

**ESTUDIO DE LA COMBUSTIÓN DEL PROPENO UTILIZANDO EL TUBO DE  
CHOQUE**

**IRMIS PATRICIA OSORIO AMADO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

**ESTUDIO DE LA COMBUSTIÓN DEL PROPENO UTILIZANDO EL TUBO DE  
CHOQUE**

**IRMIS PATRICIA OSORIO AMADO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Directores**

**Ph. D. ERIC L. PETERSEN.**

**Ph. D. OLIVIER MATHIEU**

**MAQ. CRISÓSTOMO BARAJAS FERREIRA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

*A Dios por ser la fuerza que me inspira día a día a ser una mejor persona y me  
llena de bendiciones para cumplir todas mis metas.*

*A mis padres por apoyarme incondicionalmente, por brindarme mucho amor y por  
ayudarme a salir adelante.*

*A mis hermanas, en especial a Carmen Helena Osorio por ayudarme a alcanzar  
tantos logros, brindarme la oportunidad de realizar diferentes sueños, y por ser  
ese modelo de vida tan importante para mí.*

*A José, gracias por ser el motor diario de alegrías, por compartir junto a mi cada  
recorrido a las metas que nos hemos propuesto, y por aconsejarme y escucharme  
en los momentos más difíciles.*

*A mi familia, por ser incondicional y por estar presente siempre.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Dr. Eric L. Petersen, profesor de Texas A&M University, por brindarme la oportunidad de trabajar con su grupo de investigación y haberme brindado todas las herramientas necesarias para realizar un excelente trabajo, así como motivarme en el estudio de Cinética de Gases.

Al Dr. Olivier Mathieu por ser un guía en la realización de la pasantía, por su motivación diaria para la realización de los experimentos y apoyo en la investigación realizada en el tubo de choque.

Al profesor Crisóstomo Barajas por ayudarme en la realización de este proyecto, así como su interés en el mismo.

A Carmen Helena Osorio Amado por ser la ayuda incondicional durante mi estadía en College Station, USA.

A José Miguel Gómez por acompañarme en esta etapa académica y por ayudarme a dar lo mejor de mí en este proyecto.

A mis profesores por guiar este proceso de formación y dedicar su tiempo para la enseñanza.

A la Universidad Industrial de Santander por brindarme el espacio para generar pensamiento crítico, adquirir los conocimientos de la Ingeniería Química y darme la oportunidad de vivir experiencias inolvidables.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	15
1. MARCO TEÓRICO .....	16
1.1. Proceso de Combustión del Propeno .....	16
1.2. Tubo de Choque .....	17
1.3. Radicales OH* y Tiempo de Retraso de Ignición .....	20
1.4. CHEMKIN.....	20
1.5. Estudios Previos .....	21
2. METODOLOGÍA.....	22
2.1. Cálculos de la Cinética Química .....	22
2.2. Experimental.....	22
2.3. Comparación con Diferentes Tubos de Choque .....	27
3. RESULTADOS .....	28
3.1. Dependencia en la Presión .....	28
3.1.1. Riqueza de $\Phi=0,5$ .....	29
3.1.2. Riqueza de $\Phi=1,0$ y $\Phi=2,0$ .....	30
3.2. Influencia de la Riqueza en la Combustión de Propeno .....	32
3.2.1. Presión de 1 atm .....	32
3.2.2. Presión de 10 atm .....	33
3.3. Efecto de la Dilución.....	34
3.4. El Uso de Diferentes Parámetros de Medición.....	35
3.5. Análisis de Incertidumbres en el Método de Validación de Mecanismos Cinéticos .....	37
3.5.1. Efecto de la Capa Limite en la Temperatura del Choque.....	37

3.5.2. Efecto de las Impurezas en las Mediciones .....	37
3.5.3. Incertidumbres en las Velocidades y Errores en la Temperatura de la Onda de Choque Reflejada $T_5$ .....	38
3.5.4. Relajación Vibracional .....	38
3.5.5. Efecto de la Estructura del Choque .....	39
3.5.6. Efecto de la Bifurcación de la Onda de Choque .....	39
3.6. Comparación entre los Diferentes Equipos .....	39
4. CONCLUSIONES .....	42
5. RECOMENDACIONES .....	43
BIBLIOGRAFÍA .....	44
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
ANEXOS .....	49

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Descripción del Tubo de Choque. Pre-Ruptura del Diafragma.....	19
Figura 2. Tubo de Choque - Ruptura del Diafragma. ....	19
Figura 3. Tubo de Choque - Formación del Estado Estable T5 y P5. ....	19
Figura 4. Tubo de Choque Texas A&M. Imagen izquierda: Tubo de Choque Texas A&M. Imagen superior derecha: Pared Final del Tubo de Choque. Imagen inferior derecha: Ubicación del Diafragma. ....	23
Figura 5. Medición de los radicales libres OH* en la pared lateral y final del tubo utilizando el método de Quimioluminiscencia. ....	25
Figura 6. Influencia de la presión en el $\tau_{ign}$ del propeno para mezclas No.10 y 11 con presión de 2 atm y 10 atm respectivamente. $\Phi = 0.5$ , diluido en 95.56% en Argón. ....	30
Figura 7. Influencia de la presión en el $\tau_{ign}$ del propeno para mezclas No. 6 y 7 con presión de 2 y 10 atm respectivamente. $\Phi = 1$ , diluido en 95.111% en Argón. ....	31
Figura 8. Influencia de la presión en el $\tau_{ign}$ del propeno para mezclas No. 8 y 9 con presión de 2 y 10 atm respectivamente. $\Phi = 2$ , diluido en 94.22% en Argón. .	31
Figura 9. Influencia de la riqueza de la mezcla en el $\tau_{ign}$ del propeno para mezclas No. 10, 6 y 8 con $\Phi = 0.5, 1$ y 2 respectivamente. Presión de 2 atm. ....	33
Figura 10. Influencia de la riqueza de la mezcla en el $\tau_{ign}$ del propeno para mezclas No.11, 7 y 9 con $\Phi = 0,5, 1$ y 2 respectivamente. Presión de 10 atm. ....	34
Figura 11. Influencia de la dilución de la mezcla en el $\tau_{ign}$ en las Mezclas 12, 6, 4, 1 de niveles de dilución de 99,00%, 95,11%, 85,33% y 75,47% en Argón. Presión de 2 atm y a $\Phi = 1$ . ....	35
Figura 12. Comparación del tiempo de retraso de ignición usando diferentes técnicas de medición. ....	36
Figura 13. Comparación de los tiempos de ignición para diferentes tubos de choque. Presión de 10 atm. $\Phi = 1$ , Línea: arreglo lineal. ....	40

Figura 14. Comparación de Tiempos de Retraso de Ignición para diferentes RCM. $C_3H_6 - 12\% O_2, \phi=1$ , presión de 10 atm. ....	41
Figura 15. Grafica de los resultados experimentales de los historiales de presión y emisión de $OH^*$ en el Tubo de Choque. ....	51
Figura 16. Representación 3D de la Presión, Temperatura y Riqueza de los Datos estudiados por <i>Burcat Y Radhakrishnan, Y Qin Et. Al.</i> ....	52
Figura 17. Representación 3D de la Presión, Temperatura y Riqueza de los Datos estudiados por <i>BURCAT Y RADHAKRISHNAN, Y QIN ET. AL.</i> ....	53
Figura 18. Archivo Formato Tipo .Mech para CHEMKIN. Lista de las especies químicas que actúan en el mecanismo cinético. ....	54
Figura 19. Archivo Tipo .Mech para CHEMKIN. Lista de las reacciones elementales del Mecanismo así como sus parámetros cinéticos. ....	54
Figura 20. Archivo Tipo .Therm en donde se encuentra la información Termodinámica. ....	55
Figura 21. Esquema General del Tubo de Choque con dos posibles Configuraciones. ....	56
Figura 22. Sistema de Manifold del Tubo de Choque. Izquierda: Manifold de la Sección de Baja Presión. Derecha: Manifold de la Sección de Alta Presión. ....	57
Figura 23. Modelo 3D del diseño de bridas sin soldadura entre las dos Porciones de la Sección de Baja Presión. ....	58
Figura 24. Ubicación del Puerto de Transductor de presión que tiene acceso a la sección de prueba del tubo de choque. ....	59
Figura 25. Recamara del Diafragma. Operación básica para reemplazar los diafragmas. ....	60
Figura 26. Diafragmas con ruptura y sin ruptura de Lexan y Aluminio respectivamente. ....	60
Figura 27. Extrapolación de la velocidad de la Onda de Choque Reflejada. ....	61
Figura 28. Condiciones detrás de la onda de choque reflejada calculados mediante el Programa FROSH. ....	62

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones experimentales de las mezclas de propeno.....	26
Tabla 2. Interpolación de las velocidades registradas por los contadores de Partículas.....	61
Tabla 3. Comparación de las condiciones de los tubos de choque analizados en el artículo.....	63
Tabla 4. Datos experimentales y modelados obtenidos en el Tubo de Choque y CHEMKIN.....	64

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. TERMODINÁMICA DE LAS ONDAS DE CHOQUE .....	49
ANEXO B. ECUACIONES DE RANKINE - HUGONIOT.....	50
ANEXO C. DEFINICIÓN DEL TIEMPO DE IGNICIÓN. ....	51
ANEXO D. MEDICIONES PREVIAS DEL PROPENO OBTENIDAS EN EL TUBO DE CHOQUE: CONDICIONES LLEVADAS A CABO POR <i>BURCAT</i> Y <i>RADHAKRISHNAN</i> , Y <i>QIN ET. AL</i> .....	52
ANEXO E. ARCHIVOS DE ENTRADA PARA CHEMKIN .....	54
ANEXO F. CONFIGURACIÓN DEL EXPERIMENTO .....	56
ANEXO G. CÁLCULOS DE LA VELOCIDAD DE LA ONDA INCIDENTE Y DE LAS CONDICIONES DETRÁS DE LA ONDA REFLEJADA.....	61
ANEXO H. DIFERENCIAS DE LOS DISEÑOS Y PARÁMETROS DE PRUEBA DE LOS DIFERENTES DISPOSITIVOS ANALIZADOS EN EL ARTÍCULO "AN EXPERIMENTAL AND MODELING STUDY OF PROPENE OXIDATION. PART 2: IGNITION DELAY TIME AND FLAME SPEED MEASUREMENTS". ....	63
ANEXO I. RESULTADOS TIEMPOS DE RETRASO DE IGNICIÓN TUBO DE CHOQUE Y CHEMKIN.....	64

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO DE LA COMBUSTIÓN DEL PROPENO UTILIZANDO EL TUBO DE CHOQUE\*

**AUTORES:** Irmis Patricia Osorio Amado\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Tubo de Choque, Propeno, Cinética de Gases, Combustión, Tiempo de retraso de ignición.

### DESCRIPCIÓN:

Este trabajo presenta datos experimentales y simulaciones del tiempo de retraso de ignición para mezclas de propeno-oxígeno y argón, a diferentes relaciones estequiometrias. También se realizaron los análisis de los efectos de la presión, la riqueza de la mezcla y la dilución en argón en los tiempos de retraso de ignición. Las mediciones experimentales se llevaron a cabo en el tubo de choque utilizando las emisiones de radicales OH\* y las presiones generadas en la pared final y lateral del tubo. Las condiciones de los experimentos variaron desde 112 a 1767 K para la temperatura, 1.5 a 11.4 atm para la presión, y riquezas de mezcla desde  $\Phi=0.5$  hasta  $\Phi=2$ . Las predicciones de los tiempos de retraso de ignición se obtuvieron usando CHEMKIN. Las comparaciones entre los datos del modelo cinético y las mediciones experimentales llevan a la validación de los mecanismos cinéticos Aram\_Mech1.3 y Aramco\_Mech 56.27 desarrollados por la National University of Galway-Irlanda. Estos estudios pueden ser utilizados para entender la oxidación de hidrocarburos más complejos a un rango amplio de condiciones. Los resultados revelan que existe dependencia de la reactividad con la presión, la temperatura y la dilución de la mezcla, sin embargo solo hay dependencia de los tiempos de retraso de ignición con la riqueza de la mezcla a bajas presiones. Los mecanismos estudiados comprobaron ser bastante eficientes para la predicción de tiempos de retraso de ignición para mezclas de propeno, siendo el mecanismo modificado Aramco\_Mech 56.27 el más adecuado para la predicción de la cinética química de la combustión del propeno.

---

\* Trabajo de grado.

\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Ph.D. Eric E. Petersen, Ph.D. Olivier Mathieu y MA.Q Crisóstomo Barajas Ferreira.

## ABSTRACT

**TITLE:** STUDY OF PROPENE'S COMBUSTION USING THE SHOCK TUBE\*

**AUTHOR:** Irmis Patricia Osorio Amado\*\*

**KEY WORDS:** Shock tube, Propene, Kinetic Gas, combustion, ignition delay time.

### DESCRIPTION:

This work presents experimental and modeled ignition delay time data for propene-oxygen-argon mixtures, at different equivalence ratios. Analysis of pressure, temperature, dilution and equivalence ratio dependence with ignition delay time were made. Experimental measurements were conducted in a shock tube using sidewall pressure, and OH\* emissions. Temperatures and pressures behind reflected shock wave varied between 1112 to 1767 K for the temperature, 1.5 to 11.4 atm for the pressure and equivalence ratio from  $\Phi=0.5$  to  $\Phi=2$ . Ignition delay time predictions were obtained using CHEMKIN. Comparison between modeled data and experimental measurements helps to validate and improve chemical kinetics mechanism Aramco\_Mech1.3 and Aramco\_Mech56.27, developed by the National University of Galway, Irland. These studies will help for the understanding of more complex hydrocarbons oxidation at a wide range of conditions. The results revealed that there is a dependency of the reactivity of the mixture with the pressure, the temperature and the dilution; however, there is dependency with the equivalence ratio just at low pressures. The studies found that both mechanism were quite efficient in order to predict the ignition delay time of propene mixtures. The mechanism Aramco\_Mech56.27 proved to be better than Aramco\_Mech1.3 for the prediction of the chemical kinetics of the propene's combustion.

---

\* Research project.

\*\* Faculty of physicochemical engineering, School of Chemical Engineering. Directors: Ph.D. Eric E. Petersen, Ph.D. Olivier Mathieu y MA.Q. Crisostomo Barajas Ferreira.

## INTRODUCCIÓN

El propeno ( $C_3H_6$ ), también conocido como propileno, es un hidrocarburo insaturado de la familia de los alquenos, usado principalmente para la producción de polímeros incluyendo el polipropileno [1] [2]. Esta olefina es un componente significativo del Gas Licuado del Petróleo (GLP), y podría ser considerado como un combustible alqueno arquetípico en el futuro [3].

El propeno es una especie intermedia en el proceso de oxidación de combustibles comunes, tales como propano, butano, n-heptano, iso-octano entre otros. Debido a esto, el estudio del proceso de combustión del propeno y su cinética química sirven como base para el entendimiento de mecanismos cinéticos de hidrocarburos más complejos [4]. Un ejemplo muy significativo de la comprensión química de la oxidación del propeno, es en el desarrollo de estrategias para la mitigación de contaminantes en sistemas de combustión. Esto se debe a que cuando se sustrae un átomo de hidrógeno del propeno, se forma un radical alilo el cual está implicado en la formación de especies aromáticas y poliaromáticos, los cuales a su vez son los principales precursores de las emisiones de hollín [5]. A pesar de su importancia, hay una falta de datos experimentales disponibles en la literatura para propeno a bajas temperaturas (600-1000 K) y altas presiones ( $\geq 10$  atm).

El objetivo principal de este proyecto es trabajar en la validación y verificación de un mecanismo cinético que describa la reacción de la combustión del propeno. Para ello se cuenta con el método de análisis de los tiempos de retraso de ignición [6] [7]. En el trabajo se compararán las predicciones computacionales de los tiempos de retraso de ignición con los datos experimentales del tubo de choque. Se sustentará además la alta confiabilidad y precisión del método experimental, al comparar los resultados obtenidos en diferentes tubos de choque. En conclusión, se brindaran nuevos datos experimentales de la combustión del propeno, los cuales pueden ser utilizados en futuros estudios de combustión.

