



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

“MODELOS QUIMICOS REDUCIDOS EN UN FLUJO CON COMBUSTIÓN”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO MECÁNICO

P R E S E N T A:

VÍCTOR ROGELIO VÁZQUEZ LANDÍN

DIRECTOR DE TESIS: DR. WILLIAM VICENTE RODRÍGUEZ



MÉXICO, D.F. CD. UNIVERSITARIA

2005



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ÍNDICE GENERAL

Capítulo		Página
1	Introducción	1
	1.1 Necesidades sociales y ambientales	1
	1.2 Descripción del fenómeno	3
	1.3 Métodos de predicción	4
	1.4 Objetivo de la tesis	7
	1.5 Estructura de la tesis	8
2	Ecuaciones de Transporte	9
	2.1 Introducción	9
	2.2 Ecuación de continuidad	9
	2.3 Ecuación de cantidad de movimiento	10
	2.4 Ecuación de energía	10
	2.5 Ecuación de la especie química	12
	2.6 Ecuación de estado y flujo difusivo	14
	2.7 Ecuación diferencial homogénea y fracción de mezcla	18
	2.8 Promedio de ecuaciones	20
	2.9 Función de densidad de probabilidad conjunta	23
	2.10 Ecuación de transporte para la función de densidad de probabilidad conjunta	25
	2.10.1 Deducción e interpretación	25
	2.10.2 Modelos de mezcla	30
	2.10.3 Modelo Linear Square Estimation	32
	2.11 Combustión	32
	2.11.1 Modelo Eddy Break Up	33
	2.11.2 Mecanismos reducidos	33
	2.12 Mecanismos químicos para el metano	35
	2.12.1 Mecanismo global de un paso	35
	2.12.2 Mecanismo global de dos pasos	35
	2.12.3 Mecanismo global de cuatro pasos	36
	2.12.4 Mecanismo sistemáticamente reducido de cinco pasos	38
	2.12.5 Mecanismo global de cinco pasos	40
3	Método de Solución	42
	3.1 Introducción	42
	3.2 Método de volúmenes finitos	43
	3.3 Método de Monte Carlo	50
	3.3.1 Discretización de la ecuación de la FDP	51
	3.3.2 Técnica de pasos fraccionados	53
	3.3.3 Pasos de evolución	55
	3.3.4 Paso fraccionado de transporte	56
	3.3.5 Proceso de remoción	59
	3.3.6 Paso fraccionado de mezcla	59
	3.3.7 Paso fraccionado de reacción química	61
	3.4 Acoplamiento de los métodos de volúmenes finitos y Monte Carlo	62

4	Predicción de una llama premezclada de metano y aire	65
	4.1 Introducción	65
	4.2 Configuración experimental	65
	4.3 Detalles numéricos	72
	4.4 Resultados del caso base. Análisis	76
	4.4.1 Campos de velocidades, temperaturas y fracciones molares	76
	4.4.2 Velocidad axial y temperatura. Comparaciones con datos experimentales	84
	4.4.3 Especies de concentración mayoritaria. Comparaciones con datos experimentales	85
	4.4.4 Especies de concentración minoritaria. Comparaciones con datos experimentales	85
5	Conclusiones	98
A	Mecanismo GRI-2.11	100
B	Modelización de NO_x	116
	1 Rutas de formación del NO_x	116
	1.1 Mecanismo de Zeldovich	116
	1.2 Mecanismo N_2O intermedio	117
	1.3 Mecanismo de Prompt	118
C	Modelos de turbulencia	119
	1 Modelo $k - \varepsilon$	119
	1.1 Variante RNG	121
	Bibliografía	123

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo	Fig.		Página
	1	Función de densidad de probabilidad en una posición x del dominio y en un tiempo t	24
2	2	Representación discreta de la función densidad de probabilidad en una posición x del dominio y en un tiempo t	29
	1	Representación del sistema discretizado en volúmenes finitos	45
	2	Diagrama esquemático de un volumen de control bidimensional	45
	3	Representación esquemática de las partículas en una malla de volúmenes finitos	52
3	4	Representación del paso fraccionado de transporte en la dirección x para la celda P	58
	5	Representación del proceso de agitación en la celda P	60
		Representación esquemática del acoplamiento entre los métodos de volúmenes finitos y de Monte Carlo	64
	1	Representación del quemador (cotas en mm)	68
	2	Localización de la llama de metano y aire en el diagrama de Borghi	71
	3	Representación esquemática de las posiciones axiales donde se tienen medidas experimentales	72
	4	Representación del dominio de simulación. El número de celdas en la dirección axial, z , es 45 y en la dirección radial, r , es 40	75
	5	Representación del campo de velocidad	78
	6	Contornos de líneas de corriente	79
	7	Contornos de temperatura (K)	80
	8	Contornos de fracción molar media de CH_4 (ppm)	81
	9	Contornos de fracción molar media de CO (ppm)	81
	10	Contornos de fracción molar media de OH (ppm)	82
	11	Contornos de fracción molar media de NO (ppm)	83
4	12	Contornos de fracción molar media de H_2O (ppm)	83
	13	Perfiles radiales de velocidad axial en $z/D_0 = 0.1, 0.30.6$ y 0.1 . Caso base	89
	14	Perfiles radiales de temperatura en $z/D_0 = 0.1, 0.30.6$ y 0.1 . Caso base	90
	15	Perfiles radiales de CH_4 en $z/D_0 = 0.1, 0.30.6$ y 0.1 . Caso base	91
	16	Perfiles radiales de CO_2 en $z/D_0 = 0.1, 0.30.6$ y 0.1 . Caso base	92
	17	Perfiles radiales de H_2O en $z/D_0 = 0.1, 0.30.6$ y 0.1 . Caso base	93
	18	Perfiles radiales de O_2 en $z/D_0 = 0.1, 0.30.6$ y 0.1 . Caso base	94
	19	Perfiles radiales de CO en $z/D_0 = 0.1, 0.30.6$ y 0.1 . Caso base	95
	20	Perfiles radiales de OH en $z/D_0 = 0.1, 0.30.6$ y 0.1 . Caso base	96
	21	Perfiles radiales de NO en $z/D_0 = 0.1, 0.30.6$ y 0.1 . Caso base	97

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Necesidades Sociales y Ambientales

La simulación del flujo fluido, la combustión y su interacción con el flujo turbulento en el quemador de un sistema con combustión, usando técnicas de Dinámica de Fluido Computacional (CFD) es una buena alternativa para su exploración. Con la capacidad de cálculo disponible hoy en día, es posible simular flujos reactivos con altos números de Reynolds y en geometría compleja. De esta forma, la efectividad de la CFD en aplicaciones ingenieriles está limitada por la capacidad de la cinética química, utilizada para un sistema químico reducido.

Sin embargo, existe una amplia gama de fenómenos que necesitan un estudio más profundo, con la finalidad de poderlos utilizar para el uso y beneficio de la sociedad; aunado a todas las posibles transformaciones de la naturaleza que pueden generar con el uso de herramientas de tipo ingenieril.

Dentro de los requerimientos en nuestra sociedad, encontramos a la turbina de gas, la cual, por diversas razones es una opción atractiva como planta de generación de potencia. Podemos encontrar el uso de este instrumento en la industria aeroespacial, así como los aviones civiles y militares, en donde dicha turbina de gas es el principal mecanismo de propulsión. Una vez que su auge empezó a aumentar, se usa en las estaciones de bombeo de oleoductos y propulsión naval, siendo su uso de mayor demanda en la industria eléctrica.

Una parte muy importante dentro del diseño de estos sistemas, es el análisis de viabilidad técnico-económico y ambiental, ya que existe una conciencia social que obliga a tener regulaciones ambientales. Por ello se han requerido mayores estudios en este aspecto, logrando así una mayor producción de Mega Watts en la generación de energía eléctrica, y permitiendo reducir sustancias contaminantes como el CO, CO₂ y óxidos de nitrógeno (NO_x) que son de efecto invernadero y repercuten en la salud. En el proceso de combustión, la formación de NO_x térmico depende fuertemente de la temperatura, por lo que una disminución en la temperatura de combustión puede producir una reducción sustancial de las emisiones de NO_x.

Como medida para reducir los niveles de NO_x se tiene una técnica que consiste en la inyección de agua o vapor que ha tenido resultados considerables, pero también ha presentado algunos inconvenientes como lo relacionado a los costos que se generan debido al tratamiento de aguas a la durabilidad del equipo. Existe otra técnica que no ha tenido mucho auge, pero se presume muy viable, la cual se conoce como Combustión de Premezcla Pobre (en inglés, Lean Premixed Combustión, LPC); parte de este trabajo será el de conocer más acerca de este aspecto. En dicha técnica, tanto el combustible y el oxidante, se mezclan de forma previa a la entrada del quemador en proporciones tales que existe un sustancial exceso de aire igual pero se cae la eficiencia térmica.

El exceso de aire, combinado con la premezcla, evita las regiones de altas temperaturas que están asociadas a la zona estequiométrica de las llamas difusivas no premezcladas y por lo tanto conduce a una disminución de las emisiones de NO_x. En Europa se presentan notables consideraciones respecto a las emisiones máximas permisibles para este contaminante en turbina de gas, por ejemplo se tienen límites de 25 ppm de NO_x y en California, USA son más estrictos ya que deben tener como límite de 9 ppm de NO_x.

La riqueza de la mezcla de combustible aire se indica frecuentemente por la tasa de equivalencia (Φ), la cual es una comparación entre dos tasas, la tasa combustible/aire de la llama y la tasa combustible/aire estequiometrica; siendo esta ultima la que indica las proporciones adecuadas de combustible y de aire para que se de la reacción completa sin que sobre ningún elemento.

Al tener la reacción de ambas tasas (tasa de equivalencia, Φ), se pueden tener varias situaciones, si $\Phi > 1$, la mezcla es rica en combustible, si $\Phi=1$, la mezcla es estequiométrica y si $\Phi < 1$, la mezcla es pobre en combustible, es decir, se tiene un exceso de oxidante.

La LPC no esta exenta de problemas operativos, por ejemplo, la propagación de la llama aguas arriba desde la zona de combustión a la mezcla de reactantes químicos, el de auto ignición de la mezcla, o la extinción (local o total) de la llama debido a la proximidad de la composición al limite de la temperatura de flamabilidad pobre. Estos problemas de estabilidad en la llama pueden dar lugar a un incremento en las concentraciones de CO e hidrocarburos (HC), que también son sustancias contaminantes.

De esta manera, para el diseño de turbinas de gas más seguras, limpias y eficientes se hace necesario el uso de herramientas capaces de predecir con precisión el flujo expuesto anteriormente.

1.2 Descripción del Fenómeno

El sistema a analizar es de geometría multidimensional y consta de una mezcla multicomponente de gases que esta reaccionando químicamente. El flujo, como en la mayoría de las aplicaciones industriales es turbulento.

En este trabajo, se analizará dicho sistema mediante simulación numérica, que presenta la característica de ser menos costosa y con requerimientos de tiempo menores, comparada con un trabajo experimental, que demanda un prototipo o un modelo físico a escala, que en algunas ocasiones es difícil construir. En un análisis con un modelo físico, serían necesarias técnicas de mediciones fiables y no intrusivas, que en muchas ocasiones son difíciles de implementar en el prototipo o modelo.

Cuando en un flujo turbulento ocurre un proceso de combustión como en el problema abordado en esta tesis, el análisis numérico tiene la dificultad de la interacción entre la aerodinámica y la cinética química presente en las más pequeñas escalas del flujo turbulento; a esta dificultad se suma la complejidad de la cinética química de la combustión que involucra un gran número de reacciones y de especies. Por ejemplo, en la combustión de metano y aire, el mecanismo completo GRI 2.11 [5] está compuesto por 279 reacciones y 49 especies.

Para simular el flujo se utilizará una alternativa de las básicamente tres existentes: Simulación Directa (Direct Numerical Simulation DNS), ecuaciones promediadas (Reynolds o Favre, Averaged Navier-Stokes Equations, RANS), y la simulación de grandes escalas (Large Eddy Simulation, LES), que a continuación se presentarán con mayor detalle.

1.3 Métodos de Predicción

Para simular el flujo turbulento como el presentado anteriormente se tienen básicamente tres alternativas: simulación Numérica Directa, Ecuaciones promediadas y la Simulación de grandes escalas.

La DNS consiste en discretizar directamente las ecuaciones instantáneas que gobiernan el movimiento del flujo reactivo y resolverlas numéricamente; las cuales son válidas para flujo laminar y turbulento. Las ecuaciones que se resuelvan son las de conservación de masa, las de cantidad de movimiento, la de energía y las de especies químicas. La discretización resuelve todas las escalas espaciales y temporales de las variables de flujo, y por lo tanto, no requiere de ninguna aproximación o modelo. Para capturar todas las escalas en un flujo turbulento sin reacción, el espacio y tiempo de la discretización es función del número de Reynolds elevado casi al cubo. Si el problema incluye especies reactivas, aparecerán escalas aún menores, que exigirán más detalle en la simulación. Como el flujo del sistema de interés es turbulento y con un número de Reynolds alto, la aplicación de este método está limitada por la capacidad de los equipos de cómputo.

La aproximación de la Simulación de las Grandes Escalas trata de resolver las ecuaciones para las fluctuaciones de mayor tamaño, modelando el efecto de las pequeñas fluctuaciones sobre ellas. Aunque esta técnica puede mejorar sustancialmente la predicción de la aerodinámica del flujo, sobre todo en flujos con estructuras transitorias de vorticidad que dominan los procesos. Aunque la mayor parte de las reacciones químicas asociadas a la combustión siguen sucediendo en estructuras que están por debajo de la resolución de la malla, y por lo tanto hay que modelar su efecto en las estructuras resueltas.

Otra posibilidad para la simulación, es la de las Ecuaciones Promediadas extensamente utilizada en casos prácticos de interés industrial. Consiste en promediar todas las escalas espaciales y temporales de las fluctuaciones turbulentas. Luego resolver las ecuaciones de transporte en términos de variables medidas del sistema. En esta Tesis se utilizará esta opción por lo que será descrita con más detalle en el capítulo 2.

En las aproximaciones de LES y RANS se presentan por tanto modelos que representan el transporte de la cantidad de movimiento, energía y especies químicas por parte del cuerpo fluctuante (Turbulento) no resuelto. También, en ambas alternativas de simulación se precisa la representación de valores medios (RANS) o filtrados (LES) de la tasa de reacción química. En el método RANS, el transporte turbulento de la cantidad de Movimiento, energía o especies químicas, se modela mediante alguno de los llamados modelos de turbulencia que posteriormente serán tratados.

La modelización del término de reacción química, implica a menudo la comparación entre los tiempos característicos asociados a la cinética química t_q , y aquellos asociados a una escala del movimiento turbulento.

Existe la hipótesis de la química rápida, en donde se considera frecuentemente que la reacción química ocurre en una capa delgada dentro del quemador que no es afectada internamente por la turbulencia, por lo que se puede simular como una llama laminar afectada en su forma por transporte turbulento; siendo ignorada la tasa de cinética de reacción. Entre esta clase de modelos se encuentra el modelo Eddy Break Up (EBU) [20], que presenta la velocidad a la que los reactantes se mezclan a nivel molecular como un factor limitante.

Una opción existente cuando los tiempos característicos de la cinética química y escalas turbulentas se solapan, es el uso de la función de densidad de probabilidad (PDFs) de los escalares termoquímicos. Un procedimiento para determinar la PDF en cada punto de flujo reactivo de interés, consiste en deducir y resolver de manera numérica, una ecuación de transporte para la PDF. Esta opción se utilizará en esta tesis.

Para resolver la ecuación de transporte de la PDF, se utilizan los métodos estocásticos de Monte Carlo, ya que el tiempo de cálculo se incrementa linealmente con el número de variables independientes. Lo cual es una característica muy importante comparada

con una resolución habitual empleando técnicas de discretización (volúmenes finitos, diferencias finitas y elementos finitos), que requieren tiempos de cálculo elevados. Los cuales se incrementan exponencialmente con el número de variables independientes [33].

En sistemas con combustión, la cinética química involucra un gran número de reacciones y de especies. Incluir un mecanismo real en cálculos con geometrías complejas, puede requerir una gran cantidad de memoria y de tiempo de cálculo. Por lo tanto, para cálculos prácticos, es necesario recurrir a sistemas químicos simplificados (de un número máximo de especies de 10 a 15) que, reteniendo las características más relevantes del sistema químico real, reduzca considerablemente el tiempo de cálculo. Incluso con el uso de estos mecanismos reducidos, la solución del sistema de ecuaciones diferenciales que proporciona la evolución del sistema químico durante la simulación del flujo requiere un tiempo de cálculo mayor. Una representación de la química que permita precalcular y almacenar de forma eficiente las tasas de reacción de aquellos puntos del espacio termoquímico que previsiblemente serán accedidos mediante la simulación. En esta tesis se emplearan varios de estos modelos para una llama de metano y aire de premezcla pobre.

1.4 Objetivo de la Tesis

El objetivo de esta tesis es simular numéricamente la evaluación de modelos químicos reducidos en una llama turbulenta de metano y aire con premezcla pobre, teniendo medidas detalladas de velocidad, temperatura, especies químicas de concentración mayoritaria (CH_4 , CO_2 , H_2O y O_2) y minoritaria (CO, OH y NO) empleando modelos químicos reducidos de 1, 2, 4 y 5 pasos, para la simulación.

1.5 Estructura de la Tesis

En la primera parte se presentan algunas necesidades sociales y ambientales que permiten tener bases para el estudio de algunos fenómenos para el beneficio del ser humano. De estos, se desprende el análisis de una mezcla multicomponente de gases que se encuentran reaccionando químicamente, la cual será de interés principal de este trabajo, tomando como herramienta principal la mecánica de fluidos.

Al saber los alcances que tiene esta tesis, se encuentran las ecuaciones que rigen a un fluido que reacciona químicamente.

A continuación, veremos una parte de combustión modelada en donde partiremos con el hecho de que existe un modelo de combustión sencillo y muy utilizado en la industria, el cual presenta ciertas limitaciones denominado Modelo Eddy Break Up. Así mismo, encontraremos a los mecanismos reducidos, de los cuales tomaremos parte para mostrar la simulación numérica.

Seguidamente, se verán los métodos de volúmenes finitos y de Monte Carlo, así como el acoplamiento de ambos, ya que se relacionan con la parte de aerodinámica y combustión.

Un punto muy importante es la presentación de los resultados, en donde se muestra al fenómeno simulado con algunos aspectos generados en la simulación numérica. Además, se describen las diferencias significativas entre las simulaciones con diferentes modelos químicos, aunado a la evolución de la flama.

Para finalizar se ven las conclusiones generadas con el trabajo realizado en la llama simulada, para así tomar parte de ello para futuras investigaciones.

CAPITULO 2

ECUACIONES DE TRANSPORTE

2.1 Introducción

Existen ecuaciones que gobiernan el movimiento de un fluido que reacciona químicamente, las cuales nos permiten realizar la simulación numérica de una llama turbulenta. En este capítulo se muestran inicialmente las ecuaciones instantáneas que gobiernan el fluido, partiendo de las ecuaciones de continuidad, cantidad de movimiento, energía y por último, la ecuación de cada especie química.

A continuación se presenta la alternativa de ecuaciones promediadas (Reynolds o Favre Averaged Navier- Stokes Equations, RANS), que tienen exigencias razonables de cómputo en comparación con la DNS.

Por último, se muestra una ecuación de transporte para la función de densidad de probabilidad conjunta de todos los escalares que determinan el estado termoquímico, con la cual se simula la evolución de las especies químicas.

2.2. Ecuación de Continuidad.

A continuación se presenta la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (2.1)$$

donde \vec{v} y ρ son la velocidad y la densidad instantáneas de la mezcla reactiva respectivamente.

2.3 Ecuación de Cantidad de Movimiento

La ecuación de cantidad de movimiento es:

$$\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \vec{\tau}' + \rho \vec{f} \vec{m} \quad (2.2)$$

En donde p es la presión, $\vec{\tau}$ es el tensor de esfuerzos viscosos y \vec{f} m son las fuerzas de másicas, ρ es la densidad.

El tensor de esfuerzos viscosos, para fluidos newtonianos [1] esta dado como:

$$\vec{\tau}' = \mu(\nabla\vec{v} + \nabla\vec{v}^T) + (\mu_v - \frac{2}{3}\mu)(\nabla \cdot \vec{v})\vec{\delta} \quad (2.3)$$

donde μ es la viscosidad molecular de la mezcla, μ_v es el coeficiente de viscosidad volumétrico, y $\vec{\delta}$ es el tensor delta de Kronecker. Por lo general el coeficiente de viscosidad volumétrica se desprecia [43].

Si se sustituye la ecuación (2.3) simplificada en la (2.2), podremos obtener las ecuaciones de Navier Stokes.

2.4 Ecuación de la Energía

La energía total de la mezcla es la suma de la energía interna, cinética y potencial:

$$e = u + \frac{1}{2}|\vec{v}|^2 + U \quad (2.4)$$

donde e , u y U son respectivamente la energía específica total, interna y potencial, y $\vec{g} = -\nabla U$.

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(u + \frac{1}{2}|\vec{v}|^2 + U \right) \right] + \nabla \cdot \left[\rho \vec{v} \left(u + \frac{1}{2}|\vec{v}|^2 + U \right) \right] = \nabla \cdot (\vec{\tau}' \cdot \vec{v}) - \nabla \cdot (p\vec{v}) - \nabla \cdot \vec{J}_e + \dot{Q}_r \quad (2.5)$$

donde \vec{J}_e es el flujo difusivo de calor y \dot{Q}_r es el intercambio de calor por radiación. En la ecuación (2.5), los dos primeros términos del lado derecho representan el trabajo de las fuerzas viscosas y de presión.

La entalpía de la mezcla se define como:

$$h = u + \frac{p}{\rho} \quad (2.6)$$

En términos de la entalpía de la mezcla, la ecuación de la energía total es:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(h + \frac{1}{2} |\vec{v}|^2 + U \right) \right] + \nabla \cdot \left[\rho \vec{v} \left(h + \frac{1}{2} |\vec{v}|^2 + U \right) \right] = \frac{Dp}{Dt} + \nabla \cdot (\bar{\tau}' \cdot \vec{v}) - \nabla \cdot \vec{J}_h + \dot{Q}_r \quad (2.7)$$

donde $D/Dt = \partial/\partial t + \vec{v} \cdot \nabla$, es la derivada sustancial, y $\nabla \cdot (\bar{\tau}' \cdot \vec{v})$ es la disipación viscosa, Φ_v .

En flujos de baja velocidad, el número de Mach ($Ma = \bar{v}_o / \sqrt{\gamma R_c T_o}$, donde γ es la relación entre las capacidades térmicas a presión y a volumen constante) es pequeño, $Ma \ll 1$, y por lo tanto, la energía cinética comparada con la entalpía es despreciable.

El flujo es de baja velocidad, pero el número de Froude es grande, $Fr = \bar{v}_o^2 / \bar{g} l_o \gg 1$ por lo tanto las fuerzas de inercia son mucho mayores que las gravitatorias.

El término Dp/Dt es importante si se tienen en el sistema de gradientes de presión extrema, como ondas de choque o detonaciones, que no es el caso a analizar en esta Tesis.

El número de Eckert, $Ec = \bar{v}_o^2 / C_p T_o$ es un indicador de la contribución de la disipación de la energía cinética al nivel total de la entalpía. Cuando, como es el caso de los fluidos estudiados en esta Tesis, $Ec \ll 1$, el término Φ_v se puede despreciar.

El término \vec{J}_h se presenta más adelante.

El intercambio de energía por radiación, \dot{Q}_r , puede ser importante en flujos con combustión cuando las temperaturas son altas. Inicialmente no se considera en esta Tesis; más adelante, el efecto de la radiación en los flujos estudiados se evaluará con el modelo de pérdidas de calor por radiación.

2.5 Ecuación de Conservación de las especies químicas

En una mezcla de N especies, la fracción másica de una especie química α es:

$$Y_\alpha = \frac{m_\alpha}{m_T} \quad (2.8)$$

donde m_α es la masa de la especie y m_T es la masa total de la mezcla (contenida en el mismo volumen). De acuerdo con la definición (2.8), la suma de todas las fracciones másicas de las especies es uno. $\sum_{\alpha=1}^N Y_\alpha = 1$.

La conservación de la especie α se expresa, en términos de la fracción másica por la ecuación:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_\alpha) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_\alpha) = -\nabla \cdot \vec{J}_\alpha + S_\alpha \quad \alpha = 1, 2, \dots, N \quad (2.9)$$

donde \vec{J}_α es el flujo difusivo y S_α es la tasa de formación neta de la especie α . Para satisfacer la ecuación de continuidad (1), se cumple que $\sum_{\alpha=1}^N S_\alpha = 0$ y $\sum_{\alpha=1}^N \vec{J}_\alpha = 0$. El flujo difusivo de la especie α , \vec{J}_α se trata más adelante.

En nuestro caso $S_\alpha = 0$ puesto que se está considerando que la sustancia no reacciona.

Por otro lado, podemos ver que S para una reacción elemental tenemos lo siguiente:

$$S_\alpha = W_\alpha \sum_{r=1}^R (v_{\alpha,r}^b - v_{\alpha,r}^f) \omega_{\alpha,r} \quad (2.10)$$

donde v_α son los coeficientes estequiométricos, el súper índice f indica la reacción directa y b la reacción inversa; W_α es el peso molecular de la especie α ; $\omega_{\alpha,r}$ es la velocidad de reacción de la especie α debido a la reacción r .

La tasa de reacción neta se encuentra dada como:

$$\dot{\omega}_{\alpha,r} = k_{f,r} \prod_{\alpha=1}^N [X_{\alpha}]^{v_{\alpha,r}^f} - k_{b,r} \prod_{\alpha=1}^N [X_{\alpha}]^{v_{\alpha,r}^b} \quad (2.11)$$

donde X_{α} es la fracción molar de la especie, $k_{f,r}$ y $k_{b,r}$ son respectivamente las constantes de reacción directa e inversa de la reacción r. La constante de reacción directa $k_{f,r}$ según la ley de Arrhenius es:

$$k_{f,r} = A_r T^{b,r} e^{\left(-\frac{E_r}{R_c T}\right)} \quad (2.12)$$

donde A_r es el factor de pre-exponencial, B_r es el exponente de la temperatura, E_r es la energía de activación y R_c es la constante universal de los gases. Por otro lado, la reacción constante de la reacción inversa $k_{b,r}$ se relaciona con la constante de reacción directa mediante la constante de equilibrio:

$$k_{b,r} = \frac{k_{f,r}}{k_{e,r}}, \quad k_{e,r} = \exp\left(-\frac{\Delta Z^0}{RT}\right) \quad (2.13)$$

donde ΔZ^0 es el cambio de energía de Helmholtz en el estado estándar.

El cambio de la energía libre de Helmholtz en el estado estándar es:

$$\Delta Z^0 = \sum_{\alpha=1}^N (s_{\alpha}^b - s_{\alpha}^f) - (U_{\alpha}^0 - T_{\alpha} S_{\alpha}^0) \quad (2.14)$$

donde U_{α}^0 , T_{α} y S_{α}^0 son respectivamente, la energía interna, temperatura y la entropía en el estado estándar de la especie α .

2.6 Ecuación de estado y flujo difusivo

Las ecuaciones anteriores deben ser suplementadas con ecuaciones de estado que relacionen la presión, la densidad y la temperatura, y por expresiones para los flujos difusivos.

En términos de la densidad de las especies constitutivas, la densidad de la mezcla se calcula como:

$$\rho = \frac{1}{\sum_{\alpha=1}^N \frac{Y_{\alpha}}{\rho_{\alpha}}} \quad (2.15)$$

Si se supone una mezcla de gases ideales:

$$\rho = \frac{p}{RT \sum_{\alpha=1}^N \frac{Y_{\alpha}}{W_{\alpha}}} \quad (2.16)$$

La temperatura se calcula a partir de la definición de la entalpía de la mezcla:

$$h = \sum_{\alpha=1}^N Y_{\alpha} h_{\alpha} \quad (2.17)$$

donde h_{α} es la entalpía de cada especie de la mezcla. La entalpía de la especie α es la suma de las entalpías térmica y química:

$$h_{\alpha} = \int_{T_o}^T C_{p_{\alpha}} T' dT' + \Delta h_{f,\alpha} \quad (2.18)$$

donde $C_{p_{\alpha}}$ es el calor específico a calor específico a presión constante de la especie, T_o es la temperatura de referencia y $\Delta h_{f,\alpha}$ es la entalpía de formación de la especie α , definido como el calor liberado cuando un kilomol de sustancia es formado a partir de sus elementos en el estado estándar.

Por otra parte, la densidad de las especies, constitutivas de una mezcla de gases ideales se da como:

$$\rho = \frac{p}{RT \sum_{\alpha=1}^N \frac{Y_{\alpha}}{W_{\alpha}}} \quad (2.19)$$

Sin embargo, para la expresión de flujo difusivo que se produce por un gradiente de especies de temperatura y de presión, generalmente son despreciados en el flujo de combustión, acorde a la ley de Fick y con una aproximación se escribe como:

$$\bar{J}_\alpha = -D_\alpha^M \rho \frac{Y_\alpha}{X_\alpha} \nabla X_\alpha \quad (2.20)$$

donde X_α es la fracción molar, D_α^M es el coeficiente medio de la especie α en la mezcla de especies. El coeficiente D_α^M se puede calcular a partir del coeficiente de difusión binario $D_{\alpha\beta}$:

$$D_\alpha^M = \frac{1 - Y_\alpha}{\sum_{\beta \neq \alpha}^N x_\beta / D_{\alpha\beta}} \quad (2.21)$$

El flujo difusivo de calor, \bar{J}_h se produce por conducción de calor, por el efecto Dufour y por el flujo difusivo de la especie. Estos dos últimos efectos son usualmente despreciables en flujos con combustión ([43] y [44]); por lo tanto el término (\bar{J}_h) se expresa con la ley de Fourier:

$$\bar{J}_h = -k \nabla T \quad (2.22)$$

donde k es la conductividad térmica de la mezcla y T es la temperatura.

El número adimensional de Schmidt de la especie α , Sc_α , se define como:

$$Sc_\alpha = \frac{\mu}{D_\alpha \rho} \quad (2.23)$$

El flujo difusivo de la especie J_α , en términos del número de Schmidt se puede reescribir como:

$$\bar{J}_\alpha = -\Gamma_\alpha \nabla Y_\alpha \quad \Gamma_\alpha = \frac{\mu}{Sc_\alpha} = \rho D_\alpha \quad (2.24)$$

Si se aplican las suposiciones anteriores y se sustituye las expresiones de flujos difusivos, las ecuaciones de especies químicas y energía se pueden escribir como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_\alpha) + \nabla \cdot (\rho \bar{v} Y_\alpha) = \nabla \cdot \Gamma_\alpha \nabla Y_\alpha + S_\alpha \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \nabla \cdot (\rho \bar{v} h) = -\nabla \cdot \bar{J}_h + \dot{Q}r + \tau \nabla v \quad (2.26)$$

Cuando el C_p puede suponerse constante, la expresión (2.22) se puede escribir como:

$$\bar{J}_h = -\frac{k}{C_p} \nabla h \quad (2.27)$$

El número de Prandtl. Pr. Se define como:

$$\text{Pr} = \mu \frac{C_p}{k} \quad (2.28)$$

En términos del número de Prandtl, la expresión (2.27) se puede escribir como:

$$\bar{J}_h = -\Gamma_h \nabla h \quad \Gamma_h = \frac{\mu}{\text{Pr}} \quad (2.29)$$

2.7 Ecuación diferencial homogénea y fracción de mezcla

En flujos con combustión, es frecuente la suposición de que los coeficientes de difusión de las especies y la entalpía son iguales:

$$\Gamma = \Gamma_\alpha = \Gamma_h \quad (2.30)$$

El número de Lewis, Le . Se define como:

$$Le = \frac{Sc_\alpha}{Pr} = \frac{k}{\rho D_\alpha C_p} \quad (2.31)$$

Por lo tanto, la hipótesis de igual difusividad implica que Le es uno.

Esta hipótesis de igual difusividad de las especies no suele ser apropiada en flujo laminar para especies ligeras, como H y H_2 , cuya menor masa les confiere una mayor difusividad. En flujo turbulento, como se presenta más adelante, el término de difusividad molecular es frecuentemente despreciable si se compara con el transporte turbulento $\bar{v}''\phi_\alpha''$. Este flujo turbulento se modela frecuentemente como un término de difusión turbulenta con igual coeficiente de difusión para las especies y la entalpía, por lo que la hipótesis de igual difusividad está justificada.

Para especies que no reaccionan (esto es, para especies inertes), y para otros escalares transportados que no tienen término fuente, la hipótesis de igual difusividad como consecuencia que sus ecuaciones de conservación tienen la misma forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi_z) + \nabla \cdot (\rho\bar{v}\phi_z) - \nabla \cdot \Gamma\nabla\phi_z = 0 \quad (2.32)$$

donde ϕ_z es la especie inerte o la entalpía. A la ecuación (2.32) se le denomina ecuación “homogénea”, por no tener término fuente (S_α).

