de hollín producida. En este caso de estudio, en particular, el valor de *sticking coefficient* que permitió alcanzar un resultado más cercano al perfil experimental fue de 0.005. Vale la pena destacar también que, comparando las diferentes curvas obtenidas para los valores de *sticking coefficient* evaluados, los valores máximos de $\beta$ sugieren que hay una mayor sensibilidad en la predicción de hollín a valores cada vez más grandes de *sticking coefficient*, en este caso en el rango de 0.001 y 0.01.

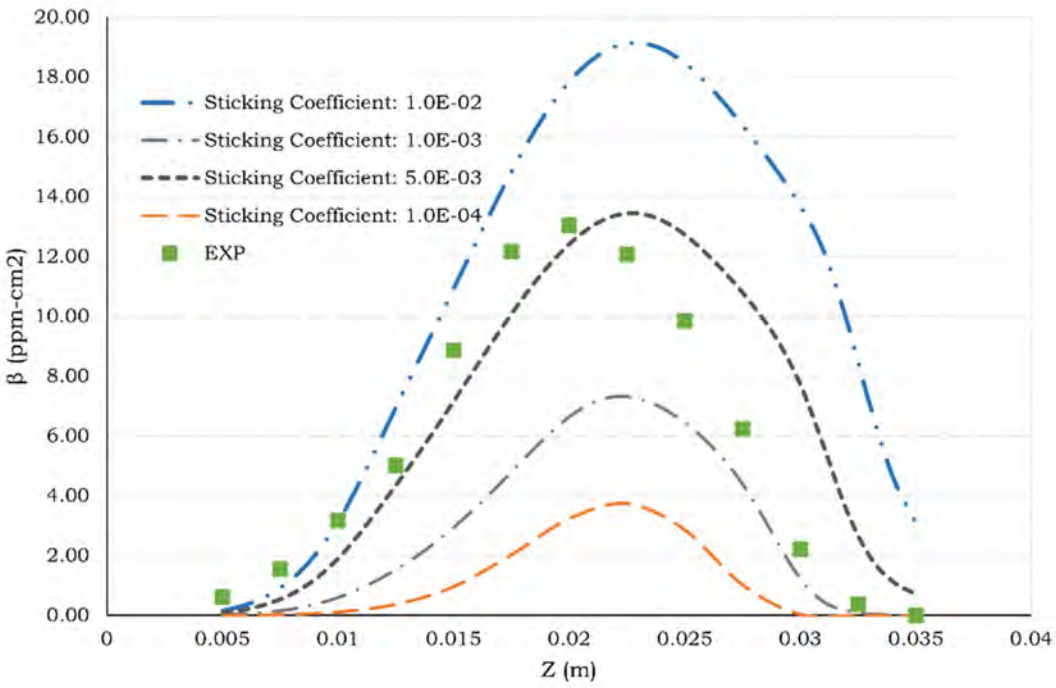



*Figura 26. Perfiles axiales de fracción volumétrica de hollín integrada radialmente para diferentes sticking coefficients. Los símbolos cuadrados corresponden a la data experimental de Jerez et al. (2019)*

De forma similar, la Figura 27 muestra la fracción volumétrica de hollín a lo largo de la línea de centro para diferentes valores constantes del factor estérico $\alpha$, y para el valor de $\alpha$ calculado usando la expresión propuesta por Appel et al. (2000). Nótese que el valor constante

usado en el desarrollo del modelo es de 0.35. Los resultados mostrados en esta figura fueron obtenidos usando un valor constante de *sticking coefficient* igual a 0.005. En la Figura 27 es observado que tanto con un valor constante como con uno proveniente de la formulación de Appel et al. (2000) es posible acercarse al perfil de $\beta$ experimental. Particularmente, la posición axial del valor máximo de $\beta$ experimental es reproducido numéricamente usando un valor constante de factor estérico igual a 0.2, mientras que el resultado obtenido con el $\alpha$ de Appel et al. (2000) se acerca más a la magnitud máxima de $\beta$ experimental. El perfil de $\beta$ correspondiente a un valor de factor estérico constante de 0.15 muestra la influencia de este parámetro tanto en la magnitud como en la distribución de hollín formado. Finalmente, las diferencias observadas en los perfiles de $\beta$ obtenidos numéricamente, tanto en magnitud como en tendencia, pueden estar asociadas con la influencia que tiene el factor estérico en los mecanismos de crecimiento superficial por $C_2H_2$ y oxidación por $O_2$.