## 1. MARCO TEÓRICO

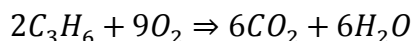
### 1.1. Proceso de Combustión del Propeno

Las reacciones típicas de combustión suelen llevarse a cabo entre un combustible fósil y un comburente ( $O_2$ ). Para poder determinar las proporciones en las que se realiza la mezcla se utiliza el concepto de riqueza,  $\Phi$ , el cual se define como:

$$\Phi = \frac{\left( \text{Combustible} / O_2 \right)_{Real}}{\left( \text{Combustible} / O_2 \right)_{Estequiométrico}}$$

Si  $\Phi=1$  la mezcla es llamada Mezcla estequiométrica, Si  $\Phi>1$  se llama mezcla rica y si  $\Phi<1$  mezcla pobre. Además del combustible y el comburente se requiere de una perturbación que logre llevar a un estado de equilibrio de mayor entropía. Dicha perturbación se puede llevar a cabo mediante la elevación de la temperatura, con una chispa o mediante el uso de una onda de choque [8]. Una onda de choque es por definición una onda de compresión fuerte, la cual por la interacción con algún medio, lleva instantáneamente a cambios de las condiciones termodinámicas del medio en estado gaseoso en el que se encuentra [9]. En el ANEXO A se resume el fenómeno termodinámico de las ondas de choque.

A continuación se muestra la reacción de oxidación estequiométrica del propeno (combustión completa):



Para poder estudiar el proceso de la combustión se debe hallar un mecanismo cinético, el cual describa el proceso global en términos de un conjunto de reacciones elementales, las propiedades termodinámicas de cada especie/elemento que participa en ellas y sus parámetros cinéticos [10]. Una reacción global de cualquier combustible está conformada por muchas reacciones

elementales dependientes de la temperatura y de la presión, las cuales ocurren a diferente velocidad de reacción. La velocidad de reacción de una reacción elemental es caracterizada por su coeficiente de velocidad  $k$ , el cual es función de 3 parámetros:  $A$ ,  $E_a$  y  $n$  (Ecuación modificada de Arrhenius) :

$$k = AT^n e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Donde  $A$  es el factor de frecuencia de colisión molecular,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta,  $E_a$  la energía de activación, y  $n$  es el factor exponencial de la temperatura.

## 1.2. Tubo de Choque

El tubo de choque es un dispositivo utilizado para la validación, mejoramiento y extensión de mecanismos cinéticos, además también sirve para poner a prueba las propiedades fundamentales de la combustión de una gran variedad de combustibles. Ha sido además una herramienta principal de investigación en procesos de combustión debido a sus condiciones de prueba altamente repetibles, precisión y campos de flujo uniformes [11]. La validación consiste en verificar que dicho mecanismo describa satisfactoriamente el fenómeno de combustión a diferentes condiciones.

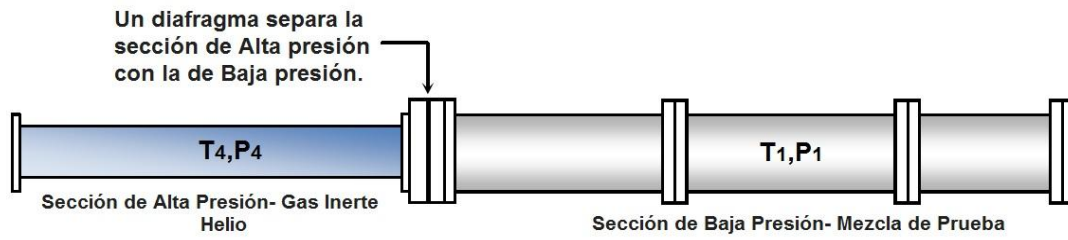
La aplicación se basa en que se utiliza la onda de choque para crear un ambiente controlado y deseado de presión y temperatura. El dispositivo consiste en un tubo metálico, rectangular o circular puesto de manera horizontal. En la Figura 1 se puede observar un tubo de choque típico, así como sus partes. En este se distinguen dos secciones: sección de baja presión (Driven) y sección de alta presión (Driver), las cuales se dividen por medio de un diafragma. En la sección de alta presión se encuentra un gas el cual es típicamente no reactivo y posee un peso molecular bajo. En la sección de baja presión se encuentra la mezcla del reactivo el cual se quiere estudiar. Esta mezcla está compuesta a su vez de tres

elementos: el combustible (pequeña fracción del reactivo de interés), el oxidante (oxígeno), y finalmente el gas inerte o gas buffer (Argón). Este último sirve para absorber y amortiguar la liberación de energía de la reacción y/o replicar una mezcla de combustible que se utiliza en un motor de práctica (ejemplo, mezcla aire-combustible). Las regiones 4 y 1 representan las condiciones de las secciones de alta y baja presión, respectivamente, antes de la ruptura del diafragma. Los diafragmas se utilizan para lograr las condiciones de presión requeridas en el experimento, ya que estos presentan una única presión de ruptura, dependiendo el material y el espesor. Se utilizan usualmente diafragmas de plástico o metal. Los diafragmas plásticos se utilizan para presiones bajas, mientras que acero inoxidable para las condiciones más altas de presión.

Con la ruptura del diafragma mediante el aumento en la presión en la región de alta presión (Figura 2), una onda de choque incidente se propaga sobre la sección de baja presión la cual contiene la mezcla de prueba. La propagación de la onda de choque se da por una serie de colisiones moleculares, las cuales hacen que la energía de presión se convierta en energía cinética molecular, es decir se produce un aumento en la temperatura y presión [9].  $T_2$  y  $P_2$  representan las condiciones detrás de la onda incidente, así como  $M_1$  representa el número de Mach de dicha onda.

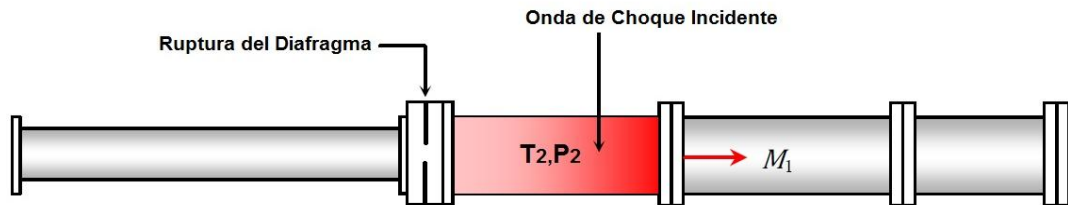
Eventualmente, la onda de choque alcanza la pared final del tubo y es reflejada, creando una segunda onda de choque, la Onda de Choque Reflejada, la cual posee una fuerza menor que la onda incidente. El resultado de la formación de la onda de choque reflejada lleva a la creación de una región estable (región de prueba)  $T_5$  y  $P_5$  (Figura 3) en la cual se encuentra la mezcla de prueba y se lleva a cabo la combustión en la sección de baja presión.  $M_R$  describe el número de Mach de la onda Reflejada. La interacción de la onda de choque reflejada con la superficie de contacto causa la disminución de la presión, haciendo que finalice el tiempo de combustión [12]. El ANEXO B resume las relaciones unidimensionales del tubo de choque las cuales definen las condiciones de cada región.

Figura 1. Descripción del Tubo de Choque. Pre-Ruptura del Diafragma.



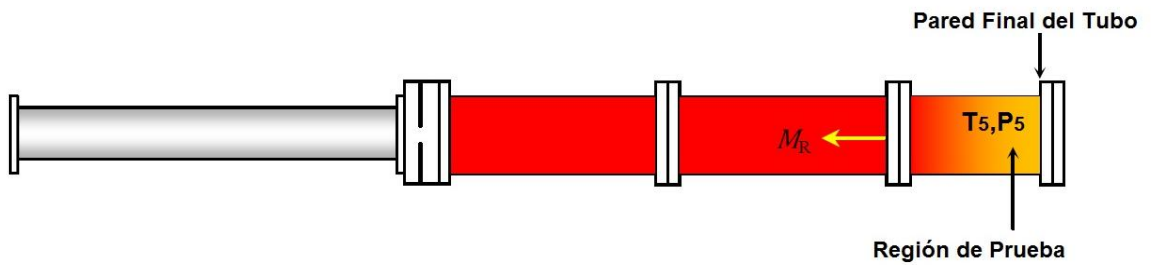
Fuente: [13].

Figura 2. Tubo de Choque - Ruptura del Diafragma.



Fuente: [13].

Figura 3. Tubo de Choque - Formación del Estado Estable  $T_5$  y  $P_5$ .



Fuente: [13].

### 1.3. Radicales OH\* y Tiempo de Retraso de Ignición

El radical hidroxilo (OH\*) es bastante importante en la química de la combustión debido a su papel en las reacciones de propagación en cadena, la ramificación de reacciones de  $H_2 - O_2$  y la oxidación de hollín [14]. La energía térmica generada por el choque y posteriormente absorbida por los átomos y moléculas, hace que se rompan ciertos enlaces químicos. Los radicales libres OH\* se generan en este proceso. La medición de la formación y agotamiento de estas especies como función de la temperatura se consigue utilizando un detector de quimioluminiscencia de alta sensibilidad junto con un filtro que excluye las longitudes de onda distintas de la longitud de onda de interés [13] [15].

El periodo por el cual la formación de estos radicales aumenta rápidamente, es llamado *tiempo de retraso de ignición* [16]. Las mediciones con el tiempo de retraso de ignición  $\tau_{ign}$  son utilizadas como guía para entender la reactividad de las mezclas bajo ciertas condiciones (temperatura, presión, estequiometría, dilución, etc.). En el ANEXO C se pueden observar otras definiciones para el Tiempo de retraso de Ignición.

### 1.4. CHEMKIN

El modelamiento cinético representa un enfoque muy complejo considerando el gran número de especies, reacciones químicas y ecuaciones diferenciales relacionadas al proceso de combustión. Con el objetivo de dar solución a gran cantidad de ecuaciones, nace CHEMKIN, un software de lenguaje FORTRAN utilizado para el análisis de la cinética química para fase gaseosa y plasma. El análisis numérico está basado en un mecanismo de reacción detallado el cual debe proveerse al sistema junto con información termodinámica y de transporte. Estos datos son procesados y asociados en el sistema CHEMKIN con el fin de

obtener simulaciones de los procesos de combustión y brindar datos de historiales de producción de algunas especies y tiempos de retraso de ignición, entre otros.

### 1.5. Estudios Previos

Diferentes investigaciones de la oxidación del propeno se llevaron a cabo utilizando el tubo de choque a diferentes condiciones, incluyendo el trabajo realizado por *Burcat y Radhakrishnan* en 1985 [17]; y *Qin et al.* en 2001 [4]. *Burcat y Radhakrishnan* realizaron una comparación parcial entre los datos experimentales (mediciones del tiempo de retraso de ignición para mezclas propeno - oxígeno y argón) y calcularon las predicciones numéricas mediante dos técnicas de integración, LSODE y CHEMEQ. Los mecanismos cinéticos químicos hallados consisten en 29 especies las cuales participan en 59 reacciones. En la comparación entre los datos modelados y las mediciones experimentales, los autores llegaron a la conclusión de que el mecanismo que hallaron puede estar incompleto y que le podría estar faltando una reacción crucial en el modelo.

Por otro lado, *Qin y sus colaboradores* [4] hicieron estudios sobre la oxidación del propeno con un rango de mediciones bastante similar al abarcado por *Burcat y Radhakrishnan* con el objetivo de comparar ambos conjuntos experimentales de datos. *Qin et al.* concluyen que por razones desconocidas, los tiempos de retraso de ignición fueron más cortos que aquellos reportados por *Burcat y Radhakrishnan* aun cuando ambos experimentos se llevaron a cabo bajo similares condiciones experimentales. Actualmente, estos son los únicos datos reportados en la literatura involucrados con mediciones del proceso de oxidación del propeno utilizando el tubo de choque. En el ANEXO D se puede ver un resumen de los datos obtenidos en los trabajos previos.

## 2. METODOLOGÍA

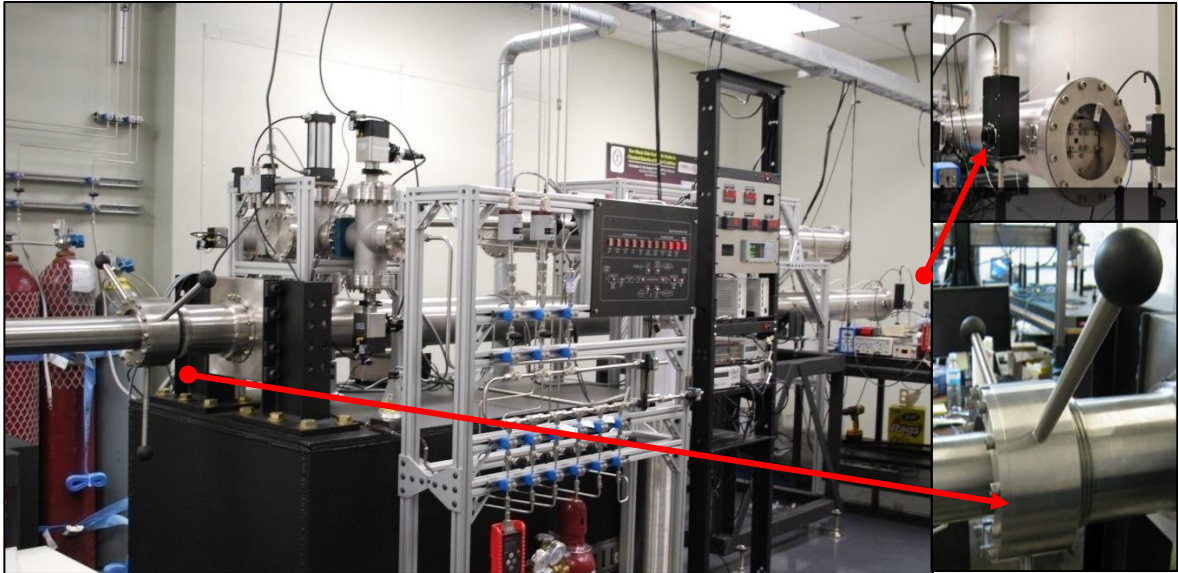
### 2.1. Cálculos de la Cinética Química

Las predicciones de los mecanismos cinético químicos se realizaron utilizando la versión CHEMKIN 4.1.1® desarrollado por Reaction Design. Las simulaciones se llevaron a cabo utilizando la rutina del reactor 0-D (Cero dimensional) homogéneo tipo Batch, asumiendo volumen constante y energía interna constante. Se asume que no hay flujo de masa dentro o fuera del reactor. Se suministró al simulador de CHEMKIN el set químico o mecanismo cinético, el cual consiste en dos archivos de entrada: Archivos tipo mech, que contienen la química de la fase gaseosa (especies y reacciones); y archivos tipo therm, los cuales contienen los datos termodinámicos del proceso de combustión. En el ANEXO E se detalla el contenido de estos archivos. Se utilizaron dos mecanismos cinéticos diferentes, ambos desarrollados por la National University of Galway-Irlanda. Primero se utilizó el mecanismo original *AramcoMech\_1.3*, el cual incluye 188 especies y 1273 reacciones en total. También se simularon las predicciones del mecanismo cinético modificado *Aramco\_Mech56.27*, el cual contiene 323 especies y 1819 reacciones. Los datos obtenidos en la simulación se exportaron a Origin 8, un software especializado de análisis de datos y graficas de  $\tau_{ign}$  desarrollado por Origin Lab.

### 2.2. Experimental

Los experimentos con Propeno se llevaron a cabo utilizando el tubo de choque a altas presiones ubicado en Turbomachinery Laboratory en la Universidad de Texas A&M (Figura 4). El tubo de choque abarca condiciones de operación de presión de 1-100 atm, y de temperaturas de detrás de la onda de choque reflejada T5 de 600-4000 K.

Figura 4. Tubo de Choque Texas A&M. Imagen izquierda: Tubo de Choque Texas A&M. Imagen superior derecha: Pared Final del Tubo de Choque. Imagen inferior derecha: Ubicación del Diafragma.



Fuente: [18].

