

Correlación para el cálculo de la velocidad de deflagración laminar del CH₄ en condiciones termodinámicas asociadas a los regímenes de autoignición débil y mixta

Hernando A. Yepes^{1,2}, German Amador², Adalberto Salazar², Bret Windom³, Daniel Olsen³

¹ Aplicaciones en Termofluidos, Energía y Nanomateriales Avanzados – ATENA, Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad Francisco de Paula Santander Ocaña, Colombia. Email: hayepes@ufpso.edu.co,

² Grupo de Investigación de Motores y Combustibles Alternativos, Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad Técnica Federico Santa María, Chile. Email: hernando.yepes@sansano.usm.cl, german.amador@usm.cl, adalberto.salazar@sansano.usm.cl

³ Engines and Energy Conversion Laboratory, Colorado State University, United States. Email: Bret.Windom@colostate.edu, Daniel.Olsen@colostate.edu

Resumen

Una correlación no lineal basada en una ley de potencia modificada fue desarrollada para el cálculo de la velocidad de deflagración laminar (S_L) de CH₄ en condiciones termodinámicas asociadas a los regímenes de autoignición débil y mixta. Se abarcó un rango de temperaturas de 750 – 1100 K y para la presión de 5-60 atm. Condiciones de mezcla pobre, estequiométrica y rica fueron abordadas considerando relaciones de equivalencia desde 0.3 hasta 1.2. Se desarrolló además una expresión para determinar el valor de S_L variando la composición del gas inerte en el oxidante, tomando mezclas de N₂/Ar en proporciones relativas desde 0 hasta 100%. Los datos utilizados para el ajuste de los coeficientes en las correlaciones fueron generados usando un modelo cinético con un mecanismo de reacción detallado simulando una llama unidimensional que se propaga libremente. Un adecuado desempeño de las expresiones propuestas fue evidenciado, alcanzando un error relativo promedio inferior al 1% y un valor máximo de 3.5% cuando se consideró 100% N₂ en el inerte del oxidante. En el caso donde se usaron mezclas de Ar/N₂ en el oxidante, el error relativo promedio y el máximo fueron de 0.9% y 5.6% respectivamente. El 99.94% de los datos evaluados presentó un error relativo inferior al 5% usando la expresión propuesta respecto al modelo cinético. Se llevó a cabo una validación experimental obteniendo una desviación de 7% al usar las expresiones propuestas, sugiriendo la idoneidad de estas. Sin embargo, se requiere una estimación más precisa del valor experimental de S_L para confirmar la tendencia observada.

Palabras clave: Régimen de Autoignición; Ignición Débil; Velocidad de deflagración laminar; Correlación no lineal.

Abstract

A non-linear CH₄ Laminar Burning Velocity (S_L) correlation was developed for thermodynamic conditions associated with weak/mixed autoignition occurrence. The thermodynamic conditions covered by the correlations are 750–1100 K for the unburned temperature and 5–60 atm for the pressure. Lean, stoichiometric, and rich mixtures were evaluated with an equivalence ratio from 0.3 to 1.2. An additional expression was proposed for S_L calculation considering the oxidizer inert gas composition, using N₂/Ar mixtures with a variation from 0 to 100% in Vol. The data used for the fitting were generated using a kinetic model with a detailed reaction mechanism for a 1D planar flame that propagates freely. Adequate performance from proposed expressions was observed with an average relative error lower than 1% and a maximum value of 3.5% when 100 % N₂ was used as an inert in the oxidant. For the case where Ar/N₂ mixtures were used for oxidant inert, the average relative error and the maximum were 0.9% and 5.6%, respectively. Almost all (99.94%) of evaluated data have a relative error lower than 5% compared to the kinetic model results. An experimental validation was carried out, and a value of 7% for relative error was obtained using the proposed equations, suggesting their suitability. However, a more accurate methodology for experimental estimation of S_L is required to confirm the observed trend.

Keywords: Autoignition Regime; Weak Ignition; Laminar Burning Velocity; Non-linear Correlation.

1. Introducción

La velocidad de deflagración laminar (S_L) es uno de los parámetros fundamentales en el área de combustión. S_L contiene información fisicoquímica de la mezcla combustible, lo cual es esencial para modelar diversos fenómenos como la extinción, retroceso de llama y propagación de frentes de combustión [1,2]. Este último es de especial interés en los estudios de regímenes de autoignición, específicamente en la dominada ignición débil o mixta, donde la ignición volumétrica esta precedida por la propagación de frentes de llama deflagrativos que pueden generar una aceleración en el proceso y reducir por lo tanto los tiempos de retraso a la ignición.

Recientemente se han adelantado estudios para poder determinar S_L de forma experimental en temperaturas superiores a los 750 K usando tubos de choque [3], aunque la presión continúa siendo de 1 atm. Condiciones termodinámicas de alta temperatura y presión son de especial interés en estudios de la fenomenología de la ignición débil o mixta. Debido a las limitaciones experimentales, el cálculo de S_L por medio de simulaciones o expresiones como correlaciones toman un rol protagónico. Sin embargo, el cálculo de S_L a través de modelos 1-D donde se solucionan las ecuaciones de transporte, representan un costo computacional no despreciable en casos donde dichos valores son requeridos dentro de simulaciones CFD o en modelos para la predicción del régimen de autoignición. Por lo cual las correlaciones se han convertido en la alternativa más viable para calcular S_L , aunque esta alternativa no está exenta de limitaciones. La mayoría de ellas presentan un límite superior promedio de alrededor de 700 K y en algunos casos, aunque este valor sea superado las presiones a las que fueron desarrolladas son menores a las 10 atm,