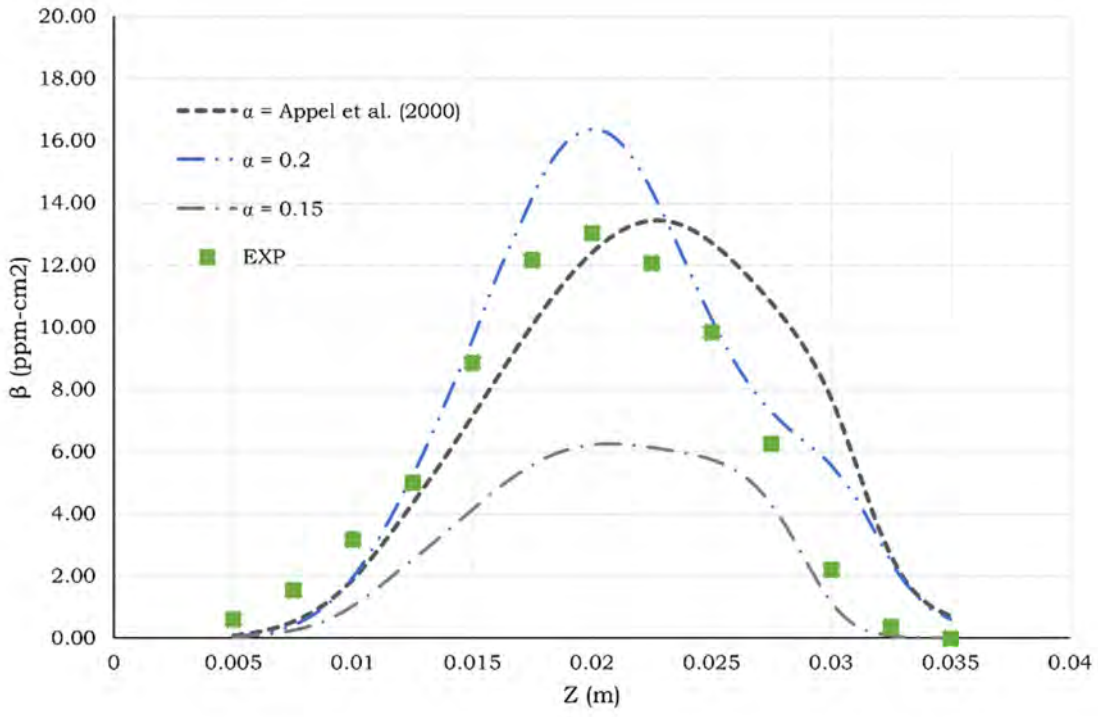



*Figura 27. Perfiles axiales de fracción volumétrica de hollín integrada radialmente para diferentes factores estéricos. Los símbolos cuadrados corresponden a la data experimental de Jerez et al. (2019)*

# CONCLUSIONES

En este trabajo, diferentes modelos de la formación de hollín en llamas laminares difusivas fueron inicialmente desarrollados, y luego los resultados obtenidos con estos modelos fueron comparados con datos experimentales disponibles en la literatura. Más específicamente, primero, tres mecanismos cinéticos, ABF, NBP y KM2, desarrollados y validados previamente para diferentes configuraciones de llama, fueron comparados con el objetivo de entender las implicaciones que involucra emplear estos mecanismos en el modelamiento de hollín en llamas laminares como las analizadas en este trabajo. Este estudio comparativo fue realizado en base a las principales especies químicas que intervienen en los modelos de hollín, i.e., acetileno ($C_2H_2$), radical hidroxilo (OH), y las especies aromáticas benceno ($C_6H_6$), naftaleno ($C_{10}H_8$), fenantreno ($C_{14}H_{10}$) y pireno ($C_{16}H_{10}$). Según los resultados obtenidos, las diferencias encontradas para las especies químicas pequeñas ($C_2H_2$ y OH) son mínimas. A su vez, las concentraciones de benceno y naftaleno calculadas difieren entre sí en menos de un orden de magnitud. Sin embargo, estas diferencias empiezan a incrementarse para PAH más pesados, donde diferencias de casi uno y dos órdenes de magnitud son observadas en los perfiles de A3 y A4, respectivamente. El hecho de que el KM2 sea, de los mecanismos estudiados aquí, el más reciente y que incluya en su descripción caminos reaccionarios más extensivos de PAH, sugiere que este mecanismo debería ser considerado como punto de referencia en las comparaciones de los resultados. Esto implica que, en el modelamiento de la nucleación de hollín, el uso de PAH más pesados (como el pireno) predichos por los mecanismos ABF y NBP no sería adecuado.

Seguidamente, tres modelos diferentes de formación de hollín, i.e., semiempírico (SE), método de momentos (MOMIC), y método seccional (DSM), fueron analizados. De los resultados obtenidos puede concluirse que, aunque el modelo semiempírico obtiene ciertas características del hollín formado, esto es, un máximo sobre el ala de llama, el campo de hollín