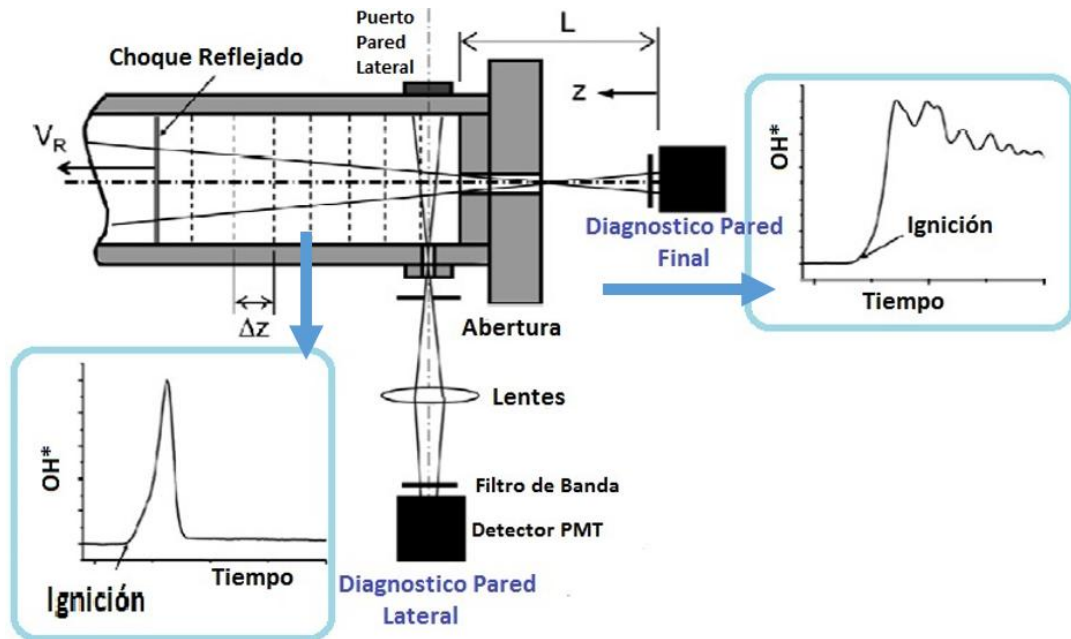
El tubo de choque posee dos secciones principales: la sección de Alta Presión con un diámetro interno de 15,24 cm y una longitud de 2,46 m; y una sección de Baja Presión con un diámetro interno de 1,27 cm y una longitud de 4,72 m. Ambas secciones están hechas de acero inoxidable 304. La mezcla se introduce en la sección de Baja Presión, mientras que la sección de Alta Presión se llena con Helio. En este experimento se usaron diafragmas de Lexan de 0,762 mm y 1,016 mm de espesor para los experimentos de 2 y 10 atm respectivamente.

La ruptura del diafragma ocurre cuando la sección de Alta Presión se llena con helio, y la relación de presión entre ambas secciones alcanza un punto crítico. La presión de la sección de Baja Presión se disminuye hasta valores de  $2 \times 10^{-5}$  Torr o menos usando una bomba tipo Roughing y una bomba Turbomolecular Varian 551 antes de cada corrida. La explicación detallada de la configuración del tubo de choque se encuentra en el ANEXO F.

Las condiciones de presión de la prueba y velocidad de la onda son medidas utilizando cinco transductores piezoeléctricos de presión PCB P113A situados junto al tubo, y un PCB 134A situado en la pared del fondo. Un transductor de presión Setra GCT - 225 monitorea constantemente la presión en el tubo. La velocidad de la onda incidente en la pared final del tubo se obtuvo con extrapolación, usando cuatro velocidades registradas mediante cinco transductores de presión ubicados en lugares igualmente espaciados a lo largo de la sección de baja presión. La señal resultante es luego enviada a cuatro contadores de partículas Fluke PM-6666 los cuales calculan el tiempo que requiere la onda para viajar a través de dos puntos conocidos. El método utilizado para hallar la velocidad incidente y las condiciones posteriores a la onda de choque reflejada se encuentran en el ANEXO G.

Para determinar el tiempo de retraso de ignición detrás de la onda de choque reflejada, se analizaron los historiales de radicales  $\text{OH}^*$  y presión mediante mediciones de quimioluminiscencia los cuales se obtuvieron en la pared final y en la pared lateral del tubo. Las mediciones en la pared lateral se llevaron a cabo mediante una ventana de Fluoruro de Calcio ( $\text{CaF}_2$ ) ubicada en la pared lateral, a unos 1.6 cm de la pared final. La señal va a un filtro banda ( $307 \pm 5$  nm), después de que es amplificado por un tubo fotomultiplicador Hamamatsu 1P21. La señal óptica es analizada y procesada mediante un Gagescope software (osciloscopio). Los datos se grafican en Origin 8 (software de análisis de datos), y se determina el tiempo de retardo de ignición. En la Figura 5, se puede observar cómo se obtienen las mediciones de los  $\tau_{ign}$  en los tubos de choque.

Figura 5. Medición de los radicales libres OH\* en la pared lateral y final del tubo utilizando el método de Quimioluminiscencia.



Autor: [19].

El gas inerte utilizado en la sección de Alta Presión fue helio con una pureza de 99,999%. Se prepararon 13 mezclas manométricamente en tanques de acero inoxidable usando propeno con una pureza de 99,5%, y oxígeno y argón con una ultra pureza de 99,999%. Todas las mezclas preparadas se muestran en la Tabla 1. Dos diferentes presiones fueron consideradas en el trabajo, incluyendo presiones de 2 atm y 10 atm, las cuales serán referidas en el trabajo como bajas y altas presiones, respectivamente. Así mismo se utilizaron tres tipos de riqueza diferente: pobre ( $\phi=0.5$ ), media ( $\phi=1$ ) y rica ( $\phi=2$ ).

Los parámetros de composición y riqueza de la mezcla se determinaron de la siguiente manera:

$$\text{Para la mezcla 6 y 7; } \Phi = 1 = \frac{0,889}{\frac{4}{2 \cdot 9}}$$

Tabla 1. Condiciones experimentales de las mezclas de propeno.

Mezcla #	Propeno / %	O <sub>2</sub> (%)	Diluyente / %	Φ	p <sub>5</sub> (atm)	# Experimentos
1	4,46	20,07	75,47	1	10	11
2	2,28	20,53	77,19	0,5	2	7
3	2,28	20,53	77,19	0,5	10	11
4	2,667	12	85,333	1	2	7
5	2,667	12	85,333	1	10	7
6	0,889	4	95,111	1	2	10
7	0,889	4	95,111	1	10	7
8	1,778	4	94,222	2	2	7
9	1,778	4	94,222	2	10	8
10	0,445	4	95,555	0,5	2	7
11	0,445	4	95,555	0,5	10	8
12	0,182	0,8	99	1	2	7
13	0,182	0,8	99	1	10	7

Fuente: Autor.

Los resultados fueron graficados de tal manera que se pudiera observar la dependencia de los parámetros estudiados con el tiempo de retraso de ignición. Para ello se linealizó la ecuación de Arrhenius:

$$\tau = 10^{-x} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) [C_3H_6]^a [O_2]^b [Ar]^c$$

De esta manera se gráfico  $\tau$  en el eje de las ordenadas, en coordenadas cartesianas en escala logarítmica, graficando con respecto al inverso de la temperatura  $\frac{1}{T_5}$  en el eje de las abscisas. Los datos son comparados, variando los parámetros de mezcla y las condiciones experimentales, así mismo se analizaron los datos modelados con los datos experimentales, con el fin de validar los mecanismos cinéticos.

### 2.3. Comparación con Diferentes Tubos de Choque

Se realizó el análisis de la comparación de las mediciones de  $\tau_{ign}$  en 8 diferentes equipos. Dicha comparación se puede observar en el artículo "An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements" [20]. Los datos obtenidos en este trabajo se encuentran incluidos en este artículo. Con el fin de mejorar el entendimiento de la ignición del propeno, se llevó a cabo una serie de experimentos en seis tubos de choque diferentes: NUI Galway - Irlanda (NUIG ST), Texas A&M University - USA (TAMU) (Datos presentes en este trabajo), Rensselaer Polytechnic Institute - Francia (RPI), Stanford University - USA (SULP - Baja Presión y SUHP - Alta Presión), y King Abdullah University of Science and Technology - Arabia Saudita (KAUST). Así mismo se analizaron y compararon los datos de dos Máquinas de Compresión Rápida (RCMs): NUI Galway - Irlanda (NUIG RCM) y de University of Connecticut - USA (UConn). Los RCMs al igual que los tubos de choque, se utilizan para la validación de mecanismos cinéticos. Estos simulan la compresión de un motor mono cilíndrico de combustión interna usando pistones para comprimir la mezcla gaseosa de combustible y oxidante el cual es generalmente aire [21]. En el ANEXO H se pueden observar las diferencias de los diseños y parámetros de prueba de los diferentes dispositivos nombrados anteriormente.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Dependencia en la Presión

A continuación se muestra la variación del  $\tau_{ign}$  al variar la presión para riquezas de 0,5, 1 y 2. (Figura 6, Figura 7 y Figura 8), así como comparaciones con los mecanismos cinéticos Aramco 1.3 (original) y Aramco 56.27 (modificado) (NUI Galway). Como se espera, en todos los casos, las mediciones llevadas a cabo a mayores presiones llevan a tiempo de retraso de ignición más rápidos. Se puede inferir que la reactividad aumenta con la presión a cualquier riqueza de combustible, y a cualquier nivel de dilución presentada en el estudio. Al aumentar la presión también lo hace la concentración absoluta de los reactivos, resultando en un aumento de las colisiones moleculares y por ende de la reactividad.

Para poder deducir las posibles diferencias entre datos calculados y experimentales, es necesario analizar cómo se realizaron ambos procedimientos. Los cálculos del modelo se realizan generalmente con un volumen constante. Si el tubo de choque fuera un reactor ideal con volumen constante, entonces aun con la energía liberada en el proceso durante la ignición, la presión modelada y la medida en el tubo de choque tendrían el mismo nivel durante el primer aumento, durante la ignición y la misma disminución final [22]. Sin embargo, los resultados arrojaron que la ignición en los experimentos ocurría antes que la predicha por los mecanismos. Experimentalmente se observó que al aumentar la presión, aumento el ruido de la señal de transmisión de presión, lo cual pudo generar incertidumbre en los datos registrados. Algunas consideraciones que se tomaron en el análisis termodinámico fueron:

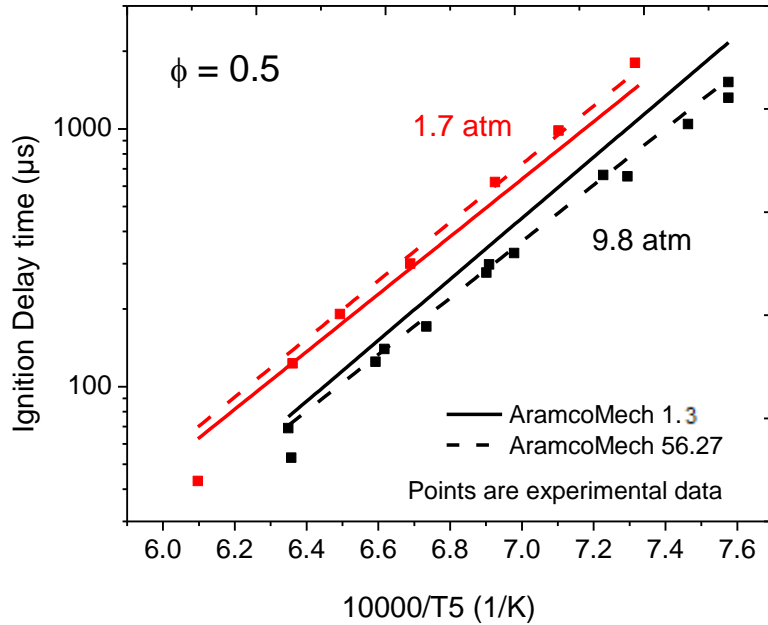
- ✓ A altas presiones, es muy importante tener en cuenta que el coeficiente de compresibilidad  $z$  es diferente a 1, entonces los cálculos de las propiedades de la onda de choque reflejada utilizando las relaciones de un gas ideal podrían estar erradas [23].

- ✓ Mediante el estudio de los efectos de los gases reales en pruebas en altas presiones realizado por Davidson y Hanson [24] se concluyó que el comportamiento termodinámico del gas amortiguador (Argón) es el que domina los cálculos de los parámetros medidos en la velocidad de la onda y de la presión de llenado .
- ✓ En otro trabajo realizado por Davidson et al. [25] se determinó que la ecuación de Peng-Robinson es la más adecuada para determinar el comportamiento en el tubo de choque a altas presiones.

### 3.1.1. Riqueza de $\Phi=0,5$

En la Figura 6 se puede observar que sin importar la presión ambos mecanismos predicen adecuadamente los tiempos de retraso de ignición a altas temperaturas (1450-1600 K), sin embargo a bajas temperaturas (1300-1450 K) el mecanismo Aramco\_mech56.27 predice mejor los  $\tau_{ign}$ . Se pudo observar que ambos mecanismos predicen  $\tau_{ign}$  más grandes que los reales, es decir se predicen igniciones más lentas que las experimentales.

Figura 6. Influencia de la presión en el  $\tau_{ign}$  del propeno para mezclas No.10 y 11 con presión de 2 atm y 10 atm respectivamente.  $\Phi = 0.5$ , diluido en 95.56% en Argón.

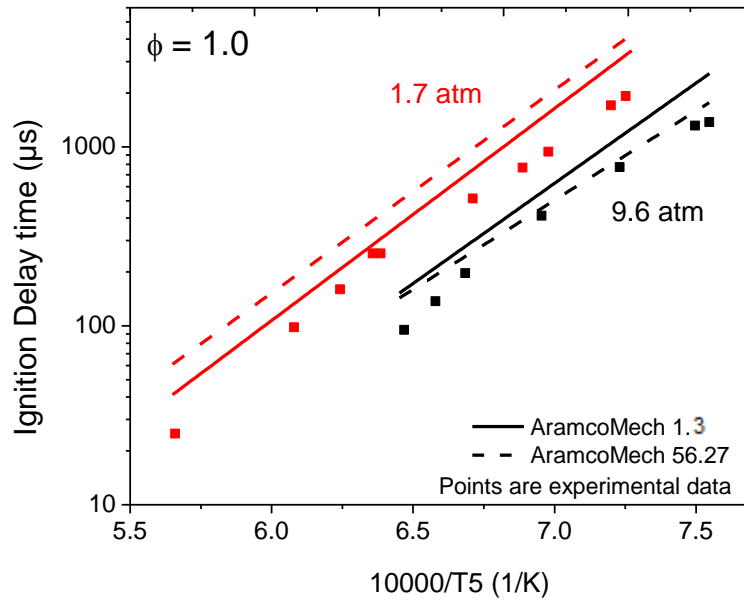


Fuente: Autor.

### 3.1.2. Riqueza de $\Phi=1,0$ y $\Phi=2,0$

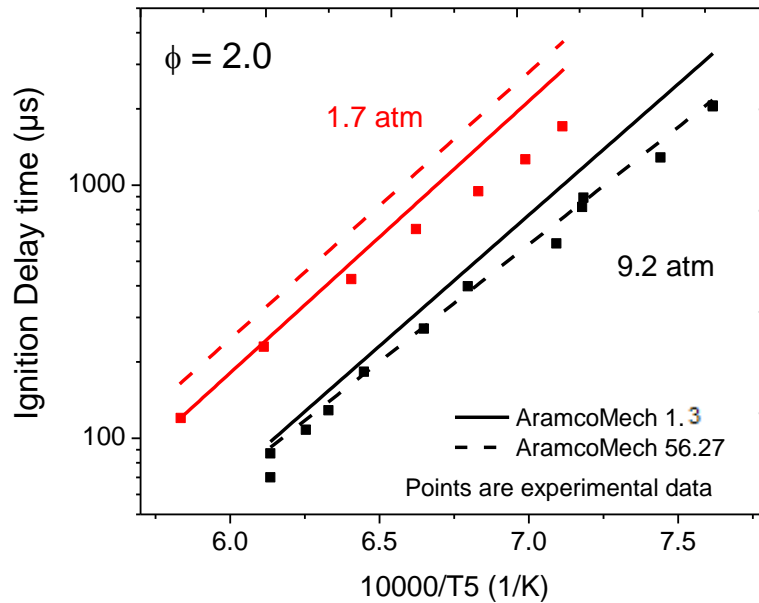
En la Figura 7 para  $\Phi=1$  y la Figura 8 para  $\Phi=2$  se puede inferir que para niveles de riqueza superiores Aramco 1.3 presenta una mejor predicción para presiones bajas y Aramco 56.27 para presiones altas, sin importar el rango de temperaturas. Debido a que los valores experimentales obtenidos por el tubo de choque son menores a los predichos por ambos modelos, ambos modelos tienden a predecir valores de  $\tau_{ign}$  más lentos que los reales.