En las hipótesis enunciadas anteriormente para la ecuación de la entalpía, ésta no tiene términos fuente, por lo tanto, en la hipótesis de número de Lewis unitario, la entalpía también responde a la ecuación diferencial homogénea (2.24).

Es posible también combinar linealmente las fracciones másicas de las especies reactivas, convenientemente pesadas con los coeficientes estequiométricos en las distintas reacciones, de forma que el término fuente de la ecuación para la variable resultante es nulo. La ecuación (2.32) por tanto también representa estas combinaciones resultantes, que se denominan frecuentemente funciones de acoplamiento [45].

Cuando el sistema a estudiar tiene solo dos condiciones de contorno distintas para estas variables que responden a la ecuación diferencial homogénea (esto, es, dos entradas de material), entonces todas las soluciones para esas variables están relacionadas linealmente a través de esas condiciones de contorno:

$$\frac{\phi_{z,1} - \phi_{z,2}}{\phi_{z,1} - \phi_{z,2}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_2} = f \quad (2.33)$$

donde las subíndices 1 y 2 indican las entradas. El cociente de la expresión (2.33) se denomina fracción de mezcla, f , y por estar normalizada con las condiciones de contorno, varía entre 0 (en una entrada) y 1 (en la otra). En cualquier punto del dominio, f indica la fracción de material local que procede de la entrada 1, y $(1-f)$ la que procede de la entrada 2, independientemente del estado de reacción del fluido local. La fracción de la mezcla (2.33) también responde a la ecuación diferencial (2.32), al ser una combinación lineal de soluciones de esta ecuación.

2.8 Promedio de las ecuaciones.

En general, en la mayor parte de los sistemas prácticos el flujo se presenta de manera turbulenta, al igual que el sistema analizado en este trabajo; es por ello que una de las características de los flujos turbulentos es la variación aleatoria e irregular, tanto en el espacio como en el tiempo de las propiedades del fluido.

La promediación de las ecuaciones instantáneas de conservación es una de las alternativas para la simulación de flujos turbulentos reactivos. Con este método se promedian todas las fluctuaciones de las escalas temporales y se resuelven ecuaciones de transporte para los valores medios de las propiedades del fluido. Estas ecuaciones no son cerradas, por lo cual requieren modelos que reemplacen los términos no cerrados.

En la densidad de los flujos se pueden usar dos tipos de promedio; uno es el promedio de Reynolds, el cual toma a la densidad como constante, y el otro es el promedio de Favre [12], que en este caso, se ocupa de la densidad variable.

Con fines de ilustración, se presenta cualquier propiedad transportada con el símbolo ϕ , tales como la fracción másica de la especie Y_α , la entalpía h y las componentes de velocidad. Los valores instantáneos de estas propiedades son escritos en términos de un promedio y una fluctuación turbulenta:

$$\phi = \bar{\phi} + \phi' \quad (2.34)$$

$$\phi = \tilde{\phi} + \phi'' \quad (2.35)$$

donde ($\bar{\phi}$ y $\tilde{\phi}$) son los promedios, los cuales están definidos como:

$$\bar{\phi} = \lim_{n_e \rightarrow \infty} \frac{1}{n_e} \sum_{i=1}^{n_e} \phi^{(i)} \quad \text{Promedio muestral de Reynolds} \quad (2.36)$$

$$\tilde{\phi} = \lim_{n_e \rightarrow \infty} \frac{1}{n_e} \sum_{i=1}^{n_e} \rho^{(i)} \phi^{(i)} \quad \text{Promedio muestral de Favre} \quad (2.37)$$

En donde $\phi^{(i)}$ es la muestra i del conjunto de realizaciones n_e de un experimento.

Uno de los motivos para aplicar el promedio de Favre en las ecuaciones instantáneas de transporte, es que cuando se aplica dicho promedio, genera ecuaciones muy sencillas

que no incluyen correcciones con fluctuaciones de la densidad en las ecuaciones resultantes.

Si se aplica el promedio de Favre a las ecuaciones instantáneas de continuidad, cantidad de movimiento, energía y especie química, se obtiene [43]:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}}) = 0 \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}}) + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}} \tilde{\mathbf{v}}) = -\nabla \bar{p} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}} \tilde{\mathbf{v}}'') + \bar{\rho} \bar{\mathbf{g}} \quad (2.39)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{Y}_\alpha) + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}} \tilde{Y}_\alpha) = -\nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}} \tilde{Y}_\alpha'') + \bar{S}_\alpha \quad (2.40)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{h}) + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}} \tilde{h}) = -\nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}} \tilde{h}'') \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{\phi}_z) + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}} \tilde{\phi}_z) = -\nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}} \tilde{\phi}_z'') \quad (2.42)$$

Si el flujo es de baja velocidad ($MA \ll 1$) generalmente se supone que las fluctuaciones de la presión son despreciables [14], por lo tanto, los valores medios de la densidad y la tasa de reacción química se pueden expresar como función de una presión de referencia p^0 :

$$\bar{\rho} = p_0 \left(R_c T \sum_{\alpha=1}^N \frac{Y_\alpha}{W_\alpha} \right)^{-1} \quad (2.43)$$

$$\bar{S}_\alpha(p, \rho, \phi_\alpha) = S_\alpha(p, \rho, \phi_\alpha) \quad (2.44)$$

donde ϕ_α representa la fracción másica de las especies; tanto $\alpha=1, \dots, N+1$.

Los flujos turbulentos $\bar{v}''\Phi''$ de las ecuaciones (2.39), (2.40), (2.41), (2.42), son términos desconocidos que requieren modelización.

Para poder hacer los cierres de las ecuaciones (2.38), (2.39), (2.40), (2.41), (2.42); será necesario conocer el valor medio de la tasa de reacción de la especie química S_α y de la densidad $\bar{\rho}$.

$$\bar{S}_\alpha \neq S_\alpha(\bar{T}, \bar{\rho}, \phi_1, \dots, \phi_N) \quad (2.43)$$

$$\bar{\rho} = \rho(\bar{T}, \bar{\phi}_1, \dots, \phi_N) \quad (2.44)$$

Para la tasa de reacción media, en primera instancia, debe saberse que la modelización de ella es una de las principales dificultades que se presentan en la simulación de flujos turbulentos reactivos; ya que es altamente no lineal, y la falta de información sobre la forma de las fluctuaciones es el inconveniente, por lo que su media no puede ser calculada simplemente a partir de las variables medias.

Esta se puede representar mediante desarrollos en series de Taylor entorno a valores medios, sin embargo, presenta un inconveniente, es necesario modelar un número infinito de correcciones de alto orden de la temperatura ([43] y [2]). Además, la convergencia en la serie de Taylor es mala. Esta aproximación puede ser válida para reacciones que son muy lentas comparadas con los cambios en el campo de flujo

turbulento local. En la combustión, las principales reacciones son muy rápidas para hacer esta aproximación ([38], [26])

Una opción para la resolución de la tasa de reacción media puede ser la función de densidad de probabilidad, la cual se verá a continuación.

2.9 Función de Densidad de Probabilidad Conjunta

La función de densidad de probabilidad (figura 1). $P(\psi, x, t)$, se define como la densidad de probabilidad del evento $\phi(x, t) = \psi$ para una localización x y un tiempo t dados, donde ϕ es el vector de composición aleatorio y ψ es el espacio muestral de ϕ .

En adelante, $P(\psi, x, t)$ y $\phi(x, t)$ se escribirán respectivamente como $P(\psi)$ y ϕ , y las dependencias en x y en t se considerarán implícitas. La FDP es una FDP conjunta y en función de los escalares (ρ, ϕ_α) .

Algunas de las propiedades básicas de la función de densidad de probabilidad conjunta son [121]:

$$P(\psi) \geq 0 \quad (2.45)$$

$$\int P(\psi) d\psi = 1 \quad (2.46)$$

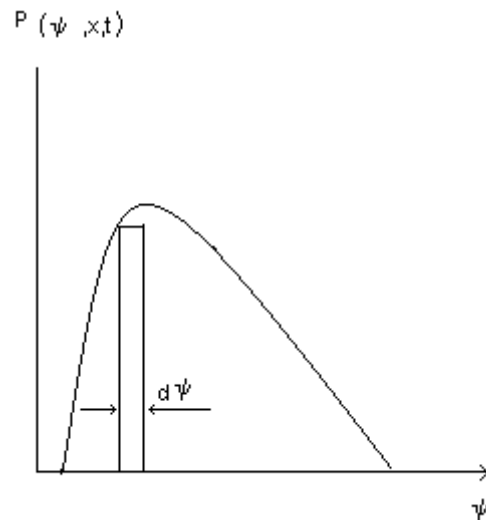


Figura 1: Función de densidad de probabilidad en una posición x del dominio y en un tiempo t .

Si Q es una función de ψ entonces su valor esperado o medio (denotado por $\langle \rangle$) es:

$$\langle Q(\psi) \rangle = \int Q(\psi) P(\psi) d\psi \quad (2.47)$$

Con esta propiedad, se obtienen cantidades medias de la tasa de reacción de la densidad como sigue:

$$\bar{S}_\alpha(\phi) = \int S_\alpha(\psi) P(\psi) d\psi \quad \bar{\rho}(\phi) = \int \rho(\psi) P(\psi) d\psi \quad (2.48)$$

Para evaluar la media de la tasa de reacción química y densidad hace falta conocer la forma de la FDP, para lo cual se emplean comúnmente dos alternativas:

- La FDP se calcula a partir de una ecuación de transporte.
- La FDP se calcula a partir de alguno(s) de sus momentos, suponiendo que tiene una forma determinada.

A continuación se presenta el primer método, que será utilizado en las simulaciones presentadas en esta tesis.

2.10 Ecuación de transporte para la función densidad de probabilidad conjunta

En este apartado se deduce una ecuación de transporte para la FDP conjunta (de todos los escalares que determinan el estado termoquímico local de la mezcla multicomponente reactiva).

2.10.1 Deducción e interpretación

Una ecuación de transporte $P(\psi)$ se puede obtener a partir de la definición de la FDP en términos de la media de funciones delta [32]:

$$P(\psi) = \langle P'(\psi) \rangle \quad (2.49)$$

donde $\langle \rangle$ indica un valor medio de un conjunto de realizaciones (ecuaciones (2.38) y (2.39)) y $P'(\phi)$ es la FDP granular, escrita en términos de la función delta de Dirac como:

$$P'(\psi) = \prod_{\alpha=1}^{N+1} \delta(\phi_{\alpha} - \psi_{\alpha}) \quad (2.50)$$

donde $N+1$ es la dimensión de ψ que es igual al número de especies químicas más la entalpía total.

Las derivadas de $P'(\phi)$ son:

$$\frac{\partial P'(\psi)}{\partial t} = - \frac{\partial P'(\psi)}{\partial \psi_{\alpha}} \frac{\partial \phi_{\alpha}}{\partial t} \quad (2.51)$$

$$\nabla P'(\psi) = -\frac{\partial P'(\psi)}{\partial \psi_\alpha} \nabla \phi_\alpha \quad (2.52)$$

Las ecuaciones instantáneas de conservación de la especie química y de la energía total (ecuaciones (2.9) y (2.26)) se pueden escribir de manera general:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \phi_\alpha) + \nabla \cdot (\rho \bar{v} \phi_\alpha) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{\phi_\alpha} + S_\alpha \quad (2.53)$$

En el caso de que ϕ_α sea la entalpía total, h , $S_h = 0$.

Sustituyendo $\partial \phi_\alpha / \partial t$ y ∇_{ϕ_α} de la ecuación (2.53) en las ecuaciones (2.51) y (2.52), y haciendo el promediado condicionado, se obtiene la ecuación de evolución para la FDP granular:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} [\rho P(\psi)]}_{(a)} + \underbrace{\nabla \cdot [\rho \langle \bar{v} | \phi = \psi \rangle P(\phi)]}_{(b)} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} [S_\alpha P(\psi)]}_{(c)} = \frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} \left[\underbrace{\left\langle \frac{\partial J_{\phi_\alpha}}{\partial x_i} \middle| \phi = \psi \right\rangle P(\psi)}_{(d)} \right] \quad (2.54)$$

donde $\langle a|b \rangle$ es el valor esperado de a condicionado por un evento particular b . El promediado de la ecuación (2.48), se condiciona a: $\phi = \psi$.

Los términos del lado izquierdo de la ecuación (2.54) representan, el transporte en el tiempo de $P(\psi)$ (a), el transporte en el espacio físico por convección (b), el transporte en el espacio de composición por reacción química (c).

El término (d) de la parte derecha representa el transporte en el espacio de composición de flujos difusivos (llamado también término de mezcla molecular). El término de reacción química, (c) está cerrado y por ello no necesita modelización, lo cual es una de las ventajas del método. La ecuación (2.54) igualmente puede ser deducida a partir de la integración de la FDP conjunta de composición-velocidad, $P(V, \psi)$, sobre el espacio de velocidad [121].

La FDP de Favre puede definirse como:

$$\tilde{P}(\psi) = \frac{\rho P(\psi)}{\langle \rho \rangle} \quad (2.55)$$

El término de transporte convectivo (b) de la ecuación (2.54) se puede expresar como:

$$\langle \bar{v} | \phi = \psi \rangle = \tilde{v} + \langle \bar{v}' | \phi = \psi \rangle \quad (2.56)$$

sustituyendo las expresiones (2.55) y (2.56) en la ecuación (2.54) se obtiene la ecuación para la FDP de Favre conjunta (de todas las variables termoquímicas del sistema):

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho \tilde{P}(\psi)] + \nabla \cdot [\rho \tilde{v} \tilde{P}(\psi)] = - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} [S_\alpha \tilde{P}(\psi)]}_{(i)} - \underbrace{\nabla \cdot [\rho \langle \bar{v}' | \phi = \psi \rangle \tilde{P}(\psi)]}_{(ii)} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} [\langle \nabla \cdot \mathbf{J}_{\phi\alpha} | \phi = \psi \rangle \tilde{P}(\psi)]}_{(iii)} \quad (2.57)$$

De la ecuación (2.57), los términos (II) y (III) son no cerrados y requieren modelización.

El término de transporte turbulento en el espacio en el espacio físico, (II), se puede representar con un modelo de difusión turbulenta [32].

$$-\nabla \cdot [\bar{\rho} \langle \bar{v}' | \phi = \psi \rangle P(\psi)] = \nabla \cdot [\bar{\rho} \Gamma_{T,\phi} \nabla P(\psi)] \quad (2.58)$$

donde $\Gamma_{T,\phi} = \tilde{\mu}_T / S_{CT}$ es el coeficiente de difusión turbulenta del escalar ϕ , y es igual para todos los escalares (especies químicas y entalpía). Los parámetros $\tilde{\mu}_T$ y S_{CT} son respectivamente la viscosidad y el número de Schmidt turbulentos.

Haciendo uso de la ley de Fick (si ϕ_α es la fracción másica) y la ley de Fourier (si ϕ_α es la entalpía), el término de transporte de $\tilde{P}(\psi)$ en el espacio de composición por difusión (III) se puede representar como [17]:

$$\frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} \left[\langle \nabla \cdot \bar{J}_{\phi_\alpha} | \phi = \psi \rangle \tilde{P}(\psi) \right] = \underbrace{\sum_{n=1}^{N+1} \nabla \left\langle \frac{\mu}{S_C} \nabla_{\phi_\alpha} \frac{\partial \tilde{P}'(\psi)}{\partial \psi_\alpha} \right\rangle}_{(a)} - \underbrace{\sum_{n=1}^{N+1} \frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} \left\langle \frac{\mu}{S_C} \nabla_{\phi_\alpha} \nabla \tilde{P}'(\psi) \right\rangle}_{(b)} \quad (2.59)$$

En flujos con altos números de Reynolds el término (a) es despreciable comparado con el término (b) [36]. Haciendo uso de la ecuación (2.52), la ecuación (2.59) queda:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} \left[\langle \nabla \cdot \bar{J}_{\phi_\alpha} | \phi = \psi \rangle \tilde{P}(\psi) \right] &= \sum_{\alpha=1}^{N+1} \frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} \left\langle \frac{\mu}{S_C} \nabla_{\phi_\alpha} \left(\nabla_{\phi_\beta} \frac{\partial \tilde{P}'(\psi)}{\partial \psi_\beta} \right) \right\rangle \\ &= \sum_{\alpha=1}^{N+1} \sum_{\beta=1}^{N+1} \frac{\partial^2}{\partial \psi_\alpha \partial \psi_\beta} \left[\left\langle \frac{\mu}{S_C} \nabla_{\phi_\alpha} \nabla_{\phi_\beta} | \phi = \psi \rangle \tilde{P}(\psi) \right] \end{aligned} \quad (2.60)$$

El efecto de este término es transportar $\tilde{P}(\psi)$ en el espacio de composición de tal manera que la media, $\langle \phi_\alpha \rangle$, permanezca sin cambio y la varianza, $\langle \phi_\alpha'^2 \rangle$, disminuya [36].

La solución de la ecuación de transporte de la FDP puede requerir tiempos de cálculo considerables, dado el alto rango de variables de $P(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_{N+1})$.

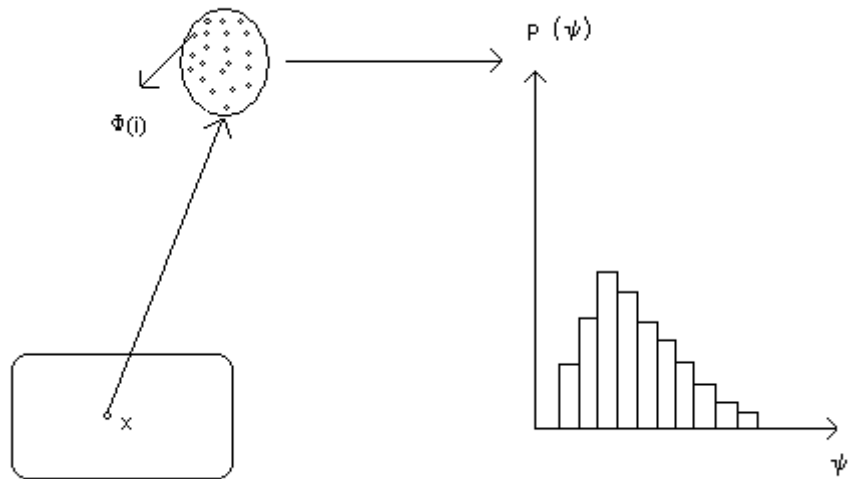


Figura 2: Representación discreta de la función densidad de probabilidad en una posición x del dominio t .

Un método viable para la solución de la ecuación de transporte de la FDP con múltiples dimensiones son los métodos de Monte Carlo [35], uno de los cuales, se utilizara en esta Tesis y será tratado en los siguientes capítulos. Con este método, la FDP conjunta en algún punto del dominio se representa mediante un conjunto N_p vectores de composición llamados partículas [35]. En la Figura 2 se representa esquemáticamente el conjunto de partículas en un punto x del sistema y en un tiempo t . Si la partícula i del conjunto tienen las propiedades: $\phi^{(i)} = \phi_1^{(i)} * \phi_2^{(i)} * \phi_3^{(i)} \dots \phi_{N+1}^{(i)}$, el promedio del conjunto de cualquier función $Q(\phi)$ es:

$$Q(\phi) = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} Q(\phi^{(i)}) \quad (2.61)$$

donde N_p es el número de partículas del conjunto y el superíndice i indica la partícula.

De acuerdo con las ecuaciones (2.36) y (2.37), el promedio del conjunto tenderá a la media, cuando N_p tienda a infinito:

$$\langle Q(\phi) \rangle = \lim_{N_p \rightarrow \infty} Q(\phi) \quad (2.62)$$

A continuación se presentan algunas aproximaciones del término de mezcla.

Teniendo en cuenta la representación discreta de la FDP que se utiliza en la solución, los modelos de mezcla se expresarán también con esta representación.

2.10.2 Modelos de mezcla

El término (III) de la ecuación (2.57), llamado término de mezcla molecular, requiere cierre, pues contiene correlaciones entre la variable y sus gradientes, que son conocidas. Las propuestas de cierre de este término son generalmente fórmulas por referencia a flujos inertes, con turbulencia homogénea e isotrópica. Con estas condiciones, la ecuación queda como sigue [37]:

$$\frac{\partial \tilde{P}(\psi)}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} \left(\left\langle \frac{\mu}{Sc_\alpha} \nabla^2 \phi \middle| \phi = \psi \right\rangle \tilde{P}(\psi) \right) \quad (2.63)$$

Los modelos de mezcla deben cumplir el requisito de dejar sin cambio la media del escalar:

$$\frac{d\langle \phi^2 \rangle}{dt} = C_D \frac{\tilde{E}}{k} \langle \phi'^2 \rangle \quad (2.64)$$

donde $C_D \approx 2.0 \tilde{k}$ es la energía cinética turbulenta y \tilde{E} es una tasa de disipación.

Lo que se pretende con el modelo de mezcla en estas circunstancias es reproducir la evolución de la FDP del escalar, que de acuerdo con los resultados numéricos [11] y experimentales [41] evoluciona hacia una distribución Gaussiana. El escalar es una cantidad acotada, por lo que la FDP del escalar no puede tener una forma exactamente Gaussiana [25]. Así el modelo de mezcla, además de reproducir las condiciones de evolución para la media y la varianza, debe hacer tender la función densidad de probabilidad hacia una forma aproximadamente Gaussiana, por lo que el coeficiente de asimetría (momento normalizado de tercer orden), el coeficiente de aplastamiento (momento normalizado de cuarto orden), y el coeficiente de supersimetría (momento normalizado de sexto orden) tienen que cumplir lo siguiente:

$$\frac{\langle \phi'^3 \rangle}{\langle \phi'^2 \rangle^{\frac{3}{2}}} \rightarrow 0 \quad (2.65)$$

$$\frac{\langle \phi'^4 \rangle}{\langle \phi'^2 \rangle^2} \rightarrow 3 \quad (2.66)$$

$$\frac{\langle \phi'^6 \rangle}{\langle \phi'^2 \rangle^3} \rightarrow 15 \quad (2.67)$$

Los modelos deben ser consistentes y realizables [121]. Se puede consultar información más detallada sobre modelos de mezcla por ejemplo en Dopazo [10] y en Pope [34]. A continuación se presenta el modelo Linear Mean Square Estimation, utilizado en esta tesis.

2.10.3 Modelo Linear Mean Square Estimation

El modelo “Linear Mean Square Estimation” (LMSE) es como sigue [42]:

$$-\frac{\partial^2}{\partial \psi^2} \left(\left\langle \frac{\mu}{S_{c_\alpha}} \nabla^2 \phi \middle| \phi = \psi \right\rangle \mathcal{P}(\psi) \right) = \frac{1}{2} \frac{1}{\tau_{mez}} \frac{\partial}{\partial \psi} (\psi - \langle \phi \rangle) \quad (2.68)$$

donde $\tau_{mez} = \tilde{k}/C_D \bar{E}$, es el tiempo característico de mezcla. (La frecuencia de mezcla es el inverso de τ_{mez} .)

En términos de partículas de fluido, el modelo LMSE propone que:

$$\phi^{(p)}(t + \Delta t) = -\frac{1}{2} \frac{1}{\tau_{mez}} (\phi^{(p)}(t) - \langle \phi \rangle(t)) \quad (2.69)$$

Así, con el tiempo una partícula evoluciona hacia la media $\langle \phi \rangle$, con una tasa proporcional a su distancia con la media. Con este modelo la forma de la FDP de un escalar inerte en turbulencia homogénea e isotrópica permanece sin cambio, y no relaja la forma inicial arbitraria de la FDP hacia una distribución Gaussiana [37].

2.11 Combustión

En este apartado encontraremos algunos aspectos importantes que permiten simular a las reacciones químicas de la combustión, en donde se presenta un modelo sencillo y de gran utilidad en la industria.

Por último se presentan los mecanismos reducidos del metano para poder tener una simulación en un tiempo relativamente pequeño, pero sin perder detalles en los resultados.

2.11.1 Modelo Eddy Break Up

En las llamas premezcladas con química rápida, el término de reacción química S_α se modela frecuentemente mediante el modelo llamado Eddy Break Up (EBU). Este modelo propuesto inicialmente por Spalding ([40] y [39]) y después modificado por varios autores supone que el factor limitante en la tasa de reacción química no es la velocidad cinética, sino la velocidad a la que los reactantes se mezclan a nivel molecular.

Este modelo es frecuentemente utilizado en aplicaciones prácticas para describir la reacción química en flujos premezclados.

La ausencia (de forma simplificada) de efectos cinéticos hacen que el uso de este modelo no sea aconsejable cuando dichos efectos son relevantes (por ejemplo en formación y destrucción de contaminantes, o en fenómenos de ignición y extinción de llama.)

2.11.2 Mecanismos reducidos

La combustión de los hidrocarburos más sencillos como el metano, tiene lugar a través de un gran número de reacciones y de especies. En la combustión del metano en aire, el mecanismo real tiene aproximadamente 279 reacciones y 49 especies, si se incluye la formación de NO_x [6]. El conjunto de estas reacciones reales y especies que participan en el sistema químico se conoce como mecanismo detallado de la reacción.

La presencia de un mecanismo detallado en cálculos de geometrías multidimensionales requiere una gran cantidad de memoria y tiempo de cálculo. Estos requerimientos computacionales se deben no solo a la dimensionalidad del sistema (en términos de

especies), sino por su “Stiffness” (rigidez) asociado a la presencia de escalas temporales muy dispares, ligadas a las diversas velocidades de reacción.

Para disminuir el número de especies, es habitual reducir el sistema químico detallado a un número manejable de especies y ecuaciones. El mecanismo resultante se denomina mecanismo reducido.

Este mecanismo debe ser suficientemente detallado para predecir de forma correcta los fenómenos de interés al ser aplicado en una simulación.

Los mecanismos reducidos pueden clasificarse en dos tipos: los sistemáticamente reducidos y los globales.

Los mecanismos sistemáticamente reducidos se obtienen generalmente al aplicar mecanismos “skeletal”[6], los cuales se deducen a partir de un análisis del sistema completo que identifica la importancia de las especies y las reacciones en el proceso de combustión, y de esta manera, la reacción que no contribuye de forma importante en la reacción se elimina del mecanismo detallado. El resultado de esta reducción sistemática no es solo un sistema de ecuaciones más sencillo (por la eliminación de especies) sino también un sistema menos rígido, ya que en las reacciones más rápidas se han puesto en equilibrio.

El sistema y reducción del sistema se hace para determinadas condiciones, por lo que frecuentemente el mecanismo reducido es solo válido para una zona específica del espacio termoquímico. Fuera de esa zona, los modelos presentan predicciones con baja exactitud.

Los mecanismos globales se desarrollan típicamente a partir de una proposición inicial en cuanto a especies y reacciones que compondrán el modelo químico. Estas especies y reacciones se pueden escoger con base a un conocimiento previo del sistema y

dependiendo de las necesidades de la modelización (por ejemplo, que este presente determinada especie), o un análisis sistemático para identificar que especies y reacciones son eliminadas.

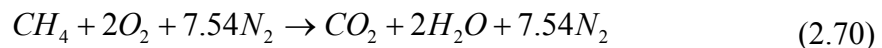
Los parámetros cinéticos asociados a las distintas reacciones del mecanismo propuesto son ajustados, de tal forma que el mecanismo reducido reproduzca algunos de los comportamientos fundamentales del sistema original, como por ejemplo la velocidad de propagación del frente de reacción.

A continuación se presentan los mecanismos reducidos de uno, dos, cuatro y cinco pasos de reacción para el metano utilizados en esta Tesis.

2.12 Mecanismos químicos para el metano

2.12.1 Mecanismo global de un paso

Un mecanismo químico global de un paso utilizado en esta Tesis, es el propuesto por Westbrook y Dyer [44]:



La reacción (2.64) es irreversible (tiene lugar solamente en una dirección) y su velocidad de reacción es:

$$\omega = 1.3(10^9) e^{-\frac{2.026 \times 10^8}{RT}} [CH_4]^{-0.3} [O_2]^{1.3} \quad (2.71)$$

donde las unidades de ω son $kmol/m^3 s$.

2.12.2 Mecanismo global de dos pasos

Westbrook y Dyer han propuesto también un mecanismo global de dos pasos para la combustión del metano, que incluye la oxidación del CH_4 a CO y la oxidación del CO a CO_2 [144]:



Las tasas molares de las reacciones (2.65) y (2.66) son:

$$\omega_{R1} = 2.9(10^9) e^{-\frac{2.026 \times 10^8}{RT}} [CH_4]^{-0.3} [O_2]^{1.3} \quad (2.74)$$

$$\omega_{R2} = 4.778(10^7) e^{-\frac{6.698 \times 10^7}{RT}} [CO][H_2O]^{0.5} [O_2]^{0.3} \quad (2.75)$$

donde ω_{R1} y ω_{R2} tienen unidades de $kmol/m^3 s$.

2.12.3 Mecanismo global de cuatro pasos

Jones y Lindstedt [16] han propuesto mecanismos globales de cuatro pasos de reacción para la combustión de los principales alcanos. Para el metano, los pasos son:



Una característica buscada específicamente por los autores de este mecanismo es la ausencia de especies radicales, cuya integración encarece, el cálculo por diversas razones

Las velocidades de reacción de las reacciones (2.76), (2.77), (2.78) y (2.79) son:

$$\omega_{R1} = k_1 [CH_4]^2 [O_2]^5 \quad (2.80)$$

$$\omega_{R2} = k_2 [CH_4][H_2O] \quad (2.81)$$

$$\omega_{R3,f} = k_{3,f} [H_2]^2 [O_2]^9 [H_2O]^{-1} \quad (2.82)$$

$$\omega_{R4,f} = k_{4,f} [CO][H_2O] \quad (2.83)$$

Los parámetros para el cálculo de las tasas constantes $k_1, k_2, k_{3,f}$ y $k_{4,f}$, se presentan en la tabla 1. Las velocidades de la reacción inversa de las reacciones (2.78) y (2.79) se obtienen con el uso de la constante de equilibrio, como se introduce en este capítulo.

La expresión (2.82) puede presentar problemas de solución si se encuentran las concentraciones de H_2 a alta temperatura en ausencia de H_2O [16]. En estas circunstancias, una expresión alternativa es:

$$\omega_{R3^*,f} = k_{3^*,f}(T) [H_2]^4 [O_2]^5 \quad (2.84)$$

Los parámetros para evaluar la tasa constante de la reacción directa $k_{3^*,f}$, se presentan en la tabla 1.

Tabla 1: Valores de A_r, b_r , y E_r (ecuación (2. 8)) de las tasas constantes.

Las unidades son: (Kg, m, s, Kmol, cal y K)

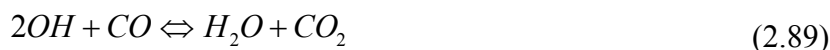
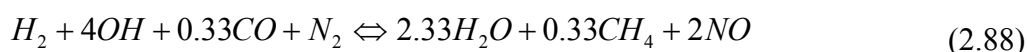
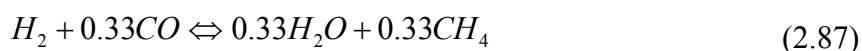
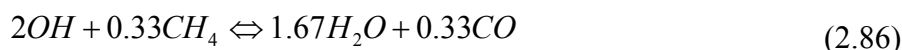
Tasa constante	A_r	b_r	E_r
k_1	0.44×10^{12}	0	30000
k_2	0.3×10^9	0	30000
$k_{3,f}$	0.25×10^{17}	-1	40000
$k_{4,f}$	0.275×10^{10}	0	20000

$k_{3*,f}$	0.68×10^{16}	-1	40000
------------	-----------------------	----	-------

2.12.4 Mecanismo sistemáticamente reducido de cinco pasos

Recientemente, Mallampalli et al [21] han desarrollado un mecanismo químico reducido para modelar la combustión en llamas de premezcla pobre, que incluye la formación de NO. El mecanismo es de cinco pasos de reacción y nueve especies. Este modelo químico es deducido del mecanismo completo GRI 2.11 [6], que se presenta en el apéndice A y que consta de 276 reacciones elementales y 49 especies. El mecanismo se reduce sistemáticamente mediante el método de reacción CARM (Computer-Assisted Reduction Mechanism) de Chen [10].

El mecanismo ha sido validado por sus autores en reactores perfectamente mezclados (PRS) [46] y en llamas premezcladas laminares para presiones de 1 a 30 atm y razones de equivalencia de 0.4 a 1.0. Como el modelo presentaba problemas de solución a bajas temperaturas [7], el mecanismo reducido ha sido actualizado. El nuevo mecanismo de cinco pasos de reacción consiste en cuatro pasos para la combustión y un paso para la formación de NO [22]:



El paso de producción de NO incorpora, según sus autores, las tres rutas de formación relevantes en llamas de metano: Zeldovich, Prompt y N_2O . Estas rutas están descritas en más detalle en el apéndice B.