experimental no es reproducido correctamente con este modelo. Las discrepancias asociadas pueden deberse a diversos aspectos, incluyendo (i) el modelamiento simplificado de los mecanismos de formación de hollín, (ii) el uso de variables empíricas desarrolladas originalmente para llamas premezcladas, y (iii) el uso del acetileno como única especie precursora. Contrariamente, de los modelos evaluados, el modelo MOMIC es el que alcanza un mejor acuerdo con la data experimental. Las diferencias encontradas en los resultados obtenidos con el MOMIC respecto a la fracción volumétrica de hollín experimental son ubicadas en la región central de la llama, algo que es observado también con el uso del modelo seccional evaluado por Jerez et al. (2019). Como es indicado en el trabajo referido, es posible que esto sea ocasionado por la subestimación del mecanismo de condensación de PAH sobre la superficie de hollín. Finalmente, los resultados obtenidos con el método seccional considerado en este trabajo no lograron mejorar a los correspondientes al MOMIC. Sin embargo, no es posible concluir que el modelo MOMIC sea el más adecuado para el modelamiento de hollín en la configuración de llama estudiada. Esto es debido a que los modelos evaluados dependen significativamente de la especie química precursora de hollín considerada, y tan solo un precursor de hollín fue evaluado para cada modelo en este trabajo. Para resolver esta cuestión, por lo tanto, futuros trabajos deberían considerar no solamente diferentes modelos de hollín, si no también diferentes tipos de especies precursoras.

Asimismo, un análisis sobre los posibles caminos reaccionarios que generan la formación del primer anillo aromático, así como la formación de diferentes PAH agrupados por su cantidad de anillos aromáticos fue evaluada. Para este caso particular, la reacción de acetileno y el radical n-C4H5 resulta importante sobre las primeras etapas de la llama, mientras que la recombinación de propargilo pasa a ser la reacción dominante a medida que la llama se acerca a la zona de oxidación. El análisis de las concentraciones molares de PAH demostró que, dentro de cada grupo de PAH, diferentes especies poseen concentraciones significantes y cuyo valor

pico está ubicado en el mismo rango de posiciones axiales que la fracción volumétrica experimental. Esto refuerza la idea de que tomar en consideración diferentes tipos de PAH para el cálculo de nucleación podría generar un resultado más cercano al SVF experimental.

Finalmente, a fin de observar el efecto que estos tienen sobre la predicción de hollín formado, un análisis de sensibilidad de los parámetros empíricos empleados en el modelo MOMIC fue también realizado aquí. Los resultados indicaron que el *sticking coefficient*, usado en la etapa de nucleación de las partículas de hollín, afecta únicamente la magnitud de hollín formado, más no su distribución. Por otro lado, el factor estérico, presente en los modelos de crecimiento superficial por $C_2H_2$ y oxidación por $O_2$, afecta el hollín formado no solo en magnitud, sino también en su distribución, y en la posición de los valores pico de hollín.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANSYS. (2021a). ANSYS Fluent Theory Guide, Release 21.2, ANSYS, Inc.

ANSYS. (2021b). ANSYS Fluent, Release 21.2, ANSYS Inc.

ANSYS. (2021c). ANSYS Fluent User's Guide, Release 21.2, ANSYS, Inc.

ANSYS. (2021d). ANSYS Fluent Customization Manual, Release 21.2, ANSYS, Inc.

Appel, J., Bockhorn, H., y Frenklach, M. (2000). Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: Laminar premixed flames of C2 hydrocarbons. *Combustion and Flame*, *121*(1–2), 122–136. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00135-2

Baird, W. M., Hooven, L. A., y Mahadevan, B. (2005). Carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts and mechanism of action. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, *45*(2–3), 106–114. https://doi.org/10.1002/em.20095

Balthasar, M., y Kraft, M. (2003). A stochastic approach to calculate the particle size distribution function of soot particles in laminar premixed flames. *Combustion and Flame*, *133*(3), 289–298. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(03)00003-8

Blanquart, G., Pepiot-Desjardins, P., y Pitsch, H. (2009). Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors. *Combustion and Flame*, *156*(3), 588–607. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.12.007

Bockhorn, H., D'Anna, A., Sarofim, A. F., y Wang, H. (2007). Combustion generated fine carbonaceous particles. En *Proceedings of an International Workshop held in VIlla Orlandi, Anacapri*. https://doi.org/10.5445/KSP/1000013744

Bourdrel, T., Bind, M. A., Béjot, Y., Morel, O., y Argacha, J. F. (2017). Effets cardiovasculaires de la pollution de l'air. *Archives of Cardiovascular Diseases*, *110*(11), 634–642. https://doi.org/10.1016/j.acvd.2017.05.003

Brookes, S. J., y Moss, J. B. (1999). Measurements of soot production and thermal radiation from confined turbulent jet diffusion flames of methane. *Combustion and Flame*, *116*(1–

2), 49–61. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(98)00027-3

Chuang, H. C., Jones, T., Chen, Y., Bell, J., Wenger, J., y Bérubé, K. (2011). Characterisation of airborne particles and associated organic components produced from incense burning. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *401*(10), 3095–3102. https://doi.org/10.1007/s00216-011-5209-7

Commodo, M., Kaiser, K., De Falco, G., Minutolo, P., Schulz, F., D'Anna, A., y Gross, L. (2019). On the early stages of soot formation: Molecular structure elucidation by high-resolution atomic force microscopy. *Combustion and Flame*, *205*, 154–164. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.03.042