Figura 7. Influencia de la presión en el  $\tau_{ign}$  del propeno para mezclas No. 6 y 7 con presión de 2 y 10 atm respectivamente.  $\Phi = 1$ , diluido en 95.111% en Argón.



Fuente: Autor.

Figura 8. Influencia de la presión en el  $\tau_{ign}$  del propeno para mezclas No. 8 y 9 con presión de 2 y 10 atm respectivamente.  $\Phi = 2$ , diluido en 94.22% en Argón.



Fuente: Autor.

## 3.2. Influencia de la Riqueza en la Combustión de Propeno

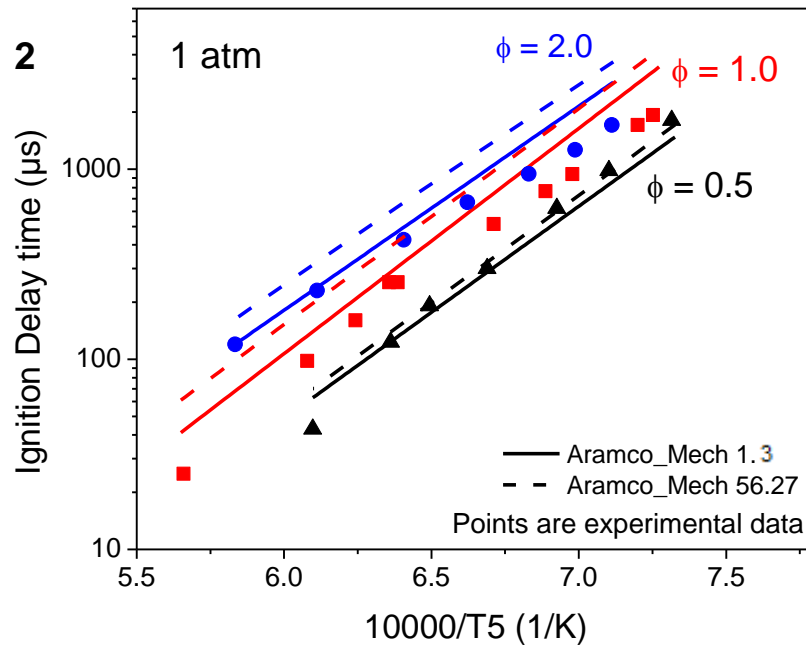
A continuación se muestra la variación del  $\tau_{ign}$  al variar la riqueza de la mezcla.

### 3.2.1. Presión de 1 atm

En la Figura 9 se puede observar que para mezclas con una riqueza de  $\phi = 0,5$ , se exhiben tiempos de ignición más rápidos que los que se obtienen con mezclas de riqueza de  $\phi = 1$  y 2. Esto se debe a que cuando  $\phi = 0,5$ , hay exceso de oxígeno lo cual hace posible que se lleve a cabo la combustión completa del propeno, mientras que al aumentar la relación de riqueza ( $\phi = 1$  y 2), el oxígeno suministrado no logra ser suficiente para poder oxidar completamente el combustible, entonces la combustión es parcial o incompleta. Es decir, el rendimiento de la combustión máximo se consigue al introducir un exceso de aire. Hace falta aclarar que este exceso no debe ser tan grande pues esto reduciría la temperatura de combustión y aumentaría la cantidad de energía disipada sin utilizar.

Se puede observar además que el efecto que tiene la riqueza de la mezcla sobre el tiempo de retraso de ignición aumenta con la temperatura. Para riquezas bajas, ambos modelos predicen adecuadamente el tiempo de ignición. Para riquezas altas el modelo Aramco\_Mech 1.3 se adecua mejor a los tiempos de ignición.

Figura 9. Influencia de la riqueza de la mezcla en el  $\tau_{ign}$  del propeno para mezclas No. 10, 6 y 8 con  $\Phi = 0.5, 1$  y  $2$  respectivamente. Presión de 2 atm.

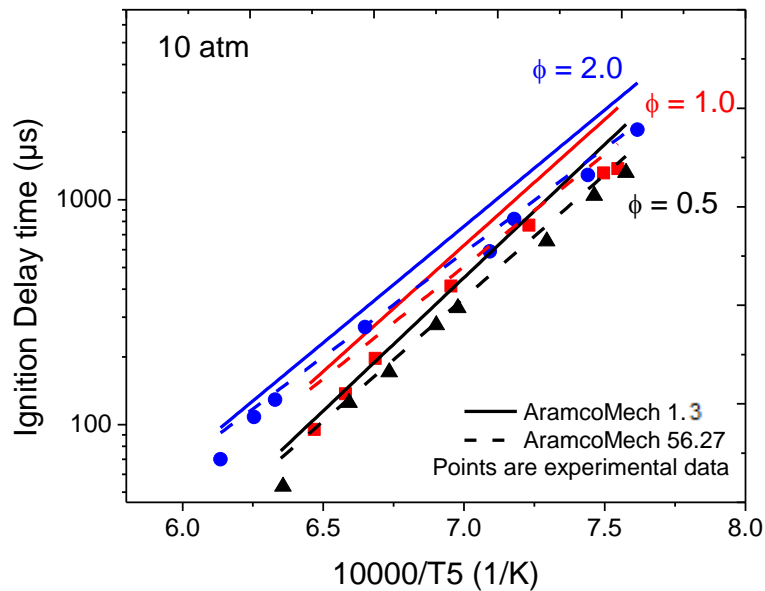


Fuente: Autor.

### 3.2.2. Presión de 10 atm

En la Figura 10 se puede observar que a altas presiones, la riqueza de la mezcla tiene poca influencia sobre el tiempo de ignición. Para determinar la influencia que tiene la riqueza con los tiempos de ignición al variar la temperatura, se deben considerar los datos obtenidos con los RCM y con otros tubos de choque a 10 atm los cuales proporcionan temperaturas más altas. En la comparación hecha por Burke et al. [20], se utilizan datos de altas presiones obtenidas con los RCM y tubos de choque, y se pudo observar que la influencia de la riqueza a altas presiones aumenta a medida que disminuye la temperatura.

Figura 10. Influencia de la riqueza de la mezcla en el  $\tau_{ign}$  del propano para mezclas No.11, 7 y 9 con  $\Phi = 0,5, 1$  y  $2$  respectivamente. Presión de 10 atm.



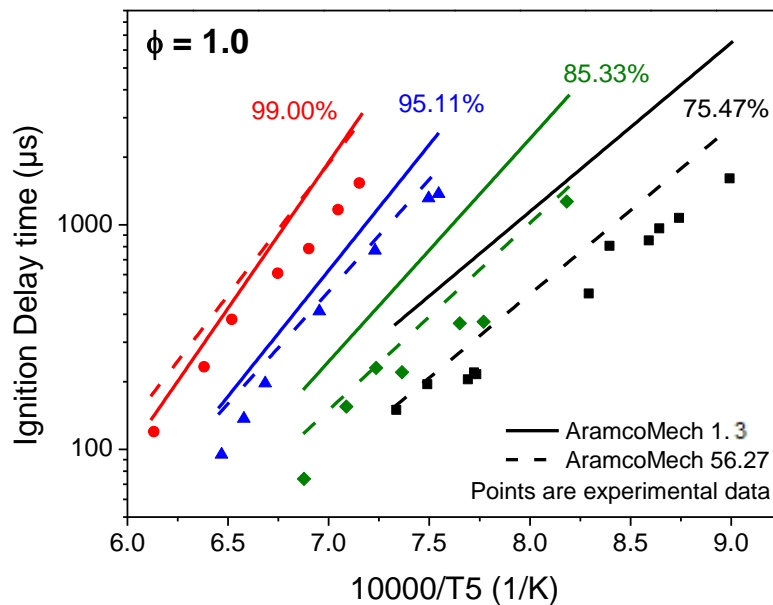
Fuente: Autor.

### 3.3. Efecto de la Dilución

Mezclas que poseen la misma riqueza, y condiciones experimentales con la misma presión pueden diferir de sus tiempos de ignición si son diluidas a diferentes proporciones la Figura 11 muestra la comparación entre el tiempo de ignición de mezclas estequiométricas, diluidas en 75,47%, 85,33%, 95,11%, y 99,00% en argón. Como se esperaba los resultados indican que mezclas con altas diluciones en argón presentan tiempos de ignición más grandes, por ende la reactividad en ella es menor. Esto se debe a que a menores niveles de dilución, mayor es la concentración de la mezcla en la zona de reacción, y mayor serán las colisiones moleculares que den lugar a la combustión. El mecanismo Aramco\_Mech 1.3 disminuye su capacidad de predecir significativamente los tiempos a medida que disminuye la dilución de la mezcla en argón. Aramco\_Mech56.27 posee una predicción adecuada a niveles intermedios y bajos de dilución entre 75,47%, 85,33% y 95,11%. En este experimento, la diferencia

entre los valores del modelo y los datos experimentales se puede atribuir a imprecisiones en los coeficientes de velocidad de reacción o datos termoquímicos de los modelos utilizados. El trabajo de Herbon et al. (2003) [26], ha indicado que parte de esta variación en los valores de equilibrio parcial de productos de combustión pueden atribuirse a errores en el valor que se utiliza para el calor de la formación de radicales OH\*.

Figura 11. Influencia de la dilución de la mezcla en el  $\tau_{ign}$  en las Mezclas 12, 6, 4, 1 de niveles de dilución de 99,00%, 95,11%, 85,33% y 75,47% en Argón. Presión de 2 atm y a  $\Phi = 1$ .



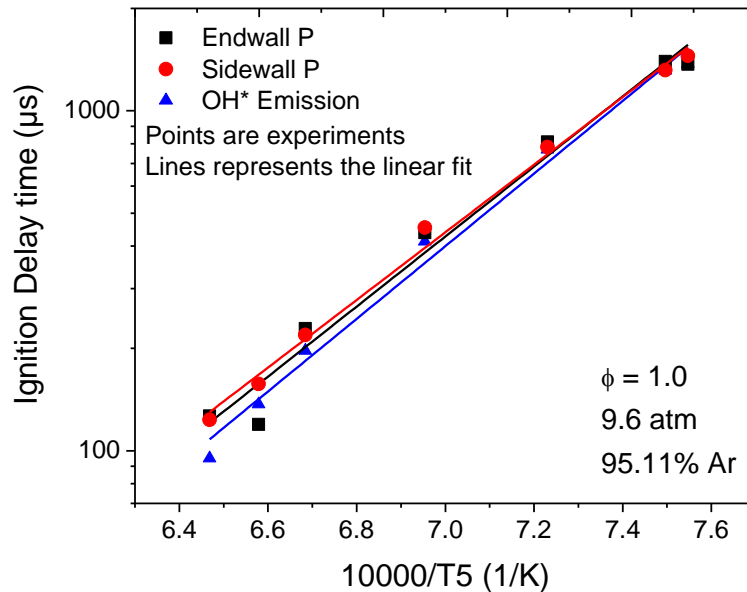
Fuente: Autor.

### 3.4. El Uso de Diferentes Parámetros de Medición

El tiempo de ignición se midió utilizando diferentes métodos, incluyendo el uso de emisión de radicales OH\* en la pared lateral del tubo como indicador del proceso de ignición, pero también se utilizaron las presiones en las pared lateral y final del tubo. La Figura 12 compara aquellas observaciones. Los resultados indican que estas técnicas concuerdan muy bien a bajas temperaturas, aunque presentan una

leve discrepancia a altas temperaturas. Este fenómeno podría ser analizado en estudios futuros. Petersen [27], analiza las implicaciones asociadas de los diagnósticos evaluados en la pared final y lateral del tubo para mezclas diluidas y no diluidas. Usando un modelo óptico analítico, Petersen muestra que el medir el tiempo de ignición con la pared final del tubo lleva a tiempos más largos, debido a la convolución de la intensidad de la señal inicial con la emisión de la ignición en la pared final. Mediciones en la pared final del tubo son mejores para mediciones de alta concentración de combustible (> 3% vol.). Un efecto de las altas presiones en los métodos de medición, es que puede aumentar el calor transferido de las paredes del tubo de choque. El aumento en la temperatura de la superficie del tubo podría tener un serio impacto en la sensibilidad de la instrumentación ubicada en las paredes.

Figura 12. Comparación del tiempo de retraso de ignición usando diferentes técnicas de medición.



Fuente: Autor.

Los resultados obtenidos en el tubo de choque y en CHEMKIN se encuentran tabulados en el ANEXO I.

### **3.5. Análisis de Incertidumbres en el Método de Validación de Mecanismos Cinéticos**

#### **3.5.1. Efecto de la Capa Limite en la Temperatura del Choque**

Los parámetros de estudio se ven modificados por la formación de una capa límite detrás de los choques reflejados e incidente. Los efectos de la capa límite son inevitables, aunque es posible reducirlos. Se puede reducir al aumentar el diámetro del tubo de choque, aumentar la presión del gas de prueba o disminuir el tiempo de prueba de medición. El efecto también es función de la presión  $P_1$ . Para diámetros de 6 inch (15 cm) puede haber un cambio de temperatura atribuido al efecto en la capa límite sobre 1 ms de tiempo de prueba de menos de 15 K. El aumento en temperatura debido al efecto de capa límite también puede afectar dramáticamente la energía de activación del tiempo de ignición. Se pueden presentar errores sustanciales de la energía de activación mayores de 6 kcal/mol [28].

#### **3.5.2. Efecto de las Impurezas en las Mediciones**

Las impurezas en la mezcla inicial o del tubo de choque pueden llevar a efectos en los tiempos de retraso de ignición. Estas impurezas pueden provenir de productos no deseados de la combustión de experimentos previos, o de restos quemados del diafragma. Se ha comprobado que las impurezas afectan la combustión dependiendo del combustible que se utilice. Combustibles tales como etileno, acetileno e hidrógeno son fuertemente afectados por la adición de impurezas [29], mientras que las dispersiones en hidrocarburos más pesados no se ven dominadas por las impurezas en el tubo de choque. Aunque el propeno es más pesado que el acetileno y el etileno, este también es de la familia de los alquenos al igual que el etileno. Es por esto que no se deben despreciar los efectos de las impurezas en el experimento.

### **3.5.3. Incertidumbres en las Velocidades y Errores en la Temperatura de la Onda de Choque Reflejada $T_5$**

El método para hallar la velocidad se basa en que la onda es una onda de choque normal, lo cual es válido si el choque se da lo suficientemente alejado del diafragma. Sin embargo la incertidumbre de las mediciones de la velocidad, se ven cuando la idealidad de la propagación constante de la onda de choque a través del tubo se ven afectadas por efectos de la viscosidad, ruptura imperfecta del diafragma y aceleración de la onda de choque debida a la liberación de energía en la mezcla reactiva. Estos factores pueden llevar a una velocidad de choque axial no uniforme. Esta variación se puede tener en cuenta al medir la velocidad en diferentes puntos del tubo de choque. La temperatura  $T_5$  es muy importante para realizar los análisis de tiempo de retraso de ignición [30]. En el estudio realizado por Petersen [27] se demuestra que espaciados largos entre cada transductor proveen menos incertidumbre en la velocidad medida, y por ende menos incertidumbre en la temperatura  $T_5$ . Dicha incertidumbre es de  $\pm 10$  K [29].

### **3.5.4. Relajación Vibracional**

El aumento repentino de la temperatura genera un desequilibrio del sistema de oscilación vibracional de las moléculas, lo cual puede generar incertidumbre en las mediciones de la temperatura y en los estados de energía de las especies oscilante. Existen bastantes estudios que tratan sobre la característica de relajación vibracionales en las moléculas en los tubos de choque [31] [32]. La relajación vibracional es inversa a la presión, entonces a elevadas presiones este efecto disminuye. Para mejorar el rendimiento del tubo de choque, el experimento se realiza con argón en vez de nitrógeno al utilizar un gas monoatómico en vez de uno diatómico.

