



Universidad de Valladolid

Escuela de Ingenierías Industriales

Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica

TESIS DOCTORAL

**Caracterización de mezclas de combustibles para
motores térmicos en una bomba de combustión a
volumen constante**

Presentada por **David Iglesias Hoyos** para optar al grado de
Doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:
Francisco V. Tinaut Fluixá

Valladolid, 2015

**Caracterización de mezclas de combustibles para motores térmicos en una bomba
de combustión a volumen constante**

© *David Iglesias Hoyos*

*Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica
Escuela de Ingenierías Industriales
Universidad de Valladolid
47011. Valladolid (España)*

Resumen

La cada vez más restrictiva legislación en cuanto a lo que a emisiones contaminantes y acústicas se refiere y la delicada situación medioambiental han impulsado el estudio e investigación de nuevos conceptos de combustión en motores de combustión interna alternativos enfocados a la reducción de dichas emisiones y el ruido, resultante del aumento rápido de la presión en el cilindro debida a la violenta inflamación de la mezcla combustible/aire, a la disminución del consumo de combustible y a un aumento en las prestaciones. En este marco, muchos de los grupos de investigación han enfocado sus esfuerzos a arrojar algo de luz en esta dirección, siendo uno de los conceptos más desarrollados y estudiados el de HCCI (*Homogeneous Charge Compression Ignition*), concepto que trata de aunar las ventajas en cuanto a polución de los motores de encendido provocado y encendido por compresión.

La presente Tesis Doctoral se enmarca en este contexto y trata de aportar su pequeño grano de arena para hacer del mundo de la combustión un entorno más eficiente y medioambientalmente más amigable. En ella, se experimenta con mezclas combustibles en una bomba de combustión a volumen constante, analizando las variables caracterizadoras del proceso, determinando, mediante modelos de diagnóstico, la velocidad de combustión, una de las propiedades fundamentales en la combustión de mezclas combustible-aire.

En el estudio se hace una comparativa de los resultados de la velocidad de combustión de experimentos en los que se varía el dosado de una mezcla de nheptano (C_7H_{16})/aire llevados a cabo por un lado en una bomba de combustión esférica midiendo el aumento de la presión en el interior de la cámara y por otro en una bomba de combustión cilíndrica capturando la evolución del frente de llama a través de técnicas Schlieren.

El trabajo recoge igualmente experimentos con mezclas de distintos porcentajes de nheptano (C_7H_{16}) y tolueno (C_7H_8) (combustibles líquidos a presión y temperatura ambiente) con aire a distintas condiciones de presión (p), temperatura (T) y dosado relativo (F_7). Se analiza la morfología de las curvas de la velocidad de combustión de dichos experimentos y se obtienen las correlaciones de las mismas para los distintos regímenes del frente de llama que se pueden observar en cada caso. Se recoge la quimioluminiscencia de los radicales $OH\cdot$ y $CH\cdot$ que se emite durante cada experimento utilizando fotomultiplicadores dotados de filtros centrados en las frecuencias de los radicales colocados en accesos a la cámara de combustión a través de cristales de cuarzo, analizándose la señal con el resto de parámetros característicos de la combustión. Se comparan los resultados con los de otros autores de la bibliografía.

Como ejemplo de experimentos con combustibles gaseosos a presión y temperatura ambiente, se analiza el efecto de la adición de distintas concentraciones de Hidrógeno (H_2) en las curvas de la velocidad de combustión y quimioluminiscencia en mezclas de metano (CH_4) y aire variando la presión y temperatura iniciales.

Por último, se muestra el diseño de una nueva bomba de combustión dotada de accesos visuales intentando recoger la experiencia del autor en su estancia de tres meses en la *University of Leeds*.

Este resumen recoge fundamentalmente el conocimiento que el autor ha adquirido durante este viaje, haciendo de la misma una experiencia muy didáctica y enriquecedora.

“Entre la verdad y la mentira puede no haber más que cuatro dedos: la distancia que separa la oreja del ojo. Porque lo que te contaron puede no ser verdad, si te mentían. Pero lo que tú has visto con tus propios ojos sabes que es cierto, y para ti es innegable ya. Por donde vayas luego proclamarás esa verdad, de la que eres testigo. Y ya no te dejará, porque lo has visto.”

Proverbio saharauí

Agradecimientos

En estos momentos, ahora que quién esto escribe se sienta delante de la pantalla del ordenador, suelta aire, siendo consciente de que un periodo importante de su vida toca a su fin, es cuando uno trata de no ser injusto con todas aquellas personas que han sido activo importante para estar situado en esta tesitura de dar carpetazo a la tesis doctoral.

Quisiera expresar en primer lugar mi más sincero agradecimiento a mi director de tesis, Dr. Francisco Vicente Tinaut Fluixá, Paco, por toda la ayuda prestada durante todos estos años de motivación investigadora, en especial en esta última época de devaneo de sesos para encontrar la mejor forma de presentar el trabajo desarrollado y recogerlo en un taco de papel. Gracias por tu dedicación y esfuerzo para sacar tiempo y entregárselo altruistamente a este doctorando. Tus consejos, forma de pensar y rigor son algo que me llevo de esta época y me servirán de ejemplo para mi vida laboral.

Me gustaría nombrar también a Dr. Andrés Melgar Bachiller, cuya personalidad, forma de ser y demoledora capacidad son para enmarcar. Gracias por tus consejos personales y profesionales que me ayudaron a abrir los ojos cuando más lo necesitaba.

Y una mención especial y cariñosa a Dra. Blanca Giménez Olavarría, cuyos certeros consejos y distendidas conversaciones me ayudaron a no sucumbir en los momentos más duros, sobre todo cuando la enfermedad parecía que era lo único que importaba. Muchas gracias porque es en los malos momentos cuando los detalles te marcan y ya no te abandonan.

Igualmente, no puedo dejar de expresar mi gratitud a Dr. Alfonso Horrillo Güemes, quién, con sincera preocupación, intentó encontrar una oportunidad laboral que me permitiera seguir ligado al mundo de la investigación en el último tramo de mi beca FPI. Alfonso, lo de menos es que no cuajara.

Además, quisiera recordar en estas líneas al grupo de doctorandos del grupo *MYER* de la *UVa* que compartieron experiencias durante mi estancia en el *Laboratorio de Motores*. En primer lugar a Dr. Hannes Laget, quién puso la semilla para comenzar esta personal aventura, haciendo que todo pareciera fácil. Siempre será un gustazo coincidir en cualquier lugar del mundo contigo. A Dr. Juan Fernando Pérez, compañero de idealismo, porque tu pasión mueve montañas. Te debo una visita a Colombia y una charla tranquila. A Miriam Reyes, por esas comidas al calor del microondas, ese agradable curso en el *IFP*, esa boda tan divertida y la quimioluminiscencia. A Álvaro Lafuente, porque tu capacidad de análisis siempre fue fuente de inspiración, además de compartir bicicleta y ausencia de bazo. A Dr. Carlos de Andrés, por esas buenas conversaciones, conciertos y paseos por la montaña. Aprendí mucho contigo durante tu proyecto fin de carrera. A Álvaro Pérez, porque siempre encontré en ti ánimo y comprensión. Ánimo para ti en este último empujón. A Miguel, técnico de laboratorio, por sacarme de más de un lío con la bomba de combustión. Gracias por tu cercanía, hospitalidad y disponibilidad continuas. Y a Miguel Santos, por apreciar el tiempo que compartimos durante tu proyecto fin de carrera. Espero que aprendieras tanto como yo en aquella etapa.

Quisiera agradecer igualmente al Professor C.G.W. Sheppard y a Dr. Malcom Lawes su disponibilidad para compartir su *daily routine* en el grupo de combustión de *The University of Leeds*. Muchas gracias también a Ahmed y Navanshu porque su amabilidad e interesante conversación me hicieron sentir como en casa. Y especialmente a Amin, que tuvo la paciencia y la amabilidad de compartir conmigo sus conocimientos durante esos tres inolvidables meses. Espero que a todos os vaya bien.

También me gustaría acordarme de Dr. José Miguel Carot, quién me guió a través de los métodos estadísticos y me aconsejó sobre el uso de la validación cruzada. Y de todos los componentes de la

Universidad Politécnica de Valencia, con quienes también compartí buenos ratos en Rueil-Malmaison, y de la Universidad de Castilla La Mancha con quienes viví experiencias dentro del proyecto *COMEC*, en especial a Josep, que me escuchó en un momento complicado.

Esta tesis doctoral no hubiese llegado a buen puerto sin la diligente colaboración del personal de administración del Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica. Muchas gracias Beatriz y M^a Carmen. Sin vuestra ayuda e información este doctorando hubiese errado por las tinieblas administrativas.

Me gustaría también destacar las largas horas de trabajo y viajes con mis compañeros de Delphi en estos últimos cinco años y a la empresa por darme el sustento económico que me ha permitido vivir holgadamente hasta ahora. Quisiera tener un recuerdo cariñoso para la familia que formábamos durante los dos primeros años y medio hasta que el rodillo de la multinacional pasó por encima de nosotros, porque hicisteis de aquella época la mejor experiencia profesional que uno puede imaginar. Especialmente me gustaría citar a Oly y Marga, que siempre tuvieron palabras de cariño, a Arsenio (mi pater), Manuel (el jefe perfecto), a Sandra y Sandri y a Reyes, quién siempre me cuidó y se preocupó por mí aunque yo sea muy despegado. Gracias amigo.

Y como no todo en la vida es trabajo, no me puedo olvidar de los amigos de siempre. A ti, Ángel, hermano, que siempre has estado a mi lado apoyándome, en los buenos y los malos momentos. Porque ese refugio en La Herrada siga siendo nuestro fortín y sus paredes sigan asistiendo a risas, proyectos, sueños y pasiones. Porque el futuro nos tiene que deparar algo bueno seguro. A vosotros, Guillermo y Salva, por esos paseos matinales los domingos y esos desayunos en Polo, porque gracias a escucharos aún puedo sentir ilusión por la ingeniería. A Miguel y Alfonso, porque me recogieron en uno de los momentos más complicados y me hicieron sentir que este palentino tenía sitio en Madrid. Que la tradición del paseo y caña de los jueves perdure por muchos años y las montañas asistan a nuestras marchas frecuentes. A Goyo, por las visitas en UK y tus tupperes en tardes lluviosas al lado del Angel Hotel. A Luismi, Sandra, Ángel y Fran por esos momentos al calor de chimenea y juegos de mesa en nuestras tradicionales casas rurales. A mis amigos de la Escuela de Idiomas de Inglés y de Francés, porque todos los días, durante esos cinco años, me hicisteis pensar en otra cosa que no fuera mi bomba de combustión y mi modelo de diagnóstico. Por hacerme sentir el hermano mayor y el pequeño. A Luisfer, caballero, por estar hermanado en la Cofradía del Penitente Doctorando. Que al menos la montaña y la bicicleta nos haga distender el ceño fruncido. A mis amigos del Colegio de Ingenieros Industriales de Burgos y Palencia, porque teníamos en la Comisión de Jóvenes un bonito punto de reunión mientras duró. A Rubén, porque a pesar del poco tiempo que compartimos, siempre sabemos que el otro está ahí. A María Antonia, por abrirme las puertas de tu casa, y a Raúl, Tania, Rebe y Patricia, porque os siento mi familia madrileña. Gracias por la acogida. A esos viajes en autobús Palencia-Valladolid, Valladolid-Palencia, porque siempre había una cara amiga con la que pasar una buena media hora. Y a todos de los que me olvido y compartieron un buen rato conmigo, para que no me lo tengan en cuenta.

Mención especial merece el Servicio de Nefrología del Hospital Río Carrión de Palencia, por su trato humano y por transformar una fría consulta en un lugar de mejoría y una bata blanca en una sonrisa amable.

Quisiera agradecer también a esas pequeñas cosas que me han ido haciendo mejor. Al Camino de Santiago, Angliru, Bola del Mundo y Golobar, porque me hicieron reencontrarme conmigo mismo desde el sufrimiento y el sacrificio, y me permitieron ordenar mis ideas. Más de dos para esta tesis surgieron a altas pulsaciones. Y al CF Palencia y posterior CD Palencia, porque nunca llegaremos a nada, ¡¡¡pero qué buenos ratos pasamos en las gradas de La Balastera!!!

Llegado a este punto, debería poner tipo de letra dorada y tamaño gigante para agradecer a mis padres y hermana una millonésima parte de cómo merecen por todo lo que hacen por mí cada día. Los primeros, porque han sido ejemplo de todo, porque parece que siempre están ahí para lo

malo y porque me han dado todo el cariño y amor que un hijo puede esperar a pesar de que mis continuas preocupaciones no me dejaran agradecerse en la mayor parte de las ocasiones. Y a mi hermana, porque es la mejor que puedo tener. Sí, es la única que tengo, pero no me la imagino mejor. Porque me da envidia sana la labor que haces. Ahora ya podré hacer todo aquello que iba a hacer “cuando acabe la tesis”.

Y a ti, Lau, presente y futuro, por tu infinita paciencia durante esta última época y por los interminables fines de semana sentada en el sofá. Seguro que a partir de ahora el tiempo que pasemos juntos será realmente de calidad, sin sombra alguna que me aceche y sin correlaciones que anden asomando por las orejas. Y a partir de ahí, creceremos. Te quiero.

El autor quisiera agradecer también el apoyo económico recibido desde el Ministerio de Educación y Ciencia en forma de Beca de Formación de Personal Investigador (FPI) de referencia BES-2006-12841 asociada al proyecto de investigación TRA2004-06739-C04-03.

Índice General

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes y justificación	2
1.2. Objetivos	7
1.3. Desarrollo del documento	8
1.4. Bibliografía.....	9

CAPÍTULO 2: REVISIÓN TEÓRICA –COMBUSTIÓN. TEORÍA, CLASIFICACIÓN Y ASPECTOS RELEVANTES

2.1. Introducción	15
2.1.1. Combustión.....	15
2.1.2. Autoencendido.....	18
2.1.2.1. MON, RON, OI y CN. Tiempo de retraso al autoencendido.....	25
2.1.2.2. Clasificación de las instalaciones en las que se estudia el proceso de autoencendido.....	28
2.1.2.3. Estudio del tiempo de retraso al autoencendido atendiendo a distintos criterios.....	30
2.1.2.4. HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition)	33
2.2. Concepto de llama laminar	34
2.2.1. Combustión premezclada laminar	35
2.2.1.1. Teorías de la combustión premezclada laminar	36
2.3. Estructura y enlaces de los combustibles hidrocarburos	39
2.3.1. Alcanos lineales y ramificados	39
2.3.2. Cicloalcanos	40
2.3.3. Alquenos	40
2.3.4. Alquinos.....	41
2.3.5. Alcoholes y éteres	41
2.3.6. Aromáticos.....	41
2.3.7. Características a considerar en la velocidad de combustión de combustibles hidrocarburos.....	42
2.3.8. Hidrógeno	43
2.4. Bibliografía.....	44

CAPÍTULO 3: VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN LAMINAR. MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA SU CÁLCULO

3.1. Introducción	57
3.2. Métodos experimentales para la medida de la velocidad de combustión	59
3.2.1. Llamas estacionarias	59
3.2.1.1. Método del quemador de Bunsen	60
3.2.1.2. Método de la trayectoria de partículas	62
3.2.1.3. Método del quemador de llama plana	63
3.2.1.4. Método del estancamiento o stagnation flame	64
3.2.2. Llamas no estacionarias	66
3.2.2.1. Método del tubo transparente	66
3.2.2.2. Método de la burbuja de jabón.....	68
3.2.2.3. Método de la bomba de combustión a volumen constante.....	70
3.3. Técnicas de diagnóstico óptico.....	72
3.3.1. Quimioluminiscencia	73
3.3.1.1. Cinética química de la quimioluminiscencia	75
3.3.2. Fotografía directa o registro por luz natural.....	76
3.3.3. Shadowgraph o fotografía de sombras	76
3.3.4. Schlieren.....	77
3.4. Método de la bomba de combustión a volumen constante.	
Registro de la evolución temporal del radio del frente de llama.....	79
3.4.1. Desarrollo de la llama laminar	80
3.4.2. Llamas laminares - Medidas basadas en Schlieren	82
3.4.2.1. Velocidad de combustión laminar de llamas esféricas	83
3.4.2.2. Tasa de stretch	87
3.4.2.3. Parámetros libres de stretch y longitud de Markstein	88
3.4.2.4. Inestabilidades de llamas laminares.....	90
3.5. Método de la bomba de combustión a volumen constante.	
Registro de la evolución temporal de la presión en la bomba.	97
3.5.1. Llamas laminares - Medidas basadas en el registro de presión	99
3.5.2. El método de Lewis y von Elbe.....	99
3.6. Bibliografía.....	104

CAPÍTULO 4: INSTALACIONES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Introducción	117
4.2. Bomba de combustión esférica a volumen constante.	
Universidad de Valladolid.....	117
4.2.1. Descripción de la instalación	117
4.2.2. Metodología experimental para la bomba esférica	125

4.2.3. Comparación de los rangos de presión y temperatura alcanzados en la bomba de combustión y en un motor diésel convencional.	126
4.2.4. Modificación de la instalación para combustibles líquidos.....	130
4.2.5. Modelo de diagnóstico para el estudio de la combustión en una bomba de combustión esférica de volumen constante	138
4.2.5.1. Introducción	138
4.2.5.2. Tipos de modelos matemáticos.....	138
4.2.5.3. Descripción del modelo	139
4.2.5.4. Evaluación del modelo de diagnóstico	150
4.3. Bomba de combustión cilíndrica a volumen constante. University of Leeds	153
4.3.1. Descripción de la instalación.....	153
4.3.2. Preparación de la mezcla	160
4.3.3. Procesado de las imágenes Schlieren	161
4.3.3.1. Calidad de las imágenes.....	163
4.3.3.2. Resolución de la imagen y tasa de frames en la cámara	164
4.3.3.3. Valor umbral y segmentación.....	164
4.3.4. Ejemplo de resultados obtenidos a partir de técnicas Schlieren	165
4.4. Bibliografía.....	166

CAPÍTULO 5: RESULTADOS I. COMPARATIVA DE RESULTADOS OBTENIDOS CON LOS MÉTODOS DE PRESIÓN Y DEL RADIO DE LLAMA

5.1. Introducción	172
5.2. Comparativa del método de presión y del radio de llama.....	172
5.2.1. Experimentos con nheptano	172
5.2.2. Comparación de resultados	175
5.3. Bibliografía.....	180

CAPÍTULO 6: RESULTADOS II. EXPERIMENTOS CON MEZCLAS COMBUSTIBLES DE NHEPTANO+TOLUENO. CORRELACIONES DE LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN

6.1. Introducción	183
6.2. Condiciones iniciales de los experimentos con mezclas combustibles de nheptano-tolueno.....	183
6.2.1. Influencia de las condiciones iniciales en las curvas de la velocidad de combustión de mezclas de nheptano y tolueno	186
6.2.2. Influencia del porcentaje de tolueno en nheptano en las curvas de presión y velocidad de combustión.....	193
6.2.3. Régimen laminar y celular en los experimentos con nheptano y tolueno	198

6.2.4. Velocidad de combustión y fracción de masa quemada	205
6.2.5. Correlaciones para la velocidad de combustión de las mezclas de nheptano-tolueno	206
6.2.6. Comparación con otros resultados de la bibliografía en condiciones motor	236
6.3. Análisis de la quimioluminiscencia de las mezclas nheptano-tolueno	238
6.3.1. Influencia de las condiciones iniciales en las curvas de quimioluminiscencia de los radicales CH• y OH•	240
6.3.2. Influencia del porcentaje de tolueno en nheptano en las curvas de quimioluminiscencia de los radicales CH• y OH•	251
6.4. Bibliografía.....	254
 CAPÍTULO 7: RESULTADOS III. EXPERIMENTOS CON COMBUSTIBLES GASEOSOS. MEZCLAS DE METANO E HIDRÓGENO	
7.1. Introducción	258
7.2. Condiciones iniciales de los experimentos con mezclas combustibles de metano-hidrógeno.....	258
7.3. Influencia del contenido de hidrógeno en la mezcla metano-aire	260
7.3.1. Comparación con los resultados de la bibliografía	263
7.3.2. Estudio de la quimioluminiscencia de las mezclas de metano e hidrógeno.....	267
7.4. Bibliografía.....	273
 CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	
8.1. Conclusiones	278
8.1.1. Conclusiones generales	278
8.1.2. Conclusiones particulares.....	279
8.2. Trabajos futuros	282
 ANEXO I: CÁLCULO DE LA RESISTENCIA MECÁNICA DEL NUEVO ACCESO ÓPTICO PARA LA BOMBA DE COMBUSTIÓN ESFÉRICA DE LA UVA	
AI.1. Cálculo de la resistencia mecánica del acceso óptico	286
AI.2. Bibliografía	291
 ANEXO II: DISEÑO DE UNA NUEVA BOMBA DE COMBUSTIÓN CILÍNDRICA PARA LAS INSTALACIONES DE LA UVA	
AII.1. Diseño de una bomba de combustión cilíndrica a volumen constante.....	294
AII.2. Bibliografía	302

Índice de Figuras 303

Índice de Tablas 317

Bibliografía 319

Lista de Símbolos y Abreviaturas

Notación básica

SÍMBOLOS

A	Parámetro de la expresión del tiempo de retraso [<i>adimensional</i>]. Coeficiente conductividad térmica [<i>adimensional</i>]
A_1	Coeficiente de Janaf (en la expresión del calor específico para el modelo de diagnóstico) [<i>adimensional</i>]
A_2	Coeficiente de Janaf (en la expresión del calor específico para el modelo de diagnóstico) [<i>adimensional</i>]
A_3	Coeficiente de Janaf (en la expresión del calor específico para el modelo de diagnóstico) [<i>adimensional</i>]
A_4	Coeficiente de Janaf (en la expresión del calor específico para el modelo de diagnóstico) [<i>adimensional</i>]
A_5	Coeficiente de Janaf (en la expresión del calor específico para el modelo de diagnóstico) [<i>adimensional</i>]
A_f	Área del cono interior de un quemador de Bunsen [m^2]
A_t	Área de la sección transversal del tubo de un quemador Bunsen [m^2]
a	Velocidad del sonido [m/s] Exponente concentración de combustible en la expresión de la velocidad de combustión calculada por el método de la burbuja de jabón [<i>adimensional</i>]
Δh_f	Entalpía de la reacción [J/kg]
B	Constante de la ecuación para la velocidad de combustión de Metghalchi y Keck [<i>adimensional</i>]
c	Exponente concentración de oxidante en la expresión de la velocidad de combustión calculada por el método de la burbuja de jabón [<i>adimensional</i>]
c_p	Calor específico a presión constante [$J/kg\cdot K$]
c_v	Calor específico a volumen constante [$J/kg\cdot K$]
D_{ij}	Coeficiente de difusión másica binario [m^2/s] aunque habitualmente en [cm^2/s]
D_T	Difusividad térmica [m^2/s] aunque habitualmente en [cm^2/s]
E	Espesor [m]
E	Energía de activación [J]

E_a	Parámetro de la expresión del tiempo de retraso [J/mol]
E_i	Coefficiente de expansión fórmula de Agrawal para la relación entre la velocidad de combustión y la velocidad de llama [<i>adimensional</i>]
f_s	Velocidad de rotación de los ventiladores [<i>rpm</i>]
F	Fuerza [N]
	Dosado [<i>adimensional</i>]
Fd	Número de Froude [<i>adimensional</i>]
F_e	Dosado estequiométrico [<i>adimensional</i>]
F_r	Dosado relativo [<i>adimensional</i>]
F_{rM}	Dosado relativo de velocidad de combustión máxima [<i>adimensional</i>]
g	Aceleración de la gravedad [m/s^2]
h	Entalpía por unidad de masa [J/kg]
H_0	Entalpía de referencia a 298K [J]
k	Conductividad térmica [$W/K\cdot m$]
K	Número de Karlovitz [<i>adimensional</i>]
K_p^Δ	Constante de equilibrio en presiones parciales por unidad estequiométrica de producto [<i>adimensional</i>]
K_p	Constante de equilibrio en presiones parciales [<i>adimensional</i>]
K_n	Constante de equilibrio en función del número de moles [<i>adimensional</i>]
L	Escala de longitud de integración turbulenta [m]
Le	Número de Lewis [<i>adimensional</i>]
L_q	Longitud de Markstein [m]
M	Momento [$N\cdot m$]
\dot{m}	Flujo másico [kg/s]
Ma	Número de Markstein [<i>adimensional</i>]
n	Parámetro de la expresión del tiempo de retraso y de la ecuación de Arrhenius [<i>adimensional</i>]
	Orden de reacción [<i>adimensional</i>]
	Número de moles [mol]
	Número de píxeles [<i>pixel</i>]
PM	Peso molecular [kg]
Pe	Número de Peclet [<i>adimensional</i>]
Pr	Número de Prandtl [<i>adimensional</i>]
p	Presión [<i>bar</i>][Pa]
p_e	Presión teórica correspondiente a la combustión en un volumen [<i>bar</i>][Pa]
\dot{Q}	Flujo de calor [J/s]
R	Constante de los gases ideales [$J/K\cdot mol$]
	Resultante de las fuerzas distribuidas [N]
R_g	Constante de los gases ideales másica [$J/K\cdot kg$]
R_t	Radio total [m]
r	Radio [m]
	Relación de compresión motor [<i>adimensional</i>]

r_c	Radio del volumen crítico entre electrodos para que se produzca el encendido de la llama [m]
r_{cri}	Radio crítico al que se inicia la celularidad de una llama [m]
Re	Número de Reynolds [<i>adimensional</i>]
s_l^0	Velocidad de la llama sin stretch [m/s]
s_l	Velocidad de llama [m/s]
S	Escala del amplificador del sensor de presión piezoeléctrico [mV]
T	Temperatura [K][$^{\circ}C$]
T_b	Temperatura adiabática de llama [K]
T_e	Temperatura equivalente [K]
T_{ign}	Temperatura de encendido [K]
T_u	Umbral para la segmentación de imágenes Schlieren [<i>pixel</i>]
t	Tiempo [s]
u	Velocidad de combustión [m/s] Velocidad de reactivos [m/s]
U	Energía interna [J]
u_{10}	Constante de la ecuación para la velocidad de combustión de Metghalchi y Keck [m/s]
u'	Velocidad cuadrática media [m/s]
u_l^0	Velocidad de combustión laminar unidimensional [m/s]
v_{ar}	Velocidad de arrastre de los gases sin quemar delante del frente de llama [m/s]
v_{sq}	Velocidad de los gases sin quemar [m/s]
v_t	Velocidad media del flujo en el tubo de un quemador Bunsen [m/s]
V	Volumen [m^3]
V_y	Reacción en el apoyo de una estructura [N]
W	Trabajo [W]
x	Parámetro longitudinal [m]
X	Fracción molar [<i>adimensional</i>]
Y	Fracción másica [<i>adimensional</i>]

SUBÍNDICES

a	Relativo a aerodinámico Relativo al aire Por encima
B	Por debajo
c	Condiciones críticas Relativo a curvatura
D	Difusión másica
ex	Expansión
i	Inferior
l	Laminar
f	Condiciones finales
F	Combustible

g	Gas
O	Condiciones iniciales
O	Oxidante
pre	Presión
q	Zona de quemados
r	Reactivos
	Condiciones de referencia
sch	Schlieren
sq	Zona de sin quemados
s	Superior
T	Difusividad térmica
t	Total

GRIEGOS

α	Difusividad térmica del gas [m^2/s] Ángulo [$^\circ$] Exponente de la ecuación de Metghalchi-Keck para el cociente de temperaturas [<i>adimensional</i>]
β	Exponente de la ecuación de Metghalchi-Keck para el cociente de presiones [<i>adimensional</i>]
σ	Relación de densidades no quemados-quemados [<i>adimensional</i>]
$\sigma^2(x)$	Varianza
σ_B^2	Varianza inter-clase Schlieren
σ_W^2	Varianza intra-clase ponderada Schlieren
μ	Intensidad media de los píxeles Schlieren [<i>cd</i>]
ε	Ángulo de desviación en técnica óptica shadowgraph [$^\circ$]
ζ	Gradiente de temperatura adimensional. Parámetro para clasificar los modos de autoencendido [<i>adimensional</i>]
τ	Tiempo de retraso al autoencendido [<i>s</i>]
χ	Concentración molar [mol/l]
ρ	Densidad [kg/m^3]
$\dot{\rho}$	Tasa de combustión [kg/s]
δ	Espesor de llama [<i>m</i>]
ν	Viscosidad cinemática [m^2/s]
γ	Cociente de calor específico a presión constante y a volumen constante [<i>adimensional</i>]
Λ	Función que depende del radio de llama y del ratio entre densidades de gases sin quemar y quemados en la ecuación que relaciona la velocidad de llama y la velocidad de combustión [<i>adimensional</i>]
Γ	Tasa global de <i>stretch</i> de una llama [$1/s$]
Φ	Diámetro [<i>m</i>]

SIGLAS

AC	Corriente alterna
ADC	Analogue-to-digital conversion
ARC	Active Radical Combustion
ATAC	Active Thermo-Atmospheric Combustion
BSP	British Standard Pipe
CAI	Controlled Autoignition
CCD	Charge-Couple Device
CFR	Cooperative fuel research
CIHC	Compression Ignition Homogeneous Charge
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CN	Número de Cetanos
DC	Corriente continua
DCN	Derived cetane number
dFQL	Tasa de fracción de calor liberado [<i>adimensional</i>]
DPIV	Velocimetría de imagen de partícula digital
DTBP	Di-tertiary-butyl-peróxido
DI	Inyección Directa
ECU	Unidad de control del motor
EEGR	External Exhaust Gases Recirculated
EGR	Recirculación de Gases de Escape
EHN	2-ethyl-hexyl-nitrato
FMQ	Fracción de masa quemada [<i>adimensional</i>]
FMSQ	Fracción de masa sin quemar [<i>adimensional</i>]
FQL	Fracción de calor liberado [<i>adimensional</i>]
GIR	Grupo de Investigación Reconocido
GLP	Gases licuados del petróleo
HC	Hidrocarburos inquemados
IEF	Ingeniería Energética y Fluidomecánica
IEGR	Internal Exhaust Gases Recirculated
HCCI	Homogeneous Charge Compression Ignition
IFP	Instituto Francés del Petróleo
LDV	Laser Doppler Velocimetry
LIF	Laser-induced fluorescence
LPDC	Lean Premixed Diesel Combustion
LVE	Lewis y von Elbe
MCIA	Motor de Combustión Interna Alternativo
MCR	Máquina de Compresión Rápida
MEC	Motor de Encendido por Compresión
MEP	Motor Encendido Provocado
MYER	Motores Térmicos y Energías Renovables
MON	Motor Octane Number
NADI	Narrow Angle Diesel Injection
NTC	Negative Temperature Coefficient

PCCI	Premixed Charged Compression Ignition
PCI	Poder Calorífico Inferior [kJ/kg]
PM	Material Particulado
	Peso Molecular [kg]
PMS	Punto Muerto Superior
PRF	Primary Reference Fuel
PTS	Principal trigger switch
RON	Research Octane Number
RT	Relación de transformación (del sensor de presión piezoeléctrico)
rpm	Revoluciones por minuto
SEE	Standard Error of Estimate
TOL	Tolerancia
TRF	Toluene Reference Fuel
TS	Toyota-Saken
uHC	Hidrocarburos Inquemados
UV	Ultravioleta
UVa	Universidad de Valladolid
VCR	Variable Compression Ratio
VVT	Variable Valve Timing

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. Antecedentes y justificación.....	2
1.2. Objetivos	7
1.3. Desarrollo del documento	8
1.4. Bibliografía.....	9

“When you make the finding yourself – even if you are the last person on Earth to see
the light- you will never forget it”

Carl Sagan

1.1. Antecedentes y justificación

El frenético aumento de la actividad industrial y el transporte ha desembocado en el crecimiento de la presencia de agentes contaminantes que dañan la salud atmosférica, no dejando lugar al optimismo para la realidad de la situación medioambiental actual. De esta forma, las emisiones de NO_x , importante contribuyente al efecto invernadero, *smog* fotoquímico y lluvia ácida, proceden en partes iguales del transporte y de la producción de energía, mientras que es el primero de estos últimos el responsable de las emisiones de CO , un gas altamente tóxico y perjudicial. Asimismo, el aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera asociado a la combustión en motores de automoción está provocando un crecimiento de la temperatura media del planeta como se muestra en la Fig. 1.1. El motivo principal por el cual la cantidad de CO_2 que se va acumulando cada año en la atmósfera es sustancialmente inferior a la cantidad de gases emitida debido a las actividades humanas es que una parte del CO_2 atmosférico pasa cada año a los denominados “sumideros” de carbono. Los más importantes son los océanos y los bosques.

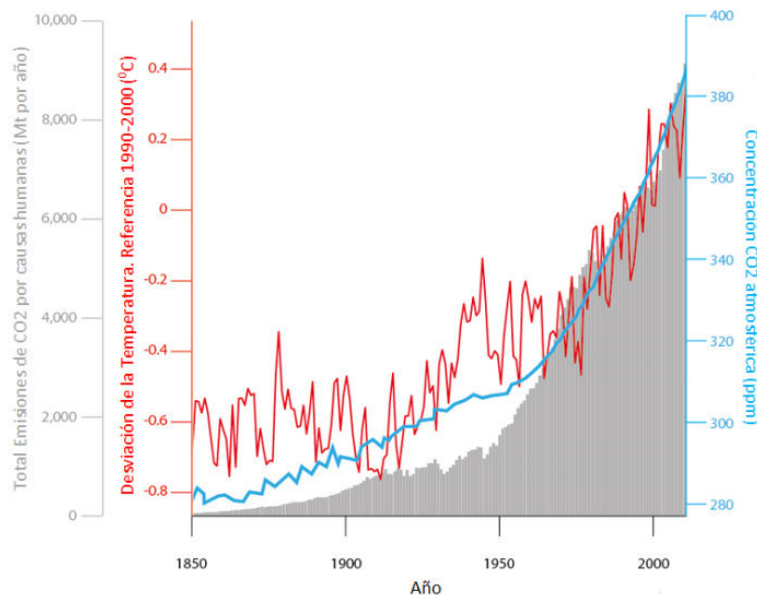


Fig. 1.1 Concentración de CO_2 en la atmósfera, crecimiento de la temperatura media del planeta y emisiones de CO_2 por causas humanas. Adaptada de [1]

Este calentamiento será el responsable, en un futuro no tan lejano, del incremento en la frecuencia de precipitaciones extremas así como del aumento del nivel del mar como consecuencia del deshielo de los polos. En la Fig. 1.2 se muestra un diagrama de sectores en el que se recoge la contribución de los gases de efecto invernadero al calentamiento de la superficie terrestre. Se observa cómo es el CO_2 el gas que más aportación presenta al aumento de la temperatura de la corteza terrestre con un 64%, seguido muy de lejos por el CH_4 y los NO_x . Esta tendencia muestra el camino por el que hay que transitar si lo que se pretende es reducir las emisiones contaminantes y aliviar de este modo la contaminación ambiental.

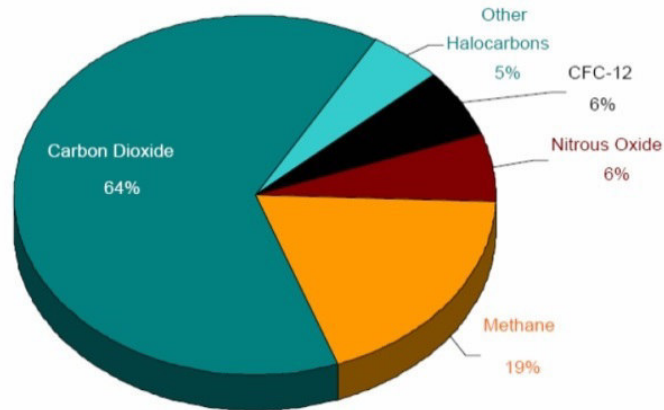


Fig. 1.2 Contribución al calentamiento global por parte de los distintos gases de efecto invernadero. Adaptada de [2]

Cuando se usan combustibles hidrocarburos, las emisiones de CO_2 y el consumo de combustible son función de la eficiencia térmica de los motores utilizados para convertir la energía química del combustible en energía mecánica. Estos motores, generalmente motores térmicos de combustión interna alternativa (*MCI*), debido a su alta potencia específica, al empleo de combustibles seguros de alta energía específica fáciles de almacenar y distribuir y al buen rendimiento energético medio frente a unas solicitaciones de carga altamente variables, son un medio sin apenas competencia para solucionar las necesidades de movilidad y transportes actuales. Sin embargo, las reservas limitadas del petróleo del que proceden, así como los problemas de contaminación anteriormente comentados, están llevando a los gobiernos a imponer restricciones cada vez más exigentes en cuanto al uso de combustibles fósiles y sus emisiones con el fin de motivar el desarrollo sostenible (ver Fig. 1.3 y Tabla 1.1), si bien en este punto existen diferencias entre las posturas adoptadas por los distintos países, como las reflejadas por J. Gee [3] con respecto a Europa y Estados Unidos. Mientras que la primera defiende la limitación de emisiones de CO_2 , controlando por lo tanto el efecto invernadero, los segundos defienden la calidad del aire en términos de gases generadores de ozono y *smog* fotoquímico.

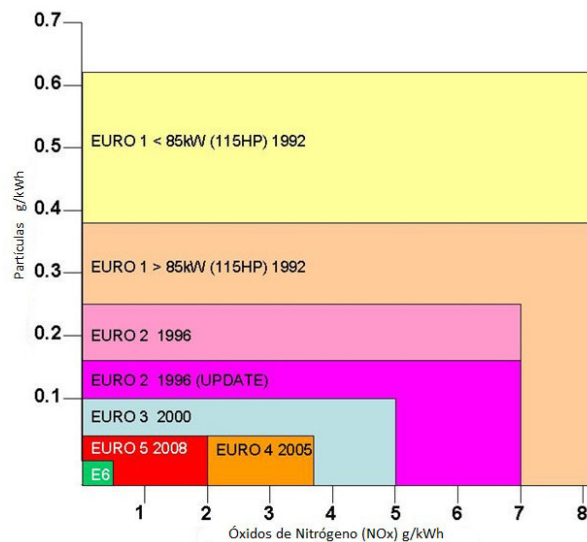


Fig. 1.3 Evolución de las leyes reguladoras europeas de emisiones de NO_x y material particulado para motores diésel. Adaptada de [4]

Normas (g/km)	Euro I	Euro II		Euro III	Euro IV	Euro V	Euro VI
		IDI Diésel	DI Diésel				
Motor	Diésel	IDI Diésel	DI Diésel	Diésel	Diésel	Diésel	Diésel
Fecha Vigencia	Enero 1989	Enero 1993	Enero 1993	Diciembre 1997	Enero 2003	Septiembre 2008	Septiembre 2014
HC+NO_x	0.97	0.7	0.9	0.56	0.3	0.23	0.17
CO	2.72	1		0.64	0.5	0.5	0.5
PM	0.14	0.08	0.1	0.05	0.025	0.005	0.005
NO_x	No aplicable	No aplicable		0.5	0.25	0.18	0.08

Tabla 1.1 Evolución de las normativas europeas y emisiones contaminantes asociadas. Adaptada de [5]

En cualquier caso, el objetivo de la administración ha sido conseguir el consenso entre la necesidad de proteger el medio ambiente y los costes adicionales impuestos al fabricante para cumplir con la legislación sobre emisiones. De este modo, los fabricantes de automóviles se están viendo forzados a enfocar sus esfuerzos hacia la mejora de la eficiencia térmica de sus motores así como hacia la búsqueda de nuevos conceptos revolucionarios de combustión que permitan cumplir las duras limitaciones exigidas. También el continuo incremento en el precio del crudo está espoleando estas filosofías a fin de satisfacer las demandas de un consumidor que ve decrecer poco a poco su poder adquisitivo. Un ejemplo cercano son los proyectos del Plan Nacional [6] [7], al amparo de los cuales han sido posibles los trabajos que aquí se muestran, que persiguen los siguientes objetivos:

- Reducción del consumo de combustible, mejorando la eficiencia de los motores tal y como se ha dicho anteriormente.
- Reducción de la dependencia de los combustibles fósiles mediante el estudio de combustibles alternativos.
- Reducción del impacto medioambiental
 1. Reducción de las emisiones gaseosas contaminantes
 2. Reducción de las emisiones de partículas
 3. Reducción del impacto acústico

Es precisamente el segundo punto de los anteriormente citados sobre el que se han centrado los primeros estudios destinados a corregir la tendencia contaminante actual. De esta forma, se han llevado a cabo investigaciones en torno a la posibilidad de incorporar revolucionarios y novedosos combustibles en el ámbito de los motores de combustión interna alternativos. Por citar algunos ejemplos en este punto, se han desarrollado distintos ensayos con gas natural y metano [8] [9] [10] [11] [12] [13] [14] [15] [16], etanol [17] [18], metanol [19] [20] y, sobre todo, con hidrógeno [21] [22] [23] [24] [25] [26]. Este último ha suscitado el interés de múltiples grupos de investigación en su afán por conseguir un combustible que, al no contener átomos de carbono en su molécula, mostraría unas emisiones nulas en cuanto a concentración de CO₂ se refiere, explotando al mismo tiempo su condición de vector energético. Una de las desventajas de los motores alimentados con H₂ es que reducen su potencia hasta en un 30% con respecto a los motores que utilizan combustibles convencionales, si bien se podría obtener la misma potencia de salida utilizando sobrealimentación. Esto es debido a la naturaleza gaseosa del H₂ que desplaza el aire en la cámara de combustión. El otro problema es que, debido a la alta temperatura de llama del H₂, cuando el motor opera a dosados estequiométricos produce más

emisiones de NO_x si se compara con las obtenidas en el mismo motor usando un combustible hidrocarbonado. Sin embargo, como bien expone Yusaf et al [26], el H_2 posee propiedades únicas tales como un amplio rango de inflamabilidad, pequeña distancia de apagado y alta velocidad de llama y temperatura de encendido. Esto permite al H_2 presentar una buena ignición a dosados tanto ricos como pobres. De cualquier modo, las principales barreras que existen hoy en día para el uso del H_2 como combustible en motores de combustión interna alternativos son la implementación de la infraestructura en las estaciones de repostaje así como su almacenaje a bordo con el fin de obtener una autonomía competitiva penalizada por su baja densidad energética. Por otra parte, también se ha extendido el uso de aditivos, es decir, sustancias que entran a forma parte de la mezcla combustible-aire en pequeñas concentraciones buscando variar los parámetros característicos de la combustión de un determinado combustible [9] [23] [24] [27] [28] . Ejemplos de estos aditivos pueden ser el *DTBP* (di-tertiary-butyl-peróxido) y el *EHN* (2-ethyl-hexyl-nitrato) [29] [30] [31].

Una vez exploradas las posibles vías para la obtención de un combustible más “limpio”, se ha optado igualmente por canalizar las investigaciones hacia el estudio de nuevas tecnologías y conceptos de combustión que intentan aprovechar las ventajas de los motores actuales mejorando sus posibles deficiencias. En la actualidad, son los motores de encendido provocado (*MEP*) y los motores de encendido por compresión (*MEC*) los que gozan de mayor popularidad dentro del mercado automovilístico. Los motores de encendido provocado trabajan a dosados estequiométricos con una carga homogénea con el fin de maximizar el par motor, obtener una buena estabilidad de combustión y permitir al catalizador operar con una eficiencia óptima. Sus desventajas son las emisiones de NO_x , CO e hidrocarburos inquemados *uHC*. En los últimos años se han desarrollado muchas técnicas cuyo objetivo es disminuir las emisiones de los motores de encendido provocado incrementando simultáneamente su eficiencia térmica. Entre ellas cabe resaltar la recirculación de gases de escape (*EGR*) [25] [32] [33] y la inyección directa (*DI*). Frente a los motores de encendido provocado se sitúan los motores de encendido por compresión que son motores robustos y consumen de un 20 a un 30% menos combustible que los anteriores operando con altas relaciones de compresión y con mezclas estratificadas pobres. Desde el punto de vista de las emisiones, entre los productos de combustión de los *MEC* se puede encontrar humos, partículas (*PM*) y altas concentraciones de NO_x comparado con los *MEP*. Además, son más ruidosos y difícilmente trabajan por encima de las 4000 rpm. Los *MEC* podrán hacerse con el mercado automovilístico siempre y cuando minimicen sus emisiones de NO_x y *PM* (a pesar de la relación inversa existente entre ambos, ya que mientras la formación de NO_x se produce en la etapa inicial de la premezcla, las partículas de hollín se forman en regiones ricas en combustible y con alta temperatura durante el periodo de difusión de la combustión). La combinación de una inyección en dos etapas o partida, junto con altas presiones medias de inyección, permite que la cantidad de combustible inyectada sea pequeña, con objeto de evitar la alta formación de NO_x y ruido, actuando como un encendido piloto para la segunda fase. Esto conduce a combustiones de difusión de alta temperatura, baja formación de hollín y mejora de la oxidación del mismo. Por su parte, los *MEP* podrán dejar de lado a los *MEC* sin conseguir una mayor eficiencia de combustible manteniendo sus bajas emisiones. Esta competición está impulsando a la investigación de un nuevo motor que aúne conceptos útiles de ambas tecnologías. Fruto de este ánimo conciliador nacen los conceptos de motores *HCCI* (*Homogeneous Charge Compression Ignition*) y *CAI* (*Controlled Autoignition*), si bien estos segundos son, estrictamente hablando, un tipo particular de los primeros orientados hacia nuevos conceptos de combustión con gasolina [34] [35]. Los motores *HCCI* tienen como objetivo encender una mezcla homogénea pobre. Es decir, con los motores de gasolina comparten el hecho de que trabajan con mezclas homogéneas mientras que con los motores diésel tienen en común que su encendido se produce por compresión y que operan con mezclas pobres. La combustión se inicia por el autoencendido de la mezcla en lugar de con la chispa de una bujía. En este nuevo

concepto de combustión, los puntos de encendido están uniformemente distribuidos a través de la cámara de combustión en donde tiene lugar reacciones a baja temperatura eliminándose la propagación de la llama convencional, permitiéndose el uso de relaciones de compresión cuyas altas y reduciendo al mínimo las emisiones de NO_x y de hollín. El encendido de este tipo de motores es controlado por la composición de la carga y su historia de temperatura y presión [36]. La eficiencia de los motores *HCCI* es 15% mejor que la de los *MEP* [37] por lo que se colocan a la altura de los *MEC* en este punto. Esta buena eficiencia y las bajas emisiones contaminantes se consiguen gracias a una buena dilución de combustible, utilizando para ello dosados pobres o altas tasas de *EGR* [38] [39].

La tecnología de los motores *HCCI* se clasifica dependiendo de dónde se lleve a cabo la confección de la mezcla homogénea. De esta forma, la mezcla se puede formar dentro de la propia cámara de combustión mediante una inyección temprana del combustible o bien puede introducirse ya realizada.

Sin embargo, los motores *HCCI* deben superar una serie de limitaciones que hoy en día los hacen poco competitivos [2]:

- El control del instante de encendido y la tasa de liberación de calor es complicado.
- Las emisiones de *uHC* son hasta cinco veces mayores que en un *MEP* estándar. Las concentraciones de *CO* también son altas.
- El rango de operación en cuanto al régimen del motor y el par de salida es estrecho. En un rango amplio de regímenes y cargas es difícil mantener el instante de encendido cerca del punto muerto superior (*PMS*). Se han propuesto varios métodos de control para aportar la compensación requerida para esos cambios por medio de *EGR* [36], una relación de compresión variable [40] y una actuación de válvulas variable [41]. Sin embargo, ninguno de estos métodos satisface plenamente los requisitos requeridos.
- El aumento de presión produce contaminación acústica.
- Es extremadamente sensible a cambios en la temperatura ambiente del aire y en la presión porque éstos son factores clave en el encendido espontáneo de la carga en la cámara de combustión. Incluso la humedad afecta
- La calidad del combustible es otra variable crítica, y los motores *HCCI* son más sensibles al cambio del número de octanos (número que expresa la resistencia de un combustible a ser encendido) que los motores convencionales..

Aunque hoy en día es muy complicado llevar a la práctica el concepto puro de *HCCI* por las barreras anteriormente citadas, sí que es verdad que existen proyectos muy avanzados en los que se incorpora a un motor convencional la posibilidad de trabajar a cargas parciales en condiciones *HCCI*. Tal es el caso del motor *DiesOtto* [37] impulsado por el grupo Daimler AG, quienes se encontraron en el desarrollo de su trabajo con dificultades para volatilizar y premezclar el combustible diésel con el aire debido a su baja volatilidad a fin de obtener una mezcla homogénea necesaria para trabajar en condiciones de *HCCI*, y de los motores duales de encendido provocado/*HCCI* [42], si bien estos últimos cuentan con el problema de trabajar con combustibles de número de octanos muy elevados para trabajar en *MEP*, lo que hace que conseguir el encendido espontáneo en modo *HCCI* requiera temperaturas en la admisión y relaciones de compresión excesivamente altas, lo que puede llevar a que, una vez conseguido el encendido, la combustión se desarrolle muy rápidamente pudiendo dar lugar a daños estructurales como el “*picado de bielas*” o *knock*. El interés por este nuevo tipo de combustión está creciendo en los últimos años, siendo claro ejemplo de ello el aumento del número de publicaciones relacionadas con este tema [43] [18].

Con estas apreciaciones se puede entender claramente la necesidad de conocer el comportamiento y las características de un combustible que satisfaga los requisitos para ser aplicado a las nuevas tecnologías y conceptos de combustión, especialmente en lo relativo a su velocidad de combustión, que es un concepto de especial importancia en el diseño, análisis y funcionamiento de motores de combustión interna ya que afecta a la tasa de combustión en el motor y, por lo tanto, a su eficiencia y emisiones [44]. Aunque las velocidades de combustión de mezclas combustible-aire han sido extensamente estudiadas a presión y temperatura ambiente, hay relativamente poca información experimental disponible a elevadas temperaturas y presiones, es decir, a condiciones motor. Por lo tanto, uno de los principales propósitos de este trabajo es generar velocidades de combustión experimentales de una variedad de mezclas combustibles válidas en un rango de altas temperaturas y presiones iniciales.

Pues bien, es en este marco en el que se encuadran los trabajos recogidos a lo largo de estas páginas, con la motivación inicial de paliar, en la medida de las humildes posibilidades del autor, los efectos negativos de la combustión de combustibles fósiles. Esta tesis doctoral ha sido elaborada en el seno del *Grupo de Investigación Reconocido (GIR) en Motores Térmicos y Energías Renovables, MYER*, perteneciente al *Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica (IEF)* de la *Universidad de Valladolid*, que tiene un amplio bagaje en el análisis de combustibles alternativos y de nuevos conceptos de combustión para su utilización en motores térmicos, como así atestiguan las tesis doctorales defendidas en los últimos años [45] [46] [47] [48] [49].

1.2. Objetivos

Una vez enmarcado el ámbito en el que se va a desarrollar esta tesis doctoral, se describe sucintamente los objetivos que buscan cubrir las tareas realizadas durante el periodo de elaboración de la misma. De manera general, lo que se quiere es resumir el conjunto de actividades que se han de llevar a cabo si de **caracterizar un combustible en base a su comportamiento ante la combustión** se trata.

El primer objetivo que se marcó el autor en el desarrollo de este trabajo fue el de **conocer y comprender los conceptos en los que se basa la combustión de mezclas combustibles** para, a partir de ahí, **profundizar en los aspectos más particulares** que van a comprender el grueso del contenido que se muestra en estas páginas, mostrando claramente la pátina didáctica que recubre esta tesis doctoral.

Para poder **trabajar con combustibles líquidos y obtener lecturas de quimioluminiscencia** que ayudarán al estudio y caracterización de mezclas combustibles para motores térmicos, se planteó **la modificación y adaptación de la instalación experimental** para obtener así la información más fiable de los resultados experimentales.

Gracias a la amabilidad del grupo de investigación de la combustión de la Universidad de Leeds, que permitió a quién esto escribe disfrutar de una estancia en sus instalaciones y tener la oportunidad de familiarizarse con métodos de obtención de la velocidad de combustión por técnicas *Schlieren*, se pretende llevar a cabo un estudio comparativo entre dicho método y el utilizado en la Universidad de Valladolid, en el que se estudia la evolución de la **curva de presión** durante la combustión en un volumen constante de una determinada mezcla combustible para obtener la velocidad de combustión. De esta forma, se quiere estudiar las **velocidades de combustión de distintas mezclas de n-heptano-aire con ambas técnicas**.

Para contrastar y validar la metodología utilizada para obtener la velocidad de combustión en la instalación experimental adaptada del Grupo *MYER*, se pretende llevar a cabo **experimentos con mezclas líquidas en condiciones ambiente de n-heptano y tolueno**, para ver la influencia que pueda tener en la combustión de n-heptano, combustible

que ajusta de manera excepcional las propiedades de los combustibles diésel comerciales europeos, el porcentaje de componente aromático. Por otro lado, se quiere contrastar el **efecto sobre la velocidad de combustión en experimentos de mezclas con distintas proporciones de metano e hidrógeno**, combustibles con una de las menores y mayores velocidades de combustión respectivamente.

Para acabar, se quisiera sentar las bases para construir y dotar de una **nueva bomba de combustión** al grupo de investigación *MYER* para así diversificar su campo de estudio de la combustión.

1.3. Desarrollo del documento

El documento que el lector tiene entre sus manos está dividido en **ocho capítulos**, el **primero** de los cuales es el que se está desarrollando a lo largo de **estas páginas**.

El **segundo capítulo** pretende hacer un **recorrido teórico de los distintos conceptos que rigen la combustión de mezclas combustibles**, prestando especial atención al concepto de **velocidad de combustión laminar**, que es el parámetro que va a gobernar el grueso de los trabajos aquí presentados. Se expondrán los distintos **modos de propagación de la combustión** y las variables físico-químicas que los caracterizan, las diferentes **metodologías experimentales para obtener la velocidad de combustión**, y una serie de fenómenos, como **inestabilidades de llama**, que pueden afectar a la medida de la velocidad de combustión. Como colofón a este capítulo se expondrá las bases del fenómeno de la **quimioluminiscencia** y de **cinética química**, que serán de utilidad a la hora de comprender parte de los trabajos realizados.

En el **tercer capítulo** se procederá a **describir las instalaciones experimentales** en las que se lleva a cabo los experimentos con mezclas combustibles tanto en la **Universidad de Valladolid** como en la **Universidad de Leeds**. Se explicará la forma en la que se elaboran las mezclas y se elaborará un **método experimental** apto para los combustibles utilizados en este estudio.

A lo largo del **Capítulo 4** se desarrolla el **modelo de diagnóstico** utilizado para la obtención de la **velocidad de combustión** a partir del registro temporal de la **presión** o de la **evolución del frente de llama**. Se trata de códigos que permiten interactuar con el usuario para tratar los datos obtenidos de la instalación experimental a fin de poder sacar todo el jugo a los mismos y obtener los parámetros clave de la combustión de mezclas combustibles.

Se presentan los primeros **resultados** en el **quinto capítulo**, en el que se hace una **comparativa de la velocidad de combustión** en los experimentos llevados a cabo en la bomba de combustión esférica a volumen constante de la Universidad de Valladolid utilizando el **registro de la evolución de la presión** con el tiempo en el seno del recipiente y la obtenida de los elaborados en la bomba cilíndrica a volumen constante de la Universidad de Leeds en la que, por técnicas visuales, se registra la **evolución del frente de llama**, en ambos casos utilizando como combustible **nheptano** para desarrollar ensayos de combustión con mezclas a las mismas condiciones de presión y temperatura iniciales.

Seguidamente, en el **Capítulo 6** se muestran resultados para experimentos llevados a cabo con **mezclas de nheptano y tolueno** variando sus **porcentajes relativos** así como la **presión, temperatura y dosado iniciales**. Se estudiará la morfología de las curvas de la velocidad de combustión y se obtendrán las **correlaciones de la velocidad de combustión** para el rango ensayado, comparando los resultados con los encontrados en la bibliografía.

Para acabar en lo que a resultados se refiere, en el **Capítulo 7** se recogen distintos aspectos de la combustión de **mezclas de metano e hidrógeno** a distintas condiciones de presión y temperatura iniciales en la bomba de combustión esférica a volumen constante.

En el **capítulo octavo**, se recopilarán las **conclusiones** arrojadas de los capítulos anteriores, así como una breve indicación de los posibles **trabajos futuros** a realizar en posteriores investigaciones.

Para acabar, en dos pequeños **anexos** se recogen los estudios mecánicos llevados a cabo para determinar las características de las **ventanas de los accesos ópticos** a colocar en la bomba de combustión esférica para estudiar el fenómeno de la quimioluminiscencia y el **diseño de una nueva cámara de combustión** para equipar las instalaciones del laboratorio del grupo *MYER*, que intenta proyectar la experiencia del autor en cuanto a las limitaciones que han supuesto una barrera para extender los estudios aquí presentados y que se espera sea de ayuda para quien tenga una oportunidad de continuar estos trabajos.

1.4. Bibliografía

- [1] W. Fox, «<http://www.futuretimeline.net>,» [En línea]. [Último acceso: 20 Marzo 2015].
- [2] F. Hamori, Exploring the Limits of Hydrogen Assisted Jet Ignition, University of Melbourne, Australia: Tesis Doctoral, 2006.
- [3] J. Gee, Una empresa con futuro. El desarrollo económico y las tecnologías ecológicas, Londres. UK: The Regency Corporation Limited, 1998.
- [4] D. P. & S. Solutions, «Principios de Funcionamiento del Common Rail,» 2012.
- [5] Directiva 70/156/CEE.
- [6] F. Tinaut, «Estudio de nuevos conceptos de combustión para motores de encendido por compresión de automoción,» *TRA2004-06739-c04-03*, 2004.
- [7] F. Tinaut, «Optimización de nuevos conceptos de combustión en motores diésel para reducir las emisiones de CO₂ y contaminantes: caracterización de los procesos que conducen a la autoinflamación del combustible,» *TRA2007-67961-C03-02*, 2007.
- [8] L. Gettel y K. Tsai, «The effect of enhanced ignition on the burning characteristics of methane-air mixtures,» *Combustion and Flame*, n° 54, pp. 183-193, 1983.
- [9] S. Liao, Q. Cheng, D. Jiang y J. Gao, «Experimental study of flammability limits of natural gas-air mixture,» *Journal of Hazardous Materials*, n° B114, pp. 81-84, 2005.
- [10] J. Naber, D. Siebers, S. Di Julio y C. Westbrook, «Effects of natural gas composition on ignition delay under diesel conditions,» *Combustion and Flame*, n° 99, pp. 192-200, 1994.
- [11] S. Soyly, «Prediction of knock limited operating conditions of a natural gas engine,» *Energy Conversion and Management*, n° 46, pp. 121-138, 2005.
- [12] J. Huang, P. Hill, W. Bushe y S. Munshi, «Shock tube study of methane ignition under engine-relevant conditions: Experiments and modelling.,» *Combustion and Flame*, n° 136,

- pp. 25-42, 2004.
- [13] B. Milton y J. Keck, «Laminar burning velocities in stoichiometric hydrogen and hydrogen-hydrocarbon gas mixtures,» *Combustion and Flame*, n° 58, pp. 13-22, 1984.
- [14] K. O'Donovan y C. Rallis, «A modified analysis for the determination of the burning velocity of a gas mixture in a spherical constant volume combustion vessel,» *Combustion and Flame*, vol. 2, n° 5, pp. 201-214, 1959.
- [15] K. Saeed y C. Stone, «The modelling of premixed laminar combustion in a closed vessel,» *Combustion Theory Modelling*, n° 8, pp. 721-743, 2004.
- [16] S. Vosen, R. Grief y C. Westbrook, «Unsteady heat transfer during laminar flame quenching,» *Twentieth Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute*, pp. 75-83, 1984.
- [17] S. Liao, D. Jiang, Q. Cheng, Z. Huang y Q. Wei, «Investigation of the cold-start combustion characteristics of ethanol-gasoline blends in a constant-volume chamber,» *Energy & Fuels*, n° 19, pp. 813-819, 2005.
- [18] L. Xingcai, H. Yuchun, Z. Linlin y H. Zhen, «Experimental study on the autoignition and combustion characteristics in the homogeneous charge compressions ignition (hcci) combustion operation with ethanol/n-heptane blend fuels by port injection,» *Fuel*, n° 85, pp. 2622-2631, 2006.
- [19] M. Metgalchi y J. Keck, «Burning velocities of mixtures of air with methanol, isooctane, and indolen at high pressure and temperature,» *Combustion and Flame*, n° 48, pp. 191-210, 1982.
- [20] K. Saeed y C. Stone, «Measurements of the laminar burning velocity for mixtures of methanol and air from a constant-volume vessel using a multizone model,» *Combustion and Flame*, n° 139, pp. 152-166, 2004.
- [21] A. Desoky, Y. Abdel-Ghafar y R. El-Badrawy, «Hydrogen, propane and gasoline laminar flame development in a spherical vessel,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 12, pp. 895-905, 1990.
- [22] M. Ilbas, A. Crayford, I. Yilmaz, P. Bowen y N. Syred, «Laminar-burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-methane-air mixtures: An experimental study,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 31, pp. 1768-1779, 2006.
- [23] N. Lamoureux, N. Djebaili-Chaumeix y C. Paillard, «Laminar flame velocity determination for H₂-air-He-CO₂ mixtures using the spherical bomb method,» *Experimental Thermal and Fluid Science*, n° 27, pp. 385-393, 2003.
- [24] G. Mittal, C. Sung y R. Yetter, «Autoignition of H₂/CO at elevated pressures in a rapid compression machine,» *Wiley InterScience*, 2006.
- [25] V. Subramanian, J. Mallikajuna y A. Ramesh, «Intake charge dilution effects on control of Nitric Oxide emission in a hydrogen fueled SI engine,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 32, pp. 2043-2056, 2007.
- [26] T. Yusaf, M. Yusoff, I. Hussein y S. Fong, «A quasi one-dimensional simulation of a four stroke spark ignition hydrogen fuelled engine,» *American Journal of Applied Sciences*, vol. 2, n°

- 8, pp. 1206-1212, 2005.
- [27] A. Aradi y T. Ryan, «Cetane effect on diesel ignition delay times measured in a constant volume combustion apparatus,» *SAE Technical Paper*, n° 952352, 1995.
- [28] J. Bradley, G. Jones, G. Skirrow y C. Tipper, «Stabilized low temperature flames of acetaldehyde and propionaldehyde: a mass spectrometric study,» *Combustion and Flame*, n° 10, pp. 259-266, 1966.
- [29] J. Clarkson, J. Griffiths, J. Macnamara y B. Whitaker, «Temperature fields during the development of combustion in a rapid compression machine,» *Combustion and Flame*, n° 125, pp. 1162-1175, 2001.
- [30] J. Griffiths, Q. Jiao, W. Kordylewski, M. Schreiber, J. Meyer y K. Knoche, «Experimental and numerical studies of ditertiary butyl peroxide combustion at high pressures in a rapid compression machine,» *Combustion and Flame*, n° 93, pp. 303-315, 1993.
- [31] S. Tanaka, F. Ayala, J. Keck y J. Heywood, «Two-stage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives,» *Combustion and Flame*, n° 132, pp. 219-239, 2003.
- [32] A. Burluka, K. Liu, C. Sheppard, A. Smallbone y R. Woolley, «The influence of simulated residual and no concentrations on knock onset for PRFs and gasolines,» *SAE Paper Series*, n° 2004-01-2998, 2004.
- [33] M. Lapuerta, O. Armas y J. Hernández, «Diagnosis of DI Diesel combustion from in-cylinder pressure signal by estimation of mean thermodynamic properties of the gas,» *Applied Thermal Engineering*, n° 19, pp. 513-529, 1999.
- [34] D. Bradley, C. Morley, X. Gu y D. Emerson, «Amplified pressure waves during autoignition: Relevance to CAI engines,» *Computational Combustion-Autoignition*, 2008.
- [35] C. Lee y K. Lee, «An experimental study of the combustion characteristics in SCCI and CAAI based on direct-injection gasoline engine,» *Experimntal Thermal and Fluid Science*, n° 31, pp. 1121-1132, 2007.
- [36] D. Sik Kim y C. Sik Lee, «Improved emissions characteristics of HCCI engine by various premixed fuels and cooled EGR,» *Fuel*, n° 85, pp. 695-704, 2006.
- [37] «Internal combustion: the next generation,» *Automotive Engineering International*, 2008.
- [38] J. Hernández, J. Sanz-Argent, J. Benajes y S. Molina, «Selection of a diesel surrogate for the prediction of auto-ignition under HCCI engine conditions,» *Fuel*, n° 2008, pp. 655-665, 2008.
- [39] F. Payri, S. Molina, J. Martín y J. Armas, «Influence of measurement errors and estimated parameters on combustion diagnosis,» *Applied Thermal Engineering*, n° 26, pp. 226-236, 2006.
- [40] M. Christensen, A. Hultqvist y B. Johansson, «Demonstrating the multi-fuel capability of a homogeneous charge compression ignition engine with variable compression ratio,» *SAE Paper Series*, n° 1999-01-3679, 1999.
- [41] J. Allen y D. Law, «Variable valve actuated controlled auto-ignition: speed load maps and strategic regimes of operation,» *SAE Paper Series*, n° 2002-01-0422, 2002.

- [42] V. Hosseini y M. Checkel, «Effect of reformer gas on HCCI combustion-part I: High Octane fuels,» *SAE Technical Paper*, n° 07-PFL626, 2007.
- [43] F. Tinaut, M. Reyes, D. Iglesias y A. Lafuente, «Análisis quimio-luminiscente de una mezcla de n-heptano y tolueno en un proceso de combustión tipo HCCI,» *2nd International Congress of Energy and Environment Engineering and Management*, 2007.
- [44] B. Cuenot, F. Egolfopoulos y T. Poinso, «Direct numerical simulation of stagnation-flow premixed flames transition from planar to Bunsen flames and the direct measurement of laminar flame speeds,» *2nd Joint Meeting of the US Sections of the Combustion Institute*, n° 134.
- [45] H. Laget, Análisis del régimen instantáneo en motores de combustión interna alternativos basado en métodos espectrales e índices de energía. Aplicación al diagnóstico de fallos, Universidad de Valladolid: Tesis Doctoral, 2006.
- [46] J. Pérez Bayer, Modelado unidimensional del proceso de gasificación de biomasa lignocelulósica en lechos empacados en equicorriente. Validación experimental con gasificadores invertidos, Universidad de Valladolid: Tesis Doctoral, 2007.
- [47] L. Del Portillo Valdés, «Contribución al estudio del proceso de inyección-combustión en motores de encendido por compresión (MEC) de inyección directa,» 2006.
- [48] A. Lafuente Lafuente, Metodología para el diagnóstico de la velocidad de combustión laminar de mezclas de gases combustibles a partir de la medida de la presión instantánea en una bomba de combustión a volumen constante, Universidad de Valladolid: Tesis Doctoral, 2008.
- [49] M. Reyes Serrano, Caracterización de la combustión y el autoencendido de combustibles líquidos en mezclas homogéneas para su uso en motores térmicos en modo HCCI, Universidad de Valladolid: Tesis Doctoral, 2008.

CAPÍTULO 2

Revisión teórica – Combustión. Teoría, clasificación y aspectos relevantes.

2.1	Introducción	15
2.1.1	Combustión	15
2.1.2	Autoencendido	18
2.1.2.1	MON, RON, OI y CN. Tiempo de retraso al autoencendido	25
2.1.2.2	Clasificación de las instalaciones en las que se estudia el proceso de autoencendido	28
2.1.2.3	Estudio del tiempo de retraso al autoencendido atendiendo a distintos criterios	30
2.1.2.4	HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition)	33
2.2	Concepto de llama laminar	34
2.2.1	Combustión premezclada laminar	35
2.2.1.1	Teorías de la combustión premezclada laminar	36
2.3	Estructura y enlaces de los combustibles hidrocarburos	39
2.3.1	Alcanos lineales y ramificados	39
2.3.2	Cicloalcanos	40
2.3.3	Alquenos	40
2.3.4	Alquinos	41
2.3.5	Alcoholes y éteres	41
2.3.6	Aromáticos	41
2.3.7	Características a considerar en la velocidad de combustión de combustibles hidrocarburos	42
2.3.8	Hidrógeno	43
2.4	Bibliografía	44

“El poder que lo desconocido tiene sobre el espíritu del ser humano es lo que nos impulsa a querer descubrir los secretos ocultos de la naturaleza...no nos concederá un respiro hasta que logremos conocer el planeta donde vivimos, desde las grandes profundidades del océano hasta las capas más altas de la atmósfera. Este poder subyace a lo largo de toda la historia de las investigaciones polares...y desde nuestros corazones nos ha empujado, una y otra vez, hacia allí, a pesar de todos los reveses y sufrimientos”

Fridtjof Nansen

2.1 Introducción

El problema creciente de la energía y la atención cada vez mayor que se le presta a los problemas medioambientales han llevado a legislaciones en cuanto a emisión y consumo de combustible cada vez más estrictas en el mundo de la automoción, que hacen de la comprensión de los aspectos claves de la combustión, tales como el encendido, velocidad de combustión, efecto del *stretch* (término que se usa para caracterizar el alargamiento o estiramiento de la llama), propagación, apagado e inestabilidades de llama, factores fundamentales para cumplir las especificaciones de las normativas Euro. De hecho, se está invirtiendo una considerable cantidad de esfuerzo y de dinero en la exploración de nuevas tecnologías, lo que podría resultar en emisiones contaminantes virtualmente nulas (motores térmicos funcionando con Hidrógeno [1] y célula de combustible [2]).

2.1.1 Combustión

Canalizando el trabajo en el estudio de la combustión, Jarosinski et al. [3] la definen como una reacción química exotérmica caracterizada por fenómenos físico-químicos, químicos y de transporte (masa, cantidad de movimiento y energía) fuertemente acoplados y es precisamente su ocurrencia simultánea lo que hace de su análisis tarea complicada. O bien, tal como indican Tinaut et al [4], la combustión es un proceso de oxidación química en el que la energía almacenada en los enlaces atómicos se transforma en calor y luz. Sin embargo, la comprensión del proceso de la combustión está todavía lejos de ser completa. De suma importancia para ello es la “tasa de combustión” (*combustion rate*, masa de combustible que reacciona por unidad de tiempo) que afecta directamente a la tasa de liberación de calor (*heat release rate*, energía que se convierte por unidad de tiempo) y la consecuente evolución de la temperatura y de la presión en los sistemas de conversión de energía. Relacionada directamente con la tasa de combustión, aparece la **velocidad de combustión**, cuando se puede identificar una zona definida de reacción entre los reactivos y los productos. En una primera aproximación, la velocidad de combustión se podría considerar como la velocidad con la que el frente de llama progresa respecto de la mezcla fresca, entendiéndose como frente de llama a la discontinuidad espacial de temperaturas y especies químicas (reactivos y productos de la combustión) entre la zona de mezcla sin quemar (*sq*) y la zona de mezcla quemada (*q*). La velocidad de combustión laminar es una propiedad intrínseca de cada combustible (en realidad de cada mezcla combustible-oxidante), mientras que la tasa de liberación de calor, la tasa de masa quemada, las emisiones quimio-luminiscentes y la temperatura o la presión alcanzadas durante el transcurso de la combustión dependen del proceso de combustión.

El progreso en la ciencia de la combustión se ha visto potenciado por importantes desarrollos en herramientas científicas y nuevos métodos de análisis. Algunas de ellas son:

- Planteamiento y utilización de las ecuaciones de conservación para flujos en reacciones químicas [5], en ocasiones con simplificaciones justificadas.
- Desarrollos de técnicas computacionales que hacen posible la consideración de complicados flujos de combustión que son afectados por procesos de difusión y química compleja (gran número de reacciones elementales, que individualmente son simples) y con numerosos intermedios transitorios formados durante la oxidación del combustible y que serán el germen de los agentes contaminantes [6] [7] [8].

- Chequear la idoneidad de mecanismos de reacción y de estructura de llama para el estudio de la combustión de mezclas combustibles con la ayuda de modelos de diagnóstico [9] [10].
- Desarrollo de ecuaciones de Arrhenius y la obtención de la consiguiente energía de activación para el cálculo de correlaciones matemáticas que caractericen los eventos de combustión [11] [12].

Siguiendo con la caracterización y clasificación de los tipos de llamas, en la práctica, la mayoría de las reacciones químicas de las llamas ocurren en fase gaseosa. Además, las llamas pueden clasificarse como *premezcladas* o *no premezcladas*. En llamas *premezcladas*, el combustible y el oxidante son mezclados antes de la combustión, mientras que en llamas *no premezcladas* o *por difusión* el mezclado tiene lugar cerca de la zona de reacción, incluso en ocasiones de forma simultánea con el propio proceso de reacción química. Mientras que en las primeras el fenómeno dominante es la transmisión de calor en las segundas es el transporte de masa el fenómeno que tiene el control del proceso de combustión por ser el de mayor tiempo característico. Si el combustible no se encuentra totalmente vaporizado y mezclado con el aire antes de entrar en la zona de reacción, entonces la combustión será en dos fases o incluso en tres, en el caso de combustibles sólidos.

Atendiendo a la clasificación que hace Desantes et al [5], los procesos de combustión pueden ser clasificados de la siguiente manera:

1. Combustión localizada

Se caracteriza por una discontinuidad espacial, pero no temporal. Para su generación se requiere de una fuente externa, y existe un frente de llama que progresa. Según el tipo de discontinuidad espacial, la combustión localizada se puede clasificar en:

- Combustión localizada con discontinuidad de presión. Aparece tasas de combustión muy rápidas, en los que la velocidad de combustión es del orden de la velocidad del sonido. Por esta razón, no se puede considerar homogeneidad de presión, siendo necesario tener en cuenta la onda de choque generada. Se denomina **detonación**. Es lo que ocurre en el fenómeno del *knock* o *picado de bielas* de los motores MEP [13] [14].
- Combustión localizada con discontinuidad de temperatura. La velocidad de combustión en este caso es mucho menor que la velocidad del sonido, por lo que se considera que las variaciones de presión se transmiten muy rápidamente en relación a la propagación de la combustión, uniformizándose la presión. La discontinuidad de temperatura se localiza en el frente de llama, siendo la energía liberada en la combustión la que mantiene dicha llama. Este tipo de procesos de combustión reciben el nombre de **deflagración**. Son los procesos que fundamentalmente se van a estudiar en los experimentos llevados a cabo en este trabajo [15].

2. Combustión generalizada o autoencendido

En este caso existe una discontinuidad temporal, pero no espacial: en el proceso de autoencendido puro, cualquier volumen diferencial está en las mismas condiciones en un instante determinado. El inicio de la combustión no está ocasionado por un agente exterior, hecho por el que adopta la denominación de **autoencendido**, y la fase final es muy rápida y exotérmica. Es un proceso en el que predomina la cinética química sobre los procesos físicos que puedan tener lugar.

El estudio de autoencendido tiene una gran importancia atendiendo a una doble vertiente:

- Evitar la combustión detonante o *knock* en los motores MEP convencionales [16] [17] [18], que son consecuencia de una combustión casi instantánea de la fracción final de mezcla sin quemar, ya que ésta puede tener consecuencias catastróficas en el comportamiento e integridad de un motor. La combustión detonante se caracteriza por la aparición de ondas de presión y oscilaciones en la cámara produciendo un sonido característico. Esta onda de presión provoca incrementos locales de presión y temperatura, pudiendo causar daños estructurales en el motor si se da de forma continuada. Además, el *knock* causa un gran descentramiento de la combustión, ya que ésta finaliza mucho antes de lo esperado, reduciendo así el rendimiento del motor.
- Desarrollar nuevos conceptos de combustión como la combustión por compresión con carga homogénea (HCCI, CAI, etc) [19] [20]. Onishi et al. [21] fueron los primeros investigadores que mostraron el potencial de la combustión por compresión con carga homogénea en un trabajo pionero basado en motores de gasolina de dos tiempos. En su estudio comprueban que, por medio de una combustión la que denominan *Active Thermo-Atmospheric Combustion (ATAC)*, es posible obtener una combustión más suave con menor variación ciclo a ciclo. Posteriormente, Noguchi et al [22] obtienen similares resultados para otro motor de dos tiempos y, mediante la realización de estudios espectroscópicos, observan la producción de radicales $CH_2O\cdot$, HO_2 y $O\cdot$. Estos radicales son característicos de la combustión a baja temperatura de hidrocarburos y que preceden al proceso de autoencendido, por lo que relacionan la nueva combustión con los fenómenos de detonación que se producen en los MEP. Najt y Foster [23] realizan el primer trabajo con combustión por compresión con carga homogénea en motores de cuatro tiempos. Los autores concluyen que este proceso está cinéticamente controlado y los fenómenos de mezcla son poco importantes, e identifican los principales inconvenientes que caracterizan este modo de combustión: dificultad en el control del inicio de la combustión y un limitado rango de condiciones operativas. Zhao et al [24] resumen en su trabajo las principales denominaciones que se han dado a lo largo de la bibliografía a la combustión por compresión con carga homogénea, entre las que destacan *Toyota-Saken (TS)*, *Active Radical Combustion (ARC)*, *Compression Ignition Homogeneous Charge (CIHC)*, *Premixed Charged Compression Ignition (PCCI)*, *Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI)*, *Lean Premixed Diesel Combustion (LPDC)* y *Controlled Autoignition (CAI)*. De forma generalizada se han adoptado las denominaciones *HCCI* y *CAI* (esta última para hacer mención a trabajos en motores MEP). Tal y como explica Sanz en su tesis doctoral [25], se pueden clasificar los principales conceptos existentes que utilizan combustible diésel en función de la estrategia de inyección [24] [26], tal y como se resume a continuación:
 - *HCCI premezclado*: el combustible es inyectado en el conducto de admisión, por lo que es necesario utilizar altas temperaturas de admisión para favorecer la vaporización y bajas relaciones de compresión para evitar que el autoencendido se produzca demasiado pronto.

- *Inyección adelantada*: se produce una inyección directa muy avanzada respecto al Punto Muerto Superior (PMS). De esta forma, las temperaturas del aire que rodean al combustible inyectado son más elevadas que en el caso anterior, por lo que no es necesario precalentar el aire de admisión y se pueden utilizar mayores relaciones de compresión. Además, con un buen diseño del sistema de inyección es posible minimizar el mojado de pared. El mayor inconveniente es el poco tiempo disponible para la homogeneización de la mezcla, por lo que pueden aparecer heterogeneidades.
- *Inyección retrasada*: si la inyección se produce en la carrera de expansión con altos grados de turbulencia en el cilindro, es posible conseguir una mezcla aire-combustible altamente premezclada.
- *Inyección variable en función del grado de carga*: el concepto NADI (*Narrow Angle Diesel Injection*) desarrollado por investigadores del IFP (Instituto Francés del Petróleo) utiliza un único inyector (inyecciones adelantadas a baja carga, inyecciones retrasadas con cargas intermedias y combustión diésel convencional para altas cargas).

Por la gran importancia del este proceso de autoinflamación y la dedicación del autor a su estudio durante buena parte de su periodo de investigación, en el apartado siguiente se amplía su descripción antes de pasar a otras labores en las que ya no procederá profundizar en el mismo.

2.1.2 Autoencendido

Si se somete una mezcla de un determinado combustible con aire a unas determinadas condiciones de presión y temperatura situadas por debajo de su línea de autoencendido en el diagrama p - T , se produce una reacción muy lenta, no exotérmica, en la que el combustible sufre un deterioro, que se denomina *reacción congelada o estacionaria (slow reaction)* dentro de una zona de no explosión. Si las condiciones de presión y temperatura de esta misma mezcla se elevan hasta superar el umbral de autoencendido, entonces existe un tiempo en el que, aparentemente, no ocurre nada, teniendo lugar a continuación un autoencendido de la mezcla, entrando en la zona de explosión. Esto es causado por la naturaleza del proceso: una explosión en cadena de radicales. Si se estudia en la Fig. 2.1 el diagrama de explosión de una mezcla de hidrógeno-aire se pueden observar tres límites de encendido:

- Primer límite de encendido
Competición entre los procesos de ramificación de cadena en la fase gaseosa y de difusión de radicales a la pared con terminación de cadena. Como se ve en la gráfica, no hay explosión a bajas presiones, ya que el coeficiente de difusión es inversamente proporcional a la presión, y la difusión de los radicales a las paredes es muy rápida a bajas presiones.
- Segundo límite de encendido
Casi exclusivamente gobernado por reacciones químicas en la fase gaseosa: al aumentar la presión, domina la terminación de cadena, mientras que si disminuye, lo hace las reacciones de ramificación.
- Tercer límite de encendido
Límite del encendido térmico que resulta de la competición de la liberación de calor debida a la reacción química y las pérdidas de calor a la pared de la cámara de combustión que la contiene. La producción de calor por

volumen aumenta con el incremento de la presión, de tal forma que se observa una transición a explosión.

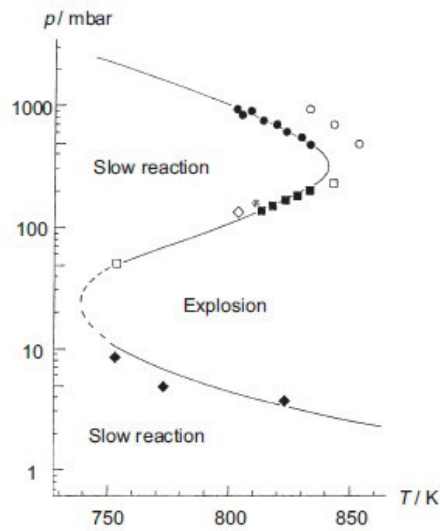


Fig. 2.1 Diagrama de explosión p-T para una mezcla estequiométrica de hidrógeno y aire. Adaptada de [27]

El tiempo durante el cual se genera la concentración de radicales a través de la ramificación en cadena hasta que se alcanza el autoencendido se denomina **tiempo de retraso** [28] y a la temperatura a la que ocurre este fenómeno se la conoce con el nombre de **temperatura de autoencendido** que según Caron et al. [29] es definida como la menor temperatura a la que una mezcla dada de un combustible y un oxidante debe ser calentada para que se inicie la combustión espontáneamente en ausencia de una fuente de encendido (ver Fig. 2.2).

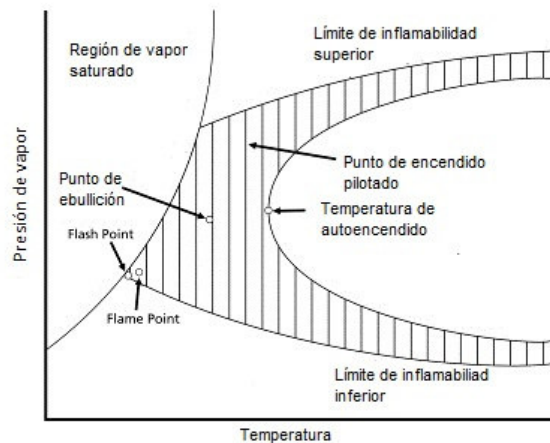


Fig. 2.2 Regiones del diagrama presión de vapor-temperatura de un hidrocarburo y su temperatura de autoencendido. Adaptada de [30]

Este comportamiento tiene lugar cuando el combustible es un hidrocarburo de cadena corta, mientras que en los de cadena larga, del tipo de las parafinas y olefinas, que son los que tienen interés práctico, el comportamiento de la mezcla al aumentar la temperatura es algo más complejo, debido que la las curvas de autoencendido tienen una inflexión (ver Fig. 2.3), pasando por una zona llamada **zona de llamas frías** [31] [32] [33], en la que existe una cierta reactividad química, para posteriormente desaparecer toda reactividad, y finalmente llegar a la autoinflamación una vez superado el tiempo de retraso.

Según desarrolla Reyes en su tesis doctoral [43], la reacción de iniciación en la descomposición de las moléculas de combustible consiste en la pérdida de un átomo de hidrógeno por el alcano, RH , que desemboca en la formación de un radical alquil, $R\cdot$, y un radical $H\cdot$. Posteriormente reacciona el radical $R\cdot$ con O_2 para formarse un radical $RO_2\cdot$. Estos radicales se isomerizan para posteriormente descomponerse y producir radicales $QOOH\cdot$, donde Q representa a un alcano que ha perdido dos átomos de hidrógeno. El $QOOH\cdot$ reacciona en numerosas reacciones de propagación en cadena para formar radicales $HO_2\cdot$ y $OH\cdot$, que se forman junto a un compuesto saturado estable Q y QO respectivamente. El radical $QOOH\cdot$ puede reaccionar con otra molécula de O_2 e isomerizarse para dar $O_2QOOH\cdot$ que evoluciona a $OQ'OOH$ y un radical $OH\cdot$. $OQ'OOH$ representa un hidroperóxido de cetona, y Q' es un alcano que ha perdido tres átomos de hidrógeno. Cuando las temperaturas alcanzan los 850K, los peróxidos de cetona se descomponen en varias especies entre las que aparecen los radicales químicos que provocan las reacciones de ramificación en cadena. Esas reacciones de ramificación en cadena producen una liberación de calor muy pequeña, que es lo que se conoce como región de llamas frías, que hacen que aumente ligeramente la temperatura en el interior de la cámara de combustión, y que se corresponden con la primera etapa de encendido. La segunda etapa del autoencendido se corresponde con la principal liberación de calor que se produce en la descomposición del peróxido de hidrógeno, según las siguientes tres reacciones:



donde M es un tercer cuerpo que no interviene directamente en la reacción. Las tres reacciones anteriores son reacciones en cadena. Las dos primeras son reacciones de propagación en cadena, porque el número de compuestos en los reactivos es igual al número de compuestos de los productos. En cambio, la tercera es una reacción de ramificación en cadena, debido a que el número de productos es superior al de reactivos. Esta reacción es la más importante del proceso de autoencendido de hidrocarburos, principalmente debido a que es la reacción más rápida, por lo que en teoría, el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , se descompondrá tan rápido como se ha formado. Sin embargo, en la práctica, la característica principal del autoencendido consiste en la acumulación de H_2O_2 hasta que se alcanza la temperatura necesaria para su descomposición, produciendo el encendido de la mezcla. Esto ocurre en procesos de combustión como la autoinflamación en un *MEP* (knock) y *HCCI*. En estos casos, el H_2O_2 se forma a bajas y medias temperaturas y permanece inactivo hasta que, debido a la compresión y a la liberación de calor, la temperatura aumenta hasta alcanzar el valor en que se descomponen rápidamente a través de la reacción 2.3.

El H_2O_2 se produce durante la combustión de la mezcla fresca a medida que el combustible reacciona con el aire, es decir, cuando las temperaturas son bajas (reacción 2.2). Su concentración va acumulándose e incrementando lentamente, debido a que a estas temperaturas el H_2O_2 es muy estable, su descomposición es más débil que su producción, y las pequeñas cantidades de radicales $OH\cdot$ que se producen son consumidas reaccionando con el combustible. Cuando la temperatura alcanza los 900-1000K, la reacción 2.3 se acelera y se convierte en la dominante, por lo que el H_2O_2 se empieza a descomponer en radicales $OH\cdot$. El H_2O_2 desaparece y la concentración de radicales $OH\cdot$ aumenta muy rápidamente. El aumento de la concentración de radicales $OH\cdot$ consume todo el combustible y aumenta la temperatura, comenzando la liberación de calor. La temperatura a la que se produce la descomposición del H_2O_2 es el parámetro más importante del proceso de encendido.

En la Fig. 2.5 se muestra algunos registros de curvas de presión de experimentos con $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ en una máquina de compresión rápida donde se muestra el inicio del autoencendido caracterizado por el comienzo de las oscilaciones a partir del máximo de presión. En la misma se muestran las dos etapas de encendido características de combustibles de cadena larga y el tiempo de retraso al autoencendido. He et al. [44] establecen el proceso para determinar el tiempo de retraso a partir de los datos de presión de una máquina de compresión rápida como los que se muestra en la figura, estableciendo primeramente el final de la compresión como el tiempo en el que la curva de la presión alcanza un determinado valor debido a la compresión. Este punto es diseñado como $t=0_s$ y se usa como el punto de inicio para medir el tiempo de retraso. La porción de la curva de presión que corresponde a la subida brusca de presión inicial debido al encendido es linealmente extrapolada. La porción relativamente constante de la curva de presión antes del encendido es linealmente extrapolada. La intersección de los tramos lineales es designada como el inicio del encendido y, desde el punto de $t=0_s$, es igual al tiempo de retraso. Una vez hecho este inciso y retomando la Fig. 2.5, el ligero decrecimiento de la presión inmediatamente después de la compresión percibido en las curvas de 722K, 732K y 749K, está asociada con la pérdida de calor a las paredes. Como apunte, decir que hay combustibles de cadena larga de alta reactividad que no presentan encendido de dos etapas en una MCR ya que esta primera etapa tiene lugar durante el periodo de compresión [14].

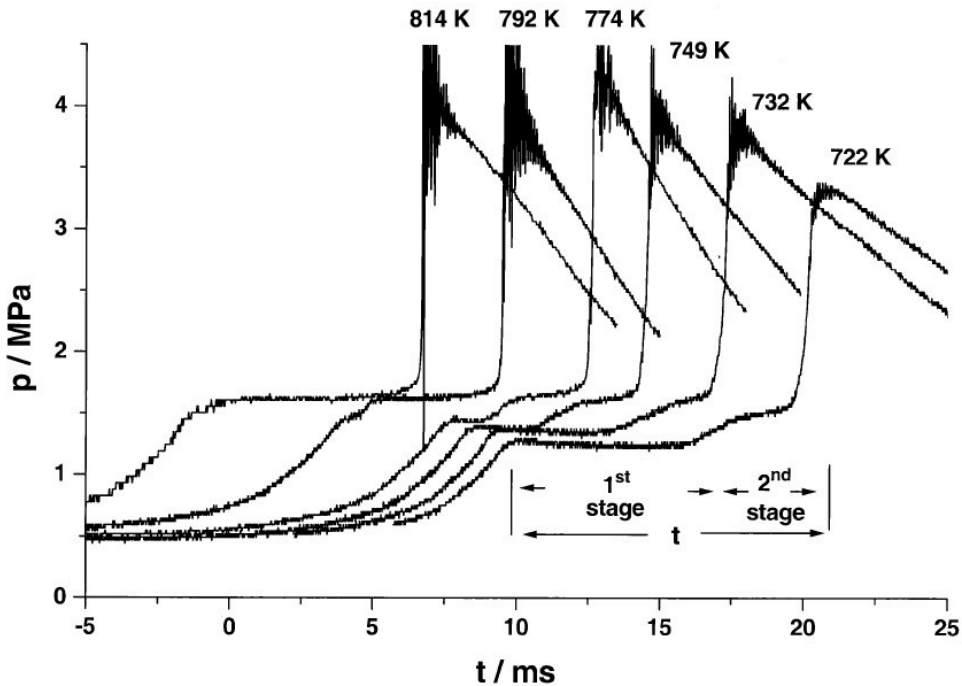


Fig. 2.5 Registros de presión en una máquina de compresión rápida para mezclas de $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ en aire, a $Fr=0.5$ y temperaturas en el rango de 720K a 820K, mostrando el desarrollo gradual de las características de autoencendido cuando aumenta la temperatura del gas comprimido. Adaptada de [45]

Siguiendo la técnica apuntada en el párrafo anterior, también He et. al [46] establecen una expresión para la predicción del tiempo del tiempo de retraso al encendido a partir de la presión p , el dosado F_r y la concentración molar χ_{O_2} :

$$\tau = 1.3 \cdot 10^{-4} p^{-1.05} F_r^{-0.77} \chi_{O_2}^{-1.41} \cdot \exp(33.700 / R_{\left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}} / \text{K}\right]} T) \quad 2.4$$

El tiempo de retraso al autoencendido disminuye con el aumento de la temperatura y la presión. Si bien, existe una región intermedia a unas determinadas presiones en la que la

dependencia del tiempo de retraso con la temperatura es inversa. A esta región se la denomina de coeficiente de temperatura negativo (NTC).

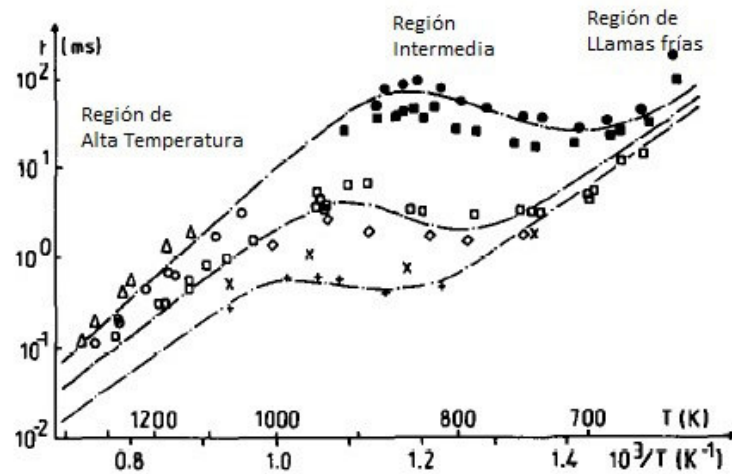


Fig. 2.6 Tiempos de retraso al autoencendido de mezclas estequiométricas de n-heptano y aire. Adaptada de [32]

Hartmann et al. [47] estudian la influencia del tolueno en el autoencendido de mezclas de n-heptano e isooctano en aire en condiciones motor en experimentos en un tubo de choque y presentan unos mapas con curvas de isotiempo de encendido muy didácticas (ver Fig. 2.7). El tolueno tiende a suprimir el comportamiento NTC del n-heptano y a aumentar el tiempo de retraso al autoencendido [40]. Los autores determinaron el efecto relativo del tolueno en el tiempo de encendido calculando mapas con la relación $\tau(\text{combustible}+\text{tolueno})/\tau(\text{combustible puro})$, de tal forma que si esta relación es mayor que uno, el tolueno tiene un efecto de deceleración en el encendido y si es menor tiene un efecto acelerador.

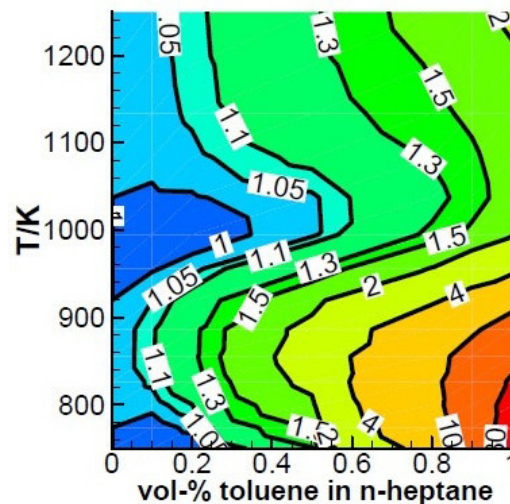


Fig. 2.7 Mapa de la influencia del tolueno en el tiempo de encendido del n-heptano para $p=40$ bar, $Fr=1.0$. Las curvas dan la relación $\tau(\text{combustible}+\text{tolueno})/\tau(\text{combustible puro})$. Adaptada de [47]

Las conclusiones que se desprenden de los experimentos que llevan a cabo Herzler et al. [48] pueden completar el estudio anterior, pudiéndose afirmar que los tiempos de retraso de mezclas de n-heptano/tolueno están entre los valores del tiempo de retraso de las sustancias puras, esto es, del heptano y del tolueno.

Precisamente Lignola et al. [49] estudian las diferencias en el autoencendido de estos dos combustibles, n-heptano e isooctano, muy referenciados en la bibliografía del proceso de autoencendido por ser los sustitutos de los combustibles convencionales a nivel de laboratorio

del diésel y la gasolina respectivamente, observando que ambos combustibles presentan la misma variedad de eventos dinámicos, esto es, combustión lenta, encendido en varias etapas a baja temperatura, llamas frías, NTC, etc. Las principales diferencias entre los procesos de combustión de ambos combustibles están en el límite de presión de la región de encendido a baja temperatura y en la presencia de acetaldehído entre los intermedios de reacción detectados sólo para la mezcla de nheptano-aire. De esta forma, la diferente resistencia al autoencendido de los dos combustibles bien podría ser causada por las diferencias de los mecanismos a baja temperatura y por la capacidad de producirse acetaldehído en una etapa temprana del proceso de combustión.

Zabetakis [50] publicó que las temperaturas de encendido de un hidrocarburo en aire decrecen con el incremento del número de carbonos para hidrocarburos de cadena saturada (no ramificado). Y lo mismo concluyen Chandraratna et al. [51] y Coward et al [52] (ver Fig. 2.8). Un incremento en la presión inicial disminuye significativamente la temperatura de encendido [53].

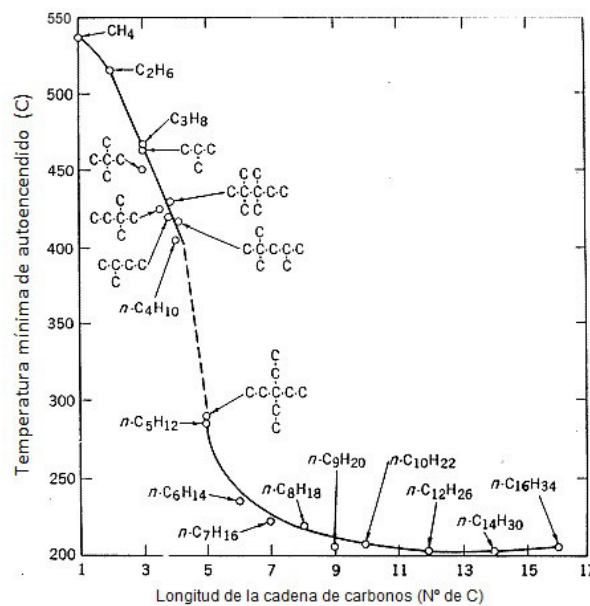


Fig. 2.8 Temperatura mínima de autoencendido en función del número de carbonos de la molécula del hidrocarburo. Adaptada de [52]

Hay multitud de estudios para intentar controlar el tiempo de retraso al autoencendido de mezclas combustibles. Por ejemplo, los estudios de Sik et al [54] y de Gauthier et al. [55] con EGR han mostrado formas de dilución de la mezcla para controlar el autoencendido. Otra forma es añadir aditivos como hacen Blin-Simiand et al [56] o Griffiths et al [57].

A nivel práctico, el proceso de autoencendido no comienza simultáneamente en todos los puntos de la cámara de combustión. Gu et al [58] [59] intentan llevar a cabo una división de los modos de propagación del frente de reacción en condiciones de autoencendido en función del valor ξ , gradiente de temperatura del volumen esférico caliente de temperatura inicial T_0 y radio R_r , normalizado por el gradiente de temperatura crítica para una detonación, con $r \in [0, R_t]$, es decir,

$$\xi = \left(\frac{\partial T_0}{\partial r} \right) \left(\frac{\partial T_0}{\partial r} \right)_c^{-1} \quad 2.5$$

pudiéndose distinguir los siguientes tipos de autoencendido en función de este parámetro:

- (i) Una *explosión térmica* casi instantánea. Es el proceso de autoencendido ideal en el que no hay gradiente de temperatura y la mezcla es homogénea, produciéndose el autoencendido simultáneamente en toda la mezcla. $\xi=0$.
- (ii) Una *deflagración* propagándose supersónicamente a través de una distribución espacial favorable de tiempos de retraso de encendido. $0 < \xi < \xi_i$, donde ξ_i es el valor límite inferior que puede tomar el gradiente adimensional de la temperatura para estar en condiciones de detonación.
- (iii) Una fusión de presión y frentes de reacción en una *detonación* en desarrollo. $\xi=1$ es un indicador aproximado de si una detonación comienza a desarrollarse y pueden anticipar un rango de valores sobre el cual ésta ocurre. Es decir, $\xi_i \leq \xi < \xi_s$, donde ξ_s es el valor límite inferior que puede tomar el gradiente adimensional de la temperatura para estar en condiciones de detonación.
- (iv) Una *deflagración* propagándose subsónicamente. $\xi_s \leq \xi < au_l^{-1}$ donde a es la velocidad del sonido y u_l es la velocidad de combustión laminar.
- (v) Una llama convencional propagándose por difusión molecular y mecanismos de conducción a una determinada velocidad de combustión laminar.

Por otro lado, y aunque no sea objeto de este trabajo, decir para acabar este apartado que existen números estudios del estudio de la cinética química del autoencendido, proponiendo diferentes mecanismos de reacción que intentan simular los caminos de reacción para entender lo que ocurre en cada etapa del proceso. Así pues, Zhukov et al. [60] y Huang et al. [11] estudian el mecanismo de autoencendido del npentano y metano respectivamente para interpretar los resultados de los experimentos llevados a cabo en un tubo de choque. He et al. [44] y Westbrook et al. [61] hacen lo propio para el isoctano y el nheptano respectivamente pero con experimentos llevados a cabo en una máquina de compresión rápida, cogiendo el testigo de von Elbe et al. [41] que lo hace para el propano, y Chandraratna et al. [51] modelan el proceso que ocurre en un recipiente cerrado con nbutano.

2.1.2.1 MON, RON, OI y CN. Tiempo de retraso al autoencendido

El número de octanos de investigación (RON) [62] y el número de octanos motor (MON) [63], calculados en ensayos estandarizados en motores CFR, son los parámetros principales para caracterizar el autoencendido de combustibles en motores MEP. El número de octanos es el porcentaje en volumen de isoctano mezclado con nheptano en el PRF (Primary Reference Fuel), que da lugar al autoencendido en las pruebas bajo las mismas condiciones que el combustible bajo estudio. Sin embargo, los motores trabajan bajo condiciones de temperatura, presión y dosado diferentes de esas pruebas para extraer dichos parámetros, por lo que los valores de RON y MON no son suficientes para caracterizar el inicio del autoencendido, con lo que habitualmente se usa el índice de octanos (OI), un número de octanos bajo condiciones operacionales. El índice de octanos de cualquier combustible es igual al número de octanos del PRF correspondiente que autoenciende bajo las mismas condiciones. El valor de RON-MON se denomina sensibilidad del combustible y es una característica de éste importante. Los tiempos de retraso ayudan a explicar la relación entre el OI y el RON/MON y tienden un puente entre el modelado de cinética química de los tiempos de retraso y el funcionamiento del motor [64].

En motores MEC, donde se debe comprender a un nivel fundamental todos los parámetros importantes que afectan a la inyección diésel, tales como atomización, vaporización, encendido y posterior combustión [65], la importancia del proceso de encendido es reflejada en el hecho de que la única propiedad de combustión que es específica para combustibles diésel es el tiempo de retraso al encendido, y viene indicado por el número de cetanos (CN). El número

de cetanos es definido por un estándar ASTM D-613 [66]. Trata de medir la calidad de encendido por compresión de combustibles para motores diésel. Combustibles con alto CN exhiben cortos tiempos de encendido. Para caracterizar el número de cetanos, se utiliza una escala basada en dos parafinas puras: hexadecano (n-cetano) (CN=100) y heptamethylnonano (CN=15). El procedimiento no es verdaderamente una medida del tiempo de retraso de encendido, porque el tiempo de encendido es mantenido para todos los combustibles a 2.41 ms variando la relación de compresión del motor. El procedimiento está basado en un motor que no es representativo del diseño actual y, al igual que ocurría para el RON y MON, trabaja a condiciones no representativas de las condiciones de los motores actuales [67]. Ciertos estudios han mostrado que un incremento en el número de cetanos correlaciona con una disminución de las emisiones tales como CO, HC y NO_x [68], sobre todo durante el momento del arranque. Otros beneficios de un aumento en el CN son una reducción del ruido, un funcionamiento más estable y menos humo blanco. La American Society for Testing and Materials [69] determinó una curva de calibración empíricamente para proveer una referencia cruzadas entre el tiempo de retraso τ y el número de cetanos derivado (DCN):

$$DCN = 83.99(\tau - 1.5129)^{-0.658} + 3.547 \quad 2.6$$

Sin embargo, hay estudios como el de Siebers [70] que indican que esta correlación no puede ser utilizada para todos los combustibles, pero es una forma de establecer la relación directa entre el CN y el tiempo de retraso al autoencendido aunque se necesite profundizar más en esta relación [71].

A continuación, se muestran los valores del RON, MON y CN para algunos combustibles recopilados de la literatura [72] [73] [74].

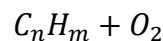
Combustible	RON	MON	CN
Gasolina 98	98	85	8.5
Gasolina 95	95	85	13.6
Diésel automoción	15-25	-	53
GLP	100	95	14.2
Metano	120	120	2.5
Propano	112	97	13.3
nHeptano	0	0	54.9
Isooctano	100	100	11.9
Tolueno	121	107	-0.7
Metanol	120	99	3
Etanol	110	89	6
Hidrógeno	>130	-	-

Tabla 2.1 Valores del RON, MON y CN para algunos combustibles

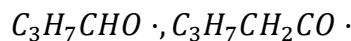
En definitiva, el principal parámetro de combustión del proceso de autoinflamación es el tiempo de retraso para la mezcla combustible y éste es una función del perfil temporal de temperatura y presión. Se define como el tiempo que transcurre desde que una mezcla de aire-combustible se encuentra a unas determinadas condiciones de presión y temperatura (por encima del umbral de autoencendido) hasta que se autoinflama, y corresponde a la suma del tiempo de retraso físico y químico. En un motor, después de la inyección hay un periodo para la

formación de la parte inicial de los chorros. En este periodo, el ángulo de abertura es pequeño, el volumen del chorro está ocupado prácticamente por el vapor y las gotas del combustible; no hay apenas aire y la riqueza del combustible es demasiado grande para que la inflamación pueda tener lugar. Es el **tiempo de retraso físico**. Después de la formación de esta parte inicial, el chorro se evapora, se forma la mezcla y existen zonas activas en las cuales las condiciones de inflamación son alcanzadas y la primera llama aparecerá en estas zonas: este periodo constituye el **tiempo de retraso químico** [75]. Durante este tiempo se producen unas reacciones químicas en el interior de la cámara de combustión que producen unos compuestos químicos intermedios, como ya se ha visto al comienzo del capítulo. Una vez que dichos compuestos alcanzan la concentración adecuada, se autoenciende la mezcla [76] [77]. Así, particularizando para la combustión del butano, Sviridov [78] propone cinco etapas:

- Etapa 1: Oxidación inicial del hidrocarburo



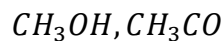
- Etapa 2: Caracterizada por los productos intermedios como



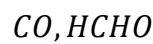
- Etapa 3: Caracterizada por los productos como (formaldehído y peróxido):



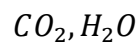
- Etapa 4: Caracterizada por los productos intermedios como:



y los productos de reacción como:



- Etapa 5: Los productos finales aparecen como:



Las etapas de la primera a la tercera corresponden a las llamas frías y las etapas 4 y 5 corresponden a las llamas azules.

Livengood y Wu [79] desarrollaron un método para calcular el tiempo de autoencendido, que se resume en que la siguiente integral alcance el valor unitario.

$$\int_{t=0}^{t_i} \frac{dt}{\tau(T, p)} = 1 \quad 2.7$$

siendo, según Wolfer [80],

$$\tau(T, p) = Ap^n e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad 2.8$$

donde τ es el tiempo de retraso a la presión p y temperatura T instantáneos de la mezcla, t es el tiempo transcurrido desde el comienzo de la compresión, t_i es el tiempo de autoencendido, y los parámetros A , n y E_a se ajustan para cada combustible y para las condiciones a las que se desarrollen los experimentos.

Dentro del propio grupo de investigación MYER de la Universidad de Valladolid, se tiene experiencia en el estudio del tiempo de retraso al encendido, como muestran los estudios de Reyes et al [81] al determinar los tiempos de retraso al encendido de combustibles sustitutos del diésel usando para ello una bomba de combustión esférica de volumen constante, instalación donde se llevan a cabo el grueso de los experimentos que se muestran en esta tesis. Para ello,

utilizan el método de Livengood-Wu inverso para obtener los tiempos de retraso al encendido en función de la presión y temperatura a partir de los tiempos de autoencendido en la bomba de combustión.

2.1.2.2 Clasificación de las instalaciones en las que se estudia el proceso de autoencendido

Una vez clasificado el fenómeno de autoencendido se pasa a describir de forma breve los distintos equipos que se usan para su estudio

1. Máquina de compresión rápida

Es el equipo más popular y extendido para este tipo de estudio. La máquina de compresión rápida está diseñada para producir un brusco incremento de presión y temperatura en una determinada mezcla (ver Fig. 2.9), de manera que, a partir de ese instante dichas condiciones permanezcan aproximadamente constantes.

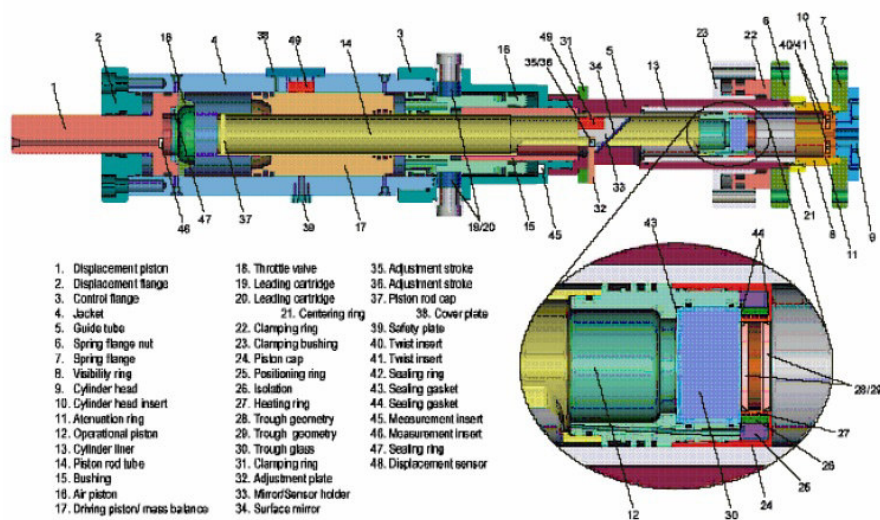


Fig. 2.9 Máquina de compresión rápida. Adaptada de [82]

De esta forma, si las condiciones anteriores al incremento brusco están fuera de la zona de explosión, se asegura que el tiempo transcurrido desde la compresión hasta el encendido es el tiempo de retraso de la mezcla a la presión y temperatura finales. Las condiciones iniciales deben ser controlables con el fin de que, dada una relación de compresión de la máquina, siempre puedan alcanzarse tras la compresión las condiciones finales deseadas. Para ello, la relación de compresión necesaria se consigue introduciendo Nitrógeno en la cámara superior a una determinada presión. Éste es descargado a una cámara con un émbolo de sección ancha y, debido a la gran diferencia de secciones entre las dos partes del émbolo, la compresión es suficientemente rápida en la cámara donde se encuentra la mezcla, como para que el tiempo de compresión sea despreciable frente al de retraso.

En la Fig. 2.10 se puede ver una típica curva de autoencendido en una MCR, en la que se puede observar la primera etapa de compresión y el autoencendido de dos etapas, con el típico rizado de la curva de presión alrededor de su máximo característico del autoencendido.

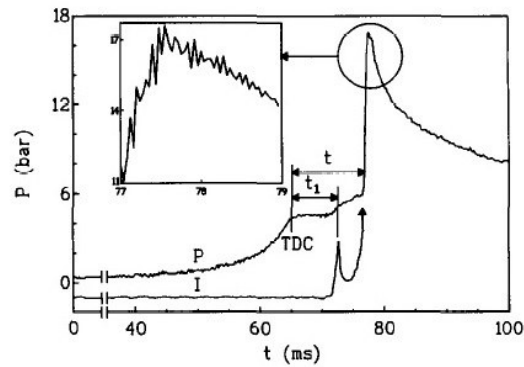


Fig. 2.10 Cambio de presión y emisión lumínica durante la compresión en una MCR y las dos etapas de autoencendido de una mezcla de n-heptano-aire. Adaptada de [32]

En la bibliografía se pueden encontrar numerosos ejemplos del estudio del autoencendido de distintas sustancias en máquinas de compresión rápida [83] [84] [85] [45] [86] [87].

2. Tubo de choque

Consiste en un tubo largo con un diafragma en su interior que separa dos porciones de gas: una, con gas inerte a elevada presión, y otra, con gas reactivo a baja presión. Cuando se rompe el diafragma fruto de las presiones alcanzadas en el lado de alta presión, la expansión del gas en esa zona produce una onda de choque que pasa adiabáticamente a través del gas a baja presión, comprimiéndolo. A medida que la onda pasa, el gas se eleva rápidamente a altas temperaturas pudiéndose seguir la reacción llevando a cabo medidas a lo largo del tubo (ver). En la bibliografía se recogen ensayos para el metano [11], n-heptano [32], isooctano y tolueno [88] y propano [89].

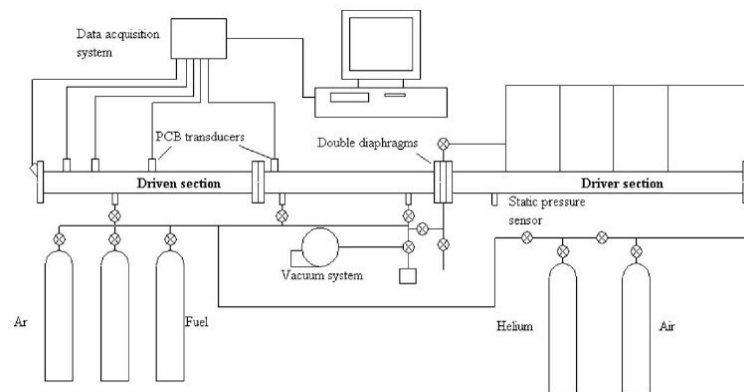


Fig. 2.11 Esquema de tubo de choque. Adaptada de [11]

3. Motores térmicos

En la forma más realista de estudiar el autoencendido en condiciones de funcionamiento motor. Suelen ser motores monocilíndricos con accesos ópticos en sus paredes que permiten estudiar ópticamente el desarrollo de la combustión. En este caso, ya no se puede suponer una compresión rápida considerándose de esa forma el tiempo de retraso al autoencendido como el tiempo transcurrido desde que el pistón ha alcanzado el punto muerto superior hasta que la mezcla se ha encendido, sino que durante la carrera de compresión ya se han ido formando los radicales intermedios que, obteniéndose una concentración crítica de los mismos, darán lugar al autoencendido. Estos motores suelen estar adaptados para trabajar en condiciones de

combustión tipo HCCI, de tal forma que se puedan estudiar la sensibilidad del autoencendido a determinados parámetros del motor [90] [54] [91].

Cabe destacar la existencia de múltiples estudios en motores MEP del fenómeno conocido como *knock* que se trata de evitar por todos los medios y que tiene un comportamiento paralelo al autoencendido [92].

4. Bombas de combustión a volumen constante

El estudio del autoencendido de mezclas combustible/aire en bombas de combustión a volumen constante se lleva a cabo a partir del encendido provocado inducido en el centro de la bomba, de tal forma que el frente de llama generado se propaga hacia las paredes de la misma comprimiendo los gases que todavía no se han quemado, de manera que la temperatura, presión y concentración de los compuestos químicos intermedios (peróxidos y formaldehídos) van aumentando significativamente hasta que dichas concentraciones alcanzan unos valores máximos críticos característicos del momento de autoencendido de la mezcla. Generalmente, va a ser la presión dentro de la cámara de combustión la magnitud registrada durante la combustión, pudiéndose sacar a partir de su tratamiento el resto de parámetros interesantes para el estudio de la combustión. En la bibliografía se encuentran distintas geometrías de este tipo de instalaciones: esféricas [93] [94] [81], cilíndricas [95] [96] [67] y prismáticas [97] [98] [99].

2.1.2.3 Estudio del tiempo de retraso al autoencendido atendiendo a distintos criterios

En el grupo de investigación *MYER* de la Universidad de Valladolid se han realizado estudios de los tiempos de retraso al autoencendido de mezclas combustibles en la instalación que se describirá en el siguiente capítulo, habiendo tenido el autor la oportunidad de colaborar en la metodología de los mismos. En los experimentos llevados a cabo a tal efecto, se encenderá la mezcla que se encuentra en unas condiciones de presión y temperatura en el interior de la bomba de combustión con la ayuda de una chispa generada por una bujía y su correspondiente bobina, provocando el avance del frente de llama el aumento de la presión y temperatura en la mezcla sin quemar restante de tal forma que, llegado a un punto en el que la temperatura es suficientemente alta, se autoinflamará. Como se ha definido anteriormente, el tiempo que transcurre desde el encendido provocado de la mezcla hasta el autoencendido de denomina tiempo de retraso, que será el objeto de estudio de este apartado.

A lo largo del próximo capítulo correspondiente a la descripción de la instalación experimental en la que se han llevado a cabo la mayor parte de los estudios prácticos, se describirán una serie de modificaciones llevadas a cabo sobre la esfera de combustión cuyo diseño fue llevado a cabo directamente por quién esto escribe. Parte de estas modificaciones fueron orientadas al estudio del tiempo que tarda la mezcla en autoencenderse una vez provocado el encendido con la ayuda de una bujía atendiendo a distintos criterios:

- (a) Cambio brusco en la pendiente de la curva de presión
La evolución de la presión a lo largo de la combustión es el parámetro clave registrado. Tras la identificación del suceso de autoencendido observando el rizado de la curva de presión una vez alcanzado su máximo, permitirá obtener el tiempo de retraso.
- (b) Intensidad luminosa de radicales $OH\cdot$
Registrada a través de fotomultiplicadores, con un filtro centrado en la longitud de onda del radical $OH\cdot$, radical cuya concentración crítica marcará el autoencendido [93], siendo el punto máximo de esta radiación el correspondiente al punto de autoencendido.

- (c) Cambio brusco en la pendiente de la curva de la velocidad de combustión
Realmente este criterio está directamente relacionado con el anterior por ser calculada la velocidad de combustión a partir de la curva de presión anterior.
- (d) Vibración
Se dispone de un acelerómetro roscado sobre la superficie de la esfera a volumen constante y se registran las vibraciones ocurridas durante la combustión, comprobándose que es el máximo de esa vibración el que marca el punto en el que se produce el autoencendido.

Así pues, se ha elaborado un programa en código comercial Matlab 6.5 que aglutina los cuatro criterios vistos anteriormente, de tal forma que se ha querido comprobar la exactitud en la correspondencia de criterios. Los resultados obtenidos han dado lugar a distintas publicaciones en congresos [93] [100]. A modo de ejemplo, se muestran las cuatro curvas y sus correspondientes *tiempos de retraso*, así como su correspondencia en cuanto a la exactitud de obtención de este último para un caso con autoencendido de una mezcla de 50% de n-heptano y 50% de tolueno en volumen a $p_o=9.5$ bar, $T_o=200^\circ\text{C}$ y $F_r=1$.

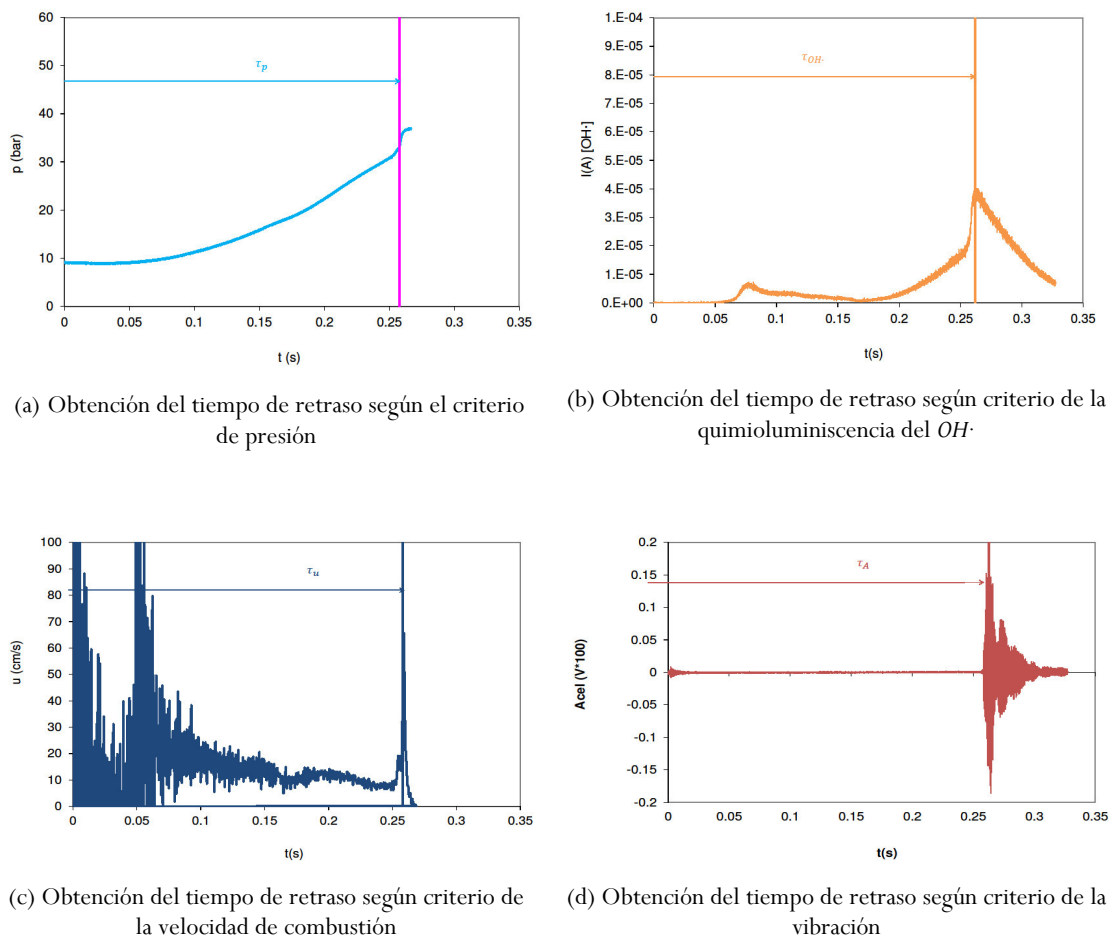


Fig. 2.12 Obtención del tiempo de retraso atendiendo a los cuatro criterios para una mezcla de 50% de n-heptano+50% de tolueno a $p_o=9.5$ bar, $T_o=200^\circ\text{C}$ y $F_r=1$

Criterio de tiempo de retraso al autoencendido	Valor del tiempo de retraso al autoencendido
Presión	$\tau_p = 0.25778 \text{ s}$
Quimioluminiscencia $OH\cdot$	$\tau_{OH\cdot} = 0.26204 \text{ s}$
Velocidad de combustión	$\tau_p = 0.25815 \text{ s}$
Vibración	$\tau_A = 0.26252 \text{ s}$

Tabla 2.2 Valores de los tiempos de retraso al autoencendido de una mezcla de 50% de n-heptano+50% de tolueno a $p_o=9.5 \text{ bar}$, $T_o=200^\circ\text{C}$ y $F_r=1$

Como se puede ver en la Fig. 2.12 y Fig. 2.13 los cuatro criterios establecen un tiempo de retraso con un muy buen acuerdo entre sí, existiendo un error entre los cuatro criterios de menos del 2% [70]. Se puede observar cómo los criterios de presión y de velocidad de combustión lógicamente ofrecen el mismo resultado por ser esta última resultado directo de la primera, mientras que los criterios de quimioluminiscencia y vibración ofrecen resultados casi idénticos.

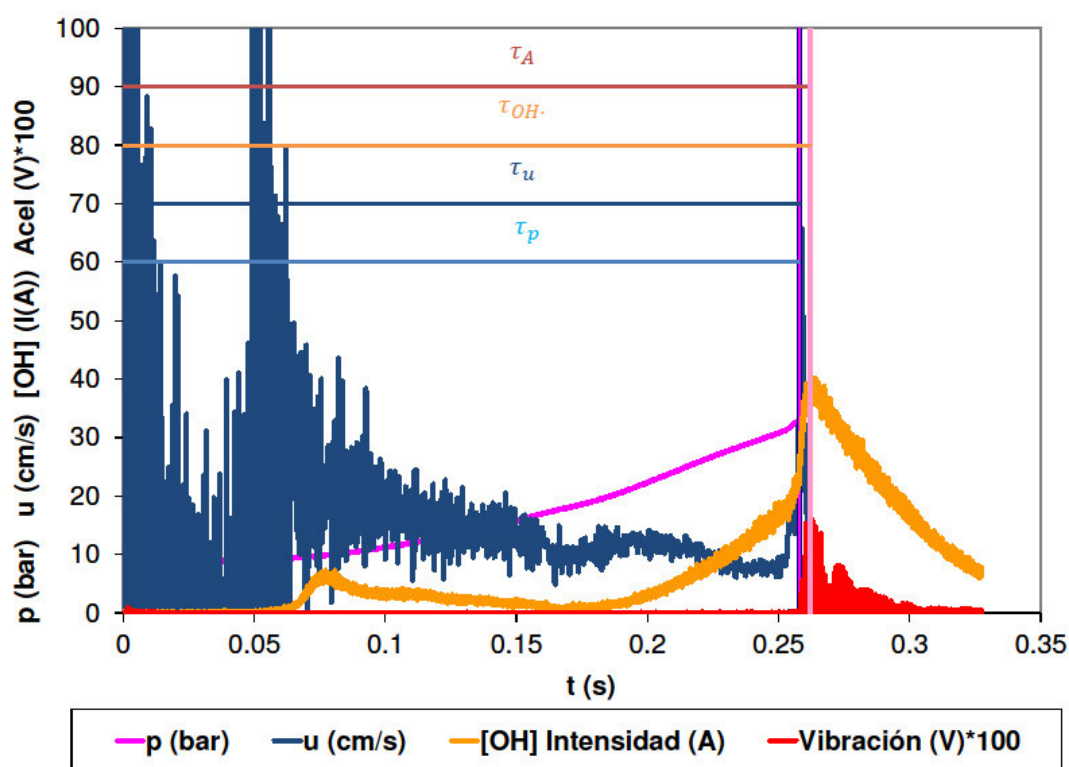


Fig. 2.13 Correspondencia entre el cálculo del tiempo de retraso al autoencendido atendiendo a los cuatro criterios de evaluación

El análisis del tiempo de retraso es muy importante para el estudio de las emisiones vertidas por un motor a la atmósfera, existiendo múltiples estudios en la bibliografía en torno a este ámbito [101] [98] [54] [102] [6], contrastándose de esta forma la gran importancia del tiempo de retraso al autoencendido en el desarrollo de nuevos conceptos óptimos de combustión, como pueda ser el de HCCI, del que a continuación se dan unos breves apuntes por la importancia que ha tenido en la formación investigadora del autor en el seno del grupo investigador MYER [43].

2.1.2.4 HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition)

Como se ha dicho ya en varias ocasiones a lo largo de este trabajo, la necesidad de obtener una fuente de potencia con una alta eficiencia y un bajo impacto medioambiental (evitar efecto invernadero del CO_2 y lluvia ácida y smog de NO_x) se incrementa de año en año. Los motores MEP, con control preciso del dosado y catalizadores de tres vías, dan lugar a una combustión limpia pero de baja eficiencia. Los motores MEC tienen una alta eficiencia pero están lastrados por las emisiones de NO_x y PM. La combustión HCCI, cuyos primeros estudios se remontan a unos treinta años atrás [21] [23], es un proceso de combustión avanzado que exhibe sensibilidad a diferentes propiedades del combustible y que, al estar basado en el autoencendido de la mezcla, como éste depende de la cinética química [61]. Es un prometedor proceso de combustión que permite un incremento en la eficiencia del 15% comparado con el motor MEP [103]. La tecnología HCCI reduce sustancialmente las emisiones de material particulado (PM) cuando se compara con las del MEC debido a la mezcla homogénea contenida en el cilindro [104]. La combustión HCCI también reduce las emisiones de NO_x comparado con los motores MEC y MEP debido a la combustión a bajas temperaturas [105] [106]. En los motores HCCI, las mezclas de aire/combustible/EGR son homogéneamente premezcladas, como en un MEP, pero a dosados muy pobres, y son comprimidas por el movimiento de un pistón. Como resultado, la mezcla se autoenciende cuando el pistón alcanza su PMS y se consume rápidamente sin propagación de llama aparentemente. Una alta tasa de dilución, vía un dosado pobre o altas tasas de EGR, provee tanto una excelente eficiencia térmica como bajas emisiones de NO_x y partículas, provocando que las temperaturas máximas de los gases quemados sean relativamente bajas, evitando los daños que produce el *knock* en los motores MEP.

Sin embargo, todavía hay desafíos asociados para conseguir el éxito bajo condiciones HCCI. Uno de ellos es que en la combustión HCCI no hay control directo sobre el momento de encendido al contrario de lo que ocurre con el salto de la chispa en el MEP o la inyección del combustible en el MEC, sino que está afectado por muchos parámetros incluyendo las propiedades del combustible, la temperatura y la presión, siendo más sensibles a los mismos que los motores convencionales. Ha habido intentos de controlar este momento de encendido, como el de Furutani et al [107], que lo intentan de dos formas:

1. Mezclando dos combustibles, uno de bajo y otro con alto número de octanos, potenciando el primero el encendido del segundo. Y lo hacen variando la proporción de ambos combustibles o aumentando la cantidad de combustible total para aumentar la potencia de salida.
2. Añadiendo al combustible de alto número de octanos una proporción baja de formaldehído como aditivo que facilita y controla el autoencendido con la liberación de calor de las llamas azules.

Otros métodos propuestos para controlar la combustión HCCI han sido la variación de la recirculación de la tasa de gases de escape (EEGR) [108], el uso de una relación de compresión variable (VCR) [109] [110] y los eventos de válvulas variables (VVT) [111] para variar la relación de compresión y/o la cantidad de gases de escape calientes atrapada en el cilindro (IEGR).

El ruido de la combustión HCCI también es un problema a solucionar. En este caso la combustión produce una detonación como la asociada a las detonaciones en motores MEP, sobre todo en los bordes del rango de operación HCCI. Este ruido será minimizado a partir de una combinación de un mejor control, gracias a los cada vez más sofisticados softwares de control de las ECUs, y un mejor aislamiento acústico del motor.

Muchos estudios de combustión HCCI usan combustibles para investigación como los Primary Reference Fuels (PRF) [112] [113] o los Toluene Reference Fuels (TRF) [114] [115]. Por ejemplo, el nheptano en un PRF con un número de cetanos de 56, que es muy similar al del combustible diésel convencional, por lo que es a menudo utilizado como su sustituto [116]. Limitado por un encendido temprano y el knock a dosados elevados, el régimen de operación HCCI de combustibles con alto número de cetanos es extremadamente estrecho, auténtico desafío de esta tecnología. Para hacer más ancho este rango de operación HCCI, se pueden añadir aditivos tales como metanol [117], etanol [118] [98], MTBE [119], etc.

Todo ello hace de la combustión HCCI una técnica a considerar en el futuro para alcanzar las exigencias evolutivas del mundo de la automoción y, sobre todo, las restricciones de las normativas contaminantes.

2.2 Concepto de llama laminar

El estudio de las llamas laminares se considera un requisito básico para entender la combustión turbulenta en motores, puesto que supone la referencia del proceso en ausencia del efecto intensificador de la turbulencia. En ocasiones, para el modelado de la combustión, a menudo se supone que una llama turbulenta en un conjunto de llamas (*flamelets*) laminares [120].

La velocidad de combustión laminar sin *stretch* (estiramiento) unidimensional es una propiedad intrínseca de una mezcla combustible-aire. Según Heywood [121], se define como la velocidad, relativa y perpendicular al frente de llama, con la que el gas sin quemar entra en el frente de llama y es transformado en productos bajo condiciones de flujo laminar. La velocidad de combustión laminar sin *stretch*, u_b , depende de características físico-químicas y de cinética química, que a su vez son función de la estructura molecular del combustible, así como de la presión y la temperatura. Se muestra en la Fig. 2.14 una representación conceptual del frente de llama, donde el perfil de temperatura está dividido en cuatro zonas: reactivos frío, pre-llama, reacción y productos. Experimentalmente, no se puede alcanzar una llama laminar sin *stretch* perfectamente unidimensional.

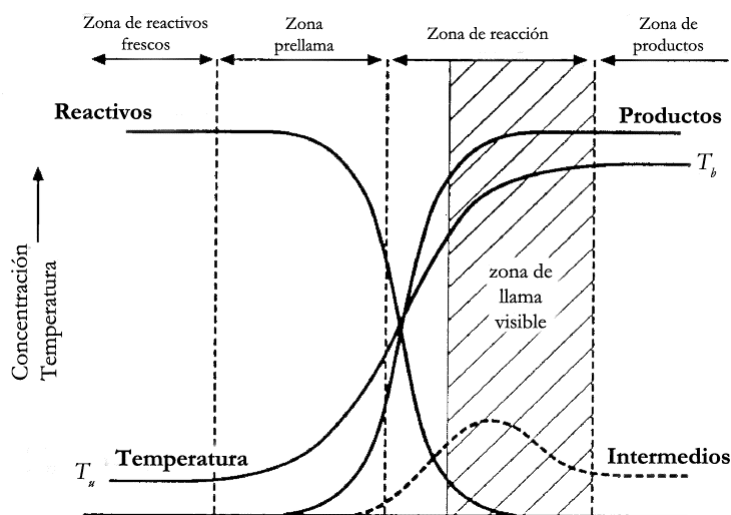


Fig. 2.14 Perfiles de concentración y temperatura asociados a una llama laminar adiabática premezclada unidimensional. Adaptada de [122]

La mayor parte de las llamas laminares reales no son planas, sino que son tridimensionales (normalmente superficies curvadas, en algún caso ideal, esféricas). En tal situación, donde la llama laminar sufre *stretch* debido a los componentes de velocidad transversal y a la curvatura de llama, se ha encontrado que la velocidad de combustión laminar es función

de la tasa de *stretch* [123] [124]. La variabilidad en las velocidades de combustión laminar recogidas en la literatura (para un combustible y estado termodinámico determinados) podría atribuirse parcialmente al hecho de despreciar, o a la forma particular de tener en cuenta, los efectos del *stretch*. Otro fenómeno de gran importancia para la velocidad de llama laminar es la inestabilidad de llama, que se observa en forma de celdas de tamaños característicos sobre la superficie de la llama (*celularidad*). Se ha demostrado que la celularidad aumenta la tasa de quemado laminar [124]. En el presente trabajo, se ha observado celularidad en distintas condiciones. De cualquier forma, estos conceptos se ampliarán en mayor medida a lo largo de estas páginas.

2.2.1 Combustión premezclada laminar

La combustión premezclada, como se ha comentado anteriormente, tiene lugar cuando, previamente al proceso de combustión, existe una mezcla homogénea [76]. A pesar de la diferenciación que se establece entre combustión premezclada y combustión por difusión, también en la premezclada existen fenómenos de difusión, tanto en el caso laminar como en el turbulento. La combustión premezclada laminar se diferencia de la turbulenta en que las características del flujo son laminares, pudiéndose cuantificar éstas a través del número de Reynolds (Re).

Para explicar el fenómeno de la combustión premezclada laminar se puede recurrir al ejemplo del mechero Bunsen (ver Fig. 2.15), aunque el mismo fenómeno tiene lugar en motores de encendido provocado o en cualquier tipo de instalaciones en las que se estabiliza una llama sobre una mezcla previamente mezclada.

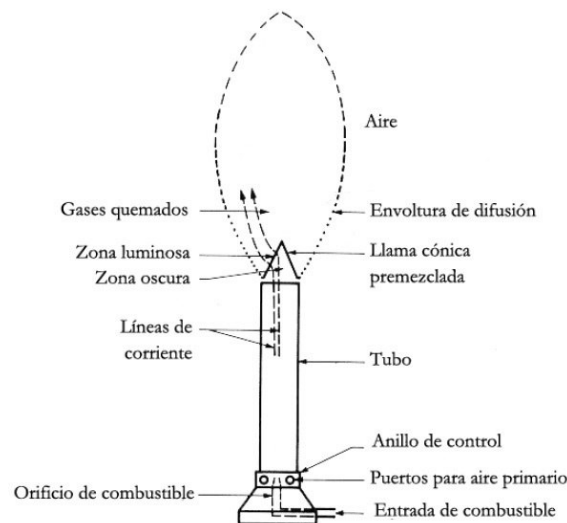


Fig. 2.15 Esquema de una llama premezclada laminar sobre un quemador Bunsen. Adaptada de [76]

El mechero Bunsen consiste en un conducto al que tienen acceso sendos flujos de aire y de combustible gaseoso, a lo largo del cual se van mezclando, de forma que al terminar el recorrido del conducto la mezcla se encuentra completamente homogeneizada. En el extremo de salida del conducto tiene lugar una ignición por fuente externa, estableciéndose un frente de llama cónico, que separa las zonas de masa sin quemar y productos quemados. En la primera de estas zonas hay una difusión térmica desde la posición del frente de llama, que origina el calentamiento de la masa sin quemar, al mismo tiempo que un transporte másico en la dirección opuesta. El frente de llama es el lugar donde se produce la reacción y se puede distinguir por su luminosidad. Al ser combustión laminar, el perfil del frente de llama está definido, al contrario de lo que ocurre en la combustión turbulenta. Hay que destacar que el hecho de que una llama laminar premezclada no tiene por qué ser estacionaria como en el caso del mechero de Bunsen,

sino que puede desplazarse a través de un tubo u otras instalaciones como bombas de combustión como es el caso que se recoge en estas páginas.

En la teoría de llama laminar el apartado más interesante es la determinación de la velocidad de combustión laminar, que, como ya se ha mencionado, se define generalmente como la velocidad de los reactivos sin quemar normal al plano que comprende el frente de llama (que no es otra que la velocidad del frente de llama respecto a la mezcla sin quemar). En el caso idealizado de una llama plana unidimensional laminar, ésta es la **velocidad de combustión laminar**, u_l^0 . Esta velocidad es un parámetro físico-químico que sólo depende de la composición de la mezcla, de la temperatura y de la presión. El frente de llama, en ausencia de turbulencia, se mueve por efecto de la difusión molecular y térmica.

En este apartado se enunciarán las distintas teorías que se pueden emplear para el cálculo de una expresión analítica de la velocidad de combustión laminar.

2.2.1.1 Teorías de la combustión premezclada laminar

En las últimas décadas se han estudiado muchos procesos físicos y químicos implicados en la propagación de llamas estacionarias. Evans [125] en un trabajo clásico realizó una extensa revisión de todas las teorías clásicas sobre las llamas laminares. De acuerdo con las hipótesis principales consideradas en cada caso, se pueden dividir en tres grupos:

1. Teorías térmicas

Desarrollo de Mallard y Le Châtelier, teoría de Damköhler, teoría de Bartholomé, teoría de Emmons, Harr y Strong, teoría de Bechert

2. Teorías integrales

Teoría de Lewis y von Elbe, teoría de Zel'dovich, Frank-Kamenetsky y Semenov, teoría de Boys y Corner, teoría de Hirschfelder y Curtis, teoría de von Karman y Penner

3. Teorías difusivas

Teoría de Tanford y Pease, teoría de Van Tiggelen, teoría de Manson, teoría de Gaydon y Wolfhard

A continuación se pasará a explicar la primera de ellas, en la que se basa el trabajo recogido en el presente estudio.

2.2.1.1.1 Teorías térmicas

La forma más simple de la teoría de llama laminar está basada en el concepto térmico de propagación de llama. Esta teoría comenzó con Mallard y Le Châtelier y culmina con el modelo de Zeldovich en los años 1940. A continuación se explica el tratamiento de dicha teoría, comenzando por el desarrollo de las hipótesis adoptadas en esta teoría.

Hipótesis:

- Velocidad de propagación de la llama s_l^0 única: la velocidad de combustión u_l^0 . $s_l^0 = u_l^0$
- Transferencia de calor unidimensional.
- El encendido tiene lugar a una única temperatura de encendido, T_{ign} , que es cercana a la temperatura adiabática de llama, T_b .
- La zona de reacción a alta temperatura está separada de los reactivos a una temperatura T_{ign}

- La entalpía de la reacción, Δh_f , el calor específico, c_p , la conductividad térmica, k , y la tasa de combustión, $\dot{\rho}$, son constantes. La estructura de llama se muestran en la Fig. 2.16

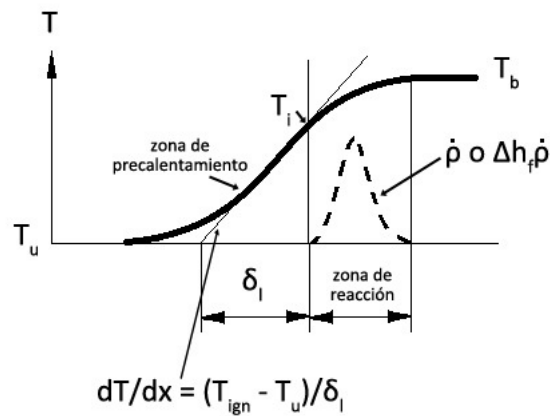


Fig. 2.16 Estructura de una llama laminar

Velocidad de combustión

El espesor de la llama en la zona de precalentamiento δ_l viene dado por:

$$\delta_l = \frac{T_{ign} - T_{sq}}{\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)} \quad 2.9$$

Aplicando la ecuación de conservación de la energía y la ley de Fourier:

$$kA \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) = \dot{Q} = m \Delta h_f \quad 2.10$$

$$\frac{k(T_{ign} - T_{sq})}{\delta_l} = \dot{\rho} \delta_l \Delta h_f = \dot{\rho} \delta_l c_p (T_b - T_{sq}) \quad 2.11$$

Si se hace la aproximación $(T_{ign} - T_{sq}) \approx (T_b - T_{sq})$, se obtiene:

$$\frac{k}{\delta_l} \approx \dot{\rho} \delta_l c_p \rightarrow \delta_l \approx \sqrt{\frac{k}{c_p \dot{\rho}}} \quad 2.12$$

La ecuación de conservación de la masa establece que $u_l \rho_{sq} = \dot{\rho} \delta_l$. Con esto, la ecuación térmica para la velocidad de combustión laminar queda:

$$u_l^0 \approx \frac{1}{\rho_{sq}} \sqrt{\frac{k \dot{\rho}}{c_p}} \quad 2.13$$

Los efectos de la presión y de la temperatura sobre la velocidad de combustión pueden estimarse si se considera que la variación en la tasa de reacción, $\dot{\rho}$, viene dada por una ecuación de tipo Arrhenius:

$$\dot{\rho} \propto p^n e^{\left(\frac{-E}{RT_b}\right)} \quad 2.14$$

donde E es la energía de activación y n es una constante, de orden unidad (pero con un valor aproximado de 2), que depende de las ecuaciones químicas en particular. Realizando la sustitución $\rho = \dot{p}/RT$ y sustituyendo la ecuación 2.11 en 2.10 se obtiene:

$$u_i^0 \propto \dot{p}^{\left[\frac{n-1}{2}\right]} e^{\left(\frac{-E}{2RT_b}\right)} \quad 2.15$$

Espesor de llama y tasa de transmisión de calor

La tasa de reacción, $\dot{\rho}$, se puede eliminar de las ecuaciones 2.9 y 2.10 para obtener una relación entre la velocidad de combustión y el espesor de la zona de precalentamiento:

$$\delta_l \approx \sqrt{\frac{k}{c_p \dot{\rho}}} \rightarrow \delta_l \approx \sqrt{\frac{k}{c_p \frac{u_i^0 \rho_{sq}}{\delta_l}}} \rightarrow \delta_l \approx \sqrt{\delta_l} \sqrt{\frac{k}{\rho_{sq} c_p u_i^0}}$$

$$\delta_l \approx \frac{k}{\rho_u c_p u_i^0} = \frac{\alpha}{u_i^0} \quad 2.16$$

donde $\alpha = k/\rho_{sq} c_p$ es la difusividad térmica del gas. Sustituyendo $Pr = \nu/\alpha$, donde Pr es el número de Prandtl y ν es la viscosidad cinemática:

$$\delta_l \approx \frac{\nu}{u_i^0 Pr} \quad 2.17$$

Nótese que el número de Prandtl es el cociente entre los coeficientes de difusión de cantidad de movimiento y de energía térmica. Para la mayoría de las mezclas, $Pr \approx 1$. Así pues, la ecuación 2.14 se puede poner como:

$$\delta_l \approx \frac{\nu}{u_i^0} \quad 2.18$$

La tasa volumétrica de liberación de calor, \bar{q} , se obtiene de las ecuaciones 2.10 y 2.15:

$$\bar{q} = \Delta h_f \dot{\rho} = \frac{k(T_b - T_{sq})}{\delta_l^2} = k(T_b - T_{sq}) \frac{(u_i^0)^2 Pr}{\nu^2} \quad 2.19$$

Con esto se llega a la conclusión de que la tasa volumétrica media de liberación de calor es proporcional al cuadrado de la velocidad de combustión.