D'Anna, A., y Sirignano, M. (2019). Detailed kinetic mechanisms of PAH and soot formation. *Computer Aided Chemical Engineering*, *45*, 647–672. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64087-1.00012-7

da Costa Ramos, L., Di Meglio, F., Da Silva, L. F. F., y Morgenthaler, V. (2020). Reduced Order Model of Laminar Premixed Inverted Conical Flames. *AIAA Scitech 2020 Forum*, *January*, 1–15. https://doi.org/10.2514/6.2020-0416

Eaves, N. A., Zhang, Q., Liu, F., Guo, H., Dworkin, S. B., y Thomson, M. J. (2016). CoFlame: A refined and validated numerical algorithm for modeling sooting laminar coflow diffusion flames. *Computer Physics Communications*, *207*, 464–477. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.06.016

Frenklach, M. (2002). Method of moments with interpolative closure. *Chemical Engineering Science*, *57*(12), 2229–2239. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00113-6

Frenklach, M., y Wang, H. (1991). Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. *Symposium (International) on Combustion*, *23*(1), 1559–1566. https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80426-1

Frenklach, M., y Wang, H. (1994). Detailed mechanism and modeling of soot particle formation. En *Springer Series in Chemical Physics* (Número 59). https://doi.org/10.1007/978-3-642-85167-4_10

Fuentes, A., Henríquez, R., Nmira, F., Liu, F., y Consalvi, J. L. (2013). Experimental and

numerical study of the effects of the oxygen index on the radiation characteristics of laminar coflow diffusion flames. *Combustion and Flame*, *160*(4), 786–795. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.12.005

Gleason, K., Carbone, F., Sumner, A. J., Drollette, B. D., Plata, D. L., y Gomez, A. (2021). Small aromatic hydrocarbons control the onset of soot nucleation. *Combustion and Flame*, *223*, 398–406. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.08.029

Guo, H., Liu, F., Smallwood, G. J., y Gülder, Ö. L. (2002). The flame preheating effect on numerical modelling of soot formation in a two-dimensional laminar ethylene-air diffusion flame. *Combustion Theory and Modelling*, *6*(2), 173–187. https://doi.org/10.1088/1364-7830/6/2/301

He, C. (2019). *Radiative Properties of Atmospheric Black Carbon (Soot) Particles with Complex Structures*. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-20587-4_5

Hoerlle, C. A. (2020). Modelling of soot formation based on the Discrete Sectional Method : CO2 effects and coupling with the FGM technique. En *Ph.D. Thesis*. UFRGS.

Jerez, A., Consalvi, J. L., Fuentes, A., Liu, F., y Demarco, R. (2018). Soot production modeling in a laminar coflow ethylene diffusion flame at different Oxygen Indices using a PAH-based sectional model. *Fuel*, *231*(February), 404–416. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.103

Johansson, K. O., Head-Gordon, M. P., Schrader, P. E., Wilson, K. R., y Michelsen, H. A. (2018). Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth. *Science*, *361*(6406), 997–1000. https://doi.org/10.1126/science.aat3417

Johnson, P. R., Chakrabarty, R. K., y Kumfer, B. M. (2020). Evaluation of semi-empirical soot models for nonpremixed flames with increased stoichiometric mixture fraction and strain: Evaluation of Semi-Empirical Soot Models. *Combustion and Flame*, *219*, 70–85. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.04.019

Kéromnès, A., Metcalfe, W. K., Heufer, K. A., Donohoe, N., Das, A. K., Sung, C. J., Herzler, J., Naumann, C., Griebel, P., Mathieu, O., Krejci, M. C., Petersen, E. L., Pitz, W. J., y

Curran, H. J. (2013). An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures. *Combustion and Flame*, *160*(6), 995–1011. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.01.001

Kholghy, M., Saffaripour, M., Yip, C., y Thomson, M. J. (2013). The evolution of soot morphology in a laminar coflow diffusion flame of a surrogate for Jet A-1. *Combustion and Flame*, *160*(10), 2119–2130. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.04.008

Kuo, K. K., y Acharya, R. (2012). Fundamentals of Turbulent Multi-Phase Combustion. En *Fundamentals of Turbulent Multi-Phase Combustion*. https://doi.org/10.1002/9781118107683

Law, C. K. (2006). *Combustion Physics*. Cambridge University Press.