Por ser el mecanismo sistemáticamente reducido, las velocidades de reacción de los pasos (2.85), (2.86), (2.87), (2.88) y (2.89) son función de las tasas de reacciones del mecanismo GRI-2.11. El subíndice en las tasas que siguen indican el número de reacción del mecanismo GRI-2.11 [6]:

$$\begin{aligned}
 \omega_{R1} = & +\omega_1 - \omega_{31} - \omega_{37} - \omega_{43} - \omega_{45} - \omega_{47} + \omega_{84} - \omega_{116} - \omega_{118} - \omega_{119} - \omega_{121} - \omega_{124} - \omega_{134} \\
 & - \omega_{142} - \omega_{143} - \omega_{153} - \omega_{154} - \omega_{169} - \omega_{171} - \omega_{174} - \omega_{177} + \omega_{179} + \omega_{182} + \omega_{185} - \omega_{187} \\
 & - \omega_{192} - \omega_{193} - \omega_{218} - \omega_{224} - \omega_{257}
 \end{aligned} \tag{2.90}$$

$$\begin{aligned}
 \omega_{R2} = & +\omega_2 + \omega_{11} - \omega_{14} + \omega_{15} + \omega_{18} + \omega_{19} + \omega_{22} + \omega_{23} + \omega_{25} + \omega_{27} + \omega_{32} \\
 & + \omega_{33} + \omega_{34} + \omega_{35} + \omega_{36} + \omega_{37} + \omega_{38} + \omega_{39} + \omega_{40} + \omega_{41} + \omega_{42} + \omega_{43} + \omega_{45} + \omega_{47} \\
 & + \omega_{52} + \omega_{55} + \omega_{56} + \omega_{57} + \omega_{61} + \omega_{66} + \omega_{67} + \omega_{68} + \omega_{70} + \omega_{73} + \omega_{74} + \omega_{77} + \omega_{78} \\
 & - \omega_{91} - \omega_{93} + \omega_{95} + \omega_{96} + \omega_{97} - \omega_{98} + \omega_{100} + \omega_{103} + \omega_{104} - \omega_{105} + \omega_{108} + \omega_{111} \\
 & + \omega_{112} - \omega_{117} + \omega_{118} + \omega_{120} + \omega_{121} + \omega_{124} - \omega_{126} - \omega_{127} + \omega_{131} + \omega_{134} - \omega_{135} - \omega_{136} \\
 & - \omega_{137} + \omega_{143} - \omega_{144} - \omega_{145} - \omega_{147} + \omega_{153} + \omega_{154} - \omega_{155} - \omega_{158} - \omega_{165} + \omega_{169} - \omega_{170} \\
 & + \omega_{171} + \omega_{174} + \omega_{176} + \omega_{177} - \omega_{179} - \omega_{180} - \omega_{182} - \omega_{183} + \omega_{187} - \omega_{188} - \omega_{189} - \omega_{190} \\
 & - \omega_{191} - \omega_{195} + \omega_{198} + \omega_{200} + \omega_{201} + \omega_{204} + \omega_{205} + \omega_{206} + \omega_{207} + \omega_{208} + \omega_{210} \\
 & - \omega_{215} - \omega_{217} + \omega_{218} - \omega_{219} - \omega_{220} - 2\omega_{222} - \omega_{224} - 2\omega_{225} - \omega_{227} + \omega_{229} + \omega_{230} \\
 & + \omega_{231} + 2\omega_{235} - \omega_{238} + \omega_{242} + \omega_{245} + \omega_{253} + 2\omega_{254} + \omega_{257} + \omega_{259} + \omega_{262} \\
 & + \omega_{265} - \omega_{266} + \omega_{272} + 2\omega_{272} + \omega_{274}
 \end{aligned} \tag{2.91}$$

$$\begin{aligned}
\omega_{R3} = & +\omega_3 - \omega_8 - \omega_9 - 2\omega_{10} + \omega_{13} + \omega_{14} + \omega_{15} - \omega_{23} + \omega_{24} - \omega_{30} + \omega_{32} - \omega_{38} - \omega_{39} \\
& - \omega_{40} - \omega_{41} - \omega_{44} - \omega_{46} + 2\omega_{48} + \omega_{49} - \omega_{50} - \omega_{52} - \omega_{53} - \omega_{59} + 2\omega_{60} + 2\omega_{61} - \omega_{64} \\
& + 2\omega_{65} + 2\omega_{66} - \omega_{67} - \omega_{68} - \omega_{70} - \omega_{73} - \omega_{74} - \omega_{77} - \omega_{79} - \omega_{82} + \omega_{83} + \omega_{89} + \omega_{90} \\
& - \omega_{91} + \omega_{92} - 2\omega_{94} - \omega_{95} + \omega_{99} + \omega_{100} + \omega_{110} - \omega_{116} - 2\omega_{118} + \omega_{120} + \omega_{121} + 2\omega_{122} \\
& + \omega_{123} - \omega_{124} - 2\omega_{126} + \omega_{127} - \omega_{128} - \omega_{129} - \omega_{131} + 2\omega_{132} + 2\omega_{135} + \omega_{136} + \omega_{138} + \omega_{139} \\
& - \omega_{141} + \omega_{144} - 2\omega_{145} - \omega_{146} - \omega_{147} + \omega_{149} - \omega_{150} - 2\omega_{151} - 2\omega_{153} - 2\omega_{154} - 2\omega_{156} - 2\omega_{157} \\
& + \omega_{158} + \omega_{159} + \omega_{164} + \omega_{165} + \omega_{166} - \omega_{169} + \omega_{170} - 2\omega_{171} + \omega_{173} + \omega_{176} - \omega_{180} - \omega_{188} \\
& - \omega_{191} - \omega_{195} + \omega_{198} + \omega_{200} + \omega_{201} + \omega_{204} + \omega_{205} + \omega_{206} + \omega_{207} + \omega_{208} + \omega_{210} \\
& - 2\omega_{189} - \omega_{191} - \omega_{193} - \omega_{195} + \omega_{198} + \omega_{199} + \omega_{201} - \omega_{207} + \omega_{210} - \omega_{211} - 2\omega_{212} - \omega_{213} \\
& - 2\omega_{214} + \omega_{216} + \omega_{218} + \omega_{219} - \omega_{220} - \omega_{222} - \omega_{224} - \omega_{225} + \omega_{229} + \omega_{230} + \omega_{232} \\
& + \omega_{233} - \omega_{238} - \omega_{239} + 2\omega_{240} + \omega_{242} + \omega_{243} + \omega_{245} - \omega_{246} + 2\omega_{247} + \omega_{248} + \omega_{249} + \omega_{250} \\
& + \omega_{255} - \omega_{263} - \omega_{264} - \omega_{266} + \omega_{268} - \omega_{274} - \omega_{275}
\end{aligned} \tag{2.92}$$

$$\begin{aligned}
\omega_{R4} = & +\omega_7 + \omega_9 - \omega_{13} - \omega_{14} + \omega_{15} + \omega_{25} + \omega_{32} + \omega_{48} - \omega_{53} - \omega_{54} + \omega_{57} - \omega_{89} + \omega_{90} - \omega_{99} \\
& + \omega_{100} + \omega_{120} - \omega_{121} - \omega_{122} - \omega_{123} + \omega_{124} + \omega_{131} + \omega_{134} - \omega_{158} + \omega_{159} - \omega_{164} - \omega_{165} - \omega_{166} \\
& + \omega_{169} + \omega_{171} - \omega_{176} + \omega_{180} + \omega_{188} + \omega_{189} + \omega_{191} + \omega_{193} - \omega_{198} - \omega_{199} - \omega_{200} - \omega_{201} - \omega_{210} \\
& + \omega_{211} + \omega_{212} + \omega_{213} + \omega_{214} - \omega_{216} - \omega_{218} + \omega_{220} + \omega_{222} + \omega_{224} + \omega_{225} - \omega_{229} - \omega_{230} \\
& - \omega_{232} - \omega_{233} - \omega_{235} + \omega_{239} - \omega_{242} - \omega_{243} - \omega_{245} + \omega_{246} - \omega_{247} - \omega_{250} - \omega_{254} - \omega_{255} \\
& - \omega_{259} + \omega_{263} + \omega_{266} - \omega_{268} - \omega_{273}
\end{aligned} \tag{2.93}$$

$$\omega_{R5} = +\omega_{12} + \omega_{14} + \omega_{30} + \omega_{31} + \omega_{98} + \omega_{119} - \omega_{131} - \omega_{151} + \omega_{224} + \omega_{227} + \omega_{260} + \omega_{266} \tag{2.94}$$

El mecanismo reducido supone que las siguientes especies están en estado estacionario: $H, O, HO_2, H_2O_2, C.CH, CH_2, CH_2S, CH_3, HCO, CH_2O, CH_2OH, CH_3O, CH_3OH, C_2H, C_2H_2, C_2H_3, C_2H_4, C_2H_5, C_2H_6, HCCO, CH_2CO, HCCOH, N, NH, NH_2, NH_3, NNH, NO_2, N_2O, HNO, CN, HCN, H_2CN, HCNN, HCNO, HOCN, HNCO$ y NCO

2.12.5 Mecanismo global de cinco pasos

Nicolet et al [24] han publicado recientemente un mecanismo de cinco pasos para la combustión de metano con formación de NO. Este mecanismo reducido es global y consiste de tres pasos para la combustión y dos para la formación de NO:



Las reacciones (2.98) y (2.99) tienen tasas químicas diferentes, la primera representa la formación de NO vía el mecanismo térmico, y la segunda por las rutas de formación restantes. Las velocidades de reacción de las reacciones (2.95), (2.96), (2.97), (2.98) y (2.99) son:

$$\omega_{R1} = 10^{15.220} [CH_4]^{1.460} [O_2]^{0.5217} e^{-\frac{20643}{T}} \quad (2.100)$$

$$\omega_{R2} = 10^{14.902} [CO]^{1.6904} [O_2]^{1.570} e^{-\frac{11613}{T}} \quad (2.101)$$

$$\omega_{R3} = 10^{14.349} [CO_2]^{1.0} e^{-\frac{62281}{T}} \quad (2.102)$$

$$\omega_{R4} = 10^{14.967} [N_2][O_2]^{0.5} e^{-\frac{68899}{T}} \quad (2.103)$$

$$\omega_{R5} = 10^{23.946} [CO]^{0.7211} [O_2]^{4.0111} e^{-\frac{53369}{T}} \quad (2.104)$$

donde las unidades de las reacciones son kmol, m^3 , s, K.

Este modelo es válido para presiones de 1 atm y una razón de equivalencia de 0.45 a 0.70. Para altas presiones, Nicol et al [24] han desarrollado otro mecanismo diferente.

Capítulo 3

MÉTODO DE SOLUCIÓN

3.1 Introducción

El objetivo de este capítulo es presentar el método de solución de las ecuaciones que componen el modelo del flujo reactivo, presentadas en el capítulo anterior.

La ecuación de transporte de la función de densidad de probabilidad (FDP) merece atención especial, pues presenta para su solución el inconveniente adicional de su alta dimensionalidad. Las variables independientes de la FDP son, además del espacio y del tiempo, los escalares (típicamente concentraciones) que determinan el estado termoquímico local de la mezcla. En principio, esta ecuación de dimensionalidad superior se puede resolver mediante técnicas conocidas de volúmenes, diferencias o elementos finitos. Sin embargo, el tiempo de cálculo asociado a estas técnicas se incrementa exponencialmente con el número de variables independientes. Los métodos estocásticos de Monte Carlo son una alternativa viable, ya que el tiempo de cálculo se incrementa sólo linealmente con el número de variables independientes [32].

En esta Tesis se utiliza un método de Monte Carlo para resolver la ecuación de transporte de la FDP; la solución se acopla a un método de volúmenes finitos, que resuelve las ecuaciones promediadas de continuidad, cantidad de movimiento y estadísticas de la turbulencia. Este sistema híbrido, consta así de dos módulos, relacionados pero también diferenciados; uno que proporciona la aerodinámica del flujo y otro que resuelve la termoquímica.

Este capítulo comienza con la descripción del método de volúmenes finitos, que se utiliza para resolver las ecuaciones que caracterizan la aerodinámica del flujo medio.

Después se presenta el método de Monte Carlo, con el cual se resuelve la ecuación de transporte de la FDP. Finalmente, se trata brevemente el acoplamiento entre ambos módulos.

3.2 Método de volúmenes finitos

Las ecuaciones medias de continuidad, cantidad de movimiento y del modelo de turbulencia introducidas en el capítulo anterior, se pueden representar mediante una ecuación general, donde la variable dependiente está representada por $\tilde{\phi}$:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\tilde{\phi}) + \nabla \cdot (\bar{\rho}\tilde{u}_i\tilde{\phi}) - \nabla \cdot (\Gamma_\phi \nabla_\phi) = \bar{S}_\phi \quad (3.1)$$

donde Γ_ϕ es el coeficiente de difusión y \bar{S}_ϕ es el término fuente. Los términos del lado derecho de la ecuación (3.1) son el término transitorio, convectivo y de difusión respectivamente. Los términos Γ_ϕ y \bar{S}_ϕ están especificados para cada variable $\tilde{\phi}$.

(Para la ecuación de continuidad, $\tilde{\phi} = 1$.)

La ecuación (3.1) se puede discretizar con el método de volúmenes finitos. Con este método, el dominio se divide en pequeños volúmenes de control (figura 1), asociando a cada uno de ellos un punto nodal. De forma similar se discretiza el tiempo en intervalos temporales. La ecuación diferencial se integra en cada volumen de control y en cada intervalo temporal. El resultado es una ecuación discretizada que relaciona los valores de $\tilde{\phi}$ para un determinado grupo de puntos nodales. Esta ecuación algebraica expresa el principio de conservación de $\tilde{\phi}$ en el volumen finito, de la misma manera que la ecuación diferencial lo expresa para un volumen infinitesimal. La ecuación algebraica para un nodo P puede expresarse en forma general como:

$$a_p \tilde{\phi}_p = \sum_{i,I=E,W,N,S,H,L} a_i \tilde{\phi}_I + a_T \tilde{\phi}_T + B \quad (3.2)$$

donde el subíndice I representa las celdas vecinas, i la cara entre las celdas P e I, T el valor correspondiente en el intervalo temporal anterior, y B el término fuente. La deducción detallada de la ecuación (3.2) puede consultarse en numerosos textos de fluidodinámica computacional, por ejemplo en Patankar [29], Ferziger y Peric [13] A continuación, se proporciona un resumen, con el objetivo fundamental de servir de base para introducir más adelante la forma del método de Monte Carlo que se integra en el cálculo.

En el caso de una malla cartesiana, decalada (“staggered”) y uniforme (celdas de iguales dimensiones espaciales), un volumen de control bidimensional es como el que se muestra en la figura 2 (el espesor de la celda en dirección z puede considerarse la unidad.) En una malla decalada, las variaciones se encuentran definidas en el centro de la celda, mientras que las componentes de velocidad correspondientes a la celda se encuentran desplazadas en cada dirección a las caras de la celda.

En la figura 2 se muestra la notación de la celda y de sus vecinas. Dada una celda P, sus vecinas se notarán según las iniciales de los puntos cardinales (en inglés) en las direcciones x e y y como Low y High en la dirección z. Las caras de la celda se notan con la misma nomenclatura, pero con letras minúsculas.

El tiempo también se discretiza. Las celdas en la dirección temporal se llaman intervalos temporales. La celda P en el paso temporal se nota como T.

Figura 1: Representación del sistema discretizado en volúmenes finitos.

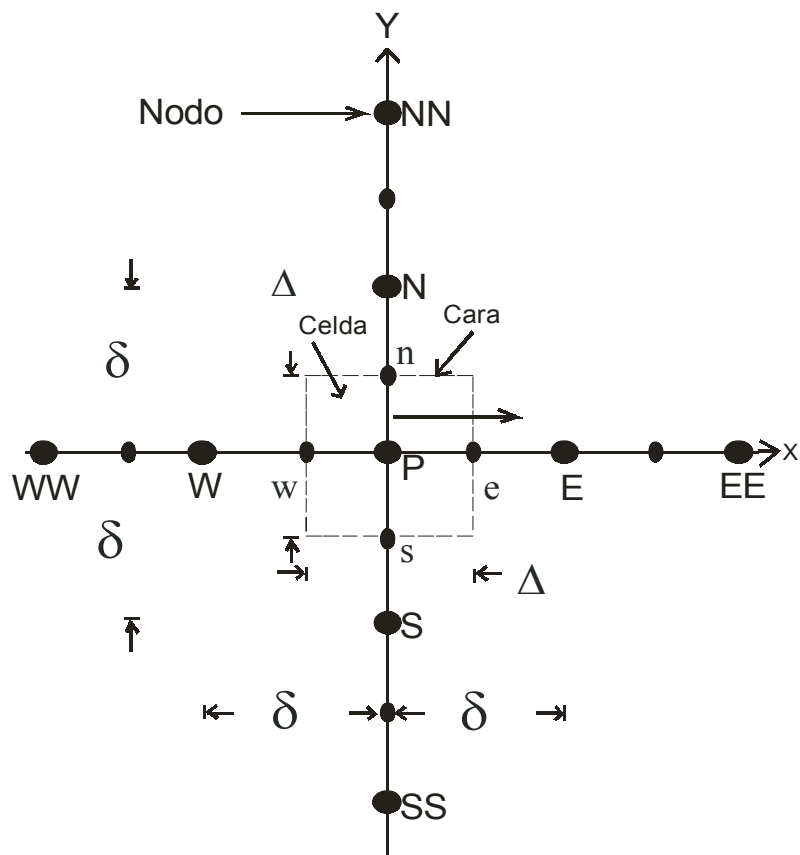


Figura 2: Diagrama esquemático de un volumen de control bidimensional

A continuación, se presentan los términos de la ecuación discretizada (3.2).

Definiendo los símbolos F , D , Pe como:

$$F = \bar{\rho}\tilde{v}_i, D = \frac{\Gamma}{\delta i}, Pe = \frac{F}{D} \quad (3.3)$$

donde \tilde{v}_i es la velocidad en la cara i , δi es la distancia entre los nodos que incluyen la cara i y Pe es de número de Peclet, que es la razón entre la convección y la difusión, \bar{v} es la velocidad en la cara i y x_i . (Las expresiones F y D representan el efecto de los términos convectivo y difusivo de la ecuación de transporte (3.1) respectivamente.)

Los coeficientes a_i de la ecuación (3.2) son:

$$a_i = D_i f(|Pe|_i) + \max(-F_i, 0) \quad (3.4)$$

Los valores F y D en la cara de la celda de la ecuación (3.4) son:

$$F_i = (\bar{\rho}\tilde{v})_i \Delta_i, D_i = \frac{\Gamma_i \Delta_i}{(\delta i)}, \quad i=n, s, e, w \quad (3.5)$$

donde Δ_i es la longitud de la cara i .

Para determinar F_i se necesita conocer $\bar{\rho}$ y \tilde{u}_i en la cara de la celda. El cálculo del término convectivo de la ecuación de transporte (3.1) requiere también el conocimiento de la variable escalar, $\tilde{\phi}$, en la cara de la celda. La velocidad \tilde{v}_i está calculada en la cara de la malla decalada; pero $\tilde{\rho}$ y $\tilde{\phi}$ están calculados en el nodo y necesitan ser interpolados a la cara para calcular los coeficientes a_i de la ecuación discretizada (3.2).

La obtención de estas variables en la cara de la celda es importante en precisión y convergencia de la solución. El cálculo de $\tilde{\rho}$ y $\tilde{\phi}_i$ da lugar a los llamados esquemas de

discretización. La función $f(|Pe|)$ de la ecuación (3.4) depende del esquema de interpolación. Por ejemplo, en el esquema de diferencias desplazadas $f(|Pe|)=1$, y para el sistema híbrido [29]:

$$f(|Pe|) = \max(0.1 - 0.5|Pe|) \quad (3.6)$$

En el apéndice C se presentan algunos esquemas de discretización lineales y no lineales, así como de alto orden, que se utilizan en esta Tesis en la discretización del término convectivo de las ecuaciones de cantidad de movimiento y del modelo de turbulencia.

El coeficiente para el término transitorio es:

$$a_T = \frac{\bar{\rho}_T \Delta x \Delta y}{\Delta t} \quad (3.7)$$

Para el cálculo del término D_i (3.5) se necesita obtener el coeficiente de difusión, Γ , en la cara de la celda. El coeficiente Γ no es necesariamente una constante, sino probablemente función de valores variables que se conocen en los nodos (por ejemplo, la temperatura), y por lo tanto es necesario interpolarlo a la cara. Esta interpolación puede ser aritmética o armónica. Para la cara e , por ejemplo, estas interpolaciones son:

$$\Gamma_e = \frac{\Delta x (\Gamma_P + \Gamma_E)}{2\delta x_e} \quad \Gamma_e = \frac{2\delta x_e}{\Delta x \left(\frac{1}{\Gamma_P} + \frac{1}{\Gamma_P} \right)} \quad (3.8)$$

El termino fuente de la ecuación general (3.1), $\bar{\delta}_\phi$, se linealiza como:

$$\bar{S}_\phi = \bar{S}_{\phi,c} + \bar{S}_{\phi,v}\bar{\phi}P \quad (3.9)$$

donde el término $\bar{S}_{\phi,v}$ se elige de acuerdo con la relación existente entre \bar{S}_ϕ y $\bar{\phi}$, en el caso de depender el primero del segundo. El objetivo de la linealización del término fuente es mejorar la convergencia de la solución.

Con esta suposición, los términos B y a_p de la ecuación (3.2) son:

$$B = \bar{S}_{\phi,c}\Delta x\Delta y + a_T\bar{\phi}_T \quad (3.10)$$

$$a_p = a_e + a_w + a_n + a_s + a_T - \bar{S}_{\phi,v}\Delta x\Delta y \quad (3.11)$$

La ecuación (3.2) se aplica en cada celda del dominio, para cada $\bar{\phi}$ y para cada paso temporal Δt , por lo que se tiene un sistema de ecuaciones lineales (los coeficientes a pueden depender directa o indirectamente de $\bar{\phi}$, por lo que el sistema es realmente pseudo-lineal).

Para resolver este sistema de ecuaciones se puede utilizar cualquier método de resolución de ecuaciones lineales.

En el cálculo de las velocidades es a partir de las ecuaciones de cantidad de movimiento, sin embargo, se tiene el inconveniente de que la presión, cuyo gradiente aparece como término fuente en estas ecuaciones de cantidad de movimiento, no tiene una ecuación propia para calcularla. Una solución ampliamente utilizada es transformar la ecuación de continuidad en una ecuación para la presión.

Entre los algoritmos iterativos que se basan en este procedimiento están los de la familia SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure- Linked Equations) ([29], [30] y [31]). El

algoritmo utilizado en esta Tesis para resolver el problema de acoplamiento velocidad-presión pertenece a esta familia.

El proceso de solución de este sistema de ecuaciones es iterativo y durante éste las ecuaciones del sistema no se cumplen en general. El desbalance entre la parte izquierda y derecha de la ecuación se denomina residuo. La convergencia del proceso iterativo se da cuando los residuos disminuyen.

Para procurar o acelerar esta convergencia se utiliza un método de relajación de algunas de las variables dependientes y propiedades. Se emplean dos tipos de relajación: la inercial y la lineal. La relajación inercial se emplea para las velocidades y los parámetros de turbulencia, y aumenta la preponderancia diagonal de la matriz de coeficientes el agregar el término fuente a la ecuación de cualquier variable $\tilde{\phi}$:

$$\bar{S}_{\phi,r} = \frac{\bar{\rho}V_P}{\Delta t_f} (\tilde{\phi}_P^{(n-1)} - \tilde{\phi}_P^{(n)}) \quad (3.12)$$

donde V_P es el volumen de la celda P, Δt_f es el intervalo de tiempo falso y el superíndice n se refiere al número de iteración.

Para la presión y la densidad se emplea la relajación lineal dada por:

$$\tilde{\phi}_P^{(n)} = \alpha \tilde{\phi}_P^{sol} + (1 - \alpha) \tilde{\phi}_P^{(n-1)} \quad (3.13)$$

donde α es el factor de relajación y el súper índice *sol* se refiere al valor de la propiedad proporcionado por el “solver” en la iteración actual. El factor de relajación, α , normalmente toma valores entre 0 y 1.

El criterio de convergencia utilizado para detener el proceso iterativo para un paso temporal dado y pasar al siguiente es tal que, para cada variable, la suma de los valores

absolutos de los residuos en todo el dominio sea menor que un determinado porcentaje de un valor de referencia.

En esta Tesis, se usa el código de fluidodinámica computacional PHOENICS [19] para resolver las ecuaciones que describen la aerodinámica del flujo: continuidad, cantidad de movimiento y turbulencia. Al código PHOENICS se le ha acoplado un método de Monte Carlo, con el cual se resuelve la ecuación de la FDP. Este método de Monte Carlo se trata en la siguiente sección.

3.3 Método de Monte Carlo

Como se ha apuntado en la introducción a este capítulo, la solución de la ecuación de transporte de la FDP es sólo factible, mediante técnicas de Monte Carlo debido a su alta dimensionalidad [32].

Estos métodos consisten en simular la FDP, $\tilde{P}(\psi)$, mediante un conjunto Φ de N_p vectores llamados partículas, cada uno de los cuales representa una relación del estado termoquímico:

$$\Phi = [\phi^{(1)}, \phi^{(2)}, \dots, \phi^{(N_p)}], \quad \phi^{(i)} = \phi_\alpha^{(i)} = [\phi_1^{(i)}, \phi_2^{(i)}, \dots, \phi_N^{(i)}] \quad (3.14)$$

En estas expresiones, el índice superior, i , representa el índice de la partícula inferior; y α , indica el escalar termoquímico. En la notación de $P(\psi)$ se incluye implícitamente la dependencia de la FDP con la posición espacial x y el tiempo t .

Los métodos de Monte Carlo simulan la función de densidad de probabilidad en el caso límite que se consideran infinitas partículas, es decir:

$$\tilde{P}(\psi) = \lim_{N_p \rightarrow \infty} \Phi \quad (3.15)$$

Puesto que el número de partículas es necesariamente finito, el método de Monte Carlo comete un cierto error estadístico, el cual depende del número de partículas y decrece con la raíz cuadrada de éste ($\text{error} \approx N^{-1/2}$) [37]. Para limitar este error, se requiere usar en la simulación un número de partículas tan grande como sea posible.

El método de Monte Carlo utilizado en esta Tesis consiste en la discretización en el espacio físico y temporal (no el espacio composicional) de la ecuación de transporte de la FDP mediante la técnica de volúmenes finitos. En cada celda, la FDP se simula mediante un conjunto local de partículas. Los procesos de convección y difusión se simulan con el intercambio estocástico de valores de partículas entre celdas vecinas, y los procesos de mezcla molecular y reacción química se simulan con un cambio en el valor de la partícula local. Los procesos de convección y difusión, mezcla y reacción se aplicarán de forma secuencial al conjunto de partículas utilizando una técnica de pasos fraccionados [37].

A continuación se presenta el método de Monte Carlo.

3.3.1 Discretización de la ecuación de la FDP

La ecuación de transporte de la FDP (capítulo 2) se puede escribir como:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho \tilde{P}(\psi)] + \underbrace{\nabla * [\rho \tilde{u}_i \tilde{P}(\psi)]}_{(a)} + \underbrace{\nabla * [\rho \Gamma_{T,\phi} \nabla \tilde{P}(\psi)]}_{(b)} = - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} [S_\alpha \tilde{P}(\psi)]}_{(c)} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \psi_\alpha} \left[\left\langle \frac{\partial J_{i,\alpha}}{\partial x_i} \middle| \phi = \psi \right\rangle \tilde{P}(\psi) \right]}_{(d)} \quad (3.16)$$

Figura 3. Representación esquemática de las partículas en la malla de volúmenes finitos

donde (a), (b), (c) y (d) son los términos de convección, difusión, reacción química y mezcla molecular respectivamente.

La ecuación (3.16) muestra que $\tilde{P}(\psi)$ varía simultáneamente con los procesos de convección, difusión, reacción química y mezcla molecular. Más adelante se presenta el uso de una técnica de pasos fraccionados se introduce mas adelante.

Al igual que la ecuación general (3.1), la ecuación de la FDP (3.16) se puede discretizar en el espacio físico y tiempo (no en el espacio de composición) con el método de volúmenes finitos. Con una discretización explícita en el tiempo, la ecuación discretizada de la FDP en tres dimensiones tiene la forma:

$$a_T(\tilde{P}_P - \tilde{P}_T) = a_e(\tilde{P}_E - \tilde{P}_T) + a_w(\tilde{P}_E - \tilde{P}_T) + a_n(\tilde{P}_N - \tilde{P}_T) + a_s(\tilde{P}_S - \tilde{P}_T) + a_h(\tilde{P}_H - \tilde{P}_T) + a_l(\tilde{P}_L - \tilde{P}_T) + V_P S_M + V_P S_Q \quad (3.17)$$

donde \tilde{P}_T y \tilde{P}_P son la FDP en la celda P al inicio y al final de un paso temporal Δt , respectivamente, V_P es el volumen de la celda, S_M y S_Q representan los términos fuente de la mezcla y químico de la ecuación (3.16) respectivamente.

Re- escribiendo la ecuación (3.17) de forma compacta:

$$\tilde{P}_P = \sum_{i,l=E,W,N,S,H,L} \frac{a_i}{a_T} (\tilde{P}_I - \tilde{P}_T) + \tilde{P}_T + \frac{V_P}{a_T} (S_M + S_Q) \quad (3.18)$$

La función de densidad de probabilidad $P(\psi)$, se representa en cada celda por el conjunto de N_p partículas estocásticas Φ . El número total del conjunto de partículas N_p es el mismo en todas las celdas del dominio. En la figura 3 se ilustra una representación esquemática del conjunto de partículas en una malla bidimensional y cartesiana de volúmenes finitos.

3.3.2 Técnica de pasos fraccionados

Para la simulación estocástica de la ecuación (3.18) se definen previamente los operadores identidad, transporte, reacción y mezcla como sigue:

- Identidad I:

$$IP_T = P_T \quad (3.19)$$

- Transporte en cada dirección x, y, z, T:

$$T_x \tilde{P}_T = \frac{a_e}{a_T} (\tilde{P}_E - \tilde{P}_T) + \frac{a_w}{a_T} (\tilde{P}_W - \tilde{P}_T) \quad (3.20)$$

$$T_y \tilde{P}_T = \frac{a_n}{a_T} (\tilde{P}_N - \tilde{P}_T) + \frac{a_s}{a_T} (\tilde{P}_S - \tilde{P}_T) \quad (3.21)$$

$$T_z \tilde{P}_T = \frac{a_h}{a_T} (\tilde{P}_H - \tilde{P}_T) + \frac{a_l}{a_T} (\tilde{P}_L - \tilde{P}_T) \quad (3.22)$$

- Reacción, S_Q :

$$S_Q \tilde{P} = \frac{V_P}{a_T} S_Q \quad (3.23)$$

- Mezcla, S_M , es :

$$S_M \tilde{P} = \frac{V_P}{a_T} S_M \quad (3.24)$$

En términos de estos operadores, la ecuación (3.18) se puede re-escribir sin la aproximación como:

$$\tilde{P}_P = (I + T_x + T_y + T_z + S_Q + S_M) \tilde{P}_T \quad (3.25)$$

Dependiendo del esquema de discretización espacial que se usa en el cálculo de los coeficientes a_i , (por ejemplo de aguas arriba o diferencias centradas), el orden del operador transporte, T_i es (Δ_{x_i}) o (Δx_i^2) . Con respecto al tiempo, la discretización

representada por los operadores T_i, S_M y S_Q es de orden (Δt) . Por tanto, la suma de operadores de la ecuación (3.25) se puede factorizar como un producto de operadores, más un término de orden superior Δt^2 [35], como sigue:

$$P_P = (I + T_x)(I + T_y)(I + S_M)(I + S_Q)\tilde{P}_T + O(\Delta t^2) \quad (3.26)$$

La ecuación (3.26) expresa el principio de la técnica de pasos fraccionados: la FDP de la celda P evoluciona de un tiempo t a otro $t + \Delta t$ mediante la aplicación secuencial de cada uno de los operadores. En cada paso intermedio o fraccionado, el operador se aplica al resultado del paso anterior. Esta secuencia de operaciones se puede escribir como:

$$\tilde{P}_{T,T_i} = (I + T_i)\tilde{P}_T \quad (3.27)$$

$$\tilde{P}_{T,S} = (I + S_M)\tilde{P}_{T,T_i} \quad (3.28)$$

$$\tilde{P}_P = (I + S_Q)\tilde{P}_{T,S} \quad (3.29)$$

donde P_{T,T_i} y $P_{T,S}$ son las funciones de densidad de probabilidad (en la celda P) después de aplicar los operadores transporte y mezcla respectivamente.

3.3.3 Pasos de evolución

Los pasos de evolución descritos al final del epígrafe anterior simulan, mediante el método de Monte Carlo, operando de forma estocástica con las partículas que representan las FDP en cada punto, de forma que el efecto de la simulación, cuando el número de partículas tiende a infinito, sea el mismo que el efecto sobre la FDP del término correspondiente de la ecuación de transporte.

A continuación se presentan las reglas que se deben observar para que esto suceda en la simulación de cada uno de los pasos. Los argumentos que se presentan son de carácter cualitativo. Puede encontrarse una justificación rigurosa de que las reglas enunciadas simulan en verdad el comportamiento de la FDP en [35].