El análisis anterior facilita una valiosa comprensión de la tasa de quemado de una llama laminar. Sin embargo, se ha despreciado el efecto de las complejidades químicas. Al igual que el modelo tiene en cuenta la difusión de calor de la zona de reacción a la de premezcla, parece también razonable asumir que los portadores de cadenas altamente reactivas difundirán también en los reactivos. No ha sido sino hasta la última década cuando ha empezado a haber modelos matemáticos y potentes ordenadores disponibles para el estudio detallado de la estructura de la zona de reacción laminar. Así, en la bibliografía se pueden encontrar numerosas referencias donde se emplean aplicaciones como CHEMKIN [126] [127] para calcular la velocidad de combustión.

2.3 Estructura y enlaces de los combustibles hidrocarburos

Los combustibles comerciales son mezclas complejas que contienen cientos de constituyentes con unas especificaciones físicas generales. Para el estudio del comportamiento de estos combustibles a nivel de laboratorio es necesario simplificar estas complejas mezclas por combustibles más sencillos. Los sustitutos de los combustibles convencionales se definen como mezclas de un pequeño número de hidrocarburos cuyas concentraciones relativas pueden ser ajustadas a las propiedades químicas y físicas de un combustible real [128]. Un combustible sustituto debería reproducir la cinética química y las propiedades termodinámicas del combustible real. Las propiedades que deberían ser reproducidas por el combustible sustituto van desde las propiedades físicas, como por ejemplo, la densidad, la viscosidad, la volatilidad, etc, las propiedades energéticas como combustible, como el poder calorífico o el dosado estequiométrico, y las propiedades específicas para la aplicación de combustión que se desee, como el tiempo de retraso, la velocidad de combustión, etc. Las propiedades químicas incluyen la evolución de la reacción a través de los mismos intermedios químicos y principalmente la reactividad en términos del número de octanos y cetanos.

Como establece Violi et al. [129], una estrategia básica para la selección de un sustituto debe tener en cuenta las siguientes características:

- Viabilidad. Los candidatos a incluir en el sustituto deben tener mecanismos cinéticos detallados conocidos
- Simplicidad. Principalmente limitado por las capacidades computacionales a parafinas normales de menos de 12 átomos de Carbono, a parafinas cíclicas de menos de 8 átomos de Carbono y aromáticos
- Semejanza. Se requiere que el sustituto simule los combustibles reales tanto en lo que se refiere a las propiedades físicas como químicas
- Coste y disponibilidad

Las velocidades de combustión laminar de hidrocarburos han sido el objeto de extensas investigaciones experimentales y teóricas. La velocidad de combustión del combustible afecta a la tasa de combustión en el motor y por lo tanto a su eficiencia [130].

En este apartado se lleva a cabo una descripción de la estructura molecular de los grupos de hidrocarburos para clasificar los combustibles que se han utilizado durante este trabajo. También se apunta de forma resumida las propiedades del hidrógeno por ser un vector energético, tener un importante potencial como combustible de futuro, y por ser utilizado durante los estudios explicados en estas páginas.

2.3.1 Alcanos lineales y ramificados

Los alcanos son moléculas saturadas formadas por átomos de carbono e hidrógeno. El término saturado significa que todos los enlaces C-C en un alcano son simples, por lo que ninguna reacción de adición puede ocurrir. El enlace simple de un alcano es del tipo sigma (σ) covalente.

Los alcanos pueden ser subdivididos en dos grupos con fórmula molecular general C_nH_{2n+2} : los alcanos denominados normales o lineales, también denominados parafinas, donde los átomos de carbono se disponen en una cadena recta, y los alcanos ramificados o isoalcanos, donde un grupo C_nH_{2n+1} se añade a la cadena recta principal. La ramificación sólo puede darse para moléculas de un número de carbonos mayor que cuatro. Aunque la termodinámica y las propiedades de transporte entre un alcano normal y sus isómeros ramificados son similares, las

velocidades de combustión de estos últimos son considerablemente más pequeñas. Los alcanos normales y ramificados están entre los constituyentes primarios de las gasolinas de automoción. Sin embargo, los alcanos con un número de carbonos inferior a cuatro son gaseosos a presión ambiente: metano, etano, propano y butano. Sólo el propano y el butano se pueden licuar a temperatura ambiente a presiones moderadas, constituyendo sus mezclas los combustibles denominados GLP (o con la denominación comercial de Autogás).

En la bibliografía hay múltiples ejemplos de trabajos con alcanos por su importancia en el uso como combustibles de automoción, comenzando por el alcano más sencillo, el Metano (CH_4) [131] [132] y los usos del Gas Natural, del que es el principal componente [133] [134] [135], y siguiendo por otros alcanos lineales como el propano (C_3H_8) [89] [136] [137], nbutano (C_4H_{10}) [138] [85], npentano (C_5H_{12}) [85], nhexano (C_6H_{14}) [85], nheptano (C_7H_{16}) [85], etc, y alcanos ramificados como el isooctano (C_8H_{18}) [139] [140]. Igualmente, han sido ampliamente utilizados en tareas de modelado de motores [141]. Mención aparte merecen las mezclas de nheptano con isooctano, los dos hidrocarburos utilizados en la escala del número de octanos, y cuyas mezclas forman los PRF ya citados anteriormente en este capítulo [71] [142] [143].

De importante uso en este trabajo cabe destacar en este grupo de hidrocarburos el metano y el nheptano.

2.3.2 Cicloalcanos

Al igual que los alcanos lineales y ramificados, los enlaces C-C de los cicloalcanos son simples. La fórmula molecular general de los cicloalcanos es C_nH_{2n} como consecuencia de la ausencia de grupos terminales CH_3 presentes en sus equivalentes lineales y ramificados. Los cicloalcanos son descritos a menudo como moléculas de un grado de saturación, ya que tras la ruptura del anillo, son posibles reacciones adicionales. La estructura geométrica de los cicloalcanos revela la presencia de tensiones de anillo. La tensión de anillo es función del número de carbonos de la molécula, decreciendo a medida que se aumenta su número hasta llegar al ciclohexano, donde la tensión se hace virtualmente cero. A medida que el número de C aumenta, la tensión vuelve a aparecer en sentido opuesto hasta alcanzar la molécula con C_{12} . Es importante clarificar que un ciclohexano libre de tensiones existiría sólo con la molécula en su conformación de silla. Esto es porque en esta disposición el ángulo entre los enlaces C-C y C-H es cercano al tetraédrico 110° , que es igual al encontrado en los alcanos lineales libres de tensiones. Cuando la molécula vibra, se pueden dar otras conformaciones de ciclohexano resultando en variaciones de la tensión de anillo.

Ejemplos de autores que trabajan con este tipo de hidrocarburos puede ser Blanc et al. [144] que estudian la mínima energía de encendido y distancias de apagado de mezclas de hidrocarburos, entre ellos la del ciclopropano.

2.3.3 Alquenos

Los alquenos, también conocidos como olefinas, son moléculas insaturadas con la presencia de uno o más enlaces dobles entre átomos de Carbono. Cuando existe más de un enlace doble $\text{C}=\text{C}$, a la molécula se la nombra indicando la posición de cada uno de los dobles enlaces con su respectivo número localizador, se escribe la raíz del nombre del alqueno del cual proviene, seguido de un prefijo de cantidad: di, tri, tetra, etc., y utilizando el sufijo -eno. De forma similar a lo que ocurre con los alcanos, los alquenos pueden existir como una molécula de cadena lineal, ramificada o cíclica. El doble o los dobles enlaces en los alquenos consisten de un enlace covalente sigma (σ) y un enlace pi (π) covalente. Al contrario que los enlaces simples C-C, los enlaces dobles no permiten rotación alguna. Además, son ligeramente más cortos. La fórmula molecular general para n-alquenos e isoalquenos es C_nH_{2n} , mientras que para

cicloalquenos y dienos es C_nH_{2n-2} . La tensión del anillo para el cicloalqueno tiene un efecto similar al descrito previamente para cicloalcanos.

En la bibliografía se pueden encontrar ejemplos de la medida de la velocidad de combustión de alquenos, como el del etileno [145].

2.3.4 Alquinos

Los alquinos son moléculas que incluyen uno o más enlaces triples $C\equiv C$. Los alquinos pueden ser moléculas normales o ramificadas pero no pueden exhibir una estructura de anillo. Su fórmula molecular general es C_nH_{2n-2} . Un enlace triple $C\equiv C$ consiste de un enlace sigma (σ) y dos pi (π). Análogamente a un enlace doble, un enlace triple es rígido, restringiendo la rotación de los átomos de Carbono involucrados.

Von Elbe y Lewis [146], pioneros en el estudio de distintos aspectos que caracterizan la combustión, llevan a cabo, entre sus muchos trabajos realizados, el estudio de las temperaturas y presiones alcanzadas en la combustión del alquino más sencillo, el acetileno. Otros estudios con este hidrocarburo son los llevados a cabo por Morgan et al. [147]

2.3.5 Alcoholes y éteres

Los alcoholes y éteres son moléculas oxigenadas. Para los alcoholes, el grupo característico es el hidroxilo OH. Un alcohol siempre tiene el grupo hidroxilo o bien en una posición terminal o en una posición ramificada. En los éteres el átomo de oxígeno O está enlazado a dos átomos de C adyacentes. Ya que el átomo o átomos de oxígeno de alcoholes y éteres están siempre unidos por enlaces sigma (σ) simples, se les permite la rotación libre.

Algunos ejemplos de estudios con este tipo de combustibles son los que llevan a cabo Gülder [148] con metanol y etanol y Takashi et al. [149] con etanol entre otros. El metanol y el etanol son de fundamental importancia en su uso para la elaboración de biocombustibles [118], a pesar de que su uso como combustible alternativo para aplicaciones de transporte, tal y como establece Gordon et al. [150].

Otros trabajos bibliográficos con este tipo de compuestos son los realizados con dimetiléter (DME) [151], un éter obtenido a partir de la deshidratación de metanol obtenido a partir de gas de síntesis.

2.3.6 Aromáticos

La base estructural de los aromáticos es el benceno. El benceno tiene cuatro grados de insaturación (un anillo más tres enlaces dobles), en una estructura de 1,3,5 ciclohexatrieno. Sin embargo, una característica interesante es que el benceno no exhibe la reactividad esperada para una molécula altamente insaturada. La razón para la extraordinaria estabilidad química del benceno recae en la deslocalización de los electrones, que están distribuidos de forma igualitaria entre cada uno de los seis átomos de carbono. El resultado es una molécula que tiene longitudes y ángulos de enlace iguales entre átomos de Carbono y asumiendo una estructura plana idéntica a la del hexágono puro [152]. Ejemplos de este tipo de aromáticos son la adición del grupo metilo (CH_3) para formar tolueno (C_7H_8). El tolueno es un aromático común presente en los combustibles de automoción debido a su alto número de octanos (110) y su relativa estabilidad. Además, el tolueno es la base para los *TRF* (Toluene Reference Fuel) [115] [114].

En la bibliografía hay múltiples ejemplos del uso del tolueno en mezclas para simular el comportamiento de combustibles comerciales [153] [113] [48]. También en esta tesis el tolueno cobra fundamental importancia en el estudio de las mezclas que se hagan con él y el nheptano [154].

2.3.7 Características a considerar en la velocidad de combustión de combustibles hidrocarburos

En este apartado se resumen una serie de conclusiones que Farrell et al. [155], Bradley et al. [156], Davis y Law [157] y Gibbs y Calcote [158] han extraído de sus estudios de las velocidades de combustión laminar para hidrocarburos, incluyendo alcanos, alquenos, alquinos, aromáticos y compuestos oxigenados (alcoholes y éteres) bajo condiciones de altas temperaturas ($450K$) y presiones ($304KPa$) en el caso de los primeros, y de condiciones ambiente ($p=1atm$ y $T=300K$) en el de los segundos y los terceros, si bien estos últimos barren un rango de dosados ($F_r=[0.7,1.7]$), discutiendo los efectos cinéticos de la estructura molecular del combustible. Gibbs y Calcote hacen un estudio de las velocidades de combustión de distintos hidrocarburos en un quemador de Bunsen barriendo dosados relativos de 0.7 a 1.4 a temperaturas de $25^\circ C$ y $100^\circ C$. Dicho esto, algunas de sus conclusiones que serán de utilidad a lo largo de las páginas que se extienden a partir de este punto son:

- Entre los alcanos estudiados, el metano tiene la velocidad de combustión más lenta y el etano la más rápida (ver Fig. 2.17).

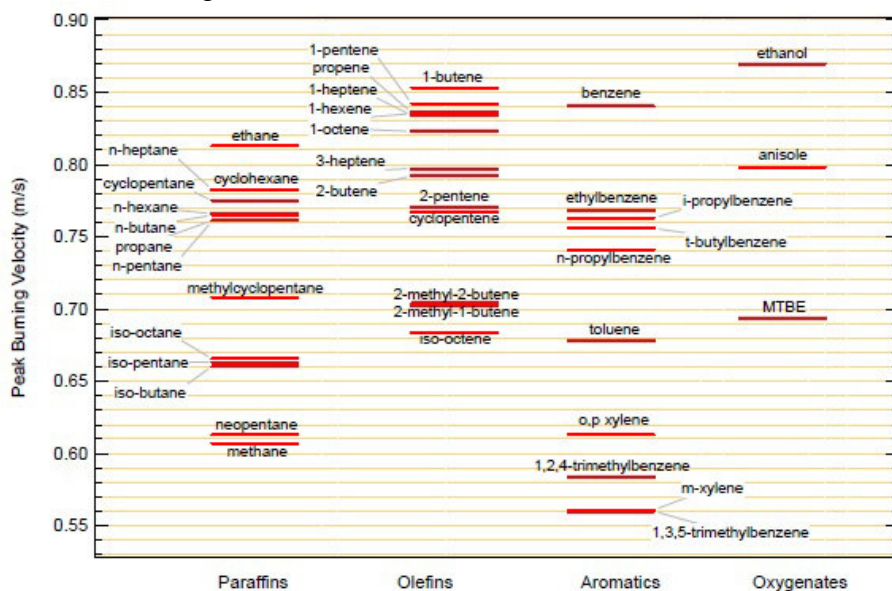


Fig. 2.17 Velocidades de combustión pico de distintos hidrocarburos. Tomada de [155]

- Los alcanos normales tienen mayor velocidad de combustión que los isoalcanos.
- Se obtienen velocidades de combustión similares para los n-alcanos a partir de cuatro átomos de carbono, siendo el metano el que presenta una menor velocidad de combustión con diferencia.
- Los cicloalcanos muestran velocidades de combustión comparables a los alcanos lineales.
- Las velocidades de combustión de los alquenos son mayores que las de los correspondientes alcanos.
- Las moléculas altamente insaturadas (alquinos) tienen en general velocidades de combustión más altas que los alquenos, alcanos y aromáticos.
- Los efectos de la ciclación y ramificación en la velocidad de combustión de los alquenos es la misma que en los alcanos, disminuyendo la velocidad de combustión.
- Hay un gran incremento de la velocidad de combustión de los alquinos con enlaces triples en posición terminal con respecto a los alquinos con enlaces triples en una situación interior. El incremento en la velocidad de combustión en los alquenos con el enlace doble en

una posición terminal con respecto al homónimo con el enlace doble en una posición interior es más pequeño.

- La base cinética para encontrar diferencias en las velocidades de combustión de los alquenos y alcanos puede estar relacionada con el camino de reacción que produce átomos de H (conduciendo a una velocidad de combustión más rápida) o radicales metilo (acarreando una velocidad de combustión más lenta).

- Hay un amplio rango en la velocidad de combustión para los aromáticos. El benceno muestra una velocidad de combustión más rápida que cualquiera de los aromáticos sustituidos.

- Los datos de la velocidad de combustión para hidrocarburos oxigenados muestran que son mayores que los hidrocarburos correspondientes no oxigenados.

- Las velocidades de combustión máximas de los alcanos y de los aromáticos correspondientes son similares.

2.3.8 Hidrógeno

Los incentivos para desarrollar una economía basada en el hidrógeno (H_2) como un vector energético son bien conocidos, siendo sus características más importantes la ausencia de emisiones contaminantes en su combustión por no ser un combustible fósil hidrocarburo, lo que le hace también interesante para asegurar el futuro energético, y la variedad en los métodos de su obtención. El hidrógeno puede ser quemado en motores de combustión interna o en turbinas de gas [159] [1] o puede ser combinado con oxígeno en una celda de combustible para producir electricidad [160].

Los desafíos más importantes para el desarrollo de la utilización del hidrógeno pueden ser divididos en tres categorías: económicas, de tal forma que los costes de producción, transporte, almacenamiento, celdas de combustible y motores de hidrógeno sean competitivos; tecnológicas, donde el aspecto del almacenamiento se convierte en la materia más importante a considerar; y la última, pero la más importante desde un punto de vista social, la percepción pública general del hidrógeno.

La temperatura de autoencendido del hidrógeno es mayor que los valores para el metano y la gasolina, lo que hace del hidrógeno una alternativa atractiva para motores MEP y no tanto para MEC.

El estudio de las velocidades de combustión del hidrógeno ha sido motivo de numerosos estudios por ser uno de los combustibles que presenta mayores valores. Es el caso de Vagelopoulos et al. [161] que estudian las velocidades de combustión laminar con una técnica en quemadores de llama gemela y tratan de minimizar las inexactitudes en la extrapolación de los valores de dicha velocidad reduciendo la tasa de stretch o incrementando la distancia de separación de las boquillas del quemador. Igualmente Bradley et al [162] han estudiado las velocidades de combustión del hidrógeno analizando los valores del número de Markstein (Ma), Peclet (Pe) y Prandtl (Pr) con la variación de la presión, la temperatura y el dosado. También Dowdy et al. [163] estudian las características de la combustión de este combustible por el método Schlieren en una bomba de combustión esférica. Otros estudios con hidrógeno son los llevados a cabo por Ono et al. [164] que analizan el efecto de la humedad y de la duración del salto de la chispa en la energía mínima de encendido de mezclas de hidrógeno-aire.

Un ejemplo más cercano tanto en el tiempo como en el espacio es la tesis doctoral llevada a cabo por Mayo [165] en el grupo de investigación *MYER*, en la que se hace una completa revisión bibliográfica sobre las velocidades de mezclas de hidrógeno-aire y de hidrógeno-metano-aire.

En esta tesis doctoral el hidrógeno cobra importancia en mezclas con metano para el análisis de las velocidades de combustión de dichas mezclas y estudiar las mismas a medida que se varía el porcentaje de un combustible en el otro.

2.4 Bibliografía

- [1] S. Verhelst y T. Wallner, «Hydrogen-Fueled internal combustion engines,» *Progress in Energy and Combustion Science*, n° 35, pp. 490-527, 2009.
- [2] A. Schäfer, J. Heywood y M. Weiss, «Future fuel cell and internal combustion engine automobile technologies: a 25-year life cycle and fleet impact assessment,» *Energy*, vol. 31, n° 12, pp. 2064-2087, 2006.
- [3] J. Jarosinski y B. Veyssiere, *Combustion Phenomena*, Boca Raton: CRC Press. Taylor & Francis Group, 2009.
- [4] F. Tinaut, A. Melgar, M. Reyes, J. Pérez y A. Horrillo, «Caracterización del proceso de combustión del gas pobre obtenido tras la gasificación de biomasa lignocelulósica para su uso en motores de combustión interna alternativos,» *8º Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica*, 2007.
- [5] J. Desantes y M. Lapuerta, *Fundamentos de Combustión*, Valencia: Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia, 119.
- [6] H. Dwyer, T. Parra, F. Castro y A. Lafuente, «A modelling approach for the use of detailed kinetics in closed premixed flames,» *21st ICDERS*, 2007.
- [7] J. Zheng, W. Yang, D. Miller y N. Cernansky, «A skeletal chemical kinetic model for the HCCI combustion process,» *SAE 2002-01-0423*, 2002.
- [8] H. Curran, W. Pitz, C. Westbrook, P. Gaffuri y W. Leppard, «Autoignition chemistry in a motored engine: an experimental and kinetic modelling study,» *Western states section meeting tempe, AZ*, 1996.
- [9] G. Groot y L. de Goey, «A computational study on propagating spherical and cylindrical premixed flames,» *Proceedings of the combustion institute*, vol. 29, pp. 1445-1451, 2002.
- [10] D. Bradley, P. Gaskell y X. Gu, «Burning velocities, Markstein lengths, and flame quenching for spherical methane-air flames: a computational study,» *Combustion and flame*, n° 104, pp. 176-198, 1996.
- [11] J. Huang, P. Hill, W. Bushe y S. Munshi, «Shock tube study of methane ignition under engine-relevant conditions: Experiments and modelling.,» *Combustion and Flame*, n° 136, pp. 25-42, 2004.
- [12] T. Iijima y T. Takeno, «Effects of temperature and pressure on burning velocity,» *Combustion and flame*, n° 65, pp. 35-43, 1986.

- [13] J. Griffiths, J. MacNamara, C. Sheppard, D. Turton y B. Whitaker, «The relationship of knock during controlled autoignition to temperature inhomogeneities and fuel reactivity,» *Fuel*, n° 81, pp. 2219-2225, 2002.
- [14] J. Griffiths, P. Halford-Maw y C. Mohamed, «Spontaneous ignition delays as a diagnostic of the propensity of alkanes to cause engine knock,» *Combustion and flame*, n° 111, pp. 327-337, 1997.
- [15] A. Lafuente Lafuente, «Metodología para el diagnóstico de la velocidad de combustión laminar de mezclas de gases combustibles a partir de la medida de la presión instantánea en una bomba de combustión a volumen constante,» 2008.
- [16] D. Bradley, G. Kakghatgi, M. Golombok y J. Yeo, «Heat release rates due to autoignition, and their relationship to knock intensity in spark ignition engines,» *Twenty-sixth symposium on combustion / The Combustion Institute*, pp. 2653-2660, 1996.
- [17] J. Gabano, T. Kageyama, F. Fisson y J. Leyer, «Experimental simulation of engine knock by means of a preheated static combustion chamber,» *Twenty-second symposium on combustion / The Combustion Institute*, pp. 447-454, 1988.
- [18] D. Downs, A. Walsh y R. Wheeler, «Reactions that lead to knock in the spark-ignition engine,» *Proc. Roy. Soc. Lond.*, pp. 299-358, 1951.
- [19] S. Tanaka, F. Ayala y J. Keck, «A reduced chemical kinetic model for HCCI combustion of primary reference fuels in a rapid compression machine,» *Combustion and Flame*, n° 133, pp. 467-481, 2003.
- [20] P. Maigaard, F. Gauss y M. Kraft, «Homogeneous charge compression ignition engine: a simulation study on the effects of inhomogeneities,» *Spring technical conference*, Vols. %1 de %234-2, n° 2000-ICE-275, 2000.
- [21] S. Onishi, S. Jo, K. Shoda, P. Jo y S. Khato, «Active thermo-atmosphere combustion (ATAC) - A new combustion process for internal combustion engines,» *SAE-790501*, 1979.
- [22] M. Noguchi, Y. Tanaka, T. Tanaka y Y. Takeuchi, «A study on gasoline engine combustion by observation of intermediate reactive products during combustion,» *SAE paper 790840*.
- [23] P. Najt y D. Foster, «Compression-ignited homogeneous charge combustion,» *SAE-830264*, 1983.
- [24] F. Zhao, T. Asmus, D. Assanis, J. Dec, J. Eng y P. Najt, «Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) engines,» *SAE International*, 2003.
- [25] J. Sanz, Análisis cinético-químico del proceso de autoencendido del combustible diésel en condiciones de carga homogénea, Universidad de Castilla-La Mancha: Tesis Doctoral, 2010.
- [26] P. Pinchon, B. Walter, B. Réveille y M. Miche, «New concepts for diesel combustion,» *Proceedings of the ICAT 2004 International Conference on Automotive Technology Future Automotive Technologies on Powertrain and Vehicle*, 2004.
- [27] «http://www.itt.kit.edu/downloads/Combustion_part_03.pdf,» [En línea]. [Último acceso: 07 2015].

- [28] M. Thelliez y Z. M. Ji, «Réflexion sur la modélisation du délai d'inflammation dans les moteurs Diesel,» *Entropie*, n° 134, 1987.
- [29] M. Caron, M. Goethals, G. De Smedt, J. Berghmans, S. Vliegen, E. Van't Oost y A. van den Aarsen, «Pressure dependence of the auto-ignition temperature of methane/air mixtures,» *Journal of Hazardous Materials*, n° A65, pp. 233-244, 1999.
- [30] «http://www.wha-international.com/contact_us.php,» [En línea]. [Último acceso: 07 2015].
- [31] S. Tanaka, F. Ayala, J. Keck y J. Heywood, «Two-stage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives,» *Combustion and Flame*, n° 132, pp. 219-239, 2003.
- [32] R. Minetti, M. Carlier, M. Ribaucour, E. Therssen y L. Sochet, «A rapid compression machine investigation of oxidation and autoignition of n-heptane: measurements and modeling,» *Combustion and flame*, n° 105, pp. 298-309, 1995.
- [33] J. Clarkson, J. Griffiths, J. Macnamara y B. Whitaker, «Temperature fields during the development of combustion in a rapid compression machine,» *Combustion and Flame*, n° 125, pp. 1162-1175, 2001.
- [34] B. Lewis y G. von Elbe, *Combustion, flames and explosions of gases*, Academic Press, 2013.
- [35] P. Gray, J. Griffith, S. Hasko y P. Lignola, «Novel, multiple-stage ignitions in the spontaneous combustion of acetaldehyde,» *Combustion and Flame*, n° 43, pp. 175-186, 1981.
- [36] Y. Ohta y M. Furutani, «Identification of cool and blue flames in compression ignition,» *Archivum Combustionis*, vol. 11, n° 1-2, pp. 43-52, 1991.
- [37] L. Xingcai, H. Yuchun, Z. Linlin y H. Zhen, «Experimental study on the autoignition and combustion characteristics in the homogeneous charge compressions igniton (hcci) combustion operation with ethanol/n-heptane blend fuels by port injection,» *Fuel*, n° 85, pp. 2622-2631, 2006.
- [38] J. Bradley, G. Jones, G. Skirrow y C. Tipper, «Stabilized low temperature flames of acetaldehyde and propionaldehyde: a mass spectrometric study,» *Combustion and Flame*, n° 10, pp. 259-266, 1966.
- [39] R. Sheinson y F. Williams, «Chemiluminescence spectra from cool and blue flames: electronically excited formaldehyde,» *Combustion and flame*, n° 21, pp. 221-230, 1973.
- [40] G. Vanhove, G. Petit y R. Minetti, «Experimental study of the kinetic interactions in the low-temperature autoignition of hydrocarbon binary mixtures and a surrogate fuel,» *Combustion and flame*, n° 145, pp. 521-532, 2006.
- [41] G. von Elbe y G. White, «Branched-chain mechanism of propane-oxygen-fluorine explosions,» *Fourteenth Symposium (International) on combustion*, 1972.
- [42] L. Koopmans, J. Wallesten, R. Ogink y I. Denbratt, «Location of the first auto-ignition sites for two HCCI systems in a direct injection engine,» *SAE-2004-01-0564*, 2004.
- [43] M. Reyes Serrano, «Caracterización de la combustión y el autoencendido de combustibles líquidos en mezclas homogéneas para su uso en motores térmicos en modo HCCI,» 2008.

- [44] X. He, M. Donovan, B. Zigler, T. Palmer, S. Walton, M. Wooldridge y A. Atreya, «An experimental and modeling study of iso-octane ignition delay times at homogeneous charge compression ignition operating conditions,» *Combustion and Flame*, pp. 266-275, 2005.
- [45] J. Griffiths y B. Whitaker, «Thermokinetic interactions leading to knock during homogeneous charge compression ignition,» *Combustion and Flame*, n° 131, pp. 386-399, 2002.
- [46] X. He, B. Zigler, S. Walton, M. Wooldridge y A. Atreya, «A rapid compression facility study of OH time histories during iso-octane ignition,» *Combustion and Flame*, n° 145, pp. 552-570, 2006.
- [47] M. Hartmann, I. Gushterova, R. Schiebl, U. Maas y C. Schulz, «Auto-ignition of toluene doped n-heptane and iso-octane/air mixtures: high-pressure shock-tube experiments and kinetic modeling,» *Proceedings of the European Combustion Meeting*, 2009.
- [48] J. Herzler, M. Fikri, K. Hitzbleck, R. Starke, C. Schulz, P. Roth y G. Kalghatgi, «Shock-tube study of the autoignition of nheptane/toluene/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures,» *Combustion and Flame*, n° 149, pp. 25-31, 2007.
- [49] P. Lignola, F. Di Maio, A. Marzocchella, R. Mercogliano y E. Reverchon, «JSFR Combustion processes of n-heptane and isooctane,» *Twenty Second Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute*, pp. 1625-1633, 1988.
- [50] M. Zabetakis, «Bureau of Mines Bulletin 627,» 1965.
- [51] M. Chandraratna y J. Griffiths, «Pressure and concentration dependences of the autoignition temperature for normal butane + air mixtures in a closed vessel,» *Combustion and Flame*, n° 99, pp. 626-634, 1994.
- [52] H. Coward y G. Jones, «Limits of flammability of gases and vapours,» *U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines*, n° Bulletin 503, 1952.
- [53] J. Steinle y E. Franck, «High-pressure combustion in homogeneous gas phases up to 5000 bar - ignition temperatures and flame propagation,» *VDI-Berichte*, n° 1193, pp. 269-276, 1995.
- [54] D. Sik Kim y C. Sik Lee, «Improved emissions characteristics of HCCI engine by various premixed fuels and cooled EGR,» *Fuel*, n° 85, pp. 695-704, 2006.
- [55] B. Gauthier, D. Davidson y R. Hanson, «Shock tube determination of ignition delay times in full-blend and surrogate fuel mixtures,» *Combustion and Flame*, n° 139, pp. 300-311, 2004.
- [56] N. Blin-Simiand, F. Jorand, K. Keller, M. Fiderer y K. Sahetchian, «Keto hydroperoxides and ignition delay in internal combustion engines,» *Combustion and Flame*, n° 112, pp. 278-282, 1998.
- [57] J. Griffiths, Q. Jiao, W. Kordylewski, M. Schreiber, J. Meyer y K. Knoche, «Experimental and numerical studies of ditertiary butyl peroxide combustion at high pressures in a rapid compression machine,» *Combustion and Flame*, n° 93, pp. 303-315, 1993.

- [58] X. Gu, D. Emerson y D. Bradley, «Modes of reaction front propagation from hot spots,» *Combustion and Flame*, n° 133, pp. 63-74, 2003.
- [59] D. Bradley, C. Morley, X. Gu y D. Emerson, «Amplified pressure waves during autoignition: Relevance to CAI engines,» *Computational Combustion-Autoignition*, 2008.
- [60] V. Zhuvov, V. Sechenov y A. Starivovskii, «Self-ignition of a lean mixture of n-pentane and air over a wide range of pressures,» *Combustion and Flame*, n° 140, pp. 196-203, 2005.
- [61] C. Westbrook, W. Pitz, J. Boercker, H. Curran, J. Griffiths, C. Mohamed y M. Ribaucour, «Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for autoignition of isomers of heptane under rapid compression,» *Proceedings of the Combustion Institute*, n° 29, pp. 1311-1318, 2002.
- [62] A. S. f. t. m. D. D. 2699-01a, «Standard test method for research octane number of spark-ignition engine fuel,» 2001.
- [63] A. s. f. t. m. d. D. 2700-01a, «Standard test method for motor octane number of spark-ignition engine fuel,» 2001.
- [64] D. Bradley y R. Head, «Engine autoignition: The relationship between octane numbers and autoignition delay times,» *Combustion and Flame*, n° 147, pp. 171-184, 2006.
- [65] P. Piertz, «The future of the diesel engine in tomorrow's environment,» *TOPTEC*, 1995.
- [66] A. T. M. D-613, «Standards test method for ignition quality of diesel fuels by the cetane method,» *Annual Book of ASTM Standards-Test Methods for Rating Motor, Diesel, Aviation Fuels*, vol. 0.5.04, pp. 235-314, 1984.
- [67] T. Ryan y T. Callahan, «Engine and constant volume bomb studies of diesel ignition and combustion,» *SAE-881626*.
- [68] T. Ullman, K. Spreen y R. Mason, «Effects of cetane number on emissions from a prototype 1998 heavy-duty diesel engine,» *SAE-950251*, 1995.
- [69] ASTM Method D6890-03, «Standard test method for determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of diesel fuel oils by combustion in a constant volume chamber,» *ASTM*, 2003.
- [70] D. Siebers, «Ignition delay characteristics of alternative diesel fuels: implications on cetane number,» *SAE-852102*.
- [71] A. Yates, C. Viljoen y A. Swarts, «Understanding the relation between cetane number and combustion bomb ignition delay measurements,» *SAE 2004-01-2017*, 2004.
- [72] S. R. I. A. M. E. a. D. Center, Octane-cetane relationship, National Technical Information Service (U.S. Department of Commerce), 1974.
- [73] R. Santana, P. Do, M. Santikunaporn, W. Alvarez, J. Taylor, E. Sughrue y D. Resaco, «Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels,» *Fuel*, n° 85, pp. 643-656, 2006.
- [74] R. Karizaki, T. Li, H. Ogawa, M. Murase y M. Suzuki, «Fuel property effects in premixed low-temperature diesel combustion,» *Thiesel 2010 Conference on Thermo and Fluid Dynamic Processes in Diesel Engines*, n° Valencia, 2010, 2010.

- [75] M. Thelliez y Z. Ji, «Réflexion sur la modélisation du délai d'inflammation dans les moteurs Diesel,» *Entropie*, n° 134, 1987.
- [76] K. Kuo, Principles of combustion, John Wilwy & SOns, 2001.
- [77] F. Williams, Combustion Theory, The Benjamin/Cummings Publishing Company, 1985.
- [78] U. Sviridov, «Laformation du mélange et la combustion dans les moteurs diesel,» *Production Machine*, 1972.
- [79] J. Livengood y P. Wu, «Correlation of autoignition phenomenon in internal combustion engines and rapid compression machines,» *Proceedings of Fith International Symposium on Combustion*, p. 347, 1955.
- [80] H. Wolfer, «Ignition lag in diesel engines,» *Translation Royal Aircraft Establishment*, n° 358, 1950.
- [81] M. Reyes, F. Tinaut, C. Andrés y A. Pérez, «A method to determine ignition delay times for Diesel surrogate fuels from combustion in a constant volume bomb: Inverse Livengood-Wu method,» *Fuel*, vol. 102, pp. 289-298, 2012.
- [82] Tercm-k84, «Rapid compression machine analyzing in cylindre spary development and combustion processes,» *Technical Manual version 2.2*, 2007.
- [83] P. Beeley, J. Griffiths y P. Gray, «Rapid compression studies on spontaneous ignition of isopropyl nitrate part I: nonexplosive decomposition, explosive oxidation and conditions for safe handling,» *Combustion and Flame*, n° 1980, pp. 255-268, 1980.
- [84] P. Beeley, J. Griffiths y P. Gray, «Rapid compression studies on spontaneous ignition of isopropyl nitrate part II: rapid sampling, intermediate stages and reaction mechanisms,» *Combustion and Flame*, n° 39, pp. 269-281, 1980.
- [85] J. Griffiths, P. Halford-Maw y D. Rose, «Fundamental features of hydrocarbon autoignition in a rapid compression machine,» *Combustion and Flame*, n° 95, pp. 291-306, 1993.
- [86] G. Mittal y C. Sung, «Autoignition of toluene and benzene at elevated pressures in a rapid compression machine,» *Combustion and Flame*, n° 150, pp. 355-368, 2007.
- [87] G. Mittal y C. Sung, «Aerodynamics inside a rapid compression machine,» *Combustion and Flame*, n° 145, pp. 160-180, 2006.
- [88] D. Davidson, B. Gauthier y R. Hanson, «Shock tube ignition measurements of isooctane/air and toluene/air at high pressures,» *Proceedings of the Combustion Institute*, n° 30, pp. 1175-1182, 2005.
- [89] O. Penyazkov, K. Ragotner, A. Dean y B. Varathrajan, «Autoignition of propane-air mixtures behind reflected shock waves,» *Proceedings of the Combustion Institute*, n° 30, pp. 1941-1947, 2005.
- [90] A. Burluka, K. Liu, C. Sheppard, A. Smallbone y R. Woolley, «The influence of simulated residual and no concentrations on knock onset for PRFs and gasolines,» *SAE Paper Series*, n° 2004-01-2998, 2004.
- [91] Y. Xia y R. Flanagan, «Ignition delay-A general engine/fuel model,» *SAE-870591*, 1987.

- [92] S. Soyly, «Prediction of knock limited operating conditions of a natural gas engine,» *Energy Conversion and Management*, n° 46, pp. 121-138, 2005.
- [93] F. Tinaut, M. Reyes, D. Iglesias y A. Lafuente, «Análisis quimio-luminiscente de una mezcla de n-heptano y tolueno en un proceso de combustión tipo HCCI,» *2nd International Congress of Energy and Environment Engineering and Management*, 2007.
- [94] A. Pekalski, E. Terli, J. Zevenbergen, S. Lemkowitz y H. Pasman, «Influence of the ignition delay time on the explosion parameters of hydrocarbon-air-oxygen mixtures at elevated pressure and temperature,» *Proceedings of the Combustion Institute*, n° 30, pp. 1933-1939, 2005.
- [95] A. Aradi y T. Ryan, «Cetane effect on diesel ignition delay times measured in a constant volume combustion apparatus,» *SAE Technical Paper*, n° 952352, 1995.
- [96] L. Gettel y K. Tsai, «The effect of enhanced ignition on the burning characteristics of methane-air mixtures,» *Combustion and Flame*, n° 54, pp. 183-193, 1983.
- [97] C. Lee y K. Lee, «An experimental study of the combustion characteristics in SCCI and CAAI based on direct-injection gasoline engine,» *Experimntal Thermal and Fluid Science*, n° 31, pp. 1121-1132, 2007.
- [98] S. Liao, D. Jiang, Q. Cheng, Z. Huang y Q. Wei, «Investigation of the cold-start combustion characteristics of ethanol-gasoline blends in a constant-volume chamber,» *Energy & Fuels*, n° 19, pp. 813-819, 2005.
- [99] J. Naber, D. Siebers, S. Di Julio y C. Westbrook, «Effects of natural gas composition on ignition delay under diesel conditions,» *Combustion and Flame*, n° 99, pp. 192-200, 1994.
- [100] F. Tinaut, M. Reyes, D. Iglesias, C. Andrés y A. Lafuente, «Characterization of hcci-type combustion in a constanta volume combustion,» *Primera reunión de la sección española del Instituto de Combustión*, 2007.
- [101] C. Bertoli, F. Corcione, N. Giacomo y G. Police, «Some experiences about ignition aiding in d.i. diesel engine,» *SAE Technical Paper 865020*.
- [102] K. Saeed y C. Stone, «Measurements of the laminar burning velocity for mixtures of methanol and air from a constant-volume vessel using a multizone model,» *Combustion and Flame*, n° 139, pp. 152-166, 2004.
- [103] H. Zhao, «Motivation, definitions and history of HCCI/CAI engines/HCCI and CAI engines for the automotiver industry,» *Woodhead publishing limited*, pp. 3-18, 2007.
- [104] R. Stanglmaier y C. Roberts, «Homogeneous charge compression ignition (HCCI): benefits, compromises, and future engine applications,» *SAE 1999-01-3682*, 1999.
- [105] D. Yap, J. Karlovsky, A. Megaritis, M. Wyszynski y H. Xu, «An investigation into propane homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine operation with residual gas trapping,» *Fuel*, n° 84, pp. 2372-2379, 2005.
- [106] B. Kim, M. Kaneko, Y. Ikeda y T. Nakajima, «Detailed spectral analysis of the process of HCCI combustion,» *Proceedings of the Combustion Institute*, n° 29, pp. 671-677, 2002.

- [107] M. Furutani, H. Kawashima y Y. Ohta, «A novel concept of ultra-lean premixed compression-ignition engine,» *Proceeding of 12th internal combustion engine symposium*, p. 259, 1995.
- [108] H. Zhao, Z. Peng y N. Ladommatos, «Understanding of controlled autoignition combustion in a four-stroke gasoline engine,» *J Automobile Eng*, n° 215, pp. 1297-1310, 2001.
- [109] M. Christensen, A. Hultqvist y B. Johansson, «Demonstrating the multi fuel capability of a homogeneous charge compression ignition engine with variable compression ratio,» *SAE 1999-01-3679*, 1999.
- [110] G. Haraldsson, P. Tunestal, B. Johansson y J. Hyvonén, «HCCI combustion phasing in a multi cylinder engine using variable compression ratio,» *SAE 2002-01-2858*, 2002.
- [111] J. Yang, T. Culp y T. Kennedy, «Development of a gasoline engine system using HCCI technology-the concept and the test results,» *SAE 2000-01-2870*, 2000.
- [112] A. Audet y C. Koch, «Experimental HCCI cyclic variations using camshaft phasing,» *The combustion institute canadian section 2008 spring technical meeting*, pp. 225-230, 2008.
- [113] J. Andrae, D. Johansson, P. Björnbom, P. Risberg y G. Kalghatgi, «Co-oxidation in the auto-ignition of primary reference fuels and n-heptane/toluene blends,» *Combustion and Flame*, n° 140, pp. 267-286, 2005.
- [114] J. Andrae, T. Brinck y G. Katghagi, «HCCI experiments with toluene reference fuels modeled by a semidetailed chemical kinetic model,» *Combustion and flame*, n° 155, pp. 696-712, 2008.
- [115] J. Andrae, P. Björnbom, R. Cracknell y G. Kalghatgi, «Autoignition of toluene reference fuels at high pressures modeled with detailed chemical kinetics,» *Combustion and Flame*, n° 149, pp. 2-24, 2007.
- [116] L. Xingcai, H. Yuchun, Z. Linlin y H. Zhen, «Experimental study on the auto-ignition and combustion characteristics in the homogeneous charge compression ignition (HCCI) combustion operation with ethanol/n-heptane blend fuels by port injection,» *Fuel*, n° 85, pp. 2622-2631, 2006.
- [117] U. Müller, M. Bollig y N. Peters, «Approximations for burning velocities and markstein numbers for lean hydrocarbon and methanol flames,» *Combustion and Flame*, n° 108, pp. 349-356, 1997.
- [118] H. Acebedo y F. Arias, «Caracterización de un motor de combustión interna por ignición utilizando como combustible una mezcla de gasolina corriente con etanol al 10% en volumen (E10),» *Biocombustibles-Gasolina Oxigenadas E10*, 2005.
- [119] K. Fieweger, R. Blumenthal y G. Adomeit, «Self-ignition of S.I. Engine Model Fuels: A Shock Tube Investigation at High Pressure,» *Combustion and Flame*, n° 109, pp. 599-619, 1997.
- [120] K. Bray y N. Peters, «Turbulent Reactive Flows - Laminar Flamelets in Turbulent Flows,» *Academic Press, ISBN 0124479456*, 1994.
- [121] J. Heywood, *Internal combustion engine fundamentals*, McGraw-Hill, 1988.

- [122] J. Griffiths y J. Barnard, *Flame and Combustion*, London: Blackie Academic & Professional, 1996.
- [123] K. Aung, M. Hassan y G. Faeth, «Flame stretch interactions of laminar premixed hydrogen/air flames at normal temperature and pressure,» *Combustion and Flame*, n° 109, pp. 1-24, 1997.
- [124] D. Bradley, R. Hicks, M. Lawes, C. Sheppard y R. Woolley, «The measurement of laminar burning velocities and markstein numbers for iso-octane -air and iso-octane-n-heptane-air mixtures at elevated temperatures and pressures in an explosion bomb,» *Combustion and Flame*, n° 115, pp. 126-144, 1998.
- [125] M. Evans, «Current theoretical concepts of steady-state flame propagation.,» *Chemical Reviews*, n° 51, pp. 363-429, 1952.
- [126] C. Serrano, J. Hernández, C. Mandilas, C. Sheppard y R. Woolley, «Laminar burning behaviour of biomass gasification-derived producer gas,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 33, pp. 851-862, 2008.
- [127] J. Hernández, J. Sanz-Argent, J. Benajes y S. Molina, «Selection of a diesel surrogate for the prediction of auto-ignition under HCCI engine conditions,» *Fuel*, n° 2008, pp. 655-665, 2008.
- [128] E. Ranzi, «A wide-range kinetic modeling study of oxidation and combustion of transportation fuels and surrogate mixtures,» *Energy & Fuels*, n° 20, pp. 1024-1032, 2006.
- [129] A. Violi, S. Yan, E. Eddings, F. Sarofim, S. Granata, T. Faravelli y E. Ranzi, «Experimental formulation and kinetic model for JP-8 surrogate mixtures,» *Combustion Science and Technology*, n° 174, pp. 399-417, 2002.
- [130] J. Farrell, W. Weissman, R. Johnston, J. Nishimura, T. Ueda y Y. Iwashita, «Fuel effects on SIDI efficiency and emissions,» *SAE 2003-01-3186*, 2003.
- [131] B. Boust, J. Sotton y M. Bellenoue, «Unsteady heat transfer during the turbulent combustion of a lean premixed methane-air flame. Effect of pressure and gas dynamics,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, pp. 1411-1418, 2007.
- [132] J. Macfarlane, «Carbon formation in premixed methane-oxygen flames under constant-volume conditions,» *Combustion and Flame*, n° 14, pp. 67-72, 1970.
- [133] S. Liao, D. Jiang y Q. Cheng, «Determination of laminar burning velocities for natural gas,» *Fuel*, n° 83, pp. 1247-1250, 2004.
- [134] J. Serrano y Y. Carranza, «Análisis teórico de la combustión en quemadores de Gas Natural,» *Scientia et Technica Año XI*, n° 29, 2005.
- [135] J. Ballester, R. Hermnández, A. Sanz, A. Smolarz, J. Barroso y A. Pina, «Chemiluminescence monitoring in premixed flames of natural gas and its blends with hydrogen,» *Proceedings of the Combustion Institute*, n° 32, pp. 2983-2991, 2009.
- [136] B. Milton y J. Keck, «Laminar burning velocities in stoichiometric hydrogen and hydrogen-hydrocarbon gas mixtures,» *Combustion and Flame*, n° 58, pp. 13-22, 1984.
- [137] M. Zhou y C. Garner, «Direct measurements of burning velocity of propane-air using particle image velocimetry,» *Combustion and Flame*, n° 106, pp. 363-367, 1996.

- [138] R. Sheinson y F. Williams, «Chemiluminescence spectre from cool and blue flames: electronically excited formaldehyde,» *Combustion and Flame*, n° 21, pp. 221-230, 1973.
- [139] D. Bradley, M. Lawes, K. Liu y R. Woolley, «The quenching of premixed turbulent flames of iso-octane, methane and hydrogen at high temperatures,» *Proceedings of the Combustion Institute*, n° 31, pp. 1393-1400, 2007.
- [140] C. Mandilas, M. Ormsby, C. Sheppard y R. Woolley, «Effects of hydrogen addition on laminar and turbulent premixed methane and iso-octane-air flames,» *Proceedings of the Combustion Institute*, n° 31, pp. 1443-1450, 2007.
- [141] R. Ogink y V. Golovitchev, «Gasoline HCCI Modeling: computer program combining detailed chemistry and gas exchange processes,» *SAE Technical Paper 2001-01-3614*, 2001.
- [142] V. Bykov y T. Pushkareva, «Modelling of combustion of a mixture of n-heptane and iso-octane in a cylindrical reactor,» *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 25, 1989.
- [143] P. Glaude, V. Conraud, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, G. Côme, G. Scacchi, P. Dagaut y M. Cahonnet, «Modelling the oxidation of mixtures of primary reference automobile fuels,» *Energy & Fuels*, n° 2002, pp. 1186-1195, 2002.
- [144] M. Blanc, P. Guest, G. von Elbe y B. Lewis, «Ignition of explosive gas mixtures by electric sparks,» *Symposium on Combustion and Flame, and Explosion Phenomena*, vol. 3, pp. 363-367, 1949.
- [145] S. Raezer y H. Olsen, «Measurement of laminar flame speeds of ethylene-air and propane-air mixtures by the double kernel method,» *Combustion and Flame*, n° 6, pp. 227-232, 1962.
- [146] G. von Elbe y B. Lewis, «Comparison of ideal and actual combustion: Anomalous effects; gas vibrations,» *Proceedings of the Symposium on Combustion*, Vols. %1 de %21-2, pp. 220-224, 1948.
- [147] G. Morgan y W. Kane, «Some effects of inert diluents on flame speeds and temperatures,» *Fourth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 1953.
- [148] Ö. Gülder, «Laminar burning velocities of methanol, ethanol and iso-octane-air mixtures.,» *Nineteenth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, pp. 275-281, 1982.
- [149] H. Takashi y T. Kimitoshi, «Laminar flame speeds of ethanol, nheptane, iso-octane-air mixtures,» *Fisita 2006 Student Congress*, 2006.
- [150] A. Gordon y T. Austin, «Alternative fuels for mobile transport,» *Prog. Energy Combustion Science*, vol. 18, pp. 493-512, 1992.
- [151] T. Fleisch, C. McCarthy, A. Basu, C. Udovich, P. Charbonneau, W. Slodowske, S. Mikkeksen y J. McCandless, «A new clean diesel technology: demonstration of ULEV emissions on a Navistar diesel engine fueled with Dimethyl Ether,» *SAE 950061*.
- [152] P. Vollhard y N. Schore, *Organic chemistry, structure and function*, W.H. Freeman and company, 2002.

- [153] R. Ogink, «Applications and results of a user-defined, detailed-chemistry HCCI combustion model in the AVL BOOST cycle simulation code,» *Int. User Meeting, AVL*, 2003.
- [154] F. Tinaut, B. Giménez, D. Iglesias y M. Lawes, «Experimental determination of the burning velocity of mixtures of nheptane and toluene in engine-like conditions,» *Flow, Turbulence and Combustion*, n° 89, pp. 183-213, 2012.
- [155] J. Farrell, R. Johnston y I. Androulakis, «Molecular structure effects on laminar burning velocities at elevated temperature and pressure,» *SAE Paper 2004-01-2936*, 2004.
- [156] D. Bradley, S. El-Din Habik y S. El-Sherif, «A generalization of laminar burning velocities and volumetric heat release rates,» *Combustion and Flame*, n° 87, pp. 336-346, 1991.
- [157] S. Davis y C. Law, «Determination of and fuel fuel structure effects on lamianr flame speeds of C1 to C8 hydrocarbons,» *Combustion Science and Technology*, n° 140, pp. 427-449, 1998.
- [158] G. Gibbs y H. Calcote, «Effect of molecular structure on burning velocity,» *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 4, n° 3, 1959.
- [159] T. Yusaf, M. Yusoff, I. Hussein y S. Fong, «A quasi one-dimensional simulation of a four stroke spark ignition hydrogen fuelled engine,» *American Journal of Applied Sciences*, vol. 2, n° 8, pp. 1206-1212, 2005.
- [160] G. Luna-Sandoval, G. Urriolagoitia-Calderón, L. Hernández-Gómez, E. Jiménez-López y G. Urriolagoitia-Sosa, «Celdas de combustible de hidrógeno: energía limpia para el uso en el transporte público de México,» *Ninth LACCEI Latin American and Caribbean Conference (LACCEI'2011)*, 2011.
- [161] C. Vagelopoulos, F. Egolfopoulos y C. Law, «Further considerations on the determination of laminar flame speeds with the counterflow twin-flame technique,» *Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute*, pp. 1341-1347, 1994.
- [162] D. Bradley, M. Lawes, K. Liu, S. Verhelst y R. Woolley, «Lamianr burning velocities of lean hydrogen-air mixtures at pressures up to 1.0 MPa,» *Combustion and Flame*, n° 149, pp. 149-162, 2007.
- [163] D. Dowdy, D. Smith, S. Taylor y A. Williams, «The use of expanding spherical flames to determine burning velocities and stretch effects in hydrogen/air mixtures,» *Twenty-third Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute*, pp. 325-332, 1990.
- [164] R. Ono, M. Nifuku, S. Fujiwara, S. Horiguchi y T. Oda, «Minimum ignition energy of hydrogen-air mixture: effects of humidity and spark duration,» *Journal of Electrostatics*, n° 65, pp. 87-93, 2007.
- [165] L. Mayo, A review of laminar burning velocity of hydrogen-air mixtures, Universidad de Valladolid: Tesis Doctoral, 2015.

CAPÍTULO 3

Velocidad de combustión laminar. Métodos experimentales para su cálculo

3.1	Introducción	57
3.2	Métodos experimentales para la medida de la velocidad de combustión	59
3.2.1	Llamas estacionarias.....	59
3.2.1.1	Método del quemador de Bunsen.....	60
3.2.1.2	Método de la trayectoria de partículas.....	62
3.2.1.3	Método del quemador de llama plana.....	63
3.2.1.4	Método del estancamiento o stagnation flame.....	64
3.2.2	Llamas no estacionarias.....	66
3.2.2.1	Método del tubo transparente.....	66
3.2.2.2	Método de la burbuja de jabón.....	68
3.2.2.3	Método de la bomba de combustión a volumen constante.....	70
3.3	Técnicas de diagnóstico óptico	72
3.3.1	Quimioluminiscencia.....	73
3.3.1.1	Cinética química de la quimioluminiscencia.....	75
3.3.2	Fotografía directa o registro por luz natural.....	76
3.3.3	Shadowgraph o fotografía de sombras.....	76
3.3.4	Schlieren.....	77
3.4	Método de la bomba de combustión a volumen constante. Registro de la evolución temporal del radio del frente de llama.	79
3.4.1	Desarrollo de la llama laminar.....	80
3.4.2	Llamas laminares - Medidas basadas en Schlieren.....	82

3.4.2.1	Velocidad de combustión laminar de llamas esféricas	83
3.4.2.2	Tasa de stretch	87
3.4.2.3	Parámetros libres de stretch y longitud de Markstein	88
3.4.2.4	Inestabilidades de llamas laminares.....	90
3.5	Método de la bomba de combustión a volumen constante. Registro de la evolución temporal de la presión en la bomba.	97
3.5.1	Llamas laminares - Medidas basadas en el registro de presión	99
3.5.2	El método de Lewis y von Elbe	99
3.6	Bibliografía	104

“Como la vela al arder, el entendimiento humano alumbra quemándose, consumiéndose
y derramando lágrimas”
Santiago Ramón y Cajal

3.1 Introducción

Una vez que se han definido e introducido las características fundamentales de la combustión, el estudio se va a focalizar en una de las características de la misma, **la velocidad de combustión laminar**, que, como ya se adelantara en el capítulo anterior, es una propiedad intrínseca de una mezcla combustible-aire, que contiene información fundamental en relación a su reactividad, difusividad y exotermicidad, y depende de las características físico-químicas y de la cinética química, que a su vez son función de la estructura molecular del combustible, de la presión y de la temperatura.

La velocidad de combustión laminar de una mezcla se define como la velocidad lineal del frente de llama relativa a los gases sin quemar en condiciones en las que la llama es plana, estacionaria y adiabática. El valor de esta velocidad es equivalente al volumen de gas sin quemar consumido por unidad temporal dividido por el área del frente de llama en la que el volumen es consumido [1]. Su conocimiento exacto es esencial para el diseño de motores, el modelado de la combustión turbulenta y la validación de los mecanismo cinético-químicos.

Desafortunadamente, aunque las definiciones teóricas puedan parecer sencillas, no se puede decir lo mismo en lo que a su medición en la práctica se refiere. El principal obstáculo reside en que rara vez se está en las condiciones correspondientes a una llama plana, estacionaria y adiabática. Inconvenientes como que el flujo aguas arriba no sea uniforme o que la llama presente curvatura son frecuentes. Por eso conviene hablar de una velocidad de combustión instantánea, local y real, u_i que generalmente no va a coincidir con la combustión laminar ideal, a la que hasta ahora se ha denominado u_i^0 . También procede realizar la distinción entre velocidad del frente de llama o simplemente de llama, s_i (s_i^0 para el caso ideal adiabático unidimensional), y velocidad de combustión, u_b , ya que habitualmente no van a coincidir.

Como se verá a lo largo de este capítulo, otra de las dificultades a la hora de medir velocidades de combustión consiste en la propia definición de frente de llama y su determinación. Puesto que la propia llama posee una estructura y un espesor finitos, es necesario definir tanto el límite aguas arriba de la zona de precalentamiento como el límite de la zona de reacción aguas debajo de la llama. Además, si la llama presenta curvatura, debemos añadir la incertidumbre de definir un plano tangencial local para la evaluación de las velocidades del flujo. La incertidumbre aparece también a la hora de escoger el parámetro específico con que representar la superficie de la llama. Las superficies más obvias son las de temperatura constante (isotermas) y las de densidad constante. Para estas últimas, el espesor y la estructura de la llama registrados fotográficamente también dependen del método óptico empleado (shadowgraph, Schlieren, interferometría,...) [2]. También se usan otros métodos como diagnóstico por láser o superficies de concentración constante de algunos radicales clave (como $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$) para representar superficies de llama.

De cualquier manera, si se recuerdan las ecuaciones 2.10 y 2.12 del Capítulo 2, obtenidas en el desarrollo de la teoría térmica de la combustión premezclada laminar, se tiene respectivamente,

$$u_i^0 \approx \frac{1}{\rho_{sq}} \sqrt{\frac{k\rho}{c_p}} \quad 3.1$$

$$u_i^0 \propto p^{\left[\frac{n-1}{2}\right]} e^{\left(\frac{-E}{2RT_b}\right)} \quad 3.2$$

En estas expresiones se observa que la velocidad de combustión u_i^0 tiene una relación directa con la densidad de la mezcla sin quemar y la presión. En sus estudios Turns [3] establece una aproximación de la dependencia de la velocidad de combustión con la presión p y la temperatura tanto de los productos quemados T_q como de los reactivos sin quemar T_{sq} :

$$u_i^0 \propto T_m^{0.875} \cdot T_{sq}^{0.5} \cdot T_q^{-n/2} \cdot e^{\frac{-E}{2 \cdot R \cdot T_q}} \cdot p^{\frac{n-2}{2}} \quad 3.3$$

$$\text{donde } T_m = 0.5(T_{sq} + T_q)$$

Igualmente, en la bibliografía existen correlaciones empíricas para la velocidad de combustión en función de la presión y la temperatura para una mezcla. Metgalchi y Keck [4] establecen una expresión que ha constituido la base para correlacionar los datos experimentales obtenidos por gran número de autores, incluido los de esta tesis, como se verá en los capítulos de resultados. Esta expresión establece una dependencia potencial de la velocidad de combustión con la presión y la temperatura de la mezcla sin quemar.

$$u_i = u_{ir}(T_{sqr}, p_r) \left(\frac{T_{sq}}{T_{sqr}} \right)^\alpha \left(\frac{p}{p_r} \right)^\beta \quad 3.4$$

donde u_{ir} es la velocidad de combustión en las condiciones de presión p_r y temperatura de la mezcla fresca T_{sqr} , que Metgalchi y Keck tomaron como $T_{sqr}=298\text{K}$ y $p_r=1\text{atm}$. El exponente del cociente de temperaturas, α , presenta valores positivos y, para los combustibles más habituales se tiene que $1 < \alpha < 2$. Por el contrario, el exponente del cociente de presiones, β , suele presentar valores negativos para la mayor parte de los combustibles (excepción hecha del hidrógeno) en un rango de $-0.5 < \beta < 0$. De forma general, estos coeficientes u_{ir} , α y β dependen del dosado relativo, y pueden expresarse en función de este último como:

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_b(F_r - 1) \quad 3.5$$

$$\beta = \beta_a + \beta_b(F_r - 1) \quad 3.6$$

$$u_{ir} = u_{ir-M} + B(F_r - F_{rM})^2 \quad 3.7$$

donde F_{rM} representa el dosado relativo de máxima velocidad de combustión y u_{ir-M} es el valor de u_{ir} para F_{rM} . Estas constantes, junto con α_a , α_b , β_a , β_b y B dependen del tipo de combustible y representan ajustes universales de datos experimentales. La adecuada determinación de dichas constantes requiere mediciones experimentales de tasa de quemado a diferentes presiones y/o temperaturas iniciales.

Este tipo de expresión empírica se va a utilizar en este trabajo para ajustar los resultados experimentales obtenidos en función de la presión y de la temperatura de la mezcla fresca puesto que resultan muy útiles desde un punto de vista práctico. Sin embargo, no tiene un fundamento teórico, excepto por la dependencia de la presión, que hasta cierto punto está relacionada con el orden de reacción del proceso químico.

A continuación se va a llevar a cabo la clasificación de los métodos experimentales para la medida de la velocidad de combustión, a través de los cuales se va a observar los fundamentos físico-químicos en los que se basa el cálculo de la velocidad de combustión.

3.2 Métodos experimentales para la medida de la velocidad de combustión

Con el principal objetivo de ubicar el entorno en el que se ubican las metodologías que se utilizan en estas páginas, a continuación se establece una clasificación de los métodos experimentales utilizados en la bibliografía para la medida de la velocidad de combustión.

Las **instalaciones** para medir la velocidad de combustión laminar pueden ser clasificadas en dos categorías: **volumen constante y presión constante**. Las diferencias clave entre ellas son los rangos de presión y temperatura que se pueden alcanzar en los experimentos. Los métodos a presión constante principalmente usan presión atmosférica y aproximadamente temperaturas constantes, mientras que los métodos a volumen constante pueden medir velocidades de combustión bajo un amplio rango de temperaturas y presiones [5]. De cualquier manera, desde un punto de vista experimental, el método debería ser tan económico como fuera posible, permitir amplias variaciones de composición, presión y temperatura de sin quemados, tener resultados reproducibles, y, a ser posible, ser simple de utilizar.

La principal diferencia entre unos métodos experimentales y otros es que en alguno de ellos la **llama** permanece **estacionaria** mientras que en otros el frente de **llama se desplaza** respecto de un sistema de referencia fijo. A continuación se resume la clasificación de los métodos para medir la velocidad de combustión que hacen Andrews y Bradley [6] [7], Law [8] y Kuo [9] (ver Tabla 3.1). Una vez llevada a cabo esta clasificación, se procederá a explicar cada uno de los métodos.

Llamas estacionarias	Método del quemador de Bunsen	
	Método del quemador de llama plana	
	Método del estancamiento	Flujos opuestos
		Flujos contra pared
Llamas no estacionarias	Método del tubo transparente	
	Método de la burbuja de jabón	
	Método de la bomba de combustión a volumen constante	

Tabla 3.1 Métodos para la determinación de la velocidad de combustión

3.2.1 Llamas estacionarias

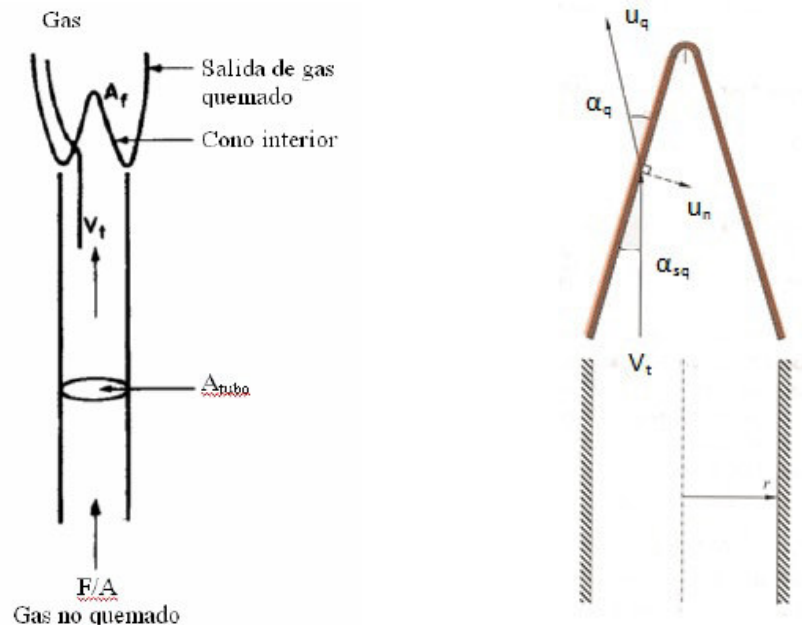
En este tipo de métodos, una corriente de gas premezclado fluye hacia una llama estacionaria a una velocidad igual a la velocidad de combustión. El mayor inconveniente de estos métodos es que no se puede lograr una llama plana en un espacio libre, por lo que es necesario idear algún sistema que proporcione estabilidad a la llama (por ejemplo haciendo fluir el gas de forma ascendente por el interior de un tubo, de manera que el espacio anular a la salida de éste que separa el frente de llama del borde del quemador proporcione una fuente de encendido y fije la llama al quemador). Estos métodos de estabilización acabarán distorsionando la llama, de manera que ésta nunca tendrá forma unidimensional.

3.2.1.1 Método del quemador de Bunsen

Es el método más antiguo para estudiar la velocidad de combustión. El primer quemador de llama premezclada fue inventado por Bunsen alrededor de 1855. Las llamas premezcladas de los quemadores Bunsen son relativamente limpias y proporcionan una combustión intensa con altas temperaturas efectivas. El sencillo principio de diseño de los quemadores Bunsen ha sido incorporado en muchas aplicaciones que implican el uso de combustibles gaseosos tales como cocinas y quemadores de gas. El gas combustible se distribuye desde una pequeña boquilla u orificio y entra con una cierta cantidad de aire. La mezcla de aire y gas primario asciende por el cañón del quemador a una velocidad que es la suficiente para que la llama no retroceda por el tubo. La mezcla se quema en lo alto del quemador y es asistida por el aire circundante. El tamaño de los quemadores Bunsen está limitado por dos efectos: el límite inferior viene impuesto por la distancia de apagado de la mezcla aire-combustible y el superior viene impuesto por el incremento de la tendencia al retroceso de llama en quemadores de diámetro elevado. Para los quemadores más grandes, si se desea obtener una velocidad suficiente en todos los puntos del tubo y prevenir el retroceso de la llama, se debe incrementar la velocidad media.

Para asegurar un buen mezclado y dejar un tiempo para que la turbulencia creada por la llama de gas desaparezca, es obvio que se requiere un quemador largo. Pero si es demasiado largo, provocará una innecesaria resistencia al flujo y reducirá el arrastre de aire.

Para un segmento infinitesimal de la llama se puede dibujar una línea de flujo instantánea como se muestra en la Fig. 3.1 (b) para un quemador Bunsen. En la figura, la mezcla fresca aguas arriba se aproxima al frente de llama con una velocidad local v_t formando un ángulo α_{sq} . Tras pasar por la llama, el flujo sufre una refracción y los productos quemados abandonan la llama con una velocidad u_q y formando un ángulo α_q . Por tanto, si se asume que al atravesar la llama se conserva el flujo másico en la dirección normal mientras que para la dirección tangencial se cumple la de la conservación de la cantidad de movimiento, entonces la velocidad de combustión laminar puede definirse como la componente de v_t normal a la llama.



(a) Configuración del flujo cerca de la boquilla de un quemador Bunsen. Adaptada de [9].

(b) Definiciones de las velocidades de llama laminar aguas arriba y abajo para un segmento quasi-plano instantáneo como para de una llama Bunsen. Adaptada de [8]

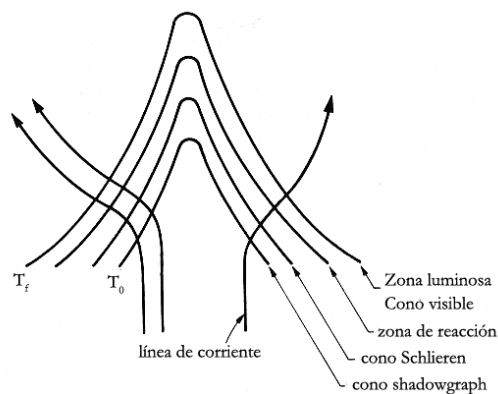
Fig. 3.1 Llama estacionaria de un quemador de Bunsen

El área de la superficie del cono interior se denota con A_f , el área de la sección transversal del tubo con A_t , y, como ya se ha indicado, la velocidad media del flujo en el tubo con v_t (ver Fig. 3.1 (a)). Entonces la velocidad de llama laminar, que en el caso de un quemador de Bunsen coincidirá con la velocidad de combustión laminar, u_l^0 se puede determinar utilizando la ecuación de continuidad:

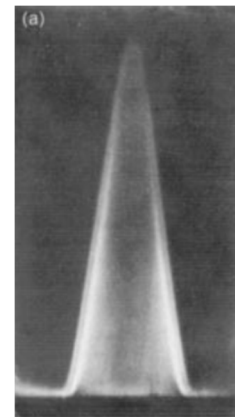
$$u_l^0 = v_t \frac{A_t}{A_f} \quad 3.8$$

Las principales **ventajas** de este método son que el equipo es sencillo, flexible y fácilmente adaptable para medir variando temperaturas y presiones. Sin embargo, presenta los siguientes **inconvenientes**:

- La difusión másica de la mezcla combustible-aire que sale del tubo con el aire exterior altera la relación combustible-oxidante, al introducirse el segundo en la zona de reacción de la llama. De este modo, la velocidad de combustión que se mide no se corresponde con la del dosado que se cree estar introduciendo.
- No se puede eliminar del todo el efecto de apagado de pared de la llama (*quenching*).
- Incertidumbre en la medida de A_f . El área cónica varía como muestra la figura Fig. 3.2(a) dependiendo del método óptico empleado.



(a) Situación relativa de las distintas superficies cónicas. Adaptada de [9]



(b) Imágenes visible y Schlieren sobreimpresionadas para una llama Bunsen premezclada de acetileno-aire.

Adaptada de [10]

Fig. 3.2 Dependencia de la ubicación del frente de llama en función del método óptico empleado

El **cono shadowgraph** está muy extendido debido a su mayor sencillez frente a las técnicas Schlieren, y, al ser más frío, proporciona un resultado más acertado que el cono visible. Ciertos experimentos con partículas de óxido de magnesio dispersadas en la corriente gaseosa han mostrado que las líneas de flujo divergen del eje del quemador antes de alcanzar la zona visible. Esto ha llevado a muchos investigadores a utilizar técnicas Schlieren como forma de evaluación de velocidades de llama.

- No es posible utilizarla con llamas muy rápidas.
- Debido al amplio rango de presiones y temperaturas que abarca este estudio de la velocidad de combustión, harían falta quemadores de diversas longitudes y además a altas presiones se podría estar fuera del rango de aplicación del quemador.
- La llama debería estar contenida en un tubo estanco debido a que los gases reactantes contiene CO que es un gas altamente tóxico.

En la bibliografía es un método ampliamente utilizado. Von Elbe, Lewis et al. [11] [12, 13] calcularon velocidades de combustión de metano y propano en un quemador Bunsen estudiando distancias de apagado y los fenómenos de *blow-off* y *flashback* aplicando la metodología de las áreas y del ángulo. Por su parte, Morgan y Kane [14] llevaron a cabo experimentos con metano, propano, acetileno e hidrógeno en un quemador y comprueban la influencia de los diluyentes argón, helio y nitrógeno en la velocidad, la temperatura y el espesor de llama usando una técnica Schlieren y luminiscencia combinadas. Obtuvieron una correlación de la velocidad del frente de llama a partir del espesor del frente de llama, la densidad de los sin quemados y el calor específico de llama.

Serrano et al [15] estudian la relación e influencia de las diferentes variables de operación de quemadores de gas natural, entre ellas la de la influencia negativa del exceso de aire en la máxima temperatura de los productos y el efecto positivo que tiene el precalentamiento de aire en dicha temperatura. Establecieron que cuanto mayor sea la temperatura de los productos inmediatamente a la salida del quemador, mayor eficiencia del equipo. De igual manera, también establecieron que el exceso de aire y la temperatura de los productos en un proceso térmico basado en la combustión del gas natural son los factores más determinantes en los aspectos ambientales y energéticos del proceso.

Boschart y de Goey [16] aplicaron el método del flujo de calor para estabilizar llamas adiabáticas y velocidades de combustión adiabáticas de mezclas de metano, etano, propano, nbutano e isobutano con aire y se compararon los resultados con otras técnicas de medida de la velocidad de combustión como la técnica de estancamiento o el de la cámara de combustión.

Docquier et al [17] diseñaron un sistema de control basado en un sensor quimioluminiscente de múltiple longitudes de onda para ajustar el punto de operación de un quemador para mezclas pobres de metano/aire ópticamente accesible bajo presiones de hasta 20bar y dosados de 0.5 a 1.2.

Gibbs y Calcote [18], como ya se apuntó en el capítulo anterior, contrastaron la utilidad y exactitud de una nueva metodología para medir la velocidad de combustión a partir del quemador de Bunsen. Una vez contrastada, se comprueba cómo afecta la estructura del hidrocarburo en la velocidad de combustión en función de los grupos que componen la molécula.

3.2.1.2 Método de la trayectoria de partículas

El método de la trayectoria de partículas es un caso particular del quemador de Bunsen para poder calcular u_f de forma más precisa con el empleo de una tobera modelada aerodinámicamente. Así se consigue un perfil de velocidad casi uniforme a la salida, con lo que se obtiene un cono de llama prácticamente recto.

Este método consiste en iluminar intermitentemente pequeñas partículas de óxido de magnesio suspendidas en una corriente de vapor. La dirección de la partícula se mostraba mediante la captación de fotografías instantáneas de su trayectoria. Para deducir la velocidad de la partícula se utilizan varias fotografías consecutivas equiespaciadas en el tiempo. Andersen y Fein [19] fueron los primeros en servirse del seguimiento de partículas para utilizarlo en conjunto con un quemador de tobera en 1949. Las partículas fotografiadas proporcionaban tanto el módulo como la dirección de las líneas de corriente.

Los **inconvenientes** de este método son los siguientes:

- La introducción de partículas sólidas, debido a los efectos catalíticos en la superficie, modifica el proceso de combustión y, por lo tanto, varía la u_f^0 . Las partículas actúan como sumideros de calor y de las especies activas [6].

- Se pueden cometer errores en la medición si las partículas son demasiado grandes como para seguir el flujo del gas con exactitud.
- El método es demasiado laborioso para efectuar medidas regulares de la velocidad de combustión.

A partir de esta técnica von Elbe y Lewis [13] fueron capaces de mostrar que la velocidad de combustión es una constante física genuina y es una de las técnicas disponibles más potentes a pesar de sus puntos débiles [20] [21]. Edmondson et al [22] estabilizaron llamas de mezclas de hidrógeno-aire en un quemador de boquilla enfriada por agua para mantener el flujo laminar a altas tasas y determinaron la velocidad del gas sin quemar con técnicas de sembrado de partículas.

3.2.1.3 Método del quemador de llama plana

Como se acaba de exponer, una de las principales dificultades a la hora de emplear el método del quemador de Bunsen es la identificación de la superficie de la llama. Este problema se puede resolver utilizando un quemador de llama plano.

Las primeras investigaciones con quemadores de llama plana comenzaron a finales de 1940, cuando Powling [23] y Egerton et al. [24] desarrollaron un quemador con llamas planas en forma de disco, estabilizadas entre un disco perforado y una pantalla de malla de hierro. Es probablemente el método más exacto ya que ofrece el frente de llama más simple y éste se puede conseguir de dos formas: o bien como hicieron Egerton et al con un disco metálico y poroso o bien con una serie de pequeños tubos de menos de 1 mm de diámetro a la salida del tubo de flujo.

Un quemador de llama plana consta de un quemador refrigerado por agua conformado en bronce poroso o en acero inoxidable que está rodeado por un anillo poroso por donde se introduce un gas inerte, generalmente nitrógeno. Todo ello está encerrado en un alojamiento donde se sitúan las conexiones del agua de refrigeración, del gas combustible, y del gas inerte. Para controlar la cantidad de flujo de gases quemados se usa una parrilla, de forma que se obtiene una llama más estable (ver Fig. 3.3).

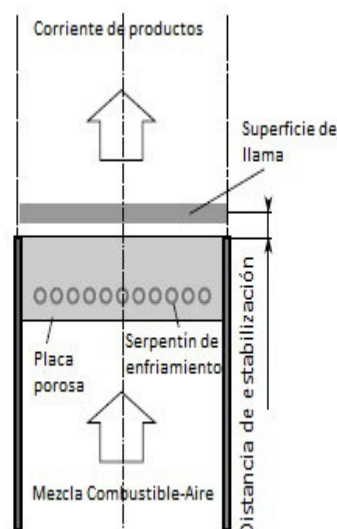


Fig. 3.3 Quemador de llama plana. Adaptada de [25]

En este quemador, una vez se logra el encendido, se ajusta el gasto de alimentación para producir una llama plana normal a la dirección del flujo ascendente. Los efectos del entorno son minimizados por acción del gas inerte de envoltura alrededor del quemador. Así se consigue un

área superficial de la llama bien definida, que, conociendo el dato del gasto volumétrico del flujo, nos permite calcular la velocidad de combustión laminar mediante una simple división.

El **principal inconveniente** de este método es que no puede ser usado para medir la velocidad de combustión a elevadas temperaturas y presiones. Además, debido a que el mecanismo de estabilización de la llama es la transmisión de calor al quemador, la llama es inherentemente no adiabática respecto de la entalpía de la corriente libre. La zona de precalentamiento comienza inmediatamente en la superficie del quemador, poniéndose de manifiesto la transmisión de calor. Por tanto, la velocidad de combustión que determina este método será menor que la u_f basada en propiedades de corriente libre. Hay que tener presente que si se trata de reducir las pérdidas de calor mediante el aumento del gasto de descarga, esto podría llevar a una importante distorsión de la superficie de la llama.

Botha y Spalding [26] fueron capaces de ajustar la tasa de pérdida de calor enfriando el tapón poroso, extendiendo así su aplicación al cálculo de velocidades de llama elevadas. Así, variando continuamente al gasto de flujo entrante y anotando la correspondiente potencia de enfriamiento necesaria para obtener una llama plana, pudieron estimar u_f extrapolando la recta de valores obtenidos hasta potencia de enfriamiento nula. Este método sigue en desarrollo y se han producido mejoras en cuanto a la manipulación y medida más precisa de la tasa de pérdida de calos con vistas a poder aportar datos y resultados de mejorada exactitud [27] [28].

Entre las **ventajas** de este método conviene mencionar:

- Es quizá el más exacto, ya que ofrece el frente de llama más simple.
- Las áreas obtenidas por técnicas shadowgraph, Schlieren y frente visible coinciden.
- Este procedimiento puede emplearse para todos los dosados comprendidos entre los límites de inflamabilidad.

Spaldin y Yumlu [29] demostraron experimentalmente la existencia de dos valores para la velocidades de llama, uno inferior y otro superior, en un quemador de llama plana, si bien establecieron que para un máximo de calor desalojado existe un único valor crítico para esa velocidad de llama. En 1972, Günther y Janisch [30], siendo conscientes que los datos experimentales para la velocidad de combustión pueden estar afectados por la curvatura del frente de llama y las pérdidas de calor al quemador, midieron la velocidad de combustión en la línea de corriente central de una llama plana con el método de sembrado de partículas, obteniendo valores para metano, hidrógeno y monóxido de carbono a temperaturas iniciales de 293K y presiones iniciales de 1bar. Se pueden encontrar estudios más recientes en la bibliografía como los de Konnov y Dyakov [31] [32] que utilizan el método de la llama plana estabilizada por una placa perforada para medir velocidades de combustión adiabática de llamas planas premezcladas y velocidades de propagación de llama celulares de mezclas de etano con dióxido de carbono y oxígeno, que se comparan con las de las llamas planas laminares. Sus resultados permiten estudiar la aparición y evolución de la celularidad dependiendo del dosado y de qué tipo de inestabilidades (hidrodinámicas y termodifusivas) son las que se producen.

3.2.1.4 Método del estancamiento o stagnation flame

Este método parte de la creación de una llama estabilizada estancada, ya sea enfrentando dos flujos divergentes opuestos, o proyectando el flujo contra una pared.

En el caso de un flujo en contracorriente, el método se basa en que los efectos de arrugamiento de llama o *stretch* pueden ser sistemáticamente contrarrestados de forma que la velocidad de combustión laminar pueda ser inequívocamente determinada. El experimento implica básicamente el establecimiento de dos llamas planas, simétricas y adiabáticas, que se obtienen

quemando dos chorros de mezcla gas combustible-aire procedentes de boquillas enfrentadas (ver Fig. 3.4).

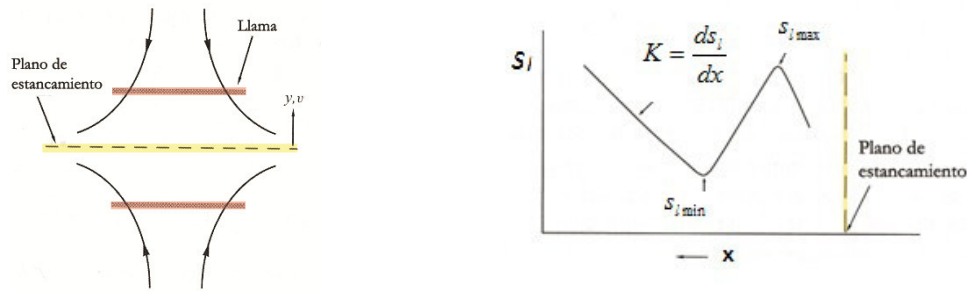


Fig. 3.4 Esquema de la configuración y perfil de velocidad axial típicos de llama gemela en contracorriente. Adaptadas de [8]

La metodología fue propuesta por Wu y Law [33] en 1985. La determinación del perfil de velocidad axial a través de la línea central y la identificación del punto mínimo del perfil de velocidades como una referencia aguas arriba de la velocidad del frente de llama s_f , dependiente de la tasa de *stretch* Γ (con una corrección que se detalla en el apartado 3.4), que por definición es proporcional al gradiente de la velocidad aguas arriba de la referencia, se realiza midiendo con un láser Doppler. Así pues, representando s_f frente a Γ , se puede determinar la velocidad de combustión sin arrugamiento del frente, u_f^0 , a través de la extrapolación a $\Gamma=0$ (ver Fig. 3.5).

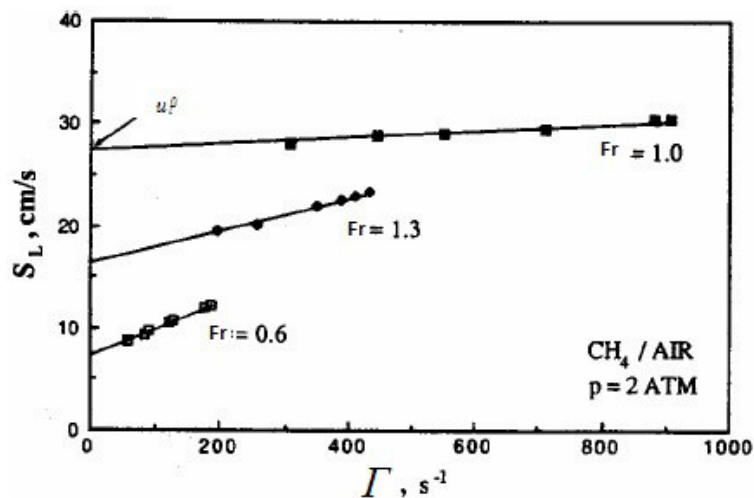


Fig. 3.5 Variación de la velocidad de llama con Γ . Adaptada de [34]

Posteriormente los estudios de Tien y Matalon [35] han demostrado que la variación de s_f respecto de Γ es ligeramente no lineal para valores pequeños de Γ . Esta falta de exactitud puede minimizarse aumentando la distancia de separación, de manera que la llama se puede aproximar lo mejor posible a una superficie. Otra solución es la planteada por Vagelopoulos y Egolfopoulos [36], que lograron un segmento de llama de *stretch* nulo proyectando una llama proveniente de un quemador Bunsen sobre una placa plana, de forma que el flujo estancado con *stretch* positivo resultante neutraliza el *stretch* negativo de la punta de la llama. Este método presenta la ventaja de una mayor sencillez experimental, si bien existe el inconveniente de las pérdidas de calor a la pared, que se puede contrarrestar disminuyendo la velocidad de llama.

Las **desventajas** de este método son:

- La necesidad de construir un mezclador de gases de gran capacidad.

- La zona donde se produce la llama debería estar cerrada debido a que entre los reactantes de la mezcla a preparar hay alguno que es muy tóxico (CO).
- La instalación se encarece bastante debido al uso del láser LDV para medir la velocidad de combustión

Los mismos Vagelopoulos y Egolfopoulos [37] han estudiado la exactitud de la extrapolación lineal asociada con la determinación de las velocidades de llama laminar usando esta misma técnica. Muestran que la exactitud de la extrapolación lineal aumenta decreciendo el número de Karlovitz (K), es decir, reduciendo el *stretch*, o incrementando la distancia de separación de las boquillas, basándose en la definición del espesor de llama. Gopalakrishnan et al [38] estudiaron el campo de flujo y la estructura de llama de un quemador de flujo invertido con un punto de remanso para mezclas pobres de combustible-aire a presiones atmosféricas para valorar las emisiones de NO_x y analizan las emisiones quimioluminiscentes y la velocidad instantánea a través de PLIF. Law et al [39] han determinado las velocidades de llama de mezclas de metano y propano con aire en función del dosado y del *stretch*, así como las tasas de *stretch* y las velocidades de llama asociadas en el momento de la extinción. Los resultados muestran que los valores de la velocidad de llama aumentan cuando aumenta la tasa de *stretch* y que los límites de extinción para llamas planas, sin *stretch* y adiabáticas parecen corresponder a los límites de inflamabilidad de las respectivas mezclas, siendo los efectos cinéticos el mecanismo dominante en estos límites de inflamabilidad. Yu et al [40] estudiaron en la misma instalación las velocidades de llama laminar de metano+aire y propano+aire con la adición de pequeñas cantidades estequiométricas de hidrógeno, encontrando que con linealmente correlacionables con la concentración de hidrógeno.

Los trabajos de Davis y Law [41] ya mencionados en el capítulo anterior para obtener la influencia de la estructura del hidrocarburo en la velocidad de combustión fueron llevados a cabo en una instalación como la que se ha descrito en este apartado. También estos autores [42] [43] con esta misma técnica, obtuvieron las velocidades de llama laminares corregidas de *stretch* para mezclas de nheptano-aire, isoctano-aire, benceno-aire y tolueno-aire, utilizando tanto una extrapolación lineal como no lineal. A dosados pobres, las predicciones de su modelo elaborado concuerdan bastante bien con las velocidades de llama determinadas experimentalmente para ambos combustibles, mientras que se hacen peores a dosados ricos y estequiométricos. Egolfopoulos et Law [44] determinaron experimentalmente con el método de estancamiento las velocidades de llama laminar de mezclas de metano-oxígeno-nitrógeno como función de la temperatura de llama y la presión del sistema. Compararon los resultados con valores calculados numéricamente obtenidos usando un esquema cinético validado experimentalmente. Sus resultados muestran que el orden de reacción general n y la energía de activación E están lejos de ser constantes, sino que n decrece con el incremento de presión y con la temperatura adiabática de llama mientras que la energía de activación E aumenta con el incremento de presión.

3.2.2 Llamas no estacionarias

En estos métodos de medida la llama se propaga a través de la mezcla inicialmente en reposo y, tras el encendido de la mezcla, la llama progresa con una cierta velocidad respecto del sistema de referencia fijo.

3.2.2.1 Método del tubo transparente

Es uno de los que primero se emplearon, siendo introducido por Mallard y Le Châtelier [45] en 1883. Si un tubo horizontal transparente (ver Fig. 3.6), con unmo de sus extremos abierto y el otro cerrado, con un diámetro interior más grande que el diámetro crítico de apagado de llama,

se llena con una mezcla homogénea de gas y se hace saltar una chispa en uno de los extremos del tubo, la llama producida viajará a lo largo del mismo (ver Fig. 3.7).

Se pueden eliminar las ondas de presión reflejadas mediante la colocación de un orificio adecuado en el extremo cerrado del tubo y con ello se obtendrá un movimiento de la llama lineal y uniforme durante una buena parte de la longitud del tubo.

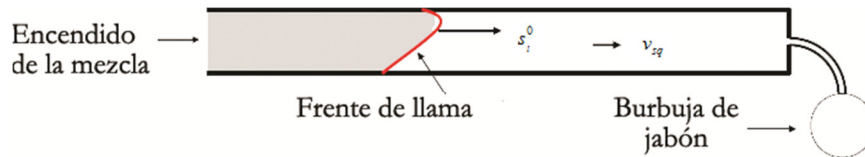


Fig. 3.6 Propagación de la llama en un tubo horizontal transparente.
Adaptada de [46].

Para evaluar el flujo de masa que atraviesa el orificio, se aplica una capa de solución jabonosa en el extremo de salida del tubo. El crecimiento de la burbuja de jabón al final del tubo se puede usar para deducir el valor de v_{sq} en la ecuación:

$$u_l = (s_l^0 - v_{sq}) \frac{A_t}{A_f} \quad 3.9$$

donde s_l^0 es la velocidad lineal del movimiento de la llama, v_{sq} es la velocidad de los gases sin quemar delante del frente de llama, y es función de las densidades de los gases quemados y sin quemar, y A_f es el área del frente de llama.

Los resultados obtenidos por este método son similares a los del quemador de Bunsen. Sin embargo, este método presenta una serie de inconvenientes que se resumen a continuación:

- Requiere de instalaciones muy grandes que necesitan del aporte de mucho caudal para evitar que la llama se haga parabólica.
- La diferencia en las densidades de gases quemados y mezcla fresca provoca una convección natural, que estira aún más el frente de llama (introduce *stretch*).
- Existe interacción entre la llama y la pared del tubo. Para compensar el efecto de enfriamiento y apagado en las inmediaciones de la llama, algunos autores [6] proponen correcciones que minoran el área del frente y cuya aplicación implica la obtención de valores mayores para la velocidad de combustión.
- Son frecuentes los casos de inestabilidad de llama.

Otro método para medir la velocidad de combustión usando un tubo transparente sería hacer circular una mezcla de combustible-aire a través del tubo, de forma que el caudal que entra en el mismo es el producto de la velocidad del frente de llama y el área del tubo. Con esto, lo que se intentaría conseguir es que el frente de llama se mantuviera estacionario en un punto del tubo. Si esto ocurriera se conocería la velocidad de combustión laminar del gas.

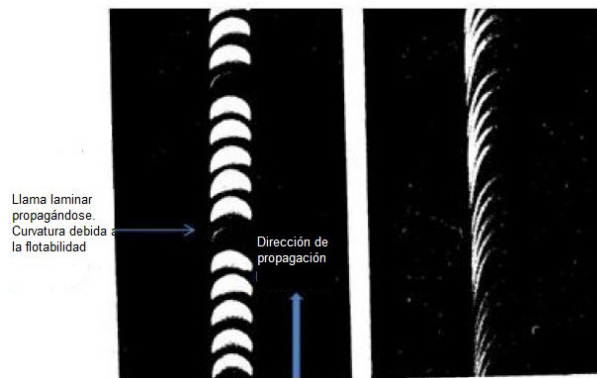


Fig. 3.7 Fotografías de dos llamas cuando se propagan a lo largo de un tubo lleno con dos tipos de combustibles. La fotografía de la derecha muestra un combustible con una velocidad de combustión mayor que el de la izquierda, determinado por el espaciado entre arco de llama. Adaptado de [1]

Los inconvenientes de este método son:

- Necesidad de construir un mezclador, con el gasto adicional que ello conlleva, para poder realizar la mezcla de gases.
- Existen problemas para conseguir que la llama sea estacionaria, pues si se incrementa el diámetro del tubo, el gasto aumenta considerablemente y, si se disminuye, las fluctuaciones son mayores. Una forma de poder estabilizar la llama sería realizar un tubo de forma cónica que fuera teniendo más sección según la mezcla avanzase hacia la salida, de forma que dentro del tubo se tendría un campo de velocidades variable respecto a la dirección longitudinal del tubo. Con esto, si la llama se desplaza hacia la entrada es porque la velocidad de la mezcla es menor que la velocidad de combustión laminar y como la llama se mueve hacia secciones más pequeñas, hace que la llama se estabilice cuando se igualen la velocidad de la mezcla (que va aumentando al disminuir la sección) y la velocidad de combustión laminar.

De entre la bibliografía se han rescatado un par de ejemplos de autores que utilizaron hace tiempo este método para la obtención de la velocidad de combustión, como el de Combuourieu [47] ó Gerstein et al [48]. Por su parte, más recientemente, van den Schoor et al [49] determinan límites de inflamabilidad de mezclas de metano e hidrógeno para fracciones molares de este último de 0, 0.2, 0.4 y 0.6 a presión y temperatura ambiente utilizando un tubo de cristal con observación visual de la llama y un recipiente esférico y cerrado, estudiando la inestabilidad de la llama a medida que se aumenta la concentración de hidrógeno.

3.2.2.2 Método de la burbuja de jabón

En este método, puesto en práctica por primera vez por Stevens [50] en 1926, y desarrollado por Fiock y Roeder [51] y Linnet [52] se usa una mezcla homogénea de combustible para inflar una burbuja de jabón alrededor de un par de electrodos (ver Fig. 3.9).



Fig. 3.8 Sistema experimental del método de la burbuja de jabón

En el instante inicial, se enciende la mezcla de gas contenida en la burbuja de jabón esférica por medio de salto de una chispa.

En general se puede suponer que:

- La llama esférica se extiende a través del gas.
- La presión permanece constante.
- Las evoluciones del crecimiento del frente de llama pueden ser seguidas por métodos fotográficos (Schlieren, Shadowgraph [53] [54]).

La velocidad de combustión se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$u_l = \frac{s_l \cdot r_0^3}{r_f^3} \quad 3.10$$

donde s_l es la velocidad espacial media del frente de llama esférico, r_0 es el radio inicial de la burbuja de jabón y r_f es el radio final de la esfera de gas quemado.

Si la temperatura media efectiva de la zona de reacción es constante y el mecanismo de reacción no cambia con la composición, la velocidad de reacción en conjunto puede ser expresada por:

$$u_l^2 \propto \chi_F^a \cdot \chi_0^c \quad 3.11$$

donde χ_F es la fracción molar del combustible en el gas fresco, χ_0 es la fracción molar del oxidante en el gas fresco y a y c son exponentes calculados experimentalmente.

Igualando el flujo de masa delante del frente de llama al de detrás del mismo, se obtiene:

$$u_l \cdot A \cdot \rho_{sq} = s_l \cdot A \cdot \rho_q \quad 3.12$$

$$u_l = s_l \frac{\rho_q}{\rho_{sq}} = s_l \cdot \frac{T_{sq}}{T_q} \quad 3.13$$

donde la velocidad s_l se obtiene a partir de la grabación de imágenes de la burbuja a través de métodos gráficos.

Los inconvenientes que presenta este método son:

- Gran incertidumbre en la relación de temperaturas T_{sq}/T_q .
- Se necesita conocer los tamaños inicial y final de la burbuja con mucha exactitud ya que están elevados al cubo, siendo el tamaño final de la burbuja difícil de medir.
- El método no es aplicable para el estudio del avance de la llama de mezclas secas, ya que éstas pueden ser contaminadas por la solución del jabón [55].
- Hay pérdidas de calor en los electrodos.
- Para llamas lentas, el frente de llama puede que no sea totalmente esférico. Además, el espesor de la zona de reacción se puede hacer grande.
- Para llamas muy rápidas, el frente de llama no es liso, debido a la formación de estructura de llama celular.
- Cuando la mezcla de gases que se va a quemar contiene gases tóxicos y, además, se va a trabajar con altas presiones no se puede correr el riesgo de que la burbuja se rompa antes de finalizar la combustión de la mezcla, liberándose de esta forma los gases tóxicos.

Simon y Wong [56] observaron llamas esféricas celulares con el método de la burbuja de jabón para mezclas que fueron estables al mecanismo térmico-difusivo y pudieron establecer de forma cualitativa que el frente de llama parece hacerse rugoso antes en los experimentos con las llamas de más velocidades. Esta observación es consistente con el concepto de un número de Reynolds

crítico que Troshin y Shchelkin [57] establecieron en un rango de 7000 y 10000 para experimentos en este tipo de instalaciones.

3.2.2.3 Método de la bomba de combustión a volumen constante

Éste es el método que se ha utilizado para llevar a cabo la mayor parte de los experimentos en el presente estudio y es considerado el método más versátil y exacto [58]. El desarrollo inicial de esta técnica para determinar las velocidades de combustión laminares se debe a Lewis y von Elbe [59], como se explicará más adelante, y a Fiock [60] [61] [62]. Grumer et al [63] obtuvieron posteriormente una fórmula más exacta que la de Lewis y von Elbe para obtener la fracción de masa quemada a partir de la presión con experimentos con hidrógeno a dosados ricos, teniendo en cuenta consideraciones como la falta de esfericidad y el arrugamiento del frente de llama.

En el método de la bomba a volumen constante, se enciende una mezcla de combustible premezclado en el centro de una cámara rígida. A medida que la llama progresa, la expansión del gas quemado provoca un incremento en la presión y temperatura del mismo, debido a la compresión que se supone isotrópica una vez que se entiende que las diferencias en la concentración y en las difusividades entre los distintos componentes de la mezcla no son demasiado grandes y la velocidad espacial no es demasiado baja. Se pueden obtener de esta forma los efectos de la temperatura y presión en la velocidad de combustión en un amplio rango a partir de un único experimento. Si se registran los datos cuando el tamaño de la llama no es muy grande, entonces podemos considerar que la presión y temperatura delante de la llama son las del estado inicial (aproximación en la que se basa el método Schlieren). De no ser así, se deberán medir separadamente.

El incremento de la temperatura origina que la velocidad de la llama crezca continuamente desde el punto central en el que se ha encendido la mezcla hasta la pared. Llegados a este punto, conviene señalar que la velocidad de combustión se puede entender como la diferencia entre la velocidad de propagación de la llama menos otro término representativo de la expansión que sufren los gases quemados que “empuja” al frente de llama y que se denominará término de arrastre.

$$u_l = s_l - v_{ex} \quad 3.14$$

La velocidad de arrastre aparece como consecuencia de la expansión de los gases quemados menos densos.

De esta forma, según establecieron Manton, von Elbe y Lewis [64], si se mide simultáneamente la evolución del radio del frente esférico de los gases quemados y la presión en la esfera, se puede determinar la velocidad de llama laminar, u_l , usando la expresión [64]:

$$u_l = \frac{dr}{dt} - \frac{R_t^3 - r^3}{3 \cdot p \cdot \gamma_{sq} \cdot r^2} \cdot \frac{dp}{dt} \quad 3.15$$

donde $\gamma_{sq} = C_{psq} / C_{vsq}$, $p(t)$ es la presión para un tiempo dado t , R_t es el radio de la esfera, y $r(t)$ es el radio del frente de llama esférico para el tiempo t .

En la expresión anterior se puede observar que u_l se obtiene por diferencia de dos magnitudes computables, lo que puede dar lugar a la amplificación de errores en su cálculo. Una alternativa para este método es utilizar la tasa de cambio en la fracción Y de masa quemada de mezcla en la bomba de combustión [64].

$$u_l = \frac{1}{3} \cdot \frac{R_t^3}{r^2} \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{1}{\gamma_{sq}}} \left(\frac{dY}{dt} \right) \quad 3.16$$

donde p_0 es la presión inicial. Para pequeños valores de Y , se obtiene una relación lineal entre Y y el aumento de presión respecto al aumento final de presión:

$$Y = \frac{p - p_0}{p_e - p_0} \quad 3.17$$

donde p_e es la presión final correspondiente a la combustión en un volumen constante y puede ser calculada teóricamente.

Actualmente, para determinar la velocidad de combustión no se usa ninguna de las dos expresiones, sino que se puede encontrar para ello dos metodologías principalmente:

- La primera metodología es en la que se pensó a la hora de confeccionar la instalación con la que el grupo de investigación *MYER* de la Universidad de Valladolid lleva a cabo los estudios de la velocidad de combustión de mezclas combustibles [65] [66] [67], consistiendo el procedimiento en medir el registro de la presión frente al tiempo y mediante un modelo de diagnóstico de dos zonas, calcular la velocidad de combustión.
- La segunda metodología, con la que cuenta, entre otros, el grupo de investigación de la combustión de la University of Leeds, utiliza una expresión de la velocidad de combustión laminar en función del número de Markstein L_q y del número de Karlovitz K , cuyo valor de entrada es la velocidad del frente de llama para radios del área del frente de llama pequeños (donde a partir de la velocidad del frente de llama se puede obtener fácilmente la velocidad de combustión laminar), mediante el registro con cámaras de alta velocidad [68] [69] [70].

El autor ha trabajado con ambas técnicas y tipo de instalación al pertenecer al grupo de investigación *MYER* y haber tenido la oportunidad de disfrutar de una estancia de cuatro meses en el grupo de investigación de la combustión de la University of Leeds. A lo largo de este capítulo se tendrá la oportunidad de describir ambas instalaciones.

Algunas de las **ventajas** de este método son:

- Permite medir la velocidad de combustión para cualquier mezcla combustible-aire (siempre que los dosados no sean muy pobres) y a cualquier presión y temperatura.
- Al ser estático en su operación, el diseño puede ser relativamente sencillo y la cantidad de gas consumida pequeña.
- Con este método se obtiene una gran exactitud en la obtención de una mezcla de gases determinada (ya que se realiza un llenado por presiones parciales) y en la medida de la velocidad de combustión laminar, siendo el método más utilizado en la actualidad. Además, se puede medir las inestabilidades durante el crecimiento de la llama.

Las **desventajas** del método de la bomba son:

- El método utilizando el registro con cámaras de alta velocidad, aunque es el más preciso y con el que más fácil se obtiene la velocidad de combustión, es caro y el diseño de la cámara se complica porque se necesita incluir, en ciertos casos, ventanas de cuarzo transparente que sean capaces de soportar altas presiones. Uno de los trabajos realizados en esta tesis doctoral ha sido precisamente colocar y dimensionar unos accesos ópticos adecuados para el estudio quimioluminiscente de la combustión.
- Para ambos casos los frentes de llama dentro de la esfera pueden no ser completamente esféricos debido a la interacción de los distintos elementos interiores (electrodos, carcasa del termopar, ventiladores-mezcladores, etc.) con el frente de llama. Por eso el registro de la presión se realizará en un plano lo más perpendicular posible al plano en el que estén colocados el resto de elementos.
- Existe pérdida de calor a través de los electrodos, especialmente durante el periodo inicial de desarrollo de llama.

- Distorsión de la forma de la llama debido a la flotabilidad (*buoyancy*), especialmente para combustibles de llama lenta.
- Aparición de inestabilidades pulsantes y celulares intrínsecas sobre la superficie de la llama.
- Las pérdidas de calor por radiación desde el gran volumen del gas quemado detrás de la llama pueden asimismo reducir la temperatura de la llama y por consiguiente la velocidad de la misma.

Además, la llama al tener curvatura y ser no estacionaria, no se ajusta a la llama plana estacionaria unidimensional que sirve para definir la velocidad de combustión laminar, y se ve sometida a efectos de *stretch*.

En la actualidad se están llevando a cabo trabajos con bombas de combustión que tratan de explicar las diferencias entre el amplio espectro de velocidades de combustión encontrado en la literatura. Cabe destacar los trabajos de Jayachandran et al [71] [72] que, junto a experimentos en la susodicha cámara de combustión, llevan a cabo ensayos en quemadores y simulaciones numéricas para contrastar que la metodología de obtención de las velocidades de combustión es correcta.

Dado que el método de la bomba de combustión a volumen constante es el usado en este trabajo tanto en su versión del registro del radio de llama como en la de la presión, a continuación se procede a describir cada una de ellas de forma detallada, aunque antes se va a llevar a cabo una breve descripción de las técnicas de diagnóstico óptico útiles para el estudio de la combustión, a fin de tener un conocimiento básico de estas técnicas cuando llegue el punto de hacer uso de ellas en este trabajo, basándose en la completa descripción que hace Reyes [73] en su tesis doctoral.

3.3 Técnicas de diagnóstico óptico

El diagnóstico óptico consiste en la caracterización de la radiación electromagnética producida durante la combustión a través de diferentes dispositivos o instalaciones que permiten su cuantificación. La espectroscopía de una llama estudia normalmente la radiación de la misma en la región ultravioleta ($<400\text{ nm}$), visible ($400\text{ nm}-700\text{ nm}$) e infrarroja ($>700\text{ nm}$).

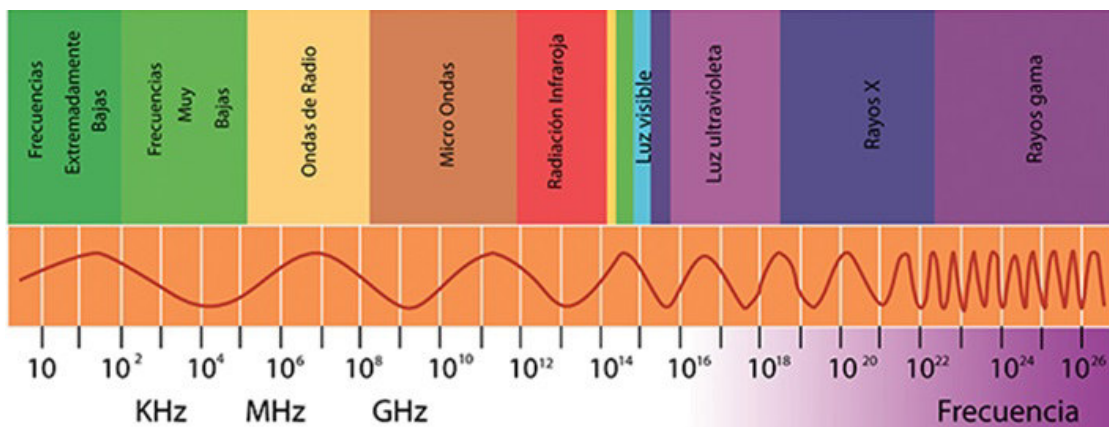


Fig. 3.9 Espectro electromagnético. Adaptada de [74]

La técnica más sencilla se basa en la detección de la radiación emitida espontáneamente por moléculas excitadas (radicales químicos) cuando vuelven a su estado fundamental, fenómeno conocido con el nombre de *quimioluminiscencia* [75]. Otra técnica consiste en la excitación de algunas moléculas con una fuente de radiación externa, detectándose en este caso la radiación producida en emisiones estimuladas. En este caso la información obtenida será más detallada puesto que se conoce tanto la frecuencia de estimulación como la de emisión. La fuente externa utilizada para excitar moléculas suele ser el láser por ser una luz monocromática

y coherente; en este caso se estaría delante del *diagnóstico láser de la combustión* (emisión, absorción, espectroscopía Raman, LIF (Fluorescencia Inducida Láser) [76], láser Scattering Mie [77] [78], *DPIV* (Velocimetría de imagen de partícula digital) [79] [80], anemometría de láser Doppler [81]). Otra técnica usada es la *interferometría*, que consiste en combinar la luz proveniente de diferentes receptores para obtener una imagen de mayor resolución [82] [2]. Estas últimas técnicas simplemente se enumeran en este punto y no se va a profundizar más en ellas por no ser propósito de este trabajo.

En esta sección se va a realizar una breve descripción sobre tres de las técnicas basadas en principios físicos de la mecánica clásica como son la detección de la emisión espontánea: la quimioluminiscencia, la técnica Schlieren y shadowgraph. Las dos primeras van a ser usadas de una manera u otra a lo largo de esta tesis doctoral. También se realizará un breve comentario sobre la técnica de la fotografía directa, como comparación a las dos últimas. La ventaja de estas técnicas es que no son intrusivas, ya que utilizan accesos ópticos en las cámaras de combustión para estudiar lo que ocurre dentro de las mismas desde un punto de vista de la emisión electromagnética. Estas ventanas pueden ser de distintos materiales, como son:

- Zafiro: extremadamente resistente al desgaste, la abrasión y los impactos pero caro y sensible al choque térmico
- Fused Silica: extremadamente bajo coeficiente de expansión y puede ser usada a altas temperaturas. La superficie se desvitrifica a lo largo del tiempo a ciclos de alta temperatura
- Silicato de Boro: estable por encima de los 500°C. Barato y fácilmente moldeable. No transparente al ultravioleta.

A su vez pueden presentarse algunos problemas con los componentes ópticos:

- Ensuciamiento de la ventana: depósito en las ventanas de combustible, hollín, material de los segmentos. Solución: evitar la llegada de la llama ajustando las condiciones de funcionamiento
- Fluorescencia de ventana: Solución: usar materiales de ventana de alta calidad.
- Rotura de ventana: Solución: usar materiales de ventana de alta calidad.

3.3.1 Quimioluminiscencia

Como se ha apuntado, la radiación de quimioluminiscencia es la radiación emitida por moléculas excitadas electrónicamente cuando éstas retornan a su estado de mínima energía. La longitud de onda de la radiación emitida es característica de la molécula particular y la transición específica que sufre la molécula. Cuanto más compleja es la molécula, más complejo es el espectro de radiación característico observado. Para moléculas simples, el espectro exhibe un pico principal y algunos picos secundarios relativamente débiles. Para moléculas más complicadas, el espectro de radiación observado aparece continuo. OH , CH y C_2 son ejemplos de moléculas que exhiben un espectro sencillo con picos principales a 308 nm, 431 nm y 513 nm respectivamente, mientras que CO_2 es un ejemplo de una molécula con un espectro de radiación que aparece como un continuo [83].

Por otro lado, la quimioluminiscencia de una llama corresponde a la radiación emitida por el conjunto de la misma, lo que es especialmente interesante porque las concentraciones de las moléculas excitadas que aparecen en las llamas excedieron las concentraciones de equilibrio esperadas a la misma temperatura sin reacción química en varios órdenes de magnitud. Es posible deducir de este hecho que las moléculas excitadas no son sólo producidas por excitación térmica sino también como productos de reacción. Ya que la cantidad de reacción observada en la llama a una particular longitud de onda es proporcional a la concentración de la molécula

excitada asociada, se puede relacionar directamente la medida de la radiación con la concentración de la molécula excitada.

Es importante mencionar que el exceso de energía contenida en una molécula excitada no siempre es eliminado por radiación. La molécula excitada podría reaccionar con otra molécula o perder su exceso de energía en una colisión no reactiva. Tal colisión ocurre sin emisión de luz y se denomina colisión de apagado. No todas las colisiones son efectivas a la hora de eliminar exceso de energía de una molécula excitada. La eficiencia del apagado de una molécula desexcitada dada es una medida de cómo de probable es que la molécula elimine el exceso de energía de en una colisión.

La medida de la quimioluminiscencia no es una idea nueva. Ya en 1958 [84] se midió la quimioluminiscencia de llamas y se intentó encontrar correlaciones entre la quimioluminiscencia medida y las variables experimentales. Cuatro tipos de quimioluminiscencia fueron medidos: $\text{OH}\cdot$, $\text{CH}\cdot$, $\text{CO}_2\cdot$ y $\text{C}_2\cdot$. Hoy, estas cuatro especies son las especies quimioluminiscentes medidas más comúnmente. Clark [84] encontró la dependencia lineal de la quimioluminiscencia con la tasa del flujo de combustible. La dependencia lineal varió de flujo laminar a flujo turbulento con un régimen de transición muy estrecho alrededor del número de Reynolds Re de 6000. Las pendientes de la dependencia lineal observada variaron con la composición de la mezcla (dosado relativo) y el tipo de quimioluminiscencia. El $\text{OH}\cdot$ y $\text{CO}_2\cdot$ tienen picos cerca del máximo de la velocidad de combustión laminar, mientras que tanto el $\text{CH}\cdot$ como $\text{C}_2\cdot$ tienen máximos en el lado rico de los dosados relativos del espectro. Por otro lado, Price et al [85] encontraron que la magnitud de la quimioluminiscencia era proporcional a la tasa de calor liberado. Sin embargo, los estudios de Najm et al. [86] señalaron una importante limitación de esta proporcionalidad en regímenes de alto “strain” y curvatura, cerca de la extinción de llama. Los fenómenos de inestabilidad de la combustión como ocurren en combustión premezclada muy pobre hacen que las medidas de la quimioluminiscencia en tales ambientes deban ser interpretadas con mucho cuidado.

De Leo et al [87] estudiaron la emisión quimioluminiscente del UV y visible de los radicales excitados $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ experimental y numéricamente en llamas de metano y oxígeno por la técnica de estancamiento, variando el contenido de este último. La imagen resuelta espectralmente se obtuvo por dos métodos diferentes: scattering a través de un monocromatógrafo y mediante interposición de filtros de interferencia a lo largo del camino óptico. Las concentraciones pico de los radicales son un buen indicador de la posición de la llama. La concentración de $\text{OH}\cdot$ aumenta fuertemente con el contenido de oxígeno. Las concentraciones pico de $\text{CH}\cdot$ muestran un aumento no monótono con el contenido de oxígeno. La separación axial de los picos de $\text{OH}\cdot$ y $\text{CH}\cdot$ aumenta con el enriquecimiento de oxígeno.

Higgin et al [88] llevaron a cabo medidas sistemáticas de quimioluminiscencia de CH a partir de una llama premezclada y laminar con *strain* estabilizada por el método del estancamiento, a presiones de 5 a 25bar y dosados de 0.66 a 0.86. Su objetivo fue investigar la posibilidad de usar la quimioluminiscencia como un control activo para deducir el dosado y, por tanto, la producción de NO_x y la estabilidad de la combustión. La señal de la quimioluminiscencia del primer estado excitado electrónicamente de $\text{CH}\cdot$ fue detectado a través de un filtro óptico pasa banda en combinación con un fotomultiplicador. Se encontró que la quimioluminiscencia de $\text{CH}\cdot$ a alta presión tuvo una dependencia en ley de potencias con el dosado y la presión, y fue proporcional a la tasa de flujo de masa. Se mostró que el *strain* no tuvo mucha influencia en la quimioluminiscencia. Además, la comparación de estos resultados con los obtenidos en trabajos previos de los mismos autores con el $\text{OH}\cdot$ [89] desembocó en una relación entre la quimioluminiscencia del $\text{OH}\cdot$ y $\text{CH}\cdot$ que puede ser usada para estimar el dosado de la llama, independientemente del flujo de masa. Basándose en las medidas de quimioluminiscencia $\text{CH}\cdot$ de llamas de metano-aire laminares y premezcladas, se extrae una relación que decrece

monótonamente con el dosado e incrementa con la presión. Por lo tanto, las conclusiones de este estudio establecen que tanto los NO_x como la inestabilidad de la combustión pueden ser minimizadas a través del uso de un control activo por algoritmo basado en la quimioluminiscencia del CH· o en la quimioluminiscencia conjunta del CH· y OH·.

Por su parte, Docquier et al [90] en la misma línea estudian la quimioluminiscencia de radicales excitados OH·, CH· y C₂· como herramienta para el control de la combustión. Presentan un estudio paramétrico en llamas premezcladas de metano-aire analizando los efectos de la presión (de 1 a 10bar) y del dosado (de 0.6 a 1.1). La quimioluminiscencia fue medida espacialmente usando una cámara intensificadora CCD con filtros de interferencia centrado en las bandas de emisión de los tres radicales. Se usó un monocromatógrafo y un espectrómetro para obtener datos resueltos espectralmente. Los radicales OH· parecen más aptos para las llamas pobres, mientras que el CH· y C₂· tienen un comportamiento más monótono y dinámicas más fuertes para llamas ricas. Muestran que la quimioluminiscencia es una buena candidata para el monitoreo directo del dosado y recomiendan el uso de dos o tres señales diferentes de quimioluminiscencia para cubrir un rango ancho de puntos de operación, por lo que sugieren el uso de un sensor de longitud de onda quimioluminiscente múltiple.

En este trabajo se han recogido las medidas de OH· y CH· de las llamas a través de un sistema óptico que persigue recoger, transportar, filtrar y medir la quimioluminiscencia. La medida de la intensidad de la quimioluminiscencia es llevada a cabo por un fotomultiplicador, el filtrado de la señal a través de filtros centrados en la longitud de onda del radical que se quiera medir y el transporte de la señal luminosa usando un cable de fibra óptica, tal y como se explicará en el próximo capítulo.

3.3.1.1 Cinética química de la quimioluminiscencia

Se incluye a continuación un esbozo de los caminos de reacción que dan lugar a la formación de los radicales OH· y CH·, que permiten obtener señales de quimioluminiscencia mostrados en los capítulos de resultados venideros.

▪ Radical OH·

El camino de reacción aceptado actualmente para la producción de OH· fue propuesto en 1961 por Krishnamahari y Broida [91].



donde la longitud de onda es $\lambda = 308 \text{ nm}$

▪ Radical CH·

La formación del CH· ha recibido más atención que la formación de OH·. El camino de producción del CH· ha sido más difícil de identificar ya que los radicales involucrados no ha sido posible medirlos de forma fiable. Las reacciones propuestas incluyen combinaciones de C₂ con OH [92] y C₂H con oxígeno atómico O [93].



donde la longitud de onda característica en este caso es de $\lambda = 431 \text{ nm}$

3.3.2 Fotografía directa o registro por luz natural

Esta técnica de diagnóstico óptico consiste en el registro de toda la intensidad lumínica emitida por la llama sin la utilización de ningún tipo de filtro, mediante una cámara de alta velocidad CCD. Es una técnica muy simple que detecta la intensidad a lo largo de la línea de observación. El principal problema es que esta técnica no tiene resolución espacial en longitudes de onda, es decir, no es capaz de obtener el espectro de la radiación emitida por la llama. Esta técnica de diagnóstico óptico se utiliza para observar los patrones de los sprays de los chorros, y para analizar el proceso de combustión diésel. Otro ejemplo de combustión premezclada se ilustra en la Fig. 3.10 donde se observan varias fotografías realizadas a los quemados con llamas pobres de metano en aire, a las que se añade hidrógeno en distintas concentraciones [94].

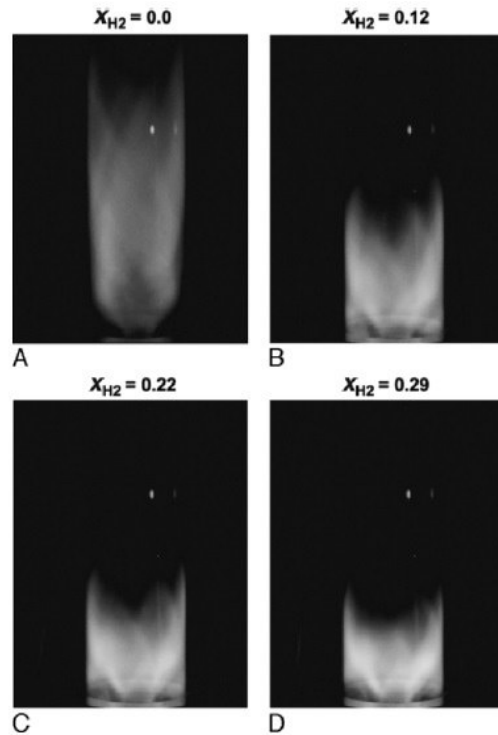


Fig. 3.10 Fotografías del efecto de la adición de H_2 en las características globales de la llama en un quemador.
Adaptada de [94]

Otros ejemplos del empleo de este método para localizar la posición del frente de llama son los utilizados por Linnett et al [52] que lo combinan con el método de burbuja de jabón, y por Strauss et al [95] que lo hacen igualmente con el método de la bomba a presión constante.

3.3.3 Shadowgraph o fotografía de sombras

La técnica Shadowgraph consiste en una metodología de análisis óptico muy sencilla, basada en la fotografía de sombras. El primer uso de esta técnica se atribuye a Robert Hooke en el siglo XVII, quién observó cómo la desviación de los rayos de luz provocada por la llama de una vela daba lugar a la aparición de sombras al proyectarse éstos sobre una pared. Esta técnica se utiliza para detectar no uniformidades en medios transparentes como el aire, agua, etc., es decir, variaciones de densidad. Se basa en la desviación de los rayos de luz debidos al cambio del índice de refracción del medio que atraviesa el haz de luz. Cada medio, completamente homogéneo, tiene su índice de refracción. En caso de que existan heterogeneidades en la temperatura, densidad, etc., esto se manifiesta en una variación del índice de refracción a pesar de que a simple vista no se observe diferencia alguna. En la Fig. 3.11 se puede observar la esencia de este método y cómo los rayos paralelos se desvían un ángulo ε por la presencia de una

esfera de densidad mayor a la del medio circundante, ocasionando cambios de intensidad en la proyección de la imagen. Es decir, cuando se hace incidir un haz de rayos de luz paralelos sobre un objeto no homogéneo (con diferentes índices de refracción), algunos rayos de luz se desvían y otros no. Por lo tanto, cuando se usa una lente, dos tipos de rayos contribuyen a la formación de la imagen: los rayos que no se han desviado, que crearán una imagen más oscura o brillante, es decir crearán una sombra de la imagen. La principal desventaja de la técnica shadowgraph es que no forma una imagen focalizada, sino que se crea una simple sombra. En la Fig. 3.12 se muestra una serie de imágenes de un chorro de nitrógeno obtenida por técnica shadowgraph [96].

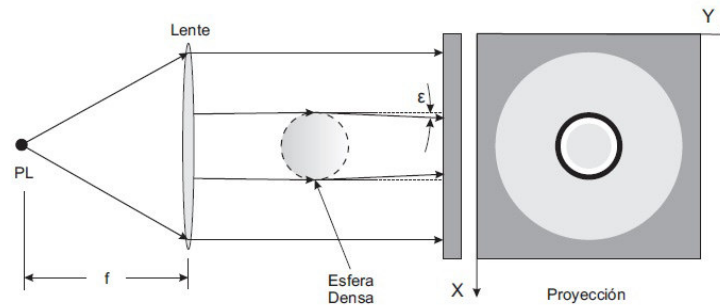


Fig. 3.11 Principio físico de funcionamiento de la técnica óptica shadowgraph. Adaptada de [97]

Ejemplos de utilización de esta técnica óptica en la bibliografía son los trabajos pioneros de Sherrat et al [98], que estudian velocidades de llama de mezclas gaseosas, de Garner et al [99], que tratan de determinar las velocidades de combustión de mezclas de benceno-aire, de Anderson et al [100] [101], que usan la técnica en combinación con quemadores Bunsen y para medir velocidades de combustión de propano-aire y Tseng et al [102], que estudian los efectos de *stretch* de llama positivo e inestabilidades hidrodinámicas en las velocidades de combustión de llamas de propano, metano, etano y etileno propagándose esféricamente.

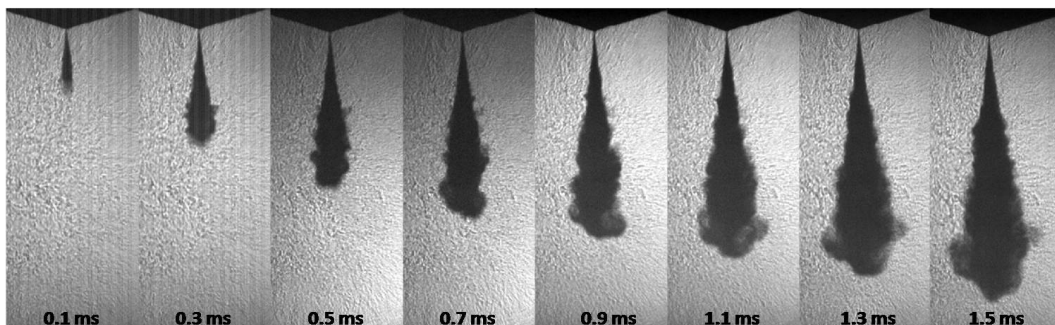


Fig. 3.12 Imágenes de un chorro de Nitrógeno usando técnica shadowgraph. Adaptada de [96]

3.3.4 Schlieren

El método Schlieren es una técnica más refinada que la anterior, debido a que a través de ella se obtiene información más detallada de la llama, como la posición y orientación de las heterogeneidades de la llama. La principal mejora que ofrece esta técnica es la eliminación de la luz de fondo detectada a través de la inclusión en el esquema óptico de un filtro espacial (obturador), que típicamente consiste en un borde afilado o cuchilla que elimina esta radiación. Por lo tanto, en la pantalla de detección sólo se observan los rayos de luz desviados al atravesar el medio. Al eliminar toda la radiación de fondo, la imagen detectada permite la apreciación de más detalles del objeto. En la Fig. 3.14 puede verse un esquema del principio óptico en el que se basa esta técnica y en la Fig. 3.15 se muestra un ejemplo del modo de utilización que se va a hacer de la técnica Schlieren durante este trabajo.

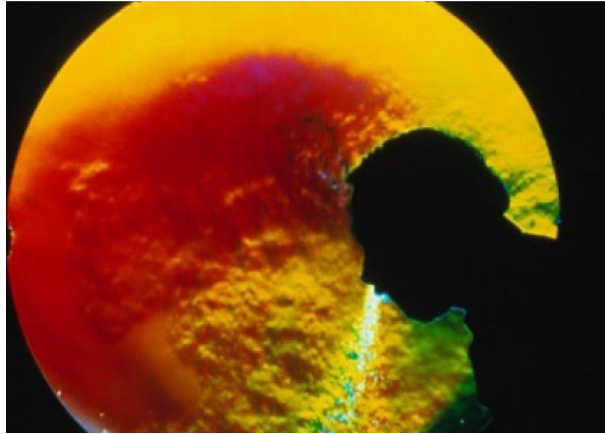


Fig. 3.13 Fotografía Schlieren de un estornudo. Adaptada de [103]

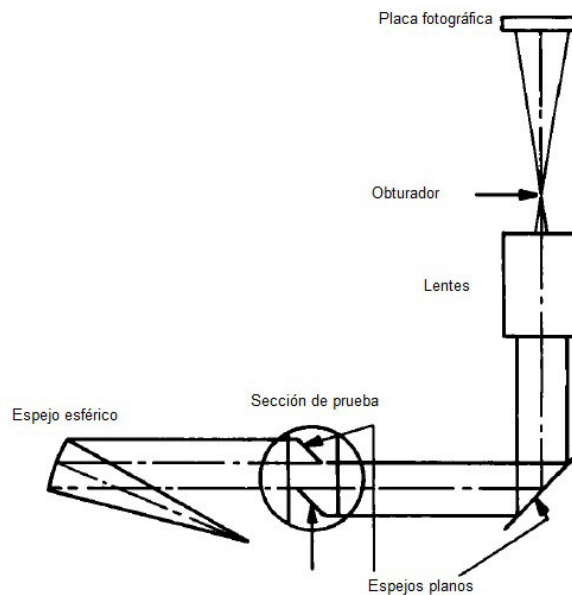


Fig. 3.14 Principio físico de funcionamiento de la técnica óptica Schlieren. Adaptada de [104]

La técnica Schlieren ha sido ampliamente usada para múltiples propósitos en el entorno de la combustión como se puede observar en la bibliografía relacionada. A continuación se exhiben sólo varios ejemplos. Oppenheim y Kuhl [105] estudian con técnica Schlieren el desarrollo de la llama en un recipiente cerrado enfocando su estudio a la transmisión de calor a las paredes de este recipiente durante el proceso de combustión, caracterizada por el decaimiento de la curva de presión una vez alcanzado su máximo, obteniendo una correlación entre la parte efectiva del combustible consumido, manifestada por la subida de presión, y su cantidad total, permitiendo calcular el perfil de energía perdida por transferencia de calor a partir de la traza de presión.

Atzler y Lawes [106] caracterizan la velocidad de combustión de aerosoles y construyen una cámara de combustión cilíndrica en la que se ha llevado a cabo parte de los experimentos que se mostrarán en esta tesis doctoral, deduciendo, gracias a la técnica Schlieren, que la velocidad de combustión de aerosoles es mayor que la de las correspondientes mezclas gaseosas monofásicas debido al efecto de potenciación que tienen las gotas debido a que la llama se encuentra con zonas relativamente ricas.

Bradley et al [107] estudian las inestabilidades y la formación de estructuras celulares durante las explosiones esféricas gaseosas usando luz natural y fotografía de alta velocidad Schlieren, así como PLIF a partir de radicales $\text{OH}\cdot$, utilizando conceptos como el número de

Markstein Ma y el número de Peclet Pe , cuyo valor crítico marca el comienzo de las inestabilidades, y utilizando la teoría de estabilidad lineal de Bechtold y Matalon. Continuando estos trabajos, Haq et al [108] estudian tanto llamas laminares como turbulentas con sus funciones de densidad de probabilidad de isoocetano y metano y amplían los conceptos de *crack*, *cusps* o *dent* estudiando sus formas, que son las perturbaciones precursoras de la celularidad.

Por su parte Agrawal [109] obtiene una relación para la velocidad de combustión a partir de la velocidad de llama dividida por un coeficiente de expansión E_v , estableciendo que existe una relación lineal entre el coeficiente de expansión de los productos de combustión y la presión final después de la combustión en un recipiente a volumen constante, calculándose la velocidad de combustión utilizando tanto métodos Schlieren como de presión. También Gabano et al [110] utilizan esta forma de capturar la evolución fotográfica de las llamas para hacer un estudio del autoencendido, de las oscilaciones acústicas y del *knock*. Manton et al [64] utilizan técnicas Schlieren y registros de presión para estudiar llamas de metano, propano y etileno, estudiando cómo afecta la energía y el *gap* de la chispa en la estructura laminar de la llama. Singer y von Elbe [111] estudian la propagación de llamas de metano-aire contenidas en tubos verticales de diámetro cercano a la distancia de apagado, concluyendo que la velocidad de llama lineal iguala aproximadamente a la velocidad de combustión en canales de dimensiones cercanas a las distancias de apagado. Y para finalizar estos ejemplos, también Bradley et al [112] estudian la problemática de las velocidades de combustión turbulenta con técnica Schlieren haciendo experimentos en las instalaciones de la University of Leeds.

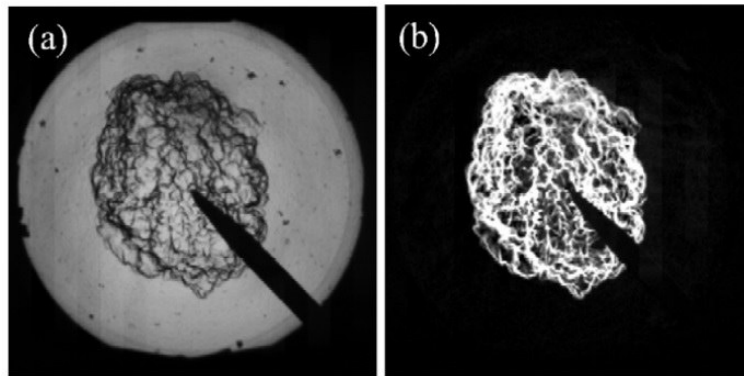


Fig. 3.15 Imagen Schlieren de una llama metano-aire en condiciones turbulentas: (a) imagen original; (b) imagen tras la sustracción del fondo [113]

3.4 Método de la bomba de combustión a volumen constante con registro de imágenes de la evolución temporal del frente de llama

En teoría, una primera aproximación podría pensarse que el problema de la determinación de la velocidad de combustión se puede abordar de mejor manera tomando directamente imágenes de la evolución de la llama, lo cual suministra el radio de la llama, $R_f(t)$, y, de ahí, la velocidad de propagación de llama. Sin embargo, las características de las ventanas para cine-fotografía pueden convertirse en muy exigentes puesto que deben soportar las elevadas temperaturas y presiones de postcombustión, sobre todo en casos de elevada presión inicial. Esta dificultad puede ser salvada mediante diseños de cámara doble [114], que permiten accesos ópticos y trabajar con presiones iniciales que pueden alcanzar valores elevados.

Las técnicas basadas en mediciones ópticas se emplean normalmente en los estadios iniciales de la combustión, en los que el fenómeno puede describirse legítimamente como un proceso bajo condiciones adiabáticas, y de presión y temperatura constantes. Este tipo de

técnicas permite además una pronta determinación de parámetros característicos adicionales de la llama, como la tasa de *stretch*, muy importante de cara a la descripción de una velocidad de combustión inicial exacta [115] [78] [116] [117] [68]. Las técnicas basadas en la medida de la presión se manejan con mayor frecuencia para los estadios medios-finales de la combustión, en los que la combustión de los gases reactivos supone un incremento de presión suficiente dentro de la cámara. En estas condiciones, el fenómeno se puede describir razonablemente como una combustión adiabática a volumen constante [118] [58] [119]. Esto sólo es cierto si suponemos una combustión completa de la mezcla reaccionante. A menudo se recurre a una combinación de ambas medidas, óptica y basada en la presión para obtener una descripción completa del fenómeno de la combustión.

En la bibliografía se encuentran otras técnicas que, aunando tanto métodos Schlieren como de presión, estudian el desarrollo de dos núcleos de llama en posiciones opuestas de la cámara de combustión. Tal es el caso del grupo de combustión de Leeds [120], en el que se miden velocidades de combustión a altas presiones en las etapas finales de la propagación de dos núcleos de llama en una bomba de explosión. El grupo llevan a cabo medidas de presión y velocidades de propagación de núcleo de llama por fotografía Schlieren y ha mostrado cómo las velocidades de combustión se hacen mayores que las velocidades de combustión laminar correspondiente como resultado de las inestabilidades de llama desarrolladas. Este potenciamiento aumenta con el incremento de la presión y decrece con el incremento en el número de Markstein Ma . Lo que se busca con esta técnica es, como ya propusieron Raezer y Olsen [121] en su día con experimentos con etileno y propano, eliminar el efecto de la velocidad del gas sin quemar delante de la llama. Otros autores que utilizan esta técnica son Koroll et al [122] que miden velocidades de combustión laminares y turbulentas de mezclas de hidrógeno-aire en un recipiente de 17l, obteniendo correlaciones para dichas velocidades.

En este apartado, se describirá la teoría subyacente detrás de la determinación del radio de la llama, velocidad de la llama y velocidad de combustión a partir de medidas basadas en imágenes Schlieren y medidas basadas en la señal de presión. También se tratarán otras características adicionales de la llama como la tasa de *stretch*, las longitudes de Markstein y la aparición de inestabilidades (esto último sólo alcanzable a partir de la técnica Schlieren para llamas laminares).

3.4.1 Desarrollo de la llama laminar

En las figuras Fig. 3.16, Fig. 3.17 y Fig. 3.18 se muestran ejemplos de imágenes Schlieren secuenciales del desarrollo de una llama laminar típica de nheptano a $p_0=5bar$ y $T_0=360K$ para una mezcla pobre, estequiométrica y rica respectivamente. La forma de la llama sufre una distorsión inicial debido a la bujía y a la alta energía de encendido proporcionada por el núcleo de la chispa. Se ha demostrado que los efectos de la chispa afectan a la velocidad de la llama hasta un radio de entre 8 y 10 mm [123]. Por este motivo, esta región ha sido excluida del análisis de la velocidad de combustión.

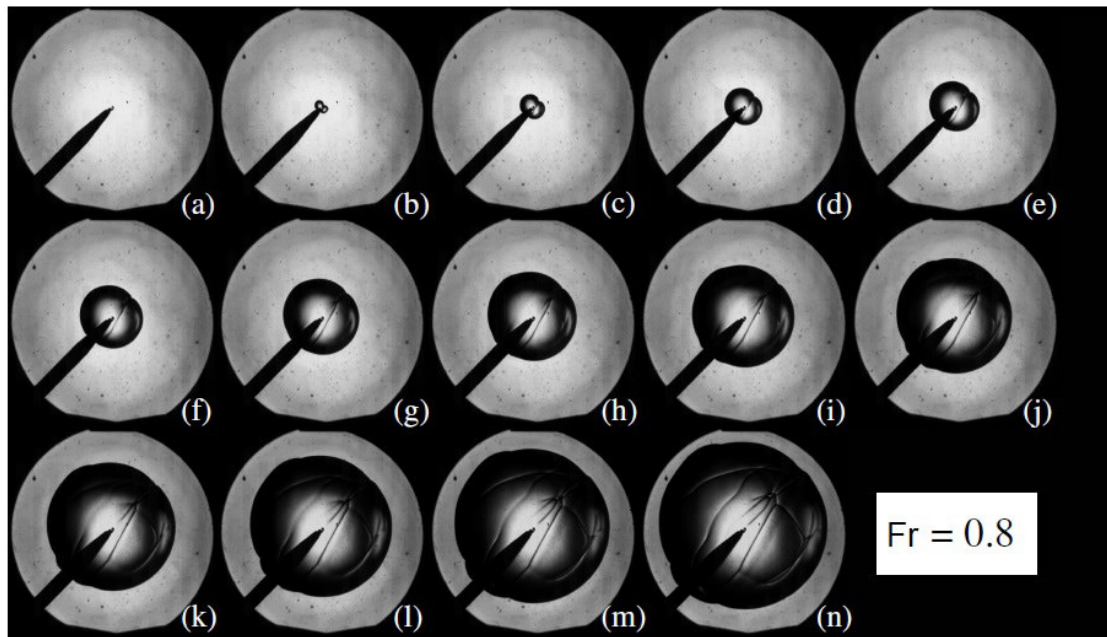


Fig. 3.16 Desarrollo de una llama laminar de nheptano con $Fr=0.8$ a $p_0=5$ bar y $T_0=360K$. El tiempo entre imágenes Schlieren es de 3.0 ms, correspondiendo la primera imagen al instante $t=1$ ms tras el disparo. La imagen Schlieren final corresponde a un radio aproximado de $r=50$ mm. Adaptada de [68]

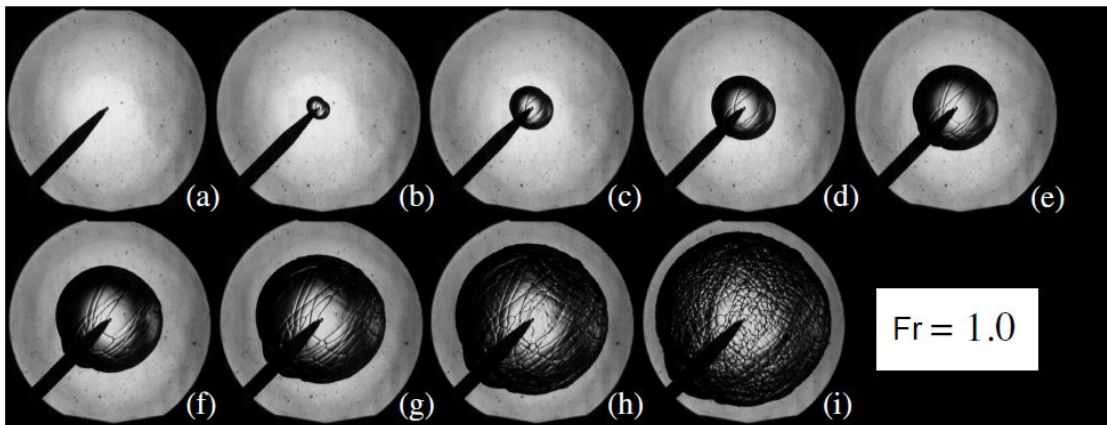


Fig. 3.17 Desarrollo de una llama laminar de nheptano con $Fr=1$ a $p_0=5$ bar y $T_0=360K$. El tiempo entre imágenes Schlieren es de 3.0 ms, correspondiendo la primera imagen al instante $t=1$ ms tras el disparo. La imagen Schlieren final corresponde a un radio aproximado de $r=55$ mm. Adaptada de [68]

A medida que la llama progresa, generalmente alcanza una forma media casi esférica, si bien pueden aparecer distorsiones en su superficie. Aunque unos pocos milisegundos después del encendido ya aparecen ciertas inestabilidades sobre la superficie de la llama (en la literatura [107], se les da el nombre de *cracks*, y son los antecesores de los desarrollos celulares de la llama) la llama pobre permanece lisa dentro de los límites de tamaño establecidos por los accesos ópticos. Los grandes *cracks* iniciales que aparecen sobre la superficie de llama en las llamas pobres también son evidentes para las llamas estequiométricas y ricas. Sin embargo, en estas condiciones existe un punto de transición en el cual las grietas de pequeña escala comienzan a aparecer y rápidamente cubren la superficie de llama por completo. Para las llamas ricas esto normalmente ocurre a un radio medio entre 10 y 30 mm. Este punto supone el establecimiento de la inestabilidad hidrodinámica conocida como *celularidad*, como se señalaba anteriormente. Esta aparición de celularidad lleva implícita una significativa aceleración de la llama, en gran medida debida al incremento de superficie en relación con una superficie puramente esférica. Dicha llama no puede considerarse como laminar propiamente dicha. Más

adelante, se expone la justificación de las razones que causan que una llama se convierta en celular.