Li, T., Mitra, T., Chu, C., Yuan, Y., y Thomson, M. J. (2021). Investigation of PAH and soot formation in a dimethyl ether (DME) laminar coflow diffusion flame. *Combustion and Flame*, *223*, 437–449. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.10.019

Liu, F., He, X., Ma, X., Zhang, Q., Thomson, M. J., Guo, H., Smallwood, G. J., Shuai, S., y Wang, J. (2011). An experimental and numerical study of the effects of dimethyl ether addition to fuel on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation in laminar coflow ethylene/air diffusion flames. *Combustion and Flame*, *158*(3), 547–563. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.10.005

Lohmann, U., Friebel, F., Kanji, Z. A., Mahrt, F., Mensah, A. A., y Neubauer, D. (2020). Future warming exacerbated by aged-soot effect on cloud formation. *Nature Geoscience*, *13*(10), 674–680. https://doi.org/10.1038/s41561-020-0631-0

Long, C. M., Nascarella, M. A., y Valberg, P. A. (2013). Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. *Environmental Pollution*, *181*, 271–286. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.009

Lopes M. B. Junqueira, N., Figueira da Silva, L. F., Da Costa Ramos, L., y Braga de Paula, I. (2021). *The influence of the learning data on the reduced order model of laminar non-premixed flames*. *January*. https://doi.org/10.26678/abcm.cobem2021.cob2021-0110

Lou, C., Li, Z., Zhang, Y., y Kumfer, B. M. (2021). *Soot formation characteristics in laminar coflow flames with application to oxy-combustion*. *227*, 371–383. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.01.018

Mansouri, A., Zimmer, L., Dworkin, S. B., y Eaves, N. A. (2020). Impact of pressure-based HACA rates on soot formation in varying-pressure coflow laminar diffusion flames. *Combustion and Flame*, *218*, 109–120. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.03.030

Martin, J. W., Salamanca, M., y Kraft, M. (2021). *Soot inception: Carbonaceous nanoparticle formation in flames*. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100956

Martos, F. J., Martín-González, G., y Herreros, J. M. (2018). Semi-empirical model for indirect measurement of soot size distributions in compression ignition engines. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, *124*(March), 32–39. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.03.081

Mendoza Orbegoso, E. M. (2013). Estudo Numerico de Radiaçao Termica e sua Interaçao com a Fuligem Formada na Combustao Turbulenta de Combustiveis Liquidos e Gasosos. En *Ph.D. Thesis*. PUCP-Rio.

Michelsen, H. A., Colket, M. B., Bengtsson, P. E., D'Anna, A., Desgroux, P., Haynes, B. S., Miller, J. H., Nathan, G. J., Pitsch, H., y Wang, H. (2020). A review of terminology used to describe soot formation and evolution under combustion and pyrolytic conditions. *ACS Nano*, *14*(10), 12470–12490. https://doi.org/10.1021/acsnano.0c06226

Mitra, T., Amidpour, Y., Chu, C., Eaves, N. A., y Thomson, M. J. (2020). On the growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a coflow diffusion flame of ethylene. *Proceedings of the Combustion Institute*, *38*(1), 1507–1515. https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.08.036

Modest, M. F., y Haworth, D. C. (2016). *Radiative Heat Transfer in Turbulent Combustion Systems: Theory and Applications*.

Netzell, K., Lehtiniemi, H., y Mauss, F. (2007). Calculating the soot particle size distribution function in turbulent diffusion flames using a sectional method. *Proceedings of the Combustion Institute*, *31 I*(1), 667–674. https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.081

Niranjan, R., y Thakur, A. K. (2017). The toxicological mechanisms of environmental soot (black carbon) and carbon black: Focus on Oxidative stress and inflammatory pathways. *Frontiers in Immunology*, *8*(JUN), 1–20. https://doi.org/10.3389/fimmu.2017.00763

Nmira, F., Consalvi, J. L., Demarco, R., y Gay, L. (2015). Assessment of semi-empirical soot production models in C1-C3 axisymmetric laminar diffusion flames. *Fire Safety Journal*, *73*, 76–90. https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2015.03.005

Poinsot, T., y Veynante, D. (2012). *Theoretical and Numerical Combustion (3rd edition)*. 534.

Pope, D., Johnson, M., Fleeman, N., Jagoe, K., Duarte, R., Maden, M., Ludolph, R., Bruce, N., Shupler, M., Adair-Rohani, H., y Lewis, J. (2021). Are cleaner cooking solutions clean enough? A systematic review and meta-analysis of particulate and carbon monoxide concentrations and exposures. *Environmental Research Letters*, *16*(8). https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac13ec

Qiu, L., Hua, Y., Zhuang, Y., Wei, J., Qian, Y., y Cheng, X. (2020). Numerical investigation into the decoupling effects of hydrogen blending on flame structure and soot formation in a laminar ethylene diffusion flame. *International Journal of Hydrogen Energy*, *45*(31), 15672–15682. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.033

Reddy, B. M., De, A., y Yadav, R. (2016). Numerical investigation of soot formation in turbulent diffusion flame with strong turbulence-chemistry interaction. *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, *8*(1), 1–11. https://doi.org/10.1115/1.4030694

Rigopoulos, S. (2019). Modelling of Soot Aerosol Dynamics in Turbulent Flow. *Flow, Turbulence and Combustion*, *103*(3), 565–604. https://doi.org/10.1007/s10494-019-00054-8

Roy, S. P. (2014). Aerosol-dynamics-based soot modeling of flames. En *Ph.D. Thesis*. Pennsylvania State University.