3.3.4 Paso fraccionado de transporte

El paso fraccionado de transporte simula el efecto de los términos de convección y difusión de la ecuación (3.16) en la FDP. En la dirección x, por ejemplo, el paso fraccionado de transporte es:

$$\tilde{P}_{T,T_z} = (I + T_z) \tilde{P}_T \quad (3.30)$$

donde \tilde{P}_{T,T_z} es la FDP en la celda P en un tiempo $t + \Delta t'$ después del paso fraccionado de transporte la dirección x. El tiempo $t + \Delta t'$ es un tiempo intermedio entre t y $t + \Delta t$. Si en la ecuación (3.30) se sustituye la definición del operador transporte en la dirección x (3.20) se tiene:

$$\tilde{P}_{T,T_z} = \tilde{P}_T + \frac{a_e}{a_T} (\tilde{P}_E - \tilde{P}_T) + \frac{a_w}{a_T} (\tilde{P}_W - \tilde{P}_T) = \frac{a_e}{a_T} \tilde{P}_E + \frac{a_w}{a_T} \tilde{P}_W + \left(1 - \frac{a_e}{a_T} - \frac{a_w}{a_T}\right) \tilde{P}_T \quad (3.31)$$

Como la FDP en cada celda se representa por un conjunto de partículas (Φ), este proceso se simula con la formación en la celda P de un nuevo conjunto de partículas a partir de partículas seleccionadas aleatoriamente de los nodos adyacentes (E y W) y del mismo nodo P en las proporciones indicadas por los coeficientes de la ecuación anterior, esto es:

- $N_P(a_w/a_T)$ partículas del nodo W
- $N_P(a_e/a_T)$ partículas del nodo E
- $N_P(1 - a_w/a_T - a_e/a_T)$ partículas de las que estaban en el nodo P antes de aplicar este paso fraccionado.

La selección de las partículas reemplazadas es aleatoria, y el reemplazamiento es sin reposición. Las partículas de los nodos adyacentes, de los cuales se obtienen los valores de reemplazo, se seleccionan también de forma aleatoria. El efecto en la FDP en la celda P del proceso de transporte en la dirección x se ilustra en la figura 4.

El número de partículas que se toma de cada conjunto no debe ser mayor que el número total de partículas del conjunto (N_P):

$$N_P \geq N_P \frac{a_w}{a_T} + N_P \frac{a_e}{a_T} \quad (3.32)$$

Con el uso de la definición de a_T (3.7), la ecuación (3.32) resulta en una restricción al paso temporal, Δt , (en este caso, por la aplicación del paso fraccionado de transporte en x), ya que se tiene que cumplir que:

$$\Delta t_{T_x} \leq \frac{\bar{\rho}_T V_P}{a_w + a_e} \quad (3.33)$$

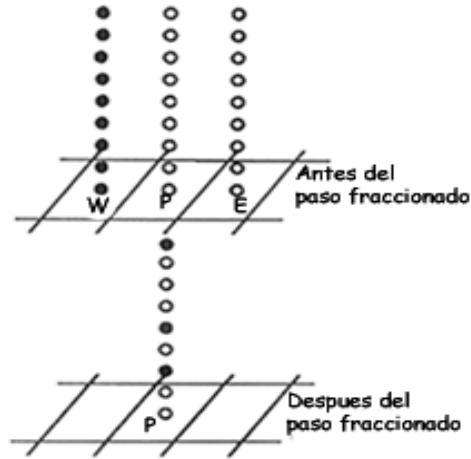


Figura 4. Representación del paso fraccionado de transporte en la dirección x para la celda P

Esta restricción para el paso temporal es también la restricción para el cálculo temporal explícito con el método de volúmenes finitos.

El método anterior se repite para cada una de las celdas del dominio, y luego para cada una de las direcciones.

Un detalle menor, pero importante de la implementación es el marcado de las partículas intercambiadas para evitar que en un mismo paso fraccionado la partícula viaje más de una celda en una dirección. Puesto que la selección aleatoria de partículas puede ser computacionalmente cara cuando en una celda quedan pocas partículas sin marcar, el procedimiento utilizado en la presente Tesis es inicialmente determinista, introduciendo la aleatoriedad mediante la remoción de la FDP al final de cada paso fraccionado. El procedimiento es en síntesis el siguiente:

- En el Nodo P, donde se está aplicando el paso fraccionado de transporte, las partículas reemplazadas se escogen secuencialmente a partir de la primera.
- En los nodos adyacentes, las partículas reemplazantes se toman secuencialmente a partir de un número de partícula seleccionando aleatoriamente para cada nodo.

- Para garantizar la aleatoriedad del proceso, las partículas que componen la FDP en el nodo considerado son “barajadas” aleatoriamente en un proceso que se denominará “remoción”, y que se describe brevemente a continuación.

3.3.5 Proceso de remoción

El proceso de “remoción” de partículas se hace después de aplicar el paso fraccionado de transporte en cada dirección. Este proceso se realiza en cada nodo de la malla, y consiste en un intercambio de valores entre dos partículas seleccionadas aleatoriamente. El número de veces que se hace este intercambio de valores entre partículas es suficiente para asegurar que toda partícula tiene la oportunidad de ser seleccionada para la remoción.

El proceso de remoción en el nodo P se ilustra en la figura 5.

3.3.6 Paso fraccionado de la mezcla

El paso fraccionado de la mezcla simula el efecto del término de mezcla molecular de la ecuación (3.16) en la FDP. El paso fraccionado es:

$$\tilde{P}_{T,S} = (I + S_M)\tilde{P}_{T,T_i} \quad (3.34)$$

donde $\tilde{P}_{T,S}$ y \tilde{P}_{T,T_i} son las funciones de densidad de probabilidad después de los pasos fraccionados de mezcla y transporte respectivamente.

Figura 5: Representación del proceso de agitación en la celda P

A diferencia del paso fraccionado de transporte, que involucra la interacción de la FDP local con las de las celdas vecinas, el paso fraccionado de mezcla es local, es decir involucra partículas de la misma celda. En cada celda del dominio, el paso fraccionado de mezcla (ecuación 3.34) se simula con un cambio en el valor de la partícula de acuerdo al modelo de mezcla usado, por ejemplo LMSE o Curl modificado (capítulo 2). Con el modelo de mezcla LMSE, cada partícula estoestática cambia su valor de acuerdo

a:

$$\phi_s^{(i)} = \phi_{T_i}^{(i)} - \frac{1}{2} \Delta t \frac{1}{T_{mez}} (\phi_{T_i}^{(i)} - \tilde{\phi}_{T_i}), \quad T_{mez} = \frac{\tilde{k}}{4\tilde{\epsilon}} \quad (3.35)$$

donde $\phi_s^{(i)}$ es el valor de $\phi_{T_i}^{(i)}$ en un tiempo t y $t + \Delta t$, después del paso fraccionado de mezcla T_{mez} es el tiempo de mezcla, \tilde{k} la energía cinética turbulenta y $\tilde{\epsilon}$ es la tasa de disipación de la energía cinética turbulenta.

El modelo Curl modificado se simula mediante una selección aleatoria de un par de partículas $\phi_{T_i}^{(i)}$ y $\phi_{T_i}^{(j)}$, las cuales se mezclan y dan lugar a los nuevos valores:

$$\phi_s^{(i)} = \phi_{T_i}^{(j)} + \frac{1}{2}x(\phi_{T_i}^{(j)} + \phi_{T_i}^{(i)}) \quad (3.36)$$

$$\phi_s^{(j)} = \phi_{T_i}^{(i)} + \frac{1}{2}x(\phi_{T_i}^{(j)} + \phi_{T_i}^{(i)}) \quad (3.37)$$

donde x es un número aleatorio entre cero y uno de una distribución uniforme.

El número de pares de partículas que se seleccionan para mezclarse es:

$$N_{P,mez} = 6\Delta t \frac{\bar{\epsilon}}{\bar{k}} N_P \quad (3.38)$$

Nótese que esta ecuación puede imponer otra restricción sobre el paso temporal Δt para evitar que se mezclen más partículas que el número total disponible N_P .

Las partículas que no se mezclan permanecen sin cambio.

3.3.7 Paso fraccionado de reacción química

El paso fraccionado de reacción química es:

$$\tilde{P}_P = (I + S_Q)\tilde{P}_{T,S} \quad (3.39)$$

donde \tilde{P}_P es la función de densidad de probabilidad en el tiempo $t + \Delta t$, después del paso de transporte de reacción química.

Al igual que el paso fraccionado de mezcla, el paso de reacción química también es local. Este proceso se simula con la modificación en el valor de la partícula según la ecuación de evolución del sistema termoquímico:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi^{(i)}) = S_{\phi}^{(i)} \quad (3.40)$$

donde S_{ϕ} es la tasa de reacción química. La integración del sistema de ecuaciones diferenciales (3.40) es el intervalo de tiempo Δt .

3.4 Acoplamiento de los métodos de volúmenes finitos y Monte Carlo

En esta sección se trata el acoplamiento entre los métodos de Monte Carlo y de volúmenes finitos. Puesto que el método de Monte Carlo para resolver la ecuación de transporte de la FDP es explícito y transitorio, el método de volúmenes finitos también es transitorio.

En los cálculos realizados por cada uno de estos módulos se requiere información externa, que es proporcionada respectivamente por la otra parte.

Para un paso temporal (Δt) dado, en los cálculos del método de Monte Carlo se requieren los siguientes parámetros proporcionados por el método de volúmenes finitos:

- Los coeficientes a_i y a_r de la ecuación en volúmenes finitos, que se usan para calcular el paso fraccionado de transporte en las direcciones x , y y z (ecuaciones (3.20), (3.21) y (3.22)).
- Los valores de \tilde{k} y $\tilde{\nu}$ que se usan en los métodos de mezcla LMSE (ecuación (3.35)) y Curl modificado (ecuaciones (3.36) y (3.37)).

En los cálculos del método de volúmenes finitos se requieren los siguientes parámetros, proporcionados por el método de Monte Carlo:

- El paso temporal, Δt , que se limita con la relación (3.33)
- La densidad promediada, $\bar{\rho}$, que se calcula del estado termoquímico de la partícula con la ecuación de gas ideal. El valor medio de la densidad se obtiene a partir del conjunto de partículas como:

$$\bar{\rho} = \left(\frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \frac{1}{\rho(\phi^{(i)})} \right)^{-1} \quad (3.41)$$

En la figura 6 se representa esquemáticamente la interacción entre los métodos de volúmenes finitos y de Monte Carlo.

En términos generales, la solución combinada de ambos métodos consta por tanto de los siguientes pasos:

- En el inicio de un paso temporal, Δt se calcula teniendo en cuenta las restricciones del método de Monte Carlo, que se expresan por la relación (3.33). Estas limitaciones se evalúan con las variables aerodinámicas del paso temporal anterior.
- Con el paso temporal, Δt , calculado en (3.19), la FDP se evoluciona en el tiempo mediante el uso de la técnica de pasos fraccionados. Al final del paso temporal, el método de Monte Carlo calcula el valor de la densidad media.
- Con este nuevo valor de la densidad media, las variables aerodinámicas se recalculan en el método de volúmenes finitos.

Este proceso se repite hasta alcanzar el estado estacionario.

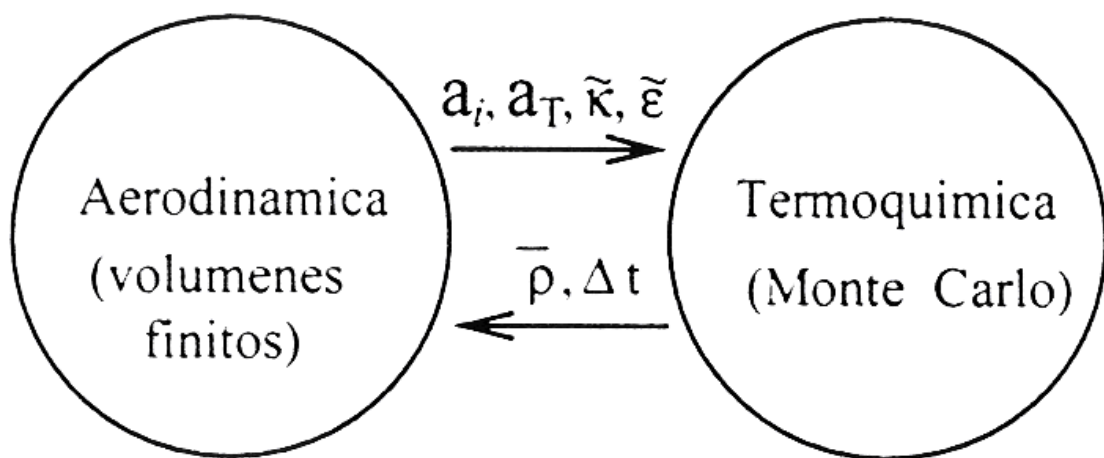


Figura 6: Representación esquemática del acoplamiento entre los métodos de volúmenes finitos y de Monte Carlo.

Capítulo 4

PREDICCIÓN DE UNA LLAMA PREMEZCLADA METANO Y AIRE

4.1 Introducción

En este capítulo se presentan las predicciones de la simulación de una llama de metano y aire [23] con el modelo estocástico descrito en el capítulo anterior. Esta llama premezclada y la mezcla metano y aire es pobre, siendo la razón de equivalencia de 0.586. La llama está confinada y se estabiliza mediante un cuerpo romo. El número de Reynolds del flujo, R_e , es 66000 (basado en el diámetro del obstáculo estabilizador y en la velocidad de inyección del fluido) y por lo tanto el flujo es turbulento.

El capítulo comienza con la presentación de la configuración experimental y de los detalles numéricos que se utilizan para simular esta llama. A continuación se muestran algunos resultados calculados que muestran la configuración general de la, y las comparaciones con datos experimentales de velocidad, temperatura y especies químicas. Para estudiar su efecto en las predicciones, se cambian los cierres y parámetros que constituyen el modelo. En general, los resultados obtenidos muestran una buena precisión para la velocidad, temperatura y especies de concentración mayoritaria. La evolución de las especies de concentración minoritaria se reproduce aceptablemente.

4.2 Configuración Experimental

La representación esquemática de la configuración experimental se muestra en la figura 1. La llama se estabiliza con un cono colocado coaxialmente en el centro de la sección de prueba, que está limitada por las paredes de confinamiento.

La mezcla de metano y aire entra a la zona de combustión a través del espacio anular entre el cono y la pared. Después del cuerpo de estabilización se produce una zona de recirculación, cuyo propósito es estabilizar la llama. El cono tiene un diámetro de base de 44.45 mm y un ángulo de 45°. La sección de prueba es de 79 mm x 79 mm x 284 mm. La fracción de obstrucción, que se define como el cociente entre el área del cuerpo estabilizador y el área transversal de la sección de prueba, es del 25%. Los flujos volumétricos de aire y de combustible son 3960 y 2440 litros estándar por minuto (lspm) respectivamente. El cociente de equivalencia de la mezcla metano y aire resultante es 0.586, por lo que la mezcla es pobre en combustible. En una llama con una mezcla de metano y aire, la fracción de equivalencia en el límite de flamabilidad pobre es 0.51, por lo que esta llama se encuentra cerca del límite de flamabilidad. La presión y la temperatura de la mezcla metano y aire son 100 kPa y 300 K respectivamente.

En la entrada de la sección de prueba, la velocidad media, W_o es 15 m/s y la intensidad turbulenta media. $I_T = w' / W_o$ es aproximadamente 24%. En la tabla 1 se resumen los parámetros experimentales de esta llama de metano y aire.

La velocidad de propagación y el espesor de llama laminar para una mezcla metano y aire con una fracción de equivalencia de 0.586 son respectivamente 11 cm/s [18] y 0.11 mm. Otras magnitudes características de esta llama se muestran en la tabla 2. Los números de Reynolds turbulentos, Damköhler y Karlovitz, que se introdujeron en el capítulo 2 son:

$$R_{eT} = \frac{\sqrt{kl_I}}{\nu} \quad (4.1)$$

$$D_{al} = \frac{u_F l_I}{\sqrt{kl_F}} \quad (4.2)$$

$$Ka = \frac{t_Q}{t_{K_0}} = \frac{l_F}{l_{K_0}} = \frac{l_F}{u_F} \left(\frac{\varepsilon}{\nu} \right) \quad (4.3)$$

donde l_I es la longitud característica de la escala integral, u_F es la velocidad de propagación de llama laminar, l_F es el espesor de la llama laminar, t_Q es el tiempo característico asociado a la cinética química, t_{K_0} es el tiempo característico asociado a la escala Kolmogorov, k es la energía cinética turbulenta.

Los parámetros anteriores permiten la localización de la llama de metano y aire en el diagrama Borghi ([5], [31], [45]), su localización se muestra en la figura 2. Esta llama se localiza por tanto en la zona de la reacción distribuida, que se caracteriza por una fuerte interacción de la reacción química y la turbulenta.

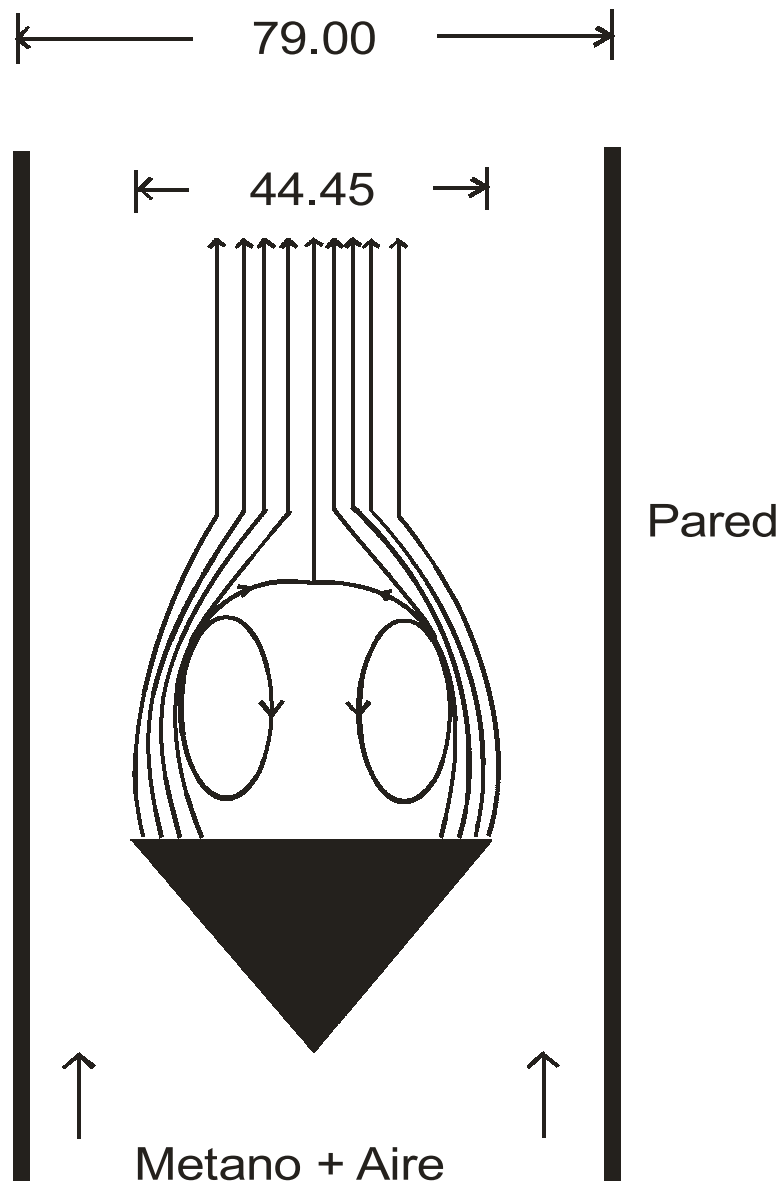


Figura 1: Representación esquemática del quemador (cotas en mm).

Los datos experimentales disponibles, y que se utilizaran en esta Tesis consisten en medidas de velocidad tomadas de [28], de temperatura y de concentraciones de especies mayoritarias y minoritarias mostradas en [23]. Las especies de concentración

mayoritarias son: $CH_4, O_2, N_2, H_2, H_2O$ y CO_2 ; y las de concentración minoritaria son: OH, NO y CO .

En la obtención de estas medidas se usaron técnicas ópticas (no intrusitas) : Raman Scattering para las especies mayoritarias y CO . Laser Inductec Fluorecence para el OH y el NO , y el Rayleigh Scattering para la temperatura. Para confirmar las medidas ópticas de NO y CO , se compararon estas medidas con las obtenidas de sondas de muestreo y analizadores a la salida del quemador, esto se tomo con base en lo reportado Pitz et al (1998).

Los datos experimentales se tomaron en las estaciones axiales $z/D_o = 0.1, 0.3, 0.6$ y 1.0 , las estaciones que se ilustran en la figura 3. La distancia axial, z , se adimensionaliza con el diámetro del cono, D_o . La base del cono se localiza en $z = 0$.

Las incertidumbres típicas de las medidas de temperatura y especies químicas son reportadas por Nandula et al [23] y se muestran en la tabla 3.

Los valores de equilibrio de las especies mayoritarias y minoritarias para una mezcla metano y aire con un ratio de equivalencia de 0.586 se presentan en la tabla 4.

Tabla 1: Parámetros experimentales de la llama de metano y aire [100]

Diámetro de la base del cono	D_0	44.44 mm
Selección de prueba	SP	479 mm x 79 mm x 84 mm
Fracción de obstrucción	RO	25 %
Flujo volumétrico de aire	Q	3960 lspm
Flujo volumétrico de metano	Q_{CH_4}	2440 lspm
Temperatura de la mezcla (entrada del quemador)	T_0	300 K
Presión	P	100 kPa
Velocidad media (entrada del quemador)	W_0	15 m/s
Intensidad turbulenta (entrada del quemador)	I_T	24 %
Fracción de equivalencia	s	0.586
Número de Reynolds	Re	66000
Temperatura de combustión adiabática	T_{adia}	1644 K

Tabla 2: Características y parámetros turbulentos de la llama de metano y aire

Velocidad de propagación de la llama laminar	u_F	11 cm/s
Fluctuación de la velocidad (entrada del quemador)	$\sqrt{k} = w'$	3.6 m/s
Espesor de llama laminar	l_F	0.1 mm
Longitud característica del experimento	l_I	44.45 mm
$\frac{\sqrt{k}}{u_F}$		33
$\frac{l_I}{l_F}$		445
Número de Reynolds turbulento	Re_T	14400
Número de Damköhler	Da	13.4
Número de Karlovitz	Ka	8.9

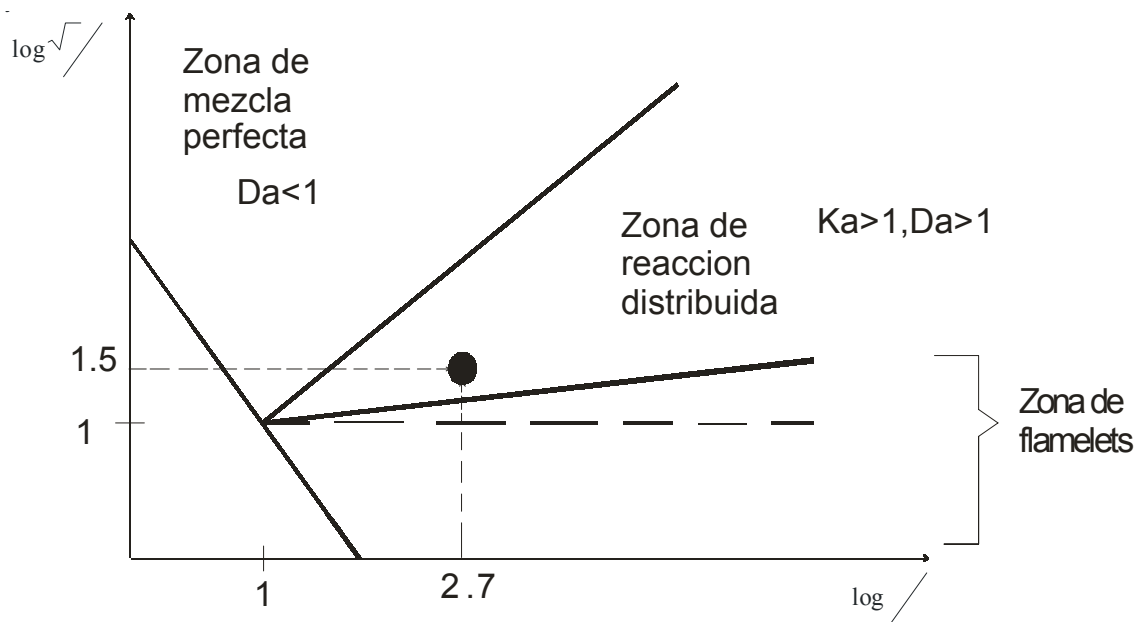


Figura 2: Localización de la llama de metano y aire en el diagrama de Borghi

Tabla 3: Incertidumbre típica de las medidas experimentales reportadas por Nandula et al [100].

Escalar	CH_4	H_2O	CO_2	CO	OH	NO	T
Error RMS [%]	3.3	5.1	5.1	17.6	10.5	7.6	1

Tabla 4: Valores de equilibrio para una mezcla metano y aire con una fracción de equivalencia de 0.586. Los valores de las especies están expresados en fracción molar, salvo indicación contraria.

CH_4	0
H_2O	0.116
CO_2	0.058
N_2	0.744
O_2	0.081
CO	7 ppm
OH	200 ppm
NO	1492 ppm

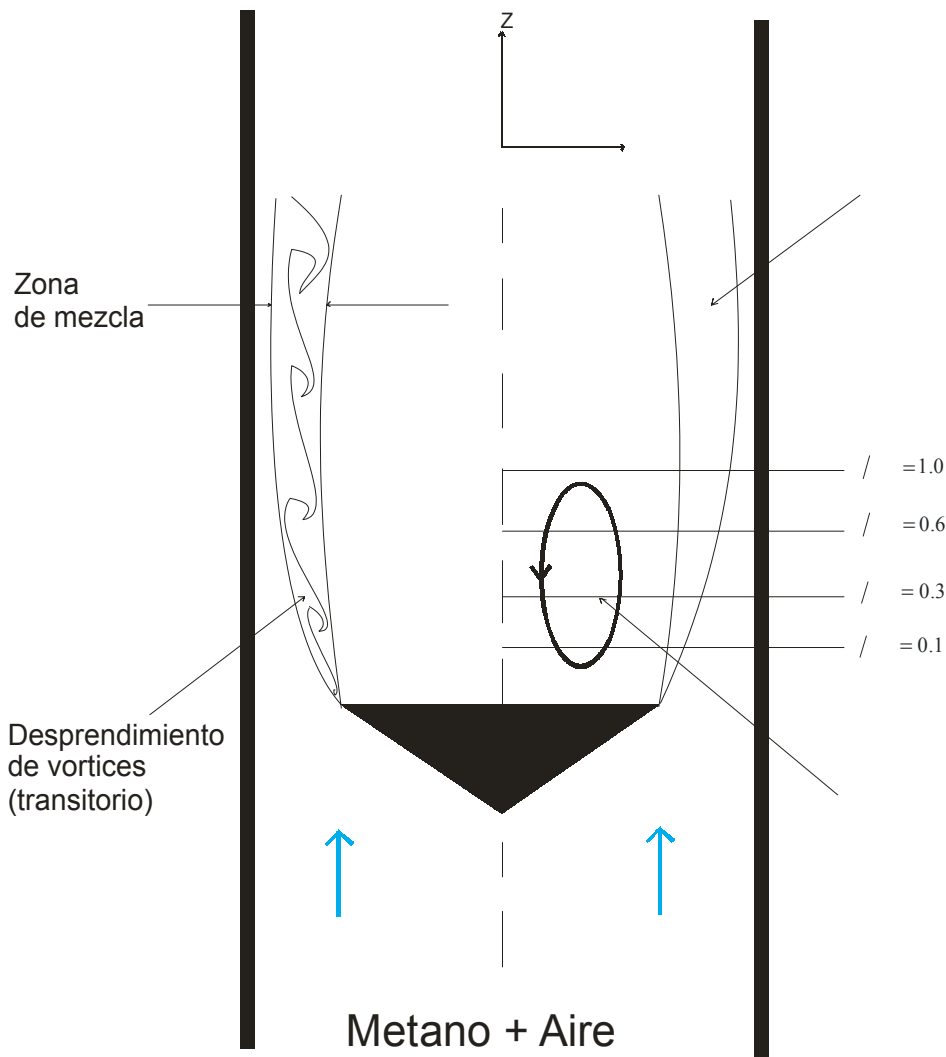


Figura 3: Representación esquemática de las posiciones axiales donde se tienen medidas experimentales

4.3 Detalles numéricos

La presente llama de metano y aire se simula con el modelo estocástico descrito en el capítulo anterior. La simulación de la llama se hace en dos dimensiones (coordenadas cilíndrico-polares). El dominio de cálculo se discretiza con una malla de 40 x 45 celdas de dirección radial (r) y axial (z) respectivamente. Con fines de ahorro en memoria y tiempo de cálculo, el dominio de la simulación empieza con base a la del cono estabilizador, y se extiende hasta 4.6 diámetros de cono en la dirección axial. En la

dirección radial el dominio de cálculo se extiende hasta la pared de confinamiento situada a 0.9 diámetros de cono. En la figura 4 se presenta el dominio que se usa en la simulación. En la entrada de mezcla del dominio, las condiciones de velocidad, energía cinética turbulenta y tasa de disipación de la energía cinética turbulenta de la mezcla se asignan a partir de una simulación del flujo en frío aguas arriba del cono.

En el módulo de volúmenes finitos del modelo estocástico, la turbulencia se simula con el modelo $k - \varepsilon - RNG$ que se detalla en el apéndice C. La discretización del término convectivo de las ecuaciones de cantidad de movimiento y del modelo de turbulencia se hace con el esquema de discretización de híbrido.

Tabla 5: Porcentaje del tiempo de cálculo por los módulos del modelo numérico: Volúmenes finitos (VF) y Monte Carlo (MC).

Módulo	Proceso	Por módulo	Por proceso (MC)
VF		9.0%	
MC		91.0%	
	Transporte (convección-difusión)		3.0%
	Termoquímico (reacción y densidad)		95.0%
	Mezcla		2.0%

En el módulo de Monte Carlo, la reacción química se modela con el mecanismo de cinco pasos de la reacción de Mallampalli et al [22], sistemáticamente reducido a partir del mecanismo detallado GRI 2.11 [6]. Suponiendo que no hay pérdidas de calor y que las especies tienen igual difusividad, la FDP del estado termoquímico de la mezcla se puede determinar únicamente por 5 escalares (9 especies químicas menos 4 relaciones de conservación de átomos: C, H, O y N). En el cálculo anterior, la fricción de mezcla

no se incluye porque es constante el dominio (capítulo 2), como es la entalpía en ausencia de pérdidas de calor y en la hipótesis de igual difusividad.

La FDP es por tanto:

$$\tilde{P}(n_{CH_4}, n_{CO}, n_{OH}, n_{H_2O}, n_{NO}) \quad (4.4)$$

donde los escalares independientes de la FDP, n_α , toman la modalidad de la especie α .

La representación de la química se hace con la técnica de las tablas de interpolación, que se construyen por pasos temporales de reacción de 1×10^{-5} s y 3.0×10^{-5} s. Para construir cada tabla, el espacio de composición se discretiza linealmente en 15 regiones para cada uno de los escalares independientes anteriores.

A fin de modelar el término de mezcla molecular de la ecuación de transporte de la FDP se usa el modelo LMSE. El tiempo de mezcla del modelo LMSE, τ_{mez} , se toma como $\tilde{k}/4\varepsilon$, donde \tilde{k} es la energía cinética turbulenta y ε es la rapidez de disipación de la energía cinética turbulenta.

En cada celda del dominio, la FDP se simula con 100 partículas de Monte Carlo.

Con estas condiciones, se genera el llamado caso base de simulación, que tiene un tiempo de cálculo de aproximadamente 10 h en una PC Sun Ultra 60 ejecutando Linux.

El porcentaje del tiempo de cálculo que utilizan los dos módulos del modelo se indican en la tabla 5. El proceso termoquímico del módulo de Monte Carlo es el proceso que se utiliza el mayor porcentaje de tiempo de cálculo.

Los resultados obtenidos para este caso base se presentan a continuación.

