

# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ & ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

# ΑΛΓΟΡΙΘΜΙΚΗ ΑΣΥΜΠΤΩΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ ΑΕΡΙΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ του

# ΕΥΣΤΑΘΙΟΥ-ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ ΤΙΓΓΑ

Επιβλέπων:

ΔΗΜΗΤΡΗΣ Α. ΓΚΟΥΣΗΣ, Καθ. ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, Μάιος 2016

# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ & ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

### ΑΛΓΟΡΙΘΜΙΚΗ ΑΣΥΜΠΤΩΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ ΑΕΡΙΩΝ

### ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ του

### ΕΥΣΤΑΘΙΟΥ-ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ ΤΙΓΓΑ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:	Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:	Υπογραφή
1. Γκούσης Δ., Καθ. ΕΜΠ (Επιβλέπων)	1. Γκούσης Δ., Καθ. ΕΜΠ (Επιβλέπων)	
2. Μαστοράκος Ε., Καθ. Cambridge Univ. UK	2. Καϊκτσής Λ., Αν. Καθ. ΕΜΠ	
3. Σιέττος Κ., Αν. Καθ. ΕΜΠ	3. Καρπέτης Α., Αν. Καθ. Texas A&M Univ. USA	
	4. Κυρίτσης Δ., Καθ. Khalifa Univ. UAE	
	5. Μαστοράκος Ε., Καθ. Cambridge Univ. UK	
	6. Μπουντουβής Α., Καθ. ΕΜΠ	
	7. Σιέττος Κ., Αν. Καθ. ΕΜΠ	

ΑΘΗΝΑ, Μάιος 2016

"Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών & Φυσικών Επιστημών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα."

(Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

# Δημοσιεύσεις

### Σε επιστημονικά περιοδικά

- <u>J1</u> ``Algorithmic determination of the mechanism through which H<sub>2</sub>O-dilution affects autoignition dynamics and NO formation in CH4/air mixtures.", E. A. Tingas, D. C. Kyritsis, D. A. Goussis. *Fuel*, (In review).
- <u>J2</u> ``Comparative investigation of homogeneous autoignition of EtOH/air and DME/air mixtures at low initial temperatures.", E. A. Tingas, D. C. Kyritsis, D. A. Goussis. *Combustion Theory and Modeling*, (In review).
- <u>J3</u> ``The mechanism by which CH2O and H2O2 additives affect the autoignition of CH4/air mixtures", D. M. Manias, E. A. Tingas, C. E. Frouzakis, K. Boulouchos, D. A. Goussis *Combustion and Flame* 164 (2016) 111-125.
- <u>J4</u> ``Ignition delay control of DME/air and EtOH/air homogeneous autoignition with the use of various additives", E. A. Tingas, D. C. Kyritsis, D. A. Goussis. *Fuel*, 169 (2016) 15-24.
- <u>J5</u> ``Autoignition dynamics of DME/air and EtOH/air homogeneous mixtures.", E. A. Tingas, D.
   C. Kyritsis, D. A. Goussis. *Combustion and Flame*, 162 (9) (2015): 3263-3276.

### Σε πρακτικά συνεδρίων

- <u>C1</u> "The effects of H2O dilution in CH4/air autoignition and NOx generation", E.-A. Tingas, D.C. Kyritsis and D.A. Goussis. *Future Fuels Workshop*. KAUST, Thuwal, Saudi Arabia, March 2016
- <u>C2</u> "Autoignition dynamics of DME/air and EtOH/air homogeneous mixtures", E.-A. Tingas, D.C. Kyritsis and D.A. Goussis. *9th Mediterranean Combustion Symposium*, Rhodes, Greece, June 2015
- <u>C3</u> "The explosive dynamics in the vicinity of the third explosion limit in H2/air autoignition", E.-A. Tingas , T. Turanyi and D.A. Goussis. *15th Intl. Conf. Numerical Combustion*, Avignon, France, April 2015
- <u>C4</u> "The explosive dynamics during the autoignition of a DME/Air mixture", E.-A. Tingas and D.A. Goussis. *15th Intl. Conf. Numerical Combustion*, Avignon, France, April 2015

- <u>C5</u> "The dynamics of H2/air autoignition around the 3rd explosion limit", E.-A. Tingas, T. Turanyi,
   D. A. Goussis. *igh Pressure and High Reynolds Combustion Workshop*, KAUST, Thuwal,
   Saudi Arabia, March 2015
- <u>C6</u> "Algorithmic identification of the reactions that support or oppose the development of explosive modes in n-heptane/air autoignition", D.M. Manias, E.-A. Tingas and D.A. Goussis. *7th European Combustion Meeting*, Budapest, Hungary, March 2015

### Υπό προετοιμασία

- <u>P1</u> ``CH4/air homogeneous autoignition: a comparison of two chemical kinetics mechanisms",
   E. A. Tingas, D. Manias, M. Sarathi, D. A. Goussis
- <u>P2</u> ``The explosive dynamics in the vicinity of the third explosion limit in H2/air autoignition.", E.
   A. Tingas, T. Turanyi, D. A. Goussis
- <u>P3</u> ``A 15-step reduced mechanism for n-heptane/air mixture in premixed flames.", E. A. Tingas,
   D. Diamantis, D. A. Goussis

### Περίληψη

Χρησιμοποιώντας αλγοριθμικά εργαλεία προερχόμενα από τη μέθοδο Computational Singular Perturbation (CSP), μελετώνται διάφορα προβλήματα αυτανάφλεξης στη βάση των βιοκαυσίμων DME και EtOH. Η παρούσα μελέτη επικεντρώνεται σε τέσσερα προβλήματα ισόχωρης αδιαβατικής αυτανάφλεξης.

Στο πρώτο πρόβλημα, συγκρίνεται η κινητική αυτανάφλεξης στοιχειομετρικών μιγμάτων DME/ αέρα και EtOH/αέρα, τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες. Ο DME και η EtOH είναι δύο ισομερή καύσιμα, με δυνατότητα παραγωγής από ανανεώσιμες πηγές, τα οποία έχουν πρακτικά ίδια θερμοχημεία. Όμως, τα εν λόγω δύο ισομερή καύσιμα έχουν τελείως διαφορετικούς χρόνους ανάφλεξης, εξαιτίας της διαφορετικής κινητικής.

Πιο συγκεκριμένα, σε υψηλές αρχικές θερμοκρασίες, το πρώτο και μεγαλύτερο τμήμα του χρόvou ανάφλεξης στις περιπτώσεις του DME και της EtOH κυριαρχείται από δύο διαφορετικούς μηχανισμούς χημείας του άνθρακα, ενώ το τελικό τμήμα της διεργαίας ανάφλεξης κυριαρχείται από την ίδια χημεία υδρογόνου. Στην περίπτωση του DME, η χρονοκλίμακα που χαρακτηρίζει το αρχικό (χρονικά μεγαλύτερο) τμήμα της διεργασίας ανάφλεξης ενισχύεται από είδη που περιέχουν ένα άτομο άνθρακα ενώ, στην περίπτωση της EtOH, η αλυσίδα μεταξύ των δύο ατόμων άνθρακα διατηρείται στο συγκεκριμένο τμήμα της διεργασίας, και κατά συνέπεια η χημεία του υδρογόνου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, ευνοώντας την αυτανάφλεξη. Ως απόρροια, προκύπτει στην περίπτωση της EtOH ένας σημαντικά μικρότερος χρόνος ανάφλεξης.

Σε αρκετά μικρές αρχικές θερμοκρασίες, στην περίπτωση του DME, η διεργασία κυριαρχείται από αντιδράσεις που περιέχουν είδη με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα. Επιπλέον, αποδεικνύεται ότι το αποτέλεσμα της ανταγωνιστικής δράσης δύο αντιδράσεων είναι μια από τις βασικές αιτίες για τη συμπεριφορά αρνητικού συντελεστή θερμοκρασίας (Negative Temperature Coefficient -NTC). Στην περίπτωση της EtOH, η ανάλυση δεικνύει τον κρίσιμο ρόλο οργανικών ενώσεων όπως η ακεταλδεΰδη.

Στο δεύτερο πρόβλημα, διερευνάται η επίδραση επιλεγμένων πρόσθετων στον χρόνο ανάφλεξης μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα. Χρησιμοποιούνται εργαλεία της μεθόδου CSP με σκοπό να προσδιοριστούν αλγοριθμικά υποψήφια πρόσθετα. Από την ανάλυση προκύπτει ότι συγκεκριμένα είδη έχουν σημαντική επίδραση στον χρόνο ανάφλεξης, και συνεπώς συνιστούν υποψήφια πρόσθετα.

Στο τρίτο πρόβλημα, μελετώνται οι επιδράσεις της αραίωσης με υδρατμό (H<sub>2</sub>O) στη χημεία του μίγματος μεθανίου (CH<sub>4</sub>) και αέρα. Η συγκεκριμένη επιλογή οφείλεται στο ότι το μεθάνιο αποτελεί τον απλούστερο υδρογονάθρακα, και η χημεία του περιλαμβάνεται στη χημεία της καύσης οποιουδήποτε υδρογονάνθρακα, και κατά συνέπεια καί στη χημεία των DME και EtOH. Εδώ, μελετώνται οι αντιδράσεις μέσω των οποίων η αραίωση του μίγματος (με H<sub>2</sub>O) επηρεάζει τον χρόνο ανάφλεξης, καθώς και οι χημικές οδοί της παραγωγής ρύπων NOx. Μελετώνται τόσο η θερμική όσο και η χημική επίδραση της αραίωσης στη διεργασία της έναυσης. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η θερμική επίδραση έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της τελικής θερμοκρασίας του μίγματος, ενώ η χημική επίδραση έχει ως αποτέλεσμα: (i) την αυξημένη παραγωγή ρίζας υδροξυλίου (OH) στο εκρηκτικό τμήμα της διεργασίας (μείωση του χρόνου ανάφλεξης), και (ii) χαμηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης ρίζας ατομικού οξυγόνου (O) μετά το πέρας του εν λόγω τμήματος (μείωση της παραγωγής NOx).

Στο τέταρτο πρόβλημα, μελετάται η δυναμική στο τρίτο εκρηκτικό όριο του μίγματος H<sub>2</sub>/αέρα. Κίνητρο για τη συγκεκριμένη μελέτη αποτελεί το γεγονός ότι η χημεία του υδρογόνου είναι κυρίαρχη στο τελικό στάδιο της διεργασίας ανάφλεξης μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιείται ένας πλήρης χημικός μηχανισμός ο οποίος περιλαμβάνει αντιδράσεις καταστροφής ειδών στα τοιχώματα. Επίσης, χρησιμοποιείται ένας λιγότερο εκτενής μηχανισμός, ο οποίος δεν περιλαμβάνει τις αντιδράσεις καταστροφής ειδών στα τοιχώματα. Από τη σχετική ανάλυση προκύπτουν οι αντιδράσεις οι οποίες είναι σημαντικές για την πορεία της διεργασίας της έναυσης.

Συμπερασματικά, στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας, χαρακτηρίστηκε η δυναμική της ανάφλεξης σημαντικών πρότυπων μιγμάτων σε αντιπροσωπευτικές συνθήκες, εξήχθησαν συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση πρόσθετων στη διεργασία της έναυσης, καθώς και συμπεράσματα για την επίδραση της χημικής κινητικής στην παραγωγή ρύπων NOx. Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας επιβεβαιώνουν την καταλληλότητα της αλγοριθμικής μεθόδου CSP για τη μελέτη προβλημάτων έναυσης για τα καύσιμα της παρούσας μελέτης, σε μεγάλο εύρος αρχικών συνθηκών και στοιχειομετρίας του προαναμεμιγμένου μίγματος.

### Abstract

Using algorithmic tools derived from the methodology of Computational Singular Perturbation various autoignition problems are investigated.

In the first problem, the autoignition kinetics of DME/air and EtOH/air stoichiometric mixtures are compared both at low and high initial temperatures. DME and EtOH are two isomer fuels, with the potential for production from renewable sources, that have virtually identical thermochemistry. These isomer fuels have drastically different ignition delays because of their different kinetics.

In particular, at sufficiently high initial temperatures, the first and largest part of the ignition delay in the DME and EtOH cases is dominated by two different sets of components of carbon chemistry, while the last and shortest part is dominated by the same hydrogen chemistry. In the DME case the time scale that characterizes autoignition in the first part is promoted by single-carbon chemistry, while in the EtOH case the two-carbon chain retains its bond in that part, therefore, the hydrogen chemistry plays an important role in promoting the autoignition. These features generate a substantially shorter ignition delay for EtOH.

At sufficiently low initial temperatures, in the DME case, it is shown that the low-temperature oxidation is dominated by reactions involving heavy carbonaceous species. Moreover, it is demonstrated that the outcome of the competition between two specific reactions is the cause for the exhibited negative temperature coefficient (NTC). In the EtOH case, the analysis points to the importance of carbonaceous species and in particular acetaldehyde.

In the second problem, the effect of selected additives on the ignition delay of EtOH/air and DME/air mixture is investigated. CSP tools are utilized in an effort to determine algorithmically which species to select as additives and it is established that CSP can identify species whose addition to the mixture can affect ignition delay.

In the third autoignition problem, the reactions via which  $H_2O$ -dilution influences ignition delay and chemical paths that generate NO, are examined, in the context of isochoric homogenous  $CH_4$ /air autoignition. Both, the thermal and chemical effects of dilution are examined and it is concluded that the thermal effects result in a lower temperature at the end of the explosive stage, while among the most notable chemical effects are (i) the increased OH production throughout the explosive stage and (ii) the lower levels of O after this stage.

Finally, the homogeneous autoignition dynamics of a stoichiometric  $H_2$ /air mixture around the third explosion limit is investigated using CSP tools, on the basis of two detailed chemical kinetics mechanisms; one that includes surface radical loses and one that does not. It is shown that very close to the third limit both the gas phase and the surface reactions contribute to its development.

# Περιεχόμενα

1	Εισο	αγωγή		1
2	Το μ	ιαθημα	τικό μοντέλο	7
3	Ημέ	θοδος	CSP και τα εργαλεία της	8
4	Αυτ	ανάφλι	εξη μιγμάτων DME/αέρα & EtOH/αέρα	11
	4.1	Εισαγ	ωγή	11
	4.2	Χρόνα	οι ανάφλεξης	14
	4.3	Αυταν	άφλεξη σε υψηλές αρχικές θερμοκρασίες	16
		4.3.1	Δυναμική συστημάτων	16
		4.3.2	Χημική και θερμική διαφυγή	18
		4.3.3	Διαγνωστικά	20
			4.3.3.1 Το μίγμα DME/αέρα	20
			4.3.3.2 Το μίγμα ΕtOH/αέρα	26
		4.3.4	Ο ρόλος της αργής εκρηκτικής χρονοκλίμακας	30
		4.3.5	Επικύρωση των αποτελεσμάτων	32
		4.3.6	Συζήτηση	33
		4.3.7	Το εύρος εγκυρότητας των αποτελεσμάτων	35
		4.3.8	Συμπεράσματα	37
	4.4	Αυταν	άφλεξη σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες	38
		4.4.1	Δυναμική συστημάτων	38
		4.4.2	Διαγνωστικά	43
			4.4.2.1 Το μίγμα DME/αέρα	43
			4.4.2.2 Το μίγμα ΕtOH/αέρα	47
		4.4.3	Η σημασία της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας	50
		4.4.4	Επεκτείνοντας την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων σε χαμηλές αρχικές θερ-	
			μοκρασίες	51
		4.4.5	Η ΝΤC συμπεριφορά του DME	54
		4.4.6	Συμπεράσματα	57
5	Έλε	γχος τ	ου χρόνου ανάφλεξης σε ομογενή αυτανάφλεξη μίγματος DME/αέρα και	I
	EtO	Η/αέρα	με τη χρήση διαφόρων πρόσθετων	59

	5.1	Εισαγωγή	59
	5.2	Η επιλογή των πρόσθετων	61
	5.3	Η επίδραση των πρόσθετων στο χρόνο ανάφλεξης	70
	5.4	Συμπεράσματα	75
6	Επί	δραση της αραίωσης με Η $_2$ Ο στη δυναμική της αυτανάφλεξης και στον σχηματι-	
	σμό	ρύπων ΝΟχ σε μίγματα CH₄-αέρα	77
	6.1	Εισαγωγή	77
	6.2	Οι καθολικές επιδράσεις της αραίωσης με $H_2O$ και $N_2$	80
	6.3	Η επίδραση της αραίωσης με $H_2O$ στη δυναμική της έναυσης	82
	6.4	Η επίδραση της αραίωσης με $H_2O$ στην παραγωγή NO $\ldots$	86
	6.5	Συμπεράσματα	90
7	Ηδι	υναμική αυτανάφλεξης μίγματος Η $_2$ /αέρα στο 3ο εκρηκτικό όριο	92
	7.1	Εισαγωγή	92
	7.2	Χρόνοι ανάφλεξης	95
	7.3	Ανάλυση	96
	7.4	Συμπεράσματα	105
8	Γενι	κά συμπεράσματα	106
9	Προ	τάσεις για μελλοντική έρευνα	110
10	Βιβλ	λιογραφία	111

### 1 Εισαγωγή

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών δύο είναι οι κυριότερες ανησυχίες που έχουν δημιουργηθεί στους γενικότερους τομείς της παραγωγής ενέργειας και των μεταφορών: η αυξανόμενη ανάγκη για κατανάλωση ενέργειας δεδομένης της περιορισμένης διαθεσιμότητας των πετρελαϊκών αποθεμάτων και η επιβλαβής επίδραση στο περιβάλλον, ως αποτέλεσμα της σύγχρονης τεχνολογίας Μηχανών Εσωτερικής Καύσης (ΜΕΚ), μέσω της οποίας ικανοποιείται η ανάγκη των μεταφορών [1].

Η χρήση ορυκτών καυσίμων έχει αυξήσει την ενεργειακή εξάρτηση πολλών χωρών στον κόσμο, δεδομένου ότι η παραγωγή πετρελαίου είναι αρκετά περιορισμένη γεωγραφικά, με τη Μεση Ανατολή να κατέχει παραπάνω από το 55 % των αποδεδειγμένων αποθεμάτων πετρελαίου σε όλο τον κόσμο [1--3]. Το γεγονός αυτό έχει επίδραση σε όλες τις χώρες και τους πολίτες του κόσμου, δεδομένου ότι η τιμή του πετρελαίου αντανακλάται πρακτικά σε κάθε προϊόν. Επιπλέον, δημιουργεί και συντηρεί μία έντονη ανασφάλεια στις χώρες με μεγάλη ενεργειακή εξάρτηση. Ένα άλλο επιβλαβές αποτέλεσμα από τη χρήση ορυκτών καυσίμων σχετίζεται με τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο της χρήσης τους στην παραγωγή ενέργειας και στις μεταφορές. Η καύση εντός των ΜΕΚ παράγει μεταξύ άλλων CO<sub>2</sub> και οξείδια του αζώτου. Τα οξείδια του αζώτου αποτελούν ρύπους οι οποίοι ελέγχονται αυστηρά από τη σχετική νομοθεσία καθώς συνεισφέρουν στη δημιουργία φωτοχημικού νέφους και όξινης βροχής, στη μείωση του όζοντος και στη θέρμανση του πλανήτη [1].

Μέσα στο πλαίσιο που τίθεται από τις ανωτέρω ανησυχίες του σύγχρονου κόσμου, αναζητούνται λύσεις σε εναλλακτικά καύσιμα αλλά και σε εναλλακτικές τεχνολογίες καύσης. Μία από τις πιθανές λύσεις για εναλλακτικά καύσιμα, σχετίζεται με τα βιοκαύσιμα. Τα βιοκαύσιμα έχουν προσελκύσει ήδη μεγάλο ενδιαφέρον εξαιτίας της ιδιότητάς τους να είναι ανανεώσιμα [1]. Ως εκ τούτου, γίνονται μεγάλες προσπάθειες τα βιοκαύσιμα να εισαχθούν ολοένα και περισσότερο στα διάφορα συστήματα κατανάλωσης ενέργειας, και δη αυτά του τομέα των μεταφορών [1].

Πέραν των συμβατικών μηχανών καύσης μία σχετικά νέα τεχνολογία αναπτύσσεται τις τελευταίες δύο δεκαετίες: η τεχνολογία Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI). Στην τεχνολογία αυτή ένα μίγμα καυσίμου και αέρα εισάγεται στο θάλαμο καύσης νωρίς κατά το στάδιο της συμπίεσης ή κατά το στάδιο της εισαγωγής. Το μίγμα συμπιέζεται και αυταναφλέγεται στο σημείο όπου οι θερμοδυναμικές και ρευστομηχανικές συνθήκες είναι οι καλυτερες δυνατές [1, 4]. Το κυριότερο πλεονέκτημα της εν λόγω τεχνολογίας σε σχέση με τις συμβατικές μηχανές καύσης, είναι η σημαντική μείωση των εκπομπών σε οξείδια του αζώτου NOx και η απουσία αιθάλης στα καυσαέρια. Επιπλέον, η γρήγορη καύση έχει σαν αποτέλεσμα υψηλή θερμική απόδοση [1].

Από την άλλη πλευρά, ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα της τεχνολογίας HCCI είναι η αδυ-

ναμία άμεσου ελέγχου της καύσης. Ως εκ τούτου, η ανάφλεξη στηρίζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό στη χημική κινητική και εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο καύσιμο [1]. Σε μία προσπάθεια να ελεγχθεί η ανάφλεξη και ο ρυθμός καύσης (και συνεπώς να αυξηθεί το όριο λειτουργίας των μηχανών HCCI σε ένα μεγάλο εύρος φορτίων), έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα μέσα, όπως π.χ. ο μεταβλητός λόγος συμπίεσης, η μεταβλητή θερμοκρασία εισαγωγής κ.α. Μία αρκετά υποσχόμενη μέθοδος φαίνεται να είναι η χρήση εναλλακτικών καυσίμων καθώς και μιγμάτων καυσίμων ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της μηχανής και τις συνθήκες λειτουργίας [1]. Επιπλέον, η επιτυχία της τεχνολογίας ανάφλεξης συμπίεσης μέσω ελέγχου της αντιδραστικότητας (reactivity-controlled compression-ignition, RCCI) [5--7], η οποία ανήκει στη γενικότερη κατηγορία των μηχανών HCCI, βασίζεται στην ορθή ρύθμιση του καυσίμου μέσω πρόσθεσης ειδών (species) που μπορούν να επηρεάσουν τη δυναμική του μίγματος δραστικά.

Στην παρούσα διατριβή μελετώνται μερικά προβλήματα αυτανάφλεξης με σκοπό: (i) τον καθορισμό των σημαντικότερων ειδών και αντιδράσεων που οδηγούν το εκάστοτε μίγμα στην αυτανάφλεξη (ii) τον καθορισμό ειδών τα οποία μπορούν να αποτελέσουν πιθανά πρόσθετα στην αυτανάφλεξη του εκάστοτε μίγματος (iii) τον καθορισμό των σημαντικότερων ειδών και αντιδράσεων που συνεισφέρουν στην παραγωγή NOx. Υπογραμμίζεται ότι αν και η μελέτη καθενός σκοπού πραγματοποιείται για δεδομένο καύσιμο, η επιτυχία της μεθόδου που αναπτύσσεται στη διατριβή, βασίζεται στον αλγοριθμικό της χαρακτήρα, γεγονός που την καθιστά εφαρμόσιμη σε οποιοδήποτε άλλο καύσιμο. Το γεγονός αυτό αποτελεί και τη σημαντικότερη πρόκληση, η οποία όπως φαίνεται στη συνέχεια, αντιμετωπίζεται αποτελεσματικά στην παρούσα διατριβή.

Στο μεγαλύτερο μέρος της διατριβής τα υπο μελέτη καύσιμα είναι ο διμεθυλαιθέρας (DME) και η αιθανόλη (EtOH). Οι λόγοι που οδήγησαν στην επιλογή των αναφερόμενων καυσίμων είναι δύο. Ο πρώτος σχετίζεται με το γεγονός ότι ο DME και η EtOH είναι ισομερή, δηλαδή μόρια με ίδιο αριθμό ατόμων και με πρακτικά την ίδια θερμοχημεία αλλά θεμελιωδώς διαφορετική κινητική. Ο δεύτερος λόγος σχετίζεται με το γεγονός ότι και τα δύο είναι βιοκαύσιμα και παράγονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, ενώ η χρήση τους ως κύρια καύσιμα σε MEK γίνεται ολοένα και πιο δημοφιλής. Κατά συνέπεια, η μελέτη της δυναμικής τους παρέχει χρήσιμες πληροφορίες οι οποίες μπορούν να βρουν πρακτική εφαρμογή στην ανάπτυξη σύγχρονης τεχνολογίας MEK.

Από εκεί κι έπειτα, η διατριβή πραγματεύεται το μηχανισμό με τον οποίο επηρεάζεται η παραγωγή ρύπων NOx σε μίγμα CH<sub>4</sub>/αέρα. Στην εν λόγω μελέτη επιλέχτηκε ως βασικό καύσιμο το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), κι όχι ο DME ή η EtOH, δεδομένου ότι το μεθάνιο αποτελεί το στοιχειώδη υδρογονάθρακα η χημεία του οποίου περιέχεται σε οποιοδήποτε καύσιμο υδρογονάθρακα [8]. Συνεπώς, η κατανόηση του μηχανισμού παραγωγής ρύπων NOx σε μίγμα CH<sub>4</sub>/αέρα μπορεί να αποτελέσει οδηγό για τη μελέτη παραγωγής ρύπων σε οποιοδήποτε υδρογονάθρακα, συμπεριλαμβανομένου και των DME/EtOH.

Τέλος, η διατριβή πραγματεύεται το τρίτο όριο έκρηξης σε μίγμα υδρογόνου-αέρα. Η χημεία υδρογόνου όπως έχει ήδη αποδειχθεί [9--12] για πολλές περιπτώσεις καυσίμων αλλά και θα παρουσιαστεί στη μελέτη των DME και EtOH, αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό που οδηγεί τη διεργασία της αυτανάφλεξης κατά το τελευταίο στάδιό της. Επιπλέον, ενώ η κυρίαρχη κινητική που καθορίζει το πρώτο και δεύτερο όριο έκρηξης είναι γνωστή, δεν φαίνεται να ισχύει το ίδιο και για το τρίτο όριο, καθώς υφίστανται αντικρουόμενες απόψεις. Με την παρούσα μελέτη αποκτάται μία σαφής εικόνα της φυσικής στην οποία οφείλεται το τρίτο όριο έκρηξης κι ως εκ τούτου επιλύονται οι σχετικές αντιπαραθέσεις.

Τα προβλήματα ανάφλεξης τα οποία πραγματεύεται η εν λόγω διατριβή εμπίπτουν στη γενικότερη κατηγορία των δύσκαμπτων δυναμικών συστημάτων. Δύσκαμπτα ονομάζονται τα συστήματα τα οποία χαρακτηρίζονται από χρονοκλίμακες, μερικές εκ των οποίων είναι αποσβετικές και πολύ πιο γρήγορες από τις υπόλοιπες. Τέτοιου είδους συστήματα είναι ιδιαίτερα διαδεδομένα στη φύση και στη μηχανική. Οι γρήγορες αποσβετικές χρονοκλίμακες σχετίζονται με την ύπαρξη μεγάλων ιδιοτιμών της Ιακωβιανής του συστήματος, οι οποίες (ιδιοτιμές) έχουν μεγάλα αρνητικά πραγματικά μέρη, πολύ μεγαλύτερα από των υπολοίπων ιδιοτιμών.

Για παράδειγμα, το μαθηματικό μοντέλο το οποίο περιγράφει συστήματα αντιδρώντων αερίων αποτελείται από μερικές διαφορικές εξισώσεις, οι οποίες περιγράφουν την εξέλιξη στο χρόνο όλων των ιδιοτήτων που καθορίζουν την κατάσταση του συστήματος (π.χ. κλάσματα μάζας των ειδών, ειδική ενθαλπία, πεδίο πίεσης και ταχύτητας) [13]. Οι κυρίαρχες διεργασίες (δηλαδή η ροή, η μοριακή μεταφορά και η χημική αντίδραση) λαμβάνουν χώρα σε χρονοκλίμακες οι οποίες διαφέρουν κατά τάξεις μεγέθους [13]. Η χημική αντίδραση χαρακτηρίζεται συνήθως (για παράδειγμα σε κάποια διεργασία καύσης) από χρονοκλίμακες οι οποίες εκτείνονται από 10<sup>-15</sup> σε 10<sup>2</sup> s. Κοιτάζοντας ένα τυπικό φάσμα των χρονοκλιμάκων που χαρακτηρίζει για παράδειγμα, ένα σύστημα φλόγας το οποίο παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχ. 1, φαίνεται ότι οι χημικές χρονοκλίμακες (οι οποίες υποδηλώνουν για παράδειγμα διεργασίες μεταφοράς) [13].

Μέσω της Θεωρίας Ιδιόμορφων Διαταραχών (Singular Perturbation Theory, SPT) δημιουργήθηκε για πρώτη φορά η δυνατότητα μελέτης τέτοιου είδους, δηλαδή δύσκαμπτων, συστημάτων. Όμως, η Θεωρία Διαταραχών, η οποία ορίζεται ως η θεωρία μέσω της οποίας προσεγγίζονται λύσεις μαθηματικών προβλημάτων, πάει πίσω αρκετούς αιώνες [14]. Η Θεωρία Διαταραχών αναπτύχθηκε ραγδαία όταν θεμελιώθηκε η μαθηματική ανάλυση κατά το 18ο αιώνα και αρκετά κλασσικά αποτελέσματα στον τομέα αυτό μπορούν να ανιχνευθούν στη δουλειά των Newton, Euler, Lagrange, Laplace, και άλλων [14]. Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα πεδία εφαρμογής στον καιρό



Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση των χρονοκλιμάκων που χαρακτηρίζουν ένα σύστημα χημικά αντιδρώντων ροών [13].

εκείνο ήταν η ουράνια μηχανική, όπου οι διαμάχες και ο ενθουσιασμός σχετικά με τη βαρυτική θεωρία του Newton, αποτέλεσαν την αφορμή για πολλές υπολογιστικές μελέτες [14].

Από την άλλη πλευρά, η ιστορία των Ιδιόμορφων Διαταραχών είναι αρκετά συνυφασμένη με την αντίστοιχη της ασυμπτωτικής ανάλυσης [15]. Αρκετοί είναι αυτοί που υποστηρίζουν ότι η γέννηση των Ιδιόμορφων Διαταραχών έλαβε χώρα κατά το 3rd International Congress of Mathematicians στη Heidelberg, το 1904, όπου ο Ludwig Prandtl παρουσίασε τη δουλειά του με τίτλο "On fluid motion with small friction" [15].

Η ύπαρξη γρήγορων αποσβετικών χρονοκλιμάκων συμβάλλει στην ανάπυξη (στον χώρο των φάσεων) μίας μικρής διάστασης επιφάνειας (low-dimensional surface), ή αλλιώς μία Αργή Αναλλοίωτη Πολλαπλότητα (ΑΑΠ), στην οποία όλες οι γειτνιάζουσες τροχιές έλκονται υπό την επιρροή των γρήγορων αποσβετικών χρονοκλιμάκων και στην οποία η λύση εξελίσσεται σύμφωνα με τις αργές [16].

Στο πλαίσιο μελέτης συστημάτων Συνήθων Διαφορικών Εξισώσεων (ΣΔΕ) πρώτης τάξης, η ΑΑΠ καθορίζεται από γραμμικώς ανεξάρτητες σχέσεις από τα διάφορα στοιχεία του διανυσματικού πεδίου [16, 17]. Οι σχέσεις αυτές προέρχονται από την αμελητέα προβολή του διανυσματικού πεδίου κατά μήκος των γρήγορων κατευθύνσεων στο χώρο των φάσεων, δηλαδή τις κατευθύνσεις που εφάπτονται στις γρήγορες ίνες που ξεκινάνε από την ΑΑΠ. Επίσης, ο υπόχωρος του εφαπτόμενου χώρου που ορίζεται από αυτές τις κατευθύνσεις, ονομάζεται γρήγορος [16]. Η αργή εξέλιξη κατά μήκος της ΑΑΠ καθορίζεται από ένα σύστημα ΣΔΕ το οποίο είναι απαλλαγμένο από τις γρήγορες χρονοκλίμακες και συνεπώς ορίζεται ως "αργό" σύστημα. Το σύστημα αυτό παράγεται στη βάση προβολής του διανυσματικού πεδίου κατά μήκος των αργών κατευθύνσεων, δηλαδή των κατευθύνσεων που εφάπτονται στην ΑΑΠ [16, 17]. Οπότε, ο υπόχωρος του εφαπτόμενου χώρου που θα καθορίζεται από αυτές τις κατευθύνσεις αναφέρεται ως αργός. Φυσικά, η διάσταση της ΑΑΠ μπορεί να διαφέρει από περιοχή σε περιοχή στο χώρο των φάσεων ανάλογα με: (i) τον αριθμό των γρήγορων χρονοκλιμάκων, (ii) το μέγεθος του χάσματος μεταξύ των γρήγορων και των αργών χρονοκλιμάκων και (iii) την επιθυμητή ακρίβεια.

Η ανάπτυξη της ΑΑΠ αλλά και οι συνθήκες υπό τις οποίες αυτό είναι εφικτό, έχουν αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας. Μία από τις σημαντικότερες προσεγγίσεις σε προβλήματα Ιδιόμορφων Διαταραχών είναι η Γεωμετρική Θεωρία των Tikhonov και Levinson [18--22]. Η θεωρία αυτή αρχικά αναπτύχθηκε για συστήματα Ιδιόμορφων Διαταραχών της ακόλουθης αδιάστατης μορφής:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \frac{\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{z})}{\epsilon}$$

$$\frac{d\mathbf{z}}{dt} = \mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{z})$$
(1.0.1)

όπου  $\mathbf{x} \in \Re^m$ ,  $\mathbf{z} \in \Re^n$  και  $\epsilon$  μία πολύ μικρή παράμετρος ενδεικτική του χάσματος μεταξύ των γρήγορων/αργών χρονοκλιμάκων για την οποία  $\epsilon \in \Re$  [16, 23]. Τα εν λόγω συστήματα περιέχουν αναλλοίωτες πολλαπλότητες στις οποίες οι τροχιές εξελίσσονται αργά. Οι μετέπειτα εργασίες των Takens [24], Hirsch et al [25] και Fenichel [26] καθιέρωσαν τη γεωμετρική θεωρία για ΑΑΠ οι οποίες περιέχουν διαστέλλουσες και συστέλλουσες κάθετες κατευθύνσεις [23]. Όμως για να είναι αυτή η προσέγγιση χρήσιμη, το αρχικό σύστημα εξισώσεων θα πρέπει να είναι σε κατάλληλη αδιάστατη μορφή, ο αριθμός των γρήγορων χρονοκλιμάκων θα πρέπει να αναγνωριστεί, οι συνιστώσες του διανυσμαντικού πεδίου θα πρέπει να αναγνωριστούν ως αργές ή γρήγορες και η μικρή παράμετρος  $\epsilon$  θα πρέπει επίσης να καθοριστεί. Όπως είναι κατανοητό, η εφαρμογή όλων αυτών των απαιτήσεων δεν είναι δυνατό να εφαρμοστεί σε μεγάλα και περίπλοκα συστήματα όπως είναι αυτά της καύσης.

Ο καθορισμός του γρήγορου και του αργού υπόχωρου του εφαπτόμενου χώρου επιτρέπει την κατασκευή μαθηματικών μοντέλων μειωμένης τάξης και δυσκαμψίας, που περιγράφουν την εξέλιξη του συστήματος στον αργό υπόχωρο και παρέχουν μία ασυμπτωτική προσέγγιση της λύσης στον εφαπτόμενο χώρο. Τα απλοποιημένα αυτά μοντέλα είναι ιδιαίτερα χρήσιμα δεδομένου ότι παρέχουν ικανοποιητική ακρίβεια, είναι σχετικά απλά και δεν παρουσιάζουν αριθμητικά προβλήματα λόγω δυσκαμψίας. Επιπλέον, παρέχουν τη δυνατότητα φυσικής κατανόησης του προβλήματος, εφ' όσον μπορούν πλέον να αναγνωριστούν οι συνιστώσες του προβλήματος που βρίσκονται σε ισορροπία και αυτές που οδηγούν την εξέλιξη του συστήματος [17, 27].

Η CSP (Computational Singular Perturbation) είναι η μέθοδος η οποία αναπτύχθηκε από τους Lam & Goussis περί τα τέλη της δεκαετίας του '80 για την μελέτη προβλημάτων αντιδρώντων αερίων [17, 27, 28] και έδωσε τη λύση που δεν μπορούσε η κλασική ασυμπτωτική ανάλυση καθώς με τη χρήση της υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού αλγοριθμικά τόσο της ΑΑΠ όσο και της εξέλιξης της λύσης πάνω σε αυτή. Όπως είναι προφανές, λόγω της αλγοριθμικής φύσης της, μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλα και πολύπλοκα συστήματα. Το πλεονέκτημα της CSP έναντι άλλων συναφών αλγορίθμων είναι ότι επιτυγχάνεται ταυτόχρονα (i) η αναγνώριση των ισορροπιών μεταξύ των γρήγορων συνιστωσών του συστήματος, (ii) η κατασκευή του μοντέλου μειωμένης τάξης που περιγράφει την εξέλιξη του συστήματος στον αργό υπόχωρο, (iii) υψηλής τάξης ακρίβεια, και (iv) φυσική κατανόηση του προβλήματος με τα κατάλληλα εργαλεία, χωρίς (v) να απαιτεί πληροφορίες άλλες πέραν του μαθηματικού μοντέλου.

Με βάση όλα αυτά, είναι φανερό ότι η χρήση τέτοιου είδους αλγόριθμων όπως και η CSP, είναι πολύτιμη αφενός για την κατασκευή μειωμένων μοντέλων για χρήση σε προσομοιώσεις παντός τύπου και αφετέρου, για την κατανόηση των φυσικών διεργασιών. Στην παρούσα διατριβή η CSP θα χρησιμοποιηθεί για την κατανόηση των διεργασιών σε διάφορα προβλήματα καύσης.

Η δομή των κεφαλαίων της διατριβής έχεις ως εξής:

- Στο Κεφ. 2 παρουσιάζεται το μαθηματικό μοντέλο των προβλημάτων που θα μελετηθούν στη συνέχεια.
- Στο Κεφ. 3 παρουσιάζεται η μέθοδος CSP και τα διαγνωστικά της εργαλεία που θα χρησιμοποιηθούν στα παρακάτω προβλήματα.
- Στο Κεφ. 4 παρέχεται μία λεπτομερής ανάλυση της εκρηκτικής δυναμικής μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες.
- Στο Κεφ. 5 εξετάζεται η χρήση πρόσθετων (additives) σε μίγματα DME/αέρα και EtOH/αέρα με σκοπό τον έλεγχο του χρόνου ανάφλεξης.
- Στο Κεφ. 6 εξετάζεται ο μηχανισμός με τον οποίο η αραίωση με H<sub>2</sub>O επηρεάζει τη δυναμική αυτανάφλεξης και την παραγωγή ρύπων NO σε μίγμα CH<sub>4</sub>/αέρα.
- Τέλος, στο Κεφ. 7 εξετάζεται η δυναμική που καθορίζει το τρίτο όριο ανάφλεξης Η<sub>2</sub>/αέρα.

### 2 Το μαθηματικό μοντέλο

Η αυτανάφλεξη μίγματος καυσίμου και αέρα περιγράφεται από τις μαθηματικές εξισώσεις διατήρησης των ειδών και της ενέργειας, οι γενικές μορφές των οποίων έχουν ως ακολούθως [8]:

$$\rho \frac{Dy_i}{Dt} = w_i - \nabla \cdot (\rho y_i \mathbf{V}_i), \qquad i = 1, ..., N$$
(2.0.1)

$$\rho \frac{De}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} : (\nabla \mathbf{v}) + \rho \sum_{i=1}^{N} y_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{V}_i$$
(2.0.2)

όπου ρ η πυκνότητα του μίγματος, y<sub>i</sub> το κλάσμα μάζας του i είδους, w<sub>i</sub> ο ρυθμός παραγωγής του i είδους, V<sub>i</sub> η ταχύτητα μοριακής διάχυσης, e το άθροισμα χημικής και αισθητής ενέργειας, **q** η ροή ενέργειας, v η ταχύτητα του μίγματος η οποία ισούται με  $\mathbf{v} = \frac{\rho_i \mathbf{v}_i}{\rho}$  (όπου  $\rho_i$  και v<sub>i</sub> η πυκνότητα και η ταχύτητα του είδους i), **f**<sub>i</sub> η ογκομετρική δύναμη που ασκείται στο μίγμα και τέλος η σχέση  $\frac{D}{Dt}(\cdot) = \frac{\partial}{\partial t}(\cdot) + \mathbf{v} \cdot \nabla(\cdot)$  εκφράζει την υλική παράγωγο [8].

Έστω ένας λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής ο οποίος αποτελείται από N είδη (species), E στοιχεία and K στοιχειώδεις αντιδράσεις. Υποθέτωντας ότι οι εμπρός (forward) και η αντίστροφες (backward) αντιδράσεις υπολογίζονται ξεχωριστά, τότε ο εν λόγω μηχανισμός θεωρείται ότι αποτελείται από 2K μονόδρομες αντιδράσεις.

Επιλέον, υποθέτοντας ότι η διεργασία της αυτανάφλεξης εξελίσεται υπό σταθερό όγκο (ισόχωρη), χωρίς ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον (αδιαβατική), το μίγμα είναι ομογενές και ότι ο υπολογιστικός χώρος είναι μηδενικής χωρικής διάστασης, οι Εξ.2.0.1 και 2.0.2 απλοποιούνται στις ακόλουθες [29]:

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \frac{1}{\rho} \mathbf{W} \cdot \sum_{k=1}^{2K} \mathbf{S}_k R^k$$
(2.0.3)

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho c_v} \left( -\mathbf{h}_c \cdot \mathbf{W} + RT\mathbf{U} \right) \cdot \sum_{k=1}^{2K} \mathbf{S}_k R^k = \sum_{k=1}^{2K} e_k R^k$$
(2.0.4)

όπου  $\mathbf{y} = [y_1, ..., y_N]^T$  το N-διάστασης διάνυσμα στήλη που περιέχει τα κλάσματα μάζας των ειδών,  $\rho$  η πυκνότητα του μίγματος, **W** ένα  $N \times N$  διαγώνιος πίνακας με τα μοριακά βάρη των ειδών στη διαγώνιο, T η θερμοκρασία,  $c_v$  η θερμοχωρητικότητα,  $\mathbf{h}_c$  το N-διάστασης διάνυσμα γραμμή που περιέχει τις απόλυτες ενθαλπίες των ειδών, R η γενική σταθερά των αερίων και  $\mathbf{U} = [1, 1, ..., 1]$ ένα N-διάστασης διάνυσμα γραμμή [8, 30]. Στις Εξ. (2.0.3) και (2.0.4), τα  $\mathbf{S}_k$  και  $R^k$  αντιπροσωπεύουν το στοιχειομετρικό N-διάστασης διάνυσμα στήλη και το ρυθμό αντίδρασης, αντίστοιχα, της k μονόδρομης αντίδρασης.

# 3 Η μέθοδος CSP και τα εργαλεία της

Η ανάλυση της δυναμικής που χαρακτηρίζει την εξέλιξη του συστήματος, αφότου οι γρήγορες αποσβετικές χρονοκλίμακες έχουν εξαντληθεί, απαιτεί τη διαθεσιμότητα ενός μειωμένου μοντέλου, το οποίο θα περιγράφει την αργή εξέλιξη του συστήματος. Η κατασκευή ενός τέτοιου συστήματος ξεκινάει με το να φέρουμε τις Εξ. (2.0.3) και (2.0.4) στη μορφή ενός (N+1) διάστασης συστήματος:

$$\frac{d\mathbf{z}}{dt} = \mathbf{g}(\mathbf{z}) = \sum_{k=1}^{2K} \hat{\mathbf{S}}_k R^k$$
(3.0.1)

όπου  $\mathbf{z} = [\mathbf{y}, T]^T$ . Οι 2K όροι που αποτελούν το διανυσματικό πεδίο  $\mathbf{g}(\mathbf{z})$ , διάστασης (N+1), αντιστοιχούν στις 2K μονόδρομες αντιδράσεις του λεπτομερούς μηχανισμού. Σημειώνεται ότι λόγω της διατήρησης των Ε ειδών στα στοιχειομετρικά διανύσματα  $\mathbf{S}_k$ , τα (N+1) διάστασης διανύσματα  $\mathbf{z}$  και  $\mathbf{g}(\mathbf{z})$  εξελίσσονται σε ένα υπόχωρο (N-E+1) διάστασης. Σύμφωνα με τη CSP η Εξ. (3.0.2) μπορεί να έρθει στην ακόλουθη μορφή:

$$\frac{d\mathbf{z}}{dt} = \mathbf{g}(\mathbf{z}) = \sum_{n=1}^{N-E+1} \mathbf{a}_n f^n$$
(3.0.2)

δηλαδή, το διανυσματικό πεδίο  $\mathbf{g}(\mathbf{z})$  να αναλυθεί σε (N-E+1) συνιστώσες  $\mathbf{a}_n f^n$  και  $\mathbf{a}_n$  να είναι το CSP διάνυσμα βάσης της *n*-οστής συνιστώσας (mode) και  $f^n$  το σχετικό του πλάτος:

$$f^{n} = \mathbf{b}^{n} \cdot \mathbf{g}(\mathbf{z}) = \sum_{k=1}^{2K} \left( \mathbf{b}^{n} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{k} \right) R^{k} = d_{1}^{n} + \dots + d_{2K}^{n}$$
(3.0.3)

όπου **b**<sup>n</sup> είναι τα δυικά διανύσματα γραμμές της CSP (N + 1)-διάστασης, έτσι ώστε **b**<sup>i</sup> · **a**<sub>j</sub> =  $\delta_j^i$ [31--33]. Τα πλάτη  $f^{N-E+2}$  έως  $f^{N+1}$  αντιπροσωπεύουν τη διατήρηση των *E* στοιχείων και είναι εξ ορισμού μηδενικά. Τα μη μηδενικά πλάτη  $f^n$   $(1 \le n \le N - E + 1)$  τίθενται θετικά, τροποποιώντας κατάλληλα το πρόσημο των διανυσμάτων **b**<sup>n</sup> (και ως συνέπεια το πρόσημο των **a**<sub>n</sub>).

Όταν οι M γρηγορότερες χρονοκλίμακες (time scales) του συστήματος στην Εξ. (3.0.2) είναι αποσβετικές και πολύ γρηγορότερες από τις υπόλοιπες ( $\tau_1 < .. < \tau_M << \tau_{M+1} < .. < \tau_{N-E+1}$ ), το ακόλουθο μοντέλο μειωμένης τάξης μπορεί να δημιουργηθεί:

$$f^m \approx 0 \quad (m = 1, \dots M) \qquad \qquad \frac{d\mathbf{z}}{dt} \approx \sum_{n=M+1}^{N-E+1} \mathbf{a}_n f^n$$
(3.0.4)

Το αλγεβρικό *M*-διάστασης σύστημα ορίζει μία χαμηλής διάστασης επιφάνεια στο χώρο των φάσεων, γνωστή ως Αργή Αναλλοίωτη Πολλαπλότητα (Slow Invariant Manifold, SIM), στην οποία η λύση εξελίσσεται και το (*N* + 1)-διάστασης σύστημα Συνήθων Διαφορικών Εξισώσεων (ODE) περιγράφει την αργή εξέλιξη της διεργασίας πάνω στην ΑΑΠ [34, 35]. Το σύστημα αυτό είναι απαλλαγμένο από τις M γρήγορες χρονοκλίμακες ( $\tau_1$  έως  $\tau_M$ ) και η δυναμική του χαρακτηρίζεται από τη γρηγορότερη από τις αργές (N - M - E + 1) χρονοκλίμακες, όταν η λύση εξελίσσεται αρκετά μακριά από τα όρια της ΑΑΠ [36, 37].

Οι χρονοκλίμακες του συστήματος στην Εξ. (3.0.2) προσεγγίζονται από τη σχέση  $\tau_n = |\lambda_n|^{-1}$ (n = 1, ..., N - E + 1), όπου  $\lambda_n$  η n-οστή μη μηδενική ιδιοτιμή της Ιακωβιανής **J** του **g**(**z**). Όταν το πραγματικό μέρος της  $\lambda_n$  είναι θετικό (αρνητικό), η σχετική χρονοκλίμακα  $\tau_n$  είναι εκρηκτική (αποσβετική), καθώς σχετίζεται με συνιστώσες του συστήματος που τείνουν να οδηγήσουν το σύστημα μακριά από (προς) την ισορροπία. Η ιδιοτιμή ορίζεται ως  $\lambda_n = \beta^n \cdot \mathbf{J} \cdot \boldsymbol{\alpha}_n$ , όπου  $\boldsymbol{\alpha}_n$  και  $\beta^n$  είναι το n-οστό δεξιό (στήλη) και αριστερό (γραμμή), αντίστοιχα, ιδιοδιάνυσμα της **J**. Η n-οστή ιδιοτιμή μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\lambda_n = \boldsymbol{\beta}^n \cdot \sum_{k=1}^{2K} grad\left(\hat{\mathbf{S}}_k R^k\right) \cdot \boldsymbol{\alpha}_n = c_1^n + \dots + c_{2K}^n$$
(3.0.5)

καθώς  $\mathbf{J} = grad(\hat{\mathbf{S}}_1 R^1) + \dots + grad(\hat{\mathbf{S}}_{2K} R^{2K})$  [11, 38]. Θεωρώντας την περίπτωση όπου η  $\lambda_n$  είναι θετική (η επέκταση στην περίπτωση όπου μερικές ιδιοτιμές είναι συζυγείς μιγαδικοί αριθμοί είναι απλή [39]), μέσω της έκφρασης της Εξ. (3.0.5) μπορεί να εισαχθεί η έννοια του Δείκτη Συνεισφοράς στη Χρονοκλίμακα ή αλλιώς *Time scale Participation Index* (TPI):

$$J_k^n = \frac{c_k^n}{|c_1^n| + \dots + |c_{2K}^n|}$$
(3.0.6)

όπου n = 1, ... N - E + 1, k = 1, ... 2K και εξ ορισμού  $\sum_{k=1}^{2K} |J_k^n| = 1$  [11, 38, 39]. Το  $J_k^n$  μετράει τη σχετική συνεισφορά της k αντίδρασης στη n-οστή ιδιοτιμή  $\lambda_n$  και, ως εκ τούτου, στη χρονοκλίμακα  $\tau_n$ . Θετικό (αρνητικό)  $J_k^n$  υποννοεί ότι η k αντίδραση συνεισφέρει στον εκρηκτικό (αποσβετικό) χαρακτήρα της n-οστή χρονοκλίμακας  $\tau_n$ . Όταν οι θετικοί (αρνητικοί) όροι υπερτερούν τους αρνητικούς (θετικούς), η n-οστή χρονοκλίμακα είναι εκρηκτική (αποσβετική).