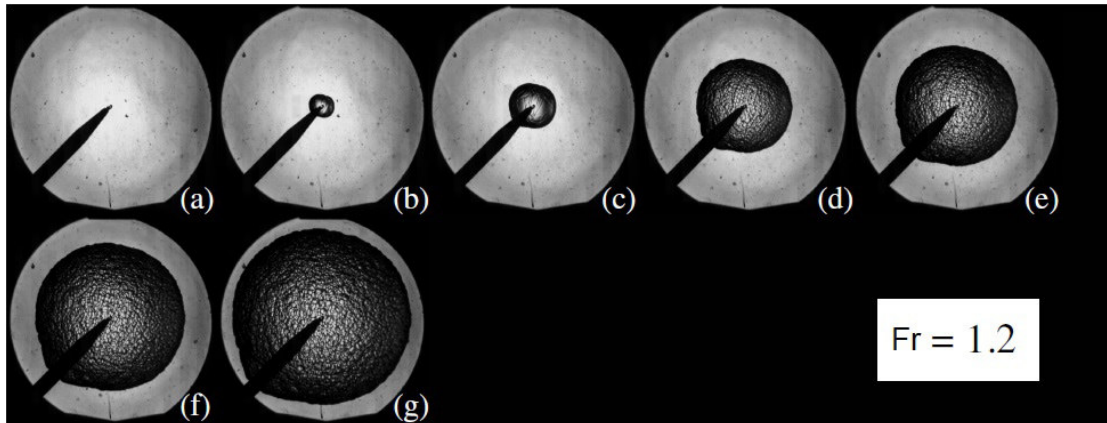


Fig. 3.18 Desarrollo de una llama laminar de nheptano con $Fr=1.2$ a $p_0=5\text{ bar}$ y $T_0=360\text{K}$. El tiempo entre imágenes Schlieren es de 3.0 ms , correspondiendo la primera imagen al instante $t=1\text{ ms}$ tras el disparo. La imagen Schlieren final corresponde a un radio aproximado de $r=55\text{ mm}$. Adaptada de [68]

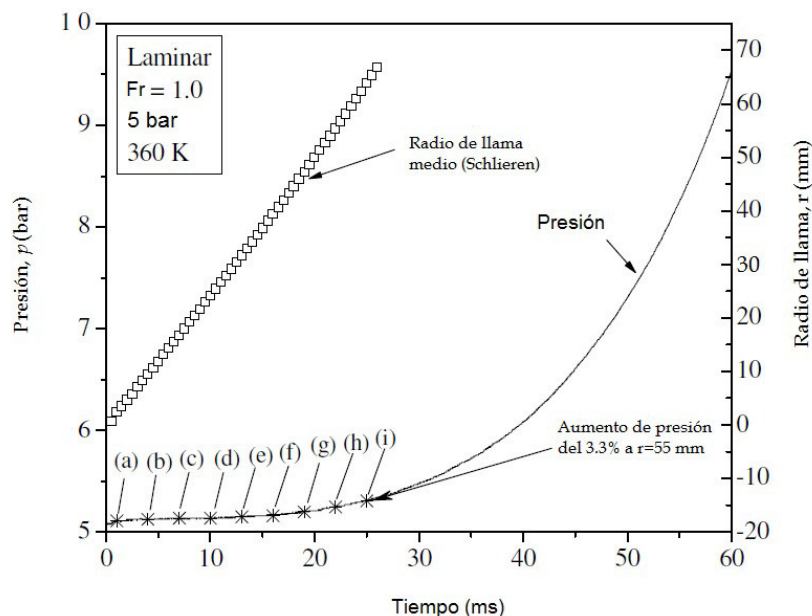


Fig. 3.19 Relación entre los incrementos de presión y las imágenes Schlieren del experimento estequiométrico de nheptano de la Fig. 3.17. Las letras (a) a (i) se refieren a la secuencia de imágenes Schlieren correspondiente. Adaptada de [68]

La Fig. 3.19 es una gráfica que relaciona los resultados del radio de llama obtenido a partir de las imágenes Schlieren (Fig. 3.17) del experimento con el registro de presión correspondiente para dosados estequiométricos. Para un radio de llama de aproximadamente 55 mm, el incremento en la presión respecto de la presión inicial, p_0 , es del 3.3%.

3.4.2 Llamas laminares - Medidas basadas en Schlieren

El ritmo de variación del área de la llama, determinado a partir de imágenes Schlieren, permite determinar la velocidad de llama y, tras ciertas consideraciones, el *stretch* de la misma. Estos dos parámetros son considerados para obtener las velocidades de combustión con y sin *stretch*, así como las longitudes de Markstein relacionadas. Las hipótesis asociadas al análisis de las imágenes Schlieren con las siguientes:

1. Todas las llamas se propagan esféricamente hacia las paredes de la bomba de combustión,
2. El encendido ocurre a una temperatura de encendido única, T_{ign} , que es próxima a la temperatura adiabática de llama, T_b .
3. No hay pérdida de calor hacia las paredes de la cámara.
4. Los gases fuera del frente de la llama están a una temperatura uniforme, T_{sq} .
5. Los gases dentro del área de la llama tienen una temperatura uniforme, T_b , igual a la temperatura adiabática de llama a $p=p_0$ constante.
6. Todos los reactivos que entran en el frente de llama se convierten en productos.

3.4.2.1 Velocidad de combustión laminar de llamas esféricas

▪ Caso ideal

Considérese la llama plana unidimensional ideal de la Fig. 3.20. Si la mezcla está en reposo y la llama se propaga de derecha a izquierda, entonces los reactivos entrarán en la llama a la velocidad de combustión, u_l^0 . Análogamente, los productos saldrán a la velocidad de la llama, s_l^0 . La diferencia entre estos dos valores se debe a la expansión de los gases calientes.

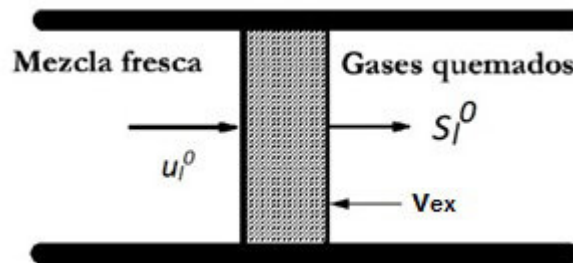


Fig. 3.20 Llama plana unidimensional mostrando la velocidad de combustión laminar, u_l^0 , la velocidad de la llama sin stretch, s_l^0 , y la velocidad de expansión de los gases, v_q .

Para una unidad de sección transversal, la conservación de la masa estipula que:

$$\rho_{sq} u_l^0 = \rho_q s_l^0 \quad 3.23$$

donde ρ_{sq} y ρ_q son las densidades de los gases sin quemar y quemados respectivamente.

Bajo estas condiciones ideales, u_l^0 además expresa la tasa másica de quemado por unidad de área superficial del frente sin quemar:

$$u_l^0 = \frac{1}{\rho_{sq}} \left(\frac{\dot{m}_r}{A} \right) \quad 3.24$$

donde \dot{m}_r / A es el flujo másico de reactivos.

Sin embargo, a la hora de la medida práctica de esta velocidad, lo que sucede es que no se puede lograr experimentalmente una llama laminar unidimensional ideal perfecta. Por ejemplo, sólo se tiene una onda de combustión plana (una de las condiciones de llama laminar ideal) como la mostrada en la Fig. 3.20 bajo ciertas circunstancias (por ejemplo, un quemador de llama plano a velocidades de combustión bajas). En la inmensa mayoría de los casos, el frente de la llama o bien presenta curvatura o bien no es normal a la dirección del flujo gaseoso y, por tanto, el campo fluido “estira” la llama (efecto conocido como *stretch*), con lo que ya no se estaría midiendo u_l^0 , sino otra magnitud. El hecho de empezar a tener en cuenta las variables clave que afectan a los valores medidos de u_l^0 ha acabado por desembocar en la convergencia hacia un valor “correcto”.

▪ Caso real

Partiendo de una llama asumida esférica, el área de llama proyectada, A , se calcula fácilmente convirtiendo las imágenes Schlieren a imágenes binarias blanco-negro, separando las regiones sin quemar (negro) de las quemadas (blanco), tal y como se verá en el próximo capítulo. Así, el radio medio Schlieren viene dado por:

$$A = \pi \cdot r_{sch}^2 \rightarrow r_{sch} = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad 3.25$$

Sin embargo, para incluir los efectos del espesor del frente de llama, se debe definir una nueva expresión para el radio.

Espesor de la llama

El frente de la llama no representa una discontinuidad abrupta entre los gases sin quemar y los quemados. Por el contrario, la concentración de las especies, la densidad y la temperatura varían gradualmente entre los dos extremos como muestran los perfiles calculados en la Fig. 3.21 para una llama metano-aire con condiciones iniciales de 1 bar y 300 K [78]. La distancia entre el gas completamente sin quemar (a la temperatura del gas sin quemar) y el gas completamente quemado es difícil de cuantificar porque el cambio del primero al segundo ocurre gradualmente.

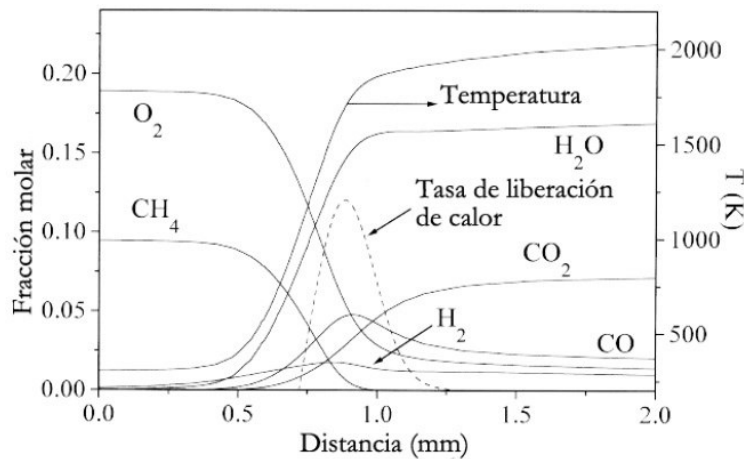


Fig. 3.21 Perfiles de composición y de temperaturas calculados para una llama premezclada adiabática unidimensional en una mezcla metano-aire estequiométrica a 1 bar y 300 K. Adaptada de [78]

Por lo tanto, el **espesor de la llama** se define como una longitud característica para una mezcla combustible-aire a unas condiciones iniciales determinadas. A lo largo de los años, se han venido empleando diversas definiciones basadas en: **longitud de difusión másica**, $\delta_D = D_{ij} / u_l$ (donde D_{ij} es el coeficiente de difusión másica binario), una **longitud de difusión térmica**, $\delta_T = D_T / u_l$ (donde D_T es la difusividad térmica de la mezcla), o, como en el presente trabajo, una **longitud hidrodinámica**,

$$\delta_l = \frac{\nu}{u_l} \quad 3.26$$

donde ν es la viscosidad cinemática.

Experimentalmente, el efecto del espesor de la llama es sumamente importante puesto que las diferentes técnicas de imagen registran diferentes ubicaciones en la llama. Por ejemplo, una fotografía por luz natural puede responder a una región de altos radicales CH· o

concentraciones de hollín existente principalmente en la zona principal de liberación de calor [118]. Sin embargo, la fotografía Schlieren responde ante gradientes de densidad, que a su vez son función de los gradientes de temperatura [124]. Bradley et al [123], en su estudio computacional de la propagación de llamas esféricas han mostrado que el radio del frente de llama frío, r_{sq} , definido como aquellos puntos que se disponen en la isoterma que se encuentra 5 K por encima de la temperatura de los reactivos, se relaciona con el radio observado mediante la fotografía Schlieren, r_{sch} , según la expresión:

$$r_{sq} = r_{sch} + 1.95\delta_l \left(\frac{\rho_{sq}}{\rho_q} \right) \quad 3.27$$

Como se puede observar, se requiere conocer el valor de las densidades de los gases quemados y sin quemar, así como la viscosidad cinemática, para determinar el radio de llama del frente frío y el espesor de la llama. Como se apuntaba anteriormente, las medidas Schlieren reflejan las primeras etapas del desarrollo de la llama, donde aún no hay un aumento significativo de presión ni, por tanto, de temperatura asociada. Considerando la escala temporal en el fenómeno de combustión, se puede suponer que la temperatura global del reactivo no se ve esencialmente alterada como resultado de la convección desde los productos calientes. Así, la densidad y la viscosidad de los reactivos pueden suponerse constantes, y calculados a la temperatura y presión iniciales, p_0 y T_0 respectivamente. La densidad del gas quemado se calcula a la temperatura adiabática de llama, T_b .

La velocidad del frente de llama puede obtenerse a partir de la variación del radio de llama con el tiempo. Puesto que el segundo sumando del segundo miembro de la ecuación 3.27 es constante, la velocidad del frente de llama resultante es igualmente independiente del radio (r_{sq} ó r_{sch}) empleado en su cálculo.

$$s_l = \frac{dr_{sch}}{dt} = \frac{dr_{sq}}{dt} \quad 3.28$$

Esta velocidad del frente de llama s_l obtenida como derivada de la posición del frente de llama, es una variable cinemática (es decir, mecánica) y no una propiedad única e inherente a una determinada mezcla de combustible, puesto que es la suma de dos términos:

$$s_l = v_{ex} + u_l \quad 3.29$$

donde u_l es la velocidad de combustión y v_{ex} , como ya se ha introducido anteriormente, es la velocidad de arrastre delante del frente de llama debido a la expansión de los gases, y es función de las densidades de los gases quemados y sin quemar en cualquier instante, así como de la configuración geométrica de dónde se realiza el proceso.

La ecuación de conservación de la masa aporta la relación existente entre velocidad de la llama y velocidad de combustión:

$$u_l \cdot \rho_{sq} = \Lambda \cdot s_l \cdot \rho_q \quad 3.30$$

donde Λ es una función generalizada que depende del radio de llama y del ratio entre densidades de gases sin quemar y quemados. Esta función pretende incluir el efecto del espesor de la llama sobre la densidad media de los gases quemados. Bradley et al. [123] calcularon una expresión generalizada para Λ a partir de llamas de metano-aire modeladas a 1 bar y 300 K a lo largo de un rango de dosados relativos:

$$\Lambda = 1 + 1.2 \left[\frac{\delta_l}{r_{sq}} \left(\frac{\rho_{sq}}{\rho_q} \right)^{2.2} \right] - 0.15 \left[\frac{\delta_l}{r_{sq}} \left(\frac{\rho_{sq}}{\rho_q} \right)^{2.2} \right]^2 \quad 3.31$$

Doble definición de la velocidad de combustión laminar

Para una llama no plana, el gasto másico de los reactivos sin quemar arrastrados al frente de llama, \dot{m}_{sq} , no es, en general, el mismo que el gasto de gases quemados, \dot{m}_q , principalmente debido al espesor de llama finito. De ahí que existan dos posibles definiciones para la velocidad de combustión laminar [123].

Una de ellas se basa en la **velocidad con que entra la mezcla fresca en el frente de llama**, como se expresa en [58]:

$$u_{l_{sq}} = \frac{1}{\rho_{sq}} \left(\frac{\dot{m}_{sq}}{A} \right) \quad 3.32$$

La velocidad de combustión definida de esta forma se puede determinar experimentalmente mediante observación fotográfica Schlieren del frente de llama de los sin quemados, como se hace en la Universidad de Leeds [125], considerando como frente de llama aquel que recoge los puntos de la isoterma con una temperatura 5K por encima de la temperatura de los reactivos.

La segunda definición, basada en la **tasa de producción de gases quemados que ya han experimentado la combustión** viene dada por [123]:

$$u_{l_q} = \frac{1}{\rho_q} \left(\frac{\dot{m}_q}{A} \right) \quad 3.33$$

El área de la llama, A , en las dos expresiones anteriores, está definido para el frente de llama del lado de los sin quemados.

En este último caso, esta velocidad de combustión viene determinada por medidas de incremento de presión en bombas a volumen constante, como es el caso de los experimentos de Metghalchi y Keck [4] y de Ryan y Lestz [126]. Esta velocidad es la que se conoce por el nombre de velocidad de combustión másica [127], y es la que se determina en la Universidad de Valladolid [46] y que conforma buena parte de los estudios del cálculo de la velocidad de combustión de este trabajo. Ya que este concepto de velocidad de combustión está más ligado a un incremento en la presión que la definición de u_{lsq} , posiblemente sea más relevante de cara al estudio de la combustión en motores [123].

Para el caso de una **llama propagándose esféricamente**, se puede demostrar que u_{lsq} y u_{lq} se relacionan con la siguiente expresión [123]:

$$u_{lq} = \frac{\rho_q}{\rho_{sq} - \rho_q} (s_l - u_{lsq}) \quad 3.34$$

donde ρ_q y ρ_{sq} es la densidad del gas quemado y sin quemar respectivamente.

Si se observa la ecuación 3.31, el efecto del espesor de la llama es evidente para valores de radio de llama pequeños, cuando el cociente entre δ_l y r_{sq} es significativo. Según crece la llama (va disminuyendo el *stretch*), las dos velocidades de combustión u_{lsq} y u_{lq} se aproximan al valor de la velocidad de combustión laminar ideal (sin *stretch*), u_l^0 (ver Fig. 3.22). Durante este

apartado, en el que se está estudiando el cálculo de la velocidad de combustión a través del radio del frente de llama obtenido a partir de técnicas Schlieren, se supone que $u_l = u_{l,sq}$.

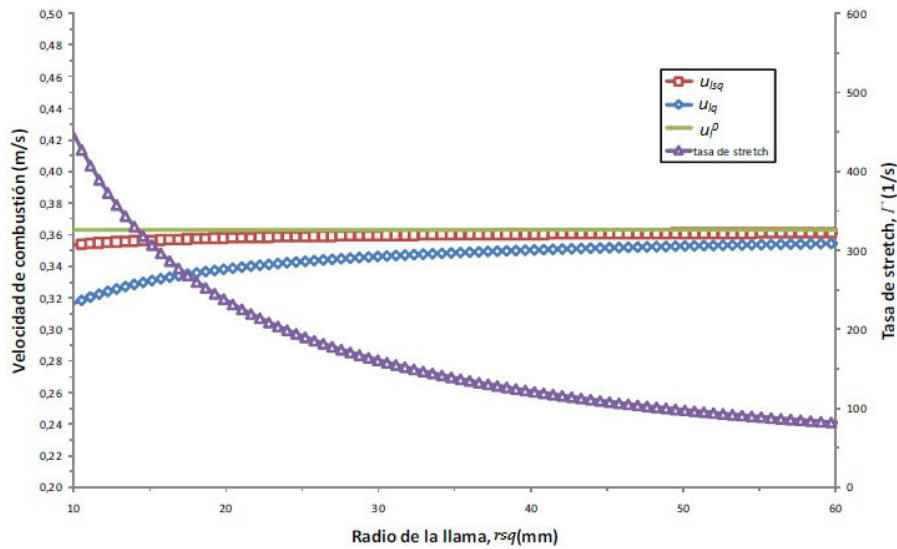


Fig. 3.22 Comparación entre u_{lq} y u_{lq} para un experimento con nheptano en condiciones estequiométricas a presión inicial de $p_0=5\text{bar}$ y temperatura inicial $T_0=360\text{K}$

3.4.2.2 Tasa de stretch

La llama está sujeta a componentes de velocidad transversal y curvatura que “estiran” la llama. Este estiramiento o *stretch* modifica la velocidad de combustión ideal [128]. Esto se debe a que la estructura de la llama se ve alterada por el término convectivo adicional y por el efecto de la curvatura sobre los flujos de especies y energía. **La tasa global de stretch de una llama**, Γ , se define como la derivada temporal del área, A , de un elemento infinitesimal dividido por el propio área [129]:

$$\Gamma = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} \quad [\text{s}^{-1}] \quad 3.35$$

Para el caso de una llama esférica, la tasa global de stretch es:

$$\Gamma = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = \frac{1}{4\pi r_{sq}^2} \frac{d(4\pi r_{sq}^2)}{dt} = \frac{2}{r_{sq}} \frac{dr_{sq}}{dt} = \frac{2}{r_{sq}} s_l \quad 3.36$$

El *stretch* afecta a las velocidades de combustión fundamentalmente para radios pequeños, antes de que se desarrollen otras inestabilidades de llama. De acuerdo con Al-Shahrany [115], la tasa de *stretch* en las primeras etapas de la combustión puede contribuir a la estabilización de la llama.

La tasa total de *stretch*, Γ , es la suma de las componentes asociadas a la curvatura de la llama y a efectos aerodinámicos. El **stretch por curvatura**, Γ_c , se origina como consecuencia de la existencia del espesor de llama. El espesor finito de llama, junto con la forma esférica de la misma, hace que el perímetro de la superficie exterior de la llama sea ligeramente mayor que el de la superficie interna.

Por la ecuación de conservación de la masa, el flujo másico de la mezcla que entra en la llama es el mismo que el que la abandona. Por tanto, la densidad de la superficie externa de la llama ha de ser menor que la de la interna. Para pequeños valores del radio de la llama, el

cociente entre los perímetros exterior e interior es mayor, haciendo así que la componente de curvatura sea más significativa. A medida que el radio de llama se hace mayor, este cociente se va aproximando a la unidad y Γ_c se hace despreciable.

El **stretch aerodinámico** Γ_a está relacionado también con la geometría de la llama. La curvatura de la llama hace inevitable la presencia de componentes de velocidad tangencial en sus fronteras. El crecimiento de la llama reduce el grado de curvatura local a lo largo de la superficie de la llama, con lo que Γ_a tiende a cero.

Bradley et al [127] cuantificaron las contribuciones de la tasa de *stretch* aerodinámico (*strain*: estiramiento debido a la componente transversal de la velocidad), Γ_a , y de la tasa de *stretch* por curvatura Γ_c sobre la tasa total de *stretch*:

$$\Gamma_a = \frac{2v_{ex}}{r_{sq}} \quad 3.37$$

$$\Gamma_c = \frac{2u_l}{r_{sq}} \quad 3.38$$

El *stretch* total viene dado por:

$$\Gamma = \frac{2}{r_{sq}} s_l = \frac{2}{r_{sq}} (v_q + u_l) = \frac{2}{r_{sq}} v_{ex} + \frac{2}{r_{sq}} u_l = \Gamma_a + \Gamma_c \quad 3.39$$

3.4.2.3 Parámetros libres de stretch y longitud de Markstein

El término u_l^0 excluye los efectos de la tasa de *stretch* presentes en llamas esféricas y puede emplearse de forma exitosa para caracterizar los aspectos químicos y difusivos relacionados con la velocidad de combustión del combustible.

Los parámetros de tasa de quemados sin *stretch* pueden obtenerse a partir de medidas basadas en Schlieren tras descontar los efectos de la tasa de *stretch*, Γ . Siguiendo con la explicación para el *stretch* de la llama, se puede argumentar que según crece el radio medio del frente de llama, la tasa de *stretch* global se aproxima a cero asintóticamente de forma que $s_l \rightarrow s_l^0$, y $u_l \rightarrow u_l^0$. Por consiguiente, los términos sin *stretch* vienen dados por los correspondientes términos con *stretch* a una tasa de *stretch* igual a cero. Para lograr esto, Clavin [130] expresó la velocidad de la llama sin *stretch* basándose en la ecuación de una recta de la forma:

$$s_l^0 - s_l = L_q \Gamma \quad 3.40$$

La ecuación anterior es un ajuste lineal de la curva s_l frente a Γ , donde s_l^0 , la ordenada en el origen, es la velocidad de la llama sin *stretch* y la pendiente de la recta, L_q , define el efecto del *stretch* sobre la velocidad de la llama y se denomina **longitud de Markstein** del gas quemado. Puede verse que, puesto que la longitud de Markstein puede ser positiva o negativa, el *stretch* puede tener un carácter potenciador o retardador de la velocidad de llama frente al valor de la velocidad de llama sin *stretch* y la longitud de Markstein es una medida de la respuesta de la llama al *stretch*. Tanto en la Fig. 3.23 como en la Fig. 3.24 se representan gráficamente estos conceptos, observándose cómo los efectos de la celularidad, fenómeno que se expondrá en los apartados siguientes, son descartados, usándose un ajuste para la velocidad de llama libre de celularidad que se detallará más adelante en el apartado de inestabilidades de llama.

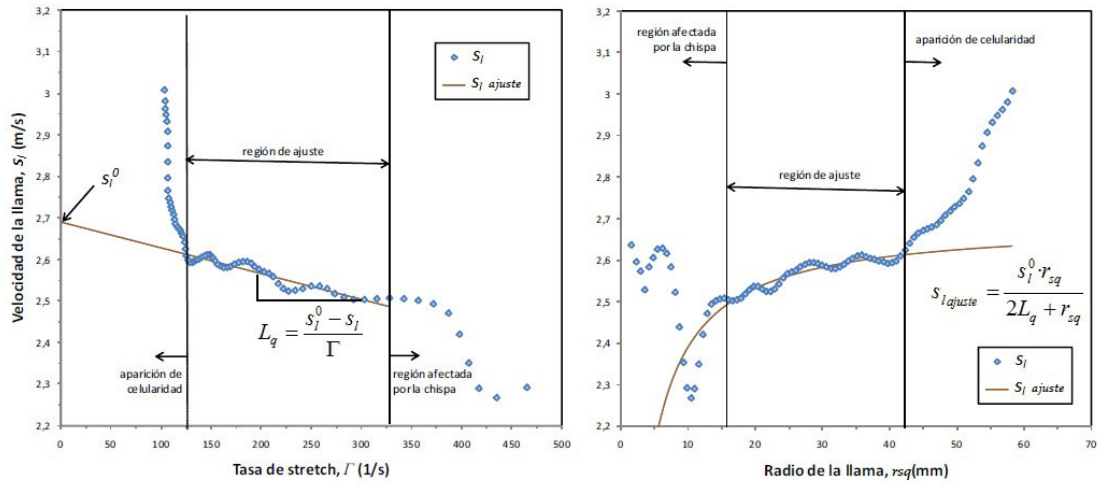


Fig. 3.23 Ajuste utilizado en un experimentos con tolueno con $Fr_r=1.2$ a condiciones iniciales de 3bar y 360K para la determinación de los valores de la velocidad del frente de llama sin stretch, s_l^0 , y la longitud de Markstein de gases quemados, L_q (izquierda). Velocidad del frente de llama laminar, $s_{l\text{ajuste}}$, excluyendo efectos de celularidad (derecha).

Como ya se ha visto anteriormente, $\rho_{sq}u_l^0 = \rho_q s_l^0$. La longitud de Markstein, L_q , expresa el efecto de la tasa global de stretch sobre la velocidad del frente de llama, s_l , y, por extensión, a la velocidad de combustión de mezcla sin quemar entrante en el frente de llama, u_l .

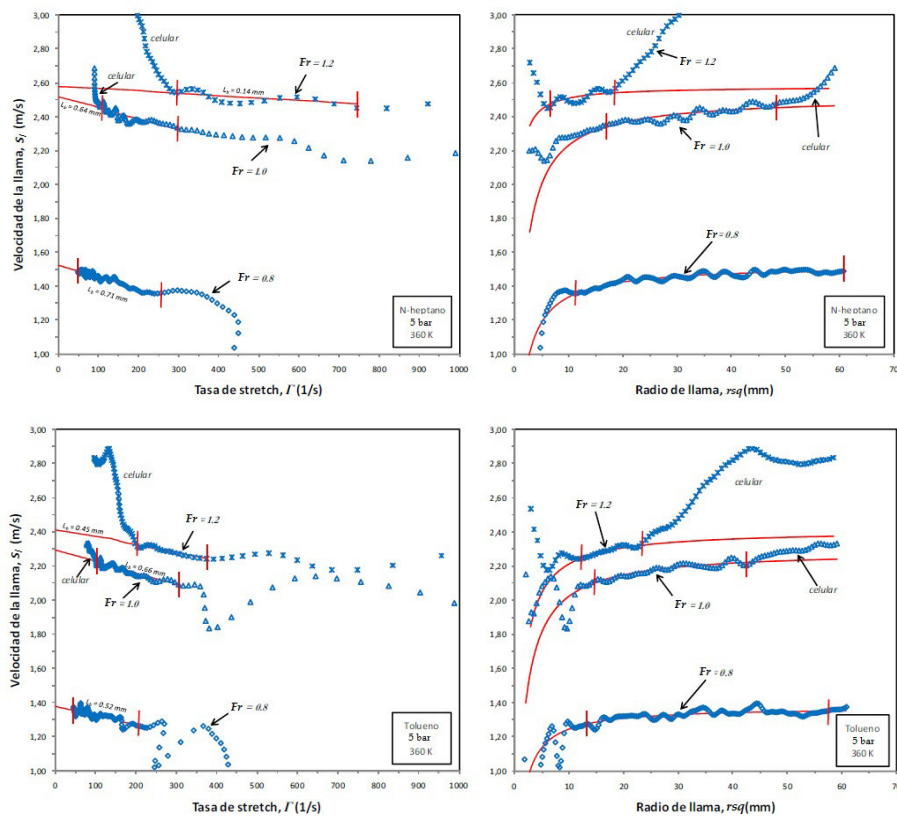


Fig. 3.24 Gráficas de velocidad del frente de llama frente a tasa de stretch y radio de llama medio para llamas de nheptano y tolueno en condiciones de dosados pobre, estequiométrico y rico. Se han incluido los ajustes de la ecuación 3.40, con el rango de datos válidos empleado delimitado por las líneas verticales rojas. Se muestra asimismo la aparición de celularidad.

En la Fig. 3.24 se adjuntan gráficas de la velocidad de la llama frente a la tasa total de stretch y frente al radio de llama medio para nheptano a $Fr_r=0.8, 1.0$, y 1.2 y tolueno $Fr_r=0.8, 1.0$,

y 1.2, a unas condiciones iniciales de $p_0=5 \text{ bar}$ y $T_0=360\text{K}$. Para el caso del nheptano, la longitud de Markstein de quemados decrece según se pasa de mezcla pobre a rica, mientras que en el caso del tolueno, el máximo se alcanza para condiciones estequiométricas. El elevado valor de L_q para la mezcla pobre de nheptano indica que el *stretch* reduce la velocidad de la llama y, por tanto, también la velocidad de combustión.

La longitud de Markstein se puede comparar con el espesor de llama característico δ_l [131] con lo que se puede definir un **número de Markstein** adimensional Ma como:

$$Ma = \frac{L_q}{\delta_l} \quad 3.41$$

La tasa de *stretch* Γ también puede adimensionalizarse mediante un tiempo característico del frente de llama (s_l^0/δ_l), para obtener el **número de Karlovitz**, K , como sigue:

$$K = \frac{\Gamma}{\left(\frac{s_l^0}{\delta_l}\right)} \quad 3.42$$

De tal forma que:

$$\frac{s_l}{s_l^0} = 1 - Ma \cdot K \quad 3.43$$

Bradley et al [123] caracterizaron las contribuciones de curvatura y *strain* sobre la velocidad de combustión con *stretch* utilizando una serie de longitudes de Markstein, que permiten obtener los correspondientes valores sin *stretch* u_i^0 :

$$u_i^0 - u_{lsq} = L_{csq}\Gamma_c + L_{asq}\Gamma_a \quad 3.44$$

$$u_i^0 - u_{lq} = L_{cq}\Gamma_c + L_{aq}\Gamma_a \quad 3.45$$

donde L_{csq} y L_{asq} son las longitudes de Markstein asociadas a la curvatura y al *strain* del flujo respectivamente para u_{lsq} , y L_{cq} y L_{aq} son las correspondientes longitudes de Markstein para u_{lq} .

Como v_{ex} es generalmente mucho mayor que u_i , Γ_c puede ser despreciada. Así, el efecto del *stretch* sobre u_{lsq} y u_{lq} viene dado, aproximadamente por:

$$u_i^0 - u_{lsq} \approx L_{asq}\Gamma_a \quad 3.46$$

$$u_i^0 - u_{lq} \approx L_{aq}\Gamma_a \quad 3.47$$

3.4.2.4 Inestabilidades de llamas laminares

Cuando una llama laminar se ve sometida a unas excitaciones, ya sean por su movimiento sobre un cuerpo sólido, por pulsos de presión u oscilaciones acústicas, las deformaciones o arrugas (*cracks*) que aparecen en su superficie, pueden crecer o decrecer en su desarrollo. Cuando el radio de llama es suficientemente grande, el crecimiento de las inestabilidades es generalizado. Existe un valor crítico del número de Peclet, definido como la relación entre el radio de la llama y su espesor ($Pe=r/\delta_l$) que caracteriza dicho crecimiento de las inestabilidades.

Existen dos modos fundamentales de inestabilidad, las cuales serán las promotoras de la estructura celular de la llama. El primero se conoce como **inestabilidad hidrodinámica** o *de Landau*. La inestabilidad hidrodinámica se origina a partir de la expansión térmica del gas y se hace más evidente cuando la llama se propaga externamente y viene caracterizada por la relación

de densidades $\sigma = \rho_{sq} / \rho_q$. Generalmente la inestabilidad hidrodinámica es potenciada con el incremento de la relación de densidades y el decrecimiento del espesor de llama [132]. Sea la llama que se muestra de forma esquemática en la Fig. 3.25. Se asume que dicha llama se propaga a la velocidad de llama laminar, s_l . A medida que los reactivos sin quemar se aproximan al frente de llama convexo, éstos divergen ligeramente y, como consecuencia de ello, se produce un ensanchamiento del flujo de corriente que lo ralentiza. Como la velocidad de la llama ha de permanecer constante, se va a originar automáticamente un desequilibrio dinámico, ya que la velocidad local de los reactivos, u , es menor que la velocidad de llama laminar en ese segmento. Esto va a hacer que se acentúe aún más la protrusión de dicho segmento. Análogamente, se puede concluir que el segmento cóncavo acentuará su retroceso hacia el gas quemado. Según esto se podría concluir que la **llama es inestable de acuerdo con el mecanismo hidrodinámico**.

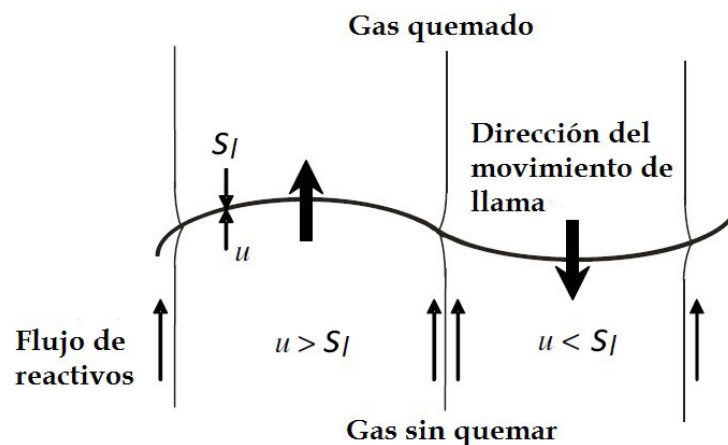


Fig. 3.25 Diagrama esquemático del mecanismo de inestabilidad hidrodinámica.

Adaptada de [133]

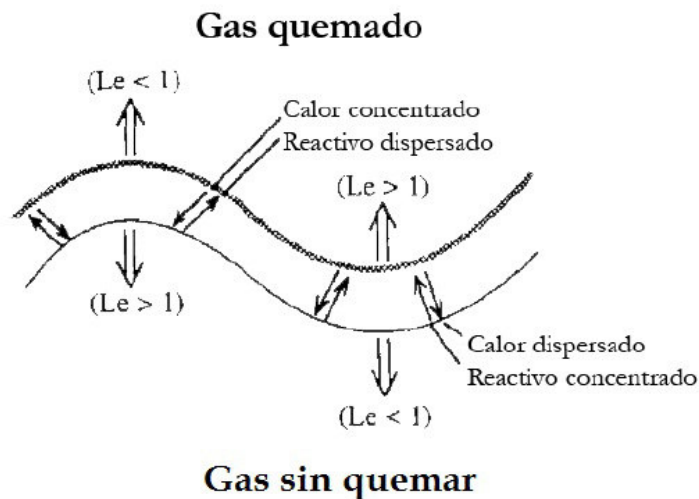


Fig. 3.26 Representación esquemática del mecanismo termodifusivo.

Adaptada de [133]

La inestabilidad inducida debido a alteraciones hidrodinámicas puede equilibrarse o reforzarse aún más si cabe por *fenómenos termodifusivos*. El número adimensional encargado de caracterizar la tendencia difusiva de un fluido es el número de Lewis Le del reactivo en defecto:

$$Le = \frac{\alpha_{mezcla}}{D_{defecto}} \quad 3.48$$

donde α_{mezcla} es la difusividad térmica de la mezcla combustible-aire y $D_{defecto}$ es la difusividad másica del reactivo en defecto. El número de Lewis Le junto con la longitud de Markstein L_q caracterizan las inestabilidades termodifusivas, de tal forma que las inestabilidades termodifusivas progresan si $Le < 1$ y $L_b < 0$.

Considérese la llama de la Fig. 3.26. Para la parte de la llama adelantada respecto al sentido de avance de llama, se forma una región donde se concentra el reactivo (por flujo difusivo convergente) y desde donde se dispersa calor (por flujo calorífico divergente por conducción hacia la mezcla fresca) [134] [133]. La presencia de reactivo extra favorece la combustión. La dispersión de calor se opone a ello, ya que hace que la temperatura local de combustión disminuya. Todo esto implica que la “calidad” de la combustión local depende de la relación entre las difusividades másica y térmica. Para $Le > 1$, la pérdida de calor predomina sobre la concentración de reactivo. La mayor pérdida de calor respecto a la zona de inflexión tiende a aplanar la llama y restaurar por tanto la estabilidad. Para el frente de llama retrasado respecto al sentido de avance de llama, el razonamiento es el opuesto. La concentración de reactivo en la depresión del frente de llama es baja mientras que la temperatura local es alta. La pérdida de calor a los lados hace que la temperatura en el centro de la depresión sea muy alta, con lo que la combustión en este punto se hace aún más intensa. Por consiguiente, el centro de la depresión tiende a avanzar para continuar en su posición inalterada. Con un razonamiento análogo se puede demostrar que las llamas con $Le < 1$ son inestables.

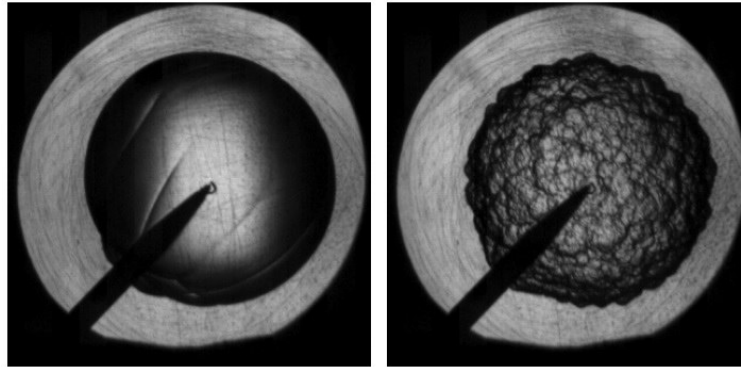


Fig. 3.27 Imágenes Schlieren de una llama estable, $F_r=0.8$, nheptano-aire (izquierda) y una llama celular, $F_r=1.6$, nheptano-aire (derecha), con condiciones iniciales $p_0=5\text{bar}$ y $T_0=360\text{K}$

En la Fig. 3.27 se puede observar una imagen Schlieren de una llama celular típica (parte derecha). Para obtener la velocidad de combustión laminar propiamente se ha de descartar los valores experimentales de los instantes en los que ya se ha desarrollado un régimen celular (ver Fig. 3.23 y Fig. 3.24). Para el método Schlieren se puede calcular una s_l **libre de celularidad** como [68]:

$$s_{lajuste} = \frac{s_l^0 \cdot r_{sq}}{2L_q + r_{sq}} \quad 3.49$$

Sustituyendo s_l por $s_{lajuste}$ en la ecuación 3.30 se obtienen las expresiones para las velocidades de combustión de entrada de sin quemados y másica:

$$u_{lsqajuste} = \Lambda \frac{\rho_q}{\rho_{sq}} s_{lajuste} \quad 3.50$$

$$u_{lqajuste} = \frac{\rho_q}{\rho_{sq} - \rho_q} (s_{lajuste} - u_{lsqajuste}) \quad 3.51$$

El radio al cual la llama se convierte en celular se conoce como radio crítico, r_{crit} , y corresponde al valor del número de Peclet crítico, que es el valor del radio crítico dividido entre el espesor de llama. La determinación del radio crítico de llama se basa en una combinación de observaciones fotográficas de la aparición de celularidad (observación de la formación de pequeñas grietas sobre la superficie de la llama) junto con la determinación gráfica del punto donde la celularidad comienza a hacer acto de presencia, momento en el cual el área de superficie de llama se incrementa rápidamente conduciendo a una aceleración en el frente de llama. Dicho punto, determinado gráficamente, se define como el punto de la curva de la velocidad del frente de llama frente al radio de llama medio donde la velocidad de la llama comienza a acelerarse rápidamente a distinto ritmo.

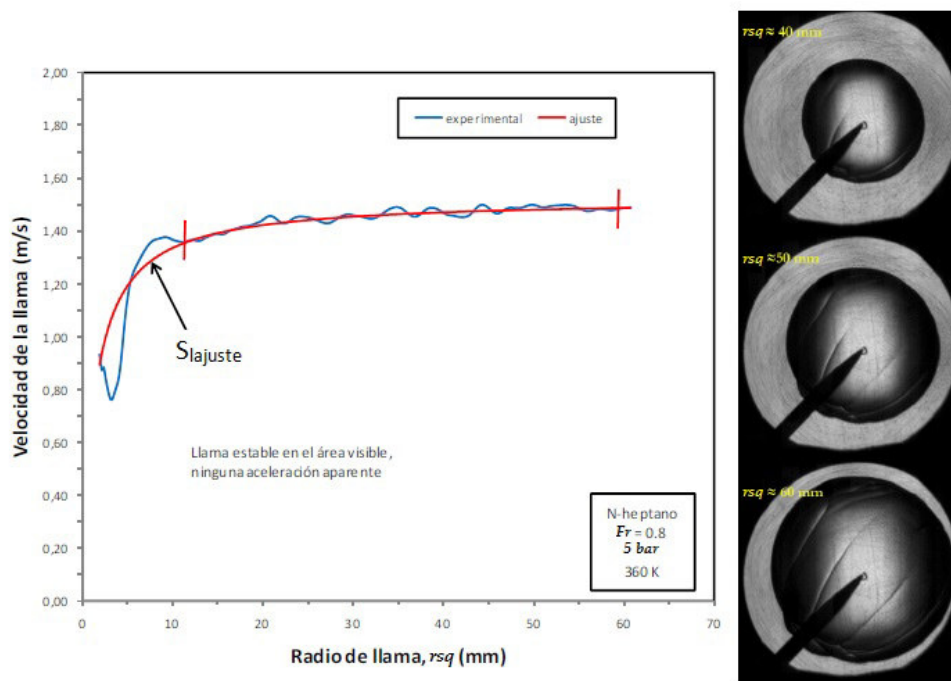


Fig. 3.28 Determinación del radio crítico de llama basada en observaciones gráficas. Velocidad de frente de llama frente al radio para una mezcla nheptano-aire pobre

Como ejemplo, considérese el caso nheptano-aire a dosado pobre de la Fig. 3.28. Pese a la existencia de arrugas o cracks de gran escala que se hacen evidentes a radios de llama medios $r_{sq} > 50$ mm, no se observa ningún cambio aparente en la aceleración de la llama. Esta llama puede clasificarse como "estable" desde la observación a través de los accesos ópticos.

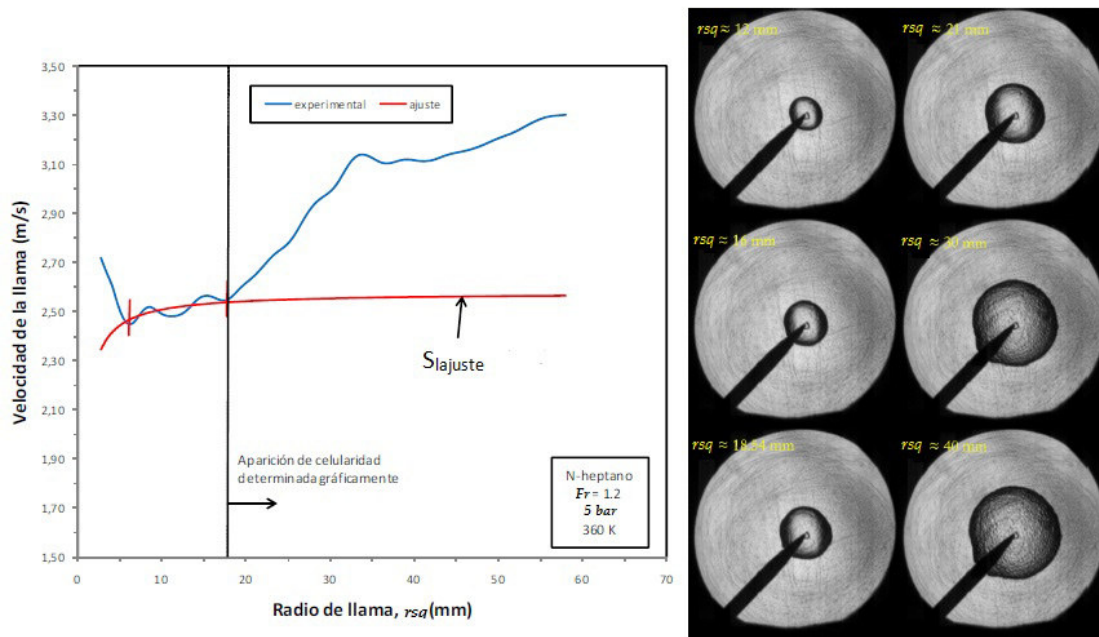


Fig. 3.29 Determinación del radio crítico de llama basada en observaciones gráficas. Velocidad de frente de llama frente al radio para una mezcla nheptano-aire rica

Para el caso de la llama nheptano-aire con $F_r=1.2$ de la Fig. 3.29, se aprecia un cambio repentino en la aceleración a un radio $r_{sq} \approx 19\text{mm}$. Esto se confirma en gran medida mediante la observación de las imágenes Schlieren de la llama en particular, en donde se puede notar la formación de arrugas o grietas de pequeña escala a radios cercanos a 19mm. El radio crítico se establece en este caso en aproximadamente 19mm, con un margen de error de $\pm 1\text{mm}$, con la intención de incluir así la incertidumbre inherente a las observaciones fotográficas. En la Fig. 3.30, se muestran los número de Peclet críticos en función del número de Markstein para distintas mezclas combustibles recopilados por Bauwens et al [135].

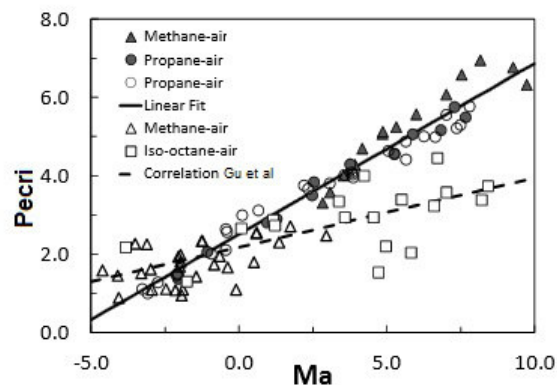


Fig. 3.30 Comparación de los números de Peclet críticos con la correlación empírica de Gu et al. [116] y los datos experimentales existentes [127] [116] [136]

Se ha de prestar atención al hecho de que los ejemplos que se han puesto han sido para nheptano y tolueno. Para el caso de **hidrocarburos cuya difusividad sea mayor que la del oxígeno** (el otro reactivo participante en la reacción de combustión), como es el caso de estos dos combustibles, el número de Lewis es menor que uno ($Le < 1$) y la longitud de Markstein es menor que cero ($L_q < 0$) y por tanto se estará en condiciones de inestabilidad termodifusiva cuando los dosados sean pobres, viéndose incrementada la velocidad del frente de llama por efecto del *stretch* de llama, y en condiciones de $Le > 1$ y $L_q > 0$ y de estabilidad cuando los dosados sean ricos, viéndose reducida la velocidad de llama por el *stretch*. Sin embargo, para

el caso de **combustibles con difusividades menores a la del oxígeno**, como por el ejemplo el hidrógeno y el metano, el comportamiento es justamente el contrario que el expuesto anteriormente, es decir, será a dosados pobres cuando el número de Lewis adopta valores mayores que la unidad y la longitud de Markstein se hace negativa, y por tanto la llama se hace inestable desde el punto de vista termodifusivo y justamente al contrario a dosados ricos [137] [138] [139] [49] [102].

Según estudian Gong et al [132] en sus experimentos con combustibles de alto número de octanos, la **presión** favorece la aparición de la celularidad por actuar disminuyendo el valor de la longitud de Markstein, actuando sobre la inestabilidad termodifusiva, y disminuyendo el espesor de llama y manteniendo prácticamente constante la relación de densidades, actuando de esta forma sobre la inestabilidad hidrodinámica. Por su parte, el aumento de la **temperatura inicial** provoca un decrecimiento de la relación de densidades y del espesor de llama, suponiendo el primero a su vez un decrecimiento de la inestabilidad hidrodinámica y un aumento el segundo.

Por otro lado, la longitud de Markstein apenas se ve influenciada por la variación de la temperatura inicial y, por tanto, ésta apenas tiene influencia sobre las inestabilidades termodifusivas. Por lo que la inestabilidad del frente de llama es insensible a la temperatura inicial bajo los efectos combinados de las inestabilidades hidrodinámicas y termodifusivas, como también establecen Verhelst et al [140] con experimentos con mezclas de hidrógeno-aire.

Con el incremento del dosado relativo, se observa gradualmente el desarrollo de la estructura celular a medida que la llama se propaga y a medida que el *stretch* disminuye (lo cual se produce cuando aumenta el radio de llama) y ya no es suficiente para retener la aparición de la celularidad. Con lo que el inicio de la celularidad queda supeditado al estudio de la interrelación de las inestabilidades hidrodinámicas con la pareja de inestabilidades termodifusivas-*stretch*.

A continuación, se pretende elaborar una tabla en la que se resuman los conceptos de este árido desarrollo del cálculo de la velocidad de combustión a través de técnicas Schlieren, apuntando los parámetros clave del mismo (ver Tabla 3.2).

Velocidad de combustión		Características	Velocidad del frente de llama	Relaciones fundamentales	Stretch	Variables y Números adimensionales	Inestabilidades		
Ideal	u_l^0	Condiciones ideales, sin stretch ni inestabilidades	s_l^0	$u_l^0 = \frac{\rho_q}{\rho_{sq}} s_l^0$	No	$\sigma = \frac{\rho_{sq}}{\rho_q}$	No	Tendencias	
Real (stretch y/o inestabilidades)	u_l	Aumenta u_l por aumento de superficie de reacción debido a inestabilidades	$s_l = \frac{dr_{sq}}{dt} = u_l + v_{ex}$	$u_l = u_l^0 - L_q \cdot \Gamma$ $u_l = \Lambda \frac{\rho_q}{\rho_{sq}} s_l$	<p>Tasa de stretch (1/s):</p> $\Gamma = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = \frac{2}{r_{sq}} s_l$ <p>$\Gamma > 0$ para frentes de llama crecientes</p> <p>$\Gamma < 0$ para frentes de llama decrecientes</p>	$\sigma = \frac{\rho_{sq}}{\rho_q}$ $\delta_l = \frac{u_l}{g}$	Celularidad	r_{cri} $Pe = \frac{r_{cri}}{\delta_l}$	$\uparrow p \rightarrow \uparrow$ $\uparrow T \rightarrow \approx$ $\uparrow F_r \rightarrow \uparrow$
	u_{lsq}	Obtenida por métodos Schlieren	v_{ex} es la velocidad de expansión (inicialmente es muy alta y tiende a cero en volúmenes cerrados)	$u_{lsq} = \frac{1}{\rho_{sq}} \left(\frac{\dot{m}_{sq}}{A} \right)$ $u_{lsq} \xrightarrow{r \uparrow} u_l \xrightarrow{\Gamma=0} u_l^0$		Λ (corrección para tener en cuenta el espesor del frente de llama)	Inestabilidades hidrodinámicas	$\sigma = \frac{\rho_{sq}}{\rho_q}$ $\delta_l = \frac{u_l}{g}$	$\uparrow p \rightarrow \uparrow$ $\uparrow T \rightarrow \approx$
	u_{lq}	Obtenida a partir de la presión	Se relaciona con el caso ideal considerando la longitud de Markstein y la tasa de stretch: $s_l = s_l^0 - L_q \cdot \Gamma$	$u_{lq} = \frac{1}{\rho_q} \left(\frac{\dot{m}_q}{A} \right) = \frac{\rho_q}{\rho_{sq} - \rho_q} (s_l - u_{lsq})$ $u_{lq} \xrightarrow{r \uparrow} u_l \xrightarrow{\Gamma=0} u_l^0$		$\Gamma = \Gamma_a + \Gamma_c$ L_q $K = \frac{\Gamma}{\left(\frac{s_l^0}{\delta_l} \right)}$ $Ma = \frac{L_q}{\delta_l}$	Inestabilidades termodifusivas	L_q $Le = \frac{\alpha_{mezcla}}{D_{reactivo defecto}}$	$\uparrow p \rightarrow \uparrow$ $\uparrow T \rightarrow \approx$ $\cdot D_{reactivo} > D_{O_2}$ $Fr < 1 \rightarrow$ $L_q < 0 \uparrow$ $Le < 1$ $\cdot D_{reactivo} < D_{O_2}$ $Fr > 1 \rightarrow$ $L_q < 0 \uparrow$ $Le > 1$

Tabla 3.2 Tabla resumen para la velocidad de combustión calculada con técnicas Schlieren (parámetros, stretch, inestabilidades y número adimensionales)

3.5 Método de la bomba de combustión a volumen constante con registro de la evolución temporal de la presión en la bomba

Las cámaras con accesos ópticos son generalmente más complejas de diseñar, así que en algunos casos los grupos de investigación suelen optar por diseños más simples que prescindan de tales ventanas. Para estas cámaras sin ventanas, el recorrido de la llama se registra mediante sondas como termopares y sondas de ionización. Debido a la práctica uniformidad de la presión en las cámaras de combustión, en principio sólo es necesario instalar dos sondas en puntos cercanos para obtener la velocidad de la llama para la presión en la cámara en el instante de paso. Es el caso de los trabajos llevados a cabo por Nair y Gupta [141] que utilizan un método para calcular la velocidad de combustión utilizando una bomba de combustión a volumen constante usando unas sondas de ionización de forma que calculan la velocidad del frente de llama y, registrando la curva de presión simultáneamente, utilizan una fórmula para calcular la velocidad de combustión en la que se dan cita la velocidad del frente de llama, el cociente de capacidades caloríficas y la presión en una combustión adiabática. Por su parte, Parsinejad et al [5] llevan estudios de velocidades de combustión y estructura de llama usando dos recipientes a volumen constante, uno cilíndrico y otro esférico, ambos equipados con encendido centrado, un transductor de presión y sondas de ionización para monitorizar el tiempo de llegada a la pared de la llama.

También hay métodos basados en la medición de la evolución de la presión, $p(t)$, en el interior de la bomba, una vez que la llama ha crecido hasta un tamaño lo suficientemente grande como para que la variación de presión sea significativa. La relación entre la presión y la velocidad de combustión no es directa, y para ello resulta necesario aplicar un modelo como el que se verá en el siguiente capítulo, en el que se propone un modelo de n zonas (en este caso dos zonas) para la combustión, para, planteando las ecuaciones energéticas y principios termodinámicos correspondientes, calcular la velocidad de combustión a partir de la presión.

El modelo más sencillo asume que el incremento de presión es proporcional a la fracción de masa quemada, y fue introducido por primera vez por Lewis y von Elbe [118]. Metghalchi y Keck [4] utilizan la expresión que lleva su nombre para calcular la velocidad de combustión de experimentos con mezclas de propano-air en el rango de presión de 0.4 a 40atm, de temperatura de 298K a 750K y para dosados relativos de 0.8 a 1.5 en una bomba de combustión esférica a partir de la historia temporal de presión. Estos mismos autores [142] calculan la velocidad de combustión laminar de mezclas de isooctano, metanol e indoleno usando el método de la bomba de combustión a volumen constante utilizando el registro de presión, variando el dosado relativo, la presión y temperatura iniciales, y a altas temperaturas y presiones para simular el comportamiento de un MCIA. Se estudió igualmente el efecto de añadir productos de combustión a la mezcla. Demostraron que al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de combustión y al aumentar la presión y la dilución disminuye. Las máximas velocidades de combustión se dan para dosados aproximadamente iguales a 1.1 y disminuyen por encima y por debajo de este valor. Obtienen las expresiones que llevan el nombre de sus autores y que ya se detallaban al principio de este capítulo. Observaron cómo los exponentes que modifican la presión y la temperatura no dependían del tipo de combustible utilizado sino simplemente del dosado, siendo el coeficiente de la presión negativo y casi despreciable frente al de la temperatura (positivo).

También Saeed y Stone [143] basándose en este método para elaborar experimentos con metano-aire en condiciones normales, elaboran un modelo de diez zonas para el cálculo de la velocidad de combustión en un amplio rango de presión y temperatura. Sharma et al [144] [145]

establecen una expresión para la velocidad de combustión a partir de experimentos de combustión con mezclas de metano-aire registrando la evolución de la presión con el tiempo en una bomba de combustión a volumen constante y que tiene en cuenta la presión, temperatura y dosado relativo de la mezcla. Liao et al [146] determinan límites de inflamabilidad superior e inferior de una mezcla de gas natural-aire a partir de historias de presión en una bomba de combustión a volumen constante utilizando la regla de Le Chatelier y el método analítico de Sheboke. Iijima y Taneko [147] llevan a cabo un estudio experimental de los efectos de la temperatura y la presión en la velocidad de combustión de llamas de metano-aire e hidrógeno-aire usando el registro de la presión en una bomba de combustión a volumen constante. Los rangos de medida cubrieron los dosados relativos de 0.8 a 1.3 para el metano y de 0.5 a 4 para el hidrógeno. Obtienen las expresiones empíricas para las velocidades de combustión correlacionadas con la expresión de Arrhenius.

Igualmente Tinaut et al [119] desarrollan un modelo termoquímico basado en las condiciones de equilibrio desarrollado para gasificadores y caracterizan experimentalmente el gas de gasificación (mezcla de CO, H₂, CH₄, CO₂, H₂O y N₂) en una bomba de combustión en la que se han llevado a cabo la mayor parte de los experimentos mostrados en este trabajo a través del análisis de su combustión, registrando las emisiones de quimioluminiscencia de los radicales OH· y CH· y la señal de presión instantánea durante la combustión.

Garforth y Rallis [148] analizan experimentos con metano en el rango de presión de 0.06MPa a 0.228MPa y temperaturas de 290K a 525K, y utilizan este método para calcular la velocidades de combustión incluyendo los efectos despreciados por otros autores como el espesor del frente de llama, la distribución de densidad y el movimiento de gas quemado en un intento por proveer los datos de forma tan exacto como sea posible. Comparan los resultados con los obtenidos para el metano en estas mismas condiciones con los obtenidos por otras técnicas (quemador) e intentan analizar el por qué los valores obtenidos por ellos son menores que los recogidos de la bibliografía.

Dahoe [149] estudian las velocidades de combustión laminar de mezclas de hidrógeno-aire utilizando esta técnica, ajustando un modelo de equilibrio ajustado a la curva experimental presión-tiempo para ello, a condiciones normales y dosados relativos variando de 0.5 a 3.0. Las velocidades de combustión laminar de mezclas ricas de hidrógeno obtenidas en este trabajo caen en la dispersión de los datos obtenidos por otros autores en la bibliografía que utilizan métodos más avanzados y tienen en cuenta el *stretch* de llama. Sin embargo, para dosados pobres los valores son consistentemente mayores, pero sin que la desviación sea excesiva.

Este mismo autor junto con de Goey [150] aplica el mismo método pero en este caso con experimentos con metano con dosados entre 0.67 y 1.36, si bien en este caso, y en vistas de la desviación con los datos encontrados en la bibliografía, dado a que la velocidad de combustión del metano es mucho menor que la del hidrógeno, en este caso se recomienda usar el método cuando no haya otra alternativa. La causa de la discrepancia de los valores es debida al hecho de que la información experimental usada por este método es limitada para compensar los problemas que surgen de la flotabilidad (derivados del radio de la bomba de combustión utilizada. Se recomienda el uso de una bomba de radio cincuenta veces el espesor del frente de llama), inestabilidad del frente de llama y el *stretch* de llama.

Trabajos análogos a los que se llevan a cabo en esta tesis doctoral son los realizados por Uliniski et al [151], discípulos de Metghalchi, que calculan las velocidades de combustión laminar de mezclas metano-aire en el rango de presión de 1 a 3atm, temperatura de 298K a 500K, y dosados relativos de 0.65 a 1.1, y de un 0% a un 10% de diluyente, constituido por una mezcla de oxígeno y nitrógeno, para simular EGR.

En el Capítulo 5 del presente trabajo se comparará la velocidad de combustión obtenida a partir del registro de $r_{sq}(t)$ con la obtenida a partir de la evaluación de $p(t)$ según el modelo de diagnóstico de dos zonas elaborado para calcular la velocidad de combustión.

3.5.1 Llamas laminares - Medidas basadas en el registro de presión

Existen numerosos enfoques diferentes para la determinación de velocidades de combustión a partir del estudio de la presión [152] [118] [4] [153] [119]. De todos los modelos disponibles, los más ampliamente establecidos son los de Lewis y von Elbe [59] y Metgalchi y Keck [4], siendo el primero el más sencillo, como se ha dicho anteriormente, y el último en más completo y exhaustivo, como recogen Saeed y Stone [153], que han detectado pequeñas diferencias entre estos dos métodos.

Una característica común para la mayoría de los análisis a partir de la señal de presión es la hipótesis de que las zonas quemadas y sin quemar pueden separarse por una frontera de espesor despreciable que constituye lo que se ha dado en llamar frente de llama. En los apartados anteriores ya se trató la contribución los efectos del espesor de la llama, y la resultante tasa de *stretch*, sobre la velocidad de combustión de las llamas que se desarrollan.

En la Fig. 3.31 se muestra una gráfica que refleja la evolución de la presión frente al tiempo durante la combustión de una mezcla combustible-aire bajo condiciones laminares.

A continuación se explica el método propuesto por Lewis y von Elbe en 1934, para tratar en el próximo capítulo la descripción del modelo de diagnóstico de dos zonas aplicado en esta tesis para el tratamiento de la señal de la presión a fin de obtener la velocidad de combustión.

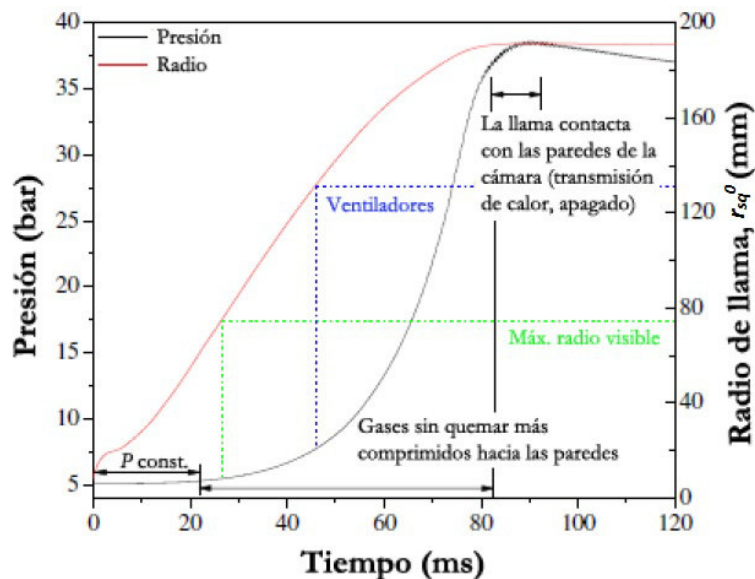


Fig. 3.31 Evolución temporal típica de la presión durante una deflagración laminar en la bomba de combustión a las condiciones iniciales $p_0=5\text{bar}$ y $T_0=360\text{K}$. Adaptada de [68]

3.5.2 El método de Lewis y von Elbe

Las hipótesis que utilizaron Lewis y von Elbe (LVE) en su método son las que se desglosan a continuación:

1. Antes del encendido de la mezcla, el gas sin quemar tiene una composición y una temperatura uniformes.

2. La llama es lisa (no celular) y se propaga de forma esférica hacia las paredes de la cámara de combustión.
3. El espesor del frente de llama es despreciable.
4. La fracción de masa quemada, Y_q , está en equilibrio termodinámico y químico local.
5. Los gases sin quemar con comprimidos isentrópicamente.
6. No hay pérdidas de calor entre los gases quemados y sin quemar, ni hacia las paredes de la vasija de combustión (combustión adiabática).
7. El aumento de presión durante la combustión se iguala en toda la cámara.

El método LVE se basa en la hipótesis de que la fracción de aumento de presión es proporcional a la fracción de masa quemada, Y_q , de manera que:

$$\frac{m_q}{m_{sq} + m_q} = Y_q = \frac{p - p_0}{p_f - p_0} \quad 3.52$$

donde p es la presión en la bomba en un instante dado, p_0 es la presión inicial previa al encendido y p_f es la presión de combustión final de los productos basada en la combustión adiabática a volumen constante.

En los experimentos, la transmisión de calor desde el frente de llama reduce la presión alcanzada al final de la combustión. En la Tabla 3.3 se muestra una comparación entre los valores teóricos y experimentales de p_f para los combustibles de trabajo en condiciones estequiométricas y $p_0=5\text{bar}$ y $T_0=360\text{K}$.

	p_f teórica (bar)	p_f experimental (bar)
nheptano	40.08	37.89
Tolueno	39.76	37.30
Mezcla 50%nheptano+50%tolueno	39.80	37.50

Tabla 3.3 Comparación entre la presión final teórica calculada por el método de LVE y la presión experimental de experimentos con nheptano, tolueno y una mezcla de nheptano y tolueno al 50% a $F_r=1$, $p_0=5\text{bar}$ y $T_0=360\text{K}$

Autores como O'Donovan y Rallis [154] utilizaron este modelo para sus propósitos de obtener las velocidades de combustión en una cámara de combustión esférica a volumen constante. Bradley y Mitcheson [152] también se apoyan en la expresión de Lewis y von Elbe para el desarrollo de su modelo predictivo de la presión en el seno de una instalación esférica.

Stone et al [155] y Mandilas [68] han observado estas desviaciones entre las medidas teóricas y las experimentales (en torno al 6% menor la experimental que la teórica). La justificación que esgrimen es que en los experimentos la transmisión de calor desde el frente de llama reduce la presión al final de la combustión.

Stone et al [155] desarrollaron un modelo de combustión multizona para las medidas a partir de la presión y encontraron que la relación presión-fracción de masa quemada se desviaba de un comportamiento lineal en un 4.5%. La máxima diferencia en las velocidades de combustión calculadas a partir de LVE y su modelo multizona calculadas en su trabajo eran cercanas al 6%. No obstante, esta diferencia reflejaba las últimas etapas de la combustión, en las que la presión en el interior de la cámara de combustión era unas siete veces mayor que la presión inicial. Para un aumento de presión del 50%, la diferencia máxima entre las velocidades de combustión según uno y otro método era menor del 1%.

La fracción de masa, Y , que al quemarse hace que la presión aumente hasta el valor p ocupa, antes del encendido, una esfera de volumen V_0 y r_0 . Este radio será:

$$r_0 = R \left(\frac{p - p_0}{p_f - p_0} \right)^{1/3} \quad 3.53$$

donde R es el radio efectivo de la bomba de combustión. El radio de la llama r_0 es un radio por debajo del cual se asume que no hay expansión de gases calientes y es proporcional a la raíz cúbica de la presión p alcanzada al quemarse Y . El volumen ocupado por la fracción de masa Y cuando se quema, pasando a ser Y_q , es una esfera de volumen V_q y radio r_q . El radio de llama r_q viene dado por:

$$r_q = R \left(1 - \frac{p_0}{p} \frac{T_{sq}}{T_0} \frac{p_f - p}{p_f - p_0} \right)^{1/3} \quad 3.54$$

donde T_{sq} es la temperatura de gases sin quemar, dada por la ecuación de la isentrópica:

$$T_{sq} = T_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\gamma_{sq}-1}{\gamma_{sq}}} \quad 3.55$$

donde T_0 es la temperatura inicial de los reactivos antes del encendido y γ_{sq} es el cociente de calores específicos (c_p/c_v) de los gases sin quemar. La combinación de las ecuaciones 3.53, 3.54 y 3.55 aporta la siguiente relación para la velocidad de combustión a partir de medidas de presión-tiempo:

$$u_{lq} = \frac{dr_0}{dt} \left(\frac{r_0}{r_q} \right)^2 \left(\frac{p_0}{p} \right)^{1/\gamma_{sq}} \quad 3.56$$

y para la velocidad del frente de llama:

$$s_l = \frac{dr_q}{dt} \quad 3.57$$

Otra forma de llegar a estas ecuaciones consiste en seguir el siguiente planteamiento. Se ha explicado que el modelo LVE asume que el incremento de presión es proporcional a la fracción de masa quemada. Se tiene por tanto que:

$$m_q = (m_{sq} + m_q) \frac{p - p_0}{p_f - p_0} \quad 3.58$$

Si ρ_0 es la densidad inicial de los gases en la bomba, y teniendo en cuenta que $m = \rho \cdot V$, la expresión anterior se puede escribir como:

$$\frac{4}{3} \pi R^3 \cdot \rho_0 - \frac{4}{3} \pi (R^3 - r_q^3) \rho_{sq} = \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot \rho_0 \left(\frac{p - p_0}{p_f - p_0} \right) \quad 3.59$$

Simplificando esta expresión y agrupando términos según el valor de la densidad:

$$R^3 \cdot \rho_0 \left(1 - \frac{p - p_0}{p_f - p_0} \right) = (R^3 - r_q^3) \rho_{sq} \quad 3.60$$

Considerando evolución adiabática, la relación entre densidades y presiones se puede calcular según:

$$p \left(\frac{1}{\rho} \right)^\gamma = cte \rightarrow \frac{\rho_0}{\rho_{sq}} = \left(\frac{p_0}{p} \right)^{1/\gamma_{sq}} \quad 3.61$$

con lo que, despejando r_q^3 en la expresión 3.60, se tiene:

$$r_q^3 = R^3 \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho_{sq}} \left(1 - \frac{p - p_0}{p_f - p_0} \right) \right] = R^3 \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho_{sq}} \left(\frac{p_f - p}{p_f - p_0} \right) \right] \quad 3.62$$

$$r_q^3 = R^3 \left[1 - \left(\frac{p_0}{p} \right)^{1/\gamma_{sq}} \left(\frac{p_f - p}{p_f - p_0} \right) \right] \quad 3.63$$

que expresa el radio del frente de llama en función de la presión.

Derivando respecto al tiempo la expresión 3.58 se tiene:

$$\frac{dm_q}{dt} = \frac{d(m_q + m_{sq})}{dt} \cdot \frac{p - p_0}{p_f - p_0} + (m_q + m_{sq}) \frac{d \left(\frac{p - p_0}{p_f - p_0} \right)}{dt} \quad 3.64$$

donde el primer sumando de la derecha es nulo puesto que la masa total se conserva. Teniendo en cuenta que p_0 y p_f son constantes:

$$\frac{dm_q}{dt} = (m_q + m_{sq}) \frac{1}{p_f - p_0} \cdot \frac{dp}{dt} = \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot \rho_0 \cdot \frac{1}{p_f - p_0} \cdot \frac{dp}{dt} \quad 3.65$$

Por otro lado, por la ecuación de conservación de la masa total:

$$\frac{dm_t}{dt} = 0 \rightarrow \frac{dm_q}{dt} + \frac{dm_{sq}}{dt} = 0 \rightarrow \frac{dm_{sq}}{dt} = - \frac{dm_q}{dt} \quad 3.66$$

Además, a partir de la definición de velocidad de combustión dada:

$$u_{lq} = \frac{1}{\rho_q} \left(\frac{\dot{m}_q}{A} \right) \quad 3.67$$

ya definida anteriormente, se tiene:

$$\dot{m}_q = - \frac{dm_{sq}}{dt} = \rho_{sq} \cdot A u_{lq} = \rho_{sq} \cdot 4\pi r_q^2 \cdot u_{lq} \quad 3.68$$

Finalmente, sustituyendo 3.63 en la ecuación anterior e igualándolo con 3.65, se obtiene:

$$- \frac{dm_{sq}}{dt} = \rho_{sq} \cdot A \cdot \left[R^3 \left[1 - \left(\frac{p_0}{p} \right)^{1/\gamma_{sq}} \left(\frac{p_f - p}{p_f - p_0} \right) \right] \right]^{\frac{2}{3}} u_{lq} = \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot \rho_0 \cdot \frac{1}{p_f - p_0} \cdot \frac{dp}{dt} \quad 3.69$$

de donde finalmente, y volviendo a hacer uso de la ecuación 3.61, se puede despejar la velocidad de combustión:

$$u_{lq} = \frac{R \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{1}{\gamma_{sq}}} \frac{dp}{dt}}{3(p_f - p_0) \left[1 - \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{1}{\gamma_{sq}}} \left(\frac{p_f - p}{p_f - p_0} \right) \right]^{\frac{2}{3}}} \quad 3.70$$

La expresión anterior muestra que la velocidad de combustión es proporcional a la derivada temporal de la presión.

Como se ha planteado en la introducción, la velocidad de combustión a partir de medidas basadas en la presión no tiene en cuenta los efectos del espesor de la llama y la tasa de *stretch* resultante. En la práctica, el frente de llama de una llama laminar incorpora un espesor de llama típicamente menor que 0.1 mm, siendo el valor exacto dependiente del tipo de combustible quemado así como de la estequiometría y de las condiciones iniciales de la mezcla. Se puede introducir el espesor de llama del Schlieren, δ_l , en la expresión 3.70 como mostró Al-Shahrany [115]:

$$u_{lq} = \frac{R \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{1}{\gamma_{sq}}} \frac{dp}{dt}}{3(p_f - p_0) \left\{ \left[1 - \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{1}{\gamma_{sq}}} \left(\frac{p_f - p}{p_f - p_0} \right) \right]^{\frac{2}{3}} + \frac{\delta_l}{R} \right\}} \quad 3.71$$

Mandilas [68] estudió la diferencia en la velocidad de combustión calculada con y sin el espesor del frente de llama para una llama laminar estequiométrica de nheptano a las condiciones iniciales de $p_0=5bar$ y $T_0=360K$. Llegó a la conclusión de que el término δ_l/R se hace muy pequeño en esas condiciones como para afectar a los resultados (provocaba diferencias del 0.1% para radios medios entre 30 y 40mm, donde se produce un aumento de presión medible). Según progresa la llama, esta diferencia decrece. Metghalchi et al. [156] constataron observaciones similares, en un trabajo en el que presentaron una versión refinada del método de Metghalchi y Keck [4]. La mejora estaba relacionada con la adición de una frontera térmica que representaba el espesor de la llama. Metghalchi et al. [156] informaron de que para radios de llama mayores de 20-30mm, el cociente entre el espesor de la llama y el radio de la misma es muy pequeño (del orden de 0.001) y, por lo tanto, los efectos de la tasa de *stretch* sobre la tasa de quemado pueden ser despreciados. Esta condición se alcanza, como ya se ha apuntado, cuando la presión comienza a crecer.

3.6 Bibliografía

- [1] J. Linnett, «The determination of fundamental flame speeds and the mechanism of flame propagation,» *Six lectures on the basic combustion process*, pp. 1-37, 1954.
- [2] A. Gaydon y H. Wolfhard, *Flames; their structure, radiation and temperature*, Chapman and Hall, 1970.
- [3] S. Turns, *An Introduction to Combustion. Concepts and Applications*, McGraw-Hill, 1996.
- [4] M. Metghalchi y J. Keck, «Laminar burning velocity of propane-air mixtures at high temperature and pressure,» *Combustion and Flame*, n° 38, pp. 143-154, 1980.
- [5] F. Parsinejad, C. Arcadi y H. Merghalchi, «Flame structure and burning speed of JP-10 air mixtures,» *Combustion science and technology*, n° 178, pp. 975-1000, 2006.
- [6] G. Andrews y D. Bradley, «Determination of burning velocities: a critical review,» *Combustion and flame*, n° 18, pp. 133-153, 1972.
- [7] G. Andrews y D. Bradley, «The burning velocity of methane-air flames,» *Combustion and flame*, n° 19, pp. 275-288, 1972.
- [8] C. Law, *Combustion Physics*, Cambridge University, 2006.
- [9] K. Kuo, *Principles of combustion*, John Wilwy & SOs, 1986.
- [10] D. Dunn-Rankin y F. Weinberg, «Location of the schlieren image in premixed flames: Axially symmetrical refractive index fields,» *Combustion and Flame*, n° 113, pp. 303-311, 1998.
- [11] M. Harris, J. Grumer, G. von Elbe y B. Lewis, «Burning velocities, quenching and stability on nonturbulent flames of methane and propane with oxygen and nitrogen,» *Third symposium on combustion, flame and explosion phenomena*, n° 3, pp. 80-89, 1949.
- [12] G. von Elbe y B. Lewis, «Theory of ignition, quenching and stabilization of flames of nonturbulent gas mixtures,» *Third symposium on combustion, flame and explosion phenomena*, pp. 68-79, 1949.
- [13] G. von Elbe y B. Lewis, «Stability and structure of burner flames,» *Journal of chemical physics*, n° 11, pp. 75-97, 1943.
- [14] G. Morgan y W. Kane, «Some effects of inert diluents on flame speeds and temperatures,» *Fourth symposium (International) on combustion*, 1953.
- [15] J. Serrano y Y. Carranza, «Análisis teórico de la combustión en quemadores de Gas Natural,» *Scientia et Technica Año XI*, n° 29, 2005.
- [16] K. Bosschart y L. de Goey, «The laminar burning velocity of flames propagating in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method,» *Combustion and flame*, n° 136, pp. 261-269, 2004.

- [17] N. Docquier, F. Lacas y S. Candel, «Closed-loop equivalence ratio control of premixed combustors using spectrally resolved chemiluminescence measurements,» *Proceedings of the combustion institute*, n° 29, pp. 139-145, 2002.
- [18] G. Gibbs y H. Calcote, «Effect of molecular structure on burning velocity,» *Journal of Chemical and engineering data*, vol. 4, n° 3, 1959.
- [19] J. Andersen y R. Fein, «Measurements of normal burning velocities and flame temperatures of Bunsen flames,» *The journal of chemical physics*, n° 17, pp. 1268-1273, 1949.
- [20] J. Chase y F. Weinberg, «The Acetylene Decomposition Flame and the Deduction of Reaction Mechanism from 'Global' Flame Kinetics,» *Proceedings Royal Society*, n° A275, p. 411, 1963.
- [21] J. Singer, J. Grumer y E. Cook, «Burning velocities by the Bunsen-burner method I. Hydrocarbon-oxygen mixtures at one atmosphere II. Hydrocarbon-air mixtures at subatmospheric pressure,» *Proceedings of the gas dynamics symposium on aerothermochemistry*, pp. 139-150, 1956.
- [22] H. Edmondson y M. Heap, «The burning velocity of hydrogen-air flames,» *Combustion and flame*, n° 16, pp. 161-165, 1971.
- [23] J. Powling, «A new burner method for the determination of low burning velocities and limits of inflammability,» *Fuel*, n° 28, pp. 25-28, 1949.
- [24] A. Egerton y S. Thabet, «Flame propagation: the measurement of burning velocities of slow flames and the determination of limits of combustion,» *Proceedings Royal Society London A*, n° 211, pp. 445-471, 1952.
- [25] I. Schoegl, «Radiation effects on flame stabilization on flat flame burners,» *Combustion and flame*, n° 159, pp. 2817-2828, 2012.
- [26] J. Botha y D. Spalding, «The laminar flame speed of propane/air mixtures with heat extraction from the flame,» *Proceedings of the Royal Society of London, serie A, Mathematical and physical sciences*, pp. 71-96, 1954.
- [27] K. Bosschaart y L. de Goey, «Detailed analysis of the heat flux method for measuring burning velocities,» *Combustion and flame*, n° 132, pp. 170-180, 2003.
- [28] L. de Goey, A. van Maaren y R. Quax, «Stabilization of adiabatic premixed laminar flames on a flat flame burner,» *Combustion science and technology*, n° 92, pp. 201-207, 1993.
- [29] D. Spalding y V. Yumlu, «Experimental demonstration of the existence of two flame speeds,» *Combustion and flame*, pp. 553-556, 1959.
- [30] R. Günther y G. Janisch, «Measurements of burning velocity in a flat flame front,» *Combustion and flame*, n° 19, pp. 49-53, 1972.
- [31] A. Konnov y I. Dyakov, «Measurement of propagation speeds in adiabatic flat and cellular premixed flames of $C_2H_6+O_2+CO_2$,» *Combustion and flame*, n° 136, pp. 371-376, 2004.
- [32] A. Konnov y I. Dyakov, «Measurement of propagation speeds in adiabatic cellular premixed flames of $CH_4+O_2+CO_2$,» *Experimental thermal and fluid science*, n° 29, pp. 901-907, 2005.

- [33] C. Wu y C. Law, «On the determination of laminar flame speeds from stretched flames,» *Symposium (International) on combustion. 20th symposium (international) on combustion*, n° 20, pp. 1941-1949, 1985.
- [34] F. Egolfopoulos, P. Cho y C. Law, «Laminar flame speeds of methane-air mixtures under reduced and elevated pressures,» *Combustion and flame*, n° 76, pp. 375-391, 1989.
- [35] J. Tien y M. Matalon, «On the burning velocity of stretched flames,» *Combustion and flame*, n° 84, pp. 238-248, 1991.
- [36] C. Vagelopoulos y F. Egolfopoulos, «Direct experimental determination of laminar flame speeds,» *27th symposium (international) on combustion*, n° 27, pp. 513-519, 1998.
- [37] C. Vagelopoulos, F. Egolfopoulos y C. Law, «Further considerations on the determination of laminar flame speeds with the counterflow twin-flame technique,» *Twenty-Fifth symposium (International) on Combustion. The combustion institute*, pp. 1341-1347, 1994.
- [38] P. Gopalakrishnan, M. Bobba y J. Seitzman, «Controlling mechanisms for low NO_x emissions in a non-premixed stagnation point reverse flow combustor,» *Proceedings of the combustion institute*, n° 31, pp. 3401-3408, 2006.
- [39] C. Law, D. Zhu y G. Yu, «Propagation and extinction of stretched premixed flames,» *Twenty-first symposium (International) on combustion/The combustion institute*, pp. 1419-1426, 1986.
- [40] G. Yu, C. Law y C. Wu, «Laminar flame speeds of hydrocarbon+air mixtures hydrogen addition,» *Combustion and flame*, n° 63, pp. 339-347, 1986.
- [41] S. Davis y C. Law, «Determination of and fuel structure effects on laminar flame speeds of C1 to C8 hydrocarbons,» *Combustion Science and Technology*, n° 140, pp. 427-449, 1998.
- [42] S. Davis y C. Law, «Air laminar flame speeds and oxidation kinetics of iso-octane and n-heptane-air flames,» *Twenty-seventh symposium (International) on combustion/The combustion institute*, pp. 521-527, 1998.
- [43] S. Davis, H. Wang, K. Brezinsky y C. Law, «Laminar flame speeds and oxidation kinetics of benzene-air and toluene-air flames,» *Twenty-sixth symposium (International) on combustion/The combustion institute*, pp. 1025-1033, 1996.
- [44] F. Egolfopoulos y C. Law, «Chain mechanisms in the overall reaction order in laminar flame propagation,» *Combustion and flame*, n° 80, pp. 7-16, 1990.
- [45] E. Mallard y H. Le Châtelier, «Combustion of explosive gas mixtures,» *Ann. Mines, Sec. IV*, pp. 8-274, 1883.
- [46] A. Lafuente Lafuente, «Metodología para el diagnóstico de la velocidad de combustión laminar de mezclas de gases combustibles a partir de la medida de la presión instantánea en una bomba de combustión a volumen constante,» 2008.
- [47] J. Combuourieu, «Méthodes de la bombe sphérique et du tube. Revue générale des résultats,» *Experimental methods in combustion research*, pp. 25-55, 1962.

- [48] M. Gerstein, O. Levine y E. Wong, «Flame propagation II. The determination of fundamental burning velocities of hydrocarbons by a revised tube method,» *Journal of the American chemical society*, n° 73, pp. 414-422, 1951.
- [49] F. van den Schoor, R. Hermanns, J. van Oijen, F. Verplaetsen y L. de Goey, «Comparison and evaluation of methods for the determination of flammability limits, applied to methane/hydrogen/air mixtures,» *Journal of hazardous materials*, n° 150, pp. 573-581, 2008.
- [50] F. Stevens, «The rate of flame propagation in gaseous explosive reactions,» *Journal of the American chemical society*, n° 48, pp. 1896-1906, 1926.
- [51] E. Fiock y C. Roeder, «The soap bubble method of studying the combustion of mixtures of CO and O₂,» *NACA Report 532*, 1935.
- [52] J. Linnett, H. Pickering y P. Wheatley, «Burning velocity determinations. Part IV-The soap bubble method of determining velocities,» *Transfers Faraday Society*, n° 47, pp. 974-980, 1951.
- [53] M. Bellenoue, T. Kageyama, S. Labuda y J. Sotton, «Direct measurement of laminar flame quenching distance in closed vessel,» *Experimental thermal and fluid science*, n° 27, pp. 323-331, 2003.
- [54] A. Oppenheim y A. Kuhl, «Energy loss from closed combustion systems,» *Proceedings of the combustion institute*, vol. 28, pp. 1257-1263, 2000.
- [55] D. Simon y E. Wong, «An evaluation of the soap bubble method for burning velocity measurements using ethylene-oxygen-nitrogen and methane-oxygen-nitrogen mixtures,» *NACA Tech. Note 3106*, 1954.
- [56] D. Simon y E. Wong, «Burning velocity measurements,» *Journal Chemical Physics*, n° 21, p. 936, 1953.
- [57] Y. Troshin y K. Shchelkin, «Spherical flame-front structure and normal burning instability,» *Izvestia Akademii Nauk*, n° 9, pp. 160-166, 1955.
- [58] C. Rallis y A. Garforth, «The determination of laminar burning velocity,» *Progress in energy and combustion science*, n° 6, pp. 303-329, 1980.
- [59] B. Lewis y G. von Elbe, «Determination of the speed of flames and the temperature distribution in a spherical bomb from time pressure records,» *Journal Chemical Physics*, n° 2, pp. 283-290, 1934.
- [60] E. Fiock y H. King, «The effect of water vapour on flame velocity in equivalent CO-O₂ mixtures,» *NACA report 531*, 1935.
- [61] E. Fiock y C. Marvin, «The measurement of flame speed,» *Chemical Review*, n° 21(3), pp. 367-387, 1937.
- [62] E. Fiock, C. Marvin, F. Caldwell y C. Roeder, «Flame speeds and energy considerations for explosions in a spherical bomb,» *NACA report 682*, 1940.
- [63] J. Grumer, E. Cook y T. Kubala, «Considerations pertaining to spherical-vessel combustion,» *Combustion and flame*, n° 3, pp. 437-446, 1959.

- [64] J. Manton, G. von Elbe y B. Lewis, «Burning-velocity measurements in a spherical vessel with central ignition,» *Symposium (International) on combustion.*, n° 4, pp. 358-363, 1953.
- [65] F. Tinaut, M. Reyes, D. Iglesias y A. Lafuente, «Análisis químico-luminiscente de una mezcla de n-heptano y tolueno en un proceso de combustión tipo HCCI,» *2nd International Congress of Energy and Environment Engineering and Management*, 2007.
- [66] F. Tinaut, A. Melgar, A. Díez, D. Sopena y M. Lapuerta, «Determinación experimental de la velocidad de combustión laminar de mezclas de gases combustibles en una bomba a volumen constante,» *XV Congreso nacional de ingeniería mecánica*, 2002.
- [67] H. Dwyer, T. Parra, F. Castro y A. Lafuente, «A modelling approach for the use of detailed kinetics in closed premixed flames,» *21st ICEDERS*, 2007.
- [68] C. Mandilas, *Laminar and turbulent burning characteristics of hydrocarbon fuels.*, Tesis Doctoral, School of Mechanical Engineering, University of Leeds, 2008.
- [69] F. Atzler, *Fundamental studies of aerosol combustion*, University of Leeds: Tesis doctoral, 1999.
- [70] M. Haq, *Fundamental studies of premixed combustion*, University of Leeds: Tesis doctoral, 1998.
- [71] J. Jayachandran, A. Lefebvre, R. Zhao, F. Halter, E. Varea, B. Renou y F. Egolfopoulos, «A study of propagation of spherically expanding and counterflow laminar flames using direct measurements and numerical simulations,» *Proceedings of the Combustion Institute*, n° 35, pp. 695-702, 2015.
- [72] J. Jayachandrian, R. Zhao y F. Egolfopoulos, «Determination of laminar flames speeds using stagnation and spherically expanding flames: molecular transport and radiation effects,» *Combustion and Flame*, n° 161, pp. 2305-2316, 2014.
- [73] M. Reyes Serrano, «Caracterización de la combustión y el autoencendido de combustibles líquidos en mezclas homogéneas para su uso en motores térmicos en modo HCCI,» 2008.
- [74] E. Hecht, *Optics*, Addison-Wesley Publishing Company, 1987.
- [75] Haber, L.C., *An investigation into the origin, measurement and application of chemiluminescent light emissions from premixed flames*, Virginia: PhD in the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 200.
- [76] L. Koopmans, J. Wallesten, R. Ogink y I. Denbratt, «Location of the first auto-ignition sites for two HCCI systems in a direct injection engine,» *SAE-2004-01-0564*, 2004.
- [77] D. Bradley, M. Haq, R. Hicks, T. Kitagawa, M. Lawes, C. Sheppard y R. Woolley, «Turbulent burning velocity, burned gas distribution, and associated flame surface definition,» *Combustion and flame*, n° 133, pp. 415-430, 2003.
- [78] L. Gillespie, M. Lawes, C. Sheppard y R. Woolley, «Aspects of laminar and turbulent burning velocity relevant to SI engines,» *SAE Technical Paper SAE 2000-01-0192*, n° 109, pp. 13-33, 2000.
- [79] Y. Huang, C. Sung y A. Eng, «Laminar flame speeds of primary reference fuels and reformer gas mixtures,» *Combustion and flame*, n° 139, pp. 239-251, 2004.

- [80] M. Zhou y C. Garner, «Direct measurements of burning velocity of propane-air using particle image velocimetry,» *Combustion and flame*, n° 106, pp. 363-367, 1996.
- [81] D. Liu y R. MacFarlane, «Laminar burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-air-steam flames,» *Combustion and flame*, n° 49, pp. 59-71, 1983.
- [82] H. Olsen, «Interferometric methods,» *Third symposium on combustion*, pp. 663-667, 1949.
- [83] A. Gaydon, *Spectroscopy of Flames*, London: Chapman and Hall, 1974.
- [84] T. Clark, «Studies of OH, CO, CH y C₂ radiation from laminar and turbulent propane-air and ethylene-air flames,» *NACA Technical Note*, n° 4266, 1958.
- [85] R. Price, I. Hurlle y T. Sudgen, «Optical studies of the generation of noise in turbulent flames,» *Twelfth Symposium (International) on combustion*, pp. 1093-1102, 1968.
- [86] H. Najm, P. Paul, C. Mueller y P. Wyckoff, «On the adequacy of certain experimental observables as measurements of flame burning rate,» *Combustion and flame*, n° 113, pp. 312-332, 1998.
- [87] M. De Leo, A. Saveliev, L. Kennedy y S. Zelepouga, «OH and CH luminiscence in opposed flow methane oxy-flames,» *Combustion and flame*, n° 149, pp. 2435-2447, 2007.
- [88] B. Higgin, M. McQuay, F. Lacas y S. Candel, «An Experimental study of the effect of pressure and strain rate on CH chemiluminescence of premixed fuel-lean methane/air flames,» *Fuel*, n° 80, pp. 1583-1591, 2001.
- [89] B. Higgins, M. McQuay, F. Lacas, J. Rolon, N. Darabiha y S. Candel, «Systematic measurements of OH chemiluminescence for fuel-lean, high pressure, premixed, laminar flames,» *Fuel*, n° 80(1), pp. 67-74, 2001.
- [90] N. Docquier, S. Belhafaoui, F. Lacas, N. Darabiha y C. Rolon, «Experimental and numerical study of chemiluminescence in methane/air high-pressure flames for active control applications,» *Proceedings of the combustion institute*, n° 28, pp. 1765-1774, 2000.
- [91] S. Krishnamahari y H. Broida, «effect of molecular oxygen in the emission spectra of atomic oxygen-acetylen flames,» *Journal of Chemical Physics*, n° 34, pp. 1709-1711, 1961.
- [92] A. Gaydon y H. Wolfhard, *Flames*, London: Chapman and Hall, 1979.
- [93] G. Glass, G. Kistiakowsky, J. Michael y H. Niki, «The oxidation reaction of acetylene and methane,» *Tenth symposium (International) on combustion*, pp. 513-525, 1965.
- [94] R. Schefer, D. Wicksall y A. Agrawal, «Combustion of hydrogen-enriched methane in a lean premixed swirl burners,» *Proceedings of Combustion Institute*, n° 29, pp. 843-851, 2002.
- [95] W. Strauss y R. Edse, «Burning velocity measurements by the constant-pressure bomb method,» *Seventh (International) symposium on combustion*, pp. 377-385, 1959.
- [96] W. Predebon, «Michigan Tech,» Mayo 2015. [En línea]. Available: <http://www.me.mtu.edu/researchAreas/aice/projects/DieselSprayResults.html>.
- [97] L. Zapata Pemberthy, *Caracterización de los procesos de inyección-combustión diésel mediante visualización y procesamiento digital de imágenes*, Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2010.

- [98] S. Sherrat y J. Linnett, «The determination of flame speeds in gaseous mixtures,» *Transfers Faraday Society*, n° 44, pp. 596-608, 1948.
- [99] F. Garner, R. Long y G. Ashforth, «Determination of burning velocities in benzene-air mixtures,» *Fuel*, n° 28(12), pp. 272-276, 1949.
- [100] J. Anderson y R. Fein, «Measurement of normal burning velocities and flame temperatures of Bunsen flames,» *Journal chemical physics*, n° 17, pp. 1268-1273, 1949.
- [101] J. Anderson y R. Fein, «Measurement of normal burning velocities of propane/air flames from shadow photographs,» *Journal chemical physics*, n° 19, pp. 441-443, 1950.
- [102] L. Tseng, M. Ismail y G. Faeth, «Laminar burning velocities and Markstein numbers of hydrocarbon/air flames,» *Combustion and flame*, n° 95, pp. 410-426, 1993.
- [103] «Science Photo Library,» 2013. [En línea].
- [104] L. Bernal y A. Roshko, «Streamwise vortex structure in plane mixing layers,» *Journal Fluid Mechanics*, vol. 170, pp. 499-525, 1986.
- [105] A. Oppenheim y A. Kuhl, «Energy loss from closed combustion systems,» *Proceedings of the combustion institute*, n° 28, pp. 1257-1263, 2000.
- [106] F. Atzler y M. Lawes, «Burning velocities in droplet suspensions,» *ILAAAS-Proceedings 14th Int. conference on liquid atomisation and spray systems*, pp. 578-583, 1998.
- [107] D. Bradley, C. Sheppard, D. Woolley y R. Greenhalgh, «The development and structure of flame instabilities and cellularity at low Markstein numbers in explosions,» *Combustion and flame*, n° 122, pp. 195-209, 2000.
- [108] M. Haq, C. Sheppard, R. Woolley, D. Greenhalgh y R. Lockett, «Wrinkling and curvature of laminar and turbulent premixed flames,» *Combustion and flames*, n° 131, pp. 1-15, 2002.
- [109] D. Agrawal, «Experimental determination of burning velocity of methane-air mixtures in a constant volume vessel,» *Combustion and flame*, n° 42, pp. 243-252, 1981.
- [110] J. Gabano, T. Kageyama, F. Fisson y J. Leyer, «Experimental simulation of engine knock by means of a preheated static combustion chamber,» *Twenty-second symposium on combustion/The Combustion Institute*, pp. 447-454, 1988.
- [111] J. Singer y G. von Elbe, «Flame propagation in cylindrical tubes near the quenching limit,» *Symposium (International) on combustion*, n° 6, pp. 127-130, 1957.
- [112] D. Bradley, M. Lawes y M. Mansour, «The problems of the turbulent burning velocity,» *Flow, turbulence and combustion*, n° 87, pp. 191-204, 2011.
- [113] M. Fairweather, M. Ormsby, C. Sheppard y R. Woolley, «Turbulent burning rates of methane and methane-hydrogen mixtures,» *Combustion and Flame*, vol. 154, n° 4, pp. 780-790, 2009.
- [114] S. Tse, D. Zhu y C. Law, «Optically accessible high-pressure combustion apparatus,» *Review of scientific instruments*, n° 75, pp. 233-239, 2004.
- [115] A. Al-Shahrany, Experimental and theoretical studies of combustion rates at high pressure, Tesis doctoral, School of Mechanical Engineering, University of Leeds, 2004.

- [116] X. Gu, M. Haq, M. Lawes y R. Woolley, «Laminar burning velocity and markstein lengths of methane-air mixtures,» *Combustion and flame*, n° 121, pp. 41-58, 2000.
- [117] M. Lawes, M. Ormsby, C. Sheppard y R. Woolley, «Variation of turbulent burning rate of methane, methanol, and iso-octane air mixtures with equivalence ratio at elevated pressure,» *Combustion science and technology*, n° 177, pp. 1273-1289, 2005.
- [118] B. Lewis y G. von Elbe, *Combustion, flames and explosions of gases*, New York: Academic Press, 1951.
- [119] F. Tinaut, A. Melgar, B. Giménez y M. Reyes, «Characterization of the combustion of biomass producer gas in a constant volume combustion bomb,» *Fuel*, n° 89, pp. 724-731, 2010.
- [120] A. Al-Shahrany, D. Bradley, M. Lawes y R. Woolley, «Measurement of unstable burning velocities of iso-octane-air mixtures at high pressure and the derivation of laminar burning velocities,» *Proceedings of the combustion institute*, n° 30, pp. 225-232, 2005.
- [121] S. Raezer y H. Olsen, «Measurement of laminar flame speeds of ethylene-air and propane-air mixtures by the double kernel method,» *Combustion and flame*, n° 6, pp. 227-232, 1962.
- [122] G. Koroll, R. Kumar y E. Bowles, «Burning velocities of hydrogen-air mixtures,» *Combustion and flame*, n° 94, pp. 330-340, 1993.
- [123] D. Bradley, P. Gaskell y X. Gu, «Burning velocities, Markstein lengths, and flame quenching for spherical methane-air flames: a computational study,» *Combustion and flame*, n° 104, pp. 176-198, 1996.
- [124] F. Weinberg, «Location of the Schlieren image in a flame,» *Fuel London*, n° 34, 1955.
- [125] M. Ormsby, *Turbulent flame development in a high-pressure combustion vessel*, Tesis. : Universtiy of Leeds, 2005.
- [126] T. Ryan y S. Lestz, «The laminar burning velocity of isooctane, nheptane, methanol, methane, and propane at elevated temperature and pressures in the presence of a diluent,» *SAE paper 800103*, 1980.
- [127] D. Bradley, R. Hicks, M. Lawes, C. Sheppard y R. Woolley, «The measurement of laminar burning velocities and markstein numbers for iso-octane -air and iso-octane-n-heptane-air mixtures at elevated temperatures and pressures in an explosion bomb,» *Combustion and flame*, n° 115, pp. 126-144, 1998.
- [128] S. Taylor y D. Smith, «Laminar burning velocities and Markstein numbers of hydrocarbon/air flames,» *Combustion and flame*, n° 102(4), pp. 526-530, 1995.
- [129] F. Williams, *Combustion Theory*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, 1985.
- [130] P. Clavin, «Dynamic behavior of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows,» *Progress in energy and combuston science*, n° 11(1), pp. 1-59, 1985.
- [131] S. Kwon, L. Tseng y G. Faeth, «Laminar burning velocities and transition to unstable flames in H₂/O₂/N₂ and C₃H₈/O₂/N₂ mixtures,» *Combustion and Flame*, n° 90, pp. 230-246, 1992.

- [132] J. Gong, C. Jin, Z. Huang y X. Wu, «Study on laminar burning characteristics of premixed high-octane-fuel-air mixtures at elevated pressures and temperatures,» *Energy and fuels*, n° 24(2), pp. 965-972, 2010.
- [133] C. Law, «Dynamics of stretched flames,» *Symposium (International) on combustion*, n° 22(1), pp. 1381-1402, 1989.
- [134] D. Bradley y C. Harper, «The development of instabilities in laminar explosion flames,» *Combustion and flame*, n° 99(3-4), pp. 562-572, 1994.
- [135] C. Bauwens, J. Bergthorson y S. Dorofeev, «Critical Peclet numbers for the onset of Darrius-Landau instability in atmospheric-pressure methane-air flames,» *25th ICDERS*, Vols. 1 de 2 Leeds, UK, 2015.
- [136] C. Bauwens, J. Bergthorson y S. Dorofeev, «Experimental study of spherical-flame acceleration mechanisms in large-scale propane-air flames,» *Proceedings of the Combustion Institute*, n° 35, pp. 2059-2066, 2015.
- [137] C. Tang, Z. Huang, C. Jin, J. He, J. Wang, X. Wang y H. Miao, «Laminar burning velocities and combustion characteristics of propane-hydrogen-air premixed flames,» *International journal of hydrogen energy*, n° 33, pp. 4906-4914, 2008.
- [138] D. Bradley, M. Lawes, K. Liu, S. Verhelst y R. Woolley, «Laminar burning velocities of lean hydrogen-air mixtures at pressures up to 1.0 MPa,» *Combustion and Flame*, n° 149, pp. 149-162, 2007.
- [139] D. Dowdy, D. Smith, S. Taylor y A. Williams, «The use of expanding spherical flames to determine burning velocities and stretch effects in hydrogen/air mixtures,» *Twenty-third symposium (International) on combustion. The combustion institute*, pp. 325-332, 1990.
- [140] S. Verhelst, R. Woolley, M. Lawes y R. Sierens, «Laminar and unstable burning velocities and Markstein lengths of hydrogen mixtures at engine-like conditions,» *Proceedings of the combustion institute*, n° 30, pp. 209-216, 2005.
- [141] M. Nair y M. Gupta, «Burning velocity measurement by bomb method,» *Combustion and flame*, n° 22, pp. 219-221, 1974.
- [142] M. Metgalchi y J. Keck, «Burning velocities of mixtures of air with methanol, isooctane, and indolen at high pressure and temperature,» *Combustion and Flame*, n° 48, pp. 191-210, 1982.
- [143] K. Saeed y C. Stone, «The modelling of premixed laminar combustion in a closed vessel,» *Combustion Theory Modelling*, n° 8, pp. 721-743, 2004.
- [144] S. Sharma, D. Agrawal y C. Gupta, «The pressure and temperature dependence of burning velocity in a spherical combustion bomb,» *Eigteenth symposium (International) on combustion / The combustion institute*, 1981.
- [145] D. Agrawal, S. Sharma y C. Gupta, «An apparatus for measuring burning velocity of initially quiescent or turbulent mixture in a closed vessel,» *Journal of physics E: Scientific instruments*, vol. 8, 1975.
- [146] S. Liao, Q. Cheng, D. Jiang y J. Gao, «Experimental study of flammability limits of natural gas-air mixture,» *Journal of Hazardous Materials*, n° B114, pp. 81-84, 2005.

- [147] T. Iijima y T. Takeno, «Effects of temperature and pressure on burning velocity,» *Combustion and Flame*, n° 65, pp. 35-43, 1986.
- [148] A. Garforth y C. Rallis, «Laminar burning velocity of stoichiometric methane-air: pressure and temperature dependence,» *Combustion and flame*, n° 31, pp. 53-68, 1978.
- [149] A. Dahoe, «Laminar burning velocities of hydrogen-air mixtures from closed vessel gas explosions,» *Journal of Loss prevention in the process industries*, n° 18(3), pp. 152-166, 2005.
- [150] A. Dahoe y L. de Goey, «On the determination of the laminar burning velocity from closed vessel gas explosions,» *Journal of loss prevention in the process industries*, n° 16, pp. 457-478, 2003.
- [151] M. Ulinski, P. Moore, M. Elia y M. Metghalchi, «Laminar burning velocity of methane-air-diluent mixtures,» *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, n° 123(1), 2001.
- [152] D. Bradley y A. Mitcheson, «Mathematical solutions for explosions in spherical vessels,» *Combustion and flame*, n° 26, pp. 201-217, 1976.
- [153] K. Saeed y C. Stone, «Measurements of the laminar burning velocity for mixtures of methanol and air from a constant-volume vessel using a multizone model,» *Combustion and Flame*, n° 139, pp. 152-166, 2004.
- [154] K. O'Donovan y C. Rallis, «A modified analysis for the determination of the burning velocity of a gas mixture in a spherical constant volume combustion vessel,» *Combustion and Flame*, vol. 2, n° 5, pp. 201-214, 1959.
- [155] R. Stone, A. Clarke y P. Beckwith, «Correlations for the laminar burning velocity of methane/diluent/air mixtures obtained in free fall experiments,» *Combustion and flame*, n° 114(3-4), pp. 546-555, 1998.
- [156] F. Rahim, M. Elia, M. Ulinski y M. Metghalchi, «Burning velocity measurements of methane-oxygen-argon mixtures and an application to extend methane-air burning velocity measurements,» *International journal of engine research*, n° 3(2), pp. 81-92, 2002.
- [157] A. Renlund, F. Shokoohi, H. Reisler y C. Wittig, «Gas-phase reactions of C₂H with O₂, H₂, and CH₄ studied via time-resolved product emissions,» *Chemical Physics Letters*, n° 84, pp. 293-299, 1981.
- [158] S. Liao, D. Jiang, Q. Cheng, Z. Huang y Q. Wei, «Investigation of the cold-start combustion characteristics of ethanol-gasoline blends in a constant-volume chamber,» *Energy & Fuels*, n° 19, pp. 813-819, 2005.

CAPÍTULO 4

Instalaciones y metodología experimental.

4.1	Introducción	117
4.2	Bomba de combustión esférica a volumen constante. Universidad de Valladolid	117
4.2.1	Descripción de la instalación.....	117
4.2.2	Metodología experimental para la bomba esférica.....	125
4.2.3	Comparación de los rangos de presión y temperatura alcanzados en la bomba de combustión y en un motor diésel convencional.	126
4.2.4	Modificación de la instalación para combustibles líquidos.....	130
4.2.5	Modelo de diagnóstico para el estudio de la combustión en una bomba de combustión esférica de volumen constante.....	138
4.2.5.1	Introducción.....	138
4.2.5.2	Tipos de modelos matemáticos.....	138
4.2.5.3	Descripción del modelo.....	139
4.2.5.4	Evaluación del modelo de diagnóstico.....	150
4.3	Bomba de combustión cilíndrica a volumen constante. University of Leeds	153
4.3.1	Descripción de la instalación.....	153

4.3.2	Preparación de la mezcla.....	160
4.3.3	Procesado de las imágenes Schlieren.....	161
4.3.3.1	Calidad de las imágenes.....	163
4.3.3.2	Resolución de la imagen y tasa de <i>frames</i> en la cámara	164
4.3.3.3	Valor umbral y segmentación	164
4.3.4	Ejemplo de resultados obtenidos a partir de técnicas Schlieren	165
4.4	Bibliografía	166

“He navegado por océanos y bibliotecas”

Herman Melville (*Moby Dick*)

4.1 Introducción

Como ya se ha comentado en el capítulo anterior, los experimentos con los que se ha intentado llegar a una serie de conclusiones en relación a la combustión de una serie de mezclas combustibles han sido llevados a cabo en dos instalaciones experimentales diferentes. El grueso de los experimentos se ha realizado en una bomba de combustión esférica a volumen constante, en la que se registra la evolución de la presión y a partir de la cual se obtiene la velocidad de combustión. Esta bomba está situada en el laboratorio del Grupo de Motores Térmicos y Energías Renovables de la Universidad de Valladolid, donde el autor ha trabajado durante cuatro años y medio. Adicionalmente, se han realizado experimentos con registro óptico del radio de llama en mezclas de nheptano-aire en una bomba de combustión cilíndrica a volumen constante, propiedad de la University of Leeds, donde el autor realizó una estancia de tres meses. Los resultados de estos experimentos se han comparado con los de los experimentos llevados a cabo en la bomba de combustión esférica de la UVA, tal como se describe en el siguiente capítulo.

A continuación se van a describir estas dos instalaciones y la metodología usada para el tratamiento de los datos registrados a fin de extraer el máximo de información posible de los mismos.

4.2 Bomba de combustión esférica a volumen constante. Universidad de Valladolid

4.2.1 Descripción de la instalación

La descripción de la instalación del grupo *MYER* de la Universidad de Valladolid en donde se han llevado a cabo experimentos de combustión con mezclas combustibles de nheptano-tolueno-aire y metano-hidrógeno-aire ha sido desglosada ampliamente en varios trabajos difundidos anteriormente [1] [2] [3] [4], si bien, llegados a este punto, se van a señalar de forma breve sus componentes más importantes con el fin de ubicar y comprender correctamente las modificaciones llevadas a cabo por el autor sobre la misma. En la Fig. 4.1 se muestra un esquema de la instalación de la Universidad de Valladolid, que fue diseñada para llevar a cabo medidas de la velocidad de combustión de mezclas de combustibles gaseosos y aire a altas presiones y temperaturas. De esta forma, la instalación se puede dividir en tres partes:

1. Bomba esférica a volumen constante

Este elemento es la parte central de la instalación y alrededor de la que gira el resto de los componentes. Es una cámara de combustión esférica, rígida, de volumen constante, de 200mm de diámetro interior (4.19dm^3), con encendido centrado y que cumple una serie de especificaciones necesarias para llevar a cabo los experimentos a realizar (ver Fig. 4.2). Construida en acero inoxidable está preparada para soportar temperaturas y presiones generadas de explosiones de presiones iniciales de hasta 20bar y temperaturas iniciales de hasta 650K, esto es, unos 400bar y 1073K de presión y temperatura final. Constructivamente consta de una base y una tapa de acero inoxidable. La tapa se atornilla a la base. Una junta anular entre ambas partes sella la unión (ver Fig. 4.3). En la Fig. 4.4 se pueden ver los conductos de entrada y salida de gases, los dos sensores que tiene acoplados (un termopar y un captador de presión piezoeléctrico) y el sistema de encendido: en la parte superior se ve la bujía y en un lateral de la bomba se puede observar la bobina y el pulsador de encendido. La base de la bomba (ver Fig. 4.3) consiste en un tocho cilíndrico de 360mm de diámetro y 140mm de alto, en cuyo interior se

encuentra labrada una cavidad semiesférica de 200mm de diámetro, generando la semiesfera inferior de la cámara de combustión. El resto de detalles que la conforman se enumeran a continuación:

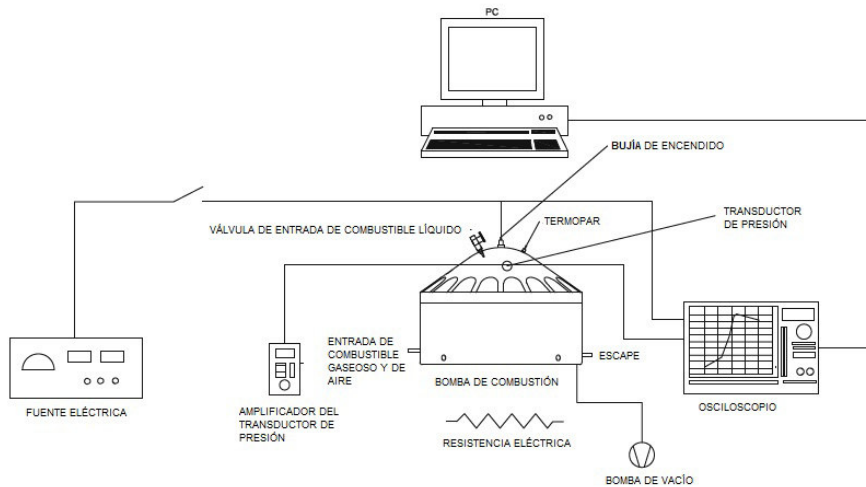


Fig. 4.1 Esquema de la instalación de la Universidad de Valladolid donde se han llevado a cabo los experimentos de combustión de mezclas combustibles registrando la evolución de la presión para el cálculo de la velocidad de combustión



Fig. 4.2 Bomba de combustión esférica a volumen constante del grupo *MYER*

- Dos pequeños orificios opuestos entre sí, que comunican la cámara de combustión con el exterior. Son la entrada y la salida de la cámara de combustión. Por uno de ellos se introducen los gases de la mezcla y por el otro se sacan los gases producto de la combustión.

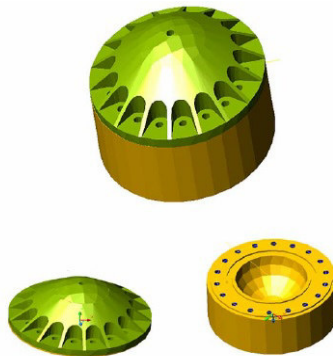


Fig. 4.3 Diseño tridimensional de la bomba de combustión esférica a volumen constante original

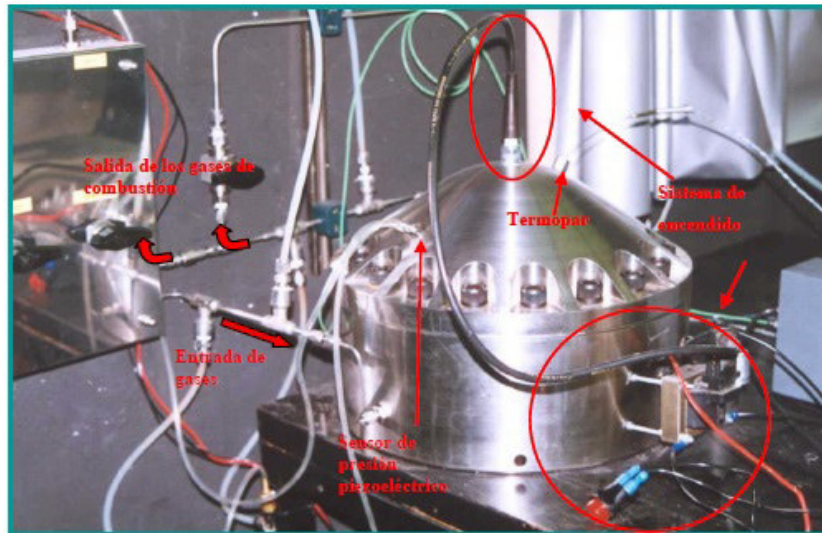


Fig. 4.4 Bomba de combustión esférica a volumen constante

- Pequeño taladro ciego con eje el de la vertical de la esfera, donde se rosca una varilla que va desde el extremo inferior de la esfera hasta el centro geométrico, y que hace la función de electrodo de tierra. De este modo se consigue un encendido centrado.
- Alojamiento de forma anular para la junta situado en la cara superior, concéntrica y exterior a la cavidad semiesférica.
- Dieciocho taladros verticales para atornillar la tapa, situados en la cara superior y repartidos uniformemente a lo largo de una circunferencia exterior a la junta.
- Cuatro orificios exteriores y ciegos, donde se alojan sendas resistencias de 1kW con el propósito de calentar la bomba, situados en un plano horizontal, por debajo de la cavidad esférica.
- Cuatro taladros ciegos en la cara inferior de la base que permite suspender el conjunto mediante cuatro pernos sobre la mesa donde va anclado. De esta forma se puede colocar bajo la bomba una capa de aislante térmico (ver Fig. 4.5).

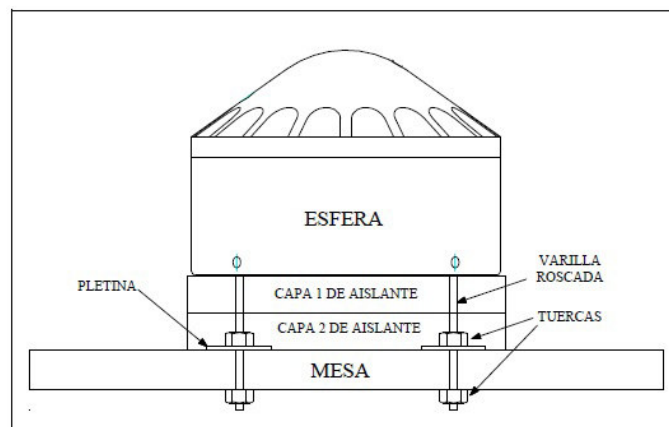


Fig. 4.5 Esquema del montaje de la base del aislante. Adaptada de [2].

La tapa de la bomba, al contrario que la base, no es un tocho sino que refleja en su exterior la forma semiesférica del recinto que engendra. Su diseño fue concebido

para soportar las altas tensiones a las que será sometida, y presenta un espesor mínimo de 20mm. Los detalles que la conforman son:

- Orificio roscado y pasante en el eje vertical de la esfera, donde se coloca el electrodo positivo o bujía, que con el que se coloca en la base van a formar el *spark gap*.
- Orificio roscado y pasante de eje radial a 60° del eje vertical donde se aloja el captador de presión piezoeléctrico que registra las variaciones instantáneas de presión durante la combustión.
- Orificio roscado y pasante de eje radial a 30° del eje vertical y opuesto al anterior. En él se coloca una carcasa protectora donde se aloja el termopar que registra la temperatura de la mezcla antes de la combustión.
- Saliente de forma anular para aprisionar la junta situado en la cara inferior.
- Dieciocho taladros verticales para atornillarla a la base y repartidos uniformemente a lo largo de una circunferencia exterior a la junta.

Por otra parte, para minimizar las pérdidas de calor al exterior, el conjunto de la bomba se aísla del exterior con lana de roca.

2. Línea de gases

Se entiende por línea de gases los distintos conductos, válvulas, reguladores, botellas, etc, que permiten manipular los gases de la mezcla para transferirlos correctamente (de forma segura y precisa) hasta la bomba, así como la posterior expulsión de los productos de combustión al exterior (no hay que perder de vista que la bomba en un primer momento sólo podía albergar la combustión de sustancias gaseosas). Los gases que se pueden introducir a la bomba son metano, hidrógeno, dióxido de carbono, nitrógeno, monóxido de carbono y aire. Cada uno de estos gases se encuentra almacenado puro en una botella a alta presión, cada una de las cuales dispone de un regulador de presión. El aire también se puede extraer de la línea de aire comprimido de la instalación del laboratorio del grupo *MYER*. Mediante el método de las presiones parciales se introducen estos gases uno a uno en la bomba.

El motivo por el que se eligieron estos cinco gases es porque son el producto de la gasificación de residuos biomásicos lignocelulósicos que, en un principio, fue para el estudio del cual se proyectó la instalación.

Debido al peligro potencial que tienen los gases combustibles o explosivos como el metano, el hidrógeno y el monóxido de carbono (sobre todo el carácter tóxico de este último), las botellas que contienen estos gases se deben colocar en cabinas especiales. Los dos gases con mayor riesgo de inflamabilidad (metano e hidrógeno) se han colocado en una cabina y en la otra se ha dispuesto el monóxido de carbono. Estas cabinas están continuamente ventiladas y comunicadas con el exterior del laboratorio a fin de eliminar las posibles consecuencias de fugas de estos gases para las que, por otra parte, se ha dispuesto de un sistema de detección compuesto de dos sensores que localizan fugas de metano e hidrógeno y monóxido de carbono respectivamente. Estos dos sensores envían una señal a una central de detección situada en el exterior de la sala de medida y debajo del cuadro eléctrico de control de la extracción. Esta señal de detección indica el porcentaje de gas inflamable (metano o hidrógeno) y el número de partes por millón de monóxido de carbono disueltos en el aire.

La salida de cada una de las botellas confluye en un panel de control de gases que mediante un conjunto de válvulas de cierre y de regulación fina de caudal permite controlar el trasiego de los distintos gases a la bomba permitiendo la síntesis de las

distintas mezclas en la cámara de combustión (ver Fig. 4.6). Una vez realizado el ensayo de combustión, será necesario evacuar los productos de combustión residentes en la bomba. Para ello, la instalación cuenta con un conducto de salida que a su vez se bifurca en dos salidas controladas por sendas llaves de bola. La primera de ellas va al exterior a través del mismo extractor del mismo extractor que se emplea en las cabinas de las botellas de gases. La segunda salida va al interior del recinto. Esta tiene menos pérdidas y los gases salen mucho más rápido que por la otra salida, pero sólo se puede utilizar para expulsar gases que no sean peligrosos. A su vez, esta salida se vuelve a bifurcar en dos, también controladas con válvulas. Una sale sin más al recinto, y la otra lo hace a través de una bomba de vacío, que se utiliza para realizar vacíos en la cámara de combustión y preparar ésta para nuevas combustiones.

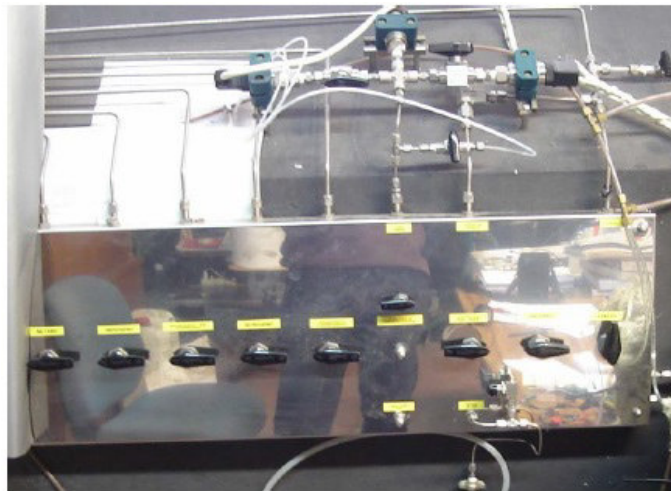


Fig. 4.6 Panel de regulación de la instalación

3. Instrumentación

Se trata de los captadores, sensores, controladores, adquisición de datos, etc, necesarios para el correcto funcionamiento de la instalación. Las dos variables fundamentales a controlar en una mezcla son la presión y temperatura.

La presión en el interior de la cámara se mide durante dos etapas del experimento: una es en la etapa de síntesis de la mezcla y otra es en la etapa de combustión. La medida de ambas se realiza de forma totalmente diferente debido a su distinta naturaleza: mientras que en la síntesis de la mezcla la presión varía lentamente, en la combustión lo hace de forma muy violenta. Así pues, la presión de llenado se mide mediante tres captadores Druck tipo PTX 1400 que miden en el rango que va de 0-2.5bar, 0-10bar y de 0-20bar. Son transductores piezo-resistivos, cuya esencia para llevar a cabo la medición se basa en el cambio o deformación que se produce en la resistencia de un material por la acción de la presión en un medio. Este transductor va montado en un circuito que transforma las variaciones de presión en una señal de tensión. Estos reguladores se encuentran encima del panel regulador de gases (ver Fig. 4.6), ya que la presión máxima que resiste cada sensor sin deteriorarse es el doble de su fondo de escala, por lo que no están ubicados directamente en la bomba, donde estarían expuestos a las altas presiones que se alcanzan en una combustión, sino en un ramal del conducto de entrada de la misma que, durante la combustión, se aísla de la bomba cerrando la válvula de alta presión del conducto de entrada. La razón de que existan tres captadores es para conseguir mayores precisiones en las medidas de baja presión, ya que la resolución de dichos

captadores es del 0.25% sobre el fondo de escala, de esta forma, dependiendo de la presión inicial a la que se vaya a llevar a cabo la combustión, se utilizará uno u otro para aumentar la precisión de la medida y disminuir el error. Se puede observar que los dos captadores para rangos menores, llevan sendas válvulas de cierre para protegerlos cuando se alcanzan presiones superiores a las de su rango de medida. Por otra parte, la medida de la presión en la combustión es muy delicada, pues en un intervalo de tiempo del orden de unas pocas décimas de segundo se pueden producir variaciones de presión del orden de varios bares. Para su medición se emplea un transductor piezoeléctrico que mide la presión dinámica en el interior de la cámara de combustión, es decir, su medición de la presión no es absoluta sino que medirá cambios o saltos de presión. Los transductores de presión piezoeléctricos se basan en el fenómeno de la piezoelectricidad que se produce en determinados cristales cuando al ser sometidos a tensiones mecánicas experimentan una polarización eléctrica, por lo que se produce una diferencia de potencial debida a las cargas de la superficie del cristal. La tensión producida depende de las tensiones mecánicas en el cristal, debidas a los cambios de presión en el medio. El transductor de presión piezoeléctrico utilizado es un modelo Kistler 7063 que puede medir en un rango de 0 a 200bar, soporta sobrecargas de hasta 250bar y tiene una resolución de 0.5% sobre el fondo de escala. El transductor va conectado a un amplificador (modelo Kistler 5007), y de ahí se introduce la señal a la tarjeta de adquisición, que la transmite al ordenador. Este sensor se ve sometido a altas temperaturas. Por una parte está en contacto con el interior de la cámara, por lo tanto soporta las temperaturas que se generan en la combustión. Por otra está roscado a la pared de la cámara de combustión, la cual se puede llegar a calentar hasta 400°C. Como protección dispone de un sistema de refrigeración por agua. Para ello posee dos tubos de acero, uno de entrada y otro de salida, por los que se debe suministrar y canalizar al exterior respectivamente agua. Esto se lleva a cabo a través de dos tubos de plástico que se conectan a los del captador (ver Fig. 4.7). La curva de calibración se muestra en la Fig. 4.8.

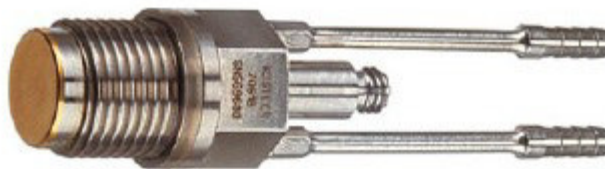


Fig. 4.7 Transductor de presión piezoeléctrico

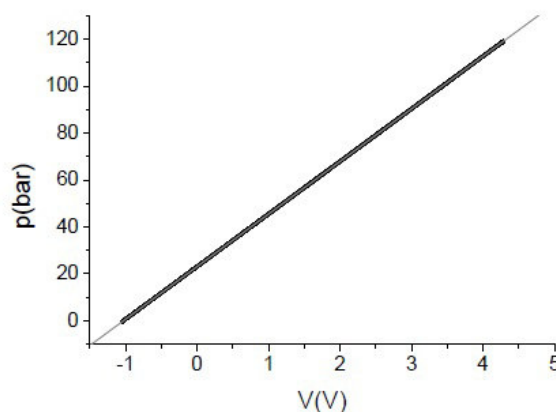


Fig. 4.8 Curva de calibración del transductor de presión piezoeléctrico Kistler 7063. Adaptada de [3]

El ajuste lineal de esta curva de calibración se muestra en la siguiente ecuación:

$$p(\text{bar}) = m \cdot V(V) + p_0 \quad 4.1$$

donde $m = 23.06 \pm 3.05 \cdot 10^{-4}$ es la pendiente de la curva y p_0 es la presión inicial de la bomba.

La pendiente de la curva de calibración es el producto de la relación de transformación del transductor piezoeléctrico (RT en $\text{bar} \cdot V^{-1}$) por la escala del amplificador (S en mV), que es la inversa del ganancia del mismo. La escala del amplificador se muestra en la tabla a continuación.

Escala (S)	5m	10m	20m	50m	100m	200m
p_{max} (bar)	2.8	5.6	11.2	28	56	112

Tabla 4.1 Valores de la escala del amplificador del transductor piezoeléctrico dependiendo de la presión máxima alcanzada

La ecuación global para la conversión de la señal del transductor piezoeléctrico es:

$$p(\text{bar}) = p_0 + S \cdot RT \cdot V \quad 4.2$$

donde $RT = 112.14 \text{ bar} / V$.

Para conseguir la mayor resolución y precisión, se debe utilizar la escala (S) más pequeña entre las escalas posibles. En la Tabla 4.1 se muestran los valores de la escala dependiendo de la presión máxima que se alcance en el interior de la bomba de combustión.

Por otro lado, el control de la temperatura, necesario para sintetizar una mezcla en el interior de la cámara de combustión, se lleva a cabo con la ayuda de un termopar de aislamiento mineral, con terminación en cable e introducido en una carcasa de acero que lo protege de las altas presiones y temperaturas que se generan en la esfera durante la combustión. Consta de un circuito formado por dos metales diferentes que producen un voltaje dependiendo de la diferencia de temperatura entre sus extremos, es decir, entre el punto caliente y el punto frío, efecto Seebeck. El termopar es de 15mm de longitud y 1.5mm de diámetro y es de clase J , nomenclatura que lo hace válido para medir en un rango de temperaturas comprendido entre -50°C y 700°C .

Para llevar a cabo experimentos a una temperatura inicial mayor que la temperatura ambiente se precisa de un sistema de calentamiento de la esfera que en este caso está compuesto por cuatro resistencias eléctricas de 1kW de potencia cada una embebidas en la base de la esfera y repartidas uniformemente cada 90° . El calentamiento de la esfera está comandado por un controlador PID que posee un display donde se muestra la temperatura objetivo que se introduce manualmente y la temperatura en la cámara. Se encarga de alcanzar y mantener la temperatura objetivo. El PID utilizado en esta tesis es el modelo TTM-104 de Toho, con valores de regulación: proporcional 34.5, integral 3000, y derivativo 0. El proporcional indica la velocidad con la que la temperatura se acerca al punto de consigna, el integral es el ajuste fino de dicho valor, y el derivativo es cero porque el sistema no puede hacer que se obtengan valores negativos de la temperatura, es decir, no es posible disminuir la temperatura de la bomba con las resistencias eléctricas funcionando, sólo pueden hacer que aumente la temperatura.

El sistema para producir el encendido forzado de la mezcla combustible en el centro de la cámara de combustión está formado por un cargador de baterías que se emplea

como fuente de alimentación de 12V de corriente continua, una bobina, un par de electrodos entre los que salta la chispa y un interruptor para provocar la misma. El encendido de la mezcla se produce cuando la energía eléctrica suministrada por la bujía se transforma en energía térmica suficiente para que el volumen crítico comprendido entre los dos electrodos alcance las condiciones óptimas para encenderse e iniciar la combustión mediante la propagación de un frente de llama esférico.

El electrodo de tierra es una varilla de 3mm de diámetro que está roscada en el punto inferior de la cámara y se eleva verticalmente justo hasta el centro de la misma. El electrodo positivo es una bujía de automoción a la que se realizan una serie de operaciones de mecanizado con el fin de adaptarla a las necesidades del experimento. Estas operaciones de conformado son el corte de la rosca de la bujía, con el fin de que el extremo de ésta quede lo suficientemente alejada de la punta del electrodo y evitar así que salte la chispa en este punto, cortar un trozo de la punta del aislante con el fin de dejar al descubierto una longitud de electrodo positivo de 2.5 a 3mm, necesarios para llevar a cabo la posterior operación de roscado y finalmente mecanizar una rosca en la punta del electrodo positivo, que permita roscarla a un hembrón, el cual llevará roscado por la otra cara una varilla cuya longitud se podrá variar con el fin de conseguir la distancia entre electrodos en el centro de la esfera que sea necesaria. Las bujías que se han empleado en el montaje han sido NGK, concretamente los modelos BKR6EK o PLFR5A. Las bujías de esta marca no parecen sufrir deterioro cuando la temperatura de la bomba se eleva hasta los 300°C.

La distancia de separación entre los electrodos es un parámetro a tener en cuenta para conseguir el encendido satisfactorio, que se consigue cuando un volumen crítico, cuyo diámetro coincide con la separación entre electrodo (*spark gap*), alcanza la energía térmica necesaria para iniciar el proceso de combustión y comenzar la propagación de un frente de llama a partir de dicho volumen crítico. Para que dicho frente de llama progrese, la variación de la entalpía entre la zona de quemados, h_q , y el frente de llama, h_f , debe ser positivo para que la temperatura del frente vaya aumentando a medida que se propaga por la cámara de combustión. Calculando estas dos entalpías, teniendo en cuenta que la presión se considera constante a lo largo y ancho de la cámara de combustión y que ésta es esférica, se llega a que el radio del volumen crítico r_c viene dado por la ecuación [3]:

$$r_c \geq \delta \left(1 + \sqrt{2}\right) \quad 4.3$$

donde δ es el espesor de llama.

Y, por lo tanto, la energía E_{min} necesaria para encender el volumen crítico en una esfera viene dado por:

$$E_{min} = V_c \cdot \rho \cdot c_p \cdot \Delta T = \frac{4}{3} \pi \delta^3 \left(1 + \sqrt{2}\right)^3 \rho \cdot c_p \left(T_f - T_0\right) \quad 4.4$$

donde V_c es el volumen crítico de encendido de llama, c_p es el calor específico de la mezcla a presión constante, y T_f y T_0 marca el incremento de temperaturas.

Von Elbe et al [5] [6] determinan las energías de encendido mínimas para varias mezclas de hidrocarburos parafínicos desde etano a nheptano, determinando que las energías mínimas viran al lado rico de dosados cuando aumenta el número de átomos de carbono en la serie parafínica, siendo el efecto de la estructura molecular para el mismo número de átomos de carbono pequeño. La energía requerida para el

encendido decrece cuando el contenido de oxígeno aumenta e incrementando la presión inicial.

Se dispone igualmente de un circuito para el disparo del trigger con el que se pretende simultanear de forma automática el salto de la chispa con el inicio de adquisición de la presión en la cámara de combustión.

Finalmente, la adquisición de datos se hace a través de una tarjeta de adquisición modelo PCL-812PG conectada en un PC o bien mediante el registro directo en un osciloscopio a una tasa de muestreo de 20kHz y su posterior volcado a un PC. Para la conexión de los distintos sensores a sus correspondientes canales en la tarjeta, se dispone de un módulo de conexiones externo. Las características de la tarjeta para la conversión analógica digital son las siguientes:

- 16 canales con una resolución de 12 bits
- Rango de entrada (programable por software): $\pm 10V$, $\pm 5V$, $\pm 2.5V$, $\pm 1.25V$, $\pm 0.625V$, $\pm 0.3125V$. Se emplea el rango $\pm 5V$
- Modos en trigger; por software, por placa o externo
- Transferencia de datos: control por programa, por interrupción o DMA
- Incertidumbre: 0.01% de la lectura ± 1 bit
- Velocidad de conversión: 30kHz máximo (programable por software)

Una panorámica general de la instalación es la que se puede apreciar en la Fig. 4.9.



Fig. 4.9 Panorámica general de la instalación

4.2.2 Metodología experimental para la bomba esférica

Cuando se llevan a cabo experimentos con combustibles líquidos a condiciones ambiente, las mezclas son previamente preparadas en base volumétrica. Para llevar a cabo un experimento la bomba se calienta a la temperatura deseada y se llena con la mezcla combustible/aire usando el método de las presiones parciales. Después de haber realizado el experimento, se limpia la bomba tres veces con aire (venteo) para eliminar cualquier producto residual de la combustión anterior antes de preparar la muestra pertinente. Después se inyecta el combustible en la cámara de combustión con la ayuda de una jeringuilla a través del conjunto válvula de bola+aguja aprovechando el vacío existente en el interior de la cámara después de haber realizado el tercer proceso de venteo, cuya mezcla, en el caso de varios combustibles, se habrá elaborado con anterioridad. Se espera cinco minutos para permitir la evaporación total del

combustible. A continuación se llena la bomba con el aire o con una combinación específica de gases (O_2 , N_2 , CO_2 , etc) a su correspondiente presión parcial. La cantidad de gas es determinada por el incremento en la presión que añade cada componente (previamente computado a partir del método de presiones parciales). La mezcla así preparada se deja durante otros cinco minutos para asegurar un buen mezclado y que dicha mezcla esté en reposo para evitar que el movimiento inicial de la mezcla gaseosa distorsione la medida y el objetivo de obtener la velocidad de combustión laminar. Para demostrar que este tiempo de reposo es el adecuado para llevar a cabo todos los experimentos, a continuación se muestra un estudio de cuatro experimentos en las mismas condiciones variando el tiempo de mezcla (1', 3', 5', 30'). Como se puede ver en la Fig. 4.10, las curvas de presión no cambian a partir de los 3', siempre tomando en cuenta las posibles fugas durante el tiempo de mezcla, por lo que el tiempo de mezcla fue establecido en 5'.

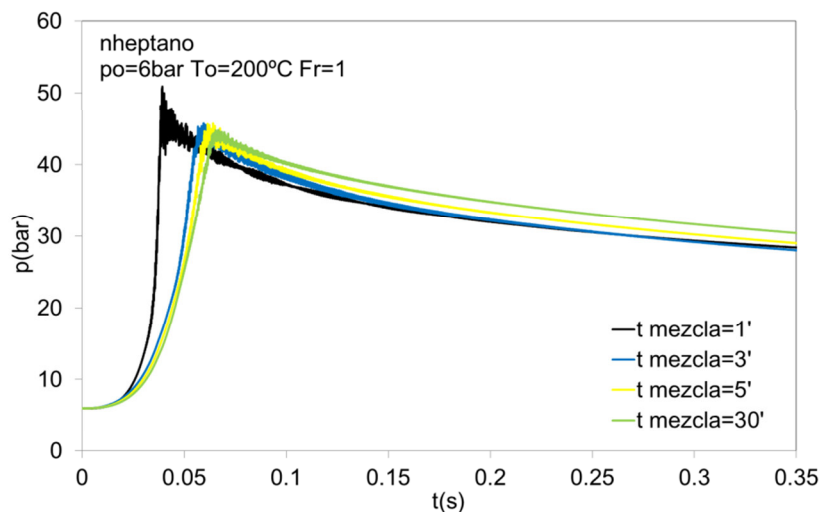


Fig. 4.10 Curvas de presión de un experimento de nheptano variando el tiempo de mezcla

En resumen, el proceso experimental y el objetivo que se persigue con los mismos se resumen a continuación en los siguientes puntos de forma cronológica:

- Llenado de la cámara de combustión
- Proceso de combustión y registro de la evolución de presión
- Usando un modelo de diagnóstico de dos zonas, analizar la presión medida en la bomba y obtener la velocidad de combustión laminar
- Repetir los tres primeros pasos para distintas condiciones iniciales
- Ajustar los datos experimentales a la correlación de la velocidad de combustión

4.2.3 Comparación de los rangos de presión y temperatura alcanzados en la bomba de combustión y en un motor diésel convencional.

Antes comenzar con la descripción de las modificaciones que se han llevado a cabo para adaptar la instalación original para aumentar su versatilidad y poder elaborar experimentos con combustibles líquidos a condiciones ambiente y estudiar la quimioluminiscencia de la llama, se ha querido hacer una comparación de los rangos de presión y temperatura alcanzados en las condiciones de operación de la bomba con respecto a los propios de los motores diésel para obtener de esta forma un encuadre cuantitativo de las magnitudes con las que se va a trabajar. Para ello, se va a imponer como hipótesis que la combustión de la mezcla aire-combustible es

idealmente un proceso adiabático, por lo que la mezcla de reactivos sin quemar (combustible+aire) seguirá una ecuación del tipo:

$$p \cdot V_{sq}^{\gamma_{sq}} = cte \rightarrow p^{1-\gamma_{sq}} \cdot T_{sq}^{\gamma_{sq}} \quad 4.5$$

Donde p es la presión, V_{sq} es el volumen, T_{sq} es la temperatura y $\gamma_{sq} = c_{psq}/c_{vsq}$, siendo c_{psq} y c_{vsq} las capacidades caloríficas de la mezcla a presión y volumen constante respectivamente.

Generalizando para dos puntos cualesquiera:

$$\frac{T_{sq2}}{T_{sq1}} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma_{sq}-1}{\gamma_{sq}}} \quad 4.6$$

Los valores máximos de presión y temperatura que se pueden alcanzar dentro de la bomba de combustión a volumen constante partiendo de las condiciones iniciales a las que se puede situar la mezcla vendrán determinados por un balance energético considerando el estado final en el que se ha quemado toda la masa fresca y el estado inicial en el que se tiene la masa fresca original a una determinada temperatura inicial. Así pues:

$$m_{sq} \cdot c_{vq} \cdot T_{fq} = m_{sq} \cdot c_{vsq} \cdot T_{0sq} + m_F \cdot PCI \quad 4.7$$

donde m_{sq} y m_F es la masa de la mezcla combustible-aire y de combustible respectivamente, T_{fq} y T_{0sq} es la temperatura final de los quemados e inicial de la mezcla sin quemar respectivamente y PCI es el poder calorífico inferior del combustible. Se va a hacer la aproximación de que la capacidad calorífica a volumen constante de los quemados y de la masa fresca inicial es igual ($c_{vq} = c_{vsq} = c_v$). Despejando de 4.3:

$$\frac{T_{fq}}{T_{0sq}} = 1 + \frac{m_F}{m_{sq}} \frac{PCI}{c_v \cdot T_{0sq}} = 1 + F \frac{PCI}{c_v \cdot T_{0sq}} \quad 4.8$$

donde F es el dosado de la mezcla $F = m_F/m_{sq}$.

Suponiendo que la mezcla se comporta como un gas ideal:

$$p_0 \cdot V_{sq} = n \cdot R \cdot T_{sq} \quad 4.9$$

donde n es el número de moles y R es la constante de los gases ideales.