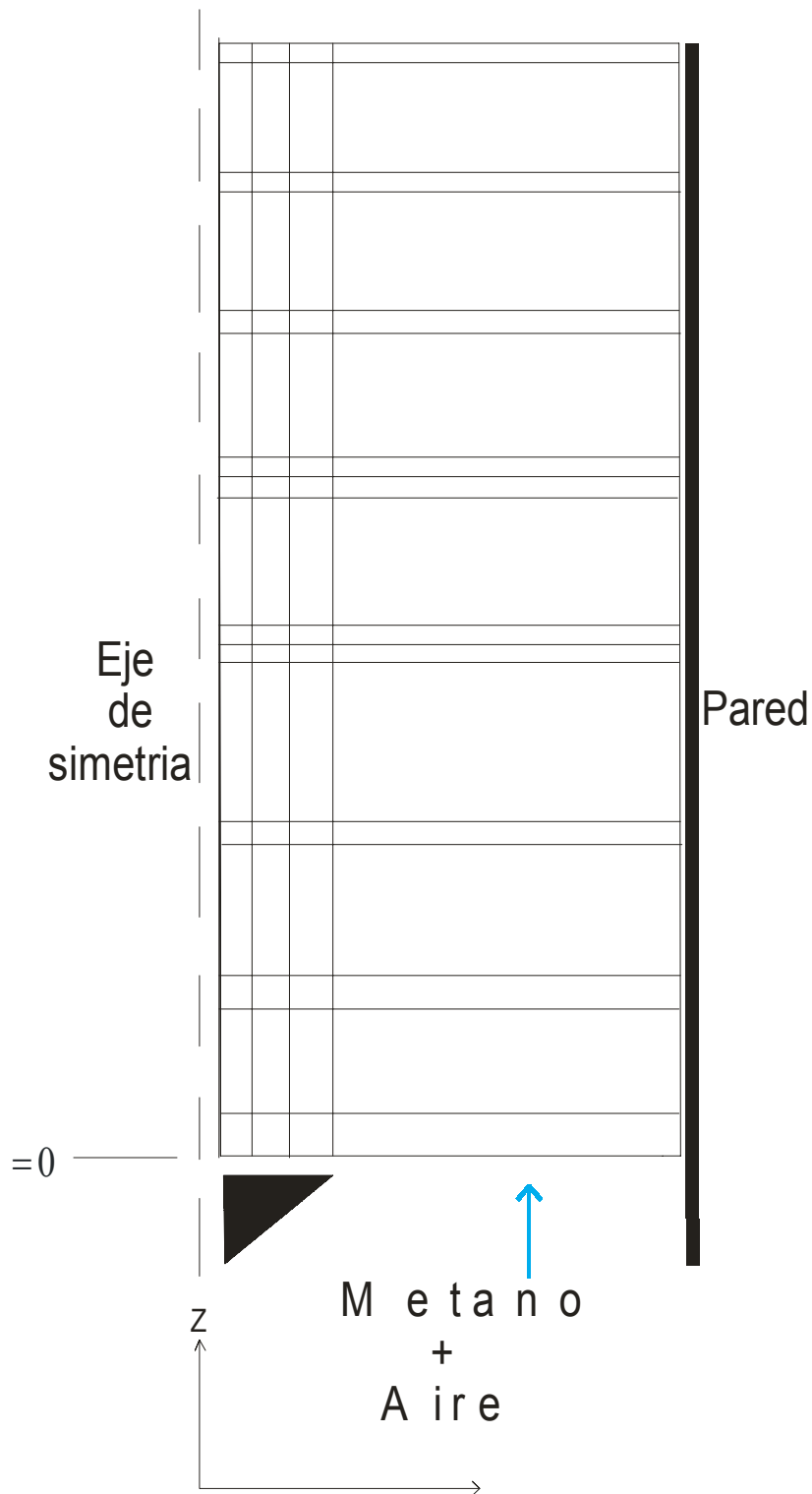


Figura 4: Representación del dominio de simulación. El número de celdas en la dirección axial, z , es 45 y en la dirección radial, r , es 40.

4.4 Resultados del caso base. Análisis

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para el caso llamado base de la llama de metano. Primero se muestran algunos resultados de los cálculos, y después se comparan las predicciones con los datos experimentales de velocidad axial, temperatura y especies químicas de concentración mayoritaria y minoritaria. Por brevedad, las comparaciones de las predicciones con los datos experimentales se presentan sólo en las estaciones axiales $z/D_o = 0.3$ y 0.1 ; la comparación para las dos otras estaciones axiales para las que existen datos experimentales ($z/D_o = 0.1$ y 0.6). Las longitudes axial y radial se muestran siempre adimensionalizadas con el diámetro de la base del cono D_o .

4.4.1 Campos de velocidades, temperaturas y fracciones molares

La figura 5 muestra los vectores de velocidad media en la llama. En la misma se aprecia que detrás del cono, se forma una zona de recirculación que tiene como propósito estabilizar la llama. La longitud de la zona de recirculación es aproximadamente un diámetro de la base del cono. En la figura 6 se muestran las líneas de corriente del flujo. Las paredes de confinamiento evitan grandes curvaturas en la línea de corriente y varían el comportamiento de algunos parámetros aerodinámicos, como la presión, que se modifica de tal forma que la longitud de la zona de recirculación es menor que una llama no confinada [27].

Los contornos de temperatura y de fracción molar de CH_4 y de las especies de concentración minoritaria (CO, OH, y NO) se presentan en las figuras 7, 8, 9, 10 y 11. En la zona de recirculación, las predicciones de las especies mayoritarias son uniformes y próximas a su valor de equilibrio (tabla 4); por ejemplo las concentraciones de CH_4 tienen un valor casi nulo. Así, esta región de recirculación es una zona de productos de la combustión con una temperatura media de aproximadamente 1644 K, que está

cercana al valor de la temperatura adiabática. La alta temperatura de los gases de esta zona de recirculación va a producir la ignición de la mezcla de reactantes que entra al sistema.

En la frontera entre los productos calientes y los reactantes frescos se produce principalmente la reacción. En esta zona de reacción, las concentraciones de CO y OH son considerablemente más altas que en la zona de recirculación.

Los valores medios máximos de las predicciones de CO y OH son aproximadamente 5000 partes por millón (ppm) y 995 ppm respectivamente. Este valor del OH, es aproximadamente unas cinco veces el valor de equilibrio (200 ppm).

En la zona de recirculación el CO tiene concentraciones próximas al valor de equilibrio (7 ppm) y el NO tiene un valor medio uniforme de aproximadamente 5 ppm.

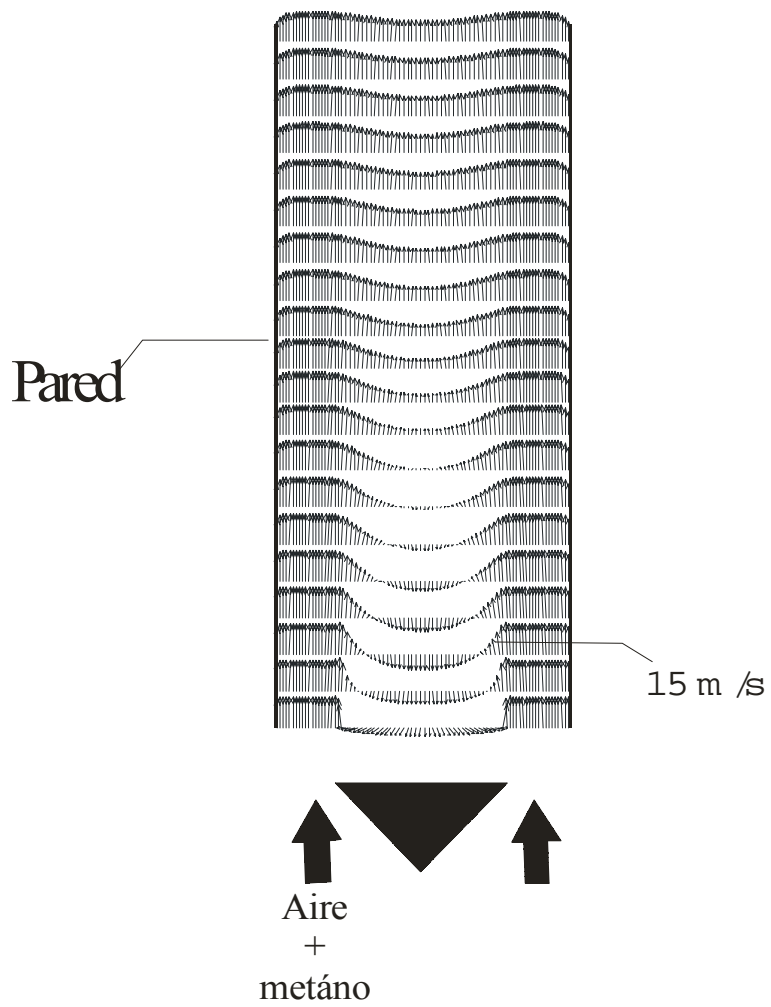


Figura 5: Representación del campo de velocidad

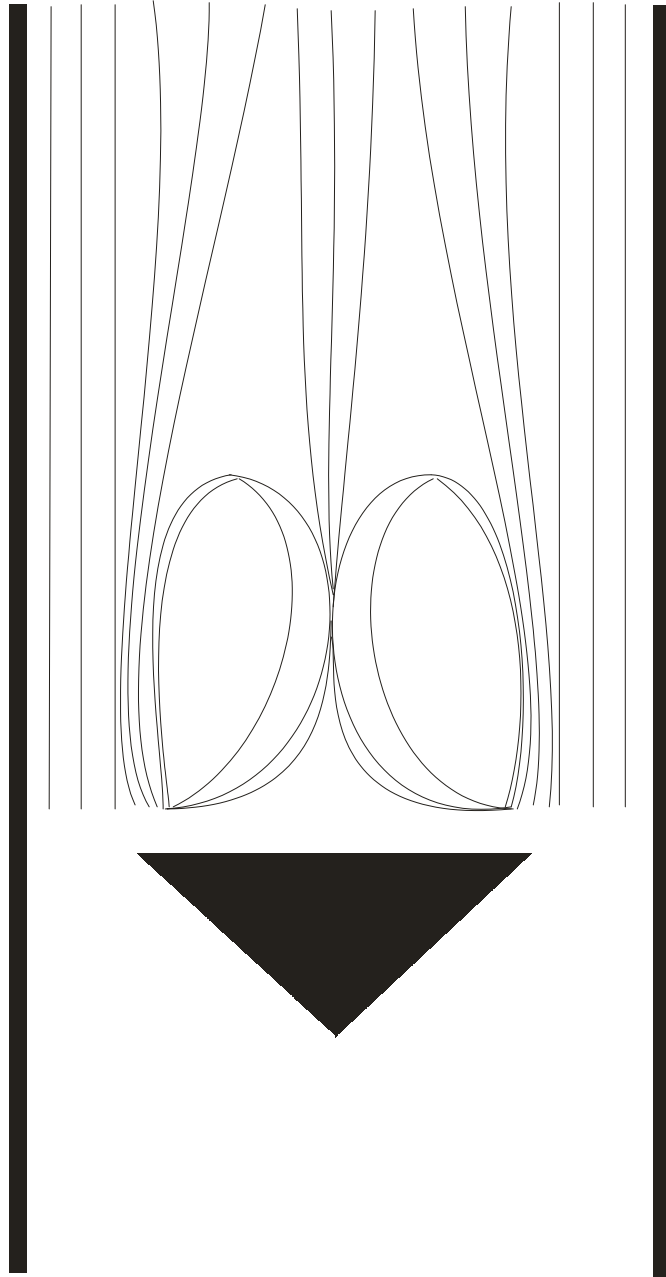


Figura 6: Contornos de líneas de corriente

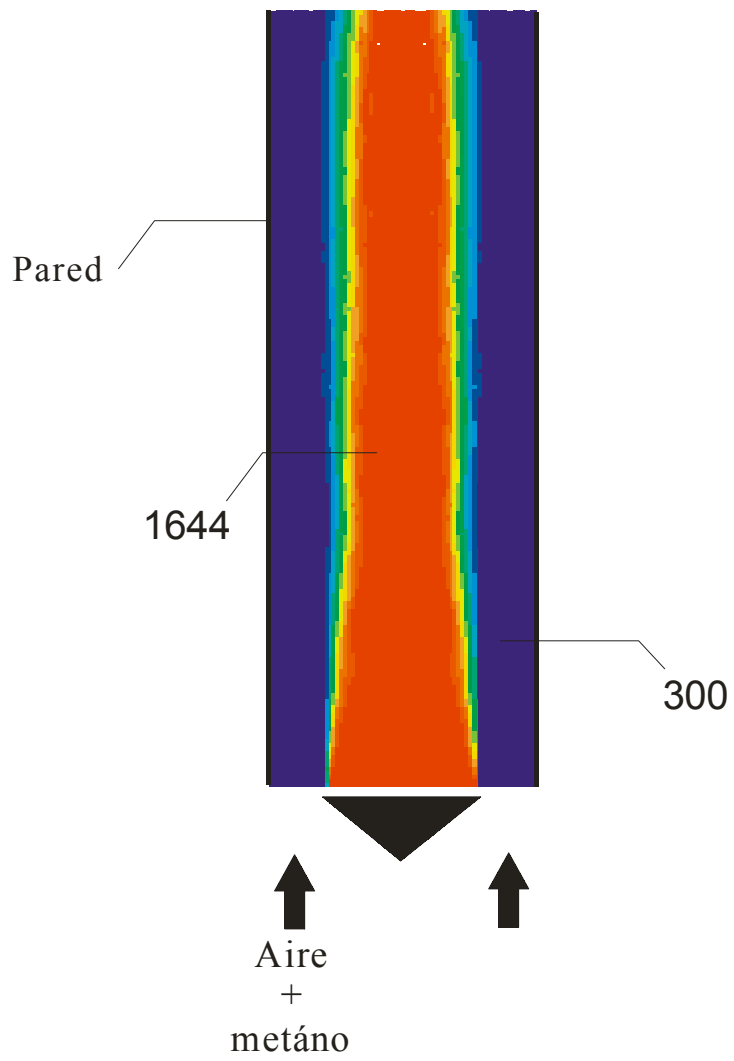


Figura 7: Contornos de Temperatura de la Premezcla Pobre

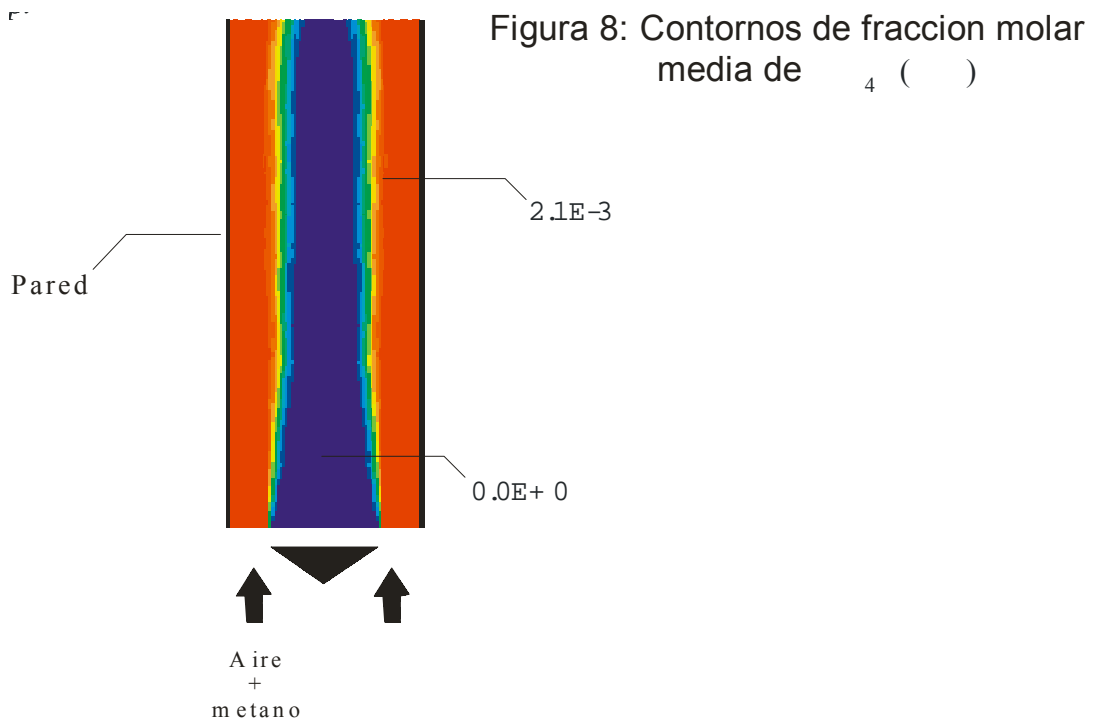


Figura 9: Contornos de fraccion molar media de CO (ppm)

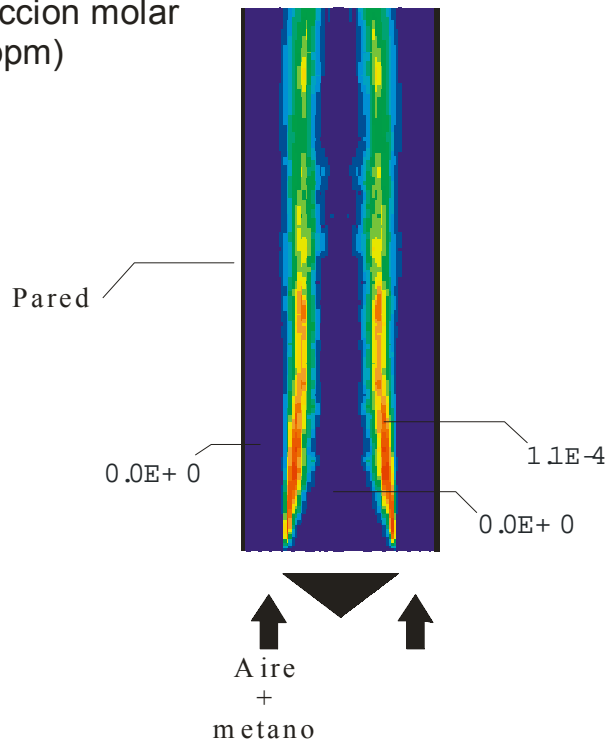
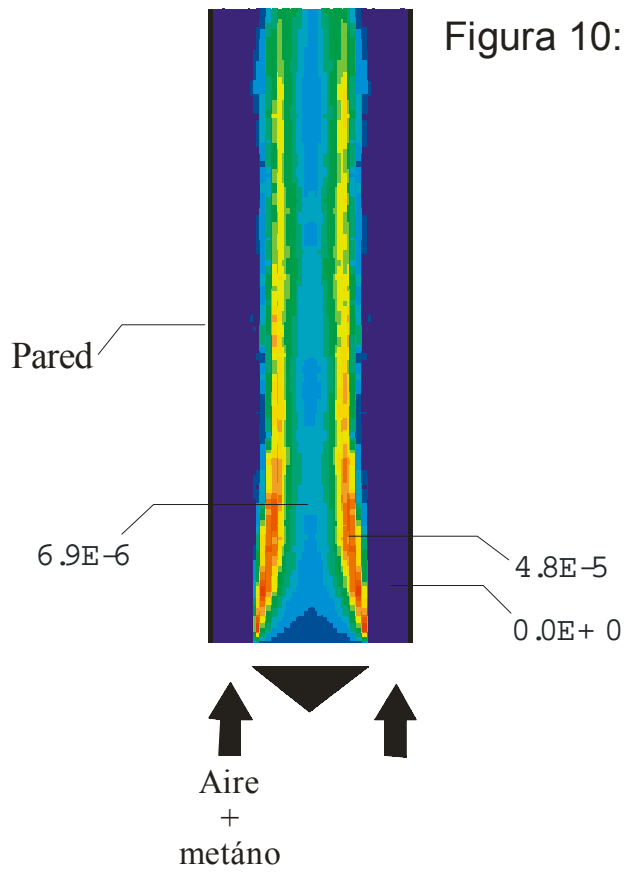


Figura 10: Contornos de fraccion molar media de OH (ppm)



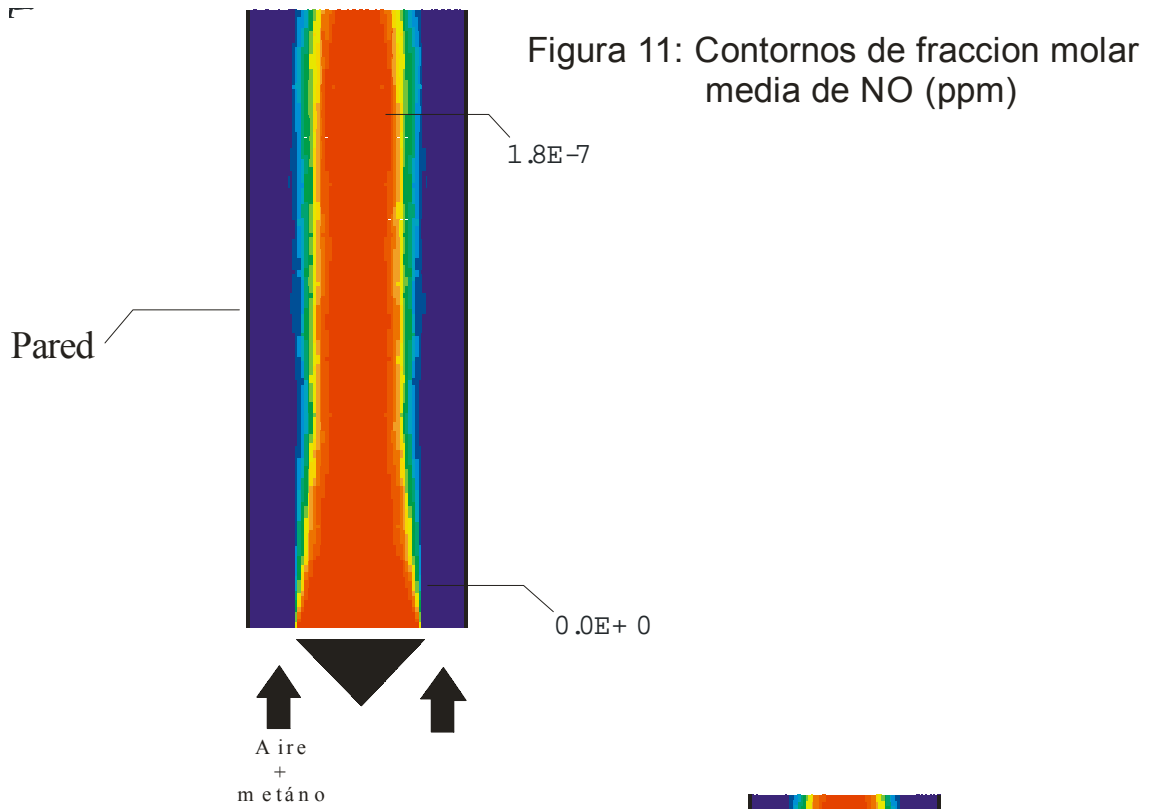
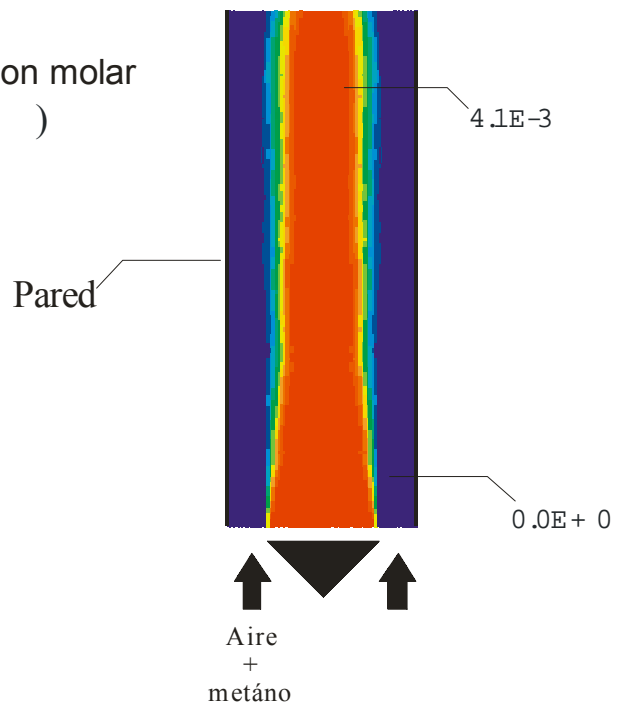


Figura 12: Contornos de fraccion molar media de O_2 ()



4.4.2 *Velocidad axial y temperatura. Comparaciones con datos experimentales*

En las figuras 13 y 14 se comparan las predicciones y las mediciones experimentales de la velocidad axial y la temperatura media en posiciones axiales $z/D_0 = 0.1, 0.3, 0.6$ y 1.0. Las predicciones de la velocidad presentan una buena aproximación tanto en la zona de recirculación $r/D_0 < 0.6$ como en la capa de cortadura. (la zona de recirculación se identifica por las velocidades negativas en la región próxima al eje). El perfil de la velocidad axial presenta un alto gradiente en la capa de mezcla. En la estación axial $z/D_0 = 1.0$, al final de la zona de recirculación, el modelo subestima ligeramente la velocidad en la zona próxima al eje central de la llama. Estas diferencias se pueden deber porque en las proximidades de esta zona, el flujo presenta características de anisotropía ([14] y [27]), que el modelo $k - \varepsilon - RNG$ no puede reproducir adecuadamente.

En la zona de recirculación, las predicciones de temperatura tienen un valor próximo al de la temperatura adiabática (1644 K) y son aproximadamente 100 K superiores a los valores experimentales, los mecanismos químicos reducidos de uno y dos pasos de reacción predicen valores menores que los otros modelos aproximadamente 70 K, esto se debe al mismo motivo que en los cálculos con el modelo EBU. Esta sobreestimación puede ser debida a que el modelo ignora pérdidas de energía por radiación. La localización y el perfil de la temperatura de la capa de cortadura, que presenta un alto gradiente, se predicen actualmente, en los cuatro modelos químicos reducidos.

Los modelos que se usan en la simulación son: sin cinética química: Eddy Break Up (EBU) [20]; y con cinética química: mecanismos químicos reducidos de uno [144], dos [144], cuatro [16] y cinco pasos de reacción ([22] y [24]). De los modelos químicos de

cinco pasos, uno es sistemáticamente reducido [21] (caso base), y el otro es global [24]. Los modelos químicos de uno, dos y cuatro pasos de reacción con mecanismos globales. Por lo anterior, los resultados del caso base se comparan sucesivamente con los proporcionados por cada uno de estos modelos alternativos.

4.4.3 Especies de concentración mayoritaria. Comparaciones con datos experimentales

La evolución radial de la fracción molar media de CH_4 , CO_2 , H_2O y O_2 se presentan en las figuras 15, 16, 17 y 18. Las predicciones de las especies químicas de concentración mayoritaria en la zona de recirculación tienen valores medios próximos correspondientes del equilibrio y presentan una buena aproximación a los datos experimentales.

Para la fracción molar media de CH_4 en $z/D_0 = 1.0$, los cuatro modelos químicos reducidos predicen valores próximos a los del equilibrio en la zona de recirculación.

De acuerdo con estos resultados, en la región de recirculación se tiene un grado de combustión aproximadamente completo.

En la capa de cortadura, los gradientes de CH_4 , CO_2 , H_2O y O_2 se predicen adecuadamente en los cuatro modelos químicos reducidos.

4.4.4 Especies de concentración minoritaria. Comparaciones con datos experimentales

En las figuras 19, 20 y 21 se presentan los perfiles radiales de la fracción molar media de CO, OH y NO, las predicciones de CO en la zona de recirculación tienen valores cercanos a los de equilibrio (7ppm), lo cual no es consistente con los datos experimentales.

Para la fracción molar media de CO en $z/D_0 = 1.0$, los cuatro modelos químicos predicen valores próximos a los del equilibrio en la zona de recirculación, siendo el modelo químico reducido de un paso el único que no proporciona predicciones para el CO. Las concentraciones de CO calculadas por los cuatro modelos son parecidas, y presentan valores próximos a 7 ppm en la región de recirculación. En la zona de cortadura, los niveles de CO predichos por los modelos de cuatro y cinco pasos de reacción (sistemáticamente reducido y global) son similares, siendo el modelo de dos pasos el que predice menores valores de CO en esta zona.

En la región de recirculación, las predicciones de OH presentan una buena aproximación a los datos experimentales y con valores próximos a 200 ppm (valor de equilibrio). La tendencia del OH hacia valores de superequilibrio se predicen correctamente en la capa de cortadura, sin embargo, los valores calculados en los picos se sobreestiman. Dada la dificultad que entraña la predicción de OH, en parte debido a sus pequeñas escalas temporales, los resultados se consideran aceptables.

La forma de los perfiles de NO se predice correctamente, y en las primeras estaciones de la zona de recirculación el NO se subestima en 5 ppm. Aun con esta diferencia con los datos experimentales, las predicciones de NO se pueden considerar como aceptables dados bajos niveles que presentan en el flujo (del orden de unas cuantas ppm), y la simplicidad del modelo químico que representa todas las rutas de formación de NO.

Para la fracción molar media de NO en $z/D_0 = 1.0$, los cuatro modelos químicos reducidos predicen valores próximos a los del equilibrio en la zona de recirculación.

Además, las medidas experimentales pueden estar afectadas, según reportan los autores [100], por un error de 2 ó 3 ppm en exceso.

En las concentraciones de NO, el mecanismo sistemáticamente reducido (caso base) es el modelo químico que presenta una mejor predicción. Las predicciones de NO son sólo

para modelos químicos de cinco pasos (sistemáticamente reducido y global), que la química del NO_x .

Para estudiar el efecto en las predicciones, se cambian algunos de los modelos y parámetros que constituyen el caso base. Los cambios se hacen en el modelo de mezcla y combustión, en la representación de la química, y en el tiempo de mezcla molecular.

A modo de resumen, estos cambios en la simulación son:

- Parámetros numéricos:
 - Se simula la llama con una malla más fina (4000 frente a 1800 celdas), para comprobar la independencia de la malla.
 - Se simula la llama con un mayor número de partículas de Monte Carlo por nodo (200 frente a 100), para comprobar la independencia de los resultados frente al número de partículas utilizado.
 - Se simula la llama con diversos esquemas de discretización del término convectivo de las ecuaciones de transporte que describen la aerodinámica del flujo.
- Modelo de combustión:
 - Con cinética química: Mecanismos químicos reducidos de uno [44], dos [44], cuatro [16] y cinco pasos de reacción (sistemáticamente reducido [22] y global [24])
 - Sin cinética química : Modelo Eddy Break Up [20]

Estos modelos de combustión se han detallado en el capítulo 2.

- Métodos de representación de la cinética química:
 - Tabla de interpolación [47].
 - Tabulación “in-situ” estructurada [3].

Estos métodos de representación de la cinética química se han introducido en el capítulo 3.

Las comparaciones detalladas entre predicciones y datos experimentales para estas especies permiten establecer las siguientes conclusiones:

- CO. Las concentraciones de la zona de recirculación se subestiman, pero se predicen bien los niveles máximos de la capa de cortadura.
- OH. Las predicciones presentan una buena aproximación a los datos experimentales en la zona de recirculación. Sin embargo, los valores calculados en los picos de la capa de cortadura se sobreestiman.
- NO. En las primeras estaciones de la zona de recirculación, los niveles se subestiman en aproximadamente 5 ppm.

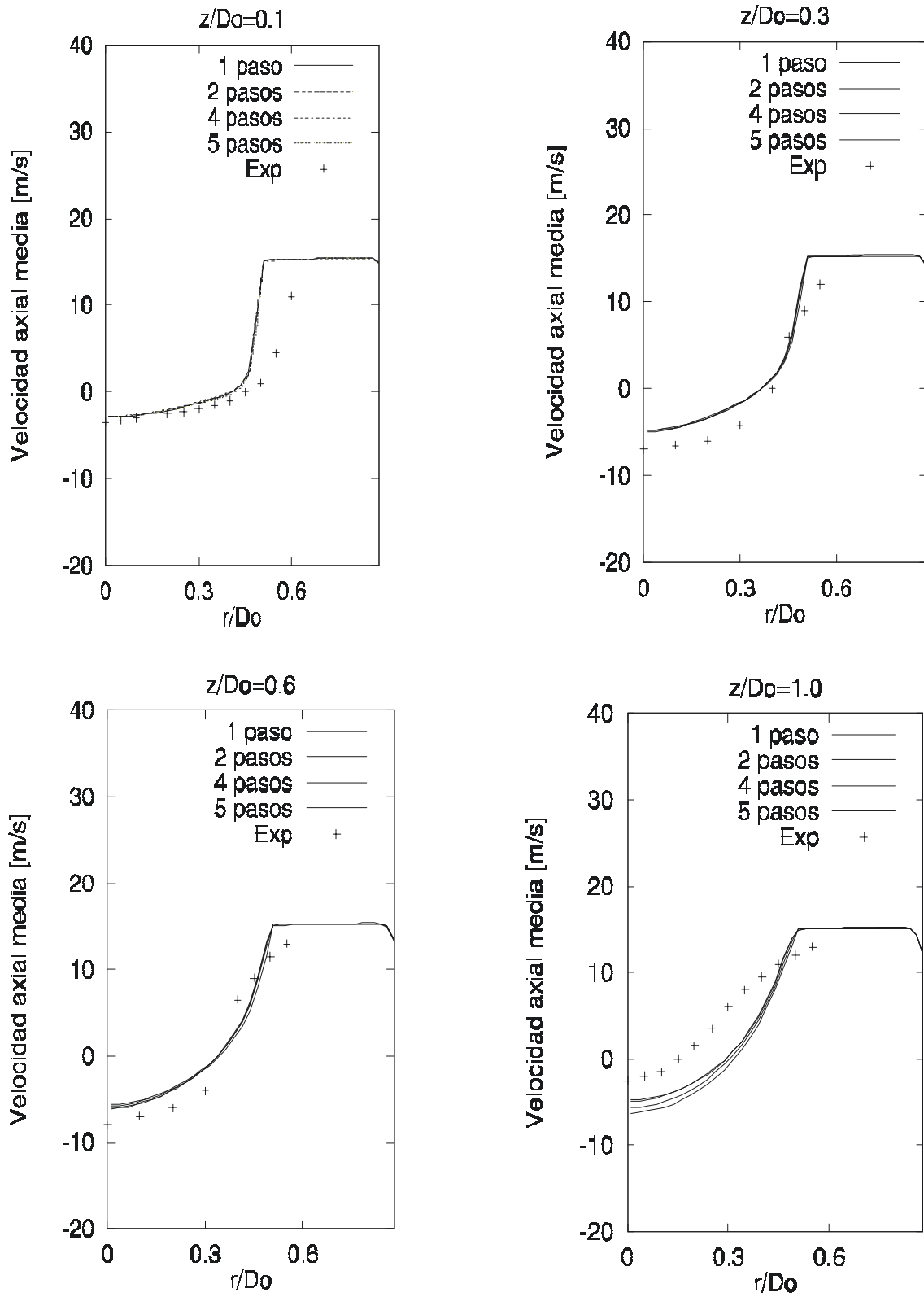


Figura 13: Perfiles radiales de velocidad axial en $z/D_0 = 0.1, 0.3, 0.6$ y 1.0 . Caso base.