Η δράση μίας εκρηκτικής CSP συνιστώσας, έστω  $\mathbf{a}_e f^e$  (e > M), χαρακτηρίζεται από τη χρονοκλίμακα  $\tau_e$ , ενώ ο αντίκτυπος στην κίνηση της λύσης πάνω στην ΑΑΠ περιγράφεται από το μέγεθος του πλάτους  $f^e$ . Η συνεισφορά των 2K αντιδράσεων στο μέγεθος του  $f^e$  δύναται να εκτιμηθεί από το Δείκτη Συνεισφοράς στο Πλάτος ή αλλιώς *Amplitude Participation Index* (API):

$$P_k^e = \frac{d_k^e}{|d_1^e| + \dots + |d_{2K}^e|}$$
(3.0.7)

όπου k = 1, ... 2K,  $d_k^e = (\mathbf{b}^e \cdot \hat{\mathbf{S}}_k) R^k$  (see Eq. (3.0.3)) και εξ ορισμού  $\sum_{k=1}^{2K} |P_k^e| = 1$  [28, 32]. Δεδομένου ότι εξ ορισμού  $f^e > 0$ , θετικές (αρνητικές) τιμές του  $P_k^e$  υποδηλώνουν αντιδράσεις οι οποίες τείνουν να ενδυναμώσουν (αποδυναμώσουν) τον αντίκτυπο της εκρηκτικής συνιστώσας. Οι μεταβλητές (κλάσματα μάζας ή θερμοκρασία) οι οποίες (i) επηρεάζουν περισσότερο την χρονοκλίμακα  $\tau_e$ , και (ii) είναι συναρτησιακά των ρυθμών αντίδρασης που συνεισφέρουν στο πλάτος  $f^e$  της εκρηκτικής συνιστώσας θα αναγνωριστούν με τη βοήθεια του *CSP Pointer* (Po), το οποίο ορίζεται ως:

$$\mathbf{D}^{e} = diagn[\mathbf{a}_{e}\mathbf{b}^{e}] = [a_{e}^{1}b_{1}^{e}, \dots, a_{e}^{N+1}b_{N+1}^{e}]$$
(3.0.8)

όπου εξ ορισμού  $\sum_{k=1}^{N} a_e^k b_k^e = 1$  [28, 38--40]. Το μέγεθος του  $D_k^e = a_e^k b_k^e$  μετράει τη σχέση της k-μεταβλητής του **z** με την **a**<sub>e</sub>f<sup>e</sup> συνιστώσα.

Στην παρούσα ανάλυση, τα διανύσματα βάσης  $\mathbf{a}_n$  της CSP και τα δυικά τους  $\mathbf{b}^n$  θα προσεγγισθούν από τα δεξιά και αριστερά ιδιοδιανύσματα, αντίστοιχα, της Ιακωβιανής **J** του συστήματος στην Εξ. (3.0.2), τα οποία παρέχουν πρώτης τάξης ακρίβεια (leading order) [31, 41]; δηλαδή,  $\mathbf{a}_n = \boldsymbol{\alpha}_n$  και  $\mathbf{b}^n = \boldsymbol{\beta}^n$ . Οι τιμές της Ιακωβιανής **J** και οι 2K Ιακωβιανές στην Εξ. (3.0.5) υπολογίζονται στη βάση αναλυτικών εκφράσεων.

Ο προσδιορισμός και η ανάλυση των αργών χρονοκλιμάκων (εκρηκτικών ή αποσβετικών) μέσω του TPI και των σχετικών πλατών μέσω του API είναι εφικτός λόγω της διαθεσιμότητας του μοντέλου μειωμένης τάξης, όπως περιγράφεται στην Εξ. 3.0.4, η δυναμική του οποίου ενσωματώνει τις αργές χρονοκλίμακες του πλήρους συστήματος [42--44], όταν αυτό βρίσκεται μακριά από τα όρια της ΑΑΠ [36, 37]. Φυσικά, τέτοια ανάλυση έχει νόημα μόνο όταν η εκρηκτική χρονοκλίμακα είναι η χαρακτηριστική του συστήματος, δηλαδή είτε είναι ανάμεσα στις πιο γρήγορες από τις αργές, είτε έχει κυρίαρχο πλάτος.

Τα εργαλεία API και Po έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα στο πλαίσιο ανάλυσης με τη μέθοδο CSP, δηλαδή από τις πρώτες μελέτες καύσης ομογενούς μίγματος μεθανόλης [28], φλόγας μεθαvíou [45] και ανάφλεξη δύο φάσεων μεγάλων υδρογονανθράκων [46], στις πιο πρόσφατες μελέτες φλόγας μεθανίου [47] και επτανίου [48]. Αυτά τα δύο εργαλεία χρησιμοποιήθηκαν επίσης μαζί με το TPI για την ανάλυση των συνιστωσών που σχετίζονται με εξαντλημένες χρονοκλίμακες ή με χαρακτηριστικές εκρηκτικές ή αποσβετικές χρονοκλίμακες [10, 38, 49, 50, 50--52].

## 4 Αυτανάφλεξη μιγμάτων DME/αέρα & EtOH/αέρα

### 4.1 Εισαγωγή

Γενικά, η επίδραση της θερμοχημείας και της κινητικής και ο ρόλος τους στην εξέλιξη της καύσης είναι στοιχεία αλληλένδετα και δεν είναι εύκολο να διαχωριστούν. Για παράδειγμα, η αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της έκλυσης ενέργειας και της μετατροπής των αντιδρώντων σε προϊόντα, προκαλεί επιτάχυνση της κινητικής. Στο στοιχειώδες και βασικό επίπεδο του ατόμου, το περιεχόμενο του καυσίμου επηρεάζει αναπόφευκτα τη δομή των ενδιάμεσων προϊόντων της καύσης. Ωστόσο, η ύπαρξη των ισομερών προσφέρει την μοναδική δυνατότητα αποσύζευξης της επίδρασης της κινητικής από την αντίστοιχη της θερμοδυναμικής. Τα ισομερή έχουν εξ ορισμού το ίδιο περιεχόμενο ατόμων στο μόριο του καυσίμου. Σε αρκετές περιπτώσεις πρακτικών εφαρμογών και σίγουρα στην περίπτωση ελαφρών αιθέρων και των αλκοολούχων ισομερών τους, το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα σχεδόν ίσες ενθαλπίες των αντιδράσεων και αδιαβατικές θερμοκρασίες φλόγας (με μικρές μόνο διαφορές οι οποίες οφείλονται στις ελαφρώς διαφορετικές ενέργειες των ατομικών δεσμών). Ως εκ τούτου, εγείρεται το εξής ερώτημα: είναι δυνατόν, δύο καύσιμα που έχουν πρακτικά την ίδια θερμοχημεία, να έχουν τελείως δαφορετική κινητική και δυναμική; Το ερώτημα αυτό γίνεται ακόμα πιο ενδιαφέρον όταν τα εν λόγω ισομερή ανήκουν σε διαφορετικές χαρακτηριστικές ομάδες (π.χ. αιθανόλες και αιθέρες, αλδεϋδες και κετόνες) και συνεπώς αναμένεται να επηρεαστεί η σχετική χημεία.

Το θέμα αυτό αποκτά ιδιαίτερη πρακτική σημασία για το διμεθυλαιθέρα (dimethyl-ether, DME) (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>) και την αιθανόλη (ethanol, EtOH) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), δύο βιοκαύσιμα τα οποία παράγονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και τα οποία χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο τα τελευταία χρόνια. Ο DME κι η EtOH είναι δύο σχετικά απλά μόρια, η κινητική των οποίων είναι πλέον αρκετά κατανοητή. Επιλέον είναι ισομερή, άρα ιδανικά για διερεύνηση του ερωτήματος που τέθηκε ανωτέρω.

Πιο συγκεκριμένα, ο DME είναι ένα υγροποιημένο αέριο το οποίο μπορεί να παραχθεί από μία ποικιλία πρώτων υλών, όπως π.χ. φυσικό αέριο, αργό πετρέλαιο, γαιάνθρακα και βιομάζα. Επιπλέον, ο DME είναι μη τοξικό καύσιμο, φιλικό προς το περιβάλλον κι αποτελεί εξαιρετικό εναλλακτικό καύσιμο για χρήση σε πετρελαιοκινητήρες (diesel) με σχεδόν άκαπνη καύση. Αν και ο DME μπορεί να παραχθεί τόσο από ορυκτά καύσιμα όσο και από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, ο bio-DME (βιο-διμεθυλαιθέρας) εξελίσσεται σε ολοένα και πιο ελκυστική επιλογή. Όμως, η παραγωγή DME από ορυκτά καύσιμα αποτελεί προς το παρόν τη μοναδική συμφέρουσα επιλογή (υπό όρους οικονομικούς), δεδομένου ότι το κόστος παραγωγής του bio-DME είναι εξαιρετικά υψηλό [53]. Διάφορες μελέτες πάνω σε κινητήρες που τροφοδοτούνται με DME έχουν δείξει ότι ο DME αποτελεί μία καλά υποσχόμενη λύση για χρήση σε κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση (compression ignition, CI) [53]. Από την άλλη πλευρά, λόγω του μεγάλου αριθμού κετανίων, ο DME δεν είναι κατάλληλο καύσιμο για κινητήρες ανάφλεξης με σπινθήρα (spark ignition-SI), καθώς διευκολύνονται φαινόμενα κρουστικής καταπόνησης (engine knock) και ως συνέπεια περιορίζεται η λειτουργία τους. Η τεχνολογία οχημάτων με κινητήρα ο οποίος τροφοδοτείται από DME αναπτύσσεται αργά τις τελευταίες περίπου δύο δεκαετίες. Μικρού μεγέθους λεωφορεία καθώς και μεσαίου και μεγάλου φορτίου φορτηγά οχήματα έχουν αναπτυχθεί στη Σουηδία, τη Δανία, την Ιαπωνία, την Κίνα, τις ΗΠΑ και την Κορέα. Αυτά τα οχήματα έχουν ελεγχθεί επιτυχώς σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας [54].

Από την άλλη πλευρά, η EtOH είναι από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα οξυγονούχα καύσιμα και δύναται να παρασκευαστεί από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως καλαμπόκι, ζαχαρότευτλο και βιομάζα. Επιπλέον, η ΕtΟΗ είναι το πλέον κοινό εναλλακτό καύσιμο σε ελαφριούς κινητήρες ανάφλεξης με σπινθήρα (SI), δηλαδή βενζινοκινητήρες. Πρακτικά όλοι οι βενζινοκινητήρες δύναται να λειτουργήσουν χωρίς κανένα πρόβλημα με κάποιο ποσοστό EtOH στο καύσιμο ( $\approx 10$ %) και οι περισσότεροι κινητήρες δύναται να προσαρμοστούν εύκολα για να λειτουργούν με καύσιμα που περιέχουν μέχρι και 85% EtOH [55]. Οι σχετικές τροποποιήσεις που έγιναν στην αμερικάνικη νομοθεσία το 1990 (Clean Air Act Amendments) απαιτούν την πρόσθεση οξυγονούχων καυσίμων σε ανασχηματισμένη βενζίνη, με το σκεπτικό ότι το οξυγόνο που περιέχεται σε αυτά τα καύσιμα μειώνει τις εκπομπές ρύπων, ιδιαιτέρως προϊόντων που σχετίζονται με την παραγωγή αιθάλης (smog) και μονοξείδιο του άνθρακα [56]. Επομένως, απαιτείται λεπτομερής κατανόηση των χημικών οδών μέσω των οποίων η ΕtΟΗ οξειδώνεται. Αυτή η κατανόηση θα επιτρέψει στη βιομηχανία και στους υπόλοιπους εμπλεκόμενους φορείς να εκτιμήσουν καλύτερα τη σχέση μεταξύ της διαδικασίας καύσης και των εκπομπών ρύπων, μέσω της χρήσης της EtOH ως καύσιμο. Αν και το μεγαλύτερο μέρος EtOH παράγεται μέσω διαδικασίας ζύμωσης, πρόσφατες τεχνολογικές εξελίξεις προσφέρουν τη δυνατότητα παραγωγής της από βιομάζα και ως εκ τούτου ένα τρόπο να μειωθεί η εξάρτηση παραγωγής της από ορυκτά καύσιμα [57].

Στο κεφάλαιο αυτό, η δυναμική που χαρακτηρίζει την ισόχωρη αυτανάφλεξη ομογενών, στοιχειομετρικών μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα θα διερευνηθεί χρησιμοποιώντας το μαθηματικό μοντέλο που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 2 και αξιοποιώντας τα εργαλεία της μεθόδου CSP που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 3. Μέσω αυτών των εργαλείων θα καθοριστούν τα εγγενή χαρακτηριστικά της δυναμικής των συστημάτων, δηλαδή θα εντοπιστούν οι αντιδράσεις που παράγουν τη χρονοκλίμακα που χαρακτηρίζει την εξέλιξη του συστήματος. Η μελέτη θα καλύψει ένα μεγάλο εύρος αρχικών θερμοκρασιών και πιέσεων. Για λόγους καλύτερης οργάνωσης, αρχικά η μελέτη θα επικεντρωθεί σε υψηλές αρχικές θερμοκρασίες ενώ στη συνέχεια θα επεκταθεί και σε ενδιάμεσεςχαμηλές αρχικές θερμοκρασίες. Τόσο για την περίπτωση των υψηλών όσο και για την περίπτωση ενδιάμεσων-χαμηλών θερμοκρασιών, αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις θα μελετηθούν αναλυτικά (από μία σε κάθε περίπτωση), και τα συμπεράσματα στη συνέχεια θα επεκταθούν και σε ένα εύρος αρχικών συνθηκών.

Ο μηχανισμός χημικής κινητικής που θα χρησιμοποιηθεί τόσο για την περίπτωση του DME όσο και για την περίπτωση της EtOH αποτελείται από N=253 είδη, E=6 στοιχεία (O, H, C, N, Ar και He) και K=1542 στοιχειώδεις αμφίδρομες αντιδράσεις [58]. Η εγκυρότητα του εν λόγω μηχανισμού έχει επικυροποιηθεί σε ένα μεγάλο εύρος αρχικών συνθηκών και διαμορφώσεων καύσης [58]. Στα Σχ. 2, 3 [58], παρουσιάζεται η μεταβολή του χρόνου ανάφλεξης με τις διάφορες αρχικές συνθήκες (T<sub>o</sub>, p<sub>o</sub>,  $\phi$ ), συγκρίνοντας αριθμητικά (γραμμές) με πειραματικά (τετράγωνα) αποτελέσματα, σε διαμόρφωση καύσης τύπου shock tube. Όπως είναι φανερό, ο μηχανισμός που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη (Aramco 1.0) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ακρίβεια σε σχέση με τους υπόλοιπους ενδεικτικούς χημικούς μηχανισμούς (MFC\_C4, Ranzi 1201, San Diego) της βιβλιογραφίας.



Σχήμα 2: Η εξέλιξη του χρόνου ανάφλεξης t<sub>ign</sub> για διάφορες αρχικές συνθήκες σε διαμόρφωση καύσης τύπου shock tube για μίγμα DME/αέρα. Οι γραμμές (συμπαγείς, διακεκομμένες) αντιπροσωπεύουν αποτελέσματα προσομοιώσεων από λεπτομερείς χημικούς μηχανισμούς (Aramco 1.0, MFC\_C4 αντίστοιχα), ενώ τα τετράγωνα αντιπροσωπεύουν πειραματικά αποτελέσματα.



Σχήμα 3: Η εξέλιξη του χρόνου ανάφλεξης t<sub>ign</sub> για διάφορες αρχικές συνθήκες σε διαμόρφωση καύσης τύπου shock tube, για μίγμα EtOH/αέρα. Οι γραμμές (συμπαγείς, διακεκομμένες) αντιπροσωπεύουν αποτελέσματα προσομοιώσεων από λεπτομερείς χημικούς μηχανισμούς (Aramco 1.0, MFC\_C4, Ranzi 1201, San Diego), ενώ τα τετράγωνα αντιπροσωπεύουν πειραματικά αποτελέσματα.

### 4.2 Χρόνοι ανάφλεξης

Στο Σχ. 4 παρουσιάζεται η εξέλιξη του χρόνου ανάφλεξης  $t_{ign}$  σε συνάρτηση με την αρχική θερμοκρασία T σε αρχικές πιέσεις οι οποίες μεταβάλλονται από p=1 έως 7 MPa. Όπως φαίνεται, ο DME παρουσιάζει συμπεριφορά αρνητικού συντελεστή θερμοκρασίας (negative temperature coefficient, NTC), ενώ η EtOH δεν εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά. Όπως επίσης φαίνεται, μεταβάλλοντας την πίεση δεν επηρεάζεται σημαντικά ο χρόνος ανάφλεξης  $t_{ign}$ , τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες, εκτός από την περιοχή της NTC συμπεριφοράς του DME όπου φαίνεται ότι εμφανίζεται σημαντική διαφορά σε χαμηλές αρχικές πιέσεις (1 MPa).



Σχήμα 4: Η εξέλιξη του χρόνου ανάφλεξης  $t_{ign}$  ως προς την ποσότητα 1000/ $T_o$  για  $\phi$ =1 και  $p_o$ =1, 3, 5 και 7 MPa.

Στο Σχ. 5 παρουσιάζεται η συγκριτική εξέλιξη του χρόνου ανάφλεξης για τα δύο υπό μελέτη μίγματα, DME/αέρα και EtOH/αέρα. Όπως φαίνεται, το μίγμα DME/αέρα αναφλέγεται πιο γρήγορα σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες ενώ το μίγμα EtOH/αέρα αναφλέγεται πιο γρήγορα σε υψηλές αρχικές θερμοκρασίες.



Σχήμα 5: Η εξέλιξη του χρόνου ανάφλεξης t<sub>ign</sub> για τις δύο περιπτώσεις καυσίμων, ως προς την ποσότητα 1/Τ<sub>o</sub> για φ=1 και p<sub>o</sub>=3 και 5 MPa.

Ενδεικτικές τιμές των χρόνων ανάφλεξης t<sub>ign</sub>, παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα 1. Τα εν λόγω αποτελέσματα δείχνουν ότι το μίγμα EtOH/αέρα αναφλέγεται πιο γρήγορα όταν η αρχική θερμοκρασία T(0) είναι αρκετά μεγάλη, ενώ η η αρχική πίεση p<sub>o</sub> δεν φαίνεται να έχει σημαντική επιρροή. Για παράδειγμα, για την περίπτωση όπου p<sub>o</sub>=5 MPa, η τιμή της αρχικής θερμοκρασίας T(0) πέρα από την οποία το μίγμα EtOH/αέρα αναφλέγεται πιο γρήγορα είναι 1095 K. Στην περιοχή  $4 < p_o < 6$  MPa, αυτή η τιμή της T<sub>o</sub> αυξάνεται καθώς αυξάνεται η αρχική πίεση p<sub>o</sub> με ρυθμό περίπου 1 K ανά 1 MPa.

Πίνακας 1: Οι χρόνοι ανάφλεξης (σε s), για τα δύο υπό μελέτη καύσιμα, υπολογισμένοι σε ένα εύρος αρχικών θερμοκρασιών και πιέσεων. Σε όλες τις περιπτώσεις  $\phi = 1$ . Οι αριθμοί σε πλάγια μορφή υποδηλώνουν τις περιπτώσεις στις οποίες ο DME έχει μικρότερο χρόνο ανάφλεξης από την EtOH.

${\it T}_o$ (K)	90	00	11	00	13	00
<b>р</b> <sub>о</sub> (МРа)	DME	EtOH	DME	EtOH	DME	EtOH
3	3.5416E-04	4.8840E-03	2.7560E-04	1.7186E-04	4.1734E-05	1.6408E-05
4	2.2044E-04	3.8285E-03	1.8080E-04	1.3620E-04	3.2711E-05	1.3008E-05
5	1.5975E-04	3.1845E-03	1.2813E-04	1.1186E-04	2.6454E-05	1.0784E-05
6	1.2680E-04	2.7483E-03	1.0036E-04	9.6270E-05	2.2560E-05	9.1570E-06

### 4.3 Αυτανάφλεξη σε υψηλές αρχικές θερμοκρασίες

### 4.3.1 Δυναμική συστημάτων

Οι χρονοκλίμακες που αναπτύσσονται στην περίπτωση της αυτανάφλεξης στοιχειομετρικών μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα παρουσιάζονται στο Σχ. 6, για αρχικές συνθήκες T<sub>o</sub>=1100 K και p<sub>o</sub>=5 MPa. Και στις δύο περιπτώσεις μπορούν να υπολογιστούν N - E + 1 = 248 χρονοκλίμακες. Όπως φαίνεται στο Σχ. 6, όλες είναι αποσβετικές πλην μερικών οι οποίες είναι εκρηκτικές. Αυτό είναι ένα κοινό χαρακτηριστικό της διεργασίας αυτανάφλεξης ομογενούς μίγματος, το οποίο έχει αποδειχθεί σε αρκετές περιπτώσεις [10, 46, 59--61]. Το Σχ. 6 δείχνει ότι οι εκρηκτικές χρονοκλίμακες εμφανίζονται από την αρχή της διεργασίας μέχρι το σημείο όπου η θερμοκρασία υφίσταται μία ραγδαία άνοδο. Η περίοδος της διεργασίας της αυτανάφλεξης κατά την οποία υφίστανται εκρηκτικές χρονοκλίμακες θα καλείται στη συνέχεια "*εκρηκτικό στάδιο*" ("*explosive stage*") [10]. Επιπρόσθετα, η γρηγορότερη από τις εκρηκτικές χρονοκλίμακες θα αποκαλείται  $τ_{e,f}$  και η δεύτερη γρηγορότερη θα αποκαλείται  $τ_{e,s}$ . Τα αντίστοιχα πλάτη τους θα αποκαλούνται  $f^{e,f}$  και  $f^{e,s}$ .



Σχήμα 6: Οι αναπτυσσόμενες χρονοκλίμακες κατά τη διάρκεια της αυτανάφλεξης στοιχειομετρικού μίγματος DME/αέρα (αριστερά) και EtOH/αέρα (δεξιά) (p<sub>o</sub>=5 MPa, T<sub>o</sub>=1100 K,  $\phi = 1$ ). Οι συμπαγείς και διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν αποσβετικές και εκρηκτικές συνιστώσες αντίστοιχα. Η διάστικτη γραμμή αντιπροσωπεύει την εξέλιξη της θερμοκρασίας.

Το Σχ. 6 δείχνει ότι και στις δύο περιπτώσεις ένα χάσμα μεταξύ των χρονοκλιμάκων δημιουργείται αρκετά γρήγορα μετά την έναρξη της διεργασίας. Επιπλέον, φαίνεται ότι η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα είναι μεταξύ των πιο γρήγορων από τις αργές. Το χάσμα αυτό μεταξύ των χρονοκλιμάκων υποδεικνύει ότι ένα έγκυρο μοντέλο μειωμένης τάξης μπορεί να δημιουργηθεί, ενώ το γεγονός ότι η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα είναι μεταξύ των πιο γρήγορων από τις αργές, υποδεικνύει ότι αυτή είναι η χαρακτηριστική χρονοκλίμακα κατά τη διάρκεια του *εκρηκτικού στα*δίου.

Οι εκρηκτικές χρονοκλίμακες που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια του εκρηκτικού σταδίου της αυτανάφλεξης μιγμάτων DME/αέρα and EtOH/αέρα παρουσιάζονται πιο ευκρινώς στα Σχ. 7 and 8



Σχήμα 7: Οι εκρηκτικές χρονοκλίμακες που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια του *εκρηκτικού σταδίου* στην αυτανάφλεξη μίγματος DME/αέρα (p<sub>o</sub>=5 MPa, T<sub>o</sub>=1100 K,  $\phi = 1$ ). Το τετράγωνο υποδηλώνει το σημείο όπου η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα συναντά την αργή πριν εξαφανιστούν κι οι δύο στο τέλος του *εκρηκτικού σταδίου*.



Σχήμα 8: Οι εκρηκτικές χρονοκλίμακες που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια του *εκρηκτικού σταδίου* στην αυτανάφλεξη μίγματος EtOH/αέρα (p<sub>o</sub>=5 MPa, T<sub>o</sub>=1100 K, φ = 1). Το τετράγωνο υποδηλώνει το σημείο όπου η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα συναντά την αργή πριν εξαφανιστούν κι οι δύο στο τέλος του *εκρηκτικού σταδίου*.

αντίστοιχα. Φαίνεται ότι η  $\tau_{e,f}$  αναπτύσσεται καθ' όλη τη διάρκεια του εκρηκτικού σταδίου, ενώ αυτό δεν ισχύει για την περίπτωση της  $\tau_{e,s}$ . Στην περίπτωση του μίγματος DME/αέρα η  $\tau_{e,s}$  αναπτύσσεται σε όλη τη διάρκεια του εκρηκτικού σταδίου, ενώ στην περίπτωση του μίγματος EtOH/αέρα η  $\tau_{e,s}$  αναπτύσσεται μόνο στην αρχή και στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου. Στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου φαίνεται ότι η  $\tau_{e,f}$  και η  $\tau_{e,s}$  προσεγγίζουν η μία την άλλη, συναντώνται και στην συνέχεια εξαφανίζονται. Η προσέγγιση και η μετέπειτα εξαφάνιση της  $\tau_{e,f}$  και της  $\tau_{e,s}$ , οφείλεται στην προσέγγιση των δύο αντίστοιχων θετικών ιδιοτιμών, ήτοι  $\lambda_{e,f}$  και  $\lambda_{e,s}$ , και την εξαφάνισή τους γρήγορα αφότου συναντηθούν. Όταν οι  $\lambda_{e,f}$  και  $\lambda_{e,s}$  συναντώνται σε ένα ζεύγος συζυγών μιγαδικών με θετικό πραγματικό μέρος, στη συνέχεια εξελίσσονται σε ένα ζεύγος συζυγών μιγαδικών

Στα Σχ. 7 και 8 φαίνεται επίσης ότι για t = 0 s, η  $\tau_{e,f}$  έχει σχεδόν ίδια τιμή και στις δύο περιπτώσεις. Για την περίπτωση του DME ισχύει  $\tau_{e,f} = 8.985 \times 10^{-6}$  s, ενώ για την περίπτωση της EtOH ισχύει  $\tau_{e,f} = 8.422 \times 10^{-6}$  s. Καθώς η διεργασία της αυτανάφλεξης ξεκινά να εξελίσσεται στην περίπτωση του DME η  $\tau_{e,f}$  αρχικά αυξάνεται, μετά παραμένει σταθερή για κάποιο διάστημα, στη συνέχεια επιδεικνύει μία απότομη μείωση και τέλος αυξάνεται ταχύτατα για να συναντήσει την ισοδύναμα μειούμενη  $\tau_{e,s}$  στο τέλος του *εκρηκτικού σταδίου*. Αντίθετα, στην περίπτωση της EtOH, η  $\tau_{e,f}$  παραμένει αρχικά σταθερή, αλλά στη συνέχεια επιδεικνύει την ίδια συμπεριφορά, δηλαδή μία σταδιακή αύξηση η οποία ακολουθείται από ένα διάστημα κατά το οποίο παραμένει σταθερή, μετά μία απότομη μείωση και τελικά μία ακόμα πιο απότομη αύξηση με σκοπό να συναντήσει την μειούμενη  $\tau_{e,s}$  στο τέλος του *εκρηκτικού σταδίου*.



Σχήμα 9: Η εξέλιξη με το χρόνο της θερμοκρασίας και κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών κατά την ομογενή αυτανάφλεξη στοιχειομετρικών μιγμάτων DME/αέρα (αριστερά) και EtOH/αέρα (δεξιά). p<sub>o</sub>=5 MPa και T<sub>o</sub>=1100 K.

Κατά τη διάρκεια του εκρηκτικού σταδίου, η  $\tau_{e,f}$  είναι μικρότερη στην περίπτωση της EtOH απ' ότι στην περίπτωση του DME. Αυτό το χαρακτηριστικό εξηγεί το μικρότερο χρόνο ανάφλεξης t<sub>ign</sub> στην περίπτωση της EtOH, όπως φαίνεται στο Σχ. 9. Στο εν λόγω Σχήμα παρουσιάζεται η εξέλιξη με το χρόνο της θερμοκρασίας και κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών και για τα δύο καύσιμα. Όπως φαίνεται, το καύσιμο καταναλώνεται πιο γρήγορα στην περίπτωση της EtOH. Ομοίως, τα radicals αυξάνονται πιο γρήγορα σε αυτή την περίπτωση. Ο χρόνος ανάφλεξης,  $t_{ign}$  είναι  $1.30 \times 10^{-4}$  s στην περίπτωση του DME και  $1.13 \times 10^{-4}$  s στην περίπτωση της EtOH, δηλαδή το  $t_{ign}$  στην περίπτωση της EtOH είναι κατά 15% πιο μικρό από την περίπτωση του DME. Οι αντιδράσεις οι οποίες προκαλούν αυτή τη διαφορά στο χρόνο ανάφλεξης  $t_{ign}$  θα αναλυθούν στη συνέχεια κυρίως μέσω της χρήσης του *Time scale Participation Indicex* (TPI).

#### 4.3.2 Χημική και θερμική διαφυγή

Πριν παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από τα διαγνωστικά των εργαλείων της CSP, θα διερευνηθεί η φύση των εκρηκτικών χρονοκλιμάκων που παρουσιάζονται στα Σχ. 7 και 8. Δεδομένου ότι αυτές οι χρονοκλίμακες υπολογίστηκαν από τις ιδιοτιμές της  $(N + 1) \times (N + 1)$  Ιακωβιανής της Εξ. (3.0.2), η οποία περιέχει τις εξισώσεις των ειδών και της θερμοκρασίας, Εξ. (2.0.3) και (2.0.4), συνεπάγεται ότι είναι συναρτήσεις των N + 1 μεταβλητών, δηλαδή των Ν κλασμάτων μάζας των ειδών και της θερμοκρασίας. Για να διερευνηθεί η εξάρτηση των εκρηκτικών ιδιοτιμών από τη θερμοκρασία, υπολογίστηκαν επιπλέον οι εκρηκτικές ιδιοτιμές της  $N \times N$  Ιακωβιανής της εξίσωσης των ειδών (Εξ. 2.0.3) και έγινε σύγκριση με τις αντίστοιχες ιδιοτιμές της πλήρους Ιακωβιανής.



Σχήμα 10: Οι αναπτυσσόμενες χρονοκλίμακες κατά τη διάρκεια του εκρηκτικού σταδίου αυτανάφλεξης μιγμάτων DME/αέρα (αριστερά) και EtOH/αέρα (δεξιά) μαζί με το μέγεθος dT/dt (p<sub>o</sub>=5 MPa, T<sub>o</sub>=1100 K,  $\phi = 1$ ). Οι συμπαγείς γραμμές υποδηλώνουν τις χρονοκλίμακες που υπολογίστηκαν στη βάση των εξισώσεων των ειδών και της θερμοκρασίας, Εξ. (2.0.3) και (2.0.4), ενώ οι διακεκομμένες γραμμές υποδηλώνουν τις χρονοκλίμακες που υπολογίστηκαν στη βάση μόνο της εξίσωσης των ειδών, Εξ. (2.0.3). Η διάστικτη γραμμή υποδηλώνει την εξέλιξη του |dT/dt|.

Τα δύο σετ των εκρηκτικών ιδιοτιμών παρουσιάζονται στο Σχ. 10 για τα μίγματα DME/αέρα και EtOH/αέρα. Φαίνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις η  $\tau_{e,f}$  της μειωμένης Ιακωβιανής προσεγγίζει την πλήρη Ιακωβιανή από την αρχή της διεργασίας μέχρι ένα σημείο μετά από το μέσο του *εκρηκτικού σταδίου*. Μετά το σημείο αυτό, η  $\tau_{e,f}$  της μειωμένης Ιακωβιανής αρχικά επιβραδύνει, αλλά στη συνέχεια ακολουθεί τη γενική τάση επιτάχυνσης της  $\tau_{e,f}$  της πλήρους Ιακωβιανής. Ωστόσο, προς το τέλος του *εκρηκτικού σταδίου* όπου η διεργασία επιταχύνει σημαντικά, η  $\tau_{e,f}$  της μειωμένης Ιακωβιανής εξαφανίζεται πλήρως.

Κατά το αρχικό μέρος του εκρηκτικού σταδίου όπου οι δύο Ιακωβιανές έχουν όμοιες τιμές  $\tau_{e,f}$ , η εξάρτηση της  $\tau_{e,f}$  από τη θερμοκρασία είναι ασθενής, οπότε η  $\tau_{e,f}$  εξαρτάται μόνο από τα κλάσματα μάζας των ειδών, δηλαδή τη χημεία. Όμως, στο τμήμα του εκρηκτικού σταδίου που ακολουθεί, τα αποτελέσματα του Σχ. 10 υποδεικνύουν μία ισχυρή εξάρτηση της  $\tau_{e,f}$  από τη θερμοκρασία. Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό που παρουσιάζεται στο Σχ. 10 σχετίζεται με το σημείο στο οποίο η μειωμένη Ιακωβιανή αδυνατεί να προσεγγίσει τη γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα της πλήρους Ιακωβιανής τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά. Το σημείο αυτό τοποθετείται λίγο πριν το σημείο 4 στην περίπτωση του DME και πριν το σημείο 3 στην περίπτωση της ΕtOH. Και στις δύο περιπτώσεις, το χρονικό αυτό σημείο βρίσκεται στο σημείο όπου η  $τ_{e,f}$  έχει ασθενή εξάρτηση από τη

θερμοκρασία, στην αργώς αυξανόμενη θερμοκρασία, αντιστοιχεί στην περίοδο χημικής διαφυγής (chemical runaway) του *εκρηκτικού σταδίου*, ενώ η περιόδος κατά την οποία η  $\tau_{e,f}$  έχει μία ισχυρή εξάρτηση από την ραγδαία αυξανόμενη θερμοκρασία αντιστοιχεί στην περίοδο θερμικής διαφυγής του *εκρηκτικού σταδίου*.

Σημειώνεται ότι η προσέγγιση των  $\tau_{e,f}$  και  $\tau_{e,s}$  της πλήρους Ιακωβιανής, τόσο στην περίπτωση του DME όσο και στην περίπτωση της EtOH, επιτυγχάνεται κατά το thermal runaway στο τελικό σκέλος του *εκρηκτικού σταδίου*. Αυτό το χαρακτηριστικό έχει επίσης παρατηρηθεί κατά την ομογενή αυτανάφλεξη μιγμάτων υδρογόνου/αέρα, μεθανίου/αέρα και επτανίου/αέρα [10, 12, 61].

### 4.3.3 Διαγνωστικά

Τιμές του TPI (Εξ. 3.0.6) και του Po (Eq. 3.0.8) για την περίπτωση T<sub>o</sub> = 1100 K, p<sub>o</sub>=5 MPa και  $\phi = 1$ , υπολογίστηκαν σε έξι ενδεικτικά σημεία του *εκρηκτικού σταδίου*, τα οποία απεικονίζονται ως συμπαγείς τελείες στα Σχ. 7 και 8. Αυτά τα σημεία είναι αντιπροσωπευτικά των αλλαγών που υφίσταται η εκρηκτική δυναμική κατά τη διάρκεια του *εκρηκτικού σταδίου*.

#### 4.3.3.1 Το μίγμα DME/αέρα

Οι αντιδράσεις που συνεισφέρουν περισσότερο στην δημιουργία της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας  $au_{e,f}$  (δηλαδή παρουσιάζουν μεγάλες τιμές TPI) στην περίπτωση αυτανάφλεξης στοιχειομετρικού μίγματος DME/αέρα συνοψίζονται στον Πίνακα 2.

Οι αντιδράσεις με τις μεγαλύτερες τιμές TPI, οι οποίες σχετίζονται με τη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ , καθώς και τα είδη με τις μεγαλύτερες τιμές Po όπως αυτά καταγράφηκαν για τα σημεία1-6 του Σχ. 7, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Επιπρόσθετα, ο Πίνακας 3 περιλαμβάνει τις τιμές της θερμοκρασίας T, της χρονικής παραγώγου της dT/dt και της εκρηκτικής χρονοκλίμακας  $\tau_{e,f}$  σε καθένα από τα έξι σημεία που ελήφθησαν υπόψη.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 7, κατά την έναρξη της διεργασίας αυτανάφλεξης (από το σημείο 1 μέχρι το μέσο της απόστασης από το σημείο 2 στο σημείο 3), η  $\tau_{e,f}$  επιβραδύνει ενώ η διεργασία είναι πρακτικά ισόθερμη. Στο Σχ. 7 φαίνεται πως αυτό το στάδιο ακολουθείται από ένα μεγαλύτερο σε διάρκεια στάδιο το οποίο χαρακτηρίζεται από μία σχεδόν σταθερή τιμή της  $\tau_{e,f}$  και σχετικά μικρή αύξηση της θερμοκρασίας (στην πραγματικότητα, μέχρι το μέσο του δεύτερου σταδίου η διεργασία είναι περιοχή της θερμικής διαφυγής (thermal runaway) (σημεία 4, 5, 6) όπου η  $\tau_{e,f}$  επιταχύνει και μετά επιβραδύνει ενώ η θερμοκρασία αυξάνεται ραγδαία.

Στο σημείο 1 όπου t = 0, ο Πίνακας 3 δείχνει ότι η μεγαλύτερη συνεισφορά στη δημιουργία της

Πίνακας 2: Οι αντιδράσεις που συνεισφέρουν σημαντικά στη δημιουργία της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας  $\tau_{e,f}$ , κατά τη διάρκεια της αυτανάφλεξης μίγματος DME/αέρα. Η αρίθμηση των αντιδράσεων είναι ίδια με αυτή που χρησιμοποιείται στο [58]. Τα σύμβολα "f" και "b" αντιπροσωπεύουν ευθεία και αντίστροφη αντίδραση, αντίστοιχα.

1f: 
$$H + O_2 \rightarrow O + OH$$
  
1b:  $H + O_2 \leftarrow O + OH$   
2f:  $O + H_2 \rightarrow H + OH$   
3f:  $OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$   
3b:  $OH + H_2 \leftarrow H + H_2O$   
4f:  $O + H_2O \rightarrow OH + OH$   
4b:  $O + H_2O \leftarrow OH + OH$   
8f:  $H + OH + M \rightarrow H_2O + M$   
9f:  $H + O_2 (+M) \rightarrow HO_2 (+M)$   
13b:  $H_2 + O_2 \leftarrow H + HO_2$   
15f:  $HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$   
17f:  $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$   
18f:  $H_2O_2 (+H_2O) \rightarrow OH + OH (+H_2O)$   
19f:  $H_2O_2 (+M) \rightarrow OH + OH (+M)$   
27f:  $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$   
27b:  $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$   
72f:  $CH_2O + OH \rightarrow HCO + H_2O$   
75f:  $CH_2O + CH_3 \rightarrow HCO + H_2O_2$   
135f:  $CH_3 + OH \rightarrow CH_2OH + H$   
144f:  $CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3O + OH$   
145f:  $CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3O_2 (+M)$   
149b:  $CH_3 + O_2 (+M) \rightarrow CH_3O_2 (+M)$   
150f:  $CH_3O_2 + CH_2O \rightarrow CH_3O_2H + HCO$   
189f:  $CH_3 + CH_3 (+M) \rightarrow C_2H_6 (+M)$   
435f:  $DME + HO_2 \rightarrow CH_3OCH_2 + H_2O_2$   
436f:  $DME + CH_3O_2 \rightarrow CH_3OCH_2 + CH_3O_2H$ 

 $au_{e,f}$  επιτυγχάνεται από τις αντιδράσεις 436f (DME + CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H) με 38%, 149f (CH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>(+M)  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (+M)) με 10% και 149b (CH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>(+M)  $\leftarrow$  CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (+M)) με -10%. Το σύμβολο "μείον" στην τελευταία περίπτωση υποδεικνύει ότι η αντίδραση 149b αντιτίθεται στη δημιουργία της  $au_{e,f}$ . Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι η καθαρή συνεισφορά της αντίδρασης 149 είναι αμελητέα. Ωστόσο, ο ρόλος αυτής της αντίδρασης στη δημιουργία της  $au_{e,f}$  δεν θα πρέπει να αγνοηθεί, καθότι η εμπρός κατεύθυνση ευνοεί τη δημιουργία της  $au_{e,f}$  μέσω της παραγωγής CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, ενώ η αντίστροφη κατεύθυνση αντιτίθεται στη δημιουργία της  $au_{e,f}$  μέσω της κατανάλωσης CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, καθότι η διάσπαση του καυσίμου με CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης 436f είναι ο κυρίαρχος

η διάρκεια της διεργασίας		
άαι CSP Pointers $D_n^e$ (Po) κατά	ιθμημένα σημεία στο Σχ. 7.	
Participation Indices) $J^e_k$ (TPI) $_{\!$	ύτη γραμμή αντιστοιχούν στα αρ	
τη Χρονοκλίμακα (Time scale I	αι $\phi=1$ ). Οι αριθμοί στην πρώ	
ς των Δεικτών Συνεισφοράς σ	έρα (Τ <sub>o</sub> = 1100 K, p <sub>o</sub> =5 MPa κ	
Πίνακας 3: Οι μεγαλύτερες τιμέ	αυτανάφλεξης μίγματος DME/αί	

		-		7		3		4		5		9
$\mathbf{t}$ $[s]$		0	1.66	$7 \times 10^{-5}$	5.30	$9 \times 10^{-5}$	1.244	$1 \times 10^{-4}$	1.3057	$^{7}46 \times 10^{-4}$	1.306	$ imes 10^{-4}$
$\tau$ [K]	1,'	099.99		., 100		1,109		., 278		2, 332	2,	464
$\frac{\mathrm{dT}}{\mathrm{dt}} \; [K/s]$	-3	,096.12	ы М	3,598	4.1(	$31 \times 10^{5}$	1.82	$25  imes 10^7$	4.4	$40 \times 10^{9}$	5.736	$3 \times 10^{9}$
$ au_{e,f} \ [s]$	8.98	$5 \times 10^{-6}$	1.79	$2 \times 10^{-5}$	5.38	$9 \times 10^{-5}$	5.52;	$5 \times 10^{-6}$	5.15	$4 \times 10^{-8}$	1.570	$\times 10^{-7}$
TPI	436f:	38.31 %	436f:	18.43 %	19f:	10.29 %	19f:	13.33 %	1f:	29.44 %	÷:	21.53 %
	149f:	10.37 %	149f:	13.00 %	189f:	-10.22 %	76f:	9.59 %	3f:	8.90 %	27f:	15.66 %
	149b:	-10.30 %	149b:	-12.91 %	435f:	9.64 %	144f:	8.43 %	3b:	-6.28 %	8f:	-10.71 %
	435f:	5.08 %	189f:	-11.31 %	149f:	7.58 %	17f:	-7.16 %	27f:	6.04 %	1b:	-8.02 %
	447f:	3.58 %	435f:	7.32 %	149b:	-7.50 %	189f:	-6.68 %	9f:	-5.06 %	27b:	-5.18 %
			19f:	5.75 %	145f:	-6.40 %	145f:	-6.60 %	8f:	-4.73 %	2f:	4.69 %
					17f:	-5.51 %	75f:	4.79 %	2f:	3.86 %	3b:	-4.31 %
					76f:	4.04 %	72f:	4.52 %	15f:	-2.95 %	3f:	3.95 %
					443f:	-3.79 %	435f:	3.35 %	13b:	-2.50 %	2b:	-3.60 %
					150f:	3.62 %	18f:	3.07 %	1b:	-2.45 %	4f:	2.33 %
					436f:	3.43 %	1f:	3.00 %	135f:	2.37 %	4b:	-1.78 %
Ро	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> :	0.531	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> :	0.289	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.503	<i>T</i> :	1.073	T:	0.715	T:	2.525
	$CH_3$ :	0.248	$H_2O_2$ :	0.271	$CH_2O:$	0.451	$H_2O_2$ :	-0.155	:HO	0.295	0 <sub>2</sub> :	-0.813
			$HO_2$ :	0.203					02:	-0.226	CO <sub>2</sub> :	-0.813
			CH <sub>3</sub> :	0.138					Ï	0.198	ΗO	0.557
μηχανισμός δημιουργίας της  $\tau_{e,f}$ . Το CSP Pointer υποδεικνύει ότι η ρίζα CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (αντιδρών στις αντιδράσεις 436f και 149b) και η ρίζα CH<sub>3</sub> (αντιδρών στην 149f) έχουν μεγάλη σημασία σε αυτό το αρχικό στάδιο της διεργασίας. Σημειώνεται ότι η σημασία του CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> έγινε αντιληπτή από το 1978 στην πρώιμη δουλειά του [62] για την καύση μεθανίου.

Σε αυτό το σημείο (t=0) το πλάτος του γρήγορου εκρηκτικού mode (συνιστώσα),  $f^{e,f}$ , καθορίζεται από τις αντιδράσεις 438f (DME + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub>) και 431f (DME(+M)  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>+ CH<sub>3</sub>O(+M)), καθώς αυτές οι δύο αντιδράσεις επιδεικνύουν API που ισούνται με 0.77 και 0.23, αντίστοιχα. Και οι δύο αντιδράσεις είναι ενεργές στο t = 0, άρα το γρήγορο εκρηκτικό mode είναι ενεργό σε αυτό το σημείο.

Συνοψίζοντας τα ευρήματα στο t=0, αποδείχθηκε ότι η έναρξη της διεργασίας αυτανάφλεξης μίγματος DME/αέρα σχετίζεται με μία εκρηκτική συνιστώσα της οποίας η χρονοκλίμακα δημιουργείται κυρίως από την αντίδραση 436f και σε μικρότερο βαθμό από τις ανιδράσεις 149f και 149b, ενώ ο αντίκτυπος αυτής της συνιστώσας καθορίζεται κυρίως από την αντίδραση 438f και σε μικρότερο βαθμό από την αντίδραση 431f.

Στο σημείο 2, ο Πίνακας 3 δείχνει ότι η συνεισφορά της αντίδρασης 436f στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  μειώνεται, ενώ οι συνεισφορές των δύο κατευθύνσεων της αντίδρασης 149 αυξάνονται με ένα τρόπο κατά τον οποίο η καθαρή συνεισφορά εξακολουθεί να παραμένει ασήμαντη. Η αντίδραση 189f (CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub> (+M)  $\rightarrow$  C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (+M)) αρχίζει και διαδραματίζει ένα σημαντικό ενεργό ρόλο αντιτιθέμενη στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ , ενώ οι αντιδράσεις 435f (DME + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και 19f (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(+M)  $\rightarrow$  OH+OH+(M)) παρέχουν μικρές σχετικές συνεισφορές. Η δράση της αντίδρασης 189f είναι σε συμφωνία με τον ευρέως τεκμηριωμένο ρόλο αντιδράσεων που οδηγούν σε ανασχηματισμό (recombination) της ρίζας CH<sub>3</sub> (καθώς και μετέπειτα αντιδράσεων πολυμερισμού) κατά τη διάρκεια του πρώιμου σταδίου στην οξείδωση υδρογονανθράκων, δηλαδή η αντίδραση 189f καταναλώνει τη δεξαμενή της ρίζας CH<sub>3</sub> που έχει δημιουργηθεί. Από την άλλη πλευρά, η συνεισφορά των αντιδράσεων 435f και 19f στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  είναι λογική, καθώς η πρώτη σχετίζεται με τη διάσπαση του καυσίμου και η τελευταία με τη δημιουργία εξαιρετικά αντιδραστικών ριζών.

Η αυξανόμενη δραστηριότητα της αντίδρασης 189f στο σημείο 2 παρέχει μία εξήγηση για την επιβράδυνση της  $\tau_{e,f}$  σε αυτό το τμήμα της διεργασίας, όπως φαίνεται και στο Σχ. 7. Η δράση της αντίδρασης 189f μπορεί να διαλευκανθεί σημειώνοντας ότι είναι μία αντίδραση τερματισμού αλυσίδας παραγωγής ρίζας (CH<sub>3</sub>) [63]. Ο Πίνακας 3 δείχνει επιπλέον ότι στο σημείο 2, τα είδη CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> και CH<sub>3</sub> εξακολουθούν να αναγνωρίζονται από το CSP Pointer, όμως πέραν αυτών αναγνωρίζονται επιπλέον τα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (το οποίο καταναλώνεται από την αντίδραση 19f) και HO<sub>2</sub> (το οποίο καταναλώνεται από την αντίδραση 19f).