En este caso, por estar trabajando con el mismo volumen en la situación inicial y en la final, se obtiene:

$$\frac{p_f}{p_0} = \frac{T_{fq}}{T_{0sq}} \quad 4.10$$

Llegándose finalmente a:

$$\frac{p_f}{p_0} = 1 + \frac{m_F}{m_{sq}} \frac{PCI}{c_v \cdot T_0} = 1 + F \cdot \frac{PCI}{c_v \cdot T_0} \quad 4.11$$

De esta ecuación se puede despejar p_f y con este valor se puede acudir a la ecuación de la adiabática 4.2 y obtener de esta forma el valor de T_f a partir de unos valores iniciales dados T_0 y p_0 . Suponiendo valores numéricos representativos de los combustibles utilizados, se han elegido los siguientes datos:

$$c_v = 900 \frac{J}{kg \cdot K}$$

$$F = \frac{1}{14.5} - \frac{1}{15.5}$$

$$PCI = 44 \frac{MJ}{K}$$

$$\gamma_{sq} = 1.4$$

para el rango de condiciones iniciales que se pueden alcanzar en la bomba de combustión a volumen constante:

$$p_0 = 1 - 25 \text{ bar}$$

$$T_0 = 25 - 250^\circ \text{ C}$$

Con este desarrollo se ha encontrado el rango máximo de presión y temperatura al que se puede llevar la mezcla sin quemar en el interior de la bomba de combustión una vez que se ha iniciado la combustión inicial por encendido provocado para, de esta forma, estudiar si se entra o no dentro del rango correspondiente a las condiciones de presión y temperatura alcanzadas en el *MEC* una vez finalizada la carrera de compresión, momento en el cual se inicia la combustión. Los datos relativos a las condiciones de presión y temperatura al final de la carrera de compresión en motores *MEC*, que son los interesantes a la hora de observar las condiciones de autoencendido que se deben de dar en la instalación descrita durante este capítulo para simular el comportamiento del autoencendido en diésel, se han obtenido de los indicados por Jívaj y Máslov [7] y Muñoz y Payri [8] y se muestran a continuación:

-Final de la carrera de compresión en un motor *MEC*

·Rango de temperaturas: 700K-900K

·Rango de presiones: 35bar-55bar (140bar para *MEC* sobrealimentado)

Durante la elaboración de esta tesis doctoral, en particular en el Capítulo 6 relativo al estudio de mezclas de nheptano-tolueno, se ha considerado las condiciones en un motor térmico (denominadas en la bibliografía con su término en inglés *engine-like conditions*) como aquellas de hasta valores de presión de 50bar y de temperatura de hasta 900K.

De esta manera, una vez trazadas las adiabáticas de la bomba, se procederá a calcular las adiabáticas por las que discurre la compresión del motor *MEC* suponiéndole al mismo una relación de compresión de $r=16$ (aspiración natural). Además, para calcular el rango de temperaturas alcanzadas en un motor *MEC* sobrealimentado con refrigeración después de la compresión del turbo (motor con *intercooler* para aumentar la densidad del aire enfriándolo) se supone que la relación de compresión del mismo es $r=8$, utilizándose para ello junto con la ecuación 4.6 la relación:

$$r = \frac{V_1}{V_2} \tag{4.12}$$

que junto a la ecuación de los gases ideales daría como resultado que:

$$\frac{p_2}{p_1} = r^{\gamma_{sq}} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = r^{\gamma_{sq}-1} \tag{4.13}$$

Asimismo, el dosado considerado para un *MEC* será $F=1/25$.

Con todas estas premisas ya se está en disposición de representar la gráfica de temperatura frente a presión característica de las curvas adiabáticas para comparar el rango de aplicación de la bomba con respecto a las condiciones de compresión de los motores diésel en coordenadas cartesianas (ver Fig. 4.11) y en coordenadas logarítmicas (ver Fig. 4.12).

Como se puede observar en ambos gráficos, buena parte del rango de la compresión del motor diésel queda dentro del polígono de lados amarillos representativo de las condiciones alcanzadas durante la combustión en la bomba, teniéndose que partir en la instalación de unas determinadas condiciones de presión y temperatura englobadas por el dominio que acotan las adiabáticas (polígono de lados en verde) que pasan por los puntos extremos del rango de compresión del motor para así poder llegar a las mismas desde la presión y temperatura inicial de la bomba. Este área será al que se tiene que restringir los ensayos en la instalación si de lo que se trata es de alcanzar el autoencendido en condiciones de un *MEC*.

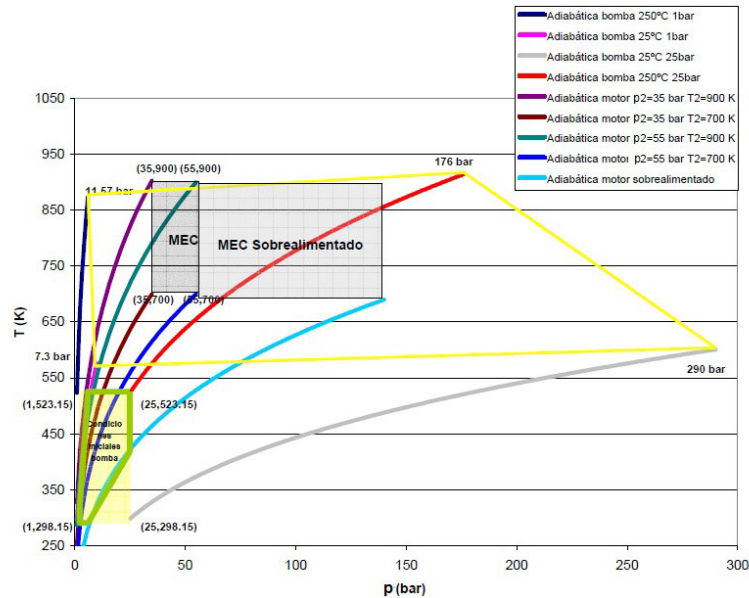


Fig. 4.11 Región de trabajo de la bomba de combustión a volumen constante frente a la de un motor *MEC* en coordenadas cartesianas

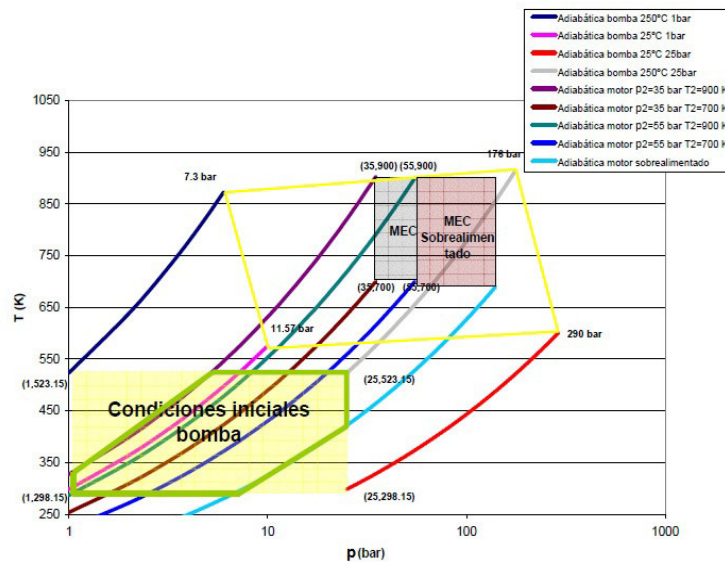


Fig. 4.12 Región de trabajo de la bomba de combustión a volumen constante frente a la de un motor *MEC* en coordenadas logarítmicas

4.2.4 Modificación de la instalación para combustibles líquidos

Una vez descrita la instalación, se enumeran a continuación los cambios y modificaciones realizados sobre ella a fin de adaptarla al uso de combustibles líquidos y al estudio de la quimioluminiscencia durante la combustión. Todas las modificaciones llevadas a cabo se han efectuado sobre la tapa de la bomba de combustión:

- Para empezar, lo primero en lo que se pensó fue en adaptar la bomba de combustión al uso de combustibles líquidos. Hasta ese momento, la instalación únicamente podía albergar ensayos de combustión de mezclas realizadas con sustancias gaseosas. Pero en vistas de que se quería ampliar el rango de utilización a combustible líquidos con las ventajas y el amplio abanico de posibilidades que ello reportaba, puesto que la mayor parte de combustibles utilizados hoy en día en automoción y, sobre todo, sus sustitutos a nivel de laboratorio, se comercializan en estado líquido. De esta forma, se llegó a la conclusión de que la mejor forma de adaptar la esfera a los nuevos requisitos era mediante la utilización de una válvula de bola de acero inoxidable de una serie con un asiento de material para el servicio a alta temperatura (serie H6880) con un orificio de 1/8" para, a través de ella, introducir las sustancias líquidas. Además, para conectar la válvula a la bomba, se adquirió un adaptador con un diámetro interior igual al de la válvula. En un primer momento, debido a la longitud del conjunto válvula-adaptador-pared de la bomba, se pensó en la manera de introducir la cantidad de combustible líquido calculado en masa o en volumen salvando esa longitud, optándose por la solución de utilizar jeringuillas provistas de agujas epidurales de gran longitud (13cm) para la introducción del combustible líquido. El ángulo de inclinación del taladro mecanizado en la tapa de la esfera para el conjunto válvula-adaptador fue de 30° respecto a la vertical para facilitar la maniobrabilidad. Una panorámica general del conjunto se puede observar en la Fig. 4.13.

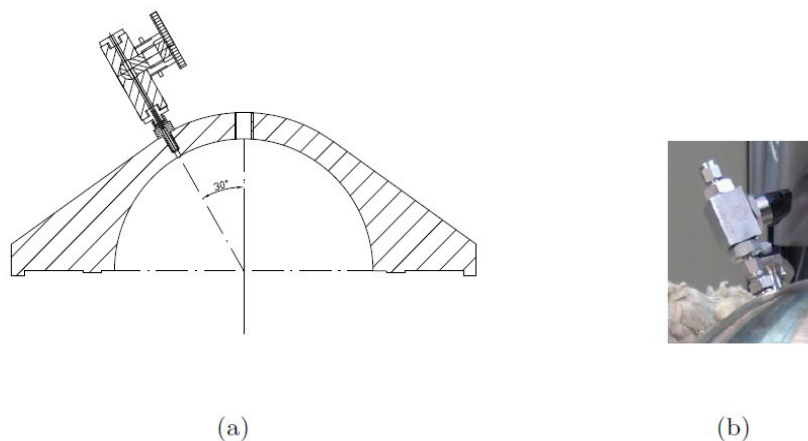


Fig. 4.13 Inclinación del conjunto válvula-adaptador respecto a la vertical (a) y detalle de la instalación (b)

Sin embargo, se comprobó que la repetitividad de los experimentos con esta técnica calculando la cantidad de combustible a introducir en masa o en volumen no alcanzaba el grado de exactitud requerido para los experimentos que se querían llevar a cabo para los trabajos de esta tesis doctoral. Con lo cual se intentó idear la manera para trabajar con las presiones parciales que iba alcanzando el combustible introducido inicialmente en estado líquido a medida

que se iba evaporando en la cámara de combustión. Para ilustrar esta evolución, se muestra en la Fig. 4.14 las gráficas de las curvas de presión para mezclas de nheptano-tolueno-aire a condiciones de $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $F_r=1$.

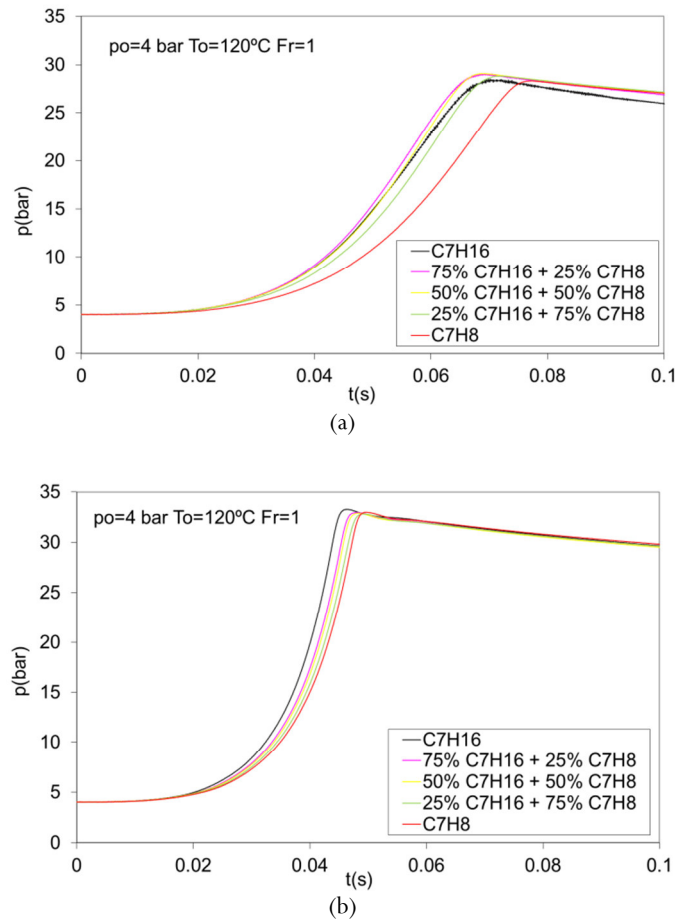
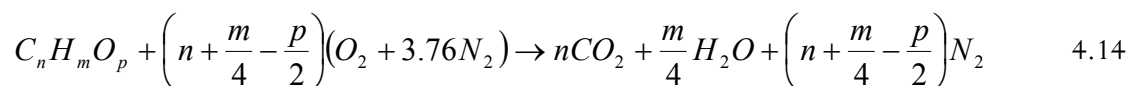


Fig. 4.14 Curvas de presión para mezclas de nheptano-tolueno-aire a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $F_r=1$ introduciendo el combustible con jeringuilla atendiendo a criterios de masa/volumen (a) y de presión parcial (b)

En la primera de ellas, se muestran los resultados para los experimentos en los que se ha utilizado el cálculo en masa de la cantidad de cada combustible a introducir en la esfera de combustión mientras que la segunda se ilustra el aspecto de las curvas de presión cuando se ha utilizado el método de las presiones parciales para el llenado de la cámara de combustión utilizando la modificación de la instalación para ello. Las segundas gráficas muestran cómo la pendiente de la curva de presión se va reduciendo a medida que crece el porcentaje de tolueno en nheptano, dando una representación exacta del registro de las evoluciones de la presión.

Para calcular la presión parcial de cada componente de la mezcla, se va a suponer un combustible genérico con fórmula química $C_nH_mO_p$ que reacciona en con aire en una reacción de combustión como la que sigue:



A partir de las condiciones iniciales de presión y temperatura, se calcula el número de moles totales de la mezcla contenidos en la bomba de combustión. A partir del dosado relativo de la mezcla, teniendo en cuenta el porcentaje de cada combustible en el caso de mezclas con éstos y las densidades de cada uno

de ellos, se calcula la fracción molar del combustible y se obtiene el volumen de combustible a inyectar:

$$V_F = \frac{n_t \cdot X_F \cdot PM_F}{\rho_F} \quad 4.15$$

donde V_F es el volumen de combustible a inyectar, n_t es el número de moles totales de la mezcla combustible/aire y X_F , PM_F y ρ_F es la fracción molar, el peso molecular y la densidad del combustible respectivamente.

Y a partir de la ecuación de estado de los gases ideales se va a obtener la presión parcial del combustible según:

$$P_F = \frac{n_F \cdot R \cdot T_0}{V} \quad 4.16$$

donde P_F es la presión parcial del combustible, n_F el número de moles de combustible, R es la constante universal de los gases ideales, T_0 es la temperatura inicial y V es el volumen total de la bomba de combustión.

En el caso de mezclas de combustibles se calculará la presión parcial de cada combustible, ponderando por su porcentaje de participación en la mezcla.

Llegado a este punto se confirmó la evaporación completa del combustible líquido calculando la presión de vapor del combustible a partir de la ecuación de Antoine:

$$\log_{10}(p_v) = A - (B / (T_0 + C)) \quad 4.17$$

donde p_v es la presión de vapor del combustible en cuestión y T_0 la temperatura inicial en grados Celsius. A continuación, se exponen los coeficientes A , B y C de la ecuación de Antoine extraídos de la base de datos de Poling et al. [9] para los combustibles nheptano y tolueno, combustibles líquidos que se van a utilizar a lo largo de este trabajo.

A	4.02023
B	1263.909
C	216.432

Tabla 4.2 Coeficientes Ec. Antoine para nheptano

A	4.05004
B	1327.620
C	217.625

Tabla 4.3 Coeficientes Ec. Antoine para tolueno

De esta forma, siempre que la presión de vapor calculada con la ecuación de Antoine sea mayor que la presión parcial de cada combustible de la mezcla, esto es $p_{v,F} > p_F$, el combustible estará completamente evaporado en el interior de la bomba de combustión a las condiciones iniciales antes de comenzar el experimento de combustión.

- Como se ha dicho en el capítulo 2, existen diferentes maneras de estudiar el fenómeno de autoencendido. Para estudiar dos de estas vías, en vistas a la versatilidad en el uso que se quería dar a la instalación, se pensó en colocar un

acelerómetro para un análisis vibracional de la combustión (ver Fig. 4.15 (a)) así como fotomultiplicadores que permitirán medir la irradiación quimioluminiscente de la combustión (ver Fig. 4.15 (b)). Los taladros llevados a cabo para la adaptación de estos elementos se hicieron buscando evitar la concentración de tensiones y la rigidez en la bomba de combustión (ver Fig. 4.16). Se buscó que el acelerómetro adquirido aguantara altas sollicitaciones a temperatura (Modelo Wilcoxon 376: hasta 250°C). En el caso del estudio quimioluminiscente, se han adquirido dos fotomultiplicadores Hamamatsu H9656-04 que van a ir colocados en dos configuraciones distintas (uno se va a situar horizontal y el otro en posición radial, es decir, apuntando hacia el centro de la esfera para estudiar distintas posibilidades. Tanto acelerómetro como fotomultiplicadores cuentan con sus respectivos acondicionadores.



(a)



(b)

Fig. 4.15 Acelerómetro (a) y fotomultiplicador (b)

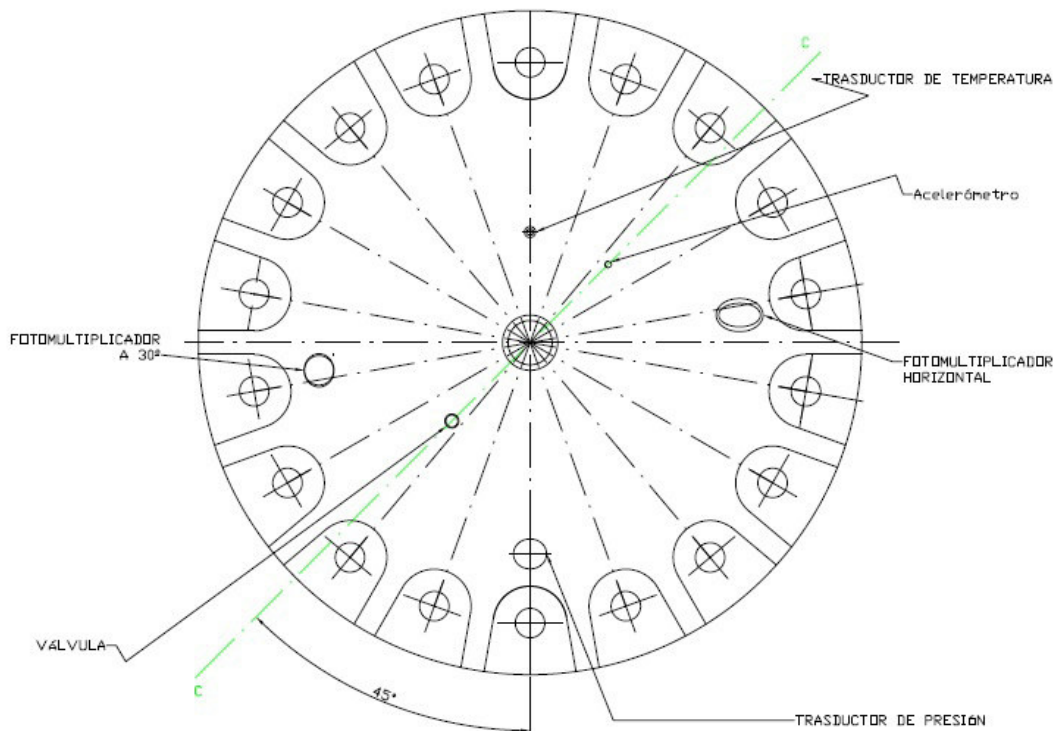


Fig. 4.16 Distribución de los taladros mecanizados sobre la tapa de la esfera

Cada uno de los fotomultiplicadores dispondrá de su cadena de medida y de los elementos correspondientes para su correcta adaptación a la bomba (ver Fig. 4.18). Llegado a este punto, se diseñó una pareja de pernos que posibilitara la correcta sujeción del acceso óptico en el taladro

correspondiente realizado en la tapa de la bomba a través del cual se va a captar la radiación lumínica emitida por los intermedios de reacción que ayudarán a estudiar el autoencendido de mezclas y que, tanto pernos como taladro, deberán contar con la rosca suficiente como para sujetar el conjunto. Los taladros mecanizados sobre la tapa de la esfera no estarán dirigidos exactamente hacia el eje vertical de la esfera, sino que estarán colocados con una cierta excentricidad con el fin de evitar las posibles interferencias con los electrodos roscados en la esfera. Además, las cabezas hexagonales de los pernos, diseñadas con esa forma para facilitar el montaje, permitirán la conexión de la fibra óptica interpuesta entre la salida de la esfera y el fotomultiplicador para proteger a este último de las altas temperaturas alcanzadas en la superficie de la primera. Para la protección de la ventana se pusieron asientos de vitón, que es un caucho con una extraordinaria resistencia a la temperatura (en continuo hasta 250°C e intermitentemente hasta 300°C) y con una excelente deformación remanente a la compresión a altas temperaturas, en cada una de las caras planas del cristal de cuarzo que, unido a la colocación de unas arandelas de acero inoxidable sobre las que va a hacer presión el par del perno, van a hacer estanqueidad. El diámetro del taladro se dimensionó en función de los accesos ópticos encontrados en el mercado dentro de las posibilidades que la geometría particular de este caso permite, buscándose el compromiso entre funcionalidad, precio y resistencia mecánica del cristal. Sobre esta última se discutirá más adelante en este mismo capítulo. Además, se colocarán los distintos filtros pasa-banda para captar la emisión lumínica a las distintas longitudes de onda características de cada radical con la ayuda de adaptadores colocados delante del propio fotomultiplicador [10] [11] [12] [13] [14] [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21]. En este trabajo de investigación se han utilizado dos filtros pasa-banda, uno con longitud centrada en 307nm para detectar la emisión del radical $\text{OH}\cdot$ en el ultravioleta UV cercano y otro con longitud de onda centrada en 430nm para detectar el radical $\text{CH}\cdot$.

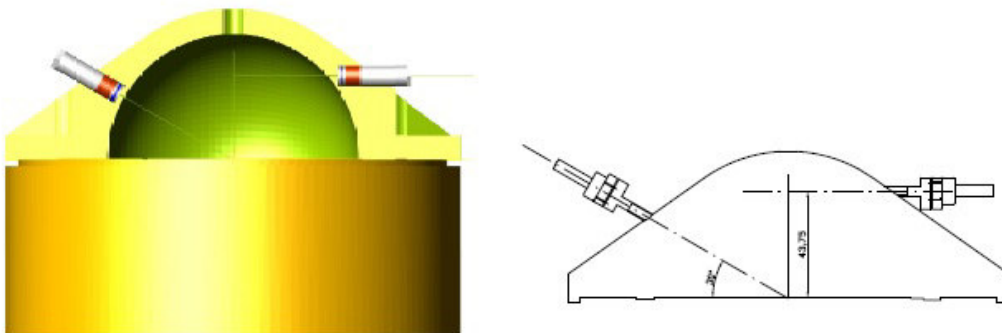


Fig. 4.17 Configuración y disposición de dos fotomultiplicadores

De esta manera, en la Fig. 4.19 se puede apreciar la configuración del fotomultiplicador radial. En la Fig. 4.20 se puede observar cómo queda la tapa de la bomba de combustión una vez mecanizada y con todos los elementos montados.

Como trabajo futuro, también se ha pensado en acoplar un inyector a la instalación para poder estudiar el proceso de autoencendido desde un punto de vista más realista atendiendo tanto al retraso físico (tiempo que el combustible líquido tarda en evaporarse) como al retraso químico

propiamente dicho (ver Fig. 4.21). En este caso, se aprovecharía el propio taladro realizado en su día para colocar la propia bujía, pues en este caso no se necesitaría de ella para provocar el autoencendido.

Una vez que se han descrito las modificaciones de la instalación persiguiéndose el objetivo de su adaptación para el estudio de combustibles líquidos, el esquema de la instalación definitiva puede verse en la Fig. 4.22.

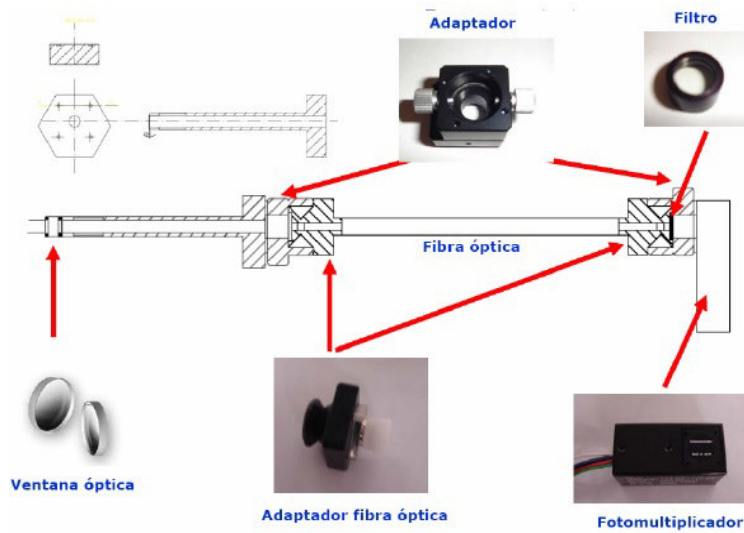


Fig. 4.18 Adaptación de los fotomultiplicadores a la esfera

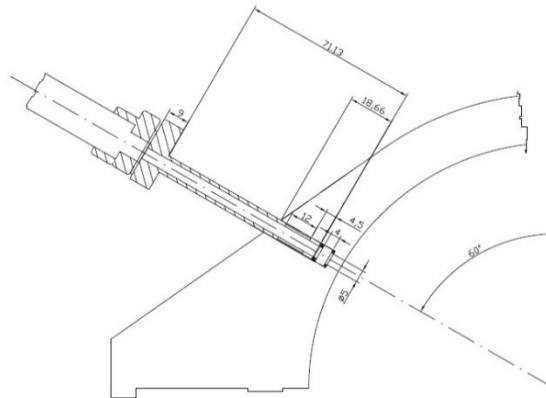


Fig. 4.19 Esquema de la configuración del fotomultiplicador radial

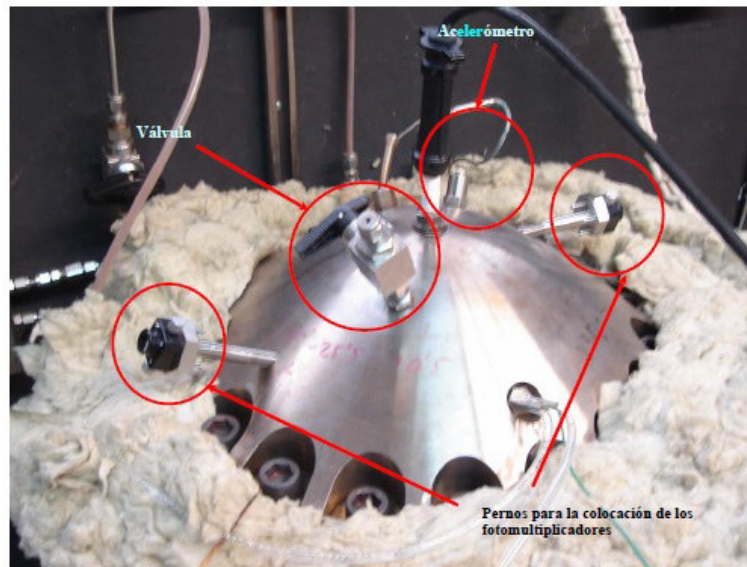


Fig. 4.20 Tapa de la bomba de combustión una vez mecanizada

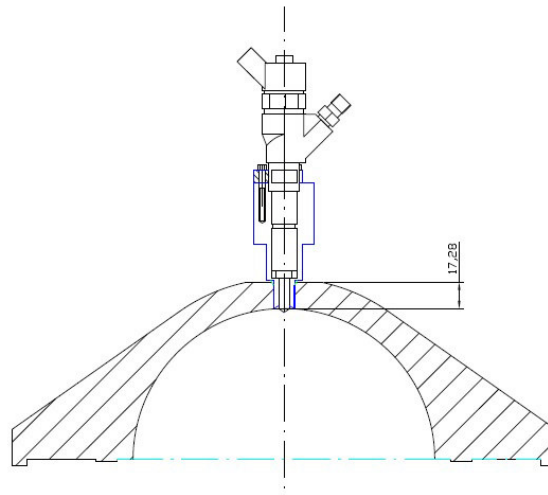


Fig. 4.21 Posibilidad potencial de incorporar un inyector a la instalación

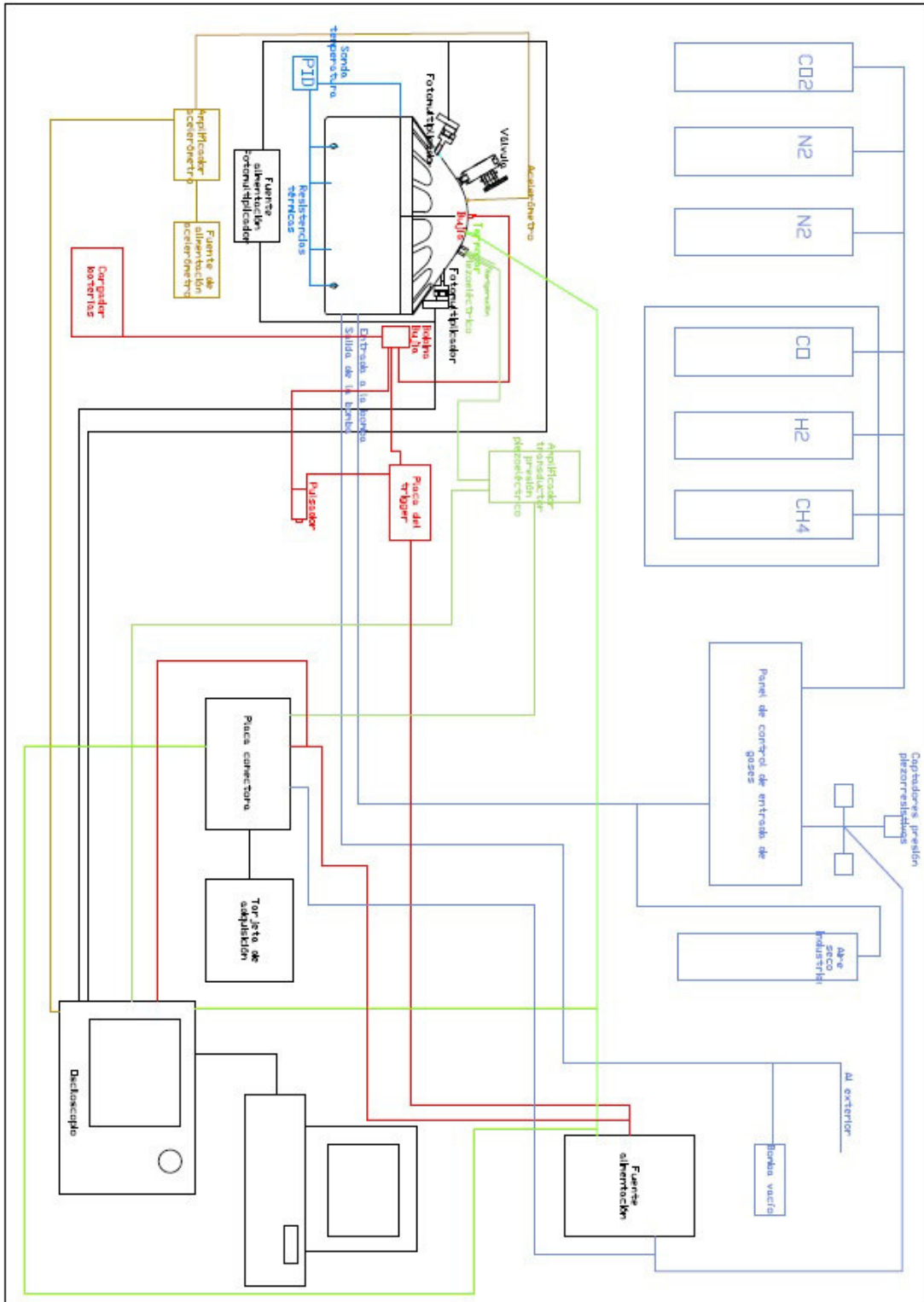


Fig. 4.22 Esquema de la instalación

4.2.5 Modelo de diagnóstico para el estudio de la combustión en una bomba de combustión esférica de volumen constante

4.2.5.1 Introducción

Tal y como se está discutiendo en este apartado, una de las propiedades que marca la evolución de la combustión de un determinado combustible o mezcla de combustibles es su historia de presión en el transcurso de la combustión. A partir de este tipo de curvas se puede obtener gran cantidad de información sobre las magnitudes relativas asociadas al proceso de combustión. Por este motivo, y a tal objetivo se enmarca el desarrollo de este apartado, se ha elaborado un modelo matemático, entendiéndose como tal el conjunto de ecuaciones que gobiernan la conducta termodinámica y fluidomecánica del fluido de trabajo en el interior de la bomba de combustión, que intenta simular los procesos físico-químicos que tienen lugar en el seno del volumen de la bomba de combustión durante un determinado experimento a partir del registro de presión de la combustión.

A continuación se clasifican los distintos tipos de modelos matemáticos utilizados para simular la combustión atendiendo a dos criterios diferentes, tal y como explica Horrillo [22] en su tesis doctoral:

1. Clasificación según las coordenadas espaciales utilizadas
2. Clasificación según su objetivo

4.2.5.2 Tipos de modelos matemáticos

1. Clasificación según las coordenadas espaciales utilizadas
 - Modelos dimensionales
 - Modelos 3D: el problema se resuelve en las tres coordenadas espaciales. Suelen ser códigos comerciales: *KIVA*, *SPEED*, *PHOENICS*, etc.
 - Modelos 2D: el problema se resuelve en dos coordenadas espaciales suponiéndose que no existe influencia en la tercera coordenada.
 - Modelos 1D: el problema se resuelve suponiendo que sólo tiene influencia una coordenada espacial.
 - Modelos no dimensionales
 - Modelos termodinámicos o de zonas cero-dimensionales: la resolución se apoya en ecuaciones termodinámicas, distinguiendo un número no determinado de zonas.
 - Modelos de zonas cuasi-dimensionales: son una evolución de los anteriores a los que se añaden nuevos submodelos que permiten localizar la evolución de la posición de cada una de las zonas en el tiempo.
2. Clasificación según su objetivo
 - Modelos predictivos

Pueden adelantarse al proceso de combustión y predecir su desarrollo utilizando poca e incluso ninguna información experimental. En función de la mayor o menor dependencia de aspectos experimentales, los modelos tienen menor o mayor capacidad predictiva [23] [24].
 - Modelos de diagnóstico

Emplean el valor de la evolución experimental de alguna variable dependiente (normalmente la P) para calcular la evolución del resto de variables. Modelos

de diagnóstico en el bibliografía hay muchos, poniéndose aquí sólo algunos ejemplos que el autor ha ido consultando para la confección del modelo que aquí nos ocupa [25] [22] [26] [27] [28] [29].

Ambos tipos de modelos parten de las mismas ecuaciones lo que les hace especialmente útiles para ser utilizados conjuntamente en algoritmos de mejora de parámetros característicos de la combustión, como es el caso que aquí nos ocupa.

4.2.5.3 Descripción del modelo

Atendiendo a las clasificaciones enumeradas en el apartado anterior, se puede catalogar el modelo matemático desarrollado durante las siguientes páginas. El modelo implementado en el software comercial de programación *MATLAB* 6.5 para simular los procesos que tienen lugar en el interior de la bomba de combustión, y basado en aquel que ya confeccionó Horrillo [22] en su tesis doctoral, se ubica dentro de los *modelos de diagnóstico* (al tener como dato de entrada la curva de presión de la combustión para obtener como uno de los parámetros fundamentales de salida la fracción de masa quemada *FMQ* *cuasidimensionales* (únicamente depende de la coordenada temporal y se puede determinar la posición de cada una de las zonas en cada momento) *de dos zonas* (zona de quemados y zona de sin quemados). Este tipo de modelos cuasidimensionales se caracterizan por:

1. Rapidez de ejecución, pudiéndose realizar en tiempos razonables estudios paramétricos que permitan identificar los puntos de mejor funcionamiento.
2. Alimentan submodelos que permiten obtener resultados de gran interés para la puesta a punto y diseño de motores: emisiones de NO_x , CO , HC y CO_2 , tendencia a la detonación, temperaturas de escape, prestaciones, etc.
3. Permiten cuantificar los efectos que producen cambios en los parámetros de operación y diseño.
4. Son adaptables a diferentes geometrías de la cámara de combustión.

Se ha de tener siempre presente que el modelo de diagnóstico no es más que una herramienta a mayores para el estudio de los resultados de los ensayos obtenidos en la cámara de combustión esférica.

4.2.5.3.1 Hipótesis del modelo

Las hipótesis del modelo son las siguientes:

1. La mezcla sin quemar está inicialmente en reposo.
2. Modelo de dos zonas

Para la elaboración del modelo se han considerado dos zonas: una primera, que engloba todo el volumen de la bomba de combustión cuando aún no se ha iniciado la combustión, y otra segunda zona que llena la bomba una vez que ha concluido el proceso. Se les ha dado el nombre de *zona de sin quemados* (*sq*) y *zona de quemados* (*q*) respectivamente. Durante la combustión, la zona de sin quemados va desapareciendo y transformándose en zona de quemados a medida que transcurre el proceso. De esta forma, se supone que la combustión se inicia en el centro geométrico de la cámara a partir del encendido provocado por el salto de una chispa en una bujía y la zona de quemados se extiende de forma concéntrica sobre la de sin quemados con un frente de llama de forma esférica. Ésta es la justificación por la que el modelo se considera de dos zonas (ver Fig. 4.23). El espesor de la zona de reacción es despreciable. De esta forma, el gas en el interior de la bomba consta de una fracción quemada X y una fracción sin quemar $1-X$ en equilibrio termodinámico local.

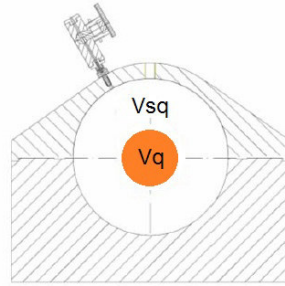


Fig. 4.23 Evolución de las dos zonas consideradas por el modelo

3. La presión es uniforme e igual en ambas zonas a través del proceso de combustión y es sólo función del tiempo, ya que la combustión es considerada una deflagración, cuyo tiempo característico para la variación de la presión debido a la evolución termodinámica del fluido dentro de la cámara es mucho mayor que el tiempo asociado a la transmisión de la perturbación de presión dentro de la cámara de combustión.
4. Ambas zonas se suponen con temperatura y composición química uniformes.
5. Se asume comportamiento de gas ideal en cada una de las zonas.
6. El frente de reacción es liso y esférico (sin turbulencia). El frente de llama es una superficie de discontinuidad a través de la cual tiene lugar el cambio de los sin quemados a los quemados y que se va a suponer que se propaga en una dirección perpendicular a sí misma. Se supone igualmente que su espesor es despreciable y su avance está centrado en el punto inicial de encendido.
7. La masa y el volumen total del gas permanecen constantes durante la combustión.
8. Se considera despreciable la transmisión de calor a las paredes de la bomba. Como consecuencia de ello, se supone que el gas sin quemar es comprimido isentrópicamente.
9. Se considera despreciable el espesor de la capa límite térmica adyacente a las paredes de la bomba.
10. Se desprecian los efectos de flotabilidad. El gas quemado en el momento del encendido provocado permanece en la misma localización durante todo el desplazamiento de la llama a través de toda la cámara de combustión. Esta hipótesis merece una explicación más extensa. La fuerza de flotabilidad entra en juego cuando los productos de combustión calientes y los reactantes fríos coexisten. Debido a la diferencia en las densidades entre los productos de combustión calientes y la mezcla sin quemar fría, la llama se acelera en la dirección ascendente mientras que los reactantes están siendo consumidos por la superficie de la llama expandiéndose. Durante este proceso, la presión en la bomba aumenta con una tasa de incremento de presión hasta que la parte superior de la llama toca la pared del recipiente. A partir de este punto, todavía resta una cantidad de mezcla sin quemar que está siendo consumida por la parte inferior de la llama. Mientras esta cantidad remanente de mezcla sin quemar está siendo consumida, el área de la llama está decreciendo. Por lo tanto, se produce el decrecimiento de la tasa de subida de presión, teniéndose un punto de inflexión. Este efecto se hace cada vez más importante a medida que la llama va creciendo y causa que la forma de ésta vaya cambiando de esférica a forma de champiñón. Para considerar este fenómeno desde un punto de vista numérico, se puede estudiar el número de Froude (Fd). Este número se define como un parámetro adimensional que mide la relación de la fuerza de inercia en un elemento del fluido con el peso de ese elemento, es decir, la fuerza de inercia dividida por una fuerza gravitacional, y es relevante en problemas

de dinámica de fluidos donde el peso del fluido es una fuerza importante. Se expresa como:

$$Fd = \frac{u_l}{(g \cdot D)^{1/2}} \quad 4.18$$

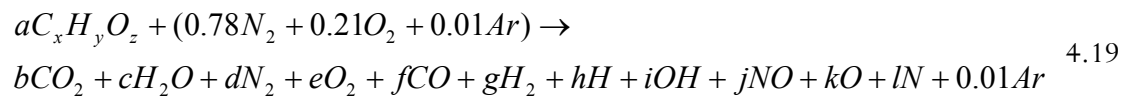
donde u_l es la velocidad de combustión, g es la aceleración de la gravedad y D es la longitud característica, en este caso el diámetro de la esfera. Si la velocidad de combustión se estima en el rango de 0.3m/s a 1m/s como se irá viendo a lo largo de este trabajo, el número de Froude toma valores entre 0.2 y 0.7. Con este rango de valores, la fuerza gravitacional no es estrictamente despreciable frente a la fuerza inercial. En este caso, es probable que se produzca una deformación en el frente de llama cuando la llama progresa, y que su forma no pueda considerarse esférica. Pero, aunque la forma del frente de llama cambie, el volumen quemado, parámetro esencial que es usado para calcular la velocidad de combustión y cuyo valor es obtenido a partir de los valores de presión en cada momento, es el mismo en el caso en el que no se tiene flotabilidad para cualquiera que sea la posición del centro geométrico de la llama ya que es calculado en el modelo de análisis a partir de un método de la energía y no a partir del método cinemático. La velocidad de combustión calculada de esta forma será un valor promediado no diferente del real.

11. La composición de los gases sin quemar permanece congelada a lo largo del transcurso de la combustión, mientras que la composición del gas quemado cambia en función de un modelo de equilibrio químico que considera las siguientes especies: CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 , CO , H_2 , H , OH , NO , O , N , Ar .

4.2.5.3.2 Planteamiento del modelo de dos zonas

A continuación se van a enumerar de forma resumida las ecuaciones que constituyen la base del modelo aquí elaborado. Para ello, se va a imponer el *Primer principio de la Termodinámica* para sistemas abiertos no estacionarios a cada una de las dos zonas, asumiendo que éstas se comportan como un sistema abierto variando su energía interna como consecuencia del aporte de calor, de trabajo y de la entalpía que acompaña al flujo de combustión.

Antes de nada, se ha de decir que el proceso viene caracterizado por la siguiente reacción química:



Así pues, las ecuaciones fundamentales en las que se basa el modelo son las siguientes:

1. Conservación de la energía (en cada zona)

a. Sin quemados sq

$$\frac{dU_{sq}}{dt} = dQ_{sq} + dW_{sq} - dm_{sq} \cdot h_{sq} \quad 4.20$$

$$\frac{dm_{sq}}{dt} \cdot u_{sq}(T_{sq}) + m_{sq} \cdot \frac{du_{sq}}{dt} = -p \cdot \frac{dV_{sq}}{dt} - dm_{sq} \cdot h_{sq} + dQ_{sq} \quad 4.21$$

$$\frac{dm_{sq}}{dt} \cdot u_{sq}(T_{sq}) + m_{sq} \cdot c_{vsq} \frac{dT_{sq}}{dt} = -p \cdot \frac{dV_{sq}}{dt} - dm_{sq} \cdot h_{sq} + dQ_{sq} \quad 4.22$$

b. Quemados q

$$\frac{dU_q}{dt} = dQ_q + dW_q - dm_q \cdot h_q \quad 4.23$$

$$\frac{dm_q}{dt} \cdot u_q(T_q) + m_q \cdot \frac{du_q}{dt} = -p \cdot \frac{dV_q}{dt} - dm_q \cdot h_q + dQ_q \quad 4.24$$

$$\frac{dm_q}{dt} \cdot u_q(T_q) + m \cdot c_{vq} \frac{dT_q}{dt} = -p \cdot \frac{dV_q}{dt} - dm_q \cdot h_q + dQ_q \quad 4.25$$

donde U representa la energía interna total de la zona, dQ el flujo de calor que, como se ha dicho en las hipótesis, se considera despreciable, dW es el trabajo efectuado sobre cada zona en este caso debido al cambio de volumen de las mismas y h es la entalpía por unidad de masa de la zona.

2. Relación entre los volúmenes de las zonas

$$\frac{dV_q}{dt} = - \frac{dV_{sq}}{dt} \quad 4.26$$

$$V = V_{sq} + V_q \quad 4.27$$

3. Conservación de la masa

$$\frac{dm_q}{dt} = - \frac{dm_{sq}}{dt} \quad 4.28$$

4. Ecuación de estado

$$p \cdot V_{sq} = m_{sq} R_{sq} \cdot T_{sq} \quad 4.29$$

$$p \cdot V_q = m_q R_q \cdot T_q \quad 4.30$$

Aplicando logaritmos y derivando ambas expresiones se obtiene:

$$\frac{dp}{dt} + \frac{dV_{sq}}{V_{sq}} = \frac{dm_{sq}}{m_{sq}} + \frac{dT_{sq}}{T_{sq}} \quad 4.31$$

$$\frac{dp}{dt} + \frac{dV_q}{V_q} = \frac{dm_q}{m_q} + \frac{dT_q}{T_q} \quad 4.32$$

Las energías internas, entalpías, flujos de calor y de trabajo de cada zona presentes en las ecuaciones pueden ponerse en función de las temperaturas, los volúmenes, las composiciones químicas y la presión que se considera común en ambas zonas. Por otra parte, la composición química de la zona fresca se puede considerar constante y conocida, mientras que la composición de la zona quemada puede obtenerse, admitiendo equilibrio químico como se ha expuesto en las hipótesis del modelo, a partir de la presión, temperatura de esta zona y de la composición de la mezcla fresca.

Despejando y dejándolo todo en función de m_q y V_{sq} se tiene que:

$$\left(-c_{vq} \cdot T_q - h_{sq} + u_q\right) \frac{dm_q}{dt} - p \left(1 + \frac{c_{vq}}{R_q}\right) \frac{dV_{sq}}{dt} = -c_{vq} \cdot \frac{V_q}{R_q} \cdot \frac{dp}{dt} - dQ_q \quad 4.33$$

$$T_{sq} \left(c_{vsq} + R_{sq}\right) \frac{dm_q}{dt} - p \left(1 + \frac{c_{vsq}}{R_{sq}}\right) \frac{dV_{sq}}{dt} = -c_{vsq} \cdot \frac{V_{sq}}{R_{sq}} \cdot \frac{dp}{dt} - dQ_{sq} \quad 4.34$$

que se resolverá en las dos variables dm_q/dt y dV_{sq}/dt a partir del método de *Cramer* [30].

4.2.5.3.3 Elaboración del código del modelo

En este apartado se pretende desglosar de forma cronológica (según el orden de resolución) el código que compone el modelo de diagnóstico confeccionado a partir del de Horrillo [22]. Se busca enumerar y explicar cada uno de los módulos del programa para, de esta forma, al mismo tiempo que se sigue el orden de ejecución y evaluación de variables, explicar la manera de llevar a cabo cada uno de ellos.

1. Para empezar, se elabora el módulo principal del programa que pedirá por teclado los siguientes parámetros de entrada:
 - a. Nombre del archivo que contiene la evolución temporal de la presión captada con el transductor piezoeléctrico a lo largo del desarrollo de la combustión en el recipiente.
 - b. Combustibles con los que se experimenta en el interior de la cámara de combustión y la proporción en la que entra cada uno de ellos en la mezcla combustible total. Las características de la mezcla de combustibles se ponderarán a partir de las concentraciones de los mismos dando lugar a un combustible global.
 - c. Dosado relativo de la combustión F_r .
 - d. Temperatura inicial de la mezcla.
2. Las curvas de presión registradas con la cadena de medida de la instalación cuentan con oscilaciones bruscas debidas al ruido de medida (factores externos que afectan a la señal). Estas oscilaciones pueden provocar inestabilidades en la ejecución del modelo, con lo que es deseable eliminarlas en lo posible. Para ello se utiliza una función de alisado con la que se intenta eliminar estas fluctuaciones no deseadas, teniendo en cuenta el no alisar la curva en exceso controlando para ello el máximo de la curva de presión original y curva alisada comprobando que no se desvían de una cierta tolerancia.
3. Se llama a otra función en donde se comenzará calculando los pesos moleculares de las sustancias actuantes en el proceso de combustión, esto es, CO_2 , H_2O , N_2 , NO , N , CO , H_2 , O_2 , OH , H , O , Ar , combustible y aire.
 - a. Desde este módulo a su vez se llamará a otro con la ayuda del cual se obtiene la humedad específica del aire a partir de la humedad relativa del mismo una vez que se ha calculado la humedad absoluta. Esta función es válida al introducir aire del exterior siendo obviada si se utiliza el aire seco contenido en la botella.
 - b. Se obtiene las constantes universales relativas a cada uno de los componentes.
 - c. Se obtiene el dosado estequiométrico F_c y, a partir de él, el dosado F .
 - d. Se calcula el número total de moles n_t a partir de la ecuación de los gases ideales y, a partir de ellos, el número de moles con combustible n_f , el número de moles de aire n_a , y el número de moles de agua relativa a la

humedad. Se obtiene a partir de ellos la masa de combustible. La masa de aire y la masa de agua total.

- e. Se calcula la masa de sin quemados m_{sq} a partir de los componentes que la forman (aire, agua, combustible) y, a partir de ésta, la R_{sq} .
4. Se calculan las fracciones molares de aire y combustible. Se comienza la ejecución de un método numérico *Runge Kutta Fehlberg* de orden 4-5 [30] con unas tolerancias prefijadas y las condiciones de volumen de sin quemados ($V_{sq}=V_t$) y masa de quemados $m_q=0$. Previamente a la ejecución del algoritmo numérico como tal se ha de calcular el sistema que se introduce en el método. Para ello, se da paso a otro módulo de cálculo que llevará a cabo las siguientes operaciones:
 - a. Se calcula la masa de sin quemados m_{sq} y el volumen de quemados V_{sq} en cada iteración.
 - b. Si bien los puntos extremos son los mismos, es necesario hacer una interpolación entre el archivo de origen del fichero de presiones y el obtenido al calcular el método *Runge Kutta*, ya que la separación entre intervalos temporales no es la misma. Así pues, se acomoda la escala de tiempos del fichero de origen al estipulado por el *Runge Kutta* en función de su tolerancia y ajuste.
 - c. Se evalúa la derivada de la presión para cada punto, parámetro que, como se ha visto, formará parte del sistema de *Cramer*.
 - d. Se calcula la temperatura de sin quemados T_{sq} con la ecuación de los gases ideales.
 - e. Ahora se pasa a calcular los calores específicos a volumen constante, entalpías y energías internas de las sustancias intervinientes en la masa de aire fresca, para, finalmente, obtener esos tres parámetros para la mezcla de sin quemados global, ponderando cada sustancia por su fracción másica [26], utilizándose para ello las siguientes expresiones:
 - i. Para las sustancias no combustibles, los calores específicos c_v , las entalpías h y las energía interna u son, respectivamente, las siguientes:

$$c_v = \frac{R \cdot (A_1 \cdot T_{sq}^{0.5} + A_2 + A_3 \cdot T_{sq}^{-0.5} + A_4 \cdot T_{sq}^{-1} + A_5 \cdot T_{sq}^{-1.5} - 1)}{PM} \cdot 1000 \left(\frac{J}{kg \cdot K} \right) \quad 4.35$$

$$h = \frac{R \cdot \left(\left(\frac{2}{3} \cdot A_1 \cdot (T_{sq}^{1.5} - 298^{1.5}) + A_2 \cdot (T_{sq} - 298) + 2 \cdot A_3 \cdot (T_{sq}^{0.5} - 298^{0.5}) \right) \right)}{PM} \cdot 1000 +$$

$$+ \frac{R \cdot (A_4 \cdot (\log(T_{sq}) - \log(298)) - 2 \cdot A_5 \cdot (T_{sq}^{-0.5} - 298^{-0.5}) + H_0)}{PM} \cdot 1000 \left(\frac{J}{kg} \right) \quad 4.36$$

$$u = \frac{-R}{PM} \cdot 1000 \cdot T_{sq} + h \left(\frac{J}{kg} \right) \quad 4.37$$

- ii. Para las sustancias combustibles, los calores específicos c_v , las entalpías h y las energía interna u son, respectivamente, las siguientes:

$$c_v = \frac{R(A_1 + 2 \cdot A_2 \cdot T_{sq} + 3 \cdot A_3 \cdot T_{sq}^2 + 4 \cdot A_4 \cdot T_{sq}^3 - 1)}{PM} \cdot 1000 \left(\frac{J}{kg \cdot K} \right) \quad 4.38$$

$$h = \frac{R((A_1 \cdot (T_{sq} - 298) + A_2 \cdot (T_{sq}^2 - 298^2) + A_3 \cdot (T_{sq}^3 - 298^3)))}{PM} \cdot 1000 + \frac{R(A_4 \cdot T_{sq}^4 - 2 \cdot A_5 \cdot (T_{sq}^4 - 298^4) + H_0)}{PM} \cdot 1000 \left(\frac{J}{kg} \right) \quad 4.39$$

$$u = \frac{-R}{PM} \cdot 1000 \cdot T_{sq} + h \left(\frac{J}{kg} \right) \quad 4.40$$

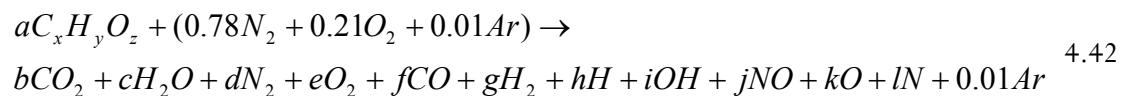
donde PM es el peso molecular de la sustancia en cuestión, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 son los coeficientes de *Janaf* obtenidos de [31] [32], valores que, junto a H_0 que es la entalpía de referencia a 298K, se recogen de la función de *Janaf*.

- f. Se calcula a continuación la Temperatura Adiabática de llama. En las primeras iteraciones del programa, cuando aún no ha aparecido masa de quemados, será preciso imponer una temperatura ficticia a los mismos en aras a comenzar en una temperatura de quemados lógica, de tal forma que en el gráfico de temperatura no se aprecien saltos incomprensibles de la temperatura de quemados T_q . Para ello, se considera la temperatura adiabática de llama como temperatura de partida de los productos quemados.

Se define la temperatura adiabática de llama como la temperatura máxima que se puede alcanzar para los reactantes dados, ya que cualquier transferencia de calor de los reactantes o cualquier combustión incompleta tenderían a disminuir la temperatura de los productos. Es decir, la temperatura que alcanzan los productos si toda la entalpía de los reactivos se usara para aumentar la temperatura de los primeros [33]. En la bibliografía hay varias maneras de llevar a cabo su cálculo [25] [16], si bien aquí se ha optado por la implementación de la siguiente fórmula:

$$T_q = T_0 + \frac{h_{sq} - h_q}{c_{vq} + R_q} \cdot 1000 \quad 4.41$$

resuelta iterativamente y donde T_0 adopta los sucesivos valores que va tomando la temperatura de quemados T_q para cada iteración y los parámetros relativos a los productos quemados se ponderan a partir de la fracción másica de cada uno de los componentes. Precisamente para calcular la composición de los mismos se utiliza otro módulo que calcula la proporción de cada una de las sustancias que forman parte de los productos quemados. Para ello, se ha supuesto que los productos de la reacción cumplen la condición de equilibrio químico según el esquema del método propuesto por Way [34].



Para las doce especies significativas que intervienen en el modelo se plantean doce ecuaciones: los balances másicos para cada elemento (Ar ,

C, H, O, N) y siete ecuaciones de equilibrio, obteniéndose de esta forma un sistema resoluble.

Dado que las concentraciones en equilibrio son función de estado, se pueden elegir libremente las siete reacciones químicas independientes que permiten obtener las siete ecuaciones de equilibrio. Las ecuaciones utilizadas son:



Los valores de las constantes de equilibrio de estas ecuaciones químicas en presiones parciales por unidad estequiométrica de producto, K_p^Δ , pueden ajustarse de la forma siguiente:

$$\log(K_p^\Delta) = A \cdot \ln(T_e) + \frac{B}{T_e} + C + D \cdot T_e + E \cdot T_e^2 \quad 4.50$$

siendo T_e la temperatura equivalente de los productos de combustión, definida como la milésima parte de la temperatura absoluta de los quemados T_q . A , B , C , D y E son coeficientes experimentales (ajustes de las tablas de *Janaf* [31]) y varían para cada reacción.

Para obtener la constante de equilibrio de la reacción completa K_p se eleva K_p^Δ al coeficiente estequiométrico con que el producto aparece en la reacción correspondiente. A partir de la constante de equilibrio en presiones parciales es posible obtener la constante de equilibrio en función del número de moles que son las incógnitas del sistema que se quiere resolver. El paso de presiones parciales a moles por unidad de masa se realiza a partir de la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p_j = \frac{n_j \cdot R \cdot T}{V} \quad 4.51$$

siendo V el volumen, n_j el número de moles de la especie j y p_j la presión parcial del gas j .

La presión de la constante de equilibrio en función de las presiones parciales introduciendo la presión en *Pascales Pa* para la reacción genérica en la que a partir de a moles de la especie A y b moles de la especie B se obtienen c y d moles de las especies C y D respectivamente, se puede expresar:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} (101325.02)^{a+b-c-d} \quad 4.52$$

Sustituyendo en 4.47 la ecuación de estado se puede obtener la expresión de la constante de equilibrio en función del número de moles, K_n :

$$K_n = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} = K_p \left(\frac{R \cdot T}{V \cdot 101325.02} \right)^{a+b-c-d} \quad 4.53$$

Sustituyendo en 4.48 la relación T/V mediante la ecuación de los gases ideales aplicada a los productos de combustión:

$$K_n = K_p \left(\frac{R_g \cdot 101325.02}{R \cdot P} \right)^{a+b-c-d} \quad 4.54$$

siendo R la constante universal de los gases y R_g la constante de los gases másica para la mezcla de gases que constituyen los productos de combustión.

Particularizando la ecuación 4.49 sobre cada una de las siete reacciones químicas de equilibrio para los productos de combustión, se obtienen las siguientes siete ecuaciones:

$$K_n = \frac{n_g(NO)^2}{n_g(N_2) \cdot n_g(O_2)} \quad 4.55$$

$$K_n = \frac{n_g(OH)^4}{n_g(H_2O)^2 \cdot n_g(O_2)} \quad 4.56$$

$$K_n = \frac{n_g(CO_2)^2}{n_g(CO)^2 \cdot n_g(O_2)} \quad 4.57$$

$$K_n = \frac{n_g(H_2O)^2}{n_g(H_2)^2 \cdot n_g(O_2)} \quad 4.58$$

$$K_n = \frac{n_g(N)^2}{n_g(N_2)} \quad 4.59$$

$$K_n = \frac{n_g(H)^2}{n_g(H_2)} \quad 4.60$$

$$K_n = \frac{n_g(O)^2}{n_g(O_2)} \quad 4.61$$

Por otra parte, siendo $C_nH_mO_x$ la fórmula del combustible de sustitución utilizado, las ecuaciones de conservación de la masa de cada uno de los elementos atómicos se pueden escribir:

$$(2X_{a,N_2} + X_{a,NO} + X_{a,N})n_a = 2 \cdot n_{eq}(N_2) + n_{eq}(NO) + n_{eq}(N) \quad 4.62$$

$$(2X_{a,O_2} + X_{a,CO_2} + X_{a,H_2O} + X_{a,CO} + X_{a,NO} + X_{a,OH} + X_{a,O})n_a + x \cdot n_F = \\ = 2 \cdot n_{eq}(O_2) + 2 \cdot n_{eq}(CO_2) + n_{eq}(H_2O) + n_{eq}(CO) + n_{eq}(NO) + n_{eq}(OH) + n_{eq}(O) \quad 4.63$$

$$(X_{a,CO} + X_{a,CO_2})n_a + n \cdot n_F = n_{eq}(CO) + n_{eq}(CO_2) \quad 4.64$$

$$(2X_{a,H_2O} + 2X_{a,H_2} + X_{a,OH} + X_{a,H})n_a + m \cdot n_F = \\ = 2 \cdot n_{eq}(H_2O) + 2 \cdot n_{eq}(H_2) + 2 \cdot n_{eq}(OH) + n_{eq}(H) \quad 4.65$$

$$X_{ahr,Ar} \cdot n_a = n_{eq}(Ar) \quad 4.66$$

donde n_a es el número de moles de aire seco que junto con el número de moles de combustible n_F constituyen la mezcla aire-combustible cuya oxidación da lugar a la mezcla de productos de combustión que quieren ser calculados. $X_{a,i}$ es la fracción molar de la especie i en el aire. Este sistema planteado es no lineal. Para resolverlo se ha desarrollado un método de resolución del sistema de ecuaciones basado en técnicas matriciales, que permite la sistematización y simplificación del proceso de búsqueda de la solución. Consiste en la aplicación del *método de Newton* de resolución de ecuaciones no lineales ampliado a sistemas de ecuaciones. Este método permite obtener la composición de los productos de combustión en equilibrio para un amplio rango de dosados, temperaturas y dosados.

En la práctica, la forma de resolver este sistema 12x12 no lineal es creando una serie de funciones a partir de las ecuaciones 4.50 a 4.61. De esta forma, para las siete primeras ecuaciones se restará al producto del denominador de cada una de las ecuaciones 4.50 a la 4.56 por su constante de equilibrio correspondiente K_n , el numerador del término de la derecha de dichas igualdades. De la misma forma, para las últimas cinco ecuaciones se restará al término de la izquierda de la igualdad el término de la derecha. Para iniciar la resolución, se supondrá un primer valor para cada una de las doce especies actuantes en el equilibrio, que constituirían una solución inicial del problema necesaria para resolver el método de Newton utilizado para resolver el sistema de ecuaciones no lineal: $[CO_2]$, $[H_2O]$, $[N_2]$, $[O_2]$, $[NO]$, $[N]$, $[CO]$, $[H_2]$, $[OH]$, $[H]$, $[O]$, $[Ar]$. Además se calculará K_n para cada una de las primeras siete ecuaciones. Se hace uso de los coeficientes de *Janaf A, B, C, D, E* para resolver la siguiente expresión:

$$K_n = 10 \left(\frac{R_q \cdot 101325.02}{R \cdot p} \right)^{kk} \left(A \cdot \log(T_e) + \frac{B}{T_e} + C + D \cdot T_e + E \cdot T_e^2 \right)^k \quad 4.67$$

donde k y kk variarán en función de cual sea la ecuación química que se esté considerando en cada momento. Además, para resolver esta ecuación es necesario calcular R_q ponderando la constante universal de los gases ideales para la mezcla global de quemados a partir de la composición de cada uno de los componentes que la forman

Una vez obtenido este sistema, se encontrará su matriz *Jacobiana* para resolver la ecuación planteada por el método de *Newton*. Se obtendrá de

esta forma una matriz 12x12. Y a partir de aquí se podrá comenzar a resolver el siguiente sistema, obtenido de aplicar el método de *Newton* como sigue:

$$J_F[Y^{k-1}](Y^k - Y^{k-1}) = -F[Y^{k-1}] \quad 4.68$$

Obteniéndose las sucesivas aproximaciones mediante la resolución de un sistema de ecuaciones lineal. Para la resolución de este sistema se utiliza el método de *Gauss-Jordan* [30] que resuelve el método de *Newton* para cada iteración, cogiendo la matriz *Jacobiana* del sistema y tomando paso a paso una fila de la matriz haciendo nulos todos sus términos menos el que está situado en la posición de la diagonal. De esta forma, realizando los mismos cálculos para el término independiente, se obtiene la solución del sistema propuesto con el método de *Newton*. Obtenida la solución del sistema de *Newton* se sumará a su resultado la solución del paso anterior para obtener la verdadera solución de concentraciones. Este proceso se lleva a cabo en una serie de iteraciones hasta que el error entre la solución obtenida y la inmediatamente anterior no supera una determinada tolerancia, obteniéndose en ese caso la solución del problema de equilibrio químico resultando las concentraciones de cada una de las especies que lo conforman.

Una vez obtenida la composición en el equilibrio se puede obtener finalmente la temperatura adiabática de llama que es el parámetro perseguido para comenzar la iteración del programa. Con la temperatura adiabática de llama se podrá calcular los calores específicos a volumen constante, las entalpías y las energías internas de cada una de las especies de la zona de quemados para, a partir de las composiciones obtenidas en el equilibrio, calcular los calores específicos a volumen constante, entalpías y energías internas de la mezcla total de productos quemados.

De igual forma, cuando comienza a existir masa quemada, la temperatura de quemados obtenida a partir de la ecuación de los gases ideales servirá para calcular la composición en el equilibrio y calcular los parámetros generales de la mezcla anteriormente citados. Con los valores así obtenidos, ya se puede calcular la solución del sistema de *Cramer* en dm_q/dt y dV_{sq}/dt , para, a partir de ellas, calcular los parámetros m_q y V_{sq} como salida del método *Runge Kutta*.

5. Se han obtenido m_q y V_{sq} y se procede a recoger los valores que van tomando las variables a lo largo de todo el proceso.
6. Se calcula la **velocidad de combustión** u_l a partir de la siguiente expresión [35]:

$$u_l = \frac{dm_q}{dt} \frac{1}{A \cdot \rho} \quad 4.69$$

donde A es el área del frente de llama y ρ es la densidad.

7. Finalmente, se recogen todos los datos de interés en un fichero de salida. Algunos de los datos de salida que provee el programa son:
 - a. Masa de sin quemados y masa de quemados

- b. Volumen de sin quemados y volumen de quemados
- c. Temperatura de sin quemados y temperatura de quemados
- d. Velocidad de combustión
- e. Evolución de la concentración de los productos en equilibrio

En Fig. 4.24 se presenta el diagrama de flujo del modelo de diagnóstico.

4.2.5.4 Evaluación del modelo de diagnóstico

Una vez elaborado el código, el siguiente paso fue conocer el aspecto que presentaban las salidas del modelo. Así pues, la entrada de una curva de presión como la de la Fig. 4.25 (a), da lugar a las curvas de masa de quemados y de sin quemados (Fig. 4.25(b)), de temperatura de quemados y sin quemados (Fig. 4.25(c)), de volumen de quemados y sin quemados (Fig. 4.25(d)), la fracción de masa de quemados y de sin quemados (Fig. 4.25(e)) y la velocidad de combustión mostrada en la Fig. 4.25(f), que es la salida fundamental del modelo de diagnóstico.

Si se estudian las curvas características del modelo de diagnóstico para el análisis de la combustión, se puede observar cómo la curva de presión alcanza su máximo y, a partir del mismo, se produce un descenso monótono como consecuencia de la transmisión de calor a las paredes, provocando una disminución de la temperatura de los productos quemados y, por ende, reduciendo la presión en el interior de la cámara de combustión. Asimismo, las temperaturas de quemados y sin quemados, masas de quemados, volúmenes de quemados y fracción de masa quemada alcanzan su máximo en los alrededores del máximo temporal de presión, siendo el máximo de la fracción de masa quemada la unidad y el mínimo de la masa sin quemar cero, indicando que la masa total inicial de reactivos se ha quemado totalmente en el interior de la bomba de combustión. Sin embargo, la curva de la velocidad de combustión, caracterizada por un rizado inicial provocado por el ruido eléctrico en la señal de presión en los primeros estadios en la que ésta apenas varía y por la influencia de la chispa eléctrica, presenta su máximo en torno a la abscisa temporal de 0.047s, relacionada con la pendiente de la curva de presión. Enfocando la atención a la consideración de los datos en los que la velocidad de combustión se puede considerar laminar, uno de los objetivos de los capítulos que están por venir en este trabajo, no es fácil definir los límites entre los cuales la velocidad de combustión puede ser considerada laminar. Sin embargo, si la velocidad de combustión es representada como función de un parámetro intrínseco de la combustión, como puede ser la fracción de masa quemada, es más fácil definir el límite inferior válido para la velocidad de combustión laminar. En la Fig. 4.26 se puede ver cómo este límite inferior estaría en torno a 0.05. La última parte del proceso de combustión tiene que ser descartado igualmente porque el frente de llama se aproxima a la pared e interfiere en el desarrollo libre de la llama.

Se quiso comparar la *FMQ* obtenida del modelo de diagnóstico con la proporcionada por Lewis y von Elbe [36] y a la que se referenció al final de capítulo anterior, caracterizada por la ecuación:

$$FMQ = \frac{p - p_0}{p_f - p_0} \quad 4.70$$

siendo p la presión en cada momento, p_0 la presión inicial y p_f la presión máxima alcanzada en la combustión, siempre teniendo en cuenta que esta última aproximación presenta sus desviaciones máximas en la parte central de la curva mientras que el acuerdo es más exacto al principio y al final de la misma, como afirman Saeed y Stone [37], comprobándose que este ajuste se puede observar claramente en la Fig. 4.27.

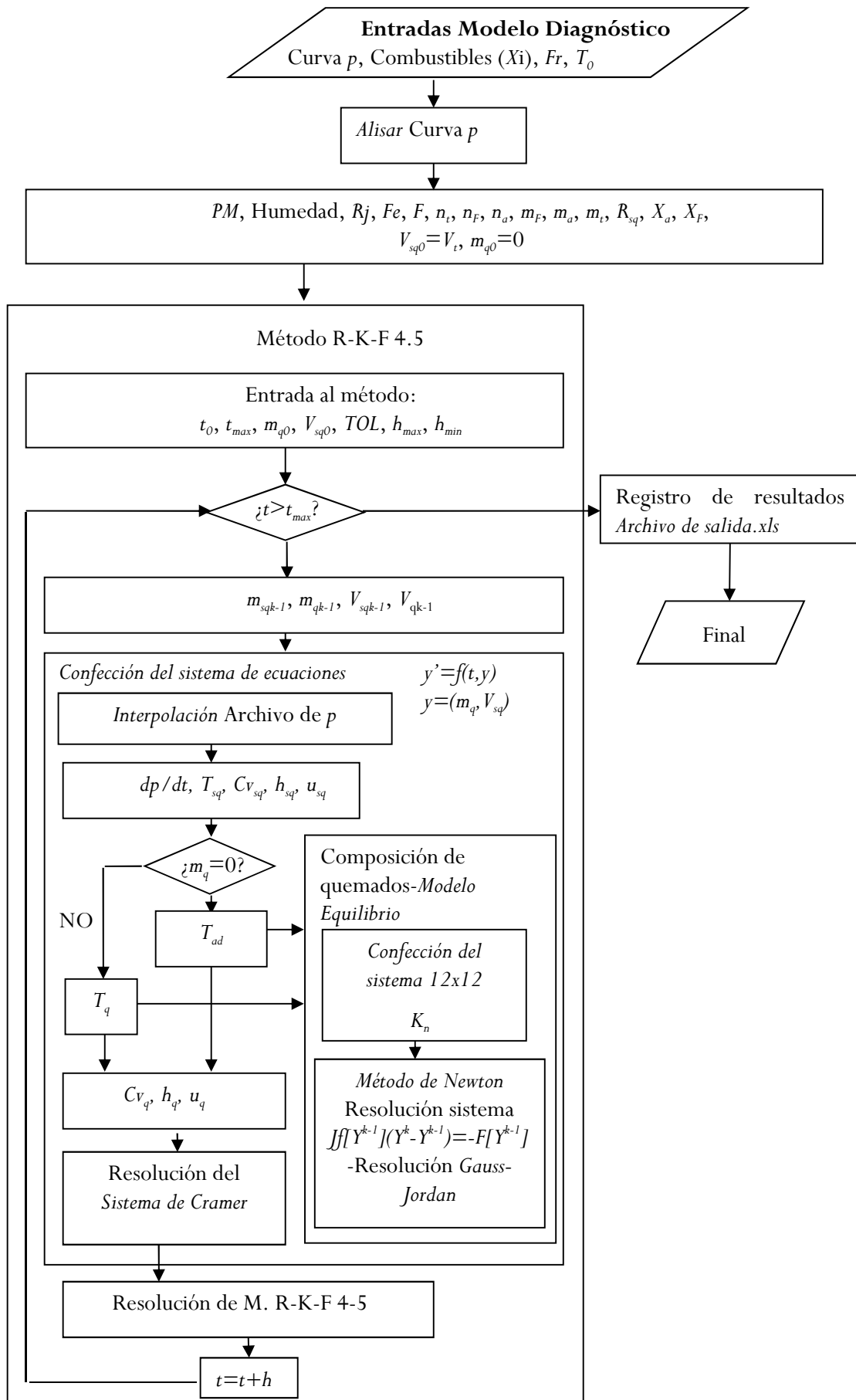
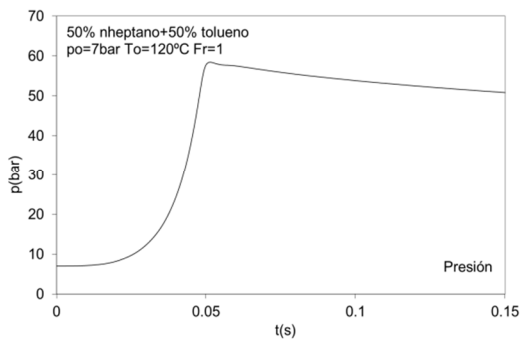
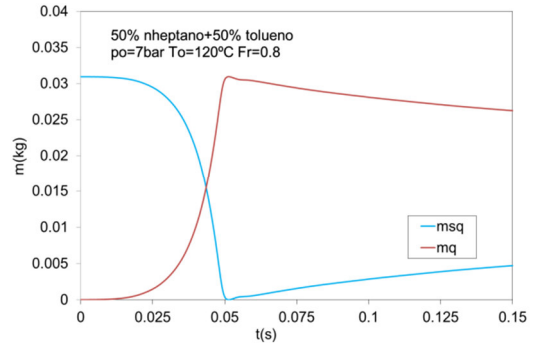


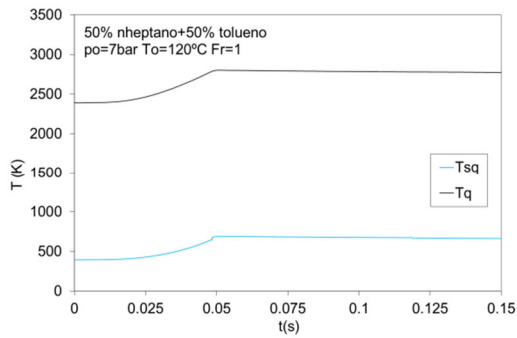
Fig. 4.24 Diagrama de flujo del modelo de diagnóstico



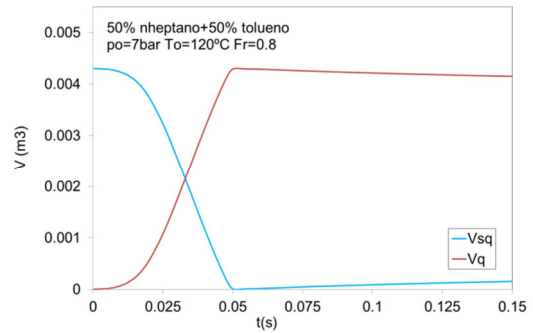
(a) Curva de presión registrada durante la combustión. Entrada al modelo de diagnóstico



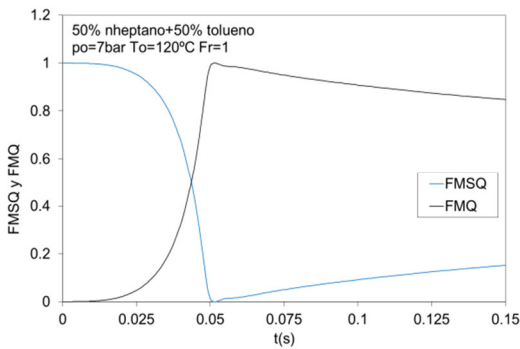
(b) Curvas de masa de quemados y sin quemados



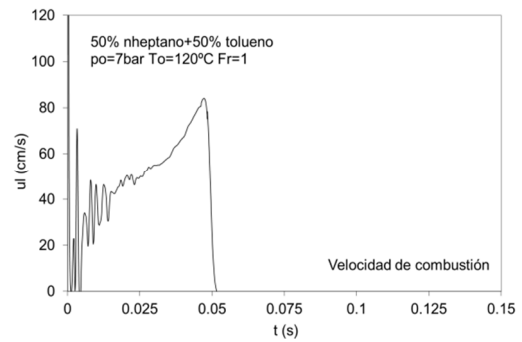
(c) Curvas de temperatura de quemados y sin quemados



(d) Curvas de volumen de quemados y sin quemados



(e) Curvas de Fracción de masa de quemados y sin quemados



(f) Curva de la velocidad de combustión. Salida fundamental del modelo de diagnóstico

Fig. 4.25 Entrada y salidas típicas del modelo de diagnóstico

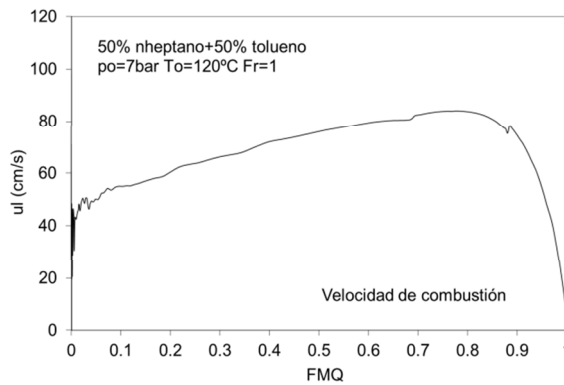


Fig. 4.26 Velocidad de combustión laminar en función de la FMQ

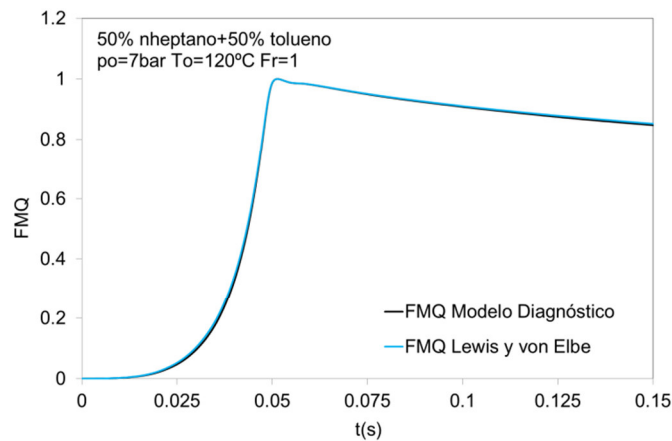


Fig. 4.27 Comparación de la FMQ obtenida con el modelo de diagnóstico y la obtenida a partir de la ecuación $FMQ=(p-p_0)/(p_f-p_0)$

4.3 Bomba de combustión cilíndrica a volumen constante. University of Leeds

Una parte de los experimentos presentados en el próximo capítulo, en concreto los relativos al registro óptico de la evolución de llama, y que van a permitir comparar la técnica Schlieren con la técnica de registro de presión en la instalación descrita en el apartado inmediatamente anterior, han sido llevados a cabo en la bomba de combustión cilíndrica sita en el laboratorio de combustión del University of Leeds en donde el autor tuvo la oportunidad de familiarizarse con la técnica Schlieren a partir de la elaboración de sendos experimentos con nheptano. Es en este punto donde se persigue describir dicha instalación experimental y la metodología para el tratamiento de la señal registrada.

4.3.1 Descripción de la instalación

La instalación que aquí se comienza a describir ha sido usada extensamente por el grupo de investigación de la University of Leeds en numerosos trabajos. Hundy [38], Andrews [39], Lawes [40] y Atizer [41] son algunos autores de tesis doctoral cuya componente experimental se llevó a cabo en esta instalación, llevando a cabo los tres primeros estudios de combustión gaseosa, y, el último, estudios con aerosoles.

1. Cámara de combustión cilíndrica

La instalación está compuesta de una cámara cilíndrica de acero fundido de 305mm de diámetro y 305mm de longitud y su volumen de trabajo es de 23.2l. En cada una de las caras planas de los extremos se dispone de sendas ventanas ópticas de calidad BK7, de 150mm de diámetro y 39mm de espesor. El material de las ventanas es o bien cuarzo o bien cristal de silicio. Las ventanas se protegen usando juntas en las caras delantera y trasera. Las juntas han sido diseñadas para adaptarse a variaciones en las dimensiones de alojamiento debido a la expansión térmica. Las juntas han sido manufacturadas por Klinger Ltd., de tipo grafito PSM-AS. El sellado se lleva a cabo mediante juntas tóricas de vitón colocadas alrededor de la cara externa de cada ventana. El diseño de la bomba permite trabajar con condiciones iniciales de hasta 15bar de presión y 600K de temperatura. Se colocaron cuatro ventiladores idénticos de ocho palas equiespaciados en el plano de la circunferencia central que parte el recinto en dos partes iguales a 45° del plano horizontal, es decir, dispuestos simétricamente en una configuración tetraédrica, que proveyeron las condiciones adecuadas para los estudios de combustión turbulenta. También fueron usados en estudios laminares para el correcto mezclado del combustible y el aire antes del comienzo del experimento. Los ventiladores generaron

turbulencia isotrópica en el campo de visión de las ventanas y la velocidad de turbulencia fue una función lineal de la velocidad de rotación de los ventiladores. Los ventiladores son movidos por motores de tres fases y 1.5kW de potencia y sus respectivos controladores Mitsubishi Freqrol Z024-S1.5K. Mediante técnicas de anemometría láser Doppler, en estudios previos [42] se ha encontrado una región central de turbulencia isotrópica uniforme en la que la velocidad cuadrática media, u' , podía calcularse como:

$$u' \left(\frac{m}{s} \right) = 0.00119 \cdot f_s \quad 4.71$$

donde f_s es la velocidad de rotación de los ventiladores en rpm [43]. Se comprobó que esta correlación era válida para todas las presiones, temperaturas y viscosidades de mezcla de operación. La escala de longitud de integración turbulenta, L , se halló empleando *LDV* mediante correlaciones de dos puntos, y resultó ser de 20mm, e independiente de todas las variables de operación [44]. Lo que se persigue en general con estos ventiladores es favorecer la homogeneización, tanto en cuanto a composición de la mezcla combustible como en temperatura en toda la cámara.

La bomba dispone de varios accesos, como el BSP (*British Standard Pipe*) que se sitúa en la parte superior de la bomba, de 1/2", utilizado para conectar la bomba a una válvula de suministro y vaciado, que permitió llenar la bomba con el combustible gaseoso y el aire y vaciarla vertiendo los productos de la combustión al sistema de escape. También conectado a este acceso, posee un transductor de presión, usado para monitorizar la presión inicial de la mezcla. Para evitar la exposición del transductor de presión a la presión originada durante la combustión, se colocó una válvula de aislamiento adicional inmediatamente adyacente al acceso. Esta válvula se equipa con un interruptor de seguridad que corta el trigger del encendido cuando la válvula está abierta, evitando el encendido accidental.

En la cámara cilíndrica existen otros cuatro puertos de acceso BSP equiespaciados alrededor de la bomba. El acceso superior está permanentemente conectado al tubo que conecta con el tanque de expansión para los experimentos con aerosoles. Los otros tres fueron usados para el encendido, el sembrado, estudios de termometría y una ventana adicional de diámetro 25.4mm.

Previamente el recipiente contenía un calentador eléctrico de 2kW, acoplado cerca de la superficie de una de las tapas de la bomba, que fue usado para subir la temperatura del recipiente a la requerida para el experimento. Sin embargo, se encontró que esta configuración era inadecuada porque causaba gradientes de temperatura significativos en el interior de la cámara. Esto resultó en una condensación no homogénea espacialmente, dando por consiguiente, una mezcla con propiedades no homogéneas. Por lo tanto, el sistema de calentamiento de la bomba fue variado para incluir dos elementos de calentamiento, con una potencia total instalada de 4.5kW (ver Fig. 4.28). El segundo elemento de calentamiento fue montado simétricamente de forma opuesta al calentador original, en la otra tapa. Ambos calentadores fueron controlados por un controlador electrónico modelo 3200 CAL Controls Ltd.

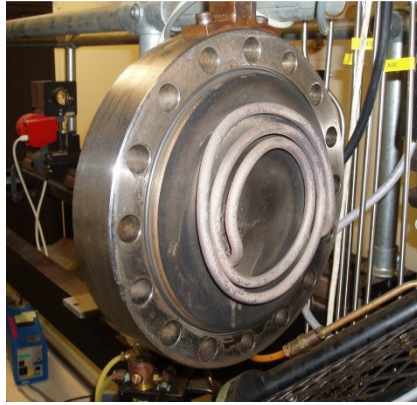


Fig. 4.28 Calentador en una de las tapas de la bomba cilíndrica

En la Fig. 4.29 se puede ver una fotografía de esta cámara cilíndrica.

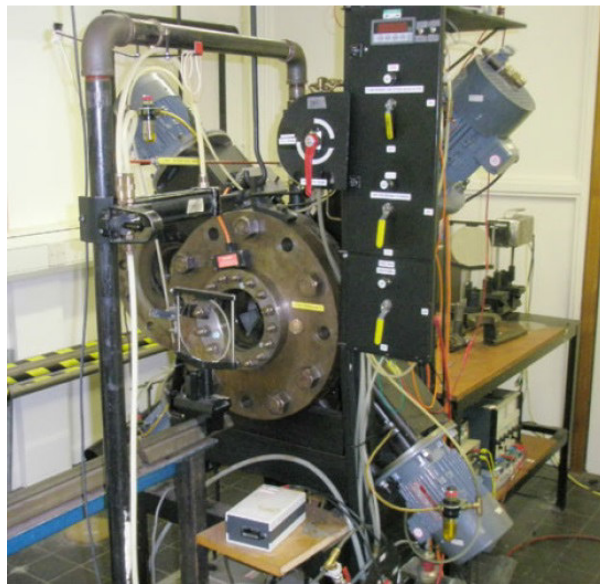


Fig. 4.29 Fotografía de la bomba cilíndrica equipada con tecnología Schlieren

2. Sistema de expansión

Como se ha dicho anteriormente, el sistema de expansión fue utilizado para la preparación de mezclas aerosoles, expandiendo una premezcla gaseosa desde la cámara de combustión en un tanque de expansión a una tasa controlada, y no se va a utilizar durante la elaboración de los experimentos contenidos en esta tesis, si bien se va a describir someramente a continuación con motivos simplemente descriptivos. Como tanque de expansión se utiliza una cámara de explosión cilíndrica obsoleta con un volumen de 28 litros. Cuatro puertos principales se sitúan a ángulos de 90° alrededor de la circunferencia de la cámara. El puerto de la parte superior se usa para conectar el tanque de expansión a la bomba, y el resto fueron tapados y quedaron inutilizados. Un manómetro mecánico de Air Products conectado a un puerto BSP de $\frac{1}{2}$ " fue utilizado para monitorizar la presión interna. El tanque fue unido al sistema de escape mediante una válvula de bola Dyna-quip $\frac{3}{8}$ ", conectado a un puerto BSP $\frac{1}{8}$ ". Ya que el tanque de expansión fue diseñado originariamente como un recipiente para albergar combustiones fue capaz de soportar las presiones de combustión. Por lo tanto, fue seguro contener la mezcla combustible-aire expandida desde la cámara de combustión. La bomba y el tanque de expansión fueron conectados a través de una tubería de 38mm de diámetro interior, consistiendo de una tubería de agua estándar, certificada por British Estándar 1387, con una presión de trabajo de seguridad de 35bar. Esto excede tanto la presión de trabajo máxima de

seguridad de la bomba y del tanque de expansión. La tubería fue montada en los accesos superiores de la bomba y del tanque de expansión. El volumen total del sistema de expansión, incluyendo la tubería, fue de 56l. La tubería monta una válvula de bola WOG500 1 1/4" de 26mm de diámetro interior, que fue usada para aislar la bomba del tanque de expansión, y fue colocada inmediatamente fuera de la cámara de combustión. Inicialmente, la válvula era abierta manualmente y se tenía que tener cuidado para actuar sobre la bomba de una forma similar durante los experimentos, para reducir las variaciones de ciclo a ciclo en la expansión de la mezcla. Para estudios laminares, en los que la expansión de la mezcla tuvo lugar en un periodo de 4s, las variaciones en el tiempo de apertura de la válvula tuvo un efecto despreciable en el desarrollo de las presiones y temperaturas. Sin embargo, para trabajos en régimen turbulento, en los que la duración de la expansión fue solo del orden de 0.15s, la operación de la válvula manual no fue suficientemente consistente. Por lo tanto, la válvula fue modificada para utilizarla neumáticamente. La consistencia aceptable de los tiempos de apertura de válvula fue confirmada a partir de las grabaciones de presión.

La expansión de la mezcla fue controlada por un estrechamiento localizado inmediatamente aguas debajo de la válvula de expansión. Dicho estrechamiento consta de una tubería que fue modificado para alojar placas con orificios intercambiables. El diámetro del orificio estándar para los experimentos de combustión laminar fue de 6mm, y esto resultó en un tiempo de expansión para el equilibrio de presiones de aproximadamente 4s. Esta duración permitió una sencilla sincronización del salto de la chispa y el diagnóstico con respecto al estado deseado de la expansión de la mezcla. La lenta expansión también minimizó cualquier perturbación resultante del flujo en la cámara de combustión.

Para experimentos turbulentos, se requirió de una expansión más rápida porque la tasa de evaporación de las gotas en el volumen de control fue mucho mayor que para condiciones laminares, debido a la transferencia de calor turbulento desde la región de la pared. El tiempo de expansión fue reducido a 0.15s, eliminando la placa perforada de la tubería.

En el presente trabajo se ensayó con nheptano, que es líquido a condiciones ambiente, y fue introducido en la cámara de combustión a través de una válvula de aguja de Scientific Systems Inc., usando una jeringuilla de vidrio de precisión Hamilton. La válvula de aguja fue conectada directamente a la cámara de combustión a través de un tubo de acero inoxidable de 1/16". El combustible gaseoso y el aire fueron introducidos a la bomba a través de un panel de válvulas con válvulas principales de 3/8", RS Ltd., y válvulas antirretorno y de control fino Nupro.

El sistema de escape incluyó una válvula de escape de tres vías, que conectó ambos recipientes directamente con la línea de escape cuando sus presiones estuvieron por encima de la atmosférica, y con una bomba de vacío Edwards Speedivac ED100 para la evacuación de los recipientes hasta vacíos de 2kPa.

3. Equipos auxiliares

3.1 Instrumentación para medir la presión

Las medidas de la presión estática absoluta total y la presión parcial de cada combustible, así como las medidas del cambio de presión durante la expansión, fueron llevadas a cabo usando un sistema de lectura transductor de presión-amplificador, DRUCK Ltd. PDCR 911 y DPI 260, con un rango de operación de 0 a 15bar. Se monta inmediatamente a continuación de la válvula de aislamiento, tan cerca como fuera posible de la cámara de combustión. Un amortiguador protegió al transductor de los picos de presión que pueden ocurrir durante explosiones accidentales. El

transductor tiene un rango de 0 a 700kPa absolutos, con una resolución de 0.1kPa, y fue calibrado por el fabricante. El tiempo de respuesta del aparato es significativamente más rápido que el requerido durante la expansión más rápida.

3.2 Instrumentación para medir y controlar la temperatura

Se requieren de las medidas de la temperatura para determinar las condiciones iniciales de los experimentos de combustión. Se usó un termopar de tipo K que fue conectado mediante un selector de entrada de 12 vías confeccionado de forma casera a un termómetro, Digitron Ltd, Model 2751-K, con un display digital y salida análoga. El display digital tiene una resolución de 0.1°C. El termopar estaba colocado a cierta distancia del elemento de calentamiento y se adentraba suficientemente en la bomba para asegurar una medida realista de su temperatura. La salida análogica fue usada para el registro en un PC del histórico de temperatura. La lectura de temperatura se mostraba en un controlador PID de temperatura de tipo CAL3200 como se ha dicho anteriormente. Esta unidad también controlaba el calentamiento previo, durante la preparación de la mezcla. Una vez se alcanzaba la temperatura de operación, la unidad de control encendía y apagaba el sistema de calentamiento para mantener la temperatura deseada.

3.3 Adquisición de datos

Las grabaciones de presión y temperatura fueron digitalizadas por una placa de conversión analógica-digital (ADC) Keithley Instruments Inc., DAS 801, que fue instalado en un ordenador Elonex PC-433. La exactitud de la adquisición de datos fue típicamente de 0.01%. Las señales de entrada al ADC fueron voltajes analógicos desde el termómetro y el amplificador del transductor de presión. La sensibilidad de la salida del termómetro fue de 1mV/° y la del amplificador del transductor 1mV/kPa. Una medida típica de la temperatura tuvo un ancho de banda de aproximadamente 50° o 50mV y una medida de presión tuvo un ancho de banda de aproximadamente 100-200kPa o 100-200mV. La conversión A/D estuvo en un rango de 4096 bits y el rango de entrada de voltaje más apropiado para las medidas tanto de la temperatura como de la presión estuvo en un rango de ± 500 mV. Esto devolvió una resolución de 0.25°/bit, a una exactitud de 0.1° (0.01%). Además de los errores asociados con el termómetro y los sistemas ADC, los datos mostraron fluctuaciones de aproximadamente $\pm 1.2^\circ$ a una frecuencia de aproximadamente 50Hz, lo que indicó un ruido electromagnético de la fuente eléctrica. Esto se minimizó usando una rutina de alisamiento de media móvil, lo que redujo la fluctuación a aproximadamente $\pm 0.2^\circ$. La exactitud general de la adquisición de datos resultó en un error máximo en la medida de temperatura de $\pm 0.55^\circ$. Un análisis similar para el registro de presión dio un error máximo de 0.45kPa.

4. Sistema de encendido

El sistema de encendido está compuesto por una unidad de encendido de una turbina de gas para aviación suministrada por Rolls Royce plc. En sus inicios, los experimentos con este sistema mostraron que la energía de la chispa de unos 5J era demasiado alta, resultando en un significativo potenciamiento de la propagación de

llama. Por lo tanto, este sistema fue reemplazado por uno nuevo, que fue diseñado en el taller de electrónica de la School of Mechanical Engineering. Se produjo entonces una chispa con una energía de aproximadamente 300-400mJ y se observó que ofrecía un compromiso razonable entre un encendido de garantías y un potenciamiento de la combustión debida al encendido mínimo. El nuevo sistema consistió en una unidad de descarga del condensador y un trigger para dicha descarga. El trigger produjo una pequeña chispa en la bujía. Esto dispuso de un camino eléctrico ionizado para la liberación de la carga del condensador, lo que aportó la parte principal de la chispa. Se cargó el condensador entre 35 y 40V, usando una fuente de potencia DC ajustable. Se usó un polímetro para monitorizar el voltaje a través del condensador.

La mezcla fue encendida centralmente en la bomba usando una bujía modelo Minimag estándar de 6.35mm. Ésta fue acoplada a una extensión atornillada en uno de los puertos BSP de 1", que nos es más que un tubo de acero inoxidable en el cual se monta un cable de cobre de alta tensión. Se mostró que la influencia de la chispa del nuevo sistema en el desarrollo de la llama ni fue significativamente mayor que el de un sistema de encendido de bobina convencional a condiciones iniciales similares.

5. Fotografía Schlieren de alta velocidad

Se ha indicado en el Capítulo 3 que las principales ventajas de la técnica Schlieren son los relativamente simples ajustes de configuración y la posibilidad de visualizar la textura de la superficie de la llama y, por consiguiente, de observar la aparición de inestabilidades hidrodinámicas en la llama.

Se usó una cámara de alta velocidad Phantom para la fotografía Schlieren. El comienzo del registro de la cámara de alta velocidad y el momento del encendido del salto de la chispa fueron sincronizados. El PTS arrancó un cronómetro Omrom H5CR. Este cronómetro determinó el tiempo desde el salto de la chispa hasta el comienzo del registro de la cámara de alta velocidad que fue disparada por un controlador de cámara, modelo "Gordon" de Bowen Electronics. El motor de la cámara requirió de tiempo para acelerar la película hasta la tasa de muestro. Un circuito trigger en el controlador de la cámara fue establecido a "10 metros de película", que fue la longitud de película requerida para alcanzar una tasa de muestreo de aproximadamente 5000/s. El tiempo de aceleración para este montaje fue de 0.53s. Después de contar los 10m de película, el controlador lanzó un pulso del trigger al interface de encendido, que suministró una señal a la unidad de encendido para hacer saltar la chispa. El retraso entre el relay del interface de encendido y el salto de la chispa fue del orden de 2ms. Sin embargo, este tiempo es despreciable en términos de su efecto en la presión y temperatura en el momento del encendido.

Se usó un láser Helio-Neón 20mW Uniphase, con una longitud de onda de 632nm como fuente de luz. La luz láser fue expandida hasta un diámetro de 150mm por un objetivo de microscopio Olympus A40, donde fue colimada por una lente de 150mm de diámetro x 1000mm de longitud focal. Después de pasar a través de las dos ventanas de la cámara de explosión, una segunda e idéntica lente fue usada para refocalizar el chorro paralelo en un "pinhole" de 2mm de diámetro. Las llamas han sido registradas hasta el diámetro de la ventana de 150mm empleando una cámara digital de alta velocidad modelo Phantom de Photsonics con chip de tipo

semiconductor complementario de óxido de metal (*CMOS, Complementary Metal Oxide Semiconductor*) (ver Fig. 4.30).



Fig. 4.30 Detalle de la configuración del conjunto diafragma+lente de la cámara

La cámara está conectada a un PC a través de un puerto Firewire para poder descargar y reproducir los archivos de video de la cámara. La frecuencia de muestreo de la cámara (fotogramas o *frames* por segundo) puede verificarse capturando la señal de obturación de la cámara en otro PC mediante un convertidor analógico-digital.

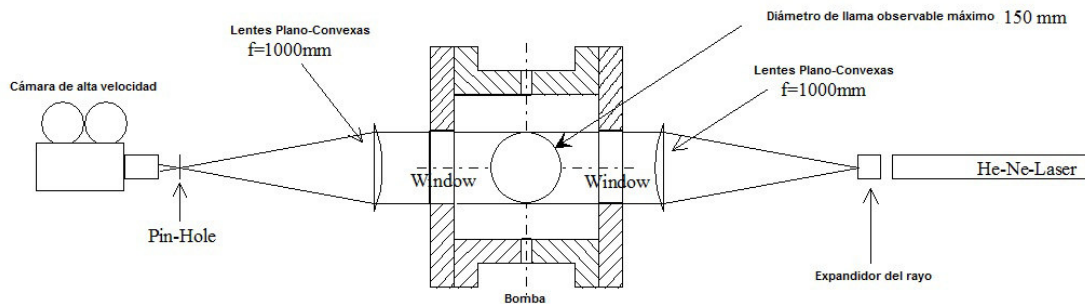


Fig. 4.31 Sistema Schlieren de alta velocidad. Adaptada de [41].

Un control exacto de las condiciones experimentales y de la adquisición de datos requirió de la sincronización precisa del equipamiento de medida y del sistema de adquisición de datos con los eventos de combustión, de tal forma que las medidas de presión, temperatura y evolución de llama fueron sincronizadas con el salto de la chispa. Todo el equipamiento fue disparado para el comienzo del registro de medidas desde un interruptor trigger principal, PTS. Para ello, se pulsaba un botón de disparo remoto con lo que se enviaba la señal de comienzo a una unidad de control de disparo. Las salidas de esta unidad de control eran otra señal de comienzo enviada a la unidad de encendido electrónica para hacer saltar la chispa, una señal de cierre al control de disparo de la cámara y una señal lógica transistor a transistor al convertidor ADC para empezar el registro de los valores de presión. Se ajustaba un pequeño retraso entre la señal de disparo de la cámara y la señal de comienzo del encendido para permitir grabar unas pocas imágenes previas a la combustión, que son requeridos posteriormente. La unidad de control permitía la posibilidad de un ajuste manual de este retraso, basado en la tasa de *frames* de la cámara, de manera que se tomaba una imagen en el instante exacto del encendido.

Se puede observar la configuración de los sistemas apuntados anteriormente en la Fig. 4.32.

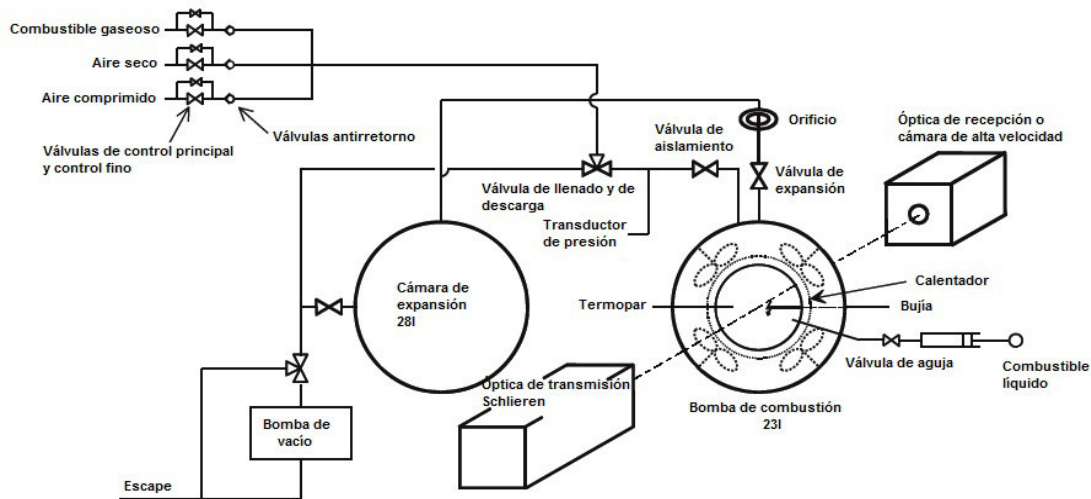


Fig. 4.32 Montaje de las cadenas de medida de la instalación de la University of Leeds

Por último, en la Fig. 4.33 se puede ver una panorámica general de la bomba cilíndrica equipada con tecnología Schlieren.

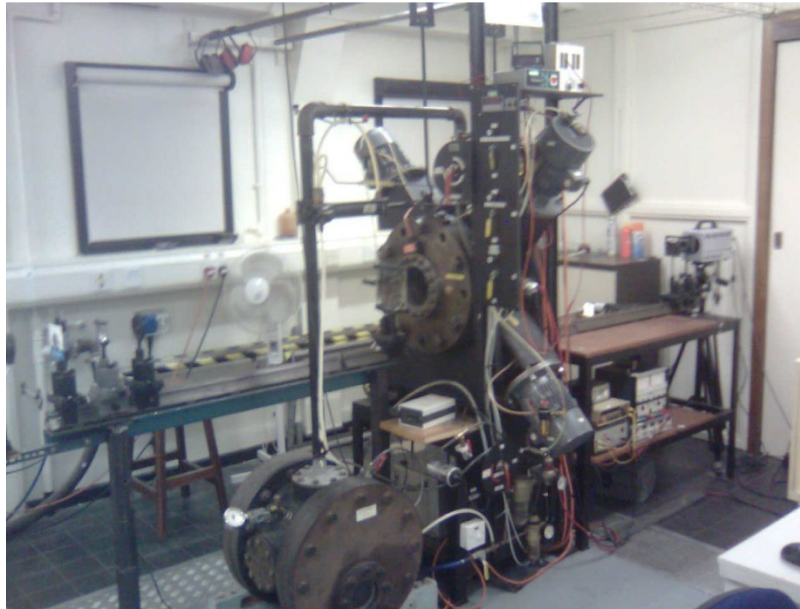


Fig. 4.33 Panorámica general de la bomba cilíndrica con equipamiento Schlieren

4.3.2 Preparación de la mezcla

Tras cada experimento, la bomba fue venteada con aire limpio durante aproximadamente 120-150 segundos para evacuar los gases residuales. Entonces se llenaba con aire limpio hasta 5bar y luego se descargaba a presión atmosférica. Para minimizar aún más los residuales, se realizó un vacío de la bomba hasta 0.1 bar previo a la inyección del combustible para el nuevo experimento.

Las mezclas combustibles (combustible+aire) se prepararon usando el método de las presiones parciales para el modelo de gas ideal (véase el apartado anterior en el que se describía el método de llenado de la bomba esférica de la Universidad de Valladolid). Las mezclas gaseosas se preparan directamente usando las presiones parciales directamente pero, para combustibles líquidos, se calculan los volúmenes de líquido combustible usando presiones parciales y entonces se inyectan en la bomba empleando jeringuillas calibradas. La inyección se llevaba a cabo bajo condiciones de vacío. Las presiones de vapor de los combustibles líquidos

típicos incluidos en este estudio son lo suficientemente elevadas como para permitir la vaporización completa de todo el combustible. Los combustibles gaseosos (aunque en el presente trabajo con esta bomba no se empleó ninguno) pueden introducirse mediante una línea de gases independiente, a través de la válvula de entrada. Entonces se añade aire seco desde una bombona presurizada hasta la presión inicial deseada para preparar la mezcla. La presión de la mezcla inicial se controla con el captador de presión DRUCK descrito anteriormente. Los ventiladores estaban encendidos durante el proceso de preparación de la mezcla, para así calentar la mezcla fresca hasta la temperatura de la cámara y también mezclar el combustible con el aire. Para las deflagraciones laminares, como es el caso de los experimentos presentados en el próximo capítulo, éstos eran desconectados previamente al encendido para permitir de este modo que la mezcla ya preparada se equilibrase y homogeneizase durante 1 minuto, Durante el periodo posterior al llenado con aire y hasta el punto de encendido de la mezcla, la temperatura y, por consiguiente, la presión, disminuían a ritmo constante, a condición de que la bomba estaba exenta de fugas. Así, en el caso de los experimentos en condiciones laminares, esto implicaba un sobrellenado de la bomba de ≈ 0.04 bar y una temperatura de unos 5K por encima de la temperatura inicial deseada.

Debido a la complejidad de la bomba y del equipamiento auxiliar, no fue posible evitar las fugas. Esto causó errores en la preparación de la mezcla durante el proceso de llenado y debido a la incapacidad para llenar la bomba isotérmicamente hasta una presión y temperatura objetivo precisas. En condiciones cercanas al vacío, las fugas en la bomba fueron aproximadamente de 0.15kPa/minuto, lo que fue aceptable, porque la inyección de combustible tuvo lugar sólo durante aproximadamente 10s y la subida en la presión parcial debido a la evaporación del combustible fue típicamente 3.2kPa, varios órdenes de magnitud mayores que el cambio en la presión debido a las fugas. Sin embargo, las fugas fueron un problema más serio a presiones elevadas, a las que las juntas no fueron tan efectivas como a bajas presiones. El combustible y el aire que se fugan de la bomba durante el proceso de llenado desde presión atmosférica hasta la presión objetivo redujeron el dosado. El proceso de llenado tomó unos 10 segundos habitualmente para una presión objetivo de 210kPa. La tasa de pérdida de presión a esta presión fue aproximadamente 0.25kPa/s y asumiendo un incremento de presión lineal durante el llenado. La tasa media de pérdida de presión durante el llenado fue la mitad que a la presión objetivo.

Debido a la ausencia de fugas cuando la presión de la bomba es igual a la presión atmosférica, la mezcla fue inicialmente confeccionada a presión atmosférica con la correcta cantidad de combustible pero sólo parte del aire requerido. La mezcla fue mantenida a esta presión durante algún tiempo para facilitar al máximo la evaporación del combustible y la homogeneidad de la temperatura en todo el recipiente. Con respecto a la temperatura a presión atmosférica, se tuvo que tener en cuenta la caída de temperatura cuando se apagan los ventiladores y el decrecimiento de la temperatura causado por la lenta expansión debida a las fugas. La bomba fue rápidamente llenada a la presión objetivo requerida por encima de la presión de preexpansión, para acotar la pérdida de mezcla durante el llenado al mínimo.

4.3.3 Procesado de las imágenes Schlieren

En este apartado se explica el procesado de la información obtenida a partir de la grabación de la evolución de la llama. Los valores que se necesitan para realizar los cálculos correspondientes en relación a la velocidad de combustión laminar son los del radio de la llama.

Para el procesado de los datos obtenidos a través de la cámara de alta velocidad Schlieren, se ha empleado la técnica basada en el empleo del software *Photoshop* [45] mejorada [46]. Los principales pasos del procesado de las películas Schlieren son:

1. Conversión de las películas “.cin” originales adquiridas en la cámara Phantom 9 a archivos de imagen tipo mapa de bits de 8 bits.
2. Sustracción de la imagen pre-combustión inicial a las imágenes de las llamas para obtener únicamente la llama, sin el electrodo de encendido.
3. Binarización de las imágenes de llama ya sustraídas, siendo blanca la llama y negros los inquemados.
4. Llenado del área de llama cubierto por el electrodo. Las imágenes se rotan de manera que el electrodo aparezca en la parte superior para simplificar la acción de esta forma.
5. Recuento de los píxeles blancos y cálculo del área de llama y del radio de llama medio basado en la hipótesis de llama esférica.
6. Determinación de la velocidad de la llama, empleando la siguiente ecuación

$$s_l = \frac{dr_{sch}}{dt} = \frac{dr_{sq}}{dt} \quad 4.72$$

Se aglutinó de la etapa 2 a la 6 en una función confeccionada en *MATLAB* (*DrawSparkLine.m*) para optimizar al máximo el tiempo de procesado. El algoritmo o secuencia exacta de los eventos que tienen lugar al ejecutar las etapas anteriormente citadas aparece en el diagrama de flujo en Fig. 4.34. Se adjunta asimismo una muestra gráfica de las acciones de edición de imágenes involucradas en la Fig. 4.35, con una imagen Schlieren de una llama laminar estequiométrica a modo de ejemplo.

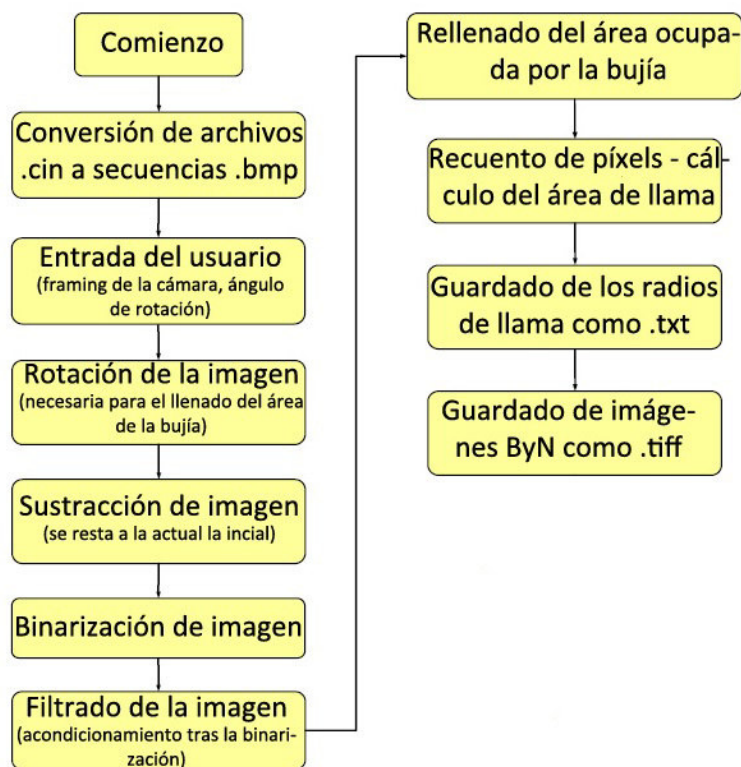


Fig. 4.34 Diagrama de flujo de la secuencia de eventos durante el procesado usando la función *DrawSparkLine.m* de *MATLAB*

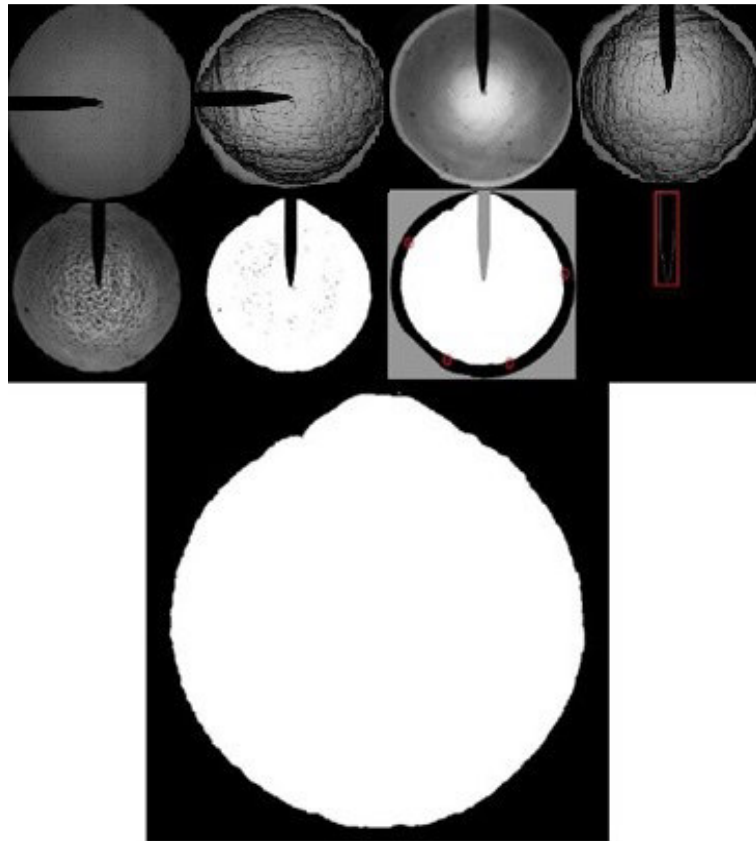


Fig. 4.35 Etapas de procesado para una llama estequiométrica laminar. De izquierda a derecha y de arriba abajo: imagen pre-encendido original, imagen de llama original, imagen pre-encendido rotada, imagen de llama rotada, imagen de llama tras sustracción, imagen de llama binarizada, combinación de la llama binarizada e imagen pre-encendido gris, determinación de los puntos de unión llama-bujía, imagen de llama binaria finalizada con el área de la bujía rellenada.

4.3.3.1 Calidad de las imágenes

A lo largo de este estudio se mantuvo la consistencia en los ajustes de la cámara. Se tuvo un cuidado especial con la configuración de la técnica Schlieren para evitar la distorsión de las imágenes y poder obtener un nivel de luz uniforme a través de la ventana de la bomba. Para evitar la distorsión, el rayo de luz a través de la bomba tenía que ser paralelo. Esto se conseguía primeramente con la colocación de las dos lentes plano-convexas de 1000mm de focal. Se comprobó la distorsión al comienzo de cada jornada de experimentos superponiendo una hoja de calibración transparente cuadrículada (de 10mm de lado) en las ventanas de la bomba (ver Fig. 4.36).



Fig. 4.36 Detalle de la hoja de calibración empleada. La rejilla es una cuadrícula de 10mm de separación

Para ver una imagen exenta de distorsión, el número de cuadrados en la línea media horizontal y en la línea media vertical debían ser iguales. Para un examen más exhaustivo de la distorsión de las imágenes, se determinó también la resolución espacial ($\text{mm}^2/\text{píxel}$) en distintas

posiciones de la ventana. El valor de esta resolución espacial se empleó durante el cálculo del área de llama y ha sido un parámetro crítico en la exactitud de los resultados de tasa de quemado. Con el fin de disponer de una referencia consistente, se creó una base de datos de la resolución espacial de cada día de experimentación.

La uniformidad en el nivel lumínico a través de las ventanas de la bomba se controló mediante el tiempo de exposición de la cámara, la tasa de imágenes o de *frames* y la resolución, así como mediante la posición del diafragma respecto de la lente de la cámara. Se observó que la intensidad en la escala de grises era importante a la hora de segmentar la imagen. Variaciones en esta magnitud suponen pequeños cambios en el radio de llama calculada. Por este motivo, se comprobó la consistencia en el día a día comparando los histogramas de imagen de calibración. Por un lado, las imágenes considerablemente más claras limitarían el rango exitoso de segmentación, aumentando la probabilidad de generación de ruido tras la binarización de la imagen; por otro, las imágenes más oscuras de lo normal causarían dificultades al definir el frente de llama.

4.3.3.2 Resolución de la imagen y tasa de *frames* en la cámara

Las resoluciones de las imágenes de todos los experimentos llevados a cabo a lo largo de este estudio se muestran en la Tabla 4.4. Se ajustó la cámara a la máxima resolución posible alcanzable de manera que simultáneamente mantuviera una tasa de *frames* lo suficientemente rápida como para asegurar al menos entre 20 y 25 imágenes de llama procesables por cada experimento,

Condiciones	Lente	Tasa de <i>frames</i> (<i>f/s</i>)	Resolución (<i>píxeles</i>)	Escala de grises
Laminares	Vivitar WA 28mm apertura 1:2:8	2000	512 x 512	0-255

Tabla 4.4 Ajustes de la cámara para los experimentos de la bomba

4.3.3.3 Valor umbral y segmentación

La segmentación para convertir las imágenes originales en otras binarias en blanco y negro demostró ser uno de los factores más importantes que afectan a los resultados calculados en el procedimiento de procesado. La segmentación por el método del valor umbral crea imágenes binarias a partir de otras en formato escala de grises de la siguiente manera: todos los píxeles cuyo valor en dicha escala de grises se encuentre por debajo de un cierto umbral son convertidos en ceros, y todos los píxeles por encima de ese umbral, en unos. El método de procesado tradicional con *Photoshop* dependía de una segmentación constante. Aquí el término constante se refiere a un valor umbral idéntico para todas las imágenes de un experimento. Este planteamiento a menudo implicaba el ajuste del valor umbral empleado entre un experimento y otro para así poder obtenerla mayor calidad de binarización de imagen posible, lo cual desemboca en un dramático alargamiento del tiempo de procesado y la introducción de un nivel de incertidumbre inducido por el usuario en los resultados.

Para superar este problema, Mandilas [46] trabajó con diferentes métodos de segmentación. Los mejores resultados fueron obtenidos mediante la aplicación de un código de segmentación adaptativo personalizado y ampliamente usado: el método de Otsu [47]. El código *MATLAB* de segmentación adaptativo fue construido para determinar un valor umbral global comparando las variaciones en el nivel de gris locales alrededor del frente de llama. Aunque la salida sea satisfactoria, este método presenta la desventaja de requerir una alta demanda de

capacidad de procesamiento (especialmente en el caso de las llamas laminares de mayor resolución). Finalmente se optó por el método de segmentación de Otsu puesto que está basado en un algoritmo matemático que opera directamente en el histograma de la escala de grises, lo cual se traduce en un tiempo de procesamiento considerablemente menor. El método escoge el umbral, T_u , de forma que minimice la varianza residual (o intra-clase) ponderada o maximice la varianza explicada (o inter-clase). La varianza intra-clase ponderada viene dada por:

$$\sigma_w^2(T_u) = n_b(T_u)\sigma_b^2(T_u) + n_a(T_u)\sigma_a^2(T_u) \quad 4.73$$

donde

$$n_b(T_u) = \sum_{i=0}^{T_u-1} p(i) \text{ es el número de píxeles por debajo del umbral}$$

$$n_a(T_u) = \sum_{i=T_u}^{N-1} p(i) \text{ es el número de píxeles por encima del valor umbral}$$

$\sigma_b^2(T_u)$ es la varianza de los píxeles por debajo del valor umbral

$\sigma_a^2(T_u)$ es la varianza de los píxeles por encima del valor umbral

$[0, N-1]$ es el rango de niveles de intensidad (es decir, 0-255)

El valor umbral podría, llegado a este punto, determinarse mediante iteración a través de todos los posibles valores (0-255) y encontrando aquél que minimizase la varianza intra-clase. Sin embargo, esto incrementaría sustancialmente el tiempo de procesamiento. A cambio, se resta la varianza intra-clase de la varianza total para obtener finalmente la siguiente ecuación para la varianza inter-clases:

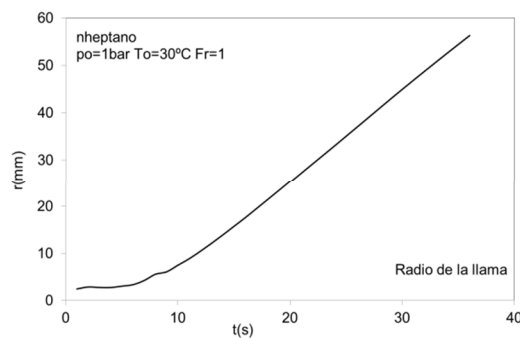
$$\sigma_B^2(T_u) = n_b(T_u)n_a(T_u)[\mu_b(T_u) - \mu_a(T_u)]^2 \quad 4.74$$

donde μ_b y μ_a son los valores de intensidad media de los píxeles por debajo y por encima del valor umbral respectivamente. Así pues, para cada valor umbral potencial, T_u , el método de Otsu separa los píxeles en dos grupos de acuerdo con el valor umbral, halla la media de cada grupo, calcula el cuadrado de la diferencia entre estas medias y multiplica esta diferencia elevada al cuadrado por el número de píxeles en cada grupo.

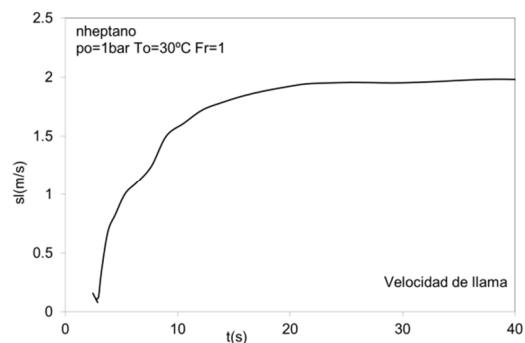
4.3.4 Ejemplo de resultados obtenidos a partir de técnicas Schlieren

A continuación se muestran algunos de los resultados que se obtienen a partir del tratamiento de las imágenes Schlieren de las llamas, obtenidos una vez que éstas han sido procesadas y se ha aplicado algunas de las fórmulas vistas en el capítulo anterior relacionadas con la obtención de la velocidad de la llama a partir de la evolución del radio de la misma (ver Fig. 4.37). De estas forma, en la Fig. 4.37 (a) se muestra la evolución del radio del frente de llama obtenida directamente a partir del procesamiento de las imágenes obtenidas con la cámara Schlieren. A partir de ella, por derivación de la anterior con respecto al tiempo, se obtiene la velocidad de llama s_l en la Fig. 4.37 (b). Por último, en la Fig. 4.37 (c) se representa la velocidad de llama frente al *stretch* en la que, adelantando los resultados obtenidos en el próximo capítulo, se observa una primera parte de la curva en la que la velocidad de la llama aumenta con el *stretch* de llama, debido a la acción de la chispa de encendido de la mezcla, para, llegado al máximo de *stretch*, invertirse la tendencia y aumentar la velocidad de llama a medida que disminuye la tasa de *stretch*. Este último tramo es el que se va a utilizar para calcular la velocidad

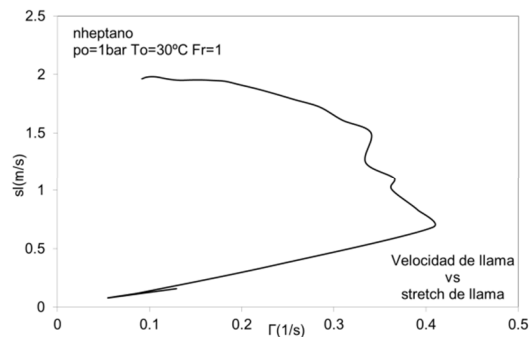
de combustión, una vez se descuenta el efecto de la celularidad en la última parte de la curva de la velocidad de llama.



(a) Evolución del radio de llama obtenido a partir del procesamiento de las imágenes Schlieren de la llama



(b) Velocidad de llama obtenida a partir de la derivada del radio de la llama



(c) Velocidad de llama frente al stretch de llama

Fig. 4.37 Curvas obtenidas a partir del procesamiento de las imágenes Schlieren

4.4 Bibliografía

- [1] H. Dwyer, T. Parra, F. Castro y A. Lafuente, «A modelling approach for the use of detailed kinetics in closed premixed flames,» 2007.
- [2] A. Lafuente Lafuente, «Metodología para el diagnóstico de la velocidad de combustión laminar de mezclas de gases combustibles a partir de la medida de la presión instantánea en una bomba de combustión a volumen constante,» *Tesis Doctoral*, 2008.
- [3] M. Reyes Serrano, «Caracterización de la combustión y el autoencendido de combustibles líquidos en mezclas homogéneas para su uso en motores térmicos en modo HCCI,» *Tesis Doctoral*, 2008.
- [4] F. Tinaut, A. Melgar, B. Giménez y M. Reyes, «Characterization of the combustion of biomass producer gas in a constant volume combustion bomb,» *Fuel*, n° 89, pp. 724-731, 2010.

- [5] M. Blanc, P. Guest, G. von Elbe y B. Lewis, «Ignition of explosive gas mixtures by electric sparks,» *Symposium on Combustion and Flame, and Explosion Phenomena*, vol. 3, pp. 363-367, 1949.
- [6] G. von Elbe, «The problem of ignition,» *Symposium (International) on Combustion*, vol. 4, n° 1, pp. 13-20, 1953.
- [7] M. Jívaj y G. Máslov, *Motores de automóvil*, 1982.
- [8] M. Muñoz y F. Payri, *Motores de combustión interna alternativos*, Universidad de Valencia, 1983.
- [9] B. Poling, J. Pransnitz y J. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, New York: Mc Graw Hill, 2011.
- [10] P. Beeley, J. Griffiths y P. Gray, «Rapid compression studies on spontaneous ignition of isopropyl nitrate part I: nonexplosive decomposition, explosive oxidation and conditions for safe handling,» *Combustion and flame*, n° 1980, pp. 255-268, 1980.
- [11] P. Beeley, J. Griffiths y P. Gray, «Rapid compression studies on spontaneous ignition of isopropyl nitrate part II: rapid sampling, intermediate stages and reaction mechanisms,» *Combustion and Flame*, n° 39, pp. 269-281, 1980.
- [12] M. Bellenoue, T. Kageyama, S. Labuda y J. Sotton, «Direct measurement of laminar flame quenching distance in closed vessel,» *Experimental thermal and fluid science*, n° 27, pp. 323-331, 2003.
- [13] J. Clarkson, J. Griffiths, J. Macnamara y B. Whitaker, «Temperature fields during the development of combustion in a rapid compression machine,» *Combustion and Flame*, n° 125, pp. 1162-1175, 2001.
- [14] P. Gopalakrishnan, M. Bobba y J. Seitzman, «Controlling mechanisms for low NOx emissions in a non-premixed stagnation point reverse flow combustor,» *Proceedings of the combustion institute*, n° 31, pp. 3401-3408, 2006.
- [15] J. Griffiths, P. Halford-Maw y D. Rose, «Fundamental features of hydrocarbon autoignition in a rapid compression machine,» *Combustion and Flame*, n° 95, pp. 291-306, 1993.
- [16] J. Griffiths, P. Halford-Maw y C. Mohamed, «Spontaneous ignition delays as a diagnostic of the propensity of alkanes to cause engine knock,» *Combustion and flame*, n° 111, pp. 327-337, 1997.
- [17] J. Griffiths, J. MacNamara, C. Sheppard, D. Turton y B. Whitaker, «The relationship of knock during controlled autoignition to temperature inhomogeneities and fuel reactivity,» *Fuel*, n° 81, pp. 2219-2225, 2002.
- [18] J. Griffiths y B. Whitaker, «Thermokinetic interactions leading to knock during homogeneous charge compression ignition,» *Combustion and flame*, n° 131, pp. 386-399, 2002.
- [19] R. Minetti, M. Carlier, M. Ribaucour, E. Therssen y L. Sochet, «A rapid compression machine investigation of oxidation and autoignition of n-heptane: measurements and modeling,» *Combustion and flame*, n° 105, pp. 298-309, 1995.

- [20] Y. Ohta y M. Furutani, «Identification of cool and blue flames in compression ignition,» *Archivum Combustionis*, vol. 11, n° 1-2, pp. 43-52, 1991.
- [21] R. Sheinson y F. Williams, «Chemiluminescence spectra from cool and blue flames: electronically excited formaldehyde,» *Combustion and flame*, n° 21, pp. 221-230, 1973.
- [22] A. Horrillo, Utilización de modelos multizona para la predicción de las emisiones contaminantes de escape en motores de encendido provocado, Valladolid: Tesis doctoral, 1998.
- [23] S. Chan y J. Zhu, «Modelling of engine in-cylinder thermodynamics under high values of ignition retard,» *International Journal Thermal Science*, n° 40, pp. 94-103, 2001.
- [24] S. Soyulu, «Prediction of knock limited operating conditions of a natural gas engine,» *Energy Conversion and Management*, n° 46, pp. 121-138, 2005.
- [25] Ö. Gülder, «Flame temperature estimation of conventional and future jet fuels,» *Journal of engineering materials and technology*, n° 108, pp. 376-379, 1986.
- [26] M. Lapuerta, O. Armas y J. Hernández, «Diagnosis of DI Diesel combustion from in-cylinder pressure signal by estimation of mean thermodynamic properties of the gas,» *Applied Thermal Engineering*, n° 19, pp. 513-529, 1999.
- [27] S. Liao, D. Jiang, Q. Cheng, Z. Huang y Q. Wei, «Investigation of the cold-start combustion characteristics of ethanol-gasoline blends in a constant-volume chamber,» *Energy & Fuels*, n° 19, pp. 813-819, 2005.
- [28] M. Metghalchi y J. Keck, «Burning velocities of mixtures of air with methanol, isooctane, and indolen at high pressure and temperature,» *Combustion and Flame*, n° 48, pp. 191-210, 1982.
- [29] K. O'Donovan y C. Rallis, «A modified analysis for the determination of the burning velocity of a gas mixture in a spherical constant volume combustion vessel,» *Combustion and Flame*, vol. 2, n° 5, pp. 201-214, 1959.
- [30] R. Burden y J. Faires, Análisis numérico, México: Grupo Editorial Iberoamérica, 1986.
- [31] J. M. Chase, C. Davies, J. Downey, D. Frurip, R. McDonald y A. Syverud, *Janaf Thermochemical Tables*, The American Chemical Society and The American Institute of Physics, 1985.
- [32] S. Turns, *An introduction to combustion. Concepts and Applications*, McGraw-Hill, 1996.
- [33] F. Williams, *Combustion Theory*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, 1985.
- [34] R. Way, «Methods for the determination of composition thermodynamic properties of combustion products for internal combustion engine calculations,» *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, vol. 190, n° 1, pp. 687-697, 1976.
- [35] J. Desantes y M. Lapuerta, *Fundamentos de Combustión*, Valencia: Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia, 119.

- [36] G. von Elbe y B. Lewis, «Theory of ignition, quenching and stabilization of flames of nonturbulent gas mixtures,» *Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, pp. 68-79, 1949.
- [37] K. Saeed y C. Stone, «Measurements of the laminar burning velocity for mixtures of methanol and air from a constant-volume vessel using a multizone model.,» *Combustion and Flame*, n° 139, pp. 152-166, 2004.
- [38] G. Hundy, Flame propagation in a closed vessel, University of Leeds: Tesis Doctoral, 1969.
- [39] G. Andrews, Laminar and turbulent flame propagation, University of Leeds: Tesis Doctoral, 1972.
- [40] M. Lawes, Effects of turbulence on combustion in engines, University of Leeds: Tesis Doctoral, 1987.
- [41] F. Atzler, Fundamental studies of aerosol combustion, University of Leeds: Tesis doctoral, 1999.
- [42] M. Haq, Fundamental studies of premixed combustion, University of Leeds: Tesis doctoral, 1998.
- [43] D. Bradley, P. Gaskell y X. Gu, «Burning velocities, Markstein lengths, and flame quenching for spherical methane-air flames: a computational study,» *Combustion and Flame*, n° 104, pp. 176-198, 1996.
- [44] I. Nwagwe, H. Weller, G. Tabor, A. Gosman, M. Lawes, C. Sheppard y R. Wooley, «Measurements and large eddy simulations of turbulent premixed flame kernel growth,» *Symposium (International) on Combustion*, vol. 28, n° 1, pp. 59-65, 2000.
- [45] M. Ormsby, Turbulent flame development in a high-pressure combustion vessel, University of Leeds: Tesis Doctoral, 2005.
- [46] C. Mandilas, Laminar and turbulent burning characteristics of hydrocarbon fuels., University of Leeds: Tesis Doctoral, 2008.
- [47] N. Otsu, «A threshold selection method from gray-level histograms,» *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics*, vol. 9, n° 1, pp. 62-66, 1979.

CAPÍTULO 5

Resultados I.

Comparativa de resultados obtenidos con los métodos de presión y del radio de llama

5.1	Introducción	172
5.2	Comparativa del método de presión y del radio de llama	172
5.2.1	Experimentos con nheptano	172
5.2.2	Comparación de resultados	175
5.3	Bibliografía	180

“If you always do what you did, you will always get what you always got”

Albert Einstein

5.1 Introducción

En el presente capítulo, se va a tener la oportunidad de recopilar los resultados obtenidos en la instalación de la University of Leeds, orientándolos a contrastar la metodología del grupo *MYER* de la Universidad de Valladolid con experimentos obtenidos en otra cámara de combustión y demostrando que la misma es totalmente confiable para el resto de resultados presentados en esta tesis.

Una vez que el autor tuvo la oportunidad de disfrutar de una estancia de tres meses en un grupo de combustión con gran tradición en el estudio de la combustión mediante técnicas visuales, siendo consciente del corto período de estancia, y lejos de querer ser un miembro pasivo durante la permanencia en el grupo de investigación, se optó por canalizar los estudios a la comparación de las velocidades de combustión obtenidas por el método de presión y el método de visualización, utilizados en la Universidad de Valladolid y en la University of Leeds respectivamente, llevando a cabo para ello experimentos con nheptano en condiciones iniciales constantes de presión y temperatura y variando los dosados.

5.2 Comparativa del método de presión y del radio de llama

Algunos autores [1] han contrastado que en llamas laminares existe una desviación aceptable entre las velocidades de combustión con *stretch* basadas en Schlieren (en este capítulo con el subíndice *sch* para distinguirlas de la de la presión, u_{lsch} (Ecuación 3.32) y u_{lsqsch} (Ecuación 3.33), desarrolladas en el Capítulo 3) y las calculadas a partir de la señal de presión (en este capítulo, u_{pre} , desarrollada en el Capítulo 4 (Ecuación 4.73)), eso sí, siempre con experimentos llevados a cabo en la misma instalación y registrando las evoluciones de presión y del radio de llama simultáneamente. Tratando de aprovechar la experiencia de haber trabajado en una instalación diferente durante tres meses, el autor ha intentado contrastar los resultados de velocidad de combustión obtenidos en una bomba de combustión esférica registrando la evolución de la presión con los obtenidos en una bomba de combustión cilíndrica registrando la evolución del radio de llama a través de técnicas Schlieren. Para ello, se llevaron a cabo experimentos con mezclas de nheptano-aire a las condiciones que se muestran a continuación.

5.2.1 Experimentos con nheptano

Como se ha apuntado anteriormente, en este apartado se van a mostrar los resultados de la velocidad de combustión de mezclas de nheptano-aire a las mismas condiciones de presión (1bar) y temperatura (30°C) variando los dosados relativos de 0.9 a 1.6, obtenidos en las instalaciones de la Universidad de Valladolid y la University of Leeds.

Las condiciones de los experimentos se han escogido de forma que el experimento se desarrolle dentro del régimen laminar, sin celularidad, pero sin descontar los efectos del *stretch*, para evitar las aceleraciones en la velocidad de la llama al aumentar el área de la superficie de ésta.

Para llevar a cabo los experimentos relatados, ambas bombas de combustión fueron calentadas a la temperatura inicial deseada, esto es, 30°C, y fueron llenadas con la mezcla nheptano-aire utilizando el método de presiones parciales. Después de cada experimento, las cámaras de combustión son barridas y limpiadas con aire tres veces para eliminar cualquier vestigio de producto residual antes de que la siguiente mezcla sea preparada. Después de esto, se inyecta el combustible en la bomba con una jeringuilla y se espera durante 5' para permitir la

completa evaporación del combustible. A continuación en ambos casos se añadió el aire hasta la presión total. La mezcla así preparada se dejó otros 5' para asegurar el mezclado y el reposo de la mezcla, sobre todo en el caso de la bomba cilíndrica, una vez que se apagaron los ventiladores, tal y como se comentó en el capítulo anterior. En el caso de la instalación de la Uva, se utilizó un osciloscopio para registrar la presión y el resto de señales a rescatar del experimento utilizando una tasa de muestreo de 20kHz. Para la bomba de combustión cilíndrica de la University of Leeds, las imágenes de la llama fueron capturadas por fotografía Schlieren usando una cámara digital de alta velocidad Phantom a una tasa de *frames* de 2000fps a la máxima resolución disponible de 512x512 pixels. La fuente de luz fue una lámpara de tungsteno de 20W.

Para el caso de los experimentos llevados a cabo en la cámara de combustión cilíndrica con técnicas Schlieren hubo la posibilidad de regular la energía mínima de encendido a través de la intensidad que circula por la bujía de encendido para cada una de las mezclas, lo que permitió no afectar la velocidad de la llama realizándola por el uso de una energía de encendido excesiva. Así pues, en función del dosado de las mismas se obtuvieron los siguientes resultados de corriente mínima de encendido:

Fr	0.9	1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
I_{ign}	6A	3A	0.5A	0.3A	0.2A	0.2A	0.1A	0.1A

Tabla 5.1 Intensidad mínima de encendido de los experimentos con nheptano-aire en la bomba de combustión cilíndrica con técnicas Schlieren

Según Blanc et al [2], las energías mínimas de encendido para el nheptano en el rango de dosados relativo estudiados en este apartado es estrictamente decreciente con el aumento del porcentaje de oxígeno de la mezcla, lo que coincide cualitativamente con los resultados obtenidos en la práctica en este trabajo (ver Fig. 5.1). En este mismo trabajo, se puede observar cómo las energías mínimas de encendido van desplazándose hacia el lado rico a medida que aumenta el número de carbonos del hidrocarburo, siendo pequeño el efecto de la estructura molecular para el mismo número de carbonos.

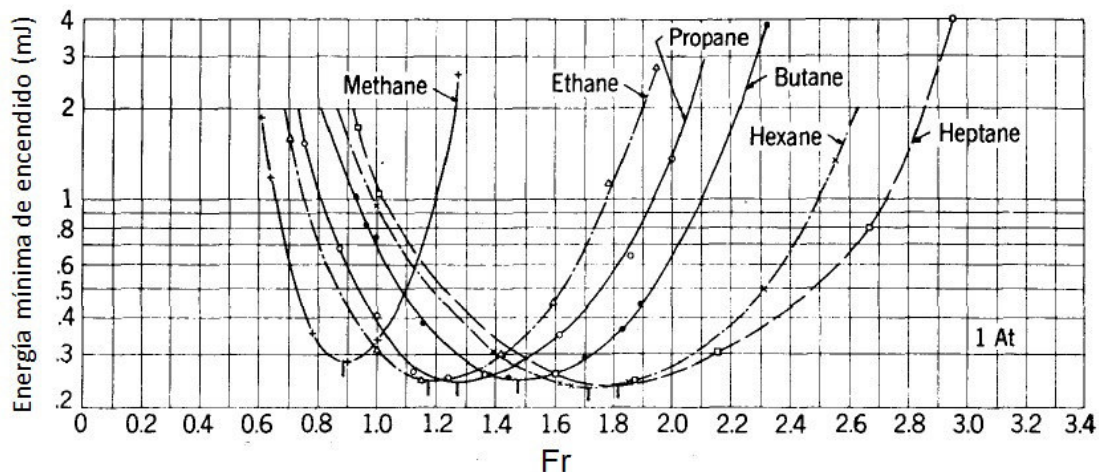


Fig. 5.1 Energías mínimas de encendido para varios hidrocarburos. Adaptada de [2]

En ambas metodologías se repitieron tres veces los experimentos en cada una de las condiciones iniciales a fin de comprobar la repetitividad de los mismos, encontrándose resultados similares y optando por los resultados intermedios en el caso en los que se pudieron observar pequeñas diferencias entre las curvas (ver Fig. 5.2).