### **3.5.5. Efecto de la Estructura del Choque**

Se asume que la onda de choque es infinitamente delgada y plana. Sin embargo los efectos del gas real hacen que esta tenga un espesor finito, y los efectos viscosos y la formación no ideal agregan una curvatura a la onda. El espesor de la onda de choque es inversamente proporcional a la densidad del fluido, y por ende a la presión. Altas presiones llevan a ondas de choque más delgadas. Sin embargo se ha demostrado que no hay efecto de la temperatura con el espesor de la onda. La desviación de la curvatura medida con la teórica se puede deber a la no idealidad en la ruptura del diafragma y de la formación del choque, como lo demostró Liepmann and Bowman [33]. En general la onda de choque se vuelve más plana a medida que esta se aleja del puerto del diafragma.

### **3.5.6. Efecto de la Bifurcación de la Onda de Choque**

Dependiendo del número de mach de la onda de choque incidente y la composición del gas; la interacción entre la onda reflejada y la capa límite en un tubo de choque puede llevar a la separación de la capa límite y a la bifurcación de la onda reflejada. La bifurcación fue observada por primera vez en las imágenes de Mark [34] y Strehlow y Cohen [35], y desde entonces se ha estudiado este fenómeno [36] [37] [38]. Todos los estudios indican que la probabilidad de bifurcación aumenta al aumentar la concentración de átomos diatómicos o poli atómicos en la mezcla. Esta es una razón más por la cual se utiliza Argón en vez de nitrógeno.

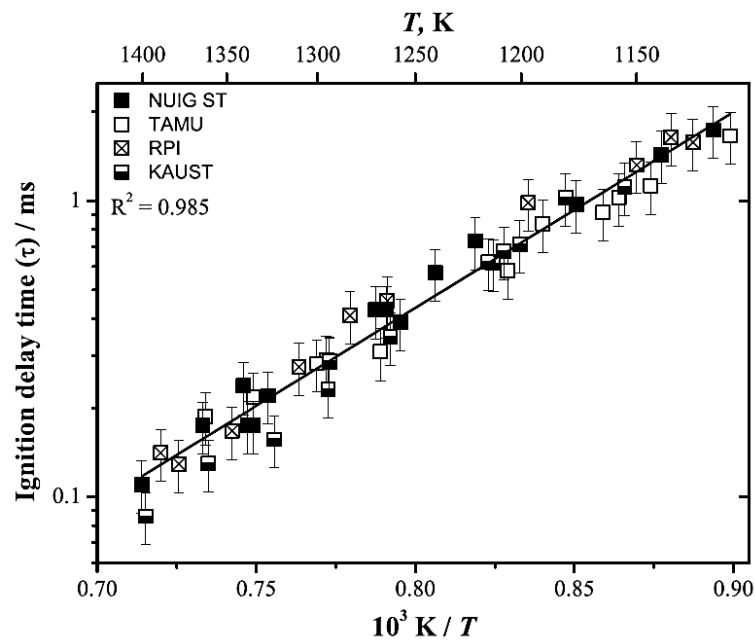
## **3.6. Comparación entre los Diferentes Equipos**

Los experimentos realizados por Burke et al. [20] se llevaron a cabo a condiciones comunes con el fin de facilitar el proceso de comparación. La Figura 13 compara el  $\tau_{ign}$  para diferentes tubos de choque. Se puede observar que existe un evidente acuerdo entre los resultados obtenidos en los diferentes tubos de choque. Se

observó una desviación típica de aproximadamente 15% lo que demuestra que el tubo de choque es una herramienta con alta repetitividad y reproductibilidad. Aquellas mediciones con altas dispersiones se dieron probablemente a errores sistemáticos en la experimentación y a las condiciones calculadas posteriores a la onda reflejada.

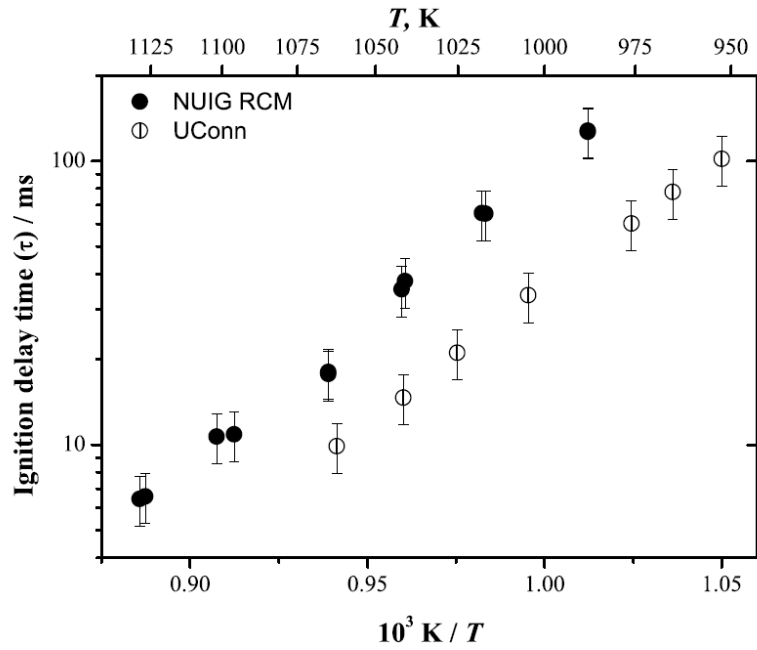
En la Figura 15 se puede observar que los datos de tiempo de retraso de ignición para los dos RCM estudiados (NUI Galway y UConn) difieren significativamente. Se puede inferir que el RCM de NUI Galway exhibe una pérdida de calor mayor, lo que hace que se presenten  $\tau_{ign}$  más largos que los obtenidos por UConn. A diferencia de los tubos de choque las máquinas de compresión rápida o RCM se diseñan diferente (diferentes diseños de pistón) así que pueden haber diferencia en los resultados debido a que cada una de estas puede presentar pérdidas de calor diferentes.

Figura 13. Comparación de los tiempos de ignición para diferentes tubos de choque. Presión de 10 atm.  $\Phi = 1$ , Línea: arreglo lineal.



Fuente: [20].

Figura 14. Comparación de Tiempos de Retraso de Ignición para diferentes RCM.  $C_3H_6 - 12\% O_2, \phi=1$ , presión de 10 atm.



Fuente: [20].

Este trabajo de investigación fue publicado en la revista *Combustion and Flame* en su volumen 162 en Septiembre de 2014 y tiene como título “*An experimental and modeling study of Propene Oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements*”.

#### 4. CONCLUSIONES

Aramco\_Mech 1.3 comprobó ser un mecanismo bastante eficiente para la predicción de tiempos de retraso de ignición para mezclas de propeno. Sus predicciones son buenas en condiciones de riquezas de  $\phi=0,5$  solo a altas temperaturas, a condiciones de riquezas rica de  $\phi=1$  y 2 a bajas presiones, y a altas diluciones. Sus predicciones de  $\tau_{ign}$  tienden a ser más lentas que las reales.

Aramco\_Mech 56.27 comprobó ser también un mecanismo bastante eficiente. Sus predicciones son buenas en condiciones de riquezas de  $\phi=0,5$ , a condiciones de riquezas de  $\phi=1$  y 2 a altas presiones, y a cualquier nivel de dilución. Sus predicciones de  $\tau_{ign}$  tienden a ser mas lentas que las reales.

El mecanismo Aramco\_Mech 56.27 demostró predecir con mayor exactitud más condiciones de mezcla que Aramco\_Mech 1.3.

Las comparaciones realizadas a varios tubos de choque comprueban que el tubo de choque es un método bastante confiable, con alta repetitividad en sus experimentos y exactitud, lo cual lleva a que sea una de las herramientas más utilizadas en la validación de mecanismos cinéticos.

## 5. RECOMENDACIONES

Se debe tener cuidado, y mantener un estado de alta pureza en el tubo de choque para evitar que los resultados presenten grandes dispersiones en los datos experimentales.

Aunque RGFROSH calcula las condiciones detrás de la onda incidente teniendo en cuenta los efectos de gases reales, es importante tener en cuenta estos efectos.

Se debe controlar y revisar periódicamente la calibración de los sensores PCB de presión y amplificadores de voltaje. Estos pueden generar imprecisión en los datos por la diferencia de sensibilidad de cada uno.

## BIBLIOGRAFÍA

- Aul, C. J. (2009). An Experimental Study Into The Ignition Of Methane And Ethane Blends In A New Shock-Tube Facility. Texas A&M University.
- Burcat, A., & Radhakrishnan, K. (1985). High Temperature Oxidation of Propene, 169, 157–169.
- Burke, S. M., Burke, U., Mc Donagh, R., Mathieu, O., Osorio, I., Keesee, C., Curran, H. J. (2015). An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements. *Combustion and Flame*, 162(2), 296–314. doi:10.1016/j.combustflame.2014.07.032
- Petersen, E. L., Hall, J. M., Smith, S. D., de Vries, J., Amadio, A. R., & Crofton, M. W. (2007). Ignition of Lean Methane-Based Fuel Blends at Gas Turbine Pressures. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. doi:10.1115/1.2720543
- Qin, Z., Yang, H., & Gardiner, W. C. (2001). Measurement and modeling of shock-tube ignition delay for propene. *Combustion and Flame*, 124(1-2), 246–254.
- Reaction Design. (2008). Chemkin PRO Tutorial Manual. San Diego: Reaction Design.
- Rotavera, B. (2009). Chemiluminescence and Ignition Delay Time Measurements Of C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> Oxidation In O<sub>2</sub>-Ar Behind Reflected Shock Waves. Texas A&M.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Wood Mackenzey, "Propylene capacity expected to increase to 165 MT by 2030," 2014. [Online]. Available: <http://www.woodmac.com/public/media-centre/content/12524900>. [Accessed: 04-Dec-2014].
- [2] Intratec Solutions LLC, "Propylene from Methanol," 2013.
- [3] S. M. Burke, W. Metcalfe, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, F. M. Haas, J. Santner, F. L. Dryer, and H. J. Curran, "An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 1: Speciation measurements in jet-stirred and flow reactors," *Combust. Flame*, vol. 161, no. 11, pp. 2765–2784, Nov. 2014.
- [4] Z. Qin, H. Yang, and W. C. Gardiner, "Measurement and modeling of shock-tube ignition delay for propene," *Combust. Flame*, vol. 124, no. 1–2, pp. 246–254, 2001.
- [5] C. K. Westbrook, W. J. Pitz, and H. J. Curran, "Chemical kinetic modeling study of the effects of oxygenated hydrocarbons on soot emissions from diesel engines.," *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, no. 21, pp. 6912–6922, 2006.
- [6] M. V. Petrova and F. A. Williams, "A small detailed chemical-kinetic mechanism for hydrocarbon combustion," *Combust. Flame*, vol. 144, pp. 526–544, 2006.
- [7] E. Schultz and J. Shepherd, "Validation of Detailed Reaction Mechanisms for Detonation Simulation". Tesis doctoral. California Institute of Technology. 2000.
- [8] I. Martinez, *Termodinámica Básica y Aplicada*, 1era ed. Madrid: Dossat, 1992. Cap. 15, pp. 255.
- [9] Y. A. Cengel and J. M. Cimbala, *Mecánica de fluidos. Fundamentos y Aplicaciones*, 1era ed. Mexico D.F., 2006. Cap. 15, pp. 817.
- [10] R. Chang, *Química*, 9na ed. Mexico: MacGraw-Hill, 2007. Cap. 13, pp. 531.
- [11] E. L. Petersen, M. Röhrig, D. F. Davidson, R. K. Hanson, and C. T. Bowman, "High-pressure methane oxidation behind reflected shock waves," *Symp. Combust.*, vol. 26, pp. 799–806, 1996.
- [12] R. L. Belford and R. A. Strehlow, "Shock Tube Technique in Chemical Kinetics," *Annu. Rev. of Physical Chem.*, vol. 20, pp. 247–273, 1969.

- [13] B. Rotavera, "Chemiluminescence and Ignition Delay Time Measurements Of C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> Oxidation In O<sub>2</sub>-Ar Behind Reflected Shock Waves". Tesis doctoral. Texas A&M University, 2009.
- [14] N. Donato, "OH\* Chemiluminescence: Pressure Dependence of O + H + M = OH\* + M". Tesis doctoral. Texas A&M University, 2009.
- [15] E. L. Petersen, J. M. Hall, S. D. Smith, J. de Vries, A. R. Amadio, and M. W. Crofton, "Ignition of Lean Methane-Based Fuel Blends at Gas Turbine Pressures," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol. 129. p. 937, 2007.
- [16] B. Rotavera, A. Amadio, V. Antonovski, and E. Petersen, "New Approaches for Fundamental Rocket Injector Studies Using a Shock Tube," in *AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, 2006, vol. 42, p. 9.
- [17] A. Burcat and K. Radhakrishnan, "High Temperature Oxidation of Propene," vol. 169, pp. 157–169, 1985.
- [18] "Petersen Research Group - High Pressure Shock Tube Facility." [Online]. Available: <http://petersengroup.tamu.edu/facilities/highpressureshocktubefacility.html>. [Accessed: 24-Apr-2015].
- [19] C. J. Aul, "An Experimental Study Into The Ignition Of Methane And Ethane Blends In A New Shock-Tube Facility". Tesis doctoral. Texas A&M University, 2009.
- [20] S. M. Burke, U. Burke, R. Mc Donagh, O. Mathieu, I. Osorio, C. Keesee, A. Morones, E. L. Petersen, W. Wang, T. A. DeVerter, M. A. Oehlschlaeger, B. Rhodes, R. K. Hanson, D. F. Davidson, B. W. Weber, C.-J. Sung, J. Santner, Y. Ju, F. M. Haas, F. L. Dryer, E. N. Volkov, E. J. K. Nilsson, A. A. Konnov, M. Alrefae, F. Khaled, A. Farooq, P. Dirrenberger, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, and H. J. Curran, "An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements," *Combust. Flame*, vol. 162, no. 2, pp. 296–314, Feb. 2015.
- [21] National University of Irland-Galway, "Rapid Compression Machine (RCM)," *Simulating an Internal Combustion Engine*, 2005. [Online]. Available: <http://www.nuigalway.ie/chem/rapidcm.htm>. [Accessed: 20-Feb-2015].
- [22] D. F. Davidson and R. K. Hanson, "Interpreting shock tube ignition data," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 36, no. 9, pp. 510–523, 2004.

- [23] G. J. Van Wylen, R. E. Sonntag, and A. Dybbs, "Fundamentals of Classical Thermodynamics (2nd Edition)," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 42, no. 2. p. 522, 1975.
- [24] D. F. Davidson and R. K. Hanson, "Real-Gas Corrections in Shock-Tube Studies At High-Pressures," *Isr. J. Chem.*, vol. 36, no. #3Stanford Univ,Dept Mech Engn,High Temp Gasdynam Lab/Stanford//Ca/94305 ; Stanford Univ,Dept Mech Engn,High Temp Gasdynam Lab/Stanford//Ca/94305 English Article Bibliography Items: 15 Number of times cited: 1 (c) 1999 Inst. For Sci. Info, pp. 321–326, 1996.
- [25] D. F. Davidson, R. Bates, E. L. Petersen, and R. K. Hanson, "Shock tube measurements of the equation of state of argon," *Int. J. Thermophys.*, vol. 19, no. 6, pp. 1585–1594, 1998.
- [26] J. T. Herbon, R. K. Hanson, D. M. Golden, and C. T. Bowman, "A shock tube study of the enthalpy of formation of OH," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 29, no. 1. pp. 1201–1208, 2002.
- [27] E. L. Petersen, "Interpreting Endwall and Sidewall Measurements in Shock-Tube Ignition Studies," *Combustion Science and Technology*, vol. 181. pp. 1123–1144, 2009.
- [28] E. L. Petersen and R. K. Hanson, "Nonideal effects behind reflected shock waves in a high-pressure shock tube," *Shock Waves*, vol. 10, no. 6. pp. 405–420, 2001.
- [29] E. L. Petersen, M. J. A. Rickard, M. W. Crofton, E. D. Abbey, M. J. Traum, and D. M. Kalitan, "A facility for gas- and condensed-phase measurements behind shock waves," *Measurement Science and Technology*, vol. 16. pp. 1716–1729, 2005.
- [30] A. G. Gaydon, G. H. Kimbell, and H. B. Palmer, "A Shock-Tube Study of the Kinetics of Decomposition of Sulphur Dioxide," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 276, no. 1367. pp. 461–474, 1963.
- [31] V. Blackman, "Vibrational relaxation in oxygen and nitrogen," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 1, no. 01. p. 61, 1956.
- [32] A. G. Gaydon and I. R. Hurlle, "Measurement of times of vibrational relaxation and dissociation behind shock waves in N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, air, CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>," *Symp. Combust.*, vol. 8, no. 1, pp. 309–318, 1991.