alejándose de condiciones cercanas a la ocurrencia de la ignición débil y mixta, además de estar muy por debajo de sistemas térmicos como motores. En la Tabla 1 se listan una serie de correlaciones con sus correspondientes rangos de presión, temperatura y relación de equivalencia (ϕ) en las cuales son válidas. Tal como puede apreciarse solo 3 de estas superan los 800K como temperatura máxima pero solo una de estas considera de manera simultánea presiones superiores a 10 atm. La correlación 12 aunque presenta un rango bastante amplio de aplicación no supera los 920 K y se ha encontrado a la presencia de autoignición con frentes de llama en condiciones de temperatura superiores a este valor [4]. Además, una temática de especial interés en el estudio de este tipo de regímenes de autoignición es la transición desde el régimen débil/mixto hacia la autoignición homogénea o fuerte, lo cual se espera que ocurra a temperaturas más altas. De forma que la mencionada correlación no permitiría la realización de los cálculos para la determinación de parámetros teóricos respecto al límite entre los regímenes como es el número de Sankaran el cual relaciona la velocidad de los frentes de llama con velocidad de propagación de la ignición (S_{sp}) [5]:

$$S_a = \beta \frac{S_L}{S_{sp}} \quad (1)$$

Adicionalmente todas las correlaciones expuestas en la Tabla 1 han sido generadas usando como oxidante únicamente aire estándar, es decir con una mezcla de O_2 y N_2 , resultando una limitación al momento de ser usadas en el análisis de la autoignición débil o mixta, donde es común el uso de combinaciones de Ar y N_2 en el inerte del oxidante para lograr diferentes temperaturas durante los experimentos en sistemas como máquinas de compresión rápida o tubos de choque.

Tabla 1 Correlaciones para CH₄ y rangos de aplicación.

#	T(K)	P (atm)	ϕ	α	β	Ref.
1	373 - 423	0.98 – 4.9	0.6-1.4	2.035	-0.352	[6]
2	298	1	0.7-1.45	No ley de potencia		[7]
3	298-400	1-10	≤ 1.0	No ley de potencia		[8]
4	298	4	0.6-1.5	No ley de potencia		[9]
5	300-650	1-5	0.7-1.3	PF	TF	[10]
6	293-454	0.49-10.3	0.6-1.4		ERF	[11]
7	300-800	1	0.7-1.0	No ley de potencia		[12]
8	300-700	0.98-59.2	0.6-1.4	TF	PF	[13]
9	300-660	0.98-17.76	0.7-1.4		ERF	[14]
10	370-650	1	0.6-1.4	ERF	-	[15]
11	300-900	0.98-9.86	0.7-1.3		ERF	[16]
12	300-917	0.98-49.3	0.6-1.4	ERF	-0.54	[17]
13	298-550	0.75-70	0.8-1.2	1.857	-0.435	[18]

ERF: Función de la relación de equivalencia. PF: función de la presión. TF: función de la temperatura.

Fuente: elaboración propia.

Aunque algunos investigadores han llevado a cabo estudios en el desarrollo de correlaciones para el análisis de S_L donde se aborda el efecto de cambiar el componente inerte del oxidante [19,20], nuevamente las condiciones termodinámicas utilizadas son lejanas a las requeridas para el abordaje de fenómenos de autoignición.

Por otra parte, la mayoría de las correlaciones para el cálculo de S_L una forma de ley de potencia como la expuesta por la ecuación (1). Esta expresión permite una adecuada descripción del comportamiento de S_L en relación con la presión y temperatura de la premezcla [1].

$$S_L = S_{L,0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha \left(\frac{P}{P_0} \right)^\beta \quad (2)$$

En la Tabla 1 se indica la funcionalidad de los parámetros α y β para las diferentes correlaciones listadas; donde se utilizan valores constantes se indica directamente el valor de estos. En el listado expuesto se confirma que para el CH₄ la mayoría de las correlaciones también usan como base la ley de potencia. Adicionalmente puede observarse que en la mayoría de los casos el cálculo de α y β depende de la relación de equivalencia o de una sola de las variables entre presión y temperatura. Sin embargo, tomando en cuenta de que S_L es altamente sensible a la temperatura y el rango de cálculo para el análisis de regímenes de autoignición considera valores de esta variable por encima de los 700 K, resulta necesario tener en consideración la influencia de la temperatura junto con la relación de equivalencia en el cálculo de estos coeficientes.

Tomando en cuenta estas consideraciones y con el objetivo de obtener una forma simple y directa de calcular S_L que permita profundizar en el estudio de los regímenes de autoignición no homogénea, en el presente estudio se plantea el desarrollo de una nueva correlación para el cálculo de este importante parámetro en condiciones típicas de la ocurrencia del fenómeno, abarcando un rango de temperatura desde los 750 K hasta los 1100 K, presiones entre 5 y 60 atm, considerando condiciones de mezcla pobre, rica y estequiométrica (ϕ : 0.3 – 1.2). Para ello se propone una expresión usando una ley de potencia modificada, donde los coeficientes α y β sean función de la relación de equivalencia y la temperatura. De igual forma se plantea una expresión para tomar en cuenta el efecto sobre S_L de variar el N₂ presente en el oxidante al cambiarse por Ar. Para ello se plantea la generación de una nube de datos a partir de un modelo cinético, simulando una llama unidimensional que se propaga libremente usando un mecanismo de reacción detallado.

2. Metodología

2.1. Condiciones de simulación

Tomando en consideración las condiciones termodinámicas donde estudios experimentales han identificado la ocurrencia del fenómeno de autoignición no homogénea (débil o mixta) para el CH₄ así como para otros hidrocarburos [4,21–23], se establecieron los rangos de presión, temperatura y relación de equivalencia para la generación de valores de S_L a través del modelo cinético. En la **Tabla 2** se muestra los valores mínimos y máximos para cada variable junto con el incremento aplicado.