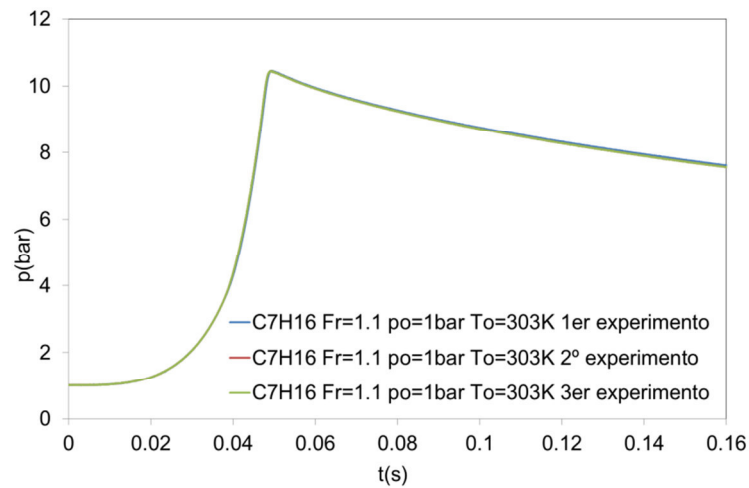


Fig. 5.2 Repetitividad de experimentos con nheptano a $p_0=1$ bar, $T_0=303$ K y $Fr=1.1$ en el método de la evolución de la presión

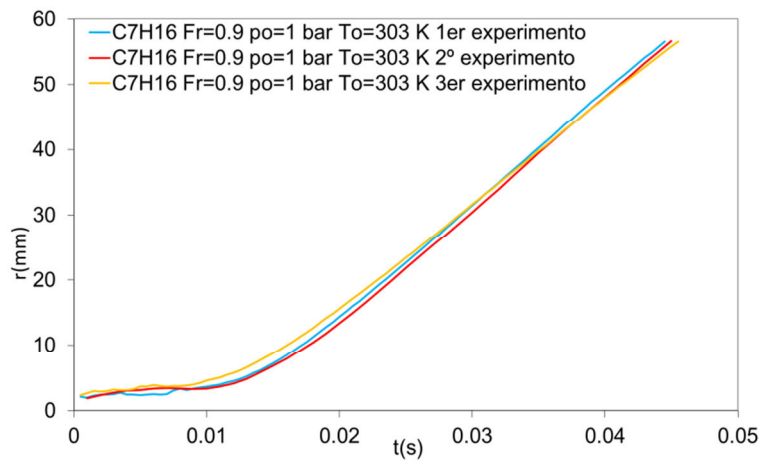


Fig. 5.3 Repetitividad de experimentos con nheptano a $p_0=1$ bar, $T_0=303$ K y $Fr=0.9$ en el método de la evolución del radio de llama

Combustible	p_0 (bar)	T_0 (K)	Fr
C_7H_{16}	1	303	0.9
			1
			1.1
			1.2
			1.3
			1.4
			1.5
			1.6

Tabla 5.2 Tabla de condiciones iniciales de los experimentos con nheptano para comparar los resultados del método de la presión y del radio de llama

5.2.2 Comparación de resultados

En el presente apartado se van a presentar los resultados de la velocidad de combustión obtenidos en la bomba de combustión esférica de la Universidad de Valladolid y, a continuación, se compararán con los reproducidos en la cámara de combustión cilíndrica de la University of Leeds utilizando para ello fotografía Schlieren.

En la Fig. 5.4, se muestran las curvas de presión registradas en la bomba de combustión esférica y, en la Fig. 5.5, las consiguientes velocidades de combustión obtenidas a partir de ellas utilizando el modelo de diagnóstico desarrollado en el Capítulo 4.

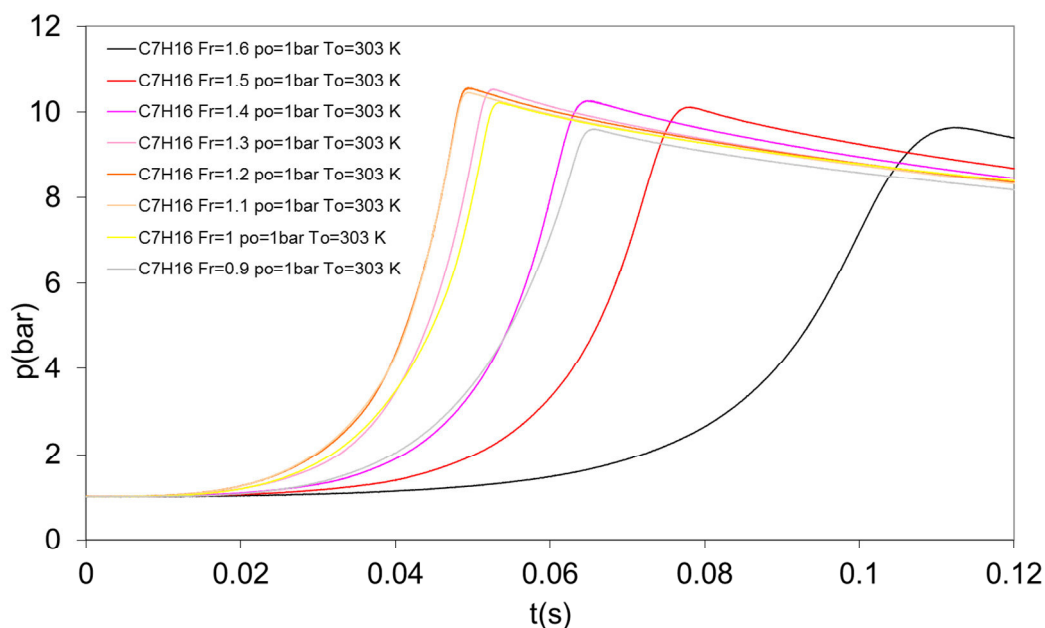


Fig. 5.4 Curvas de presión para las combustiones de mezclas nheptano-aire en la bomba de combustión esférica de la UVa a $p_0=1\text{bar}$, $T_0=303\text{K}$ variando los dosados relativos de 0.9 a 1.6

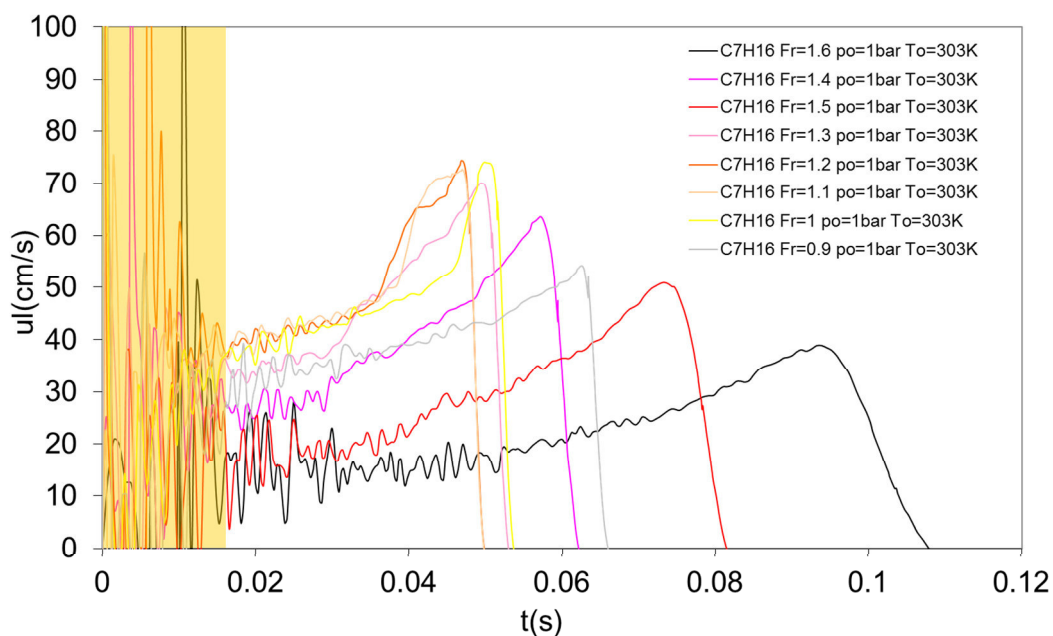


Fig. 5.5 Velocidades de combustión de experimentos con mezclas nheptano-aire en la bomba de combustión esférica de la UVa a $p_0=1\text{bar}$, $T_0=303\text{K}$ variando los dosados relativos de 0.9 a 1.6

Ya que el método de presión está basado en los incrementos de presión, la zona que se ha coloreado en naranja en la Fig. 5.5, correspondiente a la parte inicial de las curvas de la velocidad de combustión, se va a desechar a causa de las bruscas oscilaciones en los valores debidos al ruido de medida.

Por favor, nótese igualmente que las curvas de la velocidad de combustión para los dosados relativos 1.1 y 1.2 son similares.

En la Fig. 5.6 se presenta la evolución de la presión en función del radio de llama en la bomba esférica. Simultáneamente se incluyen las imágenes de la evolución del frente de llama en la bomba cilíndrica a fin de comparar. Se puede ver que, debido al tamaño de la ventana de visualización, las imágenes de la técnica Schlieren sólo pueden ser obtenidas en las primeras etapas del proceso de combustión (hasta radios de llama de unos 0.06m) cuando la presión ha crecido muy poco comparado con su valor final, que es precisamente una de las hipótesis del método Schlieren aquí aplicado al ser válido únicamente en el proceso en el que la presión puede ser considerada constante.

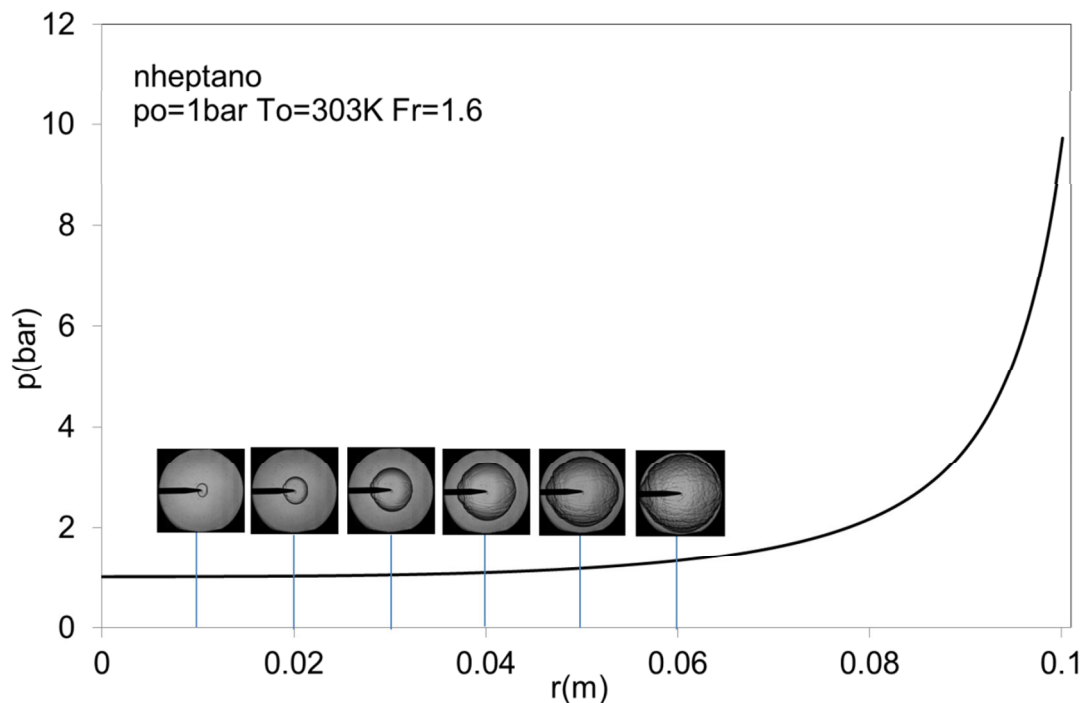


Fig. 5.6 Evolución de la presión en la bomba de combustión esférica y del radio de llama en la cámara cilíndrica de nheptano a valores iniciales de 1bar, 303K y $F_r=1.6$

La Fig. 5.7 y Fig. 5.8 muestran las evoluciones de los radios de llama durante el periodo de combustión y las variaciones en la velocidad de propagación del frente de llama con la tasa total de *stretch* Γ en los experimentos llevados a cabo en la bomba cilíndrica. Cualquiera que sea la velocidad de llama en cada caso (pendiente de las curvas del radio de llama), el desarrollo de las llamas en los experimentos con dosados relativos de 0.9 y 1 toma más tiempo en estabilizarse. Por otro lado, y según se veía en el Capítulo 3 (Ec. 3.40),

$$s_l^0 - s_l = L_q \Gamma \quad 5.1$$

la relación entre la velocidad del frente de llama s_l y la tasa de *stretch* Γ debe ser lineal, siendo s_l^0 el valor que s_l toma cuando no hay *stretch*. En la Fig. 5.8, se pueden apreciar tres regiones diferentes en el desarrollo de la velocidad de llama, como se puede ver en la curva para la

mezcla de nheptano-aire con dosado relativo 1.1. Primeramente, hay una región donde el salto de la chispa de encendido afecta a la llama. Después de esta primera zona, existe una parte lineal donde el comportamiento de la curva sigue la ecuación 5.1. Los datos de esta región son los usados en los cálculos llevados a cabo con los datos obtenidos en los experimentos en la instalación cilíndrica. Finalmente, en la última región de cada curva (correspondientes a los valores más altos de s_b) es donde la pared o la celularidad afecta al desarrollo de la llama.

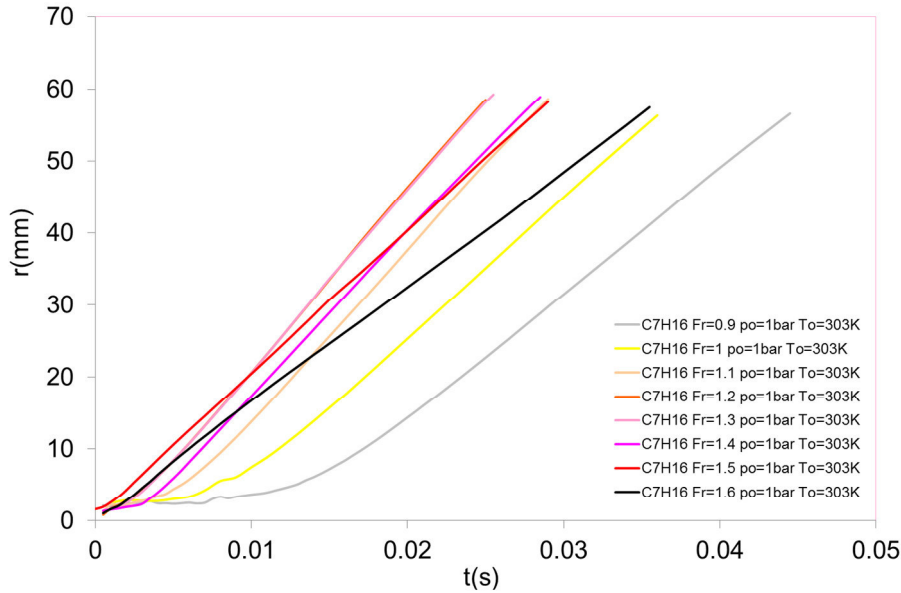


Fig. 5.7 Evolución del radio de llama durante el periodo de combustión de mezclas de nheptano-aire a 1 bar, 303K y variando el dosado relativo de 0.9 a 1.6

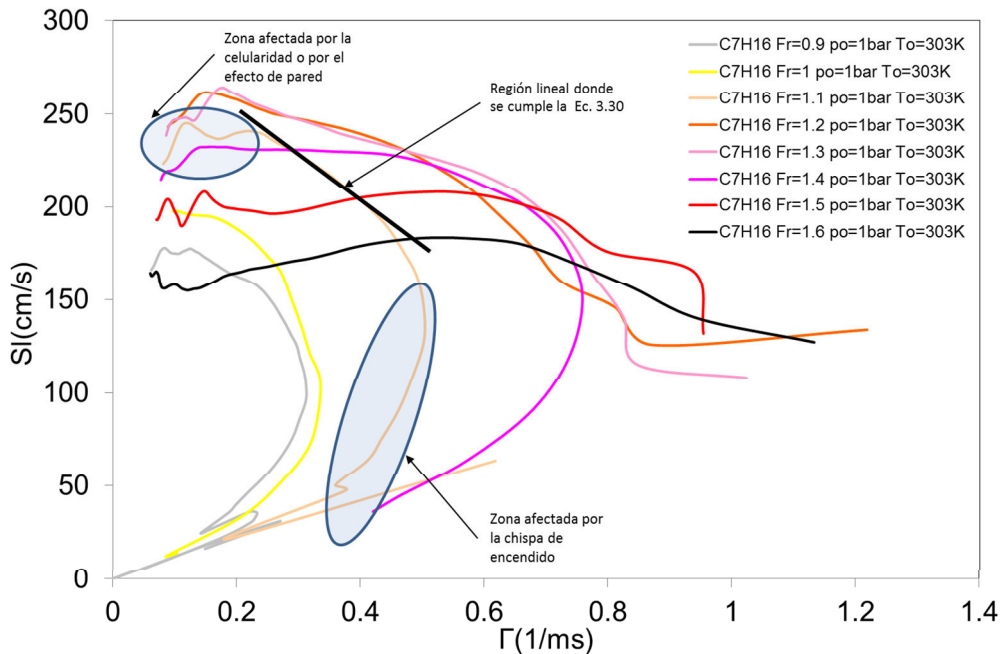


Fig. 5.8 Dependencia de la velocidad de llama con la tasa de stretch Γ en la combustión mezclas de nheptano-aire a 1 bar, 303K y variando el dosado relativo de 0.9 a 1.6

La Fig. 5.9 compara los resultados de las velocidades de combustión u_f de mezclas de nheptano-aire obtenidas a partir del registro de la presión en la bomba de combustión esférica y las obtenidas a partir de la evolución del radio de llama en la bomba de combustión cilíndrica equipada con técnicas Schlieren durante la combustión.

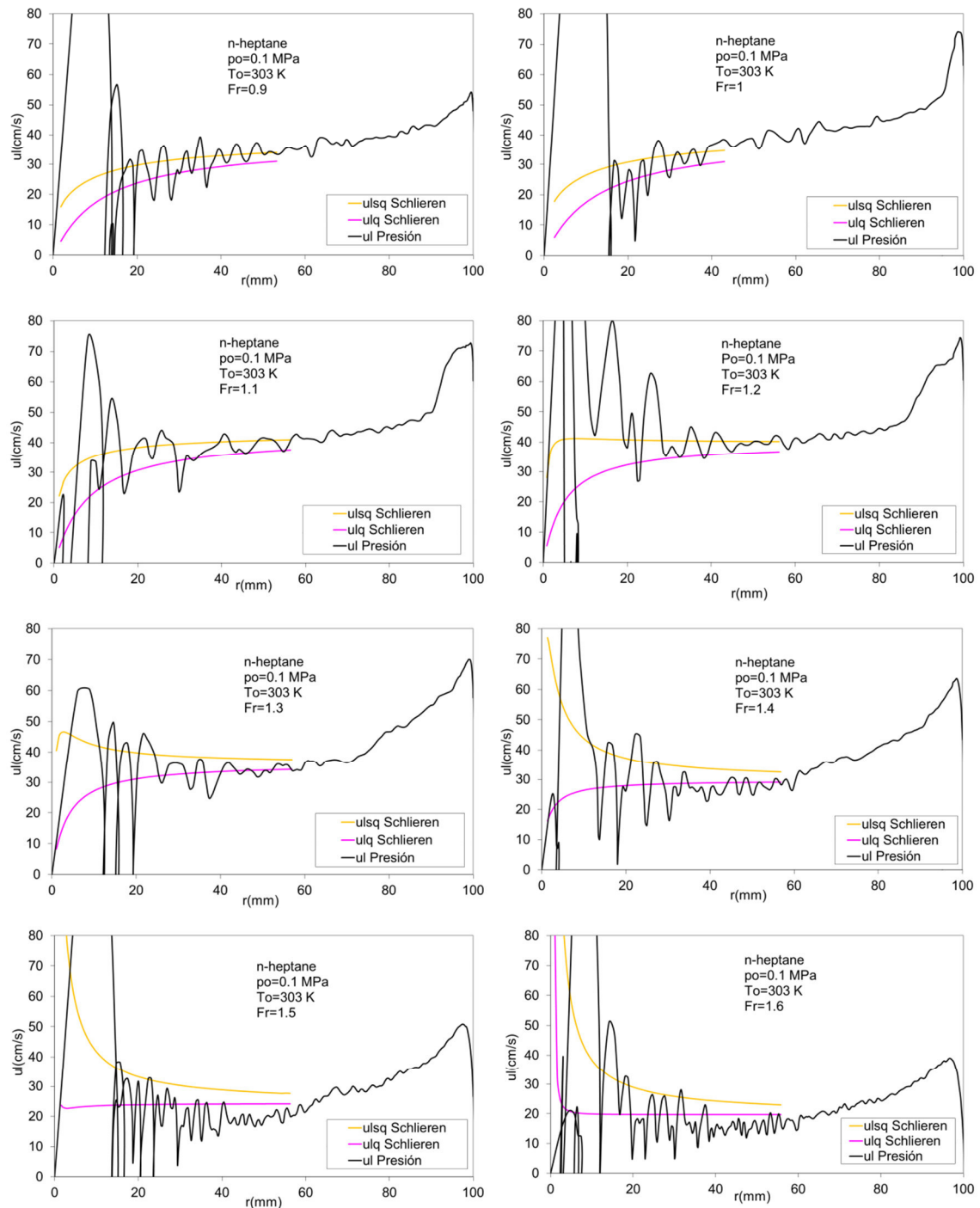


Fig. 5.9 Velocidades de combustión de mezclas de nheptano-aire a 1 bar y 303K variando el dosado relativo de 0.9 a 1.6 obtenidas a partir de los datos de presión registrados en la bomba de combustión esférica y la evolución del radio de llama en la bomba cilíndrica registrado con técnicas Schlieren

Como puede verse en las gráficas, los primeros estadios de las curvas de la velocidad de combustión son afectados por la energía de encendido de la chispa de encendido [2]. Los resultados de la técnica Schlieren son limitados a un radio de 55mm, a partir del cual la llama puede ser perturbada por la localización de los ventiladores de la cámara de combustión cilíndrica y la presión aumentaría más del 2-3% admisible para este método según muestra la Fig. 5.6. Por otro lado, el método de presión muestra un incremento relativamente brusco para radios mayores de 70-80mm, lo que hace sospechar el inicio de régimen celular en la llama. A la vista de los resultados obtenidos se puede decir que las curvas obtenidas a partir de Schlieren siguen la tendencia de las oscilaciones de la velocidad de combustión obtenida a partir del

registro de presión. Además, las dos curvas de la velocidad de combustión obtenidas a partir del método Schlieren u_{lsqsch} y u_{lqsch} tienden a un mismo valor a medida que aumenta el radio de llama, y ese valor es el de la velocidad de combustión obtenida por el método de presión u_l . Se muestra también que u_{lqsch} se muestra convexa y creciente en todos los casos, mientras que u_{lsqsch} en ocasiones es decreciente. Para explicar este hecho, en el capítulo 3 se explicó que, dado que la velocidad de arrastre de los gases quemados, v_{ex} , es generalmente mucho mayor que u_l , Γ_c puede ser despreciada. Así pues, el efecto del *stretch* sobre u_{lsqsch} y u_{lqsch} se puede expresar como se dijo:

$$u_l^0 - u_{lsqsch} \approx L_{asq} \Gamma_a \tag{5.2}$$

$$u_l^0 - u_{lqsch} \approx L_{aq} \Gamma_a \tag{5.3}$$

Pues bien, los valores de L_{aq} en todos los experimentos de la Fig. 5.9 son siempre positivos, por lo que u_{lqsch} es siempre creciente de forma asintótica hasta el valor u_l^0 . Por su parte, el signo y la magnitud de L_{asq} explican la tendencia en las curvas de u_{lsqsch} : cuando L_{asq} es negativo (positivo), u_{lsqsch} es decreciente (creciente) y se aproxima a u_l^0 superiormente (inferiormente); cuando L_{asq} es casi nula, la curva de u_{lsqsch} es casi horizontal. En este último caso, el valor de L_c , aunque pequeño, también va a afectar al comportamiento de u_{lsqsch} .

En la región en que ambos métodos son fiables, ambos devuelven resultados de velocidad de combustión que están en acuerdo, mostrando que el método de la presión usado para obtener velocidades de combustión es este trabajo es fiable en la región principal del desarrollo de llama, una vez que la parte sometida a los efectos del encendido es despreciada y antes de que la influencia de la celularidad sea fuerte.

Para concluir este capítulo, se presentan los resultados de las velocidades de combustión sin *stretch* u_l^0 obtenidos a partir de la ecuación

$$\rho_{sq} u_l^0 = \rho_q S_l^0 \tag{5.4}$$

ecuación ya vista en el capítulo 3 (Ec. 3.23), y calculados a partir de experimentos llevados a cabo a temperatura y presión ambiente en ambas instalaciones y se comparan con trabajos previos de la bibliografía [3] [4] en la Fig. 5.10.

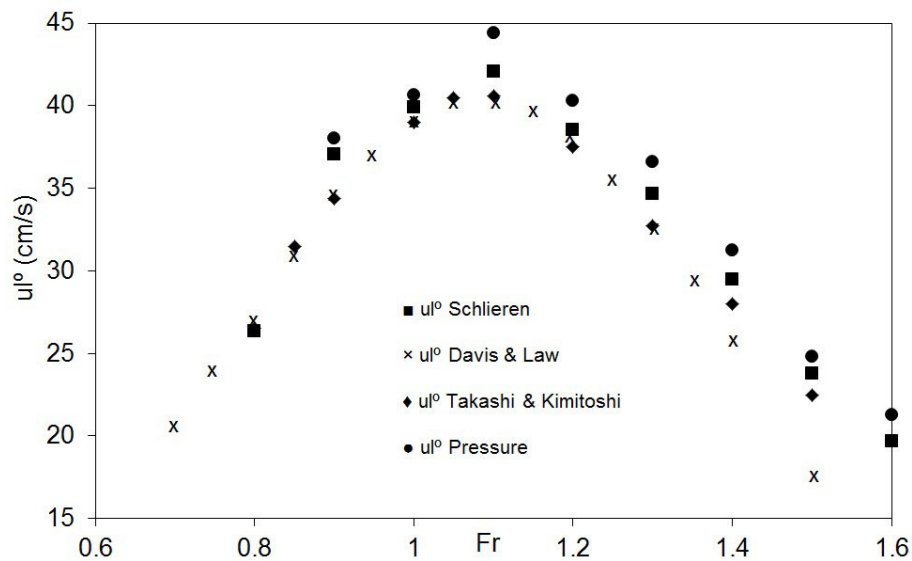


Fig. 5.10 Comparación de las velocidades de combustión sin *stretch* de mezclas de nheptano-aire a 1bar y 303K a diferentes dosados relativos obtenidas por el método de la presión y el método de evolución de llama con los resultados de Takashi y Kimitoshi [3] y Davis y Law [4]

La velocidad de combustión sin *stretch* obtenida a partir del método de la presión es mayor que la del método fotográfico para todos los dosados. La explicación para este dato se puede encontrar en el hecho de que el método de la presión cobra sentido en el momento en el que el método Schlieren no puede ser usado debido a la variación de la presión, allá donde es más probable encontrar condiciones de celularidad. Una de las hipótesis del método Schlieren es que la presión es constante durante el periodo en el que las imágenes son grabadas (primeros estadios de la combustión). El modelo de diagnóstico para tratar los resultados de los experimentos del método de la presión es muy sensible a pequeñas variaciones de presión en ese primer intervalo, devolviendo bruscas oscilaciones en la velocidad de combustión. De esta forma, en este trabajo, se lleva a cabo una comparación entre dos métodos diferentes para calcular la velocidad de combustión, aplicados en sendas instalaciones. Es por eso que, aunque la aplicación del método de presión en ese primer periodo no es tan válida como al autor de esta tesis doctoral le gustaría, el valor promediado de las oscilaciones de la velocidad de combustión del método de la presión es mayor que la velocidad de combustión obtenida a partir del método Schlieren como puede verse en la Fig. 5.9. Pero, en conclusión, ambos métodos devolvieron valores que son similares a los que se pueden encontrar en la bibliografía para bajos valores de presión y temperatura iniciales. En definitiva, se puede considerar que ambos métodos son compatibles y que el método de presión ha sido contrastado para obtener resultados fiables a partir de este punto.

5.3 Bibliografía

- [1] C. Mandilas, Laminar and turbulent burning characteristics of hydrocarbon fuels., University of Leeds: Tesis Doctoral, 2008.
- [2] M. Blanc, P. Guest, G. von Elbe y B. Lewis, «Ignition of explosive gas mixtures by electric sparks,» *Symposium on Combustion and Flame, and Explosion Phenomena*, vol. 3, pp. 363-367, 1949.
- [3] D. Bradley, P. Gaskell y X. Gu, «Burning velocities, Markstein lengths, and flame quenching for spherical methane-air flames: a computational study,» *Combustion and Flame*, n° 104, pp. 176-198, 1996.
- [4] H. Takashi y T. Kimitoshi, «Laminar flame speeds of ethanol, nheptane, isooctane-air mixtures,» *Fisita 2006 Student Congress*, 2006.
- [5] S. Davis y C. Law, «Laminar flame speeds and oxidation kinetics of iso-octane and n-heptane-air flames,» *Twenty-seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, pp. 521-527, 1998.

CAPÍTULO 6

Resultados II. Experimentos con mezclas combustibles de nheptano+tolueno. Correlaciones de la velocidad de combustión

6.1	Introducción.....	183
6.2	Condiciones iniciales de los experimentos con mezclas combustibles de nheptano-tolueno.....	183
6.2.1	Influencia de las condiciones iniciales en las curvas de la velocidad de combustión de mezclas de nheptano y tolueno	186
6.2.2	Influencia del porcentaje de tolueno en nheptano en las curvas de presión y velocidad de combustión	193
6.2.3	Régimen laminar y celular en los experimentos con nheptano y tolueno	198
6.2.4	Velocidad de combustión y fracción de masa quemada	205
6.2.5	Correlaciones para la velocidad de combustión de las mezclas de nheptano-tolueno.....	206
6.2.6	Comparación con otros resultados de la bibliografía en condiciones motor	236

6.3 Análisis de la quimioluminiscencia de las mezclas nheptano-tolueno	238
6.3.1 Influencia de las condiciones iniciales en las curvas de quimioluminiscencia de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$	240
6.3.2 Influencia del porcentaje de tolueno en nheptano en las curvas de quimioluminiscencia de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$	251
6.4 Bibliografía	254

“No puedes medir tu éxito si nunca has fallado”

Steffi Graff

6.1 Introducción

En el presente capítulo se van a presentar los resultados de los experimentos llevados a cabo con mezclas de combustibles nheptano y tolueno en la bomba de combustión esférica de la UVA variando las condiciones iniciales de presión, temperatura y dosado relativo, con el fin de determinar la velocidad de combustión en función de la proporción relativa de cada combustible. Las condiciones de presión y temperatura iniciales que se han elegido son mayores que las que se pueden encontrar en la bibliografía, de forma que los resultados obtenidos se aproximan a los de las condiciones de operación de un motor.

Se han escogido estos dos hidrocarburos por ser el nheptano el combustible que se ha utilizado ampliamente en la bibliografía como sustituto del combustible diésel a nivel de laboratorio [1] [2] [3] y ser el tolueno el que aporta la componente aromática presente en los combustibles comerciales [4] [5].

Se lleva a cabo un estudio paramétrico de las tendencias de la velocidad de combustión con la variación de las condiciones iniciales de presión, temperatura, dosado relativo y porcentaje de tolueno en nheptano.

En esta parte de la tesis se estudia el efecto de la aparición de inestabilidades, concretamente de *celularidad*, a partir de la morfología de las curvas de velocidad de combustión obtenidas de los experimentos con mezclas combustibles de nheptano-tolueno, y se obtienen las correlaciones de las velocidades de combustión para las distintas mezclas ensayadas siguiendo la dependencia en potencias de la presión y temperatura que ya fue propuesta por Metghalchi y Keck [6].

A continuación se procede a desglosar las condiciones iniciales a las que se han llevado a cabo los experimentos.

6.2 Condiciones iniciales de los experimentos con mezclas combustibles de nheptano-tolueno

Como se ha dicho anteriormente, los combustibles usados para llevar a cabo los experimentos para el estudio y análisis en este capítulo han sido mezclas de nheptano y tolueno, variando la proporción desde el nheptano puro a tolueno puro en 25% en volumen. Se hicieron experimentos a presiones iniciales de 3bar, 4bar, 5bar y 7bar, y temperaturas iniciales de 363K, 393K, 423K y 453K. El dosado relativo, definido éste como el cociente entre el dosado (cociente entre la masa de combustible y la masa de aire) y el dosado estequiométrico, fue establecido en el rango de 0.8 a 1.1 (ver Tabla 6.1 y Fig. 6.1). Estas condiciones fueron elegidas de tal forma que, las evoluciones de presión y temperatura en el interior de la bomba de combustión sean similares a las alcanzadas en motores térmicos (*engine-like conditions*) que, como se definieron en el Capítulo 3, llegan hasta los 50bar y los 900K.

Como se dijo en el capítulo 4, se ha modificado la forma de introducir un combustible líquido en la bomba de combustión esférica, colocándose una válvula con acceso directo a la cámara de combustión y, adosada a ella, la aguja de una jeringuilla a través de la cual se van a introducir los volúmenes de cada combustible.

Combustible	p_0 (bar)	T_0 (K)	F_r
C_7H_{16} 75% C_7H_{16} +25% C_7H_8 50% C_7H_{16} +50% C_7H_8 25% C_7H_{16} +75% C_7H_8 C_7H_8	3	393	1
	4	363	0.8
	4	363	1
	4	393	0.8
	4	393	0.9
	4	393	1
	4	393	1.1
	4	423	0.8
	4	423	1
	4	453	0.8
	4	453	1
	5	393	1
	7	393	0.8
	7	393	1
	7	453	0.8
	7	453	1

Tabla 6.1 Condiciones iniciales de los experimentos con mezclas combustibles nheptano-aire

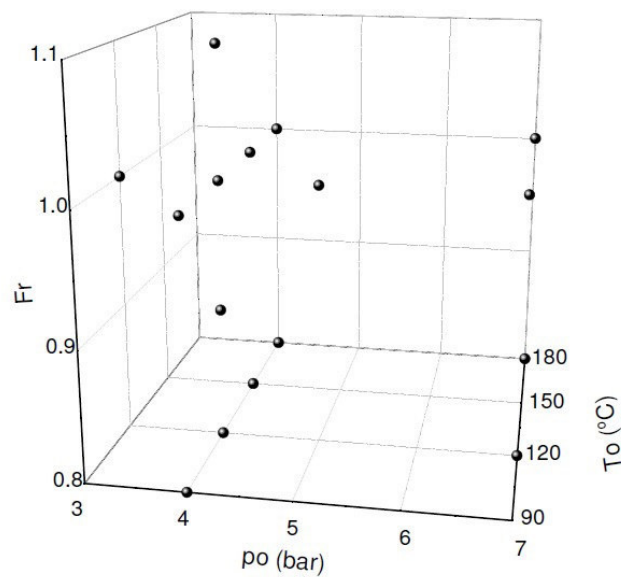


Fig. 6.1 Distribución espacial de las condiciones iniciales de los experimentos con mezclas combustibles de nheptano+tolueno

Para comprobar la repetitividad de los experimentos, se hicieron tres experimentos en cada una de las condiciones iniciales. Los datos adquiridos son repetitivos como puede verse en la Fig. 6.2 y en la Tabla 6.2, en la que se presentan las dispersiones máximas absolutas y relativas entre las tres curvas de presión relativas a los tres experimentos llevados a cabo en las mismas condiciones iniciales para cada condición inicial y mezcla combustible.

	C_7H_{16}	75% C_7H_{16} + 25% C_7H_8	50% C_7H_{16} + 50% C_7H_8	25% C_7H_{16} + 75% C_7H_8	C_7H_8
po=4bar To=120°C $F_r=1$	1.2bar / 2.44%	0.16bar / 0.48%	0.227bar / 0.69%	0.28bar / 0.86%	0.15bar / 0.45%
po=7bar To=120°C $F_r=1$	0.13bar / 0.22%	0.22bar / 0.38%	0.29bar / 0.49%	0.61bar / 1.04%	0.061bar / 0.105%
po=4bar To=120°C $F_r=0.8$	0.074bar / 0.25%	0.125bar / 2.74%	0.61bar / 2.10%	0.15bar / 0.52%	0.09bar / 0.31%
po=7bar To=120°C $F_r=0.8$	0.24bar / 0.46%	0.854bar / 1.63%	1.41bar / 2.71%	0.16bar / 0.31%	0.031bar / 0.1%
po=4bar To=120°C $F_r=0.9$	1.028bar / 3.24%	0.548bar / 1.73%	0.032bar / 0.102%	1.16bar / 3.701%	0.35bar / 0.104%
po=4bar To=120°C $Fr=1.1$	0.286bar / 0.84%	0.576bar / 1.70%	0.046bar / 0.135%	0.18bar / 0.54%	0.23bar / 0.87%
po=5bar To=120°C $Fr=1$	0.439bar / 1.05%	0.435bar / 1.05%	0.072bar / 0.174%	0.153bar / 0.37%	0.38bar / 0.92%
po=3bar To=120°C $Fr=1$	0.18bar / 0.73%	0.18bar / 0.73%	0.058bar / 0.24%	0.022bar / 0.089%	0.036bar / 0.15%
po=4bar To=90°C $Fr=1$	0.35bar / 0.97%	0.14bar / 0.58%	0.12bar / 0.34%	0.19bar / 0.54%	0.026bar / 0.073%
po=4bar To=90°C $Fr=0.8$	0.053bar / 0.167%	0.080bar / 0.225%	0.07bar / 0.224%	0.304bar / 0.964%	0.173bar / 0.55%
po=4bar To=150°C $Fr=1$	0.101bar / 0.327%	0.548bar / 1.73%	0.089bar / 0.29%	0.16bar / 0.53%	0.25bar / 0.81%
po=4bar To=150°C $Fr=0.8$	1.05bar / 2.31%	0.29bar / 0.94%	0.819bar / 2.99%	0.066bar / 0.24%	0.95bar / 3.4%
po=4bar To=180°C $Fr=1$	0.79bar / 2.74%	0.68bar / 0.25%	0.042bar / 0.15%	0.085bar / 0.30%	0.044bar / 0.15%
po=7bar To=180°C $Fr=1$	0.089bar / 0.17%	0.53bar / 1.86%	0.15bar / 0.29%	0.069bar / 0.14%	0.055bar / 0.11%
po=4bar To=180°C $Fr=0.8$	0.63bar / 2.44%	0.395bar / 0.78%	0.082bar / 0.32%	0.62bar / 2.48%	0.67bar / 2.54%
po=7bar To=180°C $Fr=0.8$	1.26bar / 2.74%	1.92bar / 3.51%	0.86bar / 1.90%	1.05bar / 2.30%	1.14bar / 2.53%

Tabla 6.2 Dispersión máxima absoluta y relativa entre las tres diferentes curvas de presión relativas a los tres experimentos llevados a cabo en las mismas condiciones iniciales y mezcla combustible

Como se puede observar en la Tabla 6.2, la dispersión relativa es siempre menor a 3.5%, una diferencia muy pequeña si se tiene en cuenta la incertidumbre de la cadena de medida. En cualquier caso, esta dispersión es arrastrada desde el llenado del recipiente con la mezcla combustible, asegurándose la completa vaporización por la comparación entre la presión de vapor obtenida a partir de la ecuación de Antoine [7] y la presión parcial que cada combustible debe alcanzar dentro de la cámara de combustión, por lo que la diferencia entre las presiones parciales obtenidas después del llenado, primero con el combustible y finalmente con el aire, y sus respectivos valores teóricos no pueden exceder el porcentaje de 3%.

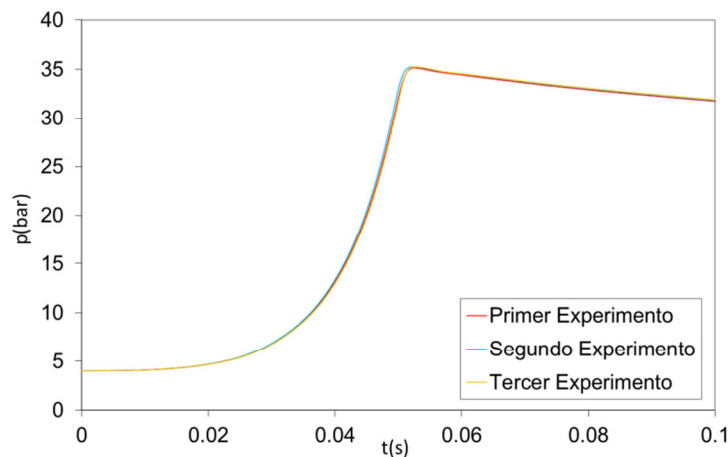


Fig. 6.2 Repetitividad de la curva de presión. Tres experimentos a condiciones iniciales $p_0=4\text{bar}$, $T_0=363\text{K}$ y $F_r=1$ para una mezcla de 50% nheptano+50% tolueno

6.3 Influencia de las condiciones iniciales en las curvas de la velocidad de combustión de mezclas de nheptano y tolueno

Las condiciones iniciales a las que se han llevado a cabo los experimentos con mezclas combustibles permitirán estudiar la evolución de las curvas de presión y de las emisiones quimioluminiscentes, registradas a las longitudes de onda centradas en 307nm para detectar la emisión del radical $\text{OH}\cdot$ en el ultravioleta UV cercano y en 430nm para detectar el radical $\text{CH}\cdot$, con la variación de la presión y temperatura iniciales y con el dosado relativo en los experimentos llevados a cabo en la bomba de combustión esférica y las velocidades de combustión calculadas a partir de las curvas de presión con la ayuda del modelo de diagnóstico (ver Fig. 6.3).

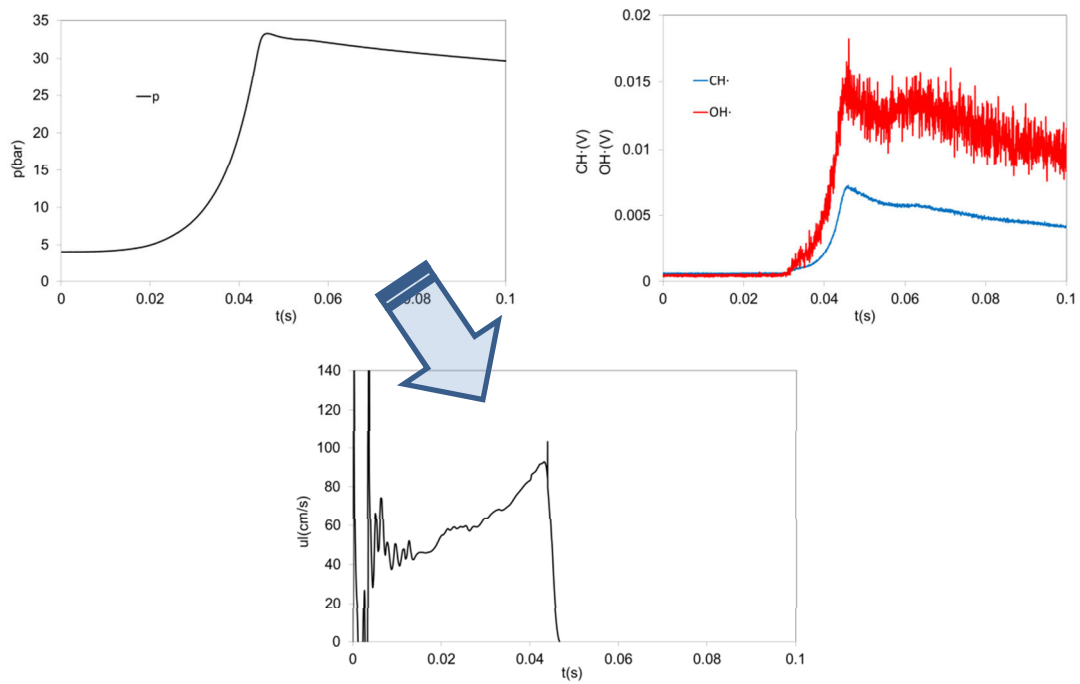
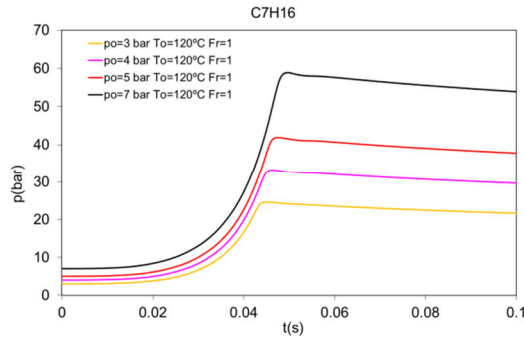
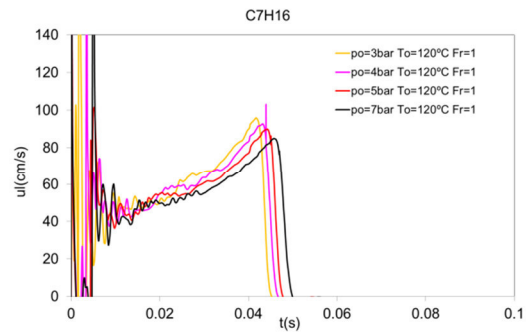


Fig. 6.3 Señales de presión y emisiones quimioluminiscentes registradas durante un experimento en la bomba de combustión esférica y velocidad de combustión calculada a partir de la presión con el modelo de diagnóstico

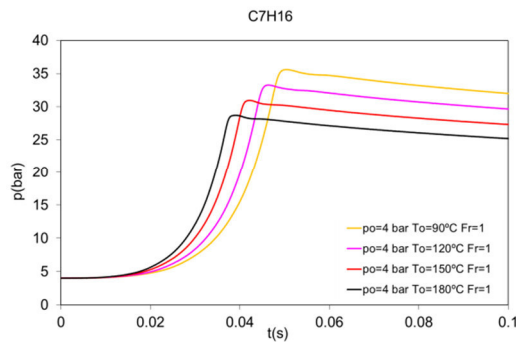
Para estudiar las tendencias de las curvas con esas condiciones iniciales, se han representado en las Fig. 6.4, Fig. 6.5, Fig. 6.6, Fig. 6.7 y Fig. 6.8 las evoluciones de las curvas de presión y velocidad de combustión con las variaciones de presión, temperatura y dosado relativo iniciales para el nheptano, las mezclas combustibles de 75% nheptano-25% tolueno, 50% nheptano-50% tolueno, 25% nheptano-75% tolueno y tolueno respectivamente.



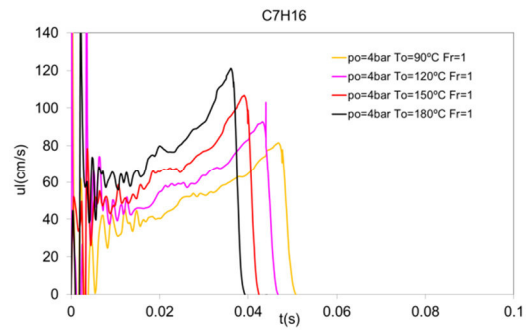
(a) Curvas de presión de experimentos con nheptano variando la presión inicial p_0



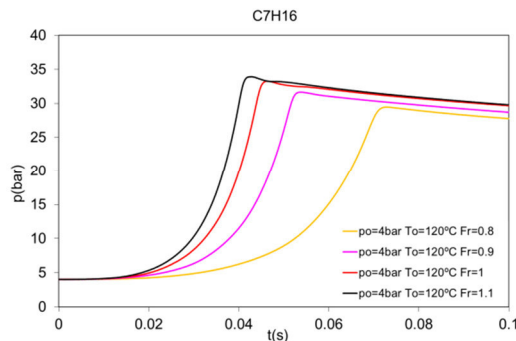
(b) Curvas de velocidad de combustión de experimentos con nheptano variando la presión inicial p_0



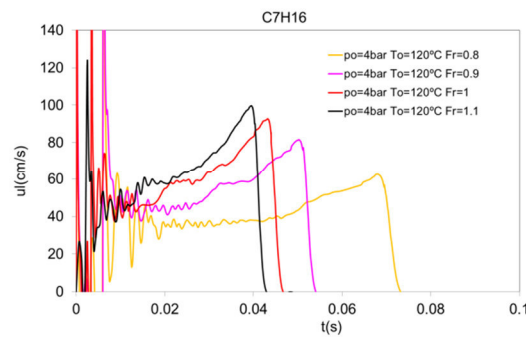
(c) Curvas de presión de experimentos con nheptano variando la temperatura inicial T_0



(d) Curvas de velocidad de combustión de experimentos con nheptano variando la temperatura inicial T_0



(e) Curvas de presión de experimentos con nheptano variando el dosado relativo F_r



(f) Curvas de velocidad de combustión de experimentos con nheptano variando el dosado relativo F_r

Fig. 6.4 Curvas de presión y de velocidad de combustión de nheptano variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo F_r

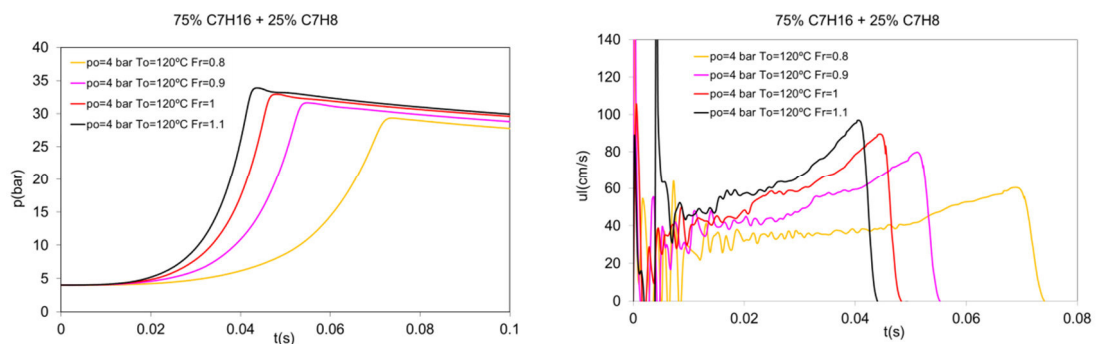
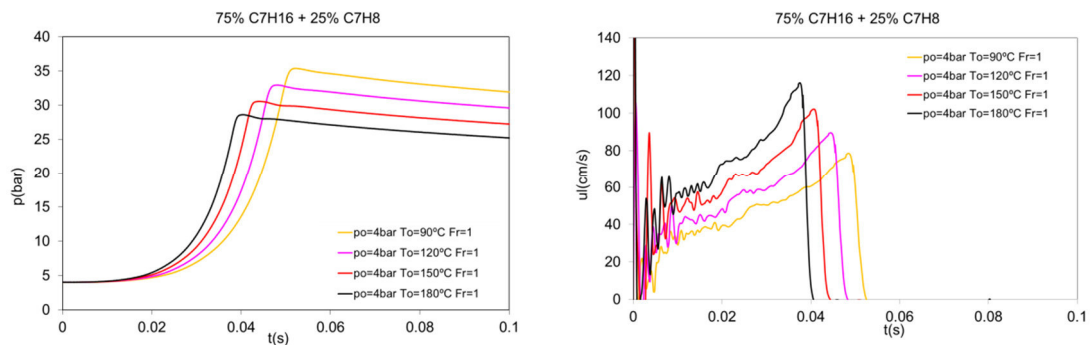
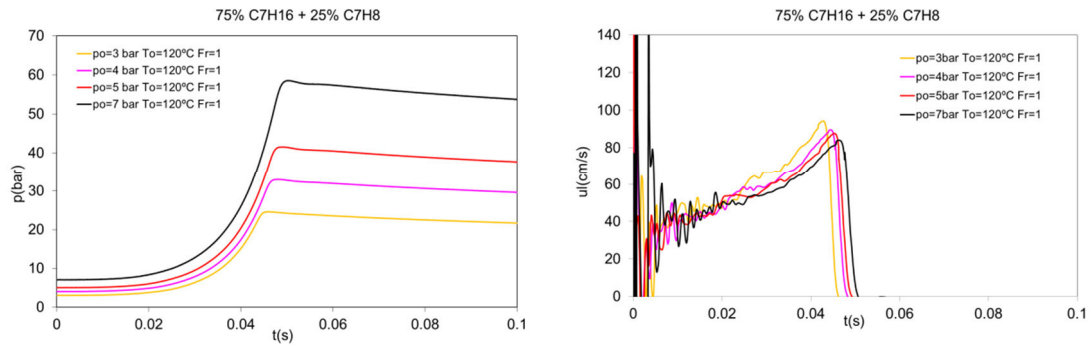
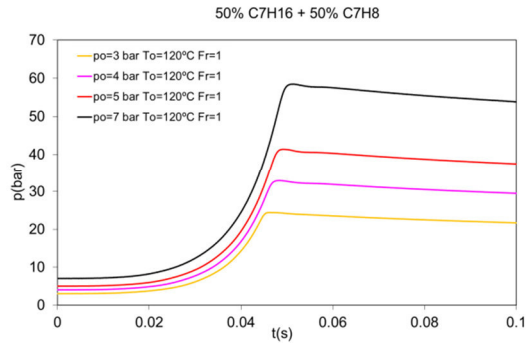
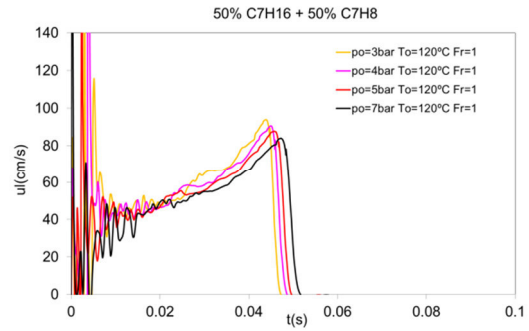


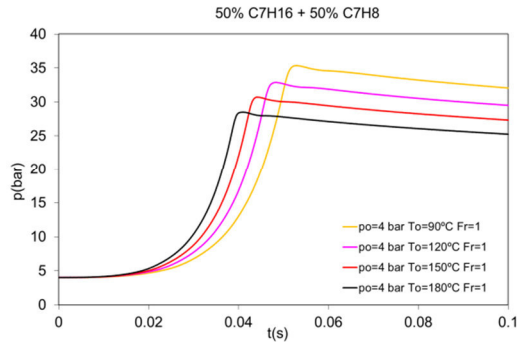
Fig. 6.5 Curvas de presión y de velocidad de combustión de mezclas de 75% nheptano + 25% tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo F_r



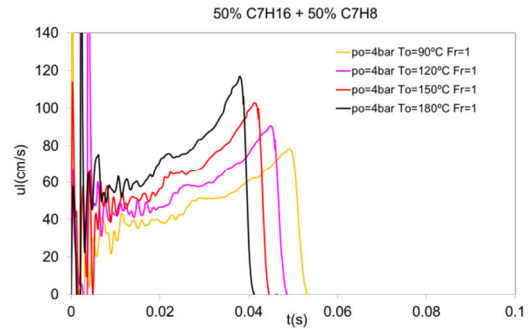
(a) Curvas de presión de experimentos con mezclas de 50% nheptano + 50% tolueno variando la presión inicial p_0



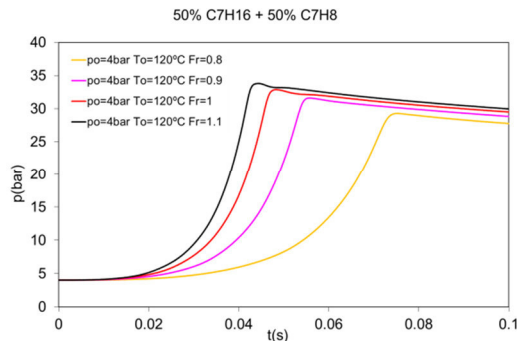
(b) Curvas de velocidad de combustión de experimentos con mezclas de 50% nheptano + 50% tolueno variando la presión inicial p_0



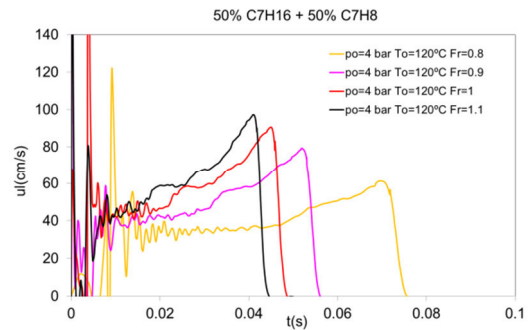
(c) Curvas de presión de experimentos con mezclas de 50% nheptano + 50% tolueno variando la temperatura inicial T_0



(d) Curvas de velocidad de combustión de experimentos con mezclas de 50% nheptano + 50% tolueno variando la temperatura inicial T_0



(e) Curvas de presión de experimentos con mezclas de 50% nheptano + 50% tolueno variando el dosado relativo F_r



(f) Curvas de velocidad de combustión de experimentos con mezclas de 50% nheptano + 50% tolueno variando el dosado relativo F_r

Fig. 6.6 Curvas de presión y de velocidad de combustión de mezclas de 50% nheptano + 50% tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo F_r

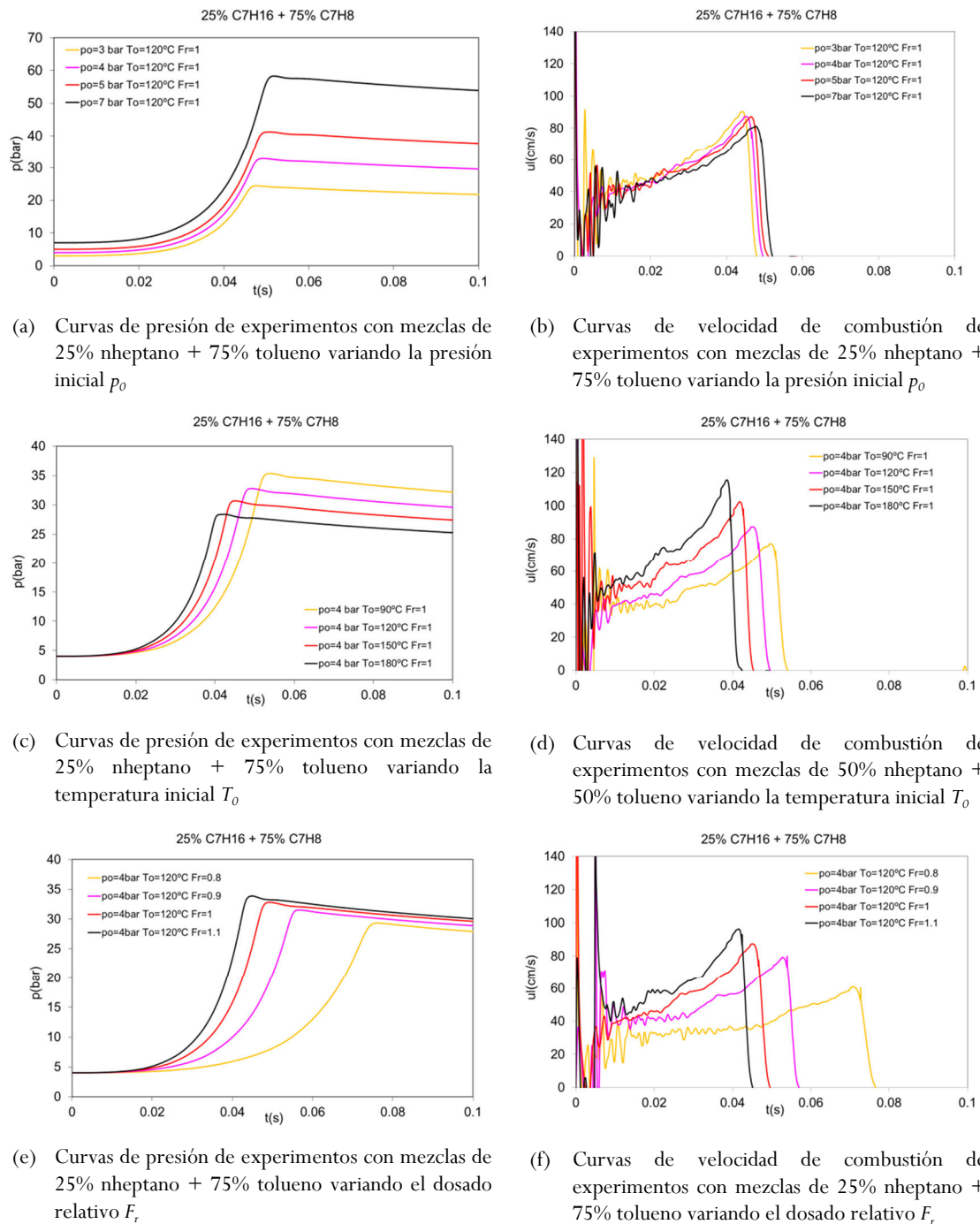
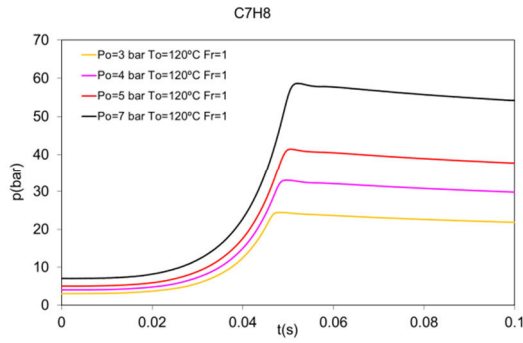
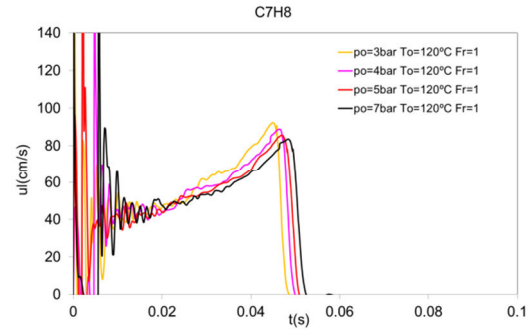


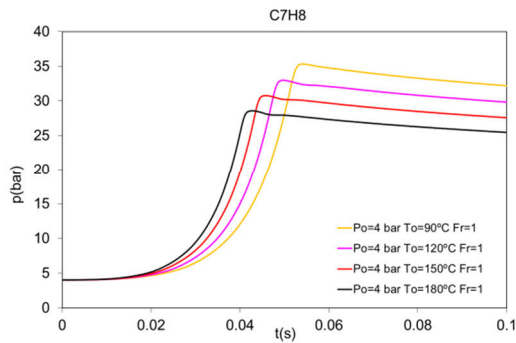
Fig. 6.7 Curvas de presión y de velocidad de combustión de mezclas de 25% nheptano + 75% tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo F_r .



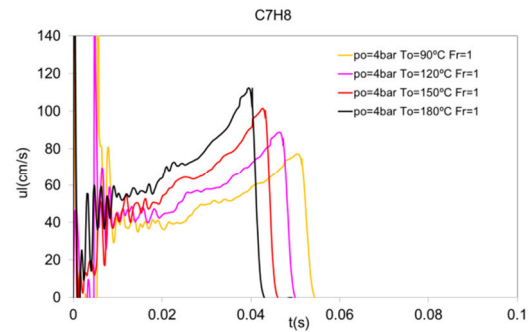
(a) Curvas de presión de experimentos con tolueno variando la presión inicial p_0



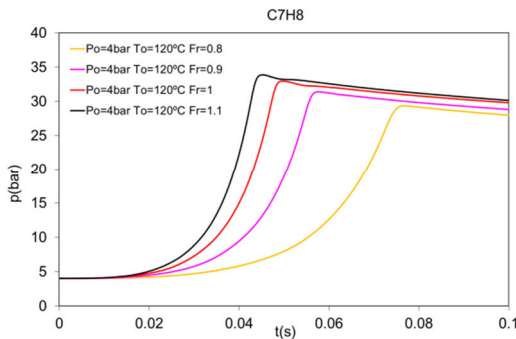
(b) Curvas de velocidad de combustión de experimentos con tolueno variando la presión inicial p_0



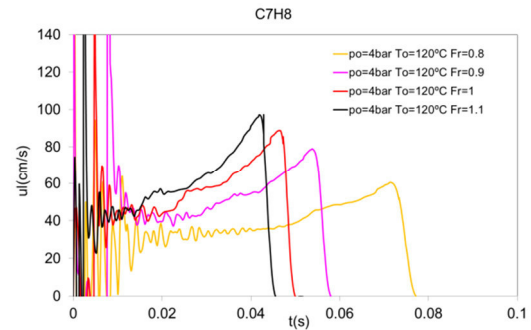
(c) Curvas de presión de experimentos con tolueno variando la temperatura inicial T_0



(d) Curvas de velocidad de combustión de experimentos con tolueno variando la temperatura inicial T_0



(e) Curvas de presión de experimentos con tolueno variando el dosado relativo F_r



(f) Curvas de velocidad de combustión de experimentos con tolueno variando el dosado relativo F_r

Fig. 6.8 Curvas de presión y de velocidad de combustión de tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo F_r

Como se puede constatar a partir del estudio de las curvas expuestas, para todas las mezclas combustibles se pueden observar tendencias similares, aumentando la velocidad de combustión cuando decrece la presión inicial (ver Fig. 6.9 (a)) y se incrementa la temperatura inicial (ver Fig. 6.9 (b)), como ya se ha demostrado largamente en la literatura [8] [9].

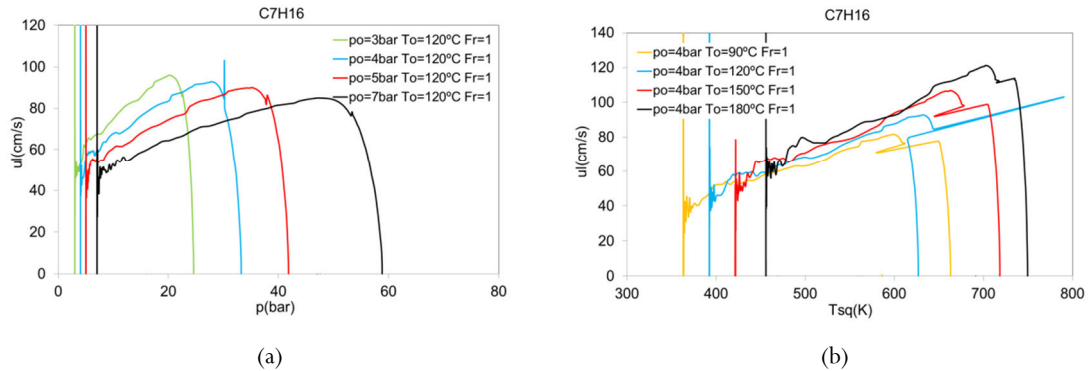


Fig. 6.9 Variación de la velocidad de combustión en función de la evolución de presión (a) y la temperatura de sin quemados (b) para experimentos con nheptano

Analizando las tendencias con el dosado, y a pesar del hecho de que la velocidad de combustión siempre es creciente con el dosado relativo en las gráficas presentadas para el rango de 0.8 a 1.1, no se ha comprobado las evoluciones más allá de dosados relativos de 1.1. Sin embargo, si se analizan las gráficas Fig. 5.5 y Fig. 5.10 presentadas en el capítulo 5, en donde se recogen los resultados de experimentos con nheptano a condiciones ambiente obtenidos por diversos autores de la bibliografía [10] [11] y por quién esto escribe, así como diversos resultados recogidos en la literatura recopilada para llevar a cabo este trabajo [9] [12], se extrae que el dosado relativo en el que se alcanzan las velocidades de combustión máximas está en torno a 1.1.

Además, en estas gráficas se puede observar cómo el cambio en la metodología de llenado de la cámara de combustión esférica a partir de las presiones parciales ha dado sus frutos en cuanto a la repetitividad de los experimentos y a la obtención de resultados coherentes desde el punto de vista de la progresión de las condiciones iniciales (evoluciones de las curvas de presión para todas las mezclas combustibles).

6.4 Influencia del porcentaje de tolueno en nheptano en las curvas de presión y velocidad de combustión

Siguiendo con el desarrollo natural del trabajo, se representan las mismas curvas de presión presentadas en el apartado anterior, si bien ahora agrupadas para analizar la evolución con el incremento del porcentaje de tolueno en nheptano, siendo los extremos el nheptano y el tolueno puros. Las gráficas para las distintas condiciones iniciales ensayadas presentan resultados similares.

En general se observa que la velocidad de combustión decrece cuando la concentración de tolueno aumenta, pero esta caída no es muy alta debido a que no hay mucha diferencia entre las velocidades de combustión del nheptano y el tolueno, como se puede ver en la Fig. 6.10 ya utilizada en el capítulo 2, en la que Farrell et al [13] estudian las velocidades de distintos

hidrocarburos. En los estudios llevados a cabo por Bradley et al. [14] también se puede contrastar esta similitud en cuanto a las velocidades de combustión de nheptano y tolueno.

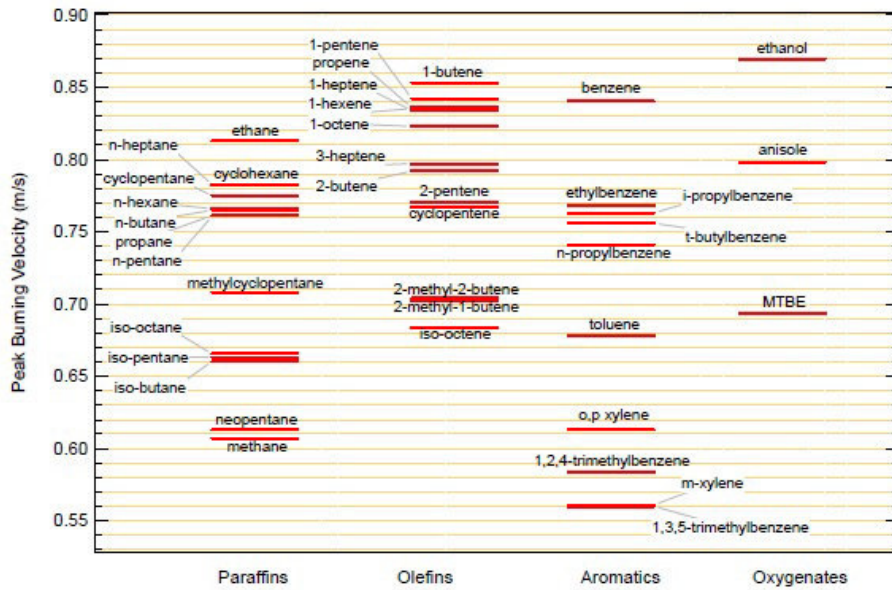


Fig. 6.10 Velocidades de combustión pico de distintos hidrocarburos. Tomada de [13]

De nuevo se quiere llamar la atención sobre la conveniencia en la exactitud de llenado de la cámara de combustión al ser las velocidades de combustión de ambos combustibles puros tan cercanas.

Los resultados de las Fig. 6.10, Fig. 6.11, Fig. 6.12 y Fig. 6.13 muestran que a medida que se incrementa la cantidad de tolueno la presión y la velocidad de combustión decrecen para un mismo tiempo y además ese decrecimiento es proporcional a la cantidad de tolueno adicionada.

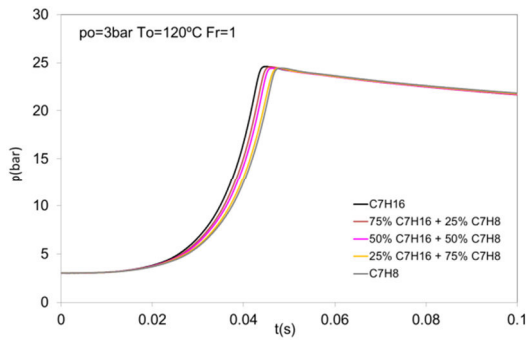
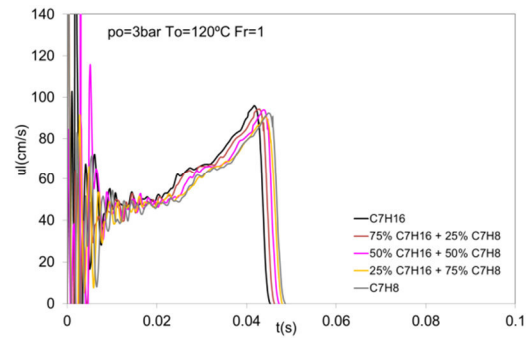
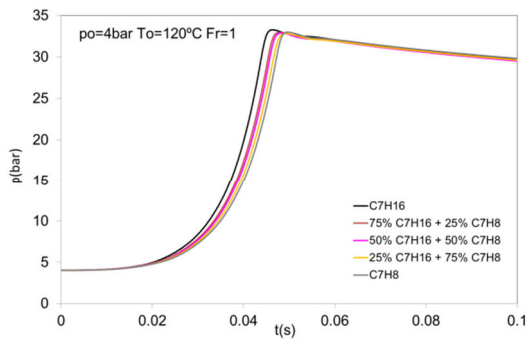
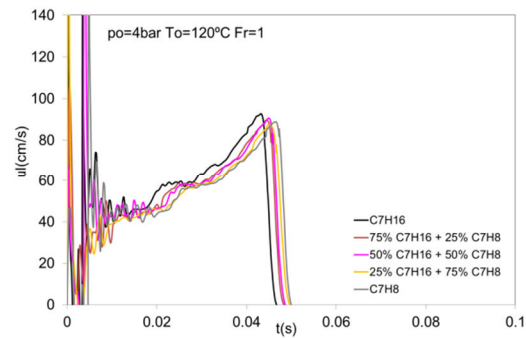
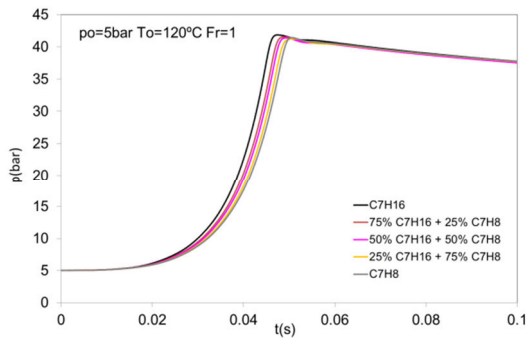
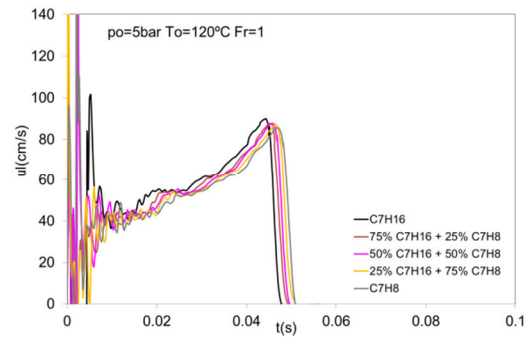
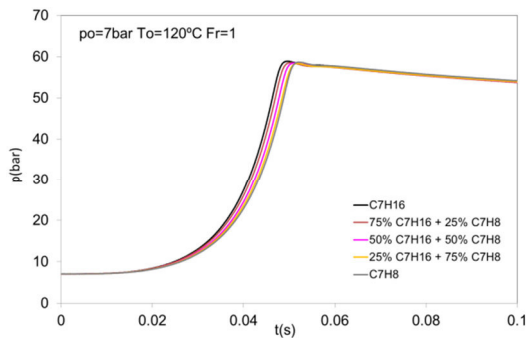
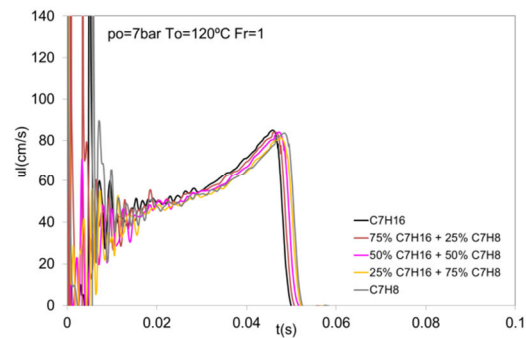
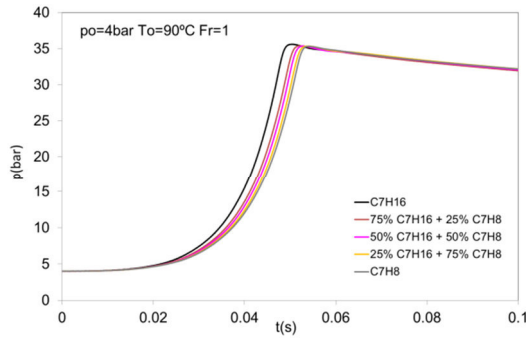
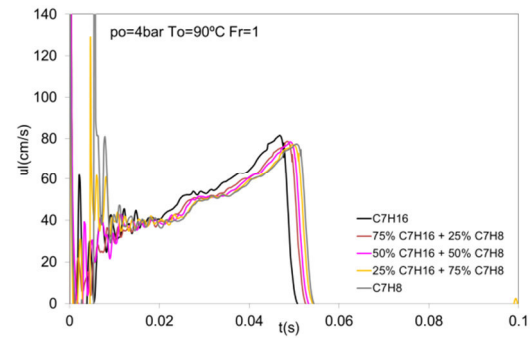
(a) Curvas de presión para las distintas mezclas combustibles a $p_0=3\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $F_r=1$ (b) Velocidades de combustión para las mezclas combustibles a $p_0=3\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $F_r=1$ (c) Curvas de presión para las distintas mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $F_r=1$ (d) Velocidades de combustión para las mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $F_r=1$ (e) Curvas de presión para las distintas mezclas combustibles a $p_0=5\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $F_r=1$ (f) Velocidades de combustión para las mezclas combustibles a $p_0=5\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $F_r=1$ (g) Curvas de presión para las distintas mezclas combustibles a $p_0=7\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $F_r=1$ (h) Velocidades de combustión para las mezclas combustibles a $p_0=7\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $F_r=1$

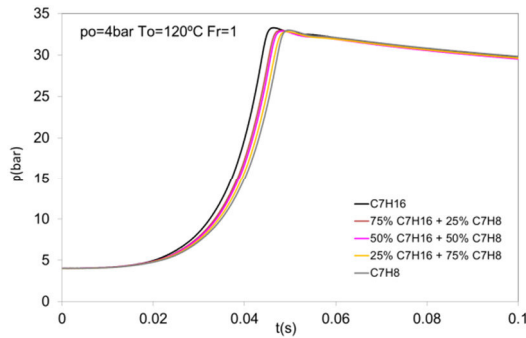
Fig. 6.11 Curvas de presión y de velocidad de combustión de mezclas de nheptano+tolueno I



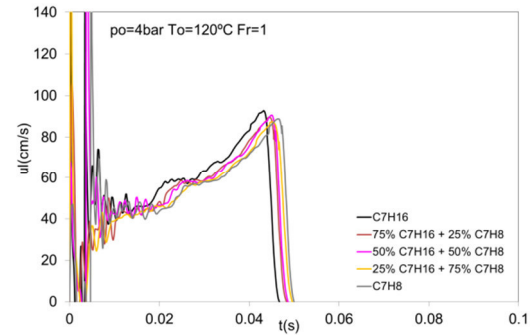
(a) Curvas de presión para las distintas mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=90^\circ\text{C}$ y $F_r=1$



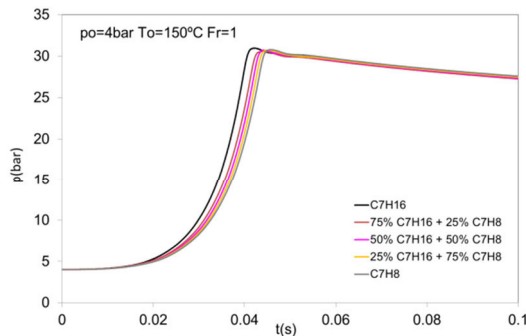
(b) Velocidades de combustión para las mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=90^\circ\text{C}$ y $F_r=1$



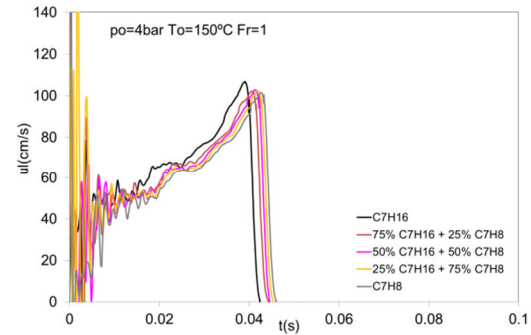
(c) Curvas de presión para las distintas mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $F_r=1$



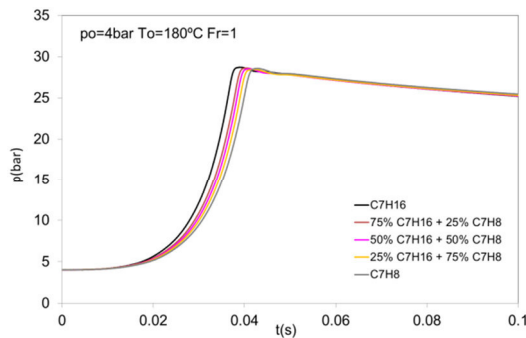
(d) Velocidades de combustión para las mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $F_r=1$



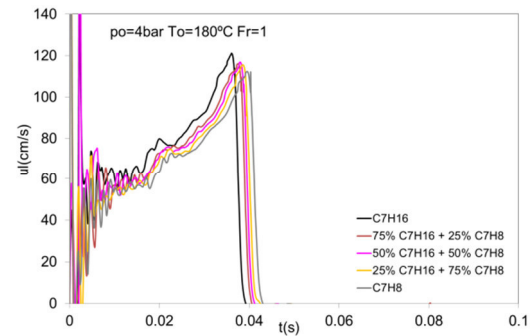
(e) Curvas de presión para las distintas mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=150^\circ\text{C}$ y $F_r=1$



(f) Velocidades de combustión para las mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=150^\circ\text{C}$ y $F_r=1$



(g) Curvas de presión para las distintas mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=180^\circ\text{C}$ y $F_r=1$



(h) Velocidades de combustión para las mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=180^\circ\text{C}$ y $F_r=1$

Fig. 6.12 Curvas de presión y de velocidad de combustión de mezclas de nheptano+tolueno II

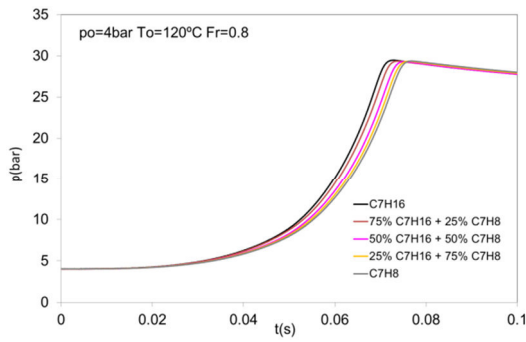
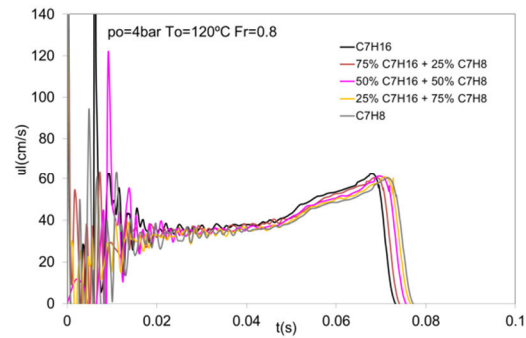
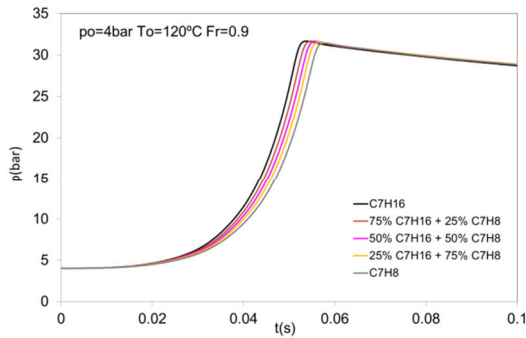
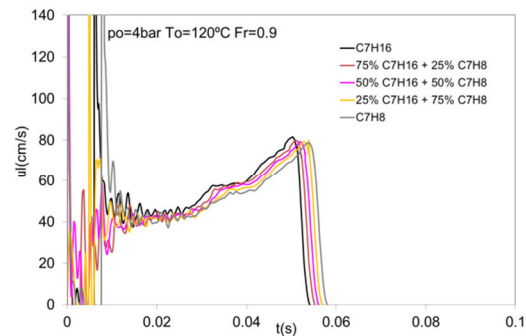
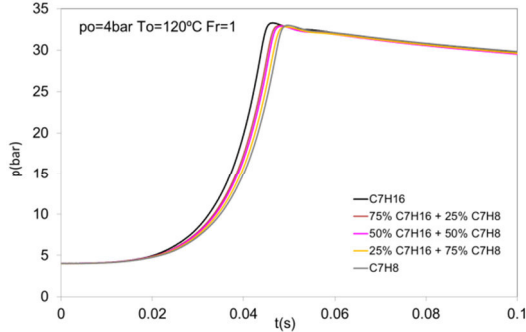
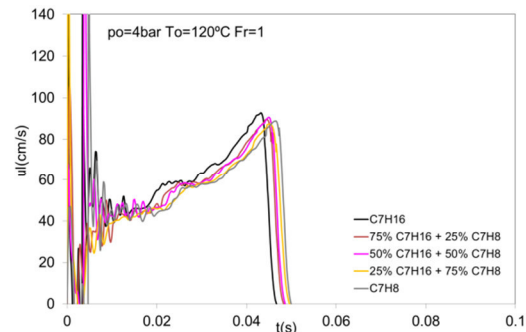
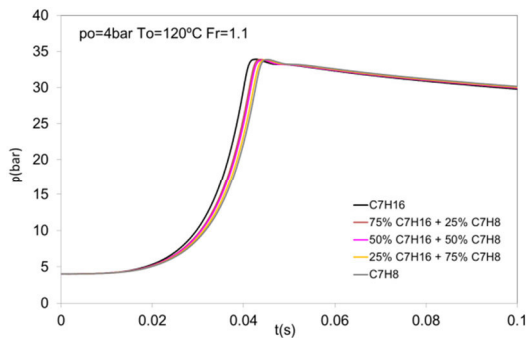
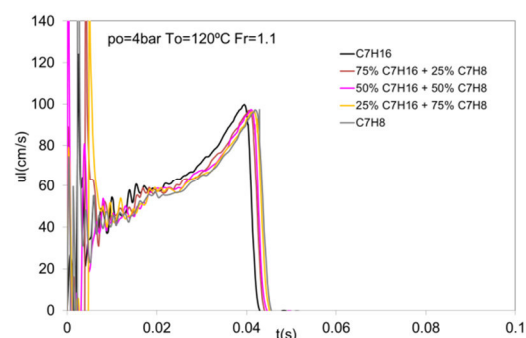
(a) Curvas de presión para las distintas mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $Fr=0.8$ (b) Velocidades de combustión para las mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $Fr=0.8$ (c) Curvas de presión para las distintas mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $Fr=0.9$ (d) Velocidades de combustión para las mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $Fr=0.9$ (e) Curvas de presión para las distintas mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $Fr=1$ (f) Velocidades de combustión para las mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $Fr=1$ (g) Curvas de presión para las distintas mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $Fr=1.1$ (h) Velocidades de combustión para las mezclas combustibles a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $Fr=1.1$

Fig. 6.13 Curvas de presión y de velocidad de combustión de mezclas de nheptano+tolueno III

6.5 Régimen laminar y celular en los experimentos con nheptano y tolueno

Aprovechando los experimentos llevados a cabo en el capítulo anterior con técnicas Schlieren, que permiten estudiar visualmente las peculiaridades morfológicas en el desarrollo de la llama, se representa un par de fotografías tomadas aproximadamente en el mismo radio de llama para dos experimentos con nheptano a una presión y temperatura iniciales de 1bar y 30°C. En la fotografía de la izquierda se presenta una llama de un experimento llevado a cabo a dosados relativos de 0.8 y, como se puede ver, su superficie es lisa y característica de una llama laminar en los límites del acceso óptico. Por el contrario, la imagen de la derecha corresponde a una mezcla con dosado relativo 1.6 y, en este caso, la llama tiene una estructura claramente celular con la característica formación de celdas en la superficie de la llama, lo que redundará en un aumento significativo de la tasa de combustión debido al aumento de la superficie de llama, como ya se aclaró en capítulos anteriores.

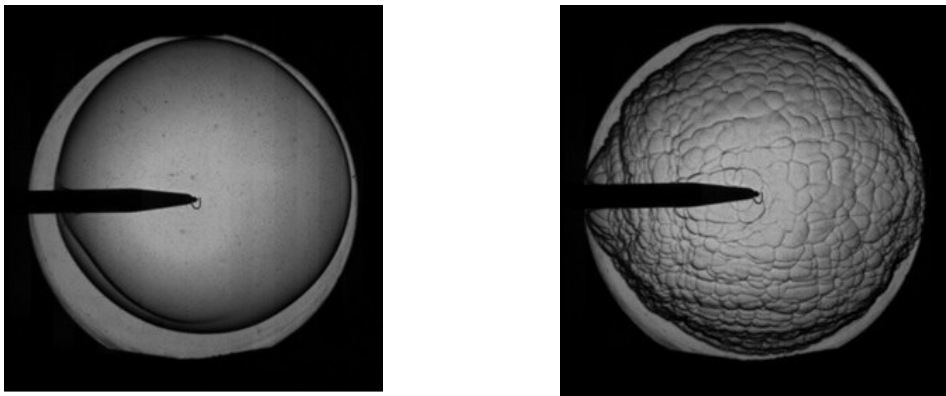
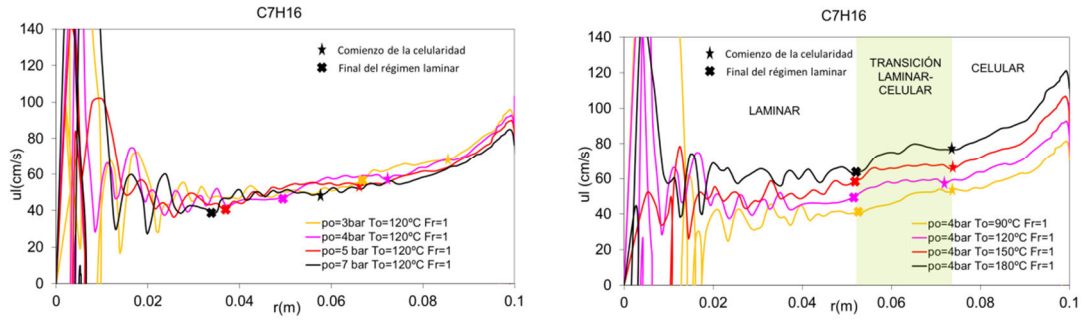


Fig. 6.14 Fotografías registradas durante la combustión de una mezcla de nheptano-aire a 1bar y 30°C. La imagen de la izquierda es a $F_r=0.8$ y la de la derecha a $F_r=1.6$

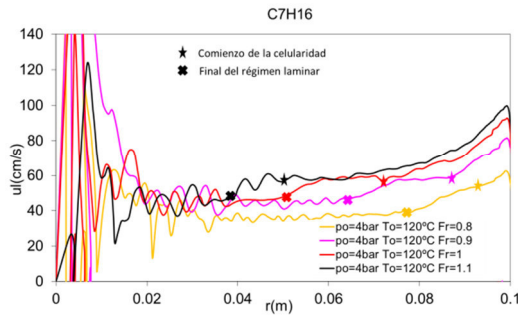
Law et al [15] han descrito la celularidad con el desarrollo de inestabilidades de llama en forma de celdas de tamaños característicos sobre la superficie de llama. Actualmente está convenientemente establecido que la manifestación espontánea de la inestabilidad de llama depende de una serie de factores que incluyen las propiedades de la mezcla y la forma y tamaño de la llama.

Recuperando conceptos ya desarrollados en el capítulo 3, todas las llamas expandiéndose esféricamente son intrínsecamente inestables y esto se explica a partir de las perturbaciones hidrodinámicas implícitas asociadas con la expansión térmica [16]. Sin embargo, el *stretch* de llama tiende a estabilizar la llama, o a alisar el arrugamiento de la misma. Por lo tanto, inicialmente, todas las llamas propagándose esféricamente son estables a causa de las altas tasas de *stretch* a radios pequeños. Finalmente, se alcanza un radio crítico al que la tasa de *stretch* ya no influye suficientemente en la estabilización de la llama y comienza a desarrollarse la celularidad. La aceleración conduce a la aceleración en la velocidad de la llama a causa del incremento en el flujo de masa de reactantes que entran en la llama por unidad de superficie.

La morfología y tendencia de las curvas de la velocidad de combustión para las distintas mezclas combustibles es similar como se pueden ver en las Fig. 6.15, Fig. 6.17, Fig. 6.19, Fig. 6.21 y Fig. 6.23.

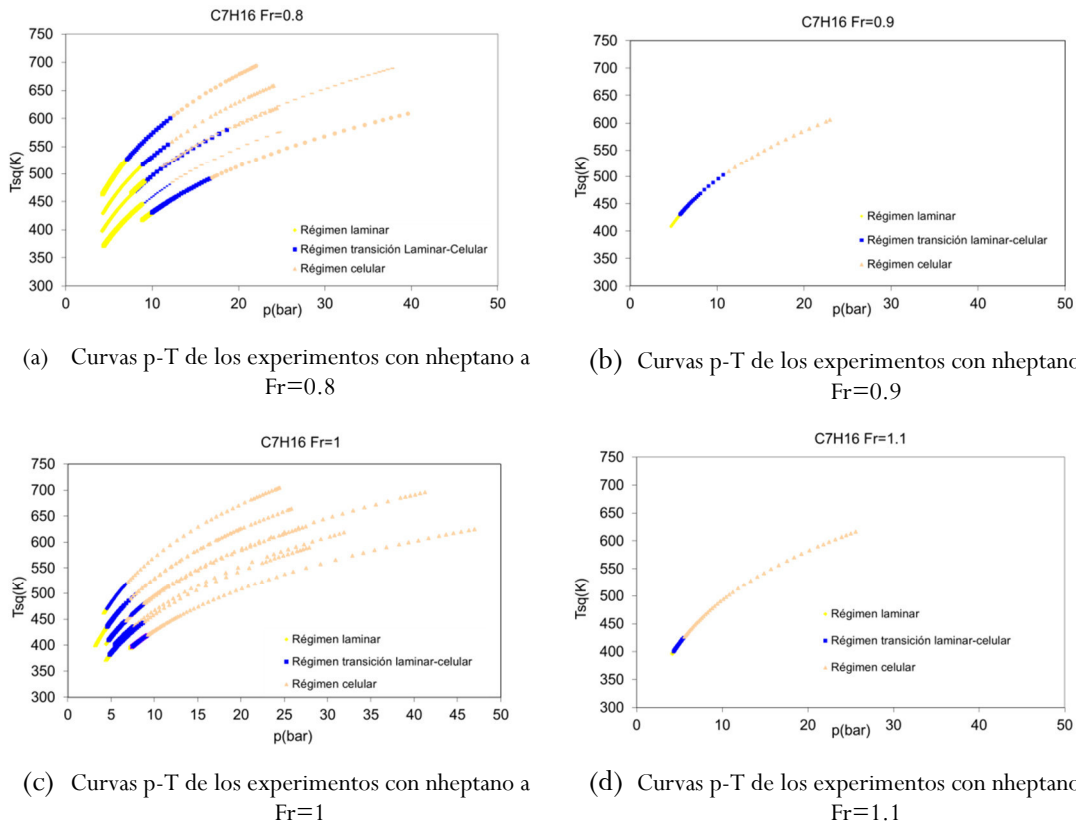


(a) Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de nheptano con la variación de la presión
 (b) Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de nheptano con la variación de la temperatura



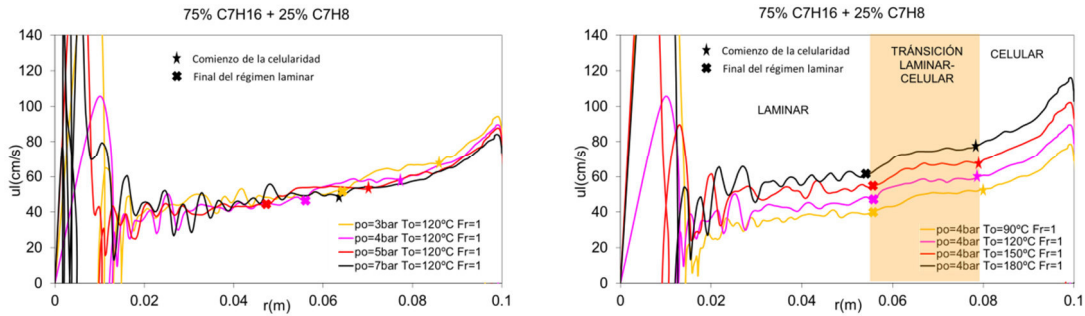
(c) Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de nheptano con la variación del dosado relativo

Fig. 6.15 Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de nheptano

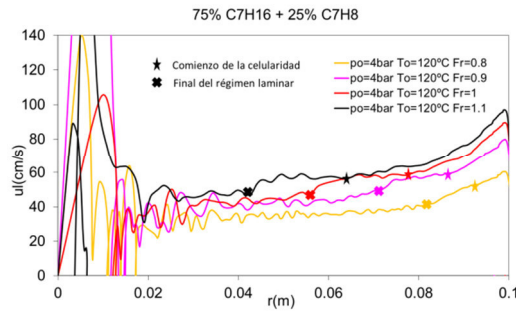


(a) Curvas p-T de los experimentos con nheptano a $Fr=0.8$
 (b) Curvas p-T de los experimentos con nheptano a $Fr=0.9$
 (c) Curvas p-T de los experimentos con nheptano a $Fr=1$
 (d) Curvas p-T de los experimentos con nheptano a $Fr=1.1$

Fig. 6.16 Régimen laminar y celular en las curvas p-T de los experimentos con nheptano

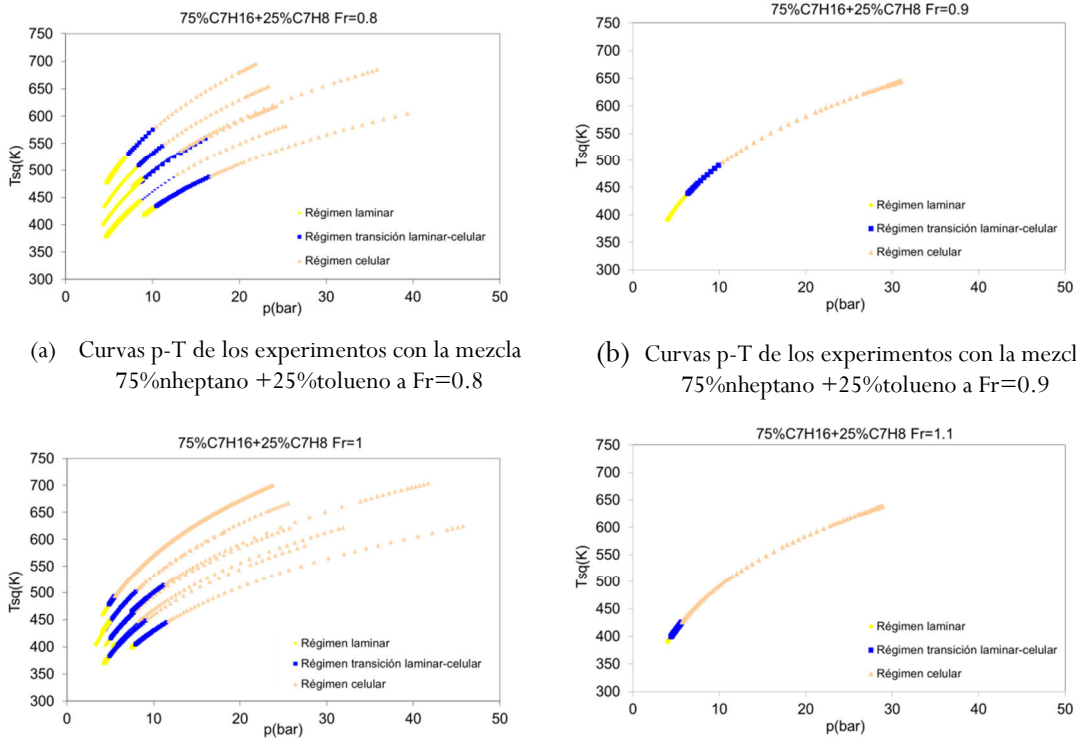


- (a) Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de mezclas de 75%nhexano + 25%tolueno con la variación de la presión
- (b) Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de mezclas de 75%nhexano + 25%tolueno con la variación de la temperatura



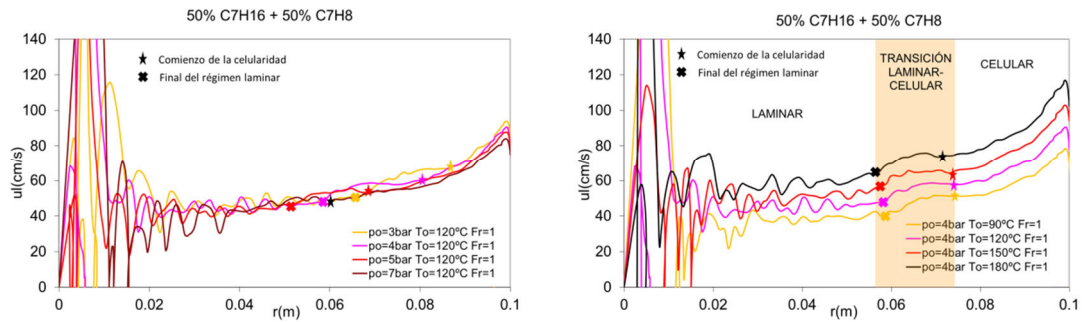
- (c) Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de mezclas de 75%nhexano + 25%tolueno con la variación del dosado relativo

Fig. 6.17 Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de 75%nhexano+25%tolueno

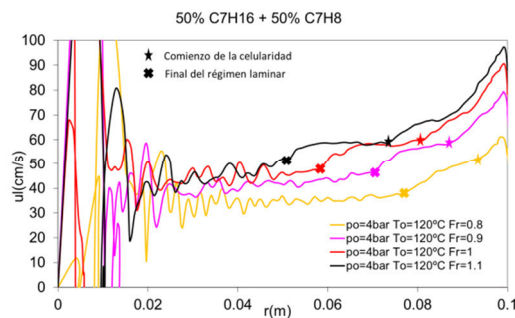


- (a) Curvas p-T de los experimentos con la mezcla 75%nhexano + 25%tolueno a Fr=0.8
- (b) Curvas p-T de los experimentos con la mezcla 75%nhexano + 25%tolueno a Fr=0.9
- (c) Curvas p-T de los experimentos con la mezcla 75%nhexano + 25%tolueno a Fr=1
- (d) Curvas p-T de los experimentos con la mezcla 75%nhexano + 25%tolueno a Fr=1.1

Fig. 6.18 Régimen laminar y celular en las curvas p-T de los experimentos con 75%nhexano + 25%tolueno

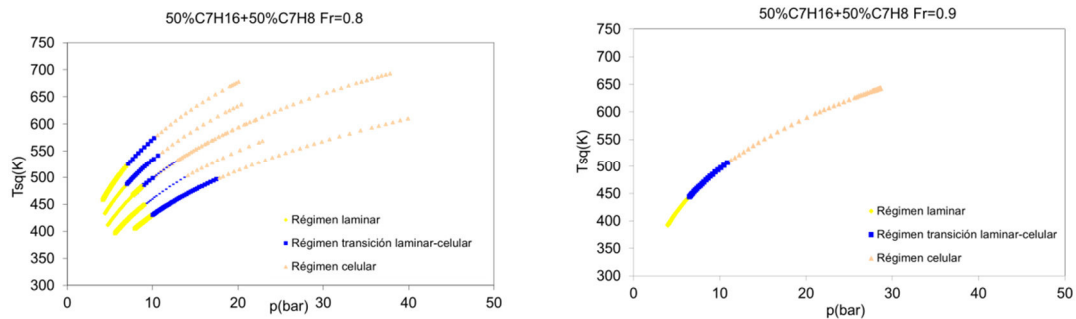


- (a) Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de mezclas de 50% nheptano + 50% tolueno con la variación de la presión
- (b) Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de mezclas de 50% nheptano + 50% tolueno con la variación de la temperatura

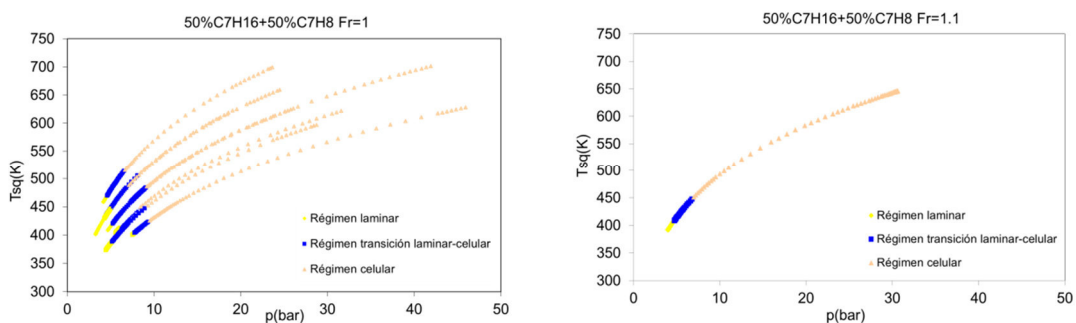


- (c) Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de mezclas de 50% nheptano + 50% tolueno con la variación del dosado relativo

Fig. 6.19 Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de 50% nheptano+50% tolueno

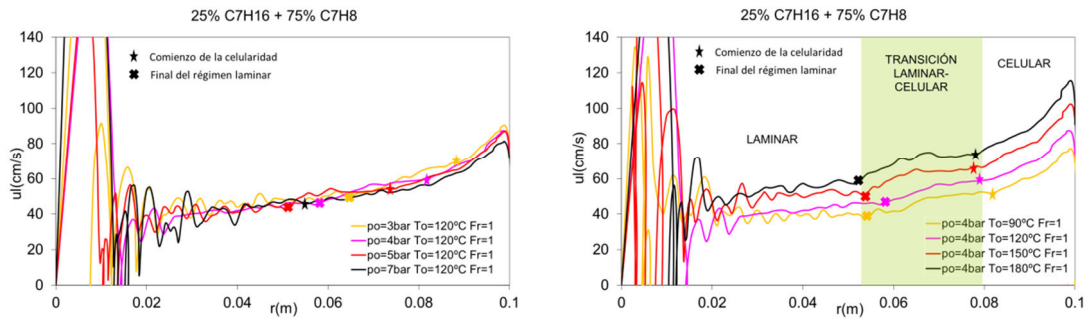


- (a) Curvas p-T de los experimentos con la mezcla 50% nheptano + 50% tolueno a Fr=0.8
- (b) Curvas p-T de los experimentos con la mezcla 50% nheptano + 50% tolueno a Fr=0.9

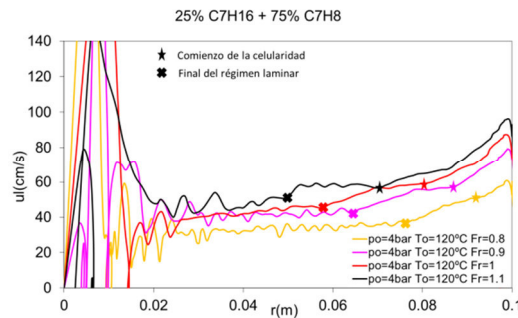


- (c) Curvas p-T de los experimentos con la mezcla 50% nheptano + 50% tolueno a Fr=1
- (d) Curvas p-T de los experimentos con la mezcla 50% nheptano + 50% tolueno a Fr=1.1

Fig. 6.20 Régimen laminar y celular en las curvas p-T de los experimentos con 50% nheptano + 50% tolueno

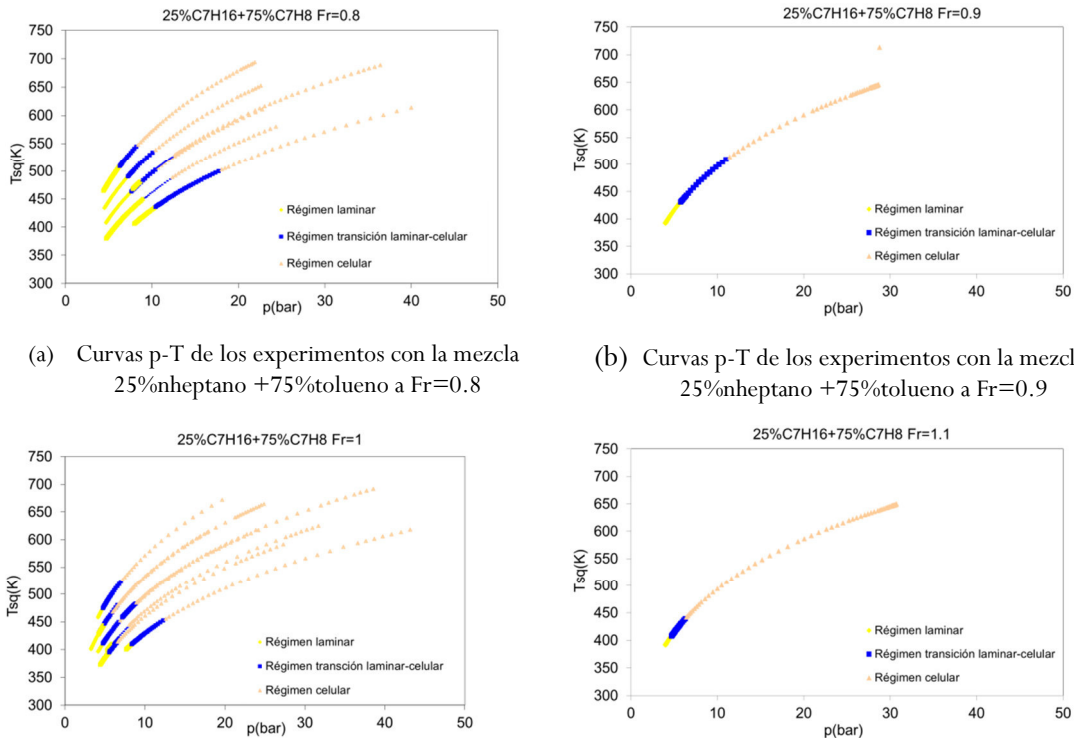


- (a) Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de mezclas de 25%nhexano + 75%tolueno con la variación de la presión
- (b) Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de mezclas de 25%nhexano + 75% tolueno con la variación de la temperatura



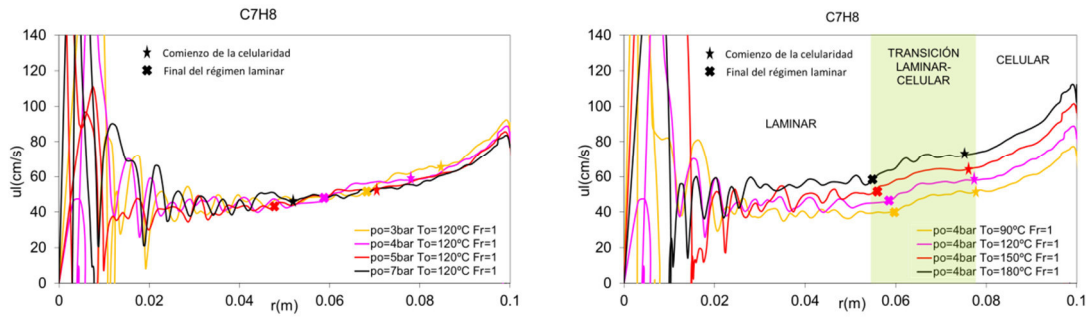
- (c) Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de mezclas de 25%nhexano + 75%tolueno con la variación del dosado relativo

Fig. 6.21 Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de 25%nhexano+75%tolueno

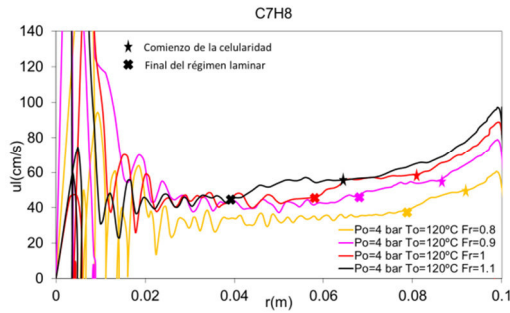


- (a) Curvas p-T de los experimentos con la mezcla 25%nhexano + 75%tolueno a Fr=0.8
- (b) Curvas p-T de los experimentos con la mezcla 25%nhexano + 75%tolueno a Fr=0.9
- (c) Curvas p-T de los experimentos con la mezcla 25%nhexano + 75%tolueno a Fr=1
- (d) Curvas p-T de los experimentos con la mezcla 25%nhexano + 75%tolueno a Fr=1.1

Fig. 6.22 Régimen laminar y celular en las curvas p-T de los experimentos con 25%nhexano + 75%tolueno

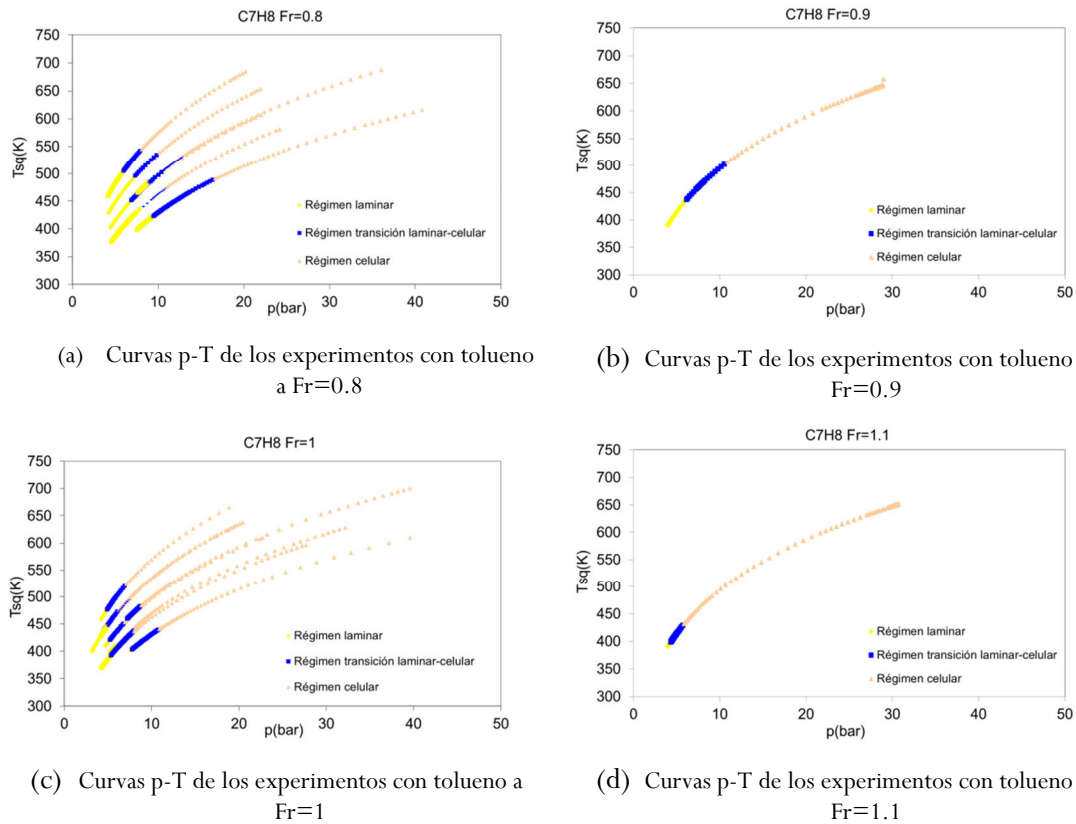


- (a) Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de tolueno con la variación de la presión
- (b) Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de nheptano con la variación de la temperatura



- (c) Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de nheptano con la variación del dosado relativo

Fig. 6.23 Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de tolueno



- (a) Curvas p-T de los experimentos con tolueno a $Fr=0.8$
- (b) Curvas p-T de los experimentos con tolueno a $Fr=0.9$
- (c) Curvas p-T de los experimentos con tolueno a $Fr=1$
- (d) Curvas p-T de los experimentos con tolueno a $Fr=1.1$

Fig. 6.24 Régimen laminar y celular en las curvas p-T de los experimentos con tolueno

Para estudiar cómo las condiciones iniciales afectan al comienzo de la celularidad, se presenta la velocidad de combustión de los experimentos con las mezclas combustibles de nheptano-tolueno variando la presión, temperatura y dosado relativo iniciales frente al radio de llama, teniendo en cuenta que éste es máximo cuando alcanza las paredes de la cámara de combustión de radio 100cm.

Como se puede ver en Fig. 6.15, Fig. 6.17, Fig. 6.19, Fig. 6.21 y Fig. 6.23, en la mayoría de las curvas de velocidad de combustión se ha observado una zona entre el comienzo de la celularidad y el final del régimen laminar, una “*chepa*” en la curva de la velocidad de combustión, que se ha venido a denominar “*zona de transición de régimen laminar a régimen celular*” en este trabajo. Si la evolución de esta zona fuera registrada por técnicas Schlieren, esta zona incluiría desde la aparición de las primeras arrugas en el frente de llama al completo establecimiento del régimen celular.

En las Fig. 6.15(a), Fig. 6.17(a), Fig. 6.19(a), Fig. 6.21(a) y Fig. 6.23(a) se muestran las evoluciones de la localización de los puntos final del régimen laminar e inicial de la celularidad sobre las curvas de las velocidades de combustión de las mezclas combustibles en función de la presión inicial. Como se puede observar en las gráficas, el comienzo de la celularidad se adelanta con el incremento de la presión inicial. Recalcar en este punto que en los experimentos llevados a cabo con las distintas mezclas a presiones iniciales de $p_0=7bar$, una vez descartados los primeros radios de llama donde se producen las oscilaciones debidas a la influencia de la chispa de encendido, no se ha podido determinar claramente el punto de finalización del régimen laminar posiblemente porque el experimento desde el comienzo ya presente ese germen del régimen celular que hace que el frente de llama se encuentre en esa zona de transición en la que aparecen los primeros *cracks*.

En las Fig. 6.15(b), Fig. 6.17(b), Fig. 6.19(b), Fig. 6.21(b) y Fig. 6.23(b) se presenta la dependencia de la celularidad con la temperatura inicial. Como se puede ver la temperatura inicial tiene poca influencia en el la posición del punto de finalización del régimen laminar y en el punto inicial del régimen laminar. Sobre estas gráficas, por su independencia con la temperatura inicial, se ha representado una franja que divide claramente las tres etapas en la evolución de la velocidad de combustión: laminar, transición laminar-celular y celular.

En las Fig. 6.15(c), Fig. 6.17(c), Fig. 6.19(c), Fig. 6.21(c) y Fig. 6.23(c) se muestran las evoluciones de la localización de los puntos final del régimen laminar e inicial de la celularidad sobre las curvas de las velocidades de combustión de las mezclas combustibles en función del dosado relativo F_r . Como se puede contrastar y se ha dicho anteriormente, la aparición de la celularidad es acelerada por el incremento del dosado relativo. Sin embargo, esta tendencia que se demuestra aquí para mezclas combustibles de hidrocarburos de cadena larga como son el nheptano y tolueno, es justamente la contraria en el caso de hidrocarburos de cadena muy corta, es decir, la aparición de la celularidad es inhibida por el incremento del dosado relativo en hidrocarburos de cadena corta como el metano [17].

Una vez localizados los regímenes laminares y celulares sobre las curvas de la velocidad de combustión, se puede representar las curvas adiabáticas presión-temperatura de sin quemados para localizar estos mismos puntos en este tipo de plots y que será de utilidad para el cálculo de las correlaciones de las velocidades de combustión (ver Fig. 6.16, Fig. 6.18, Fig. 6.20, Fig. 6.22, Fig. 6.24). En ellas, divididas por los dosados relativos a los que se llevan a cabo, se pueden ver todos los puntos de las curvas de velocidad de combustión clasificados en el régimen al que pertenecen.

6.6 Velocidad de combustión y fracción de masa quemada

Si se representan la velocidad de combustión y el radio del frente de llama con respecto a la fracción de masa quemada (ver Fig. 6.25) merece la pena apuntar cómo con el 5% de la fracción de masa quemada el frente de llama ha recorrido ya más de 60cm de los 100cm del radio total del interior de la cámara de combustión, con lo que si se hace un paralelismo con el método Schlieren se puede decir que se ha quemado una parte muy pequeña de la mezcla (menos de 0.05 cuando el radio del acceso óptico es de 50cm) cuando el frente de llama ha alcanzado el radio máximo del acceso óptico (límite de grabación de la técnica Schlieren).

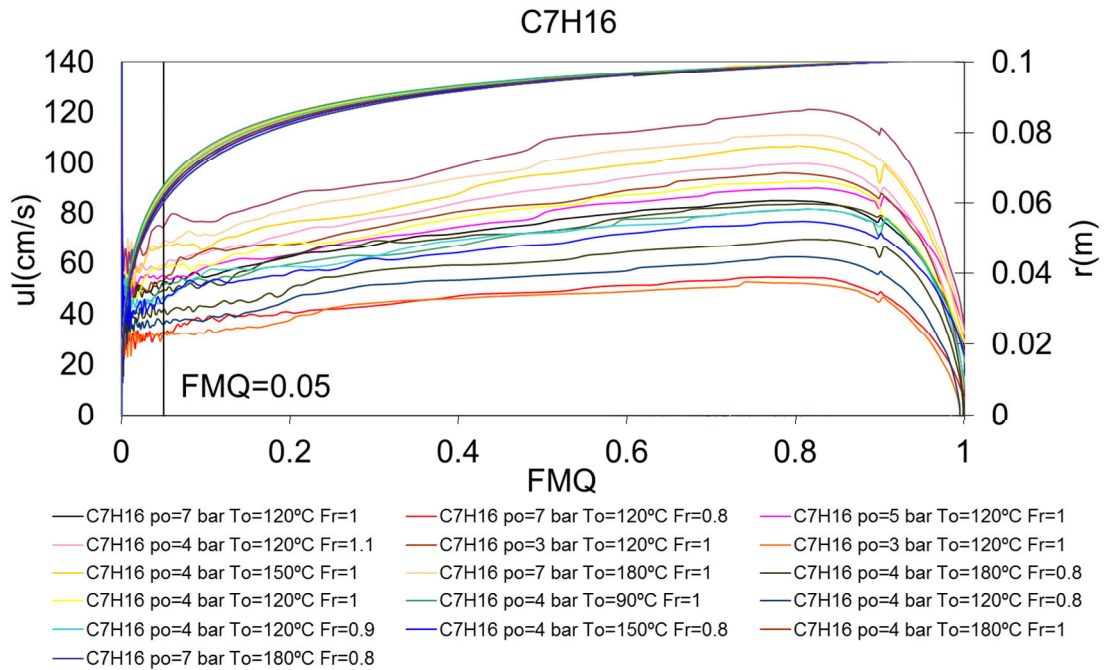


Fig. 6.25 Velocidad de combustión y radio del frente de llama contra la fracción de masa quemada (FMQ)

Esto tiene que ver también con que la presión no comienza a aumentar verdaderamente hasta que el frente de llama alcanza la mitad del radio de la bomba de combustión esférica, hecho en el que se basa la tecnología Schlieren, que considera la presión constante en la primera parte de la combustión tal y como se ha comentado en los capítulos anteriores (ver Fig. 6.26).

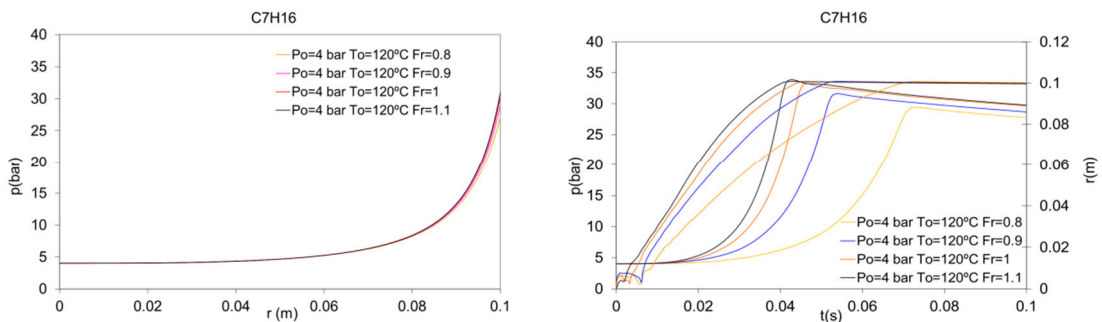


Fig. 6.26 Evolución de la presión en la cámara de combustión con el radio del frente de llama

6.7 Correlaciones para la velocidad de combustión de las mezclas de nheptano-tolueno

Las velocidades de combustión de las mezclas de nheptano-tolueno obtenidas en este trabajo para una presión, temperatura y dosados relativos iniciales dados han sido correlacionadas empíricamente basándose en la expresión en potencias propuesta por Metgalchi y Keck [6] que presenta la siguiente forma:

$$u_i = u_{lr} \left(\frac{p}{p_r} \right)^\alpha \left(\frac{T_{sq}}{T_{sqr}} \right)^\beta \quad 6.1$$

donde u_{lr} , p_r y T_{sqr} es la velocidad de combustión, la presión y la temperatura de referencia respectivamente, escogiéndose en este trabajo para estas dos últimas los valores $T_{sqr}=300\text{K}$ y $p_r=1\text{bar}$. Los coeficientes u_{lr} , a y β se han expresado en función del dosado como:

$$\alpha = \alpha_a - \alpha_b(F_r - 1) \quad 6.2$$

$$\beta = \beta_a - \beta_b(F_r - 1) \quad 6.3$$

$$u_{lr} = u_{l0} - B(F_r - F_{rM})^2 \quad 6.4$$

donde F_{rM} representa el dosado relativo de máxima velocidad de combustión (en este trabajo $F_{rM}=1.1$ como se dijo anteriormente). Las constantes α_a , α_b , β_a , β_b , u_{l0} y B dependen del tipo de combustible y representan ajustes universales de datos experimentales. La adecuada determinación de dichas constantes requiere mediciones experimentales de tasa de quemado a diferentes presiones, temperaturas y dosados relativos iniciales como se ha llevado a cabo en esta tesis doctoral.

En la Fig. 6.27 se representa un gráfico, en este caso para nheptano pero similar para todas las mezclas combustibles, en el que se presentan las curvas adiabáticas p-T a los dosados relativos a los que se llevaron a cabo los experimentos que generan dichas adiabáticas. Dichas curvas resumen los puntos utilizados para el cálculo de las velocidades de combustión con las que se obtendrán las correlaciones de las mismas.

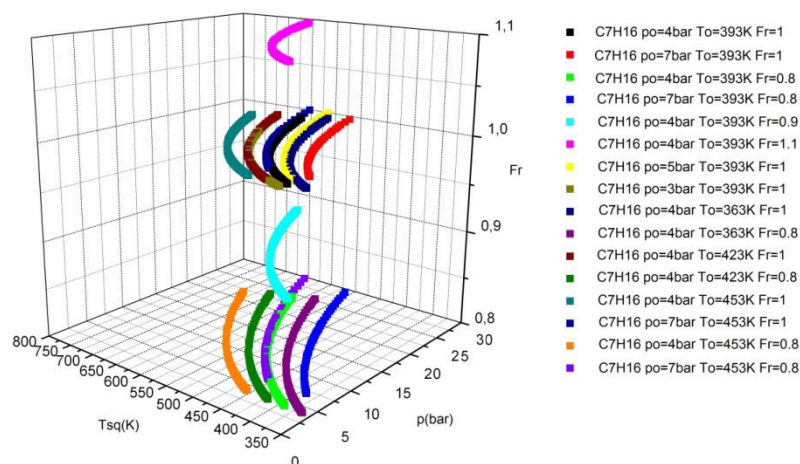


Fig. 6.27 Puntos de las curvas adiabáticas p-T para los experimentos llevados a cabo con nheptano utilizados para el cálculo de la correlación de la velocidad de combustión

Las correlaciones de la velocidad de combustión fueron obtenidas por el paquete estadístico Statgraphics.

Para obtener una buena correlación, una vez descartada la zona inicial de fluctuaciones debidas a la chispa de encendido, inicialmente se consideraron separadamente las distintas partes identificadas en las curvas de las velocidades de combustión representadas en los apartados anteriores (ver Fig. 6.15, Fig. 6.16, Fig. 6.17, Fig. 6.18, Fig. 6.19, Fig. 6.20, Fig. 6.21, Fig. 6.22, Fig. 6.23, Fig. 6.24, Fig. 6.25, Fig. 6.27), esto es, régimen laminar y celular, para obtener una correlación de la velocidad de combustión para cada zona. Además, en un primer momento, se quiso hacer las correlaciones separadas por dosados relativos para aquellos en los que realmente hubiera suficientes datos para obtener una correlación de la velocidad de combustión representativa, es decir, a $F_r=0.8$ y $F_r=1$.

En las Tabla 6.3, Tabla 6.4, Tabla 6.5 y Tabla 6.6 se muestran las correlaciones laminares y celulares de las distintas mezclas combustibles para los dosados relativos $F_r=0.8$ y $F_r=1$ respectivamente. Además, para cada correlación se muestran los parámetros R^2 y SEE (Standard Error of Estimate-Estimación Estándar del Error), que dan una idea del grado de ajuste de la correlación con los datos experimentales que se han utilizado para su obtención, siendo la mayor parte de los valores de R^2 mayores del 95% (todos salvo para el caso de la correlación laminar de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno, para la que es ligeramente inferior del 90%).

Si se presta atención, los mayores valores de R^2 se obtienen para el rango de datos que se han clasificado como régimen celular, indicando que las correlaciones obtenidas en el régimen celular son más exactas que las obtenidas para el régimen laminar, si bien esto no es más que una muestra de que el número de datos utilizado para obtener las correlaciones celulares son mayores en número que los utilizados para las correlaciones laminares. Además, para cada correlación obtenida se han mostrado los rangos de temperatura de sin quemados T_{sq} y presión p en los que la correlación es válida, por ser éste el rango en el que se encuentran los puntos de las adiabáticas $p-T_{sq}$ que se han utilizado para calcular la correlación en cuestión.

Combustible	Correlación Laminar (cm/s) a $F_r=0.8$	R^2 (%)	SEE (cm/s)	T_{sq} (K)	p(bar)
C_7H_{16}	$u_l = (29.68) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.278)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.973)}$	97.11	1.088	[371, 524]	[4.24, 9.92]
75% C_7H_{16} +25% C_7H_8	$u_l = (27.995) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.256)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.984)}$	96.08	1.134	[378, 527]	[4.34, 10.33]
50% C_7H_{16} +50% C_7H_8	$u_l = (25.680) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.232)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.034)}$	97.10	1.017	[396, 520]	[4.75, 9.96]
25% C_7H_{16} +75% C_7H_8	$u_l = (25.228) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.233)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.090)}$	95.44	1.279	[379, 506]	[4.39, 10.33]
C_7H_8	$u_l = (21.326) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.163)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.126)}$	95.63	1.322	[377, 503]	[4.15, 9.41]

Tabla 6.3 Correlaciones de la velocidad de combustión, R^2 , SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles en régimen laminar para $F_r=0.8$

Combustible	Correlación Laminar (cm/s) a $F_r=1$	R^2 (%)	SEE (cm/s)	T_{sq} (K)	p(bar)
C_7H_{16}	$u_l = (34.25) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.186)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.966)}$	96.21	1.622	[372, 470]	[3.17, 7.41]
75% C_7H_{16} +25% C_7H_8	$u_l = (30.89) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.107)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.836)}$	95.32	1.50	[370, 527]	[3.36, 7.89]
50% C_7H_{16} +50% C_7H_8	$u_l = (27.3819) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.057)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.954)}$	96.23	1.031	[373, 469]	[3.77, 7.74]
25% C_7H_{16} +75% C_7H_8	$u_l = (28.377) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.030)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.673)}$	89.68	1.798	[373, 473]	[3.26, 8.27]
C_7H_8	$u_l = (31.872) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.128)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.742)}$	96.54	1.202	[369, 475]	[3.21, 7.73]

Tabla 6.4 Correlaciones de la velocidad de combustión, R^2 , SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles en régimen laminar para $F_r=1$

Combustible	Correlación Celular (cm/s) a $F_r=0.8$	R^2 (%)	SEE (cm/s)	T_{sq} (K)	p(bar)
C_7H_{16}	$u_f = (24.36) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.2107)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.254)}$	97.10	2.041	[485, 693]	[11.23, 39.60]
75% C_7H_{16} +25% C_7H_8	$u_f = (23.7617) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.212)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.269)}$	98.11	1.573	[489, 695]	[10.48, 39.33]
50% C_7H_{16} +50% C_7H_8	$u_f = (21.2003) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.197)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.368)}$	98.30	1.392	[499, 693]	[10.43, 39.94]
25% C_7H_{16} +75% C_7H_8	$u_f = (21.831) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.221)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.413)}$	95.44	1.279	[489, 694]	[8.42, 39.99]
C_7H_8	$u_f = (21.971) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.200)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.298)}$	97.86	1.533	[476, 687]	[8.11, 40.81]

Tabla 6.5 Correlaciones de la velocidad de combustión, R^2 , SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles en régimen celular para $F_r=0.8$

Combustible	Correlación Celular (cm/s) a $F_r=1$	R^2 (%)	SEE (cm/s)	T_{sq} (K)	p(bar)
C_7H_{16}	$u_f = (33.72) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.1393)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.015)}$	99.25	1.522	[420, 705]	[6.74, 46.97]
75% C_7H_{16} +25% C_7H_8	$u_f = (32.877) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.139)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.001)}$	98.66	1.700	[447, 704]	[5.56, 45.78]
50% C_7H_{16} +50% C_7H_8	$u_f = (31.206) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.127)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.021)}$	98.87	1.684	[425, 701]	[6.67, 45.95]
25% C_7H_{16} +75% C_7H_8	$u_f = (31.129) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.122)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.979)}$	98.58	1.656	[414, 692]	[5.99, 43.19]
C_7H_8	$u_f = (31.055) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.111)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.906)}$	98.81	1.451	[436, 700]	[6.27, 39.62]

Tabla 6.6 Correlaciones de la velocidad de combustión, R^2 , SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles en régimen laminar para $F_r=1$

En las Fig. 6.28, Fig. 6.30, Fig. 6.32, Fig. 6.34, Fig. 6.36, Fig. 6.38, Fig. 6.40, Fig. 6.42, Fig. 6.44, Fig. 6.46, Fig. 6.48, Fig. 6.50, Fig. 6.52, Fig. 6.54, Fig. 6.56, Fig. 6.60, Fig. 6.62, Fig. 6.64 y Fig. 6.66 se muestra gráficamente cómo ajustan estas correlaciones laminares y celulares para distintas mezclas combustibles de nheptano y tolueno ensayadas a dosados relativos $F_r=0.8$ y $F_r=1$ en función de la temperatura de sin quemados, viéndose cómo todas ellas muestran un ajuste razonable con los datos experimentales, ajuste que es mejor cuanto mayor es el número de datos experimentales utilizados para el cálculo de la correlación.