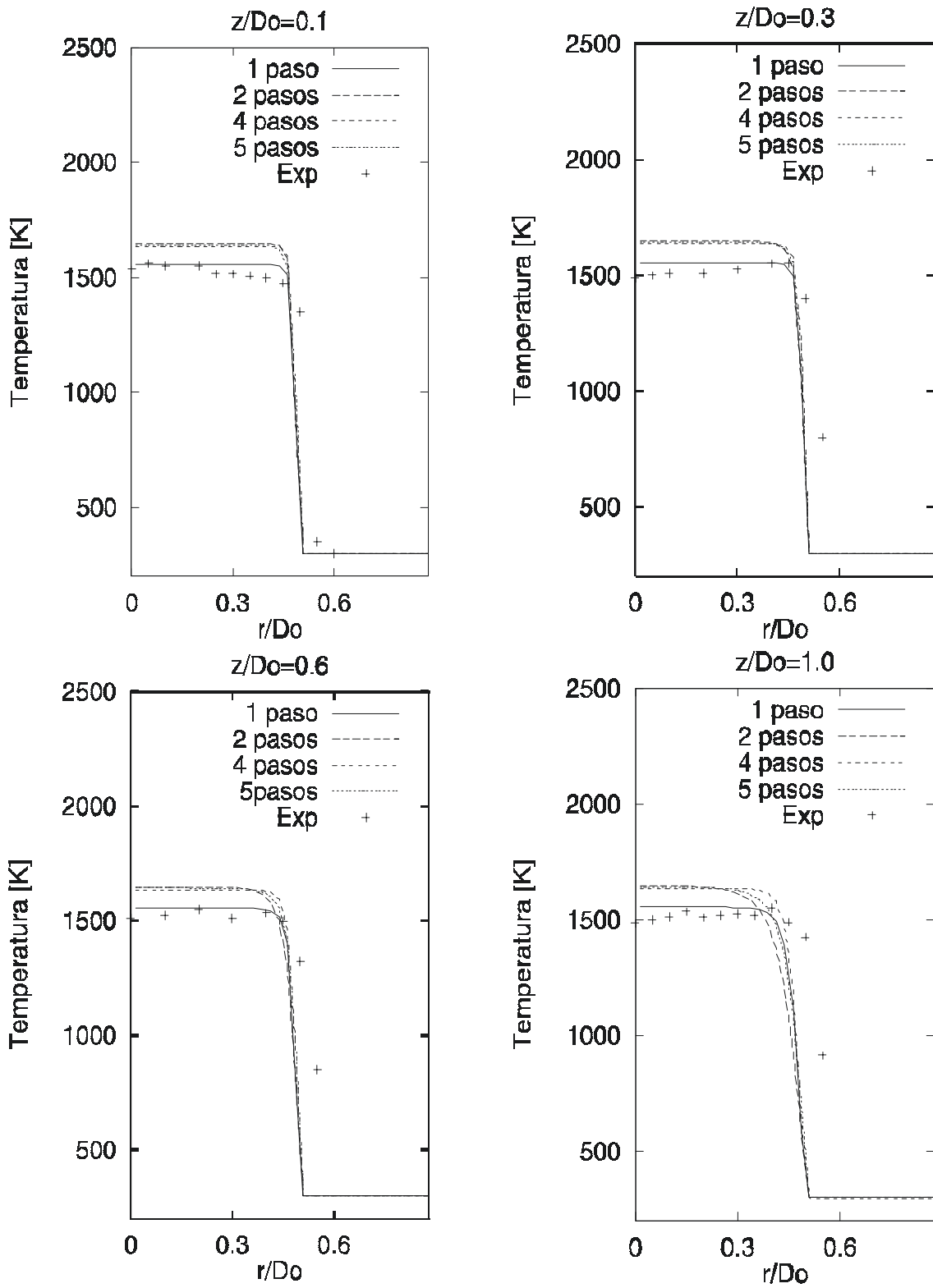


Figura 14: Perfiles radiales de temperatura en $z/D_0 = 0.1, 0.3, 0.6$ y 1.0 . Caso base.

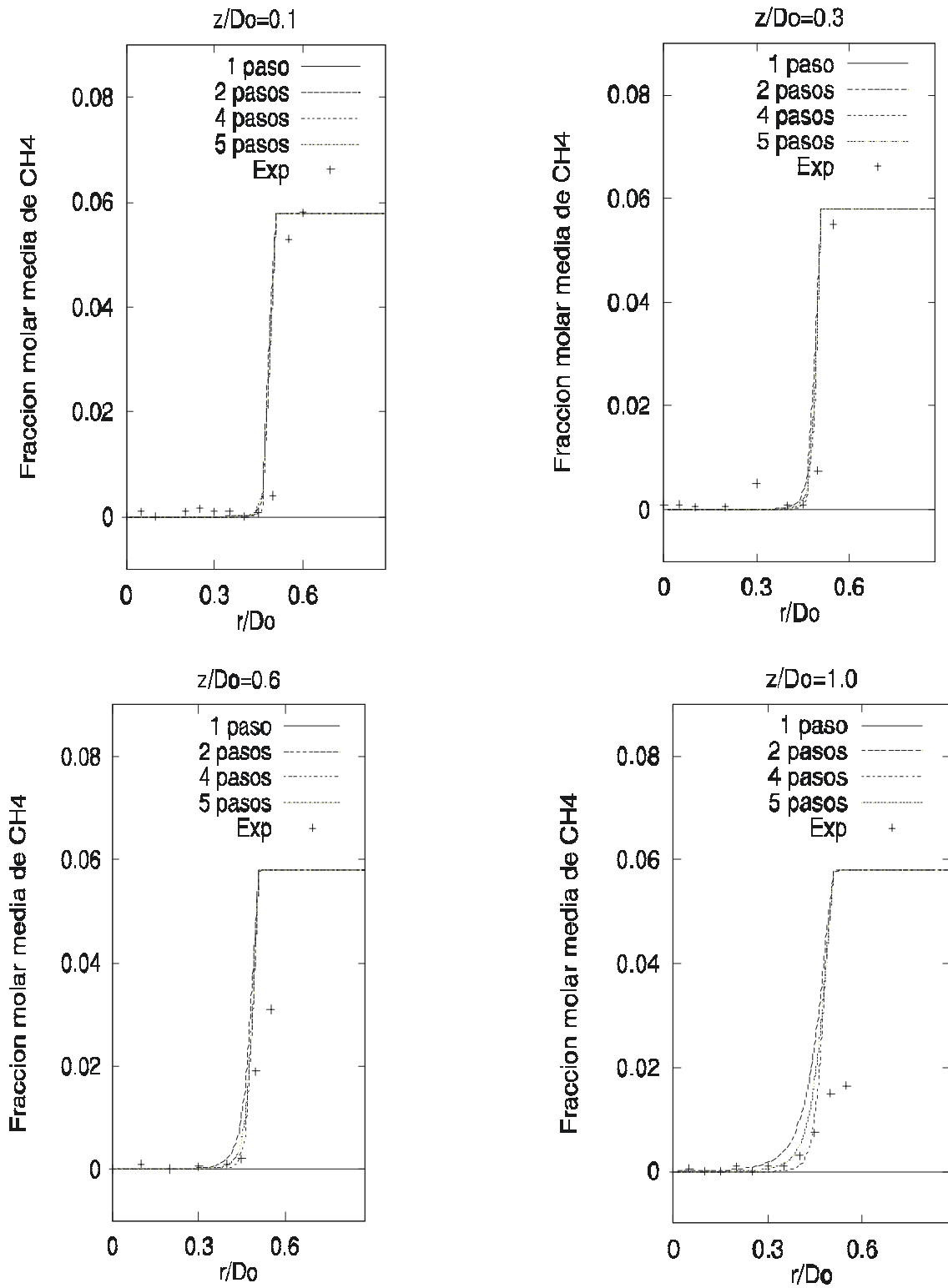


Figura 15: Perfiles radiales de fracción molar de CH_4 en $z/D_0 = 0.1, 0.3, 0.6$ y 1.0 .

Caso base.

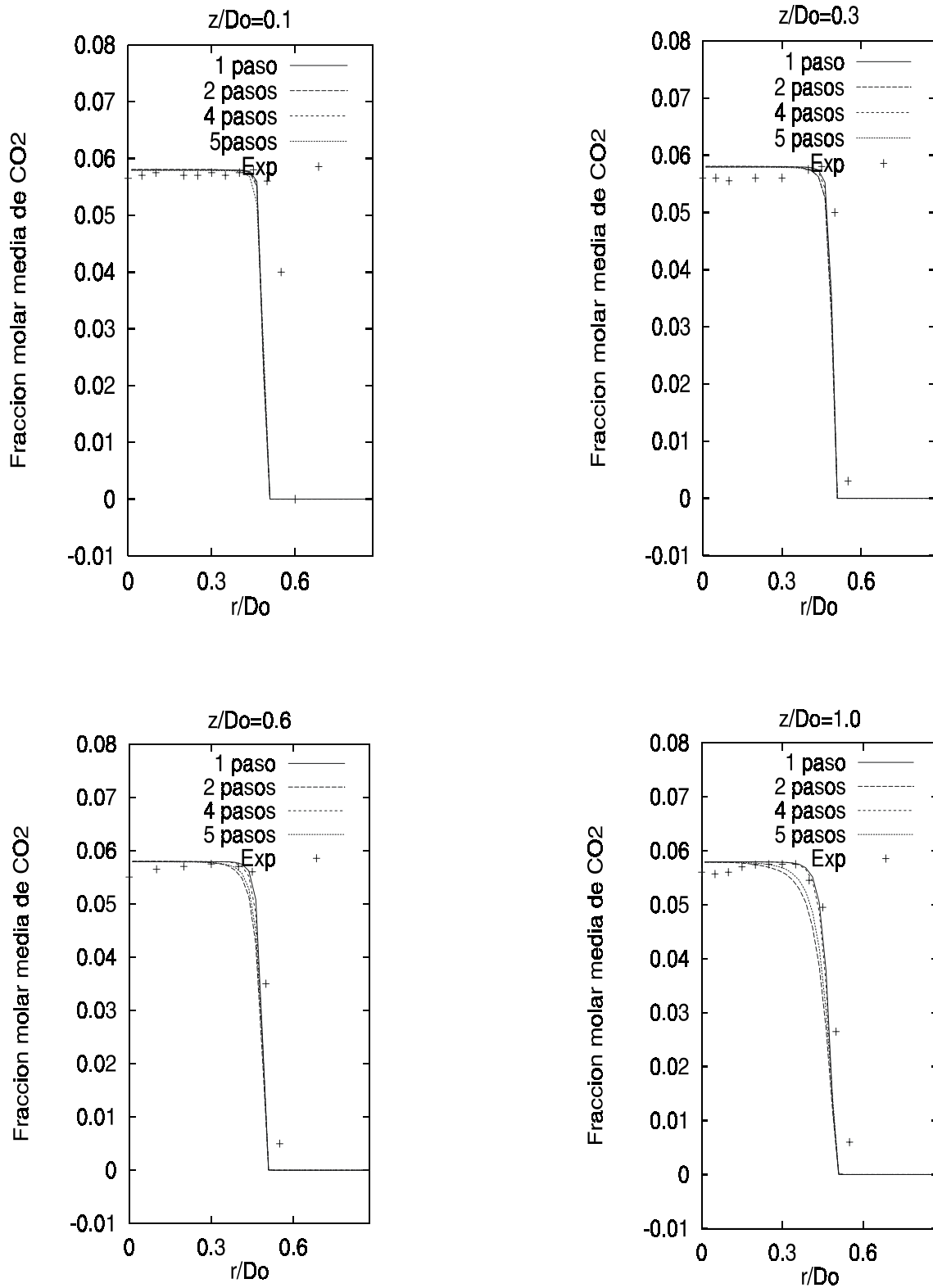


Figura 16: Perfiles radiales de fracción molar de CO_2 en $z/D_0 = 0.1, 0.3, 0.6$ y 1.0 .

Caso base.

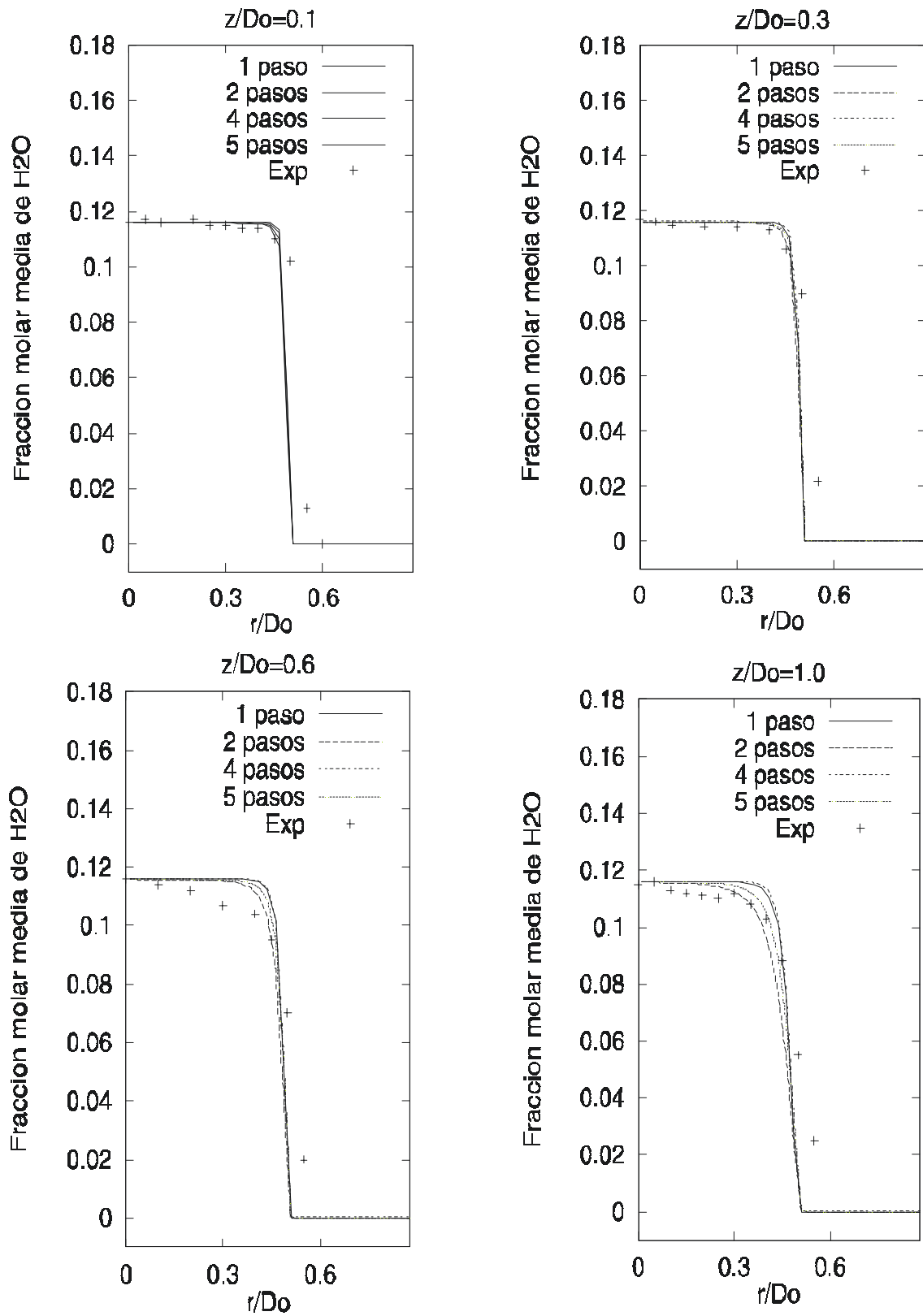


Figura 17: Perfiles radiales de fracción molar de H_2O en $z/D_0 = 0.1, 0.3, 0.6$ y 1.0 .

Caso base.

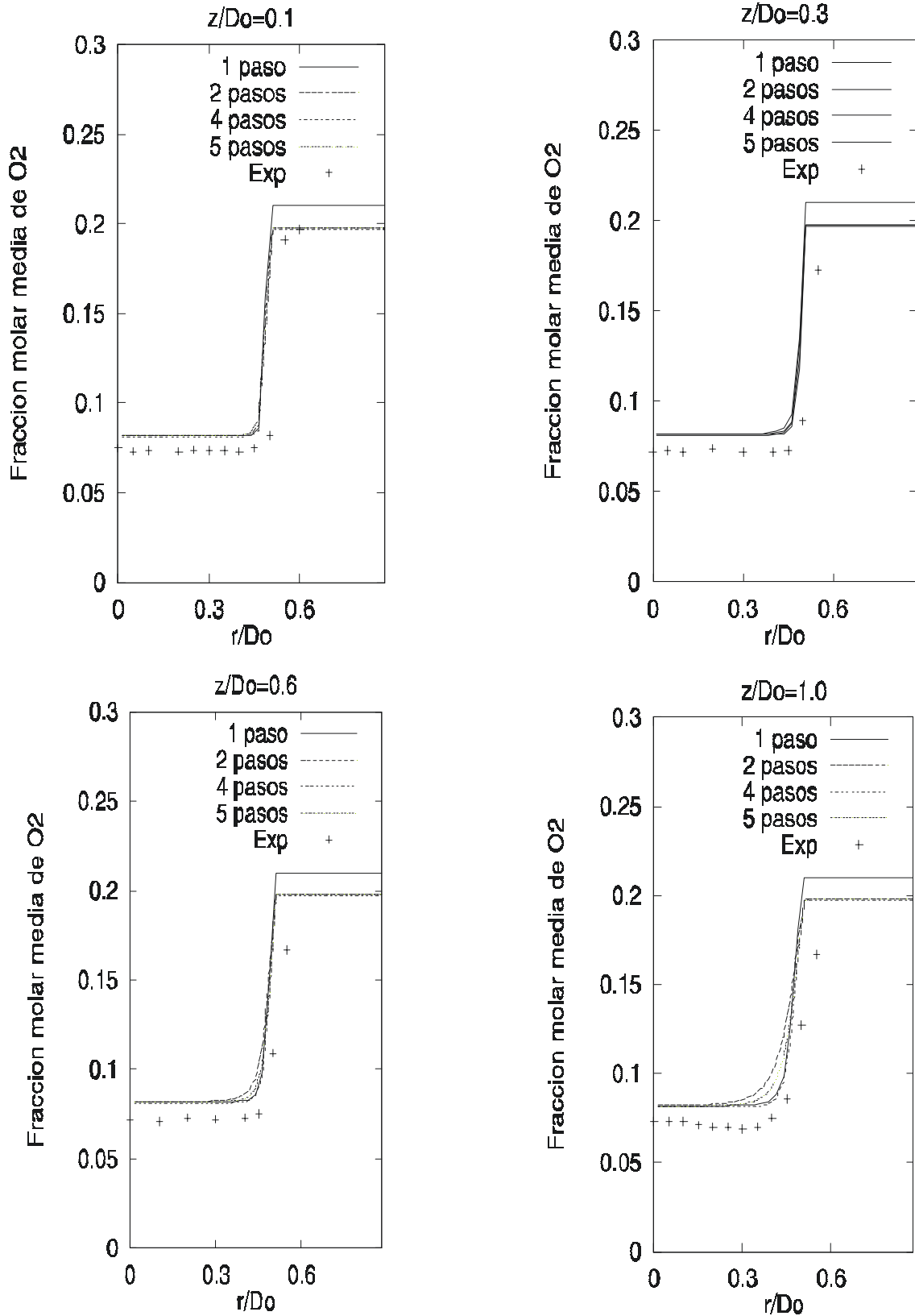


Figura 18: Perfiles radiales de fracción molar de O_2 en $z/D_0 = 0.1, 0.3, 0.6$ y 1.0 . Caso base.

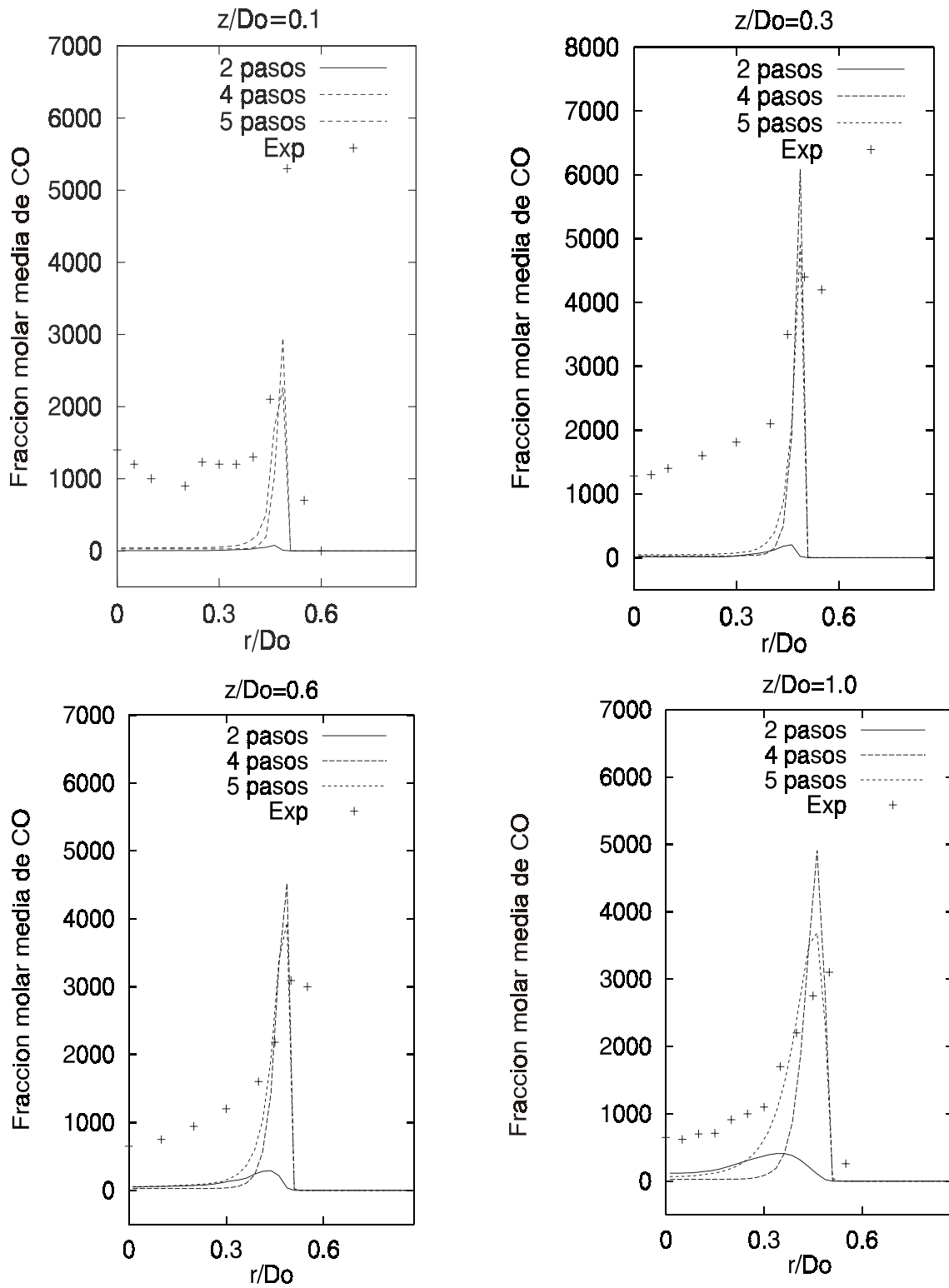


Figura 19: Perfiles radiales de fracción molar de CO en $z/D_0 = 0.1, 0.3, 0.6$ y 1.0 . Caso base.

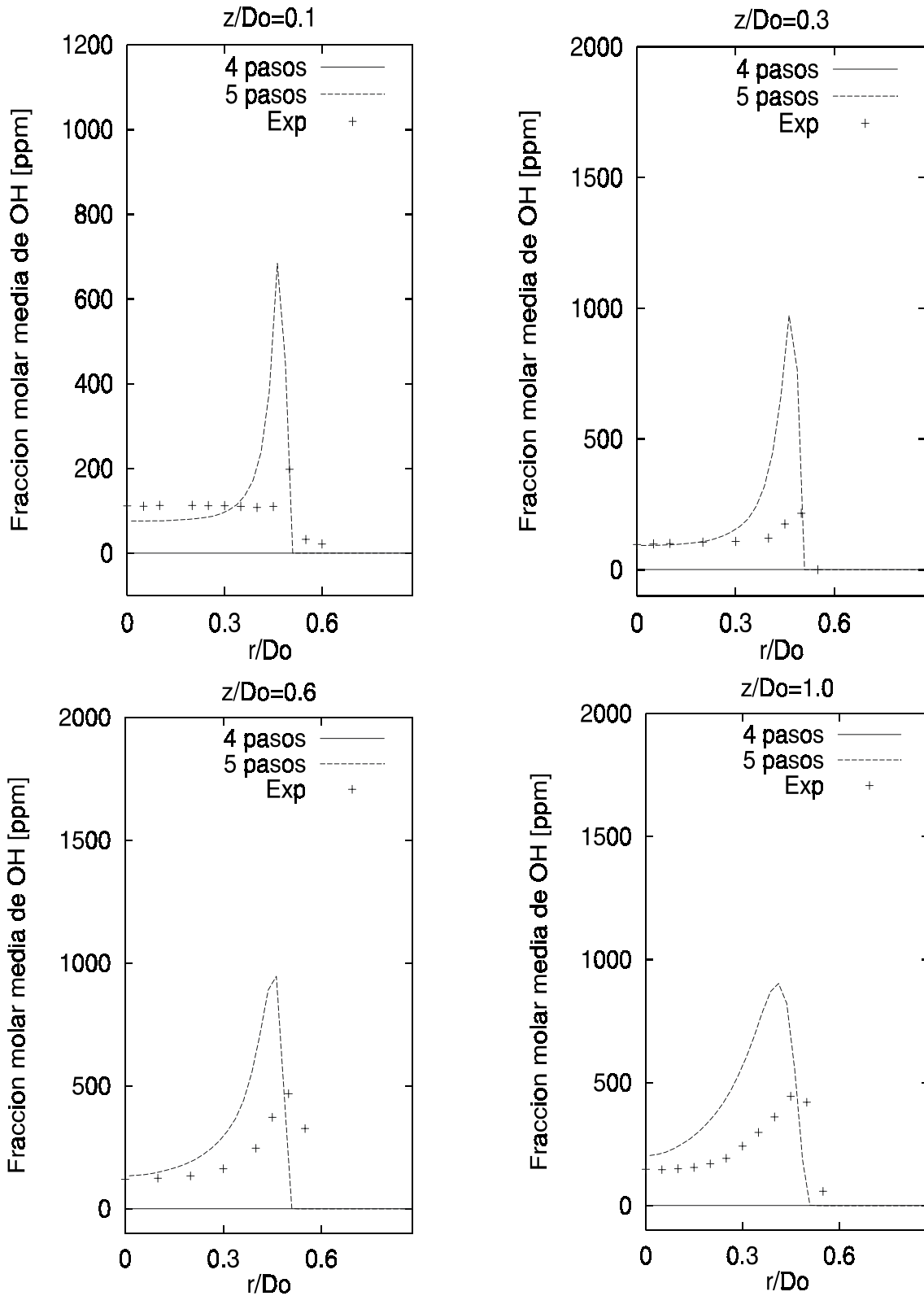


Figura 20: Perfiles radiales de fracción molar de OH en $z/D_0 = 0.1, 0.3, 0.6$ y 1.0 . Caso base.

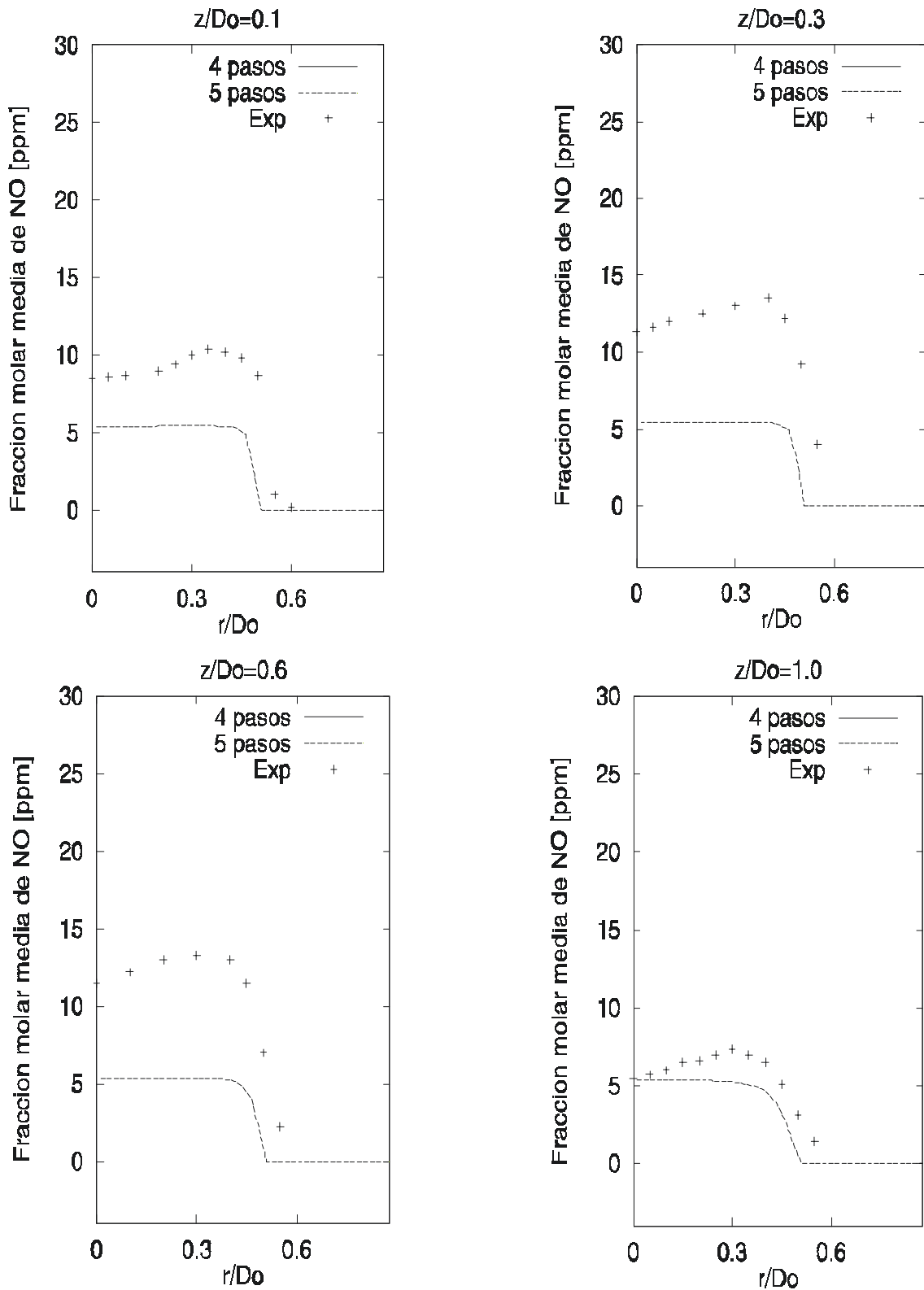


Figura 21: Perfiles radiales de fracción molar de NO en $z/D_0 = 0.1, 0.3, 0.6$ y 1.0 . Caso base.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se ha simulado numéricamente la combustión en una llama de premezcla pobre de metano y aire, para la cual existen medidas experimentales detalladas en la bibliografía. La cual se ha simulado mediante técnicas combinadas de volúmenes finitos y Monte Carlo.

El método de volúmenes finitos resuelve ecuaciones promediadas que describen la aerodinámica del flujo: continuidad y cantidad de movimiento.