Sayed-Kassem, A., Gillon, P., Idir, M., y Gilard, V. (2019). On the Effect of a DC Electric Field on Soot Particles' Emission of a Laminar Diffusion Flame. *Combustion Science and Technology*, *194*(1), 213–224. https://doi.org/10.1080/00102202.2019.1678901

Schulz, C., Kock, B. F., Hofmann, M., Michelsen, H., Will, S., Bougie, B., Suntz, R., y Smallwood, G. (2006). Laser-induced incandescence: Recent trends and current questions. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, *83*(3), 333–354. https://doi.org/10.1007/s00340-006-2260-8

Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., y Noone, K. (1998). Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. En *Physics Today* (Vol. 51, Número 10). https://doi.org/10.1063/1.882420

Slavinskaya, N. A., y Frank, P. (2009). A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames. *Combustion and Flame*, *156*(9), 1705–1722. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.04.013

Slavinskaya, N., Mirzayeva, A., Whitside, R., Starke, J. H., Abbasi, M., Auyelkhankyzy, M., y Chernov, V. (2019). A modelling study of acetylene oxidation and pyrolysis. *Combustion and Flame*, *210*, 25–42. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.08.024

Smith, T. F., Shen, Z. F., y Friedman, J. N. (1982). Evaluation of coefficients for the weighted sum of gray gases model. *Journal of Heat Transfer*, *104*(4), 602–608. https://doi.org/10.1115/1.3245174

Smoluchowski, M. . (1917). Mathematical theory of the kinetics of coagulation of colloidal systems. *Z. Phys. Chem. 92*, 129–168.

Snegirev, A., Markus, E., Kuznetsov, E., Harris, J., y Wu, T. (2018). On soot and radiation modeling in buoyant turbulent diffusion flames. *Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung*, *54*(8), 2275–2293. https://doi.org/10.1007/s00231-017-2198-x

Valencia, S., Ruiz, S., Manrique, J., Celis, C., y Silva, L. F. F. da. (2021). *Soot modeling in turbulent diffusion flames: review and prospects TI2 - Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering* (Números 1678–5878). https://doi.org/10.1007/s40430-021-02876-y

Versteeg y Malalasekera. (2005). An Introduction to Parallel Computational Fluid Dynamics. En *IEEE Concurrency* (Vol. 6, Número 4). https://doi.org/10.1109/mcc.1998.736434

Veshkini, A., Dworkin, S. B., y Thomson, M. J. (2016). Understanding soot particle size evolution in laminar ethylene/air diffusion flames using novel soot coalescence models. *Combustion Theory and Modelling*, *20*(4), 707–734. https://doi.org/10.1080/13647830.2016.1169319

Wang, H., You, X., Joshi, A., Davis, S., Laskin, A., Egolfopoulos, F. N., y Law, C. K. (2007). *USC Mech Version II*. http://ignisuscedu/USC_Mech_II.htm

Wang, Hai. (2011). Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, *33*(1), 41–67. https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.09.009

Wang, Yang, Liu, X., Gu, M., y An, X. (2019). Numerical Simulation of the Effects of Hydrogen Addition to Fuel on the Structure and Soot Formation of a Laminar Axisymmetric Coflow C2H4/(O2-CO2) Diffusion Flame. *Combustion Science and Technology*, *191*(10), 1743–1768. https://doi.org/10.1080/00102202.2018.1532413

Wang, Yu, y Chung, S. H. (2019). Soot formation in laminar counterflow flames. *Progress in Energy and Combustion Science*, *74*, 152–238. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.05.003

Wang, Yu, Raj, A., y Chung, S. H. (2013). A PAH growth mechanism and synergistic effect on PAH formation in counterflow diffusion flames. *Combustion and Flame*, *160*(9), 1667–1676. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.03.013

Watson, A. Y., y Valberg, P. A. (2001). Carbon black and soot: Two different substances. *American Industrial Hygiene Association Journal*, *62*(2), 218–228. https://doi.org/10.1080/15298660108984625

Wick, A., Frenklach, M., y Pitsch, H. (2020). Systematic assessment of the Method of Moments with Interpolative Closure and guidelines for its application to soot particle dynamics in laminar and turbulent flames. *Combustion and Flame*. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.01.007

Yadav, R., Kushari, A., Verma, A. K., y Eswaran, V. (2013). Weighted sum of gray gas modeling for nongray radiation in combusting environment using the hybrid solution methodology. *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, *64*(2), 174–197.

https://doi.org/10.1080/10407790.2013.784147

Zhang, Q. (2009). Detailed Modeling of Soot Formation/Oxidation in Laminar Coflow Diffusion Flames. En *Ph.D. Thesis*. University of Toronto.