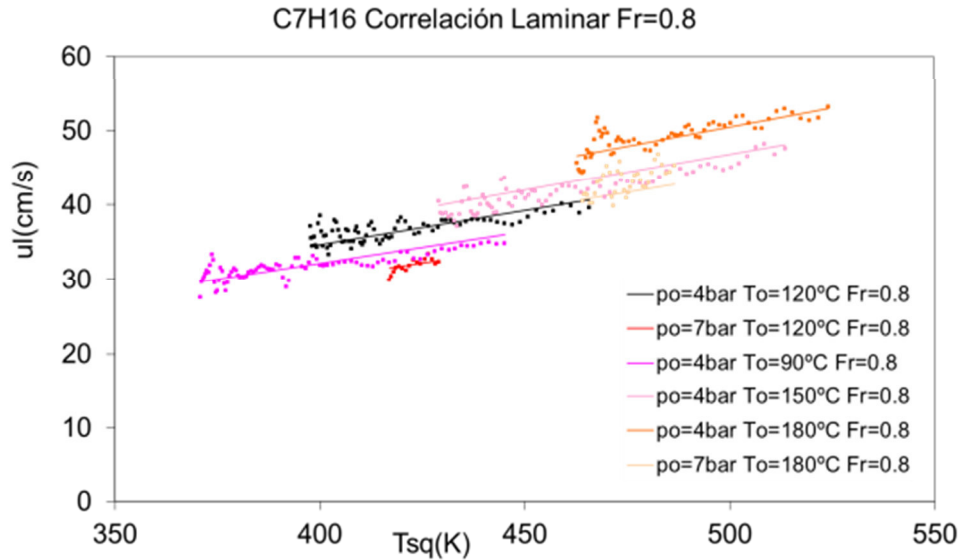


Fig. 6.28 Ajuste de la correlación laminar de nheptano a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

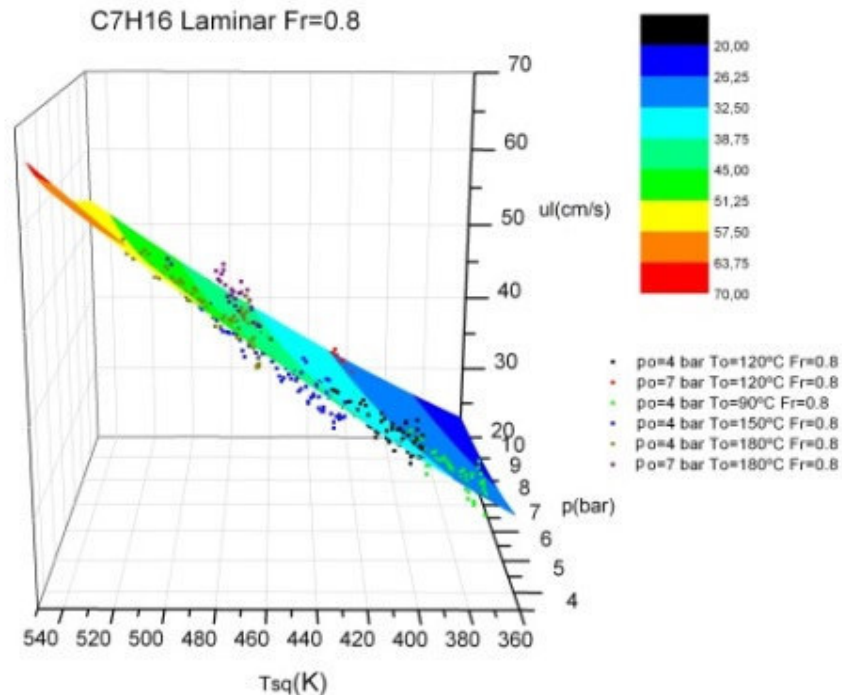


Fig. 6.29 Ajuste de la correlación laminar de nheptano a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y la presión p

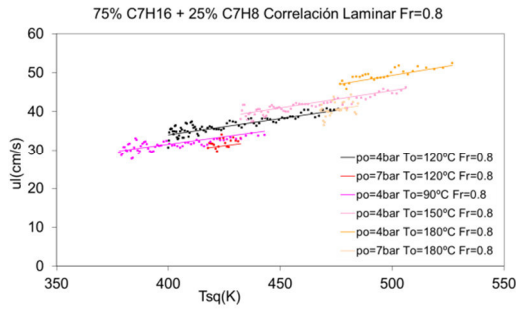


Fig. 6.30 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

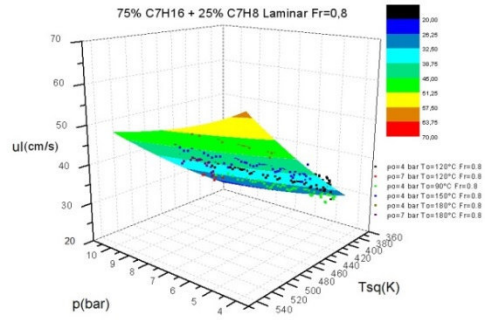


Fig. 6.31 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

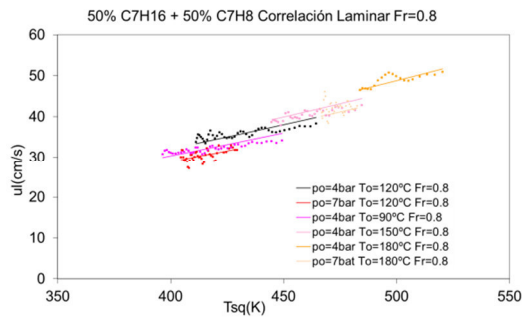


Fig. 6.32 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

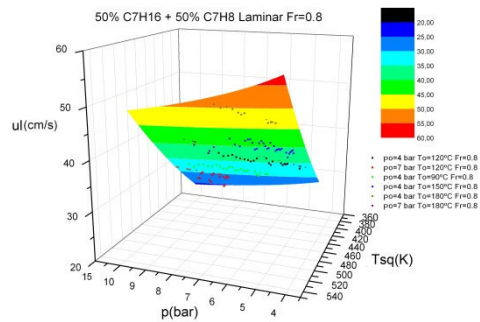


Fig. 6.33 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

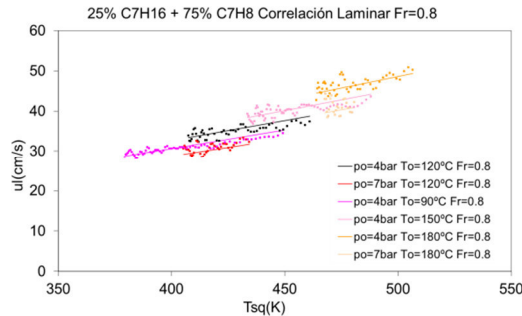


Fig. 6.34 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

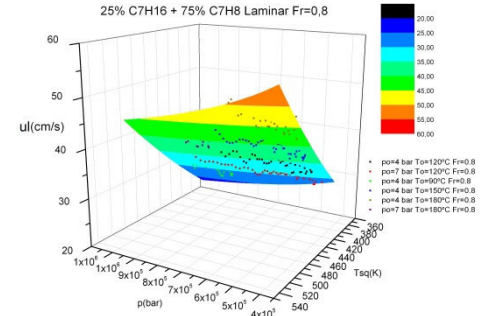


Fig. 6.35 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

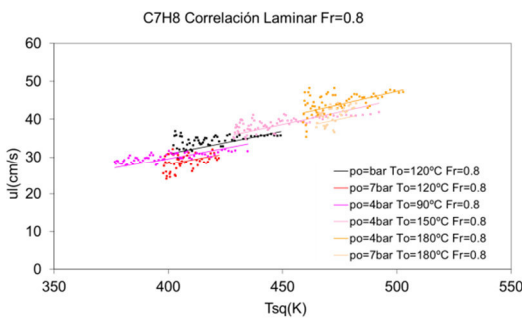


Fig. 6.36 Ajuste de la correlación laminar de tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

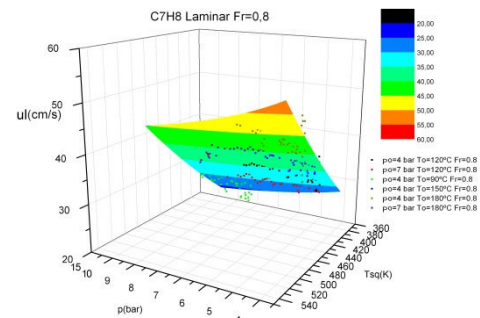


Fig. 6.37 Ajuste de la correlación laminar tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y la presión p

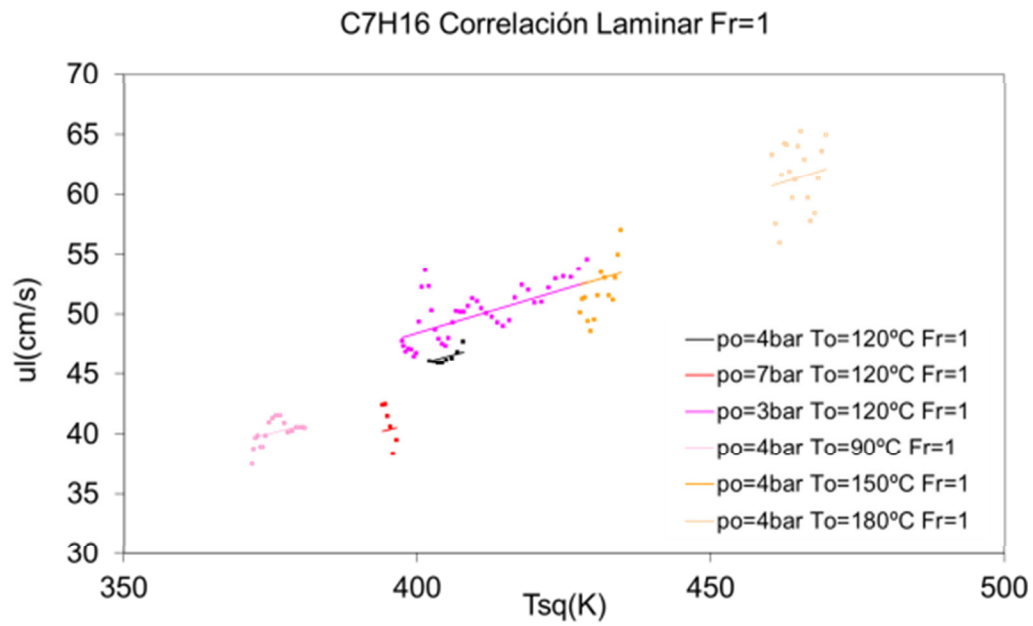


Fig. 6.38 Ajuste de la correlación laminar de nheptano a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

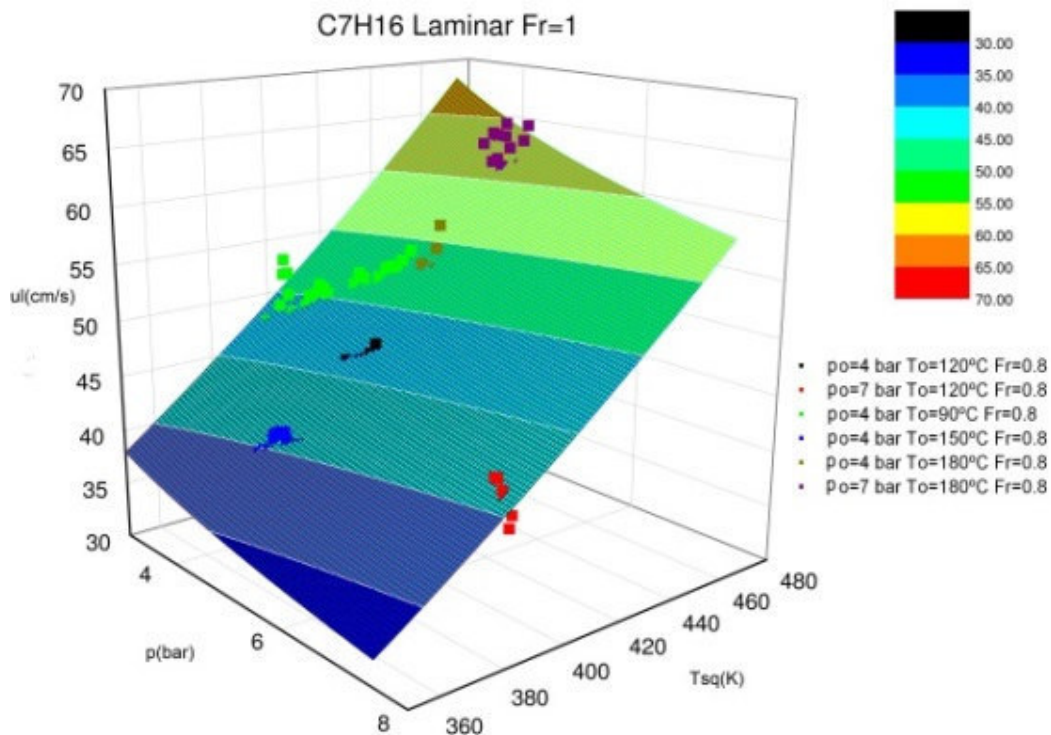


Fig. 6.39 Ajuste de la correlación laminar de nheptano a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y la presión p

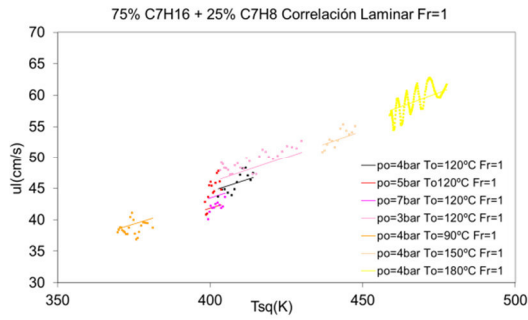


Fig. 6.40 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

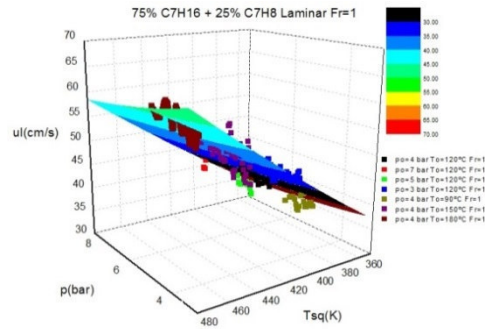


Fig. 6.41 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

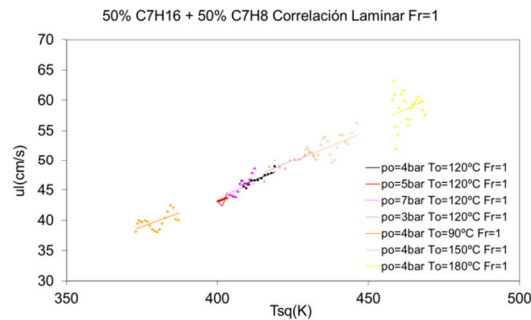


Fig. 6.42 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

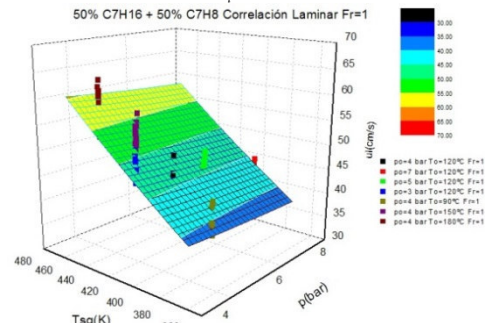


Fig. 6.43 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

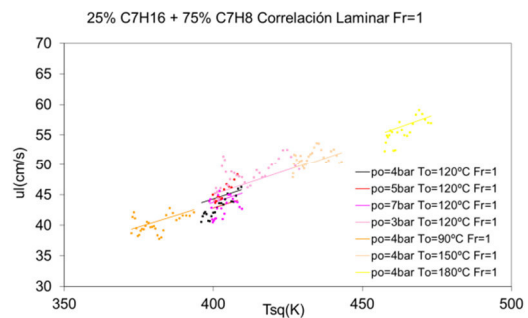


Fig. 6.44 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

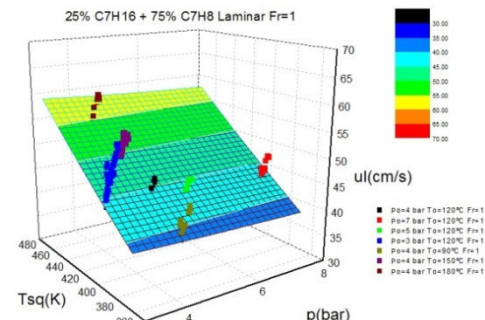


Fig. 6.45 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

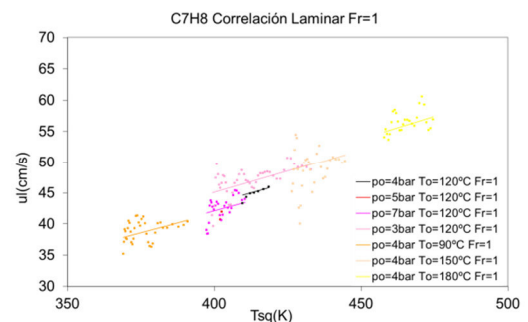


Fig. 6.46 Ajuste de la correlación laminar de tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

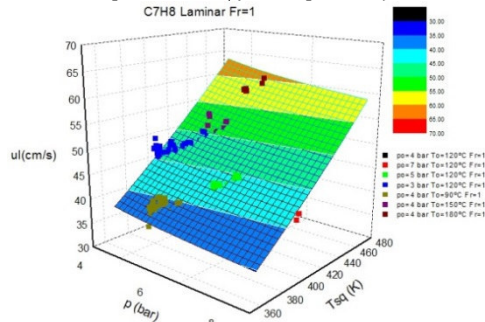


Fig. 6.47 Ajuste de la correlación laminar de tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

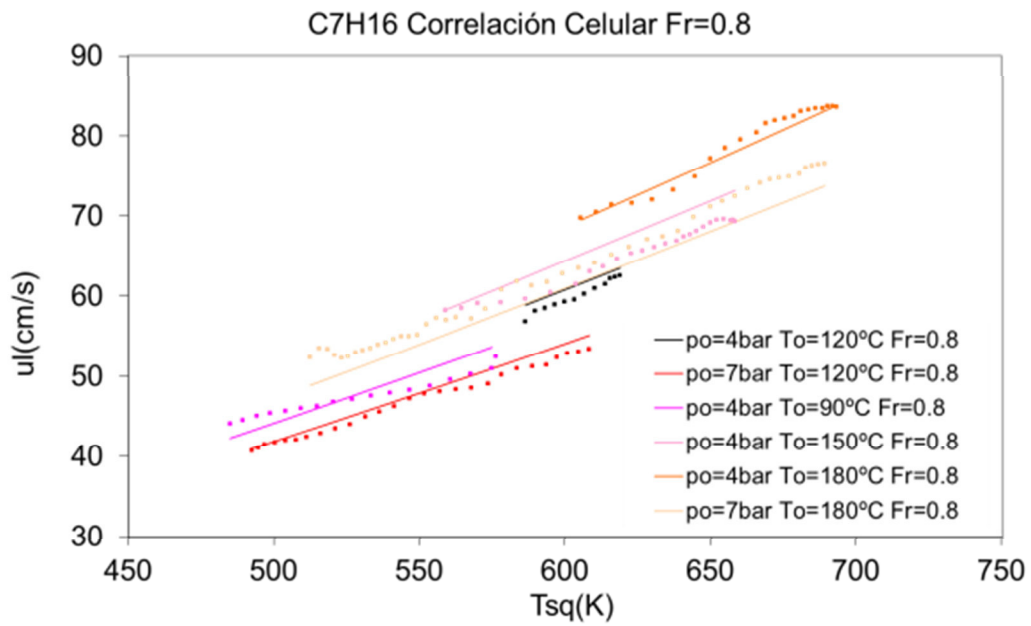


Fig. 6.48 Ajuste de la correlación celular de nheptano a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

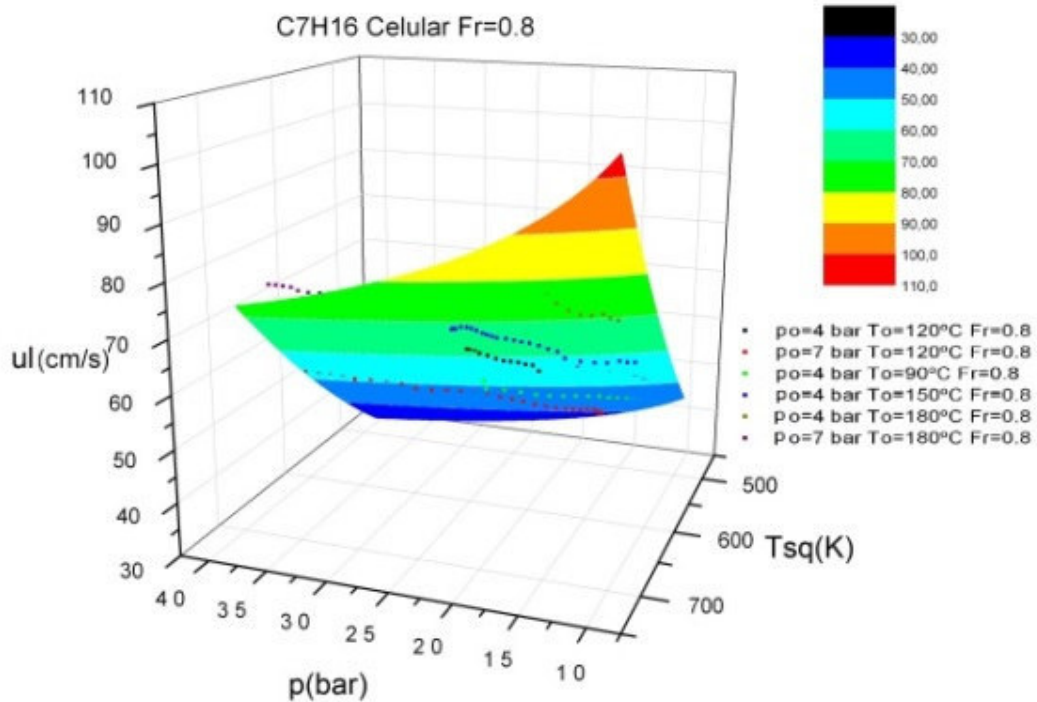


Fig. 6.49 Ajuste de la correlación celular de nheptano a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y la presión p

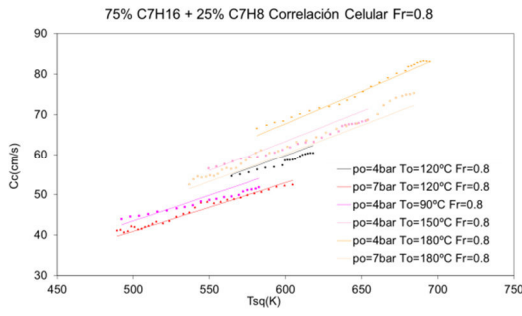


Fig. 6.50 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

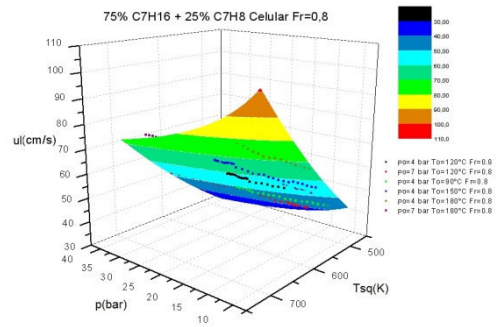


Fig. 6.51 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

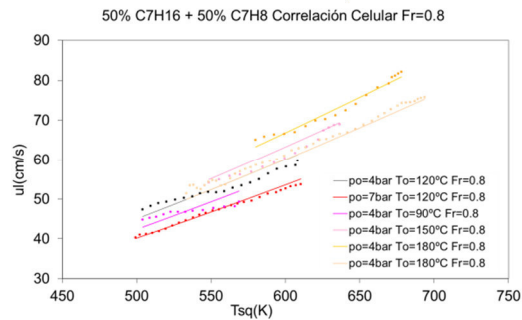


Fig. 6.52 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

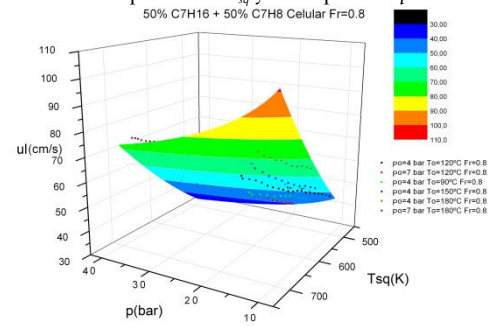


Fig. 6.53 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

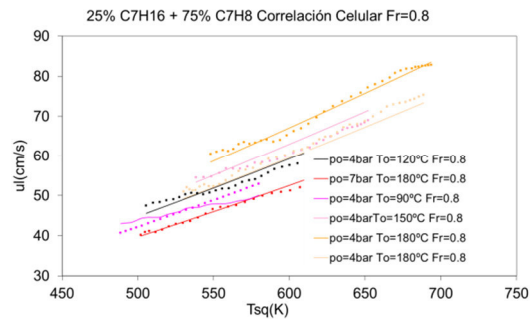


Fig. 6.54 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

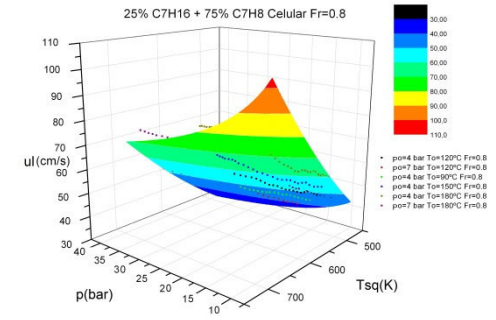


Fig. 6.55 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

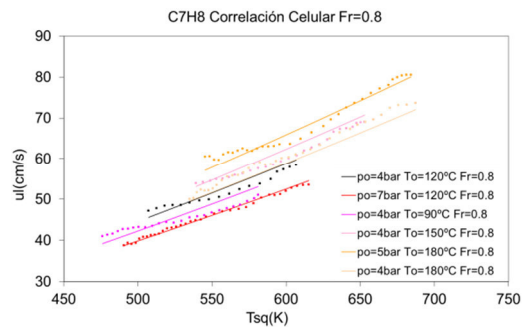


Fig. 6.56 Ajuste de la correlación celular de tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

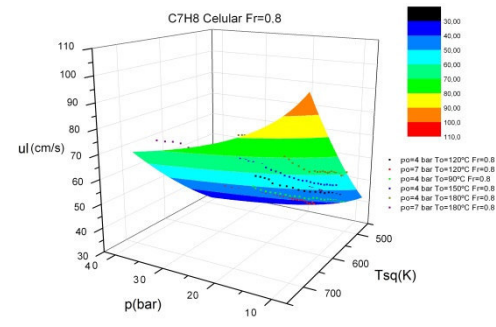


Fig. 6.57 Ajuste de la correlación celular de tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

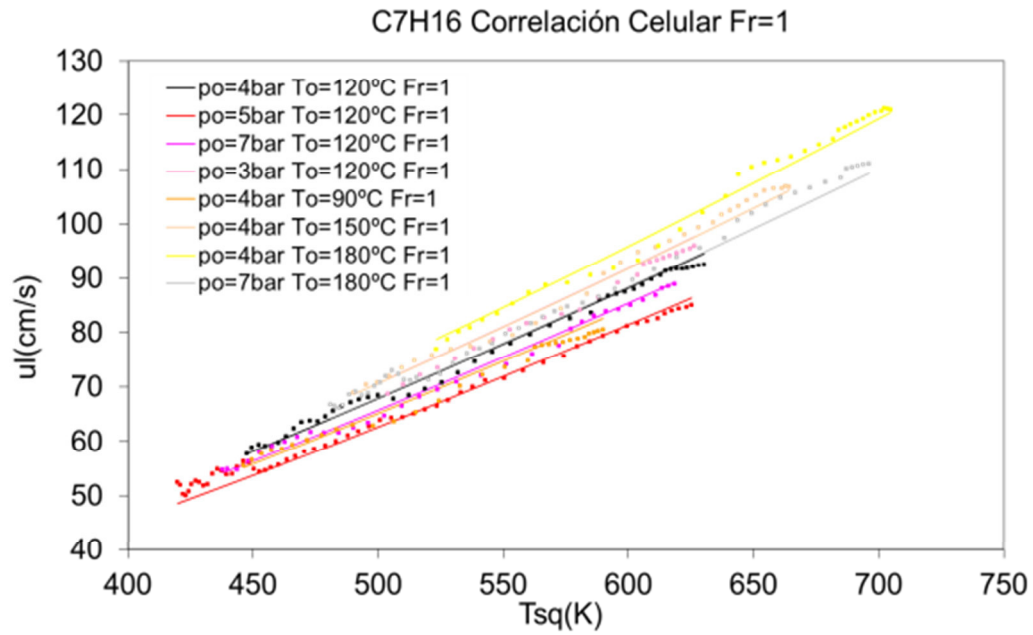


Fig. 6.58 Ajuste de la correlación celular de nheptano a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

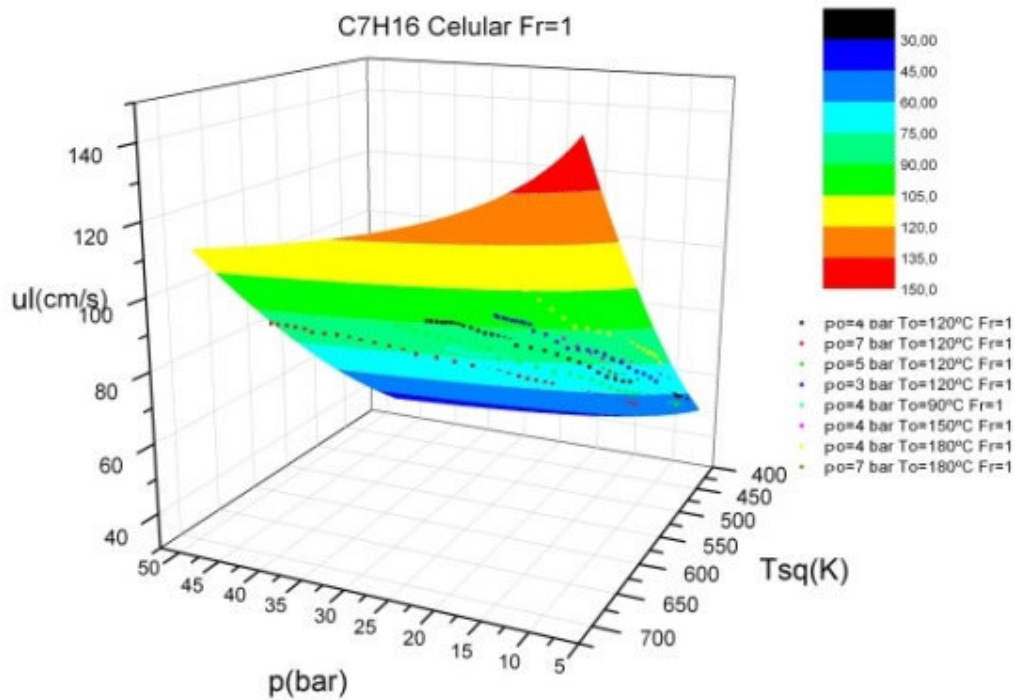


Fig. 6.59 Ajuste de la correlación celular de nheptano a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y la presión p

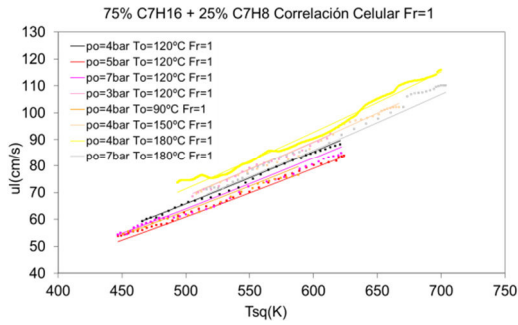


Fig. 6.60 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

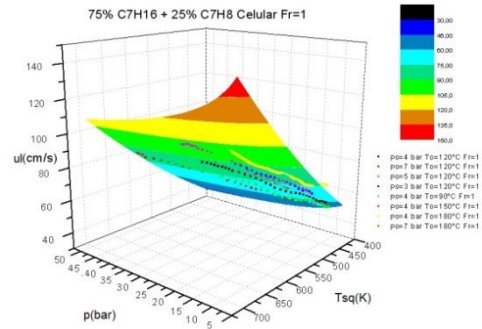


Fig. 6.61 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

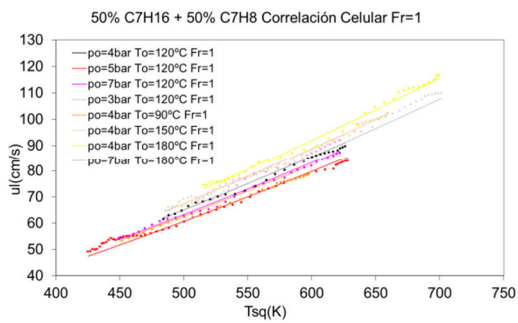


Fig. 6.62 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

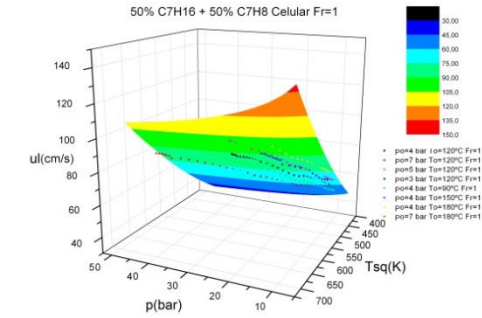


Fig. 6.63 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

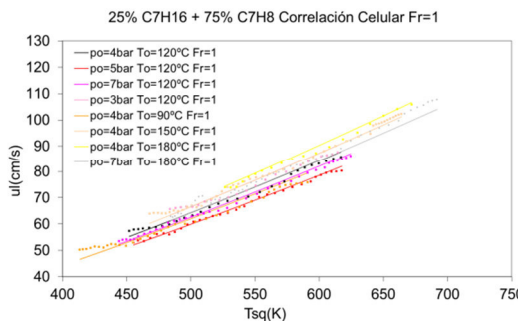


Fig. 6.64 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

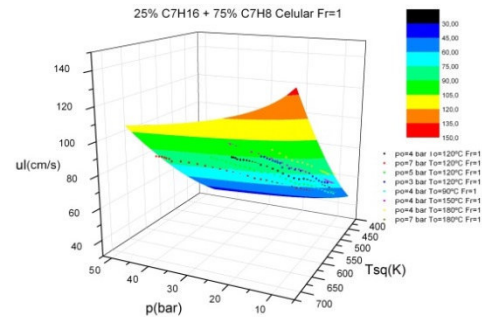


Fig. 6.65 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

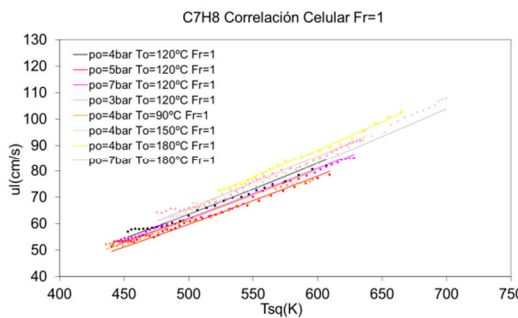


Fig. 6.66 Ajuste de la correlación celular de tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

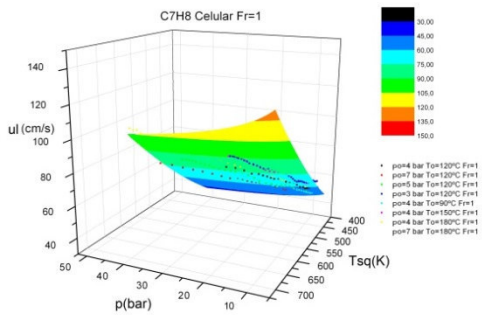


Fig. 6.67 Ajuste de la correlación celular de tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

Como en todas las correlación además de la temperatura de sin quemados T_{sq} , entra en juego la presión, se pensó en representar las correlaciones de la velocidad de combustión en superficies tridimensionales de T_{sq} - p , para comprobar que el ajuste de las correlaciones no sólo fuera aceptable con la temperatura de sin quemados T_{sq} , sino que también se estudiara convenientemente con los puntos distribuidos en la superficie T_{sq} - p , representación que puede ser observada para las correlaciones en régimen laminar y celular de las distintas mezclas combustibles de nheptano y tolueno a dosados relativos $F_r=0.8$ y $F_r=1$ en las Fig. 6.29, Fig. 6.31, Fig. 6.33, Fig. 6.35, Fig. 6.37, Fig. 6.39, Fig. 6.41, Fig. 6.43, Fig. 6.45, Fig. 6.47, Fig. 6.49, Fig. 6.51, Fig. 6.53, Fig. 6.55, Fig. 6.57, Fig. 6.59, Fig. 6.61, Fig. 6.63, Fig. 6.65 y Fig. 6.67, intuyéndose igualmente, en la medida en que la superficie plana de la representación permite dilucidar, cómo las superficies ajustan razonablemente a los puntos experimentales.

Una vez calculadas las correlaciones de la velocidad de combustión a dosados relativos particulares, es decir a $F_r=0.8$ y $F_r=1$, se opta por calcular las correlaciones, para cada una de las mezclas combustibles y haciendo distinción entre régimen laminar y celular, utilizando todos los datos experimentales independientemente de los dosados relativos a los que han sido llevados a cabo. Esto es, se intenta calcular una correlación de la velocidad de combustión, para cada mezcla combustible y cada régimen, generalista que englobe todos los dosados relativos al modo en que ya hicieron Metzgalchi y Keck [6], para lo cual, a los experimentos a dosados relativos de $F_r=0.8$ y $F_r=1$, se añadirán los llevados a cabo a dosados relativos $F_r=0.9$ y $F_r=1.1$.

Con todos estos datos experimentales, las correlaciones obtenidas se muestran en las Tabla 6.7 Correlaciones de la velocidad de combustión, R^2 , SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles en régimen laminar Tabla 6.8, mostrando parámetros R^2 mayores del 95% y unos ajustes cuantitativamente razonables.

Combustible	Correlación Laminar (cm/s)	R ² (%)	SEE (cm/s)	T _{sq} (K)	p(bar)
C ₇ H ₁₆	$u_l = (39.03 - 129.61 \cdot (Fr - 1.1)^2) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.235+0.0136 \cdot (Fr-1))} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.89-0.55 \cdot (Fr-1))}$	96.17	1.521	[371, 524]	[3.17, 9.92]
75% C ₇ H ₁₆ +25% C ₇ H ₈	$u_l = (35.94 - 110 \cdot (Fr - 1.1)^2) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.139+0.376 \cdot (Fr-1))} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.657-1.621 \cdot (Fr-1))}$	96.86	1.514	[373, 705]	[3.36, 10.33]
50% C ₇ H ₁₆ +50% C ₇ H ₈	$u_l = (31.34 - 98.66 \cdot (Fr - 1.1)^2) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.088+0.449 \cdot (Fr-1))} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.52-1.605 \cdot (Fr-1))}$	96.88	1.393	[373, 520]	[3.77, 9.96]
25% C ₇ H ₁₆ +75% C ₇ H ₈	$u_l = (28.77 - 39.13 \cdot (Fr - 1.1)^2) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.030+1.015 \cdot (Fr-1))} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.67-2.081 \cdot (Fr-1))}$	96.02	1.475	[373, 506]	[3.26, 10.33]
C ₇ H ₈	$u_l = (31.00 - 150.1 \cdot (Fr - 1.1)^2) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.067+0.197 \cdot (Fr-1))} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.661-3.34 \cdot (Fr-1))}$	95.25	1.280	[369, 503]	[3.21, 9.41]

Tabla 6.7 Correlaciones de la velocidad de combustión, R², SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles en régimen laminar

Combustible	Correlación Celular (cm/s)	R ² (%)	SEE (cm/s)	T _{sq} (K)	p(bar)
C ₇ H ₁₆	$u_l = (35.13 - 112.125 \cdot (Fr - 1.1)^2) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.140+0.394 \cdot (Fr-1))} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.01-1.22 \cdot (Fr-1))}$	99.12	1.649	[420, 705]	[6.74, 46.97]
75% C ₇ H ₁₆ +25% C ₇ H ₈	$u_l = (34.35 - 116.79 \cdot (Fr - 1.1)^2) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.132+0.383 \cdot (Fr-1))} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.963-1.46 \cdot (Fr-1))}$	99.06	1.544	[447, 704]	[5.56, 45.78]
50% C ₇ H ₁₆ +50% C ₇ H ₈	$u_l = (32.32 - 104.20 \cdot (Fr - 1.1)^2) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.126+0.44 \cdot (Fr-1))} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.01484-1.56 \cdot (Fr-1))}$	99.08	1.589	[425, 701]	[6.67, 45.95]
25% C ₇ H ₁₆ +75% C ₇ H ₈	$u_l = (30.169 - 92.16 \cdot (Fr - 1.1)^2) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.090+0.581 \cdot (Fr-1))} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.931-2.071 \cdot (Fr-1))}$	98.87	1.544	[414, 694]	[5.99, 43.19]
C ₇ H ₈	$u_l = (31.81 - 90.32 \cdot (Fr - 1.1)^2) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.107+0.54 \cdot (Fr-1))} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.903-1.74 \cdot (Fr-1))}$	99.02	1.426	[436, 700]	[6.27, 40.81]

Tabla 6.8 Correlaciones de la velocidad de combustión, R², SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles en régimen celular

De la Fig. 6.68 a la Fig. 6.77 se muestran las superficies de las correlaciones de las velocidades de combustión de cada mezcla combustible para el régimen laminar y celular en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y la presión p para distintos dosados relativos, mostrando las tendencias estrictamente crecientes de las velocidades de combustión con el dosado relativo en el rango 0.8 a 1.1 en el que han sido calculadas dichas correlaciones, como se ha visto anteriormente para las curvas de la velocidad de combustión.

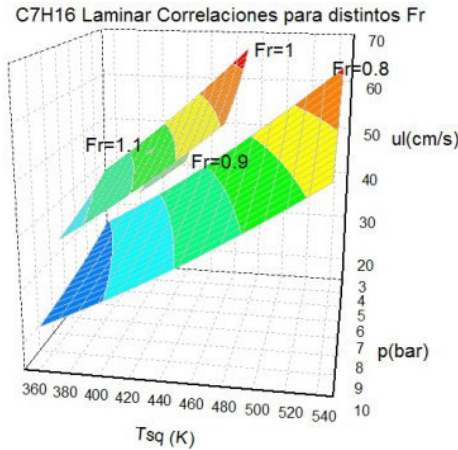


Fig. 6.68 Correlación laminar de nheptano en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

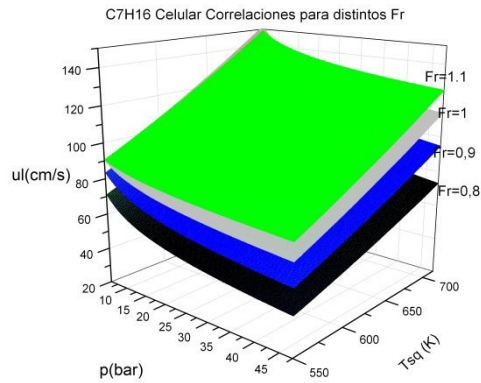


Fig. 6.69 Correlación celular de nheptano en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

75% C7H16 + 25% C7H8 Laminar Correlaciones para distintos Fr

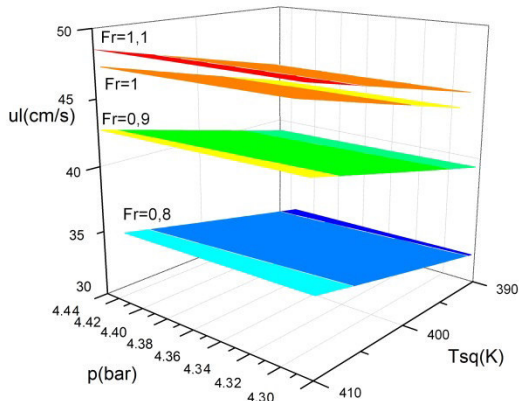


Fig. 6.70 Correlación laminar de la mezcla 75% nheptano + 25% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

75% C7H16 + 25% C7H8 Celular Correlaciones para distintos Fr

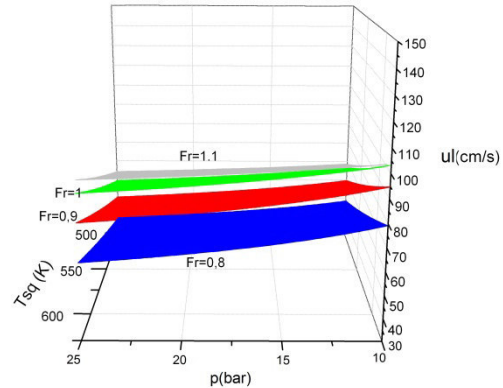


Fig. 6.71 Correlación celular de la mezcla 75% nheptano + 25% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

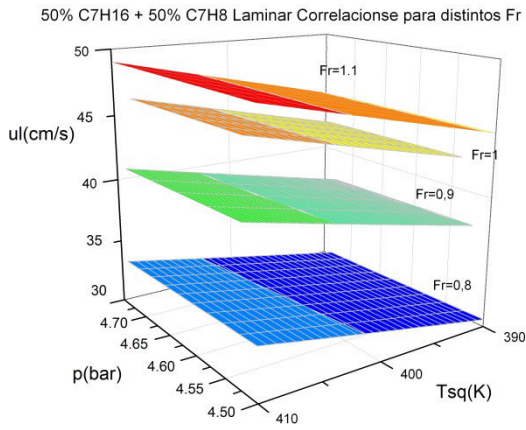


Fig. 6.72 Correlación laminar de la mezcla 50% nheptano + 50% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

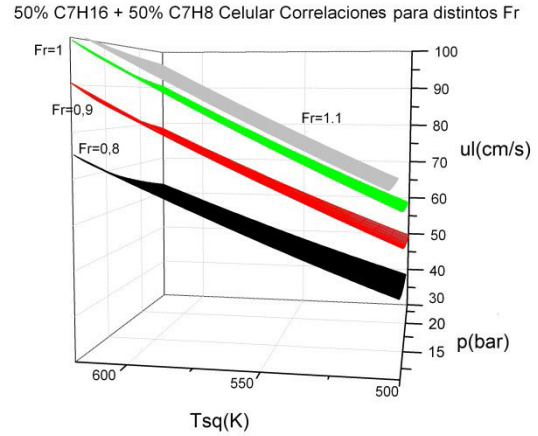


Fig. 6.73 Correlación celular de la mezcla 50% nheptano + 50% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

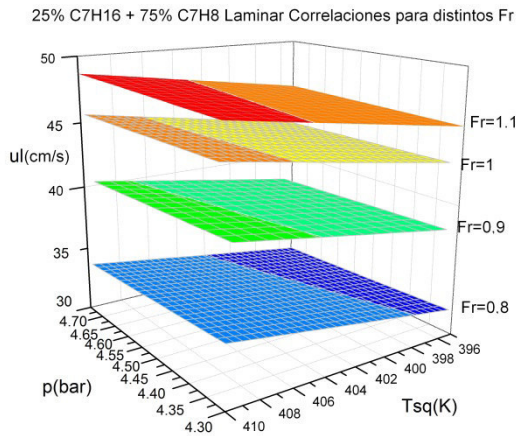


Fig. 6.74 Correlación laminar de la mezcla 25% nheptano + 75% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

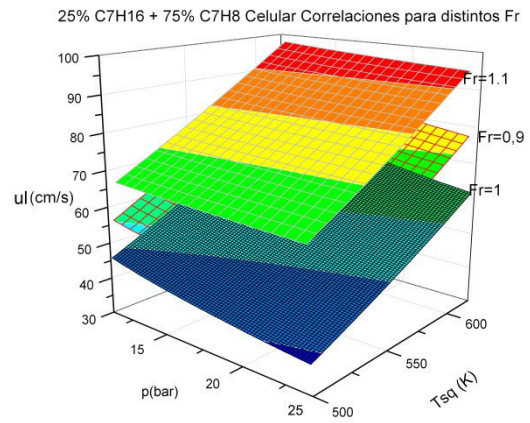


Fig. 6.75 Correlación celular de la mezcla 25% nheptano + 75% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

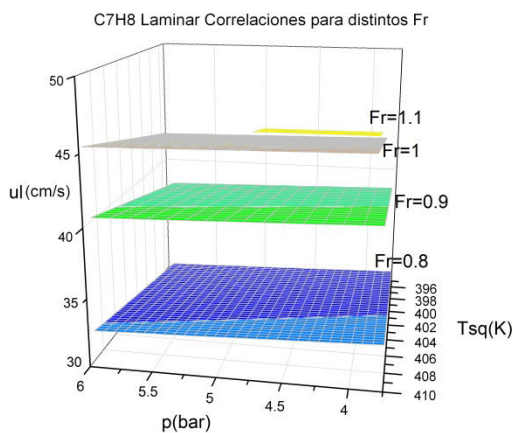


Fig. 6.76 Correlación laminar de tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

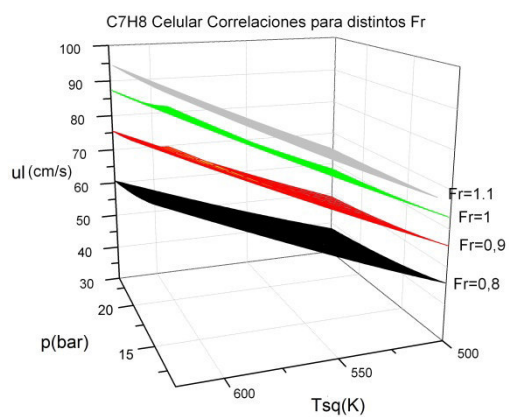


Fig. 6.77 Correlación celular de tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

Sin embargo, en aras de la simplicidad y ya que la cantidad de datos laminares usados en este trabajo para obtener las correlaciones es mucho menor que los datos de la región celular (ver Fig. 6.16, Fig. 6.18, Fig. 6.20, Fig. 6.22 y Fig. 6.24), se desarrolla una correlación que incluye tanto las regiones laminar como celular. A la correlación de la velocidad de combustión así tratada se la ha denominado en este trabajo correlación de la *velocidad de combustión aparente* y puede ser usada continuamente en los rangos de validez de presión y temperatura cualquiera que sea el régimen de combustión. Para el caso de la velocidad de combustión aparente, se obtienen las correlaciones de la velocidad de combustión particularizadas para los dosados relativos representativos, esto es, $F_r=0.8$ y $F_r=1$.

Las correlaciones obtenidas de esta manera se muestran en las Tabla 6.9 y Tabla 6.10 y la representación de las gráficas Fig. 6.78 a Fig. 6.97 trata de demostrar el buen ajuste de las correlaciones de las distintas mezclas de combustibles de nheptano y tolueno a los datos experimentales, obteniéndose parámetros de R^2 por encima de 97%.

Combustible	Correlación Aparente (cm/s) a $F_r=0.8$	R^2 (%)	SEE (cm/s)	T_{sq} (K)	p (bar)
C_7H_{16}	$u_f = (23.086) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.176)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.173)}$	98.18	1.857	[371, 693]	[4.24, 39.60]
75% C_7H_{16} +25% C_7H_8	$u_f = (22.344) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.184)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.231)}$	98.44	1.646	[378, 695]	[4.34, 39.33]
50% C_7H_{16} +50% C_7H_8	$u_f = (21.132) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.180)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.298)}$	98.89	1.381	[396, 693]	[4.75, 39.94]
25% C_7H_{16} +75% C_7H_8	$u_f = (21.588) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.201)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.346)}$	98.73	1.508	[379, 694]	[4.39, 39.99]
C_7H_8	$u_f = (21.971) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.200)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.298)}$	97.82	1.798	[377, 687]	[4.15, 40.81]

Tabla 6.9 Correlaciones aparentes de la velocidad de combustión, R^2 , SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles para $F_r=0.8$

Combustible	Correlación Aparente (cm/s) a $F_r=1$	R^2 (%)	SEE (cm/s)	T_{sq} (K)	p (bar)
C_7H_{16}	$u_f = (31.48) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.12)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.028)}$	99.10	1.897	[372, 705]	[3.41, 46.97]
75% C_7H_{16} +25% C_7H_8	$u_f = (29.396) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.117)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.068)}$	98.35	2.453	[370, 704]	[3.36, 45.78]
50% C_7H_{16} +50% C_7H_8	$u_f = (29.518) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.110)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.026)}$	99.06	1.825	[373, 701]	[3.77, 45.95]
25% C_7H_{16} +75% C_7H_8	$u_f = (29.059) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.092)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.947)}$	98.63	2.021	[373, 692]	[3.26, 43.19]
C_7H_8	$u_f = (28.457) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.083)} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.915)}$	98.50	2.022	[369, 700]	[3.21, 39.62]

Tabla 6.10 Correlaciones aparentes de la velocidad de combustión, R^2 , SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles para $F_r=1$

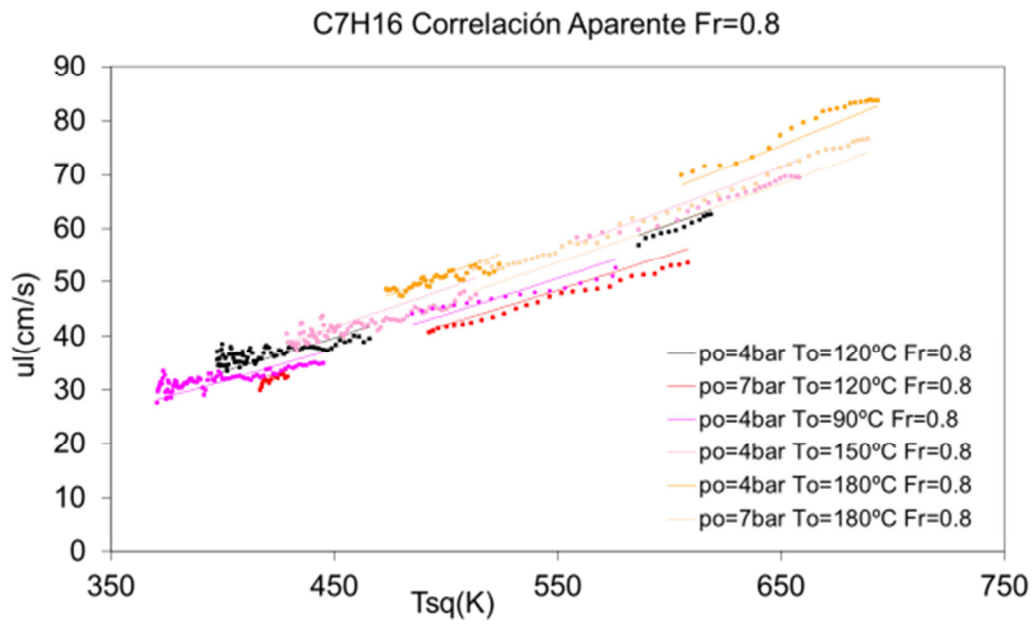


Fig. 6.78 Ajuste de la correlación aparente de nheptano a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

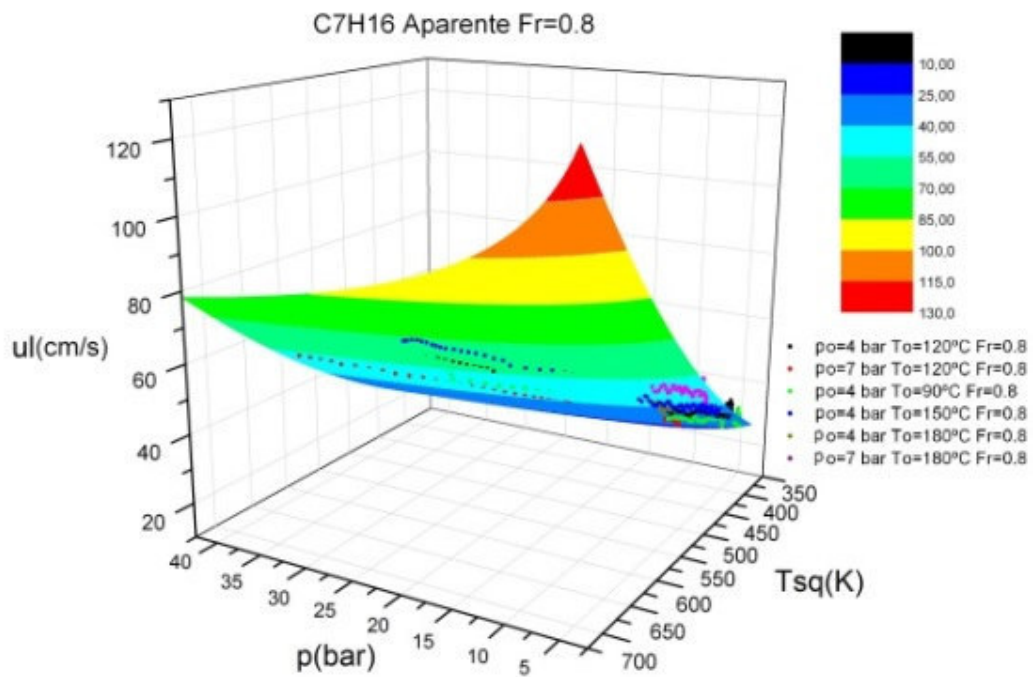


Fig. 6.79 Ajuste de la correlación aparente de nheptano a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

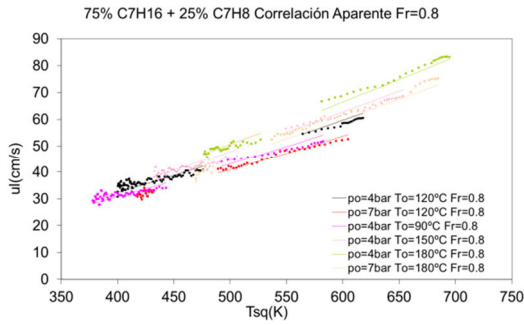


Fig. 6.80 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

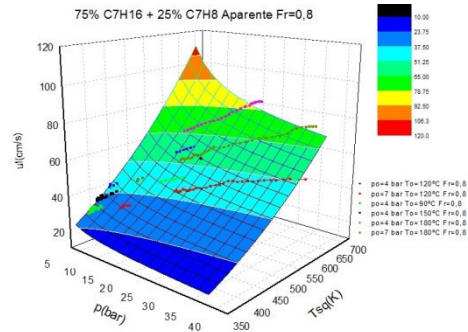


Fig. 6.81 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

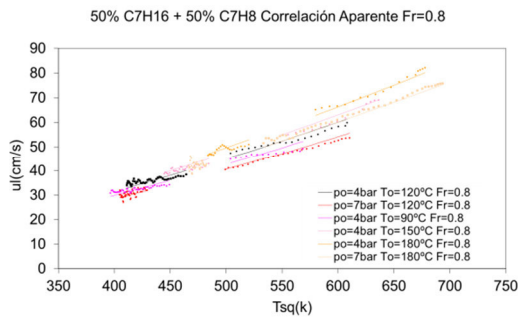


Fig. 6.82 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

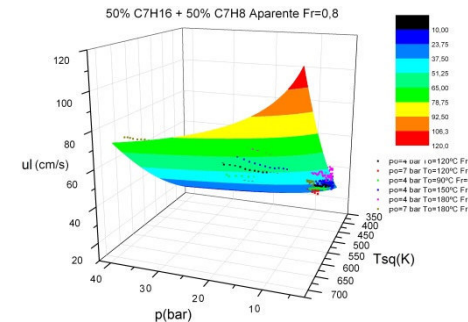


Fig. 6.83 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

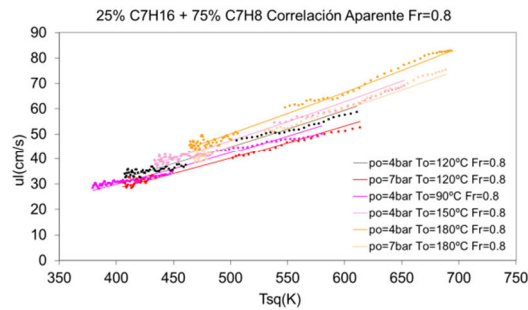


Fig. 6.84 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

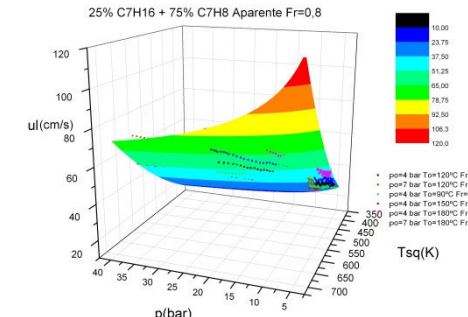


Fig. 6.85 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

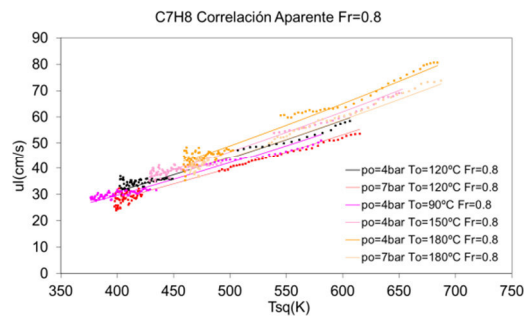


Fig. 6.86 Ajuste de la correlación aparente de tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

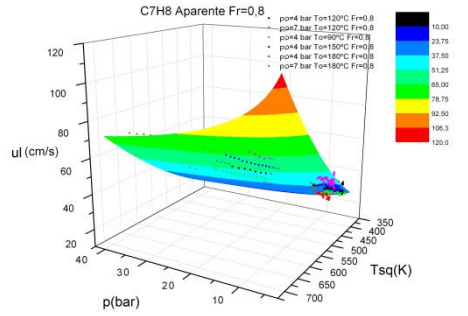


Fig. 6.87 Ajuste de la correlación aparente de tolueno a $F_r=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

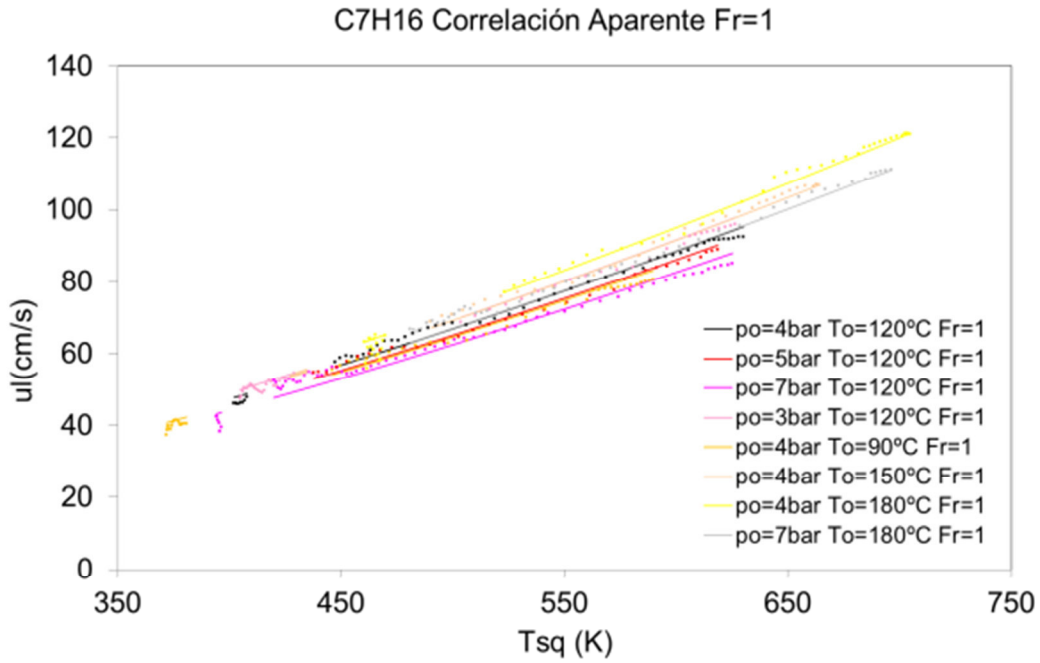


Fig. 6.88 Ajuste de la correlación aparente de nheptano a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

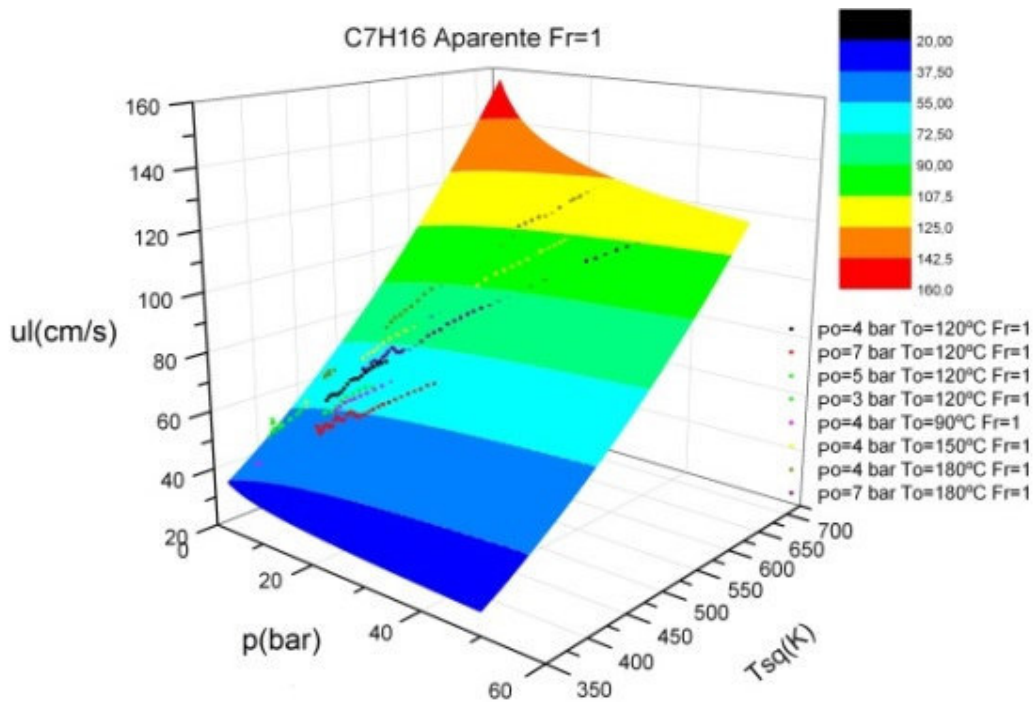


Fig. 6.89 Ajuste de la correlación aparente de nheptano a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y la presión p

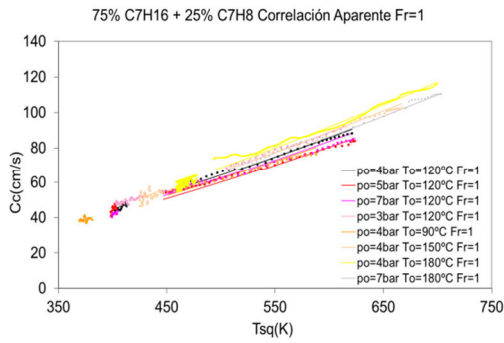


Fig. 6.90 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

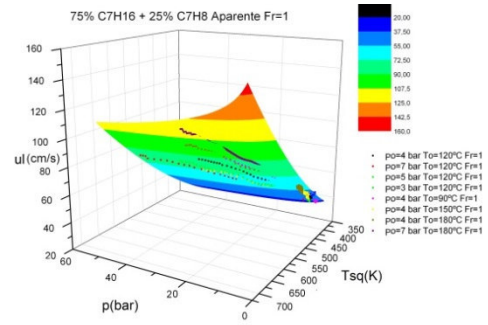


Fig. 6.91 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

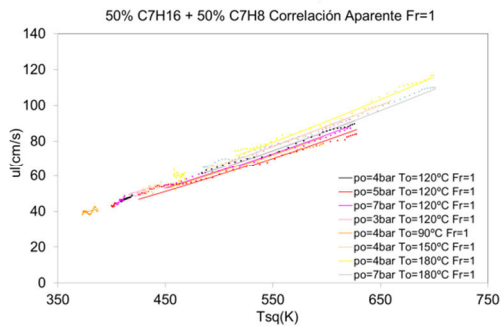


Fig. 6.92 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

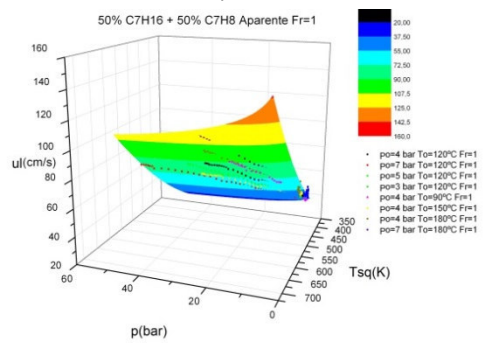


Fig. 6.93 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

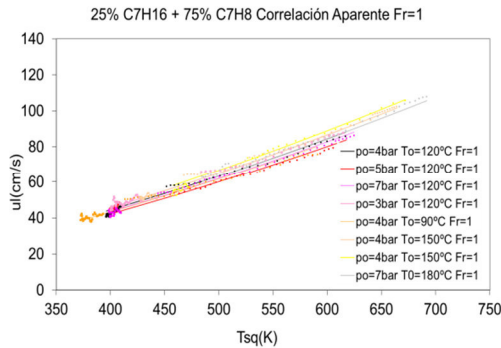


Fig. 6.94 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

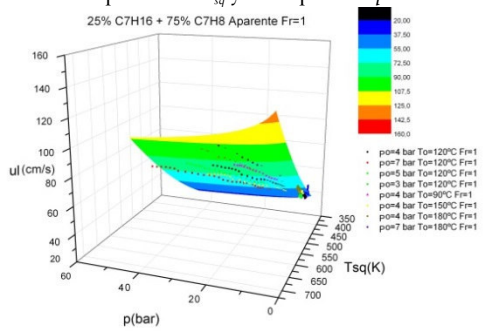


Fig. 6.95 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

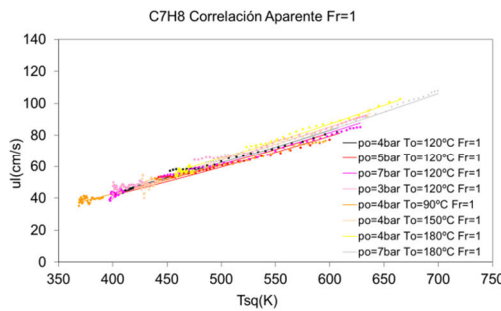


Fig. 6.96 Ajuste de la correlación aparente de tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}

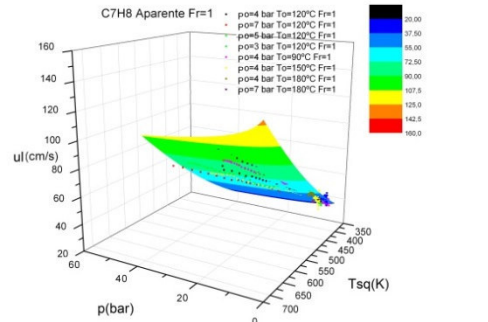


Fig. 6.97 Ajuste de la correlación aparente de tolueno a $F_r=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

Ya para acabar, e intentando obtener una correlación lo más generalista posible, se obtuvo de forma paralela a cómo se realizó con las correlaciones laminar y celular, una correlación de la velocidad de combustión aparente generalista para el rango de dosados relativos en los que se llevaron a cabo los ensayos con las mezclas combustibles, es decir, una correlación aparente válida para el rango de dosados relativos $F_r=[0.8, 1.1]$.

Dichas correlaciones se muestran en la Tabla 6.11, así como los rangos particulares de presión, temperatura y dosado relativo en los que cada correlación es válida, además del error de estimación estándar y el parámetro R^2 para caracterizar la bondad de ajuste de las correlaciones. El valor de estos dos últimos parámetros está en torno al 99% para R^2 y en el rango entre 1.7 y 2.1cm/s (para velocidades de combustión que varían entre 30 y 90cm/s) mostrando un ajuste cuantitativamente razonable. Además, en dicha tabla, se puede apreciar cómo los coeficientes u_{10} , que en muchos trabajos marcan el valor de la velocidad de combustión en las condiciones de referencia [18], son estrictamente decrecientes con el aumento de la proporción de tolueno en la mezcla (ver Fig. 6.103 y Tabla 6.12).

Siguiendo con la coherencia en cuanto a los valores de los resultados de los coeficientes de las correlaciones, con respecto a las tendencias de los exponentes se puede apreciar que, en el rango de dosados relativos considerado, el exponente α relativo a la temperatura es siempre positivo, mientras que el exponente β asociado a la presión es negativo, siendo consistente con el hecho de que la velocidad de combustión aumenta con la temperatura y decrece con la presión (ver Tabla 6.12). Igualmente, para ilustrarlas gráficamente, se representan las superficies de las correlaciones de la velocidad de combustión aparente global de cada mezcla combustible en función de la presión, temperatura de sin quemados y dosado relativo (ver Fig. 6.98 a Fig. 6.102).

Combustible	Correlación Aparente (cm/s)	R^2 (%)	SEE (cm/s)	T_{sq} (K)	p (bar)
C ₇ H ₁₆	$u_i = (32.29 - 100.045 \cdot (Fr - 1.1)^2) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.116+0.327 \cdot (Fr-1))} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.022-0.815 \cdot (Fr-1))}$	99.13	1.943	[371, 705]	[3.41, 46.97]
75% C ₇ H ₁₆ +25% C ₇ H ₈	$u_i = (31.07 - 101.22 \cdot (Fr - 1.1)^2) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.107+0.298 \cdot (Fr-1))} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.000-0.968 \cdot (Fr-1))}$	99.00	2.057	[370, 704]	[3.36, 45.78]
50% C ₇ H ₁₆ +50% C ₇ H ₈	$u_i = (30.80 - 100.18 \cdot (Fr - 1.1)^2) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.110+0.441 \cdot (Fr-1))} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(2.012-1.57 \cdot (Fr-1))}$	99.23	1.710	[373, 701]	[3.77, 45.95]
25% C ₇ H ₁₆ +75% C ₇ H ₈	$u_i = (30.169 - 92.16 \cdot (Fr - 1.1)^2) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.090+0.581 \cdot (Fr-1))} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.931-2.071 \cdot (Fr-1))}$	99.00	1.762	[373, 694]	[3.26, 43.19]
C ₇ H ₈	$u_i = (29.59 - 89.65 \cdot (Fr - 1.1)^2) \cdot \left(\frac{p}{1}\right)^{(-0.079+0.503 \cdot (Fr-1))} \cdot \left(\frac{T_{sq}}{300}\right)^{(1.895-1.712 \cdot (Fr-1))}$	98.68	1.985	[369, 700]	[3.21, 40.81]

Tabla 6.11 Correlaciones aparentes de la velocidad de combustión, R^2 , SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles

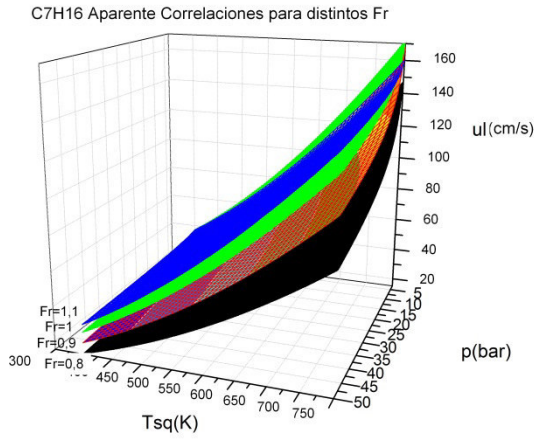


Fig. 6.98 Correlación aparente de nheptano en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

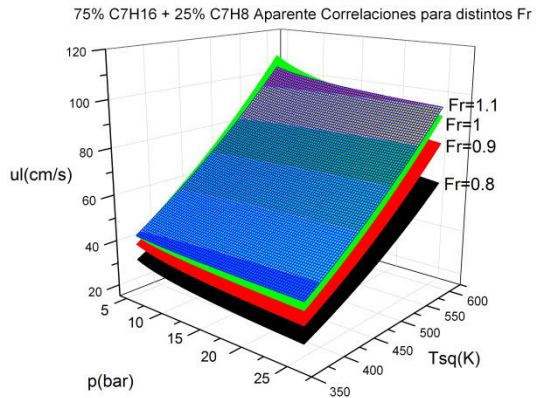


Fig. 6.99 Correlación aparente de 75% nheptano + 25% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

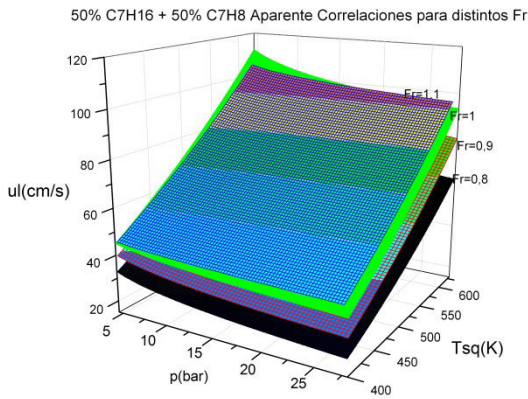


Fig. 6.100 Correlación aparente de 50% nheptano + 50% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

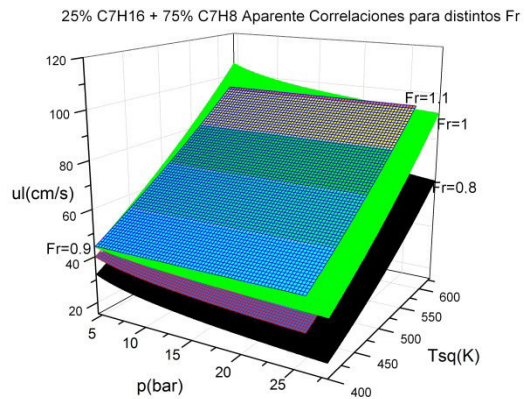


Fig. 6.101 Correlación aparente de 25% nheptano + 75% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

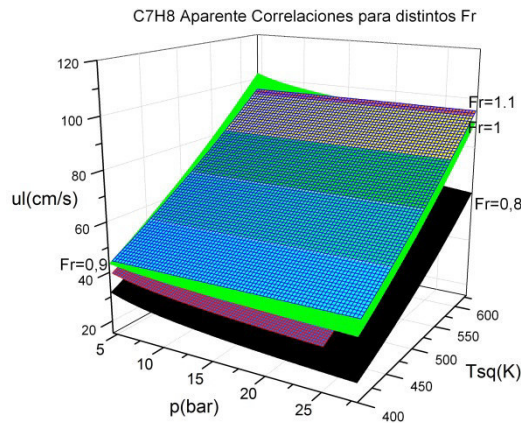


Fig. 6.102 Correlación aparente de tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p

$\%C_7H_8$	u_{10}	B	α_a	α_b	β_a	β_b
0	32.290	100.045	-0.116	-0.327	2.022	0.816
25	31.070	101.220	-0.107	-0.298	2.000	0.968
50	30.800	100.180	-0.110	-0.441	2.012	1.570
75	30.169	92.160	-0.090	-0.581	1.931	2.071
100	29.590	89.650	-0.079	-0.503	1.890	1.712

Tabla 6.12 Evolución de los coeficientes para la correlación de la velocidad de combustión aparente con el porcentaje de tolueno en la mezcla combustible

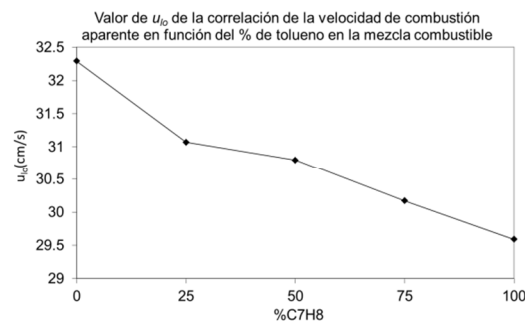


Fig. 6.103 Valor del coeficiente u_{10} de la correlación de la velocidad de combustión aparente en función del % de tolueno en la mezcla combustible

Estas correlaciones han sido de utilidad para otros autores en sus trabajos, como el de Santos en su proyecto fin de carrera [19], en el que se comprara resultados experimentales llevados a cabo con técnicas Schlieren con las expresiones aquí obtenidas.

6.8 Validación cruzada de las correlaciones de la velocidad de combustión aparente

A continuación, en este apartado se valora la representatividad de las correlaciones de la velocidad de combustión aparente utilizando para ello la técnica de validación cruzada. La validación cruzada es una técnica utilizada para evaluar los resultados de un análisis estadístico y garantizar que son independientes de la partición entre datos de entrenamiento y prueba, es decir, el principal objetivo de los procedimientos de validación cruzada es comprobar en qué medida el modelo se ajustará también a otras posibles muestras de la misma población. En términos generales se recomienda utilizar tamaños de muestra elevados para obtener resultados fiables de validación cruzada [20]. En este caso, se escoge durante 20 repeticiones el 80% de los datos con los que se ha hecho la correlación y se comparan con los de la correlación obtenida con el 100% de los datos, viendo cómo varían los coeficientes de la correlación y estudiando si los valores de los de la correlación aparente obtenida con el 100% de los datos se encuentran dentro del rango que marcan el mínimo y el máximo de los coeficientes obtenidos de la validación cruzada.

En las Tabla 6.13, Tabla 6.14, Tabla 6.15, Tabla 6.16 y Tabla 6.17 se muestran los máximos y mínimos de los coeficientes de la correlación de la velocidad de combustión aparente que marca la validación cruzada para las cinco mezclas combustibles y en la Fig. 6.104 a la Fig. 6.108 la representación gráfica de los valores que devuelven las veinte repeticiones de la

validación cruzada y el rango que marca el máximo y el mínimo de cada coeficiente de la correlación con respecto al valor obtenido en la correlación con el 100% de la muestra.

C_7H_{16}	Extremo Inferior	Valor 100%	Extremo Superior
u_{10}	32.1216	32.2866	32.8891
B	94.0107	100.045	103.886
α_a	-0.128897	-0.116255	-0.113516
α_b	-0.326791	-0.326791	-0.135664
β_a	1.99061	2.02247	2.0527
β_b	-0.281632	0.816059	0.816059

Tabla 6.13 Valores de los coeficientes de la correlación de la velocidad de combustión aparente de C_7H_{16} y los máximos y mínimos de su validación cruzada

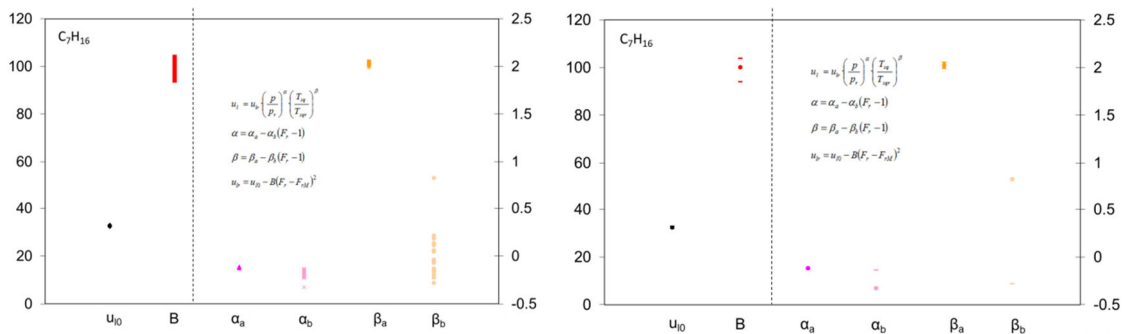


Fig. 6.104 Representación gráfica de los coeficientes de la validación cruzada de la correlación de la velocidad de combustión aparente de C_7H_{16} y el rango de dichos valores con respecto a los coeficientes de la correlación aparente total

$75\%C_7H_{16}+25\%C_7H_8$	Extremo Inferior	Valor 100%	Extremo Superior
u_{10}	31.0415	31.0746	31.4244
B	100.465	101.219	105.08
α_a	-0.113257	-0.106817	-0.0944164
α_b	-0.29786	-0.29786	-0.138094
β_a	1.93036	1.9993	2.01804
β_b	0.294711	0.968246	0.968246

Tabla 6.14 Valores de los coeficientes de la correlación de la velocidad de combustión aparente de $75\%C_7H_{16}+25\%C_7H_8$ y los máximos y mínimos de su validación cruzada

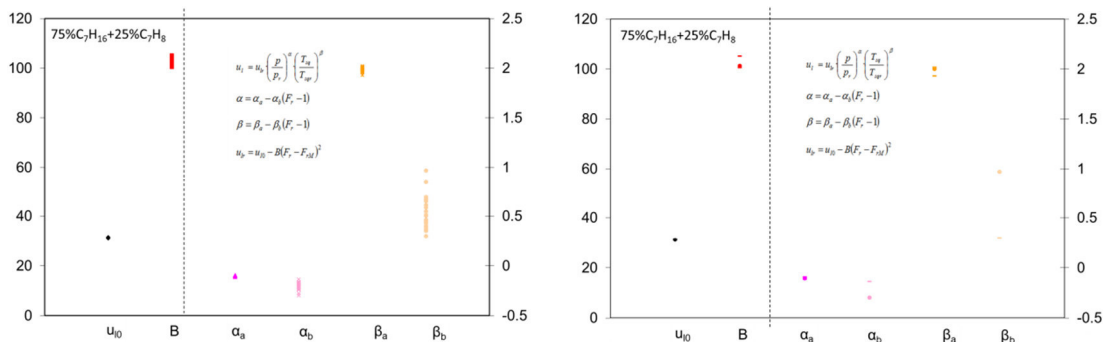


Fig. 6.105 Representación gráfica de los coeficientes de la validación cruzada de la correlación de la velocidad de combustión aparente de $75\%C_7H_{16}+25\%C_7H_8$ y el rango de dichos valores con respecto a los coeficientes de la correlación aparente total

50% C_7H_{16} +50% C_7H_8	Extremo Inferior	Valor 100%	Extremo Superior
u_{10}	30.8036	30.8036	31.446
B	99.4822	100.179	106.581
α_a	-0.121111	-0.10979	-0.106104
α_b	-0.440753	-0.440753	-0.237413
β_a	1.97584	2.01198	2.02871
β_b	0.555926	1.57143	1.57143

Tabla 6.15 Valores de los coeficientes de la correlación de la velocidad de combustión aparente de 50% C_7H_{16} +50% C_7H_8 y los máximos y mínimos de su validación cruzada

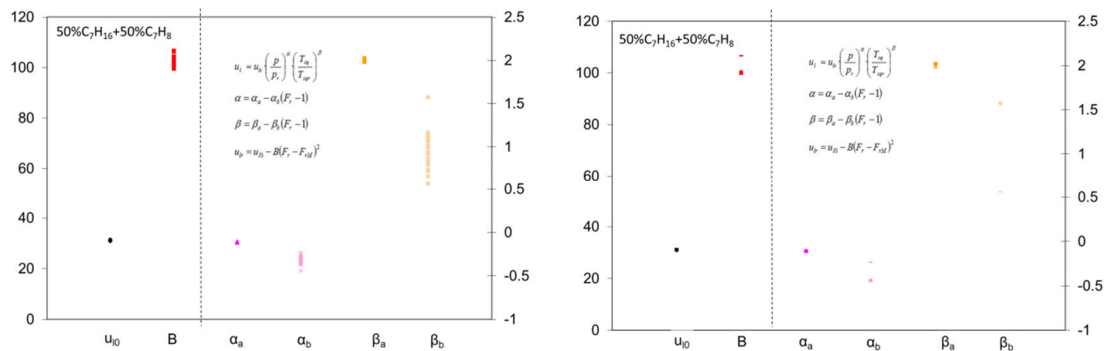


Fig. 6.106 Representación gráfica de los coeficientes de la validación cruzada de la correlación de la velocidad de combustión aparente de 50% C_7H_{16} +50% C_7H_8 y el rango de dichos valores con respecto a los coeficientes de la correlación aparente total

25% C_7H_{16} +75% C_7H_8	Extremo Inferior	Valor 100%	Extremo Superior
u_{10}	30.1689	30.1689	30.7383
B	85.7265	92.1642	92.4818
α_a	-0.099031	-0.0900845	-0.0776835
α_b	-0.581186	-0.581186	-0.415685
β_a	1.85223	1.93104	1.94421
β_b	1.16454	2.07153	2.07153

Tabla 6.16 Valores de los coeficientes de la correlación de la velocidad de combustión aparente de 25% C_7H_{16} +75% C_7H_8 y los máximos y mínimos de su validación cruzada

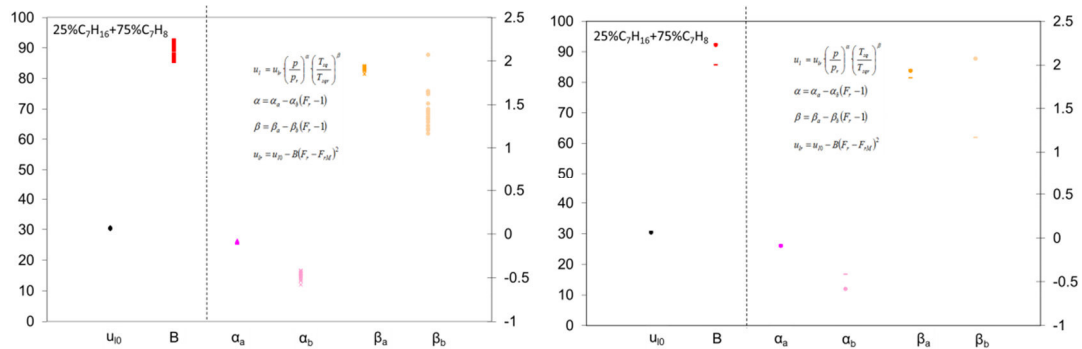


Fig. 6.107 Representación gráfica de los coeficientes de la validación cruzada de la correlación de la velocidad de combustión aparente de 25% C_7H_{16} +75% C_7H_8 y el rango de dichos valores con respecto a los coeficientes de la correlación aparente total

C_7H_8	Extremo Inferior	Valor 100%	Extremo Superior
u_{10}	29.5572	29.5888	30.1816
B	82.5804	89.6493	89.6493
α_a	-0.0907387	-0.0793796	-0.0731603
α_b	-0.591417	-0.502602	-0.422462
β_a	1.8433	1.89173	1.913
β_b	1.16714	1.71225	1.84613

Tabla 6.17 Valores de los coeficientes de la correlación de la velocidad de combustión aparente de C_7H_8 y los máximos y mínimos de su validación cruzada

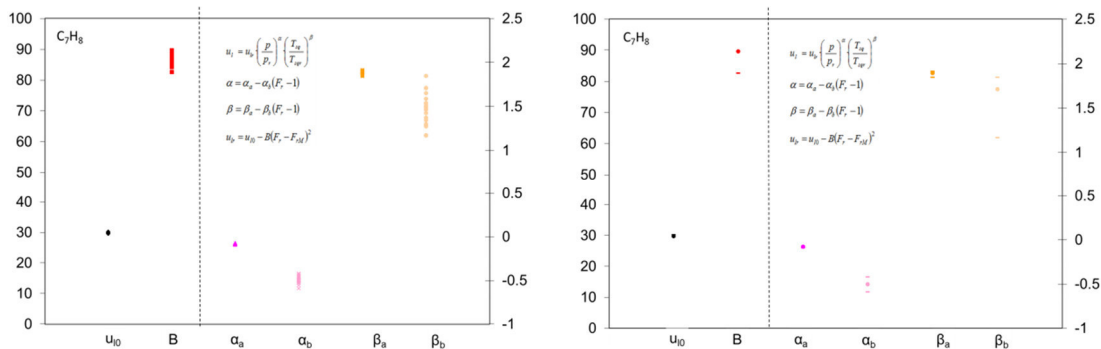


Fig. 6.108 Representación gráfica de los coeficientes de la validación cruzada de la correlación de la velocidad de combustión aparente de C_7H_8 y el rango de dichos valores con respecto a los coeficientes de la correlación aparente total

Estudiando el valor numérico de los coeficientes que devuelve la validación cruzada con respecto a los coeficientes de la correlación aparente original, se observa cómo los valores de u_{10} , B, α_a y β_a de las correlaciones de la velocidad de combustión aparente obtenidas con el 100% de las muestras de datos experimentales se encuentran dentro del rango que delimitan el valor máximo y mínimo que delimitan los rangos de la validación cruzada. Los valores de α_b y β_b se desvían de esos rangos delimitados, aunque también es cierto que son los coeficientes que marcan la desviación entre el dosado relativo y el dosado relativo a la que la velocidad de combustión se considera máxima, esto es, $F_i=1.1$, y su influencia al coeficiente global α y β es del 30% en el caso más desfavorable ($F_i=0.8$) y del 0% en el caso de que $F_i=1.1$. De esto se concluye que la validación cruzada demuestra que la correlación de la velocidad de combustión aparente es representativa de los datos experimentales utilizados para su cálculo.

De cualquier manera, una vez que se ha comprobado que la correlación de la velocidad de combustión aparente es representativa de la muestra, se ha querido coger tres puntos en las curvas de velocidad de combustión de cada muestra combustible de tal forma que traten de representar el inicio de la combustión, las etapas intermedias y la finalización del proceso (ver Fig. 6.109) para obtener los errores relativos entre los valores experimentales y los que devuelven la correlación de la velocidad de combustión aparente (representada en la abcisa 0) y las veinte correlaciones obtenidas en la validación cruzada (ver Fig. 6.110).

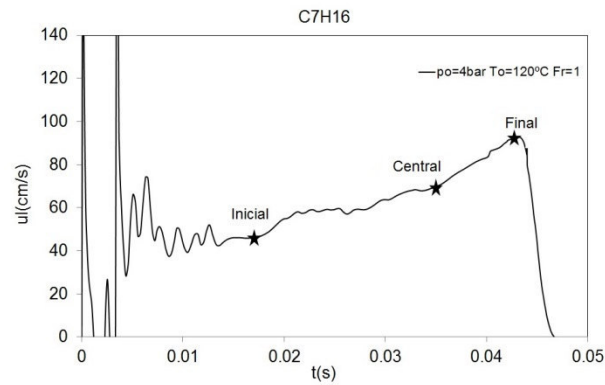


Fig. 6.109 Puntos que se cogen sobre la curva de la velocidad de combustión para comparar el valor experimental de la velocidad de combustión frente a los obtenidos con la correlación de la velocidad de combustión aparente y las obtenidas en la validación cruzada

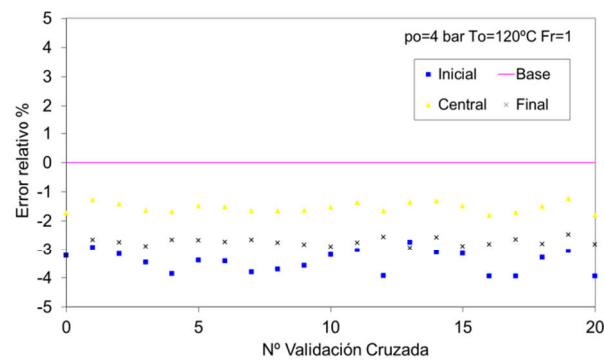


Fig. 6.110 Error relativo entre los tres datos experimentales escogidos (al inicio, en el medio y al final) y los valores obtenidos para las mismas condiciones en la correlación de la velocidad de combustión aparente y los obtenidos de las correlaciones de la validación cruzada

Los resultados obtenidos en la comparación de los datos experimentales para las cinco mezclas combustibles en todas las condiciones de experimentación con los calculados paralelamente a partir de las correlaciones de la velocidad de combustión aparente y de sus correlaciones asociadas en el estudio de validación cruzada se muestran en las gráficas de la Fig. 6.111. Analizando los resultados graficados, se puede observar, como se ha dicho anteriormente cuando se han estudiado los valores de R^2 de las correlaciones, que las mayores desviaciones se obtienen repetidamente en los puntos iniciales de estudio, allí donde las condiciones de combustión son laminares. Como se ha dicho, las correlaciones ajustan en menor medida los datos experimentales en este tipo de condiciones, ya que el número de datos de la muestra en condiciones laminares es bastante más pequeño que aquellos que desarrollan celularidad. Para el punto intermedio y el final de la combustión, los errores están en torno a $\pm 5\%$.

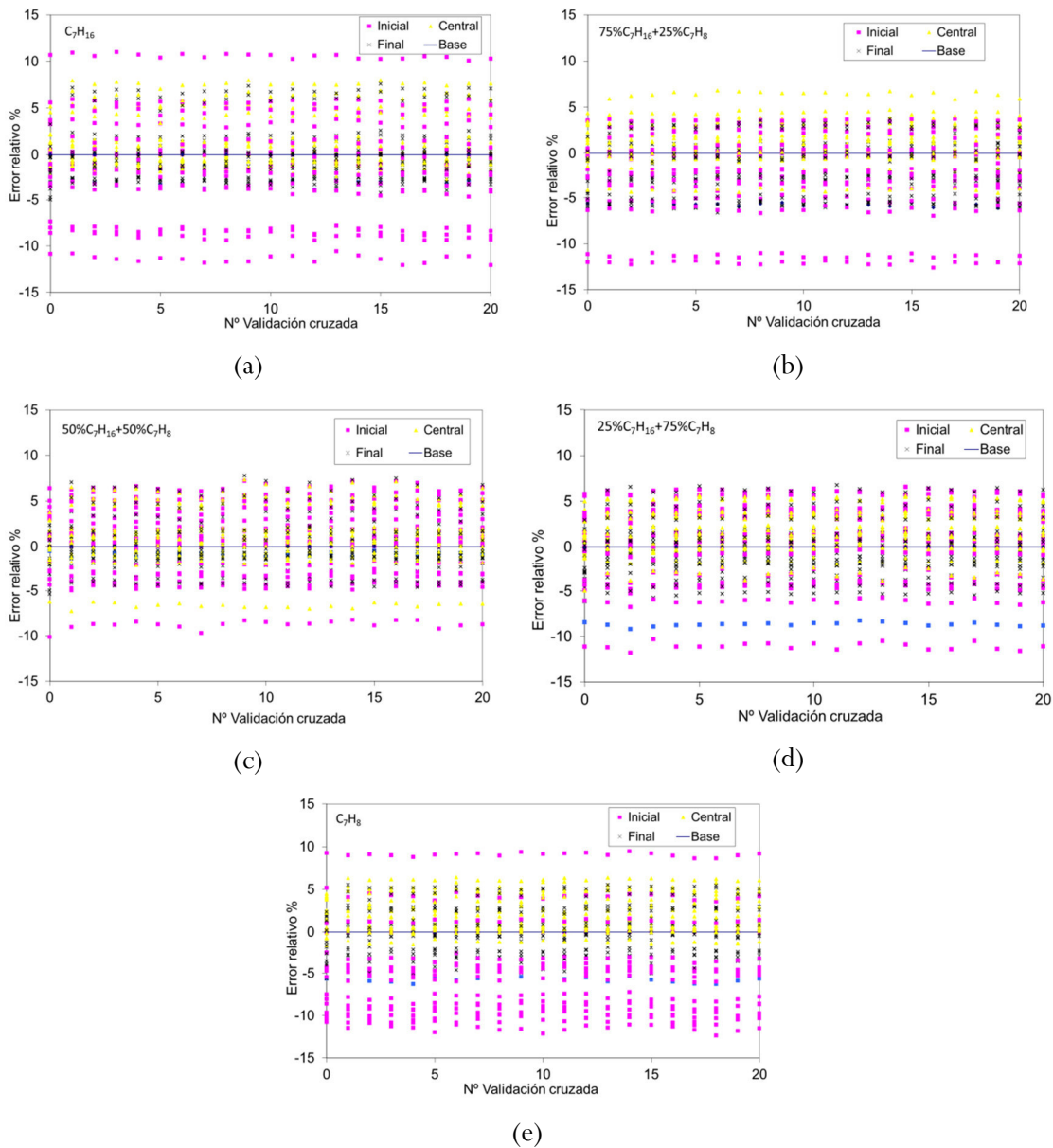


Fig. 6.111 Error relativo entre los tres datos experimentales escogidos (al inicio, en el medio y al final) y los valores obtenidos para las mismas condiciones en la correlación de la velocidad de combustión aparente y los obtenidos de las correlaciones de la validación cruzada para las mezclas de nheptano (a), 75%*n*heptano+25%*t*olueno (b), 50%*n*heptano+50%*t*olueno (c), 25%*n*heptano+75%*t*olueno (d), *t*olueno (e)

6.9 Comparación con otros resultados de la bibliografía en condiciones motor

Buscando en la bibliografía, se aprecia una escasez de datos experimentales de mezclas combustibles trabajadas en esta tesis doctoral en condiciones motor (600K,800K)(50bar, 100bar) que pone difícil el hecho de comparar los resultados con los obtenidos por otros autores. Sin embargo, Müller et al. [21] publicaron predicciones computacionales para *n*heptano. De esta forma, se comparan los resultados de la correlación de la velocidad de combustión aparente aquí propuesta con los cálculos de Müller et al. y, como puede observarse en la Fig. 6.112, los valores del autor son similares a los resultados de Müller para presiones de unos 10bar. Sin embargo, los valores difieren para presiones menores o mayores de 10bar

debido a la diferente sensibilidad de la dependencia con la presión. Estas diferencias pueden ser explicadas a causa del hecho de que los resultados de Müller han sido obtenidos con un método de cálculo que intenta predecir los valores de la velocidad de combustión con condiciones de presión y temperatura muy diferentes de aquellas que son usadas para validarlo. Igualmente, se debe tener en cuenta que el límite de presión inferior de la correlación del autor de este trabajo es de 3bar (exclusión de la zona sombreada en la Fig. 6.112).

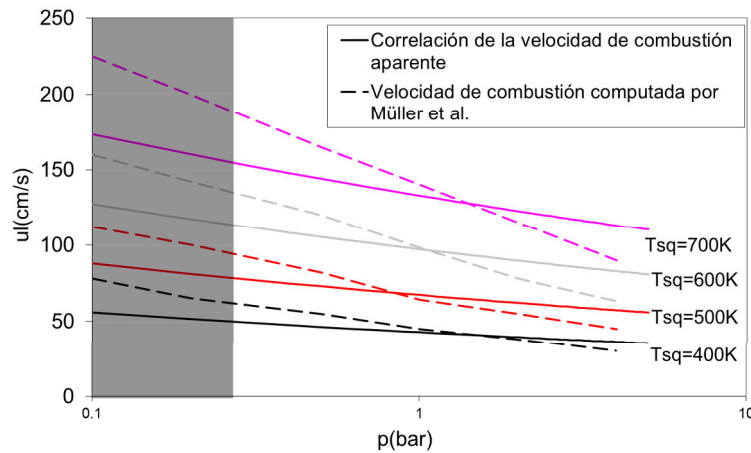


Fig. 6.112 Correlación de la velocidad de combustión aparente frente a las predicciones computadas de Müller et al. [21] para nheptano (la zona sombreada está fuera del límite de la correlación aparente)

Por otro lado, Bradley et al. [22] obtienen una correlación para la velocidad de combustión del isoocatano C_8H_{18} a dosado relativo $F_r=0.8$:

$$u_l = 40(p)^{-0.348} \left(\frac{T_{sq}}{358} \right)^{1.07} \quad 6.5$$

y Metgalchi y Keck [6] calculan una correlación para la velocidad de combustión del propano C_3H_8 a dosado relativo $F_r=0.8$:

$$u_l = 23.3(p)^{-0.23} \left(\frac{T_{sq}}{298} \right)^{2.27} \quad 6.6$$

ambas en cm/s .

Si se representan las curvas de velocidades de combustión de las distintas mezclas combustibles a condiciones de $F_r=0.8$, $p_0=4bar$ y $T_0=90^\circ C$, condiciones para las que el rango de laminaridad es el más amplio de los experimentos ensayados en este trabajo, régimen para el que las dos correlaciones anteriores son válidas, y se comparan con las curvas resultantes de la sustitución de la curva adiabática $p-T_{sq}$ de la mezcla 75%nheptano+25%tolueno en las correlaciones de Bradley et al. y Metgalchi y Keck para el isoocatano y el propano respectivamente, se puede ver el resultado en la Fig. 6.113. La curva de la correlación del isoocatano propuesta por Bradley et al. queda por debajo del resto de las curvas mientras que la del propano propuesta por Metgalchi y Keck queda en el rango de las velocidades de combustión de las mezclas combustibles de nheptano-tolueno.

Si se vuelve a consultar la Fig. 6.10, se puede decir cuantitativamente que los resultados están en la línea de los propuestos por Farrell et al [13]. Se debe hacer un apunte sobre la tendencia creciente de la correlación de la velocidad de combustión del propano y la decreciente de la correlación de la velocidad de combustión del isoocatano. Se ha de decir que, según se establece en el estudio del *stretch* llevado a cabo en el capítulo 3, la velocidad de combustión de

los hidrocarburos de cadena corta (como el propano) a dosados relativos pobres es estrictamente creciente, mientras que la de los hidrocarburos de cadena larga (como el isoootano, el nheptano y el tolueno) es estrictamente decreciente. Como se ha podido observar en todas las gráficas de la velocidad de combustión presentadas a lo largo de este capítulo para las mezclas de nheptano-tolueno, la tendencia en este capítulo para dichas mezclas es siempre estrictamente creciente, hecho que se puede explicar por la catalización del proceso de combustión por la presencia de las inestabilidades responsables de la aparición de la celularidad.

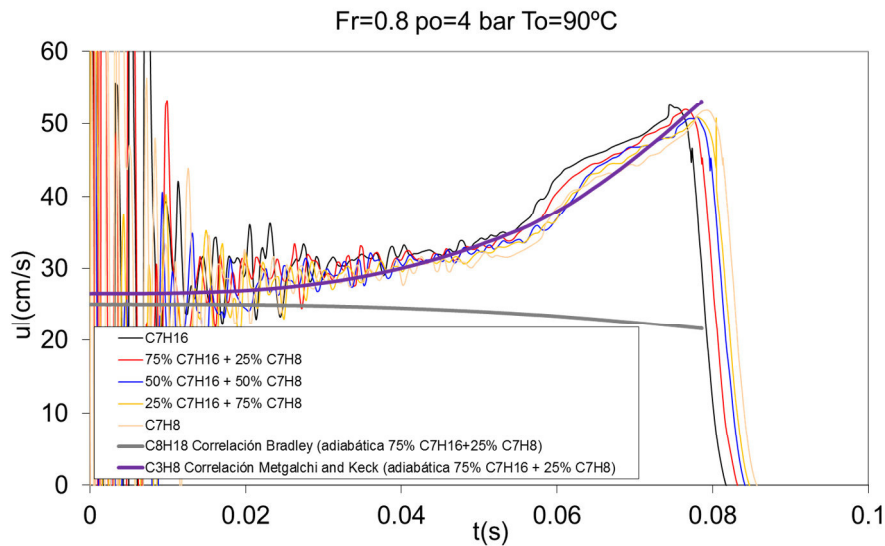


Fig. 6.113 Correlaciones de Bradley et al para el isoootano y de Metgalchi y Keck para el propano en comparación con las mezclas combustibles de nheptano-tolueno ensayadas en este trabajo a condiciones de $F_r=0.8$, $p_0=4\text{bar}$ y $T_0=90^\circ\text{C}$

6.10 Análisis de la quimioluminiscencia de las mezclas nheptano-tolueno

Como se ha descrito en el capítulo 2 durante la descripción de la instalación experimental, se ha registrado la quimioluminiscencia emitida durante los experimentos con la mezcla combustible con fotomultiplicadores provistos de filtros pasabanda a las frecuencias de los radicales $\text{OH}\cdot$ y $\text{CH}\cdot$. La configuración del montaje quimioluminiscente es el que se muestra en la Fig. 6.114. Se han colocado ambos filtros en el fotomultiplicador dispuesto de forma tangencial al frente de llama en los últimos estadios de la combustión dentro de la cámara esférica. En este trabajo no se ha dispuesto de fotomultiplicador en el acceso radial por no considerarse el registro de la radiación quimioluminiscente acumulada objeto de este estudio.

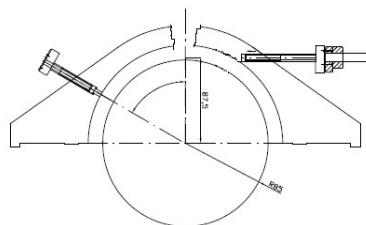


Fig. 6.114 Configuración del montaje quimioluminiscente en la bomba de combustión esférica durante los experimentos llevados a cabo con las mezclas combustibles

De esta forma, si se recoge la señal de la emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$, se puede ver en la Fig. 6.115 cómo es a radios alrededor de 0.085m cuando las señales empiezan a crecer en magnitud al llegar el frente de llama al taladro horizontal de la bomba de combustión esférica.

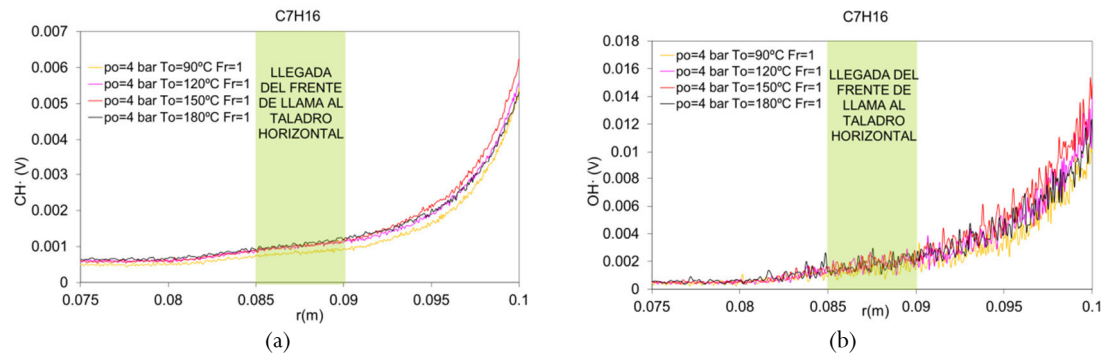


Fig. 6.115 Llegada del frente de llama al taladro tangencial de la bomba de combustión esférica estudiada con el registro de las señales de la quimioluminiscencia de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$.

Antes de comenzar con el análisis morfológico y las tendencias de las curvas, se ha de decir que, a lo largo de todo este trabajo, las señales de quimioluminiscencia se han dejado en *voltios* (V) y no se han convertido a *lumens* (lm), unidad del sistema internacional para el flujo lumínico de radiación electromagnética, definido como la cantidad de fotones que inciden sobre una superficie por unidad de tiempo, ya que para los análisis de las señales que aquí nos ocupa no se ha considerado necesario por ser ambas señales proporcionales, proporcionalidad que vendrá dada por una constante en la que se aglutinará el coeficiente de conversión del corriente a voltaje del fotomultiplicador, la sensibilidad lumínica del ánodo del fotomultiplicador (A/lm) y la ganancia del amplificador [23].

Si se estudia la morfología de las curvas de quimioluminiscencia de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ en la Fig. 6.116 y la Fig. 6.117, se puede observar cómo la señal a las frecuencias de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ en voltios alcanza el máximo cuando lo hace la curva de presión y la fracción de masa quemada F_{QL} , hecho que se va a repetir en todos los experimentos llevados a cabo durante los estudios de esta tesis doctoral.

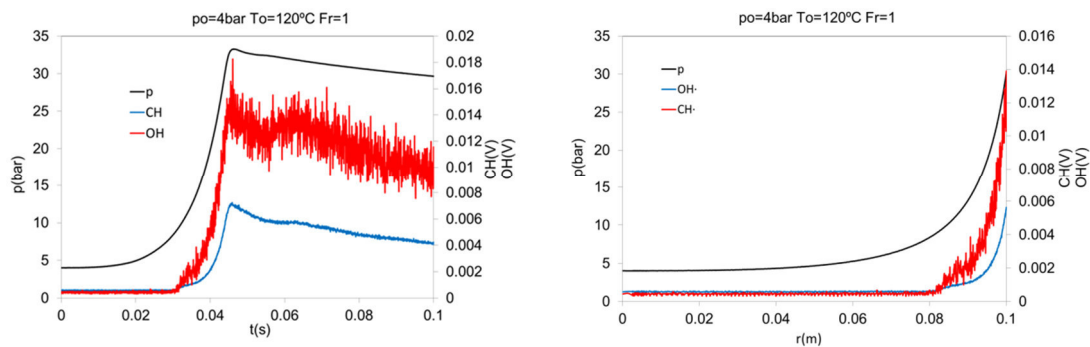


Fig. 6.116 Señales de presión y quimioluminiscencia de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ en un experimento con nheptano en condiciones de $p_0 = 4\text{bar}$, $T_0 = 120^\circ\text{C}$ y $F_r = 1$

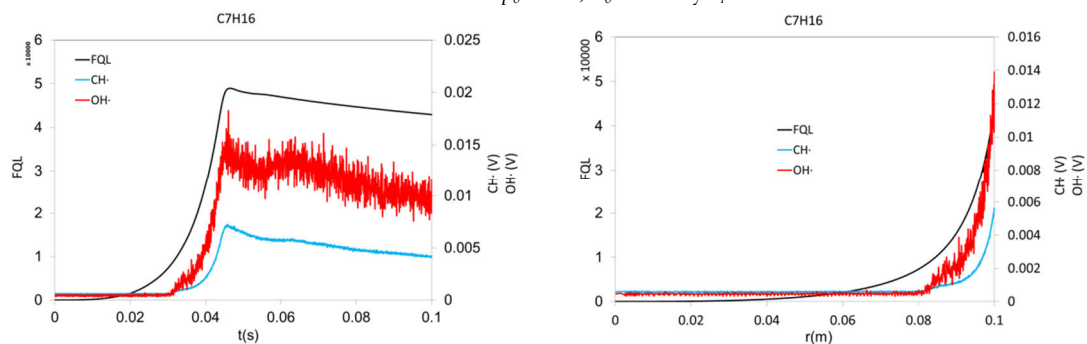


Fig. 6.117 Señales de fracción de calor liberado F_{QL} y quimioluminiscencia de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ en un experimento con nheptano en condiciones de $p_0 = 4\text{bar}$, $T_0 = 120^\circ\text{C}$ y $F_r = 1$

6.10.1 Influencia de las condiciones iniciales en las curvas de quimioluminiscencia de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$

En este apartado se va a estudiar las evoluciones de las curvas de las emisiones quimioluminiscentes de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ de las distintas mezclas de nheptano y tolueno ensayadas con la variación de la presión y temperatura iniciales y el dosado relativo. La quimioluminiscencia emitida por el radical $\text{OH}\cdot$ es un buen candidato para predecir el tiempo y la duración de la fase de liberación de calor durante el proceso de combustión, aspecto útil en el diseño de motores térmicos, mientras que la emitida por el radical $\text{CH}\cdot$ se relaciona con la temperatura máxima del proceso de combustión, alcanzada en el frente de llama [24] [25].

Si se observan las curvas de la quimioluminiscencia del $\text{CH}\cdot$ y del $\text{OH}\cdot$ cuando se varía la presión inicial en la Fig. 6.118 a la Fig. 6.122, se ven cómo ambos comportamientos son similares, presentando las emisiones tanto del $\text{CH}\cdot$ como del $\text{OH}\cdot$ curvas con la misma pendiente, aumentando su valor pico con la presión inicial (ver Fig. 6.123) al igual que los tiempos a los que se alcanza dichos picos por reducirse la velocidad de combustión con el aumento de la presión (ver Fig. 6.124). El inicio temporal de la emisión está directamente relacionado con la velocidad de combustión del ensayo y, como se ha dicho en los apartados anteriores, esta última disminuye con la presión, si bien esa disminución es pequeña relativamente en las condiciones de presión ensayadas, lo que propicia que aparentemente la emisión de las curvas en las que se estudia la variación de la presión inicial comiencen aparentemente en el mismo punto (ver Fig. 6.124). Sin embargo, en la Fig. 6.126 (a) y Fig. 6.127 (a), en la que se puede observar la variación de la emisión quimioluminiscente del $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ y de la presión en función del radio de experimentos llevados a cabo con nheptano, se puede comprobar cómo, al mismo radio, la emisión quimioluminiscente es mayor cuanto mayor es la presión inicial. Además, en la Fig. 6.126 (b) y Fig. 6.127 (b), se puede apuntar que, cuanto mayor es la presión inicial, más se tarda en obtener registro de señal quimioluminiscente por ser la velocidad de combustión menor y, además, la pendiente de crecimiento de la concentración de radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ decrece con el aumento de presión. Es decir, a mayor presión la concentración de radicales es mayor pero, sin embargo, esa concentración se alcanza de forma más lenta. Además, se ha representado la tasa de fracción de calor liberado $dFQL$ (ver Fig. 6.128), viéndose cómo la mayor fracción de calor liberado se alcanza en los instantes inmediatamente anteriores a alcanzar el máximo de presión, de liberación de calor y de emisión quimioluminiscente, aumentando estrictamente con la presión (ver Fig. 6.129).

Para el estudio de la variación de la emisión quimioluminiscente en función de la temperatura inicial, se debe prestar atención a las figuras (e) y (f) de las Fig. 6.118 a la Fig. 6.122 para evaluar los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ respectivamente. En este caso se observa cómo el registro de las señales comienza antes cuanto mayor sea la temperatura inicial, hecho que atestigua el aumento de la velocidad de combustión con el aumento de la temperatura inicial (ver Fig. 6.132). Sin embargo, la evolución pico de la magnitud de la quimioluminiscencia no es evidente (ver Fig. 6.130), si bien los tiempos a los que aparecen disminuyen con la temperatura inicial por el mismo motivo (ver Fig. 6.131). En el caso de la mezcla de 50% nheptano+50% tolueno la evolución de la magnitud pico es creciente con la temperatura inicial, mientras que para la mezcla del tolueno esta evolución es decreciente. La representación de la temperatura de sin quemados y de la quimioluminiscencia del $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ (ver Fig. 6.133 (a) y Fig. 6.134 (a)) tampoco dilucida la relación del valor pico de la emisión quimioluminiscente con la temperatura de sin quemados. Además, las pendientes de las curvas resultantes al representar la señal de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ frente a la temperatura de sin quemados no varían tan claramente como en el caso de la presión, lo que lleva a concluir que, con los datos

experimentales con los que se cuenta, la dependencia de la quimioluminiscencia de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con la temperatura no es reseñable. Sabiendo que la presión, fracción de calor liberado y quimioluminiscencia presentan sus máximos en el mismo instante, se representa la tasa de fracción de calor liberado dF_{QL} junto con las señales de quimioluminiscencia de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ para experimentos de nheptano en los que se varía la temperatura inicial, viéndose que los máximos de las curvas de dF_{QL} presentan la misma magnitud, si bien están desplazados en el tiempo (ver Fig. 6.136), lo que demuestra que las curvas de la fracción de calor liberado presentan las mismas pendientes máximas y que, por semejanza, las curvas de quimioluminiscencia también presentarán pendientes similares como se ha dicho anteriormente.

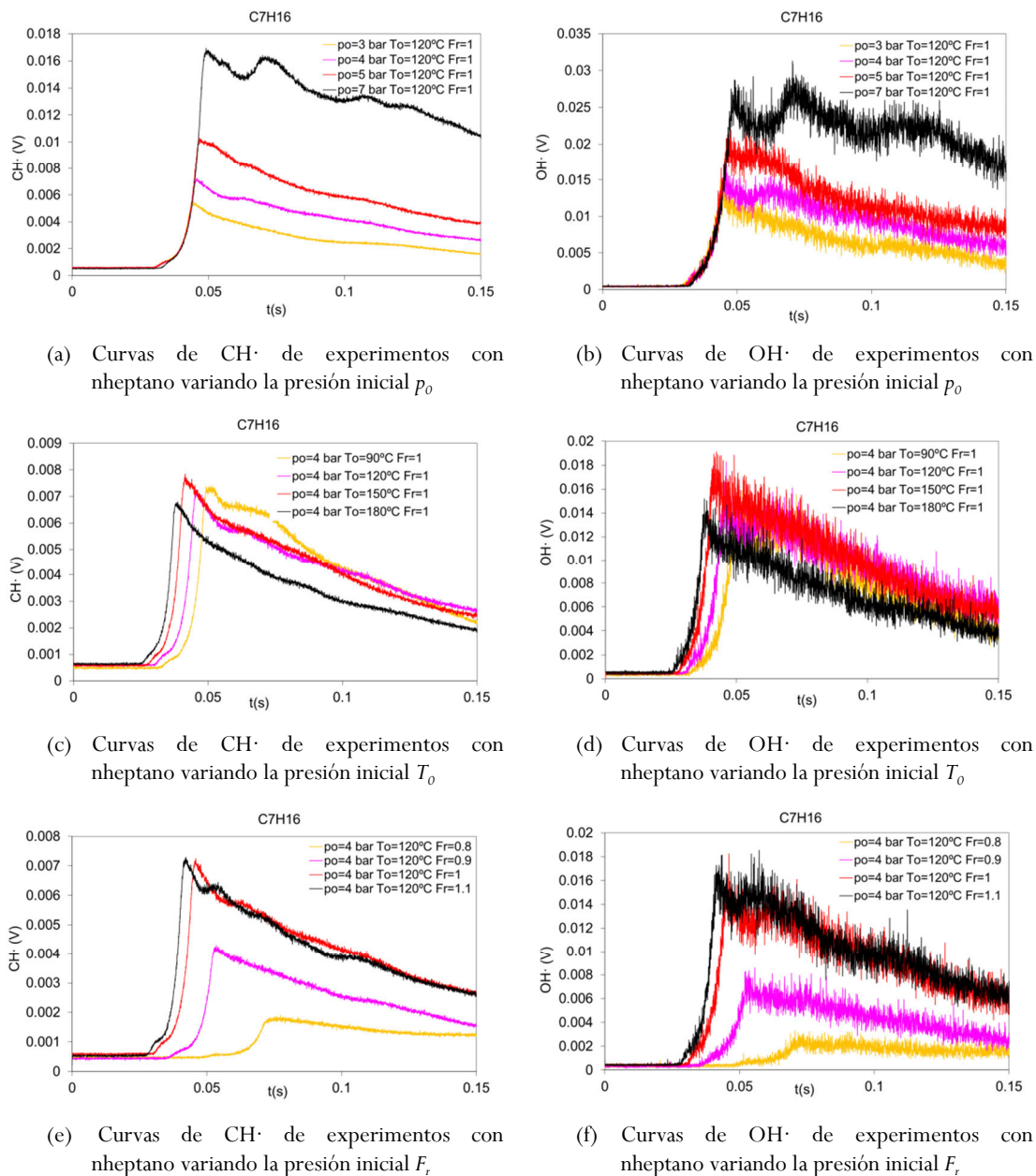


Fig. 6.118 Curvas de emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ de nheptano variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo F_r .

Si se estudia la dependencia de las emisiones quimioluminiscentes de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con el dosado relativo, parece que existe una tendencia clara creciente cuando se aumenta el dosado relativo en el rango aquí estudiado, esto es, $F_r=[0.8, 1.1]$, lo cual es lógico ya que, al aumentar la concentración de combustible en aire, hay mayor probabilidad de que se formen

radicales que pilotan la reacción de combustión siguiendo el mecanismo adecuado, tal y como se apuntó en el capítulo 2, si bien, como se puede ver en las Fig. 6.118 (e) y (f) a la Fig. 6.122 (e) y (f), los saltos en cuanto al pico de emisión se van haciendo cuantitativamente más pequeños a medida que se va aumentando el dosado relativo acercándose a 1.1 (ver Fig. 6.137). Los tiempos a los que se alcanzan esos máximos con el dosado relativo se reducen en el mismo orden en que aumenta la velocidad de combustión correspondientemente (ver Fig. 6.138), al igual que lo que ocurre con los tiempos en los que comienza el registro de la quimioluminiscencia (ver Fig. 6.139) o el máximo de la $dFQL$ (ver Fig. 6.140 (b)).

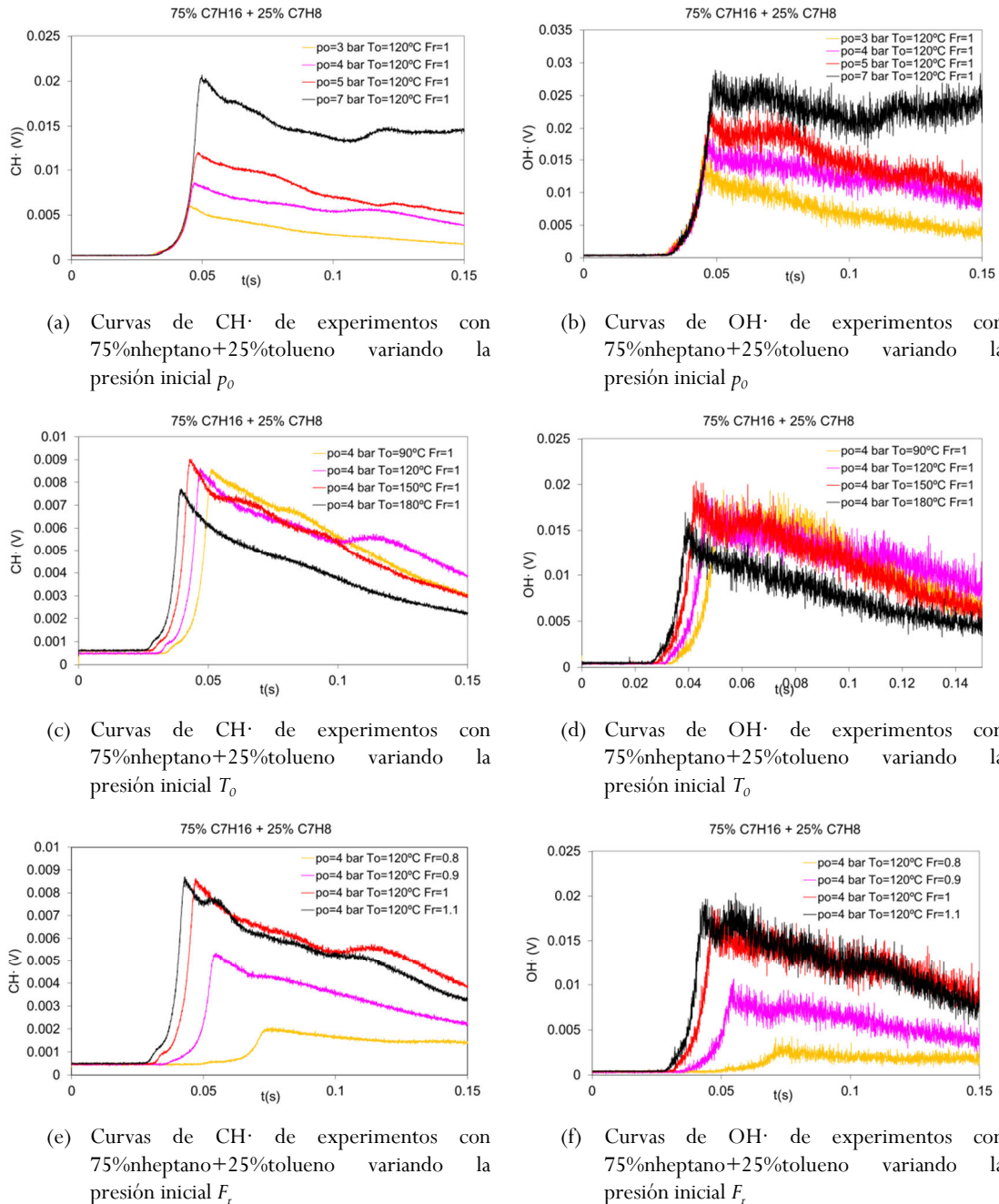


Fig. 6.119 Curvas de emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ de 75% nheptano+25% tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo F_r

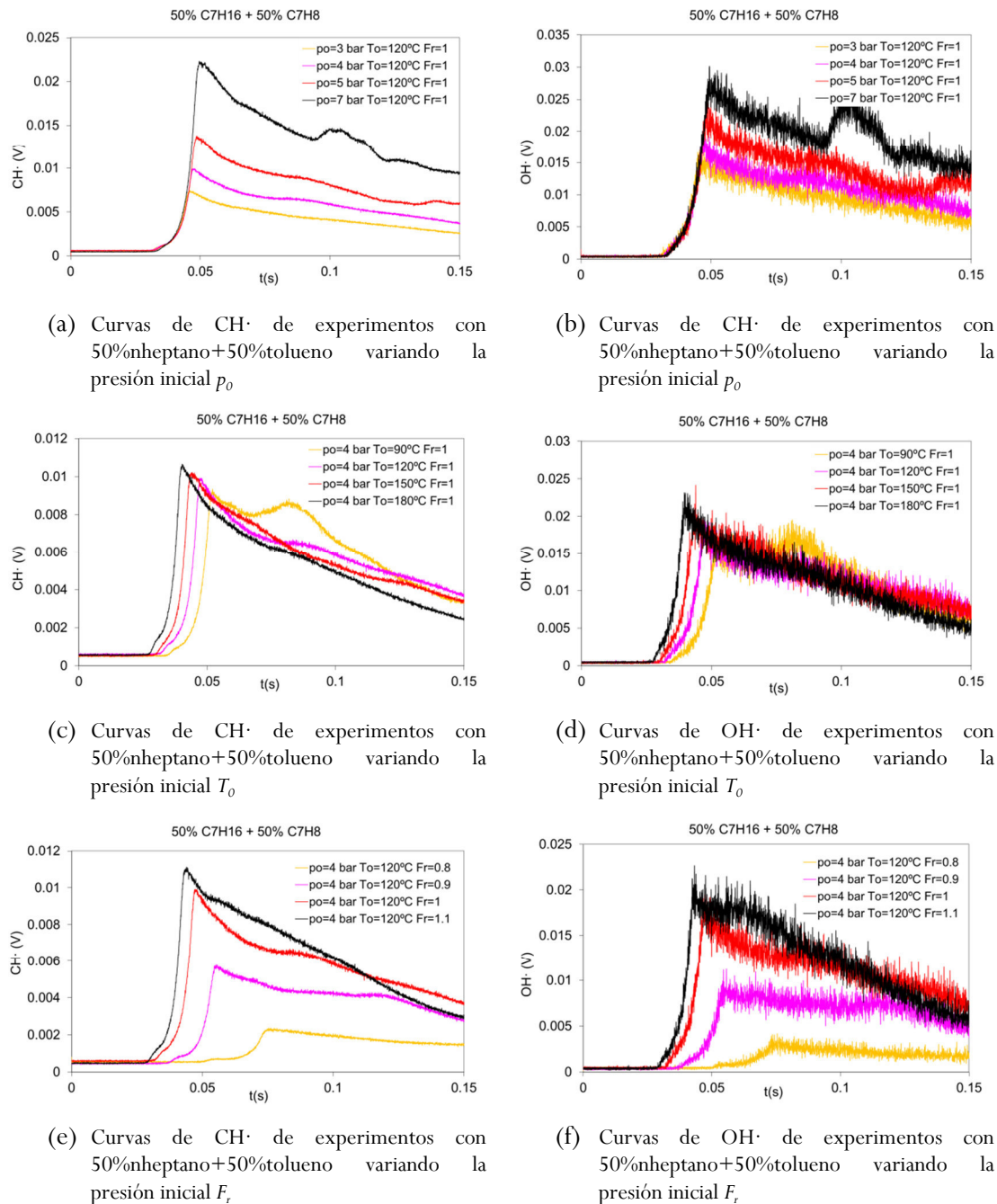


Fig. 6.120 Curvas de emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ de 50% nheptano + 50% tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo F_r

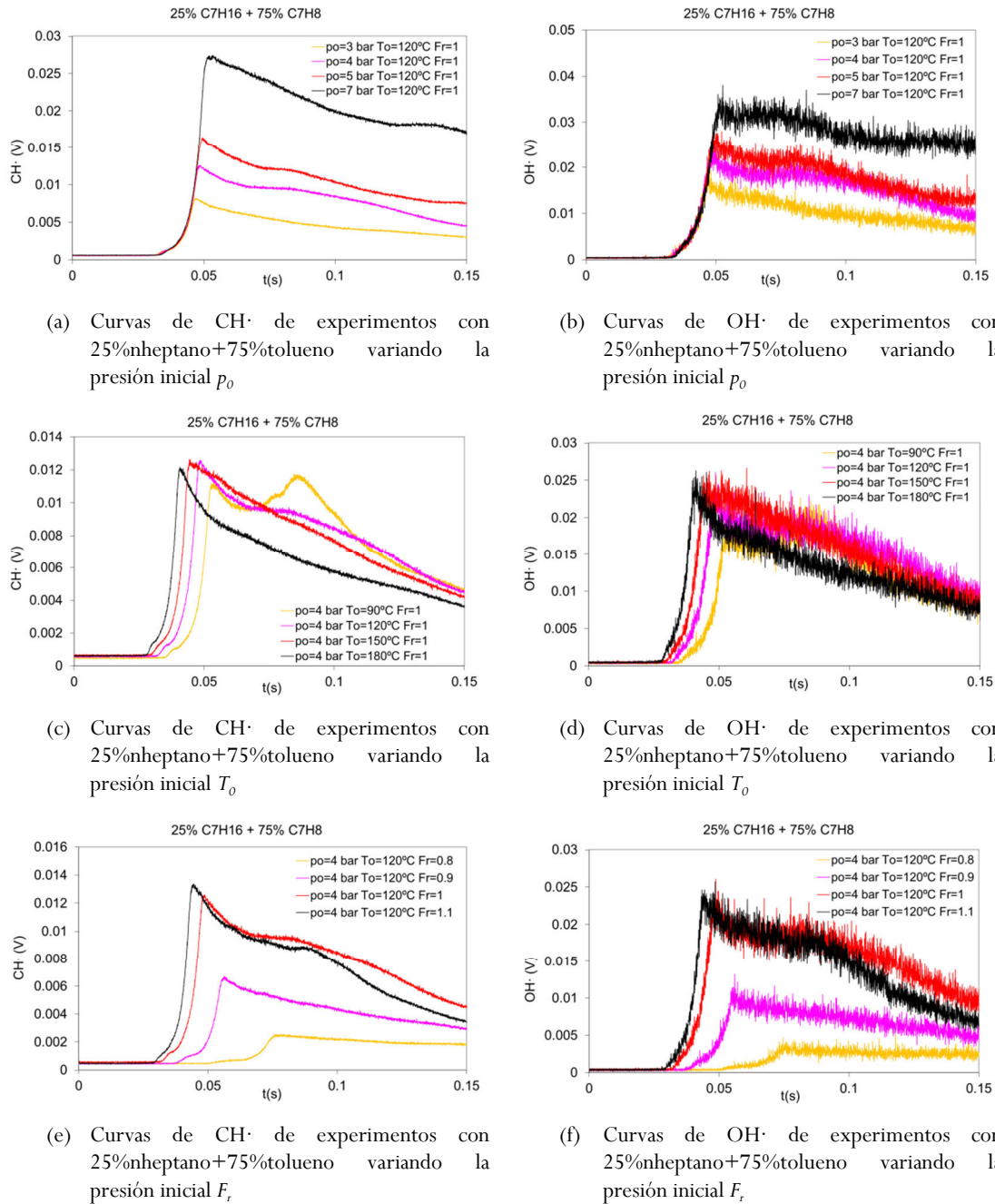


Fig. 6.121 Curvas de emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ de 25% nheptano+75% tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo F_r

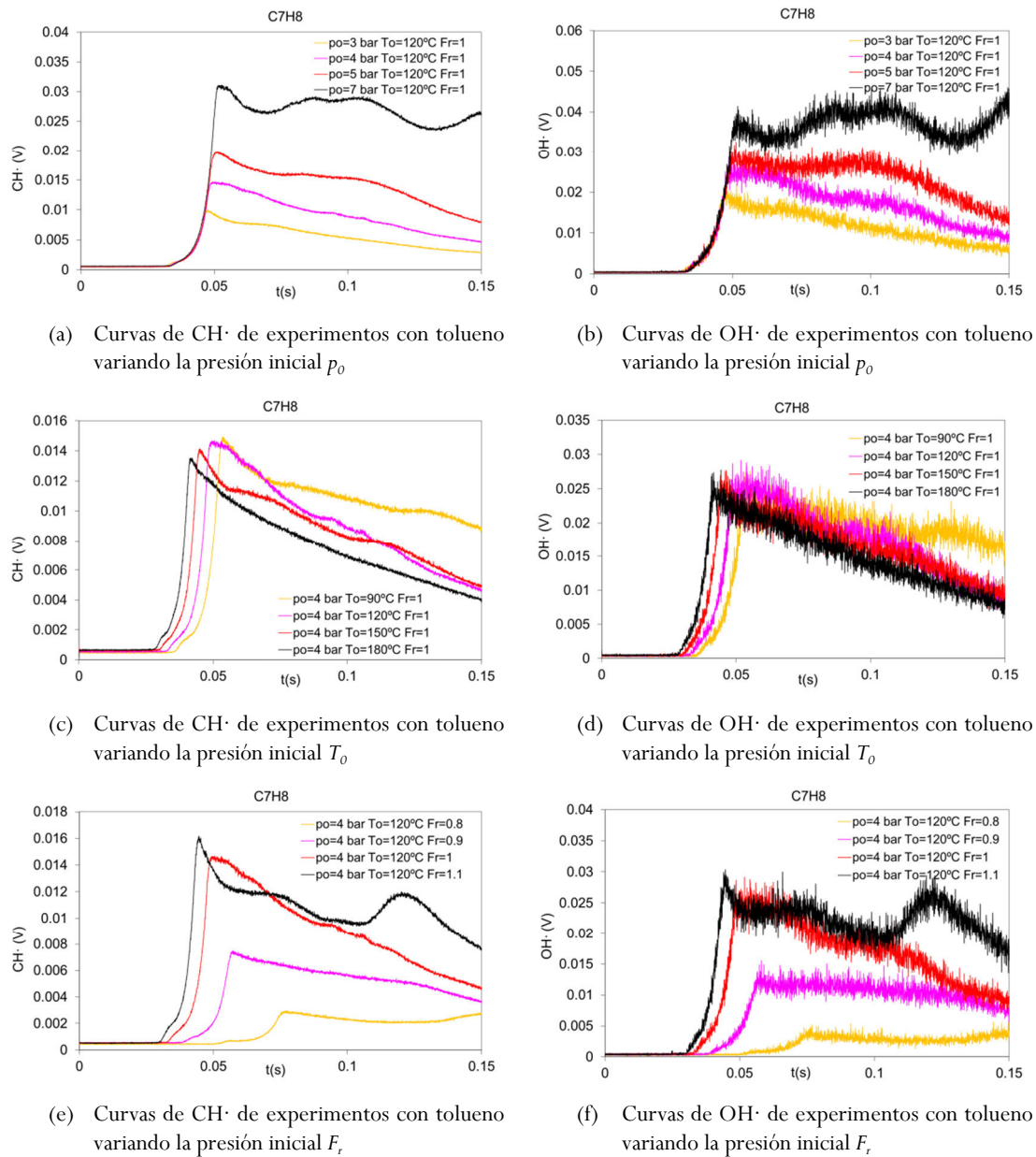


Fig. 6.122 Curvas de emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ de tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo F_r

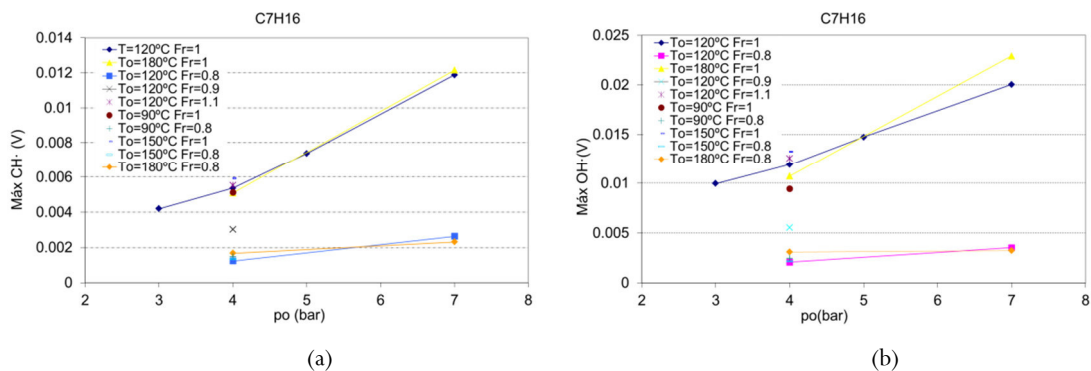


Fig. 6.123 Evolución de los máximos de emisión quimioluminiscente de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con la presión inicial

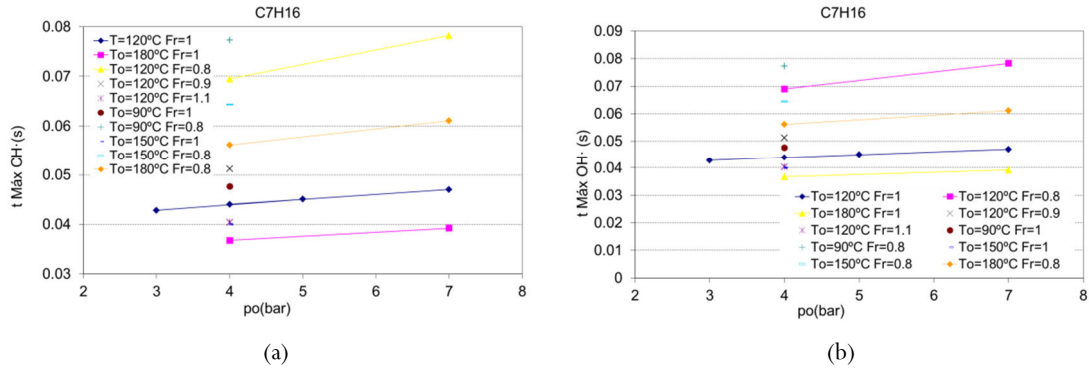


Fig. 6.124 Evolución de los tiempos en los que se producen los máximos de emisión quimioluminiscente de CH· y OH· con la presión inicial

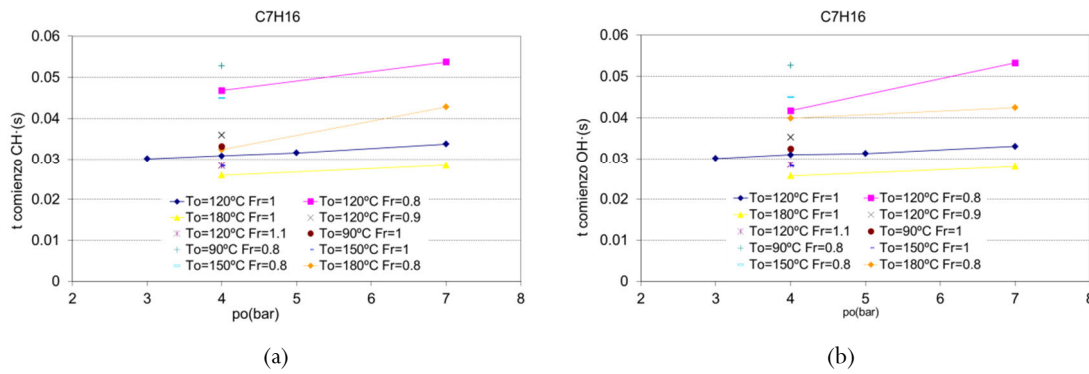


Fig. 6.125 Evolución de los tiempos en los que se comienza el registro de la emisión quimioluminiscente de CH· y OH· con la presión inicial

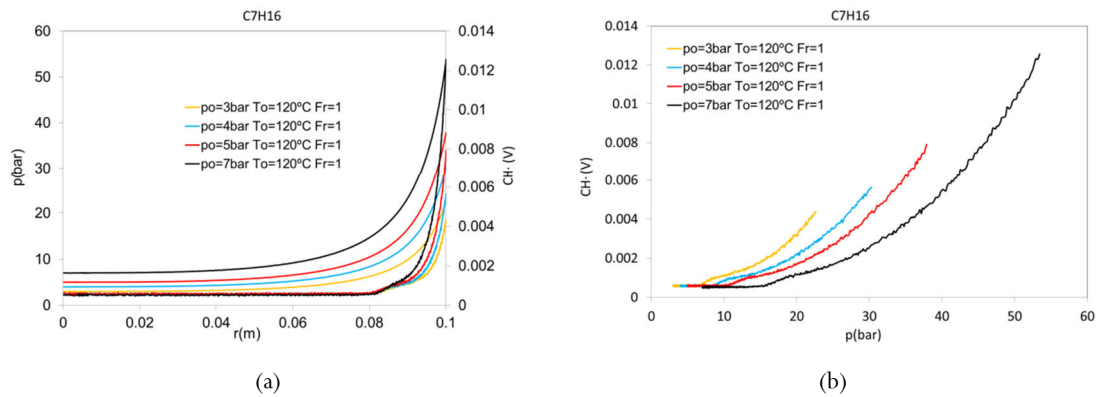


Fig. 6.126 Curvas de presión y emisión quimioluminiscente de los radicales CH· con el radio (a) y emisión quimioluminiscente del radical CH· en función de la presión (b) para experimentos llevados a cabo con nheptano

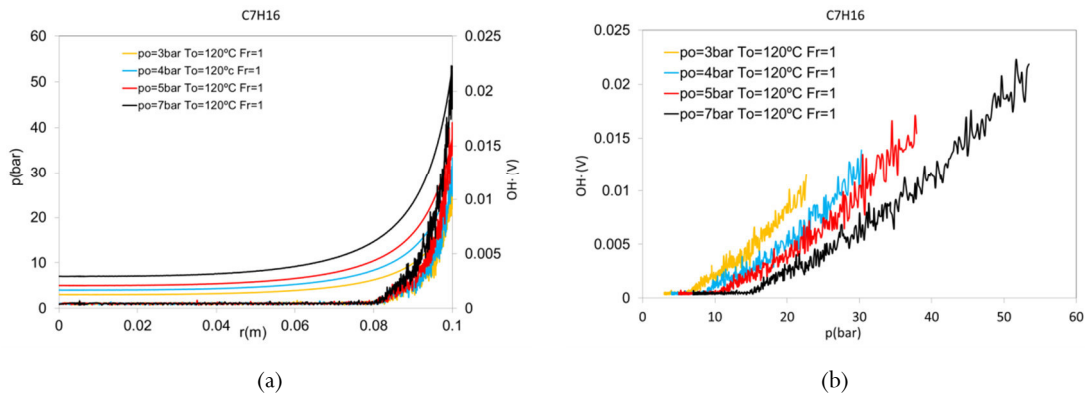


Fig. 6.127 Curvas de presión y emisión quimioluminiscente de los radicales $OH\cdot$ con el radio (a) y emisión quimioluminiscente del radical $OH\cdot$ en función de la presión (b) para experimentos llevados a cabo con nheptano

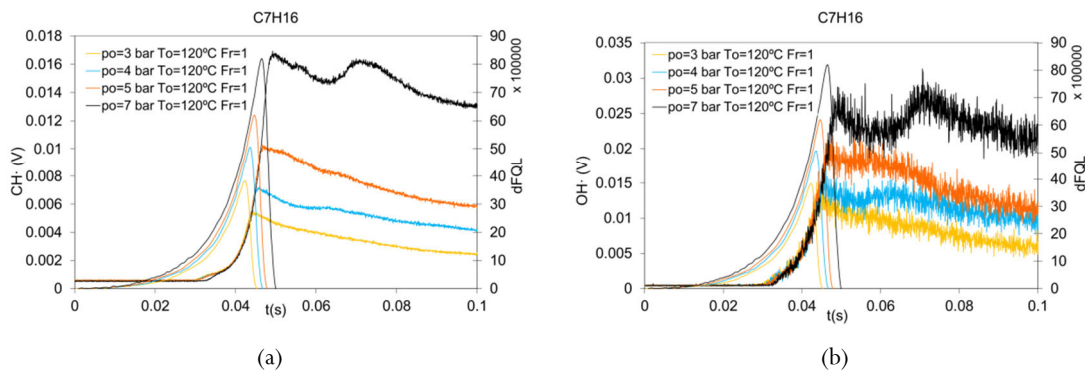


Fig. 6.128 Curvas de tasa de fracción de calor liberado $dFQL$ y emisión quimioluminiscente de los radicales $CH\cdot$ (a) y $OH\cdot$ (b) para experimentos llevados a cabo con nheptano a distintas presiones iniciales

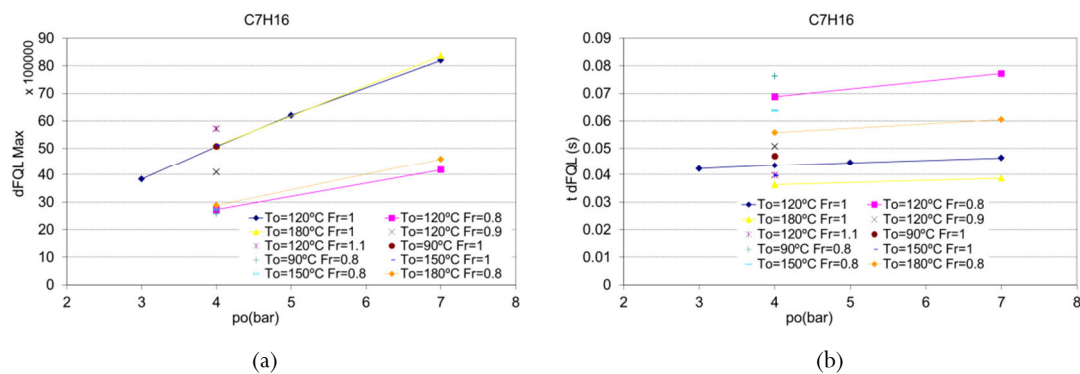


Fig. 6.129 Evolución del máximo de la tasa de fracción de calor liberado $dFQL$ y del tiempo al que se obtiene dicho máximo con la presión inicial

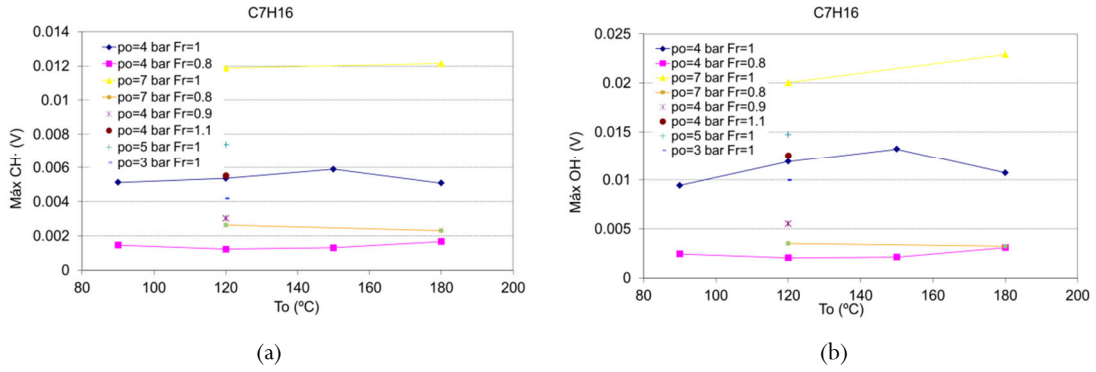


Fig. 6.130 Evolución de los máximos de emisión quimioluminiscente de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con la temperatura inicial

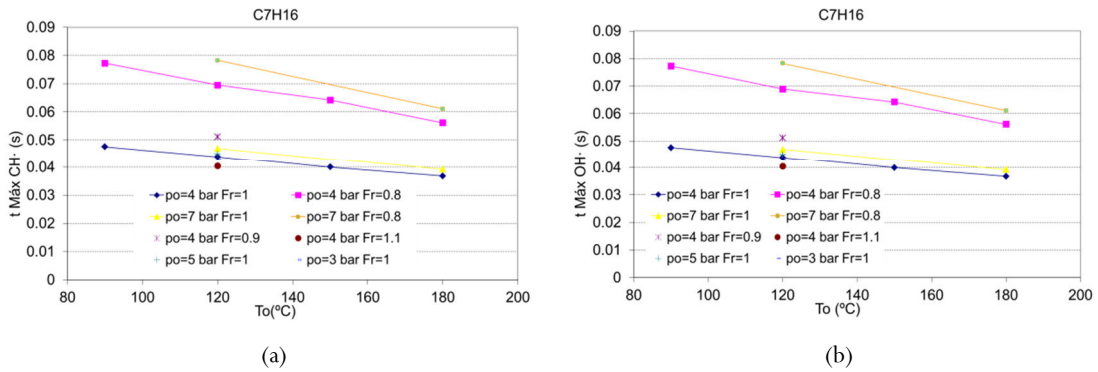


Fig. 6.131 Evolución de los tiempos en los que se producen los máximos de emisión quimioluminiscente de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con la temperatura inicial

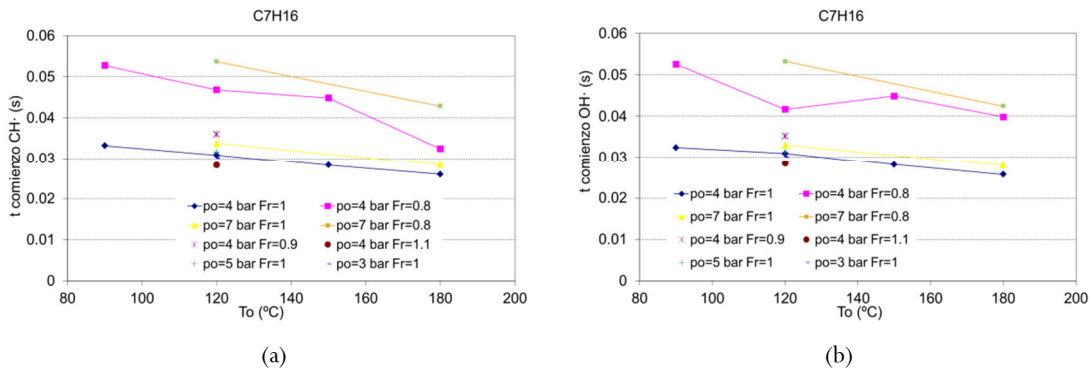


Fig. 6.132 Evolución de los tiempos en los que se comienza el registro de la emisión quimioluminiscente de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con la temperatura inicial

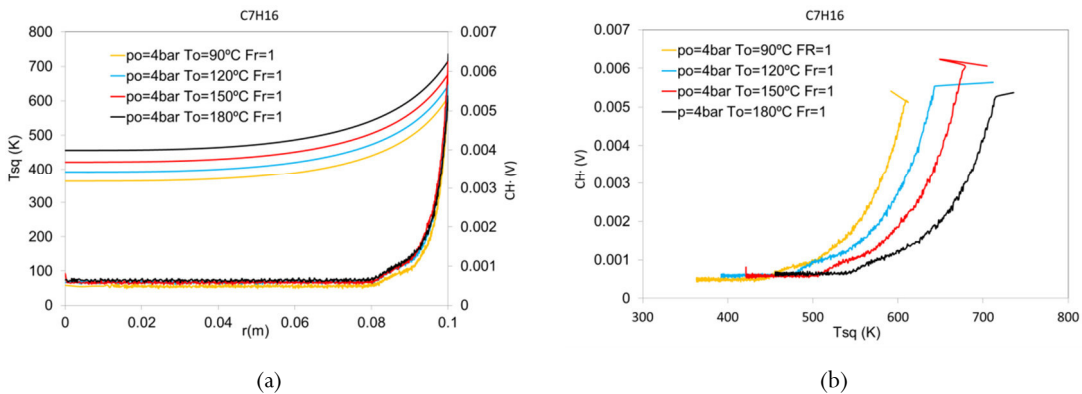


Fig. 6.133 Curvas de temperatura de sin quemados y emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ con el radio (a) y emisión quimioluminiscente del radical $\text{CH}\cdot$ en función de la temperatura de sin quemados (b) para experimentos llevados a cabo con nheptano

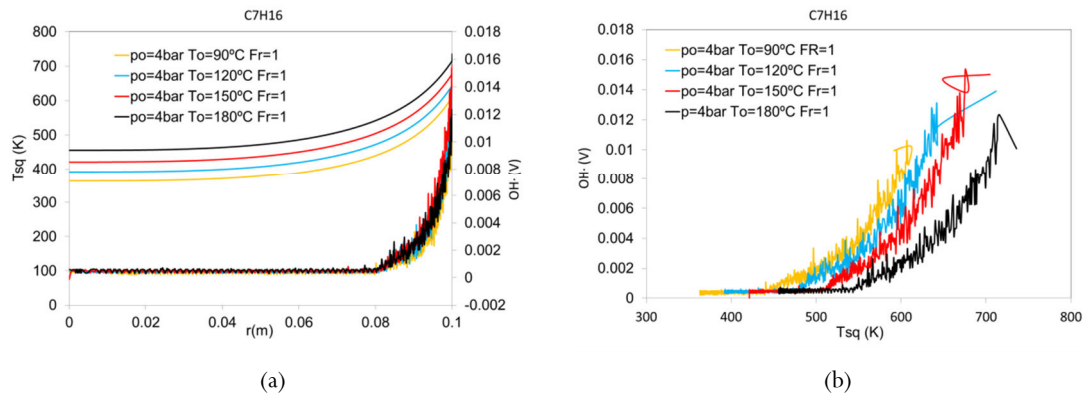


Fig. 6.134 Curvas de temperatura de sin quemados y emisión quimioluminiscente de los radicales $OH\cdot$ con el radio (a) and emisión quimioluminiscente del radical $OH\cdot$ en función de la temperatura de sin quemados (b) para experimentos llevados a cabo con nheptano

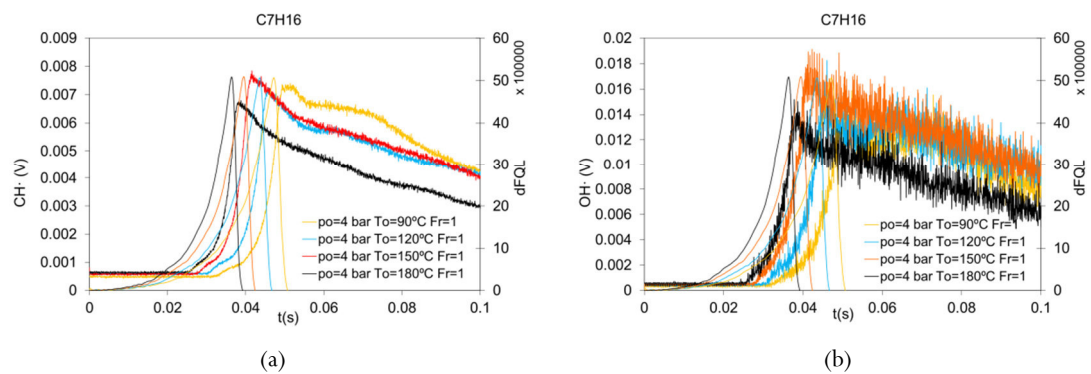


Fig. 6.135 Curvas de tasa de fracción de calor liberado $dFQL$ and emisión quimioluminiscente de los radicales $CH\cdot$ (a) and $OH\cdot$ (b) para experimentos llevados a cabo con nheptano a distintas temperaturas iniciales

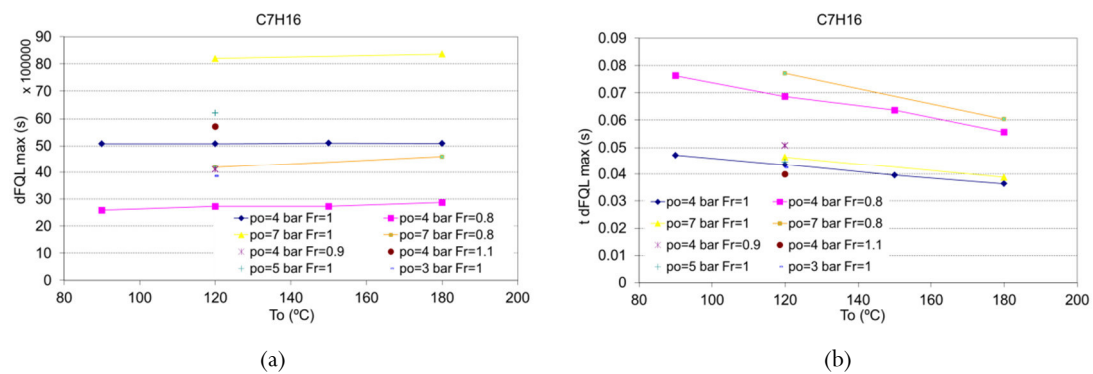


Fig. 6.136 Evolución del máximo de la tasa de fracción de calor liberado $dFQL$ and del tiempo al que se obtiene dicho máximo con la temperatura inicial

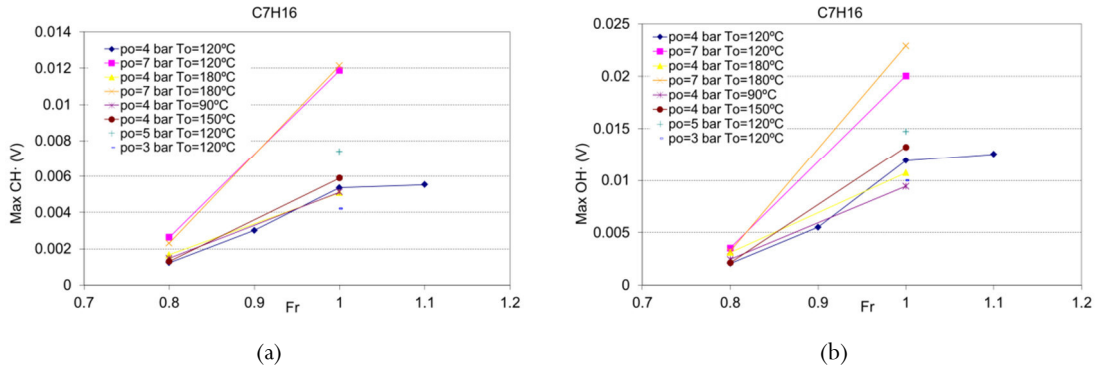


Fig. 6.137 Evolución de los máximos de emisión quimioluminiscente de CH· y OH· con el dosado relativo

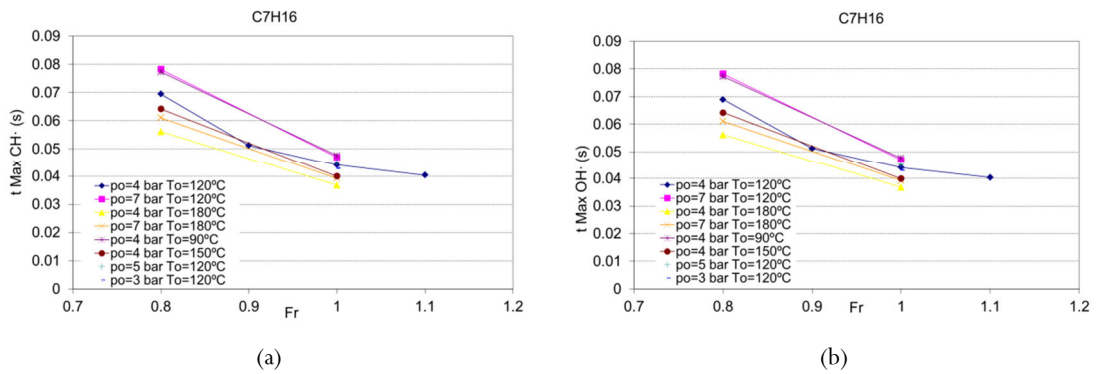


Fig. 6.138 Evolución de los tiempos en los que se producen los máximos de emisión quimioluminiscente de CH· y OH· con el dosado relativo

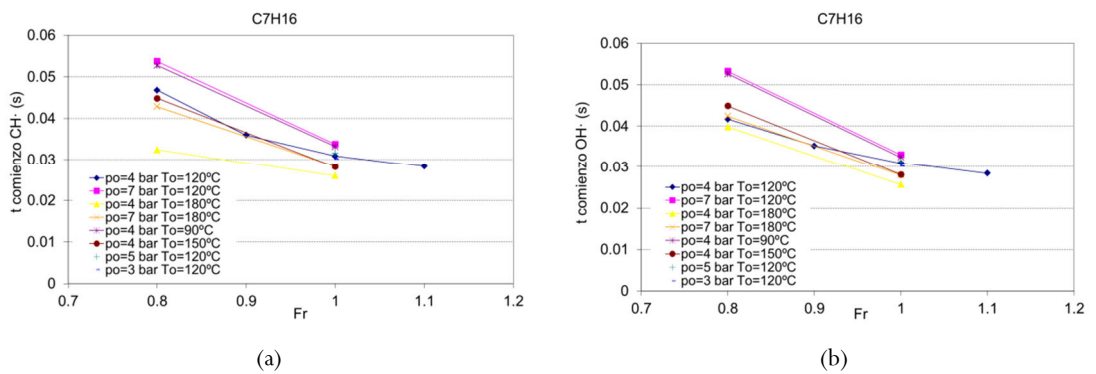


Fig. 6.139 Evolución de los tiempos en los que se comienza el registro de la emisión quimioluminiscente de CH· y OH· con el dosado relativo

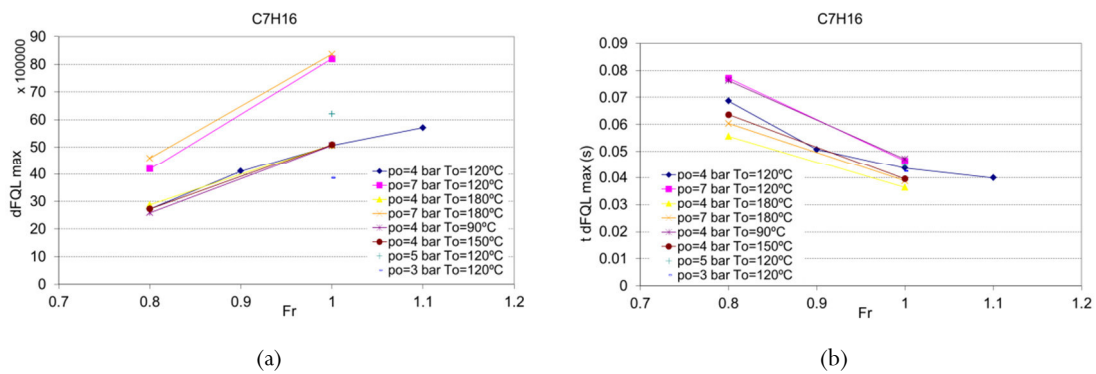


Fig. 6.140 Evolución del máximo de la tasa de fracción de calor liberado $dFQL$ y del tiempo al que se obtiene dicho máximo con el dosado relativo

Para acabar este apartado, se han representado, para todos los experimentos llevados a cabo con nheptano en este trabajo, las relaciones de los máximos de la tasa de fracción de calor liberado con respecto a los máximos de quimioluminiscencia a las frecuencias de emisión del $\text{CH}\cdot$ y del $\text{OH}\cdot$ (ver Fig. 6.141) y las relaciones de los tiempos en los que se alcanzan dichos máximos (ver Fig. 6.142). En el caso de los máximos, se puede ver que existe una relación estrictamente creciente y lineal, relación que es aún más proporcional en el caso de los tiempos en los que se alcanzan los máximos, viendo que existe vinculación entre ambos parámetros.