El método de Monte Carlo resuelve una ecuación de transporte de una función de densidad de probabilidad conjunta de los escalares (típicamente concentraciones) que controlan el sistema termoquímico. La reacción química se ha modelado mediante los mecanismos químicos reducidos de 1, 2, 4 y 5 pasos de reacción.

La llama es premezclada y turbulenta, el flujo se limita con paredes y se estabiliza mediante un cuerpo romo. La mezcla tiene una fracción de equivalencia de 0.586, por lo que se denomina mezcla pobre. La fracción de equivalencia de la llama está cerca del límite de flamabilidad pobre de una llama de metano y aire en el diagrama de Borghi, esta llama se localiza en la zona de la reacción distribuida.

Las comparaciones con datos experimentales muestran que las predicciones de velocidad y especies de concentración mayoritaria son aceptables tanto en la zona de recirculación como en la zona de reacción. Respecto a la temperatura en la zona de recirculación, si se ignoran las pérdidas de calor por radiación se sobreestima en aproximadamente 100 K. Los perfiles de CO, OH y NO se predicen cualitativamente bien. En la zona de recirculación, los niveles de CO se subestiman, pero las

concentraciones máximas de la capa de cortadura se predicen bien. Las concentraciones de OH se aproximan bien en la zona de recirculación, sin embargo, los niveles máximos de las capas de cortadura se subestiman. Las estimaciones de NO se encuentran por debajo de los valores experimentales pero se pueden considerar como aceptables, debido al extraordinariamente valor bajo de la concentración (del orden de unas cuantas ppm) así como al posible error en las medidas (de unas 2 ó 3 ppm en exceso) que reportan los autores del trabajo experimental [23].

Para estudiar su efecto en las predicciones, principalmente de las especies de concentración minoritaria, se cambian algunos de los modelos y parámetros que constituyen el caso base. Los cambios se hacen en el modelo de turbulencia, de mezcla y combustión, en la representación de la química, y en el tiempo de mezcla molecular.

La influencia de estos cambios son en cada caso las siguientes:

- Modelos de combustión. La temperatura y especies de concentración mayoritaria se predicen bien por todos los modelos de combustión utilizados. Los niveles de CO de la zona de recirculación se subestiman por los tres modelos químicos que incluyen formación de CO. La subestimación de los niveles de CO en la zona de recirculación por todos los sistemas químicos lleva a concluir que el problema no reside en el sistema químico, sino probablemente en efectos no estacionarios que no se consideraron en el modelo de ecuaciones promediadas utilizado. Las concentraciones de CO en la zona de recirculación son próximas al valor de equilibrio: 7 ppm. En cuanto a la predicción de NO, el mecanismo reducido sistemáticamente a partir del mecanismo GRI predice niveles ligeramente mejores.

APÉNDICE A

Mecanismo GRI-2.11

En este apéndice se presenta el mecanismo complete para la combustión de metano y aire conocido como GRI-2.11 [5]. De este sistema químico fue deducido el mecanismo sistemáticamente reducido de cinco pasos de Mallampalli et al [21] usando en esta Tesis.

El mecanismo para el metano GRI-2.11 [5] consta de 49 especies:

H₂, H, O, O₂, OH, H₂O, HO₂, H₂O₂, C, CH, CH₂, CH₂(S), CH₃, CH₄, CO, CO₂, HCO, CH₂O, CH₂OH, CH₃OH, C₂H, C₂H₂, C₂H₃, C₂H₄, C₂H₅, C₂H₆, HCCO, CH₂CO, HCCOH, N, NH, NH₂, NH₃, NNH, NO, NO₂, N₂O,, HNO, CN, HCN, H₂CN, HCNN, HCNO, HOCN, HNCO, NCO, N₂, AR.

Las especies participan en 279 reacciones que se muestran en las tablas 1-15.

Tabla 1: Valores de A_r , b_r y E_r (ecuación (2.12) del capítulo 2) para las constantes de reacción. Las unidades son: kg, m, s, kmol, cal y K.

Reacción	A_r	b_r	E_r
$O + C_2H_2 \Leftrightarrow H + HCCO$	1.020E+07	2.000	1900.00
$O + C_2H_2 \Leftrightarrow OH + C_2H$	4.600E+19	-1.410	28950.00
$O + C_2H_2 \Leftrightarrow CO + CH_2$	1.020E+07	2.000	1900.00
$O + C_2H_3 \Leftrightarrow H + CH_2CO$	3.000E+13	0.0000	0.0000
$O + C_2H_4 \Leftrightarrow CH_3 + HCO$	1.920E+07	1.830	220.00
$O + C_2H_5 \Leftrightarrow CH_3 + CH_2O$	1.320E+14	0.0000	0.0000
$O + C_2H_6 \Leftrightarrow OH + C_2H_5$	8.980E+07	1.920	5690.00
$O + HCCO \Leftrightarrow H + 2CO$	1.000E+14	0.0000	0.0000
$O + CH_2CO \Leftrightarrow OH + HCCO$	1.000E+13	0.0000	8000.00
$O + CH_2CO \Leftrightarrow CH_2 + CO_2$	1.750E+12	0.0000	1350.00
$O_2 + CO \Leftrightarrow O + CO_2$	2.500E+14	0.0000	47800.00
$O_2 + CH_2O \Leftrightarrow HO_2 + HCO$	1.000E+14	0.0000	40000.00
$H + O_2 + M \Leftrightarrow HO_2 + M$ $O_2 / 0.000 / H_2O / 0.000 / CO / 0.75 /$ $CO_2 / 1.50 / C_2H_6 / 1.50 / N_2 / 0.000 /$ $AR / 0.000$	2.800E+18	-0.860	0.0000
$H + 2O_2 \Leftrightarrow HO_2 + O_2$	3.000E+20	-1.720	0.0000
$H + O_2 + H_2O \Leftrightarrow HO_2 + H_2O$	9.380E+18	-0.760	0.0000
$H + O_2 + N_2 \Leftrightarrow HO_2 + N_2$	3.750E+20	-1.720	0.0000
$H + O_2 + AR \Leftrightarrow HO_2 + AR$	7.000E+17	-0.800	0.0000
$H + O_2 \Leftrightarrow O + OH$	9.300E+13	0.0000	14413.00
$2H + M \Leftrightarrow H_2 + M$ $H_2 / 0.000 / H_2O / 0.000 / CH_4 / 2.00 /$ $CO_2 / 0.000 / C_2H_6 / 3.00 / AR / 0.63 /$	1.000E+18	-1.000	0.000
$2H + H_2 \Leftrightarrow 2H_2$	9.000E+16	-0.600	0.0000
$2H + H_2O \Leftrightarrow H_2 + H_2O$	6.000E+19	-1.250	0.0000
$2H + CO_2 \Leftrightarrow H_2 + CO_2$	5.500E+20	-2.000	0.0000
$H + OH + M \Leftrightarrow H_2O + M$ $H_2 / 0.73 / H_2O / 3.65 / CH_4 / 2.00 /$ $C_2H_6 / 3.00 / AR / 0.38 /$	2.200E+22	-2.000	0.0000

Tabla 2: Valores de A_r , b_r y E_r (ecuación (2.12) del Capítulo 2) para las constantes de reacción. Las unidades son: kg, m, s, kmol, cal y K.

Reacción	A_r	b_r	E_r
$2O + M \Leftrightarrow O_2 + M$ $H_2/2.40/H_2O/15.40/CH_4/2.00/$ $CO/1.75/CO_2/3.60/C_2H_6/3.00/$ $AR/0.83/$	1.200E+17	-1.000	0.000
$O + H + M \Leftrightarrow OH + M$ $H_2/2.00/H_2O/6.00/CH_4/2.00/$ $CO/1.50/CO_2/2.00/C_2H_6/3.00/$ $AR/0.70$	5.000E+17	-1.000	0.000
$O + H_2 \Leftrightarrow H + OH$	5.000E+04	2.670	6290.00
$O + HO_2 \Leftrightarrow OH + O_2$	2.000E+13	0.000	0.000
$O + H_2O_2 \Leftrightarrow OH + HO_2$	9.630E+06	2.000	4000.00
$O + CH \Leftrightarrow H + CO$	5.700E+13	0.0000	0.0000
$O + CH_2 \Leftrightarrow H + HCO$	8.000E+13	0.0000	0.0000
$O + CH_2(S) \Leftrightarrow H_2 + CO$	1.500E+13	0.0000	0.0000
$O + CH_2(S) \Leftrightarrow H + HCO$	1.500E+13	0.0000	0.0000
$O + CH_3 \Leftrightarrow H + CH_2O$	8.430E+13	0.0000	0.0000
$O + CH_4 \Leftrightarrow OH + CH_3$	1.020E+09	1.500	8600.00
$O + CO + M \Leftrightarrow CO_2 + M$ $H_2/2.00/O_2/6.00/H_2O/6.00/$ $CH_4/2.00/CO/1.50/CO_2/3.50/$ $C_2H_6/3.00/AR/0.50$	6.020E+14	0.0000	3000.00
$O + HCO \Leftrightarrow OH + CO$	3.000E+13	0.0000	0.0000
$O + HCO \Leftrightarrow H + CO_2$	3.000E+13	0.0000	0.0000
$O + CH_2O \Leftrightarrow OH + HCO$	3.900E+13	0.0000	3540.00
$O + CH_2OH \Leftrightarrow OH + HC_2O$	1.000E+13	0.0000	0.0000
$O + CH_3O \Leftrightarrow OH + CH_2O$	1.000E+13	0.0000	0.0000
$O + CH_3OH \Leftrightarrow OH + CH_2OH$	3.880E+05	2.500	3100.00
$O + CH_3OH \Leftrightarrow OH + CH_3O$	1.300E+05	2.500	5000.00
$O + C_2H \Leftrightarrow CH + CO$	5.000E+13	0.0000	0.000

Tabla 3: Valores de A_r , b_r y E_r (ecuación (2.12) del Capítulo 2) para las constantes de reacción. Las unidades son: kg, m, s, kmol, cal y K.

Reacción	A_r	b_r	E_r
$H + HO_2 \Leftrightarrow O + H_2O$	3.970E+12	0.0000	671.00
$H + HO_2 \Leftrightarrow O_2 + H_2$	2.800E+13	0.0000	1068.00
$H + HO_2 \Leftrightarrow 2OH$	1.340E+14	0.0000	635.00
$H + H_2O_2 \Leftrightarrow HO_2 + H_2$	1.210E07	2.000	5200.00
$H + H_2O_2 \Leftrightarrow OH + H_2O$	1.000E+13	0.0000	3600.00
$H + CH \Leftrightarrow C + H_2$	1.100E+14	0.0000	0.0000
$H + CH_2(+M) \Leftrightarrow CH_3(+M)$ LOW / 3.200E + 27 - 3.1401230.00 / TROE / 0.680078.001995.005590.00 / H ₂ / 2.00 / H ₂ O / 6.00 / CH ₄ / 2.00 / CO / 1.50 / CO ₂ / 2.00 / C ₂ H ₆ / 3.00 / AR / 0.70	2.500E+16	-0.800	0.0000
$H + CH_2(S) \Leftrightarrow CH + H_2$	3.000E+13	0.0000	0.0000
$H + CH_3(+M) \Leftrightarrow CH_4(+M)$ LOW / 2.477E + 33 - 4.760244.00 / TROE / 0.783074.002941.00.006964.00 / H ₂ / 2.00 / H ₂ O / 6.00 / CH ₄ / 2.00 / CO / 1.50 / CO ₂ / 2.00 / C ₂ H ₆ / 3.00 / AR / 0.70	1.270E+16	-0.630	383.00
$H + CH_4(S) \Leftrightarrow CH_3 + H_2$	6.600E+08	1.620	10840.00
$H + HCO(+M) \Leftrightarrow CH_2O(+M)$ LOW / 1.35E + 24 - 2.5701425.00 / TROE / 0.7824271.002755.006570.00 / H ₂ / 2.00 / H ₂ O / 6.00 / CH ₄ / 2.00 / CO / 1.50 / CO ₂ / 2.00 / C ₂ H ₆ / 3.00 / AR / 0.70	1.090E+12	0.480	-260.00
$H + HCO \Leftrightarrow H_2 + CO$	7.340E+13	0.0000	0.0000
$H + CH_2O(+M) \Leftrightarrow CH_2OH(+M)$ LOW / 1.270E + 32 - 4.8206530.00 / TROE / 0.7187103.001291.004160.00 / H ₂ / 2.00 / H ₂ O / 6.00 / CH ₄ / 2.00 / CO / 1.50 / CO ₂ / 2.00 / C ₂ H ₆ / 3.00 /	5.400E+11	0.454	3600.00

Tabla 4: Valores de A_r , b_r y E_r (ecuación (2.12) del Capítulo 2) para las constantes de reacción. Las unidades son: kg, m, s, kmol, cal y K.

Reacción	A_r	b_r	E_r
$H + CH_2O(+M) \Leftrightarrow CH_3O(+M)$ <i>LOW</i> / $2.200 E + 30 - 4.8005560 .00 /$ <i>TROE</i> / $0.758094 .001555 .004200 .00 /$ <i>H₂</i> / $2.00 / H_2O / 6.00 / CH_4 / 2.00 /$ <i>CO</i> / $1.50 / CO_2 / 2.00 / C_2H_6 / 3.00 /$	5.400E+11	0.454	2600.00
$H + CH_2O \Leftrightarrow HCO + H_2$	2.300E+10	1.050	3275.00
$H + CH_2OH(+M) \Leftrightarrow CH_3OH(+M)$ <i>LOW</i> / $3.000 E + 31 - 4.8003300 .00 /$ <i>TROE</i> / $0.7679338 .001812 .005081 .00 /$ <i>H₂</i> / $2.00 / H_2O / 6.00 / CH_4 / 2.00 /$ <i>CO</i> / $1.50 / CO_2 / 2.00 / C_2H_6 / 3.00 /$	1.800E+13	0.0000	0.0000
$H + CH_2OH \Leftrightarrow H_2 + CH_2O$	2.00E+13	0.0000	0.0000
$H + CH_2OH \Leftrightarrow OH + H_3$	1.200E+13	0.0000	0.0000
$H + CH_2OH \Leftrightarrow CH_2(S) + H_2O$	6.00E+12	0.0000	0.0000
$H + CH_3O(+M) \Leftrightarrow CH_3OH(+M)$ <i>LOW</i> / $8.600 E + 28 - 4.0003025 .00 /$ <i>TROE</i> / $0.8902144 .002838 .0045569 .00 /$ <i>H₂</i> / $2.00 / H_2O / 6.00 / CH_4 / 2.00 /$ <i>CO</i> / $1.50 / CO_2 / 2.00 / C_2H_6 / 3.00 /$	5.000E+13		
$H + CH_3O \Leftrightarrow H + CH_2OH$	3.400E+06	1.600	0.0000
$H + CH_3O \Leftrightarrow H_2 + CH_2O$	2.000E+13	0.0000	0.0000
$H + CH_3O \Leftrightarrow OH + CH_3$	3.200E+13	0.0000	0.0000
$H + CH_3O \Leftrightarrow CH_2(S) + H_2O$	1.600E+13	0.0000	0.0000
$H + CH_3OH \Leftrightarrow CH_2OH + H_2$	1.700E+07	2.100	4870.00
$H + CH_3O \Leftrightarrow CH_3O + H_2$	4.200E+06	2.100	4870.00
$H + C_2H(+M) \Leftrightarrow C_2H_2(+M)$ <i>LOW</i> / $3.750 E + 33 - 4.8001900 .00 /$ <i>TROE</i> / $0.6464132 .001315 .005566 .00 /$ <i>H₂</i> / $2.00 / H_2O / 6.00 / CH_4 / 2.00 /$ <i>CO</i> / $1.50 / CO_2 / 2.00 / C_2H_6 / 3.00 /$ <i>AR</i> / $0.70 /$	1.000E+17	-1.000	0.0000

Tabla 5: Valores de A_r , b_r y E_r (ecuación (2.12) del Capítulo 2) para las constantes de reacción. Las unidades son: kg, m, s, kmol, cal y K.

Reacción	A_r	b_r	E_r
$H + C_2H_2(+M) \Leftrightarrow C_2H_3(+M)$ <i>LOW</i> / $3.800 E + 40 - 7.2707220 .00 /$ <i>TROE</i> / $0.750798 .501302 .004167 .00 /$ $H_2 / 2.00 / H_2O / 6.00 / CH_4 / 2.00 /$ $CO / 1.50 / CO_2 / 2.00 / C_2H_6 / 3.00 /$ <i>AR</i> / $0.70 /$	5.600E+12	0.0000	2400.00
$H + C_2H_3(+M) \Leftrightarrow C_2H_4(+M)$ <i>LOW</i> / $1.400 E + 30 - 3.8603320 .00 /$ <i>TROE</i> / $0.7820207 .502663 .006095 .00 /$ $H_2 / 2.00 / H_2O / 6.00 / CH_4 / 2.00 /$ $CO / 1.50 / CO_2 / 2.00 / C_2H_6 / 3.00 /$ <i>AR</i> / $0.70 /$	6.080E+12	0.270	280.00
$H + C_2H_3 \Leftrightarrow H_2 + C_2H_2$	3.000E+13	0.0000	0.0000
$H + C_2H_4(+M) \Leftrightarrow C_2H_5(+M)$ <i>LOW</i> / $1.200 E + 42 - 7.6206970 .00 /$ <i>TROE</i> / $0.9753210 .00984 .004374 .00 /$ $H_2 / 2.00 / H_2O / 6.00 / CH_4 / 2.00 /$ $CO / 1.50 / CO_2 / 2.00 / C_2H_6 / 3.00 /$ <i>AR</i> / $0.70 /$	1.080E+12	0.454	1820.00
$H + C_2H_4 \Leftrightarrow C_2H_3 + H_2$	1.325E+06	2.530	12240.00
$H + C_2H_5(+M) \Leftrightarrow C_2H_6(+M)$ <i>LOW</i> / $1.990 E + 41 - 7.0806685 .00 /$ <i>TROE</i> / $0.8422125 .002219 .006882 .00 /$ $H_2 / 2.00 / H_2O / 6.00 / CH_4 / 2.00 /$ $CO / 1.50 / CO_2 / 2.00 / C_2H_6 / 3.00 /$ <i>AR</i> / $0.70 /$	5.210E+17	-0.990	1580.00
$H + C_2H_5 \Leftrightarrow H_2 + C_2H_4$	2.000E+12	0.0000	0.0000
$H + C_2H_6 \Leftrightarrow C_2H_5 + H_2$	1.150E+08	1.900	7530.00
$H + HCCO \Leftrightarrow CH_2(S) + CO$	1.000E+14	0.0000	0.0000

Tabla 6: Valores de A_r , b_r y E_r (ecuación (2.12) del Capítulo 2) para las constantes de reacción. Las unidades son: kg, m, s, kmol, cal y K.

Reacción	A_r	b_r	E_r
$H + CH_2CO \Leftrightarrow HCCO + H_2$	5.00E+13	0.0000	8000.00
$H + CH_2CO \Leftrightarrow CH_3 + CO$	1.130E+13	0.0000	3428.00
$H + HCCOH \Leftrightarrow H + CH_2CO$	1.000E+13	0.0000	0.0000
$H_2 + CO(+M) \Leftrightarrow CH_2O(+M)$ LOW / 5.070 E + 27 - 3.42084350 .00 / TROE / 0.9320197 .001540 .0010300 .00 / H_2 / 2.00 / H_2O / 6.00 / CH_4 / 2.00 / CO / 1.50 / CO_2 / 2.00 / C_2H_6 / 3.00 / AR / 0.70 /	4.300E+07	1.500	79600.00
$OH + H_2 \Leftrightarrow H + H_2O$	2.160E+08	1.510	3430.00
$2OH(+M) \Leftrightarrow H_2O_2(+M)$ LOW / 2.300 E + 18 - 0.900 - 1700 .00 / TROE / 0.734694 .001756 .005182 .00 / H_2 / 2.00 / H_2O / 6.00 / CH_4 / 2.00 / CO / 1.50 / CO_2 / 2.00 / C_2H_6 / 3.00 / AR / 0.70 /	7.400E+13	-0.370	0.0000
$2OH \Leftrightarrow O + H_2O$	3.570E+04	2.400	-2110.00
$OH + HO_2 \Leftrightarrow O_2 + H_2O$	2.900E+13	0.0000	-500.00
$OH + H_2O_2 \Leftrightarrow HO_2 + H_2O$ DUPLICATE	1.750E+12	0.0000	320.00
$OH + H_2O_2 \Leftrightarrow HO_2 + H_2O$ DUPLICATE	5.800E+14	0.0000	9560.00
$OH + C \Leftrightarrow H + CO$	5.000E+13	0.0000	0.0000
$OH + CH \Leftrightarrow H + HCO$	3.000E+13	0.0000	0.0000
$OH + CH_2 \Leftrightarrow H + CH_2O$	2.000E+13	0.0000	0.0000
$OH + CH_2 \Leftrightarrow CH + H_2O$	1.130E+07	2.000	3000.00
$OH + CH_2(S) \Leftrightarrow H + CH_2O$	3.000E+13	0.0000	0.0000
$OH + CH_3(+M) \Leftrightarrow CH_3(+M)$ LOW / 2.700 E + 38 - 6.3003100 .00 / TROE / 0.210583 .505398 .008370 .00 / H_2 / 2.00 / H_2O / 6.00 / CH_4 / 2.00 / CO / 1.50 / CO_2 / 2.00 / C_2H_6 / 3.00 /	6.300E+13	0.0000	0.0000

Tabla 7: Valores de A_r , b_r y E_r (ecuación (2.12) del Capítulo 2) para las constantes de reacción. Las unidades son: kg, m, s, kmol, cal y K.

Reacción	A_r	b_r	E_r
$OH + CH_3 \Leftrightarrow CH_2 + H_2O$	5.600E+07	1.600	5420.00
$OH + CH_3 \Leftrightarrow CH_2(S) + H_2O$	2.501E+13	0.0000	0.0000
$OH + CH_4 \Leftrightarrow CH_3 + H_2O$	1.000E+08	1.600	3120.00
$OH + CO \Leftrightarrow H + CO_2$	4.760E+07	1.228	70.00
$OH + HCO \Leftrightarrow H_2O + CO$	5.000E+13	0.0000	0.0000
$OH + CH_2O \Leftrightarrow HCO + H_2O$	3.430E+09	1.180	-447.00
$OH + CH_2OH \Leftrightarrow H_2O + CH_2O$	5.000E+12	0.0000	0.0000
$OH + CH_3O \Leftrightarrow H_2O + CH_2O$	5.000E+12	0.0000	0.0000
$OH + CH_3OH \Leftrightarrow CH_2OH + H_2O$	1.440E+06	2.000	-840.00
$OH + CH_3OH \Leftrightarrow CH_3 + H_2O$	6.300E+06	2.000	1500.00
$OH + C_2H \Leftrightarrow H + HCCO$	2.000E+13	0.0000	0.0000
$OH + C_2H_2 \Leftrightarrow H + CH_2CO$	2.180E-04	4.500	-1000.00
$OH + C_2H_2 \Leftrightarrow H + HCCOH$	5.040+05	2.300	13500.00
$OH + C_2H_2 \Leftrightarrow C_2H + H_2O$	3.370E+07	2.000	14000.00
$OH + C_2H_2 \Leftrightarrow CH_3 + CO$	4.830E-04	4.000	-2000.00
$OH + C_2H_3 \Leftrightarrow H_2O + C_2H_2$	5.000E+12	0.0000	0.0000
$OH + C_2H_4 \Leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$	3.600E+06	2.000	2500.00
$OH + C_2H_6 \Leftrightarrow C_2H_5 + H_2O$	3.540E+06	2.120	870.00
$OH + CH_2CO \Leftrightarrow HCCO + H_2O$	7.500E+12	0.0000	2000.00
$2OH_2 \Leftrightarrow O_2 + H_2O_2$	1.300E+11	0.0000	-1630.00
<i>DUPLICATE</i>			
$2OH_2 \Leftrightarrow O_2 + H_2O_2$	4.200E+14	0.0000	12000.00
<i>DUPLICATE</i>			
$HO_2 + CH_2 \Leftrightarrow OH + CH_2O$	2.000E+13	0.0000	0.0000
$HO_2 + CH_3 \Leftrightarrow O_2 + CH_4$	1.000E+12	0.0000	0.0000
$HO_2 + CH_3 \Leftrightarrow OH + CH_3O$	2.000E+13	0.0000	0.0000
$HO_2 + CO \Leftrightarrow OH + CO_2$	1.500E+14	0.0000	23600.00
$HO_2 + CH_2O \Leftrightarrow HCO + H_2O_2$	1.000E+12	0.0000	8000.00
$C + O_2 \Leftrightarrow O + CO$	5.800E+13	0.0000	576.00

Tabla 8: Valores de A_r , b_r y E_r (ecuación (2.12) del Capítulo 2) para las constantes de reacción. Las unidades son: kg, m, s, kmol, cal y K.

Reacción	A_r	b_r	E_r
$C + CH_2 \Leftrightarrow H + C_2H$	5.000E+13	0.0000	0.0000
$C + CH_3 \Leftrightarrow H + C_2H_2$	5.000E+13	0.0000	0.0000
$CH + O_2 \Leftrightarrow O + HCO$	3.300E+13	0.0000	0.0000
$CH + H_2 \Leftrightarrow H + CH_2$	1.107E+08	1.790	1670.00
$CH + H_2O \Leftrightarrow H + CH_2O$	1.713E+13	0.0000	-755.00
$CH + CH_2 \Leftrightarrow H + C_2H_2$	4.000E+13	0.0000	0.0000
$CH + CH_3 \Leftrightarrow H + C_2H_3$	3.000E+13	0.0000	0.0000
$CH + CH_4 \Leftrightarrow H + C_2H_4$	6.000E+13	0.0000	0.0000
$CH + CO(+M) \Leftrightarrow HCCO(+M)$ LOW / 2.690 E + 28 - 3.7401936 .00 / TROE / 0.5757237 .001652 .005069 .00 / H ₂ / 2.00 / H ₂ O / 6.00 / CH ₄ / 2.00 / CO / 1.50 / CO ₂ / 2.00 / C ₂ H ₆ / 3.00 / AR / 0.70 /	5.000E+13	0.0000	0.0000
$CH + CO_2 \Leftrightarrow HCO + CO$	3.400E+13	0.0000	690.00
$CH + CH_2O \Leftrightarrow H + CH_2CO$	9.460E+13	0.000	-515.00
$CH + HCCO \Leftrightarrow CO + C_2H_2$	5.000E+13	2.300	0.0000
$CH_2 + O_2 \Leftrightarrow OH + HCO$	1.320E+13	0.000	1500.00
$CH_2 + H_2 \Leftrightarrow H + CH_3$	5.000E+05	2.000	7230.00
$2CH_2 \Leftrightarrow H_2 + C_2H_2$	3.200E+13	0.0000	0.0000
$CH_2 + CH_3 \Leftrightarrow H + C_2H_4$	4.000E+13	0.000	2500.00
$CH_2 + CH_4 \Leftrightarrow 2CH_3$	2.460E+06	2.000	8270.00
$CH_2 + CO(+M) \Leftrightarrow CH_2CO(+M)$ LOW / 2.690 E + 33 - 5.1107095 .00 / TROE / 0.5907275 .001226 .005185 .00 / H ₂ / 2.00 / H ₂ O / 6.00 / CH ₄ / 2.00 / CO / 1.50 / CO ₂ / 2.00 / C ₂ H ₆ / 3.00 / AR / 0.70 /	8.100E+11	0.500	4510.00
$CH_2 + HCCO \Leftrightarrow C_2H_3 + CO$	3.000E+13	0.0000	0.000

Tabla 9: Valores de A_r , b_r y E_r (ecuación (2.12) del Capítulo 2) para las constantes de reacción. Las unidades son: kg, m, s, kmol, cal y K.

Reacción	A_r	b_r	E_r
$CH_2(S) + N_2 \Leftrightarrow CH_2 + N_2$	1.500E+13	0.0000	600.00
$CH_2(S) + AR \Leftrightarrow CH_2 + AR$	9.000E+13	0.0000	600.00
$CH_2(S) + O_2 \Leftrightarrow H + OH + CO$	2.800E+13	0.0000	0.0000
$CH_2(S) + O_2 \Leftrightarrow CO + H_2O$	1.200E+13	0.0000	0.0000
$CH_2(S) + H_2 \Leftrightarrow CH_3 + H$	7.000E+13	0.0000	0.0000
$CH_2(S) + H_2O(+M) \Leftrightarrow CH_3OH(+M)$ LOW / 2.700 E + 38 - 6.3003100 .00 / TROE / 0.1507134 .002383 .007265 .00 / H_2 / 2.00 / H_2O / 6.00 / CH_4 / 2.00 / CO / 1.50 / CO_2 / 2.00 / C_2H_6 / 3.00 /	2.000E+13	0.0000	0.0000
$CH_2(S) + H_2O \Leftrightarrow CH_2 + H_2O$	3.000E+13	0.0000	0.0000
$CH_2(S) + CH_3 \Leftrightarrow H + C_2H_4$	1.200E+13	0.0000	-570.00
$CH_2(S) + CH_4 \Leftrightarrow 2CH_3$	1.600E+13	0.0000	-570.00
$CH_2(S) + CO \Leftrightarrow CH_2 + CO$	9.000E+12	0.0000	0.0000
$CH_2(S) + CO_2 \Leftrightarrow CH_2 + CO_2$	7.000E+12	0.0000	0.0000
$CH_2(S) + CO_2 \Leftrightarrow CO + CH_2O$	1.400E+13	0.0000	0.0000
$CH_2(S) + C_2H_6 \Leftrightarrow CH_3 + C_2H_5$	4.000E+13	0.0000	-550.00
$CH_3 + O_2 \Leftrightarrow O + CH_3O$	2.675E+13	0.0000	28800.00
$CH_3 + O_2 \Leftrightarrow O + CH_2O$	3.600E+10	0.0000	8640.00
$CH_3 + H_2O_2 \Leftrightarrow HO_2 + CH_4$	2.450E+04	2.470	5180.00
$2CH_3(+M) \Leftrightarrow C_2H_6(+M)$ LOW / 1.770 E + 50 - 9.6706220 .00 / TROE / 0.5325151 .001038 .004970 .00 / H_2 / 2.00 / H_2O / 6.00 / CH_4 / 2.00 / CO / 1.50 / CO_2 / 2.00 / C_2H_6 / 3.00 / AR / 0.70 /	2.120E+16	-0.970	620.00
$2CH_3 \Leftrightarrow H + C_2H_5$	3.000E+13	0.100	10600.00
$CH_3 + HCO \Leftrightarrow CH_4 + CO$		0.0000	0.0000
$CH_3 + CH_2O \Leftrightarrow HCO + CH_4$	3.320E+03	2.810	5860.0

Tabla 10: Valores de A_r , b_r y E_r (ecuación (2.12) del Capítulo 2) para las constantes de reacción. Las unidades son: kg, m, s, kmol, cal y K.

Reacción	A_r	b_r	E_r
$CH_3 + CH_3OH \Leftrightarrow CH_2OH + CH_4$	3.000E+07	1.500	9940.00
$CH_3 + CH_3OH \Leftrightarrow CH_3O + CH_4$	1.000E+07	1.500	9940.00
$CH_3 + C_2H_4 \Leftrightarrow C_2H_3 + CH_4$	2.270E+05	2.000	9200.00
$CH_3 + C_2H_6 \Leftrightarrow C_2H_5 + CH_4$	6.140E+06	1.740	10450.00
$HCO + H_2O \Leftrightarrow H + CO + H_2O$	2.244E+13	-1.000	17000.00
$HCO + M \Leftrightarrow H + CO + M$ $H_2/2.00/H_2O/6.00/CH_4/2.00/$ $CO/1.50/CO_2/2.00/C_2H_6/3.00/$	1.870E+17	-1.000	17000.00
$HCO + O_2 \Leftrightarrow HO_2 + CO$	7.600E+12	0.0000	400.00
$CH_2OH + O_2 \Leftrightarrow HO_2 + CH_2O$	1.800E+13	0.0000	900.00
$CH_3O + O_2 \Leftrightarrow HO_2 + CH_2O$	4.280E+13	7.600	-3530.00
$C_2H + O_2 \Leftrightarrow HCO + CO$	5.000E+13	0.0000	1500.00
$C_2H + H_2 \Leftrightarrow H + C_2H_2$	4.070E+05	2.400	200.00
$C_2H_3 + O_2 \Leftrightarrow HCO + CH_2O$	3.980E+12	0.0000	-240.00
$C_2H_4(+M) \Leftrightarrow H_2 + C_2H_2(+M)$ $LOW/7.000E+50-9.31099860.00/$ $TROE/0.7345180.001035.005417.00/$ $H_2/2.00/H_2O/6.00/CH_4/2.00/$ $CO/1.50/CO_2/2.00/C_2H_6/3.00/$ $AR/0.70/$	8.000E+13	0.440	88770.00
$C_2H_5 + O_2 \Leftrightarrow HO_2 + C_2H_4$	8.400E+11	0.0000	3875.00
$HCCO + O_2 \Leftrightarrow OH + 2CO$	1.600E+12	0.0000	854.00
$2HCCO + O_2 \Leftrightarrow OH + C_2H_2$	1.000E+13	0.0000	0.0000
$N + NO \Leftrightarrow N_2 + O$	3.500E+13	0.0000	330.00
$N + O_2 \Leftrightarrow NO + O$	2.650E+12	0.0000	6400.00
$N + HO \Leftrightarrow NO + H$	7.333E+13	0.0000	1120.00
$N_2O + O \Leftrightarrow N_2 + O_2$	1.400E+12	0.0000	10810.00
$N_2O + O \Leftrightarrow 2NO$	2.900E+13	0.0000	23150.00
$N_2O + H \Leftrightarrow N_2 + OH$	4.400E+14	0.0000	18880.00

Tabla 11: Valores de A_r , b_r y E_r (ecuación (2.12) del Capítulo 2) para las constantes de reacción. Las unidades son: kg, m, s, kmol, cal y K.