Αργότερα, στο σημείο 3 όταν η  $au_{e,f}$  διατηρεί μία πρακτικά σταθερή τιμή, ο Πίνακας 3 δείχνει ότι

η μεγαλύτερη συνεισφορά στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  παράγεται από την αντίδραση 19f (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(+M)  $\rightarrow$  OH + OH (+M)), η οποία αποτελεί μία σημαντική συνιστώσα της κινητικής H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Παρόμοιες αλλά μικρότερες συνεισφορές παρέχονται από τις αντιδράσεις 435f (DME + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και 76f (CH<sub>2</sub>O + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  HCO + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), οι οποίες περιέχουν το HO<sub>2</sub> ως αντιδρών. Προφανώς, από αυτό το σημείο κι έπειτα, φαίνεται ότι η χημεία υδρογόνου ξεκινά να ασκεί μία σημαντική επιρροή στη διεργασία της αυτανάφλεξης. Οι αντιδράσεις οι οποίες αντιτίθενται στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  είναι οι 189f (CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub> (+M)  $\rightarrow$  C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (+M)), 145f (CH<sub>3</sub> + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>), 17f (HO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ O<sub>2</sub>) και 443f (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>O+CH<sub>3</sub>). Όλες αυτές οι αντιδράσεις σχετίζονται με την κατανάλωση ριζών και την παραγωγή σχετικά σταθερών μορίων, όπως C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και CH<sub>2</sub>O. Τέλος, ο Πίνακας 3 δείχνει ότι στο σημείο 3 οι δύο κατευθύνσεις της αντίδρασης 149 (CH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>(+M)  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (+M)) συνεισφέρουν ακόμα σημαντικά, αλλά με ένα τρόπο που η καθαρή συνεισφορά τους παραμένει ασήμαντη.

Στο σημείο 3 το CSP Pointer εξακολουθεί να αναγνωρίζει το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) και εισάγει επιπλέον τη φορμαλδεΰδη (CH<sub>2</sub>O). Αυτά τα δύο είδη, μέσω των αντιδράσεων 19f και 76f/150f, ενεργούν ως πηγές για τα εξαιρετικά αντιδραστικά OH και HCO. Η σημασία των CH<sub>2</sub>O και  $H_2O_2$  για έλεγχο της αυτανάφλεξης αποκτά μεγαλύτερο ενιαφέρον εάν ληφθεί υπόψη ότι αυτά είναι σταθερές ουσίες.

To σημείο 4 βρίσκεται στην αρχή της περιοχής θερμικής διαφυγής, όπου η  $\tau_{e,f}$  επιταχύνει και η παρουσία της χημείας H<sub>2</sub>/αέρα γίνεται πιο έντονη. Ο Πίνακας 3 δείχνει ότι οι αντιδράσεις που συνεισφέρουν περισσότερο στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  είναι οι 19f (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(+M)  $\rightarrow$  OH + OH (+M)), 76f (CH<sub>2</sub>O + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  HCO + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και 144f (CH<sub>3</sub> + HO<sub>2</sub> $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>O + OH). Οι δύο πρώτες έχουν, επιπλέον, σημαντική συνεισφορά στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  στο σημείο 3. Μικρότερη συνεισφορά παρέχεται επιπρόσθετα, από τις αντιδράσεις 75f (CH<sub>2</sub>O+ CH<sub>3</sub>  $\rightarrow$  HCO + CH<sub>4</sub>), (CH<sub>2</sub>O + OH  $\rightarrow$ HCO + H<sub>2</sub>O), 435f (DME + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 18f (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(+H<sub>2</sub>O)  $\rightarrow$  OH + OH (+H<sub>2</sub>O)) και 1f (H + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  O + OH). Όπως και στο σημείο 3, η κύρια αντίθεση στην  $\tau_{e,f}$  παράγεται από τις αντιδράσεις 17f (HO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ O<sub>2</sub>), 189f (CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub> (+M)  $\rightarrow$  C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (+M)) και 145f (CH<sub>3</sub> + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>).

Στο σημείο 4, οκτώ από τις έντεκα αντιδράσεις που περιέχονται στον Πίνακα 3 που συνεισφέρουν περισσότερο στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  είναι μεταξύ των αντιδράσεων που συνεισφέρουν περισσότερο στο ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας. Οι τρεις αντιδράσεις του Πίνακα 3 που έχουν αμελητέα συνεισφορά είναι οι 76f, 435f και 1f. Αυτά τα χαρακτηριστικά υποδηλώνουν ένα θερμικό χαρακτήρα της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας, το οποίο είναι σε συμφωνία με: (i) τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχ. 10, σύμφωνα με τα οποία το σημείο 4 βρίσκεται στην αρχή της περιοχής θερμικής διαφυγής, και (ii) τα αποτελέσματα του CSP Pointer, τα οποία αναγνωρίζουν τη θερμοκρασία ως τη μεταβλητή που σχετίζεται περισσότερο με τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα.

Στο σημείο 5, η  $au_{e,f}$  λαμβάνει την ελάχιστη τιμή της, ενώ στο σημείο 6 η  $au_{e,f}$  επιβραδύνει για να συναντήσει την  $au_{e,s}$ . Τα αποτελέσματα στον Πίνακα 3 δείχνουν ότι η χημεία H $_2$ /O $_2$  γίνεται κυρίαρχη στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ , με τη μετατροπή CO-σε-CO<sub>2</sub> να παρέχει μία μικρή συνεισφορά. Στα σημεία 5 κα 6, η αντίδραση που συνεισφέρει περισσότερο στην τ<sub>e,f</sub> είναι η αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας (chain branching) 1f (H + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  O + OH). Η αντίδραση 1f είναι εξαιρετικά ενδόθερμη, το οποίο εξηγεί το γιατί δεν εξελίσσεται ραγδαία σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η δεύτερη πιο σημαντική συνεισφορά στη δημιουργία της  $au_{e,f}$  προέρχεται από την αντίδραση 3f (OH + H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  H + H<sub>2</sub>O) στο σημείο 5 και την αντίδραση διάδοσης αλυσίδας (chain propagation) 27f (CO + OH  $\rightarrow$  CO<sub>2</sub> + H) στο σημείο 6. Τόσο η αντίδραση 3f όσο και η αντίδραση 27f παράγουν άτομα Η, τα οποία τροφοδοτούν την αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 1f. Η κυριότερη αντίθεση στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  προέρχεται από τις αντίστροφες κατευθύνσεις των ευθείων αντιδράσεων που ευνοούν τη δημιουργία της (δηλαδή 3b, 27b, 1b, 2b). Το χαρακτηριστικό αυτό ενισχύεται από το σημείο 5 στο σημείο 6 και είναι η κυριότερη αιτία για την επιβράδυνση της  $\tau_{e,f}$  στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου. Επιπλέον, πρόσθετη αντίθεση προέρχεται από τις αντιδράσεις τερματισμού αλυσίδας (chain termination) 8f (H + OH + M  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O+ M) και 9f (H + O<sub>2</sub> (+M)  $\rightarrow$  HO<sub>2</sub> (+M)). Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας από το CSP Pointer σαν τη μεταβλητή η οποία σχετίζεται περισσότερο με την  $\tau_{e,f}$  είναι απόλυτα δικαιολογημένη σε αυτά τα δύο σημεία, δεδομένου ότι οι άκρως εξώθερμες αντιδράσεις 3f, 9f, 8f έχουν σημαντική συνεισφορά σε αυτή τη συνιστώσα. Εκτός της θερμοκρασίας, το CSP Pointer αναγνωρίζει τα ΟΗ, Ο₂, CO₂ και Η, τα οποία περιέχονται ως αντιδρώντα στις περισσότερες σημαντικές αντιδράσεις στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ .

Συμπερασματικά, στα πρώτα στάδια της διεργασίας αυτανάφλεξης μίγματος DME/αέρα, το  $CH_3O_2$  φαίνεται να έχει σημαντικό ρόλο στη συνέχιση της αλυσίδας των αντιδράσεων (chain-carrying role) με τρόπο ανάλογο με αυτόν που τεκμηριώθηκε στο [62]. Η αντίδραση που περιέχει το καύσιμο και το μετασταθές  $CH_3O_2$  προσφέρει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ . Επίσης, πρόσθετη θετική συνεισφορά παρέχεται από την αντίδραση συνέχισης αλυσίδας (chain-carrying) του καυσίμου με  $HO_2$ . Η σημασία της αντίδρασης του DME με το  $HO_2$  αυξάνεται προϊόντος του χρόνου καθώς οδηγεί στη δημιουργία του σταθερού  $H_2O_2$ , το οποίο διασπάται σε δύο ρίζες OH, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο διακλάδωση αλυσίδας. Επίσης, μέσω της συνδυαστικής δράσης των αντιδράσεων 435f και 436f (δηλαδή την επιθετική δράση των  $CH_3O_2$  και  $HO_2$  στο αρχικό καύσιμο) με την 443f παράγεται φορμαλδεΰδη, η οποία συνεισφέρει στη διάδοση της αλυσίδας μέσω των αντιδράσεων 72f, 75f και 76f. Σημειώνεται ότι η φορμαλδεΰδη είναι άυτα υποδεικνύουν ότι η πρόσθεση φορμαλδεΰδης σε μίγμα καυσίμου DME μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το σκοπό ελέγχου της αυτανάφλεξης. Ταυτόχρονα, στη δημιουργία της τ<sub>e,f</sub> αντιτίθενται αντιδράσεις τερματισμού αλυσίδας οι οποίες καταναλώνουν ρίζες CH<sub>3</sub>. Όταν η δεξαμενή ριζών OH μεγαλώσει αρκετά, η χημεία H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> γίνεται κυρίαρχη και λαμβάνει χώρα η θερμική διαφυγή μέσω της ισχυρά εξώθερμης αντίδρασης οξείδωσης του CO, όπως συμβαίνει σε αρκετά καύσιμα.

#### 4.3.3.2 Το μίγμα EtOH/αέρα

Ο Πίνακας 4 περιλαμβάνει τις αντιδράσεις που συνεισφέρουν περισσότερο στη δημιουργία της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας  $\tau_{e,f}$  (δηλαδή παρουσιάζουν μεγάλες τιμές TPI) στην περίπτωση αυτανάφλεξης στοιχειομετρικού μίγματος EtOH/αέρα. Μία σύγκριση με τις αντιδράσεις που περιέχονται στον Πίνακα 2 αποκαλύπτει ότι η δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  στις δύο περιπτώσεις καυσίμων σχετίζεται με (i) ένα όμοιο σετ αντιδράσεων οι οποίες περιέχουν χημεία H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> και μετατροπή CO σε CO<sub>2</sub> και (ii) ένα διαφορετικό σετ αντιδράσεων που περιέχουν όλα τα υπόλοιπα είδη.

Ο Πίνακας 5 περιλαμβάνει τις αντιδράσεις με τις μεγαλύτερες τιμές των TPI για τη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  καθώς και τα είδη με τις μεγαλύτερες τιμές Po στα σημεία από 1 έως 6, η ακριβής θέση των οποίων φαίνεται στο Σχ. 8. Επιπρόσθετα, περιλαμβάνονται οι τιμές της θερμοκρασίας T, της χρονικής παραγώγου της dT/dt και της εκρηκτικής χρονοκλίμακας  $\tau_{e,f}$ .

Στο σημείο t = 0 (σημείο 1), ο Πίνακας 5 δείχνει ότι η κυριότερη συνεισφορά στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  προέρχεται από την αντίδραση 369f (EtOH + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  sC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και την αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας (chain branching) 19f (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(+M)  $\rightarrow$  OH + OH (+M)). Αντίθετα με την περίπτωση του μίγματος DME/αέρα, η αντίθεση στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  στο σημείο αυτό είναι ασήμαντη. Ο προσδιορισμός των αντιδράσεων 369f και 19f σαν τις αντιδράσεις με τη μεγαλύτερη συνεισφορά στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  είναι σε συμφωνία με προηγούμενα αποτελέσματα προερχόμενα από ανάλυση ευαισθησίας που υποδείκνυαν ότι οι δύο αυτές αντιδράσεις είναι οι σημαντικότερες σε ένα μεγάλο εύρος αρχικών συνθηκών [58, 64]. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου τελικά αποσυντίθεται μέσω της αντίδρασης 19f καταλήγοντας στη δημιουργία δύο αντιδραστικών ριζών υδροξυλίου μέσω μίας αντίδρασης διακλάδωσης αλυσίδας. Ο προσδιορισμός των HO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> από το CSP Pointer στο σημείο 1 δικαιολογείται πλήρως καθώς και τα δύο περιλαμβάνονται ως αντιδρώντα στις αντιδράσεις 369f και 19f, δεδομένου ότι το HO<sub>2</sub> είναι αντιδρών στην αντίδραση 369f και το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι αντιδρών στην αντίδραση 19f.

Η γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα είναι ενεργή στο t = 0, καθώς το πλάτος της  $f^{e,f}$  καθορίζεται από τις αντιδράσεις 359f (EtOH  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub> + CH<sub>2</sub>OH) και 362f (EtOH + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  sC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH+ HO<sub>2</sub>). Οι δύο αυτές αντιδράσεις ενεργούν σθεναρά στο σημείο αυτό παρέχοντας τιμές API για τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα οι οποίες ισούνται με 0.74 και 0.16, αντίστοιχα. Συνοπτικά, στο t = 0 η χροΠίνακας 4: Οι αντιδράσεις που παρέχουν σημαντική συνεισφορά στη δημιουργία της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας  $\tau_{e,f}$  κατά τη διάρκεια αυτανάφλεξης μίγματος EtOH/αέρα.

1f:	$H + O_2 \rightarrow O + OH$
1b:	$H + O_2 \gets O + OH$
2f:	$O+H_2\toH+OH$
2b:	$O + H_2 \gets H + OH$
3f:	$OH \textbf{+} H_2 \rightarrow H \textbf{+} H_2 O$
3b:	$OH \texttt{+}H_2 \gets H \texttt{+} H_2O$
8f:	$\text{H + OH + M} \rightarrow \text{H}_2\text{O + M}$
9f:	H + O <sub>2</sub> (+M) $\rightarrow$ HO <sub>2</sub> (+M)
13b:	$H_2 \textbf{+} O_2 \leftarrow H \textbf{+} H O_2$
15f:	$HO_2 \textbf{+} OH \rightarrow H_2O \textbf{+} O_2$
17f:	$HO_2 \textbf{+} HO_2 \rightarrow H_2O_2 \textbf{+} O_2$
18f:	$\text{H}_2\text{O}_2 \mbox{(+}\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{OH} \mbox{+} \text{OH} \mbox{(+}\text{H}_2\text{O})$
19f:	${\sf H}_2{\sf O}_2$ (+M) $ ightarrow$ OH + OH (+M)
24f:	$H_2O_2 \textbf{+} OH \rightarrow H_2O \textbf{+} HO_2$
27f:	$\text{CO + OH} \rightarrow \text{CO}_2\text{+ H}$
27b:	$CO + OH \gets CO_2 + H$
127f:	$CH_3$ + H (+M) $ ightarrow$ $CH_4$ (+M)
135f:	$\text{CH}_3 \textbf{+} \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} \textbf{+} \text{H}$
144f:	$CH_3 \textbf{+} HO_2 \to CH_3O \textbf{+} OH$
145f:	$CH_3 \textbf{+} HO_2 \rightarrow CH_4 \textbf{+} O_2$
189f:	$CH_3$ + $CH_3$ (+M) $ ightarrow$ $C_2H_6$ (+M)
244f:	$\text{CH}_3\text{CHO} \mbox{(+M)} \rightarrow \text{CH}_3 \mbox{+} \text{HCO} \mbox{(+M)}$
246f:	$CH_3CHO \textbf{+} H \to CH_3CO \textbf{+} H_2$
256f:	$\text{CH}_3\text{CHO} \textbf{+} \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHO} \textbf{+} \text{H}_2\text{O}$
281f:	$\text{CH}_2\text{CO} \textbf{+}\text{H} \rightarrow \text{HCCO} \textbf{+}\text{H}_2$
302f:	$C_2H_4 \textbf{+} OH \rightarrow C_2H_3 \textbf{+} H_2O$
359f:	$EtOH \to CH_3 \texttt{+} CH_2OH$
362f:	$\text{EtOH + O}_2 \rightarrow \text{sC}_2\text{H}_4\text{OH +HO}_2$
366f:	$\text{EtOH + OH} \rightarrow \text{sC}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
369f:	$EtOH \texttt{+} HO_2 \rightarrow sC_2H_4OH \texttt{+} H_2O_2$

νοκλίμακα που χαρακτηρίζει τη διεργασία παράγεται σχεδόν ισοδύναμα από τις αντιδράσεις 369f και 19f, ενώ ο αντίκτυπος αυτής της συνιστώσας καθορίζεται κυρίως από την αντίδραση 359f και σε μικρότερο βαθμό από την αντίδραση 362f.

Στο σημείο 2, η  $\tau_{e,f}$  αυξάνεται ελαφρώς και οι αντιδράσεις 369f και 19f εξακολουθούν να παρέχουν μεγάλη θετική συνεισφορά. Ωστόσο, η αντίδραση 17f (HO<sub>2</sub>+HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>) παρέχει αρνητική συνεισφορά, καθώς μετατρέπει δύο ρίζες σε δύο σταθερά μόρια. Προφανώς, η μικρή επιβράδυνση της  $\tau_{e,f}$  προκαλείται από τη δράση της αντίδρασης 17f. Το CSP Pointer εξακολουθεί να αναγνωρίζει τα HO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, όπως ακριβώς στο σημείο 1.

Η επίδραση των αντιδράσεων 369 και 17 μειώνεται καθώς η διεργασία εξελίσσεται, ενώ η

ίμακα (Time scale Participation Indices) $J^e_k$ (TPI) και CSP Pointers $D^e_n$ (Po) κατά τη διάρκεια της διεργασίας	Οι αριθμοί στην πρώτη γραμμή αντιστοιχούν στα αριθμημένα σημεία στο Σχ. 8.
ισφοράς στη Χρονοκλίμακα (Time scale Participation	$_{o}$ =5 MPa και $\phi=1$ ). Οι αριθμοί στην πρώτη γραμμή
Πίνακας 5: Οι μεγαλύτερες τιμές των Δεικτών Συνεια	αυτανάφλεξης μίγματος EtOH/αέρα (T $_o$ = 1100 K, p $_c$

t         0         3.1034 × 10 <sup>-5</sup> 1.08314 × 10 <sup>-4</sup> 1.11474 × 10 <sup>-4</sup> 1.130514 × 10 <sup>-4</sup> 1.13056 × 1.0 <sup>3</sup> T         K         1,000.90         1,100         1,245         1,535         2.296         2.405           T <sub>e,i</sub> 8.422 × 10 <sup>-6</sup> 1,100         1,245         1.580 × 10 <sup>-6</sup> 6.085 × 10 <sup>9</sup> 4.887 × 10 <sup>-6</sup> T <sub>e,i</sub> 8.422 × 10 <sup>-6</sup> 1.128 × 10 <sup>-5</sup> 2.088 × 10 <sup>-6</sup> 1.556 × 10 <sup>6</sup> 1.155 × 10 <sup>7</sup> 2.285 × 10 <sup>9</sup> 4.867 × 11 <sup>4</sup> T <sub>e,i</sub> 8.422 × 10 <sup>-6</sup> 1.128 × 10 <sup>-5</sup> 2.988 × 10 <sup>-6</sup> 1.556 × 10 <sup>6</sup> 1.155 × 10 <sup>7</sup> 2.285 × 10 <sup>9</sup> 1.15 × 10 <sup>7</sup> T <sub>e,i</sub> 8.422 × 10 <sup>-6</sup> 1.108 × 10 <sup>-6</sup> 1.128 × 10 <sup>-6</sup> 1.158 × 10 <sup>9</sup> 1.155 × 10 <sup>8</sup> 1.155 × 10 <sup>8</sup> 1.15 × 10 <sup>9</sup> 4.887 × 10 <sup>-6</sup> 196:         4.415 %         191:         7.44 %         2.74 %         2.86 %         2.41 %         2.35 %         2.75 %         2.75 %           197:         4.415 %         198 %         2.71 %         2.146 %         2.15 %         2.16 %         2.16 %         2.16 %         2.16 %           1         1         1<4167 % </th <th></th> <th>-</th> <th></th> <th>5</th> <th></th> <th>3</th> <th></th> <th>4</th> <th></th> <th>5</th> <th></th> <th>9</th>		-		5		3		4		5		9
T         I, 100         I, 245         I, 555         I, 535         2, 296         2, 405 $\frac{1}{6}$ S.422 × 10 <sup>-6</sup> 2, 671 × 10 <sup>4</sup> 2.681 × 10 <sup>7</sup> 2.881 × 10 <sup>7</sup> 3.839 × 10 <sup>9</sup> 4.887 × 1 $T_{e,f}$ S.422 × 10 <sup>-6</sup> 1.128 × 10 <sup>-5</sup> 2.681 × 10 <sup>7</sup> 2.988 × 10 <sup>-6</sup> 1.550 × 10 <sup>-6</sup> 6.085 × 10 <sup>-8</sup> 1.155 × 11 $T_{e,f}$ S.422 × 10 <sup>-6</sup> 1.128 × 10 <sup>-5</sup> 2.988 × 10 <sup>-6</sup> 1.550 × 10 <sup>-6</sup> 6.085 × 10 <sup>-8</sup> 1.155 × 11 $T_{e,f}$ S.422 × 10 <sup>-6</sup> 1.128 × 10 <sup>-5</sup> 2.989 × 10 <sup>-6</sup> 2.466 %         31         8.00 %         271         24 $T_{e,f}$ 3696         191         2.737 %         144         2.86 %         271         6.14 %         115         6.14 %         115         6.13 % $T_{e,f}$ 44.15 %         186         5.18 %         2.067 %         2.41         2.41         32         5.2 $T_{e,f}$ 4.165 %         2.18 %         2.167 %         2.17 %         9.1         6.1         32         5.2 $T_{e,f}$ 4.33 %         2.65 %         2.148 %         2.12 %	$\mathbf{t}$ $[s]$	0	3.10	$34 \times 10^{-5}$	1.083	$14 \times 10^{-4}$	1.114	$74  imes 10^{-4}$	1.130	$514 \times 10^{-4}$	1.1307	$6 \times 10^{-4}$
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c} \mathbf{T} & [K] \\ \hline \frac{\mathrm{d}\mathbf{T}}{\mathrm{d}t} & [k/s] \end{array}$	1,099.99 -884.35	2.6	1, 100 $71  imes 10^4$	2.68	,245 $31  imes 10^7$	2.28	l, 535 $35  imes 10^8$	3. 00	2,296 $39  imes 10^9$	2 4.88	,405 $7  imes 10^9$
TPI         369f:         49.36 %         369f:         39.50 %         19f:         27.37 %         11:         12.54 %         11:         29.20 %         11:         24.15 %           19f:         44.15 %         19f:         369f:         36.90 %         144f:         8.30 %         246f:         4.86 %         37:         8.90 %         27f:         13:           17f:         -14.67 %         18f:         7.44 %         281f:         3.26 %         37:         6.32 %         8f:         -9:           17f:         -5.27 %         144f:         2.86 %         271 %         9f:         -5.27 %         36:         6:         37:         6:         37:         6:         37:         6:         48:         -9:         -6:         37:         5:         4:         -9:         -6:         37:         5:         4:         -9:         -5:         38:         5:         14:         2:         4: <t< th=""><th><math> au_{e,f} \ [s]</math></th><th><math>8.422 \times 10^{-6}</math></th><th>1.12</th><th><math>8 \times 10^{-5}</math></th><th>2.98</th><th><math>8 \times 10^{-6}</math></th><th>1.58</th><th><math>0 \times 10^{-6}</math></th><th>6.08</th><th><math>35 \times 10^{-8}</math></th><th>1.155</th><th><math>\times 10^{-7}</math></th></t<>	$ au_{e,f} \ [s]$	$8.422 \times 10^{-6}$	1.12	$8 \times 10^{-5}$	2.98	$8 \times 10^{-6}$	1.58	$0 \times 10^{-6}$	6.08	$35 \times 10^{-8}$	1.155	$\times 10^{-7}$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Id	369f: 49.36 % 19f: 44.15 %	369f: 19f:	39.50 % 36.90 %	19f: 144f:	27.37 % 8.30 %	1f: 246f:	12.54 % -4.86 %	3f. 1f.	29.20 % 8.90 %	1f. 27f:	24.19 % 13.60 %
			17f:	-14.67 %	18f:	7.44 %	281f:	3.26 %	3b:	-6.32 %	8f:	-9.76 %
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					17f:	-5.27 %	144f:	2.86 %	27f:	6.14 %	1b:	-6.67 %
					369f:	5.18 %	302f:	2.71 %	9f:	-5.27 %	3f:	5.79 %
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					15f:	-4.33 %	3f.	2.65 %	8f:	-4.81 %	3b:	-5.63 %
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					145f:	-3.95 %	9f:	2.61 %	2f:	3.53 %	2f:	4.15 %
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					366f:	2.81 %	15f.	-2.55 %	15f:	-3.03 %	27b:	-3.46 %
Po       HO2:       0.531       H20:       2.53%       244f:       2.40%       135f:       2.42%       9f:       -2.1         Po       HO2:       0.531       H2O2:       0.594       T:       1.029       T:       1.340       T:       0.769       T:       1         H2O2:       0.455       HO2:       0.534       H2O2:       -0.145       H2O2:       -0.230       OH:       0.289       O2:       -0         H2O2:       0.455       HO2:       0.385       H2O2:       -0.145       H2O2:       -0.230       OH:       0       0       0       0       1       0       1       0       1       0       1       0       1       0       1       0       1       1       0       1					24f:	-2.53 %	127f:	-2.41 %	1b:	-2.43 %	2b:	-2.76 %
<b>Po</b> HO <sub>2</sub> :       0.531       H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :       0.531       H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :       0.534       T:       1.029       T:       1.340       T:       0.769       T:       1         H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :       0.455       HO <sub>2</sub> :       0.534       T:       1.029       T:       1.340       T:       1					189f:	-2.53 %	244f:	2.40 %	13b:	-2.42 %	9f:	-2.69 %
Po         HO2:         0.531         H <sub>2</sub> O2:         0.594         T:         1.029         T:         1.340         T:         0.769         T:         1 $H_2O_2$ :         0.455         HO2:         0.385 $H_2O_2$ :         -0.145 $H_2O_2$ :         -0.230         OH:         0.289         O2:         -0 $H_2O_2$ :         0.455         HO2:         0.385 $H_2O_2$ :         -0.145 $H_2O_2$ :         -0.230         OH:         0.289         O2:         -0 $O_2$ : $O_2$ :         -0.145 $H_2O_2$ :         -0.230         OH:         0.237         OH:         0 $O_2$ : $O_2$ :         -0.230         OH:         0.237         OH:         0         0 $H_2$ $O_2$ :         -0.145 $H_2O_2$ :         -0.237         OH:         0         0 $H_2$ -0.237         OH:         0         0 $H_2$ -0.237         OH:         0         -0.237         0 $H_2$					256f:	2.42 %	145f:	-2.40 %	135f:	2.10 %	15f.	-1.70 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0.455 HO <sub>2</sub> : 0.385 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : -0.145 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : -0.230 OH: 0.289 O <sub>2</sub> : -0 O <sub>2</sub> : -0.237 OH: 0 H: 0.189 H <sub>2</sub> -0	Ро	HO <sub>2</sub> : 0.531	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.594	<i>T</i> :	1.029	<i>T</i> :	1.340	T:	0.769	<i>T</i> :	1.671
O <sub>2</sub> : -0.237 OH: 0 H: 0.189 H <sub>2</sub> -0		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0.455	$HO_2$ :	0.385	$H_2O_2$ :	-0.145	$H_2O_2$ :	-0.230	ЮH:	0.289	02:	-0.569
H: 0.189 H <sub>2</sub> -0									02:	-0.237	:HO	0.474
									Ï	0.189	$H_2$	-0.341

επίδραση της αντίδρασης 19f παραμένει σημαντική. Αυτό φαίνεται από τα διαγνωστικά του Πίνακα 5 για το σημείο 3. Στο σημείο αυτό, όπου όπως φαίνεται από το Σχ. 8 η  $\tau_{e,f}$  είναι έτοιμη να ξεκινήσει να επιταχύνει, η αντίδραση 19f φαίνεται να παρέχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στη δημιουργία της. Επιπρόσθετες συνεισφορές στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  παρέχονται από τις αντιδράσεις 144f (CH<sub>3</sub>+HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>O+OH) και 18f (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(+H<sub>2</sub>O)  $\rightarrow$  OH + OH (+H<sub>2</sub>O)), οι οποίες παρέχουν μεγαλύτερη συνεισφορά από την αντίδραση 369f. Η κυριότερη αντίθεση στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ παρέχεται από την αντίδραση 17f, ενώ οι αντιδράσεις 15f (HO<sub>2</sub> + OH  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>) και 145f (CH<sub>3</sub> + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>) παρέχουν πρόσθετες αποσβετικές συνεισφορές. Όπως φαίνεται στο Σχ. 10, το σημείο 3 είναι στην αρχή της περιοχής θερμικής διαφυγής, έτσι είναι φυσικό το ότι ο CSP Pointer αναγνωρίζει τη θερμοκρασία ως τη μεταβλητή που σχετίζεται περισσότερο με την εκρηκτική συνιστώσα.

Τα σημεία 4, 5 και 6 ανήκουν στο τελικό τμήμα του *εκρηκτικού σταδίου* όπου η  $\tau_{e,f}$  επιταχύνει ραγδαία και μετά επιβραδύνει εξίσου γρήγορα. Καθώς το τμήμα αυτό ανήκει στην περιοχή θερμικής διαφυγής, ο Πίνακας 5 δείχνει ότι η μεταβλητή η οποία σχετίζεται περισσότερο με τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα είναι η θερμοκρασία. Αντίθετα με την περίπτωση του DME, όπου η γρήγορη επιτάχυνση της  $\tau_{e,f}$  είναι συνεχής, στην περίπτωση της EtOH ένα μικρό διάστημα επιβράδυνσης προηγείται της ραγδαίας επιτάχυνσης όπως φαίνεται στο Σχ. 8. Το σημείο 4 αναφέρεται στο τοπικό μέγιστο της  $\tau_{e,f}$  στην περιοχή αυτή. Μετά το σημείο αυτό, η  $\tau_{e,f}$  συνεχίζει τη ραγδαία επιτάχυνση μέχρι το σημείο 5 το οποίο ανταποκρίνεται στην ελάχιστη τιμή της  $\tau_{e,f}$ . Το σημείο 6 αναφέρεται στην κατάσταση λίγο πριν η  $\tau_{e,f}$  συναντήσει τη  $\tau_{e,s}$ .

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 5 υποδεικνύουν ότι η επιβράδυνση στο μικρό διάστημα μετά το σημείο 4 σχετίζεται με τη δράση των αντιδράσεων 246f (CH<sub>3</sub>CHO + H  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>CO + H<sub>2</sub>) και 127f (CH<sub>3</sub> + H (+M)  $\rightarrow$  CH<sub>4</sub> (+M)), οι οποίες μαζί με τις αντιδράσεις 15f και 145f αντιτίθενται στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ . Προφανώς, η επιρροή των αντιδράσεων 246f και 127f σχετίζεται με τη σημαντική δεξαμενή ριζών H που έχουν δημιουργηθεί ήδη μέχρι το σημείο αυτό όπως είναι φανερό από το Σχ. 9. Ωστόσο, λόγω αυτής της δεξαμενής των ριζών, η αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 1f (H + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  O +OH) τοποθετείται στην κορυφή των αντιδράσεων 246f και συνεισφέρουν σημαντικά στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ . Η αυξανόμενη επιρροή των αντιδράσεων που συνεισφέρουν σημαντικά στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ . Η αυξανόμενη επιρροή της αντίδρασης 1f καταλήγει σε επιτάχυνση της διεργασίας, όπως φαίνεται καθαρά από τα διαγνωστικά δεδομένα στο σημείο 5. Στο σημείο αυτό, εκτός από την αντίδραση 1f, η δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  ευνοείται από την αντίδρασης 27f και την αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 3f (OH + H<sub>2</sub>  $\rightarrow$ H + H<sub>2</sub>O), τη μετατροπή του CO σε CO<sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης 27f και την αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 2f (O + H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  H + OH). Η κύρια αντίθεση παράγεται από τις αντίσραση διακλάδωσης 9f (H + O<sub>2</sub> (+M)  $\rightarrow$  HO<sub>2</sub> (+M)), 8f (H+ OH + M  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O + M) και 15f (HO<sub>2</sub> + OH  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>). Μετά το σημείο 5 η διεργασία

επιβραδύνει πολύ γρήγορα, δεδομένου ότι η  $\tau_{e,f}$  αυξάνεται ραγδαία. Τα διαγνωστικά της CSP στο σημείο 6 υποδεικνύουν μία φθίνουσα επιρροή σχεδόν όλων των αντιδράσεων που συνεισφέρουν στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ , με εξαίρεση την αντίδραση 27f. Αντίθετα, η επιρροή των περισσοτέρων αντιδράσεων που αντιτίθενται στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  αυξάνεται. Προφανώς, το αποτέλεσμα αυτού του ανταγωνισμού ανάμεσα στις αντιδράσεις που ευνοούν και σε εκείνες που αντιτίθενται στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  είναι η επιβράδυνση της διεργασίας στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου.

#### 4.3.4 Ο ρόλος της αργής εκρηκτικής χρονοκλίμακας

Δεδομένου ότι η  $\tau_{e,s}$  είναι πολύ πιο αργή από την  $\tau_{e,f}$  παντού μέσα στο εκρηκτικό στάδιο, εκτός από το τελευταίο τμήμα όπου η  $\tau_{e,s}$  και η  $\tau_{e,f}$  προσεγγίζει η μία την άλλη, η αργή εκρηκτική συνιστώσα μπορεί να έχει ενδιαφέρον μόνο: (i) στο t = 0 όπου το πρόβλημα μπορεί να θεωρηθεί γραμμικό και (ii) στο τέλος του *εκρηκτικού σταδίου* όπου  $\tau_{e,s} = O(\tau_{e,f})$ .

Τόσο στην περίπτωση του DME όσο και στην περίπτωση της EtOH παρουσιάστηκε ότι στο t = 0το εύρος της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας  $f^{e,f}$  οφειλόταν σε αντιδράσεις εκκίνησης, άρα η εν λόγω συνιστώσα ήταν πλήρως ενεργή εκεί. Συγκρινόμενο με το πλάτος της αργής εκρηκτικής συνιστώσας  $f^{e,s}$  στο σημείο αυτό, το πλάτος  $f^{e,f}$  είναι πολύ μεγαλύτερο, καθώς στην περίπτωση του DME  $f^{e,f} = 1.022 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  και  $f^{e,s} = 8.98 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$ , ενώ στην περίπτωση της EtOH $f^{e,f} =$  $7.62 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  και  $f^{e,s} = 3.49 \times 10^{-01} \text{ s}^{-1}$ . Συνεπώς, η αργή εκρηκτική συνιστώσα δεν έχει κανένα ενδιαφέρον στο t = 0.

Στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου, εδείχθη στα Σχ. 7 και 8 ότι η  $\tau_{e,f}$  και η  $\tau_{e,s}$  προσεγγίζουν ραγδαία η μία την άλλη, ενώ η  $\tau_{e,f}$  παρουσιάζει μία απότομη επιβράδυνση και η  $\tau_{e,s}$  παρουσιάζει μία ισοδύναμα απότομη επιτάνυση. Δύναται να αποδειχθεί ότι η προσέγγιση της  $\tau_{e,f}$  και της  $\tau_{e,s}$  συνοδεύεται από μία σύγκλιση των δύο σχετικών δεξιών ιδιοδιανυσμάτων, έστω  $\alpha_{e,f}$  και της  $\tau_{e,s}$ . Αυτό φαίνεται στον Πίνακα 6 για επιλεγμένα στοιχεία των δύο αυτών διανυσμάτων, για την περίπτωση του DME. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται ότι καθώς το σημείο  $t_o = 1.306032413 \times 10^{-4}$  s προσεγγίζεται, όπου  $\tau_{e,f} = \tau_{e,s}$ , τα στοιχεία του  $\alpha_{e,f}$  συγκλίνουν με αυτά του  $\alpha_{e,s}$ , ενώ τα στοιχεία του  $\beta^{e,f}$  συγκλίνουν με αυτά του  $\tau_{e,f} \to -J_k^{e,s}$ ,  $P_k^{e,f} \to -P_k^{e,s}$  και  $Po_n^{e,f} \to -Po_n^{e,s}$  (k=1,2K και n=1,N+1), σε απόλυτη συμφωνία με τις τάσεις που παρουσιάζονται στους Πίνακες 3 και 5. Προφανώς, το γεγονός ότι  $\alpha_{e,f}f^{e,f} \to -\alpha_{e,s}f^{e,s}$  καθώς  $\tau_{e,f} \to \tau_{e,s}$ , δείχει ότι ο ρόλος της αργής εκρηκτικής συνιστώσας.

Οπότε, στο τέλος του *εκρηκτικού σταδίου*, και στις δύο περιπτώσεις  $f^{e,f} \to f^{e,s}$  και  $\alpha_{e,f} f^{e,f} \to -\alpha_{e,s} f^{e,s}$ .

	$a_{e,f}$	$a_{e,s}$	$\mathbf{b}^{e,f}$	$\mathbf{b}^{e,s}$
		t = 1.306032	$200  imes 10^{-4} \mathrm{s}$	
$a_{e,f}^{OH}$	$1.566 \times 10^{-05}$	$1.532 \times 10^{-05}$	$1.669 \times 10^{+05}$	$-1.365 \times 10^{+05}$
$a_{e,f}^{O_2}$	$-1.125 \times 10^{-04}$	$-1.156 \times 10^{-04}$	$4.545 \times 10^{+04}$	$-3.558 \times 10^{+04}$
$a_{e,f}^{H_2O}$	$1.312\times 10^{-05}$	$1.283\times10^{-05}$	$-1.294 \times 10^{+05}$	$1.501\times10^{+05}$
$a_{e,f}^{CO}$	$-1.291 \times 10^{-04}$	$-1.362 \times 10^{-04}$	$3.976 \times 10^{+03}$	$4.851\times10^{+03}$
$a_{e,f}^{CO_2}$	$2.194\times10^{-04}$	$2.301\times10^{-04}$	$-7.271 \times 10^{+04}$	$8.253\times10^{+04}$
$a_{e,f}^{DME}$	$-3.129 \times 10^{-12}$	$-3.086 \times 10^{-12}$	$9.667\times10^{+04}$	$-7.098\times10^{+04}$
$a_{e,f}^T$	$1.000\times10^{-00}$	$1.000\times 10^{-00}$	$2.174 \times 10^{+01}$	$-2.110\times10^{+01}$
		t = 1.306032	$240  imes 10^{-4} \mathrm{s}$	
$a_{e,f}^{OH}$	$1.552 \times 10^{-05}$	$1.545 \times 10^{-05}$	$7.721 \times 10^{+05}$	$-7.417 \times 10^{+05}$
$a_{e,f}^{O_2}$	$-1.136 \times 10^{-04}$	$-1.142 \times 10^{-04}$	$2.080 \times 10^{+05}$	$-1.981 \times 10^{+05}$
$a_{e,f}^{H_2O}$	$1.292 \times 10^{-05}$	$1.286 \times 10^{-05}$	$-6.844 \times 10^{+05}$	$7.052\times10^{+05}$
$a_{e,f}^{CO}$	$-1.319 \times 10^{-04}$	$-1.334 \times 10^{-04}$	$3.712 \times 10^{+03}$	$5.118\times10^{+03}$
$a_{e,f}^{CO_2}$	$2.236 \times 10^{-04}$	$2.258\times10^{-04}$	$-3.814 \times 10^{+05}$	$3.912\times10^{+05}$
$a_{e,f}^{DME}$	$-3.083 \times 10^{-12}$	$-3.075 \times 10^{-12}$	$4.352 \times 10^{+05}$	$-4.095 \times 10^{+05}$
$a_{e,f}^T$	$1.000\times10^{-00}$	$1.000\times10^{-00}$	$1.071\times10^{+02}$	$-1.065 \times 10^{+02}$
		t = 1.306032	$241  imes 10^{-4} \mathrm{s}$	
$a_{e,f}^{OH}$	$1.550 \times 10^{-05}$	$1.546 \times 10^{-05}$	$1.205 \times 10^{+06}$	$-1.175 \times 10^{+06}$
$a_{e,f}^{O_2}$	$-1.137 \times 10^{-04}$	$-1.141 \times 10^{-04}$	$3.243 \times 10^{+05}$	$-3.144 \times 10^{+05}$
$a_{e,f}^{H_2O}$	$1.292 \times 10^{-05}$	$1.287 \times 10^{-05}$	$-1.082 \times 10^{+06}$	$1.103 \times 10^{+06}$
$a_{e,f}^{CO}$	$-1.322 \times 10^{-04}$	$-1.331 \times 10^{-04}$	$3.368 \times 10^{+03}$	$5.462 \times 10^{+03}$
$a_{e,f}^{CO_2}$	$2.240\times10^{-04}$	$2.254\times10^{-04}$	$-6.027 \times 10^{+05}$	$6.125 \times 10^{+05}$
$a_{e,f}^{DME}$	$-3.081 \times 10^{-12}$	$-3.076 \times 10^{-12}$	$6.774 \times 10^{+05}$	$-6.516 \times 10^{+05}$
$a_{e,f}^T$	$1.000 \times 10^{-00}$	$1.000 \times 10^{-00}$	$1.684 \times 10^{+02}$	$-1.677 \times 10^{+02}$

Πίνακας 6: Τιμές επιλεγμένων στοιχείων των  $\mathbf{a}_{e,f}$ ,  $\mathbf{a}_{e,s}$ ,  $\mathbf{b}^{e,f}$  και  $\mathbf{b}^{e,s}$  λίγο πριν  $t = 1.306032413 \times 10^{-4}$  s, όπου  $\tau_{e,f}$  και  $\tau_{e,s}$  συναντώνται στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου, στην περίπτωση του DME.

# 4.3.5 Επικύρωση των αποτελεσμάτων

Με σκοπό την επικύρωση των ευρημάτων που αναφέρθηκαν προηγουμένως για την περίπτωση T<sub>o</sub>=1100 K και p<sub>o</sub>=5 MPa σχετικά με την επιρροή των στοιχειωδών αντιδράσεων στη δημιουργία της εκρηκτικής χρονοκλίμακας και στα δύο μίγματα, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας μέσω της διαταραχής της σταθεράς ρυθμού αντίδρασης επιλεγμένων αντιδράσεων. Πιο συγκεκριμένα, η σταθερά ρυθμού αντίδρασης της εμπρόσθιας (ή της αντίστροφης) αντίδρασης αυξήθηκε κατά 5 %, τροποποιώντας ανάλογα τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης έτσι ώστε η σταθερά ρυθμού αντίδρασης της αντίστροφης (ή της εμπρόσθιας) αντίδρασης και μην επηρεάζεται. Η διαφορά στο προφίλ της θερμοκρασίας ήταν ενδεικτική της ευαισθησίας της διεργασίας στην επιλεγμένη αντίδραση. Ένα προφίλ θερμοκρασίας το οποίο είναι από τ' αριστερά (δεξιά) σε σχέση με το μη διαταραγμένο, είναι αποτέλεσμα επιτάχυνσης (επιβράδυνσης) της διεργασίας αυτανάφλεξης, οπότε χαρακτηρίζεται από ένα μικρότερο (μεγαλύτερο) χρόνο ανάφλεξης. Συνεπώς, στην περίπτωση μίας επιταγχυμένης (επιβραδυμένης) διεργασίας η διαταραγμένη αντίδραση ευνοεί (αντιτίθεται) τον εκρηκτικό χαρακτήρα της  $τ_{e,f}$ .

Τα διάφορα προφίλ θερμοκρασίας που υπολογίστηκαν παρουσιάζονται στο Σχ. 11. Τα προφίλ αυτά αναφέρονται στην περίπτωση όπου δεν υφίσταται καμία διαταραχή και σε τέσσερις περιπτώσεις διαταραχών επιλεγμένων αντιδράσεων κατά τις οποίες κάθε φορά διαταράσσεται μία μόνο αντίδραση. Οι τέσσερις τροποποιημένες σταθερές είναι των ακόλουθων αντιδράσεων:

- αντίδραση 436f, η οποία παρουσιάζει μεγάλη θετική τιμή TPI στην περίπτωση του DME (ευνοώντας τον εκρηκτικό χαρακτήρα της τ<sub>e,f</sub>) αλλά είναι ασήμαντη στην περίπτωση της EtOH,
- 2. αντίδραση 19f, η οποία παρουσιάζει μεγάλη θετική τιμή TPI (ευνοώντας τον εκρηκτικό χαρακτήρα τη  $\tau_{e,f}$ ) και στις δύο περιπτώσεις,
- αντίδραση 369f, η οποία παρουσιάζει μεγάλη θετική τιμή TPI στην περίπτωση της EtOH (ευνοώντας τον εκρηκτικό χαρακτήρα της τ<sub>e,f</sub>) αλλά είναι ασήμαντη στην περίπτωση του DME και
- αντίδραση 17f, η οποία παρουσιάζει μεγάλη αρνητική τιμή TPI (αντιτίθοντας στον εκρηκτικό χαρακτήρα της τ<sub>e,f</sub>) και στις δύο περιπτώσεις.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχ. 11 είναι σε πλήρη συμφωνία με τα διαγνωστικά δεδομένα της CSP. Πιο συγκεκριμένα, η διαταραχή της αντίδρασης 436f παράγει ένα προφίλ θερμοκρασίας το οποίο είναι από τ' αριστερά από την μη διαταραγμένη περίπτωση μίγματος DME/αέρα, επιβεβαιώνοντας με αυτό τον τρόπο τη σημασία της αντίδρασης αυτής στη δημιουρ-



Σχήμα 11: Η εξέλιξη της θερμοκρασίας με το χρόνο για την περίπτωση όπου δεν υφίσταται καμία διαταραχή (συμπαγείς γραμμές) και για τις τέσσερις περιπτώσεις διαταραγμένων αντιδράσεων για τα μίγματα DME/αέρας και EtOH/αέρας.

γία της  $\tau_{e,f}$  σύμφωνα με τις μεγάλες τιμές TPI που παρουσίασε. Από την άλλη πλευρά, η διαταραχή της αντίδρασης 436f παράγει αμελητέα επιρροή στην περίπτωση της EtOH όπως άλλωστε αναμένεται λόγω των αμελητέων σχετικών τιμών TPI. Όταν διαταράσσεται η αντίδραση 19f ο χρόνος ανάφλεξης μειώνεται και στις δύο περιπτώσεις, γεγονός το οποίο είναι σε συμφωνία με τις τιμές TPI οι οποίες υποδείκνυαν ότι η αντίδραση αυτή συνεισφέρει σημαντικά στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ . Όπως αποδείχθηκε, η σημαντική συνεισφορά της αντίδρασης αυτής λαμβάνει χώρα στο μεγαλύτερο τμήμα του *εκρηκτικού σταδίου* στην περίπτωση της EtOH και σε μικρότερο βαθμό στην περίπτωση του DME. Συνεπώς, στο Σχ. 11 φαίνεται ότι η ανταπόκριση του συστήματος στη διαταραχή αυτής της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση της EtOH. Η διαταραχή της αντίδρασης 369f παράγει μικρότερο χρόνο ανάφλεξης στην περίπτωση της EtOH και αφήνει ανεπηρέαστο το μίγμα DME/αέρα. Αυτό είναι λογικό, δεδομένου ότι η αντίδραση αυτή φάνηκε να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη δημιουργία της  $τ_{e,f}$  μόνο στην περίπτωση της EtOH. Τέλος, το Σχ. 11 δείχνει ότι η διαταραχή της αντίδρασης 17f επιβραδύνει την αυτανάφλεξη και των δύο μιγμάτων, γεγονός το οποίο είναι σύμφωνο με τις σχετικές μεγάλες αρνητικές τιμές TPI και στις δύο περιπτώσεις, όπως φαίνεται στους Πίνακες 3 και 5.

# 4.3.6 Συζήτηση

Οι Πίνακες 2 και 4 περιλαμβάνουν δύο σετ αντιδράσεων τα οποία ευθύνονται για τη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  κατά τη διεργασία αυτανάφλεξης μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα, αντίστοιχα. Καθένα από αυτά τα σετ περιέχει 14 αντιδράσεις οι οποίες σχετίζονται με χημεία υδρογόνου και 16 αντιδράσεις οι οποίες σχετίζονται με χημεία άνθρακα. Από τις 14 αντιδράσεις της χημείας υδρογόνου οι δώδεκα είναι κοινές και στους δύο Πίνακες, ενώ από τις 16 αντιδράσεις χημεία άνθρακα μόλις έξι είναι κοινές και στους δύο Πίνακες. *κτικού σταδίου* υπεύθυνη για τη δημιουργία της *τ*<sub>e,f</sub> είναι κυρίως η χημεία άνθρακα, τα ευρήματα αυτά παρέχουν ένα μέτρο των διαφορών στο κομμάτι της χημικής κινητικής το οποίο σχετίζεται με τη χημεία άνθρακα και το οποίο είναι υπεύθυνο για την αυτανάφλεξη μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα. Από την άλλη πλευρά, τα ευρήματα αυτά υποδεικνύουν ότι δεν υπάρχει καμία σημαντική διαφορά στο κομμάτι της χημικής κινητικής το οποίο σχετίζεται με τη χημεία ιδρογόνου και είναι υπεύθυνο για την αυτανάφλεξη και των δύο μιγμάτων.

Σχετικά με τα συστατικά της χημείας άνθρακα τα οποία είναι υπεύθυνα για την αυτανάφλεξη, τα ευρήματα που συζητήθηκαν στα Κεφάλαια 4.3.3.1 και 4.3.3.2 υποδηλώνουν τα ακόλουθα. Οι αντιδράσεις οι οποίες είναι υπεύθυνες για την αυτανάφλεξη τόσο του DME όσο και της EtOH είναι οι αντιδράσεις οι οποίες περιέχουν το καύσιμο, η μετατροπή του CH<sub>3</sub> σε C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, τη ρίζα CH<sub>3</sub> και η μετατροπή του CO σε CO<sub>2</sub>. Στην περίπτωση του DME πρόσθετες συνεισφορές παρέχονται από τις αντιδράσεις οι οποίες περιέχουν CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> και CH<sub>2</sub>O. Στην περίπτωση της EtOH πρόσθετες συνεισφορές παρέχονται από αντιδράσεις οι οποίες περιέχουν είδη με δύο άνθρακες στη δομή τους.