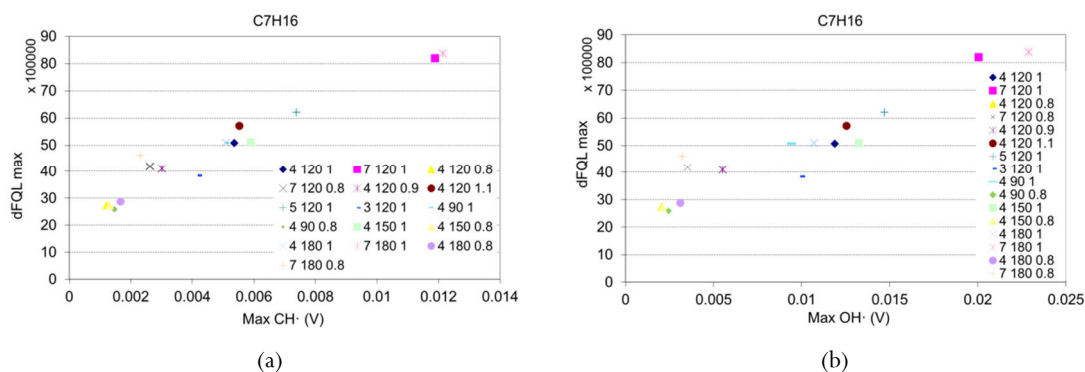


Fig. 6.141 Evolución del máximo de la tasa de fracción de calor liberado $dFQL$ con respecto al máximo de $\text{CH}\cdot$ (a) y $\text{OH}\cdot$ (b). La leyenda muestra el primer valor relativo a p_0 , el segundo a T_0 y el tercero a F_r .

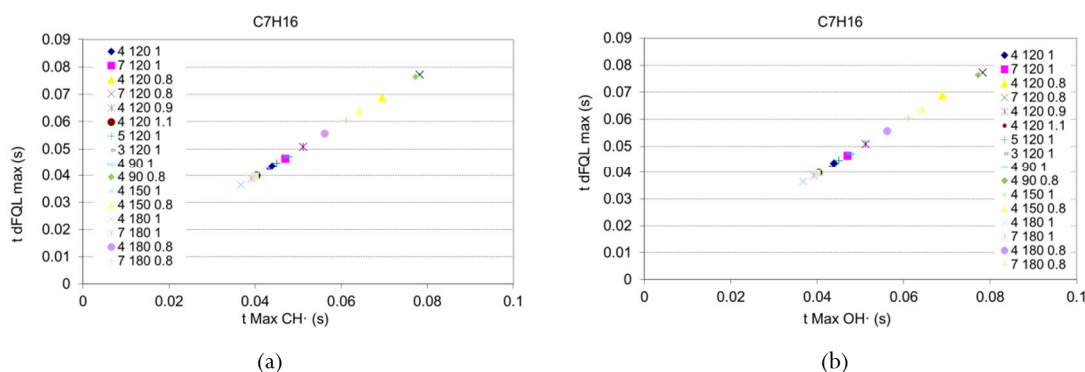


Fig. 6.142 Evolución del tiempo en el que se alcanza el máximo de la tasa de fracción de calor liberado $dFQL$ con respecto al tiempo en el que se alcanza el máximo de $\text{CH}\cdot$ (a) y $\text{OH}\cdot$ (b). La leyenda muestra el primer valor relativo a p_0 , el segundo a T_0 y el tercero a F_r .

6.10.2 Influencia del porcentaje de tolueno en nheptano en las curvas de quimioluminiscencia de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$

Ya para cerrar el análisis de la quimioluminiscencia de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ y finalizar los estudios de este capítulo, se ha querido estudiar la evolución de los registros de la emisión con el contenido en tolueno de la mezcla combustible. Para ello, se ha representado la quimioluminiscencia de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ para experimentos con las cinco mezclas combustibles a distintas condiciones iniciales, observándose que la tendencia y morfología de las curvas son en todos los casos análogas. En todas ellas se observa que la emisión es mayor a medida que va creciendo el contenido de tolueno en la mezcla, y que esto ocurre tanto para el $\text{CH}\cdot$ como para el $\text{OH}\cdot$. Además, se puede apreciar cómo las pendientes de crecimiento de la emisión son para todas las mezclas la misma, alcanzándose el máximo en el entorno del máximo de presión como ya se apuntó anteriormente (ver Fig. 6.143 a Fig. 6.146).

Además, en la Fig. 6.147 se ha representado tridimensionalmente la evolución de las emisiones de $\text{OH}\cdot$ a medida que se va variando el contenido de tolueno en la mezcla en función

de la presión y temperatura de quemados a distintas condiciones iniciales. Se sigue observando que es el tolueno el que cuantitativamente presenta emisiones mayores y mayores pendientes de emisión con la variación de la presión. Sin embargo, como ya se dijo en el apartado anterior, apenas hay variación en la pendiente con respecto a la temperatura.

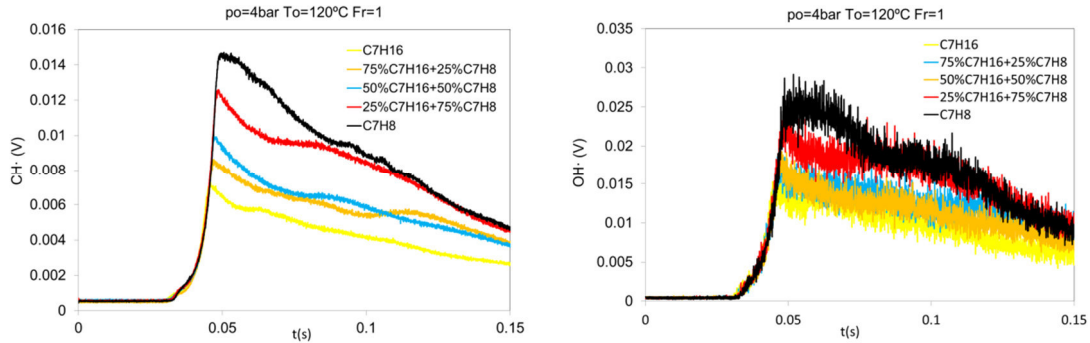


Fig. 6.143 Evolución de la quimioluminiscencia de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con la variación del contenido de tolueno en la mezcla combustible en experimentos a condiciones de $p_0=4\text{bar}$ $T_0=120^\circ\text{C}$ y $F_r=1$

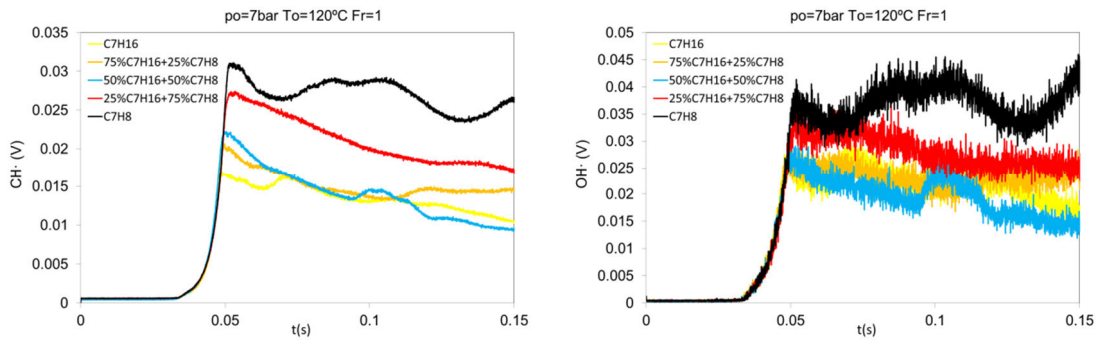


Fig. 6.144 Evolución de la quimioluminiscencia de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con la variación del contenido de tolueno en la mezcla combustible en experimentos a condiciones de $p_0=7\text{bar}$ $T_0=120^\circ\text{C}$ y $F_r=1$

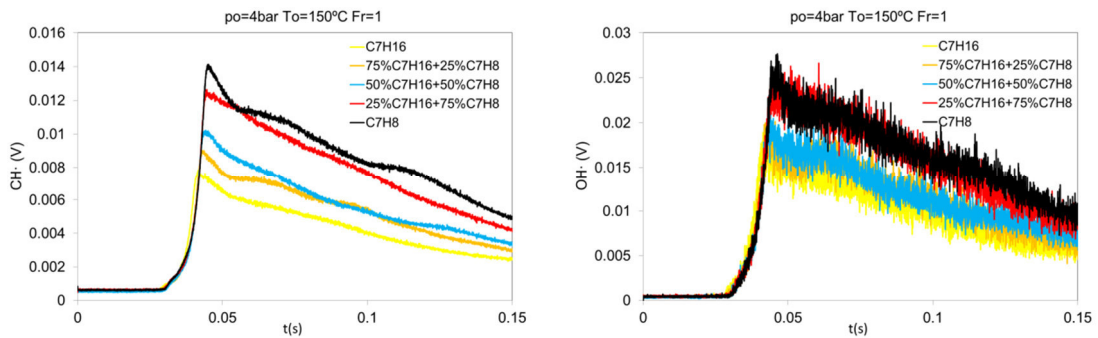


Fig. 6.145 Evolución de la quimioluminiscencia de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con la variación del contenido de tolueno en la mezcla combustible en experimentos a condiciones de $p_0=4\text{bar}$ $T_0=150^\circ\text{C}$ y $F_r=1$

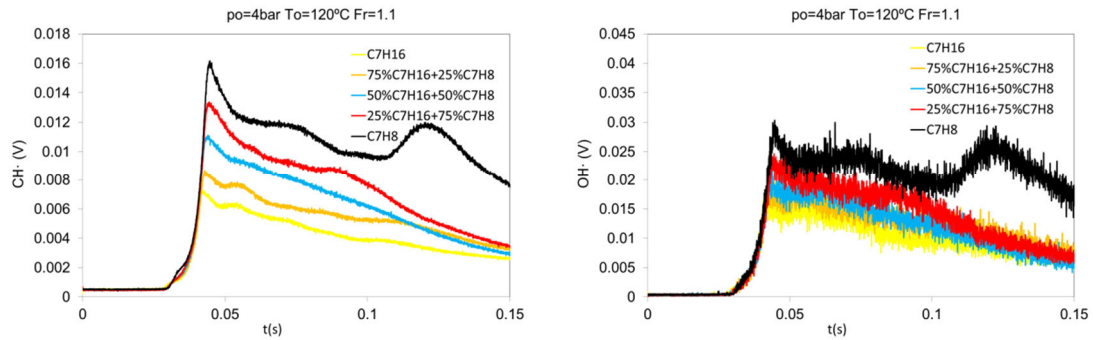


Fig. 6.146 Evolución de la quimioluminiscencia de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con la variación del contenido de tolueno en la mezcla combustible en experimentos a condiciones de $p_0=4\text{bar}$ $T_0=120^\circ\text{C}$ y $Fr=1.1$

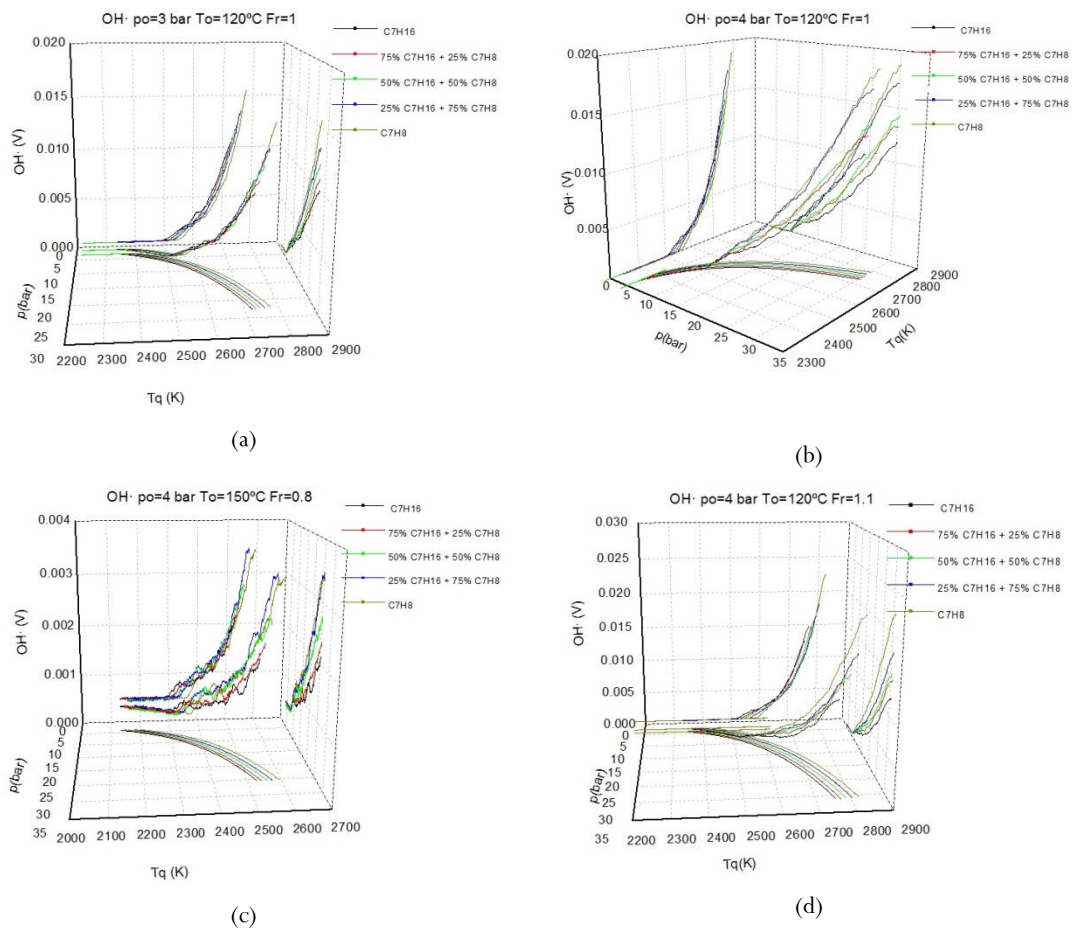


Fig. 6.147 Evolución de la quimioluminiscencia del radical $\text{OH}\cdot$ en función de la presión y la temperatura de quemados con la variación del contenido de tolueno en la mezcla combustible en experimentos a distintas condiciones iniciales

6.11 Bibliografía

- [1] J. Griffiths, P. Halford-Maw y D. Rose, «Fundamental features of hydrocarbon autoignition in a rapid compression machine,» *Combustion and Flame*, n° 95, pp. 291-306, 1993.
- [2] R. Minetti, M. Carlier, M. Ribaucour, E. Therssen y L. Sochet, «A rapid compression machine investigation of oxidation and autoignition of n-heptane: measurements and modeling,» *Combustion and Flame*, n° 105, pp. 298-309, 1995.
- [3] P. Lignola, F. Di Maio, A. Marzocchella, R. Mercogliano y E. Reverchon, «JSFR Combustion processes of n-heptane and isooctane,» *Twenty Second Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, pp. 1625-1633, 1988.
- [4] G. Vanhove, G. Petit y R. Minetti, «Experimental study of the kinetic interactions in the low-temperature autoignition of hydrocarbon binary mixtures and a surrogate fuel,» *Combustion and Flame*, n° 145, pp. 521-532, 2006.
- [5] M. Hartmann, I. Gushterova, R. Schiebl, U. Maas y C. Schulz, «Auto-ignition of toluene doped n-heptane and iso-octane/air mixtures: high-pressure shock-tube experiments and kinetic modeling,» *Proceedings of the European Combustion Meeting*, 2009.
- [6] M. Metghalchi y J. Keck, «Laminar burning velocity of propane-air mixtures at high temperature and pressure,» *Combustion and Flame*, n° 38, pp. 143-154, 1980.
- [7] K. Kroenlein, C. Muzny, A. Kazakov, V. Diky, R. Chirico, J. Magee, I. Abdulagator y M. Frenkel,
«<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C142825&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>,» NIST (National Institute of Standards and Technology/ TRC (Thermodynamics Research Center) Web Thermo Tables, 2015. [En línea].
- [8] K. Saeed y C. Stone, «Measurements of the laminar burning velocity for mixtures of methanol and air from a constant-volume vessel using a multizone model,» *Combustion and Flame*, n° 139, pp. 152-166, 2004.
- [9] M. Metghalchi y J. Keck, «Burning velocities of mixtures of air with methanol, isooctane, and indolen at high pressure and temperature,» *Combustion and Flame*, n° 48, pp. 191-210, 1982.
- [10] S. Davis y C. Law, «Laminar flame speeds and oxidation kinetics of iso-octane and n-heptane-air flames,» *Twenty-seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, pp. 521-527, 1998.
- [11] H. Takashi y T. Kimitoshi, «Laminar flame speeds of ethanol, nheptane, isooctane-air mixtures,» *Fisita 2006 Student Congress*, 2006.
- [12] Y. Huang, C. Sung y A. Eng, «Laminar flame speeds of primary reference fuels and reformer gas mixtures,» *Combustion and Flame*, n° 139, pp. 239-251, 2004.
- [13] J. Farrell, R. Johnston y I. Androulakis, «Molecular structure effects on laminar burning velocities at elevated temperature and pressure,» *SAE Paper 2004-01-2936*, 2004.

- [14] D. Bradley, S. El-Din Habik y S. El-Sherif, «A generalization of laminar burning velocities and volumetric heat release rates,» *Combustion and Flame*, n° 87, pp. 336-346, 1991.
- [15] C. Law, C. Sung y C. Sun, «On the aerodynamics of flame surfaces.,» *Ann. Rev. Heat Transfer*, n° 8, pp. 93-151, 1997.
- [16] P. Clavin, «Dynamic behavior of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows,» *Progress in Energy and Combustion Science*, n° 11(1), pp. 1-59, 1985.
- [17] C. Mandilas, M. Ormsby, C. Sheppard y R. Woolley, «Effects of hydrogen addition on laminar and turbulent premixed methane and isooctane-air flames,» *Proceedings of the Combustion Institute*, n° 31, pp. 1443-1450, 2007.
- [18] A. Lafuente Lafuente, Metodología para el diagnóstico de la velocidad de combustión laminar de mezclas de gases combustibles a partir de la medida de la presión instantánea en una bomba de combustión a volumen constante, Universidad de Valladolid: Tesis Doctoral, 2008.
- [19] M. Santos Herrán, Determinación de velocidades de combustión laminar mediante análisis de imágenes Schlieren y medida de presión en bombas de volumen constante, Proyecto Fin de Carrera: Universidad de Valladolid, 2010.
- [20] R. MacCallum, M. Roznowsky y L. Necowitz, «Model modifications in covariance structure analysis: The problem of capitalization on chance,» *Psychological Bulletin*, n° 111(3), pp. 490-504, 1992.
- [21] U. Müller, M. Bollig y N. Peters, «Approximations for burning velocities and markstein numbers for lean hydrocarbon and methanol flames,» *Combustion and Flame*, n° 108, pp. 349-356, 1997.
- [22] D. Bradley, R. Hicks, M. Lawes, C. Sheppard y R. Woolley, «The measurement of laminar burning velocities and markstein numbers for iso-octane -air and iso-octane-n-heptane-air mixtures at elevated temperatures and pressures in an explosion bomb,» *Combustion and Flame*, n° 115, pp. 126-144, 1998.
- [23] M. Reyes Serrano, Caracterización de la combustión y el autoencendido de combustibles líquidos en mezclas homogéneas para su uso en motores térmicos en modo HCCI, Universidad de Valladolid: Tesis Doctoral, 2008.
- [24] F. Tinaut, A. Melgar, B. Giménez y M. Reyes, «Characterization of the combustion of biomass producer gas in a constant volume combustion bomb,» *Fuel*, n° 89, pp. 724-731, 2010.
- [25] F. Tinaut, A. Melgar, M. Reyes, J. Pérez y A. Horrillo, «Caracterización del proceso de combustión del gas pobre obtenido tras la gasificación de biomasa lignocelulósica para su uso en motores de combustión interna alternativos,» *8º Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica*, 2007.

CAPÍTULO 7

Resultados III. Experimentos con combustibles gaseosos. Mezclas de metano e hidrógeno

7.1	Introducción	258
7.2	Condiciones iniciales de los experimentos con mezclas combustibles de metano-hidrógeno.....	258
7.3	Influencia del contenido de hidrógeno en la mezcla metano-aire	260
7.3.1	Comparación con los resultados de la bibliografía	263
7.3.2	Estudio de la quimioluminiscencia de las mezclas de metano e hidrógeno.....	267
7.4	Bibliografía	273

"In theory, there is no difference between theory and practice.
But, in practice, there is"

Jan L. A. van de Snepscheut

7.1 Introducción

Las mezclas de metano-hidrógeno están recibiendo mucha atención en los últimos tiempos, siendo consideradas como combustibles alternativos para aplicaciones de generación de potencia por dos motivos fundamentales. El primero está relacionado con la oportunidad de añadir hidrógeno al metano para mejorar el rendimiento, extender los rangos de operatividad y reducir las emisiones contaminantes de la combustión pobre tanto en aplicaciones estacionarias [1] como móviles [2]. La segunda razón está relacionada con las preocupaciones sobre el calentamiento global y la intención de usar hidrógeno tanto en pila de combustible como en sistemas de combustión [3]. Sin embargo, los problemas de seguridad y almacenamiento complican enormemente el uso del hidrógeno puro. Para sortear estas dificultades, se ha propuesto la sustitución del hidrógeno con metano u otros hidrocarburos como una solución intermedia hacia el desarrollo en la utilización completa del hidrógeno.

Durante este capítulo se van a mostrar sendos resultados de experimentos llevados a cabo con metano e hidrógeno en la bomba de combustión esférica de la instalación de la UVa, combustibles gaseosos que presentan las velocidades de combustión más baja y más alta respectivamente de entre los combustibles más usados en la bibliografía [4] [5] [6]. Existe mucha literatura en relación al uso de mezclas de metano o gas natural con hidrógeno. Mayo [7] ha analizado los distintos conceptos relacionados con esas mezclas, tanto desde el punto de vista teórico, como resultados publicados de cálculo y experimentales. Un ejemplo de aplicabilidad a motores *MEP* es el trabajo que lleva a cabo Ma et al [8], quienes además desarrollan un modelo termodinámico de dos zonas similar al usado por el autor para calcular la velocidad de combustión a partir de la presión registrada durante los experimentos. Dentro del propio grupo de investigación *MYER*, Tinaut et al [9] presentan un estudio paralelo al realizado en este capítulo con mezclas de gas natural e hidrógeno, analizando la influencia de una pequeña cantidad de hidrógeno en la mezcla en motores *MEP* y las emisiones de CO y NO_x, extrayendo correlaciones para la velocidad de combustión de estas mezclas.

En estas líneas se va a analizar cómo influye la adición de hidrógeno a una mezcla de metano-aire en términos de su velocidad de combustión y emisiones quimioluminiscente, como colofón a los estudios experimentales llevados a cabo durante el desarrollo de este trabajo, y en contraposición a los experimentos llevados a cabo en el capítulo anterior con mezclas combustibles de dos hidrocarburos líquidos en condiciones ambiente y con velocidades de combustión muy próximas entre sí. Se ha elegido metano para garantizar una composición definida de la mezclas de este gas con hidrógeno, haciéndose notar que en la bibliografía aparecen muchos resultados de mezclas hidrógeno-gas natural, teniendo este último una composición con proporciones variables de metano, etano y otros gases (lo que debe ser tenido en cuenta al establecer comparaciones).

7.2 Condiciones iniciales de los experimentos con mezclas combustibles de metano-hidrógeno

Los experimentos llevados a cabo con mezclas combustibles de metano e hidrógeno se llevaron a cabo en la bomba de combustión a volumen constante de la instalación del grupo *MYER* de la UVa, utilizando la metodología para el trabajo con mezclas de combustibles gaseosos confeccionadas en volumen siguiendo el criterio de las presiones parciales de cada componente de la mezcla.

Las condiciones experimentales bajo las que se llevan a cabo los ensayos con mezclas de metano e hidrógeno son las que se muestran en la Tabla 7.1. Se comenzó adicionando al metano pequeños porcentajes en volumen de hidrógeno (3% y 6%) para observar cómo variaba la velocidad de combustión del metano ante esa adición en condiciones ambiente ($p_0=1\text{bar}$ y $T_0=27^\circ\text{C}$). Todos los experimentos fueron efectuados a $F_r=0.8$. A partir de ahí, y buscando ampliar el rango de extensión en el estudio de las velocidades de combustión, se elaboraron experimentos cuyas condiciones de presión y temperatura iniciales se colocaran en el último tramo de las adiabáticas de los primeros experimentos llevados a cabo en condiciones ambiente (ver Fig. 7.1, donde el círculo destaca la continuidad de las curvas entre baja y alta presión inicial), a fin de que los nuevos resultados de la velocidad de combustión solaparan a los obtenidos con las distintas mezclas a esas condiciones de $p_0=27^\circ\text{C}$ y $T_0=27^\circ\text{C}$. De esta forma, las curvas adiabáticas se extienden de la forma que se indica en la Fig. 7.2 y las condiciones iniciales quedan como se muestra en la segunda parte de la Tabla 7.1.

CH ₄	H ₂	p ₀ (bar)	T ₀ (K)	F _r
100%	0%	1	300	0.8
97%	3%	1	300	0.8
94%	6%	1	300	0.8
85%	15%	1	300	0.8
70%	30%	1	300	0.8
50%	50%	1	300	0.8
25%	75%	1	300	0.8
0%	100%	1	300	0.8
100%	0%	4.60	458	0.8
97%	3%	4.61	458	0.8
94%	6%	4.65	458	0.8
85%	15%	4.65	458	0.8
70%	30%	4.70	458	0.8
50%	50%	4.50	458	0.8
25%	75%	4.45	458	0.8
0%	100%	4.20	458	0.8

Tabla 7.1 Tabla de condiciones iniciales para los experimentos llevados a cabo con metano e hidrógeno

Al igual que en el resto de los experimentos realizados a lo largo de esta tesis doctoral, se efectuaron tres experimentos en cada una de las condiciones iniciales para contrastar la repetitividad de los resultados, verificando que las curvas de presión registradas eran repetitivas, y se permitió un tiempo de reposo de la mezcla de cinco minutos antes del encendido para evitar que los resultados se vieran afectados por movimiento en el seno de la mezcla.

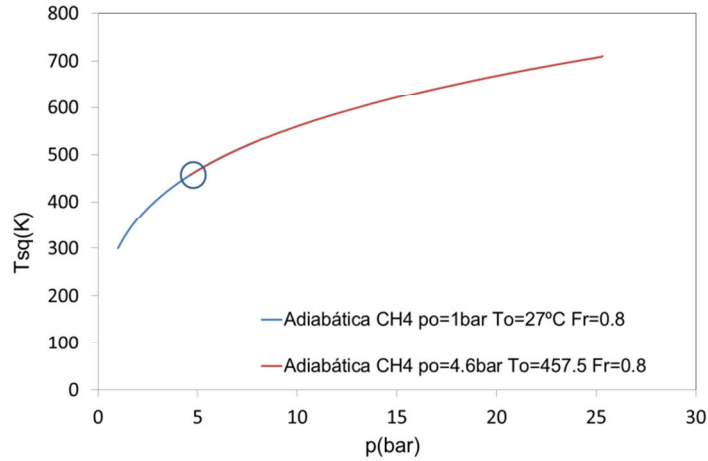


Fig. 7.1 Curvas adiabáticas para dos experimentos con metano, buscándose en el segundo de ellos el solapamiento y posterior extensión del rango de presión y temperatura de sin quemados del primero

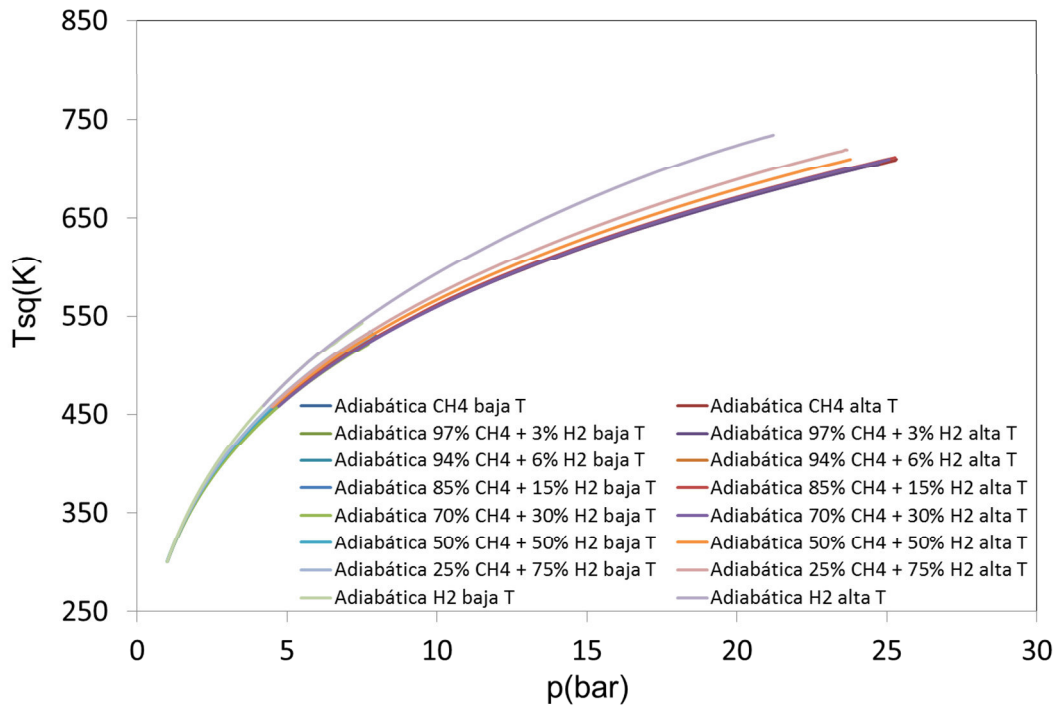


Fig. 7.2 Curvas adiabáticas $p-T_{sq}$ para los experimentos llevados a cabo con mezclas de metano-hidrógeno, buscándose en la segunda parte de los experimentos el solapamiento de las adiabáticas de los primeros

7.3 Influencia del contenido de hidrógeno en la mezcla metano-aire

En este apartado se va a evaluar cómo afecta el contenido de hidrógeno en la mezcla de metano-aire en términos de las curvas de presión, emisiones quimioluminiscentes y de la velocidad de combustión correspondiente obtenida a partir del modelo de diagnóstico desarrollado en el Capítulo 4.

En la Fig. 7.3 se muestran las curvas de presión registradas durante los experimentos con las mezclas de metano-hidrógeno. Como se ha dicho anteriormente, las condiciones iniciales de la segunda batería de experimentos son función de los valores de la última parte de las curvas adiabáticas obtenidas en los primeros.

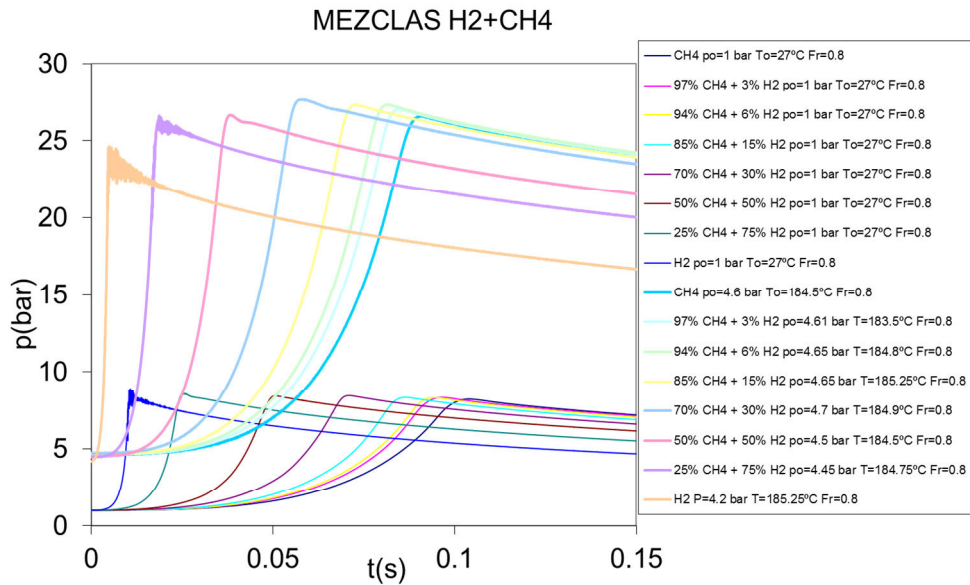


Fig. 7.3 Curvas de presión obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno

Como puede observarse, a medida que aumenta el contenido de hidrógeno las pendientes de las curvas de presión aumentan de forma correlativa, lo cual tendrá su implicación en la velocidad de combustión. La tendencia de los valores de los máximos de las curvas de presión obtenidos, si bien en la batería de experimentos llevados a cabo en condiciones ambientales se aprecia un crecimiento continuo a medida que se aumenta el contenido de hidrógeno, no está clara ya que, si bien el máximo de presión en la batería de experimentos a condiciones ambientales se alcanza con el 100% de hidrógeno, en los experimentos llevados a cabo a alta temperatura es el hidrógeno el que presenta el menor de los máximos de las curvas de presión con mezclas de metano-hidrógeno.

Llama la atención que, una vez que se está próximo a la conclusión del proceso de combustión y en las proximidades en las que la curva de presión ha alcanzado su máximo, en las curvas de presión del hidrógeno tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura, e incluso en la de la mezcla con un contenido del 75% de hidrógeno ensayada a condiciones en torno a los 5 bar de presión y 185K de temperatura iniciales, se observa un rizado que en otros combustibles se ha responsabilizado a procesos de autoencendido. Lewis y von Elbe [10] y Garforth y Rallis [11] ya establecieron que esas oscilaciones eran típicas de determinadas explosiones en recipientes cerrados y establecían que se debían a efectos de vibraciones gaseosas debidas a lo que ellos llamaban *retraso de excitación*, inversamente proporcional a la temperatura, y que explicaban como un proceso típico de explosiones a baja temperatura en las que, cuando se produce un incremento brusco de presión (como, por otro lado, es lo que ocurre en los experimentos con hidrógeno puro aquí representados (véase la pendiente en el último tramo de la curva de presión)), se produce un incremento brusco de la temperatura en las capas más internas del núcleo de quemados, causando un rápido incremento en la tasa de consecución del equilibrio de energía y consecuentemente desemboca en un movimiento de masa hacia el interior lo que puede estar vinculado a un proceso de implosión. Dahoe [12], en la misma línea, explica que las oscilaciones en la curva de presión en experimentos con hidrógeno se explican por la inversión del movimiento de la partícula cercana a las paredes del recipiente, siendo la velocidad de dicha partícula directamente proporcional a la velocidad de llama, cuadráticamente proporcional al radio del recipiente e inversamente proporcional a la distancia desde la pared donde ocurre la inversión de flujo. Iijima y Takeno [13] también observan esta inestabilidad cuando la presión alcanza de cinco a siete veces la presión inicial y presumen que sea debido a la generación de ondas de detonación (como es el caso de las curvas de presión del hidrógeno

presentadas (ver Fig. 7.3)). Bradley et al [14] sugirieron que estas interacciones acústicas son un potenciador para el crecimiento de inestabilidades. Además, Gabano et al [15] analizan el crecimiento de estas oscilaciones originadas por ondas de presión acústicas, resultado de las inestabilidades hidrodinámicas del frente de llama al contacto con las paredes de la cámara, hasta llegar al comienzo del *knock*.

A partir de las curvas de presión mostrada en la Fig. 7.3, se han calculado las velocidades de combustión asociadas a las mismas, utilizando para ello el modelo de diagnóstico descrito en el capítulo 4. Como se puede apreciar en la Fig. 7.4 y ya se apuntaba anteriormente cuando se valoraba el resultado de las curvas de presión, las velocidades de combustión van creciendo progresivamente a medida que aumenta el contenido de hidrógeno en la mezcla ensayada, como era de prever siendo el hidrógeno el combustible que presenta mayores velocidades de combustión con diferencia.

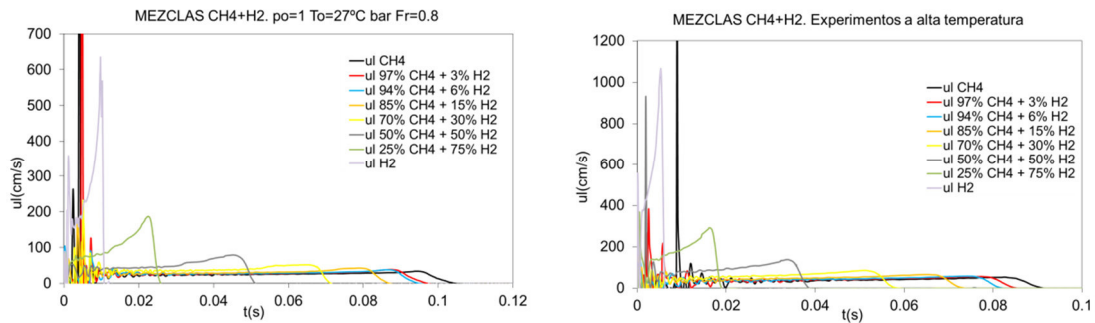


Fig. 7.4 Curvas de velocidad de combustión obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno

En la Fig. 7.5 se presentan las mismas velocidades de combustión pero esta vez representadas en función de la temperatura de sin quemados. En ella, se aprecia el solapamiento de estas curvas buscado en la elección de las condiciones iniciales de la batería de experimentos a alta temperatura sobre la curva adiabática de la batería de experimentos a condiciones iniciales ambiente.

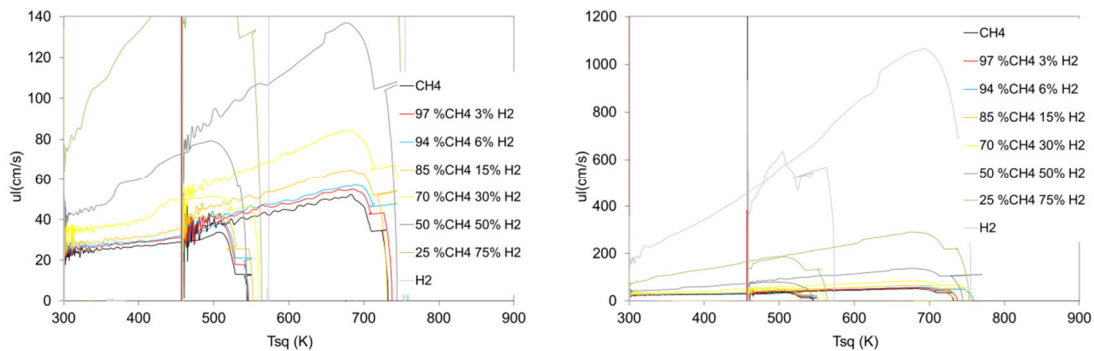


Fig. 7.5 Curvas de velocidad de combustión obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno en función de la temperatura de sin quemados para los dos conjuntos de condiciones iniciales ensayados

Estudiando la morfología de las curvas de velocidad de combustión, se puede observar que las curvas de velocidad de combustión con mayor contenido de metano ensayadas a condiciones ambiente se desarrollan en régimen laminar y no es hasta que se añade un 30% de hidrógeno cuando las curvas comienzan a presentar la “chepa” característica que desemboca en el desarrollo de celularidad. Además, tal y como señalan Serrano et al [16] y Mandilas et al [17], el hidrógeno, a mayores de acelerar la velocidad de combustión, es un agente potenciador de la aparición de inestabilidades a dosados pobres como es el caso.

Siguiendo con la morfología de las curvas con mayor contenido de metano, se puede señalar que la tendencia temporal de las mismas es creciente, como es propio de hidrocarburos de cadena corta que ven en el *stretch* de llama un factor favorecedor de la velocidad de combustión. Conviene destacar aquí que, tal como se menciona en la literatura [18], el hecho de trabajar con mezclas pobres de metano e hidrógeno hace más susceptible la aparición de inestabilidades al contrario de lo que ocurre con otros combustibles.

7.3.1 Comparación de los resultados de velocidad de combustión con otros autores

En este apartado se van a comparar los resultados de la velocidad de combustión obtenidos con los que se han encontrado en la bibliografía consultada.

Lo primero que se ha querido contrastar ha sido las velocidades de combustión obtenidas en los experimentos en la bomba de combustión esférica con las mezclas de metano e hidrógeno con contenidos de este último de 0%, 3%, 6% y 15% con las correlaciones del mismo grupo de investigación MYER [9] con los mismos porcentajes de hidrógeno, observándose un ajuste correcto (ver Fig. 7.6).

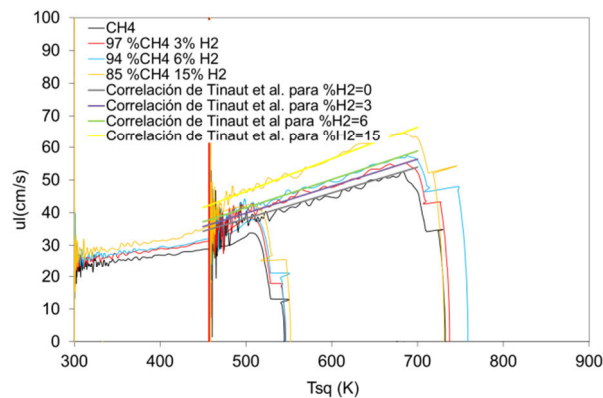


Fig. 7.6 Curvas de velocidad de combustión obtenidas en los experimentos de este trabajo y correlaciones de Tinaut et al. [9] para mezclas de metano-hidrógeno con contenidos de hidrógeno de 0%, 3%, 6% y 15%

De esta forma, en la Fig. 7.7 (b) se recopilan los resultados obtenidos por varios autores que han trabajado en aras de obtener la velocidad de combustión del metano a dosado relativo $F_{r=1}$ y distintas condiciones de presión y temperatura (figura adaptada de [13]). En este trabajo se ha ensayado con metano a $F_r=0.8$ y se han obtenido las velocidades de combustión en los puntos de presión-temperatura de sin quemados de la adiabática de condiciones iniciales $p_0=1bar$ y $T_0=300K$. Si se observa la Fig. 7.7 (a), se ha tratado de obtener tres valores de la velocidad de combustión a $1bar$, $5bar$ y $10bar$ y los valores de temperatura asociados de la adiabática, para trasladarlos a la Fig. 7.7 (b) y comparar los resultados con los de los autores graficados en dicha gráfica, siempre teniendo en cuenta que se van a comparar resultados a $F_r=0.8$ con los de los obtenidos por otros autores a $F_r=1$. Habrá que tener en cuenta que, los datos obtenidos en una bomba de combustión a partir de la evolución de la presión, como en el caso de Iijima et al [13] y del autor de estas páginas, no descartarán los efectos del *stretch* ni de las inestabilidades, mientras que los obtenidos en un quemador podrán omitir estos efectos [19].

A la vista de la localización de los tres puntos de este trabajo, se puede decir que las velocidades de combustión de los experimentos llevados a cabo con metano sigue la tendencia de los consultados en la literatura. Un razonamiento paralelo se puede hacer para el hidrógeno, recopilándose en la Fig. 7.8 (b) los resultados de varios autores haciendo uso del trabajo de Iijima et al [13], observándose que los tres puntos de velocidad de combustión obtenidos de la

misma forma que la de los de metano sobre la curva de la Fig. 7.8 (a) se localizan adecuadamente sobre las rectas correspondientes de la Fig. 7.8 (b).

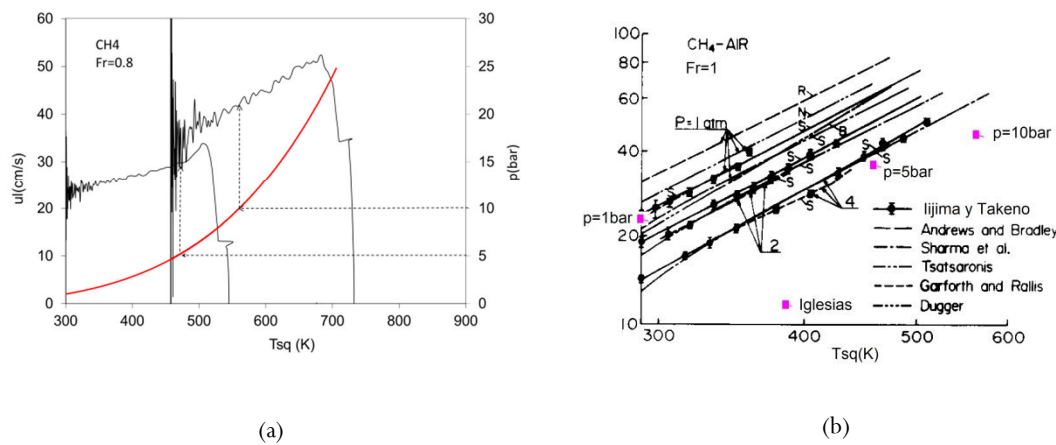


Fig. 7.7 Comparación de los datos de velocidad de combustión del metano obtenidos en este trabajo con los Iijima y Takeno [13], Andrews y Bradley [20], Sharma et al [21], Tsatsaronis [22], Garforth y Rallis [23] y Dugger [19]. La S indica que los datos se han obtenido de una bomba esférica, la B en un quemador y la N son cálculos numéricos. (b) adaptada de [13]

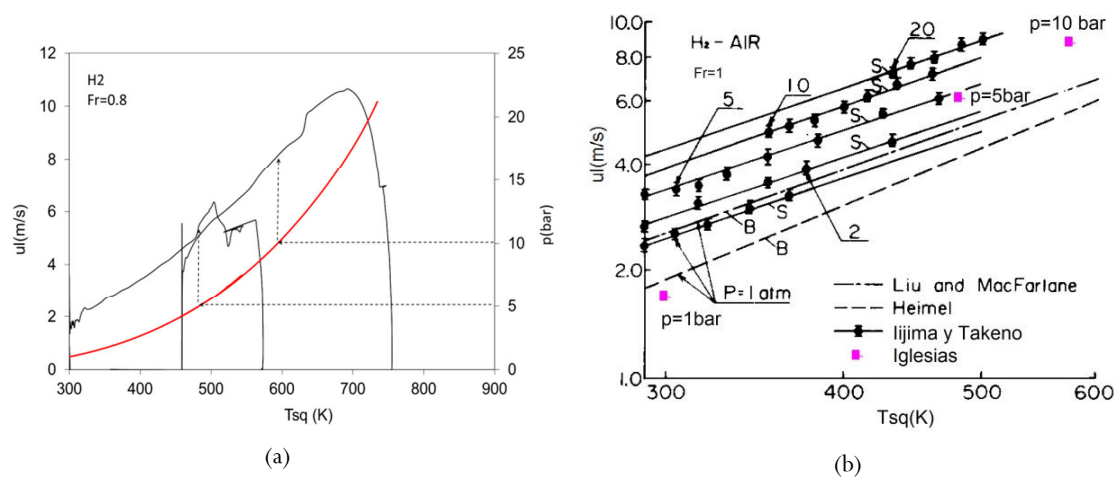


Fig. 7.8 Comparación de los datos de velocidad de combustión del hidrógeno obtenidos en este trabajo con los de Liu y MacFarlane [24], Heimel [25] e Iijima y Takeno [13]. La S indica que los datos se han obtenido de una bomba esférica y la B en un quemador. (b) adaptada de [13]

Por otro lado, se ha tratado de representar la evolución en el valor de la velocidad de combustión a $p=1\text{bar}$, $T=300\text{K}$ y $F_r=0.8$ en función del contenido de hidrógeno en la mezcla metano-aire. En la Fig. 7.9 se puede observar cómo la velocidad de combustión se acelera bruscamente a partir de porcentajes del 40% al 60% de hidrógeno. Esto mismo se corrobora con los resultados que obtuvieron Ilbas et al [26] a $Fr=1$ como se puede apreciar en la Fig. 7.9 (b), en donde se pueden comparar los resultados obtenidos por Ilbas et al. y por el autor, los primeros con métodos Schlieren y los segundos con el método de la presión, ambos sin descartar los efectos del *stretch* ni de las inestabilidades, lo que puede aumentar los valores de velocidad de combustión por ser incrementada ésta por ambos efectos por estar trabajando con combustibles como el metano y el hidrógeno a dosados pobres [16].

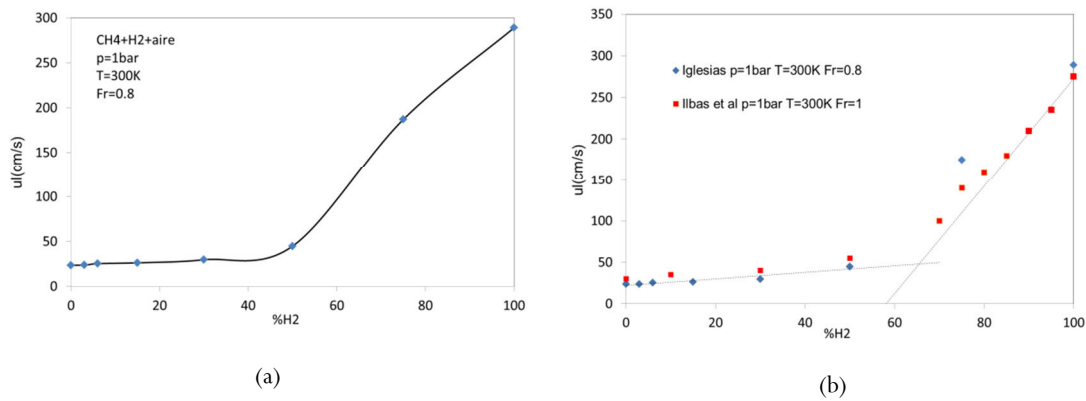


Fig. 7.9 Valores de la velocidad de combustión de mezclas de metano-hidrógeno-aire en función del porcentaje de hidrógeno en la mezcla a $p=1\text{bar}$, $T=300\text{K}$ y $F_r=0.8$ (a) y comparación con los valores obtenidos por Ilbas et al [26]

Los mismos resultados obtenidos en la Fig. 7.9 pueden ser corroborados por los obtenidos por Tang et al [27] quienes llevan a cabo un estudio experimental con mezclas de propano-hidrógeno-aire en una cámara de combustión esférica, analizando la influencia de la adición de hidrógeno a la mezcla de propano-aire. Sus resultados muestran cómo la velocidad de combustión laminar sin *stretch* aumenta, el espesor de llama laminar decrece y el valor máximo de la velocidad de combustión sin *stretch* cambia al lado más rico de la mezcla con el incremento de la fracción de hidrógeno. Como pudieron apreciar, resultado que va en la línea con lo que se obtuvo en los experimentos llevados a cabo durante este trabajo, cuando la fracción de hidrógeno en el combustible es menor del 60%, el número de Markstein decrece con el incremento del dosado y el comportamiento de la llama es similar al de las llamas del propano-aire (metano para el caso que aquí ocupa). Cuando la fracción de hidrógeno es mayor que el 60%, el comportamiento de llama es similar al de las llamas hidrógeno-aire. A dosados relativos menores de 1.2, el número de Markstein decrece con el incremento de la fracción de hidrógeno, indicando desestabilización de la llama por la adición de hidrógeno.

Además, tal y como señalan Yu et al [28] en su trabajo estudiando la velocidad de llama laminar de mezclas de hidrocarburos-aire, existe linealidad en el crecimiento de la velocidad de la llama con el porcentaje añadido de hidrógeno hasta que éste es del 50%, momento en el cual la relación se hace exponencial. Di Sarli y Di Benedetto [29], en sus cálculos numéricos con CHEMKIN, identifican tres regímenes en la propagación de llama dependiendo de la fracción molar de hidrógeno. El primero de ellos, a bajos contenidos de hidrógeno, la combustión es dominada por el metano estando caracterizada por un ligero incremento lineal de la velocidad de la velocidad de combustión del metano al añadir hidrógeno, tal y como señalaba [28]. A altos contenidos de hidrógeno, tiene lugar un régimen de combustión del hidrógeno inhibido por el metano correspondiente a un decrecimiento brusco y lineal de la velocidad de combustión laminar del hidrógeno al incrementar la presencia de metano en la mezcla combustible. Esta tendencia lineal es la que se intenta representar en la Fig. 7.9(b), si bien, se han cogido los datos de Ilbas et al por no ser suficiente los porcentajes usados en los experimentos llevados a cabo durante esta tesis doctoral. A regímenes instantáneos se muestra un periodo de transición.

La Fig. 7.10 compara los resultados que recoge Bougrine et al [30] y redundan sobre lo que se ha comentado sobre la Fig. 7.9. En esta gráfica se presentan resultados experimentales de distintos autores llevados a cabo con distintos porcentajes de hidrógeno en la mezcla metano-aire, comparándolos con los de sendas simulaciones con mecanismos de cinética química (GRI, USCII, Konnov, Princeton) a condiciones de $p=1\text{bar}$, $T=300\text{K}$ (como las de este trabajo) y $F_r=1$. De nuevo, se van a colocar los resultados obtenidos por el autor para proceder a la comparación con los resultados de la bibliografía. Como se puede observar, los datos de este trabajo, hasta porcentajes de 50% de hidrógeno en la mezcla metano-aire, se sitúan ligeramente

por debajo del resto de datos por tratarse de puntos obtenidos a $F_r=0.8$ frente a los de la literatura obtenidos todos ellos a F_r , ya que la velocidad de combustión del metano y del hidrógeno aumenta con el dosado relativo de dosados pobres a dosados estequiométricos. Por encima de esos porcentajes de hidrógeno, para los dos puntos que se han ensayado (con 75% de hidrógeno en la mezcla combustible e hidrógeno puro) los valores son considerablemente mayores que para el resto de autores, salvo para Ilbas et al. Como se ha dicho anteriormente, a pesar de trabajar con técnicas Schlieren, técnicas que permiten obtener las velocidades de combustión libres de *stretch*, Ilbas et al muestran los valores de la velocidad de combustión sin haber analizado la influencia del *stretch* y de las inestabilidades, como son los resultados que se presentan a lo largo del capítulo 6 y 7, por haber sido obtenidos por el método de la presión en una bomba de combustión esférica. Curiosamente, el resto de los resultados presentados en la gráfica Fig. 7.10 con altos contenidos en hidrógeno han sido calculados descontando el efecto del *stretch* [31] [32] [33]. Con lo cual, y si se tiene en cuenta que, a pesar de que a contenidos bajos de hidrógeno disminuye, la longitud de Markstein de los quemados L_q aumenta para porcentajes de hidrógeno altos (a partir de 60%) [34], la influencia del *stretch* sobre la velocidad de combustión será mayor (ver ecuación 7.1), hecho que justifica la desviación de los resultados de Ilbas et al y del propio autor sobre el resto de autores que calculan la velocidad de combustión sin *stretch*.

$$s_l^0 - s_l = L_q \Gamma$$

7.1

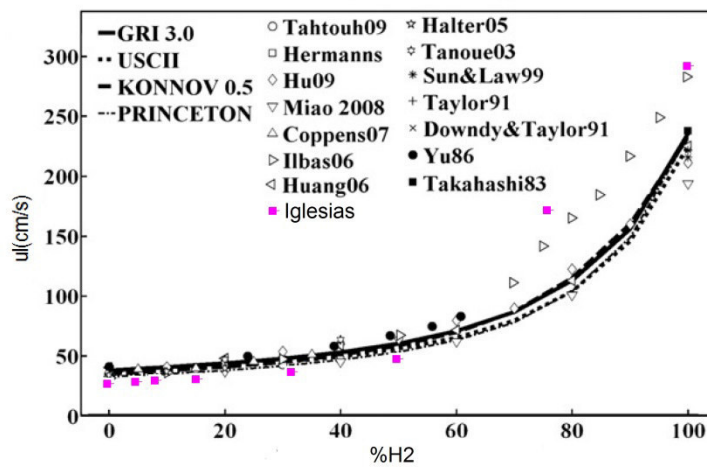


Fig. 7.10 Valores de la velocidad de combustión de mezclas de metano-hidrógeno-aire en función del porcentaje de hidrógeno recopilados por Bougrine et al [30] (Tahtouh et al [34], Hermanns [35], Hu et al [31], Miao et al [32], Coppens et al [36], Ilbas et al [26], Huang et al [33], Halter et al [37], Tanoue et al [38], Sun&Law [39], Taylor [40], Downdy&Taylor [41], Yu et al [28], Takahashi et al [42]) comparándolos con los mecanismos de referencia GRI 3.0 [43], USCII [44], Konnov 0.5 [45] y Princeton [46] y con los valores obtenidos por el autor

Huang et al [33] establecen que, para mezclas pobres, el radio de llama aumenta con el tiempo pero la tasa de incremento decrece con la expansión de la llama para gas natural (metano) y mezclas con bajas fracciones de hidrógeno, mientras que a altas fracciones de hidrógeno, existe una correlación lineal entre el radio de llama y el tiempo. Esta afirmación está en línea con los resultados de las mezclas aquí presentadas como se muestra en la Fig. 7.11.

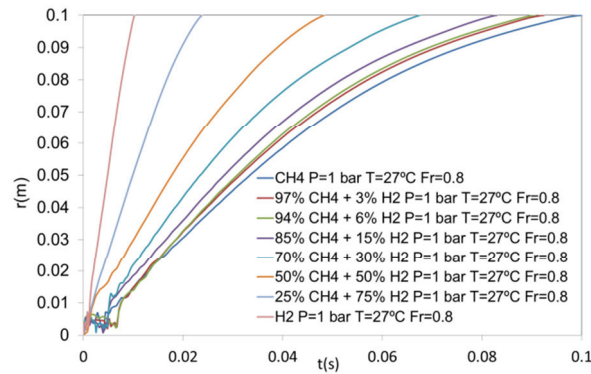


Fig. 7.11 Evolución del radio de llama con el tiempo en función del porcentaje de hidrógeno en la mezcla metano-aire

7.3.2 Estudio de la quimioluminiscencia de las mezclas de metano e hidrógeno

En este epígrafe se van a representar las curvas de quimioluminiscencia de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ (directamente en voltios según han sido registradas paralelamente con la evolución de presión en los experimentos en la bomba de combustión esférica) y se va a estudiar descriptivamente su morfología en función del contenido de hidrógeno en las mezclas metano-aire.

Un buen ejemplo de autores que trabajan en el análisis de estas señales con un propósito práctico es Ballester et al [47], quienes obtienen buenos resultados de quimioluminiscencia de los radicales $\text{CH}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ y $\text{C}_2\cdot$ de mezclas de gas natural con hidrógeno en función del dosado y la composición del combustible en aras a identificar estados de combustión en términos de condiciones de operación y emisiones contaminantes a efectos de control. El contenido de hidrógeno en el combustible fue aceptablemente predicho a partir de los máximos de $\text{OH}\cdot$ y $\text{CH}\cdot$. Esto posibilitaría el desarrollo de métodos de monitorizado en línea que no requieran de sofisticada instrumentalización para un amplio rango de presiones y tipos de combustible.

De la Fig. 7.12 a la Fig. 7.15 se representan las evoluciones temporales de las emisiones quimioluminiscentes de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ en comunión con las curvas de presión tanto en los experimentos llevados a cabo a $p_0=1\text{bar}$, $T_0=27^\circ\text{C}$ y $F_r=0.8$ como en aquellos realizados una vez que se ha localizado las condiciones de presión y temperatura de sin quemados en las últimas etapas de las curvas adiabáticas de los experimentos a condiciones ambiente.

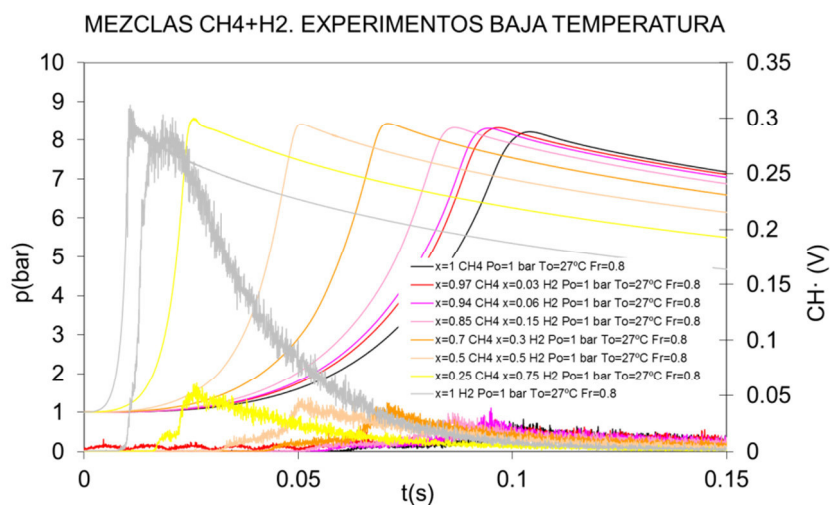


Fig. 7.12 Curvas de quimioluminiscencia del radical $\text{CH}\cdot$ y presión obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno a $p_0=1\text{bar}$, $T_0=27^\circ\text{C}$ y $F_r=0.8$

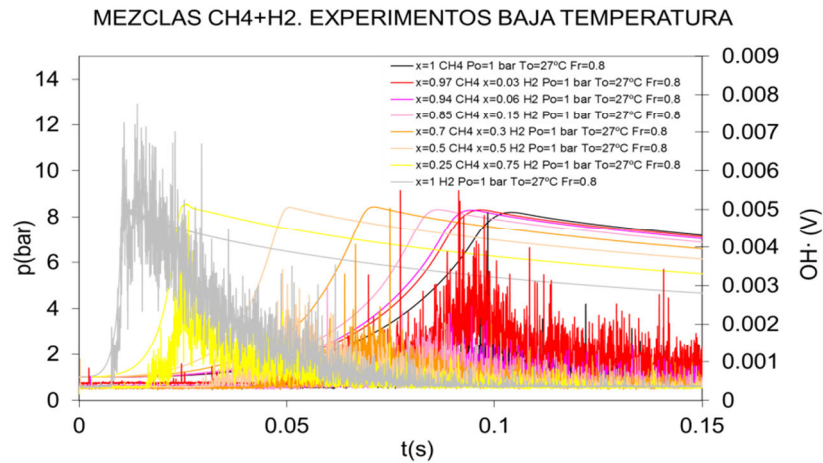


Fig. 7.13 Curvas de quimioluminiscencia del radical OH· y presión obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno a $p_0=1\text{ bar}$, $T_0=27^\circ\text{C}$ y $F_r=0.8$

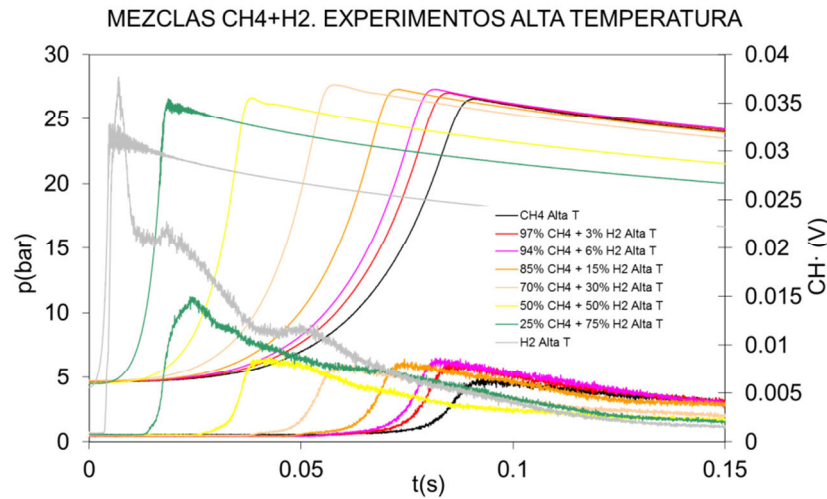


Fig. 7.14 Curvas de quimioluminiscencia del radical CH· y presión obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno en la segunda batería de experimentos a alta temperatura

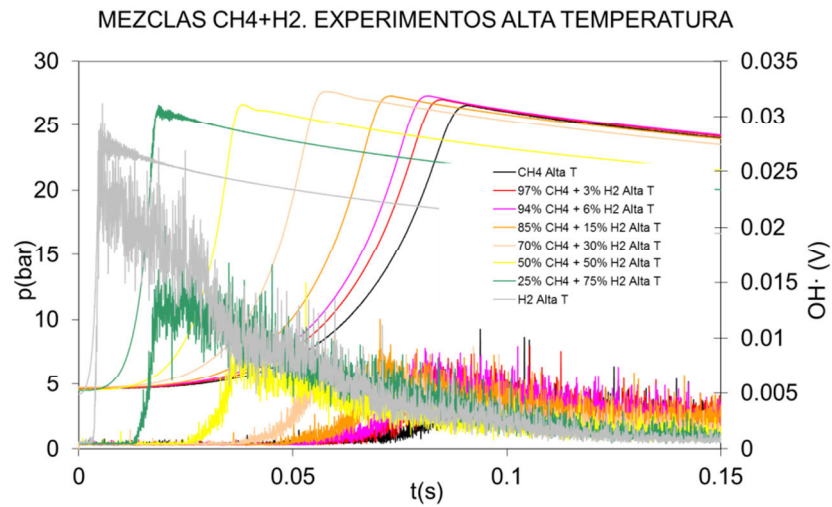


Fig. 7.15 Curvas de quimioluminiscencia del radical OH· y presión obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno en la segunda batería de experimentos a alta temperatura

Como se puede apreciar en estas gráficas, las emisiones a las frecuencias del $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ crecen a medida que lo hace el porcentaje de hidrógeno en la mezclas metano-aire. Además, en todos los casos salvo en el del hidrógeno puro, los máximo del $\text{CH}\cdot$ y del $\text{OH}\cdot$ coinciden con el de la curva de presión para cada experimento. Además, en ellas se puede ver la llegada de la llama al taladro horizontal colocado en el entorno de los 0.08m del radio de la bomba de combustión esférica, dependiente de la velocidad de combustión.

Mención aparte merece el caso del hidrógeno puro. Lo primero que se puede apreciar es que el máximo de la quimioluminiscencia a la frecuencia de banda a la que emite radiación lumínica los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ se alcanza una vez terminada la combustión, es decir, instantes más tarde de producirse el máximo de presión del proceso. Otra reflexión que se hace el autor en este punto es cómo puede ser que el proceso de combustión del hidrógeno puro pueda arrojar emisiones quimioluminiscente del $\text{CH}\cdot$ cuando en dicho proceso no hay vestigios de átomos de carbono involucrados en el mismo. Este hecho hace pensar que hay otro tipo de emisiones en la longitud de onda centrada en 430nm para detectar la emisión del radical $\text{CH}\cdot$.

Si ahora se representan las emisiones quimioluminiscentes junto con la velocidad de combustión en función del radio de llama y de la temperatura de sin quemados, los resultados se pueden ver en las Fig. 7.16 a la Fig. 7.23.

De nuevo el comportamiento del hidrógeno se comporta como el outlier del conjunto de mezclas metano-hidrógeno-aire. Mientras a alta temperatura el hidrógeno muestra las mayores radiaciones luminiscentes en lo que a las frecuencias centradas en las relativas a los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ se refiere, con un comportamiento diferente al de los resultados del resto de las mezclas, en las que la mezcla con el 75% de hidrógeno muestra las mayores emisiones al mismo radio y temperatura de sin quemados, a baja temperatura los $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ del experimento con hidrógeno puro presenta cuantitativamente las menores emisiones.

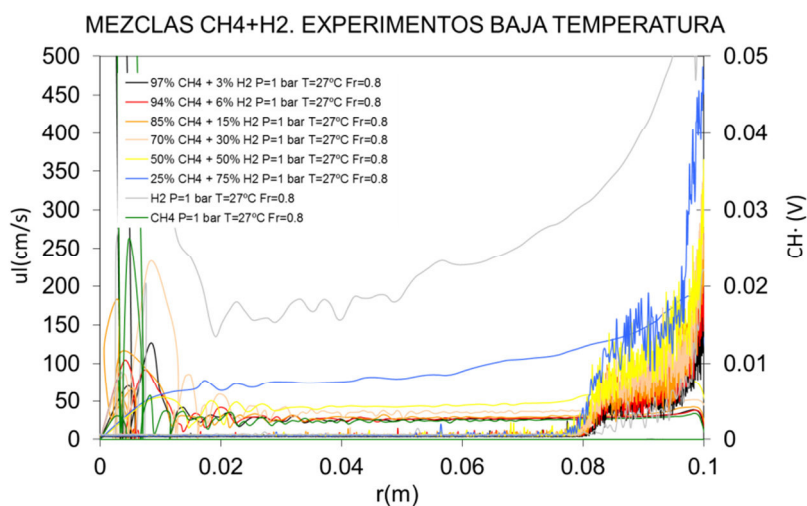


Fig. 7.16 Curvas de quimioluminiscencia del radical $\text{CH}\cdot$ y velocidad de combustión en función del radio de llama obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno a $p_0=1\text{bar}$, $T_0=27^\circ\text{C}$ y $F_r=0.8$

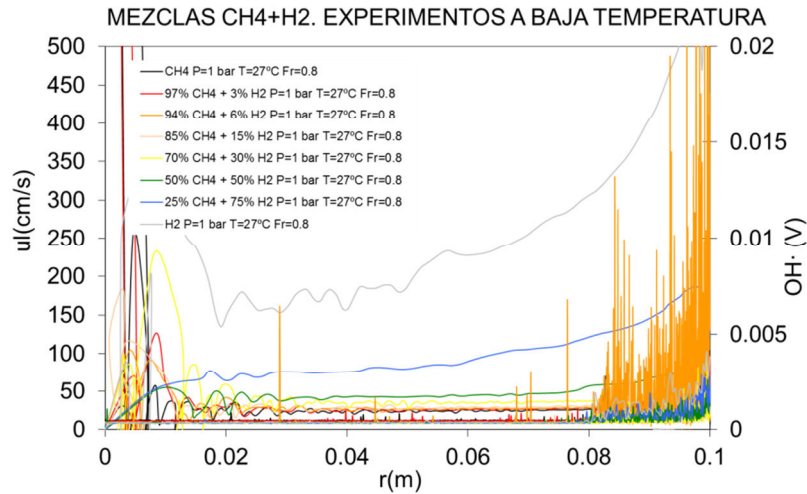


Fig. 7.17 Curvas de quimioluminiscencia del radical $\text{OH}\cdot$ y velocidad de combustión en función del radio de llama obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno a $p_0=1\text{ bar}$, $T_0=27^\circ\text{C}$ y $F_r=0.8$

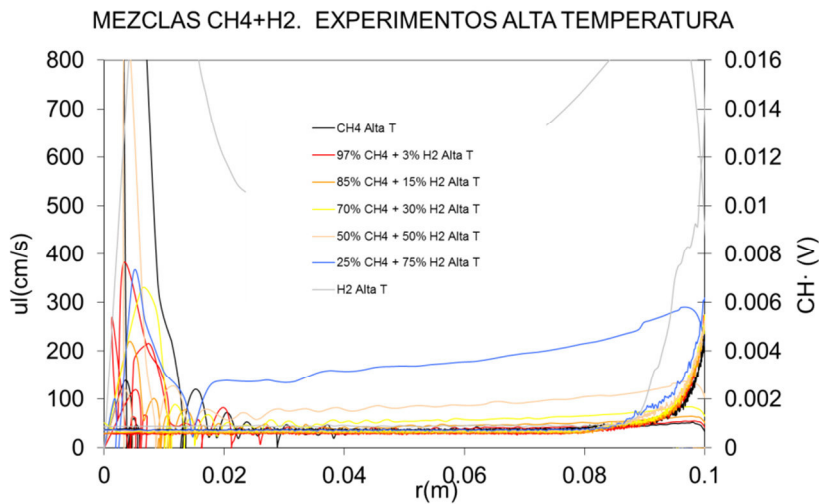


Fig. 7.18 Curvas de quimioluminiscencia del radical $\text{CH}\cdot$ y velocidad de combustión en función del radio de llama obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno en la segunda batería de experimentos a alta temperatura

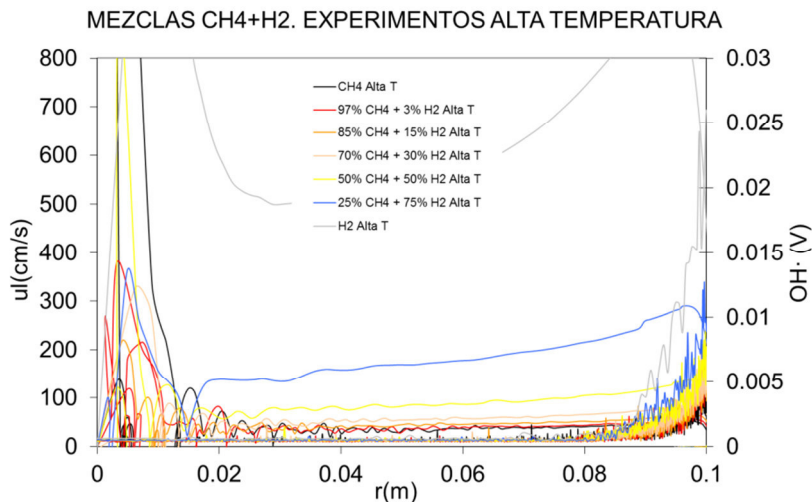


Fig. 7.19 Curvas de quimioluminiscencia del radical $\text{OH}\cdot$ y velocidad de combustión en función del radio de llama obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno en la segunda batería de experimentos a alta temperatura

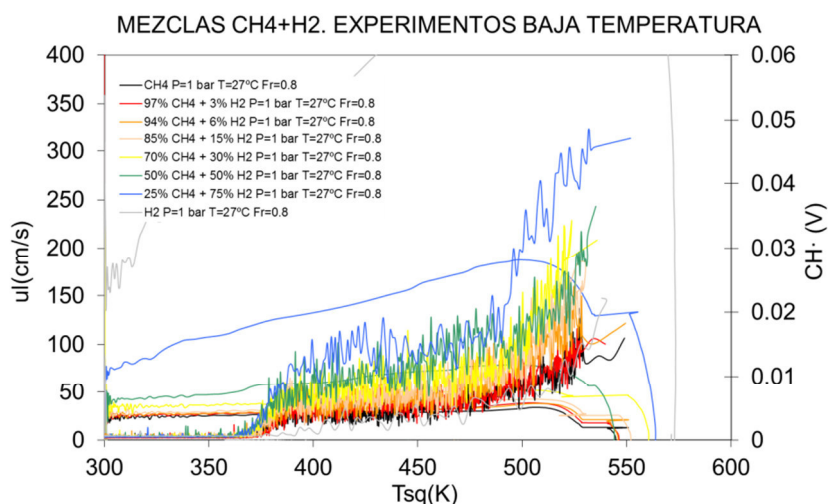


Fig. 7.20 Curvas de quimioluminiscencia del radical CH \cdot y velocidad de combustión en función de la temperatura de sin quemados obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno a $p_0=1\text{bar}$, $T_0=27^\circ\text{C}$ y $F_r=0.8$

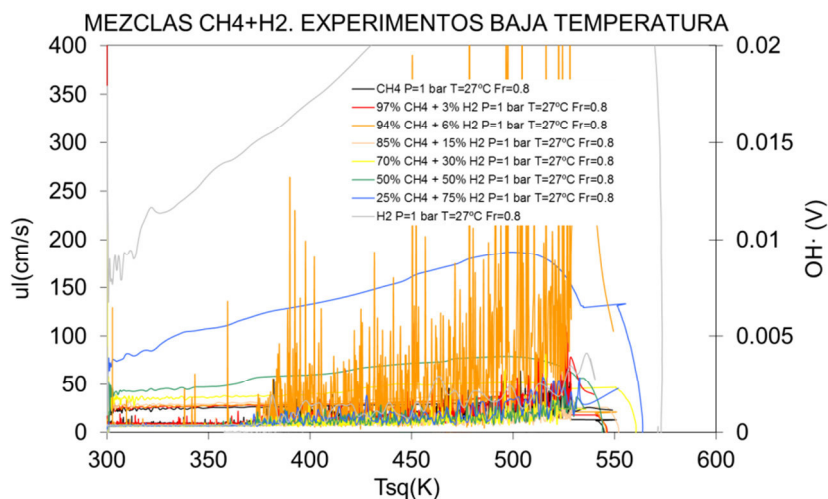


Fig. 7.21 Curvas de quimioluminiscencia del radical OH \cdot y velocidad de combustión en función de la temperatura de sin quemados obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno a $p_0=1\text{bar}$, $T_0=27^\circ\text{C}$ y $F_r=0.8$

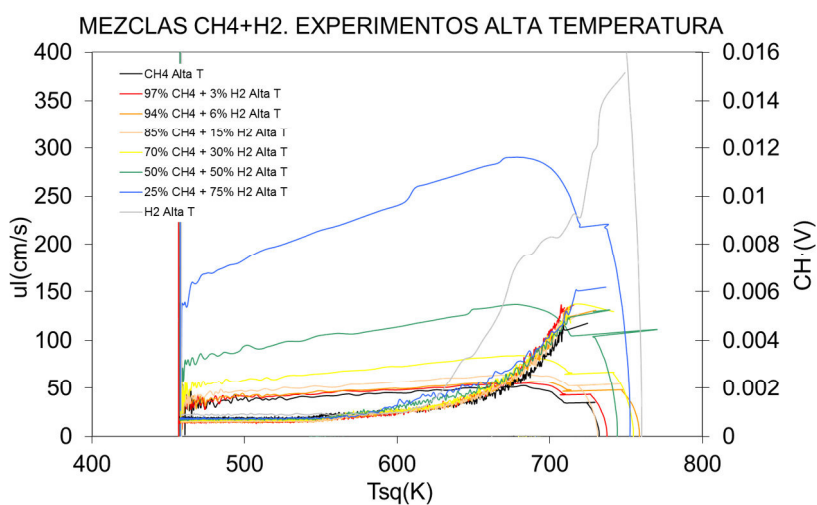


Fig. 7.22 Curvas de quimioluminiscencia del radical CH \cdot y velocidad de combustión en función de la temperatura de sin quemados obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno en la segunda batería de experimentos a alta temperatura

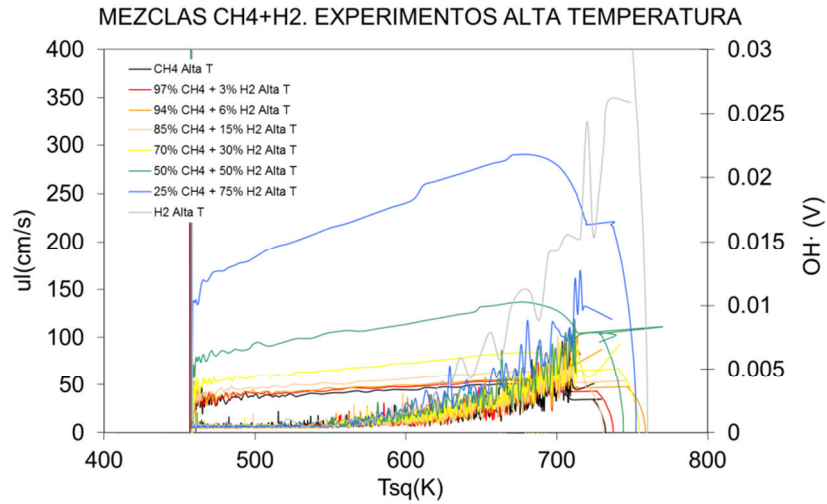


Fig. 7.23 Curvas de quimioluminiscencia del radical $\text{OH}\cdot$ y velocidad de combustión en función de la temperatura de sin quemados obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno en la segunda batería de experimentos a alta temperatura

A la vista de los resultados, parece evidente que el comportamiento del hidrógeno merece un estudio aparte, como demuestra la amplia bibliografía en experimentos y simulación de la combustión del hidrógeno. Una vez recopilados los resultados con mezclas de nheptano-tolueno y de metano-hidrógeno, se presenta una gráfica de la evolución del máximo de las emisiones quimioluminiscentes del $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$, normalizado por la tensión de excitación del fotomultiplicador y el número de moles del combustible, frente a la relación del número de átomo de carbono frente al número de átomos de hidrógeno (ver Fig. 7.24). Se puede ver cómo, sobre todo para el máximo de las emisiones de $\text{CH}\cdot$ normalizadas, el comportamiento del hidrógeno se desvía respecto al comportamiento lineal de las mezclas de combustibles utilizadas a lo largo de estas páginas.

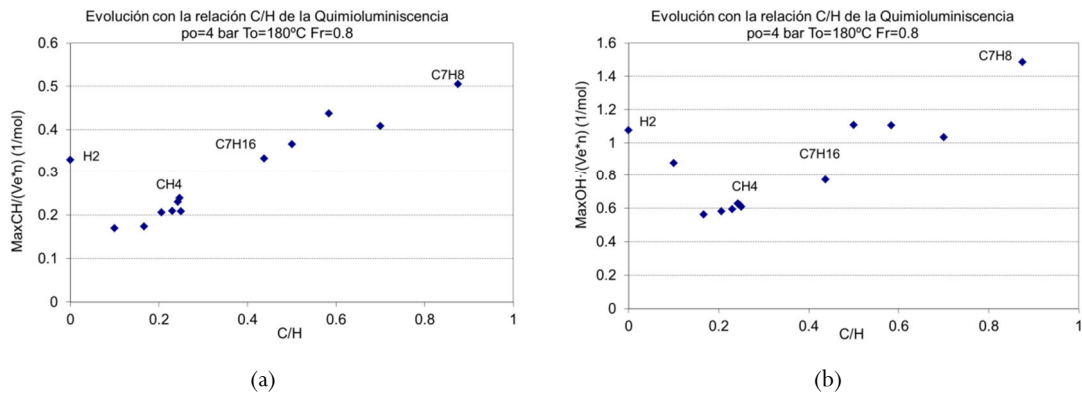


Fig. 7.24 Evolución del máximo de la emisión quimioluminiscente del $\text{CH}\cdot$ (a) y $\text{OH}\cdot$ (b), normalizado con la tensión de excitación del fotomultiplicador y el número de moles del combustible frente a la relación del número de átomos carbono-número de átomos de hidrógeno

7.4 Bibliografía

- [1] O. Nguyen y G. Samuelson, «Effect of discrete pilot hydrogen dopant injection on the lean blowout performance of a model gas turbine combustor,» *ASME Paper 99-GT-359*, 1999.
- [2] S. Bade Shrestha y G. Karim, «Hydrogen as an additive to methane for spark ignition engine applications,» *Proceedings of the 32nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, vol. 2, pp. 910-915, 1997.
- [3] J. Badin y S. Tagore, «Energy path way analysis-a hydrogen fuel cycle framework for system studies,» *International Journal Hydrogen Energy*, n° 22, pp. 389-395, 1997.
- [4] G. von Elbe y B. Lewis, «Theory of ignition, quenching and stabilization of flames of nonturbulent gas mixtures,» *Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, pp. 68-79, 1949.
- [5] D. Dowdy, D. Smith, S. Taylor y A. Williams, «The use of expanding spherical flames to determine burning velocities and stretch effects in hydrogen/air mixtures,» *Twenty-third Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, pp. 325-332, 1990.
- [6] S. Verhelst y T. Wallner, «Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines,» *Progress in Energy and Combustion Science*, n° 35, pp. 490-527, 2009.
- [7] L. Mayo, A review of laminar burning velocity of hydrogen-air mixtures, Universidad de Valladolid: Tesis Doctoral, 2015.
- [8] F. Ma, Y. Wang, M. Wang, H. Liu, J. Wang, S. Ding y S. Zhao, «Development and validation of a quasi-dimensional combustion model for SI engines fuelled by HCNG with variable hydrogen fractions,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 33, pp. 4863-4875, 2008.
- [9] F. Tinaut, A. Melgar, B. Giménez y M. Reyes, «Prediction of performance and emissions of an engine fuelled with natural gas/hydrogen blends,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 36, pp. 947-956, 2011.
- [10] G. von Elbe y B. Lewis, «Comparison of ideal and actual combustion: Anomalous effects; gas vibrations,» *Proceedings of the Symposium on Combustion*, Vols. %1 de %21-2, pp. 220-224, 1948.
- [11] A. Garforth y C. Rallis, «Gas movement during flame propagation in a constant volume bomb,» *Acta Astronáutica*, n° 3, pp. 879-888, 1976.
- [12] A. Dahoe, «Laminar burning velocities of hydrogen-air mixtures from closed vessel gas explosions,» *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, n° 18(3), pp. 152-166, 2005.
- [13] T. Iijima y T. Takeno, «Effects of temperature and pressure on burning velocity,» *Combustion and Flame*, n° 65, pp. 35-43, 1986.
- [14] D. Bradley, R. Hicks, M. Lawes, C. Sheppard y R. Woolley, «The measurement of laminar burning velocities and Markstein numbers for iso-octane-air and iso-octane-n-heptane-air mixtures at elevated temperatures and pressures in an explosion bomb,»

- Combustion and Flame*, n° 115, pp. 126-144, 1998.
- [15] J. Gabano, T. Kageyama, F. Fisson y J. Leyer, «Experimental simulation of engine knock by means of a preheated static combustion chamber,» *Twenty-second Symposium on Combustion/The Combustion Institute*, pp. 447-454, 1988.
- [16] C. Serrano, J. Hernández, C. Mandilas, C. Sheppard y R. Woolley, «Laminar burning behaviour of biomass gasification-derived producer gas,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 33, pp. 851-862, 2008.
- [17] C. Mandilas, M. Ormsby, C. Sheppard y R. Woolley, «Effects of hydrogen addition on laminar and turbulent premixed methane and isooctane-air flames,» *Proceedings of the Combustion Institute*, n° 31, pp. 1443-1450, 2007.
- [18] S. Marley y W. Roberts, «Measurements of laminar burning velocity and Markstein number using high-speed chemiluminescence imaging,» *Combustion and Flame*, n° 141, pp. 473-477, 2005.
- [19] G. Dugger, «Effect of initial temperature on flame speed of methane-air, propane-air and ethylene-air mixtures,» *NACA report*, p. 1061, 1952.
- [20] G. Andrews y D. Bradley, «The burning velocity of methane-air flames,» *Combustion and Flame*, n° 19, pp. 275-288, 1972.
- [21] S. Sharma, D. Agrawal y C. Gupta, «The pressure and temperature dependence of burning velocity in a spherical combustion bomb,» *Eighteenth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 1981.
- [22] G. Tsatsaronis, «Prediction of propagating laminar flames in methane, oxygen, nitrogen mixtures,» *Combustion and Flame*, n° 33, pp. 217-239, 1978.
- [23] A. Garforth y C. Rallis, «Laminar burning velocity of stoichiometric methane-air: pressure and temperature dependence,» *Combustion and Flame*, n° 31, pp. 53-68, 1978.
- [24] D. Liu y R. MacFarlane, «Laminar burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-air-steam flames,» *Combustion and Flame*, n° 49, pp. 59-71, 1983.
- [25] S. Heimel, «Effect of initial mixture temperature on burning velocity of hydrogen-air mixtures with preheating and simulated preburning,» *NACA TN 4156*, 1957.
- [26] M. Ilbas, A. Crayford, I. Yilmaz, P. Bowen y N. Syred, «Laminar-burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-methane-air mixtures: An experimental study.,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 31, pp. 1768-1779, 2006.
- [27] C. Tang, Z. Huang, C. Jin, J. He, J. Wang, X. Wang y H. Miao, «Laminar burning velocities and combustion characteristics of propane-hydrogen-air premixed flames,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 33, pp. 4906-4914, 2008.
- [28] G. Yu, C. Law y C. Wu, «Laminar flame speeds of hydrocarbon+air mixtures hydrogen addition,» *Combustion and Flame*, n° 63, pp. 339-347, 1986.
- [29] V. Di Sarli y A. Di Benedetto, «Laminar burning velocity of hydrogen-methane/air premixed flames,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 32, pp. 637-646, 2007.

- [30] S. Bougrine, S. Richard, A. Nicolle y D. Veynante, «Numerical study of laminar flame properties of diluted methane-hydrogen-air flames at high pressure and temperature using detailed chemistry,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 36, pp. 12035-12047, 2011.
- [31] E. Hu, Z. Huang, J. He, C. Jin y J. Zheng, «Experimental and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane-hydrogen-air flames,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 34, pp. 4876-4888, 2009.
- [32] H. Miao, Q. Jiao, Z. Huang y D. Jiang, «Effect of initial pressure on laminar combustion characteristics of hydrogen enriched natural gas,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 33, pp. 3876-3885, 2008.
- [33] Z. Huang, Y. Zhang, K. Zeng, B. Liu, Q. Wang y D. Jiang, «Measurements of laminar burning velocities for natural gas-hydrogen-air mixtures,» *Combustion and Flame*, n° 146, pp. 302-311, 2006.
- [34] T. Tahtouh, F. Halter, E. Samson y C. Mounaïm-Rouselle, «Effects of hydrogen addition and nitrogen dilution on the laminar flame characteristics of premixed methane-air flames,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n° 34, pp. 8329-8338, 2009.
- [35] R. Hermanns, Laminar burning velocities of methane-hydrogen-air mixtures, Universiteit Eindhoven: Tesis doctoral , 2007.
- [36] F. Coppens, J. de Ruyck y A. Konnov, «Effects of hydrogen enrichment on adiabatic burning velocity and NO formation in methane+air flames,» *Therm Fluid Science*, n° 31(5), pp. 437-444, 2007.
- [37] F. Halter, C. Chauveau, N. Djebaili-Chaumeix y I. Gökalp, «Characterization of the effects of pressure and hydrogen concentration on laminar burning velocities of methane-hydrogen-air mixtures,» *Proceedings of Combustion Institute*, n° 30, pp. 201-208, 2005.
- [38] K. Tanoue, S. Goto, F. Shimada y T. Hamatake, «Effects of hydrogen addition on stretched premixed laminar methane flames. 1st report, effects on laminar burning velocity,» *Trans Jpn Soc Mech Eng*, n° 69, pp. 162-168, 2003.
- [39] C. Sun, C. Sung, L. He y C. Law, «Dynamics of weakly stretched flames: quantitative description and extraction of global flame parameters,» *Combustion and Flame*, n° 118, pp. 108-128, 1999.
- [40] S. Taylor, The University of Leeds: PH.D. dissertation, 1991.
- [41] D. Dowdy, D. Smith, S. Taylor y A. Williams, «The use of expanding spherical flames to determine burning velocities and stretch effects in hydrogen/air mixtures,» *Proceedings of Combustion Institute*, n° 23, pp. 325-332, 1991.
- [42] F. Takahashi, M. Mizomoto y S. Ikai, «Alternative energy sources,» *Proc Miami Int Conf Alter Energy*, n° 5, pp. 447-457, 1983.
- [43] G. Smith, D. Golden, D. Frenklach, N. Moriarty, B. Eiteneer y M. Goldenberg, «http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/releases.html/,» 2011.
- [44] H. Wang, X. You, A. Joshi, S. Davis, A. Laskin y F. Egolfopoulos, «http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm/,» 2011.
- [45] A. Konnov, «<http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>,» 2011.

- [46] J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov y F. Dryer, «<http://www.princeton.edu/-combust/database/files/other/>,» 2011.
- [47] J. Ballester, R. Hernández, A. Sanz, A. Smolarz, J. Barroso y A. Pina, «Chemiluminescence monitoring in premixed flames of natural gas and its blends with hydrogen,» *Proceedings of the Combustion Institute*, n° 32, pp. 2983-2991, 2009.

CAPÍTULO 8

Conclusiones y trabajos futuros

8.1 Conclusiones	278
8.1.1 Conclusiones generales	278
8.1.2 Conclusiones particulares	279
8.2 Trabajos futuros	282

“Nothing is real and nothing to get hung about. Strawberry fields forever”

John Lennon

“Ahora me conozco mejor a mí mismo y cuanto he hecho. Sé lo que quiero de mí y de los demás. En mi corazón tengo la total certeza de que no existen metas regaladas. A esta conclusión he llegado, más allá de las cimas alcanzadas, de los lugares explorados y de los éxitos obtenidos”

Walter Bonatti

8.1 Conclusiones

El periodo de investigación durante el que se ha dilatado esta tesis doctoral ha servido al autor para recopilar conocimiento acerca del comportamiento de mezclas de combustibles ante la combustión en recipientes a volumen constante, conocimiento que se va a tratar de recoger en estas últimas páginas indicando una serie de conclusiones generales y particulares.

8.1.1 Conclusiones generales

Si se analizan los objetivos que se marcaron al comienzo de este trabajo, se puede concluir que se han alcanzado los siguientes hitos:

- Se ha consultado una serie de referencias bibliográficas que han permitido estudiar y comprender los conceptos fundamentales en los que se sustenta el proceso de combustión de mezclas combustibles, lo que ha posibilitado sentar las bases para profundizar en aspectos más complejos de dicho proceso. La literatura que se ha recogido en estas páginas ha permitido abordar la **teoría de la combustión, su clasificación y aspectos fundamentales, el desarrollo de la quimioluminiscencia** así como la **definición de la velocidad de combustión y la metodología experimental para su obtención**, analizando las ventajas e inconvenientes de las técnicas de experimentación utilizadas en este trabajo en relación a las utilizadas históricamente por otros autores. Por otra parte, se han respaldado los capítulos de resultados con los obtenidos por otros autores a fin de apoyar la validez de las conclusiones obtenidas.
- Se ha modificado la **bomba de combustión esférica a volumen constante** del grupo *MYER* de la *Universidad de Valladolid* para trabajar con combustibles líquidos utilizando el método de presiones parciales y registrar la evolución de la quimioluminiscencia, obteniéndose una metodología adecuada para conseguir una repetitividad confiable, de forma que se registren simultáneamente la evolución de la presión y de las emisiones quimioluminiscentes durante el mismo proceso.
- Se ha trabajado sobre el **modelo de diagnóstico del proceso de combustión** existente en el grupo de Motores y Energías Renovables de la *UVa* para adecuarlo a las necesidades que el autor tenía en el momento de la elaboración de los trabajos que se muestran en estas páginas. Con la ayuda del modelo se ha podido extraer parámetros característicos de la combustión de una determinada mezcla combustible a partir de la curva de presión obtenida durante el proceso.
- Se ha comparado **dos metodologías diferentes de obtención de la velocidad de combustión**, una de ellas utilizando la evolución de la presión y la otra la del radio de llama a lo largo del proceso de combustión, apreciando las ventajas e inconvenientes de cada método.
- Se han seleccionado las **condiciones iniciales de experimentación** de tal manera que la instalación sobre las que se llevan a cabo puedan soportar las evoluciones de presión y temperatura que tienen lugar durante el proceso de combustión y a la vez que sean características de las **alcanzadas en motores térmicos**. Estas condiciones (a veces denominadas por el término en inglés *engine-like conditions*) se consideran de forma general hasta valores de la presión de 50bar y de la temperatura de 900K (referida a la mezcla sin quemar).
- Se ha estudiado los procesos de combustión de **mezclas de combustibles líquidos** (nheptano-tolueno) y de **combustibles gaseosos** (metano-hidrógeno) con el método de la presión analizando el efecto que tiene sobre la velocidad de combustión y la radiación

quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ el porcentaje de cada componente en la mezcla y la evolución con las condiciones iniciales.

- Se han aplicado **métodos estadísticos** que han permitido valorar y ordenar la información obtenida de los experimentos llevados a cabo por el autor, así como calcular expresiones matemáticas en función de la presión, temperatura y dosado relativo que sean representativas de los valores de la velocidad de combustión para dichas condiciones.
- Se ha diseñado una **nueva bomba de combustión** que aporte versatilidad a futuras investigaciones del grupo *MYER* de la *UVa*, aunando el conocimiento obtenido por el autor con la experiencia en otros grupos de combustión y la bibliografía relacionada (ver Anexo II).

8.1.2 Conclusiones particulares

Como conclusiones más específicas que se desprenden de los trabajos llevados a cabo esta tesis doctoral:

SOBRE LOS MÉTODOS EXPERIMENTALES:

- El autor ha tenido la oportunidad de trabajar con **dos instalaciones experimentales diferentes** y comparar los resultados obtenidos en ambas: la **primera**, la mencionada bomba de combustión esférica a volumen constante del grupo *MYER* de la *Universidad de Valladolid*, utilizando el **método de medir la presión** desarrollada durante la combustión para a partir de la misma calcular la velocidad de combustión; la **segunda**, una bomba cilíndrica a volumen constante utilizada en el grupo de combustión de *The University of Leeds* para **obtener la velocidad de combustión con técnicas ópticas Schlieren** a partir del registro de la evolución del radio de llama.
- En la instalación con el método de la presión, el rango de datos utilizados comienza en aquellos puntos en los que la presión ha subido un determinado valor, lo que permite obviar la primera parte afectada por la energía de encendido de la chispa. Además, se pueden alcanzar presiones máximas mayores que en método Schlieren, por no hacer uso de delicados accesos ópticos, susceptibles de romperse por fatiga térmica. Sin embargo, el método no permite eliminar los efectos del *stretch* de forma evidente en el cálculo de la velocidad de combustión.
- El **método óptico Schlieren** desarrollado en *The University of Leeds* por el contrario permite estudiar visualmente la evolución de la llama, observándose el inicio de *cracks* precursores de la *celularidad*, así como eliminar el efecto del *stretch* del cálculo final de la velocidad de combustión, si bien no se pueden alcanzar presiones tan altas como en el método de la presión velando por la conservación de los accesos ópticos.
- Las señales de presión y de la evolución del radio de llama obtenidas respectivamente en ambos procesos han sido tratadas e introducidas como entradas de sendos modelos de diagnóstico para caracterizar la combustión de los experimentos particulares, obteniéndose a partir del **modelo de diagnóstico** de la *UVa* modificado por el autor además de la velocidad de combustión, parámetros tales como las temperaturas de quemados y sin quemados, la fracción de masa quemada y la fracción de calor liberado.
- Se ha tenido la oportunidad de **comparar resultados** de experimentos con nheptano llevados a cabo **en ambas instalaciones** en las mismas condiciones iniciales, comprobándose que ambas técnicas proporcionan resultados de la velocidad de combustión convergentes. Además, este resultado ha permitido validar la metodología utilizada en el grueso de los experimentos mostrados a lo largo de esta tesis doctoral, que son los llevados a cabo en la bomba de combustión esférica de la *UVa*, pudiendo confiar de esta manera en los resultados obtenidos por esta técnica.

SOBRE LOS REGÍMENES DE LAS VELOCIDADES DE COMBUSTIÓN:

- Las **llamas reales** están afectadas por una serie de **inestabilidades** que modifican las velocidades de combustión que tendría esa combustión idealmente. Se han recopilado los parámetros que caracterizan el proceso de combustión y su velocidad calculada por métodos ópticos Schlieren, analizando los efectos del *stretch* y las inestabilidades sobre esa velocidad de combustión.
- Se han estudiado los parámetros de la combustión estimados a partir de técnicas Schlieren, tales como la **longitud de Markstein** L_q , la **relación entre la densidad de sin quemados y la de quemados** σ , el **espesor de llama** δ , el **radio crítico de comienzo de la celularidad** r_{crit} , el **stretch** Γ , etc, observándose cómo el desarrollo de la celularidad, identificada por la aparición de un “abultamiento” sobre la curva de la misma, que en este trabajo se ha denominado *zona de transición de régimen laminar a régimen celular*, acelera la velocidad de combustión en todos los casos una vez que la llama se libera de los efectos del *stretch*, tal y como se comprueba en los experimentos mostrados a lo largo de la investigación.

SOBRE LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN DE LAS MEZCLAS NHEPTANO-TOLUENO:

- Se han ensayado **cinco mezclas de nheptano y tolueno** en la bomba de combustión esférica de la *UVA*, partiendo del nheptano puro y aumentando el contenido de tolueno en la mezcla un 25% cada vez, hasta llegar a realizar experimentos con tolueno puro en condiciones que no se han encontrado en la bibliografía.
- Dado que las velocidades de combustión del nheptano y tolueno son similares, si bien la del tolueno es menor, se entiende que las sucesivas mezclas combustibles con estos dos componentes presenten menores velocidades de combustión proporcionalmente a medida que se va aumentando el porcentaje de tolueno en la mezcla, siendo, por tanto, importante tener un **método de llenado de la bomba de combustión exacto y repetitivo**.
- La **repetitividad del método de llenado** se ha comprobado en diversas condiciones iniciales y con diversos dosados y proporciones de combustibles. Este exhaustivo estudio de repetitividad de los experimentos, muestra dispersiones no mayores del 3.5% en los ensayos llevados a cabo variando las condiciones iniciales de experimentación, a fin de estudiar la variación de la presión, velocidad de combustión y quimioluminiscencia de los radicales $CH\cdot$ y $OH\cdot$ con las mismas.
- Se ha comprobado que la **velocidad de combustión de las mezclas nheptano-tolueno** aumenta cuando se reduce la **presión** o se incrementa la **temperatura**. Para el **dosado** relativo, en el rango de experimentación propuesto, la velocidad de combustión es estrictamente creciente con el dosado, si bien la bibliografía muestra que es a partir de dosados relativos de 1.1, extremo superior del rango de experimentación de este trabajo, cuando la velocidad de combustión empieza a decrecer.
- Se ha evaluado en los experimentos con mezclas de nheptano-tolueno cómo, con el 5% de la fracción de masa quemada, el frente de llama ha **recorrido el 60% del radio** de la bomba de combustión esférica. Esto es concordante con los resultados de los experimentos con técnicas Schlieren en donde al registrar simultáneamente la presión y la posición del frente de llama, cuando no se había detectado aún un aumento significativo de la presión la llama ya había recorrido el 60% del radio de la cámara de combustión (hecho en el que se basa la técnica Schlieren para llevar a cabo las hipótesis en su cálculo de la velocidad de combustión).

- Se ha estudiado el desarrollo de la **celularidad** de las mezclas de nheptano-tolueno, determinándose que el aumento de la **presión** inicial adelanta la aparición de la misma, si bien la **temperatura** tiene poca influencia sobre el valor del radio crítico al cual aparece la inestabilidad. Con respecto al **dosado** relativo, en los experimentos llevados a cabo con mezclas de estos dos hidrocarburos, la *celularidad* es favorecida con el aumento del dosado relativo, si bien esta tendencia es justamente la contraria en hidrocarburos de cadena corta como el metano según muestra la bibliografía consultada.
- A partir de los resultados cuantitativos obtenidos de los experimentos en la bomba de combustión de volumen constante, se han calculado **correlaciones de la velocidad de combustión** de las mezclas de nheptano-tolueno usando la forma propuesta por Metgalchi y Keck, que particularizan la velocidad de combustión para una determinada presión, temperatura y dosado relativo dados del rango de validez de la correlación. Para este propósito, el método de presión elegido para elaborar los experimentos en esta tesis doctoral es el más adecuado, ya que de la bomba esférica a volumen constante se obtiene, con el correspondiente modelo de diagnóstico anteriormente citado, un alto número de valores de la velocidad de combustión para el mismo número de parejas (p, T_{sq}).
- En un primer momento, se dividieron los puntos de las curvas de la velocidad de combustión, según el dosado relativo, en **régimen laminar, zona de transición y régimen celular** a fin de obtener correlaciones puras para cada régimen. Sin embargo, en vistas de que la zona laminar era poco representativa en relación a la población de puntos de velocidad de combustión, se optó por definir una **velocidad de combustión aparente** que incluyera todos los datos de velocidad de combustión independientemente de a qué régimen perteneciesen. Esta generalización se puede llevar a cabo ya que el tránsito de un régimen a otro se observa continuo y sin grandes variaciones. Esta velocidad aparente de combustión permite calcular la **tasa de masa quemada** (tasa de combustión) utilizando la densidad de la mezcal sin quemar y la superficie del frente de llama supuesto liso (sin aumento de superficie por celularidad e inestabilidades).
- Las correlaciones así obtenidas vienen acompañadas de su rango de validez para la presión, temperatura y dosado relativo, de las estimaciones del error estándar y del parámetro R^2 , el cual alcanza valores en torno a 99%, lo cual da una idea de lo acertada de la correlación calculada. La representación gráfica de los resultados experimentales con los de las correlaciones obtenidas para las distintas mezclas ensayadas muestra **un buen ajuste en todos los casos**.
- Analizando los resultados de la correlación de la velocidad de combustión aparente, el **exponente α** de la **temperatura** es siempre positivo, mientras que el **exponente β** asociado a la **presión** es negativo, siendo consistente con el hecho de que la velocidad de combustión aumenta con la temperatura y decrece con la presión. Para valorar en mayor medida la representatividad de las correlaciones, se aplica el método de la **validación cruzada** cogiendo muestras con el 80% de los datos de la velocidad de combustión durante veinte repeticiones, método que proporciona también los buenos resultados de las correlaciones de la velocidad de combustión aparente.
- Se ha analizado la **morfología de las emisiones quimioluminiscentes de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$** con la variación de la presión y temperatura iniciales y dosado relativo, y el porcentaje de tolueno en la mezcla con nheptano, comprobándose cómo los máximos temporales de la quimioluminiscencia, en consonancia con los máximos de las tasas de fracción de calor liberado, crecen con la presión inicial y el dosado relativo, pero, sin embargo, no se aprecia ningún efecto destacable con la temperatura inicial, mientras que, a medida que aumenta el contenido en tolueno, los máximos también lo hacen, máximos que se alcanzan con la misma pendiente para las cinco mezclas.

SOBRE LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN DE LAS MEZCLAS METANO-HIDRÓGENO:

- Los experimentos con mezclas de metano e hidrógeno se han realizado con el propósito de observar, a **condiciones ambiente y dosado relativo 0.8**, la influencia del contenido de hidrógeno, con una alta velocidad de combustión, en el metano, cuya velocidad de combustión es conocida por ser una de las menores de entre los hidrocarburos, aumentando el contenido de hidrógeno en pequeñas proporciones en un primer momento, para luego ir aumentando ese contenido hasta comparar con experimentos a las mismas condiciones con hidrógeno puro.
- En una segunda etapa y buscando ampliar el rango de experimentación de las condiciones ensayadas, se hicieron experimentos a las condiciones iniciales que corresponden a aquellas que se sitúan en los últimos estadios de las curvas adiabáticas de los experimentos llevados a cabo en condiciones ambiente (más **próximas a las condiciones de motor**). Los resultados están en línea con otros publicados en la bibliografía, tanto de carácter experimental como resultados de modelos de cálculo.
- Las velocidades de combustión de las mezclas de metano-hidrógeno van creciendo progresivamente a medida que aumenta el **contenido de hidrógeno** en la mezcla ensayada, contenido que promueve la aparición de inestabilidades. Así se ha constatado que hasta porcentajes de 40% de hidrógeno, el incremento de la velocidad de combustión de la mezcla metano-hidrógeno es proporcional con la concentración de hidrógeno, mientras que a porcentajes mayores del 40%, esa relación se hace pseudo-exponencial. Cabría llevar a cabo un estudio más profundo sobre el efecto del *stretch* en la desviación de los resultados de la velocidad de combustión de las mezclas de metano-hidrógeno con el porcentaje de este último en la mezcla con respecto a los datos encontrados en la literatura.
- Las emisiones quimioluminiscentes de los **radicales CH· y OH·** coinciden con los máximos temporales de las curvas de presión y de la fracción de calor liberado, y, en los experimentos con mezclas de metano e hidrógeno, aumentan a medida que lo hace el contenido de hidrógeno en la mezcla. Sin embargo, no se tiene una explicación para la aparición de emisión a las frecuencias características del CH· para los experimentos con hidrógeno puro.
- Para los combustibles y mezclas con las que se ha experimentado, se ha obtenido una **relación lineal entre el máximo de las emisiones del CH·** normalizadas por la tensión de excitación del fotomultiplicador y el número de moles del combustible frente a la **relación C/H** entre el número de átomos de carbono y el número de átomos de hidrógeno de cada combustible ensayado.

8.2 Trabajos futuros

Ya para acabar, el autor expone una serie de puntos que a su modesto entender serían susceptibles de mayor dedicación.

- De los experimentos con las mezclas de metano e hidrógeno se desprende que los experimentos de combustión con hidrógeno merecen un estudio exclusivo como así atestigua la amplia bibliografía al respecto. Sería interesante conocer la explicación de por qué las combustiones de hidrógeno sin presencia de hidrocarburos presentan emisiones quimioluminiscentes a la frecuencia del radical CH·.
- Se ha representado la posible relación lineal entre el máximo de la emisión quimioluminiscente, normalizado con la tensión de excitación del fotomultiplicador y el número de moles de combustible, frente a la relación del número de átomos de carbono y

el número de átomos de hidrógeno para los combustibles ensayados durante este trabajo. Podría ser de utilidad extender este estudio a otros combustibles para poder afirmar con mayor rotundidad la validez de esta afirmación.

- La nueva cámara de combustión diseñada en el Anexo II abre un amplio campo de actuación para extender los estudios del grupo de motores y energías renovables de la *UVA*, pudiéndose orientar a estudios de autoencendido, a cálculos de la velocidad de combustión o a la observación del desarrollo de inestabilidades de llama a través de técnicas ópticas.

ANEXO I

Cálculo de la resistencia mecánica del nuevo acceso óptico para la bomba de combustión esférica de la UVa

AI.1 Cálculo de la resistencia mecánica del acceso óptico.....	286
AI.2 Bibliografía.....	291

“Hay demasiado énfasis en el éxito y en el fracaso y muy poco en cómo la persona progresa a través del esfuerzo. Disfruta del viaje, disfruta cada momento y deja de preocuparte por la victoria y la derrota”

Matt Biondi (nadador)

AI.1 Cálculo de la resistencia mecánica del acceso óptico

Uno de los aspectos críticos al diseñar los taladros a mecanizar en la tapa de la esfera que iban a albergar los accesos ópticos era elegir el diámetro de los mismos de tal forma que, contando con las dimensiones disponibles en el mercado, se debería buscar un equilibrio entre el coste económico y la resistencia mecánica de las ventanas una vez que se tiene impuesta la geometría de la instalación. Atendiendo a esta última limitación, dado que no se podían introducir ventanas de cualquier dimensión debido al poco espesor de pared de la tapa y que cada taladro llevado a cabo para este fin debe acoger dos juntas de vitón y una arandela de acero inoxidable, así como la propia ventana y un número de filetes de rosca del perno suficientes como para que todo el conjunto quede adecuadamente fijado, el proveedor podría suministrar dos tipos de cristales en cuanto a dimensiones se refiere:

1. Cristal cilíndrico de cuarzo de 7.75mm de diámetro y 4mm de espesor.
2. Cristal cilíndrico de cuarzo de 0.5" (12.67mm) de diámetro y 0.375" (9.5mm de espesor)

Teniendo en cuenta las características del cuarzo y alto coste del material óptico, esa diferencia en el tamaño se traducía en un significativo aumento del coste de la segunda de las ventanas con respecto a la primera. Esto, unido a las limitaciones de espacio anteriormente citadas hizo pensar en escoger la primera de las ventanas siempre que diera servicio a las exigentes sollicitaciones mecánicas que se dan durante la combustión en la bomba. Para ello se ha elaborado un estudio de elementos finitos de ambos cristales de cuarzo de acuerdo a las condiciones alcanzadas durante la combustión y atendiendo a las características particulares del cuarzo utilizando para el software comercial *ALGOR*. Antes de detallar la elaboración del estudio se exponen las propiedades del cuarzo fundido SiO_2 [1]:

- Propiedades físicas
 - Absorción de Agua-saturación: 0%
 - Densidad=2.2gcm⁻³
 - Gama de transmisión óptica útil=180-2500mm
 - Índice refractivo=1.46
 - Porosidad aparente=0%
- Propiedades mecánicas
 - Módulo de tracción=72-74GPa
 - Resistencia a la cizalla=1100MPa
 - Resistencia a la tracción=48MPa
- Propiedades térmicas
 - Calor específico a 25°C=670-740JK⁻¹kg⁻¹
 - Punto de fusión=1715°C
 - Temperatura máxima de utilización continua=1100-1400°C
- Resistencia química
 - Ácidos-concentraciones=buena
 - Ácidos-diluidos=buena
 - Alcalis=aceptable
 - Halógenos=buena
 - Metales=aceptable

Tanto las propiedades físicas, térmicas como químicas indican que el cuarzo es un material apto para la aplicación bajo las condiciones de la cual se le quiere utilizar, destacándose

de entre esas propiedades la temperatura máxima de utilización continua, observándose que es muy superior a la que se le va a someter.

A continuación se describe la simulación en elementos finitos del problema. Se ha de recordar la disposición geométrica que se ha diseñado para la colocación del cristal a fin de comprender el planteamiento del problema (ver Fig.AI.1)

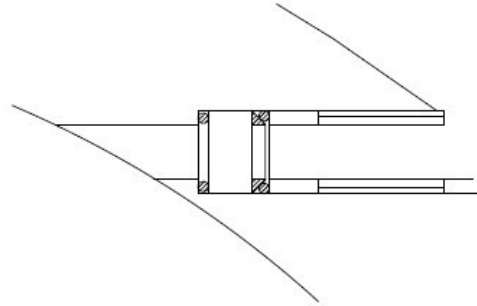


Fig.AI.1 Disposición geométrica del cristal

El cristal se encuentra atrapado entre la presión ejercida por el perno roscado en la tapa de la esfera y transmitido al cristal por una arandela de acero y su correspondiente asiento de vitón y el comienzo del estrechamiento del taladro, ya que en ambos casos considerados el diámetro del cristal va a ser mayor que el del taladro que comunica directamente con el interior de la esfera y mecanizado así con el doble propósito de estabilizar el conjunto y protegerlo al mismo tiempo de las condiciones extremas producidas durante los ensayos dentro de la cámara de combustión. Dicho esto, se pensó simular el montaje simplificándolo a un cilindro elaborado con software de diseño tridimensional (*Solidworks*) y de dimensiones las de los cristales entre los que se opta, mallándose y atribuyéndole las propiedades del cuarzo, sometiéndole a una fuerza distribuida representativa de la alta presión que sufrirá el cristal durante los ensayos de combustión (150bar) y a unas condiciones de contorno representativas del montaje. En cuanto a estas últimas, se han elegido de tal forma que los desplazamientos y los giros en las direcciones correspondientes queden liberados o restringidos según corresponda (ver Fig.AI.2), teniendo siempre cuidado en no hacer la estructura hiperestática, es decir, que la estructura esté en equilibrio pero las ecuaciones de la estática resulten insuficientes para determinar todas las fuerzas internas o reacciones, contando siempre con una estructura isostática. Es decir, según las ecuaciones de la estática se debe cumplir que la resultante de las fuerzas y momentos debe ser nula:

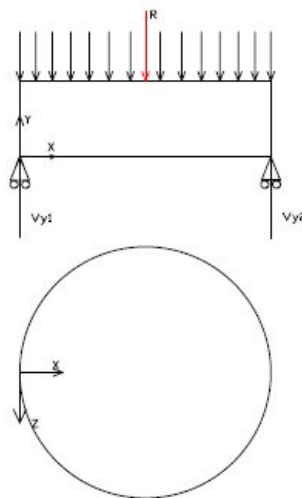


Fig.AI.2 Esquema isostático del cristal

$$\sum F = 0 \quad \text{AI.1}$$

$$\sum M = 0 \quad \text{AI.2}$$

Atendiendo a estas premisas y a la configuración del montaje, se ha impedido el desplazamiento y el giro en la dirección Y, de tal forma que se tengan únicamente dos incógnitas perfectamente resolubles con un sistema de dos ecuaciones como el que se muestra a continuación:

$$R + V_{y1} + V_{y2} = 0 \quad \text{AI.3}$$

$$R \cdot \frac{\Phi}{2} + V_{y2} \cdot \Phi = 0 \quad \text{AI.4}$$

donde R es la resultante de las fuerza distribuida aplicada sobre el centro de gravedad del cristal y V_{y1} y V_{y2} son las reacciones en los apoyos de la estructura que aquí se ha intentado asemejar a una barra con el objetivo de dar una visión esquematizada de la problemática del caso pero sin que por ello se deba perder de vista el carácter tridimensional del problema. El esquema ya mallado en ALGOR queda como se muestra en la Fig.AI.3.

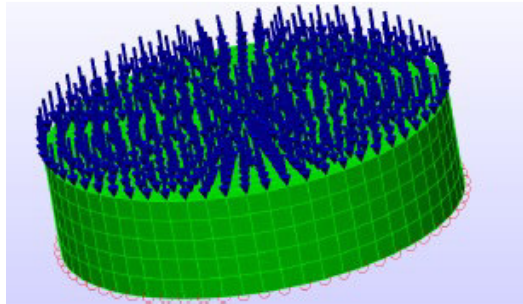


Fig.AI.3 Mallado, fuerzas y condiciones de contorno del esquema simulado en ALGOR

El resultado de la simulación devuelve los siguientes resultados:

1. Cristal $\Phi=7.75\text{mm}$ y $e=4\text{mm}$

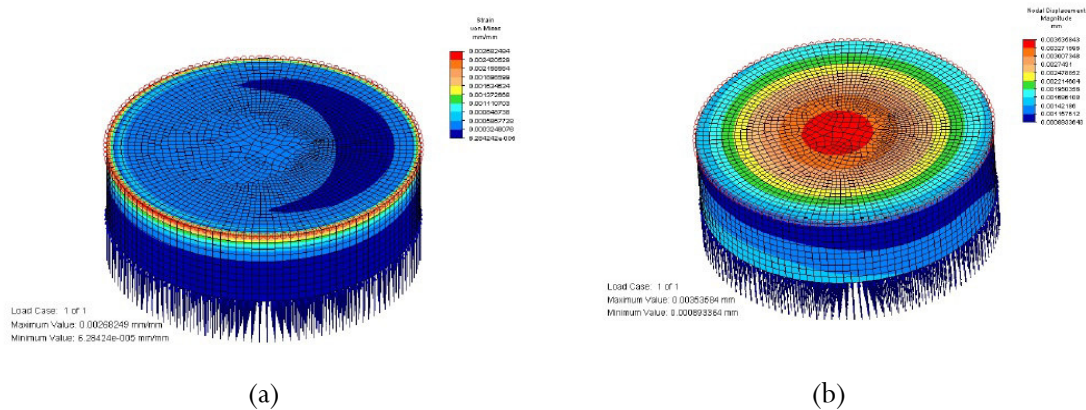


Fig.AI.4 Presión concentrada en toda la cara del cristal 1 (a) y desplazamientos en cara empotrada del cristal 1 (b)

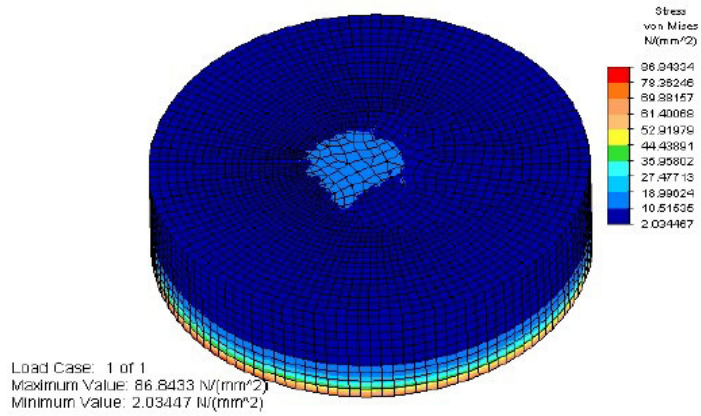


Fig.AI.5 Tensiones en cara de fuego cristal 1

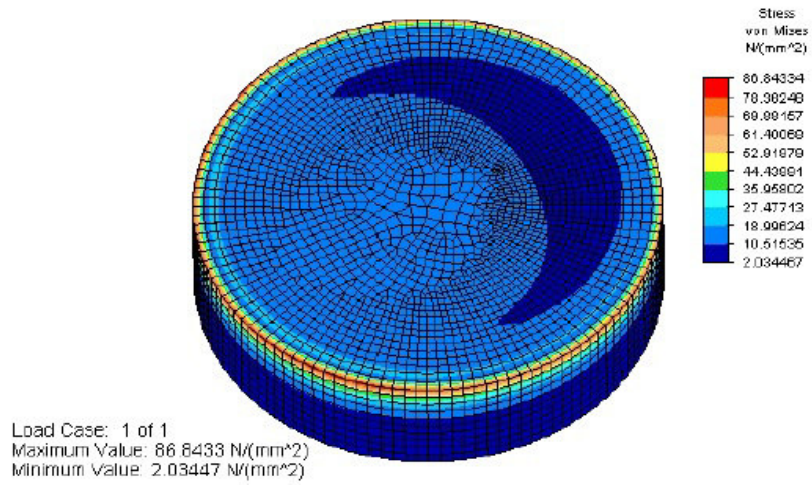


Fig.AI.6 Tensiones en cara empotrada cristal 1

2. Cristal $\Phi=0.5''$ y $e=0.375$

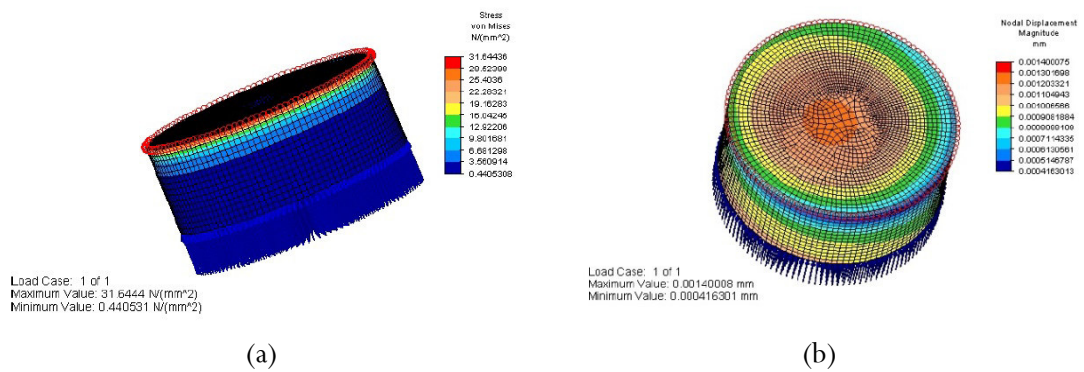


Fig.AI.7 Presión concentrada en toda la cara del cristal 2 (a) y desplazamientos en cara empotrada del cristal 2 (b)

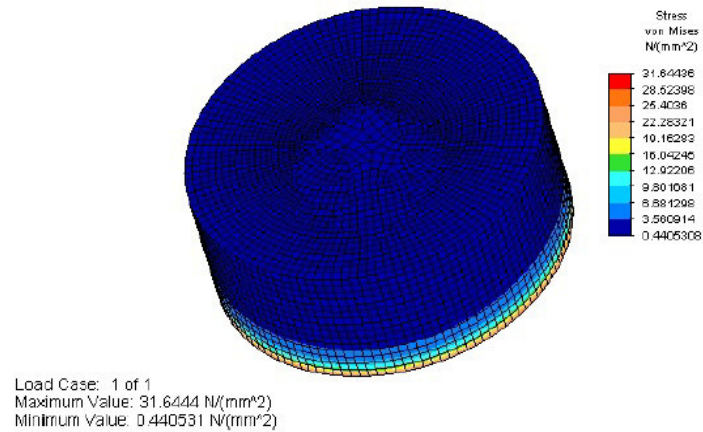


Fig.AI.8 Tensiones en cara de fuego cristal 2

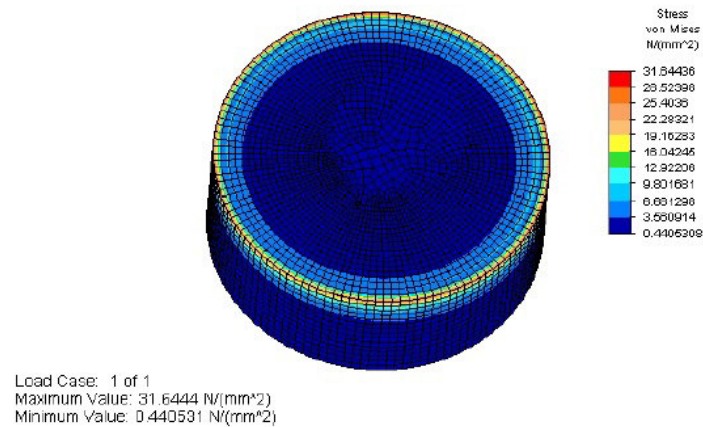


Fig.AI.9 Tensiones en cara empotrada cristal 2

Como se puede ver en los resultados de los diagramas de esfuerzos de ambos cristales en ningún caso se superará el límite de fluencia del cuarzo, es decir, para el caso del primer cristal (el más crítico en cuanto a tensiones sufridas) en la cara denominada de fuego (por ser la que está en contacto directo con los gases del interior de la esfera) solicitada a esfuerzos de tracción las tensiones nunca superarán la resistencia a la tracción ($48\text{MPa}=48\text{N/mm}^2$) alcanzándose su máximo alrededor de 30N/mm^2 en la parte central de la cara. Para el caso de la cara empotrada (la que está en contacto con el perno) solicitada a compresión nunca se alcanzarán los 1100MPa del límite de fluencia a compresión viéndose que los máximos son alcanzados en el empotramiento.

Todo esto hace concluir que ambos cristales serán aptos para resistir mecánicamente las exigencias de la combustión en el interior de la cámara de combustión, optándose, por tanto, por el primero de los cristales, es decir, el de menores dimensiones y menor precio (Cristal $\Phi=7.75\text{mm}$ y $e=4\text{mm}$).

Para concluir, se ha de decir que una vez mecanizadas las modificaciones de la instalación y siendo ésta nuevamente puesta en servicio se comprobó cómo los cristales, tras soportar las exigentes condiciones y el gran choque térmico durante un número razonable ensayos, se rompían debido a fatiga térmica y mecánica, siendo, por otra parte, una consecuencia esperada ya que en las condiciones de presión y temperatura en la que se desarrollan los experimentos de autoencendido cualquier acceso óptico de las dimensiones indicadas tiene una vida útil limitada.