Tabla 2. Condiciones termodinámicas para la generación de la correlación.

Variable	Min	Max	Δ
Temperatura (K)	750	1100	50
Presión (atm)	5	30	5
	30	60	15
Relación de equivalencia	0.3	1.2	0.1

Fuente: elaboración propia.

En el caso de la composición del inerte dentro del oxidante, esta fue variada usando mezclas de N₂/Ar variando ambos componentes desde 0% hasta 100% en incrementos de 25%. En todos los casos la cantidad de oxígeno se mantuvo constante en un valor de 21% en volumen. La combinación de los factores descritos previamente genera una nube de 3200 datos los cuales fueron usados como insumo para obtener los coeficientes de la correlación. Este conjunto de valores se denomina conjunto generador (CG).

Un conjunto de valores de S_L fue generado para evaluar el rendimiento de la correlación en comparación al modelo cinético, el cual se denota como conjunto de prueba (CP). Para este caso se mantuvo la cantidad y el incremento en la relación de equivalencia usada en el CG. Para la temperatura se tomó un rango entre 780 y 1080 K manteniendo la variación constante de 50 K. En el caso de la presión se evaluaron 5 condiciones: 7, 12, 23, 35 y 40 atm. La composición del inerte en el oxidante fue variada tomando porcentajes de Ar de 0%, 12%, 35%, 65% y 85%, complementado la mezcla en cada caso con N₂. De igual forma que en el CG, la cantidad de O₂ se mantuvo constante en 21%. La cantidad total de datos en el CP es de 1750.

2.2. Modelo cinético

Los datos para la generación de la correlación fueron generados a través del modelo cinético usando el programa CHEMKIN 2022 R2, usando las subrutinas PREMIX y EQUIL. Para la solución de las ecuaciones

de conservación se utilizó como aproximación inicial un perfil sigmoideal para la temperatura definido por la ecuación (3) [24]:

$$T = T_u + \frac{T_{ad} - T_u}{1 + \exp\left(5\left[1 - \frac{x}{0.05}\right]\right)} \quad (3)$$

Donde T_u es la temperatura de la mezcla sin quemar, x es la coordenada espacial y T_{ad} la temperatura de llama adiabática, la cual fue calculada por medio de la subrutina EQUIL. Para garantizar la convergencia de la solución se aplicó un refinamiento adaptativo en el mallado hasta lograr obtener valores de CURV y GRID de 0.017 y 0.007 respectivamente. El dominio computacional fue extendido hasta lograr una malla con más de 1000 puntos. Los cambios en el inicio este fueron variados para evitar la ocurrencia de autoignición, debido a que el modelo considera únicamente una llama premezclada y unidimensional que se propaga libremente. Las estrategias mencionadas fueron aplicadas en estudios previos evidenciando resultados adecuados [25,26].

2.3. Verificación experimental

Debido a que la medición experimental de S_L en condiciones de alta temperatura es una temática en desarrollo y solo en los últimos años se han consolidado algunas metodologías para su medición [3,27,28], al momento de realizar este estudio no fue posible encontrar datos experimentales en condiciones de presión y temperaturas asociadas a la ocurrencia de la autoignición débil para realizar una verificación de los resultados obtenidos con las correlaciones planteadas. Sin embargo, se llevaron a cabo experimentos de autoignición en una máquina de compresión rápida (RCM por sus siglas en inglés) acoplada con un sistema de captación de imágenes usando la técnica Schlieren para caracterizar cualitativamente el régimen de ignición. Los detalles del montaje experimental pueden consultarse en las siguientes referencias [26,29,30]. Se utilizó una cámara Photron SA5 con una tasa de captura de 50,000 cuadros por segundo, lo que permite un intervalo de registro de 0.02 ms.

Usando las imágenes capturadas, se verificó la ocurrencia del régimen de ignición débil/mixto a través de la presencia de frentes de llama deflagrativos

previos a la ignición volumétrica. Posteriormente escalando la longitud de los pixeles y usando las diferencias de tiempo entre cada imagen se realizó una estimación gruesa de la velocidad de los gases quemados (S_b). Usando esta velocidad y a partir de la ecuación de conservación de masa considerando una llama unidimensional se puede estimar la velocidad de los gases sin quemar (S_u) a través de la ecuación (4):

$$S_u = \frac{\rho_b}{\rho_u} S_b \quad (4)$$

En este caso S_u es equivalente a S_L por lo cual se comparó con el valor obtenido con el correspondiente calculado usando las correlaciones propuestas.

3. Resultados

3.1. Correlación para S_L

Se planteo una correlación no lineal para el cálculo de S_L , usando una forma modificada de la ley de potencia, agregando un término aditivo para la presión, de forma que se obtuviese un mejor ajuste tomando en cuenta los efectos de las altas presiones. La correlación propuesta está definida por la ecuación (5), donde los coeficientes α , β y C son función de la temperatura y la relación de equivalencia normalizada (Φ), esta última a su vez está definida por la ecuación (6). El subíndice 0 indica el estado de referencia, el cual para el presente estudio corresponden a 750K y 5 atm. De esta manera $S_{L,0}$ corresponde al valor de la velocidad de deflagración laminar en las condiciones de referencia. Los datos del CG fueron usados para ajustar las formas de los coeficientes establecidos, generando las ecuaciones (7) a (13). En las expresiones (11) a (13) T_n es la temperatura adimensional T/T_0 . Los coeficientes de estas expresiones han sido divididos en 2 rangos de temperatura, tal como se muestra en la ecuación (12), aunque solo en esta cambia la forma del cálculo mientras en las demás la expresión se conserva. La división por temperatura se implementó para obtener un mejor ajuste y reproducción de los valores de S_L obtenidos mediante el modelo cinético. El conjunto de expresiones desde la (5) a (13) fue ajustado usando datos obtenidos considerando aire seco estándar, es decir con una composición de 21% O_2 y 79% N_2 . El efecto de reemplazar el gas inerte en el oxidante por Ar es analizado en la siguiente sección.