Οι βασικές διαφορές μεταξύ των περιπτώσεων DME και EtOH συνίστανται στα εξής. Η EtOH δομείται από μία αλυσίδα με δύο άτομα άνθρακα (C2-αλυσίδα), ενώ ο DME δομείται από δύο άτομα άνθρακα τα οποία δεν συνδέονται άμεσα μεταξύ τους. Στην περίπτωση της EtOH ο δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων άνθρακα διατηρείται κατά τη διάρκεια του μεγαλύτερου μέρους του *εκρηκτικού σταδίου*. Συνεπώς, η EtOH ουσιαστικά χάνει άτομα υδρογόνου από την αρχή της διεργασίας, κυρίως μέσω της αντίδρασης 369f. Δεδομένου ότι ο δεσμός μεταξύ των δύο ανθράκων διατηρείται, οι αντιδράσεις οι οποίες περιέχουν CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ή CH<sub>2</sub>O δεν έχουν επιρροή στην αυτανάφλεξη και οι αντιδράσεις οι οποίες είχαν αρνητική συνεισφορά στην περίπτωση του DME (149b και 189f) δεν είναι σημαντικές στην περίπτωση της EtOH.

Στην περίπτωση της EtOH, λόγω της απώλειας ατόμων υδρογόνου από το καύσιμο από την αρχή κιόλας της διεργασίας, η αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 19f παρέχει θετική συνεισφορά στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  πολύ πιο νωρίς στην περίπτωση του DME και το γεγονός αυτό αποτελεί βασική αιτία στη μείωση του χρόνου ανάφλεξης. Προφανώς, ο C2-δεσμός στην περίπτωση της EtOH σπάει πολύ αργά κατά τη διάρκεια της αυτανάφλεξης. Ως αποτέλεσμα, κανένα είδος που περιέχει άνθρακα δεν αποκτά ουσιαστικά μεγάλη τιμή Po, συμπεριλαμβανομένων των CO και CO<sub>2</sub> όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.

Τα ευρήματα αυτά υποστηρίζονται από τις κύριες διαδρομές οξείδωσης στην περίπτωση αυτανάφλεξης στοιχειομετρικού μίγματος EtOH/αέρα, όπως αναφέρθηκαν στο [65], στο οποίο παρουσιάζεται ότι (i) η αλυσίδα των δύο ανθράκων διατηρείται μέχρι αρκετά αργά στο *εκρηκτικό στάδιο*, (ii) το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> δεν συμμετέχει στις κύριες διαδρομές των αντιδράσεων και (iii) το CH<sub>2</sub>O δε διαδραματίζει κεντρικό ρόλο.

Αναφορικά με την προέλευση της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας, βρέθηκε ότι στην περίπτωση του DME η  $\tau_{e,f}$  αρχικά παράγεται από αντιδράσεις οι οποίες σχετίζονται με χημεία άνθρακα, οι οποίες σταδιακά, καθώς η διεργασία εξελίσσεται, αντικαθίστανται από αντιδράσεις που περιέχουν χημεία υδρογόνου. Αντίθετα, στην περίπτωση της EtOH η χημεία υδρογόνου συνεισφέρει στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  από την αρχή της διεργασίας. Ομοίως με την περίπτωση του DME, στην περίπτωση της EtOH ο αριθμός των αντιδράσεων που συνεισφέρουν στην εκρηκτική χρονοκλίμακα και σχετίζονται με χημεία υδρογόνου αυξάνεται, καθώς η διεργασία εξελίσσεται στο χρόνο. Και στις δύο περιπτώσεις στο τέλος του *εκρηκτικού σταδίου* μόνο αντιδράσεις με χημεία υδρογόνου συνεισφέρουν μαζί με την αντίδραση μετατροπής του CO-σε-CO<sub>2</sub>.

Η ομοιότητα της χημείας η οποία σχετίζεται με τη δημιουργία της τ<sub>e,f</sub> στο τελευταίο μέρος του εκρηκτικού σταδίου στις περιπτώσεις DME και EtOH, είναι εμφανής στις δύο τελευταίες στήλες (σημεία 5 και 6) των Πινάκων 3 και 5, όπου φαίνεται ότι όμοια σετ αντιδράσεων παρέχουν όμοιες συνεισφορές στις υπό μελέτη περιπτώσεις.

#### 4.3.7 Το εύρος εγκυρότητας των αποτελεσμάτων

Τα συμπεράσματα σχετικά με τις χημικές αντιδράσεις οι οποίες επηρεάζουν περισσότερο το χρόνο ανάφλεξης  $t_{ign}$ , τα οποία εξήχθησαν για  $T_o$ =1100 K και  $p_o$ =5 MPa για τις περιπτώσεις στοιχειομετρικών μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα, θα επεκταθούν σε ένα ευρύ φάσμα αρχικών συνθηκών  $T_o$  και  $p_o$ . Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι μεγαλύτερες τιμές TPI για έξι διαφορετικά σετ  $T_o$  και  $p_o$ , για τα οποία το μίγμα EtOH/αέρα αναφλέγεται νωρίτερα από το αντίστοιχο μίγμα DME/αέρα. Οι τιμές αυτές των TPI υπολογίστηκαν στο μέσο του αντίστοιχου *εκρηκτικού σταδίου*, δηλαδή σε t=t<sub>ign</sub>/2. Η εξαιρετική συσχέτιση του t<sub>ign</sub> με την  $\tau_{e,f}$  υπολογισμένη στο σημείο αυτό, όπως φαίνεται στον Πίνακα 7, επιβεβαιώνει πλήρως τη σημασία των υπολογισμένων διαγωστικών TPI.

Όπως είναι αναμενόμενο από τις τιμές των  $t_{ign}$  στον Πίνακα 1, τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακα 7 υποδηλώνουν ότι το σετ αντιδράσεων που συνεισφέρει στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  δε μεταβάλλεται σημαντικά καθώς η τιμή της p<sub>o</sub> αυξάνεται για δεδομένη T<sub>o</sub>.

Για το μίγμα DME/αέρας το ίδιο σετ αντιδράσεων (189f, 19f, 435f, 145f, 149f, 149b, 17f, 76f) συνεισφέρει σημαντικά στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  και στις τρεις περιπτώσεις αρχικών πιέσεων, p<sub>o</sub>=3, 5 και 6 MPa για T<sub>o</sub>=1100 K. Ομοίως, το ίδιο σετ αντιδράσεων (189f, 75f, 145f, 76f, 435f, 17f, 431f, 144f, 437f, 19f) συνεισφέρει σημαντικά και στις τρεις περιπτώσεις για T<sub>o</sub> = 1300 K. Επιπλέον, και στις τρεις περιπτώσεις αρχικών πιέσεων (p<sub>o</sub>=3, 5 και 6 MPa) η επίδραση λόγω αύξησης της αρχικής θερμοκρασίας T<sub>o</sub> από 1100 σε 1300 K είναι ίδια, δηλαδή μία σημαντική μείωση επιρροής

չրշ	
įpne	
θυσι	
ο κα	
Xpóv	
1 10	
πεύε	
00 (1)	
дшп	
n aV	
ou ${\sf t}_{ig}$	
óπc	
m/2,	
$t=t_{ig}$	
μεío	
οau	
α, <u>9</u>	
/αέρ	
II OH	
και	
αέρα	
ME/	
Πα	
oηγίι	
tα	
is yio	
θήκε	
αn	
Xıkéç	
ςαp	
gooq	
e ðiá	¢≡1.
,f g	σεις,
ης $ au_e$	ίπτώ
TPI T	цзп
L vu	STIS
μές τ	ε όλε
7: TI	ης. Σ
τκας	φλεξι
Пívc	ανάι

$p_o$ (MPa)	T <sub>o</sub> (K)	$t_i$	$ au_{\epsilon}$	$t_i$	F		ЭИ	DV							$t_i$	$ au_{\epsilon}$	toH	F  3	
		gn	e, f	$g_n/ au_e, f$	Ŀ										gn	e,f	$(gn/ au_e,f)$	E E	
	-	2.75(	1.02		189f:	19f:	435f:	145f:	149f:	149b:	17f:	76f:	75f:	153f:	1.718	3.84(	V	19f:	369f:
~7	100	30E-04	38E-04	2.7	-11.15%	9.41%	8.71%	-7.03%	6.29%	-6.23%	-5.61%	5.35%	4.04%	3.30%	36E-04	J6E-05	4.5	32.23%	29.45%
m		4.17	1.58		75f:	189f:	145f:	76f:	17f:	435f:	431f:	144f:	437f:	19f:	1.64	4.55		19f:	369f:
	300	.34E-05	:70E-05	2.6	9.86%	-9.21%	-7.34%	7.03%	-6.02%	5.93%	5.69%	5.47%	4.58%	4.39%	08E-05	74E-06	3.6	25.39%	21.98%
		1.28	5.24		19f:	189f:	435f:	149f:	149b:	145f:	17f:	76f:	443f:	150f:	1.1	2.41		19f:	369f.
	100	13E-04	81E-05	2.4	11.17%	-9.89%	9.28%	6.88%	-6.81%	-6.61%	-6.04%	5.29%	-3.97%	3.41%	86E-04	40E-05	4.6	31.94%	29.36%
D		2.64	1.00		189f:	75f:	145f:	76f:	435f:	17f:	144f:	19f:	437f:	431f:	1.07	2.80		19f:	369f:
	1300	154E-05	)45E-05	2.6	-9.89%	9.08%	-7.34%	7.17%	6.62%	-6.29%	4.92%	4.74%	4.62%	4.16%	'84E-05	155E-06	3.8	26.83%	23.81%
		1.00	4.17		19f:	435f:	189f:	149f:	149b:	145f:	17f:	76f:	443f:	150f:	9.62	2.05		19f:	369f
Q	100	36E-04	64E-05	2.4	11.56%	9.53%	-9.24%	7.02%	-6.93%	-6.33%	-6.06%	4.97%	-4.40%	3.66%	:70E-05	56E-05	4.7	31.77%	29.25%
<i>(</i> )	-	2.25	8.27		189f:	75f:	145f:	76f:	435f:	17f:	19f:	144f:	437f:	431f:	9.15	2.36		19f:	369f:
	300	60E-05	36E-06	2.7	-9.99%	8.60%	-7.34%	7.33%	6.79%	-6.46%	4.99%	4.83%	4.51%	3.66%	70E-06	74E-06	3.9	27.29%	24 36%

των αντιδράσεων 19f, 435f, 149f και 149b, μία μέτρια αύξηση της επιρροής των αντιδράσεων 145f, 76f και 17f και τέλος μία πολύ σημαντική αύξηση στην επιρροή της αντίδρασης 75f.

Σχετικά με το μίγμα EtOH/αέρα τα αποτελέσματα του Πίνακα 7 δείχνουν ότι το σετ αντιδράσεων που συνεισφέρει περισσότερο στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  (19f, 369, 17f) παραμένει ίδιο για όλες τις υπό μελέτη τιμές των T<sub>o</sub> και p<sub>o</sub>.

Συνοψίζοντας, τα συμπεράσματα που εξήχθησαν στη βάση των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 7 υποδηλώνουν ότι τα ευρήματα που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 4.3.3 μπορούν να εκταθούν σε ένα μεγάλο εύρος αρχικών συνθηκών Τ<sub>o</sub> και p<sub>o</sub>.

#### 4.3.8 Συμπεράσματα

Η σύγκριση ισόχωρης, αδιαβατικής αυτανάφλεξης στοιχειομετρικών μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα σε αρχική θερμοκρασία 1100 K και αρχική πίεση 5 MPa έδειξε ότι ισομερή καύσιμα με πρακτικά ίδια θερμοχημεία δύναται να έχουν δραστικά διαφορετικούς χρόνους ανάφλεξης. Αυτά τα συμπεράσματα εξήχθησαν αναλύοντας τη δυναμική που αναπτύσσεται στη διεργασία αυτανάφλεξης χρησιμοποιώντας αλγοριθμικά εργαλεία στη βάση της μεθόδου CSP. Η ανάλυση έδειξε ότι η εκρηκτική χρονοκλίμακα  $\tau_{e,f}$  που χαρακτηρίζει την αυτανάφλεξη ομογενών στοιχειομετρικών μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα είναι ανάμεσα στις γρηγορότερες από τις αργές χρονοκλίμακες της διεργασίας. Παρόλ' αυτά, χαρακτηρίζει πλήρως τη διεργασία δεδομένου ότι οι χρονοκλίμακες που είναι γρηγορότερες από την  $\tau_{e,f}$  εξαντλούνται γρήγορα μετά την έναρξη της διεργασίας.

Επιπλέον, παρουσιάστηκε ότι ο μικρότερος χρόνος ανάφλεξης στην περίπτωση της EtOH οφείλεται: (i) στην απουσία σημαντικής αντίθεσης στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ , καθώς ο δεσμός μεταξύ των δύο ανθράκων στο μόριο της EtOH διατηρείται και (ii) στο σημαντικό ρόλο της χημείας υδρογόνου ο οποίος εκδηλώνεται από την αρχή της διεργασίας. Στην περίπτωση της EtOH η κυριότερη αντίθεση στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  προέρχεται από αντιδράσεις οι οποίες περιέχουν HO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ως αντιδρώντα για το μεγαλύτερο μέρος του *εκρηκτικού σταδίου*. Αυτή η αντίθεση δεν είναι τόσο αποτελεσματική όσο είναι στην περίπτωση του DME όπου η ανασύνθεση των ριζών CH<sub>3</sub> προς το σχηματισμό C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> είναι σημαντική και ο ρόλος της φορμαλδεΰδης είναι κρίσιμος στη δυναμική του συστήματος. Επιπρόσθετα, παρουσιάστηκε ότι η δράση της αντίδρασης διακλάδωσης αλυσίδας 19f (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (+M)  $\rightarrow$  OH + OH (+M)) ξεκινά νωρίς στη διεργασία στην περίπτωση της EtOH, ενώ στην περίπτωση του DME ενεργεί μετά την έναρξη της περιοχής θερμικής διαφυγής. Η συνολικά μικρότερη τιμή της  $\tau_{e,f}$  στην περίπτωση της EtOH παράγει ένα μικρότερο χρόνο ανάφλεξης. Τέλος, απεδείχθη ότι στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου η  $\tau_{e,f}$  σχετίζεται κυρίως με ένα όμοιο σετ αντιδράσεων χημείας υδρογόνου.

# 4.4 Αυτανάφλεξη σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες

# 4.4.1 Δυναμική συστημάτων

Η αυτανάφλεξη στοιχειομετρικών μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα θα εξεταστεί σε αρχική θερμοκρασία T<sub>o</sub>=700 K και αρχική πίεση p<sub>o</sub>=3 MPa. Ο χημικός μηχανισμός που χρησιμοποιήθηκε είναι ο ίδιος με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση υψηλών αρχικών θερμοκρασιών της προηγούμενης ενότητας, δηλαδή αποτελείται από N=253 είδη, E=6 στοιχεία (O, H, C, N, Ar και He) και K=1542 στοιχειώδεις αντιδράσεις [58]. Η χρονική εξέλιξη των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών και της θερμοκρασίας παρουσιάζονται στο Σχ. 12 και για τις δύο υπό μελέτη περιπτώσεις καυσίμων. Φαίνεται ότι το καύσιμο καταναλώνεται γρηγορότερα στην περίπτωση του DME. Επομένως, τα κλάσματα μάζας των ριζών αυξάνονται πιο γρήγορα σε αυτή την περίπτωση. Ο χρόνος ανάφλεξης t<sub>ign</sub> είναι  $3.055 \times 10^{-3}$  s στην περίπτωση του DME και  $6.584 \times 10^{-1}$  s στην περίπτωση της EtOH, δηλαδή ο t<sub>ign</sub> στην πρώτη περίπτωση είναι λιγότερο από το μισό του t<sub>ign</sub> της δεύτερης περίπτωσης.



Σχήμα 12: Η εξέλιξη της θερμοκρασίας και κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών σε σχέση με το χρόνο κατά την διάρκεια ομογενούς αυτανάφλεξης στοιχειομετρικών μιγμάτων DME/αέρα (αριστερά) και EtOH/αέρα (δεξιά). Τ<sub>o</sub>=700 K, p<sub>o</sub>=3 MPa, φ=1.

Οι χρονοκλίμακες που αναπτύσσονται για τις περιπτώσεις του Σχ. 12 παρουσιάζονται στο Σχ. 13, όπου όπως φαίνεται αναπτύσσονται N-E=247 πεπερασμένες χρονοκλίμακες. Όπως φαίνεται στο εν λόγω Σχήμα, όλες εκτός μερικών είναι αποσβετικές. Οι λίγες εκρηκτικές χρονοκλίμακες εμφανίζονται από την αρχή της διεργασίας μέχρι το σημείο όπου η θερμοκρασία υφίσταται μία απότομη αύξηση. Το χρονικό διάστημα της διεργασίας κατά το οποίο υφίστανται οι εκρηκτικές χρονοκλίμακες ονομάζεται "*εκρηκτικό στάδιο*" (*explosive stage*) [11], όπως δηλαδή ορίστηκε και στην περίπτωση των υψηλών αρχικών θερμοκρασιών της προηγούμενης ενότητας. Ακολούθως, η ανάλυση θα επικεντρωθεί στη γρηγορότερη από τις εκρηκτικές χρονοκλίμακες, έστω  $τ_{e,f}$ , η οποία



Σχήμα 13: Οι χρονοκλίμακες που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια αυτανάφλεξης μιγμάτων DME/αέρα (αριστερά) και EtOH/αέρα (δεξιά). Οι συμπαγείς μαύρες και κόκκινες γραμμές αντιπροσωπεύουν αντιστοίχως αποσβετικές και εκρηκτικές συνιστώσες και η μπλε διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία. Τ<sub>ο</sub>=700 K, p<sub>o</sub>=3 MPa, φ=1.

είναι η χαρακτηριστική της δυναμικής σε αυτό το στάδιο. Πιο συγκεκριμένα, η  $\tau_{e,f}$  θέτει το χρονικό πλαίσιο δράσης της CSP συνιστώσας  $\mathbf{a}_{e,f}f^{e,f}$ .

Στο Σχ. 13 φαίνεται ότι η  $\tau_{e,f}$  βρίσκεται είτε στο μέσο μίας πυκνής δέσμης αποσβετικών χρονοκλιμάκων (όπως στην περίπτωση του DME) ή στην κορυφή μίας τέτοιας δεσμίδας (όπως στην περίπτωση της EtOH). Η συμπεριφορά αυτή είναι διαφορετική από αυτήν που εξετάστηκε στην προηγούμενη ενότητα, όπου η αρχική θερμοκρασία T<sub>o</sub> ήταν αρκετά μεγάλη (δηλαδή, T<sub>o</sub> > 1095 Κ όταν p<sub>o</sub>=5 MPa και φ=1). Στην εν λόγω περίπτωση, ένα χάσμα μεταξύ των χρονοκλιμάκων δημιουργούνταν εντός του *εκρηκτικού σταδίου*, αμέσως μετά την έναρξη της διεργασίας και η  $\tau_{e,f}$ ήταν η γρηγορότερη από τις αργές χρονοκλίμακες [66]. Μέσω αυτού του γνωρίσματος αναγνωρίστηκε η  $\tau_{e,f}$  ως η χαρακτηριστική χρονοκλίμακα σε αυτή την περίοδο, η οποία κυριαρχεί στη δυναμική της διεργασίας σε ένα μεγάλο εύρος αρχικών θερμοκρασιών T<sub>o</sub>. Η σημασία της  $\tau_{e,f}$  στην περιοχή χαμηλών/ενδιάμεσων αρχικών θερμοκρασιών T<sub>o</sub> προκύπτει από (i) την σχεδόν γραμμική (quasi-linear) δυναμική εντός του *εκρηκτικού σταδίου*, η οποία υποδηλώνεται από το ότι όλες οι χρονοκλίμακες (συμπεριλαμβανομένης και της γρήγορης εκρηκτικής) πλην των πολύ αργών είναι σταθερές και (ii) το εύρος της εκρηκτικής συνιστώσας **a**<sub>e,f</sub> f<sup>e,f</sup>, το οποίο είναι το μεγαλύτερο από όλες τις συνιστώσες.

Μία εκτίμηση των μεγεθών των πλατών  $f^i$  [s] (i = 1, N - E + 1) εντός του εκρηκτικού σταδίου παρουσιάζεται στον Πίνακα 8. Πιο συγκεκριμένα, ο Πίνακας αυτός περιλαμβάνει τα πέντε μεγαλύτερα πλάτη  $f^i$  σε τρία ενδεικτικά χρονικά σημεία, δηλαδή όταν: (i)  $t = t_{ign}/3$ , (ii)  $t = 2t_{ign}/3$  και (iii) η  $\tau_{e,f}$ αποκτά την ελάχιστη τιμή της  $t = t_{\tau_{e,f}^{min}}$  πολύ κοντά στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου. Όπως φαίνεται, το μεγαλύτερο πλάτος παρέχεται από τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα  $\mathbf{a}_{e,f}f^{e,f}$  τόσο στην περίπτωση του DME όσο και στην περίπτωση της EtOH σε όλα τα υπό εξέταση σημεία. Το θέμα

<b>t</b> [s]	1	$t_{ign}/3$	2	$t_{ign}/3$	1	$t_{ au^{min}_{e,f}}$
			D	ME/air		
	i	$f^i$	i	$f^i$	i	$f^i$
	128:	1.15E+01	133:	1.97E+04	239:	1.86E+09
	195:	4.69E-02	226:	5.46E+02	242:	4.42E+08
	196:	3.13E-02	185:	3.40E+02	220:	2.35E+08
	228:	1.28E-02	219:	6.85E+01	218:	2.01E+08
	227:	9.55E-03	232:	4.63E+01	245:	1.65E+08
			E	tOH/air		
	i	$f^i$	i	$f^i$	i	$f^i$
	184:	2.63E+00	184:	2.58E+01	241:	1.44E+09
	216:	1.33E-01	189:	2.62E+00	242:	1.10E+09
	179:	7.95E-02	206:	1.76E+00	243:	7.03E+08
	191:	1.12E-02	180:	1.04E+00	245:	1.89E+08
	170:	6.96E-03	204:	3.62E-01	220:	1.57E+08

Πίνακας 8: Τα μεγαλύτερα εύρη των CSP συνιστωσών  $f^i$  [s] εντός του εκρηκτικού σταδίου όταν (i)  $t = t_{ign}/3$ , (ii)  $t = 2t_{ign}/3$  και (iii) και το σημείο στο οποίο η  $\tau_{e,f}$  αποκτά τη μικρότερη τιμή της. T<sub>o</sub>=700K, p<sub>o</sub>=3 MPa,  $\phi$ =1 και  $t_{ign}$ (DME)=3.0492E-03s,  $t_{ign}$ (EtOH)=6.5842E-01s. Οι CSP συνιστώσες που είναι σε **έντονη** γραφή είναι οι γρήγορες εκρηκτικές.

της σχεδόν γραμμικής (quasi-linear) δυναμικής εντός του *εκρηκτικού σταδίου* θα αναλυθεί αργότερα στην Ενότητα 4.4.3, αφότου αναγνωριστούν οι σημαντικότερες αντιδράσεις για τη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ .

Η εξέλιξη της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας η οποία παράγεται κατά τη διάρκεια αυτανάφλεξης μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα παρουσιάζεται λεπτομερώς στα Σχ. 14 και 15 μαζί με την εξέλιξη της θερμοκρασίας για τις συνθήκες των Σχ. 12 και 13 καθώς και του Πίνακα 8, δηλαδή για T<sub>o</sub>=700 K, p<sub>o</sub>=3 MPa, φ=1. Το δεξί πάνελ στα δύο σχήματα εστιάζει στο τελικό μέρος του εκρηκτικού σταδίου.

Στην περίπτωση του DME το αριστερό πάνελ του Σχ. 14 δείχνει ότι η  $\tau_{e,f}$  παραμένει σταθερή για το μεγαλύτερο μέρος του *εκρηκτικού σταδίου*. Προς το τέλος του το δεξί πάνελ του Σχ. 14 δείχνει ότι η  $\tau_{e,f}$  ξεκινάει να επιταχύνει, αλλά περίπου στο σημείο  $t = 3.0119 \times 10^{-3}$  s η συνιστώσα αυτή χάνει τον εκρηκτικτό χαρακτήρα της και τον επανεμφανίζει στο σημείο όπου  $t = 3.0168 \times 10^{-3}$  s με μία πολύ μεγαλύτερη τιμή της  $\tau_{e,f}$ . Σημειώνεται ότι πριν την επανεμφάνιση του εκρηκτικού χαρακτήρα της συνοδεύεται από μία απότομη αύξηση της θερμοκρασίας. Η αύξηση αυτή της θερμοκρασίας επιβραδύνει όταν η εκρηκτική συνιστώσα εξαφανίζεται, αλλά συνεχίζει όταν επανεμφανίζεται και αμέσως παρουσιάζει



Σχήμα 14: Οι εκρηκτικές χρονοκλίμακες που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια του *εκρηκτικού σταδίου* στην αυτανάφλεξη μίγματος DME/αέρα. Τ<sub>o</sub>=700 K, p<sub>o</sub>=3 MPa, φ=1. Η μπλε διακεκομμένη αντιπροσωπεύει την εξέλιξη της θερμοκρασίας.



Σχήμα 15: Οι εκρηκτικές χρονοκλίμακες που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια του *εκρηκτικού σταδίου* στην αυτανάφλεξη μίγματος EtOH/αέρα. Τ<sub>o</sub>=700 K, p<sub>o</sub>=3 MPa, φ=1. Η μπλε διακεκομμένη αντιπροσωπεύει την εξέλιξη της θερμοκρασίας.

μία έντονη επιτάχυνση. Η εξέλιξη της θερμοκρασίας υποδηλώνει την ύπαρξη ανάφλεξης 2 σταδίων κατά τη διάρκεια του *εκρηκτικού σταδίου*. Το πρώτο στάδιο χαρακτηρίζεται από μία σχεδόν σταθερή τιμή της  $\tau_{e,f}$ , ενώ το δεύτερο στάδιο χαρακτηρίζεται από ραγδαία μειούμενη τιμή της  $\tau_{e,f}$ .

Στην περίπτωση της EtOH το αριστερό πάνελ του Σχ. 15 δείχνει ότι η  $\tau_{e,f}$  αρχικά παρουσιάζει μία ήπια αύξηση και μετά παραμένει σταθερή για ένα μεγάλο μέρος του *εκρηκτικού σταδίου*. Προς το τέλος αυτού του σταδίου η  $\tau_{e,f}$  ξεκινά μία σταδιακή επιτάχυνση, η οποία εντείνεται καθώς προσεγγίζει την ελάχιστη τιμή της. Σημειώνεται ότι σε αυτή την περίπτωση, δε δημιουργείται ανάφλεξη 2 σταδίων.

Μία σύγκριση των Σχ. 14 και 15 αποκαλύπτει ότι για το αρχικό και μεγαλύτερο μέρος του *εκρηκτικού σταδίου* η  $\tau_{e,f}$  στην περίπτωση του DME είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από την  $\tau_{e,f}$  στην περίπτωση της EtOH, δηλαδή:

 $\tau_{e,f}(DME)/\tau_{e,f}(EtOH) = \mathcal{O}(10^{-2}).$ 

Το γνώρισμα αυτό συσχετίζεται άψογα με το λόγο των δύο χρόνων ανάφλεξης, δηλαδή:

 $t_{ign}(DME)/t_{ign}(EtOH) = 3.055 \times 10^{-3}/6.584 \times 10^{-1} = 0.465 \times 10^{-2}.$ 

Πίνακας 9: Οι αντιδράσεις οι οποίες παρέχουν σημαντική συνεισφορά στη δημιουργία της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας  $au_{e,f}$  κατά την αυτανάφλεξη μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα.

1:  $H + O_2 \leftrightarrow O + OH$  $\text{2f:} \quad \mathsf{O} + \mathsf{H}_2 \to \mathsf{H} + \mathsf{OH}$  $\textbf{3:} \quad \textbf{OH} \textbf{+} \textbf{H}_2 \leftrightarrow \textbf{H} \textbf{+} \textbf{H}_2 \textbf{O}$ 8f:  $H + OH + M \rightarrow H_2O + M$ 9f:  $H + O_2 (+M) \rightarrow HO_2 (+M)$ 13b:  $H_2 + O_2 \leftarrow H + HO_2$  $HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$ 15f: 16f:  $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ 17f:  $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ 18f:  $H_2O_2 (+H_2O) \rightarrow OH + OH (+H_2O)$  $H_2O_2$  (+M)  $\rightarrow$  OH + OH (+M) 19f: 24f:  $H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$  $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ 27f:  $\mathsf{HCO} \textbf{+} \mathsf{O}_2 \rightarrow \mathsf{CO} \textbf{+} \mathsf{HO2}$ 31f: 72f:  $CH_2O + OH \rightarrow HCO + H_2O$ 76f:  $CH_2O + HO_2 \rightarrow HCO + H_2O_2$ HOCHO + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HCO + OH 88f:  $CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3O + OH$ 144f<sup>.</sup>  $CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_4 + O_2$ 145f: 149:  $CH_3 + O_2(+M) \leftrightarrow CH_3O_2$  (+M) 154f:  $CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3O_2H + O_2$ 160f:  $CH_3O_2H \rightarrow CH_3O + OH$ 189f:  $CH_3 + CH_3 (+M) \rightarrow C_2H_6 (+M)$  $CH_3CHO + OH \rightarrow CH_3CO + H_2O$ 249f:  $\mathsf{CH}_3\mathsf{CHO} + \mathsf{HO}_2 \to \mathsf{CH}_3\mathsf{CO} + \mathsf{H}_2\mathsf{O}_2$ 252f: 253f:  $CH_3CHO + CH_3O_2 \rightarrow CH_3O_2 + CH_3CO$ 254f:  $CH_3CHO + CH_3CO_3 \rightarrow CH_3CO + CH_3CO_3H$ 257f:  $CH_3CO (+M) \rightarrow CH_3 + CO (+M)$ 261f:  $CH_3CO + O_2 \rightarrow CH_3CO_3$ 262f:  $CH_3CO_3 + HO_2 \rightarrow CH_3CO_3H + O_2$  $CH_3CO_3 + H_2O_2 \rightarrow CH_3CO_3H + HO_2$ 263f: 267f:  $CH_3CO_3H \rightarrow CH_3CO_2 + OH$ 369f: EtOH +  $HO_2 \rightarrow sC_2H_4OH + H_2O_2$ 371f:  $\mathsf{EtOH} + \mathsf{HO}_2 \rightarrow \mathsf{C}_2\mathsf{H}_5\mathsf{O} + \mathsf{H}_2\mathsf{O}_2$ 432f:  $\mathsf{DME+OH} \to \mathsf{CH}_3\mathsf{OCH}_2 + \mathsf{H}_2\mathsf{O}$ 433f: DME+  $H \rightarrow CH_3OCH_2 + H_2$ DME+  $HO_2 \rightarrow CH_3OCH_2 + H_2O_2$ 435f: 443f:  $CH_3OCH_2 \rightarrow CH_2O + CH_3$  $\mathsf{CH}_3\mathsf{OCH}_2\texttt{+}\mathsf{O}_2\leftrightarrow\mathsf{CH}_3\mathsf{OCH}_2\mathsf{O}_2$ 447: 450f:  $\mathsf{CH}_3\mathsf{OCH}_2\mathsf{O}_2 + \mathsf{CH}_3\mathsf{OCH}_2\mathsf{O}_2 \rightarrow \mathsf{O}_2 + \mathsf{CH}_3\mathsf{OCH}_2\mathsf{O} + \mathsf{CH}_3\mathsf{OCH}_2\mathsf{O}$ 455:  $CH_3OCH_2O_2 \leftrightarrow CH_2OCH_2O_2H$  $CH_2OCH_2O_2H \rightarrow OH + CH_2O + CH_2O$ 456f: 457f:  $\mathsf{CH}_2\mathsf{O}\mathsf{CH}_2\mathsf{O}_2\mathsf{H} + O_2 \to \mathsf{O}_2\mathsf{CH}_2\mathsf{O}\mathsf{CH}_2\mathsf{O}_2\mathsf{H}$ 458f:  $O_2CH_2OCH_2O_2H \rightarrow HO_2CH_2OCHO + OH$ 459f:  $HO_2CH_2OCHO \rightarrow OCH_2OCHO+OH$ 

Οι αντιδράσεις οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη διαφορά αυτή στην  $\tau_{e,f}$  θα αναγνωριστούν στη συνέχεια με τη βοήθεια των *Time-Scale Participation Indices* (TPI), όπως καθορίζεται από την Εξ. 3.0.6.

## 4.4.2 Διαγνωστικά

Οι αντιδράσεις οι οποίες συνεισφέρουν περισσότερο στη δημιουργία της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας  $\tau_{e,f}$  (δηλαδή επιδεικνύουν μεγάλες τιμές TPI) στην περίπτωση αυτανάφλεξης στοιχειομετρικών μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα σε χαμηλές-ενδιάμεσες αρχικές θερμοκρασίες παρατίθενται στον Πίνακα 9. Στην ανάλυση που ακολουθεί, οι αντιδράσεις 16f και 17f οι οποίες εξαρτώνται από την πίεση και οι αντιδράσεις τριών σωμάτων (three body reactions) 18f και 19f θα θεωρηθούν ως δύο αντιδράσεις (δηλαδή, 16/17f και 18/19f) κι όχι ως τέσσερις, καθώς περιλαμβάνουν τα ίδια αντιδρώντα και προϊόντα.

# 4.4.2.1 Το μίγμα DME/αέρα

Ο Πίνακας 10 παρουσιάζει τις αντιδράσεις οι οποίες επιδεικνύουν τις μεγαλύτερες τιμές TPI στη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα σε επιλεγμένα σημεία του *εκρηκτικού σταδίου* για την περίπτωση αυτανάφλεξης μίγματος DME/αέρα με T<sub>o</sub>=700K, p<sub>o</sub>=3 MPa και  $\phi$ =1. Τα επιλεγμένα σημεία ανταποκρίνονται στα αριθμημένα σημεία 1-5 του Σχ. 14. Οι αντιδράσεις που περιέχονται στον Πίνακα 10 είναι εκείνες οι οποίες συνεισφέρουν περισσότερο στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ . Επιπρόσθετα, περιλαμβάνονται οι μεταβλητές με τις μεγαλύτερες τιμές Po (κλάσματα μάζας των ειδών και θερμοκρασία). Αυτές είναι οι μεταβλητές οι οποίες σχετίζονται περισσότερο με τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα.

Ο Πίνακας 10 δείχνει ότι στα πρώτα δύο σημεία στο χρόνο (σημεία 1 και 2) οι αντιδράσεις με τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην  $\tau_{e,f}$  είναι οι αντιδράσεις 455f (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H) με 44% και 459f (HO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCHO  $\rightarrow$  OCH<sub>2</sub>OCHO+OH) με 26%. Μικρότερη συνεισφορά παρέχεται από τις αντιδράσεις 458f (O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H  $\rightarrow$  HO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCHO + OH) με 10%, 435f (DME+ HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) με 7% και 457f (CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H +  $O_2 \rightarrow$  O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H) με 5%. Η κυριότερη αντίθεση στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  και στα δύο σημεία παρέχεται από την αντίδραση 456f (CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>O+CH<sub>2</sub>O+OH).

Αυτές οι έξι αντιδράσεις ανήκουν σε μία συγκεκριμένη οδό η οποία καθορίζει τη δυναμική στο πρώτο μέρος του *εκρηκτικού σταδίου*. Όπως φαίνεται στο Σχ. 16, η οδός αυτή ξεκινάει με την αντίδραση 435f η οποία οδηγεί στο σχηματισμό ρίζας μεθοξυμεθυλίου (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>) μέσω της αφαίρεσης ενός ατόμου Η από το DME. Η ρίζα αυτή παράγει μέσω της αντίδρασης οξείδωσης

	1		2		3			4		5
<b>t</b> [s]	0		$1.5 \times 10^{-3}$	3	$2.93 \times 10^{-1}$	3	3.04	$\times 10^{-3}$	3.0556	$38 \times 10^{-3}$
T[K]	700		700, 03		743		1.	111	2	2.167
$\tau_{e,f}~[s]$	$2.0 \times 10^{-4}$	1	$2.01 \times 10^{-1}$	4	$6.2 \times 10^{-5}$	5	1.38	$\times 10^{-5}$	1.08	$\times 10^{-7}$
TPI	455f:	43.62 %	455f:	43.38 %	455f:	38.44 %	18/19f:	34.03 %	1f:	29.23 %
	459f:	26.17 %	459f:	25.97 %	459f:	14.38 %	144f:	8.17 %	3f:	8.08 %
	458f:	9.53 %	458f:	9.44 %	450f:	-7.25 %	16/17f:	-5.62 %	27f:	7.65 %
	435f:	6.84 %	435f:	6.68 %	458f:	6.52 %	76f:	5.56 %	9f:	-6.98 %
	457f:	4.56 %	457f:	4.54 %	456f:	-5.91 %	145f:	-4.57 %	3b:	-5.90 %
	456f:	-2.76 %	456f:	-2.75 %	457f:	5.88 %	189f:	-4.46 %	8f:	-5.31 %
							443f:	-4.15 %	15f:	-4.09 %
							432f:	3.10 %	2f:	3.34 %
							435f:	2.52 %	1b:	-2.76 %
Ро	$CH_3OCH_2O_2$ :	0.506	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.509	Т:	0.655	Т:	1.022	Т:	0.789
	HO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCHO:	0.304	HO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCHO:	0.305	$CH_3OCH_2O_2$ :	0.248	$H_2O_2$ :	-0.065	OH :	0.286
	$O_2CH_2OCH_2O_2H$ :	0.110	$O_2CH_2OCH_2O_2H$ :	0.110	$O_2CH_2OCH_2O_2H$ :	0.074	$H_2O$ :	-0.023	$O_2$ :	-0.204
	$HO_2$ :	0.079	$HO_2$ :	0.073	HO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCHO:	0.034	HO <sub>2</sub> :	-0.022	$H_2$ :	-0.186

Πίνακας 10: Τιμές των μεγαλύτερων Time scale Participation Indices  $J_k^e$  (TPI) και CSP Pointers  $D_n^e$  (Po) κατά τη διεργασία αυτανάφλεξης μίγματος DME/αέρα; T<sub>o</sub>=700K, p<sub>o</sub>=3 MPa, φ=1. Οι αριθμοί στην πρώτη γραμμή ανταποκρίνονται στα αριθμημένα σημεία του Σχ. 14.



Σχήμα 16: Η οδός των αντιδράσεων (reaction path) η οποία περιέχεται στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  στο πρώτο μέρος του εκρηκτικού σταδίου στην περίπτωση του DME. Τ<sub>o</sub>=700K, p<sub>o</sub>=3 MPa, φ=1. -O<sub>2</sub>: αντίδραση οξείδωσης, iso: αντίδραση ισομερισμού, dec: αντίδραση διάσπασης, +OH: παραγωγή ρίζας OH. Κόκκινο/πορτοκαλί υποδηλώνουν μεγάλες/μεσαίες θετικές τιμές TPI, μπλε υποδηλώνει μέτριες αρνητικές τιμές TPI, μαύρο υποδηλώνει αμελητέα τιμή TPI.

447f (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H) τη ρίζα περοξυμεθοξυμεθυλίου (methoxymethyl-peroxy) (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) η οποία είναι αντιδρών της αντίδρασης 455f. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αντίδραση 447f συνεισφέρει αμελητέα στην  $\tau_{e,f}$ , δεδομένου ότι είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία μίας πολύ πιο γρήγορης αποσβετικής χρονοκλίμακας, η οποία χαρακτηρίζει την κατανάλωση της ρίζας μεθοξυμεθυλίου (methoxymethyl) (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>). Μέσω της αντίδρασης 455f, η ρίζα περοξυμεθοξυμεθυλίου (methoxymethyl-peroxy) (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ισομερίζεται σε ρίζα υδροπεροξυμεθοξυμεθυλίου (hydroperoxy-methoxymethyl) (CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H) η οποία είναι αντιδρών στις αντιδράσεις 456f και 457f. Η αντίδραση 456f παράγει δύο μόρια φορμαλδεϋδης και μία ρίζα υδροξυλίου, όπως φαίνεται στον Πίνακα 10, και έχει επίδραση αντίθετη προς τη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ . Αντίθετα, η αντίδραση οξείδωσης 457f η οποία παράγει ρίζα peroxy-methoxymethyl-hydroperoxide (O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H), ενισχύει την ανάπτυξη της χρονοκλίμακας. Η ρίζα αυτή είναι αντιδρών της αντίδρασης διακλάδωσης αλυσίδας 458f η οποία παράγει ρίζα hydroperoxy-methylformate (HO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCHO), αυτή με τη σειρά της είναι αντιδρών στην αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 459f η οποία παράγει μία πρόσθετη ρίζα υδροξυλίου.

Η ανταγωνιστική δράση των αντιδράσεων 457f και 456f, οι οποίες ευνοούν και αντιτίθενται, αντίστοιχα, τον εκρηκτικό χαρακτήρα της  $\tau_{e,f}$ , μπορεί να ερμηνευτεί με βάση τον αριθμό των ριζών OH που παράγονται στην οδό που φαίνεται στο Σχ. 16. Πιο συγκεκριμένα, η αντίδραση 457f οδηγεί στο σχηματισμό δύο ριζών OH μέσω των αντιδράσεων διακλάδωσης αλυσίδας 458f και 459f, ενώ η αντίδραση 456f οδηγεί στο σχηματισμό μίας μόνο τέτοιας ρίζας. Όπως θα αποδειχθεί στη συνέχεια, αυτή η ανταγωνιστική δράση είναι η κύρια αιτία της συμπεριφοράς NTC του DME. Όλα αυτά τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με αυτά που αναφέρθηκαν σε προηγούμενες μελέτες στην οξείδωση του DME [67--69].

Τα αποτελέσματα του CSP Pointer για τα δύο πρώτα σημεία στο χρόνο, όπως αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 10, υπογραμμίζουν την ιδιαίτερη σημασία της ασταθούς ρίζας methoxymethylperoxy (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (αντιδρών στην 455f), της ρίζας hydroperoxy-methylformate (HO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCHO) (αντιδρών στην 459f), της ρίζας peroxy-methoxymethyl-hydroperoxide (O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H) (αντιδρών στην 458f) και της ρίζας υδροπεροξυλίου (HO<sub>2</sub>) (αντιδρών στην 435f) σε αυτό το πρώτο μέρος του *εκρηκτικού σταδίου*. Συνεπώς, και τα τέσσερα είδη που αναγνωρίζονται από το CSP Pointer είναι αντιδρώντα στις αντιδράσεις με τις μεγαλύτερες τιμές TPI.

Σε αυτό το σημείο, πρέπει να σημειωθεί ότι η αντίδραση αφαίρεσης ατόμου υδρογόνου 436f (DME+ HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), η οποία έχει αποδειχθεί να παρέχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  κατά το αρχικό μέρος του *εκρηκτικού σταδίου* σε περιπτώσεις υψηλών T<sub>o</sub> [66], εδώ παρέχει αμελητέα συνεισφορά.

Η κατάσταση στο τρίτο χρονικό σημείο που ελήφθη υπόψη στον Πίνακα 10 (σημείο 3) είναι αρκετά όμοια με την κατάσταση στα πρώτα δύο σημεία. Τα κυριότερα διαφορετικά γνωρίσματα είναι: (i) η εμφάνιση της αντίδρασης 450f (2CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  2CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>) η οποία δρα ανταγωνιστικά έναντι της αντίδρασης 455f (βλ. Σχ. 16) και τώρα παρέχει την κύρια αντίθεση στην  $\tau_{e,f}$ , (ii) η αναγνώριση της θερμοκρασίας ως μία από τις μεταβλητές οι οποίες σχετίζονται περισσότερο με τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα και (iii) η εκκίνηση επιτάχυνσης της διεργασίας αυτανάφλεξης, όπως υποδεικνύεται από από τις μειούμενες τιμές της  $\tau_{e,f}$  στο σημείο αυτό. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στο σημείο αυτό, η θερμοκρασία αυξάνεται σε 743K (από τους 700K στο σημείο 2) και ότι το CSP Pointer αναγνωρίζει τη θερμοκρασία ως τη μεταβλητή που σχετίζεται περισσότερο με τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα. Το γεγονός αυτό είναι λογικό, δεδομένου ότι οι οι δύο αντιδράσεις 457f και 458f ευνοούν τον εκρηκτικό χαρακτήρα της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας συνεισφέροντας σχεδόν 27 % σε αυτή την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως προκύπτει από την εξέταση των πρόσθετων όρων στο RHS της εξίσωσης ενέργειας.

Λίγο μετά το τρίτο σημείο, η  $\tau_{e,f}$  εξαφανίζεται, αλλά επανεμφανίζεται μετά από μία πολύ σύντομη περίοδο. Το Σχ. 14 δείχνει ότι η επανεμφάνιση της  $au_{e,f}$  χαρακτηρίζεται από μία δραστική μείωση της τιμής της. Όπως φαίνεται από τα δεδομένα στο τέταρτο σημείο του Πίνακα 10, η δημιουργία της  $au_{e,f}$  οφείλεται σε ένα διαφορετικό σετ αντιδράσεων. Πιο συγκεκριμένα, η δημιουργία της οφείλεται κυρίως στην αντίδραση 18/19f (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (+M)  $\rightarrow$  OH + OH (+M)), η οποία παράγει δύο ρίζες ΟΗ, οπότε αυξάνεται η αντιδραστικότητα του μίγματος. Παρόμοια αποτελέσματα για τον κρίσιμο ρόλο των αντιδράσεων 18/19f αναφέρθηκαν για την αυτανάφλεξη του DME σε υψηλότερες αρχικές θερμοκρασίες [66]. Προφανώς, από αυτό το σημείο και μετά, φαίνεται ότι η χημεία υδρογόνου ασκεί ισχυρή επιρροή στη διεργασία αυτανάφλεξης. Πέραν των αντιδράσεων 18/19f, σημαντικές θετικές συνεισφορές παρέχονται από τις αντιδράσεις 144f (CH $_3$  + HO $_2 \rightarrow$  CH $_3$ O + OH), 76f (CH $_2$ O + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  HCO + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 432f (DME+ OH  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) kai 435f (DME+ HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Όλες αυτές οι αντιδράσεις παράγουν ρίζες σημαντικές για τη δεξαμενή ριζών της διεργασίας. Από την άλλη πλευρά, η κύρια αντίθεση στη  $au_{e,f}$  παράγεται από τις αντιδράσεις 17f (HO $_2$  +  $HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ ), 145f (CH<sub>3</sub> + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>), 189f (CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub> (+M)  $\rightarrow$  C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (+M)), 443f  $(CH_3OCH_2 \rightarrow CH_2O + CH_3)$  και 31f (HCO +  $O_2 \rightarrow CO + HO_2$ ). Όλες αυτές οι αντιδράσεις σχετίζονται με την κατανάλωση ριζών και την παραγωγή αρκετά σταθερών μορίων όπως  $\mathsf{C}_2\mathsf{H}_6,\,\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2,$ CH<sub>2</sub>O και CH<sub>4</sub>. Στο σημείο 4, το CSP Pointer εξακολουθεί να αναγνωρίζει τη θερμοκρασία ως τη μεταβλητή η οποία σχετίζεται περισσότερο με τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα, το οποίο είναι λογικό, δεδομένου ότι το σημείο αυτό βρίσκεται μέσα στην περιοχή θερμικής διαφυγής. Σημειώνεται ότι η θερμοκρασία έχει αυξηθεί στους 1111 Κ.

Στο πέμπτο σημείο, η  $\tau_{e,f}$  λαμβάνει την ελάχιστη τιμή της. Τα αποτελέσματα του Πίνακα 10 δείχνουν ότι η χημεία H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> κυριαρχεί στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ , με την αντίδραση μετατροπής του CO-σε-CO<sub>2</sub> να παρέχει μικρή συνεισφορά. Η αντίδραση η οποία συνεισφέρει σημαντικά στη  $\tau_{e,f}$ είναι η άκρως ενδόθερμη αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 1f (H + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  O + OH). Η δεύτερη πιο σημαντική συνεισφορά στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  είναι η αντίδραση συνέχισης αλυσίδας 3f (OH + H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  H + H<sub>2</sub>O) από την οποία παράγονται άτομα H, τα οποία με τη σειρά τους τροφοδοτούν την αντίδραση διακλάδωσης 1f. Η κυριότερη αντίθεση στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  προέρχεται κυρίως από τις αντιδράσεις τερματισμού αλυσίδας 9f (H + O<sub>2</sub> (+M)  $\rightarrow$  HO<sub>2</sub> (+M)), 8f (H + OH + M  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O+ M) και 15f (HO<sub>2</sub> + OH  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>), ενώ πρόσθετη αντίθεση προέρχεται από τις αντίστροφες κατευθύνσεις των αντιδράσεων οι οποίες ευνοούν τη δημιουργία της (δηλαδή 3b, 1b). Η αναγνώριση της θερμοκρασίας από το CSP Pointer ως η μεταβλητή η οποία σχετίζεται περισσότερο με την  $\tau_{e,f}$  είναι πλήρως δικαιολογημένη σε αυτό το σημείο, καθώς οι ισχυρά εξώθερμες αντιδράσεις 3f, 9f, 8f συμμετέχουν σημαντικά σε αυτή τη συνιστώσα. Αυτού του είδους η H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> κινητική στο τέλος του *εκρηκτικού σταδίου* έχει αναφερθεί ότι είναι η κυρίαρχη χημεία σε πολλές μελέτες διαφόρων μιγμάτων καυσίμου/αέρα, ανεξάρτητα από το φυσικό χαρακτήρα του αρχικού συστήματος (πίεση, θερμοκρασία και σύνθεση) [10, 66, 70].

# 4.4.2.2 Το μίγμα EtOH/αέρα

Ο Πίνακας 11 περιλαμβάνει τις αντιδράσεις οι οποίες επιδεικνύουν τις μεγαλύτερες τιμές TPI της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας σε επιλεγμένα σημεία του *εκρηκτικού σταδίου* στην περίπτωση αυτανάφλεξης μίγματος EtOH/αέρα με T<sub>o</sub>=700K, p<sub>o</sub>=3 MPa και φ=1. Τα επιλεγμένα σημεία είναι τα αριθμημένα σημεία 1-5 στο Σχ. 15. Επιπρόσθετα, περιλαμβάνονται οι μεταβλητές (κλάσματα μάζας ειδών και θερμοκρασία) με τις μεγαλύτερες τιμές Po.