AI.2 Bibliografía

- [1] Goodfellow, «www.goodfellow.com/csp/active/static/s/cuarzo-fundido.html,» 2006. [En línea].

ANEXO II

Diseño de una nueva bomba de combustión cilíndrica para las instalaciones de la UVa

AII.1 Diseño de una bomba de combustión cilíndrica a volumen constante	294
AII.2 Bibliografía	302

“Cuando en el mundo aparece un verdadero genio, puede identificársele por este signo:
todos los necios se conjuran contra él”

Jonathan Swift

AII.1 Diseño de una bomba de combustión cilíndrica a volumen constante

Este último anexo nace a la necesidad de diseñar una nueva cámara de combustión cilíndrica para ampliar los trabajos de investigación del grupo *MYER* y tener más versatilidad a la hora de estudiar el fenómeno del autoencendido por ejemplo. El autor, después de la experiencia en el grupo de combustión de The University of Leeds, trató de poner a disposición del grupo su conocimiento acerca de las posibilidades en el diseño de una instalación que cubriera las nuevas necesidades. De este modo, el autor optó por un diseño confeccionado en el software comercial *Solidworks* y los correspondiente planos en *AutoCad* a fin de presentar una proposición que permitiera valorar la acometida del mecanizado de las distintas piezas.

En la búsqueda de propuestas en la bibliografía para analizar las potenciales posibilidades de la nueva instalación, el diseño de la bomba que utilizan Naber et al [1] en sus estudios con gas natural y de Dahoe [2] en sus trabajos con mezclas de hidrógeno resultaron muy atractivos (ver Fig. AII.1 y Fig. AII.2). De hecho, gustó mucho el sistema de inyección de la bomba de Naber et al y el procedimiento para estudiar el autoencendido, en el que se produce una primera combustión por encendido provocado por la chispa de una bujía y, a unas determinadas condiciones en el descenso de la curva de presión debido a la transmisión de calor a las paredes de la bomba, se inyecta una cantidad de combustible para llevar a cabo una combustión en condiciones diésel (ver Fig. AII.3). De hecho el diámetro del cilindro en el que se llevarán a cabo las combustiones es el mismo que el de la nueva bomba de combustión cilíndrica, esto es, 114.3mm. Sin embargo, el espesor de la nueva cámara de combustión es de 105mm.

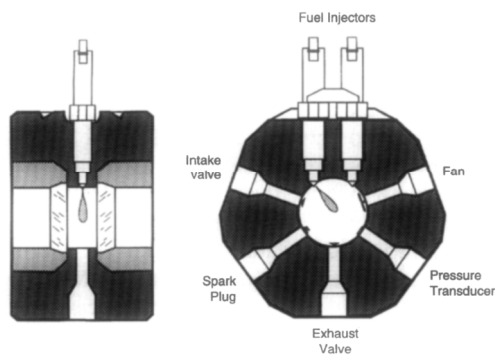


Fig. AII.1 Bomba de combustión de Naber et al.
Adaptada de [1]

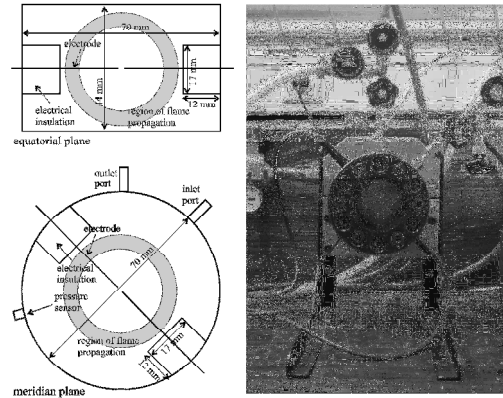


Fig. AII.2 Bomba de combustión de Dahoe. Adaptada de [2]

En las sucesivas figuras presentadas a lo largo de este anexo se puede observar la configuración y construcción de la nueva cámara de combustión cilíndrica. La instalación se pergeñó inicialmente con la disposición de dos inyectores para repetir la idea de Naber et al. El sistema de sujeción de dichos motores se inspiró en el utilizado para anclar los inyectores en los motores comerciales. Además, se ha pensado en poner en cada plano vertical de la bomba un cristal de cuarzo (*fused silica*) de 152.40mm de diámetro y 25mm de espesor (dimensiones comerciales) para observar el desarrollo de la llama con técnicas Schlieren. En el caso de que no se quiera colocar un cristal de esas dimensiones, se tiene la opción de utilizar un disco metálico de las mismas dimensiones que haga opacos los accesos ópticos de la bomba. A un tercer y cuarto disco metálico se les ha mecanizado un taladro con asiento en su centro de 7.75mm para

colocar un cristal de cuarzo al modo que se tiene actualmente en la bomba de combustión esférica para capturar la radiación quimioluminiscente con fotomultiplicadores. Sobre esos discos metálicos o cristales de diámetro 152.40mm, se va a colocar una tapa con su correspondiente junta de estanqueidad atornillada al bastidor de la bomba, de tal forma que aprisione el conjunto y, sobre ella, se va a colocar otra a su vez en la que irá situado el fotomultiplicador.

En el perímetro de la bomba, se dispone de cinco accesos intercambiables en donde se van a situar la bujía para el encendido de la mezcla, el termopar, el transductor piezoeléctrico para registrar la evolución de la presión dentro de la cámara durante el proceso y un par de válvulas para la admisión de los reactivos y el escape de los productos de combustión. Estos cinco accesos intercambiables dan versatilidad a la bomba, en vistas a llevar a cabo experimentos en distintas condiciones. Por ejemplo, si en dos de los accesos diametralmente opuestos se colocan sendas bujías de encendido, se pueden reproducir experimentos de doble núcleo [3]. Además, se ha dispuesto en otro acceso de mayor diámetro de un ventilador que permita homogeneizar las mezclas e incluso llevar a cabo experimentos en régimen turbulento. Las paredes de la cámara serán calentadas eléctricamente hasta temperaturas de unos 250°C para reproducir las temperaturas en las paredes de los motores y evitar la condensación del agua como producto de la combustión en los accesos ópticos a la cámara. El calentamiento de la bomba se llevará a cabo por resistencias eléctricas homogéamente repartidas por el perímetro de la bomba, de tal forma que permitan ofrecer los 5000W necesarios. Estas resistencias, colocadas en el diseño inicial en una posición vertical (ver Fig. AII.5), se han posiciona finalmente en posición horizontal, lo que posibilita un mejor reparto a lo largo del perímetro. Al final se han dispuesto de ocho resistencias de 12.5mm de diámetro y 160mm de longitud y una potencia unitaria que, según su densidad calorífica puede llegar a los 1250W.

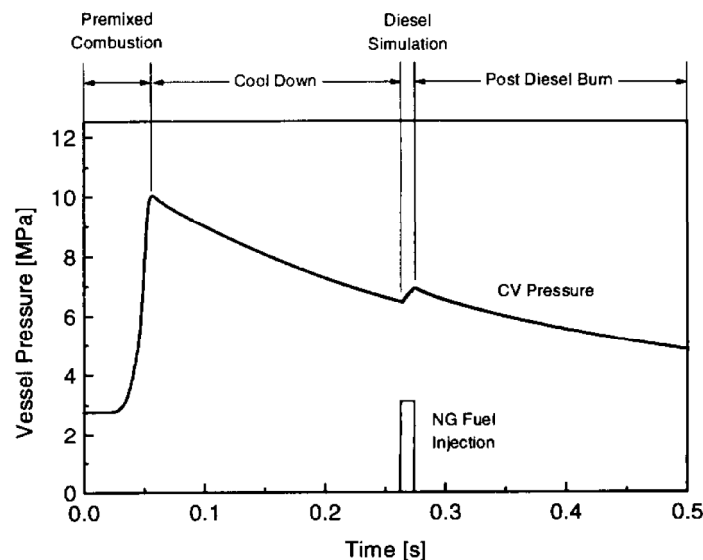


Fig. AII.3 Historia de presión del proceso de simulación del diésel en la bomba de Naber et al. Tomada de [1]

Esta cámara de combustión, con su cadena de medida correspondiente, pretende ser una herramienta versátil que permita ampliar el conocimiento en los distintos procesos de combustión y los trabajos del grupo *MYER* de la Universidad de Valladolid.

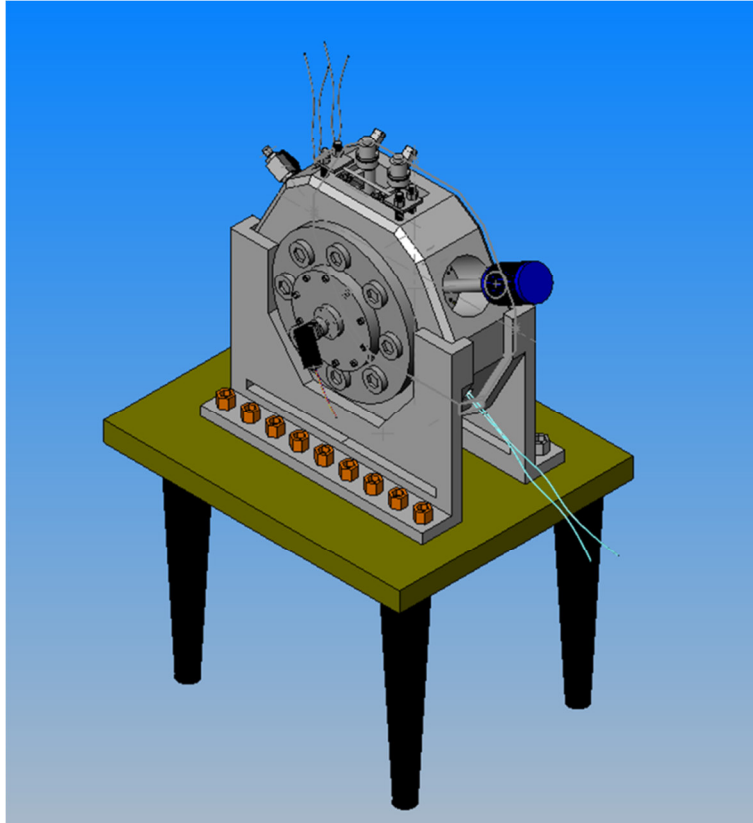


Fig. AII.4 Vista general del diseño de la nueva instalación

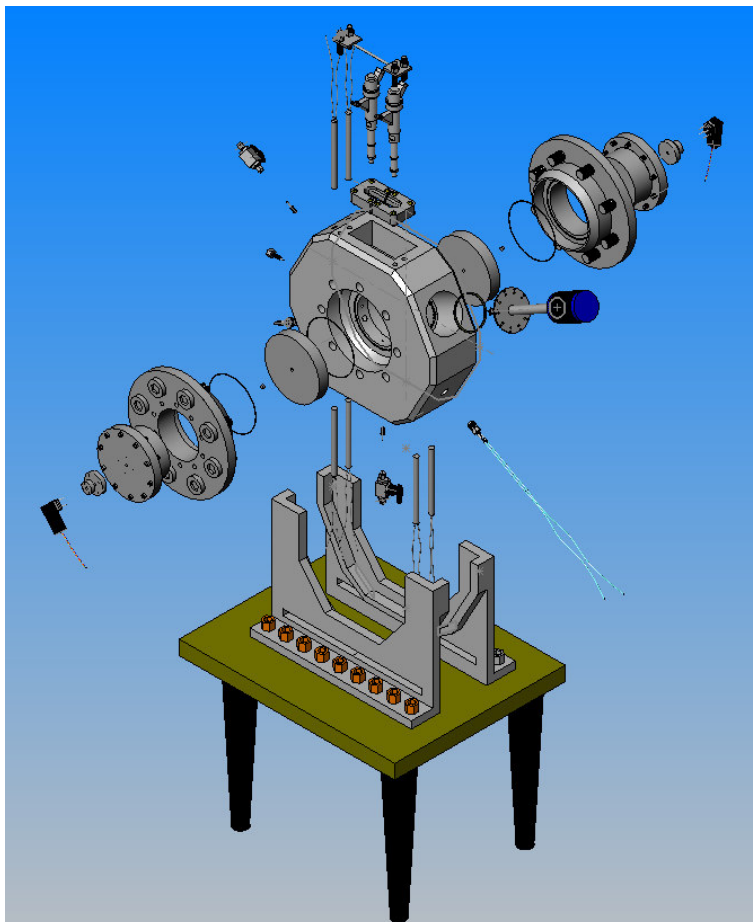


Fig. AII.5 Vista de montaje de la instalación

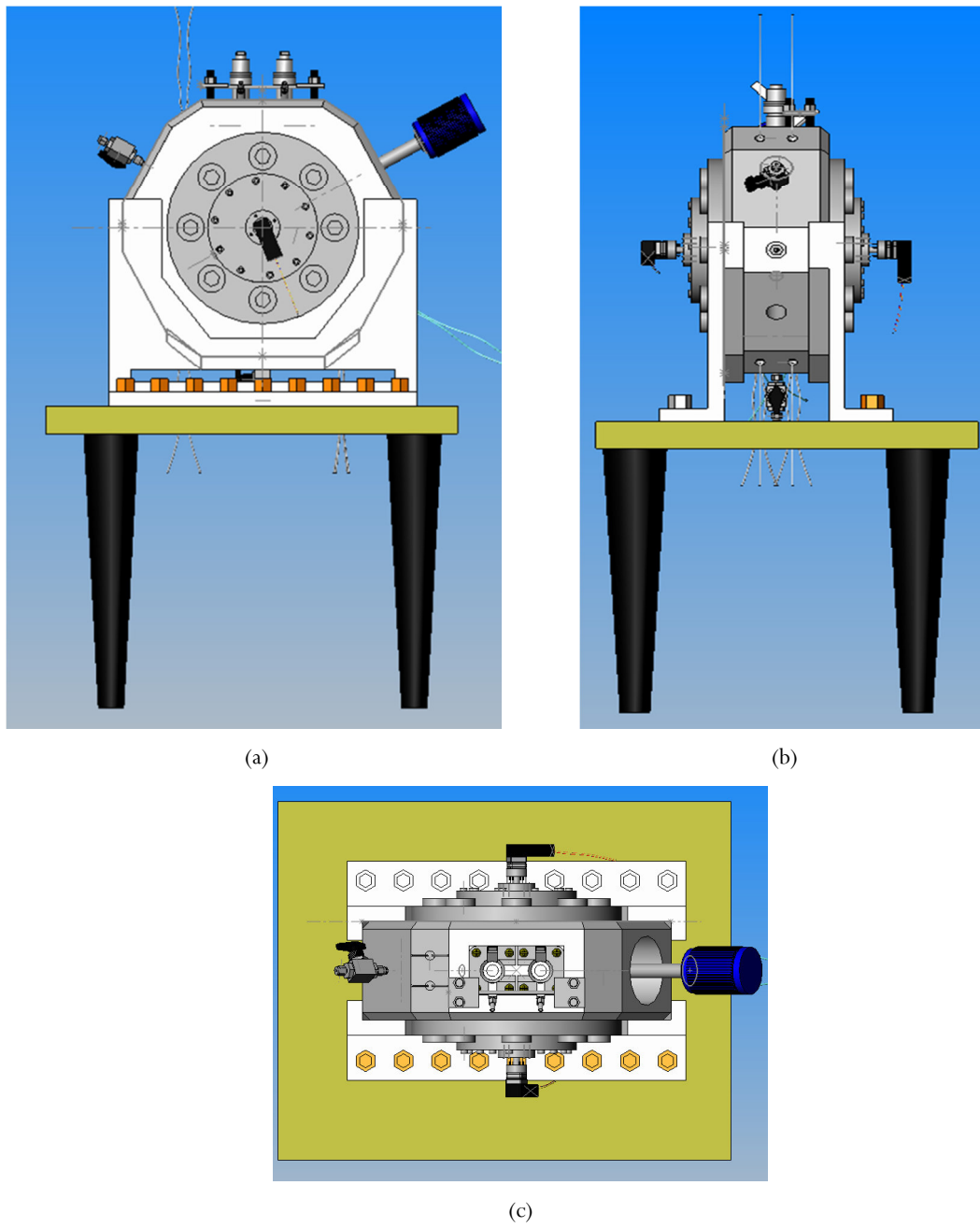


Fig. Alt.6 Alzado (a), perfil (b) y planta (c) de la nueva instalación

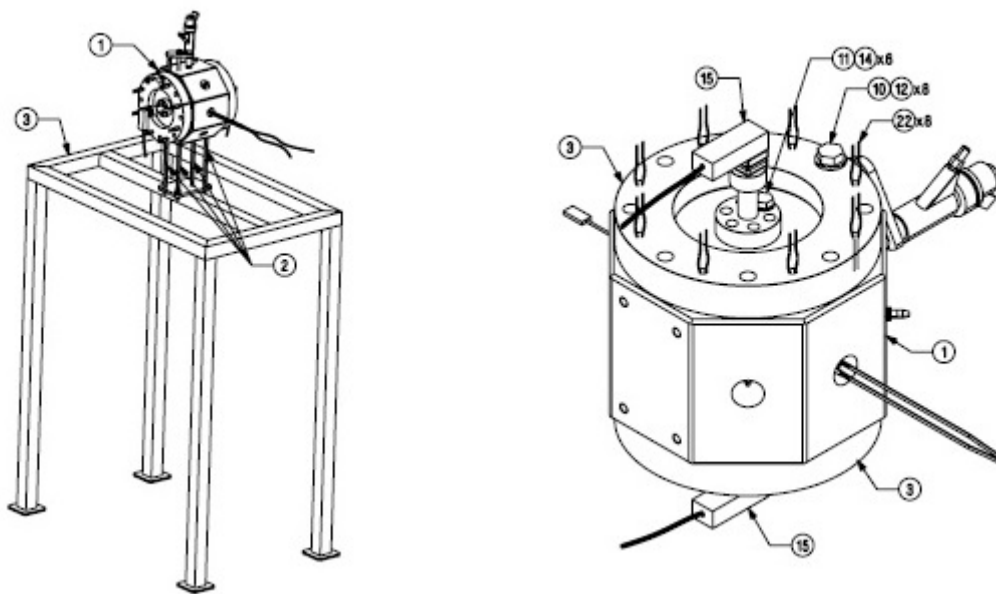
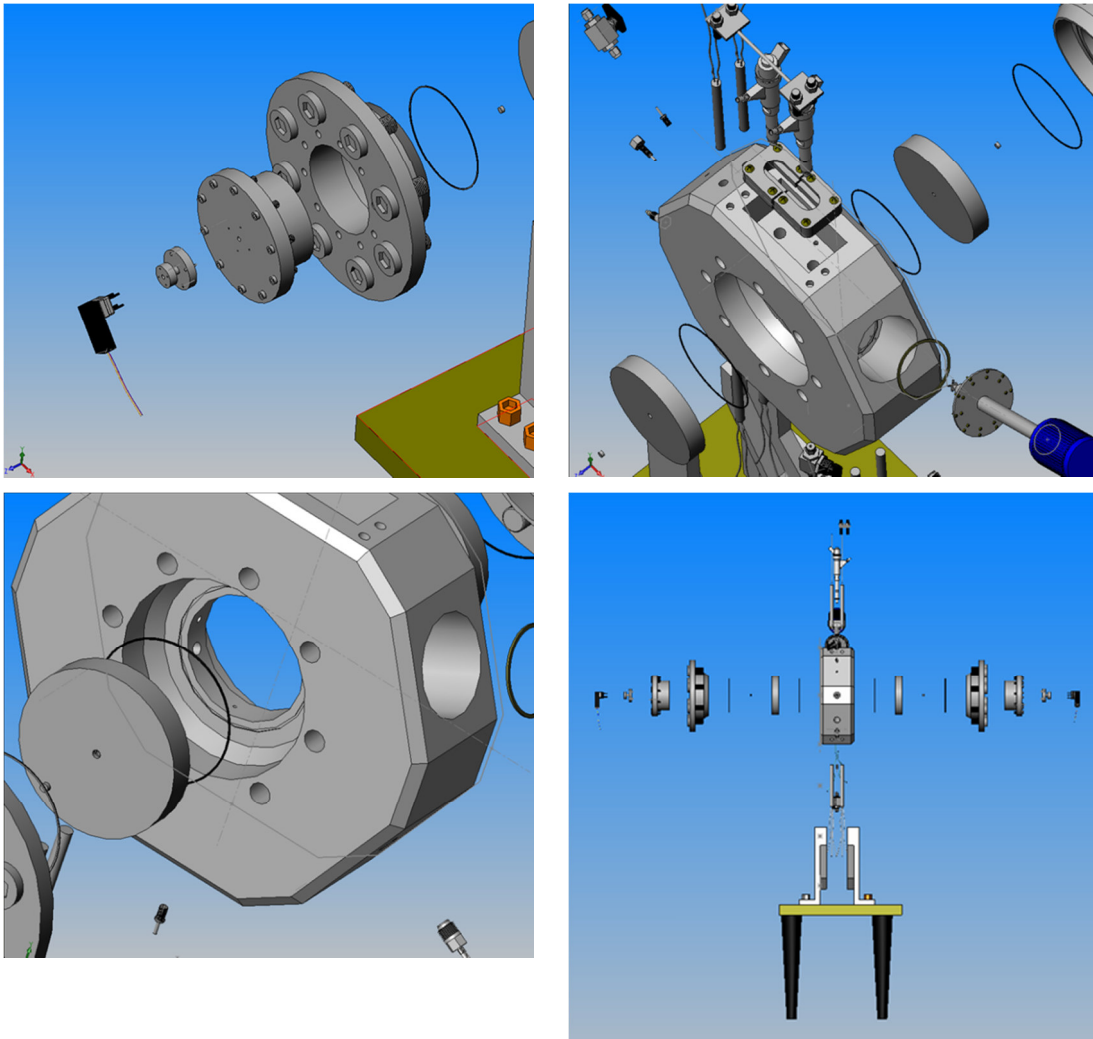


Fig. AII.7 Detalles del diseño de la nueva instalación



Fig. AII.8 Montaje de la nueva instalación una vez mecanizada

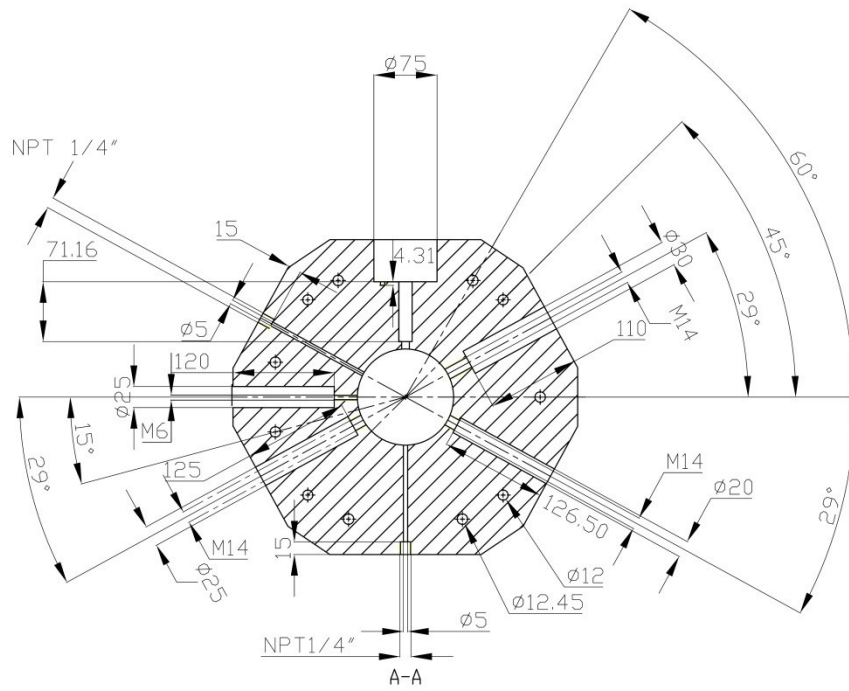


Fig. AII.9 Sección a ½ del alzado del diseño de la bomba de combustión cilíndrica

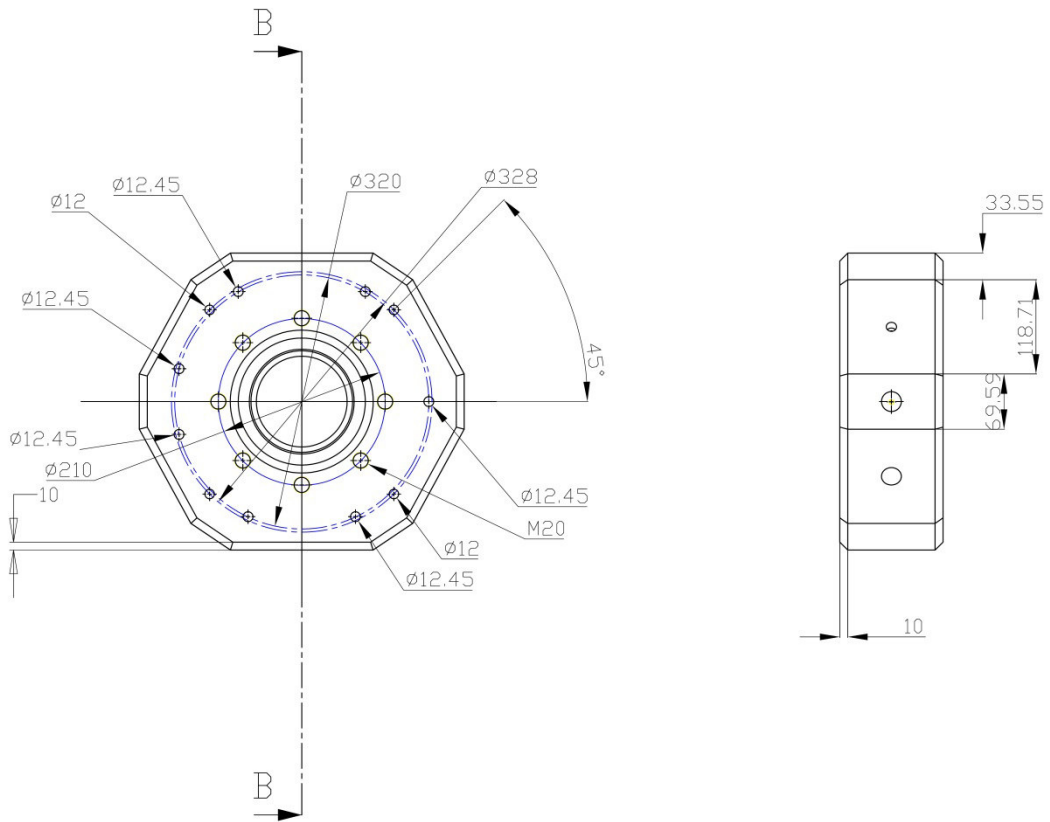


Fig. AII.10 Alzado y perfil de la nueva bomba de combustión cilíndrica

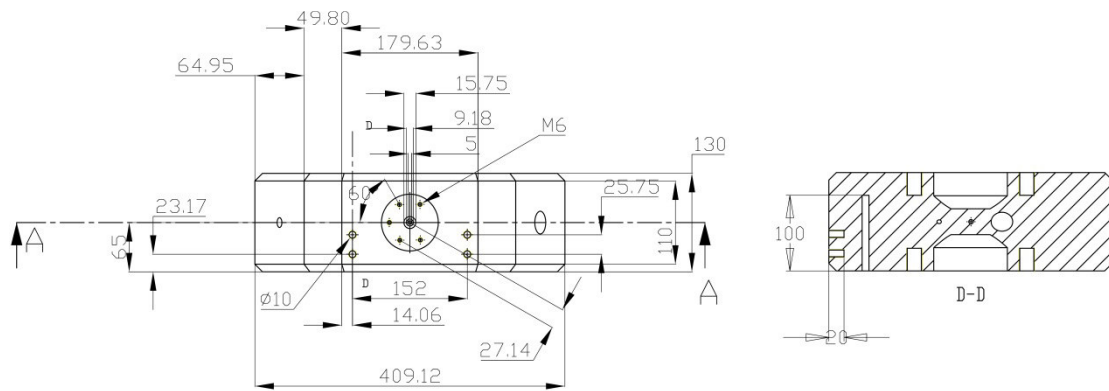


Fig. AII.11 Planta de la nueva instalación

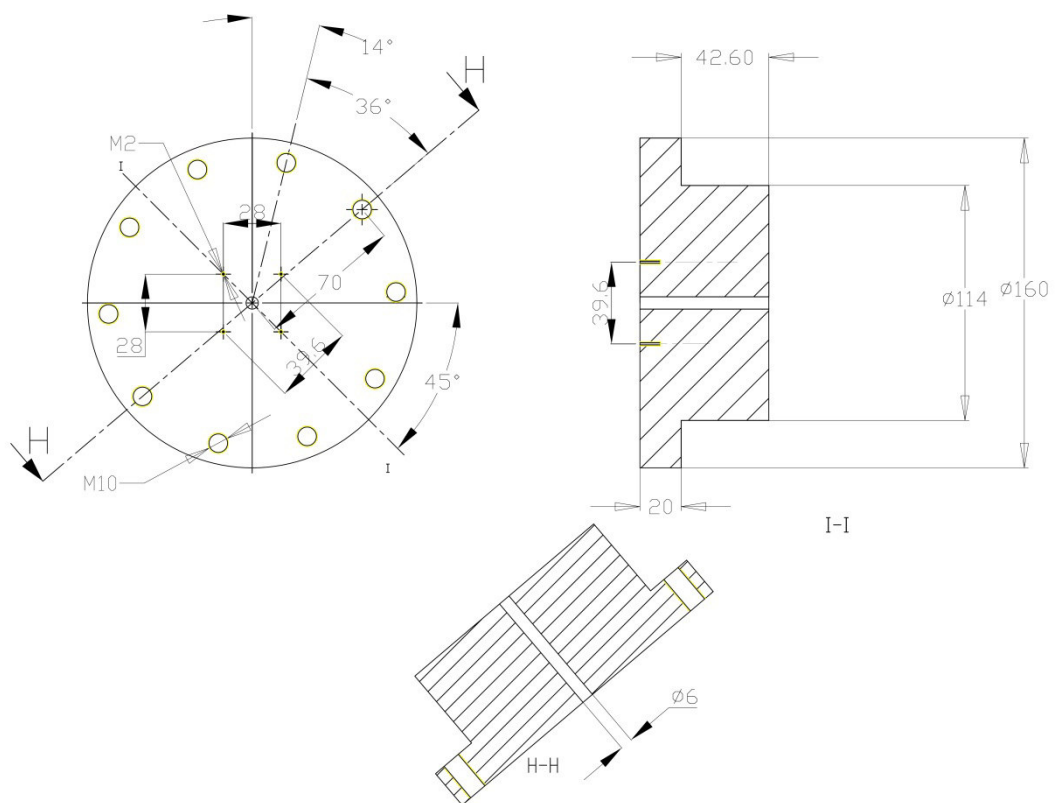


Fig. AII.12 Tapa de una de las caras de la bomba de combustión cilíndrica

AII.2 Bibliografía

- [1] J. Naber, D. Siebers, S. Di Julio y C. Westbrook, «Effects of natural gas composition on ignition delay under diesel conditions,» *Combustion and Flame*, n° 99, pp. 192-200, 1994.
- [2] A. Dahoe, «Laminar burning velocities of hydrogen-air mixtures from closed vessel gas explosions,» *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, n° 18(3), pp. 152-166, 2005.
- [3] G. Koroll, R. Kumar y E. Bowles, «Burning velocities of hydrogen-air mixtures,» *Combustion and Flame*, n° 94, pp. 330-340, 1993.

Índice de Figuras

Fig. 1.1 Concentración de CO ₂ en la atmósfera, crecimiento de la temperatura media del planeta y emisiones de CO ₂ por causas humanas. Adaptada de [1].....	2
Fig. 1.2 Contribución al calentamiento global por parte de los distintos gases de efecto invernadero. Adaptado de [2]	3
Fig. 1.3 Evolución de las leyes reguladoras europeas de emisiones de NO _x y material particulado para motores diésel. Adaptada de [4]	3
Fig. 2.1 Diagrama de explosión p-T para una mezcla estequiométrica de hidrógeno y aire	19
Fig. 2.2 Regiones del diagrama presión de vapor-temperatura de un hidrocarburo y su temperatura de autoencendido	19
Fig. 2.3 Región de llamas frías. Adaptada de [32]	20
Fig. 2.4 Mecanismo de autoencendido de un alcano genérico RH. Adaptada de [14]	20
Fig. 2.5 Registros de presión en una máquina de compresión rápida para mezclas de n-C ₅ H ₁₂ en aire, a Fr=0.5 y temperaturas en el rango de 720K a 820K, mostrando el desarrollo gradual de las características de autoencendido cuando aumenta la temperatura del gas comprimido. Adaptada de [43].....	22
Fig. 2.6 Tiempos de retraso al autoencendido de mezclas estequiométricas de nheptano-aire. Adaptada de [30].....	23
Fig. 2.7 Mapa de la influencia del tolueno en el tiempo de encendido del nheptano para p=40 bar, Fr=1.0. Las curvas dan la relación τ (combustible+tolueno)/ τ (combustible puro). Adaptada de [45].....	23
Fig. 2.8 Temperatura mínima de autoencendido en función del número de carbonos de la molécula del hidrocarburo. Adaptada de [50].....	24
Fig. 2.9 Máquina de compresión rápida. Adaptada de [80]	28
Fig. 2.10 Cambio de presión y emisión lumínica durante la compresión en una MCR y las dos etapas de autoencendido de una mezcla de nheptano-aire. Adaptada de [30]	29
Fig. 2.11 Esquema de tubo de choque. Adaptada de [11]	29
Fig. 2.12 Obtención del tiempo de retraso atendiendo a los cuatro criterios para una mezcla de 50% de n-heptano+50% de tolueno a po=9.5 bar, To=200°C y Fr=1	31
Fig. 2.13 Correspondencia entre el cálculo del tiempo de retraso al autoencendido atendiendo a los cuatro criterios de evaluación.....	32
Fig. 2.14 Perfiles de concentración y temperatura asociados a una llama laminar adiabática premezclada unidimensional. Adaptada de [120]	34
Fig. 2.15 Esquema de una llama premezclada laminar sobre un quemador Bunsen. Adaptada de [74].....	35
Fig. 2.16 Estructura de una llama laminar	37
Fig. 2.17 Velocidades de combustión pico de distintos hidrocarburos. Tomada de [153]	42

Fig. 3.1 Llama estacionaria de un quemador de Bunsen	60
Fig. 3.2 Dependencia de la ubicación del frente de llama en función del método óptico empleado	61
Fig. 3.3 Quemador de llama plana. Adaptada de [25].....	63
Fig. 3.4 Esquema de la configuración y perfil de velocidad axial típicos de llama gemela en contracorriente. Adaptadas de [8]	65
Fig. 3.5 Variación de la velocidad de llama con K. Adaptada de [34]	65
Fig. 3.6 Propagación de la llama en un tubo horizontal transparente.	67
Fig. 3.7 Fotografías de dos llamas cuando se propagan a lo largo de un tubo lleno con dos tipos de combustibles. La fotografía de la derecha muestra un combustible con una velocidad de combustión mayor que el de la izquierda, determinado por el espaciado entre arco de llama. Adaptado de [1]	68
Fig. 3.8 Sistema experimental del método de la burbuja de jabón.....	68
Fig. 3.9 Espectro electromagnético. Adaptada de [73]	72
Fig. 3.10 Fotografías del efecto de la adición de H ₂ en las características globales de la llama en un quemador. Adaptada de [93].....	76
Fig. 3.11 Principio físico de funcionamiento de la técnica óptica shadowgraph. Adaptada de [96]	77
Fig. 3.12 Imágenes de un chorro de Nitrógeno usando técnica shadowgraph. Adaptada de [95]	77
Fig. 3.13 Fotografía Schlieren de un estornudo. Adaptada de [102].....	78
Fig. 3.14 Principio físico de funcionamiento de la técnica óptica Schlieren. Adaptada de [103] ..	78
Fig. 3.15 Imagen Schlieren de una llama metano-aire en condiciones turbulentas: (a) imagen original; (b) imagen tras la sustracción del fondo [113]	79
Fig. 3.16 Desarrollo de una llama laminar de nheptano con $Fr=0.8$ a $p_0=5$ bar y $T_0=360K$. El tiempo entre imágenes Schlieren es de 3.0 ms, correspondiendo la primera imagen al instante $t=1ms$ tras el disparo. La imagen Schlieren final corresponde a un radio aproximado de $r=50mm$. Adaptada de [67].....	81
Fig. 3.17 Desarrollo de una llama laminar de nheptano con $F=1$ a $p_0=5$ bar y $T_0=360K$. El tiempo entre imágenes Schlieren es de 3.0 ms, correspondiendo la primera imagen al instante $t=1ms$ tras el disparo. La imagen Schlieren final corresponde a un radio aproximado de $r=55mm$. Adaptada de [67].....	81
Fig. 3.18 Desarrollo de una llama laminar de nheptano con $F=1.2$ a $p_0=5$ bar y $T_0=360K$. El tiempo entre imágenes Schlieren es de 3.0 ms, correspondiendo la primera imagen al instante $t=1ms$ tras el disparo. La imagen Schlieren final corresponde a un radio aproximado de $r=55mm$. Adaptada de [67].....	82
Fig. 3.19 Relación entre los incrementos de presión y las imágenes Schlieren del experimento estequiométrico de nheptano de la Fig. 3.17. Las letras (a) a (i) se refieren a la secuencia de imágenes Schlieren correspondiente. Adaptada de [67].....	82
Fig. 3.20 Llama plana unidimensional mostrando la velocidad de combustión laminar, u_0 , la velocidad de la llama sin stretch, s_0 , y la velocidad de expansión de los gases, v_q	83
Fig. 3.21 Perfiles de composición y de temperaturas calculados para una llama premezclada adiabática unidimensional en una mezcla metano-aire estequiométrica a 1 bar y 300 K. Adaptada de [77]	84

Fig. 3.22 Comparación entre $ulsq$ y ulq para un experimento con nheptano en condiciones estequiométricas a presión inicial de $p_0=5\text{bar}$ y temperatura inicial $T_0=360\text{K}$	87
Fig. 3.23 Ajuste utilizado en un experimentos con tolueno con $Fr=1.2$ a condiciones iniciales de 3bar y 360K para la determinación de los valores de la velocidad del frente de llama sin stretch, sl , y la longitud de Markstein de gases quemados, L_q (izquierda). Velocidad del frente de llama laminar, sl_{ajuste} , excluyendo efectos de celularidad (derecha).	89
Fig. 3.24 Gráficas de velocidad del frente de llama frente a tasa de stretch y radio de llama medio para llamas de nheptano y tolueno en condiciones de dosados pobre, estequiométrico y rico. Se han incluido los ajustes de la ecuación 3.40, con el rango de datos válidos empleado delimitado por las líneas verticales rojas. Se muestra asimismo la aparición de celularidad.....	89
Fig. 3.25 Diagrama esquemático del mecanismo de inestabilidad hidrodinámica.	91
Fig. 3.26 Representación esquemática del mecanismo termodifusivo.	91
Fig. 3.27 Imágenes Schlieren de una llama estable, $Fr=0.8$, nheptano-aire (izquierda) y una llama celular, $Fr=1.6$, nheptano-aire (derecha), con condiciones iniciales $p_0=5\text{bar}$ y $T_0=360\text{K}$	92
Fig. 3.28 Determinación del radio crítico de llama basada en observaciones gráficas. Velocidad de frente de llama frente al radio para una mezcla nheptano-aire pobre	93
Fig. 3.29 Determinación del radio crítico de llama basada en observaciones gráficas. Velocidad de frente de llama frente al radio para una mezcla nheptano-aire rica	94
Fig. 3.30 Comparación de los números de Peclet críticos con la correlación empírica de Gu et al. [116] y los datos experimentales existentes [127] [116] [136].....	94
Fig. 3.31 Evolución temporal típica de la presión durante una deflagración laminar en la bomba de combustión a las condiciones iniciales $p_0=5\text{bar}$ y $T_0=360\text{K}$. Adaptada de [67]	99
Fig. 4.1 Esquema de la instalación de la Universidad de Valladolid donde se han llevado a cabo los experimentos de combustión de mezclas combustibles registrando la evolución de la presión para el cálculo de la velocidad de combustión.....	118
Fig. 4.2 Bomba de combustión esférica a volumen constante del grupo MYER	118
Fig. 4.3 Diseño tridimensional de la bomba de combustión esférica a volumen constante original.....	118
Fig. 4.4 Bomba de combustión esférica a volumen constante	119
Fig. 4.5 Esquema del montaje de la base del aislante. Adaptada de [2].	119
Fig. 4.6 Panel de regulación de la instalación	121
Fig. 4.7 Transductor de presión piezoeléctrico	122
Fig. 4.8 Curva de calibración del transductor de presión piezoeléctrico Kistler 7063. Adaptada de [3]	122
Fig. 4.9 Panorámica general de la instalación	125
Fig. 4.10 Curvas de presión de un experimento de nheptano variando el tiempo de mezcla..	126
Fig. 4.11 Región de trabajo de la bomba de combustión a volumen constante frente a la de un motor MEC en coordenadas cartesianas.....	129
Fig. 4.12 Región de trabajo de la bomba de combustión a volumen constante frente a la de un motor MEC en coordenadas logarítmicas.....	129
Fig. 4.13 Inclinación del conjunto válvula-adaptador respecto a la vertical (a) y detalle de la instalación (b)	130

Fig. 4.14 Curvas de presión para mezclas de nheptano-tolueno-aire a $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $Fr=1$ introduciendo el combustible con jeringuilla atendiendo a criterios de masa/volumen (a) y de presión parcial (b).....	131
Fig. 4.15 Acelerómetro (a) y fotomultiplicador (b)	133
Fig. 4.16 Distribución de los taladros mecanizados sobre la tapa de la esfera.....	133
Fig. 4.17 Configuración y disposición de dos fotomultiplicadores.....	134
Fig. 4.18 Adaptación de los fotomultiplicadores a la esfera	135
Fig. 4.19 Esquema de la configuración del fotomultiplicador radial.....	135
Fig. 4.20 Tapa de la bomba de combustión una vez mecanizada	136
Fig. 4.21 Posibilidad potencial de incorporar un inyector a la instalación.....	136
Fig. 4.22 Esquema de la instalación	137
Fig. 4.23 Evolución de las dos zonas consideradas por el modelo	140
Fig. 4.24 Diagrama de flujo del modelo de diagnóstico	151
Fig. 4.25 Entrada y salidas típicas del modelo de diagnóstico	152
Fig. 4.26 Velocidad de combustión laminar en función de la FMQ	152
Fig. 4.27 Comparación de la FMQ obtenida con el modelo de diagnóstico y la obtenida a partir de la ecuación $FMQ=(p-p_0)/(p_f-p_0)$	153
Fig. 4.28 Calentador en una de las tapas de la bomba cilíndrica.....	155
Fig. 4.29 Fotografía de la bomba cilíndrica equipada con tecnología Schlieren.....	155
Fig. 4.30 Detalle de la configuración del conjunto diafragma+lente de la cámara.....	159
Fig. 4.31 Sistema Schlieren de alta velocidad. Adaptada de [41].	159
Fig. 4.32 Montaje de las cadenas de medida de la instalación de la University of Leeds	160
Fig. 4.33 Panorámica general de la bomba cilíndrica con equipamiento Schlieren	160
Fig. 4.34 Diagrama de flujo de la secuencia de eventos durante el procesado usando la función <code>DrwSparkLine.m</code> de MATLAB.....	162
Fig. 4.35 Etapas de procesado para una llama estequiométrica laminar. De izquierda a derecha y de arriba abajo: imagen pre-encendido original, imagen de llama original, imagen pre-encendido rotada, imagen de llama rotada, imagen de llama tras sustracción, imagen de llama binarizada, combinación de la llama binarizada e imagen pre-encendido gris, determinación de los puntos de unión llama-bujía, imagen de llama binaria finalizada con el área de la bujía rellenada.	163
Fig. 4.36 Detalle de la hoja de calibración empleada. La rejilla es una cuadrícula de 10mm de separación	163
Fig. 4.37 Curvas obtenidas a partir del procesamiento de las imágenes Schlieren	166
Fig. 5.1 Energías mínimas de encendido para varios hidrocarburos. Adaptada de [2].....	173
Fig. 5.2 Repetitividad de experimentos con nheptano a $p_0=1\text{ bar}$, $T_0=303\text{K}$ y $Fr=1.1$ en el método de la evolución de la presión	174
Fig. 5.3 Repetitividad de experimentos con nheptano a $p_0=1\text{ bar}$, $T_0=303\text{K}$ y $Fr=0.9$ en el método de la evolución del radio de llama	174
Fig. 5.4 Curvas de presión para las combustiones de mezclas nheptano-aire en la bomba de combustión esférica de la UVa a $p_0=1\text{bar}$, $T_0=303\text{K}$ variando los dosados relativos de 0.9 a 1.6	175
Fig. 5.5 Velocidades de combustión de experimentos con mezclas nheptano-aire en la bomba de combustión esférica de la UVa a $p_0=1\text{bar}$, $T_0=303\text{K}$ variando los dosados relativos de 0.9 a 1.6	175

Fig. 5.6 Evolución de la presión en la bomba de combustión esférica y del radio de llama en la cámara cilíndrica de nheptano a valores iniciales de 1bar, 303K y $Fr=1.6$	176
Fig. 5.7 Evolución del radio de llama durante el periodo de combustión de mezclas de nheptano-aire a 1bar, 303K y variando el dosado relativo de 0.9 a 1.6	177
Fig. 5.8 Dependencia de la velocidad de llama con la tasa de stretch Γ en la combustión mezclas de nheptano-aire a 1bar, 303K y variando el dosado relativo de 0.9 a 1.6	177
Fig. 5.9 Velocidades de combustión de mezclas de nheptano-aire a 1bar y 303K variando el dosado relativo de 0.9 a 1.6 obtenidas a partir de los datos de presión registrados en la bomba de combustión esférica y la evolución del radio de llama en la bomba cilíndrica registrado con técnicas Schlieren.....	178
Fig. 5.10 Comparación de las velocidades de combustión sin stretch de mezclas de nheptano-aire a 1bar y 303K a diferentes dosados relativos obtenidas por el método de la presión y el método de evolución de llama con los resultados de Takashi y Kimitoshi [3] y Davis y Law [4].....	179
Fig. 6.1 Distribución espacial de las condiciones iniciales de los experimentos con mezclas combustibles de nheptano+tolueno.....	184
Fig. 6.2 Repetitividad de la curva de presión. Tres experimentos a condiciones iniciales $p_0=4\text{bar}$, $T_0=363\text{K}$ y $Fr=1$ para una mezcla de 50% nheptano+50% tolueno	186
Fig. 6.3 Señales de presión y emisiones quimioluminiscentes registradas durante un experimento en la bomba de combustión esférica y velocidad de combustión calculada a partir de la presión con el modelo de diagnóstico	187
Fig. 6.4 Curvas de presión y de velocidad de combustión de nheptano variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo Fr	188
Fig. 6.5 Curvas de presión y de velocidad de combustión de mezclas de 75% nheptano + 25% tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo Fr	189
Fig. 6.6 Curvas de presión y de velocidad de combustión de mezclas de 50% nheptano + 50% tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo Fr	190
Fig. 6.7 Curvas de presión y de velocidad de combustión de mezclas de 25% nheptano + 75% tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo Fr	191
Fig. 6.8 Curvas de presión y de velocidad de combustión de tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo Fr	192
Fig. 6.9 Variación de la velocidad de combustión en función de la evolución de presión (a) y la temperatura de sin quemados (b) para experimentos con nheptano	193
Fig. 6.10 Velocidades de combustión pico de distintos hidrocarburos. Tomada de [13]	194
Fig. 6.11 Curvas de presión y de velocidad de combustión de mezclas de nheptano+tolueno I.....	195
Fig. 6.12 Curvas de presión y de velocidad de combustión de mezclas de nheptano+tolueno II.....	196
Fig. 6.13 Curvas de presión y de velocidad de combustión de mezclas de nheptano+tolueno III.....	197
Fig. 6.14 Fotografías registradas durante la combustión de una mezcla de nheptano-aire a 1bar y 30°C. La imagen de la izquierda es a $Fr=0.8$ y la de la derecha a $Fr=1.6$	198

Fig. 6.15 Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de nheptano	199
Fig. 6.16 Régimen laminar y celular en las curvas p-T de los experimentos con nheptano	200
Fig. 6.17 Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de 75%nheptano+25%tolueno	200
Fig. 6.18 Régimen laminar y celular en las curvas p-T de los experimentos con 75%nheptano + 25%tolueno.....	201
Fig. 6.19 Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de 50%nheptano+50%tolueno	201
Fig. 6.20 Régimen laminar y celular en las curvas p-T de los experimentos con 50%nheptano + 50%tolueno.....	202
Fig. 6.21 Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de 25%nheptano+75%tolueno	202
Fig. 6.22 Régimen laminar y celular en las curvas p-T de los experimentos con 25%nheptano + 75%tolueno.....	203
Fig. 6.23 Evolución del régimen laminar y celular sobre las curvas de la velocidad de combustión de tolueno	203
Fig. 6.24 Régimen laminar y celular en las curvas p-T de los experimentos con tolueno	203
Fig. 6.25 Velocidad de combustión y radio del frente de llama contra la fracción de masa quemada (FMQ)	205
Fig. 6.26 Evolución de la presión en la cámara de combustión con el radio del frente de llama	205
Fig. 6.27 Puntos de las curvas adiabáticas p-T para los experimentos llevados a cabo con nheptano utilizados para el cálculo de la correlación de la velocidad de combustión.....	206
Fig. 6.28 Ajuste de la correlación laminar de nheptano a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	210
Fig. 6.29 Ajuste de la correlación laminar de nheptano a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y la presión p	210
Fig. 6.30 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	211
Fig. 6.31 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p.....	211
Fig. 6.32 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	211
Fig. 6.33 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p.....	211
Fig. 6.34 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	211
Fig. 6.35 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p.....	211
Fig. 6.36 Ajuste de la correlación laminar de tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	211

Fig. 6.37 Ajuste de la correlación laminar tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y la presión p	211
Fig. 6.38 Ajuste de la correlación laminar de nheptano a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	212
Fig. 6.39 Ajuste de la correlación laminar de nheptano a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y la presión p	212
Fig. 6.40 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	213
Fig. 6.41 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	213
Fig. 6.42 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	213
Fig. 6.43 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	213
Fig. 6.44 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	213
Fig. 6.45 Ajuste de la correlación laminar de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	213
Fig. 6.46 Ajuste de la correlación laminar de tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	213
Fig. 6.47 Ajuste de la correlación laminar de tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	213
Fig. 6.48 Ajuste de la correlación celular de nheptano a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	214
Fig. 6.49 Ajuste de la correlación celular de nheptano a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y la presión p	214
Fig. 6.50 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	215
Fig. 6.51 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	215
Fig. 6.52 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	215
Fig. 6.53 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	215
Fig. 6.54 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 25% nheptano + 25% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	215
Fig. 6.55 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 25% nheptano + 25% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	215
Fig. 6.56 Ajuste de la correlación celular de tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	215

Fig. 6.57 Ajuste de la correlación celular de tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	215
Fig. 6.58 Ajuste de la correlación celular de nheptano a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	216
Fig. 6.59 Ajuste de la correlación celular de nheptano a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y la presión p	216
Fig. 6.60 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	217
Fig. 6.61 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	217
Fig. 6.62 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	217
Fig. 6.63 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	217
Fig. 6.64 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	217
Fig. 6.65 Ajuste de la correlación celular de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	217
Fig. 6.66 Ajuste de la correlación celular de tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	217
Fig. 6.67 Ajuste de la correlación celular de tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	217
Fig. 6.68 Correlación laminar de nheptano en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	220
Fig. 6.69 Correlación celular de nheptano en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	220
Fig. 6.70 Correlación laminar de la mezcla 75% nheptano + 25% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	220
Fig. 6.71 Correlación celular de la mezcla 75% nheptano + 25% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	220
Fig. 6.72 Correlación laminar de la mezcla 50% nheptano + 50% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	221
Fig. 6.73 Correlación celular de la mezcla 50% nheptano + 50% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	221
Fig. 6.74 Correlación laminar de la mezcla 25% nheptano + 75% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	221
Fig. 6.75 Correlación celular de la mezcla 25% nheptano + 75% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	221
Fig. 6.76 Correlación laminar de tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	221
Fig. 6.77 Correlación celular de tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	221

Fig. 6.78 Ajuste de la correlación aparente de nheptano a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	224
Fig. 6.79 Ajuste de la correlación aparente de nheptano a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	224
Fig. 6.80 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	225
Fig. 6.81 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	225
Fig. 6.82 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	225
Fig. 6.83 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	225
Fig. 6.84 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	225
Fig. 6.85 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	225
Fig. 6.86 Ajuste de la correlación aparente de tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	225
Fig. 6.87 Ajuste de la correlación aparente de tolueno a $Fr=0.8$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	225
Fig. 6.88 Ajuste de la correlación aparente de nheptano a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	226
Fig. 6.89 Ajuste de la correlación aparente de nheptano a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y la presión p	226
Fig. 6.90 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	227
Fig. 6.91 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 75% nheptano + 25% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	227
Fig. 6.92 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	227
Fig. 6.93 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 50% nheptano + 50% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	227
Fig. 6.94 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	227
Fig. 6.95 Ajuste de la correlación aparente de la mezcla de 25% nheptano + 75% tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	227
Fig. 6.96 Ajuste de la correlación aparente de tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq}	227
Fig. 6.97 Ajuste de la correlación aparente de tolueno a $Fr=1$ con los datos experimentales en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	227

Fig. 6.98 Correlación aparente de nheptano en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	230
Fig. 6.99 Correlación aparente de 75% nheptano + 25% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	230
Fig. 6.100 Correlación aparente de 50% nheptano + 50% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	230
Fig. 6.101 Correlación aparente de 25% nheptano + 75% tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	230
Fig. 6.102 Correlación aparente de tolueno en función de la temperatura de sin quemados T_{sq} y de la presión p	230
Fig. 6.103 Valor del coeficiente u_0 de la correlación de la velocidad de combustión aparente en función del % de tolueno en la mezcla combustible.....	231
Fig. 6.104 Representación gráfica de los coeficientes de la validación cruzada de la correlación de la velocidad de combustión aparente de C_7H_{16} y el rango de dichos valores con respecto a los coeficientes de la correlación aparente total.....	232
Fig. 6.105 Representación gráfica de los coeficientes de la validación cruzada de la correlación de la velocidad de combustión aparente de 75% C_7H_{16} +25% C_7H_8 y el rango de dichos valores con respecto a los coeficientes de la correlación aparente total.....	232
Fig. 6.106 Representación gráfica de los coeficientes de la validación cruzada de la correlación de la velocidad de combustión aparente de 50% C_7H_{16} +50% C_7H_8 y el rango de dichos valores con respecto a los coeficientes de la correlación aparente total.....	233
Fig. 6.107 Representación gráfica de los coeficientes de la validación cruzada de la correlación de la velocidad de combustión aparente de 25% C_7H_{16} +75% C_7H_8 y el rango de dichos valores con respecto a los coeficientes de la correlación aparente total.....	233
Fig. 6.108 Representación gráfica de los coeficientes de la validación cruzada de la correlación de la velocidad de combustión aparente de C_7H_8 y el rango de dichos valores con respecto a los coeficientes de la correlación aparente total.....	234
Fig. 6.109 Puntos que se cogen sobre la curva de la velocidad de combustión para comparar el valor experimental de la velocidad de combustión frente a los obtenidos con la correlación de la velocidad de combustión aparente y las obtenidas en la validación cruzada.....	235
Fig. 6.110 Error relativo entre los tres datos experimentales escogidos (al inicio, en el medio y al final) y los valores obtenidos para las mismas condiciones en la correlación de la velocidad de combustión aparente y los obtenidos de las correlaciones de la validación cruzada.....	235
Fig. 6.111 Error relativo entre los tres datos experimentales escogidos (al inicio, en el medio y al final) y los valores obtenidos para las mismas condiciones en la correlación de la velocidad de combustión aparente y los obtenidos de las correlaciones de la validación cruzada para las mezclas de nheptano (a), 75%nheptano+25%tolueno (b), 50%nheptano+50%tolueno (c), 25%nheptano+75%tolueno (d), tolueno (e).....	236
Fig. 6.112 Correlación de la velocidad de combustión aparente frente a las predicciones computadas de Müller et al. [20] para nheptano (la zona sombreada está fuera del límite de la correlación aparente).....	237
Fig. 6.113 Correlaciones de Bradley et al para el iso octano y de Metgalchi y Keck para el propano en comparación con las mezclas combustibles de nheptano-tolueno ensayadas en este trabajo a condiciones de $Fr=0.8$, $p_0=4\text{bar}$ y $T_0=90^\circ\text{C}$	238
Fig. 6.114 Configuración del montaje quimioluminiscente en la bomba de combustión esférica durante los experimentos llevados a cabo con las mezclas combustibles.....	238

Fig. 6.115 Llegada del frente de llama al taladro tangencial de la bomba de combustión esférica estudiada con el registro de las señales de la quimioluminiscencia de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$	239
Fig. 6.116 Señales de presión y quimioluminiscencia de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ en un experimento con nheptano en condiciones de $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $\text{Fr}=1$	239
Fig. 6.117 Señales de fracción de calor liberado FQL y quimioluminiscencia de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ en un experimento con nheptano en condiciones de $p_0=4\text{bar}$, $T_0=120^\circ\text{C}$ y $\text{Fr}=1$	239
Fig. 6.118 Curvas de emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ de nheptano variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo Fr	241
Fig. 6.119 Curvas de emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ de 75%nheptano+25%tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo Fr	242
Fig. 6.120 Curvas de emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ de 50%nheptano+50%tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo Fr	243
Fig. 6.121 Curvas de emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ de 25%nheptano+75%tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo Fr	244
Fig. 6.122 Curvas de emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ de tolueno variando las condiciones iniciales de presión p_0 , temperatura T_0 y dosado relativo Fr	245
Fig. 6.123 Evolución de los máximos de emisión quimioluminiscente de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con la presión inicial	245
Fig. 6.124 Evolución de los tiempos en los que se producen los máximos de emisión quimioluminiscente de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con la presión inicial.....	246
Fig. 6.125 Evolución de los tiempos en los que se comienza el registro de la emisión quimioluminiscente de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con la presión inicial.....	246
Fig. 6.126 Curvas de presión y emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ con el radio (a) y emisión quimioluminiscente del radical $\text{CH}\cdot$ en función de la presión (b) para experimentos llevados a cabo con nheptano.....	246
Fig. 6.127 Curvas de presión y emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{OH}\cdot$ con el radio (a) y emisión quimioluminiscente del radical $\text{OH}\cdot$ en función de la presión (b) para experimentos llevados a cabo con nheptano.....	247
Fig. 6.128 Curvas de tasa de fracción de calor liberado $d\text{FQL}$ y emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ (a) y $\text{OH}\cdot$ (b) para experimentos llevados a cabo con nheptano a distintas presiones iniciales	247
Fig. 6.129 Evolución del máximo de la tasa de fracción de calor liberado $d\text{FQL}$ y del tiempo al que se obtiene dicho máximo con la presión inicial	247
Fig. 6.130 Evolución de los máximos de emisión quimioluminiscente de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con la temperatura inicial	248
Fig. 6.131 Evolución de los tiempos en los que se producen los máximos de emisión quimioluminiscente de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con la temperatura inicial	248
Fig. 6.132 Evolución de los tiempos en los que se comienza el registro de la emisión quimioluminiscente de $\text{CH}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ con la temperatura inicial	248
Fig. 6.133 Curvas de temperatura de sin quemados y emisión quimioluminiscente de los radicales $\text{CH}\cdot$ con el radio (a) y emisión quimioluminiscente del radical $\text{CH}\cdot$ en función de la temperatura de sin quemados (b) para experimentos llevados a cabo con nheptano.....	248

Fig. 6.134 Curvas de temperatura de sin quemados y emisión quimioluminiscente de los radicales OH• con el radio (a) y emisión quimioluminiscente del radical OH• en función de la temperatura de sin quemados (b) para experimentos llevados a cabo con nheptano	249
Fig. 6.135 Curvas de tasa de fracción de calor liberado dFQL y emisión quimioluminiscente de los radicales CH• (a) y OH• (b) para experimentos llevados a cabo con nheptano a distintas temperaturas iniciales	249
Fig. 6.136 Evolución del máximo de la tasa de fracción de calor liberado dFQL y del tiempo al que se obtiene dicho máximo con la temperatura inicial	249
Fig. 6.137 Evolución de los máximos de emisión quimioluminiscente de CH• y OH• con el dosado relativo	250
Fig. 6.138 Evolución de los tiempos en los que se producen los máximos de emisión quimioluminiscente de CH• y OH• con el dosado relativo	250
Fig. 6.139 Evolución de los tiempos en los que se comienza el registro de la emisión quimioluminiscente de CH• y OH• con el dosado relativo	250
Fig. 6.140 Evolución del máximo de la tasa de fracción de calor liberado dFQL y del tiempo al que se obtiene dicho máximo con el dosado relativo.....	250
Fig. 6.141 Evolución del máximo de la tasa de fracción de calor liberado dFQL con respecto al máximo de CH• (a) y OH• (b). La leyenda muestra el primer valor relativo a p0, el segundo a T0 y el tercero a Fr.....	251
Fig. 6.142 Evolución del tiempo en el que se alcanza el máximo de la tasa de fracción de calor liberado dFQL con respecto al tiempo en el que se alcanza el máximo de CH• (a) y OH• (b). La leyenda muestra el primer valor relativo a p0, el segundo a T0 y el tercero a Fr	251
Fig. 6.143 Evolución de la quimioluminiscencia de los radicales CH• y OH• con la variación del contenido de tolueno en la mezcla combustible en experimentos a condiciones de p0=4bar T0=120°C y Fr=1	252
Fig. 6.144 Evolución de la quimioluminiscencia de los radicales CH• y OH• con la variación del contenido de tolueno en la mezcla combustible en experimentos a condiciones de p0=7bar T0=120°C y Fr=1	252
Fig. 6.145 Evolución de la quimioluminiscencia de los radicales CH• y OH• con la variación del contenido de tolueno en la mezcla combustible en experimentos a condiciones de p0=4bar T0=150°C y Fr=1	252
Fig. 6.146 Evolución de la quimioluminiscencia de los radicales CH• y OH• con la variación del contenido de tolueno en la mezcla combustible en experimentos a condiciones de p0=4bar T0=120°C y Fr=1.1	253
Fig. 6.147 Evolución de la quimioluminiscencia del radical OH• en función de la presión y la temperatura de quemados con la variación del contenido de tolueno en la mezcla combustible en experimentos a distintas condiciones iniciales	253
Fig. 7.1 Curvas adiabáticas para dos experimentos con metano, buscándose en el segundo de ellos el solapamiento y posterior extensión del rango de presión y temperatura de sin quemados del primero	260
Fig. 7.2 Curvas adiabáticas p-Tsq para los experimentos llevados a cabo con mezclas de metano-hidrógeno, buscándose en la segunda parte de los experimentos el solapamiento de las adiabáticas de los primeros.....	260
Fig. 7.3 Curvas de presión obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno	261
Fig. 7.4 Curvas de velocidad de combustión obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno	262

Fig. 7.5 Curvas de velocidad de combustión obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno en función de la temperatura de sin quemados para los dos conjuntos de condiciones iniciales ensayados	262
Fig. 7.6 Curvas de velocidad de combustión obtenidas en los experimentos de este trabajo y correlaciones de Tinaut et al. [9] para mezclas de metano-hidrógeno con contenidos de hidrógeno de 0%, 3%, 6% y 15%.....	263
Fig. 7.7 Comparación de los datos de velocidad de combustión del metano obtenidos en este trabajo con los Iijima y Takeno [13], Andrews y Bradley [20], Sharma et al [21], Tsatsaronis [22], Garforth y Rallis [23] y Dugger [19]. La S indica que los datos se han obtenido de una bomba esférica, la B en un quemador y la N son cálculos numéricos. (b) adaptada de [13]....	264
Fig. 7.8 Comparación de los datos de velocidad de combustión del hidrógeno obtenidos en este trabajo con los de Liu y MacFarlane [24], Heimel [25] e Iijima y Takeno [13]. La S indica que los datos se han obtenido de una bomba esférica y la B en un quemador. (b) adaptada de [13] ...	264
Fig. 7.9 Valores de la velocidad de combustión de mezclas de metano-hidrógeno-aire en función del porcentaje de hidrógeno en la mezcla a $p=1\text{bar}$, $T=300\text{K}$ y $Fr=0.8$ (a) y comparación con los valores obtenidos por Ilbas et al [26]	265
Fig. 7.10 Valores de la velocidad de combustión de mezclas de metano-hidrógeno-aire en función del porcentaje de hidrógeno recopilados por Bougrine et al [30] (Tahtouh et al [34], Hermanns [35], Hu et al [31], Miao et al [32], Coppens et al [36], Ilbas et al [26], Huang et al [33], Halter et al [37], Tanoue et al [38], Sun&Law [39], Taylor [40], Downdy&Taylor [41], Yu et al [28], Takahashi et al [42]) comparándolos con los mecanismos de referencia GRI 3.0 [43], USCII [44], Konnov 0.5 [45] y Princeton [46] y con los valores obtenidos por el autor	266
Fig. 7.11 Evolución del radio de llama con el tiempo en función del porcentaje de hidrógeno en la mezcla metano-aire	267
Fig. 7.12 Curvas de quimioluminiscencia del radical $\text{CH}\cdot$ y presión obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno a $p_0=1\text{bar}$, $T_0=27^\circ\text{C}$ y $Fr=0.8$	267
Fig. 7.13 Curvas de quimioluminiscencia del radical $\text{OH}\cdot$ y presión obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno a $p_0=1\text{bar}$, $T_0=27^\circ\text{C}$ y $Fr=0.8$	268
Fig. 7.14 Curvas de quimioluminiscencia del radical $\text{CH}\cdot$ y presión obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno en la segunda batería de experimentos a alta temperatura	268
Fig. 7.15 Curvas de quimioluminiscencia del radical $\text{OH}\cdot$ y presión obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno en la segunda batería de experimentos a alta temperatura	268
Fig. 7.16 Curvas de quimioluminiscencia del radical $\text{CH}\cdot$ y velocidad de combustión en función del radio de llama obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno a $p_0=1\text{bar}$, $T_0=27^\circ\text{C}$ y $Fr=0.8$	269
Fig. 7.17 Curvas de quimioluminiscencia del radical $\text{OH}\cdot$ y velocidad de combustión en función del radio de llama obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno a $p_0=1\text{bar}$, $T_0=27^\circ\text{C}$ y $Fr=0.8$	270
Fig. 7.18 Curvas de quimioluminiscencia del radical $\text{CH}\cdot$ y velocidad de combustión en función del radio de llama obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno en la segunda batería de experimentos a alta temperatura.....	270
Fig. 7.19 Curvas de quimioluminiscencia del radical $\text{OH}\cdot$ y velocidad de combustión en función del radio de llama obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno en la segunda batería de experimentos a alta temperatura.....	270

Fig. 7.20 Curvas de quimioluminiscencia del radical CH• y velocidad de combustión en función de la temperatura de sin quemados obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno a $p_0=1\text{bar}$, $T_0=27^\circ\text{C}$ y $Fr=0.8$	271
Fig. 7.21 Curvas de quimioluminiscencia del radical OH• y velocidad de combustión en función de la temperatura de sin quemados obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno a $p_0=1\text{bar}$, $T_0=27^\circ\text{C}$ y $Fr=0.8$	271
Fig. 7.22 Curvas de quimioluminiscencia del radical CH• y velocidad de combustión en función de la temperatura de sin quemados obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno en la segunda batería de experimentos a alta temperatura	271
Fig. 7.23 Curvas de quimioluminiscencia del radical OH• y velocidad de combustión en función de la temperatura de sin quemados obtenidas en los experimentos con mezclas de metano-hidrógeno en la segunda batería de experimentos a alta temperatura	272
Fig. 7.24 Evolución del máximo de la emisión quimioluminiscente del CH• (a) y OH• (b), normalizado con la tensión de excitación del fotomultiplicador y el número de moles del combustible frente a la relación del número de átomos carbono-número de átomos de hidrógeno	272
Fig.AI.1 Disposición geométrica del cristal	287
Fig.AI.2 Esquema isostático del cristal.....	287
Fig.AI.3 Mallado, fuerzas y condiciones de contorno del esquema simulado en ALGOR.....	288
Fig.AI.4 Presión concentrada en toda la cara del cristal 1 (a) y desplazamientos en cara empotrada del cristal 1 (b)	288
Fig.AI.5 Tensiones en cara de fuego cristal 1	289
Fig.AI.6 Tensiones en cara empotrada cristal 1	289
Fig.AI.7 Presión concentrada en toda la cara del cristal 2 (a) y desplazamientos en cara empotrada del cristal 2 (b)	289
Fig.AI.8 Tensiones en cara de fuego cristal 2	290
Fig.AI.9 Tensiones en cara empotrada cristal 2	290
Fig. AII.1 Bomba de combustión de Naber et al. Adaptada de [1]	294
Fig. AII.2 Bomba de combustión de Dahoe. Adaptada de [2].....	294
Fig. AII.3 Historia de presión del proceso de simulación del diésel en la bomba de Naber et al. Tomada de [1]	295
Fig. AII.4 Vista general del diseño de la nueva instalación	296
Fig. AII.5 Vista de montaje de la instalación	296
Fig. AII.6 Alzado (a), perfil (b) y planta (c) de la nueva instalación	297
Fig. AII.7 Detalles del diseño de la nueva instalación	298
Fig. AII.8 Montaje de la nueva instalación una vez mecanizada	299
Fig. AII.9 Sección a $\frac{1}{2}$ del alzado del diseño de la bomba de combustión cilíndrica	300
Fig. AII.10 Alzado y perfil de la nueva bomba de combustión cilíndrica	300
Fig. AII.11 Planta de la nueva instalación.....	301
Fig. AII.12 Tapa de una de las caras de la bomba de combustión cilíndrica	301

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Evolución de las normativas europeas y emisiones contaminantes asociadas. Adaptado de [5]	4
Tabla 2.1 Valores del RON, MON y CN para algunos combustibles.....	26
Tabla 2.2 Valores de los tiempos de retraso al autoencendido de una mezcla de 50% de nheptano+50% de tolueno a $p_0=9.5$ bar, $T_0=200^\circ\text{C}$ y $Fr=1$	32
Tabla 3.1 Métodos para la determinación de la velocidad de combustión	59
Tabla 3.2 Tabla resumen para la velocidad de combustión calculada con técnicas Schlieren (parámetros, stretch, inestabilidades y número adimensionales	96
Tabla 3.3 Comparación entre la presión final teórica calculada por el método de LVE y la presión experimental de experimentos con nheptano, tolueno y una mezcla de nheptano y tolueno al 50% a $Fr=1$, $p_0=5$ bar y $T_0=360\text{K}$	100
Tabla 4.1 Valores de la escala del amplificador del transductor piezoeléctrico dependiendo de la presión máxima alcanzada	123
Tabla 4.2 Coeficientes Ec. Antoine para nheptano.....	132
Tabla 4.3 Coeficientes Ec. Antoine para tolueno.....	132
Tabla 4.4 Ajustes de la cámara para los experimentos de la bomba	164
Tabla 5.1 Intensidad mínima de encendido de los experimentos con nheptano-aire en la bomba de combustión cilíndrica con técnicas Schlieren	173
Tabla 5.2 Tabla de condiciones iniciales de los experimentos con nheptano para comparar los resultados del método de la presión y del radio de llama	174
Tabla 6.1 Condiciones iniciales de los experimentos con mezclas combustibles nheptano-aire	184
Tabla 6.2 Dispersión máxima absoluta y relativa entre las tres diferentes curvas de presión relativas a los tres experimentos llevados a cabo en las mismas condiciones iniciales y mezcla combustible	186
Tabla 6.3 Correlaciones de la velocidad de combustión, R2, SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles en régimen laminar para $Fr=0.8$	208
Tabla 6.4 Correlaciones de la velocidad de combustión, R2, SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles en régimen laminar para $Fr=1$	208
Tabla 6.5 Correlaciones de la velocidad de combustión, R2, SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles en régimen celular para $Fr=0.8$	209

Tabla 6.6 Correlaciones de la velocidad de combustión, R2, SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles en régimen laminar para $Fr=1$	209
Tabla 6.7 Correlaciones de la velocidad de combustión, R2, SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles en régimen laminar.....	219
Tabla 6.8 Correlaciones de la velocidad de combustión, R2, SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles en régimen celular.....	219
Tabla 6.9 Correlaciones aparentes de la velocidad de combustión, R2, SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles para $Fr=0.8$	223
Tabla 6.10 Correlaciones aparentes de la velocidad de combustión, R2, SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles para $Fr=1$	223
Tabla 6.11 Correlaciones aparentes de la velocidad de combustión, R2, SEE y sus rangos de aplicación de temperaturas de sin quemados T_{sq} y presión p para las distintas mezclas combustibles.....	229
Tabla 6.12 Evolución de los coeficientes para la correlación de la velocidad de combustión aparente con el porcentaje de tolueno en la mezcla combustible	231
Tabla 6.13 Valores de los coeficientes de la correlación de la velocidad de combustión aparente de C_7H_{16} y los máximos y mínimos de su validación cruzada	232
Tabla 6.14 Valores de los coeficientes de la correlación de la velocidad de combustión aparente de $75\%C_7H_{16}+25\%C_7H_8$ y los máximos y mínimos de su validación cruzada.....	232
Tabla 6.15 Valores de los coeficientes de la correlación de la velocidad de combustión aparente de $50\%C_7H_{16}+50\%C_7H_8$ y los máximos y mínimos de su validación cruzada.....	233
Tabla 6.16 Valores de los coeficientes de la correlación de la velocidad de combustión aparente de $25\%C_7H_{16}+75\%C_7H_8$ y los máximos y mínimos de su validación cruzada.....	233
Tabla 6.17 Valores de los coeficientes de la correlación de la velocidad de combustión aparente de C_7H_8 y los máximos y mínimos de su validación cruzada.....	234
Tabla 7.1 Tabla de condiciones iniciales para los experimentos llevados a cabo con metano e hidrógeno	259

Bibliografía

- 2699-01a, A. S. (2001). Standard test method for research octane number of spark-ignition engine fuel.
- 2700-01a, A. s. (2001). Standard test method for motor octane number of spark-ignition engine fuel.
- Acebedo , H., & Arias, F. (2005). Caracterización de un motor de combustión interna por ignición utilizando como combustible una mezcla de gasolina corriente con etanol al 10% en volumen (E10). *Biocombustibles-Gasolina Oxigenadas E10*.
- Agrawal, D. (1981). Experimental determination of burning velocity of methane-air mixtures in a constant voumen vessel. *Combustion and Flame*(42), 243-252.
- Agrawal, D., Sharma, S., & Gupta, C. (1975). An apparatus for measuring burning velocity of initially quiescent or turbulent mixture in a closed vessel. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 8.
- Allen, J., & Law, D. (2002). Variable valve actuated controlled auto-ignition: speed load maps and strategic regimes of operation . *SAE Paper Series*(2002-01-0422).
- Al-Shahrany, A. (2004). *Experimental and theoretical studies of combustion rates at high pressure*. University of Leeds: Tesis doctoral.
- Al-Shahrany, A., Bradley, D., Lawes, M., & Woolley, R. (2005). Measurement of unstable burning velocities of iso-octane-air mixtures at high pressure and the derivation of laminar burning velocities. *Proceedings of the Combustion Institute*(30), 225-232.
- Andersen, J., & Fein, R. (1949). Measurements of normal burning velocities and flame temperatures of Bunsen flames. *The Journal of Chemical Physics*(17), 1268-1273.
- Anderson, J., & Fein, R. (1949). Measurement of normal burning velocities and flame temperatures of Bunsen flames. *Journal Chemical Physics*(17), 1268-1273.
- Anderson, J., & Fein, R. (1950). Measurement of normal burning velocities of propane/air flames from shadow photographs. *Journal Chemical Physics*(19), 441-443.
- Andrae, J., Björnbom, P., Cracknell, R., & Kalghatgi, G. (2007). Autoignition of toluene reference fuels at high pressures modeled with detailed chemical kinetics. *Combustion and Flame*(149), 2-24.
- Andrae, J., Brinck, T., & Katghagi, G. (2008). HCCI experiments with toluene reference fuels modeled by a semidetailed chemical kinetic model. *Combustion and Flame*(155), 696-712.
- Andrae, J., Johansson, D., Björnbom, P., Risberg, P., & Kalghatgi, G. (2005). Co-oxidation in the auto-igniton of primary reference fuels and n-heptane/toluen blends. *Combustion and Flame*(140), 267-286.
- Andrews, G. (1972). *Laminar and turbulent flame propagation*. University of Leeds: Tesis Doctoral.
- Andrews, G., & Bradley, D. (1972). Determination of burning velocities: a critical review. *Combustion and Flame*(18), 133-153.
- Andrews, G., & Bradley, D. (1972). The burning velocity of methane-air flames. *Combustion and Flame*(19), 275-288.
- Aradi, A., & Ryan, T. (1995). Cetane effect on diesel ignition delay times measured in a constant volume combustion apparatus. *SAE Technical Paper*(952352).

- ASTM Method D6890-03. (2003). Standard test method for determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of diesel fuel oils by combustion in a constant volume chamber . *ASTM*.
- Atzler, F. (1999). *Fundamental studies of aerosol combustion*. University of Leeds: Tesis doctoral.
- Atzler, F., & Lawes, M. (1998). Burning velocities in droplet suspensions. *ILAAS-Proceedings 14th Int. Conference on Liquid Atomisation and Spray Systems*, 578-583.
- Audet, A., & Koch, C. (2008). Experimental HCCI cyclic variations using camshaft phasing. *The Combustion Institute Canadian Section 2008 Spring Technical Meeting*, 225-230.
- Aung, K., Hassan, M., & Faeth, G. (1997). Flame stretch interactions of laminar premixed hydrogen/air flames at normal temperature and pressure. *Combustion and Flame*(109), 1-24.
- Bade Shrestha, S., & Karim, G. (1997). Hydrogen as an additive to methane for spark ignition engine applications. *Proceedings of the 32nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, 2, 910-915.
- Badin, J., & Tagore, S. (1997). Energy path way analysis-a hydrogen fuel cycle framework for system studies. *International Journal Hydrogen Energy*(22), 389-395.
- Ballester, J., Hernández, R., Sanz, A., Smolarz, A., Barroso, J., & Pina, A. (2009). Chemiluminescence monitoring in premixed flames of natural gas and its blends with hydrogen. *Proceedings of the Combustion Institute*(32), 2983-2991.
- Bauwens, C., Bergthorson, J., & Dorofeev, S. (2015). Critical Peclet numbers for the onset of Darrieus-Landau instability in atmospheric-pressure methane-air flames. *25th ICEDERS, Leeds, UK*.
- Bauwens, C., Bergthorson, J., & Dorofeev, S. (2015). Experimental study of spherical-flame acceleration mechanisms in large-scale propane-air flames. *Proceedings of the Combustion Institute*(35), 2059-2066.
- Beeley, P., Griffiths, J., & Gray, P. (1980). Rapid compression studies on spontaneous ignition of isopropyl nitrate part I: nonexplosive decomposition, explosive oxidation and conditions for safe handling. *Combustion and Flame*(1980), 255-268.
- Beeley, P., Griffiths, J., & Gray, P. (1980). Rapid compression studies on spontaneous ignition of isopropyl nitrate part II: rapid sampling, intermediate stages and reaction mechanisms. *Combustion and Flame*(39), 269-281.
- Bellenoue, M., Kageyama, T., Labuda, S., & Sotton, J. (2003). Direct measurement of laminar flame quenching distance in closed vessel. *Experimental Thermal and Fluid Science*(27), 323-331.
- Bernal, L., & Roshko, A. (1986). Streamwise vortex structure in plane mixing layers. *Journal Fluid Mechanics*, 170, 499-525.
- Bertoli, C., Corcione, F., Giacomo, N., & Police, G. (s.f.). Some experiences about ignition aiding in d.i. diesel engine. *SAE Technical Paper 865020*.
- Blanc, M., Guest, P., von Elbe, G., & Lewis, B. (1949). Ignition of explosive gas mixtures by electric sparks. *Symposium on Combustion and Flame, and Explosion Phenomena*, 3, 363-367.
- Blin-Simiand, N., Jorand, F., Keller, K., Fiderer, M., & Sahetchian, K. (1998). Ketohydroperoxides and ignition delay in internal combustion engines. *Combustion and Flame*(112), 278-282.
- Bosschaart, K., & de Goey, L. (2003). Detailed analysis of the heat flux method for measuring burning velocities. *Combustion and Flame*(132), 170-180.

- Bosschart, K., & de Goey, L. (2004). The laminar burning velocity of flames propagating in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method. *Combustion and Flame*(136), 261-269.
- Botha, J., & Spalding, D. (1954). The laminar flame speed of propane/air mixtures with heat extraction from the flame. *Proceedings of the Royal Society of London, Serie A, Mathematical and Physical Sciences*, 71-96.
- Bougrine, S., Richard, S., Nicolle, A., & Veynante, D. (2011). Numerical study of laminar flame properties of diluted methane-hydrogen-air flames at high pressure and temperature using detailed chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*(36), 12035-12047.
- Boust, B., Sotton, J., & Bellenoue, M. (2007). Unsteady heat transfer during the turbulent combustion of a lean premixed methane-air flame. Effect of pressure and gas dynamics. *Proceedings of the Combustion Institute* , 31, 1411-1418.
- Bradley, D., & Harper, C. (1994). The development of instabilities in laminar explosion flames. *Combustion and Flame*(99(3-4)), 562-572.
- Bradley, D., & Head, R. (2006). Engine autoignition: The relationship between octane numbers and autoignition delay times. *Combustion and Flame*(147), 171-184.
- Bradley, D., & Mitcheson, A. (1976). Mathematical solutions for explosions in spherical vessels. *Combustion and Flame*(26), 201-217.
- Bradley, D., El-Din Habik, S., & El-Sherif, S. (1991). A generalization of laminar burning velocities and volumetric heat release rates. *Combustion and Flame*(87), 336-346.
- Bradley, D., Gaskell, P., & Gu, X. (1996). Burning velocities, Markstein lengths, and flame quenching for spherical methane-air flames: a computational study. *Combustion and Flame*(104), 176-198.
- Bradley, D., Haq, M., Hicks, R., Kitagawa, T., Lawes, M., Sheppard, C., & Woolley, R. (2003). Turbulent burning velocity, burned gas distribution, and associated flame surface definition. *Combustion and Flame*(133), 415-430.
- Bradley, D., Hicks, R., Lawes, M., Sheppard, C., & Woolley, R. (1998). The measurement of laminar burning velocities and markstein numbers for iso-octane -air and iso-octane-n-heptane-air mixtures at elevated temperatures and pressures in an explosion bomb. *Combustion and Flame*(115), 126-144.
- Bradley, D., Hicks, R., Lawes, M., Sheppard, C., & Woolley, R. (1998). The measurement of laminar burning velocities and Markstein numbers for iso-octane-air and iso-octane-n-heptane-air mixtures at elevated temperatures and pressures in an explosion bomb. *Combustion and Flame*(115), 126-144.
- Bradley, D., Kakghatgi, G., Golombok, M., & Yeo, J. (1996). Heat release rates due to autoignition, and their relationship to knock intensity in spark ignition engines. *Twenty-sixth Symposium on Combustion / The Combustion Institute*, 2653-2660.
- Bradley, D., Lawes, M., & Mansour, M. (2011). The problems of the turbulent burning velocity. *Flow, Turbulence and Combustion*(87), 191-204.
- Bradley, D., Lawes, M., Liu, K., & Woolley, R. (2007). The quenching of premixed turbulent flames of iso-octane, methane and hydrogen at high temperatures. *Proceedings of the Combustion Institute* (31), 1393-1400.

- Bradley, D., Lawes, M., Liu, K., Verhelst, S., & Woolley, R. (2007). Laminar burning velocities of lean hydrogen-air mixtures at pressures up to 1.0 MPa. *Combustion and Flame*(149), 149-162.
- Bradley, D., Morley, C., Gu, X., & Emerson, D. (2008). Amplified pressure waves during autoignition: Relevance to CAI engines. *Computational Combustion-Autoignition*.
- Bradley, D., Sheppard, C., Woolley, D., & Greenhalgh, R. (2000). The development and structure of flame instabilities and cellularity at low Markstein numbers in explosions. *Combustion and Flame*(122), 195-209.
- Bradley, J., Jones, G., Skirrow, G., & Tipper, C. (1966). Stabilized low temperature flames of acetaldehyde and propionaldehyde: a mass spectrometric study. *Combustion and Flame*(10), 259-266.
- Bray, K., & Peters, N. (1994). *Turbulent Reactive Flows - Laminar Flamelets in Turbulent Flows*. Academic Press, ISBN 0124479456.
- Burden, R., & Faires, J. (1986). *Análisis numérico*. México: Grupo Editorial Iberoamérica.
- Burluka, A., Liu, K., Sheppard, C., Smallbone, A., & Woolley, R. (2004). The influence of simulated residual and NO concentrations on knock onset for PRFs and gasolines. *SAE Paper Series*(2004-01-2998).
- Bykov, V., & Pushkareva, T. (1989). Modelling of combustion of a mixture of n-heptane and isooctane in a cylindrical reactor. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 25.
- Caron, M., Goethals, M., De Smedt, G., Berghmans, J., Vliegen, S., Van't Oost, E., & van den Aarsen, A. (1999). Pressure dependence of the auto-ignition temperature of methane/air mixtures. *Journal of Hazardous Materials*(A65), 233-244.
- Center, S. R. (1974). *Octane-cetane relationship*. National Technical Information Service (U.S. Department of Commerce).
- Chan, S., & Zhu, J. (2001). Modelling of engine in-cylinder thermodynamics under high values of ignition retard. *International Journal Thermal Science*(40), 94-103.
- Chandraratna, M., & Griffiths, J. (1994). Pressure and concentration dependences of the autoignition temperature for normal butane + air mixtures in a closed vessel. *Combustion and Flame*(99), 626-634.
- Chase, J., & Weinberg, F. (1963). The Acetylene Decomposition Flame and the Deduction of Reaction Mechanism from 'Global' Flame Kinetics. *Proceedings Royal Society*(A275), 411.
- Chase, J., Davies, C., Downey, J., Frurip, D., McDonald, R., & Syverud, A. (1985). *Janaf Thermochemical Tables*. The American Chemical Society and The American Institute of Physics.
- Christensen, M., Hultqvist, A., & Johansson, B. (1999). Demonstrating the multi fuel capability of a homogeneous charge compression ignition engine with variable compression ratio. *SAE 1999-01-3679*.
- Christensen, M., Hultqvist, A., & Johansson, B. (1999). Demonstrating the multi-fuel capability of a homogeneous charge compression ignition engine with variable compression ratio. *SAE Paper Series*(1999-01-3679).
- Clark, T. (1958). Studies of OH, CO, CH and C₂ radiation from laminar and turbulent propane-air and ethylene-air flames. *NACA Technical Note*(4266).

- Clarkson, J., Griffiths, J., Macnamara, J., & Whitaker, B. (2001). Temperature fields during the development of combustion in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*(125), 1162-1175.
- Clavin, P. (1985). Dynamic behavior of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows. *Progress in Energy and Combustion Science*(11(1)), 1-59.
- Combuourieu, J. (1962). Méthodes de la bombe sphérique et du tube. Revue générale des résultants. *Experimental Methods in Combustion Research*, 25-55.
- Coppens, F., de Ruyck, J., & Konnov, A. (2007). Effects of hydrogen enrichment on adiabatic burning velocity and NO formation in methane+air flames. *Therm Fluid Science*(31(5)), 437-444.
- Coward, H., & Jones, G. (1952). Limits os flammability of gases and vapours. *U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines*(Bulletin 503).
- Cuenot, B., Egolfopoulos, F., & Poinso, T. (s.f.). Direct numerical simulation of stagnation-flow premixed flames transition from planar to Bunsen flames and the direct measurement of laminar flame speeds. *2nd Joint Meeting of the US Sections of the Combustion Institute*(134).
- Curran, H., Pitz, W., Westbrook, C., Gaffuri, P., & Leppard, W. (1996). Autoignition chemistry in a motored engine: an experimental and kinetic modelling study. *Western States Section Meeting Tempe, AZ*.
- D-613, A. T. (1984). Standars test method for ignition quality of diesel fuels by the cetane method. *Annual Book of ASTM Standards-Test Methods for Rating Motor, Diesel, Aviation Fuels, 0.5.04*, 235-314.
- Dahoe, A. (2005). Laminar burning velocities of hydrogen-air mixtures from closed vessel gas explosions. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*(18(3)), 152-166.
- Dahoe, A., & de Goey, L. (2003). On the determination of the laminar burning velocity from closed vessel gas explosions. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*(16), 457-478.
- Davidson, D., Gauthier, B., & Hanson, R. (2005). Shock tube ignition measurements of iso-octane/air and toluene/air at high pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*(30), 1175-1182.
- Davis, S., & Law, C. (1998). Determination of and fuel fuel structure effects on lamianr flame speeds of C1 to C8 hydrocarbons. *Combustion Science and Technology*(140), 427-449.
- Davis, S., & Law, C. (1998). Laminar flame speeds and oxidation kinetics of iso-octane and n-heptane-air flames. *Twenty-seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 521-527.
- Davis, S., Wang, H., Brezinsky, K., & Law, C. (1996). Laminar flame speeds and oxidation kinetics of benzene-air and toluene-air flames. *Twenty-sith Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 1025-1033.
- de Goey, L., van Maaren, A., & Quax, R. (1993). Stabilization of adiabatic premixed laminar flames on a flat flame burner. *Combustion Science and Technology*(92), 201-207.
- De Leo, M., Saveliev, A., Kennedy, L., & Zelepouga, S. (2007). OH and CH luminiscence in opposed flow methane oxy-flames. *Combustion and Flame*(149), 2435-2447.
- Del Portillo Valdés, L. (2006). *Contribución al estudio del proceso de inyección-combustión en motores de encendido por compresión (MEC) de inyección directa*. Universidad de Valladolid: Tesis Doctoral.
- Delphi Product & Service Solutions. (2012). Principios de Funcionamiento del Common Rail.

- Desantes, J., & Lapuerta, M. (199). *Fundamentos de Combustión*. Valencia: Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia.
- Desoky, A., Abdel-Ghafar, Y., & El-Badrawy, R. (1990). Hydrogen, propane and gasoline laminar flame development in a spherical vessel. *International Journal of Hydrogen Energy*(12), 895-905.
- Di Sarli, V., & Di Benedetto, A. (2007). Laminar burning velocity of hydrogen-methane/air premixed flames. *International Journal of Hydrogen Energy*(32), 637-646.
- Directiva 70/156/CEE*. (s.f.).
- Docquier, N., Belhafaoui, S., Lacas, F., Darabiha, N., & Rolon, C. (2000). Experimental and numerical study of chemiluminescence in methane/air high-pressure flames for active control applications. *Proceedings of the Combustion Institute*(28), 1765-1774.
- Docquier, N., Lacas, F., & Candel, S. (2002). Closed-loop equivalence ratio control of premixed combustors using spectrally resolved chemiluminescence measurements. *Proceedings of the Combustion Institute*(29), 139-145.
- Dowdy, D., Smith, D., Taylor, S., & Williams, A. (1990). The use of expanding spherical flames to determine burning velocities and stretch effects in hydrogen/air mixtures. *Twenty-third Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 325-332.
- Dowdy, D., Smith, D., Taylor, S., & Williams, A. (1991). The use of expanding spherical flames to determine burning velocities and stretch effects in hydrogen/air mixtures. *Proceedings of Combustion Institute*(23), 325-332.
- Downs, D., Walsh, A., & Wheeler, R. (1951). Reactions that lead to knock in the spark-ignition engine. *Proc. Roy. Soc. Lond.* , 299-358.
- Dugger, G. (1952). Effect of initial temperature on flame speed of methane-air, propane-air and ethylene-air mixtures. *NACA report*, 1061.
- Dunn-Rankin, D., & Weinberg, F. (1998). Location of the schlieren image in premixed flames: Axially symmetrical refractive index fields. *Combustion and Flame*(113), 303-311.
- Dwyer, H., Parra, T., Castro, F., & Lafuente, A. (2007). A modelling approach for the use of detailed kinetics in closed premixed flames. *21st ICDERS* .
- Edmondson, H., & Heap, M. (1971). The burning velocity of hydrogen-air flames. *Combustion and Flame*(16), 161-165.
- Egerton, A., & Thabet, S. (1952). Flame propagation: the measurement of burning velocities of slow flames and the determination of limits of combustion. *Proceedings Royal Society London A*(211), 445-471.
- Egolfopoulos, F., & Law, C. (1990). Chain mechanisms in the overall reaction order in laminar flame propagation. *Combustion and Flame*(80), 7-16.
- Egolfopoulos, F., Cho, P., & Law, C. (1989). Laminar flame speeds of methane-air mixtures under reduced and elevated pressures. *Combustion and Flame*(76), 375-391.
- Evans, M. (1952). Current theoretical concepts of steady-state flame propagation. *Chemical Reviews*(51), 363-429.
- Fairweather, M., Ormsby, M., Sheppard, C., & Woolley, R. (2009). Turbulent burning rates of methane and methane-hydrogen mixtures. *Combustion and Flame*, 154(4), 780-790.
- Farrell, J., Johnston, R., & Androulakis, I. (2004). Molecular structure effects on laminar burning velocities at elevated temperature and pressure . *SAE Paper 2004-01-2936*.

- Farrell, J., Weissman, W., Johnston, R., Nishimura, J., Ueda, T., & Iwashita, Y. (2003). Fuel effects on SIDI efficiency and emissions. *SAE 2003-01-3186*.
- Fieweger, K., Blumenthal, R., & Adomeit, G. (1997). Self-ignition of S.I. Engine Model Fuels: A Shock Tube Investigation at High Pressure. *Combustion and Flame*(109), 599-619.
- Fiock, E., & King, H. (1935). The effect of water vapour on flame velocity in equivalent CO-O₂ mixtures. *NACA Report 531*.
- Fiock, E., & Marvin, C. (1937). The measurement of flame speed. *Chemical Review*(21(3)), 367-387.
- Fiock, E., & Roeder, C. (1935). The soap bubble method of studying the combustion of mixtures of CO and O₂. *NACA Report 532*.
- Fiock, E., Marvin, C., Caldwell, F., & Roeder, C. (1940). Flame speeds and energy considerations for explosions in a spherical bomb. *NACA Report 682*.
- Fleisch, T., McCarthy, C., Basu, A., Udovich, C., Charbonneau, P., Slodowske, W., . . . McCandless, J. (s.f.). A new clean diesel technology: demonstration of ULEV emissions on a Navistar diesel engine fueled with Dimethyl Ether . *SAE 950061*.
- Fox, W. (s.f.). <http://www.futuretimeline.net>. Recuperado el 20 de Marzo de 2015
- Furutani, M., Kawashima, H., & Ohta, Y. (1995). A novel concept of ultra-lean premixed compression-ignition engine. *Proceeding of 12th Internal Combustion Engine Symposium*, 259.
- Gabano, J., Kageyama, T., Fisson, F., & Leyer, J. (1988). Experimental simulation of engine knock by means of a preheated static combustion chamber. *Twenty-second Symposium on Combustion/The Combustion Institute*, 447-454.
- Garforth, A., & Rallis, C. (1976). Gas movement during flame propagation in a constant volume bomb. *Acta Astronáutica*(3), 879-888.
- Garforth, A., & Rallis, C. (1978). Laminar burning velocity of stoichiometric methane-air: pressure and temperature dependence. *Combustion and Flame*(31), 53-68.
- Garner, F., Long, R., & Ashforth, G. (1949). Determination of burning velocities in benzene-air mixtures. *Fuel*(28(12)), 272-276.
- Gauthier, B., Davidson, D., & Hanson, R. (2004). Shock tube determination of ignition delay times in full-blend and surrogate fuel mixtures. *Combustion and Flame*(139), 300-311.
- Gaydon, A. (1974). *Spectroscopy of Flames*. London: Chapman and Hall.
- Gaydon, A., & Wolfhard, H. (1970). *Flames; their structure, radiation and temperature*. Chapman and Hall.
- Gaydon, A., & Wolfhard, H. (1979). *Flames*. London: Chapman and Hall.
- Gee, J. (1998). *Una empresa con futuro. El desarrollo económico y las tecnologías ecológicas*. Londres. UK: The Regency Corporation Limited.
- Gerstein, M., Levine, O., & Wong, E. (1951). Flame propagation II. The determination of fundamental burning velocities of hydrocarbons by a revised tube method. *Journal of the American Chemical Society*(73), 414-422.
- Gettel, L., & Tsai, K. (1983). The effect of enhanced ignition on the burning characteristics of methane-air mixtures. *Combustion and Flame*(54), 183-193.

- Gibbs, G., & Calcote, H. (1959). Effect of molecular structure on burning velocity. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 4(3).
- Gillespie, L., Lawes, M., Sheppard, C., & Woolley, R. (2000). Aspects of laminar and turbulent burning velocity relevant to SI engines. *SAE Technical Paper SAE 2000-01-0192*(109), 13-33.
- Glass, G., Kistiakowsky, G., Michael, J., & Niki, H. (1965). The oxidation reaction of acetylene and methane. *Tenth Symposium (International) on Combustion*, 513-525.
- Glaude, P., Conraud, V., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., Côme, G., Scacchi, G., . . . Cahonnet, M. (2002). Modelling the oxidation of mixtures of primary reference automobile fuels. *Energy & Fuels*(2002), 1186-1195.
- Gong, J., Jin, C., Huang, Z., & Wu, X. (2010). Study on laminar burning characteristics of premixed high-octane-fuel-air mixtures at elevated pressures and temperatures. *Energy and Fuels*(24(2)), 965-972.
- Goodfellow. (2006). www.goodfellow.com/csp/active/static/s/cuarzo-fundido.html.
- Gopalakrishnan, P., Bobba, M., & Seitzman, J. (2006). Controlling mechanisms for low NOx emissions in a non-premixed stagnation point reverse flow combustor. *Proceedings of the Combustion Institute*(31), 3401-3408.
- Gordon, A., & Austin, T. (1992). Alternative fuels for mobile transport. *Prog. Energy Combustion Science*, 18, 493-512.
- Gray, P., Griffith, J., Hasko, S., & Lignola, P. (1981). Novel, multiple-stage ignitions in the spontaneous combustion of acetaldehyde. *Combustion and Flame*(43), 175-186.
- Griffiths, J., & Barnard, J. (1996). *Flame and Combustion*. London: Blackie Academic & Professional.
- Griffiths, J., & Whitaker, B. (2002). Thermokinetic interactions leading to knock during homogeneous charge compression ignition. *Combustion and Flame*(131), 386-399.
- Griffiths, J., Halford-Maw, P., & Mohamed, C. (1997). Spontaneous ignition delays as a diagnostic of the propensity of alkanes to cause engine knock. *Combustion and Flame*(111), 327-337.
- Griffiths, J., Halford-Maw, P., & Rose, D. (1993). Fundamental features of hydrocarbon autoignition in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*(95), 291-306.
- Griffiths, J., Jiao, Q., Kordylewski, W., Schreiber, M., Meyer, J., & Knoche, K. (1993). Experimental and numerical studies of ditertiary butyl peroxide combustion at high pressures in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*(93), 303-315.
- Griffiths, J., MacNamara, J., Sheppard, C., Turton, D., & Whitaker, B. (2002). The relationship of knock during controlled autoignition to temperature inhomogeneities and fuel reactivity. *Fuel*(81), 2219-2225.
- Groot, G., & de Goey, L. (2002). A computational study on propagating spherical and cylindrical premixed flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29, 1445-1451.
- Grumer, J., Cook, E., & Kubala, T. (1959). Considerations pertaining to spherical-vessel combustion. *Combustion and Flame*(3), 437-446.
- Gu, X., Emerson, D., & Bradley, D. (2003). Modes of reaction front propagation from hot spots. *Combustion and Flame* (133), 63-74.

- Gu, X., Haq, M., Lawes, M., & Woolley, R. (2000). Laminar burning velocity and markstein lengths of methane-air mixtures. *Combustion and Flame*(121), 41-58.
- Gülder, Ö. (1982). Laminar burning velocities of methanol, ethanol and iso-octane-air mixtures. *Nineteenth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 275-281.
- Gülder, Ö. (1986). Flame temperature estimation of conventional and future jet fuels. *Journal of Engineering Materials and Technology*(108), 376-379.
- Günther, R., & Janisch, G. (1972). Measurements of burning velocity in a flat flame front. *Combustion and Flame*(19), 49-53.
- Haber, L.C. (2000). *An investigation into the origin, measurement and application of chemiluminescent light emissions from premixed flames*. University of Virginia: Tesis Doctoral.
- Halter, F., Chauveau, C., Djebaili-Chaumeix, N., & Gökalp, I. (2005). Characterization of the effects of pressure and hydrogen concentration on laminar burning velocities of methane-hydrogen-air mixtures. *Proceedings of Combustion Institute*(30), 201-208.
- Hamori, F. (2006). *Exploring the Limits of Hydrogen Assisted Jet Ignition*. University of Melbourne, Australia: Tesis Doctoral.
- Haq, M. (1998). *Fundamental studies of premixed combustion*. University of Leeds: Tesis doctoral.
- Haq, M., Sheppard, C., Woolley, R., Greenhalgh, D., & Lockett, R. (2002). Wrinkling and curvature of laminar and turbulent premixed flames. *Combustion and Flame*(131), 1-15.
- Haraldsson, G., Tunestal, P., Johansson, B., & Hyvonén, J. (2002). HCCI combustion phasing in a multi cylinder engine using variable compression ratio. *SAE 2002-01-2858*.
- Harris, M., Grumer, J., von Elbe, G., & Lewis, B. (1949). Burning velocities, quenching and stability on nonturbulent flames of methane and propane with oxygen and nitrogen. *Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*(3), 80-89.
- Hartmann, M., Gushterova, I., Schiebl, R., Maas, U., & Schulz, C. (2009). Auto-ignition of toluene doped n-heptane and iso-octane/air mixtures: high-pressure shock-tube experiments and kinetic modeling. *Proceedings of the European Combustion Meeting*.
- He, X., Donovan, M., Zigler, B., Palmer, T., Walton, S., Wooldridge, M., & Atreya, A. (2005). An experimental and modeling study of iso-octane ignition delay times at homogeneous charge compression ignition operating conditions. *Combustion and Flame*, 266-275.
- He, X., Zigler, B., Walton, S., Wooldridge, M., & Atreya, A. (2006). A rapid compression facility study of OH time histories during iso-octane ignition. *Combustion and Flame*(145), 552-570.
- Hecht, E. (1987). *Optics*. Addison-Wesley Publishing Company.
- Heimel, S. (1957). Effect of initial mixture temperature on burning velocity of hydrogen-air mixtures with preheating and simulated preburning. *NACA TN 4156*.
- Hermanns, R. (2007). *Laminar burning velocities of methane-hydrogen-air mixtures*. Universiteit Eindhoven: Tesis doctoral.
- Hernández, J., Sanz-Argent, J., Benajes, J., & Molina, S. (2008). Selection of a diesel surrogate for the prediction of auto-ignition under HCCI engine conditions. *Fuel*(2008), 655-665.
- Herzler, J., Fikri, M., Hitzbleck, K., Starke, R., Schulz, C., Roth, P., & Kalghatgi, G. (2007). Shock-tube study of the autoignition of n-heptane/toluene/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures. *Combustion and Flame*(149), 25-31.

- Heywood, J. (1988). *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill.
- Higgin, B., McQuay, M., Lacas, F., & Candel, S. (2001). An experimental study of the effect of pressure and strain rate on CH chemiluminescence of premixed fuel-lean methane/air flames. *Fuel*(80), 1583-1591.
- Higgins, B., McQuay, M., Lacas, F., Rolon, J., Darabiha, N., & Candel, S. (2001). Systematic measurements of OH chemiluminescence for fuel-lean, high pressure, premixed, laminar flames. *Fuel*(80(1)), 67-74.
- Horrillo, A. (1998). *Utilización de modelos multizona para la predicción de las emisiones contaminantes de escape en motores de encendido provocado*. Universidad de Valladolid: Tesis doctoral.
- Hosseini, V., & Checkel, M. (2007). Effect of reformer gas on HCCI combustion-part I: High Octane fuels. *SAE Technical Paper*(07-PFL626).
- http://www.itt.kit.edu/downloads/Combustion_part_03.pdf. (s.f.). Recuperado el 07 de 2015
- http://www.wha-international.com/contact_us.php. (s.f.). Recuperado el 07 de 2015
- Hu, E., Huang, Z., He, J., Jin, C., & Zheng, J. (2009). Experimental and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane-hydrogen-air flames. *International Journal of Hydrogen Energy*(34), 4876-4888.
- Huang, J., Hill, P., Bushe, W., & Munshi, S. (2004). Shock tube study of methane ignition under engine-relevant conditions: Experiments and modelling. *Combustion and Flame*(136), 25-42.
- Huang, Y., Sung, C., & Eng, A. (2004). Laminar flame speeds of primary reference fuels and reformer gas mixtures. *Combustion and Flame*(139), 239-251.
- Huang, Z., Zhang, Y., Zeng, K., Liu, B., Wang, Q., & Jiang, D. (2006). Measurements of laminar burning velocities for natural gas-hydrogen-air mixtures. *Combustion and Flame*(146), 302-311.
- Hundy, G. (1969). *Flame propagation in a closed vessel*. University of Leeds: Tesis Doctoral.
- Iijima, T., & Takeno, T. (1986). Effects of temperature and pressure on burning velocity. *Combustion and Flame*(65), 35-43.
- Ilbas, M., Crayford, A., Yilmaz, I., Bowen, P., & Syred, N. (2006). Laminar-burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-methane-air mixtures: An experimental study. *International Journal of Hydrogen Energy*(31), 1768-1779.
- Internal combustion: the next generation. (2008). *Automotive Engineering International*.
- Jarosinski, J., & Veyssiere, B. (2009). *Combustion Phenomena*. Boca Raton: CRC Press. Taylor & Francis Group.
- Jayachandran, J., Lefebvre, A., Zhao, R., Halter, F., Varea, E., Renou, B., & Egolfopoulos, F. (2015). A study of propagation of spherically expanding and counterflow laminar flames using direct measurements and numerical simulations. *Proceedings of the COMBUSTION INSTITUTE*(35), 695-702.
- Jayachandrian, J., Zhao, R., & Egolfopoulos, F. (2014). Determination of laminar flames speeds using stagnation and spherically expanding flames: molecular transport and radiation effects. *Combustion and Flame*(161), 2305-2316.
- Jóvaj, M., & Máslov, G. (1982). *Motores de automóvil*.

- Karizaki, R., Li, T., Ogawa, H., Murase, M., & Suzuki, M. (2010). Fuel property effects in premixed low-temperature diesel combustion. *Thiesel 2010 Conference on Thermo and Fluid Dynamic Processes in Diesel Engines*(Valencia, 2010).
- Kim, B., Kaneko, M., Ikeda, Y., & Nakajima, T. (2002). Detailed spectral analysis of the process of HCCI combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*(29), 671-677.
- Konnov, A. (2011). <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov>.
- Konnov, A., & Dyakov, I. (2004). Measurement of propagation speeds in adiabatic flat and cellular premixed flames of $C_2H_6+O_2+CO_2$. *Combustion and Flame*(136), 371-376.
- Konnov, A., & Dyakov, I. (2005). Measurement of propagation speeds in adiabatic cellular premixed flames of $CH_4+O_2+CO_2$. *Experimental Thermal and Fluid Science*(29), 901-907.
- Koopmans, L., Wallesten, J., Ogink, R., & Denbratt, I. (2004). Location of the first auto-ignition sites for two HCCI systems in a direct injection engine. *SAE-2004-01-0564*.
- Koroll, G., Kumar, R., & Bowles, E. (1993). Burning velocities of hydrogen-air mixtures. *Combustion and Flame*(94), 330-340.
- Krishnamahari, S., & Broida, H. (1961). effect of molecular oxygen in the emission spectra of atomic oxygen-acetylen flames. *Journal of Chemical Physics*(34), 1709-1711.
- Kroenlein, K., Muzny, C., Kazakov, A., Diky, V., Chirico, R., Magee, J., . . . Frenkel, M. (2015). <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C142825&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>. (NIST (National Institute of Standards and Technology/ TRC (Thermodynamics Research Center) Web Thermo Tables)
- Kuo, K. (1986). *Principles of Combustion*. John Willy & Sons.
- Kwon, S., Tseng, L., & Faeth, G. (1992). Laminar burning velocities and transition to unstable flames in $H_2/O_2/N_2$ and $C_3H_8/O_2/N_2$ mixtures. *Combustion and Flame*(90), 230-246.
- Lafuente Lafuente, A. (2008). *Metodología para el diagnóstico de la velocidad de combustión laminar de mezclas de gases combustibles a partir de la medida de la presión instantánea en una bomba de combustión a volumen constante*. Universidad de Valladolid: Tesis Doctoral.
- Laget, H. (2006). *Análisis del régimen instantáneo en motores de combustión interna alternativos basado en métodos espectrales e índices de energía. Aplicación al diagnóstico de fallos*. Universidad de Valladolid: Tesis Doctoral.
- Lamoureux, N., Djebaili-Chaumeix, N., & Paillard, C. (2003). Laminar flame velocity determination for H_2 -air-He- CO_2 mixtures using the spherical bomb method. *Experimental Thermal and Fluid Science*(27), 385-393.
- Lapuerta, M., Armas, O., & Hernández, J. (1999). Diagnosis of DI Diesel combustion from in-cylinder pressure signal by estimation of mean thermodynamic properties of the gas. *Applied Thermal Engineering*(19), 513-529.
- Law, C. (1989). Dynamics of stretched flames. *Symposium (International) on Combustion*(22(1)), 1381-1402.
- Law, C. (2006). *Combustion Physics*. Cambridge University.
- Law, C., Sung, C., & Sun, C. (1997). On the aerodynamics of flame surfaces. *Ann. Rev. Heat Transfer*(8), 93-151.
- Law, C., Zhu, D., & Yu, G. (1986). Propagation and extinction of stretched premixed flames. *Twenty-first Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 1419-1426.

- Lawes, M. (1987). *Effects of turbulence on combustion in engines*. University of Leeds: Tesis Doctoral.
- Lawes, M., Ormsby, M., Sheppard, C., & Woolley, R. (2005). Variation of turbulent burning rate of methane, methanol, and iso-octane air mixtures with equivalence ratio at elevated pressure. *Combustion Science and Technology*(177), 1273-1289.
- Lee, C., & Lee, K. (2007). An experimental study of the combustion characteristics in SCCI and CAAI based on direct-injection gasoline engine. *Experimental Thermal and Fluid Science*(31), 1121-1132.
- Lewis, B., & von Elbe, G. (1934). Determination of the speed of flames and the temperature distribution in a spherical bomb from time pressure records. *Journal Chemical Physics*(2), 283-290.
- Lewis, B., & von Elbe, G. (1951). *Combustion, flames and explosions of gases*. New York: Academic Press.
- Lewis, B., & von Elbe, G. (2013). *Combustion, flames and explosions of gases*. Academic Press.
- Li, J., Zhao, Z., Kazakov, A., & Dryer, F. (2011). <http://www.princeton.edu/~combust/database/files/other/>.
- Liao, S., Cheng, Q., Jiang, D., & Gao, J. (2005). Experimental study of flammability limits of natural gas-air mixture. *Journal of Hazardous Materials*(B114), 81-84.
- Liao, S., Jiang, D., & Cheng, Q. (2004). Determination of laminar burning velocities for natural gas. *Fuel*(83), 1247-1250.
- Liao, S., Jiang, D., Cheng, Q., Huang, Z., & Wei, Q. (2005). Investigation of the cold-start combustion characteristics of ethanol-gasoline blends in a constant-volume chamber. *Energy & Fuels*(19), 813-819.
- Lignola, P., Di Maio, F., Marzocchella, A., Mercogliano, R., & Reverchon, E. (1988). JSFR Combustion processes of n-heptane and isooctane. *Twenty Second Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 1625-1633.
- Linnett, J. (1954). The determination of fundamental flame speeds and the mechanism of flame propagation. *Six Lectures on the Basic Combustion Process*, 1-37.
- Linnett, J., Pickering, H., & Wheatley, P. (1951). Burning velocity determinations. Part IV-The soap bubble method of determining velocities. *Transfers Faraday Society*(47), 974-980.
- Liu, D., & MacFarlane, R. (1983). Laminar burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-air-steam flames. *Combustion and Flame*(49), 59-71.
- Livengood, J., & Wu, P. (1955). Correlation of autoignition phenomenon in internal combustion engines and rapid compression machines. *Proceedings of Fifth International Symposium on Combustion*, 347.
- Luna-Sandoval, G., Urriolagoitia-Calderón, G., Hernández-Gómez, L., Jiménez-López, E., & Urriolagoitia-Sosa, G. (2011). Celdas de combustible de hidrógeno: energía limpia para el uso en el transporte público de México. *Ninth LACCEI Latin American and Caribbean Conference (LACCEI'2011)*.
- Ma, F., Wang, Y., Wang, M., Liu, H., Wang, J., Ding, S., & Zhao, S. (2008). Development and validation of a quasi-dimensional combustion model for SI engines fuelled by HCNG with variable hydrogen fractions. *International Journal of Hydrogen Energy*(33), 4863-4875.

- MacCallum, R., Roznowsky, M., & Necowitz, L. (1992). Model modifications in covariance structure analysis: The problem of capitalization on chance. *Psychological Bulletin*(111(3)), 490-504.
- Macfarlane, J. (1970). Carbon formation in premixed methane-oxygen flames under constant-volume conditions. *Combustion and Flame*(14), 67-72.
- Maigaard, P., Gauss, F., & Kraft, M. (2000). Homogeneous charge compression ignition engine: a simulation study on the effects of inhomogeneities. *Spring Technical Conference*, 34-2(2000-ICE-275).
- Mallard, E., & Le Châtelier, H. (1883). Combustion of explosive gas mixtures. *Ann. Mines, Sec. IV*, 8-274.
- Mandilas, C. (2008). *Laminar and turbulent burning characteristics of hydrocarbon fuels*. University of Leeds: Tesis Doctoral.
- Mandilas, C., Ormsby, M., Sheppard, C., & Woolley, R. (2007). Effects of hydrogen addition on laminar and turbulent premixed methane and isooctane-air flames. *Proceedings of the Combustion Institute*(31), 1443-1450.
- Manton, J., von Elbe, G., & Lewis, B. (1953). Burning-velocity measurements in a spherical vessel with central ignition. *Symposium (International) on Combustion*(4), 358-363.
- Marley, S., & Roberts, W. (2005). Measurements of laminar burning velocity and Markstein number using high-speed chemiluminescence imaging. *Combustion and Flame*(141), 473-477.
- Mayo, L. (2015). *A review of laminar burning velocity of hydrogen-air mixtures*. Universidad de Valladolid: Tesis Doctoral.
- Metghalchi, M., & Keck, J. (1980). Laminar burning velocity of propane-air mixtures at high temperature and pressure. *Combustion and Flame*(38), 143-154.
- Metghalchi, M., & Keck, J. (1982). Burning velocities of mixtures of air with methanol, isooctane, and indolen at high pressure and temperature. *Combustion and Flame*(48), 191-210.
- Miao, H., Jiao, Q., Huang, Z., & Jiang, D. (2008). Effect of initial pressure on laminar combustion characteristics of hydrogen enriched natural gas. *International Journal of Hydrogen Energy*(33), 3876-3885.
- Milton, B., & Keck, J. (1984). Laminar burning velocities in stoichiometric hydrogen and hydrogen-hydrocarbon gas mixtures. *Combustion and Flame*(58), 13-22.
- Minetti, R., Carlier, M., Ribaucour, M., Therssen, E., & Sochet, L. (1995). A rapid compression machine investigation of oxidation and autoignition of n-heptane: measurements and modeling. *Combustion and Flame*(105), 298-309.
- Mittal, G., & Sung, C. (2006). Aerodynamics inside a rapid compression machine. *Combustion and Flame*(145), 160-180.
- Mittal, G., & Sung, C. (2007). Autoignition of toluene and benzene at elevated pressures in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*(150), 355-368.
- Mittal, G., Sung, C., & Yetter, R. (2006). Autoignition of H₂/CO at elevated pressures in a rapid compression machine. *Wiley InterScience*.
- Morgan, G., & Kane, W. (1953). Some effects of inert diluents on flame speeds and temperatures. *Fourth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*.

- Müller, U., Bollig, M., & Peters, N. (1997). Approximations for burning velocities and markstein numbers for lean hydrocarbon and methanol flames. *Combustion and Flame*(108), 349-356.
- Muñoz, M., & Payri, F. (1983). *Motores de combustión interna alternativos*. Universidad de Valencia.
- Naber, J., Siebers, D., Di Julio, S., & Westbrook, C. (1994). Effects of natural gas composition on ignition delay under diesel conditions. *Combustion and Flame*(99), 192-200.
- Nair, M., & Gupta, M. (1974). Burning velocity measurement by bomb methods. *Combustion and Flame*(22), 219-221.
- Najm, H., Paul, P., Mueller, C., & Wyckoff, P. (1998). On the adequacy of certain experimental observables as measurements of flame burning rate. *Combustion and Flame*(113), 312-332.
- Najt, P., & Foster, D. (1983). Compression-ignited homogeneous charge combustion. *SAE-830264*.
- Nguyen, O., & Samuelson, G. (199). Effect of discrete pilot hydrogen dopant injection on the lean blowout performance of a model gas turbine combustor. *ASME Paper 99-GT-359*.
- Noguchi, M., Tanaka, Y., Tanaka, T., & Takeuchi, Y. (s.f.). A study on gasoline engine combustion by observation of intermediate reactive products during combustion. *SAE paper 790840*.
- Nwagwe, I., Weller, H., Tabor, G., Gosman, A., Lawes, M., Sheppard, C., & Wooley, R. (2000). Measurements and large eddy simulations of turbulent premixed flame kernel growth. *Symposium (International) on Combustion*, 28(1), 59-65.
- O'Donovan, K., & Rallis, C. (1959). A modified analysis for the determination of the burning velocity of a gas mixture in a spherical constant volume combustion vessel. *Combustion and Flame*, 2(5), 201-214.
- Ogink, R. (2003). Applications and results of a user-defined, detailed-chemistry HCCI combustion model in the AVL BOOST cycle simulation code. *Int. User Meeting, AVL*.
- Ogink, R., & Golovitchev, V. (2001). Gasoline HCCI Modeling: computer program combining detailed chemistry and gas exchange processes. *SAE Technical Paper 2001-01-3614*.
- Ohta, Y., & Furutani, M. (1991). Identification of cool and blue flames in compression ignition. *Archivum Combustionis*, 11(1-2), 43-52.
- Olsen, H. (1949). Interferometric methods. *Third Symposium on Combustion*, 663-667.
- Onishi, S., Jo, S., Shoda, K., Jo, P., & Khato, S. (1979). Active thermo-atmosphere combustion (ATAC) - A new combustion process for internal combustion engines. *SAE-790501*.
- Ono, R., Nifuku, M., Fujiwara, S., Horiguchi, S., & Oda, T. (2007). Minimum ignition energy of hydrogen-air mixture: effects of humidity and spark duration. *Journal of Electrostatics*(65), 87-93.
- Oppenheim, A., & Kuhl, A. (2000). Energy loss from closed combustion systems. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28, 1257-1263.
- Oppenheim, A., & Kuhl, A. (2000). Energy loss from closed combustion systems. *Proceedings of the Combustion Institute*(28), 1257-1263.

- Ormsby, M. (2005). *Turbulent flame development in a high-pressure combustion vessel*. University of Leeds: Tesis Doctoral.
- Otsu, N. (1979). A threshold selection method from gray-level histograms. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics*, 9(1), 62-66.
- Parra, M. (1999). *Simulación de la interacción de una llama premezclada con una barrera transversa de agua atomizada*. Universidad de Valladolid: Tesis Doctoral.
- Parsinejad, F., Arcadi, C., & Merghalchi, H. (2006). Flame structure and burning speed of JP-10 air mixtures. *Combustion Science and Technology*(178), 975-1000.
- Payri, F., Molina, S., Martín, J., & Armas, J. (2006). Influence of measurement errors and estimated parameters on combustion diagnosis. *Applied Thermal Engineering*(26), 226-236.
- Pekalski, A., Terli, E., Zevenbergen, J., Lemkowitz, S., & Pasma, H. (2005). Influence of the ignition delay time on the explosion parameters of hydrocarbon-air-oxygen mixtures at elevated pressure and temperature. *Proceedings of the Combustion Institute* (30), 1933-1939.
- Penyazkov, O., Ragotner, K., Dean, A., & Varathrajan, B. (2005). Autoignition of propane-air mixtures behind reflected shock waves. *Proceedings of the Combustion Institute*(30), 1941-1947.
- Pérez Bayer, J. (2007). *Modelado unidimensional del proceso de gasificación de biomasa lignocelulósica en lechos empacados en equicorriente. Validación experimental con gasificadores invertidos*. Universidad de Valladolid: Tesis Doctoral.
- Piertz, P. (1995). The future of the diesel engine in tomorrow's environment. *TOPTEC*.
- Pinchon, P., Walter, B., Réveille, B., & Miche, M. (2004). New concepts for diesel combustion. . *Proceedings of the ICAT 2004 International Conference on Automotive Technology Future Automotive Technologies on Powertrain and Vehicle*.
- Poling, B., Pransnitz, J., & O'Connell, J. (2011). *The properties of gases and liquids*. New York: Mc Graw Hill.
- Powling, J. (1949). A new burner method for the determination of low burning velocities and limits of inflammability. *Fuel*(28), 25-28.
- Predebon, W. (Mayo de 2015). *Michigan Tech*. Obtenido de <http://www.me.mtu.edu/researchAreas/aice/projects/DieselSprayResults.html>
- Price, R., Hurle, I., & Sudgen, T. (1968). Optical studies of the generation of noise in turbulent flames. *Twelfth Symposium (International) on Combustion*, 1093-1102.
- Raezer, S., & Olsen, H. (1962). Measurement of laminar flame speeds of ethylene-air and propane-air mixtures by the double kernel method. *Combustion and Flame*(6), 227-232.
- Rahim, F., Elia, M., Ulinski, M., & Merghalchi, M. (2002). Burning velocity measurements of methane-oxygen-argon mixtures and an application to extend methane-air burning velocity measurements. *International Journal of Engine Research*(3(2)), 81-92.
- Rallis, C., & Garforth, A. (1980). The determination of laminar burning velocity. *Progress in Energy and Combustion Science*(6), 303-329.
- Ranzi, E. (2006). A wide-range kinetic modeling study of oxidation and combustion of transportation fuels and surrogate mixtures. *Energy & Fuels*(20), 1024-1032.
- Renlund, A., Shokoohi, F., Reisler, H., & Wittig, C. (1981). Gas-phase reactions of C₂H with O₂, H₂, and CH₄ studied via time-resolved product emissions. *Chemical Physics Letters*(84), 293-299.

Reyes Serrano, M. (2008). *Caracterización de la combustión y el autoencendido de combustibles líquidos en mezclas homogéneas para su uso en motores térmicos en modo HCCI*. Universidad de Valladolid: Tesis Doctoral.

Reyes, M., Tinaut, F., Andrés, C., & Pérez, A. (2012). A method to determine ignition delay times for Diesel surrogate fuels from combustion in a constant volume bomb: Inverse Livengood-Wu method. *Fuel*, 102, 289-298.

Ryan, T., & Callahan, T. (s.f.). Engine and constant volume bomb studies of diesel ignition and combustion. *SAE-881626*.

Ryan, T., & Lestz, S. (1980). The laminar burning velocity of isooctane, nheptane, methanol, methane, and propane at elevated temperature and pressures in the presence of a diluent. *SAE Paper 800103*.

Saeed, K., & Stone, C. (2004). Measurements of the laminar burning velocity for mixtures of methanol and air from a constant-volume vessel using a multizone model. *Combustion and Flame*(139), 152-166.

Saeed, K., & Stone, C. (2004). The modelling of premixed laminar combustion in a closed vessel. *Combustion Theory Modelling*(8), 721-743.

Santana, R., Do, P., Santikunaporn, M., Alvarez, W., Taylor, J., Sughrue, E., & Resaco, D. (2006). Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels. *Fuel*(85), 643-656.

Santos Herrán, M. (2010). *Determinación de velocidades de combustión laminar mediante análisis de imágenes Schlieren y medida de presión en bombas de volumen constante*. Proyecto Fin de Carrera: Universidad de Valladolid.

Sanz, J. (2010). *Análisis cinético-químico del proceso de autoencendido del combustible diésel en condiciones de carga homogénea*. Universidad de Castilla-La Mancha: Tesis Doctoral.

Schäfer, A., Heywood, J., & Weiss, M. (2006). Future fuel cell and internal combustion engine automobile technologies: a 25-year life cycle and fleet impact assessment. *Energy*, 31(12), 2064-2087.

Schefer, R., Wicksall, D., & Agrawal, A. (2002). Combustion of hydrogen-enriched methane in a lean premixed swirl burners. *Proceedings of Combustion Institute*(29), 843-851.

Schoegl, I. (2012). Radiation effects on flame stabilization on flat flame burners. *Combustion and Flame*(159), 2817-2828.

Science Photo Library. (2013).

Serrano, C., Hernández, J., Mandilas, C., Sheppard, C., & Woolley, R. (2008). Laminar burning behaviour of biomass gasification-derived producer gas. *International Journal of Hydrogen Energy*(33), 851-862.

Serrano, J., & Carranza, Y. (2005). Análisis teórico de la combustión en quemadores de Gas Natural. *Scientia et Technica Año XI*(29).

Sharma, S., Agrawal, D., & Gupta, C. (1981). The pressure and temperature dependence of burning velocity in a spherical combustion bomb. *Eighteenth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*.

Sheinson, R., & Williams, F. (1973). Chemiluminescence spectra from cool and blue flames: electronically excited formaldehyde. *Combustion and Flame*(21), 221-230.

- Sheinson, R., & Williams, F. (1973). Chemiluminescence spectre from cool and blue flames: electronically excited formaldehyde. *Combustion and Flame*(21), 221-230.
- Sherrat, S., & Linnett, J. (1948). The determination of flame speeds in gaseous mixtures. *Transfers Faraday Society*(44), 596-608.
- Siebers, D. (s.f.). Ignition delay characteristics of alternative diesel fuels: implications on centane number. *SAE-852102*.
- Sik Kim, D., & Sik Lee, C. (2006). Improved emissions characteristics of HCCI engine by various premixed fuels and cooled EGR. *Fuel*(85), 695-704.
- Simon, D., & Wong, E. (1953). Burning velocity measurements. *Journal Chemical Physics*(21), 936.
- Simon, D., & Wong, E. (1954). An evaluation of the soap bubble method for burning velocity measurements using ethylen-oxygen-nitrogen and methane-oxygen-nitrogen mixtures. *NACA Tech. Note 3106*.
- Singer, J., & von Elbe, G. (1957). Flame propagation in cylindrical tubes near the quenching limit. *Symposium (International) on Combustion*(6), 127-130.
- Singer, J., Grumer, J., & Cook, E. (1956). Burning velocities by the Bunsen-burner method I. Hydrocarbon-oxygen mixtures at one atmosphere II. Hydrocarbon-air mixtures at subatmospheric pressure. *Proceedings of the Gas Dynamics Symposium on Aerothermochemistry*, 139-150.
- Smith, G., Golden, D., Frenklach, D., Moriarty, N., Eiteneer, B., & Goldenberg, M. (2011). http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/releases.html/.
- Soylu, S. (2005). Prediction of knock limited operating conditions of a natural gas engine. *Energy Conversion and Management*(46), 121-138.
- Spalding, D., & Yumlu, V. (1959). Experimental demonstration of the existence of two flame speeds. *Combustion and Flame*, 553-556.
- Stanglmaier, R., & Roberts, C. (1999). Homogeneous charge compression ignition (HCCI): benefits, compromises, and future engine applications. *SAE 1999-01-3682*.
- Steinle, J., & Franck, E. (1995). High-pressure combustion in homogeneous gas phases up to 5000 bar - ignition temperatures and flame propagation. *VDI-Berichte* (1193), 269-276.
- Stevens, F. (1926). The rate of flame propagation in gaseous explosive reactions. *Journal of the American Chemical Society*(48), 1896-1906.
- Stone, R., Clarke, A., & Beckwith, P. (1998). Correlations for the laminar burnign velocity of methane/diluent/air mixtures obtained in free fall experiments. *Combustion and Flame*(114(3-4)), 546-555.
- Strauss, W., & Edse, R. (1959). Burning velocity measurements by the constant-pressure bomb method. *Seventh (International) Symposium on Combustion*, 377-385.
- Subramanian, V., Mallikajuna, J., & Ramesh, A. (2007). Intake charge dilution effects on control of Nitric Oxide emission in a hydrogen fueled SI engine. *International Journal of Hydrogen Energy*(32), 2043-2056.
- Sun, C., Sung, C., He, L., & Law, C. (1999). Dynamics of weakly stretched flames: quantitative description and extraction of global flame parameters. *Combustion and Flame*(118), 108-128.

- Sviridov, U. (1972). La formation du mélange et la combustion dans les moteurs diesel. *Production Machine*.
- Tahtouh, T., Halter, F., Samson, E., & Mounaïm-Rouselle, C. (2009). Effects of hydrogen addition and nitrogen dilution on the laminar flame characteristics of premixed methane-air flames. *International Journal of Hydrogen Energy*(34), 8329-8338.
- Takahashi, F., Mizomoto, M., & Ikai, S. (1983). Alternative energy sources. *Proc Miami Int Conf Alter Energy*(5), 447-457.
- Takashi, H., & Kimitoshi, T. (2006). Laminar flame speeds of ethanol, nheptane, isooctane-air mixtures. *Fisita 2006 Student Congress*.
- Tanaka, S., Ayala, F., & Keck, J. (2003). A reduced chemical kinetic model for HCCI combustion of primary reference fuels in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*(133), 467-481.
- Tanaka, S., Ayala, F., Keck, J., & Heywood, J. (2003). Two-stage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives. *Combustion and Flame* (132), 219-239.
- Tang, C., Huang, Z., Jin, C., He, J., Wang, J., Wang, X., & Miao, H. (2008). Laminar burning velocities and combustion characteristics of propane-hydrogen-air premixed flames. *International Journal of Hydrogen Energy*(33), 4906-4914.
- Tanoue, K., Goto, S., Shimada, F., & Hamatake, T. (2003). Effects of hydrogen addition on stretched premixed laminar methane flames. 1st report, effects on laminar burning velocity. *Trans Jpn Soc Mech Eng*(69), 162-168.
- Taylor, S. (1991). The Universtiy of Leeds: PH.D. dissertation.
- Taylor, S., & Smith, D. (1995). Laminar burning velocities and Markstein numbers of hydrocarbon/air flames. *Combustion and Flame*(102(4)), 526-530.
- Tercm-k84. (2007). Rapid compression machine analyzing in cylindre spary development and combustion processes. *Technical Manual version 2.2*.
- Thelliez, M., & Ji, Z. (1987). Réflexion sur la modélisation du délai d'inflammation dans les moteurs Diesel. *Entropie*(134).
- Thelliez, M., & Ji, Z. (1987). Réflexion sur la modélisation du délai d'inflammation dans les moteurs Diesel. *Entropie*(134).
- Tien, J., & Matalon, M. (1991). On the burning velocity of stretched flames. *Combustion and Flame*(84), 238-248.
- Tinaut, F. (2004). Estudio de nuevos conceptos de combustión para motores de encendido por compresión de automoción. *TRA2004-06739-c04-03*.
- Tinaut, F. (2007). Optimización de nuevos conceptos de combustión en motores diésel para reducir las emisiones de CO₂ y contaminantes: caracterización de los procesos que conducen a la autoinflamación del combustible. *TRA2007-67961-C03-02*.
- Tinaut, F., Giménez, B., Iglesias, D., & Lawes, M. (2012). Experimental determination of the burning velocity of mixtures on nheptane and toluene in engine-like conditions. *Flow, Turbulence and Combustion*(89), 183-213.
- Tinaut, F., Melgar, A., Díez, A., Sopeña, D., & Lapuerta, M. (2002). Determinación experimental de la velocidad de combustión laminar de mezclas de gases combustibles en una bomba a volumen constante. *XV Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica*.

- Tinaut, F., Melgar, A., Giménez, B., & Reyes, M. (2010). Characterization of the combustion of biomass producer gas in a constant volume combustion bomb. *Fuel*(89), 724-731.
- Tinaut, F., Melgar, A., Giménez, B., & Reyes, M. (2011). Prediction of performance and emissions of an engine fuelled with natural gas/hydrogen blends. *International Journal of Hydrogen Energy* (36), 947-956.
- Tinaut, F., Melgar, A., Reyes, M., Pérez, J., & Horrillo, A. (2007). Caracterización del proceso de combustión del gas pobre obtenido tras la gasificación de biomasa lignocelulósica para su uso en motores de combustión interna alternativos. *8º Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica*.
- Tinaut, F., Reyes, M., Iglesias, D., & Lafuente, A. (2007). Análisis quimio-luminiscente de una mezcla de n-heptano y tolueno en un proceso de combustión tipo HCCI. *2nd International Congress of Energy and Environment Engineering and Management*.
- Tinaut, F., Reyes, M., Iglesias, D., Andrés, C., & Lafuente, A. (2007). Characterization of hcci-type combustion in a constant volume combustion. *Primera Reunión de la Sección Española del Instituto de Combustión*.
- Troshin, Y., & Shchelkin, K. (1955). Spherical flame-front structure and normal burning instability. *Izvestia Akademii Nauk*(9), 160-166.
- Tsatsaronis, G. (1978). Prediction of propagating laminar flames in methane, oxygen, nitrogen mixtures. *Combustion and Flame*(33), 217-239.
- Tse, S., Zhu, D., & Law, C. (2004). Optically accesible high-pressure combustion apparatus. *Review of Scientific Instruments*(75), 233-239.
- Tseng, L., Ismail, M., & Faeth, G. (1993). Laminar burning velocities and Markstein numbers of hydrocarbon/air flames. *Combustion and Flame*(95), 410-426.
- Turns, S. (1996). *An Introduction to Combustion. Concepts and Applications*. McGraw-Hill.
- Ulinski, M., Moore, P., Elia, M., & Metghalchi, M. (2001). Laminar burning velocity of methane-air-diluent mixtures. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* (123(1)).
- Ullman, T., Spreen, K., & Mason, R. (1995). Effects of cetne number on emissions from a prototype 1998 heavy-duty diesel engine. *SAE-950251*.
- Vagelopoulos, C., & Egolfopoulos, F. (1998). Direct experimental determination of laminar flame speeds. *27th Symposium (International) on Combustion*(27), 513-519.
- Vagelopoulos, C., Egolfopoulos, F., & Law, C. (1994). Further considerations on the determination of laminar flame speeds with the counterflow twin-flame technique. *Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute*, 1341-1347.
- van den Schoor, F., Hermanns, R., van Oijen, J., Verplaetsen, F., & de Goey, L. (2008). Comparison and evaluation of methods for the determination of flammability limits, applied to methane/hydrogen/air mixtures. *Journal of Hazardous Materials*(150), 573-581.
- Vanhove, G., Petit, G., & Minetti, R. (2006). Experimental study of the kinetic interactions in the low-temperature autoignition of hydrocarbon binary mixtures and a surrogate fuel. *Combustion and Flame*(145), 521-532.
- Verhelst, S., & Wallner, T. (2009). Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines. *Progress in Energy and Combustion Science*(35), 490-527.

- Verhelst, S., Woolley, R., Lawes, M., & Sierens, R. (2005). Laminar and unstables burning velocities and Markstein lengths of hydrogen mixtures at engine-like conditions. *Proceedings of the Combustion Institute*(30), 209-216.
- Violi, A., Yan, S., Eddings, E., Sarofim, F., Granata, S., Faravelli, T., & Ranzi, E. (2002). Experimental formulation and kinetic model for JP-8 surrogate mixtures. *Combustion Science and Technology*(174), 399-417.
- Vollhard, P., & Schore, N. (2002). *Organic chemistry, structure and function*. W.H. Freeman and company.
- von Elbe, G. (1953). The problem of ignition. *Symposium (International) on Combustion*, 4(1), 13-20.
- von Elbe, G., & Lewis, B. (1943). Stability and structure of burner flames. *Journal of Chemical Physics*(11), 75-97.
- von Elbe, G., & Lewis, B. (1948). Comparison of ideal and actual combustion: Anomalous effects; gas vibrations. *Proceedings of the Symposium on Combustion*, 1-2, 220-224.
- von Elbe, G., & Lewis, B. (1949). Theory of ignition, quenching and stabilization of flames of nonturbulent gas mixtures. *Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, 68-79.
- von Elbe, G., & White, G. (1972). Branched-chain mechanism of propane-oxygen-fluorine explosions. *Fourteenth Symposium (International) on combustion*.
- von Elbe, G., & White, G. (1972). Branched-chain mechanism of propane-oxygen-fluorine explosions. *Fourteenth Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute*.
- Vosen, S., Grief, R., & Westbrook, C. (1984). Unsteady heat transfer during laminar flame quenching. *Twentieth Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute*, 75-83.
- Wang, H., You, X., Joshi, A., Davis, S., Laskin, A., & Egolfopoulos, F. (2011). http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm/.
- Way, R. (1976). Methods for the determination of composition thermodynamic properties of combustion products for internal combustion engine calculations. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 190(1), 687-697.
- Weinberg, F. (1955). Location of the Schlieren image in a flame. *Fuel London*(34).
- Westbrook, C., Pitz, W., Boercker, J., Curran, H., Griffiths, J., Mohamed, C., & Ribaucour, M. (2002). Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for autoignition of isomers of heptane under rapid compression. *Proceedings of the Combustion Institute*(29), 1311-1318.
- Williams, F. (1985). *Combustion Theory*. The Benjamin/Cummings Publishing Company.
- Wolfer, H. (1950). Ignition lag in diesel engines. *Translation Royal Aircraft Establishment*(358).
- Wu, C., & Law, C. (1985). On the determination of laminar flame speeds from stretched flames. *Symposium (International) on Combustion. 20th Symposium (International) on Combustion*(20), 1941-1949.
- Xia, Y., & Flanagan, R. (1987). Ignition delay-A general engine/fuel model. *SAE-870591*.
- Xingcai, L., Yuchun, H., Linlin, Z., & Zhen, H. (20016). Experimental study on th auto-ignition and combustion characteristics in the homogeneous charge compression ignition (HCCI) combustion operation with ethanol/n-heptane blend fuels by port injection. *Fuel*(85), 2622-2631.

- Xingcai, L., Yuchun, H., Linlin, Z., & Zhen, H. (2006). Experimental study on the autoignition and combustion characteristics in the homogeneous charge compressions ignition (hcci) combustion operation with ethanol/n-heptane blend fuels by port injection. *Fuel*(85), 2622-2631.
- Yang, J., Culp, T., & Kennedy, T. (2000). Development of a gasoline engine system using HCCI technology-the concept and the test results. *SAE 2000-01-2870*.
- Yap, D., Karlovsky, J., Megaritis, A., Wyszynski, M., & Xu, H. (2005). An investigation into propane homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine operation with residual gas trapping. *Fuel*(84), 2372-2379.
- Yates, A., Viljoen, C., & Swarts, A. (2004). Understanding the relation between cetane number and combustion bomb ignition delay measurements. *SAE 2004-01-2017*.
- Yu, G., Law, C., & Wu, C. (1986). Laminar flame speeds of hydrocarbon+air mixtures hydrogen addition. *Combustion and Flame*(63), 339-347.
- Yusaf, T., Yusoff, M., Hussein, I., & Fong, S. (2005). A quasi one-dimensional simulation of a four stroke spark ignition hydrogen fuelled engine. *American Journal of Applied Sciences*, 2(8), 1206-1212.
- Zabetakis, M. (1965). Bureau of Mines Bulletin 627.
- Zapata Pemberthy, L. (2010). *Caracterización de los procesos de inyección-combustión diesel mediante visualización y procesamiento digital de imágenes*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.
- Zhao, F., Asmus, T., Assanis, D., Dec, J., Eng, J., & Najt, P. (2003). Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) engines. *SAE International*.
- Zhao, H. (2007). Motivation, definitions and history of HCCI/CAI engines/HCCI and CAI engines for the automotive industry. *Woodhead Publishing Limited*, 3-18.
- Zhao, H., Peng, Z., & Ladommatos, N. (2001). Understanding of controlled autoignition combustion in a four-stroke gasoline engine. *J Automobile Eng*(215), 1297-1310.
- Zheng, J., Yang, W., Miller, D., & Cernansky, N. (2002). A skeletal chemical kinetic model for the HCCI combustion process. *SAE 2002-01-0423*.
- Zhou, M., & Garner, C. (1996). Direct measurements of burning velocity of propane-air using particle image velocimetry. *Combustion and Flame*(106), 363-367.
- Zhuvov, V., Sechenov, V., & Starivovskii, A. (2005). Self-ignition of a lean mixture of n-pentane and air over a wide range of pressures. *Combustion and Flame*(140), 196-203.

Palencia-Valladolid-Leeds-Valencia-Madrid-Warwick-Buckingham-Blois-Barcelona-
Gandía-León-Granada-Gijón-Santiago de Compostela-A Coruña-Vigo-Tarragona-Oviedo-
Santander-Málaga-Córdoba-Úbeda-Jaén-Murcia-Cáceres-Irún-San Sebastián-Tenerife-Sevilla-
Zamora-Lugo-Pamplona-Alicante-Toledo-Zaragoza-Segovia-Badajoz-Ávila-Lérida-Salamanca-
Aranda de Duero-Burgos-Huelva-Ciudad Real-Vitoria-Albacete-Portimao

Marzo 2006– Octubre 2015

“Incierto es, en verdad, lo porvenir. ¿Quién sabe lo que va a pasar? Pero incierto es
también lo pretérito, ¿quién sabe lo que ha pasado?”

Antonio Machado

**Caracterización de mezclas de combustibles para
motores térmicos en una bomba de combustión a
volumen constante**

© *David Iglesias Hoyos*

*Departamento de Ingeniería Energética y
Fluidomecánica*

Escuela de Ingenierías Industriales

Universidad de Valladolid

47011. Valladolid (España)