Reacción	A_r	b_r	E_r
$N_2O + OH \Leftrightarrow N_2 + HO_2$	2.000E+12	0.000	21060.00
$N_2O(+M) \Leftrightarrow N_2 + O(+M)$ <i>LOW / 6.200E + 140.000056100.00 /</i> <i>H₂ / 2.00 / H₂O / 6.00 / CH₄ / 2.00 /</i> <i>CO / 1.50 / CO₂ / 2.00 / C₂H₆ / 3.00 /</i> <i>AR / 0.70 /</i>	1.300E+11	0.0000	59620.00
$NO_2 + NO \Leftrightarrow NO_2 + OH$	2.110E+12	0.0000	-480.00
$NO + O + M \Leftrightarrow NO_2 + M$ <i>H₂ / 2.00 / H₂O / 6.00 / CH₄ / 2.00 /</i> <i>CO / 1.50 / CO₂ / 2.00 / C₂H₆ / 3.00 /</i> <i>AR / 0.70 /</i>	1.060E+20	-1.410	0.0000
$NO_2 + O \Leftrightarrow NO + O_2$	3.900E+12	0.0000	-240.00
$NO_2 + H \Leftrightarrow NO + OH$	1.320E+14	0.0000	360.00
$NH + O \Leftrightarrow NO + H$	5.000E+13	0.0000	0.0000
$NH + H \Leftrightarrow N + H_2$	3.200E+13	0.0000	330.00
$NH + OH \Leftrightarrow HNO + H$	2.000E+13	0.0000	0.0000
$NH + OH \Leftrightarrow N + H_2O$	2.000E+09	1.200	0.0000
$NH + O_2 \Leftrightarrow HNO + O$	4.610E+05	2.000	6500.00
$NH + O_2 \Leftrightarrow NO + OH$	1.280E+06	1.500	100.00
$NH + N \Leftrightarrow N_2O + H$	1.500E+13	0.0000	0.0000
$NH + H_2O \Leftrightarrow HNO + H_2$	2.000E+13	0.000	13850.00
$NH + NO \Leftrightarrow N_2 + OH$	2.160E+13	-0.230	0.0000
$NH + NO \Leftrightarrow N_2O + H$	4.160E+14	-0.450	0.0000
$NH_2 + O \Leftrightarrow OH + NH$	7.000E+12	0.0000	0.0000
$NH_2 + O \Leftrightarrow H + HNO$	4.600E+13	0.0000	0.0000
$NH_2 + H \Leftrightarrow NH + H_2$	4.000E+13	0.000	3650.00
$NH_2 + OH \Leftrightarrow NH + H_2O$	9.000E+07	1.500	-460.00
$NNH \Leftrightarrow N_2 + H$	3.300E+08	0.110	0.000
$NNH + M \Leftrightarrow N_2 + H + M$ <i>H₂ / 2.00 / H₂O / 6.00 / CH₄ / 2.00 /</i> <i>CO / 1.50 / CO₂ / 2.00 / C₂H₆ / 3.00 /</i> <i>AR / 0.70 /</i>	1.300E+14	-0.110	4980.00

Tabla 12: Valores de A_r , b_r y E_r (ecuación (2.12) del Capítulo 2) para las constantes de reacción. Las unidades son: kg, m, s, kmol, cal y K.

Reacción	A_r	b_r	E_r
$NNH + O_2 \Leftrightarrow HO_2 + N_2$	5.000E+12	0.000	0.0000
$NNH + O \Leftrightarrow OH + N_2$	2.500E+13	0.0000	0.0000
$NNH + O \Leftrightarrow NH + NO$	7.000E+13	0.0000	0.0000
$NNH + H \Leftrightarrow H_2 + N_2$	5.000E+13	0.0000	0.0000
$NNH + OH \Leftrightarrow H_2O + N_2$	2.000E+13	0.0000	0.0000
$NNH + CH_3 \Leftrightarrow CH_4 + N_2$	2.500E+13	0.0000	0.0000
$H + NO + M \Leftrightarrow HNO + M$ $H_2 / 2.00 / H_2O / 6.00 / CH_4 / 2.00 /$ $CO / 1.50 / CO_2 / 2.00 / C_2H_6 / 3.00 /$ $AR / 0.70 /$	8.950E+19	-1.320	740.00
$HNO + O \Leftrightarrow NO + OH$	2.500E+13	0.0000	0.0000
$HNO + H \Leftrightarrow H_2 + NO$	4.500E+11	0.720	660.00
$HNO + OH \Leftrightarrow NO + H_2O$	1.300E+07	1.900	-950.00
$HNO + O_2 \Leftrightarrow HO_2 + NO$	1.000E+13	0.0000	13000.00
$CN + O \Leftrightarrow CO + N$	7.700E+13	2.300	0.0000
$CN + OH \Leftrightarrow NCO + H$	4.000E+13	0.0000	1500.00
$CN + H_2O \Leftrightarrow HCN + OH$	8.000E+12	2.000	7460.00
$CN + O_2 \Leftrightarrow NCO + O$	6.140E+12	0.0000	-440.00
$CN + H_2 \Leftrightarrow HCN + H$	2.100E+13	0.0000	4710.00
$NCO + O \Leftrightarrow NO + CO$	2.350E+13	0.0000	0.0000
$NCO + H \Leftrightarrow NH + CO$	5.400E+13	0.0000	0.0000
$NCO + OH \Leftrightarrow NO + H + CO$	2.500E+12	0.0000	0.0000
$NCO + N \Leftrightarrow N_2 + CO$	2.000E+13	0.0000	0.0000
$NCO + O_2 \Leftrightarrow NO + CO_2$	2.000E+12	0.0000	20000.00
$NCO + M \Leftrightarrow N + CO + M$ $H_2 / 2.00 / H_2O / 6.00 / CH_4 / 2.00 /$ $CO / 1.50 / CO_2 / 2.00 / C_2H_6 / 3.00 /$ $AR / 0.70 /$	8.800E+16	-0.500	48000.00
$NCO + NO \Leftrightarrow N_2O + CO$	2.850E+17	-1.520	740.00

Tabla 13: Valores de A_r , b_r y E_r (ecuación (2.12) del Capítulo 2) para las constantes de reacción. Las unidades son: kg, m, s, kmol, cal y K.

Reacción	A_r	b_r	E_r
$NCO + NO \Leftrightarrow N_2 + CO_2$	5.700E+18	-2.000	800.00
$HCN + M \Leftrightarrow H + CN + M$ $H_2/2.00/H_2O/6.00/CH_4/2.00/$ $CO/1.50/CO_2/2.00/C_2H_6/3.00/$ $AR/0.70/$	1.040E+29	-3.300	126600.00
$HCN + O \Leftrightarrow NCO + H$	1.107E+04	2.640	4980.00
$HCN + O \Leftrightarrow NH + CO$	2.767E+03	2.640	4980.00
$HCN + O \Leftrightarrow CN + OH$	2.134E+09	1.580	26600.00
$HCN + OH \Leftrightarrow HOCN + H$	1.100E+06	2.030	13370.00
$HCN + OH \Leftrightarrow HNCO + H$	4.400E+03	2.260	6400.00
$HCN + OH \Leftrightarrow NH_2 + CO$	1.600E+02	2.560	9000.00
$H + HCN + M \Leftrightarrow H_2CN(+M)$ $H_2/2.00/H_2O/6.00/CH_4/2.00/$ $CO/1.50/CO_2/2.00/C_2H_6/3.00/$ $AR/0.70/$	1.400E+26	-3.400	1900.00
$H_2CN + N \Leftrightarrow N_2 + CH_2$	6.000E+13	0.0000	400.00
$C + N_2 \Leftrightarrow CN + N$	6.300E+13	0.000	46020.00
$CH + N_2 \Leftrightarrow HCN + N$	2.857E+08	1.100	20400.00
$CH + N_2(+M) \Leftrightarrow HCNN(+M)$ $LOW/1.300E+25-3.160740.00/$ $TROE/0.6670235.002117.004536.00/$ $H_2/2.00/H_2O/6.00/CH_4/2.00/$ $CO/1.50/CO_2/2.00/C_2H_6/3.00/$ $AR/0.70/$	3.100E+12	0.150	0.0000
$CH_2 + N_2 \Leftrightarrow HCN + NH$	1.000E+13	0.0000	74000.00
$CH_2(S) + N_2 \Leftrightarrow NH + HCN$	1.000E+11	0.0000	65000.00
$C + NO \Leftrightarrow CN + O$	1.900E+13	0.0000	0.0000
$C + NO \Leftrightarrow CO + N$	2.900E+13	0.0000	0.0000
$CH + NO \Leftrightarrow HCN + O$	5.000E+13	0.0000	0.000

Tabla 14: Valores de A_r , b_r y E_r (ecuación (2.12) del Capítulo 2) para las constantes de reacción. Las unidades son: kg, m, s, kmol, cal y K.

Reacción	A_r	b_r	E_r
$CH + NO \Leftrightarrow H + NCO$	2.000E+13	0.000	0.0000
$CH + NO \Leftrightarrow N + HCO$	3.000E+13	0.0000	0.0000
$CH_2 + NO \Leftrightarrow H + HNCO$	3.100E+17	-1.380	1270.00
$CH_2 + NO \Leftrightarrow OH + HCN$	2.900E+14	-0.690	760.00
$CH_2 + NO \Leftrightarrow H + HCNO$	3.800E+13	-0.360	580.00
$CH_2(S) + NO \Leftrightarrow H + HNCO$	3.100E+17	-1.380	1270.00
$CH_2(S) + NO \Leftrightarrow OH + HCN$	2.900E+14	-0.690	760.00
$CH_2(S) + NO \Leftrightarrow H + HCNO$	3.800E+13	-0.360	580.00
$CH_3 + NO \Leftrightarrow HCN + H_2O$	9.600E+13	0.0000	28800.00
$CH_3 + NO \Leftrightarrow H_2CN + OH$	1.000E+12	0.0000	21750.00
$HCNN + O \Leftrightarrow CO + H + N_2$	2.200E+13	0.0000	0.0000
$HCNN + O \Leftrightarrow HCN + NO$	2.000E+12	0.0000	0.0000
$HCNN + O_2 \Leftrightarrow O + HCO + N_2$	1.200E+13	0.0000	0.0000
$HCNN + OH \Leftrightarrow H + HCO + N_2$	1.200E+13	0.0000	0.0000
$HCNN + H \Leftrightarrow CH_2 + N_2$	1.000E+14	0.0000	0.0000
$HNCO + O \Leftrightarrow NH + CO_2$	9.800E+07	1.410	8500.00
$HNCO + O \Leftrightarrow NH + CO$	1.500E+08	1.570	44000.00
$HNCO + O \Leftrightarrow HNO + OH$	2.200E+06	2.110	11400.00
$HNCO + H \Leftrightarrow NH_2 + CO$	2.250E+07	1.700	3800.00
$HNCO + H \Leftrightarrow H_2 + NCO$	1.050E+05	2.500	13300.00
$HNCO + OH \Leftrightarrow NCO + H_2O$	4.620E+12	0.0000	6850.00
$HNCO + OH \Leftrightarrow NH_2 + CO_2$	1.550E+12	0.0000	6850.00
$HNCO + M \Leftrightarrow NH + CO + M$ $H_2/2.00/H_2O/6.00/CH_4/2.00/$ $CO/1.50/CO_2/2.00/C_2H_6/3.00/$ $AR/0.70/$	1.180E+16	0.0000	84720.00
$HNCO + H \Leftrightarrow H + HNCO$	2.100E+15	-0.690	2850.00
$HNCO + H \Leftrightarrow OH + HCN$	2.700E+11	0.180	2120.00
$HNCO + H \Leftrightarrow NH_2 + CO$	1.700E+14	-0.750	2890.00

Tabla 15: Valores de A_r , b_r y E_r (ecuación (2.12) del Capítulo 2) para las constantes de reacción. Las unidades son: kg, m, s, kmol, cal y K.

Reacción	A_r	b_r	E_r
$HOCN + H \Leftrightarrow H + HNCO$	2.000E+07	2.000	2000.00
$HCCO + NO \Leftrightarrow HCNO + CO$	2.350E+13	0.0000	0.0000
$CH_3 + N \Leftrightarrow H_2CN + H$	6.100E+14	-0.310	290.00
$CH_3 + N \Leftrightarrow HCN + H_2$	3.700E+12	0.150	-90.00
$NH_3 + H \Leftrightarrow NH_2 + H_2$	5.400E+05	2.400	9915.00
$NH_3 + OH \Leftrightarrow NH_2 + H_2O$	5.000E+07	1.600	955.00
$NH_3 + O \Leftrightarrow NH_2 + OH$	9.400E+06	1.940	6460.00

APÉNDICE B

Modelización de NO_x

Los flujos reactivos que se simulan en esta Tesis son premezclados y pobres de combustible (ratio de equivalencia menor que uno). La Técnica de combustión de premezcla pobre permite reducir las emisiones de NO_x durante la combustión, que se alcanzan en el sistema. El ratio de equivalencia puede estar cerca del límite de flamabilidad pobre de la mezcla, por lo que se pueden generar problemas de estabilidad en la llama. Además, por las bajas temperaturas existentes en la combustión de premezcla pobre y las inestabilidades asociadas, se puede tener un incremento en las concentraciones de CO e hidrocarburos (HC) ([48] y [6]), que también son contaminantes.

Los NO_x se producen, en combustibles sin contenido en nitrógeno, por los mecanismos de Zeldovich, N_2O intermedio y Prompt. Las reacciones de estas rutas se caracterizan por tener en general tasas de reacción más lentas que las principales reacciones que liberan calor.

En este apéndice se presentan las tres rutas de formación de los NO_x .

1 Rutas de formación del NO_x

1.1 Mecanismo de Zeldovich

El mecanismo de Zeldovich comprende las siguientes reacciones [49]:



El paso de reacción que controla la velocidad de formación de NO es la reacción (1).

Debido a la relativa alta energía de activación (E_a) de la reacción (1), la formación de NO por este mecanismo es muy dependiente de la temperatura. Este mecanismo es muy sensible a las fluctuaciones de temperatura [50] y produce NO principalmente a temperaturas mayores que 1800 K [49]. Las siguientes reacciones adicionales se incluyen a este mecanismo por Michaud et al [51]:



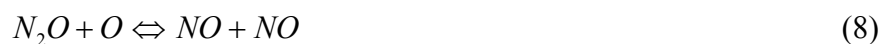
donde $O(^1D)$ denota el átomo de O excitado electrónicamente.

Por su dependencia con la temperatura, esta ruta frecuentemente se denomina mecanismo “térmico” [43].

1.2 Mecanismo N_2O intermedio

En el mecanismo N_2O intermedio, el NO se forma a partir de vía la especie intermedia

N_2O . Esta ruta tiene las siguientes reacciones [52]:



Las reacciones (7) y (14) pertenecen al mecanismo de Michaud et al [51].

En esta ruta, las reacciones de inicio son (6) y (7).

En la combustión de premezcla pobre, el NO se forma principalmente por la reacción (8) en altas presiones, y también por la reacción (11) en presiones próximas a 1 atm ([53] y [54]). En condiciones de premezcla pobre esta ruta puede contribuir significativamente en la formación de los NO_x total ([55], [56] y [57]).

1.3 Mecanismo Prompt

El mecanismo Prompt (ó súbito) fue identificado por Fenimore [58]. En esta ruta, los radicales hidrocarburos el frente de llama, CH_i , atacan el N_2 del aire para dar lugar HCN y otras especies cianadas como el HCNO, y a átomos N, que se oxidan a NO. La reacción de inicio de este mecanismo es:



En la combustión de premezcla pobre, el HCN se oxida a NO mediante la secuencia de reacciones:



El átomo N se oxida a NO principalmente por la reacción (2) [55].

El mecanismo de Prompt no es tan dependiente de la temperatura como el de Zeldovich debido a las relativamente bajas energías de activación de las tasas de reacción.

En la combustión de premezcla pobre a altas presiones, la contribución de este mecanismo en la formación de NO_x puede ser despreciable. Sin embargo, a presiones próximas a 1 atm, la contribución de esta ruta puede llegar a ser significativa [54].

APÉNDICE C

Modelos de Turbulencia

En este apéndice se introducen, de forma concisa, los diversos modelos de turbulencia utilizados en el curso de esta Tesis. Los modelos se clasifican en dos categorías:

- Modelos de tipo “viscosidad turbulenta”, esencialmente variantes del modelo conocido como $k - \varepsilon$.
- Cierres de segundo orden, en la forma de modelos de transporte de los esfuerzos de Reynolds.

Para esta Tesis se utilizó el modelo de turbulencia $k - \varepsilon$ estándar.

1. Modelo $k - \varepsilon$

En este modelo, ν_T se define como [59]:

$$\nu_T = C_\mu \frac{\tilde{k}^2}{\tilde{\varepsilon}} \quad (1)$$

donde C_μ es una constante determinada experimentalmente. Los valores de \tilde{k} y $\tilde{\varepsilon}$ se calculan a partir de ecuaciones de transporte.

La ecuación para la energía cinética turbulenta, se obtiene haciendo $i = j$, aplicando la hipótesis de la isotropía local y dividiendo entre dos [59]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \tilde{k}) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho \tilde{u}_j \tilde{k}) + \rho \tilde{u}_i'' \tilde{u}_j'' \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_j} = - \frac{\partial}{\partial x_j} \underbrace{\left(\frac{1}{2} \rho \tilde{u}_j'' \tilde{u}_i'' \tilde{u}_i'' + \tilde{u}_j'' \rho' \right)}_{(a)} - \rho \tilde{\varepsilon} \quad (2)$$

Los esfuerzos de Reynolds, $\overline{u_i''u_j''}$ se expresan de acuerdo con la ecuación (2). El término (a) se aproxima como [60]:

$$-\left(\frac{1}{2}\overline{\rho u_j''u_i''} + \overline{u_j''\rho'}\right) \approx \frac{\mu_T}{\sigma_k} \frac{\partial \tilde{k}}{\partial x_j} \quad (3)$$

Sustituyendo las expresiones (1) y (3) en (2), se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\overline{\rho \tilde{k}}) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\overline{\rho \tilde{u}_j \tilde{k}}) = \overline{\rho}(P_K - \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\overline{\rho} \frac{\nu_T}{\sigma_k} \frac{\partial \tilde{k}}{\partial x_j} \right) \quad (4)$$

donde:

$$P_K = \nu_T \left(\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \left(\tilde{k} + \nu_T \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_i} \quad (5)$$

Aplicando la hipótesis similares a las utilizadas para la ecuación de \tilde{k} (4), la ecuación para la disipación de la energía cinética turbulenta, ε , se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\overline{\rho \varepsilon}) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\overline{\rho \tilde{u}_j \varepsilon}) = \overline{\rho} \frac{\varepsilon}{\tilde{k}} (C_{\varepsilon 1} P_K - C_{\varepsilon 2} \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\overline{\rho} \frac{\nu_T}{\sigma_k} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) \quad (6)$$

Las constantes de las ecuaciones (4) y (6) se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Constantes del modelo $k - \varepsilon$

C_μ	σ_K	σ_ε	$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$
0.09	1.0	1.314	1.44	1.92

El modelo $k - \varepsilon$ tal y como ha sido presentado se comporta satisfactoriamente en flujos sencillos, normalmente bidimensionales parabólicos para los que el modelo fue desarrollado en los años 70. En flujos más complejos, incluyendo aquellos con

rotación o con una curvatura apreciable en las líneas de corriente (como los investigados en esta Tesis), las hipótesis de isotropía en las que se basa el modelo no son aplicables y las predicciones proporcionadas por el modelo en general menos satisfactorias. La popularidad de este tipo de modelos, en la que sin duda juega un papel importante su sencillez y economía, ha dado lugar a una serie de modificaciones,, o variantes, que intentan paliar estas deficiencias sin tener que abandonar la hipótesis de viscosidad turbulenta a favor de cierres de segundo orden.

Bibliografía

- [1] R. Aris. *Vectors, Tensors and the Basic Equations of fluid Mechanics*. Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences.
- [2] F. Biagioli. Comparison Between Presumen and Monte Carlo PDF Transport Methods for Turbulent Combustion Modeling. *AIAA-Journal of Propulsion and Power*, 13(1):109-116, 1997.
- [3] J.A. Blasco. *Representación de la Cinética Química mediante Redes Neuronales Artificiales para la simulación de Flujos Turbulentos Reactivos*, PhD thesis, Universidad de Zaragoza, España, 2000.
- [4] J.A. Blasco, N. Fueyo, C. Dopazo, and J. Bellester, Modelling the Temporal Evolution of Reduced Combustion Chemical System whit an Artificial Neuronal Network. *Combustion and Flame*, 113:38-52, 1998.
- [5] R. Borghi. *On the Structure and Morphology of Turbulent Premixed Flames*, pages 117-138. Plenum Press Corporation, 1985.
- [6] C.T. Bowman, R. K. Hanson, D. F. Davidson, J. W. C. Gardiner, V. Lassianki, G. P. Smith D. M. Golden, M. Frenklach, H. Wang, and MV. Lassianki. GRI-Mech 2.11. <http://www.gri.org>, 1995.
- [7] S. M. Cannon, B.S. Brewster, and L. D. Smoot, Stochastic Modeling of CO and NO In Premixed Methane Combustor, 1998.
- [8] J. Y. Chen, A general Procedure for Constructing Reduced Mechanism whit Given Independent Reactions. *Combustion Science and Technology*, 57:89-94, 1998.
- [9] F. C Chisto, A. R. Masri, E. M. Nebot, and S. B. Pope. An Integred PDF/Neuronal Network Approach for Simulating Turbulent Reacting Systems. In *The Combustion Institute, editor, 26th Symposium (International) on Combustion*, Pittsburgh, 1996.
- [10] C. Dopazo, Probability Density Function Approach for a Turbulent Axisymmetric Heated Jet Centerline Evolution. *Physics of Fluids*, 18(4):397-404, 1975.
- [11] V. Eswaran and S. B. Pope. Direct Numerical Simulations of the turbulent Mixing Of a Passive Scalar. *Physics of Fluids A*, 31(3):506-520, 1988.
- [12] A. Favre. *Problems of Hydrodynamics and Continuum Mechanics*. SIAM, 1969.

- [13] H.H. Ferziger and M. Peric. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer-Verlag, 1996.
- [14] M. V. Heitor, A. M. K. P. Taylor, and J. H. Whitelaw. The Interaction of Turbulence and Pressure Gradients in a Baffle-Stabilized Premixed Flame. *Journal of Fluid Mechanics*, 181:387-413, 1987.
- [15] W.P. Jones, Models for Turbulent Flows with Variable Density and Combustion. In W. Kollmann, editor, *Prediction Methods for Turbulent Flows*, Lecture Series 1979-2. Von Karman Institute for Fluid Dynamics. Rhode Saint Genese Belgium, January 1979.
- [16] W. P Jones and R. P Lindstedt. Global Reaction Schemes for Hydrocarbon Combustion. *Combustion and Flame*, 73:233-249, 1988.
- [17] M. Kakhi. The Transported Probability Density Function Approach for Predicting Turbulent Combustion Flows. PhD thesis, Imperial College of Science Technology and Medicine, London, 1994.
- [18] C.K Law. A Compilation of Experimental Data on Laminar Burning Velocities. In N. Peters and B. Rogg, editors, *Reduced Kinetic for Applications in Combustion Systems*, Lecture Notes in Physics, m 15, pages 13-26. Springer-Verlag, 1993.
- [19] J.C Ludwig, H. Q. Qin, and D.B. Spalding. The PHOENICS Reference Manual. Technical Report CHAM TR/200, CHAM LTD, London, 1989.
- [20] S. Magnussen and Hjertager. On Mathematical Models of Turbulent Combustion with Special Emphasis on Soot Formation and Combustion. In the Combustion Institute, editor, *16th Symposium (International) on Combustion*, pages 719-729, Pittsburgh, 1977.
- [21] H.P. Mallampalli, T. H Fletcher H. P. and J.Y Chen. Evaluation of CH_4/NO_x Global Mechanisms Used for Modeling Lean Premixed Turbulent Combustion of Natural Gas. In *Fall Meeting of the Western States Section of the Combustion Institute*. University of Southern California, Los Angeles, CA. October 28-29 1996.
- [22] H.P. Mallampalli, T. H Fletcher H. P. and J.Y Chen. Evaluation of CH_4/NO_x Global Mechanisms Used for Modeling Lean Premixed Turbulent Combustion of Natural Gas. http://www2.et.byu.edu/tom/gas_turbines/updated_5step.html, 1998.
- [23] S.P. Nandula, R. W. Pitz, R. S. Barlow and G. J. Fiechtner, Rayleigh-Raman-LIF Measurements in a Turbulent Lean Premixed Combustor. In *34th Aerospace Sciences Meeting Exhibit*, Reno,NV,15-18 January 1996.

- [24] D.G, Nicol, R.C Steele, P.C Malte, A.J Hamer, R. J. Roby and Steele. Development of a Five-Step Global Methane Oxidation-NO Formation Mechanism for Lean-Premixed Gas Turbine Combustion. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 121:272-270, 1999.
- [25] L. Vali no and C. Dopazo. Quasistationary probability density functions in the Turbulent mixing of a scalar Field. *Physical Reviews Letters*, 72(22):3518-3521, 1994.
- [26] A.T. Norris and A. t. Hsu. Comparison of PDF and Moment Closure Methods in The Modeling of Turbulent Reacting Flows. In SAE And ASEE ASME, editor, *30th Joint Propulsion Conference- AIAA*, Indianapolis, Indiana, June 27-29 1994.
- [27] J.C. Pan, W. J. Schmoll and D. R. Ballal. Turbulent Combustion Properties Behind a Confined Conical Stabilizer. *ASME-Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 114:33-38, 1992.
- [28] J.C Pan, M.D. Vangsness, S.P. Heneghan, W. J. Schmoll and D. R. Ballal. Laser Diagnostic Studies of Confined Turbulent Premixed Flames Stabilized by Conical Bluff Bodies: Data Set. Technical Report UDR-TR-91_102, University of Dayton, July 1991.
- [29] S.V. Patankar. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. Series in Computational Methods in Mechanics and Thermal Science. Hemisphere Publishing Corporation, January 1980.
- [30] S.V. Patankar and D. B. Spalding. A Calculation Procedure for Heat, Mass and Momentum Transfer in Three Dimensional Parabolic Flows. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 15:1787-1806, 1972.
- [31] N. Peters, Laminar Flamelets Concepts in Turbulent Combustion. In The Combustion Institute, editor, *21th Symposium (International) on Combustion*, pages 1231-1250, Pittsburgh, 1986.
- [32] S.B. Pope. *Combustion and Flame*, 27:299, 1976.
- [33] S.B Pope. Transport Equation for Joint Probability Density Function of Velocity And Scalar in Turbulent Flow. *Physics of Fluids*, 24(4):588-596, 1976.
- [34] S.B Pope. The Statistical Theory of Turbulent Flames. *Phil. Trans. R. Soc.*, pages 291-529, 1979.
- [35] S.B Pope. A Monte Carlo Method for the PDF Equations of Turbulent Reactive Flow. *Combustion Science and Technology*, 25:159-174, 1981.
- [36] S.B Pope. Transport Equation for Joint Probability Density Function of Velocity and Scalar in Turbulent Flow. *Physics of Fluids*, 24(4):588-596, 1981.

- [37] S.B Pope. PDF Methods for Turbulent Reactive Flows. *Progress Energy Combustion Science*, 11:119-192, 1985.
- [38] L.D. Smoot and P.J Smith. *Coal Combustion and Gasification*, Plenum Press, New York, 19985.
- [39] T.S. Snyder, T.J. Rosfjord, J.B. McVey, A.S Hu and B.C. Schlein. Emission and Performance of a Lean- Premixed Gas Fuel Injection System for Aero-derivative Gas Turbine Engines. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 118:38-45, 1996.
- [40] D.B Spalding. Mixing and Chemical Reaction in Steady, Confined Turbulent Flames. In Institute of Combustion, editor, *13th Symposium (International) on Combustion*, page 1657, Pittsburgh, 1976.
- [41] S. Tavoularis and S. Corrsin. Experiments in Nearly Homogeneous Turbulent Shear Flow with a Uniform Mean Temperature Gradient, Part 1. *Journal of Fluid Mechanics*, 104:311-347, 1981.
- [42] D. Veynante, F. Lacas and S. Candel. In *Proceedings of the Marble Symposium*, pages 237-256, 1988.
- [43] J. Warnatz, U. Mass and R.W. Dibble. *Combustion*, Springer. 1996.
- [44] C.K. Westbrook and F.L. Dryer. Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion. *Progress Energy Combustion Science*, 10(1), 1984.
- [45] F.A. Williams. *Combustion Theory*. Second edition, The Benjamin/Cummings Publishing Company, 1985.
- [46] P. Glarborg, R.J. Kee, J.F. Grcar and J.A. Miller. PSR: A Fortran Program for Modeling Well-Stirred Reactors. Technical Report SAND86-820. Sandia National Laboratories. Livermore, CA, 1992.
- [47] J. Janicka and W Kollmann. The Calculation of Mean Radical Concentration in Turbulent Diffusion Flames. *Combustion Flame*, 44:319-316, 1982.
- [48] S. M Correa. Carbon Monoxide Emissions in Lean Premixed Combustion. *Journal of Propulsion and Power*, 8:1144-1151, 1992.
- [49] J. A. Miller and C. T. Bowman. Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 15: 287-338, 1989.
- [50] S. M Correa. S. M Correa. A Review of NO_x Formation Under Gas Turbine Combustion Conditions. *Combustion Science and Technology*, 87:329-362, 1992.

- [51] M. G. Michaud, P. R. Westmoreland and A. S. Feitelberg. Chemical Mechanisms of NO_x Formation for Gas Turbine Conditions. In the Combustion Institute, editor, *24th Symposium (International) on Combustion*, Pittsburgh, 1992.
- [52] P. C. Malte and D. T. Pratt. The Role of Energy- Releasing Kinetics in NO_x Formation: Fuel Lean Jet Stirred CO- Air Combustion. *Combustion Science and Technology*, 9:221-231, 1974.
- [53] R. C Steele, A. C. Jarrett, P. C. Malte, J. H. Tonouchi and D. G. Nicol, Variables Affecting NO_x Formation in Lean-Premixed Combustion. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 119:102-107, 1997.
- [54] W. Polifke, K. Döbbling, T. Sattelmayer , D.G Nicol and P. C. Malte. A NO_x Prediction Scheme for Lean-Premixed Gas Turbine Combustion Based on Detailed Chemical Kinetics. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 118:765-772, october 1996.
- [55] D. G.Nicol, R. C. Steele, N. M. Marinov and P. C Malte. The Importance of the Nitrous oxide Pathway to NO_x in lean Premixed Combustion. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 117:100-111, 1995.
- [56] L. Xie, S. Hayashi and K. Hirose, NO_x Formation turbulent Lean-Premixed Combustion with Minimum Heat Losses. I The Combustion institute, editor, *26th Symposium (International) on Combustion*, Pittsburgh, 1996.
- [57] R. C Steele, P. C. Malte. D.G. Nicol and J. C. Kramlich, NO_x and N_2O in Lean premixed Jet Stirred Flames. *Combustion and Flame*, 100, 1995.
- [58] C. P Fenimore. Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames. In *13th Symposium (international) on combustion*, pages 373-380, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1971.
- [59] W. P. Jones and b. E. Launder. The Prediction of Laminarisation with a Two-Equation Model of Turbulence. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 15:301-314, 1972.
- [60] B. E. Launder and D. B. Spalding. *Lectures in Mathematical Models of Turbulence*. Academic Press, 1972.
- [61] W. Rodi. *Turbulence Models and Their Application in Hydraulics*. International Association for Hydraulics Research, ISBN 902127002-1. Delf, Holland, 1984.
- [62] V. Yakhot and S. A. Orzag. Renormalization Group Analysis of Turbulence. I. Basic Theory. *Journal of Scientific Computing*, 1(1):3-51, 1986.

- [63] V. Yakhot, S. A. Orzag, S. Thangam, T.B. Gatski and C.G. Speziale. Development of turbulence Models for Shear Flows by a Double Expansion Technique. *Physics of Fluids A*, 4(7), 1992.
- [64] V. Yakhot and L.M Smith. The Renormalization Group, The expansion and Derivation of Turbulence Models. *Journal of Scientific Computing*. 7(1), 1992.