Πίνακας 11: Τιμές των μεγαλύτερων Time scale Participation Indices  $J_k^e$  (TPI) και CSP Pointers  $D_n^e$  (Po) κατά τη διεργασία αυτανάφλεξης μίγματος EtOH/αέρα; T<sub>o</sub>=700K, p<sub>o</sub>=3 MPa, φ=1. Οι αριθμοί στην πρώτη γραμμή ανταποκρίνονται στα αριθμημένα σημεία του Σχ. 15.

	1		2		3		4			5
t [s]	0		$3.0 \times$	$10^{-1}$	$6.5 \times$	$10^{-1}$	6.6546 >	$\times 10^{-1}$	6.6551	$53 \times 10^{-1}$
T [K]	70	0	700	.47	74	3	97	8	2	2.141
$\tau_{e,f}~[s]$	$2.9 \times$	$10^{-2}$	$1.07 \times$	$10^{-1}$	$1.45 \times$	$10^{-2}$	$5.16 \times$	$10^{-5}$	1.40	$\times 10^{-7}$
TPI	369f:	31.39 %	16/17f:	-28.26 %	252f:	18.05 %	18/19f:	40.23 %	1f:	28.69 %
	18/19f:	30.59 %	252f:	19.59 %	16/17f:	-12.24 %	16/17f:	-6.53 %	27f:	8.76 %
	371f:	17.66 %	369f:	19.41 %	369f:	9.25 %	252f:	4.65 %	3f:	7.54 %
	160f:	10.18 %	18/19f:	7.62 %	253f:	8.15 %	144f:	3.40 %	9f:	-7.36 %
			257f:	-4.02 %	160f:	8.03 %	249f:	3.39 %	3b:	-5.83 %
			261f:	4.00 %	257f:	-7.47 %	24f:	-2.85 %	8f:	-5.45 %
			160f:	3.67 %	154f:	-7.46 %	369f:	2.85 %	15f:	-4.46 %
					261f:	4.81 %			2f:	2.98 %
					18/19f:	3.66 %			1b:	-2.88 %
Ро	$HO_2$ :	0.538	CH3CHO:	0.478	Т:	0.688	Т:	0.946	Т:	0.844
	$H_2O_2$ :	0.330	$H_2O_2$ :	0.298	CH3CHO:	0.255	$H_2O$ :	0.022	OH :	0.285
	$CH_3O_2H$ :	0.109	$CH_3O_2H$ :	0.139	$CH_3O_2H$ :	0.043	CH3CHO:	0.022	$O_2$ :	-0.208
					$H_2O_2$ :	0.012	$CH_3O_2H$ :	-0.014	$H_2$ :	-0.175

Στο πρώτο σημείο, ο Πίνακας 11 δείχνει ότι η κύρια συνεισφορά στην  $\tau_{e,f}$  παρέχεται από τις αντιδράσεις 369f (EtOH + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  sC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) με 31 % και 18/19f (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (+M)  $\rightarrow$  OH + OH (+M)) με 30 %. Αυτές οι δύο αντιδράσεις έχουν επίσης αναφερθεί ότι αποτελούν τους κύριους όρους συνεισφοράς στην  $\tau_{e,f}$  στην έναρξη του *εκρηκτικού σταδίου* στην περίπτωση αυτανάφλεξης μίγματος EtOH/αέρα σε υψηλές αρχικές θερμοκρασίες [66]. Ο Πίνακας 11 υποδηλώνει ότι οι αντιδράσεις 371f (EtOH + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και 160f (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>O + OH) παρέχουν πρόσθετη συνεισφορά που ευνοεί τον εκρηκτικό χαρακτήρα της  $\tau_{e,f}$ . Ο ρόλος αυτών των αντιδράσεων τονίζεται στο Σχ. 17. Οι αντιδράσεις 369f και 371f οι οποίες καταναλώνουν EtOH και HO<sub>2</sub>, παράγουν υπεροξείδιο του υδρογόνου, το οποίο με τη σειρά του αποσυντίθεται σε OH μέσω της 18/19f. Πρόσθετη παραγωγή OH επιτυγχάνεται μέσω της αντίδρασης 160f, η οποία ενεργοποιείται από την αντίδραση 373f (EtOH + CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  sC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH + CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H). Η τελευταία αντίδραση παρουσιάζει αμελητέα τιμή TPI στη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα, καθώς συμμετέχει σε μία πολύ πιο γρήγορη συνιστώσα η οποία εκφράζει μία ισορροπία που σχετίζεται με το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Το CSP Pointer αναγνωρίζει το υδροπεροξύλιο (αντιδρών στην αντίδραση 369f και 371f), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (αντιδρών στην 19f) και το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H (αντιδρών στην αντίδραση 160f) ως τις μεταβλητές οι οποίες σχετίζονται περισσότερο με τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα.



Σχήμα 17: Η οδός των αντιδράσεων (reaction path) η οποία περιέχεται στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  στο πρώτο μέρος του *εκρηκτικού* σταδίου στην περίπτωση του EtOH. Τ<sub>o</sub>=700K, p<sub>o</sub>=3 MPa, φ=1. -HO<sub>2</sub>/-CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: κατανάλωση HO<sub>2</sub> και CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, +HO<sub>2</sub>/+OH: παραγωγή HO<sub>2</sub> και OH. Κόκκινο/πορτοκαλί υποδηλώνουν μεγάλες/μεσαίες θετικές τιμές TPI, μαύρο υποδηλώνει αμελητέα τιμή TPI.

Ενώ η διεργασία εξελίσσεται, μία ισχυρή αντίθεση στη δημιουργία της  $au_{e,f}$  εμφανίζεται και ως αποτέλεσμα η  $au_{e,f}$  αρχικά επιβραδύνει, όπως φαίνεται στο Σχ. 15. Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 11, στο σημείο 2 η αντίθεση αυτή παράγεται κυρίως από την αντίδραση 16/17f (HO2 + HO2 ightarrow H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>), η οποία επιδεικνύει μία συνεισφορά της τάξης του -28 % στη δημιουργία του εκρηκτικού χαρακτήρα της  $au_{e,f}$ . Κύριοι συντελεστές οι οποίοι ενισχύουν τον εκρηκτικό χαρακτήρα της  $au_{e,f}$  είναι οι αντιδράσεις 252f (CH<sub>3</sub>CHO + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>CO + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) με 20 % και 369f με 19 %. Μέσω της αντίδρασης 252f, η ακεταλδεΰδη με την πρόσθεση υδροπεροξυλίου παράγει CH<sub>3</sub>CO και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ενώ μέσω της αντίδρασης 369f, η EtOH με την πρόσθεση υδροπεροξυλίου χάνει ένα άτομο Η και σχηματίζεται η ρίζα sC $_2$ H $_4$ OH. Όπως γίνεται φανερό, η αποσβετική επιρροή που επιδεικνύεται από την αντίδραση 16/17f οφείλεται στην κατανάλωση ριζών υδροπεροξυλίου τα οποία είναι αντιδρώντα στις αντιδράσεις 369f και 252f. Επιπλέον, η ρίζα CH<sub>3</sub>CO η οποία παράγεται μέσω της αντίδρασης 252f μπορεί είτε να αποσυντεθεί σε CH $_3$  και CO μέσω της αντίδρασης 257f (CH $_3$ CO (+M) ightarrow CH $_3$ + CO (+M)), μία αντίδραση η οποία αντιτίθεται στον εκρηκτικό χαρακτήρα της  $au_{e,f}$ , είτε να αντιδράσει με μοριακό οξυγόνο μέσω της αντίδρασης 261f (CH $_3$ CO + O $_2 \rightarrow$  CH $_3$ CO $_3$ ), μία αντίδραση η οποία ενισχύει τον εκρηκτικό χαρακτήρα της  $au_{e,f}$ . Το CSP Pointer αναγνωρίζει την ακετελδεΰδη (αντιδρών στην 252f), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (αντιδρών στην 19f) και το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H (αντιδρών στην 160f) ως τις μεταβλητές οι οποίες σχετίζονται περισσότερο με τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα τα οποία υποδηλώνουν τη σημασία της ακετελδεΰδης στην αυτανάφλεξη της EtOH, είναι σε συμφωνία με προηγούμενη σχετική μελέτη η οποία υποδήλωνε ότι η ακεταλδεΰδη αποτελεί βασικό τμήμα της κυρίας οδού οξείδωσης της EtOH [64, 71] και με πρόσφατες αριθμητικές προσομοιώσεις οι οποίες απέδειξαν την ισχυρή επιρροή μικρής ποσότητας ακεταλδεΰδης στο χρόνο ανάφλεξης μίγματος EtOH/αέρα [72]. Στην πραγματικότητα, έχει αποδειχθεί ότι μικρές ποσότητες στο αρχικό μίγμα EtOH/αέρα, από οποιοδήποτε από τα τρία είδη τα οποία έχουν μεγάλες τιμές Po, μπορούν να μειώσουν σημαντικά το χρόνο ανάφλεξης [72]. Η κλασική δουλειά των [73], καθώς και τα πιο πρόσφατα αποτέλεσματα των [74], υπογραμμίζουν της σημασία της ακεταλδεΰδης στην οξείδωση της EtOH σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες, γεγονός το οποίο είναι σε συμφωνία με τα παρόντα αλγοριθμικά αποτελέσματα.

Αργότερα στη διεργασία, στο σημείο 3, η ανταγωνιστική δράση της αντίδρασης 16/17f έναντι των 252f και 369f στην κατανάλωση ριζών υδροπεροξυλίου, εξακολουθεί να υφίσταται ευνοώντας τις δύο τελευταίες, οι οποίες ενισχύουν τον εκρηκτικό χαρακτήρα της  $\tau_{e,f}$ . Η σχετική συνεισφορά της 16/17f και της 369f μειώνεται περισσότερο από το μισό σε σχέση με το σημείο 2, ενώ την ίδια στιγμή η συνεισφορά της αντίδρασης 252f μειώνεται πολύ λίγο και ως αποτέλεσμα παρέχει την κυρίαρχη συνεισφορά στην  $\tau_{e,f}$ . Επιπλέον, η συνεισφορά της αντίδρασης 160f γίνεται παραπάνω από διπλάσια σε σχέση με το σημείο 2. Επιπρόσθετα, σχετικά μικρή θετική συνεισφορά προς τη δημιουργία του εκρηκτικού χαρακτήρα της  $\tau_{e,f}$  παρέχεται από την αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 253f (CH<sub>3</sub>CHO + CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>CO), την αντίδραση συνέχισης αλυσίδας 261f (CH<sub>3</sub>CO + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>) και τη 19f. Από την άλλη πλευρά, οι αντιδράσεις 257f (CH<sub>3</sub>CO (+M)  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub> + CO (+M)) και 154f (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>O + OH) επιδεικνύουν σχετικά μικρά εανητική συνιστώσα ακολουθούμενη από την ακεταλδεΰδη, το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H και το υπεροξείδιο του υδρογόνου, τα οποία είναι αντιδρώντα σε αντιδράσεις που συνεισφέρουν σημαντικά στη δημιουργία τος ενταλδειδη, το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H και το υπεροξείδιο του υδρογόνου, τα οποία είναι αντιδρώντα σε αντιδράσεις που συνεισφέρουν σημαντικά στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ .

Η επιτάχυνση της  $\tau_{e,f}$ , η οποία ξεκινά πολύ κοντά πριν το σημείο 3, αυξάνεται ραγδαία καθώς η διεργασία εξελίσσεται περισσότερο. Αυτή η απότομη επιτάχυνση είναι αποτέλεσμα της δράσης της αντίδρασης 18/19f η οποία οδηγεί στο σχηματισμό του εξαιρετικά αντιδραστικού OH. Συνεπώς, στο σημείο 4 του Πίνακα 11, η συνεισφορά της αντίδρασης 18/19f γίνεται κυρίαρχη με μία τιμή TPI της τάξης του 40 %. Η κύρια αντίθεση στον εκρηκτικό χαρακτήρα η οποία παράγεται από την αντίδραση 16/17f μειώνεται επιπλέον. Ο κρίσιμος ρόλος της αντίδρασης 18/19f σε αυτό το τελικό στάδιο της διεργασίας αποτελεί και μία αξιοσημείωτη ομοιότητα ανάμεσα στα δύο υπό μελέτη καύσιμα, ένα εύρημα το οποίο έχει αναφερθεί για την αυτανάφλεξη των δύο καυσίμων σε υψηλές επίσης αρχικές θερμοκρασίες [66]. Πρόσθετες συνεισφορές στην  $\tau_{e,f}$  οι οποίες ευνοούν τον εκρηκτικό της χαρακτήρα παρέχεται από τις αντιδράσεις 252f, 144f (CH<sub>3</sub> + HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>O + OH), 249f (CH<sub>3</sub>CHO + OH  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>CO + H<sub>2</sub>O) και 369f. Δεδομένου ότι το σημείο 4 είναι εντός της περιοχής θερμικής διαφυγής, και ότι η θερμοκρασία έχει αυξηθεί στους 978 K, είναι λογικό ότι το CSP Pointer αναγνωρίζει τη θερμοκρασία ως τη μεταβλητή η οποία σχετίζεται περισσότερο με την  $\tau_{e,f}$ .

Ο κυρίαρχος ρόλος της χημείας H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> που αποδείχθηκε προηγουμένως στην περίπτωση του DME, ισχύει επίσης και στην περίπτωση της EtOH. Το σημείο 5 αντιπροσωπεύει το σημείο στο χρόνο όπου η  $\tau_{e,f}$  λαμβάνει την ελάχιστη τιμή της πριν ξεκινήσει να επιβραδύνει ραγδαία και τελικά να χάσει τον εκρηκτικό της χαρακτήρα. Εύκολα μπορεί να φανεί ότι το σετ των αντιδράσεων οι οποίες συνεισφέρουν στην  $\tau_{e,f}$  αλλά και οι συνεισφορές τους, στην περίπτωση της EtOH, είναι αξιοσημείωτα ίδιες με αυτές στην περίπτωση του DME στο ίδιο σημείο, δηλαδή το σημείο 5.

#### 4.4.3 Η σημασία της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας

Στο Σχ. 13 εδείχθη ότι: (i) δε δημιουργείται ένα χάσμα μεταξύ των χρονοκλιμάκων και (ii) η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα δεν είναι ανάμεσα στις πιο γρήγορες των αργών. Εάν το σύστημα το οποίο θα είχε αυτά τα χαρακτηριστικά ήταν μη γραμμικό, τότε η εξέταση της  $\tau_{e,f}$  θα ήταν άνευ ουσίας. Ωστόσο, όπως υποδεικνύεται από το γεγονός ότι όλες οι χρονοκλίμακες (εξαιρουμένων των πολύ αργών), συμπεριλαμβανομένης και της  $\tau_{e,f}$ , είναι σχεδόν σταθερές κατά το μεγαλύτερο μέρος του *εκρηκτικού σταδίου*, συνεπάγεται ότι η δυναμική της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας είναι ημιγραμμική (quasi-linear). Σε αυτή την περίπτωση η εξέταση των αντιδράσεων οι οποίες παράγουν την  $\tau_{e,f}$  είναι έγκυρη. Με σκοπό να επιβεβαιωθεί το γνώρισμα αυτό, μελετήθηκε η απόκριση του χρόνου ανάφλεξης t<sub>ign</sub> στη διαταραχή των σταθερών των ρυθμών αντίδρασης των αντιδράσεων οι οποίες παρουσίασαν μεγάλες τιμές TPI. Τα αποτελέσματα που παρουσίαζονται στον Πίνακα 12 επιβεβαιώνουν την εγκυρότητα της σχετικής εξέτασης.

Πιο συγκεκριμένα, στον Πίνακα 12 φαίνεται ότι σε όλες τις υπό εξέταση περιπτώσεις ο χρόνος ανάφλεξης t<sub>ign</sub>, είτε ακριβώς είτε προσεγγιστικά, διπλασιάζεται όταν η διαταραχή διπλασιάζεται. Επιπλέον, η ποιοτική απόκριση του χρόνου ανάφλεξης t<sub>ign</sub>, όταν υπόκειται σε μία διαταραχή της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης, ακολουθεί την εκρηκτική ή αποσβετική επιρροή της διαταραγένης αντίδρασης.

Για παράδειγμα, στον Πίνακα 10 για την περίπτωση του DME, εδείχθη ότι οι αντιδράσεις 455f και 459f ενισχύουν τη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ , ενώ οι αντιδράσεις 450f και 456f αντιτίθενται σε αυτή. Κατά συνέπεια, ο Πίνακας 12 δείχνει ότι μία αύξηση της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης των αντιδράσεων 455f και 459f οι οποίες ευνοούν την  $\tau_{e,f}$ , καταλήγει σε μείωση του χρόνου ανάφλεξης t<sub>ign</sub>,

Πίνακας 12: Η επί τις εκατό απόκριση του χρόνου ανάφλεξης t <sub>ign</sub> στη διαταραχή της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης από αντιδράσε	Iς
οι οποίες παρουσίασαν μεγάλες τιμές TPI. p $_o$ =3 MPa, T $_o$ =700 K, $\phi$ =1.	

DME/αέ	ρας	EtOH/αέ	οας
Perturbed $k_i$	% t $_{ign}$	Perturbed $k_i$	% t $_{ign}$
$1.2  imes k_{455f}$	-9.0 %	$1.2  imes k_{369f}$	-10.5 %
$1.4  imes k_{455f}$	-18.0 %	$1.4  imes k_{369f}$	-19.0 %
$1.2  imes k_{459f}$	-4.5 %	$1.2  imes k_{16/17f}$	+8.0 %
$1.4  imes k_{459f}$	-8.0 %	$1.4  imes k_{16/17f}$	+16.0 %
$\textbf{1.2}\times\textbf{k}_{450f}$	+1.0 %	$1.2  imes k_{252f}$	-5.5 %
$1.4  imes k_{450f}$	+2.0 %	$1.4  imes k_{252f}$	-10.0 %
$\textbf{1.2}\times\textbf{k}_{456f}$	+1.0 %	$1.2  imes k_{18/19f}$	-3.5 %
$1.4  imes k_{456f}$	+2.0 %	$1.4  imes k_{19/19f}$	-7.0 %

ενώ μία αύξηση της σταθεράς ρυθμού αντίδρασης των αντιδράσεων 450f και 456f οι οποίες αντιτίθενται στην  $\tau_{e,f}$  καταλήγει σε αύξηση του χρόνου ανάφλεξης  $t_{ign}$ . Ομοίως, όπως παρουσιάστηκε στον Πίνακα 11 για την περίπτωση του DME οι αντιδράσεις 18/19f, 369f και 252f προάγουν την ανάπτυξη της  $\tau_{e,f}$ , ενώ η αντίδραση 16/17f αντιτίθεται σε αυτή. Ως αποτέλεσμα, ο Πίνακας 12 δείχνει ότι μία αύξηση της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης των αντιδράσεων 18/19f, 369f και 252f καταλήγει σε μείωση του χρόνου ανάφλεξης  $t_{ign}$ , ενώ αύξηση της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης της αντίδρασης 16/17f καταλήγει σε αύξηση του χρόνου ανάφλεξης  $t_{ign}$ .

Η ποσοτική και ποιοτική απόκριση του χρόνου ανάφλεξης  $t_{ign}$  που παρουσιάστηκε με τα αποτελέσματα του Πίνακα 12 επιβεβαιώνει τον ημιγραμμικό (quasi-linear) χαρακτήρα της γρήγορης εκρηκτικής δυναμικής στο υπό εξέταση φυσικό πρόβλημα. Οπότε, η εξέταση της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας σε αυτή την περίπτωση μπορεί να οδηγήσει σε λογικά αποτελέσματα, ακόμα και όταν δεν αναπτύσσεται χάσμα μεταξύ των γρήγορων και αργών χρονοκλιμάκων και η  $\tau_{e,f}$  δεν είναι μεταξύ των πιο γρήγορων από τις αργές χρονοκλίμακες.

# 4.4.4 Επεκτείνοντας την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες

Με σκοπό να επεκταθούν τα συμπεράσματα, σχετικά με τις χημικές αντιδράσεις οι οποίες επηρεάζουν περισσότερο το χρόνο ανάφλεξης στην ευρύτερη περιοχή χαμηλών αρχικών θερμοκρασιών, μελετήθηκαν μερικά πρόσθετα σετ αρχικών συνθηκών. Αυτά τα σετ αναφέρονται σε p<sub>o</sub>=1, 3, 5 MPa και T<sub>o</sub>=500, 700 K.

Τα διαγνωστικά για αυτές τις πρόσθετες περιπτώσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 13. Συγκεκριμένα, ο Πίνακας 13 παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές TPI οι οποίες υπολογίστηκαν στο μέσο του αντίστοιχου *εκρηκτικού σταδίου*, δηλαδή όταν  $t = t_{ign}/2$ . Όπως δηλώνουν τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στους Πίνακες 10 και 11, τα διαγνωστικά που υπολογίστηκαν στο σημείο αυτό είναι αντιπροσωπευτικά για το μεγαλύτερο μέρος του *εκρηκτικού σταδίου*.

Σύμφωνα με τη συμπεριφορά του χρόνου ανάφλεξης που παρουσιάστηκε στο Σχ. 4, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 13 υποδεικνύουν ότι το σετ των αντιδράσεων που συνεισφέρει στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$  δε μεταβάλλεται σημαντικά καθώς αυξάνεται η αρχική πίεση  $p_o$ , για δεδομένη αρχική θερμοκρασία  $T_o$ . Επιπλέον, φαίνεται ότι όταν αυξάνεται η αρχική θερμοκρασία  $T_o$  για δεδομένη αρχική πίεση  $p_o$ , η κυρίαρχη χημεία της εκρηκτικής δυναμικής παραμένει επί της ουσίας ίδια. Οπότε, τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την ανάλυση για την περίπτωση  $p_o=3$  MPa,  $T_o=700$ K και  $\phi=1$ , ισχύουν σε ένα αρκετά μεγάλο εύρος αρχικών θερμοκρασιών και σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητα της αρχικής πίεσης.

Η εξαιρετική συσχέτιση του χρόνου ανάφλεξης  $t_{ign}$  με την  $\tau_{e,f}$  υπολογισμένη στο σημείο  $t = t_{ign}/2$ , όπως φαίνεται στον Πίνακα 13, επιβεβαιώνει πλήρως τη σημασία των υπολογισμένων TPI.

$p_o$ (MPa)			-	_			.,	ŝ			L)	10	
T <sub>o</sub> (K)		LC L	00	2	00	ۍ ۲	00	2	00	2 2	00	2	8
	$t_{ign}$	5.87	2E +01	3.93	9E-03	8.456	)E+01	3.04	9E-03	9.787	7E+01	2.84	3E-03
	$ au_{e,f}$	2.37	8E+01	2.28	0E-04	3.822	E+01	2.01	5E-04	4.504	1E+01	1.92	1E-04
	$t_{ign}/ au_{e,f}$	. 1	2.5	Ť	7.3	7	Ņ	15	5.13	0	2	Ť	4.8
	IPI	455f:	40.36%	455f:	38.21%	455f:	41.65%	455f:	43.35%	455f:	40.40%	455f:	44
Ξ		450f:	-27.14%	459f:	21.15%	450f:	-23.78%	459f:	25.94%	450f:	-22.06%	459f:	27.1
эмс		459f:	16.13%	457f:	9.95%	435f:	11.90%	458f:	9.43%	435f:	14.76%	458f:	9.6
1		435f:	7.06%	458f:	7.16%	459f:	11.54%	435f:	6.66%	16/17f:	-10.10%	435f:	7.9
		16/17f:	-5.56%	456f:	-6.04%	16/17f:	-8.45%	457f:	4.54%	459f:	9.65%	457f:	-1.7
		433f:	1.23%	9f:	-4.44%	440f:	0.56%	456f:	-2.74%	440f:	0.95%	456f:	<u>-</u>
		9f:	-1.17%	433f:	4.30%	9f:	-0.44%	9f:	-1.97%	88f:	0.48%	9f:	- -
		455b:	-0.25%	455b:	-3.90%	443f:	0.43%	433f:	1.91%	451b:	0.39%	455b:	<u>+</u>
		457f:	0.22%	435f:	2.83%	88f:	0.37%	455b:	-1.78%	of:	-0.29%	433f:	-0.9
	$t_{ign}$	1.04	8E+04	1.685	)E+00	5.38	4+03	6.55	34-01	3.951	IE+03	4.38	6E-01
	$ au_{e,f}$	9.37.	2E+02	3.05	2E-01	4.619	)E+02	1.06	1E-01	3.370	)E+02	6.63	1E-02
	$t_{ign}/ au_{e,f}$	~	1.2	L()	1.5	<del>, , , , , , , , , , , , , , , , , , , </del>	1.4	9	3.2	<u>+</u>	1.7	Ŷ	9.0
	TPI	16/17f:	-28.18%	16/17f:	-28.31%	16/17f:	-27.39%	16/17f:	-27.57%	16/17f:	-27.20%	16/17f:	-27.(
но		252f:	27.79%	252f:	20.37%	252f:	27.25%	252f:	21.03%	252f:	26.97%	252f:	21.2
θŧΞ		267f:	13.74%	369f:	19.79%	267f:	18.33%	369f:	18.18%	267f:	20.18%	369f:	17.3
		369f:	13.53%	19f:	8.05%	369f:	12.98%	19f:	6.16%	369f:	12.84%	19f:	5.3
		160f:	4.33%	257f:	-3.46%	254f:	4.14%	257f:	-4.63%	254f:	4.14%	160f:	5.0
		254f:	4.09%	261f:	3.42%	262f:	-3.18%	261f:	4.59%	262f:	-3.18%	257f:	-5.(
		262f:	-3.19%	154f:	-2.95%	160f:	2.50%	160f:	3.82%	160f:	1.88%	261f:	4.
		263f:	-1.29%	160f:	1.67%	263f:	-1.41%	154f:	-2.54%	263f:	-1.44%	154f:	<u>~</u>

# 4.4.5 Η ΝΤC συμπεριφορά του DME

Όπως επιβεβαιώνεται από το Σχ. 4, η αδιαβατική ισόχωρη αυτανάφλεξη στοιχειομετρικού μίγματος DME/αέρα παρουσιάζει μία NTC συμπεριφορά στην περιοχή των 900 K. Τα αλγοριθμικά εργαλεία της CSP χρησιμοποιήθηκαν για να αναλυθεί η δυναμική στην οποία οφείλεται αυτή η συμπεριφορά στην περίπτωση T<sub>o</sub>=900 K και p<sub>o</sub>=5 MPa. Καθώς ο χρόνος ανάφλεξης t<sub>ign</sub> δεν είναι ισχυρά εξαρτώμενος από την αρχική πίεση, όπως φαίνεται στο Σχ. 4, τα συμπεράσματα που θα εξαχθούν από αυτή την περόπτωση θα έχουν ισχύ για ένα αρκετά μεγάλο εύρος αρχικών πιέσεων.



Σχήμα 18: (Αριστερά) Η εξέλιξη των χρονοκλιμάκων κατά την αυτανάφλεξη μίγματος DME/αέρα. Τ<sub>ο</sub>=900K, p<sub>o</sub>=5 MPa, φ=1. Οι μαύρες και κόκκινες γραμμές αντιπροσωπεύουν αποσβετικές και εκρηκτικές συνιστώσες αντίστοιχα. (Δεξιά) Η εξέλιξη των εκρηκτικών χρονοκλιμάκων κατά τη διάρκεια του εκρηκτικού σταδίου στην αυτανάφλεξη μίγματος DME/αέρα.

Το Σχ. 18 παρουσιάζει στο αριστερό πάνελ τις αναπτυσσόμενες χρονοκλίμακες που χαρακτηρίζουν την αυτανάφλεξη μίγματος DME/αέρα. Ομοίως με το Σχ. 13, οι μαύρες και κόκκινες γραμμές αντιπροσωπεύουν τις αποσβετικές και εκρηκτικές χρονοκλίμακες αντίστοιχα. Όπως φαίνεται, όλες οι χρονοκλίμακες είναι αποσβετικές εκτός από δύο το πολύ, οι οποίες είναι εκρηκτικές. Αξιοσημείωτο είναι ότι όπως στην περίπτωση του DME που αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 4.4.1: (i) υπάρχει μία περίοδος στο *εκρηκτικό στάδιο* στην οποία η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα εξαφανίζεται και (ii) το σημείο στο οποίο η  $\tau_{e,f}$  εξαφανίζεται σηματοδοτεί την ανάπτυξη του πρώτου σταδίου ανάφλεξης. Ωστόσο, στην περίπτωση που μελετάται εδώ, η περίοδος στην οποία η  $\tau_{e,f}$  εξαφανίζεται αναπτύσσεται πολύ νωρίτερα στο *εκρηκτικό στάδιο* και διαρκεί περισσότερο. Ένα αξιοσημείωτο γνώρισμα εδώ είναι το γεγονός οτι πριν απο την εξαφάνιση της η  $\tau_{e,f}$  παραμένει σχεδόν σταθερή και βρίσκεται ανάμεσα σε ένα μεγάλο αριθμό σταθερών αποσβετικών χρονοκλιμάκων, ενώ όταν ξαναεμφανίζεται δημιουργείται ένα μεγάλο χάσμα μεταξύ των χρονοκλιμάκων και η  $\tau_{e,f}$  είναι η γρηγορότερη από τις αργές. Συνεπώς, κατά την πρώτη περίοδο εμφάνισής της, η σημασία της  $\tau_{e,f}$ προέρχεται από την κυρίαρχη γραμμική δυναμική και κατά τη δεύτερη περίοδο από την κυριαρχία της στην αργή δυναμική. Μία πιο καθαρή εικόνα της επιρροής της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας  $\tau_{e,f}$  παρουσιάζεται στο δεξί πάνελ του Σχ. 18, όπου φαίνεται ότι η  $\tau_{e,f}$  εξαφανίζεται σχεδόν στα μέσα του εκρηκτικού σταδίου. Αυτή η αλλαγή στη δυναμική του συστήματος συμπίπτει με την αύξηση της θερμοκρασίας στο πρώτο στάδιο ανάφλεξης. Λίγο αργότερα, η  $\tau_{e,f}$  ξαναεμφανίζεται και ξεκινά να επιταχύνει, αρχικά σταδιακά και στη συνέχεια ραγδαία, μέχρι το σημείο όπου αποκτά την ελάχιστη τιμή της και στη συνέχεια ξεκινά να επιβραδύνει και τελικά να εξαφανίζεται ξανά στο τέλος του *εκρηκτικού σταδίου*.

Με σκοπό να εξεταστεί η χημεία που επηρεάζει την  $\tau_{e,f}$ , επιλέχθηκαν τέσσερα αντιπροσωπευτικά σημεία κατά μήκος του *εκρηκτικού σταδίου*, όπως φαίνεται στη δεξιά πλευρά του Σχ. 18. Τα διαγνωστικά από τα εργαλεία της CSP συνοψίζονται στον Πίνακα 14.

Στην αρχή της διεργασίας (σημείο 1 του Πίνακα 14), η αντίδραση η οποία έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην  $\tau_{e,f}$  είναι η αντίδραση ισομερισμού 455f (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H), όπως ακριβώς στην περίπτωση Τ $_o$  = 700K, p $_o$ =3 MPa, που μελετήθηκε στο Κεφάλαιο 4.4.2.1, αλλά με σχεδόν τη μισή από τη συνεισφορά που είχε (43.62% στον Πίνακα 10 vs 25.55% στον Πίνακα 14). Ωστόσο, αντίθετα με την περίπτωση του Κεφαλαίου 4.4.2.1, η ανταγωνιστική δράση των αντιδράσεων 457f (CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H) και 456f (CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H  $\rightarrow$  OH + CH<sub>2</sub>O + CH<sub>2</sub>O) γίνεται πολύ πιο έντονη συνεισφέροντας 18.08 % και -16.35 % αντίστοιχα στην  $\tau_{e,f}$  (vs 4.56 % και -2.76 % στον Πίνακα 10). Η αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 458f (O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H  $\rightarrow$  HO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCHO + OH) εξακολουθεί να διαδραματίζει μικρό ρόλο σε αυτή την περίπτωση (9.53%) στον Πίνακα 10 vs 6.36% στον Πίνακα 14). Η θετική συνεισφορά της αντίδρασης συνέχισης αλυσίδας 447f (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και η αρνητική της αντίδρασης 443f (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>) γίνονται τώρα μη αμελητέες. Από την άλλη πλευρά, οι αντιδράσεις 459f (HO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCHO  $\rightarrow$ OCH<sub>2</sub>OCHO+OH) και 435f (DME+ HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) παρέχουν αμελητέες συνεισφορές, ενώ στην περίπτωση που μελετήθηκε στο Κεφάλαιο 4.4.2.1 οι συνεισφορές τους ήταν σημαντικές (26.17% και 6.84%, αντίστοιχα). Ο Πίνακας 14 δείχνει ότι το CSP Pointer αναγνωρίζει είδη τα οποία περιλαμβάνονται ως αντιδρώντα σε αντιδράσεις με μεγάλες τιμές ΤΡΙ. Στην πραγματικότητα, αυτό το σετ των ειδών είναι ακριβώς το ίδιο με αυτό που αναγνωρίστηκε από το CSP Pointer για την περίπτωση  $T_o$ =700K,  $p_o$ =3 MPa που μελετήθηκε στο Κεφάλαιο 4.4.2.1.

Καθώς εξελίσσεται η διεργασία, η  $\tau_{e,f}$  παραμένει σταθερή και κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου οι συνεισφορές των διαφόρων αντιδράσεων στην  $\tau_{e,f}$  δε μεταβάλλονται αισθητά. Μόνο όταν φτάνει στο σημείο 2 η  $\tau_{e,f}$  αρχίζει να επιβραδύνει λίγο πριν εξαφανιστεί στο σημείο όπου εκδηλώνεται το πρώτο στάδιο ανάφλεξης, όπως φαίνεται στο Σχ. 18. Τα διαγνωστικά της CSP που φαίνονται στον Πίνακα 14 δηλώνουν ότι αυτή η επιβράδυνση οφείλεται: (i) στην ενίσχυση των αντιδράσεων 456f και 453f που αντιτίθενται στην  $\tau_{e,f}$  και (ii) στην εξασθενημένη δράση των αντιδράσεων 455f και 457f που ενισχύουν την  $\tau_{e,f}$ . Τα είδη που αναγνωρίζονται από το CSP Pointer είναι τα ίδια που

	1		2		3		4	
<b>t</b> [s]	0		$7.9 \times 10^{-5}$		$1.4 \times 10^{-4}$		$1.597399 \times 10^{-4}$	
T [K]	900		909.99		1,096		2,264	
$\tau_{e,f}~[s]$	$8.86 \times 10^{-6}$		$1.32\times10^{-5}$		$2.10 \times 10^{-5}$		$6.98 \times 10^{-8}$	
TPI	455f:	25.55 %	456f:	-16.49 %	18/19f:	26.47 %	1f:	29.03 %
	457f:	18.08 %	455f:	15.64 %	76f:	6.31 %	3f:	8.09 %
	456f:	-16.35 %	457f:	14.04 %	443f:	-6.08 %	27f:	7.28 %
	458f:	6.36 %	443f:	-8.15 %	16/17f:	-5.74 %	9f:	-6.19 %
	447f:	6.19 %	447f:	6.61 %	144f:	5.65 %	3b:	-5.92 %
	443f:	-6.11 %	447b:	-3.96 %	145f:	-4.69 %	8f:	-5.39 %
	435f:	3.23 %	458f:	3.66 %	189f:	-4.66 %	15f:	-4.14 %
	447b:	-3.22 %	72f:	-3.18 %	435f:	4.31 %	2f:	3.26 %
			9f:	-3.11 %	432f:	3.62 %	1b:	-2.38 %
Po	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.687	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	0.965	Т:	0.908	Т:	0.854
	$O_2CH_2OCH_2O_2H$ :	0.122	CH <sub>2</sub> O:	-0.236	$H_2O_2$ :	0.066	OH :	0.275
	$HO_2$	0.094	$O_2CH_2OCH_2O_2H$ :	0.133	$CH_3OCH_3$ :	-0.049	$O_2$ :	-0.225

Πίνακας 14: Τιμές των μεγαλύτερων Time scale Participation Indices  $J_k^e$  (TPI) και CSP Pointers  $D_n^e$  (Po) κατά τη διάρκεια της διεργασίας αυτανάφλεξης μίγματος DME/αέρα. Τ<sub>o</sub>=900K, p<sub>o</sub>=5 MPa, φ=1. Οι αριθμοί στην πρώτη γραμμή αντιστοιχούν στα αριθμημένα σημεία του Σχ. 18.

εντοπίστηκαν και στο σημείο 1, εκτός του HO<sub>2</sub> το οποίο τώρα αντικαθίσταται από το CH<sub>2</sub>O. Ο ρόλος της φορμαλδεΰδης υπογραμμίστηκε σε προηγούμενες μελέτες, οι οποίες παρείχαν αριθμητικά αποτελέσματα για τον ανασταλτικό της ρόλο στην αυτανάφλεξη του DME [72].

Όπως φαίνεται στο Σχ. 18, το σημείο 3 βρίσκεται στην περιοχή επανεμφάνισης και σταδιακής επιτάχυνσης της  $\tau_{e,f}$  και στο σημείο 4 η  $\tau_{e,f}$  αποκτά την ελάχιστη τιμή της. Η χημεία η οποία σχετίζεται με τη γρήγορη εκρηκτική δυναμική σε αυτό το τελευταίο μέρος του *εκρηκτικού σταδίου*, το οποίο σχηματίζει την περιοχή θερμικής διαφυγής, είναι τελείως διαφορετική σε σχέση με την αντίστοιχη χημεία στα σημεία 1 και 2 και είναι όμοια με την κυρίαρχη χημεία στην ίδια περιοχή στην περίπτωση που αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 4.4.2.1.

Η ανάλυση αυτή δείχνει ότι η NTC συμπεριφορά του DME σχετίζεται με αλλαγές στις συνεισφορές στην  $\tau_{e,f}$  από τις διάφορες αντιδράσεις κατά τη διάρκεια του πρώτου μέρους του *εκρηκτικού* σταδίου το οποίο ολοκληρώνεται στο σημείο όπου εκδηλώνεται το πρώτο στάδιο ανάφλεξης. Όπως αποδείχθηκε, οι αλλαγές αυτές αφορούν στην αποδυναμωμένη δράση των αντιδράσεων 455f και 459f οι οποίες ευνοούν τον εκρηκτικό χαρακτήρα της  $\tau_{e,f}$ . Η ανταγωνιστική δράση των αντιδράσεων 455f και 456f και 457f στην κατανάλωση του CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H ενισχύεται στην περίπτωση της NTC συμπεριφοράς, ωστόσο, η καθαρή τους συνεισφορά στην  $\tau_{e,f}$  δε μεταβάλλεται (δηλαδή για t = 0, -2.76% και 4.56% στον Πίνακα 10 vs -16.35% και 18.08% στον Πίνακα 14). Τέλος, η δράση της αντίδρασης 447f η οποία ευνοεί τον εκρηκτικό χαρακτήρα της  $\tau_{e,f}$  και της αντίδρασης 443f η οποία αντιτίθεται στην  $\tau_{e,f}$  ακυρώνουν η μία την άλλη στην περίπτωση της NTC συμπεριφοράς, ενώ έχουν αμελητέα επιρροή στην περίπτωση που μελετήθηκε στο Κεφάλαιο 4.4.2.1.

#### 4.4.6 Συμπεράσματα

Η ανάλυση αδιαβατικής, ισόχωρης αυτανάφλεξης στοιχειομετρικών μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες αποκάλυψε ότι ανάμεσα στις χρονοκλίμακες που χαρακτηρίζουν το δύσκαμπτο σύστημα δεν εμφανίζεται χάσμα, εμποδίζοντας με αυτό τον τρόπο την κατασκευή ενός μειωμένου μοντέλου. Σε αυτή την περίπτωση, η χαρακτηριστική εκρηκτική χρονοκλίμακα μπορεί να αναλυθεί εφόσον η δυναμική της είναι γραμμική. Αυτή είναι μία σημαντική διαφορά με την αυτανάφλεξη και των δύο καυσίμων σε υψηλές αρχικές θερμοκρασίες (Κεφ. 4.3) [66]. Επιπλέον, στο τελικό μέρος του εκρηκτικού σταδίου στην περίπτωση του DME, όπου το σύστημα είναι εντός της περιοχής θερμικής διαφυγής, η  $τ_{e,f}$  χάνει τον εκρηκτικό της χαρακτήρα απότομα για ένα πολύ σύντομο χρονικό διάστημα και τον επανακτά λίγο μετά, ακολουθώντας μία απότομη επιτάχυνση. Αυτό το διάστημα εξαφάνισης και επανεμφανισης της  $τ_{e,f}$  συμπίπτει με το πρώτο στάδιο της ανάφλεξης του συστήματος.

Η εξέταση της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας και στα δύο συστήματα, χρησιμοποιώντας τα αλγοριθμικά εργαλεία της CSP, έδειξε ότι ο DME αναφλέγεται γρηγορότερα από την EtOH γιατί στην περίπτωση του DME δεν υπάρχει σημαντική αντίθεση στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ . Οι μηχανισμοί οι οποίοι επηρεάζουν την εκρηκτική δυναμική μελετήθηκαν και στις δύο περιπτώσεις καυσίμων, επιβεβαιώνοντας την εγκυρότητα πειραματικών και αριθμητικών αποτελεσμάτων που έχουν μελετηθεί με βάση άλλες μεθόδους, όπως ανάλυση ευαισθησίας και ανάλυση της ροής αντιδράσεων, οι οποίες αναγνώρισαν τις αντιδράσεις που ελέγχουν την αυτανάφλεξη σε αυτά τα συστήματα [64, 67--69, 75, 76].

Πιο συγκεκριμένα, η αυτανάφλεξη του DME σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες ελέγχεται από την αντίδραση ισομερισμού 455f, ακολουθούμενη από τις αντιδράσεις διακλάδωσης αλυσίδας 458f και 459f, ενώ στο τελικό κομμάτι του εκρηκτικού σταδίου η αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 18/19f διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην επιτάχυνση της  $\tau_{e,f}$ . Η δράση της αντίδρασης 18/19f είναι στην πραγματικότητα η μοναδική ομοιότητα στην αυτανάφλεξη του DME σε χαμηλές και υψηλές αρχικές θερμοκρασίες, όπου ο κυρίαρχος χημικός μηχανισμός της εκρηκτικής δυναμικής είναι πολύ πιο απλός και περιέχει κυρίως αντιδράσεις αφαίρεσης ατόμων υδρογόνου και η χημεία υδρογόνου γίνεται κρίσιμη πολύ πιο νωρίς στη διεργασία. Επιπροσθέτως, αποδείχθηκε ότι η NTC συμπεριφορά του DME είναι αποτέλεσμα της εξασθενημένης δράσης των αντιδράσεων 455f και 459f που ευνοούν την ανάπτυξη του εκρηκτικού χαρακτήρα της  $\tau_{e,f}$ . Ο ρόλος κλειδί της φορμαλδεΰδης στη διεργασία υπογραμμίστηκε από το CSP Pointer, επιβεβαιώνοντας προηγούμενα αριθμητικά

αρχικές θερμοκρασίες [72].

Η εξέταση αυτανάφλεξης μίγματος EtOH/αέρα σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες αποκάλυψε ότι ο ρόλος της αντίδρασης τερματισμού αλυσίδας 16/17f είναι ουσιαστικός. Η εν λόγω αντίδραση αντιτίθεται στον εκρηκτικό χαρακτήρα της  $\tau_{e,f}$ . Επιλέον, ανταγωνίζεται τη δράση των αντιδράσεων 252f και 369f, οι οποίες ευνοούν τον εκρηκτικό χαρακτήρα της  $\tau_{e,f}$ , με το να τους στερεί το HO<sub>2</sub>. Το CSP Pointer υπογράμμισε τον κρίσιμο ρόλο της ακετελδεΰδης στην επιτάχυνση της διεργασίας, κυρίως μέσω της αντίδρασης 252f, επιβεβαιώνοντας έτσι την εγκυρότητα προηγούμενων αποτελεσμάτων [72, 73].
# 5 Έλεγχος του χρόνου ανάφλεξης σε ομογενή αυτανάφλεξη μίγματος DME/αέρα και EtOH/αέρα με τη χρήση διαφόρων πρόσθετων

# 5.1 Εισαγωγή

Οι ερευνητές στον τομέα των Μηχανών Εσωτερικής Καύσης (ΜΕΚ) εδώ και δεκαετίες αγωνίζονται με μία ουσιαστική πρόκληση. Αν και η ανάγκη για αυξημένη απόδοση έχει δημιουργήσει ένα σαφές κίνητρο για λειτουργία των Μηχανών Ανάφλεξης μέσω Συμπίεσης, σε υψηλό λόγο συμπίεσης, η περίπλοκη ισορροπία μεταξύ ρύπων ΝΟχ και αιθάλης σε αυτές τις μηχανές έχει παράλληλα εγείρει σοβαρές περιβαλλοντικές ανησυχίες. Μία τέτοιου είδους τεχνολογία η οποία φιλοδοξεί να πραγματευθεί αυτή την πρόκληση είναι η λεγόμενη τεχνολογία καύσης χαμηλής θερμοκρασίας (Low-Temperature Combustion, LTC), στην οποία ανήκουν οι τεχνολογίες Ανάφλεξης μέσω Συμπίεσης Ομογενούς Φόρτισης (Homogeneous Charge Compression Ignition, HCCI), Ανάφλεξης μέσω Προαναμεμιγμένης Φόρτισης (Premixed Charge Combustion Ignition, PCCI) καθώς και η μερικώς προαναμεμιγμένη καύση να είναι μερικές μόνο από αυτές. Η ιδέα πίσω από αυτές τις τεχνολογίες ήταν να δημιουργηθεί ομογενής καύση, πιθανώς χωρίς δημιουργία φλόγας σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, έτσι ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία ρύπων ΝΟχ. Ταυτόχρονα, οι σχετικά μεγάλοι χρόνοι ανάφλεξης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες θα παρείχαν τον απαραίτητο χρόνο για επαρκή μίξη, γεγονός που θα επέτρεπε την μείωση της παραγωγής αιθάλης. Αυτά τα πλεονεκτήματα αποδείχθηκαν πειραματικά και υπολογιστικά σε μία σειρά μελετών τη δεκαετία του '00 και '10, από τις οποίες οι [77--86] αποτελούν αντιπροσωπευτικό δείγμα. Μία ενδελεχής μελέτη της τεχνολογίας HCCI πραγματοποιηθηκε στο [1], ενώ ο πιθανός συνδυασμός των εν λόγω τεχνολογιών καθαρής καύσης με πιθανά ανανεώσιμα βιοκαύσιμα δημιούργησε έναν έντονο ενθουσιασμό [1, 87--89].

Όμως, η βιομηχανική εφαρμογή αυτών των νέων τεχνολογιών δεν είναι ακόμα εφικτή λόγω της έλλειψης αξιοπίστων μηχανισμών που θα επιτρέψουν τον έλεγχο της ανάφλεξης και του ρυθμού απελευθέρωσης θερμότητας. Για παράδειγμα, μέσα σε μία μηχανή HCCI η καύση πρακτικά συμβαίνει υπό σταθερό όγκο, γεγονός το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε ταχεία απελευθέρωση θερμότητας και αύξηση πίεσης και ως εκ τούτου δύναται να διαταραχθεί η λειτουργία του κινητήρα [1, 90]. Καθώς αυτές οι τεχνολογίες καύσης στερούνται μίας εξωτερικής πηγής ανάφλεξης (που θα δημιουργούσε ανεπιθύμητη υψηλή θερμοκρασία), η ανάφλεξη εξαρτάται αποκλειστικά από την πολύπλοκη δυναμική της διεργασίας οξείδωσης. Αυτή η διαπίστωση οδήγησε τον R. Reitz και τους συνεργάτες του να προτείνουν τη λεγόμενη τεχνολογία Ανάφλεξης μέσω Ελέγχου της Αντιδραστικότητας (Reactivity Controlled Combustion Ignition, RCCI), η οποία συνεπάγεται την ανάμιξη πρόσθετων μέσα στο καύσιμο με σκοπό τον έλεγχο του χρόνου ανάφλεξης. Η ιδέα καθώς και η πρόοδος πάνω σε αυτή την τεχνολογία επιθεωρήθηκαν αρκετά αναλυτικά στο [90]. Αρχικά, προτάθηκαν μίγματα με σχετικά χαμηλής και υψηλής αντιδραστικότητας καύσιμα, ενώ αργότερα προτάθηκαν πρόσθετα τα οποία μπορούσαν να επηρεάσουν τον αριθμό κετανίων του καυσίμου όπως το DTBP (di-tertiary butyl peroxide). Αυτό ήταν μέρος μίας ευρύτερης έρευνας σε πρόσθετα καυσίμων, όπως αλκοόλες, με σκοπό τη μείωση των ρύπων [91, 92] ή έλεγχο του αριθμού οκτανίων [93], κάτι το οποίο είναι ιδιότητα του καυσίμου και σχετίζεται με τον έλεγχο της ανάφλεξης.

Αυτού του είδους η δουλειά έδειξε ότι ο έλεγχος της χημικής κινητικής είναι το κλειδί για τον έλεγχο της ανάφλεξης και ήδη η σχετική εφαρμογή μέσω της τεχνολογίας RCCI παρουσιάζει καλύτερο έλεγχο της ανάφλεξης από την τεχνολογία HCCI. Αυτό, φυσικά, εγείρει το ερώτημα σχετικά με το ποια είναι τα κατάλληλα πρόσθετα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον έλεγχο της ανάφλεξης. Μίγματα καυσίμων και πρόσθετα τα οποία επηρεάζουν τον αριθμό κετανίων μπορούν σίγουρα να αποτελέσουν αρχικές επιλογές, οι οποίες, ωστόσο, θα είναι εμπειρικές. Ένας άλλος, ίσως πιο συστηματικός τρόπος για τον καθορισμό πρόσθετων είναι να αναλυθεί η σχετική δυναμική του συστήματος με τα κατάλληλα μαθηματικά εργαλεία με σκοπό να αναγνωριστούν τα είδη που έχουν ουσιαστική επιρροή στη δυναμική μέσα από μία αλγοριθμική διαδικασία.