$$S_{L,N_2} = S_{L,0} \Phi \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha \Phi, T} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\beta \Phi, T} + C \Phi, T \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (5)$$

$$\Phi = \frac{\phi}{1 + \phi} \quad (6)$$

$$S_{L,0} \Phi = q_1 \Phi^4 + q_2 \Phi^3 + q_3 \Phi^2 + q_4 \Phi + q_1 \quad (7)$$

$$\beta = b_1 \Phi^4 + b_2 \Phi^3 + b_3 \Phi^2 + b_4 \Phi + b_5 \quad (8)$$

$$C = c_1 \Phi^6 + c_2 \Phi^5 + c_3 \Phi^4 + c_4 \Phi^3 + c_5 \Phi^2 + c_6 \Phi + c_7 \quad (9)$$

$$\alpha = g_1 \Phi^4 + g_2 \Phi^3 + g_3 \Phi^2 + g_4 \Phi + g_5 \quad (10)$$

$$b_i = e_{i1} T_n^3 + e_{i2} T_n^2 + e_{i3} T_n + e_{i4} \quad (11)$$

$$c_i = \begin{cases} f_{i1} T_n^4 + f_{i2} T_n^3 + f_{i3} T_n^2 + f_{i4} T_n + f_{i5} & \text{si } 750 \leq T \leq 950 \\ f'_{i1} T_n^3 + f'_{i2} T_n^2 + f'_{i3} T_n + f'_{i4} & \text{si } 950 < T \leq 1100 \end{cases} \quad (12)$$

$$g_i = h_{i1} T_n^3 + h_{i2} T_n^2 + h_{i3} T_n + h_{i4} \quad (13)$$

En la Figura 1 se muestra la comparación de los resultados obtenidos con la correlación propuesta respecto a los valores generados usando el modelo cinético con la subrutina PREMIX. Es evidente la buena capacidad de reproducción de los datos a partir de la expresión propuesta, lo cual es esperable debido a que los coeficientes fueron ajustados con este grupo de datos. El error relativo promedio es inferior al 0.9% y el valor máximo no supera el 7.4%. Para confirmar el adecuado comportamiento de la correlación, se realizó la comparación con los datos del CP (Ver Figura 1 parte inferior). En este caso el error relativo promedio es de 0.82% y su valor máximo es inferior al 3.5%, siendo incluso menor al obtenido con los CP. Aunque esto puede a primera vista parecer una contradicción, es importante considerar que las condiciones termodinámicas contempladas para obtener los datos del CP son valores intermedios dentro del rango utilizado para el ajuste de los coeficientes, de forma que es comprensible que la correlación muestre un mejor desempeño en estos intervalos y de ahí la obtención de errores relativos menores. La desviación máxima obtenida para este grupo de datos es 3.3 cm/s y la mínima de -1.43 cm/s, lo que se traduce en aproximaciones muy cercanas en términos absolutos a los valores entregados por el modelo cinético.

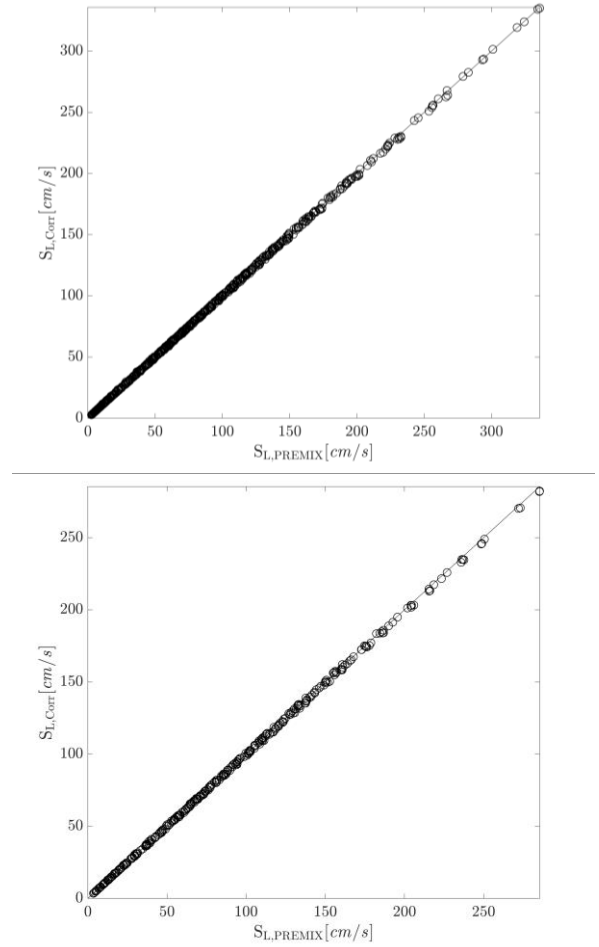


Figura 1 Comparación S_L entre el modelo cinético y la correlación para datos CG (superior) y CP (inferior).
Fuente: elaboración propia.