- [33] H. W. Liepmann, "The rise and fall of ideas in turbulence," *Am. Sci.*, vol. 67, pp. 221–228, 1979.
- [34] H. Mark, "The Interaction of a Reflected Shock Wave with the Boundary Layer in a Shock Tube," *NACA Tech. Memo. 1418*, 1958.
- [35] Strehlow, R.A. and Cohen, A., "Limitations of the Reflected Shock Technique for Studying Fast Chemical Reactions and Its Application to the Observation of Relaxation in Nitrogen and Oxygen," *J. Chem. Phys.*, vol. 30, no. 1, p. 257, 1959.
- [36] M. G. Nishida, M. and Lee, "Reflected Shock/Side Boundary Layer Interaction in a Shock Tube," in *Proceedings of the 20th International Symposium on Shock Waves*, 1996, pp. 705–710.
- [37] W. D. Wilson, G. J., Sharma, S. P., and Gillespie, "Time-Dependent Simulation of Reflected-Shock/Boundary Layer Interaction in Shock Tubes," in *Proceedings of the 19th International Symposium on Shock Waves*, 1995, pp. 439–444.
- [38] H. Kleine, H. Lyakhov, V. N., Gvozdeva, L. G., and Gronig, "Bifurcation of a Reflected Shock Wave in a Shock Tube," in *Shock Waves - Proceedings of the 18th International Symposium on Shock Waves*, 1992, p. 261266.
- [39] M. D. Salas, "The curious events leading to the theory of shock waves," *Shock Waves*, vol. 16, pp. 477–487, 2007.
- [40] Reaction Design, *Chemkin PRO Tutorial Manual*. San Diego: Reaction Design, 2008.
- [41] F. A. Williams, *Combustion Theory*, 2da ed. Redwood City: Addison-Wesley Publishing Company, 1985. Cap. 8, pp. 265.
- [42] A. R. Amadio, M. W. Crofton, and E. L. Petersen, "Test-time extension behind reflected shock waves using CO<sub>2</sub>-He and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-He driver mixtures," *Shock Waves*, vol. 16, p. 157, 2006.

## ANEXOS

### ANEXO A. TERMODINÁMICA DE LAS ONDAS DE CHOQUE

La velocidad con la cual un medio gaseoso, puede responder a los cambios de condiciones se describe mediante la velocidad del sonido  $a$ :

$$a = \left( \frac{dP}{d\rho} \right)_s^{0.5}$$

La velocidad del sonido se puede describir físicamente como la velocidad a la cual las partículas (moléculas o átomos) responden a perturbaciones provenientes. Según la relación de Gibbs, asumiendo que el proceso es unidimensional, y que el medio se comporta como un gas ideal, las ecuaciones de masa y momentum demuestran que:

$$\left( \frac{dP}{d\rho} \right)_s^{0.5} = \left( \frac{P\gamma}{\rho} \right)^{0.5}$$

Para un gas ideal:

$$\left( \frac{dP}{d\rho} \right)_s^{0.5} = (\gamma RT)^{0.5}$$

La fuerza de la onda de choque se define con el número de Mach, el cual consiste en la relación entre la velocidad del objeto (onda de choque) con la velocidad de la luz en el medio en el cual el objeto viaja [9].

$$M = \frac{V}{a} = \frac{\text{Velocidad de la onda de choque}}{\text{Gas de Prueba}} = \frac{V}{(\gamma RT)^{0.5}}$$

## ANEXO B. ECUACIONES DE RANKINE - HUGONIOT

Con el objetivo de predecir las condiciones termodinámicas del tubo de choque, se asume que las ondas son planas y se simplifica a un sistema unidimensional. Al suponer esto se utilizan las ecuaciones de Rankine-Hugoniot, las cuales describen los estados termodinámicos de ambos lados de la onda de choque. Con la solución de estas ecuaciones, se puede determinar con alta precisión las condiciones de temperatura y presión. Para ello se necesita saber el número Mach y la Coeficiente de dilatación adiabática  $\gamma$  ( $C_p / C_v$ ). Un trabajo bastante detallado es el realizado por M. D. Salas en la historia de la teoría de ondas de choque con los trabajos de William John Macquorn Rankine and Pierre Henri Hugoniot [39]. Se asume que:

- Propagación en un gas ideal.
- Los calores específicos no varían ( $C_p$  y  $C_v$ ).
- El proceso se considera adiabático.
- Transferencia de calor despreciable (poca área y poco tiempo para que se transfiera).

Siendo  $M_1$  el número de Mach para la onda Incidente, y  $M_5$  para la onda Reflejada se tiene que:

$$\frac{P_5}{P_1} = \left\{ \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \right\} \left\{ \frac{(3\gamma - 1)M_1^2 - 2(\gamma - 1)}{(\gamma - 1)M_1^2 + 2} \right\}$$

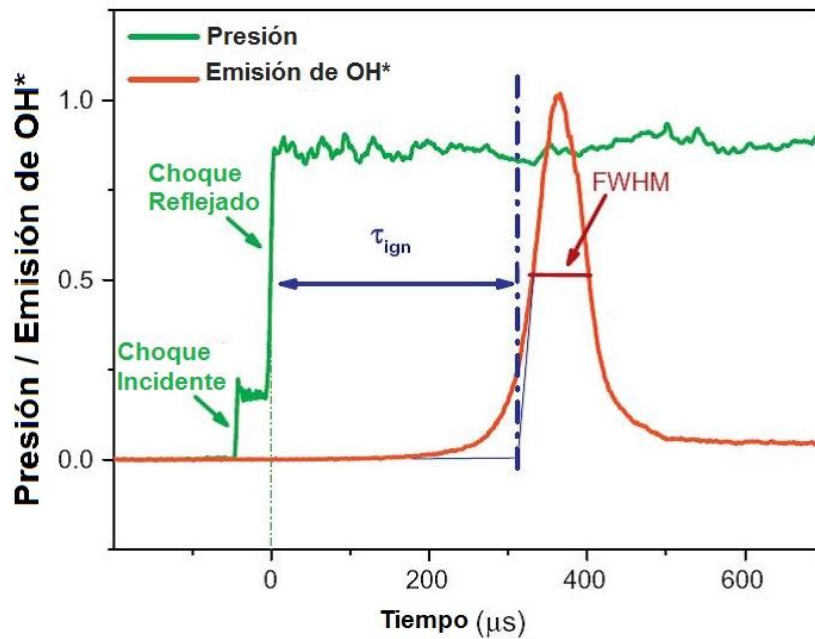
$$\frac{T_5}{T_1} = \left\{ \frac{[2(\gamma - 1)M_1^2 + (3 - \gamma)][(3\gamma - 1)M_1^2 - 2(\gamma - 1)]}{(\gamma + 1)^2 M_1^2} \right\}$$

A partir de estas relaciones unidimensionales, se puede concluir que las condiciones termodinámicas en el tubo de choque dependen estrictamente del Coeficiente de dilatación adiabática  $\gamma$  y del número de Mach  $M$  [15] [13].

## ANEXO C. DEFINICIÓN DEL TIEMPO DE IGNICIÓN.

El tiempo de retraso de ignición es el tiempo en el que se produce una máxima formación de radicales  $\text{OH}^*$  (Figura 15). Existen bastantes formas de definir el  $\tau_{ign}$  para aplicaciones en la combustión. Por ejemplo, a menudo se define como el tiempo máximo de aparición de determinadas concentraciones de especies, el momento en que se produce una tasa de aumento de la temperatura, o el momento en que se divisa por primera vez una salida luminosa del sistema, entre muchas otras [40]. Los datos experimentales reportados pueden variar significativamente, dependiendo de qué definición fue utilizada en dichos experimentos [41].

Figura 15. Grafica de los resultados experimentales de los historiales de presión y emisión de  $\text{OH}^*$  en el Tubo de Choque.

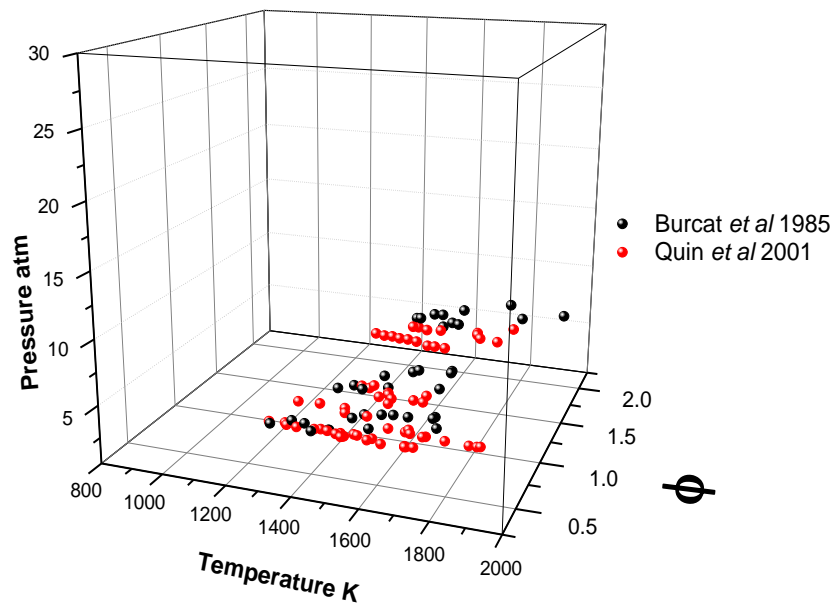


Fuente: [19].

**ANEXO D. MEDICIONES PREVIAS DEL PROPENO OBTENIDAS EN EL TUBO DE CHOQUE: CONDICIONES LLEVADAS A CABO POR BURCAT Y RADHAKRISHNAN, Y QIN ET. AL.**

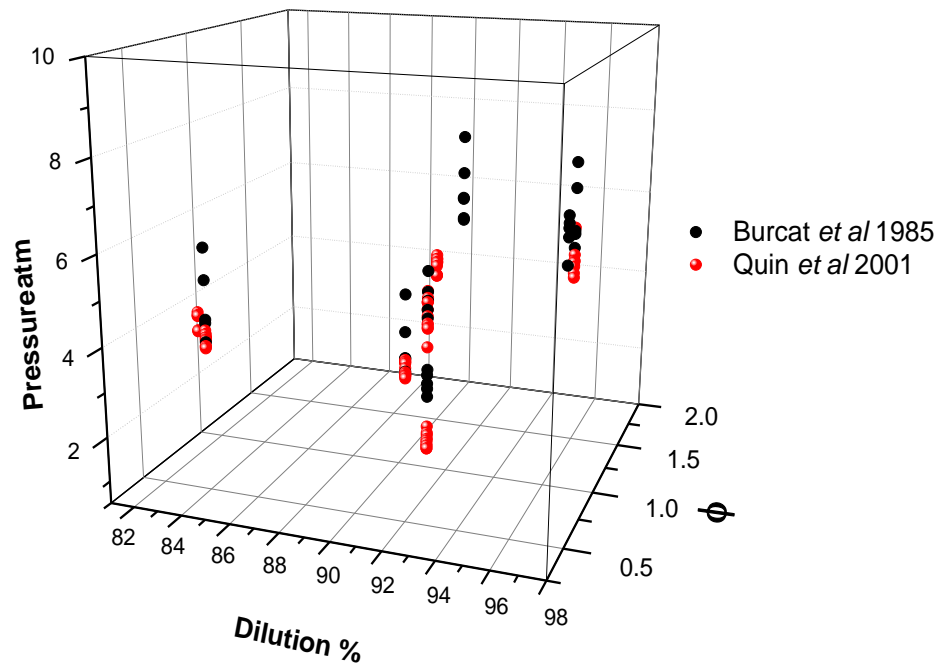
Se puede observar la falta de datos de tiempo de retardo de ignición para una amplia gama de condiciones incluyendo presiones superiores a 7 atm.

Figura 16. Representación 3D de la Presión, Temperatura y Riqueza de los Datos estudiados por *Burcat Y Radhakrishnan*, Y *Qin Et. Al*.



Fuente: Autor.

Figura 17. Representación 3D de la Presión, Temperatura y Riqueza de los Datos estudiados por BURCAT Y RADHAKRISHNAN, Y QIN ET. AL.



Fuente: Autor.

## ANEXO E. ARCHIVOS DE ENTRADA PARA CHEMKIN

Figura 18. Archivo Formato Tipo .Mech para CHEMKIN. Lista de las especies químicas que actúan en el mecanismo cinético.

```

AramcoMech_1.1_C5_HT_version_chem - Notepad
File Edit Format View Help
!version: aramcomech 1.1 c5 ht
!authors: w. k. metcalfe, s. burke, h. j. curran
!website: http://c3.nuigalway.ie/
!-----!
elements
c
h
n
o
ar
he
end
!-----!
species
h                h2                o                o2
oh               oh*              h2o              n2
ho2             h2o2            ar               co
co2            ch2o            hco              ho2cho
hco            o2cho          hocho            ocho
hoch2o         ch3oh          ch2oh            ch3o
ch3o2h         ch3o2          ch4              ch3
ch2            ch2(s)         c                ch
ch*            c2h6           c2h5             c2h4
c2h3           c2h2           c2h              ch3cho
c2h3oh         c2h2oh         ch3co            ch2cho
o2ch2cho       ho2ch2co       ch2co            hcco
hcco           ch3co3h        ch3co3           ch3co2
  
```

Fuente: Autor.

Figura 19. Archivo Tipo .Mech para CHEMKIN. Lista de las reacciones elementales del Mecanismo así como sus parámetros cinéticos.

```

AramcoMech_1.1_C5_HT_version_chem - Notepad
File Edit Format View Help
!-----!
reactions
h+o2<=>o+oh          1.040e+014    0.000    15286.0
o+h2<=>h+oh          5.080e+004    2.670    6292.0
oh+h2<=>h+h2o        4.380e+013    0.000    6990.0
o+h2o<=>oh+oh        2.970e+006    2.020    13400.0
h2+m<=>h+h+m         4.577e+019    -1.400    104400.0
h2/ 2.50/ h2o/ 12.00/ co/ 1.90/ co2/ 3.80/ he/ 0.83/ ch4/ 2.00/ c2h6/ 3.00/
o+m<=>o2+m           6.165e+015    -0.500    0.0
h2/ 2.50/ h2o/ 12.00/ ar/ 0.83/ co/ 1.90/ co2/ 3.80/ he/ 0.83/ ch4/ 2.00/ c2h6/ 3.00/
o+h+m<=>oh+m         4.714e+018    -1.000    0.0
h2/ 2.50/ h2o/ 12.00/ ar/ 0.75/ co/ 1.50/ co2/ 2.00/ he/ 0.75/ ch4/ 2.00/ c2h6/ 3.00/
h+oh+m<=>h2o+m       3.500e+022    -2.000    0.0
h2/ 0.73/ h2o/ 3.65/ ch4/ 2.00/ c2h6/ 3.00/ ar/ 0.38/
h+o2(+m)<=>ho2(+m)   4.650e+012    0.440    0.0
!low/
!troe/ 6.700e-001 1.000e-030 1.000e+030 1.000e+030/
h2/ 1.30/ co/ 1.90/ co2/ 3.80/ he/ 0.00/ h2o/ 10.00/ ar/ 0.00/ ch4/ 2.00/ c2h6/ 3.00/
h+o2(+ar)<=>ho2(+ar) 4.650e+012    0.440    0.0
!low/
!troe/ 7.000e-001 1.000e-030 1.000e+030 1.000e+030/
h+o2(+he)<=>ho2(+he) 4.650e+012    0.440    0.0
!low/
!troe/ 5.900e-001 1.000e-030 1.000e+030 1.000e+030/
ho2+h<=>oh+oh        7.079e+013    0.000    295.0
h2+o2<=>h+ho2        5.176e+005    2.433    53502.0
ho2+o<=>oh+o2         3.250e+013    0.000    0.0
ho2+oh<=>h2o+o2       2.456e+013    0.000    -497.0
ho2+ho2<=>h2o2+o2    1.300e+011    0.000    -1630.0
dup
ho2+ho2<=>h2o2+o2    3.658e+014    0.000    12000.0
dup
h2o2(+h2o)<=>oh+oh(+h2o) 2.000e+012    0.900    48749.0
!low/
!troe/ 5.100e-001 1.000e-030 1.000e+030/
h2o2(+m)<=>oh+oh(+m) 2.000e+012    0.900    48749.0
!low/
!troe/ 4.300e-001 1.000e-030 1.000e+030/
h2o/ 0.00/ co2/ 1.60/ n2/ 1.50/ o2/ 1.20/ he/ 0.65/ h2o2/ 7.70/
  
```

$$k_{f,i} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_i}{R_c T}\right)$$

Fuente: Autor.