Στο παρελθόν, τέτοιου είδους αναγνωρίσεις γίνονταν μέσα από τεχνικές κλασικής ασυμπτωτικής ανάλυσης, δεδομένου ότι οι συνιστώσες που είναι υπεύθυνες για την ανάφλεξη σχετίζονται με την αργή δυναμική της φυσικής διεργασίας [94, 95]. Ωστόσο, τέτοιου είδους τεχνικές οι οποίες βασίζονται κυρίως στην εμπειρία και τη διαίσθηση του ερευνητή δεν είναι αποτελεσματικές εάν θα πρέπει να εφαρμοστούν σε μεγάλους μηχανισμούς χημικής κινητικής. Από την άλλη πλευρά, οι αλγοριθμικές μεθοδολογίες της ασυμπτωτικής ανάλυσης, οι οποίες αναπτύχθηκαν στα τέλη της δεκαετίας του '80 και στις αρχές της δεκαετίας του '90, δεν εμποδίζονται από το μέγεθος ή την πολυπλοκότητα των μηχανισμών [34, 35, 96]. Αυτές οι μεθοδολογίες μπορούν να αναγνωρίζουν τις γρήγορες αντιδράσεις που παράγουν τη γρήγορη δυναμική και οι οποίες συμμετέχουν στις διάφορες ισορροπίες που δημιουργούνται, καθώς και τις πιο αργές αντιδράσεις που παράγουν την αργή δυναμική του αντιδρώντος συστήματος η οποία χαρακτηρίζει την εξέλιξή του [10, 11, 38, 39, 50, 51, 97--99]. Αυτές οι αναγνωρίσεις είναι εφικτές μέσα στο πλαίσιο διαχωρισμού του εφαπτόμενου χώρου σε αργό και γρήγορο υπόχωρο και της μελέτης του ρόλου κάθε στοιχειώδους αντίδρασης [34, 35, 96]. Η μέθοδος CSP παρέχει έναν αλγόριθμο για ένα τέτοιο διαχωρισμό και δίνει τη δυνατότητα για την ανάπτυξη διαφόρων εργαλείων που μπορούν να αναγνωρίσουν τις αντιδράσεις που είναι υπεύθυνες για την εξέλιξη του συστήματος και τη δυναμική που χαρακτηρίζει αυτή την εξέλιξη [31, 32].

Σε αυτό το κεφάλαιο, εργαλεία της μεθόδου CSP χρησιμοποιούνται με σκοπό τον καθορισμό των ειδών που δύναται να επηρεάσουν τον χρόνο ανάφλεξης σε μίγματα EtOH/αέρα και DME/αέρα. Μετά τον καθορισμό των ειδών που έχουν ουσιαστική επιρροή στη δυναμική της οξείδωσης, θα εξεταστεί υπολογιστικά η επιρροή που επιφέρεται στο χρόνο ανάφλεξης λόγω της πρόσθεσης τους στο αρχικό μίγμα. Μέσω αυτή της διαδικασίας, κατέστη εφικτό να καθοριστούν κάποια απλά ενδιάμεσα είδη, κάποια εκ των οποίων υφίστανται ως σταθερά, σχετικά φθηνά χημικά (φορμαλδεΰδη, ακεταλδεΰδη, υπεροξείδιο του υδρογόνου) των οποίων η πρόσθεση στο αρχικό καύσιμο δύναται να επιδράσει δραστικά στο χρόνο ανάφλεξης.

#### 5.2 Η επιλογή των πρόσθετων

Τα πρόσθετα των αρχικών μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα που θα θεωρηθούν στην παρούσα μελέτη και τα οποία αναμένεται να επηρεάσουν το χρόνο ανάφλεξης  $t_{ign}$ , επιλέχθηκαν από μία δεξαμενή ενδιάμεσων ειδών τα οποία παράγονται κατά τη διεργασία της αυτανάφλεξης. Αυτή η επιλογή βασίστηκε στον *CSP Pointer* (Po), με σκοπό να αναγνωριστούν τα είδη που παράγουν μεγάλες τιμές Po κατά τη διάρκεια του *εκρηκτικού σταδίου*, δηλαδή σχετίζονται περισσότερο με τη γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα  $\tau_e$ . Το κριτήριο αυτό υιοθετήθηκε, δεδομένου ότι όπως αποδείχθηκε στην περίπτωση αυτανάφλεξης ομογενούς μίγματος CH<sub>4</sub>/αέρα, είδη με μεγάλη τιμή Po όταν προστίθενται στο αρχικό μίγμα σε μικρή ποσότητα έχουν μεγάλη επιρροή στο χρόνο ανάφλεξης  $t_{ign}$  [99]. Επιπλέον αυτών των ειδών, κάποια άλλα είδη επιλέχτηκαν να δοκιμασθούν ως πρόσθετα καθώς αναμένονταν να έχουν εμπειρικά μεγάλη επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης  $t_{ign}$ , αν και δεν είχαν μεγάλη τιμή Po στην εκρηκτική συνιστώσα.

Αρχικά, συλλέχτηκαν δεδομένα TPI και Po για τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα στη χρονική στιγμή t = 0 s για 60 σετ αρχικών συνθηκών, διαφορετικής στοιχειομετρίας  $\phi$ , αρχικής πίεσης p<sub>o</sub> και αρχικής θερμοκρασίας T(0), δηλαδή όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί για  $\phi$ =0.7, 1 και 1.3, p<sub>o</sub>=0.1, 1, 3, και 5 MPa, T<sub>o</sub>=700, 900, 1100, 1300 και 1500 Κ. Από το σύνολο των 60 σετ αρχικών συνθηκών επιλέχτηκαν 24 αντιπροσωπευτικά σετ στα οποία παρατηρήθηκαν διαφορές στα δεδομένα TPI/Po, στη βάση του ότι σημαντικές διαφορές και κατά την εξέλιξη της διεργασίας εντός του *εκρηκτικού σταδίου*. Για καθεμία από τις 24 περιπτώσεις τα δεδομένα Po υπολογίστηκαν όχι μόνο στην αρχή της διεργασίας (t=0) αλλά σε όλο το εύρος του *εκρηκτικού σταδίου*. Είδη που επιδείκνυαν μεγάλες τιμές Po στις περισσότερες από τις 24 περιπτώσεις επιλέχθηκαν να εξεταστούν ως υπόψηφια πρόσθετα.

Με σκοπό να αναλυθεί καλύτερα η διαδικασία επιλογής των 24 σετ αρχικών συνθηκών, στις οποίες η διεργασία αυτανάφλεξης αναλύθηκε λεπτομερώς, δέκα (10) από τα εξήντα (60) σετ θα παρουσιαστούν εκτενώς. Πιο συγκεκριμένα, στους Πίνακες 16 και 17 παρουσιάζονται οι αντιδράσεις και τα είδη με τις μεγαλύτερες τιμές TPI και Po στο t=0, για δέκα (10) σετ αρχικών συνθηκών Πίνακας 15: Οι αντιδράσεις που παρέχουν σημαντική συνεισφορά στη δημιουργία της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας  $\tau_{e,f}$ , στην αρχή της διεργασίας αυτανάφλεξης (t = 0) μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα σε διάφορες αρχικές συνθήκες (βλ. Πίνακες 16 και 17). Η αρίθμηση των αντιδράσεων ακολουθεί την αρίθμηση στο [58]. Τα σύμβολα "f" και "b" αντιπροσωπεύουν ευθεία και αντίστροφη αντίδραση αντίστοιχα.

1f:	$H + O_2 \rightarrow O + OH$
19f:	$H_2O_2$ (+M) $\rightarrow$ OH + OH (+M)
39f:	$CH_2O \textbf{+} O_2 \rightarrow HCO \textbf{+} HO_2$
147f:	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O + O$
148f:	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + OH$
149f:	$\text{CH}_3 + \text{O}_2(\text{+M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$ (+M)
149b:	$CH_3 \textbf{+} O_2(\textbf{+}M) \gets CH_3O_2(\textbf{+}M)$
369f:	$EtOH \textbf{+} HO_2 \rightarrow sC_2H_4OH \textbf{+} H_2O_2$
370f:	$EtOH \textbf{+} HO_2 \rightarrow pC_2H_4OH \textbf{+} H_2O_2$
371f:	$EtOH \textbf{+} HO_2 \rightarrow C_2H_5O \textbf{+} H_2O_2$
431f:	DME+ (+M) $\rightarrow$ CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> O (+M)
435f:	$DME+HO_2 \to CH_3OCH_2 + H_2O_2$
436f:	$DME+CH_3O_2 \to CH_3OCH_2 + CH_4$
437f:	$DME+CH_3 \to CH_3OCH_2 + CH_3O_2H$
443f:	$CH_3OCH_2\toCH_2O+CH_3$
447f:	$CH_3OCH_2 \textbf{+} O_2 \to CH_3OCH_2O_2$
455f:	$CH_3OCH_2O_2\toCH_2OCH_2O_2H$
456f:	$CH_2OCH_2O_2H\toOH+CH_2O+CH_2O$
457f:	$CH_2OCH_2O_2H + O_2 \to O_2CH_2OCH_2O_2H$
458f:	$O_2CH_2OCH_2O_2H\toHO_2CH_2OCHO\texttt{+}OH$
459f:	$HO_2CH_2OCHO \rightarrow OCH_2OCHO + OH$

(φ=1, p<sub>o</sub>=3, και 5 MPa, T<sub>o</sub>=700, 900, 1100, 1300 και 1500 K) για την περίπτωση του DME και της EtOH αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις που αναφέρονται στους Πίνακες 16 και 17 περιγράφονται στον Πίνακα 15.

Θεωρώντας πρώτα την περίπτωση του DME, ο Πίνακας 16 δείχνει ότι τα διαγνωστικά TPI/Po για δεδομένη T<sub>o</sub> δεν διαφέρουν πολύ όταν η αρχική πίεση p<sub>o</sub> μεταβάλλεται από 3 MPa σε 5 MPa. Η κυριότερη διαφορά παρατηρείται όταν η αρχική θερμοκρασία T<sub>o</sub> μεταβάλλεται από τους 900 K στους 1100 K και για τις δύο τιμές  $p_o$ , δηλαδή όταν τα είδη που αναγνωρίζονται από τους 900 K αλλάζουν από μεγάλα μόρια σε πιο μικρά και ταυτόχρονα η επιρροή της αντίδρασης 149 γίνεται έντονη. Όπως θα συζητηθεί στη συνέχεια, αυτό θεωρείται μία λογική εξέλιξη καθώς σε αυτή την περιοχή της θερμοκρασίας το μίγμα DME/αέρα παρουσιάζει συμπεριφορά αρνητικού συντελεστή θερμοκρασίας (negative temperature coefficient, NTC). Μία πρόσθετη, αλλά μικρότερη διαφορά στα δεδομένα του Πίνακα 16 παρατηρείται όταν η αρχική θερμοκρασία T<sub>o</sub> αλλάζει από τους 1100 K σε 1300 K, δηλαδή όταν η θερμοκρασία αναγνωρίζεται από το CSP Po και η αντίδραση 39f (η οποία διασπά το CH<sub>2</sub>O) ξεκινάει να συνεισφέρει στην  $τ_e$ .

	$\mathbf{T_0}\left[K ight]$	700		900		1.10	0	1.300	)	1.500	
	$\tau_e [s]$	$2.0 \times 10^{-4}$		$1.5 \times 10^{-5}$		$1.7 \times 1$	$0^{-5}$	$1.0 \times 10^{-10}$	$)^{-5}$	$3.1 \times 10$	-6
	TPI	455f:	44%	455f:	20%	436f:	40%	436f:	18%	39f:	33%
		459f:	26%	457f:	18%	149f:	16%	149f:	15%	148f:	15%
IPa		458f:	10%	456f:	-16%	149b:	-16%	149b:	-14%	431f:	-12%
Ω S		435f:	7%	447f:	10%	435f:	4%	39f:	12%	435f:	8%
∎°d		457f:	5%	443f:	-10%	19f:	3%	437f:	8%	437f:	6%
	Ро	$CH_3OCH_2O_2$ :	0.506	$CH_3OCH_2O_2$ :	0.656	$CH_3O_2$ :	0.461	CH <sub>3</sub> :	0.564	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> :	-0.866
		$HO_2CH_2OCHO$ :	0.304	$HO_2$ :	0.098	CH <sub>3</sub> :	0.358	$CH_2O$ :	0.209	$CH_2O$ :	0.595
		$O_2CH_2OCH_2O_2H$ :	0.110	$O_2CH_2OCH_2O_2H$ :	0.087	HO <sub>2</sub> :	0.086	T:	0.133	T:	0.553
		$HO_2$ :	0.079	$CH_3O_2$ :	0.086	$H_2O_2$ :	0.053	$CH_3OCH_3$ :	-0.124	CH <sub>3</sub> :	0.491
	$\tau_e [s]$	$1.9  imes 10^{-4}$		$8.9 \times 10^{-6}$		$9.0 \times 1$	$0^{-6}$	$4.9 \times 10$	)-6	$1.7 \times 10$	-6
-	ΤΡΙ	455f:	45%	455f:	26%	436f:	38%	436f:	24%	39f:	31%
		459f:	28%	457f:	18%	149f:	10%	149f:	18%	437f:	11%
ŋ		458f:	10%	456f:	-16%	149b:	-10%	149b:	-18%	148f:	11%
AP		435f:	8%	458f:	6%	435f:	5%	39f:	8%	435f:	9%
°=5				447f:	6%	447f:	4%	437f:	6%	431f:	-9%
<u>a</u>				443f:	-6%	457f:	4%	435f:	5%	147f:	6%
	Ро	$CH_3OCH_2O_2$ :	0.49	$CH_3OCH_2O_2$ :	0.69	$CH_3O_2$ :	0.53	$CH_3$ :	0.56	$CH_3OCH_3$ :	-0.54
		$HO_2CH_2OCHO$ :	0.31	$O_2CH_2OCH_2O_2H$ :	0.12	$CH_3$ :	0.25	$CH_2O$ :	0.15	$CH_3$ :	0.49
		$O_2CH_2OCH_2O_2H$ :	0.11	$HO_2$ :	0.09	$HO_2$ :	0.10	$CH_3O_2$ :	0.12	$CH_2O$ :	0.49
		$HO_2$ :	0.09	$HO_2CH_2OCHO$ :	0.03	$H_2O_2$ :	0.05	$HO_2$ :	0.09	T:	0.35

Πίνακας 16: Οι μεγαλύτερες τιμές των TPI και Ρο της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας στο t=0 για p<sub>o</sub>=3 και 5 MPa και διάφορες T<sub>o</sub> στην περίπτωση στοιχειομετρικού μίγματος DME/αέρα.

Στην περίπτωση της EtOH, ο Πίνακας 17 δείχνει ότι τα δεδομένα TPI/Po είναι αρκετά όμοια και στις δέκα υπό μελέτη περιπτώσεις. Μικρές διαφορές εντοπίζονται όταν η αρχική θερμοκρασία T<sub>o</sub> μεταβάλλεται από 900 K σε 1100 K με την αντίδραση 371f να αντικαθίσταται από την αντίδραση 370f και όταν η αρχική θερμοκρασία T<sub>o</sub> μεταβάλλεται από 1300 K σε 1500 K με την αντίδραση 370f να αντικαθίσταται από την αντίδραση 1f. Τα κυριότερα είδη που αναγνωρίζονται από το CSP Po είναι ίδια σε όλες τις υπό μελέτη περιπτώσεις.

Με παρόμοιο τρόπο επιλέχτηκαν εικοσιτέσσερα (24) από τα εξήντα (60) διαφορετικά σετ αρχικών συνθηκών (όσον αφορά τη στοιχειομετρία *φ*, την αρχική πίεση p<sub>o</sub> και την αρχική θερμοκρασία T<sub>o</sub>). Καθένα από αυτά τα σετ σχετίζονταν με κάποια σημαντική αλλαγή στις τιμές των TPI/Po. Σε καθένα από αυτά τα σετ υπολογίστηκαν τα μεγαλύτερα Po της εκρηκτικής ιδιοτιμής σε όλο το μήκος του *εκρηκτικού σταδίου* και για τα δύο υπό μελέτη μίγματα. Στα Σχ. 19 και 20 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για δύο σετ αρχικών συνθηκών *φ*, p<sub>o</sub> και T<sub>o</sub> σε στοιχειομετρικό μίγμα. Τα Σχήματα

	$\mathbf{T_0}\left[K\right]$	70	0	90	0	1.10	00	1.30	00	1.50	00
	$\tau_e [s]$	$2.7 \times 10^{-10}$	$10^{-2}$	$2.6 \times$	$10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-1}$	$10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-1}$	$10^{-6}$	$3.9 \times 10^{-10}$	$10^{-7}$
Pa	ΤΡΙ	369f:	31%	369f:	43%	369f:	50%	369f:	51%	369f:	42%
ü ⊼		19f:	31%	19f:	42%	19f:	44%	19f:	37%	19f:	23%
<b>ь</b> о		371f:	18%	371f:	3%	370f:	2%	370f:	3%	1f:	7%
	Ро	$HO_2$ :	0.54	$HO_2$ :	0.51	HO <sub>2</sub> :	0.53	HO <sub>2</sub> :	0.59	HO <sub>2</sub> :	0.62
		$H_2O_2$ :	0.33	$H_2O_2$ :	0.46	$H_2O_2$ :	0.45	$H_2O_2$ :	0.39	$H_2O_2$ :	0.31
	$\tau_e [s]$	$1.9 \times 10^{-1}$	$10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-1}$	$10^{-4}$	$8.4 \times 10^{-10}$	$10^{-6}$	$1.1 \times 1$	$10^{-6}$	$2.5 \times 1$	$10^{-7}$
IPa	ΤΡΙ	369f:	32%	369f:	43%	369f:	49%	369f:	52%	369f:	46%
ŝ		19f:	31%	19f:	42%	19f:	44%	19f:	38%	19f:	26%
=°d		371f:	17%	371f:	4%	370f:	2%	370f:	3%	1f:	6%
	Ро	HO <sub>2</sub> :	0.52	HO <sub>2</sub> :	0.51	HO <sub>2</sub> :	0.53	HO <sub>2</sub> :	0.58	HO <sub>2</sub> :	0.62
		$H_2O_2$ :	0.33	$H_2O_2$ :	0.45	$H_2O_2$ :	0.45	$H_2O_2$ :	0.40	$H_2O_2$ :	0.32

Πίνακας 17: Οι μεγαλύτερες τιμές TPI και Po της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας σε t=0 για p<sub>o</sub>=3 και 5 MPa και διάφορες T<sub>o</sub> στην περίπτωση στοιχειομετρικού μίγματος EtOH/αέρα.

αυτά προβάλουν τις μεγαλύτερες τιμές Ρο σε μίγματα DME/αέρα και EtOH/αέρα για τα εξής σετ παραμέτρων: Τ<sub>o</sub>=1100 K, p<sub>o</sub>=5 MPa και T<sub>o</sub>=700 K, p<sub>o</sub>=3 MPa. Μαζί με την εξέλιξη των Ρο προβάλεται και εξέλιξη της θερμοκρασίας, έτσι ώστε να υπογραμμισθεί η έκταση του *εκρηκτικού σταδίου*.

Στο Σχ. 19 φαίνεται ότι για το σετ αρχικών συνθηκών  $T_o$ =1100 K και  $p_o$ =5 MPa, στην περίπτωση του DME, τα είδη που έχουν την μεγαλύτερη τιμή Po κατά την εξέλιξη του *εκρηκτικού σταδίου* είναι τα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και CH<sub>2</sub>O ακολουθούμενα από τα CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> και CH<sub>3</sub>. Στην περίπτωση της EtOH, τα είδη που έχουν τις μεγαλύτερες τιμές Po είναι πρωτίστως το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ακολουθούμενο από το HO<sub>2</sub> και σε κάποια απόσταση από το CH<sub>3</sub>CHO.

Όπως φαίνεται όμως από το Σχ. 20, μία αρκετά διαφορετική εικόνα αναδύεται όταν χρησιμοποιείται το σετ αρχικών συνθηκών  $T_o$ =700 K και  $p_o$ =3 MPa. Στην περίπτωση του DME, τα είδη με τις μεγαλύτερες τιμές Po είναι τα CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCHO και O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H, δηλαδή τελείως διαφορετικά από τα είδη που είχαν τις μεγαλύτερες τιμές Po στην περίπτωση του Σχ. 19. Αντίθετα, στην περίπτωση της EtOH, τα είδη που αναγνωρίζονται είναι το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και το CH<sub>3</sub>CHO, ακολουθούμενο από τα HO<sub>2</sub> και CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H, δηλαδή τα ίδια είδη που αναγνωρίστηκαν από το CSP Po στην περίπτωση του Σχ. 19 με μόνη διαφορά την επιπρόσθετη αναγνώριση του CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H.

Οι διαφορές στα σετ των ειδών με τις μεγαλύτερες τιμές Ρο στην περίπτωση του DME είναι λογικές, δεδομένης της διαφορετικής χημείας που σχετίζεται με τη δημιουργία της  $\tau_e$  και κατ' επέκταση του t<sub>ign</sub>. Όπως αποδείχθηκε στο προηγούμενο Κεφ. 4, οι αντιδράσεις που παράγουν την



Σχήμα 19: Οι μεγαλύτερες τιμές Ρο της γρηγορότερης εκρηκτικής συνιστώσας κατά τη διάρκεια του εκρηκτικού σταδίου μιγμάτων DME/αέρα (αριστερά) και EtOH/αέρα (δεξιά), μαζί με την εξέλιξη της θερμοκρασίας. Τ<sub>o</sub>=1100 K, p<sub>o</sub>=5 MPa,  $\phi = 1$ .



Σχήμα 20: Οι μεγαλύτερες τιμές Ρο της γρηγορότερης εκρηκτικής συνιστώσας κατά τη διάρκεια του εκρηκτικού σταδίου μιγμάτων DME/αέρα (αριστερά) και EtOH/αέρα (δεξιά) μαζί με την εξέλιξη της θερμοκρασίας. Τ<sub>o</sub>=700 K, p<sub>o</sub>=3 MPa,  $\phi = 1$ .

*τ*<sub>e</sub> στην περιοχή χημικής διαφυγής του *εκρηκτικού σταδίου* μεταβάλλονται δραστικά στην περιοχή 1000 K < T<sub>o</sub> < 1100 K. Αυτή η διαφορά έγκειται στην σχετική σημασία ανάμεσα στην εσωτερική και εξωτερική αφαίρεση ατόμων υδρογόνου Η, που συμβαίνει με την αύξηση της θερμοκρασίας [98]. Αντίθετα, στην περίπτωση της EtOH δε συμβαίνει τέτοια αλλαγή, οπότε η ομοιότητα μεταξύ των ειδών που έχουν τις μεγαλύτερες τιμές του CSP Po που παρουσιάστηκε στα Σχ. 19 και 20 είναι λογική.

Στην ιδανική περίπτωση θα αναγνωρίζονταν ως πρόσθετα είδη τα οποία είναι σταθερά, έτσι ώστε να είναι πρακτικά εφικτό να προστεθούν στο αρχικό μίγμα. Επιπρόσθετα, θα επιλέγονταν είδη που σχετίζονται με μεγάλες τιμές του CSP Po, έτσι ώστε να έχουν άμεσο αντίκτυπο στις αντιδράσεις που καθορίζουν το χρόνο ανάφλεξης t<sub>ign</sub>. Σε αυτή την περίπτωση ο αντίκτυπος έχει εγγυημένο αποτέλεσμα, καθώς αυτά τα είδη είναι αντιδρώντα στις αντιδράσεις που παράγουν τη γρηγορότερη

Πίνακας 18: Οι χρόνοι ανάφλεξης t<sub>ign</sub> [s] στις περιπτώσεις χωρίς κάποιο πρόσθετο και στις περιπτώσεις όπου ένα πρόσθετο είναι παρόν στο αρχικό μίγμα (φ=1). Οι έντονοι χαρακτήρες υποδηλώνουν σταθερά είδη και οι υπογραμμίσεις υποδεικνύουν είδη τα οποία είχαν μεγάλη τιμή του CSP Pointer στις περισσότερες από τις εικοσιτέσσερις περιπτώσεις που θεωρήθηκαν για την μελέτη των πρόσθετων.

	Т <sub>о</sub> =1100 К,	p <sub>o</sub> =5 MPa		Т <sub>о</sub> =700 К, р <sub>о</sub> =3 МРа				
DME/air		EtOH/air		DME	E/air	EtOH/air		
$H_2O_2$	2.248E-05	$CH_3O_2H$	9.820E-06	$CH_3O_2$	1.764E-04	$CH_3O_2H$	1.145E-02	
$CH_3O_2$	3.355E-05	$CH_3O_2$	2.496E-05	$\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2$	1.927E-03	$HO_2$	1.389E-02	
$CH_2O$	1.028E-04	$H_2O_2$	2.549E-05	No Additive	3.055E-03	$CH_3O_2$	2.275E-02	
$CH_3CHO$	1.085E-04	$HO_2$	2.556E-05	$C_2H_6$	3.302E-03	CH <sub>3</sub> CHO	6.797E-02	
No Additive	1.306E-04	$CH_3CHO$	9.226E-05	CH <sub>3</sub> CHO	3.798E-03	$\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2$	2.399E-01	
$C_2H_6$	1.414E-04	No Additive	1.131E-04	$\mathbf{CH}_2\mathbf{O}$	4.054E-03	No Additive	6.655E-01	

εκρηκτική χρονοκλίμακα  $au_e$  κι έχουν μεγάλες τιμές Ρο στις περιπτώσεις του DME ή της EtOH χωρίς πρόσθετα. Ωστόσο, μπορούν να επιλεγούν και είδη τα οποία όταν προστίθενται στο αρχικό μίγμα, εισάγουν νέες αντιδράσεις στο σετ των αντιδράσεων που καθορίζουν το χρόνο ανάφλεξης t<sub>ian</sub>. Προφανώς, τέτοια είδη δεν είναι δυνατό να αναγνωριστούν από το CSP Ρο όταν μελετάται το καθαρό μίγμα (δηλαδή χωρίς πρόσθετα). Συνεπώς, η επιλογή των πρόσθετων προχώρησε ως ακολούθως. Στην περίπτωση του DME επιλέχθησαν τα σταθερά είδη H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και CH<sub>2</sub>O και το ασταθές CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, καθώς είχαν μεγάλες τιμές του CSP Po στις περισσότερες περιπτώσεις. Επιπρόσθετα, επελέγη το σταθερό είδος CH<sub>3</sub>CHO, παρόλο που είχε πολύ μικρή τιμή Po, δεδομένου ότι είχε μεγάλη τιμή Ρο στην περίπτωση της ΕtOH. Στην περίπτωση της ΕtOH επελέγησαν τα σταθερά είδη  $m H_2O_2$  και CH $_3$ CHO και τα ασταθή HO $_2$  και CH $_3O_2$ Η καθώς είχαν μεγάλες τιμές Po στις περισσότερες περιπτώσεις. Επιπρόσθετα, επελέγη το ασταθές CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> παρόλο που είχε πολύ μικρή τιμή Po, δεδομένου ότι είχε μεγάλη τιμή Ρο στην περίπτωση του DME. Τέλος, διερευνήθηκε ο αντίκτυπος των σταθερών ενδιάμεσων  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  και  $C_2H_6$  και στις δύο περιπτώσεις μιγμάτων. Η μελέτη αυτή έδειξε ότι μόνο το C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> στην περίπτωση του DME είχε σημαντική επιρροή στο χρόνο ανάφλεξης t<sub>ign</sub> και συνεπώς επελέγη ως πρόσθετο. Συνοπτικά, τα πρόσθετα που ελήφθησαν υπόψη στην περίπτωση του μίγματος DME/αέρας ήταν τα εξής πέντε είδη:

•  $H_2O_2$ ,  $CH_3CHO$ ,  $CH_3O_2$ ,  $CH_2O$ ,  $C_2H_6$ 

και στην περίπτωση του μίγματος EtOH/αέρας τα εξής πέντε είδη:

•  $\underline{H}_2\underline{O}_2$ ,  $\underline{CH}_3CHO$ ,  $CH_3O_2$ ,  $\underline{HO}_2$ ,  $\underline{CH}_3O_2H$ 

όπου οι έντονοι χαρακτήρες υποδηλώνουν σταθερά είδη και η υπογράμμιση υποδηλώνει είδη τα οποία είχαν μεγάλες τιμές Ρο στις περισσότερες από τις 24 περιπτώσεις που μελετήθηκαν για την επιλογή των πέντε πρόσθετων. Η επίδραση της πρόσθεσης στο αρχικό μίγμα σε ποσοστό 10% μοριακού κλάσματος του καυσίμου, καθενός από τα επιλεγέντα πρόσθετα, μελετήθηκε για τα δύο σετ αρχικών συνθηκών που παρουσιάζονται στα Σχ. 19 και 20. Οι τιμές των χρόνων ανάφλεξης t<sub>ign</sub> που υπολογίστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 18 για τα μίγματα DME/αέρας και EtOH/αέρας και συγκρίνονται με τις περιπτώσεις των αρχικών μιγμάτων χωρίς πρόσθετα.

Θεωρώντας πρώτα την περίπτωση όπου T<sub>o</sub>=1100 K και p<sub>o</sub>=5 MPa (βλ. Σχ. 19), ο Πίνακας 18 δείχνει ότι στην περίπτωση του μίγματος DME/αέρας, τα είδη με μεγάλες τιμές Po, δηλαδή τα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> και CH<sub>2</sub>O έχουν πιο ισχυρή επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης t<sub>ign</sub> έναντι των υπολοίπων που έχουν μικρές τιμές Po, δηλαδή τα CH<sub>3</sub>CHO και C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Με εξαίρεση το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> που έχει μικρή τιμή Po, αυτό ισχύει και για την περίπτωση της EtOH. Δηλαδή τα είδη με μεγάλες τιμές Po, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και HO<sub>2</sub> έχουν ισχυρότερη επίδραση απ' ότι έχει το CH<sub>3</sub>CHO, το οποίο όπως φαίνεται στο Σχ. 19 έχει πολύ μικρή τιμή Po. Τα ευρήματα αυτά οδηγούν στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- i) Ένα είδος με μεγάλη τιμή Ρο όταν δρα ως πρόσθετο στο αρχικό μίγμα, θα έχει σίγουρα υπολογίσιμη επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης  $t_{ign}$ . Ωστόσο, αυτός ο αντίκτυπος δεν είναι ανάλογος με τη σχετική τιμή Ρο και/ή τη διάρκεια εντός του *εκρηκτικού σταδίου* κατά την οποία έχει σημαντική τιμή Po. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 18 για  $T_o$ =1100 K και  $p_o$ =5 MPa, ένα τυπικό τέτοιου είδους παράδειγμα αποτελεί το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> στην περίπτωση του DME. Όπως φαίνεται στο Σχ. 19, το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> έχει μεγάλη τιμή Po κατά τη διάρκεια ενός πολύ μικρότερου διστήματος του *εκρηκτικού σταδίου* σε σχέση με το CH<sub>2</sub>O. Παρόλ' αυτά, η επίδραση του CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> στο χρόνο ανάφλεξης  $t_{ign}$  είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ότι η επίδραση του CH<sub>2</sub>O. Το χαρακτηριστικό αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι το CSP Pointer της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας μετράει τη σχέση ενός είδους τόσο με την χρονοκλίμακα  $τ_e$  όσο και με το πλάτος  $f^e$  της συνιστώσας αυτής [40]. Σχετίζεται επιπλέον, με το βαθμό με τον οποίο το πρόσθετο μεταβάλλει τη χημεία που παράγει την  $τ_e$ . Αναμφισβήτητο γεγονός πάντως είναι ότι ένα είδος με μεγάλη τιμή Po, όταν προστίθεται στο αρχικό μίγμα θα έχει πάντα υπολογίσιμη επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης τ<sub>ign</sub>.
- ii) Ένα είδος με μικρή τιμή Ρο μπορεί να έχει μικρή ή μεγάλη επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης  $t_{ign}$  ανάλογα με το έαν μεταβάλλεται αρκετά το σετ των αντιδράσεων που παράγουν την  $\tau_e$ . Αναφορικά με τον Πίνακα 19 για την περίπτωση  $T_o$ =1100 K και  $p_o$ =5 MPa, τυπικά παραδείγματα ειδών με χαμηλές τιμές Ρο τα οποία έχουν μικρή επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης είναι τα CH<sub>3</sub>CHO και C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> για την περίπτωση του DME και το CH<sub>3</sub>CHO για την περίπτωση της EtOH. Τυπικό παράδειγμα είδους με μικρή τιμή Ρο το οποίο έχει μεγάλη επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης είναι το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> στην περίπτωση της EtOH. Προφανώς, οι συνθήκες στις οποίες ένα είδος με μικρή

τιμή Ρο έχει υπολογίσιμη επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης t<sub>iqn</sub>, απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση.

Σχετικά με τα αποτελέσματα για την περίπτωση T<sub>o</sub>=700 K και p<sub>o</sub>=3 MPa, στο Σχ. 20 φαίνεται ότι κανένα από τα τρία είδη με μεγάλες τιμές Ρο στην περίπτωση του DME, δεν περιλαμβάνεται μεταξύ των επιλεχθέντων πρόσθετων, ενώ και τα τέσσερα είδη στην περίπτωση της EtOH, περιλαμβάνονται στα πέντε επιλεχθέντα πρόσθετα. Τα αποτελέσματα που αναφέρονται στον Πίνακα 18 είναι λίγο πολύ σε συμφωνία με τη σχέση των πέντε επιλεχθέντων πρόσθετων με τα είδη με τις μεγαλύτερες τιμές Po, σε καθεμία από τις περιπτώσεις των μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα, που μελετούνται εδώ. Πιο συγκεκριμένα, ο Πίνακας 18 υποδηλώνει ότι στην περίπτωση του DME τέσσερα από τα επιλεχθέντα πρόσθετα ( $H_2O_2$ ,  $CH_3CHO$ ,  $CH_2O$  και  $C_2H_6$ ) έχουν μικρό αντίκτυπο στο χρόνο ανάφλεξης  $t_{iqn}$  και αμελητέες τιμές Po (Σχ. 20), ενώ μόνο το πέμπτο πρόσθετο (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) έχει σημαντική επίδραση (αλλά επίσης μικρή τιμή Ρο στην περίπτωση του "καθαρού" μίγματος). Από την άλλη πλευρά, ο Πίνακας 18 φανερώνει ότι στην περίπτωση της EtOH τα τέσσερα πρόσθετα  $H_2O_2$ , CH<sub>3</sub>CHO, HO<sub>2</sub> και CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H, τα οποία σύμφωνα με το Σχ. 20 έχουν μεγάλη τιμή Po, έχουν μεγάλη επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης t<sub>ian</sub>. Μία ισχυρή επίδραση καταγράφεται επίσης στην περίπτωση πρόσθεσης του CH3O2 το οποίο έχει μικρή τιμή Ρο. Όπως και προηγουμένως, στις περιπτώσεις όπου ένα συγκεκριμένο είδος έχει μικρή τιμή Ρο, είτε δεν έχει καθόλου επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης t<sub>ign</sub> είτε έχει μικρή επίδραση όταν προστίθεται στο αρχικό μίγμα.

	No additives								
Po:			HO <sub>2</sub> (0.53) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.45)						
TPI:	369f	(49%)	$EtOH + HO_2 \to sC_2H_4OH + H_2O_2$						
	19f	(44%)	$H_2O_2$ (+M) $\rightarrow$ OH + OH (+M)						
	CH <sub>3</sub> CHO (10% molar)								
Po:			HO <sub>2</sub> (0.50) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.40)						
TPI:	369f	(33%)	$EtOH + HO_2 \to sC_2H_4OH + H_2O_2$						
	19f	(32%)	$H_2O_2$ (+M) $\rightarrow$ OH + OH (+M)						
	252f	(7%)	$\text{CH}_3\text{CHO} \textbf{+} \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} \textbf{+} \text{H}_2\text{O}_2$						
			<b>CH</b> <sub>3</sub> <b>O</b> <sub>2</sub> (10% molar)						
Po:	T (1.74)	) CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2 (-1.50) EtOH (-0.52) CH <sub>3</sub> CHO (0.37) CH <sub>2</sub> O (0.28)						
TPI:	149b	(41%)	$CH_3 + O_2 \ (+M) \gets CH_3 O_2 \ (+M)$						
	159f	(-12%)	$CH_3O_2 \textbf{+} OH \to CH_3OH \textbf{+} O_2$						
	366f	(11%)	$EtOH \textbf{+} OH \rightarrow sC_2H_4OH \textbf{+} H_2O$						

Πίνακας 19: Μίγμα EtOH/αέρας: Δεδομένα TPI/Po σε t = 0 s;  $\phi = 1$ , T<sub>o</sub>=1100 K και p<sub>o</sub>=5 MPa.

Με σκοπό να διερευνηθεί η διπλή συμπεριφορά των ειδών με μικρή τιμή Ρο, θα εξεταστεί πιο λεπτομερώς μία ενδεικτική περίπτωση, εν προκειμένω η περίπτωση της EtOH για  $\phi = 1$  με αρ-

χικές συνθήκες T<sub>o</sub>=1100 K και p<sub>o</sub>=5 MPa. Το Σχ. 19 δείχνει ότι τα είδη CH<sub>3</sub>CHO και CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> δεν έχουν μεγάλες τιμές Po στη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα στην περίπτωση αυτή, ενώ ο Πίνακας 18 δείχνει ότι το CH<sub>3</sub>CHO έχει μικρό αντίκτυπο στο χρόνο ανάφλεξης t<sub>ign</sub> όταν είναι παρόν σαν πρόσθετο στο αρχικό μίγμα και από την άλλη πλευρά το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> έχει μεγάλο αντίκτυπο. Μία εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς παρέχεται στη βάση των αποτελεσμάτων TPI/Po στον Πίνακα 19 για την περίπτωση όπου δεν υπάρχει κάποιο πρόσθετο και για τις περιπτώσεις όπου τα CH<sub>3</sub>CHO και CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> προστίθενται στο αρχικό μίγμα.

Συγκρίνοντας αρχικά τα δεδομένα ΤΡΙ/Ρο της αρχικής περίπτωσης (χωρίς πρόσθετα) με την περίπτωση στην οποία το CH<sub>3</sub>CHO χρησιμοποιείται ως πρόσθετο, ο Πίνακας 19 δείχνει ότι (i) οι μεταβλητές με μεγάλες τιμές Po είναι ίδιες (HO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και (ii) οι αντιδράσεις που συνεισφέρουν περισσότερο στη δημιουργία της  $\tau_e$  είναι επίσης οι ίδιες (369f και 19f). Αντίθετα, η σύγκριση των δεδομένων ΤΡΙ/Ρο στον Πίνακα 19 μεταξύ της αρχικής περίπτωσης (χωρίς πρόσθετα) και της περίπτωσης που χρησιμοποιείται το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ως πρόσθετο φανερώνει ότι τόσο οι μεταβλητές με τις μεγαλύτερες τιμές Ρο όσο και οι αντιδράσεις που ευθύνονται για τη δημιουργία της  $\tau_e$  είναι εντελώς διαφορετικές. Είναι φανερό ότι η κυρίαρχη χημεία στην αρχή της διεργασίας αυτανάφλεξης είναι εντελώς διαφορετική. Πιο συγκεκριμένα, η μόνη διαφορά που σχετίζεται με την εισαγωγή του CH<sub>3</sub>CHO στο αρχικό μίγμα είναι η μικρή συνεισφορά της αντίδρασης 252f (η οποία καταναλώνει το πρόσθετο) στη δημιουργία της  $au_e$  μαζί με τη συνεισφορά των αντιδράσεων 369f και 19f, οι οποίες ήταν οι μοναδικές κύριες αντιδράσεις συνεισφοράς στην αρχική περίπτωση. Από την άλλη πλευρά, η παρουσία του CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> στο αρχικό μίγμα υπερσκιάζει τελείως τη δράση των αντιδράσεων 369f και 19f στη δημιουργία της  $au_e$ , καθώς τις αντικαθιστά με τις αντιδράσεις 149b, 159f και 366, εκ των οποίων οι δύο πρώτες μάλιστα καταναλώνουν το πρόσθετο. Αυτό που είναι ενδεικτικό των σημαντικών αλλαγών που εισάγονται από την παρουσία του CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> είναι το γεγονός ότι η μεταβλητή η οποία έχει τη μεγαλύτερη τιμή Ρο στο t=0 είναι η θερμοκρασία. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η ανάπτυξη της περιοχής θερμικής διαφυγής ξεκινάει από την αρχή της διεργασίας και έχει ως αναμενόμενο αποτέλεσμα την δημιουργία ενός σημαντικά μειωμένου χρόνου ανάφλεξης [98, 99].

Συνοπτικά, τα αποτελέσματα στους Πίνακες 18 και 19, υποδηλώνουν ότι η παρουσία του CH<sub>3</sub>CHO στο αρχικό μίγμα EtOH/αέρα εισήγαγε αμελητέες αλλαγές στο t=0 s όσον αφορά τις αντιδράσεις οι οποίες παράγουν την  $\tau_e$ . Ως εκ τούτου, η εξέλιξη της διεργασίας δεν ήταν πολύ διαφορετική από την περίπτωση αναφοράς (χωρίς πρόσθετα) και ο χρόνος ανάφλεξης t<sub>ign</sub> δεν άλλαξε σημαντικά, όπως φαίνεται στον Πίνακα 18. Από την άλλη πλευρά, η παρουσία του CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> άλλαξε τελείως το σετ των αντιδράσεων που παράγουν την  $\tau_e$  στο t=0 s, άρα η εξέλιξη της διεργασίας αυτανάφλεξης διέφερε σημαντικά από την περίπτωση αναφοράς και ο χρόνος ανάφλεξης ήταν περίπου πέντε φορές μικρότερος. Όπως είναι φανερό, στην περίπτωση όπου υπάρχει μικρός αντίκτυπος στο χρόνο

ανάφλεξης t<sub>ign</sub>, η παρουσία ενός είδους με μικρό Ρο δεν αλλάζει το σετ των αντιδράσεων που συνεισφέρουν στη δημιουργία της τ<sub>e</sub>. Όμως, στην περίπτωση όπου προκαλείται μεγάλη επίδραση, το πρόσθετο μεταβάλλει σημαντικά αυτό το σετ των αντιδράσεων.

#### 5.3 Η επίδραση των πρόσθετων στο χρόνο ανάφλεξης

Τα αποτελέσματα στους Πίνακες 18 και 19 επεκτείνονται σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών, όπως φαίνεται στα Σχ. 21 και 22. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχ. 21 παρουσιάζεται η επίδραση επιλεγμένων πρόσθετων στο χρόνο ανάφλεξης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας για την περίπτωση του DME. Κάθε γραμμή των επιμέρους σχημάτων ανταποκρίνεται σε μία σταθερή τιμή της στοιχειομετρίας, ενώ κάθε στήλη ανταποκρίνεται σε μία σταθερή τιμή αρχικής πίεσης. Σε κάθε επιμέρους σχήμα παρουσιάζεται το ποσοστό μείωσης/αύξησης του χρόνου ανάφλεξης που προκαλείται από την εισαγωγή στο μίγμα 10% κάποιου πρόσθετου επί του συνολικού μίγματος καυσίμου σε συνάρτηση με την αρχική θερμοκρασία. Μία πρώτη παρατήρηση που μπορεί να γίνει σχετίζεται με το ότι η επίδραση της πίεσης και της στοιχειομετρίας φαίνεται να είναι αμελητέα, συνεπώς η μελέτη θα επικεντρωθεί στην επιλογή του πρόσθετου και της αρχικής θερμοκρασίας.

Σημειώνεται ότι το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> έχουν το δραστικότερο αποτέλεσμα όσον αφορά τη μείωση του χρόνου ανάφλεξης στην περίπτωση του μίγματος DME/αέρας. Υπενθυμίζεται ότι στις ενδιάμεσες αρχικές θερμοκρασίες το CH $_3$ O $_2$  επιδεικνύει μεγάλες τιμές Ρο στο αρχικό στάδιο της διεργασίας αυτανάφλεξης στην περίπτωση αναφοράς (δηλαδή χωρίς πρόσθετα) (βλ. Πίνακες 16 και 18). Η επίδραση του CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> μπορεί να γίνει εντυπωσιακή σε πολύ χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες, όπου μπορεί να προκαλέσει περισσότερο από 75% μείωση στο χρόνο ανάφλεξης (μία σχετική περίπτωση παρουσιάζεται στον Πίνακα 18). Αυτή η επίδραση μειώνεται μονοτονικά καθώς η αρχική θερμοκρασία αυξάνεται και για αρχική θερμοκρασία 1500 Κ μία 10% πρόσθεση του  $\mathsf{CH}_3\mathsf{O}_2$ επιφέρει μείωση του χρόνου ανάφλεξης της τάξης του 20%. Η ισχυρή επίδραση του CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> στο χρόνο ανάφλεξης είναι συμβατή με τη δράση της αντίδρασης διακλάδωσης αλυσίδας CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> +  $CH_3O_2 \rightarrow CH_3OCH_2 + OH + CH_3O$ , η οποία παρέχει ρίζες OH και έχει σημειωθεί η σημασία της στα [76, 100]. Η εν λόγω αντίδραση δεν συμπεριλήφθη στο μηχανισμό χημικής κινητικής που αναλύθηκε, ωστόσο, δεδομένου του κεντρικού ρόλου που φαίνεται να διαδραματίζει, η εισαγωγή της είναι μάλλον δικαιολογημένη. Αν και η επίδραση που φαίνεται να προκαλείται από το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> το οποίο έχει και μεγάλη τιμή Ρο, είναι σημαντική, η πρακτική του σημασία είναι αρκετά περιορισμένη καθώς το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> δεν είναι ένα σταθερό είδος το οποίο δύναται να εισαχθεί σε πρακτικά μίγματα. Ωστόσο, η εισαγωγή στο μίγμα του σταθερού  $\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2$  δύναται να έχει ένα αποτέλεσμα στο χρόνο ανάφλεξης το οποίο να είναι τουλάχιστον το ίδιο δραστικό με το αντίστοιχο του  $CH_3O_2$ . Πιο συγκεκριμένα, εισαγωγή 10%  $H_2O_2$  (το οποίο έχει μεγάλη τιμή Po, βλ. Πίνακες 16 και 18) σε συνδυασμό με μία αρχική



Σχήμα 21: Επί τις εκατό μεταβολή του χρόνου ανάφλεξης t<sub>ign</sub> σε διάφορες στοιχειομετρίες και αρχικές συνθήκες, ως αποτέλεσμα της πρόσθεσης ενός είδους (πέραν DME και O<sub>2</sub>) σε ποσότητα 10% επί του συνολικού καυσίμου. Συμπαγής (μαύρη) γραμμή: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Διακεκομμένη-διάστικτη (κόκκινη) γραμμή: CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>; Διακεκομμένη-διπλά διάστικτη (πράσινη) γραμμή: CH<sub>3</sub>CHO; Διακεκομμένη (μπλε) γραμμή: CH<sub>2</sub>O; Διάστικτη (μωβ) line: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

θερμοκρασία περί τους 1050-1100 K δύναται να οδηγήσει σε μείωση του χρόνου ανάφλεξης της τάξης του 75%. Σημειώνεται ότι αντίθετα με το  $CH_3O_2$  η επίδραση του  $H_2O_2$  δεν είναι μονοτονική και περιορίζεται σε χαμηλές (< 900 K) και υψηλές (> 1350 K) αρχικές θερμοκρασίες. Ωστόσο, ακόμα και σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες που έχουν ενδιαφέρον για την Καύση Χαμηλής Θερμοκρασίας (Low-Temperature-Combustion) (~ 900 K), η επίδραση από την πρόσθεση στο αρχικό μίγμα 10% του  $H_2O_2$  είναι σημαντική και μπορεί να προκαλέσει περίπου 50% μείωση στο χρόνο ανάφλεξης.

Η επίδραση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> υποδηλώνει τη δυνατότητα επηρεασμού του χρόνου ανάφλεξης με την εισαγωγή σχετικά απλών και σταθερών πρόσθετων στο αρχικό μίγμα καυσίμου. Ένα άλλο πρόσθετο που έχει μεγάλη τιμή Po στην περίπτωση του DME, είναι η φορμαλεδΰδη (CH<sub>2</sub>O), ένα μόριο του οποίου η σημασία στην καύση χαμηλής θερμοκρασίας έχει επανειλημμένα υποστηριχτεί ακόμα και για καύσιμα τα οποία δεν περιέχουν καθόλου οξυγόνο στο μόριό τους. Η επίδραση πρόσθεσης



Σχήμα 22: Επί τις εκατό μεταβολή του χρόνου ανάφλεξης t<sub>ign</sub> σε διάφορες στοιχειομετρίες και αρχικές συνθήκες ως αποτέλεσμα της πρόσθεσης ενός είδους (πέραν EtOH και O<sub>2</sub>) σε ποσότητα 10% επί του συνολικού καυσίμου. Συμπαγής (μαύρη) γραμμή: CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H; Διακεκομμένη-διάστικτη (κόκκινη) γραμμή: CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>; Διακεκομμένη-διπλά διάστικτη (πράσινη) γραμμή: HO<sub>2</sub>; Διακεκομμένη (μπλε) γραμμή: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Διάστικτη (μωβ) line: CH<sub>3</sub>CHO.