Zhang, T., Zhao, L., Kholghy, M. R., Thion, S., y Thomson, M. J. (2019). Detailed investigation of soot formation from jet fuel in a diffusion flame with comprehensive and hybrid chemical mechanisms. *Proceedings of the Combustion Institute*, *37*(2), 2037–2045. https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.012

Zhou, D., y Yang, S. (2021). Soot-based Global Pathway Analysis: Soot formation and evolution at elevated pressures in co-flow diffusion flames. *Combustion and Flame*, *227*, 255–270. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.01.007

Zimmer, L., y Pereira, F. (2020). Limitations of simplified models to predict soot formation in laminar flames. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, *42*(6). https://doi.org/10.1007/s40430-020-02412-4

Zimmer, Leonardo, Pereira, F. M., van Oijen, J. A., y de Goey, L. P. H. (2017). Investigation of mass and energy coupling between soot particles and gas species in modelling ethylene counterflow diffusion flames. *Combustion Theory and Modelling*, *21*(2), 358–379. https://doi.org/10.1080/13647830.2016.1238512

# APÉNDICES

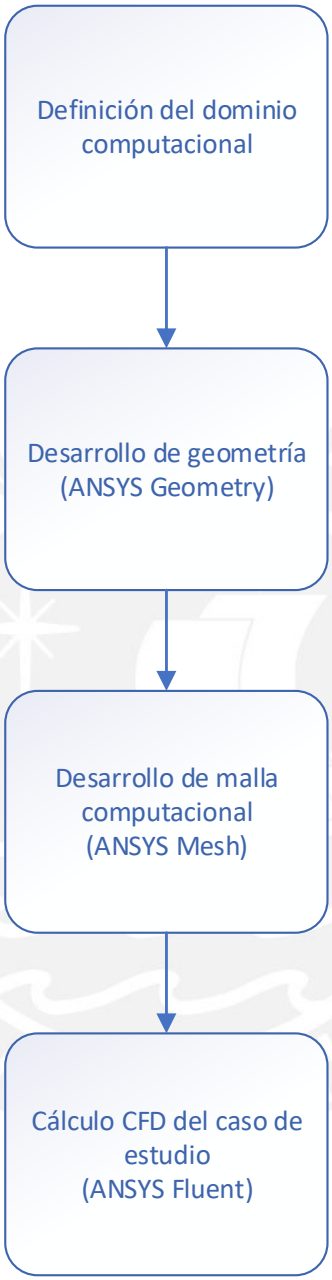
## Apéndice A: Terminología

En este primer apéndice, los términos y conceptos relacionados a la formación de hollín son definidos. Esta terminología fueron tomada de la literatura revisada en la definición del estado del arte.

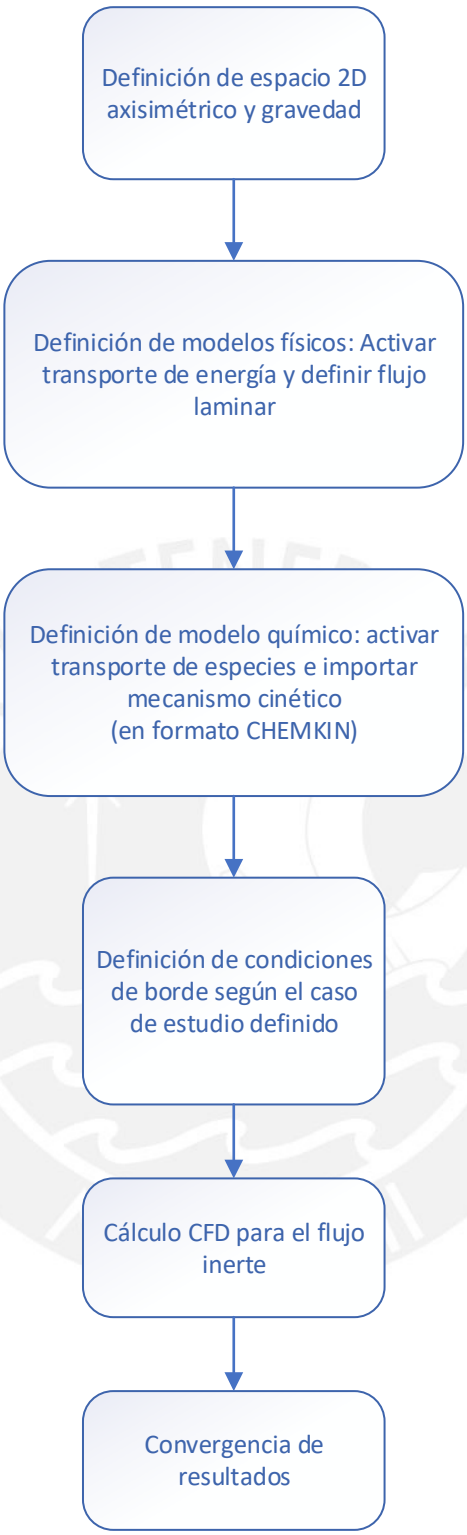
- **Agregados**: Estructuras de hollín conformadas por la unión de partículas en un punto de contacto resultando en una geometría fractal
- **Densidad numérica**: variable que mide el número de partículas por unidad de volumen
- **Difusión**: proceso molecular producido por gradientes de concentraciones de especies y temperatura, que ocasiona una transferencia de masa o energía de una región de mayor a una de menor valor
- **Dimerización:** unión de dos moléculas iguales que da lugar a un producto que conserva las estructuras de sus reactantes.
- **Enlace pi:** enlace covalente doble entre orbitales p
- **Especies químicas**: conjunto de sustancias químicas en fase gaseosa producidas durante la combustión de hidrocarburos, pueden ser átomos o moléculas que contienen elementos como carbono, hidrógeno y oxígeno.
- **Especies precursoras**: especies químicas que tienen un rol importante en la nucleación y crecimiento de partículas de hollín.
- **Factor estérico**: factor introducido en una reacción química para considerar la probabilidad de que las moléculas reactantes colisionen en la posición y orientación correcta (en las partes reactivas de su geometría)
- **Hollín**: partículas que contienen principalmente carbono, productos de la pirólisis o combustión incompleta de hidrocarburos
- **Llama difusiva**: tipo de llama donde los fenómenos de difusión son fundamentales para la mezcla de reactantes a nivel molecular
- **Moléculas alifáticas:** moléculas orgánicas conectadas por enlaces, simples, dobles y triples que forman estructuras no aromáticas
- **Moléculas aromáticas:** moléculas orgánicas que forman estructuras de anillo unidas por enlaces pi deslocalizados
- **Partículas incipientes**: Primeras partículas formadas durante la nucleación
- **PAH**: Hidrocarburos policíclicos aromáticos, moléculas compuestas por anillos aromáticos