Figura 20. Archivo Tipo .Therm en donde se encuentra la información Termodinámica.

```

AramcoMech_1.1_therm - Notepad
File Edit Format View Help
Iversion: aramcomech 1.1
Iauthors: w. k. metcalfe, s. burke, h. j. curran
Iwebsite: http://c3.nuigalway.ie/

thermo
300.000 1000.000 5000.000
h 1 6/94h 1 0 0 0g 200.000 6000.00 1000.00 1
0.25000000e+01 0.00000000e+00 0.00000000e+00 0.00000000e+00 0.00000000e+00 2
0.25473660e+05-0.44668285e+00 0.25000000e+01 0.00000000e+00 0.00000000e+00 3
0.00000000e+00 0.00000000e+00 0.25473660e+05-0.44668285e+00 0.26219035e+05 4
h2 tpis78h 2 0 0 0g 200.000 6000.00 1000.00 1
2.93286575e+00 8.26608026e-04-1.46402364e-07 1.54100414e-11-6.88804800e-16 2
-8.13065581e+02-1.02432865e+00 2.34433112e+00 7.98052075e-03-1.94781510e-05 3
2.01572094e-08-7.37611761e-12-9.17935173e+02 6.83010238e-01 0.00000000e+00 4
o 1 1/90o 1 0 0 0g 200.000 6000.00 1000.00 1
2.54363697e+00-2.73162486e-05-4.19029520e-09 4.95481845e-12-4.79553694e-16 2
2.92260120e+04 4.92229457e+00 3.16826710e+00-3.27931884e-03 6.64306396e-06 3
-6.12806624e-09 2.11265971e-12 2.91222592e+04 2.05193346e+00 2.99687009e+04 4
o2 rus 89o 2 0 0 0g 200.000 6000.00 1000.00 1
3.66096065e+00 6.56365811e-04-1.41149627e-07 2.05797935e-11-1.29913436e-15 2
-1.21597718e+03 3.41536279e+00 3.78245636e+00-2.99673416e-03 9.84730201e-06 3
-9.68129509e-09 3.24372837e-12-1.06394356e+03 3.65767573e+00 0.00000000e+00 4

```

Fuente: Autor.

La información termodinámica se ingresa como arreglos poligonales como se muestra en la Figura 20. Estos polinomios consisten en las expresiones de calor específico, entalpía y entropía para el rango de dos temperaturas, como se puede ver en las siguientes ecuaciones:

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

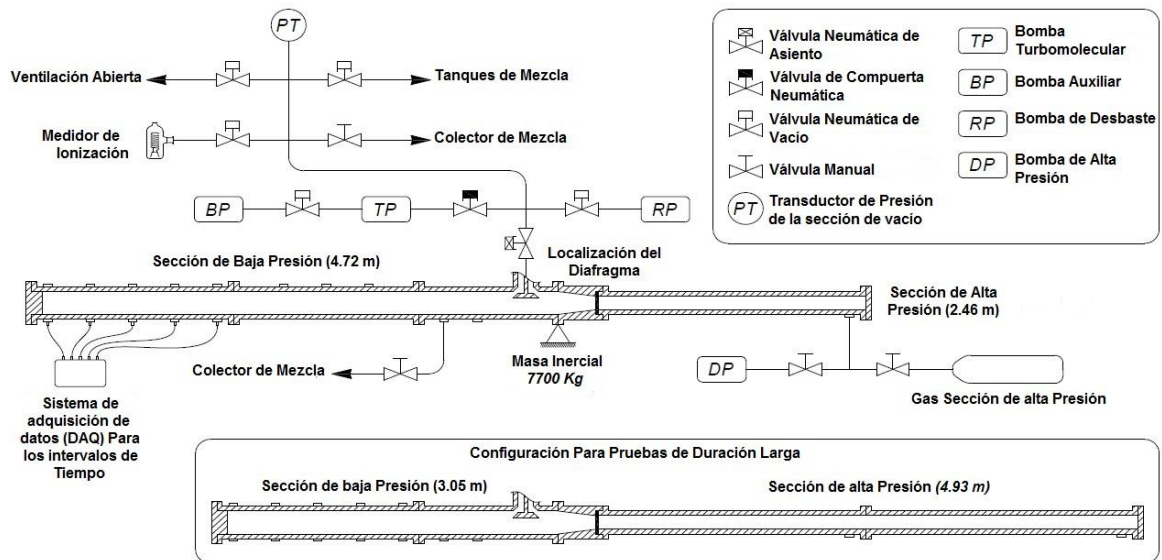
$$\frac{H^0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T}$$

$$\frac{S^0}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7$$

## ANEXO F. CONFIGURACIÓN DEL EXPERIMENTO

La instalación cuenta con: El tubo de choque, un sistema de control, un sistema de adquisición de datos (DAQ) y un sistema de detección de velocidad. La Figura 21 muestra un esquema del sistema de Bombeo del gas y de las dos configuraciones posibles del tubo de choque. Estas dos configuraciones consisten en la forma convencional y en la configuración de una región de alta presión alargada. La configuración particular en la cual la sección de alta presión es alargada y la de baja presión reducida puede retrasar la llegada de la onda de expansión a lo largo de la sección de alta presión. También es atractivo cuando tiempos de prueba largos son deseados para usar un medio de cierto peso molecular específico en la zona de alta presión [42].

Figura 21. Esquema General del Tubo de Choque con dos posibles Configuraciones.



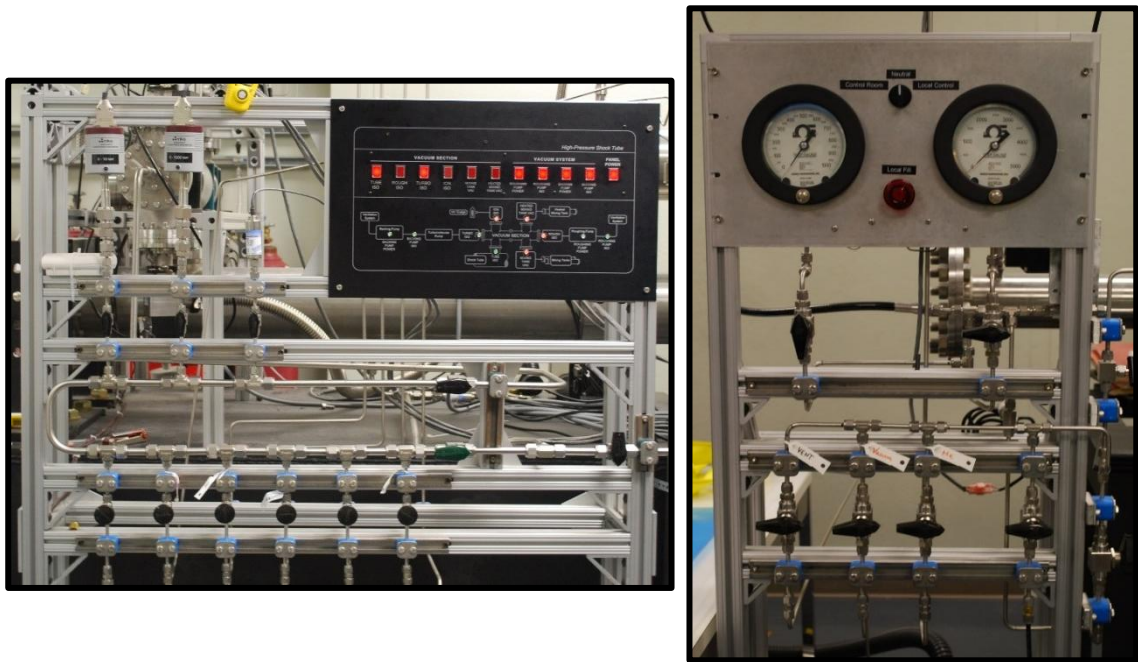
Fuente: [19].

El sistema de bombeo y de control se utiliza en el tubo de choque para realizar mezclas con alta precisión, llenar el tubo con gases durante el experimento, y subsecuentemente vaciar la región de prueba a bajas presiones entre los

experimentos. El sistema de Manifold para ambas regiones se puede observar en la Figura 22. Sistema de Manifold del Tubo de Choque.

La sección de vacío está compuesta principalmente por dos secciones de bombeo de presiones atmosféricas y de alto vacío. La bomba de desbaste (Roughing Pump RP) permite la reducción de los gases a presiones de alrededor de 1 atm en donde después por medio de la bomba turbo molecular (TP) se sigue disminuyendo la presión hasta alcanzar un estado de alta pureza de vacío. Una masa inercial de 7700 Kg se coloca en la sección de baja presión con el fin de minimizar la vibración inducida por el choque de todo el equipo en particular de cualquier desplazamiento en la dirección axial.

Figura 22. Sistema de Manifold del Tubo de Choque. Izquierda: Manifold de la Sección de Baja Presión. Derecha: Manifold de la Sección de Alta Presión.

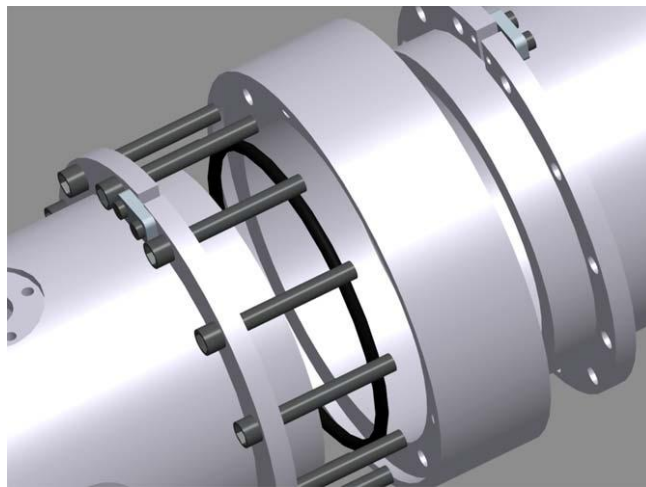


Fuente: Autor.

Todas las conexiones en la sección de baja presión están sin soldadura. Su diseño permite trabajar a altas presiones, logra perturbaciones mínimas de flujo, minimiza los choques entre secciones y además permite una extracción fácil. El

diseño para la conexión accionado se detalla en la Figura 23. El uso de un diseño de bridas sin soldadura es favorable respecto al de soldadura ya que debido a altas temperaturas, puede haber deformación de las zonas soldadas. Una serie de 12 tornillos de 5.7 cm son distribuidos circunferencialmente a través de dos bridas de acoplamiento que encajan en ranuras mecanizadas directamente en el tubo de choque.

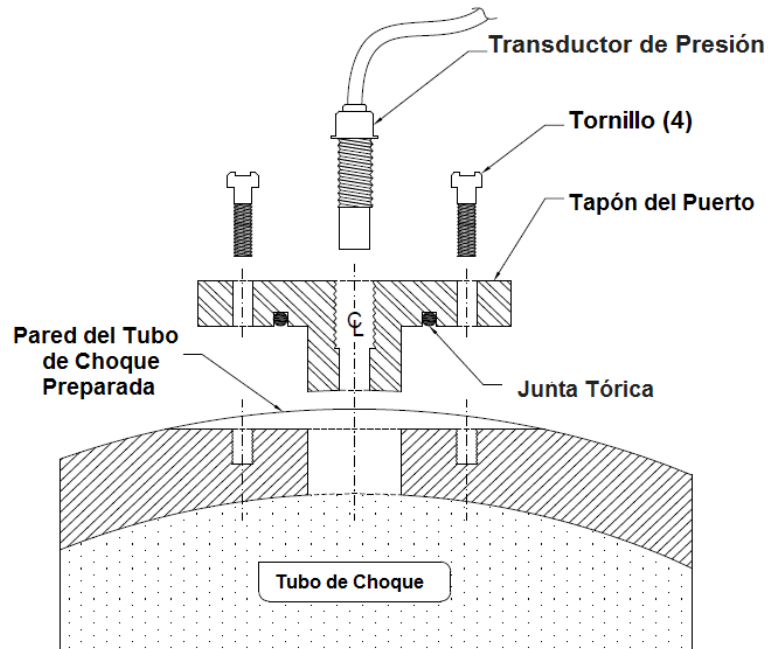
Figura 23. Modelo 3D del diseño de bridas sin soldadura entre las dos Porciones de la Sección de Baja Presión.



Fuente: [19].

El transductor de presión y la visualización de la ventana de acceso se proveen a través de 25 puertos localizados a lo largo del tubo. Las salientes en los puertos se dan curvatura para que coincidan con el diámetro interior del tubo, como se ve en la Figura 24, para minimizarlas obstrucciones del flujo y el choque en la sección de prueba.

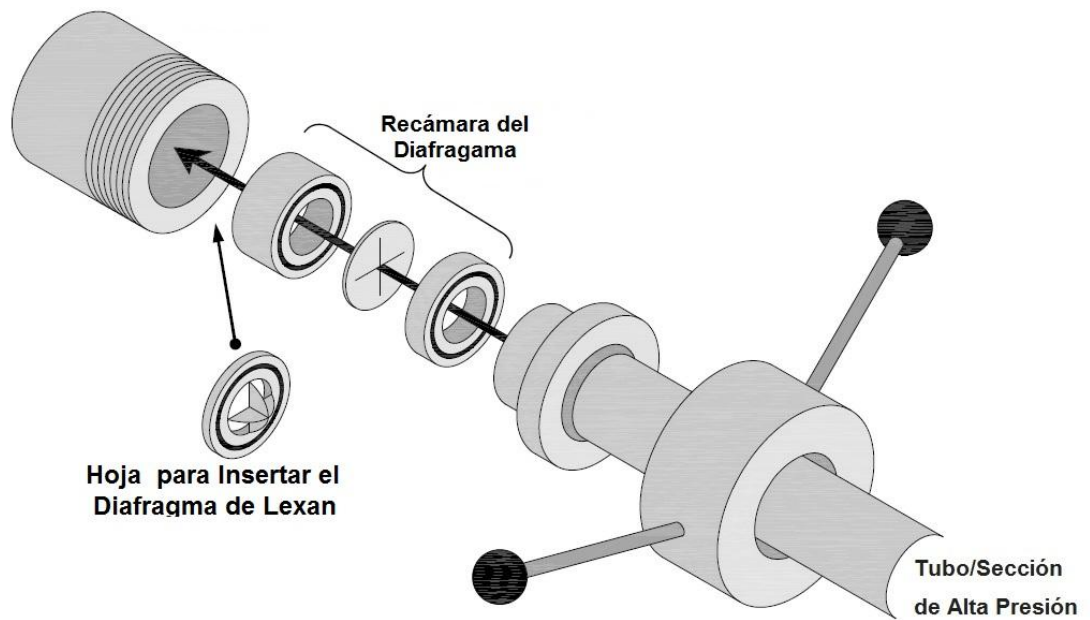
Figura 24. Ubicación del Puerto de Transductor de presión que tiene acceso a la sección de prueba del tubo de choque.



Fuente: [19].