10% CH<sub>2</sub>O στο χρόνο ανάφλεξης έχει τα ακόλουθα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες (< 1000 K) η πρόσθεση 10% φορμαλδεΰδης στο αρχικό μίγμα προκαλεί αύξηση στο χρόνο ανάφλεξης η οποία δύναται να ξεπεράσει το 25% για αρχικές θερμοκρασίες στην περιοχή των 700 K. Όμως, καθώς η αρχική θερμοκρασία αυξάνεται, η αύξηση του χρόνου ανάφλεξης μειώνεται απότομα και σε αρχικές θερμοκρασίες στην περιοχή των 900-1000 K (με μία μικρή εξάρτηση από την στοιχειομετρία και την αρχική πίεση), η πρόσθεση 10% φορμαλδεΰδης αρχικές θερμοκρασίες στην περιοχή των 900-1000 K (με μία μικρή εξάρτηση από την στοιχειομετρία και την αρχική πίεση), η πρόσθεση 10% φορμαλδεΰδης φαίνεται ότι δεν έχει καμία επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης. Σε ακόμα μεγαλύτερες αρχικές θερμοκρασίες, η πρόσθεση φορμαλδεΰδης προκαλεί στην πραγματικότητα μείωση στο χρόνο ανάφλεξης, η οποία, μάλιστα, δύναται να είναι αρκετά υπολογίσιμη. Ειδικά σε χαμηλές αρχικές πιέσεις (1 MPa), η πρόσθεση 10% CH<sub>2</sub>O δύναται να προκαλέσει περισσότερο από 30% μείωση του χρόνου ανάφλεξης για αρχικές θερμοκρασίες στην περιοχή των 1100 K και σε κάθε περίπτωση η μείωση είναι πάντα της τάξης του 20-25%. Το παράδειγμα της CH<sub>2</sub>O τεκμηριώνει τη δυνατότητα χρησιμοποίησης πρό-

σθετων τα οποία μπορούν να αυξάνουν ή να μειώνουν το χρόνο ανάφλεξης ανάλογα με τις αρχικές συνθήκες, χαρακτηριστικό το οποίο μπορεί να είναι ενδιαφέρον στη σχεδίαση νέων καυσίμων. Σημειώνεται ότι παρόμοια συμπεριφορά με την φορμαλδεΰδη παρουσιάζει και η αμέσως μεγαλύτερη αλδεΰδη, δηλαδή η ακεταλδεΰδη (CH<sub>3</sub>CHO), η οποία αυξάνει το χρόνο ανάφλεξης στην περίπτωση του DME σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες και τον μειώνει σε υψηλές, αν και ομολογουμένως η εν λόγω επίδραση είναι πιο μικρή συγκριτικά με την φορμαλδεΰδη.

Η σχέση ανάμεσα στα είδη με μεγάλες τιμές Ρο κατά τη διάρκεια της ανάλυσης μίγματος DME/ αέρα και πρόσθετων τα οποία μπορούν να επηρεάσουν δραστικά το χρόνο ανάφλεξης μέσω της πρόσθεσής τους στο μίγμα, σίγουρα δεν είναι μία ευθεία και απλή διαδικασία. Όμως, είναι φανερό ότι η ανάλυση της δυναμικής δύναται να βοηθήσει στην επιλογή των πρόσθετων. Το γεγονός αυτό τεκμηριώνεται περαιτέρω με τη μελέτη της επίδρασης από την πρόσθεση 10% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, δηλαδή ενός καυσίμου το οποίο έχει μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη από το DME και δεν εμφανίζει καθόλου NTC συμπεριφορά. Κάποιος μπορεί να σκεφτεί ότι λόγω αυτών των δύο χαρακτηριστικών η πρόσθεση τους C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> θα πρέπει να επηρεάσει το χρόνο ανάφλεξης. Ωστόσο, τα αποτελέσματα στο  $\Sigma_{\chi}$ . 21 δείχνουν ότι δε συμβαίνει κάτι τέτοιο κι ότι η επίδραση από την πρόσθεση C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> είναι στις περισσότερες περιπτώσεις ασήμαντη. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση το γεγονός ότι το C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> δεν έχει μεγάλη τιμή Ρο σε κανένα σημείο στην ανάφλεξη μίγματος DME/αέρα.

Η σύγκριση των ευρημάτων από τη μελέτη του DME έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον εάν γίνει σε σχέση με τα αντίστοιχα ευρήματα στην περίπτωση της EtOH τα οποία παρουσιάζονται στο Σχ. 22. Ομοίως με την περίπτωση του DME, η επίδραση της αρχικής πίεσης και της στοιχειομετρίας είναι πολύ ήπια, οπότε η μεταβολή του χρόνου ανάφλεξης καθορίζεται κυρίως από την αρχική θερμοκρασία. Συνεπώς, οι ακόλουθες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν. Αν και το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> δεν έχει μεγάλες τιμές Po, στην περίπτωση αναφοράς της EtOH (χωρίς πρόσθετα), η επίδραση από την πρόσθεσή του είναι ακόμα μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στην περίπτωση του DME. Στην πραγματικότητα, για αρχικές θερμοκρασίες μικρότερες από 1000 K φαίνεται ότι η πρόσθεση του CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> σε ποσοστό 10% σχεδόν μηδενίζει το χρόνο ανάφλεξης! Αυτό ισχύει επίσης για το CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H, το οποίο φαίνεται ότι προκαλεί και τη μεγαλύτερη μείωση στο χρόνο ανάφλεξης. Οι αιτίες που προκαλούν αυτή τη συμπεριφορά συζητήθηκαν προηγουμένως σε σχέση με τα αποτελέσματα του Πίνακα 18.

Φυσικά, ομοίως με την περίπτωση του DME, η μελέτη πρόσθεσης των δύο αυτών ειδών είναι περιορισμένης σημασίας, καθώς αυτά τα είδη είναι ασταθή. Όμως, και πάλι ομοίως με την περίπτωση του DME, η πρόσθεση 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στο αρχικό μίγμα EtOH/αέρα φαίνεται ότι μειώνει σημαντικά το χρόνο ανάφλεξης. Μείωση περίπου 75% επιτυγχνάνεται για αρχικές θερμοκρασίες της τάξης των 1100 K και ομοίως με την περίπτωση του DME η επίδραση είναι μη μονοτονική με την μείωση του χρόνου ανάφλεξης να ελαττώνεται για υψηλότερες και χαμηλότερες αρχικές θερμοκρασίες. Σε κάθε περίπτωση, η μείωση είναι παντού μεγαλύτερη από 50%. Σημειώνεται ότι το  $H_2O_2$ έχει μεγάλη τιμή Po στην ανάλυση της δυναμικής αυτανάφλεξης μίγματος EtOH/αέρα, η οποία κυριαρχείται από χημεία υδρογόνου ακόμα και στα πρώιμα στάδια της διεργασίας, όπως φαίνεται στον Πίνακα 16 (βλ. Πίνακες 18 και 19). Η πρόσθεση του HO<sub>2</sub>, το οποίο έχει επίσης μεγάλη τιμή Po, μειώνει επίσης, δραστικά το χρόνο ανάφλεξης (κατά 75% ή ακόμα και περισσότερο για αρχικές θερμοκρασίες μικρότερες από 1100 K), αλλά όπως ήδη προαναφέρθηκε η πρόσθεση του HO<sub>2</sub> στο αρχικό μίγμα είναι πρακτικά αδύνατη.

Η επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης του μίγματος EtOH από τη πρόσθεση αλδεΰδης, όπως αυτή παρουσιάζεται στο Σχ. 22, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Πιο συγκεκριμένα, αντίθετα με το τι συμβαίνει στην περίπτωση του DME, η πρόσθεση φορμαλδεΰδης φαίνεται ότι έχει πολύ ήπιο, σχεδόν ασήμαντο αποτέλεσμα στο χρόνο ανάφλεξης του μίγματος EtOH/αέρα. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί εάν ληφθεί υπόψη ότι το CH $_2$ Ο είναι κρίσιμης σημασίας στην χημεία οξείδωσης χαμηλής θερμοκρασίας, εάν μάλιστα η εν λόγω διεργασία κυριαρχείται από είδη που περιέχουν άνθρακα, όπως δηλαδή γίνεται στην περίπτωση του DME, αλλά όχι της EtOH, γεγονός το οποίο τεκμηριώνεται από τα στοιχεία που περιέχονται στους Πίνακες 16 και 17. Υπενθυμίζεται επίσης, ότι το  $CH_2O$ δεν έχει μεγάλη τιμή Ρο στην περίπτωση του μίγματος EtOH/αέρας (βλ. Πίνακες 16, 18 και 19). Σημειώνεται ότι στα [100] και [76] η αντίδραση  $CH_2OCH_2OOH \rightarrow 2HCHO + OH$  προτάθηκε ότι είναι βασική αντίδραση που συνεισφέρει στην αντιδραστικότητα του συστήματος στην περιοχή αρνητικού συντελεστή θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η πρόσθεση του ΗCHO στην περίπτωση του DME έχει μεγάλη σημασία, κάτι το οποίο δεν ισχύει για την περίπτωση της EtOH. Σε αυτή την περίπτωση, αντίθετα με ότι θα περίμενε κανείς, η ακεταλδεΰδη (CH $_3$ CHO) έχει δραστικό αποτέλεσμα στο χρόνο ανάφλεξης, ειδικά σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες (μία ειδική σχετική περίπτωση συζητήθηκε λεπτομερώς σε συνδυασμό με τον Πίνακα 18). Στην πραγματικότητα, για αρχική θερμοκρασία 700 Κ, η πρόσθεση 10% ακεταλδεΰδης δύναται να μειώσει το χρόνο ανάφλεξης μέχρι και 90%, προσεγγίζοντας την επίδραση διαφόρων ριζών όπως CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H, και HO<sub>2</sub>, η πρόσθεση των οποίων στο μίγμα είναι μη πρακτική. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί εάν κάποιος αναλογιστεί ότι η ακεταλδεΰδη μπορεί να θεωρηθεί ως το προϊόν μερικής οξείδωσης της αιθανόλης. Στην πραγματικότητα, η αντίδραση:

$$CH_3CH_2OH + O_2 \to CH_3CHO + H_2O \tag{5.3.1}$$

με χρήση καταλύτη στους περίπου 900 Κ είναι ένας από τους παλαιότερους τρόπους για τη βιομηχανική παραγωγή της αιθανόλης. Λόγω της εισαγωγής μέσα στο μίγμα ενός προϊόντος μερικής οξείδωσης του αρχικού καυσίμου (το CH<sub>3</sub>CHO μπορεί να θεωρηθεί ως το είδος το οποίο έχει χάσει δύο άτομα Η συγκριτικά με την EtOH), είναι λογικό να αναμένεται ότι θα προκληθεί σημαντική επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης.

#### 5.4 Συμπεράσματα

Η ανάπτυξη πολύ γρήγορων χρονοκλιμάκων που σχετίζονται με αντιδράσεις οι οποίες τείνουν να οδηγήσουν την αυτανάφλεξη ομογενών συστημάτων σε ισορροπία, επιτρέπει την αναγνώριση των αντιδράσεων, η δράση των οποίων οδηγεί το σύστημα μακριά από την ισορροπία και χαρακτηρίζονται από πιο αργές χρονοκλίμακες. Η αργοριθμική μεθοδολογία μείωσης μοντέλων CSP μπορεί πολύ εύκολα να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλης κλίμακας μηχανισμούς χημικής κινητικής και να παρέχει όλα τα διαγνωστικά που απαιτούνται για την κατανόηση όλων των φυσικών διεργασιών που σχετίζονται με τις αντιδράσεις που οδηγούν το σύστημα σε ανάφλεξη.

Η επιτυχία της CSP βασίζεται στη δυνατότητα που παρέχει η χρήση της για διαχωρισμό του εφαπτόμενου χώρου σε αργό και γρήγορο υπόχωρο, δηλαδή τους υπόχωρους στους οποίους δρουν οι εξαντλημένες (γρήγορες) και οι ενεργές αντίστοιχα, χρονοκλίμακες. Η γρηγορότερη από τις εκρηκτικές χρονοκλίμακες που χαρακτηρίζουν την ανάφλεξη βρίσκεται ανάμεσα στις γρηγορότερες από τις αργές και σχετίζεται πλήρως με το χρόνο ανάφλεξης. Δεδομένου ότι υπάρχει η δυνατότητα να αναγνωριστούν οι αντιδράσεις οι οποίες παράγουν την εκρηκτική χρονοκλίμακα, είναι εφικτό να εκτιμηθεί η επιρροή (i) των στοιχειωδών αντιδράσεων και (ii) των αντιδρώντων τους στο χρόνο ανάφλεξης. Αυτού του είδους η ανάλυση είναι τοπικού χαρακτήρα, άρα στα σχετικά διαγνωστικά της CSP καταγράφονται οι διακυμάνσεις των επιρροών όλων των αντιδράσεων και των ειδών εντός του εκρηκτικού σταδίου. Τα συμπεράσματα που εξάγονται με τα εν λόγω διαγνωστικά είναι σε πλήρη συμφωνία με αυτά που έχουν εξαχθεί με παραδοσιακές μεθοδολογίες, όπως η ανάλυση ευαισθησίας, οι οποίες έχουν καθολικό κι όχι τοπικό χαρακτήρα [10, 11, 98].

Μία νέα χρήση αυτών των διαγνωστικών που θεμελιώθηκε είναι η δυνατότητα να αναγνωριστούν τα ενδιάμεσα είδη που σχετίζονται περισσότερο με τη χαρακτηριστική χρονοκλίμακα η οποία οδηγεί το σύστημα στην αυτανάφλεξη κι ως εκ τούτου να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα με σκοπό τον έλεγχο του χρόνου ανάφλεξης. Αυτό θεμελιώθηκε μέσω της θεώρησης ομογενούς αυτανάφλεξης μιγμάτων DME/αέρα και EtOH/αέρα σε ένα μεγάλο εύρος αρχικών συνθηκών, στοιχειομετρίας, πίεσης και θερμοκρασίας. Στην παρούσα ενότητα, εξετάστηκε η επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης από την πρόσθεση ενός αριθμού ενδιάμεσων σε ποσοστό 10% μοριακής συγκέντρωσης του καυσίμου. Τα πρόσθετα αυτά επιλέχηκαν βασικά μέσω δύο κριτηρίων. Το πρώτο κριτήριο είχε να κάνει με το ότι αυτά τα είδη σχετίζονταν σημαντικά με την γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα η οποία κυριαρχεί στην αργή δυναμική του συστήματος σε ένα μεγάλο εύρος αρχικών συνθηκών. Το δεύτερο κριτήριο αφορούσε στην ικανότητα αυτών των ειδών να αλλάζουν δραστικά τη χημεία της ανάφλεξης μετά την πρόσθεσή τους στο μίγμα. Μερικά από τα πρόσθετα που καθορίστηκαν με αυτόν τον τρόπο ήταν ρίζες και ως εκ τούτου η πρόσθεσή τους είναι πρακτικά ανέφικτη (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H, HO<sub>2</sub>). Όμως, από τη μελέτη προέκυψαν και σταθερά είδη τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για έλεγχο του χρόνου ανάφλεξης. Πιο συγκεκριμένα, η πρόσθεση H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> αποδείχθηκε ότι μειώνει δραστικά (δηλαδή για περισσότερο από 50%) το χρόνο ανάφλεξης τόσο για την περίπτωση μίγματος DME/αέρα όσο και για την περίπτωση EtOH/αέρας σε ένα μεγάλο εύρος αρχικών συνθηκών. Η πρόσθεση CH<sub>2</sub>O φάνηκε να αυξάνει το χρόνο ανάφλεξης στην περίπτωση μίγματος DME/αέρα για αρχικές θερμοκρασίες κάτω των 1000 K και να τον μειώνει για αρχικές θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1100 K. Η πρόσθεση CH<sub>2</sub>O δεν επηρεάζει ουσιαστικά την ανάφλεξη στην περίπτωση μίγματος EtOH/αέρα. Από την άλλη πλευρά, η πρόσθεση CH<sub>3</sub>CHO δεν επιδρά στο χρόνο ανάφλεξης στην περίπτωση μίγματος DME/αέρα, αλλά μπορεί να μειώσει σημαντικά (μέχρι 90%) το χρόνο ανάφλεξης σε μίγμα EtOH/αέρα για αρχικές θερμοκρασίες και του μειώσει σημαντικά (μέχρι 90%) το χρόνο ανάφλεξης στην περίπτωση μίγματος DME/αέρα σε μίγμα

# 6 Επίδραση της αραίωσης με H<sub>2</sub>O στη δυναμική της αυτανάφλεξης και στον σχηματισμό ρύπων NOx σε μίγματα CH<sub>4</sub>-αέρα

# 6.1 Εισαγωγή

Τα οξείδια του αζώτου αποτελούν ρύπους οι οποίοι ελέγχονται αυστηρά από την σχετική νομοθεσία καθώς συνεισφέρουν στη δημιουργία φωτοχημικού νέφους και όξινης βροχής, στη μείωση του όζοντος και στη θέρμανση του πλανήτη [101]. Δεν θα είναι υπερβολή εάν ειπωθεί ότι η ανάγκη για μείωση αυτών των ρύπων είναι μία από τις κινητήριες δυνάμεις στη σχεδίαση σύγχρονων μηχανών [102]. Το θέμα αυτό αποκτά μεγαλύτερη σημασία καθώς η καύση με καθαρό οξυγόνο (oxy-combustion) [103] και οξυγονούχα βιοκαύσιμα [104] αναδύονται ως σύγχρονες τεχνολογίες. Οι σχεδιαστές κινητήρων μελετούν εδώ και χρόνια με την παραγωγή οξειδίων του αζώτου, η συγκέντρωση των οποίων στα καυσαέρια είναι πολύ μεγαλύτερη από την προκύπτουσα με βάση υπολογισμούς ισορροπίας. Τα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν για παράδειγμα στο [105], υποδεικνύουν ότι ο σχηματισμός NO αυξάνεται με τη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της καύσης σε ένα κινητήτα diesel, ωστόσο, όταν η θερμοκρασία μειώνεται κατά την εκτόνωση, η συγκέντρωση των NO δεν ακολουθεί την ίδια πορεία μείωσης και παραμένει αρκετά κοντά στην ανώτατη τιμή της.

Αυτό υποδεικνύει τη σημασία λεπτομερούς κατανόησης της σχετικής δυναμικής του χημικού συστήματος για τη δημιουργία και τον έλεγχο των οξειδίων του αζώτου. Οι βασικές αρχές εξετάστηκαν στην κλασική δουλειά των Miller και Bowman [106] όπου αναγνωρίστηκαν διάφοροι μηχανισμοί δημιουργίας οξειδίων του αζώτου: θερμικός (thermal) μηχανισμός δημιουργίας NO (Zeldovich), ταχύς (prompt) μηχανισμός δημιουργίας NO (Fenimore), μηχανισμός NO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>O. Oι Bozzeli και Dean [107] αργότερα πρότειναν έναν πρόσθετο μηχανισμό δημιουργίας NOx στον οποίο το NNH διαδραματίζει σημαντικό ρόλο. Η χημεία αζώτου έχει ενσωματωθεί σε λεπτομερείς ή απλοποιημένους μηχανισμούς χημικής κινητικής (για παράδειγμα [104, 108, 109]) και σχετική έρευνα έχει οδηγήσει στον ακριβή καθορισμό εμπλεκόμενων σταθερών ρυθμών αντίδρασης (π.χ. [110]). Η σχετική σημασία των μηχανισμών δημιουργίας NOx μελετήθηκαν σε διάφορες διαμορφώσεις φλογών (για παράδειγμα [38, 111--113]) και γενικά καθιερώθηκε ότι ο θερμικός μηχανισμός NO είναι κυρίαρχος στην περίπτωση καύσης μίγματος φτωχού σε καύσιμο, με τον ταχύ (prompt) μηχανισμό NO να είναι περισσότερο σημαντικός σε μίγματα πλούσια σε καύσιμο ενώ οι υπόλοιποι μηχανισμοί γενικά παίζουν ένα λιγότερο σημαντικό ρόλο, αν και υπάρχουν πειραματικές ενδείξεις οι οποίες προτείνουν ότι σε υψηλές πιέσεις οι άλλοι τρεις μηχανισμοί μπορεί να είναι μη αμελητέοι [114].

Διάφορες τεχνολογίες περιορισμού των ΝΟχ που αναπτύσσονται σταθερά τα τελευταία χρό-



Σχήμα 23: Η εξέλιξη του χρόνου ανάφλεξης t<sub>ign</sub> για διάφορες αρχικές συνθήκες για μίγμα CH<sub>4</sub>/αέρα στο οποίο έχει προστεθεί 10% διαλύτης (H<sub>2</sub>O) (κατά μοριακό όγκο). Οι συμπαγείς γραμμές αντιπροσωπεύουν αποτελέσματα προσομοιώσεων από το λεπτομερή χημικό μηχανισμό [115], ενώ τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν πειραματικά αποτελέσματα σε διαμόρφωση καύσης shock tube. Το μαύρο χρώμα αντιπροσωπεύει p<sub>o</sub>=30 atm &  $\phi$ =2, το μπλε χρώμα αντιπροσωπεύει p<sub>o</sub>=11 atm &  $\phi$ =0.5.

νια παρουσιάζονται στην εργασία [106] και πιο πρόσφατα στην εργασία [116]. Η αραίωση με νερό είναι μια από τις πιο απλές και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες σχετικές τεχνολογίες. Οι επιπλοκές από την πρόσθεση νερού σε συστήματα καύσης έχουν μελετηθεί εκτενώς και τα θέματα που τέθηκαν στην πρώιμη δουλειά του Dryer [117] είναι ακόμα υπό συζήτηση. Ομοίως, με τις τεχνολογίες exhaust gas recirculation (EGR) στην αραίωση με νερό αναμένεται να υπάρξει μια θερμική επίδραση (αύξηση της μέσης ειδικής θερμοχωρητικότητας του μίγματος λόγω της υψηλής ειδικής θερμοχωρητικότητας του υδρατμού), δηλαδή να επιτευχθεί μείωση της θερμοκρασίας έτσι ώστε η δημιουργία ΝΟχ να μειωθεί. Όμως, η χημική επίδραση είναι επίσης ενδιαφέρουσα και σε αρκετές περιπτώσεις τα αποτελέσματα από σχετικές μελέτες δεν είναι σε συμφωνία μεταξύ τους. Για παράδειγμα, οι Le Cong και Dagaut μελέτησαν υπολογιστικά και πειραματικά τη δημιουργία NOx κατά την καύση υδρογόνου και μεθανίου. Συμπέραναν ότι η θερμική επίδραση είναι κυρίαρχη αφού είχαν εισάγει αριθμητικά το νερό στο πρόβλημα με το να επιδρά μόνο θερμικά αλλά να μην συνεισφέρει στη χημική αντίδραση [118]. Επιπλέον, η επίδραση της αραίωσης με νερό στο χρόνο ανάφλεξης είναι δύσκολο να διαχωριστεί στα πειραματικά δεδομένα στο [118], αλλά θα πρέπει να ειπωθεί ότι τα τα αποτελέσματα φαίνεται να υποδηλώνουν μία μείωση του χρόνου ανάφλεξης. Σε μία πιο πρόσφατη μελέτη, οι Donohoe et al. μελέτησαν την επίδραση της αραίωσης με νερό στην ανάφλεξη του υδρογόνου, του syngas και του φυσικού αερίου σε αυξημένες πιέσεις, πειραματικά (σε rapidcompression machine) και υπολογιστικά μέσω προσομοίωσης της χημικής κινητικής και ανάλυσης ευαισθησίας [115]. Η επίδραση των αντιδράσεων H + O<sub>2</sub> (+M)  $\leftrightarrow$  HO<sub>2</sub> (+M) και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (+H<sub>2</sub>O)  $\leftrightarrow$ 2OH (+H<sub>2</sub>O) εκτιμήθηκε με τη βοήθεια ανάλυσης ευαισθησίας και βρέθηκε ότι η πρώτη αντίδραση δεν έχει καμία επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης, ενώ η δεύτερη προκαλούσε μικρότερους χρόνους ανάφλεξης. Στην εν λόγω εργασία [115] πραγματοποιήθηκε επικύρωση των αριθμητικών αποτελεσμάτων από την αραίωση με H<sub>2</sub>O σε μίγμα CH<sub>4</sub>/αέρα με πειραματικά δεδομένα. Ενδεικτικά αποτελέσματα περιλαμβάνονται στο Σχ. 23 [115], όπου φαίνεται η μεγάλη ακρίβεια των αριθμητικών προσομοιώσεων σε σχέση με πειραματικά δεδομένα σε ένα μεγάλο εύρος αρχικών συνθηκών.



Σχήμα 24: Η εξέλιξη του χρόνου ανάφλεξης t<sub>ign</sub> για διάφορες αρχικές συνθήκες για μίγμα CH<sub>4</sub>/αέρα. Οι συμπαγείς γραμμές αντιπροσωπεύουν αποτελέσματα προσομοιώσεων από το λεπτομερή χημικό μηχανισμό [119], ενώ τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν πειραματικά αποτελέσματα (γεμάτα σύμβολα-Shock Tube (ST) και κενά σύμβολα-Rapid Compression Machine). Το μαύρο χρώμα αντιπροσωπεύει p<sub>o</sub>=10 atm, το κόκκινο χρώμα αντιπροσωπεύει p<sub>o</sub>=25 atm, το μπλε χρώμα αντιπροσωπεύει p<sub>o</sub>=44 atm.

Στην παρούσα μελέτη, τα εργαλεία της μεθόδου CSP χρησιμοποιούνται με σκοπό να μελετηθεί ένας από τους πιο απλούς μηχανισμούς περιορισμού δημιουργίας NOx, ο οποίος είναι πρόσθεση νερού στο μίγμα [102] για περίπτωση ισόχωρης ομογενής αυτανάφλεξης. Έτσι, μελετάται η επίδραση της αραίωσης με H<sub>2</sub>O στο (i) χρόνο ανάφλεξης και (ii) στις συνιστώσες του χημικού συστήματος οι οποίες σχετίζονται με τη δημιουργία NO. Η μεθοδολογία που αναπτύσσεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση και άλλων πιο προηγμένων μηχανισμών περιορισμού δημιουργίας NOx, όπως για παράδειγμα η επανάκαυση [120] και η έγχυση αμμωνίας και ουρίας.

Ο μηχανισμός χημικής κινητικής που θα χρησιμοποιηθεί αποτελείται από N=198 είδη, E=7 στοιχεία (Ο, Η, C, N, Ar, S και He) και K=1330 στοιχειώδεις αμφίδρομες αντιδράσεις [109]. Η εγκυρότητα του εν λόγω μηχανισμού έχει επικυροποιηθεί σε ένα μεγάλο εύρος αρχικών συνθηκών και διαμορφώσεων καύσης [119]. Στο Σχ. 24 [119] παρουσιάζεται η μεταβολή του χρόνου ανάφλεξης με τις διάφορες αρχικές συνθήκες (T<sub>o</sub>, p<sub>o</sub>, φ) συγκρίνοντας αριθμητικά (γραμμές) με πειραματικά (τετράγωνα) αποτελέσματα σε διαμόρφωση καύσης τύπου Shock Tube (ST) και Rapid Compression Machine (RCM). Όπως είναι φανερό, ο μηχανισμός που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη παρουσιάζει αρκετά μεγάλη ακρίβεια σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα.

#### 6.2 Οι καθολικές επιδράσεις της αραίωσης με H<sub>2</sub>O και N<sub>2</sub>

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η αραίωση με H<sub>2</sub>O (ατμό) μεταβάλλει τις θερμικές ιδιότητες μιγμάτων καυσίμου/αέρα, ενώ η χημική του επίδραση είναι μέτρια [115, 118]. Παρόμοια συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν και για άλλες αραιωτικές ουσίες, όπως π.χ. το N<sub>2</sub> [121]. Τα εν λόγω ευρήματα εκτιμώνται παρακάτω, υπολογίζοντας το χρόνο ανάφλεξης t<sub>ign</sub> και τις τελικές τιμές της θερμοκρασίας και των κλασμάτων μάζας των NO και N<sub>2</sub>O για διάφορες περιπτώσεις αραίωσης με H<sub>2</sub>O και N<sub>2</sub>, όταν  $\phi$ =0.8, p<sub>o</sub>=3 MPa και T<sub>o</sub>=800 K. Η X% αραίωση ορίζεται ως η επί τις εκατό μοριακή συγκέντρωση του καυσίμου που αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη στοιχειομετρία και η οποία αντικαθίσταται από το αραιωτικό μέσο.

Πίνακας 20: Αλλαγές στο χρόνο ανάφλεξης και οι τελικές τιμές της θερμοκρασίας και των κλασμάτων μάζας των NO και N<sub>2</sub>O για διάφορες περιπτώσεις αραίωσης με H<sub>2</sub>O ή N<sub>2</sub>, σε σχέση με τις τιμές χωρίς αραίωση.

	% t $_{ign}$	$% T_{final}$	% y $_{NO}$	$\%  y_{N_2O}$
0%	0.5869	2694.96	0.1339E-01	0.9404E-04
$10\% H_2O$	-2.96	-0.60	-2.84	-3.49
$20\% H_2O$	-5.58	-1.33	-6.27	-7.84
$30\% H_2O$	-7.97	-2.25	-10.45	-13.00
$40\% H_2O$	-10.01	-3.44	-15.68	-19.35
$50\% H_2O$	-11.84	-5.04	-22.40	-27.33
$60\% H_2O$	-12.95	-7.31	-31.34	-37.63
$10\% N_2$	0.83	-0.48	-1.57	-1.69
$20\% N_2$	1.72	-0.95	-3.73	-3.91
$30\% N_2$	2.84	-1.54	-6.50	-6.70
$40\% N_2$	4.32	-2.33	-9.93	-10.29
$50\% N_2$	6.42	-3.41	-14.56	-15.08
$60\% N_2$	9.54	-4.99	-21.06	-21.78

Τα ευρήματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 20 δείχνουν ότι η αραίωση με H<sub>2</sub>O (N<sub>2</sub>) δημιουργεί μικρότερο (μεγαλύτερο) χρόνο ανάφλεξης t<sub>ign</sub>, ενώ και τα δύο αραιωτικά μέσα καταλήγουν σε μειωμένες τελικές θερμοκρασίες και κλάσματα μάζας των NO και N<sub>2</sub>O. Σημειώνεται ότι η επίδραση του H<sub>2</sub>O είναι κατά κάποιο τρόπο μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του N<sub>2</sub> και ότι σχετικά μικρό ποσοστό μείωσης της τελικής θερμοκρασίας σχετίζεται με μεγαλύτερες μειώσεις των κλασμάτων μάζας των οξειδίων αζώτου. Η μεγαλύτερη επίδραση του H<sub>2</sub>O στη μείωση των NOx, συγκριτικά με την επίδραση του N<sub>2</sub>, είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα που αναφέρθηκαν στο [122] για την περίπτωση προαναμεμιγμένης τυρβώδους φλόγας μεθανίου.



Σχήμα 25: Εξέλιξη των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών σε σχέση με τον ανηγμένο χρόνο (t/t<sub>ign</sub>), για την περίπτωση 0% (συμπαγείς γραμμές), 30% (διακεκομμένες γραμμές) και 60% (διάστικτες γραμμές) αραίωσης με H<sub>2</sub>O (αριστερά) και N<sub>2</sub> (δεξιά).

Ένα αξιοσημείωτο αποτέλεσμα σχετικά με την επίδραση των αραιωτικών μέσων παρουσιάζεται στο Σχ. 25, όπου φαίνεται η εξέλιξη κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών. Όπως φαίνεται, όταν χρησιμοποιείται ο ανηγμένος χρόνος t/t<sub>ign</sub>, εντοπίζεται μία σημαντική ομοιότητα στα προφίλ μεταξύ των περιπτώσεων για 0%, 30% και 60% αραίωση με H<sub>2</sub>O και N<sub>2</sub>. Πιο συγκεκριμένα, πριν από το σημείο όπου t/t<sub>ign</sub>=1, οι διαφορές των προφίλ μεταξύ των περιπτώσεων με και χωρίς αραίωση είναι πολύ μικρές. Μόνο μετά το σημείο όπου t/t<sub>ign</sub>=1 οι διαφορά τη θερμοκρασία, τα προφίλ μεταξύ των δύο περιπτώσεων είναι πανομοιότυπα μέχρι το σημείο όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη θερμοκρασία. Σημειώνεται ότι στο διάστημα όπου t/t<sub>ign</sub> < 1 οι διαφορές σε σχέση με την περίπτωση χωρίς αραίωση είναι μεγαλύτερες στην περίπτωση του H<sub>2</sub>O σε σχέση με την περίπτωση αραίωσης με N<sub>2</sub>.

Η αραίωση επηρεάζει τη δυναμική του συστήματος με το να αλλάζει τις ιδιότητες του (κυρίως την ειδική θερμότητα και την πυκνότητα) και τη χημεία του. Η αλλαγή των θερμικών ιδιοτήτων καταλήγει σε χαμηλότερη αύξηση της θερμοκρασίας τείνοντας με αυτόν τον τρόπο να παράγει μεγαλύτερο χρόνο ανάφλεξης [115]. Η επίδραση στη χημεία του συστήματος φυσικά εξαρτάται από το εκάστοτε αραιωτικό μέσο. Για παράδειγμα, οι αριθμητικές προσομοιώσεις δείχνουν ότι η αραίωση με H<sub>2</sub>O καταλήγει σε μία αυξημένη παραγωγή OH κι ως εκ τούτου σε μικρότερο χρόνο ανάφλεξης [115]. Αντίθετα, η ανάλυση ευαισθησίας δείχνει ότι η αραίωση με N<sub>2</sub> τείνει να μειώσει τη δράση όλων των αντιδράσεων, κάτι το οποίο είναι πιο έντονο στις αντιδράσεις που προωθούν την ανάφλεξη [123]. Προφανώς, τα ευρήματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 20 και στο Σχ. 25 είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των θερμικών και χημικών διεργασιών που εισάγονται από το αραιωτικό μέσο, οι οποίες στην περίπτωση του H<sub>2</sub>O ανταγωνίζονται ενώ στην περίπτωση του N<sub>2</sub> ενισχύουν οι μεν τις δε. Το άζωτο και το νερό μπορούν να ενεργήσουν ως "θερμικοί απορροφητήρες", δηλαδή ουσίες οι οποίες είναι σχεδόν αδρανείς και προκαλούν μείωση στην τελική θερμοκρασία των προϊόντων. Ωστόσο, η αραίωση με N<sub>2</sub> προκαλεί μικρότερες αλλαγές στη θερμοκρασία και στις εκπομπές ρύπων NOx και αυξάνει το χρόνο ανάφλεξης. Επιπλέον, η αραίωση με N<sub>2</sub> είναι μη ρεαλιστική από πρακτικής άποψης (ειδικά όταν συγκρίνεται με τον ατμό). Για το λόγο αυτό, η μελέτη στη συνέχεια θα εστιαστεί στην ανάλυση της αραίωσης με H<sub>2</sub>O.

### 6.3 Η επίδραση της αραίωσης με H<sub>2</sub>O στη δυναμική της έναυσης

Η ομοιότητα των προφίλ της θερμοκρασίας και των κλασμάτων μάζας στις περιπτώσεις όπου εφαρμόζεται 0%, 30% και 60% αραίωση με H<sub>2</sub>O συναντάται και στη δυναμική της διεργασίας.



Σχήμα 26: Η εξέλιξη των εκρηκτικών ιδιοτιμών και της θερμοκρασίας με τον ανηγμένο χρόνο (t/t<sub>ign</sub>) για την περίπτωση αραίωσης με 0% (συμπαγής γραμμή), 30% (διακεκομμένη γραμμή) και 60% (διάστικτη γραμμή) H<sub>2</sub>O. Τα σημεία P<sub>1</sub> έως P<sub>4</sub> αναφέρονται στον Πίνακα 21.

Στο Σχ. 26 παρουσιάζονται τα προφίλ των αργών και γρήγορων εκρηκτικών χρονοκλιμάκων  $\tau_e$ . Το χρονικό διάστημα στο οποίο αναπτύσσονται έχει περιγραφεί ως *εκρηκτικό στάδιο* το οποίο πρακτικά εκτείνεται καθ' όλο το χρόνο ανάφλεξης στην ισόχωρη αυτανάφλεξη [10, 98]. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στη γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα  $\tau_{e,f}$  η οποία είναι χαρακτηριστική σε τέτοια συστήματα [10]. Όπως φαίνεται, όταν η σχεδίαση γίνεται ως προς τον ανηγμένο χρόνο  $t/t_{ign}$  τα προφίλ που ανταποκρίνονται στις τρεις περιπτώσεις αραίωσης είναι πρακτικά ίδια. Η πιο αξιοσημείωτη διαφορά εντοπίζεται στο σημείο όπου η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα  $\tau_{e,f}$  λαμβάνει την ελάχιστη τιμή της. Σε εκείνο το σημείο, στην περίπτωση 0% αραίωσης η  $\tau_{e,f}$  λαμβάνει την πιο μικρή τιμή σε σχέση με τις υπόλοιπες περιπτώσεις, ενώ στην περίπτωση 60% αραίωσης λαμβάνει τη μεγαλύτερη τιμή.

Η ομοιότητα των εκρηκτικών χρονοκλιμάκων εκτείνεται και στις αντιδράσεις οι οποίες συνεισφέρουν στη δημιουργία της  $au_{e,f}$ , της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας ( $\mathbf{a}_{e,f}f^{e,f}$ ) και στις μεταβλητές οι οποίες σχετίζονται με αυτή τη συνιστώσα. Αυτό φαίνεται από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 21, όπου παρουσιάζονται οι μεγαλύτερες τιμές των TPI και Po όπως υπολογί-

		Р	1	P	2	P	3		$P_4$
	$t/t_{ign}$	C	)	0.3	33	0.6	666	0	.999
	t	0.000E+00		1.954	E-01	3.909	9E-01	5.868E-01	
	$ au_{e,f}$	1.571	Ξ-02	1.17E-01		9.23E-02		1.92E-07	
	ΤΡΙ	151f :	78.07%	19f :	20.15%	19f :	21.74%	1f :	27.77%
		131f :	13.55%	150f :	13.77%	150f :	15.32%	27f :	8.58%
<b>1</b> 20		19f :	3.82%	151f :	9.56%	154f :	6.51%	9f :	-8.12%
4 %		160f :	2.74%	131f :	8.65%	156f :	-5.81%	3f :	7.49%
0				16f :	-7.97%	16f :	-5.58%	3b :	-5.36%
				156f :	-7.72%	129f :	5.35%	15f :	-5.25%
				154f :	6.68%	76f :	5.19%	8f :	-3.84%
				17f :	-4.28%	72f :	-4.82%	1b :	-3.25%
	Ро	$CH_3O_2$ :	0.79	$H_2O_2$ :	0.56	$H_2O_2$ :	0.56	Τ:	0.83
		$HO_2$ :	0.14	$CH_2O$ :	0.34	$CH_2O$ :	0.28	OH :	0.32
		$H_2O_2$ :	0.04	$CH_3O_2$ :	0.03	Τ:	0.12	$H_2$ :	-0.20
	t	0.000	E+00	1.799	E-01	3.597	7E-01	5.40	01E-01
	$ au_{e,f}$	1.60	Ξ-02	1.04E-01		8.19E-02		2.58E-07	
	ΤΡΙ	151f :	77.82%	19f :	15.38%	19f :	16.48%	1f :	27.46%
		131f :	13.89%	150f :	13.38%	150f :	15.60%	27f :	9.37%
~		19f :	3.55%	151f :	10.07%	154f :	6.50%	9f :	-8.51%
$H_2^{-}C$		160f :	2.68%	131f :	8.97%	156f :	-5.65%	3f :	7.32%
%0		18f :	1.20%	16f :	-7.94%	18f:	5.62%	15f :	-6.14%
ē				156f :	-7.43%	16f :	-5.55%	3b :	-5.66%
				154f :	6.35%	76f :	5.39%	8f :	-4.04%
				18f :	5.22%	129f :	5.23%	1b :	-3.25%
	Ро	$CH_3O_2$ :	0.78	$H_2O_2$ :	0.56	$H_2O_2$ :	0.56	Т:	0.92
		$HO_2$ :	0.14	$CH_2O$ :	0.33	$CH_2O$ :	0.28	OH :	0.31
		$H_2O_2$ :	0.05	$CH_3O_2$ :	0.04	Τ:	0.11	H2	-0.20

Πίνακας 21: Διαγνωστικά της CSP για τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα στα τέσσερα (4) σημεία που φαίνονται στο Σχ. 26 για 0% και 30% αραίωση με H<sub>2</sub>O. Οι αντιδράσεις περιλαμβάνονται στον Πίνακα 22.

στηκαν σε τέσσερα ενδεικτικά σημεία, τα οποία φαίνονται στο Σχ. 26. Αυτά τα σημεία βρίσκονται στα σημεία  $t/t_{ign} = 0, 0.33, 0.66$  και στο σημείο όπου η  $\tau_{e,f}$  λαμβάνει την ελάχιστη τιμή της. Το τελευταίο σημείο βρίσκεται πολύ κοντά στο τέλος του *εκρηκτικού σταδίου*. Χάριν συντομίας, μόνο οι περιπτώσεις 0% και 30% αραίωσης με H<sub>2</sub>O θα μελετηθούν, δεδομένου ότι τα αποτελέσματα στην περίπτωση 60% αραίωσης οδηγούν σε παρόμοια συμπεράσματα. Οι αντιδράσεις οι οποίες παρέχουν σημαντική σχετική συνεισφορά στην  $\tau_{e,f}$  (δηλαδή μεγάλες τιμές TPI) περιλαμβάνονται στον Πίνακα 22. Μία σύγκριση των δύο περιπτώσεων που περιλαμβάνονται στον Πίνακα 21, αποκαλύπτει αμελητέες μόνο διαφορές. Με μόνο δύο εξαιρέσεις, οι αντιδράσεις με τις μεγαλύτερες τιμές TPI είναι πρακτικά ίδιες, όπως επίσης ίδιες είναι και σχετικές συνεισφορές τους. Ομοίως, σε κάθε υπό εξέταση σημείο, οι μεταβλητές που αναγνωρίζονται να έχουν τις μεγαλύτερες τιμές Ρο, δηλαδή να σχετίζονται περισσότερο με την εκρηκτική συνιστώσα, είναι επίσης ίδιες.

Η μόνη σημαντική διαφορά είναι οι σχετικές συνεισφορές των αντιδράσεων 18f και 19f. Πιο συγκεκριμένα, ενώ στην περίπτωση 0% αραίωσης η αντίδραση 18f παρέχει ασήμαντες συνεισφορές TPI, στην περίπτωση 30% αραίωσης συνεισφέρει τόσο όσο μειώνεται η συνεισφορά της αντίδρασης 19f. Για παράδειγμα, στο σημείο  $P_2$  και στην περίπτωση 0% αραίωσης το TPI της αντίδρασης 19f είναι 20.15%, ενώ αυτό της 18f είναι αμελητέο (i.e., 0.00019%). Στο ίδιο σημείο, αλλά στην περίπτωση 30% αραίωσης το TPI της αντίδρασης 19f είναι 20.15%, ενώ αυτό της 18f είναι αμελητέο (i.e., 0.00019%). Στο ίδιο σημείο, αλλά στην περίπτωση 30% αραίωσης το TPI της αντίδρασης 19f είναι 20.15%, ενώ αυτό της 18f είναι αμελητέο (i.e., 0.00019%). Στο ίδιο σημείο, αλλά στην περίπτωση 30% αραίωσης το TPI της αντίδρασης 19f είναι 15.38% και αυτό της αντίδρασης 18f είναι 5.22%. Προφανώς, η συνδυασμένη συνεισφορά TPI των δύο αντιδράσεων σε αυτό το σημείο είναι όμοια (20.15% στην περίπτωση 0% αραίωσης και 20.60% στην περίπτωση 30% αραίωσης). Το εύρημα αυτό ισχύει για τη συνεισφορά TPI των δύο αντιδράσεων και στα τέσσερα σημεία που περιλαμβάνονται στον Πίνακα 21. Όμοια συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν για τις αντιδράσεις που παρέχουν μεγάλες συνεισφορές στο πλάτος  $f^{e,f}$  (δηλαδή μεγάλες τιμές API).

Πίνακας 22: Οι αντιδράσεις που αναφέρονται στους Πίνακες 21 και 24.

1:	$H+O_2 \leftrightarrow O+OH$	131:	$CH_4+HO_2\leftrightarrow CH_3+H_2O_2$
3:	$OH+H_2\leftrightarrow H+H_2O$	145:	$CH_3+HO_2\leftrightarrow CH_4+O_2$
8:	$H+OH+M\leftrightarrow H_2O+M$	150:	$CH_3O_2+CH_2O{\leftrightarrow}CH_3O_2H+HCO$
9:	$H+O_2(+M) \leftrightarrow HO_2(+M)$	151:	$CH_4 \texttt{+} CH_3 O_2 \leftrightarrow CH_3 \texttt{+} CH_3 O_2 H$
15:	$HO_2+OH\leftrightarrow H_2O+O_2$	154:	$CH_3O_2\text{+}HO_2{\leftrightarrow}CH_3O_2H\text{+}O_2$
16:	$HO_2\text{+}HO_2{\leftrightarrow}H_2O_2\text{+}O_2$	156:	$CH_3O_2+CH_3O_2{\leftrightarrow}O_2+CH_3O+CH_3O$
17:	$HO_2+HO_2{\leftrightarrow}H_2O_2+O_2$	160:	$CH_3O_2H\leftrightarrow CH_3O+OH$
18:	$H_2O_2(+H_2O)$ $\leftrightarrow$ $OH+OH(+H_2O)$	884:	$NH+NO\leftrightarrow N_2O+H$
19:	$H_2O_2(+M) \leftrightarrow OH+OH(+M)$	947:	$N_2$ +O $\leftrightarrow$ N+NO
27:	$CO+OH\leftrightarrow CO_2+H$	969:	$NO+O_2 \leftrightarrow NO+O$
72:	$CH_2O\text{+}OH\leftrightarrowHCO\text{+}H_2O$	970:	N+OH↔NO+H
76:	$CH_2O\text{+}HO_2{\leftrightarrow}HCO\text{+}H_2O_2$	981:	$N_2O(+M)\leftrightarrow N_2+O(+M)$
129:	$CH_4$ +OH $\leftrightarrow$ CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	985:	$N_2O+H\leftrightarrow N_2+OH$

Προφανώς, το κύριο χημικό αποτέλεσμα της αραίωσης με H<sub>2</sub>O εισάγεται μέσω της αντίδρασης 18f. Δεδομένης της θετικής συνεισφοράς στην  $\tau_{e,f}$ , όπως φαίνεται στον Πίνακα 21, η 18f ενισχύει τη δράση της αντίδρασης 19f, η οποία ενισχύει την ανάπτυξη μίας μικρότερης  $\tau_{e,f}$  και συνεπώς ενός μικρότερου χρόνου ανάφλεξης t<sub>ign</sub> [10, 11].

Η επιρροή της αντίδρασης 18f κατά τη διάρκεια της ανάφλεξης απεικονίζεται επιπλέον στο Σχ. 27, όπου η εξέλιξη του ρυθμού της συγκρίνεται με αυτόν της αντίδρασης 19f για 0% (συμπαγής γραμμή), 30% (διάστικτη γραμμή) και 60% (διακεκομμένη γραμμή) αραίωσης με H<sub>2</sub>O. Όπως φαίνεται, ενώ στο πρώτο και μεγαλύτερο μέρος της διεργασίας ανάφλεξης η αραίωση δεν έχει κάποιο σημαντικό αποτέλεσμα στον ρυθμό  $R^{19f}$ , η επίδραση στον ρυθμό  $R^{18f}$  είναι σημαντική. Στην πραγματικότητα φαίνεται ότι ενώ η τιμή του ρυθμού  $R^{18f}$  είναι αμελητέα για την περίπτωση χωρίς αραίωση, με την πρόσθεση  $H_2O$  στο μίγμα, αγγίζει το μέγεθος του ρυθμού  $R^{19f}$  κατά τη διάρκεια του μεγαλύτερου μέρους της διεργασίας αυτανάφλεξης.



Σχήμα 27: Οι ρυθμοί των αντιδράσεων 18f και 19f, R<sup>18f</sup> και R<sup>19f</sup> [mole/(cm<sup>3</sup> s)] συναρτήσει του χρόνου [s] για την περίπτωση 0% (συμπαγής γραμμή), 30% (διάστικτη γραμμή) και 60% (διακεκομμένη γραμμή) αραίωσης με H<sub>2</sub>O.

Πιο ενδιαφέροντα συμπεράσματα εξάγονται όταν εξετάζονται οι συνεισφορές των δύο αντιδράσεων στην ιδιοτιμή  $\lambda_{e,f}$  και συνεπώς στην  $\tau_{e,f}$ , όπως υπολογίζονται από τους πρόσθετους όρους  $c_{18f}^{e,f}$  και  $c_{19f}^{e,f}$  στην Εξ. (3.0.5). Όπως φαίνεται στο Σχ. 28, αρχικά η αραίωση τείνει να μειώσει ομοιόμορφα τη συνεισφορά της αντίδρασης 19f. Στο ίδιο διάστημα, η συνεισφορά της αντίδρασης 18f αυξάνεται δραστικά. Στην πραγματικότητα, σε αυτό το διάστημα το άθροισμα  $c_{18f}^{e,f} + c_{19f}^{e,f}$  αυξάνεται καθώς αυξάνεται η αραίωση. Ως αποτέλεσμα της συνδυασμένης δράσης των δύο αυτών αντιδράσεων, η  $\tau_{e,f}$  μειώνεται και η ανάφλεξη συμβαίνει γρηγορότερα, όπως υποδηλώνεται άλλωστε από τα αποτελέσματα του Πίνακα 20. Η μειούμενη συνεισφορά της αντίδρασης 19f στην  $\tau_{e,f}$  οφείλεται από την αυξημένη παρουσία του H<sub>2</sub>O στο μίγμα, το οποίο προκαλεί στο H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> να κατευθύνεται στην αντίδραση 18f αυξάνοντας συνεπώς τη συνεισφορά της τελευταίας αντίδρασης στην  $\tau_{e,f}$ .



Σχήμα 28: Οι όροι  $c_{18f}^{e,f}$  και  $c_{19f}^{e,f}$  [s<sup>-1</sup>] στην Εξ. (3.0.5) εντός του *εκρηκτικού σταδίου* συναρτήσει του χρόνου [s] για την περίπτωση 0% (συμπαγής γραμμή), 30% (διάστικτη γραμμή) και 60% (διακεκομμένη γραμμή) αραίωσης με H<sub>2</sub>O.