- **Partículas**: unidades esféricas con propiedades diferentes a la fase gaseosa
- **Pirolisis**: fragmentación de especies químicas producidas por temperaturas relativamente altas.
- **Radicales:** especies químicas que poseen un electrón de valencia no emparejado, caracterizados por ser altamente reactivos
- **Resonancia:** estructura molecular que posee un electrón libre que no tiene una localización fija

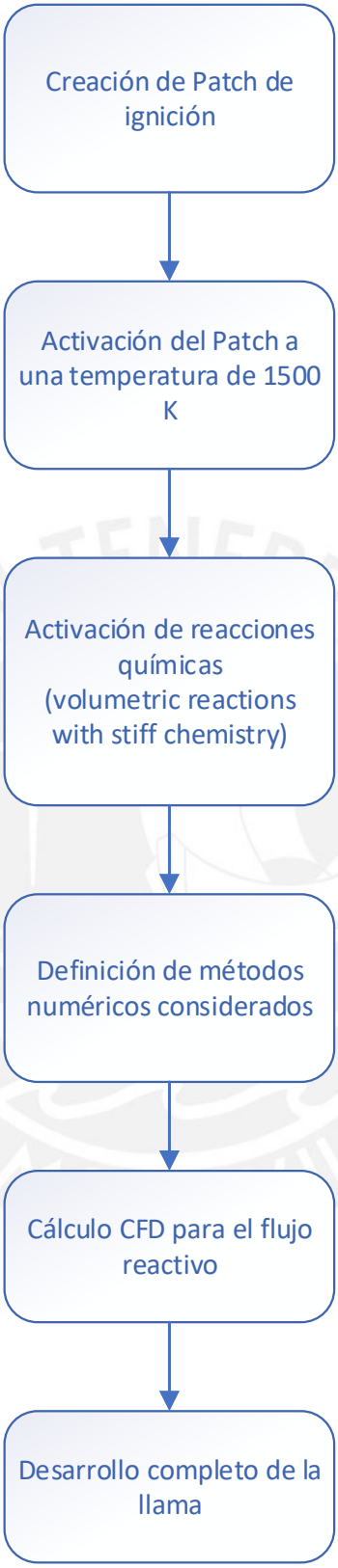
## Apéndice B: Esquemas de implementación




*Esquema 1. Metodología de desarrollo de caso de estudio en ANSYS Fluent.*




*Esquema 2. Procedimiento para la simulación de flujo inerte en ANSYS Fluent.*




*Esquema 3. Procedimiento para la simulación de flujo reactivo en ANSYS Fluent.*

*Esquema 4. Procedimiento para el refinamiento de malla computacional en ANSYS Fluent.*

*Esquema 5. Procedimiento de implementación de UDF en ANSYS Fluent.*

## Apéndice C: Lista de publicaciones

Ruiz, S., Valencia, S., Celis, C., Figueira da Silva, L. F., 2022. “Parametric study of empirical constants used in soot formation models based on interpolative closure methods of moments”. In 19th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering – ENCIT 2022.

Ruiz, S., Celis, C., Figueira da Silva, L. F., 2021. “Soot precursors analysis using detailed chemical kinetic mechanisms in an ethylene/air diffusion flame”. In 26th International Congress of Mechanical Engineering – COBEM 2021. Online.

Valencia, S., Ruiz, S., Manrique, J., Celis, C., y Silva, L. F. F. da. (2021). Soot modeling in turbulent diffusion flames: review and prospects TI2 - Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering (Números 1678–5878). https://doi.org/10.1007/s40430-021-02876-y