3.2. Efecto de la adición de Ar en el oxidante

La sustitución de N_2 por Ar en el oxidante cambia las propiedades de la mezcla como la conductividad térmica y el calor específico, generando cambios en las temperaturas de llama lo que produce de forma inherente incrementos en las tasas de reacción, todo este conjunto de procesos combinados se traduce en incrementos de magnitud en S_L . No obstante, la tendencia respecto a la relación de equivalencia, la temperatura y la presión se conserva. Bajo esta consideración se planteó una relación polinómica entre S_L considerando únicamente N_2 en el oxidante y el valor obtenido para una cantidad de Ar sustituida, de acuerdo con la ecuación (14). Donde P_n es la presión adimensional P/P_0 y X_{Ar} es la fracción molar relativa de inerte sustituido en el oxidante, la cual oscila entre 0 y 100%. Los coeficientes A y B a su vez son calculados usando polinomios multivariables de orden 2 para T_n y orden 4 para Φ . Finalmente, los coeficientes c_i y d_i se

obtienen a partir de polinomios en función de la presión, donde también se realizó una división en los rangos considerados para obtener un mejor ajuste y predicción. Las ecuaciones (15) a (18) permiten calcular los coeficientes mencionados.

La comparación de los datos obtenidos con la correlación planteada y los resultados del modelo cinético para los diferentes niveles de Ar en el oxidante evaluados en el CP se muestran en la Figura 2. Es evidente el buen acuerdo obtenido por la correlación planteada. El 99.94% de los datos evaluados presentan desviaciones inferiores al 5%, sin importar la cantidad de Ar sustituido en el oxidante. En la Figura 3 se muestra la distribución del error relativo obtenido. El error relativo promedio para los datos del CP es inferior al 1% y el valor máximo obtenido es de 5.3%. Estos resultados evidencian el adecuado desempeño de la correlación propuesta para determinar los valores de S_L en condiciones de alta temperatura y presión.

$$\frac{S_L}{S_{L,N_2}} = A \Phi, T_n, P_n X_{Ar}^2 + B \Phi, T_n, P_n X_{Ar} + 1 \quad (14)$$

$$A \Phi, T_n, P_n = c_1 + c_2 T_n + c_3 \Phi + c_4 T_n^2 + c_5 T_n \Phi + c_6 \Phi^2 + c_7 T_n^2 \Phi + c_8 T_n \Phi^2 + c_9 \Phi^3 + c_{10} T_n^2 \Phi^2 + c_{11} T \Phi^3 + c_{12} \Phi^4 \quad (15)$$

$$B \Phi, T_n, P_n = d_1 + d_2 T_n + d_3 \Phi + d_4 T_n^2 + d_5 T_n \Phi + d_6 \Phi^2 + d_7 T_n^2 \Phi + d_8 T_n \Phi^2 + d_9 \Phi^3 + d_{10} T_n^2 \Phi^2 + d_{11} T \Phi^3 + d_{12} \Phi^4 \quad (16)$$

$$c_i = e_1 P_n^4 + e_2 P_n^3 + e_3 P_n^2 + e_4 P_n + e_5 \quad \text{si } 5 \leq P \leq 30 \quad (17)$$

$$d_i = f_1 P_n^4 + f_2 P_n^3 + f_3 P_n^2 + f_4 P_n + f_5$$

$$c_i = e_1 P_n^2 + e_2 P_n + e_3 \quad \text{si } 30 < P \leq 60 \quad (18)$$

$$d_i = f_1 P_n^2 + f_2 P_n + f_3$$

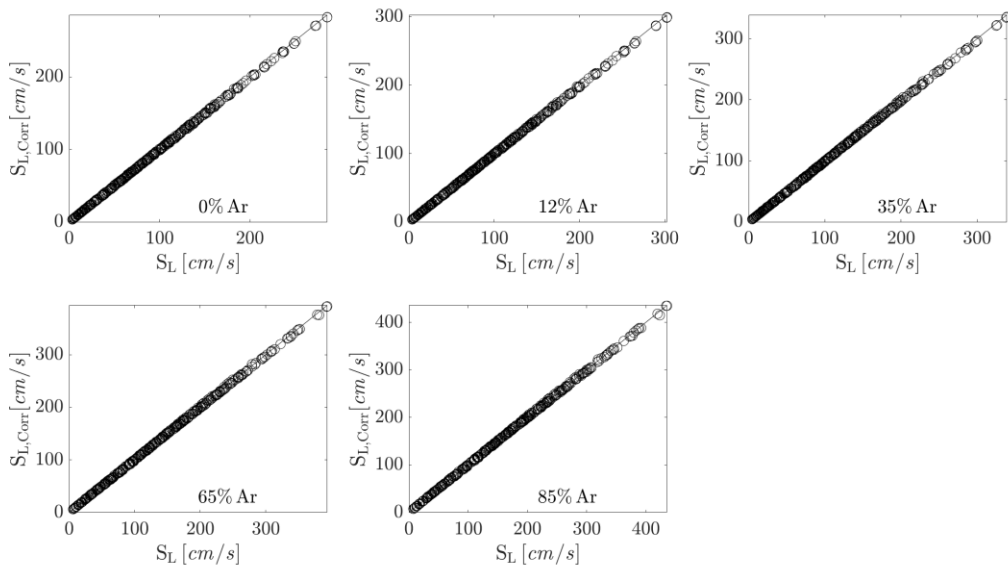


Figura 2 Comparación de S_L obtenida con la correlación y el modelo cinético para datos del CP. Fuente: elaboración propia.