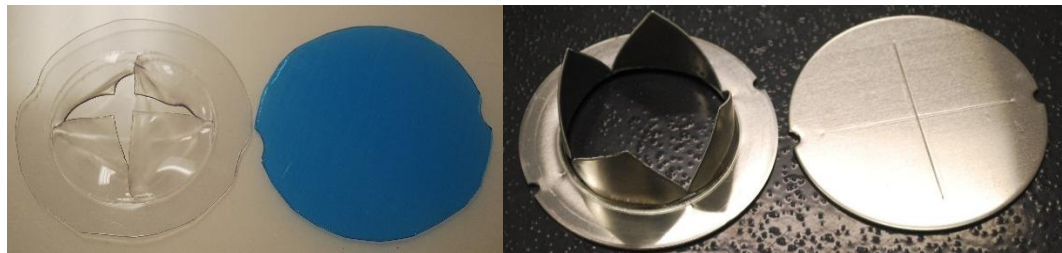
En el tubo de choque se pueden utilizar diafragmas de lexan y aluminio. Los diafragmas de lexan se utilizan para pruebas hasta las 10 atm, y los diafragmas de aluminio (ya cortados anteriormente) se utilizan para temperaturas de 10 a 100 atm. Cuando los diafragmas de lexan son usados, se utiliza un cortador especial para facilitar el rompimiento del diafragma y prevenir que fragmentos del diafragma sean arrancados no uniformemente. Los diafragmas se colocan en una recámara de diafragma que tiene una junta tórica (o ring) Parker 2-239 el cual crea un cierre que estanca el aire. La operación básica para reemplazar los diafragmas entre cada experimento se muestran en la Figura 25 y en la Figura 26 se pueden observar los diafragmas antes y después del experimento.

Figura 25. Recámara del Diafragma. Operación básica para reemplazar los diafragmas.



Fuente: [19].

Figura 26. Diafragmas con ruptura y sin ruptura de Lexan y Aluminio respectivamente.



Fuente: Autor.

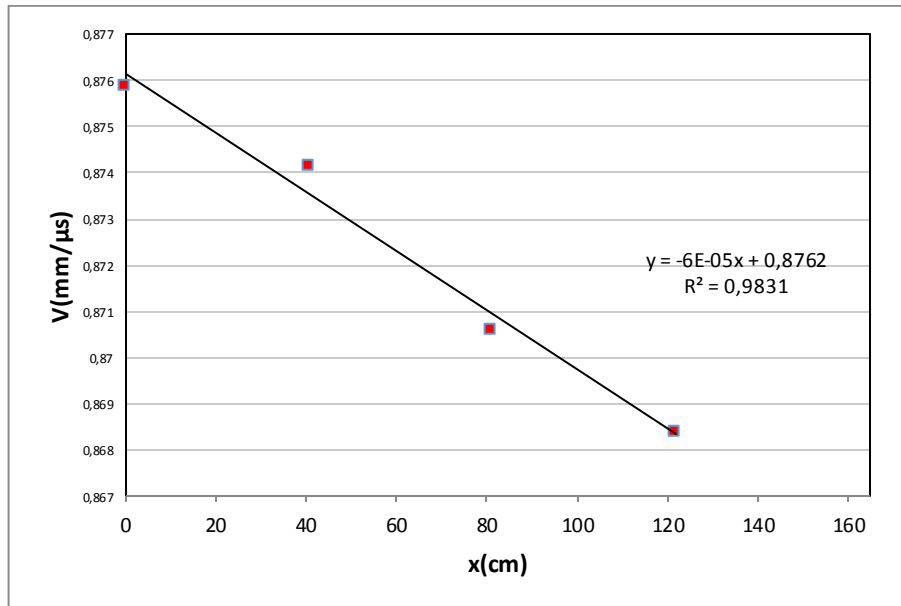
## ANEXO G. CÁLCULOS DE LA VELOCIDAD DE LA ONDA INCIDENTE Y DE LAS CONDICIONES DETRÁS DE LA ONDA REFLEJADA.

La velocidad de la onda es calculada al extrapolar la curva linealizada de las velocidades registradas por los contadores (Figura 28). Las condiciones detrás de la onda de choque reflejada se hallan mediante un programa llamado FROSH con lenguaje DOS donde se ingresa las condiciones iniciales  $P_1$  y  $T_1$ , así como la velocidad extrapolada. Mediante este programa se hallan  $P_5$  y  $T_5$  (Figura 29).

Tabla 2. Interpolación de las velocidades registradas por los contadores de Partículas.

Contador	z (cm)	x (cm)	$\Delta x$ (cm)	time ( $\mu s$ )	V		Curve Data	
					(mm/ $\mu s$ )	% <sub>attenuation</sub>	Slope	Intercept
C1	143.8	0.0	40.6	464	0.8759			
C2	103.2	40.6	40.6	464.9	0.8742	-0.19	-6E-05	0.87616
C3	62.6	81.3	40.6	466.8	0.8706	-0.41		
C4	21.9	121.9	40.6	468	0.8684	-0.26	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0.98</b>
<b>END</b>	<b>0.0</b>	<b>143.8</b>	-		<b>0.8669</b>	-0.16		

Figura 27. Extrapolación de la velocidad de la Onda de Choque Reflejada.



Fuente: Autor.

Figura 28. Condiciones detrás de la onda de choque reflejada calculados mediante el Programa FROSH.

```

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: FR
* VIBRATIONALLY EQUILIBRATED INCIDENT AND REFLECTED SHOCK **
Driver gas: HE      Bath gas mixture: AR      .99000 mole fraction
                   IC4H8      .00143
                   O2         .00857

STATE VARIABLES          INITIAL    INCIDENT    REFLECTED    2/1      5/2
Temperature [K]          296.      875.        1627.        2.96     1.86
Pressure [atm]           .042      .352        1.406        8.32     3.99
Concentration [moles/cc] .175E-05  .491E-05   .105E-04     2.81     2.14
Gamma                   1.66     1.65        1.64
Sonic Velocity [mm/us]  .319     .548        .746

DYNAMIC VARIABLES
Lab Coordinates:
Shock Velocity          [mm/us]  M#          [mm/us]  M#
Gas Velocity           .836     2.62       .471     1.84*
Gas Velocity           .539     .98        .000     .00
Shock-Fixed Coordinates:
Gas Velocity IN        .836     2.62       1.010    1.84
Gas Velocity OUT       .298     .54        .471     .63

* Reflected shock M# based on (UR+U2)
Press <ENTER> to continue:

```

Fuente: Autor.

**ANEXO H. DIFERENCIAS DE LOS DISEÑOS Y PARÁMETROS DE PRUEBA DE LOS DIFERENTES DISPOSITIVOS ANALIZADOS EN EL ARTÍCULO "AN EXPERIMENTAL AND MODELING STUDY OF PROPENE OXIDATION. PART 2: IGNITION DELAY TIME AND FLAME SPEED MEASUREMENTS".**

Tabla 3. Comparación de las condiciones de los tubos de choque analizados en el artículo.

<b>Tubo de Choque</b>	<b>Longitud SAP (m)</b>	<b>Longitud SBP (m)</b>	<b>DI (cm)</b>	<b>Rango de Presión (atm)</b>	<b>Tiempo de Prueba (<math>\mu</math>s)</b>	<b>Definición de <math>\tau</math></b>
<b>NUIG</b>	3,0	5,73	6,35	10-50	50-2000	Reflexión de $dp/dt$ en la ignición.
<b>TAMU</b>	2,5	4,72	15,2	1-100	50-2000	Inflexión más empinada de P, OH* o CH*.
<b>RPI</b>	2,59	4,11	5,7	5-100	30-10000	Reflexión de $doh^*/dt$ en la ignición.
<b>SULP</b>	3,35	8,54	14,13	0.1-20	1000-3000	Emisión OH*, Aumento de la P (extrapolación).
<b>SUHP</b>	3,0	5,0	7,62	1-1000	1000-8000	Emisión OH*, Aumento de la P (extrapolación).
<b>KAUST</b>	6,0	6,6	10	10-60	50-20000	Reflexión de la emisión de OH* en la pfd o plt.

Fuente: [20].

## ANEXO I. RESULTADOS TIEMPOS DE RETRASO DE IGNICIÓN TUBO DE CHOQUE Y CHEMKIN

A continuación se presentan todos los resultados obtenidos de tiempo de retraso de ignición con el tubo de choque y con CHEMKIN para las 13 mezclas realizadas. Para el Tubo de Choque se tabulo la presión inicial de la sección de Baja Presión  $P_1$ , y las condiciones detrás de la onda de choque Reflejada  $P_5$  y  $T_5$ , así como los tiempos de retraso de ignición obtenidos por el tubo de choque. Para las simulaciones de CHEMKIN se registran las temperaturas así como los tiempos de retraso de ignición obtenidos en la simulación para cada temperatura.

Tabla 4. Datos experimentales y modelados obtenidos en el Tubo de Choque y CHEMKIN.

M#	C3H6 %	O2%	P1	P5 [atm]	T5 [K]	$\tau_{ign}$ [ $\mu$ s]	CHEMKIN				
1	4,46	20,07	260,5	10,2	1112	1608	Aramco_Mech1.3		56.27		
			240,9	10,2	1157	963	$\tau$	$\tau_{ign}$	$\tau_{ign}$		
			$\phi$		220,9	10,1	1206	494	1110	5747,95	2698
			1		230,5	9,9	1164	852	1173,75	3112,98	1222,8
			249,7	10,3	1144	1074	1237,5	1485,032	582		
			194,9	10,2	1295	221	1301,25	685,982	290		
			220,5	9,9	1191	807	1365	316,326	150		
			190	10,0	1293	216					
			179,9	9,5	1300	205					
			172,1	9,6	1335	194					
168,1	9,7	1363	141								
M#	C3H6 %	O2%	33,9	1,697	1372	403	Aramco_Mech1.3		56.27		
2	2.28	20.53	29.9	1.582	1416	248	$\tau$	$\tau_{ign}$	$\tau_{ign}$		
			27.1	1.545	1479	106	1275	3460.813	2889.4		
			$\phi$		25.8	1.569	1535	55	1340	1301.819	1269.56
			0.5		36.5	1.71	1322	823	1405	520.869	576.103
			38.7	1.732	1289	1164	1470	224.826	272.098		
			40	1.754	1275	1540	1535	104,783	135,553		

M#	C3H6 %	O2%					Aramco_Mech1.3		56.27
3	2,28	20,53	220	11,366	1398	68	τ	<i>τ<sub>ign</sub></i>	<i>τ<sub>ign</sub></i>
			240,1	9,714	1221	325	1130	4519,276	2429
	Φ		280	10,443	1168	1238	1201,25	2162,933	1004
	0,5		290	10,174	1132	1491	1272,5	907,976	434
			200	9,491	1334	200	1343,75	369,944	195
			180	9,456	1414	63	1415	151,988	91
			269,9	9,853	1151	1327			
			260,1	9,752	1168	1208			
			252	10,227	1220	300			
			256	9,431	1158	1191			
M#	C3H6 %	O2%					Aramco_Mech1.3		56.27
4	2,667	12	37,6	1,805	1389	781	τ	<i>τ<sub>ign</sub></i>	<i>τ<sub>ign</sub></i>
			35	1,752	1421	540	1295	4254,716	3944
	Φ		32	1,73	1487	279	1368,75	1468,717	1597
	1		30	1,682	1520	197	1442,5	559,553	673
			27,5	1,659	1587	88	1516,25	234,726	301
			42,1	1,796	1299	1760	1590	107,76	145
M#	C3H6 %	O2%					Aramco_Mech1.3		56,27
5	2,667	12	200	9,32	1358	221	τ	<i>τ<sub>ign</sub></i>	<i>τ<sub>ign</sub></i>
			220	9,564	1307	365	1220	3609,018	1448
	Φ		230	9,727	1287	370	1278,75	1660,835	732
	1		184,9	9,678	1454	74	1337,5	768,013	384
			1920	9,195	1382	231	1396,25	361,926	207
			180,1	8,95	1411	155	1455	175,774	114
M#	C3H6 %	O2%					Aramco_Mech1.3		56.27
6	0,889	4	36,9	1,706	1566	254	τ	<i>τ<sub>ign</sub></i>	<i>τ<sub>ign</sub></i>
			34,8	1,665	1602	160	1375	3444,631	4219
	Φ		33,2	1,655	1645	98	1473,75	917,438	1194
	1		40,1	1,71	1490	514	1572,5	285,371	395
			42,5	1,759	1452	767	1671,25	102,037	148
			44,9	1,79	1433	941	1770	41,257	60
			47,5	1,776	1379	1926			
			46,6	1,76	1389	1707			
			38,6	1,775	1573	254			

<b>M#</b>	<b>C3H6 %</b>	<b>O2%</b>	241,2	9,704	1438	413	Aramco_Mech1.3		56.27
7	0,889	4	261,2	9,858	1383	770	$\tau$	$\tau_{ign}$	$\tau_{ign}$
			281,91	10,021	1334	1314	1325	2537,41	1725
	$\Phi$		222,9	9,557	1496	197	1381,25	1173,371	892
	1		206,3	9,309	1546	95	1437,5	567,149	470
			212,1	9,316	1520	137	1493,75	286,391	253
			271,3	9,522	1325	1375	1550	150,255	139
<b>M#</b>	<b>C3H6 %</b>	<b>O2%</b>	40,1	1,737	1431	1265	Aramco_Mech1.3		56.27
8	1,778	4	38,2	1,721	1464	946	$\tau$	$\tau_{ign}$	$\tau_{ign}$
			35,6	1,687	1510	670	1405	2840,8021	3677
	$\Phi$		33	1,652	1561	425	1482,5	1149,722	1516
	2		27,9	1,505	1636	230	1560	505,886	674
			27,1	1,572	1714	120	1637,5	238,298	321
			41	1,722	1406	1706	1715	117,352	162
<b>M#</b>	<b>C3H6 %</b>	<b>O2%</b>	220,7	8,611	1344	1286	Aramco_Mech1.3		56.27
9	1,778	4	220,6	9,33	1410	588	$\tau$	$\tau_{ign}$	$\tau_{ign}$
			200,2	9,42	1504	271	1313	3280,134	2061
	$\Phi$		180,2	9,18	1580	129	1392,25	1182,163	891
	2		172,8	8,968	1599	108	1471,5	472,688	398
			239,8	9,707	1393	820	1550,75	205,938	183
			265	9,696	1313	2046	1630	95,662	87
			164,9	8,845	1630	70			
<b>M#</b>	<b>C3H6 %</b>	<b>O2%</b>	40,1	1,766	1572	123	Aramco_Mech1.3		56.27
10	0,445	4	55		1640	43	$\tau$	$\tau_{ign}$	$\tau_{ign}$
			42,6	1,73	1495	300	1365	1485	1713
	$\Phi$		45	1,734	1444	622	1433,75	595	681
	0,5		47,5	1,749	1408	984	1502,5	262	297
			50,2	1,762	1367	1806	1571,25	125	140
			41,3	1,755	1540	191	1640	63	70
<b>M#</b>	<b>C3H6 %</b>	<b>O2%</b>	240,1	9,308	1449	277	Aramco_Mech1.3		56.27
11	0,445	4	260	10,453	1485	171	$\tau$	$\tau_{ign}$	$\tau_{ign}$
			280	9,296	1320	1319	1320	2129,925	1521
	$\Phi$		280,1	9,883	1371	654	1383,75	846,5	662
	0,5		300,2	10,175	1340	1043	1447,5	356,092	298
			219,9	9,571	1573	53	1511,25	159,251	140
			231,3	9,645	1517	125	1575	75,185	69
			260,1	9,903	1433	330			

M#	C3H6 %	O2%	226	1,841	1656	221	Aramco_Mech1.3		56.27
12	0,182	0,818	41,1	1,735	1536	735	$\tau$	$\tau_{ign}$	$\tau_{ign}$
			43,5	1,721	1496	1329	1475	2589,94	2953
	$\Phi$		45	1,762	1479	1511	1533,75	1160,112	1418
	1		46,9	1,78	1590	410	1592,5	548,29	711
			42,4	1,739	1656	265	1651,25	273,794	363
			39	1,732	1710	150	1710	131,184	180
M#	C3H6 %	O2%	260,3	9,88	1482	609	Aramco_Mech1.3		56.27
13	0,182	0,818	274,7	10,052	1449	783	$\tau$	$\tau_{ign}$	$\tau_{ign}$
			245	10,122	1567	233	1395	3097,133	2919
	$\Phi$		285,1	9,849	1398	1535	1455	1313,358	1340
	1		280	9,902	1419	1168	1515	583,867	646
			280	10,057	1534	379	1575	273,088	326
			235,9	9,901	1631	120	1635	132,68	170

Fuente: Autor.