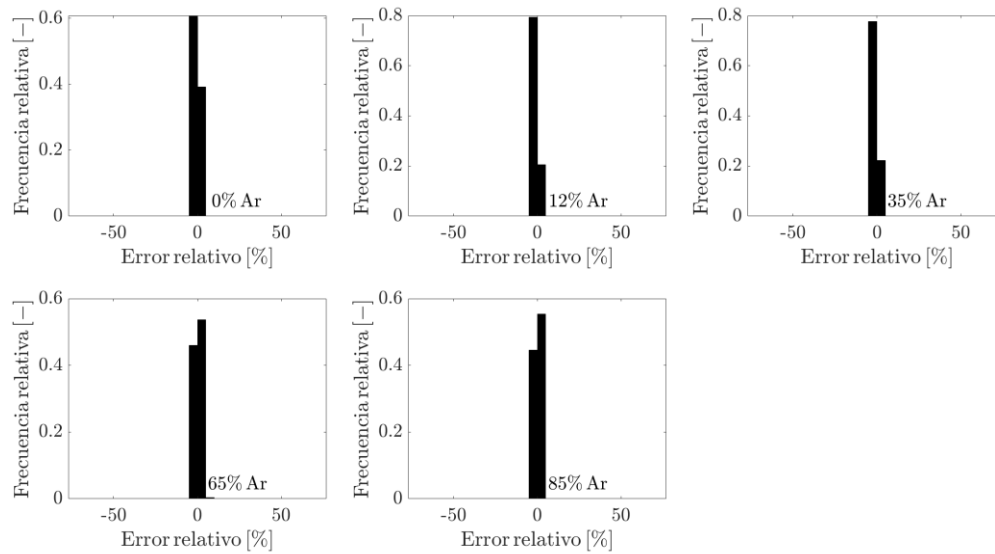


Figura 3 Distribución del error relativo para los diferentes niveles de Ar usando los datos del CP. Fuente: elaboración propia.

3.3. Evaluación experimental

Usando la RCM se evaluó el régimen de ignición de una mezcla estequiométrica de CH₄ usando una proporción de 20% N₂ y 80% Ar en el inerte del oxidante, logrando una presión al final de la compresión de 29.17 atm. Las imágenes Schlieren capturadas permitieron confirmar la aparición de frentes de llama previo al instante donde tiene lugar la ignición volumétrica. En la Figura 4 se muestra la evolución temporal del frente de llama proveniente de la esquina superior derecha de la cámara de combustión al interior de la RCM. Puede apreciarse como el frente de llama en aproximadamente 1 ms logra crecer lo suficiente para abarcar la región de observación y en casi 2 ms después de su aparición dentro de la zona de grabación se genera la autoignición del resto de la mezcla sin quemar. La estimación de la velocidad del frente de llama de acuerdo con lo expuesto en la sección 2.3 fue de 181.39 cm/s, mientras que el valor estimado con la ecuación (14) es de 168.57 cm/s lo que representa una desviación relativa del 7%. De esta manera el resultado sugiere que tanto el modelo cinético como la correlación obtenida a partir de este permite una predicción adecuada de la velocidad de los frentes de llama generados dentro del régimen de autoignición débil/mixta. No obstante, es imprescindible el uso de una metodología mucho más precisa para la estimación de la velocidad de forma experimental que permita corroborar la tendencia observada y la adecuada predicción obtenida con las ecuaciones propuestas. Dicha investigación está por fuera del alcance del presente estudio, por lo cual se deja como un trabajo futuro a realizar en conjunto con los avances que actualmente se adelantan a nivel

mundial respecto a la medición de S_L en condiciones de alta presión y temperatura.

4. Conclusiones

Se desarrolló un conjunto de expresiones nuevas para el cálculo de la velocidad de deflagración laminar del CH₄ en condiciones termodinámicas asociadas al régimen de autoignición débil/mixto, considerando variaciones del gas inerte en el oxidante con mezclas de N₂/Ar. Se llevó a cabo una verificación experimental bajo condiciones de autoignición débil/mixta utilizando una mezcla en estequiométrica con una proporción de 20% N₂ y 80% Ar en el inerte del oxidante. Usando imágenes Schlieren se evidenció la aparición de frentes deflagrativos de forma previa a la autoignición volumétrica y estas fueron usadas para estimar de manera aproximada la velocidad de crecimiento de los frentes. A partir del análisis de resultados se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Las correlaciones propuestas permiten el cálculo de S_L para el CH₄ usando N₂ como inerte en el oxidante, con un error relativo inferior al 3.5% respecto al modelo cinético acoplado con un mecanismo de reacción detallado. Exponiendo su aplicabilidad bajo estas condiciones.
- El efecto de la sustitución de N₂ por Ar en el inerte del oxidante sobre S_L es captado adecuadamente por las ecuaciones propuestas, alcanzando diferencias relativas inferiores al 5% respecto al modelo cinético para un 99.94% de los datos evaluados.
- La comparación experimental realizada sugiere una adecuada predicción de la magnitud de S_L en

condiciones de autoignición débil/mixta a través de las correlaciones propuestas. Sin embargo, es necesario usar metodologías más precisas en la

determinación experimental para confirmar el comportamiento observado.

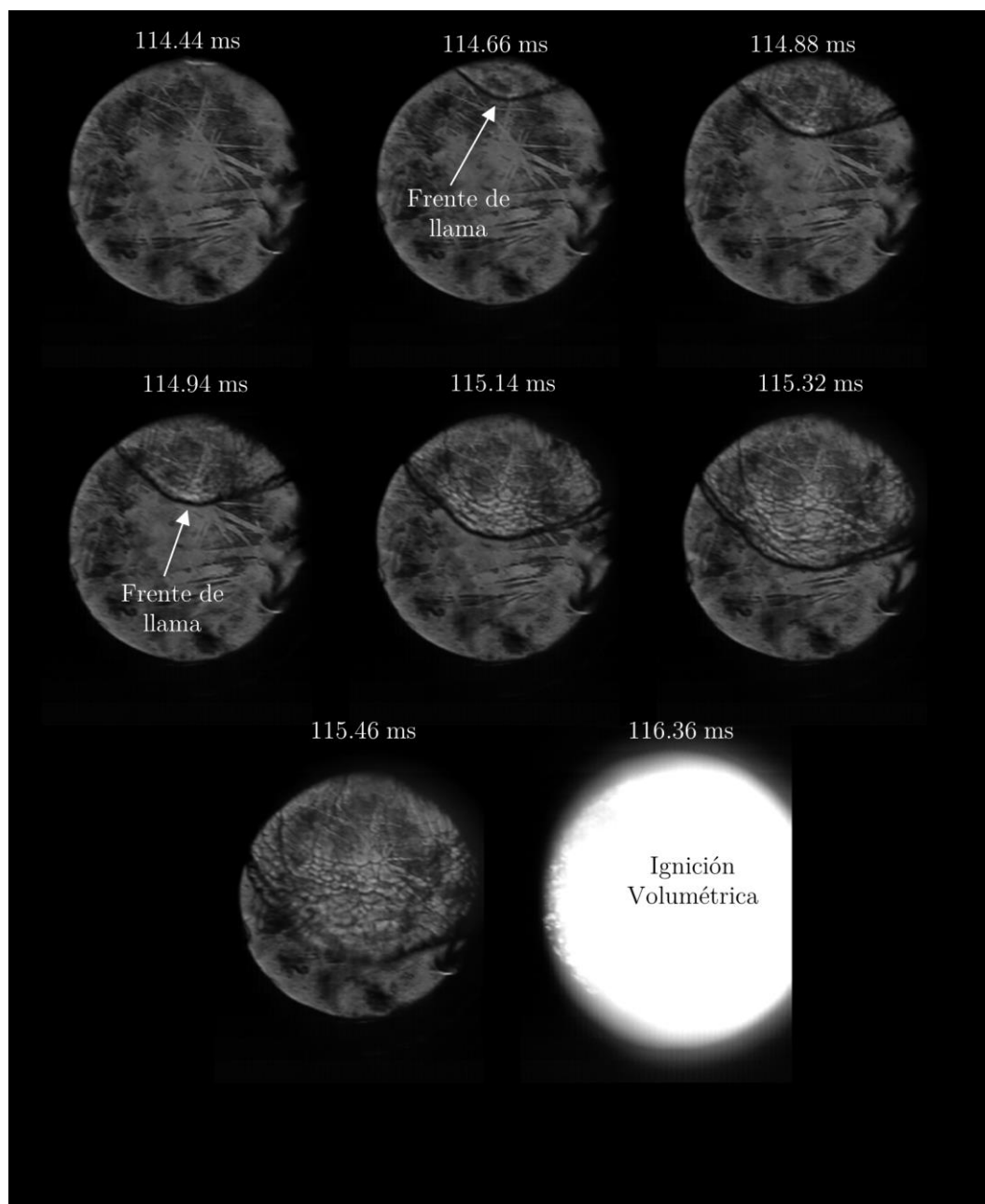


Figura 4 Evolución temporal del frente de llama en un régimen de autoignición débil/mixto. Fuente: elaboración propia.

5. Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID) por el apoyo financiero a través de la beca de Doctorado Nacional 2020 – Folio: 21201139, a Fondecyt por la financiación del Fondecyt Regular N°1241883 y a la División de Investigación y Extensión (DIE) de la

Universidad Francisco de Paula Santander Ocaña por la financiación del proyecto con código 158-21-001.

6. Referencias

- [1] Konnov AA, Mohammad A, Kishore VR, Kim N II, Prathap C, Kumar S. A comprehensive review of measurements and data analysis of laminar burning velocities for various fuel+air

- mixtures. *Prog Energy Combust Sci* 2018;68:197–267.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.05.003>.
- [2] Burbano HJ, Pareja J, Amell AA. Laminar burning velocities and flame stability analysis of H₂/CO/air mixtures with dilution of N₂ and CO₂. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:3232–42.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.089>.
- [3] Zheng L, Nygaard Z, Figueroa-Labastida M, Susa AJ, Ferris AM, Hanson RK. Atmospheric-pressure shock-tube measurements of high-temperature propane laminar flame speed across multiple equivalence ratios. *Combust Flame* 2023;251:112726.
<https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2023.112726>.
- [4] Strozzi C, Mura A, Sotton J, Bellenoue M. Experimental analysis of propagation regimes during the autoignition of a fully premixed methane–air mixture in the presence of temperature inhomogeneities. *Combust Flame* 2012;159:3323–41.
<https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2012.06.011>.
- [5] Luong MB, Hernández Pérez FE, Im HG. Prediction of ignition modes of NTC-fuel/air mixtures with temperature and concentration fluctuations. *Combust Flame* 2020;213:382–93.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.12.002>.
- [6] Duva BC, Wang YC, Chance LE, Toulson E. Correlations for the laminar burning velocity and burned gas Markstein length of methane–air mixtures diluted with flue gases at high temperatures and pressures. *Fuel* 2020;281:118721.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.118721>.
- [7] Coppens FHV, De Ruyck J, Konnov AA. Effects of hydrogen enrichment on adiabatic burning velocity and NO formation in methane + air flames. *Exp Therm Fluid Sci* 2007;31:437–44.
<https://doi.org/10.1016/J.EXPTHERMFLUSCI.2006.04.012>.
- [8] Di Sarli V, Di Benedetto A. Laminar burning velocity of hydrogen–methane/air premixed flames. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:637–46.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2006.05.016>.
- [9] Zhao Z, Chen Z. HDMR correlations for the laminar burning velocity of premixed CH₄/H₂/O₂/N₂ mixtures. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:691–7.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2011.09.086>.
- [10] Varghese RJ, Kolekar H, Kishore VR, Kumar S. Measurement of laminar burning velocities of methane–air mixtures simultaneously at elevated pressures and elevated temperatures. *Fuel* 2019;257:116120.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2019.116120>.
- [11] Stone R, Clarke A, Beckwith P. Correlations for the Laminar-Burning Velocity of Methane/Diluent/Air Mixtures Obtained in Free-Fall Experiments. *Combust Flame* 1998;114:546–55.
[https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(97\)00329-5](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(97)00329-5).
- [12] Luo C, Yu Z, Wang Y, Ai Y. Experimental Investigation of Lean Methane–Air Laminar Premixed Flames at Engine-Relevant Temperatures. *ACS Omega* 2021;6:17977–87.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01692>.
- [13] Hu E, Li X, Meng X, Chen Y, Cheng Y, Xie Y, et al. Laminar flame speeds and ignition delay times of methane–air mixtures at elevated temperatures and pressures. *Fuel* 2015;158:1–10.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.05.010>.
- [14] Hinton N, Stone R. Laminar burning velocity measurements of methane and carbon dioxide mixtures (biogas) over wide ranging temperatures and pressures. *Fuel* 2014;116:743–50.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2013.08.069>.
- [15] Akram M, Saxena P, Kumar S. Laminar Burning Velocity of Methane–Air Mixtures at Elevated Temperatures. *Energy & Fuels* 2013;27:3460–6.
<https://doi.org/10.1021/ef4009218>.
- [16] Zhong Z, Zhou J, Long J. Effect of high temperature and pressure on laminar burning velocity and reaction kinetics of methane/iso-octane mixtures. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* n.d.:1–16.
<https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1818006>.
- [17] Boushaki T, Dhué Y, Selle L, Ferret B, Poinot T. Effects of hydrogen and steam addition on laminar burning velocity of methane–air premixed flame: Experimental and numerical analysis. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:9412–22.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2012.03.037>.
- [18] Elia M, Ulinski M, Metghalchi M. Laminar Burning Velocity of Methane–Air–Diluent Mixtures. *J Eng Gas Turbine Power* 2000;123:190–6.
<https://doi.org/10.1115/1.1339984>.

- [19] Sampath S, Jithin E V, Kumbhakarna N, Kumar S. Experimental investigations on laminar burning velocity variation of CH₄ + air mixtures at elevated temperatures with CO₂ and N₂ dilution. *J Therm Anal Calorim* 2023;148:2517–26. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11917-0>.
- [20] Han X, Ling Z, Zhang G, Yuan D, Xu J. Experimental and modelling study on the laminar burning velocity correlation of CH₄ flames diluted by different diluents. *Fuel* 2024;370:131860. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2024.131860>.
- [21] Healy D, Curran HJ, Simmie JM, Kalitan DM, Zinner CM, Barrett AB, et al. Methane/ethane/propane mixture oxidation at high pressures and at high, intermediate and low temperatures. *Combust Flame* 2008;155:441–8. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.07.003>.
- [22] Burnett MA, Wooldridge MS. An experimental investigation of flame and autoignition behavior of propane. *Combust Flame* 2020;224:24–32. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.12.001>.
- [23] Ossman H, Strozzi C, Sotton J, Bellenoue M. Experimental and Numerical Study of Autoignition/Deflagration Transition Limit in a Flat Piston Optical Rapid Compression Machine. *Combustion Science and Technology* 2023;195:1543–72. <https://doi.org/10.1080/00102202.2023.2182200>.
- [24] Hernandez JJ, Lapuerta M, Serrano C, Melgar A. Estimation of the Laminar Flame Speed of Producer Gas from Biomass Gasification. *Energy & Fuels* 2005;19:2172–8. <https://doi.org/10.1021/ef058002y>.
- [25] Echeverri-Urbe C, Amell AA, Rubio-Gaviria LM, Colorado A, Mcdonell V. Numerical and experimental analysis of the effect of adding water electrolysis products on the laminar burning velocity and stability of lean premixed methane/air flames at sub-atmospheric pressures. *Fuel* 2016;180:565–73. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2016.04.041>.
- [26] Yepes HA, Slunecka C, Salazar A, Windom B, Olsen DB, Marchese AJ, et al. Laminar flame properties correlations for H₂/C₃H₈ mixtures at high temperature and pressure conditions. *Fuel* 2024;357:129576. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.129576>.
- [27] Susa AJ, Zheng L, Hanson RK. Measurements of propane–O₂–Ar laminar flame speeds at temperatures exceeding 1000 K in a shock tube. *Proceedings of the Combustion Institute* 2022. <https://doi.org/10.1016/J.PROCI.2022.07.191>.
- [28] Figueroa-Labastida M, Zheng L, Streicher JW, Hanson RK. Effect of elevated temperatures (550–860 K) on the laminar flame speeds of methane/hydrogen blends. *Fuel* 2024;372:132219. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132219>.
- [29] Zdanowicz A, Mohr J, Tryner J, Gustafson K, Windom B, Olsen DB, et al. End-gas autoignition fraction and flame propagation rate in laser-ignited primary reference fuel mixtures at elevated temperature and pressure. *Combust Flame* 2021;234:111661. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2021.111661>.
- [30] Slunecka CJ, Zdanowicz A, Bhoite S, Vaughan S, Windom B, Olsen D, et al. Autoignition of Premixed Liquefied Petroleum Gas in a Rapid Compression Machine: Experimental Results and Chemical Kinetic Mechanism Reduction, United States: 2021.