# 6.4 Η επίδραση της αραίωσης με Η<sub>2</sub>Ο στην παραγωγή ΝΟ

Η μείωση των ΝΟ και Ν<sub>2</sub>Ο στο τέλος της διεργασίας αυτανάφλεξης λόγω αραίωσης του μίγματος με νερό, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 20, είναι μία διαδικασία η οποία ξεκινάει από το σημείο όπου οι μηχανισμοί παραγωγής ΝΟχ ενεργοποιούνται. Αυτό φαίνεται στον Πίνακα 23, όπου παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις διαφόρων ειδών τα οποία είναι σημαντικά για τη δημιουργία ΝΟχ και η θερμοκρασία, στο σημείο της μέγιστης τιμής της, για τις περιπτώσεις 30% και 60% αραίωσης με H<sub>2</sub>O. Όπως θα φανεί αργότερα στο Σχ. 30, το σημείο αυτό βρίσκεται λίγο αφότου η θερμοκρασία επιδείξει μία απότομη αύξηση και αρχίζει να παράγεται NO.

Μερικά αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά είναι φανερά στα αποτελέσματα του Πίνακα 23. Πιο συγκεκριμένα, η αραίωση με H<sub>2</sub>O μειώνει σημαντικά τις συγκεντρώσεις των ειδών N και O, τα οποία είναι πολύ σημαντικά στην παραγωγή NOx. Το N είναι σημαντικό τόσο για τον ταχύ (prompt) όσο και για τον θερμικό (thermal) μηχανισμό παραγωγής NO, ενώ το O είναι σημαντικό μόνο για το θερμικό μηχανισμό. Σημειώνεται ότι το ποσοστό μείωσης των συγκεντρώσεων των δύο αυτών ειδών είναι πολύ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο ποσοστό μείωσης της θερμοκρασίας. Το HCN, το οποίο είναι το χαρακτηριστικό είδος του ταχέως (prompt) μηχανισμού παραγωγής NOx, μειώνεται δραστικά από την αραίωση με H<sub>2</sub>O. Επίσης, οι συγκεντρώσεις των NO και N<sub>2</sub>O μειώνονται καθώς αυξάνεται η αραίωση.

$T_{max}$	t=0.586891s	t=0.540116s	t=0.510958s		
NO	1.14E-04	7.28E-05	2.52E-05	-36%	-78%
$N_2O$	2.65E-06	2.28E-06	1.59E-06	-14%	-40%
HCN	4.75E-11	2.72E-11	6.79E-12	-43%	-86%
Ν	4.52E-08	2.59E-08	7.01E-09	-43%	-84%
ОН	3.42E-03	3.13E-03	2.40E-03	-8%	-30%
0	3.51E-04	2.66E-04	1.36E-04	-24%	-61%
Т	2,721.78	2,658.33	2,516.38	-2%	-8%

Πίνακας 23: Οι συγκεντρώσεις επιλεγμένων ειδών και της θερμοκρασίας στο σημείο όπου T=T<sub>max</sub> στις περιπτώσεις 0%, 30% και 60% αραίωσης με H<sub>2</sub>O.

Προφανώς, όταν τα αραιωμένα μίγματα φτάνουν στη μέγιστη θερμοκρασία, αυτή (η θερμοκρασία) μειώνεται ελαφρώς συγκριτικά με το μη αραιωμένο μίγμα. Αντίθετα, όλες οι συγκεντρώσεις των ειδών μειώνονται σημαντικά, συμπεριλαμβανομένων και των ριζών που σχετίζονται τόσο με το θερμικό (thermal) (N και O) όσο και με τον ταχύ (prompt) (N και HCN) μηχανισμό παραγωγής NOx, με την επίδραση στον ταχύ μηχανισμό να είναι μεγαλύτερη. Ως εκ τούτου, αν και η μείωση της θερμοκρασίας είναι σχετικά μικρή, η μείωση των NOx είναι σημαντική. Τα ευρήματα αυτά υποδεικνύουν ότι υφίσταται μία σημαντική χημική επίδραση.



Σχήμα 29: Το κλάσμα μάζας του ΝΟ και η θερμοκρασία συναρτήσει του ανηγμένου χρόνου (t/t<sub>ign</sub>) για τις περιπτώσεις 0% (συμπαγής γραμμή) και 30% (διάστικτη γραμμή) αραίωσης με H<sub>2</sub>O. Οι τομές των διακεκομμένων γραμμών πάνω στα προφίλ των ΝΟ καθορίζουν τα σημεία όπου υπολογίστηκαν τα διαγνωστικά της CSP, όπως φαίνονται στον Πίνακα 24.

Με σκοπό να μελετηθεί η δυναμική η οποία σχετίζεται με την παραγωγή ΝΟ, εξετάστηκε η CSP συνιστώσα, έστω  $\mathbf{a}_{NO} f^{NO}$ , η οποία παρήγαγε τη μεγαλύτερη τιμή Po για το NO. Τα σχετικά διαγνωστικά της CSP υπολογίστηκαν μετά το πέρας του χρόνου ανάφλεξης, δηλαδή όταν οι οδοί (paths) παραγωγής NOx είναι πλήρως ενεργές. Τα χρονικά σημεία στα οποία υπολογίστηκαν τα εν λόγω διαγνωστικά παρουσιάζονται στο Σχ. 29 με τις τομές των διακεκομμένων γραμμών με τα προφίλ των NO για τις περιπτώσεις 0% και 30% αραίωσης. Η σχετική χρονοκλίμακα, έστω  $\tau_{NO}$ , είναι αποσβετική. Στον Πίνακα 24 περιλαμβάνονται οι τιμές των  $f^{NO}$  και  $au_{NO}$  μαζί με τις μεγαλύτερες συνεισφορές  $c_k^{NO}$  στη  $\tau_{NO}$  και  $d_k^{NO}$  στο  $f^{NO}$  από τις διάφορες αντιδράσεις (βλ. Εξ. (3.0.5) και (3.0.7) για τους ορισμούς των  $c_k^{NO}$  και  $d_k^{NO}$ ). Τα αποτελέσματα του Πίνακα 24 καταδεικνύουν ότι τα ίδια ζεύγη αντιδράσεων συνεισφέρουν στην υπόψη συνιστώσα και στις δύο περιπτώσεις αραίωσης. Συγκεκριμένα, η εν λόγω συνιστώσα κυριαρχείται από την αντίδραση 947 (N $_2$  + O  $\leftrightarrow$ N + NO). Η 947b παρέχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στη  $au_{NO}$  και η 947f παρέχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στο  $f^{NO}$ . Μικρότερες συνεισφορές στην  $au_{NO}$  παρέχονται από τις αντιδράσεις 884f, 947f, 969b και 970b, όπου όλες ενισχύουν τη δράση της αντίδρασης 947b (η οποία καταναλώνει ΝΟ) οδηγώντας τη διαδικασία σε ισορροπία. Από την άλλη πλευρά, μικρότερες συνεισφορές στο  $f^{NO}$  παρέχονται από τις αντιδράσεις 884f-b, 947b, 981f-b και 985f-b. Όλες αυτές οι αντιδράσεις σχετίζονται με το θερμικό μηχανισμό και τους μηχανισμούς NO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>O. Επισημαίνεται ότι αντιδράσεις οι οποίες σχετίζονται με τον ταχύ (prompt) μηχανισμό παραγωγής ΝΟ φαίνονται να είναι ασήμαντες. Αυτό έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τη δραστική μείωση σε Ν και ΗCN, όπως φαίνεται στον Πίνακα 23 και κατά ένα βαθμό αναμένεται για την ομογενή αυτανάφλεξη μίγματος φτωχού σε καύσιμο.

Πέραν των προφανών ομοιοτήτων μεταξύ των δύο περιπτώσεων αραίωσης, υπάρχουν δύο ση-μαντικές διαφορές. Η μία διαφορά σχετίζεται με το μέγεθος των συνεισφορών  $c_k^{NO}$  στην  $\tau_{NO}$  και  $d_k^{NO}$ 

Πίνακας 24: Διαγνωστικά της CSP της αποσβετικής συνιστώσας η οποία σχετίζεται με το NO σε 3 ζεύγη σημείων, όπως υποδεικνύονται στο Σχ. 29, για τις περιπτώσεις 0% και 30% αραίωσης με H<sub>2</sub>O ( $[c_k^{e,f}]$ =s<sup>-1</sup>,  $[d_k^{e,f}]$ =s<sup>-1</sup>). Οι αντιδράσεις περιλαμβάνονται στον Πίνακα 22.

		C	$\mathbf{Q}_1$	(	$Q_2$	C	$\mathbf{Q}_3$	
	$f^{NO}$	1.07	'E05	1.8	7E04	1.8	1E01	
	$ au_{NO}$	2.41	E-04	2.14	1E-04	2.16E-04		
	c <sup>NO</sup>	947b :	-2074	947b :	-1811	947b :	-1676	
	ĸ	947f :	-1045	970b :	-712	970b :	-750	
		884f :	-304	947f :	-613	947f :	-552	
		970b :	-195	969b :	-450	969b :	-457	
$H_2O$	d <sub>k</sub> NO	947f :	85855	947f :	48560	947f :	43379	
%0		884b	9889	947b :	-38891	947b :	-43370	
		985b	7919	884b :	6006	884b :	5501	
		981b	7515	884f :	-5033	884f :	-5500	
		947b	-7141	985b :	4903	985b :	4469	
		985f	-6891	985f :	-4758	985f :	-4469	
	Ро	NO :	0.69	NO :	0.85	NO :	0.88	
		Т:	0.18	$O_2$ :	0.08	$O_2$ :	0.08	
		$O_2$ :	0.08	Τ:	0.05	Т:	0.03	
	$f^{NO}$	5.85	5E04	1.0	1E04	4.14	4E02	
	$ au_{NO}$	4.10	E-04	3.47	7E-04	3.48E-04		
	c <sup>NO</sup>	947b :	-1216	947b :	-1135	947b :	-1066	
		947f :	-584	970b :	-443	970b :	-467	
		884f :	-203	947f :	-347	947f :	-316	
0		970b :	-112	969b :	-285	969b :	-291	
6 H <sub>2</sub> (	d <sub>k</sub> <sup>NO</sup>	947f :	46011	947f :	26447	947f :	23905	
30%		884b	5933	947b :	-21256	947b :	-23706	
		981b	4762	884b :	3585	884b :	3303	
		985b	4530	981b:	3069	884f :	-3281	
		981f	-4179	884f :	-3016	981b :	2844	
		985f	-3976	981f :	-2985	981f :	-2840	
	Ро	NO :	0.70	NO :	0.86	NO :	0.89	
		Т:	0.18	$O_2$ :	0.07	$O_2$ :	0.07	
		$O_2$ :	0.07	Т:	0.05	Т:	0.03	

στο  $f^{NO}$  από τις διάφορες αντιδράσεις, οι οποίες είναι δύο φορές μεγαλύτερες στην περίπτωση 0% αραίωσης. Ως αποτέλεσμα, το μέγεθος του  $f^{NO}$  είναι περίπου διπλάσιο στην περίπτωση της 0% αραίωσης σε σχέση με την περίπτωση 30% αραίωσης, ενώ η  $\tau_{NO}$  είναι δύο φορές μικρότερη. Με άλλα λόγια, ο αντίκτυπος της συνιστώσας είναι δύο φορές μεγαλύτερος στην περίπτωση 0% αραίωσης, αλλά οδηγείται σε ισορροπία σε περίπου μισό χρόνο. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά

# υποδεικνύονται από τις τιμές των $\tau_{NO}$ και $f^{NO}$ , στον Πίνακα 24.



Σχήμα 30: Η εξέλιξη των κλασμάτων μαζας των H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O, OH και NO και της θερμοκρασίας στην περιοχή όπου t=t<sub>ign</sub> για τις περιπτώσεις 0% (συμπαγής γραμμή) και 30% (διάστικτη γραμμή) αραίωσης με H<sub>2</sub>O. Η συμπαγής τελεία υποδηλώνει το σημείο της μέγιστης θερμοκρασίας.

Δεδομένης της κυριαρχίας της αντίδρασης 947 στο σχηματισμό NO, ο ρόλος της διερευνήθηκε περαιτέρω. Στο Σχ. 30 παρουσιάζεται η εξέλιξη των κλασμάτων μάζας των H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O, OH και NO καθώς και της θερμοκρασίας, στην περιοχή όπου t=t<sub>ign</sub> για την περίπτωση 0% (συμπαγής γραμμή) και 30% (διάστικτη γραμμή) αραίωσης με H<sub>2</sub>O. Πέραν της αναμενόμενης αυξημένης παρουσίας του H<sub>2</sub>O καθ' όλη τη διάρκεια (λόγω της αραίωσης) και την αυξημένη παρουσία του OH και της μειωμένης παρουσίας του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στην περιοχή του χρόνου ανάφλεξης (λόγω της συνδυασμένης δράσης των αντιδράσεων 18f και 19f). Το Σχ. 30 δείχνει επίσης, ότι στην περιοχή μετά την ανάφλεξη ( $t > t_{ign}$ ), η παρουσία των O και NO μειώνεται με την αραίωση. Καθώς το O είναι αντιδρών της αντίδρασης 947 και NO είναι το προϊόν της, συνεπάγεται ότι το πρώτο χαρακτηριστικό είναι η αιτία του δεύτερου.

Με σκοπό να διερευνηθεί η αιτία της μειωμένης παρουσίας του Ο στην περιοχή μετά την ανάφλεξη, υπολογίστηκαν διαγνωστικά της σχετικής με αυτό το είδος CSP συνιστώσας, δηλαδή  $\mathbf{a}_O f^O$ . Τα διαγνωστικά που υπολογίστηκαν στο σημείο όπου η θερμοκρασία λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της στην περίπτωση 0% αραίωσης με H<sub>2</sub>O, παρουσιαζονται στον Πίνακα 25. Τα διαγνωστικά αυτά είναι ενδεικτικά του πλήρους μήκους της περιόδου μετά την καύση και είναι παρόμοια με τις περιπτώσεις 30% και 60% αραίωσης με H<sub>2</sub>O, οι οποίες δεν παρουσιάζονται χάριν συντομίας.

Η  $\mathbf{a}_O f^O$  συνιστώσα είναι εξαντλημένη, δηλαδή  $f^O \approx 0$ . Τα αποτελέσματα TPI που παρουσιάζονται στον Πίνακα 25 υποδηλώνουν ότι η συνιστώσα αυτή εκφράζει κυρίως την ισορροπία της αντίδρασης 4 (O + H<sub>2</sub>O  $\leftrightarrow$  2OH), καθώς όπως υποδεικνύεται οι δύο κατευθύνσεις της εν λόγω αντίδρασης αποτελούν το 81 % περίπου του συνολικού TPI. Καθώς κι οι δύο κατευθύνσεις της αντίδρασης 4 συνεισφέρουν στη δυναμική που χαρακτηρίζει την εξισορρόπηση της  $\mathbf{a}_O f^O$  συνιστώσας, το CSP Po αναγνωρίζει το αντιδρών O και το μοναδικό προϊόν OH ως τις μεταβλητές που

Πίνακας 25: CSP διαγνωστικά της συνιστώσας **a**<sub>O</sub> f<sup>O</sup> η οποία σχετίζεται με το O στο σημείο όπου η θερμοκρασία αποκτά τη μέγιστη τιμή της στην περίπτωση 0% αραίωσης με H<sub>2</sub>O.

TPI			API		Po		
4f	-58.22%	4f	36.07%	0	0.68		
4b	-23.24%	4b	-36.06%	OH	0.27		
3b	-3.51%	3f	-6.75%				
1b	-3.20%	3b	6.75%				
3f	-3.03%	1f	-2.51%				
2f	-2.67%	1b	2.51%				

σχετίζονται περισσότερο με αυτή τη συνιστώσα. Όπως είναι αναμενόμενο, τα αποτελέσματα API δείχνουν ότι η εξάντληση αυτής της συνιστώσας οφείλεται κυρίως στην ισορροπία της αντίδρασης 4, δηλαδή  $k_{4f}[O][H_2O] \approx k_{4b}[OH][OH]$ . Η ισορροπία αυτής της αντίδρασης στην περίοδο μετά το χρόνο ανάφλεξης έχει τεκμηριωθεί ήδη αρκετά [124, 125]. Δεδομένου ότι η τιμή Po του O είναι παραπάνω από διπλάσια από την αντίστοιχη τιμή του OH (περίπου 7/3), αναμένεται ότι η απόκριση του κλάσματος μάζας του σε μία διαταραχή να είναι παραπάνω από διπλάσια από αυτήν του OH. Τα γνωρίσματα αυτά υποδηλώνουν ότι μία αυξημένη παρουσία του H<sub>2</sub>O θα μειώσει την παρουσία του O και σε μικρότερο βαθμό του OH, σύμφωνα με τα ευρήματα του Σχ. 30.

#### 6.5 Συμπεράσματα

Η αραίωση με νερό επηρεάζει τη δυναμική της ισόχωρης αυτανάφλεξης και τη δημιουργία οξειδίων αζώτου σε μίγματα CH<sub>4</sub>/αέρα με έναν τρόπο που είναι ελαφρώς διαφορετικός από εκείνον του "θερμικού απορροφητήρα" ο οποίος μειώνει ελαφρώς την τελική θερμοκρασία κι είναι χαρακτηριστικό άλλων αραιωτικών μέσων, όπως στο N<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα, οι μοριακές συγκρούσεις των H<sub>2</sub>O και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι πολύ αποτελεσματικές στην παραγωγή ριζών OH και αυτό οδηγεί σε μείωση του χρόνου ανάφλεξης, αντίθετα με αυτό που συμβαίνει, για παράδειγμα, στην αραίωση με το N<sub>2</sub>. Επιπρόσθετα, η αραίωση με H<sub>2</sub>O προκαλεί δραστική μείωση τόσο στα οξείδια αζώτου όσο και στις ρίζες οι οποίες είναι απαραίτητες για την παραγωγή τους με την ολοκλήρωση του εκρηκτικού σταδίου, όταν η χημεία σχηματισμού των NOx γίνεται πλήρως ενεργή. Χρησιμοποιώντας τη CSP, απεδείχθη αλγοριθμικά ότι ο μηχανισμός μέσω του οποίου συμβαίνει αυτό σχετίζεται με το γεγονός ότι η αραίωση μεταβάλλει την ισορροπία της αντίδρασης O + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  2OH με ένα τρόπο που εξαντλεί τις ρίζες O οι οποίες είναι απαραίτητες για το σχηματισμό του NO. Οι αντιδράσεις οι οποίες καθορίζουν τη δημιουργία της χαρακτηριστικής χρονοκλίμακας αποδείχθηκε ότι σχετίζονται με το θερμικό μηχανισμό δημιουργίας NO, ενώ συνεισφορά του ταχέως μηχανισμού NO αποδείχθηκε ότι είναι αμελητέα. Τέλος, αποδείχθηκε ότι η αραίωση με νερό μειώνει τον αντίκτυπο του μηχανισμού δημιουργίας ΝΟ και επιβραδύνει τη σχετική χαρακτηριστική χρονοκλίμακα.

# 7 Η δυναμική αυτανάφλεξης μίγματος Η<sub>2</sub>/αέρα στο 3ο εκρηκτικό όριο

# 7.1 Εισαγωγή

Η δυνατότητα ανάφλεξης ενός μίγματος υδρογόνου-αέρα περιέχει μία πολύπλοκη εξάρτηση από την αρχική πίεση [126, 127], καθώς παρουσιάζει τρία διαφορετικά όρια τα οποία διαχωρίζουν την κατάσταση όπου το μίγμα είναι εκρηκτικό από την κατάσταση στην οποία δεν είναι εκρηκτικό [128]. Η ύπαρξη των αποκαλούμενων "εκρηκτικών ορίων" (explosion limits), η οποία είναι αποτέλεσμα του ανταγωνισμού μεταξύ της χημικής κινητικής και φαινομένων μεταφοράς των ειδών, αποκαλύφθηκε πειραματικά πολύ νωρίς, σε πειράματα ανάφλεξης μίγματος υδρογόνου-οξυγόνου σε σφαιρικές διατάξεις με επικάλυψη χλωριούχου καλίου (KCI) ([129--131]). Στα εν λόγω πειράματα παρατηρήθηκε ο ανταγωνισμός μεταξύ της χημικής κινητικής κινητικής των αντιδρώντων αερίων και της διάχυσης και καταστροφής των ειδών στις επιφάνειες των τοιχωμάτων [125].

Για δεδομένη σύνθεση μίγματος και δεδομένη ακτίνα της διάταξης [125], η διερεύνηση των συνθηκών αυτανάφλεξης, στο διάγραμμα αρχική πίεση νε αρχική θερμοκρασία, παράγει μία καμπύλη μορφής Ζ. Αυτό είναι το κλασικό διάγραμμα έκρηξης που παρουσιάζεται στο πρώτο Σχήμα του βιβλίου των Lewis και Von Elbe [128], το οποίο, αν αναπροσαρμοστεί η μονάδα μέτρησης της πίεσης (από mm Hg σε atm), έχει τη μορφή του Σχ. 31 [8]. Σημειώνεται ότι το Σχήμα αυτό αντιπροσωπεύει μία συλλογή πειραματικών μετρήσεων οι οποίες προέρχονται από μία σφαιρική διάταξη ακτίνας a=3.7 cm.



Σχήμα 31: Όρια έκρηξης στοιχειομετρικού μίγματος H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Οι κόκκινες διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τις τέσσερις περιπτώσεις αρχικών θερμοκρασιών που μελετώνται στο Σχ. 32.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 31, σε υψηλές αρχικές θερμοκρασίες η ανάφλεξη είναι παντού εφικτή (ανεξαρτήτως αρχικής πίεσης), αλλά προκύπτει μία μη μονοτονική συμπεριφορά σε μεσαίες αρχικές θερμοκρασίες, δηλαδή αυξάνοντας σταθερά την αρχική πίεση από μία χαμηλή τιμή, ένα μη εκρηκτικό μίγμα αρχικά θα γίνει εκρηκτικό, μετά πάλι μη εκρηκτικό και τελικά πάλι εκρηκτικό [8].

Η χημεία που καθορίζει τα τρία όρια ποικίλει και έχει αποτελέσει το αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας. Σε αρκετά μεγάλες αρχικές θερμοκρασίες όπου η έκρηξη είναι εφικτή σε όλες τις αρχικές πιέσεις, η ανάφλεξη χαρακτηρίζεται από μεγάλη περίοδο αύξησης των μεταφορέων-αλυσίδας (chain-carrier) και καθορίζεται από τον ανταγωνισμό αντιδράσεων διακλάδωσης αλυσίδας, όπως η 1f (H +  $O_2 \rightarrow O$  + OH), με αντιδράσεις τριών σωμάτων τερματισμού αλυσίδας, όπως η 9f (H +  $O_2$  + M  $\rightarrow$  HO<sub>2</sub> + M), ενώ η αντίδραση εκκίνησης 10b (H<sub>2</sub> +  $O_2 \rightarrow$  HO<sub>2</sub> + H) είναι η μοναδική αντίδραση σημαντική κατά την έναρξη της διεργασίας [132].

Σε μέτριες αρχικές θερμοκρασίες, ωστόσο, όπως φαίνεται από το Σχ. 31, η έκρηξη εξαρτάται από την αρχική πίεση.

Σχετικά με τις σημαντικότερες αντιδράσεις καθορισμού του πρώτου ορίου έκρηξης, ο Semenov [133] βρήκε ότι αυτό είναι αποτέλεσμα της ανταγωνιστικής δράσης της 1f και της καταστροφής ατόμων Η στα τοιχώματα του θαλάμου. Αντίθετα, οι Glassman and Yetter [134] ανέφεραν ότι η καταστροφή ΟΗ μπορεί να διαδραματίζει ένα παρόμοιο κρίσιμο ρόλο με αυτόν του Η. Οι Wang and Law [135] στην πρόσφατη έρευνά τους επιβεβαίωσαν τα αποτελέσματα του Semenov, απο-δεικνύοντας ότι η καταστροφή του Η είναι η αντίδραση κλειδί στον έλεγχο του πρώτου ορίου.

Από την άλλη πλευρά, το δεύτερο όριο έκρηξης καθορίζεται από την ανταγωνιστική δράση ανάμεσα στις αντιδράσεις 1f, 2f (H<sub>2</sub> + O  $\rightarrow$  OH + H), 3f (H<sub>2</sub> + OH  $\rightarrow$  H<sub>2</sub> + H) οι οποίες αυξάνουν τη δεξαμενή των ριζών και της αντίδρασης τερματισμού 9f [8]. Υποθέτοντας ότι οι ρίζες O και OH είναι σε σταθερή κατάσταση (steady state) μπορεί να αποδειχθεί ότι το δεύτερο όριο προσεγγίζεται από τη σχέση: 2k<sub>1</sub> = k<sub>9</sub> [M] [8].

Για δεδομένη αρχική πίεση, η αρχική θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο δεύτερο όριο ονομάζεται θερμοκρασία διασταύρωσης (crossover temperature). Ο χρόνος ανάφλεξης αυξάνεται ραγδαία καθώς προσεγγίζεται η λεγόμενη crossover temperature, στην οποία ο ρυθμός παραγωγής ριζών μέσω των αντιδράσεων 1f-3f γίνεται ίσος με το ρυθμό της αντίδρασης τερματισμού 9f [125]. Αντίθετα με το πρώτο όριο, το δεύτερο όριο είναι ένα όριο που οφείλεται αμιγώς στην χημική κινητική.

Όσον αφορά το τρίτο όριο έκρηξης, οι Wang and Law [135] ξεκινώντας από ένα μειωμένο μηχανισμό αποτελούμενο από τις αντιδράσεις 1f, 2f, 3f, 9f, 18b ( $H_2O_2 + H \leftarrow H_2 + HO_2$ ), 16b (2OH(+M)  $\leftarrow H_2O_2$  (+M)) και 10b και επιπλέον λαμβάνοντας υπόψη της αντιδράσεις τερματισμού επιφάνειας/τοιχωμάτων (surface/wall reactions) των H, O, OH, HO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ανέπτυξαν ένα 3-step μειωμένο μηχανισμό εφαρμόζοντας QSSA στα O, OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και θεωρώντας γρήγορες τις

αντιδράσεις 2f, 3f και 16f αντίστοιχα. Επίσης, συμπέραναν ότι οι πιο σημαντικές Wall Reactions για την αναπαραγωγή της συμπεριφοράς μορφής Ζ είναι αυτές των Η και HO<sub>2</sub>.

Από την άλλη πλευρά, οι Sanchez et al [136], [125] υποστήριξαν ότι η φυσική εξήγηση για τη δημιουργία του τρίτου ορίου, η οποία βασίζεται στην ανταγωνιστική δράση της αργής χημείας των  $HO_2$ ,  $H_2O_2$  με τη διάχυση του  $HO_2$  στα τοιχώματα της διάταξης όπου καταστρέφεται, θα πρέπει να ξαναμελετηθεί λαμβάνοντας υπόψη τα πρόσφατα ευρήματα αναφορικά με την ανάφλεξη του υδρογόνου σε θερμοκρασίες κάτω από την crossover temperature [132]. Εφαρμόζοντας QSSA στα O, H, OH,  $HO_2$  και θεωρώντας ως γρήγορες τις αντιδράσεις 2f, 9f, 3f, 15f ( $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ ) αντίστοιχα, δημιούργησαν ένα 2-step μειωμένο μηχανισμό αποτελούμενο από τις αντιδράσεις 16b και 18b.

Η βασική διαφορά στις ανωτέρω προσεγγίσεις έγκειται στο πως αντιμετωπίζεται η αντίδραση 15f. Οι *Wang and Law* [135] αγνοούν τελείως την αντίδραση 15f, η οποία περιέχει δύο ρίζες, με σκοπό να καταστήσουν το πρόβλημα γραμμικό. Οπότε, όταν αυτή η αντίδραση αφαιρεθεί από το σύστημα, το πρόβλημα στο τρίτο όριο μπορεί να μειωθεί σε ένα γραμμικό πρόβλημα ιδιοτιμών, αντιπροσωπευτικό μίας έκρηξης διακλάδωσης αλυσίδας, με το HO<sub>2</sub> να είναι το κυρίαρχο είδος συνέχισης της αλυσίδας. Ομως, η ανάφλεξη στο τρίτο όριο δεν είναι αποτέλεσμα μίας έκρηξης διακλάδωσης αλυσίδας, με το HO<sub>2</sub> να είναι το κυρίαρχο είδος συνέχισης της αλυσίδας αλλά μίας θερμικής έκρηξης [125]. Όπως αναφέρουν οι *Sanchez et al* [125], η περιγραφή της διεργασίας θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη την γρήγορη αφαίρεση των ριζών HO<sub>2</sub> μέσω της 15f, καθώς αυτή η αντίδραση γίνεται κυρίαρχη στη δημιουργία των ριζών που σχετίζονται με τη θερμική διαφυγή και απενεργοποιεί την έκρηξη διακλάδωσης αλυσίδας με το να κρατάει το HO<sub>2</sub> σε σταθερή κατάσταση. Ως εκ τούτου, η μεταφορά του υδροπεροξύλιου προς τα τοιχώματα της διάταξης δεν διαδραματίζει κανένα ρόλο για τον καθορισμό του τρίτου ορίου έκρηξης [136]. Αντ' αυτού, η ανάφλεξη επιτυγχάνεται ως θερμική έκρηξη η οποία οδηγείται από τό συνδυαστικό αποτέλεσμα απελευθέρωσης θερμότητας και παραγωγής H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, παρουσία αγωγής θερμότητας και διά-χυσης H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στα τοιχώματα της διάταξης [125].

Η παρούσα μελέτη επιχειρεί να διαλευκάνει την εγκυρότητα των ανωτέρω ισχυρισμών. Προς αυτή την κατεύθυνση, χρησιμοποιήθηκαν εργαλεία της CSP για να μελετηθεί η δυναμική που αναπτύσσεται κατά την αδιαβατική, ισόχωρη αυτανάφλεξη ομογενούς, στοιχειομετρικού μίγματος υδρογόνου-αέρα, σε δύο διαφορετικά σετ αρχικών συνθηκών. Η πρώτη περίπτωση αρχικών συνθηκών αφορά συνθήκες λίγο κάτω από το τρίτο όριο έκρηξης με αρχική θερμοκρασία T<sub>o</sub>=800 K και αρχική πίεση p<sub>o</sub>=1 atm (η οποία, για λόγους ευκολίας, θα αποκαλείται P1 περίπτωση). Η δεύτερη περίπτωση αρχικών συνθηκών αφορά συνθήκες λίγο πάνω από το τρίτο όριο έκρηξης, με ίδια αρχική θερμοκρασία, δηλαδή T=800 K, αλλά μία αυξημένη αρχική πίεση p<sub>o</sub>=5 atm (η οποία θα αναφέρεται ως P5 περίπτωση). Η εν λόγω μελέτη θα πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας το λε-
πτομερή μηχανισμό των Varga et al [137]. Για να διερευνηθεί καλύτερα ο ρόλος των αντιδράσεων τερματισμού στα τοιχώματα της διάταξης, η μελέτη θα πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας το λεπτομερή μηχανισμό τόσο στην μειωμένη του μορφή, δηλαδή έχοντας αφαιρέσει τις Wall Reactions, όσο και στην πλήρη του μορφή, δηλαδή συμπεριλαμβανομένων των Wall Reactions.

### 7.2 Χρόνοι ανάφλεξης

Στο Σχ. 32 παρουσιάζεται η εξέλιξη του χρόνου ανάφλεξης για τέσσερις διαφορετικές περιπτώσεις αρχικών θερμοκρασιών  $T_o$  συναρτήσει της αρχικής πίεσης  $p_o$  με τον χημικό μηχανισμό τόσο στην πλήρη του μορφή (με Wall Reactions) όσο και στη μειωμένη του μορφή (χωρίς Wall Reactions). Με τις διακεκομμένες μπλε γραμμές υποδηλωνονται τα όρια έκρηξης, όπως αυτά ορίζονται στο Σχ. 31.



Σχήμα 32: Η εξέλιξη του χρόνου ανάφλεξης t<sub>ign</sub> συναρτήσει της αρχικής πίεσης p<sub>o</sub> για τέσσερις διαφορετικές αρχικές θερμοκρασίες T<sub>o</sub> για τις δύο περιπτώσεις μηχανισμών, με και χωρίς τις wall reactions (μαύρες και κόκκινες γραμμές αντίστοιχα). Οι μπλε διακεκομμένες γραμμές αντίπροσωπεύουν τα εκρηκτικά όρια.

Όπως είναι φανερό, όσο μειώνεται η αρχική θερμοκρασία, τόσο πιο έντονη γίνεται η παρουσία των ορίων έκρηξης. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς όπως φαίνεται και στο Σχ. 31, στο οποίο οι κόκκινες διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τις τέσσερις περιπτώσεις αρχικών θερμοκρασιών που μελετώνται στο Σχ. 32, όσο μειώνεται η αρχική θερμοκρασία η περιοχή όπου το μίγμα είναι μη εκρηκτικό αυξάνεται, ενώ η αρχική θερμοκρασία κάτω από την οποία υφίσταται δεύτερο και τρίτο όριο έκρηξης, τοποθετείται μεταξύ 800K<Τ<sub>0</sub><850K.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι στην παρούσα μελέτη, σε αρχικές συνθήκες όπου το μίγμα δεν είναι εκρηκτικό, δε συνεπάγεται απουσία ανάφλεξης, αλλά αφύσικα μεγάλους χρόνους ανάφλεξης. Όπως φαίνεται στο Σχ. 32, αυτό αποτυπώνεται μόνο στην περίπτωση όπου στο χημικό μηχανισμό συμπεριλαμβάνονται και οι Wall Reactions και για το λόγο αυτό, μεγαλύτερη έμφαση θα δωθεί στη μελέτη του πλήρους μηχανισμού.

### 7.3 Ανάλυση

Στο Σχ.33 παρουσιάζεται η εξέλιξη των κλασμάτων μάζας των Η, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH και της θερμοκρασίας σε σχέση με τον ανηγμένο χρόνο (πραγματικός χρόνος ως προς τον χρόνο ανάφλεξης  $t_{ign}$ ) για τις περιπτώσεις αρχικών συνθηκών P1 (p<sub>o</sub>=1 atm, κάτω του 3ου ορίου όπου το μίγμα είναι μη εκρηκτικό) και P5 (p<sub>o</sub>=5 atm, άνω του 3ου ορίου, όπου το μίγμα είναι εκρηκτικό), για την περίπτωση του πλήρους (με Wall Reactions) και για την περίπτωση του μειωμένου (χωρίς Wall Reactions) μηχανισμού.



Σχήμα 33: Η εξέλιξη των κλασμάτων μάζας των Η, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH και της θερμοκρασίας στον ανηγμένο χρόνο, κατά την αδιαβατική, ισόχωρη αυτανάφλεξη ομογενούς μίγματος για τις δύο περιπτώσεις μηχανισμών H<sub>2</sub> (με και χωρίς wall reactions) σε δύο διαφορετικές αρχικές πιέσεις. Τ<sub>o</sub>=800 K, p<sub>o</sub>=1 atm (κάτω του 3 opίου) και p<sub>o</sub>=5 atm (άνω του 3 opίου).

Όπως είναι φανερό, αξιοσημείωτες διαφορές ανάμεσα στην περίπτωση όπου το μίγμα δεν είναι (P1) και είναι (P5) εκρηκτικό παρατηρούνται μόνο στην περίπτωση του πλήρους μηχανισμού (με Wall Reactions) με τις διαφορές στην περίπτωση του μειωμένου μηχανισμού (χωρίς Wall reactions) να είναι αμελητέες. Έτσι λοιπόν, στην περίπτωση του πλήρους μηχανισμού, όπως φαίνεται από το Σχ.33, η παραγωγή των H, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH αυξάνεται μέχρι και τρεις περίπου τάξεις στην περίπτωση P5 όπου το μίγμα είναι εκρηκτικό, σε σχέση με την περίπτωση P1 όπου το μίγμα είναι μη εκρηκτικό. Αυτό το εύρημα συνάδει πλήρως με το γεγονός ότι ο χρόνος ανάφλεξης στην περίπτωση P5 ( $t_{ign}$ =7,974E+00 s) είναι σαφώς μικρότερος από την περίπτωση P1 ( $t_{ign}$ =2,408E+04 s).

Στο Σχ. 34, παρουσιάζονται οι χρονοκλίμακες που χαρακτηρίζουν το σύστημα στην περίπτωση P1 του πλήρους (με Wall Reactions) και στην περίπτωση του μειωμένου (χωρίς Wall Reactions) χημικού μηχανισμού για T<sub>o</sub>=800 K,  $\phi = 1$ , p<sub>o</sub>=1 atm και p<sub>o</sub>=5 atm. Με μαύρο και κόκκινο χρώμα υποδηλώνονται οι αποσβετικές και εκρηκτικές χρονοκλίμακες αντίστοιχα, ενώ με πορτοκαλί, η εξέλιξη της θερμοκρασίας. Στη δεξιά πλευρά του Σχ. 34, παρουσιάζονται λεπτομέρειες της εξέλιξης των χρονοκλιμάκων και της θερμοκρασίας κατά το τελικό στάδιο της αυτανάφλεξης όπου η θερμοκρασία αυξάνει ραγδαία. Όπως φαίνεται, σε κάθε περίπτωση δημιουργούνται το πολύ δύο (2) εκρηκτικές χρονοκλιμάκων, βάσει του οποίου διαχωρίζονται οι αργές από τις γρήγορες χρονοκλίμακες και μία εκρηκτική χρονοκλίμακα  $τ_e^f$  είναι μεταξύ των πιο γρήγορων από τις αργές. Η εν λόγω χρονοκλίμακα είναι η χαρακτηριστική χρονοκλίμακα η οποία οδηγεί την εξέλιξη του συστήματος στην ανάφλεξη, οπότε η μελέτη θα επικεντρωθεί στην ανάλυση της εν λόγω εκρηκτικής συνιστώσας.

Όπως φαίνεται σε όλες τις περιπτώσεις που αναφέρονται στο Σχ.34, η  $\tau_e^f$  μεταβάλλεται σχετικά λίγο κατά τη διάρκεια του *εκρηκτικού σταδίου*. Επίσης, μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί ότι αυξάνοντας την αρχική πίεση (δηλαδή από την περίπτωση P1 στην P5), η  $\tau_e^f$  γίνεται πιο γρήγορη, γεγονός που εξηγεί και το μικρότερο χρόνο ανάφλεξης της περίπτωσης P5 σε σχέση με το χρόνο ανάφλεξης στην περίπτωση P1. Η παρατήρηση αυτή ισχύει τόσο στην περίπτωση του πλήρους μηχανισμού (δηλαδή με Wall Reactions) όσο και στην περίπτωση του μειωμένου μηχανισμού (χωρίς Wall Reactions), με τη διαφορά να είναι πολύ πιο έντονη στην περίπτωση του πλήρους μηχανισμού (μείωση της  $\tau_e^f$  κατά περίπου O(4)). Επίσης, όπως φαίνεται από τη δεξιά πλευρά του Σχ. 34, η  $\tau_e^f$  επιταχύνει απότομα και στη συνέχεια επιβραδύνει έτσι ώστε τελικά να εξαφανιστεί. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ραγδαία επιτάχυνση της  $\tau_e^f$  συνοδεύεται από απότομη αύξηση της θερμοκρασίας, στοιχείο που υποδεικνύει ότι η διεργασία βρίσκεται στο στάδιο θερμικής διαφυγής. Για τη μελέτη της εκρηκτικής συνιστώσας ελήφθησαν διαγνωστικά στοιχεία σε τρία αντιπροσωπευτικά σημεία, όπως αυτά έχουν αριθμηθεί στο Σχ. 34.



Σχήμα 34: Οι χρονοκλίμακες που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια αδιαβατικής, ισόχωρης, ομογενούς μίγματος αυτανάφλεξης, για τις δύο περιπτώσεις μηχανισμών H<sub>2</sub> (με και χωρίς wall reactions) όταν T<sub>o</sub>=800 K, p<sub>o</sub>=1 atm και p<sub>o</sub>=5 atm. Οι κόκκινες και μαύρες γραμμές αντιπροσωπεύουν τις εκρηκτικές και αποσβετικές χρονοκλίμακες, αντίστοιχα. Η πορτοκαλί γραμμή αντιπροσωπεύει την εξέλιξη της θερμοκρασίας.

Στον Πίνακα 27 περιλαμβάνονται οι αντιδράσεις με τις μεγαλύτερες τιμές TPI, δηλαδή εκείνες που συνεισφέρουν περισσότερο στη δημιουργία της  $\tau_e^f$  στα τρία αντιπροσωπευτικά σημεία του Σχ. 34. Σημειώνεται ότι το 3ο σημείο σε κάθε μία υπό εξέταση περίπτωση αντιπροσωπεύει το σημείο όπου η  $\tau_e^f$  λαμβάνει την ελάχιστη τιμή της. Στον Πίνακα 27, επιπλέον, περιλαμβάνονται οι μεγαλύτερες τιμές του CSP Po, δηλαδή οι μεταβλητές (κλάσματα μάζας των ειδών και θερμοκρασία) που σχετίζονται περισσότερο με τη δημιουργία της εκρηκτικής συνιστώσας. Οι αντιδράσεις που αναφέρονται στον Πίνακα 27, περιγράφονται στον Πίνακα 26.

Πίνακας 26: Οι αντιδράσεις οι οποίες συνεισφέρουν περισσότερο στη δημιουργία της  $au_{e,f}$  κατά την αυτανάφλεξη μίγματος H<sub>2</sub>/αέρα όταν T<sub>o</sub>=800 K στην περιοχή του τρίτου ορίου έκρηξης. Η αρίθμηση των αντιδράσεων είναι ίδια με αυτή που χρησιμοποείται στο [137].

> 1:  $H + O_2 \leftrightarrow O + OH$ 2:  $O + H_2 \leftrightarrow H + OH$ 3: OH + H<sub>2</sub>  $\leftrightarrow$  H + H<sub>2</sub>O 7:  $O + H + M \leftrightarrow OH + M$ 8:  $H + OH + M \leftrightarrow H_2O + M$ 9:  $H + O_2(+M) \leftrightarrow HO_2(+M)$ 10:  $H + HO_2 \leftrightarrow H_2 + O_2$ 11:  $HO_2 + H \leftrightarrow 2OH$ 13:  $HO_2 + OH \leftrightarrow H_2O + O_2$ 15:  $2HO_2 \leftrightarrow H_2O_2 + O_2$ 16: 2OH (+M)  $\leftrightarrow$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (+M) 17:  $H_2O_2 + H \leftrightarrow H_2O + OH$ 18:  $H_2O_2 + H \leftrightarrow H_2 + HO_2$ 33:  $HO_2 \rightarrow WHO_2$ 34:  $H_2O_2 \rightarrow WH_2O_2$

Παρατηρώντας τα στοιχεία του Πίνακα 27 για την περίπτωση P1 του πλήρους μηχανισμού στην αρχή του εκρηκτικού σταδίου (σημείο 1), φαίνεται ότι οι αντιδράσεις που συνεισφέρουν περισσότερο στη δημιουργία της  $\tau_e^f$  είναι οι 18b (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H  $\leftarrow$  H<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub>) με 31.11 %, 1f (H + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  O + OH) με 29.64 %, 9f (H + O<sub>2</sub>(+M)  $\rightarrow$  HO<sub>2</sub>(+M)) με -29.64 % και η 16b (2OH(+M)  $\leftarrow$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (+M)) με 9.15 %. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι φαίνεται να δημιουργείται κάποιου είδους ισορροπία μεταξύ της 1f και 9f, καθώς η πρώτη ευνοεί τον εκρηκτικό χαρακτήρα της  $\tau_e^f$  ενώ η δεύτερη αντιτίθεται σε αυτόν με ακριβώς το ίδιο ποσοστό. Σε αυτό σημείο, το HO<sub>2</sub> (αντιδρών στην 18b) έχει τη μεγαλύτερη τιμή Po, ακολουθούμενο από το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (αντιδρών στην 16b).

Αργότερα, μειώνεται η επίδραση των 1f, 18b, 9f, ενώ αυξάνεται σημαντικά η θετική επίδραση της 18b και παράλληλα εμφανίζεται μία σημαντική αρνητική συνεισφορά από την αντίδραση 14f (2HO<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>). Η καθαρή συνεισφορά των αντιδράσεων με τις μεγαλύτερες τιμές TPI, αν

Πίνακας 27: Οι μεγαλύτερες τιμές TPI των δύο μηχανισμών Η<sub>2</sub> (με και χωρίς wall reactions) σε δύο διαφορετικές αρχικές πιέσεις. Τ<sub>0</sub>=800 K, p<sub>0</sub>=1 atm (κάτω του 3 ορίου) και p<sub>0</sub>=5 atm (άνω του 3 ορίου). Τα τρία σημεία αντιστοιχούν στα αριθμημένα σημεία του Σχ. 34.

		M	ιχανισμός Η <sub>2</sub> ,	/αέρα χωρίς	wall reaction:	~			Μηχανισ	μός Η <sub>2</sub> /αέ <sub>β</sub>	oα με wall react	tions	
			<del>, .</del>		2		ю		£		2		3
	t [s]	000.0	)E+00	3.00	1E+00	5.4	74E+00	0.0	00E +00	1.00	00E+04	2.4	08E+04
	$ au_{exp}$ [s]	1.02	1E-01	1.75(	3E+00	1.8	21E-06	6.29	96E +04	1.83	35E+04	1.0	74E-06
	TPI	18b	31.11%	16b	24.31%	1f	44.60%	18b	21.45%	18b	23.06%	1f	45.35%
		1f	29.64%	1f	19.24%	2f	17.20%	33f	-21.42%	1f	18.98%	2f	17.02%
		9f	-29.64%	18b	18.38%	3f	12.07%	10b	15.70%	33f	-18.81%	3f	11.86%
mte		16b	9.15%	14f	-14.89%	1b	-10.63%	1f	15.28%	9f	-16.26%	1b	-10.53%
=۱ s				9f	-14.79%	9f	4.67%	9f	-15.25%	16b	8.92%	9f	4.69%
<sup>o</sup> d						2b	-3.60%	34f	-5.42%	10b	7.63%	2b	-3.49%
								16b	5.42%	34f	-6.26%		
	Ро	$HO_2$ :	0.770	$H_2O_2$ :	0.592	:H	0.623	T:	1.054	T:	1.032	H:	0.632
		$H_2O_2$ :	0.230	T:	0.406	T:	0.390					T:	0.392
						$O_2$ :	-0.157					$O_2$ :	-0.166
						ö	0.150					ö	0.146
	t [s]	0.00	)E+00	1.00(	0E+00	1.8	46E+00	0.00	00+ <del>0</del> 0	3.00	00+300	7.9	75E+00
	$\tau_{exp} \ [s]$	4.04(	0E-02	5.47	7E-01	1.8	76E-07	1.7	58E-01	4.08	36E+00	1.0	32E-07
	IAT	18b	43.60%	16b	34.88%	1	47.21%	18b	30.55%	18b	26.17%	Ŧ	47.44%
		16b	31.28%	18b	28.99%	2f	14.76%	33f	-26.67%	16b	26.05%	2f	14.68%
w		1f	11.93%	14f	-23.94%	Зf	13.79%	16b	22.72%	34f	-18.27%	3f	13.66%
ite d		9f	-11.93%	1f	5.18%	1b	-6.01%	34f	-9.78%	14f	-14.63%	1b	-5.96%
i=°d				9f	-3.77%	3b	-3.00%	1f	4.93%	33f	-7.26%	3b	-2.93%
l						11f	2.85%	9f	-4.93%	1f	3.88%	11f	2.89%
						2b	-2.83%					2b	-2.78%
	Ро	$HO_2$ :	0.575	$H_2O_2$ :	0.666	:H	0.599	$H_2O_2$ :	0.788	T:	0.922	:H	0.602
		$H_{2}O_{2}$ :	0.425	T:	0.330	T:	0.385	$HO_2$ :	0.212	$H_2O_2$ :	0.083	T:	0.385
						ö	0.152					ö	0.151
						$O_2$ :	-0.137					$O_2$ :	-0.139

και εξακολουθεί να είναι θετική, όπως είναι φυσικό, μειώνεται από 40.26 % (σημείο 1) σε 32.25 % (σημείο 2) και κατά συνέπεια αυξάνεται η τιμή της  $\tau_e^f$ . Το CSP Pointer αναγνωρίζει το κλάσμα μάζας του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (αντιδρών στην 16b) ως τη μεταβλητή που σχετίζεται περισσότερο με την εκρηκτική συνιστώσα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι πέραν του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, αναγνωρίζεται από το CSP Pointer και η θερμοκρασία, παρόλο που το σημείο 2 βρίσκεται σχεδόν στο μέσο του εκρηκτικού σταδίου.

Στο τέλος της διεργασίας (σημείο 3 του Πίνακα 27), κυρίαρχη αντίδραση στη δημιουργία της  $\tau_e^f$  είναι η 1f, ακολουθούμενη από τις 2f (O + H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  H + OH), 3f (OH + H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  H + H<sub>2</sub>O), 1b (H + O<sub>2</sub>  $\leftarrow$  O + OH) σε πολύ χαμηλότερα ποσοστά αλλά και τις 9f, 2b (O + H<sub>2</sub>  $\leftarrow$  H + OH) σε ακόμα μικρότερο βαθμό. Τις μεγαλύτερες τιμές Po έχουν το H (αντιδρών στις 1f, 9f, 2b), η θερμοκρασία, και σε μικρότερο βαθμό τα O<sub>2</sub> (αντιδρών στις 1f, 9f) και O (αντιδρών στις 2f, 1b).

Αυξάνοντας την πίεση, δηλαδή στην περίπτωση P5, ο Πίνακας 27 δείχνει ότι η μεγαλύτερη συνεισφορά στην  $\tau_e^f$  παρέχεται από τις αντιδράσεις 18b, 16b (και οι δύο ευνοούν τον εκρηκτικό χαρακτήρα της  $\tau_e^f$ ) και σε αρκετά μικρότερο βαθμό από τις 1f, 9f οι οποίες (όπως και στο σημείο 1 στην προηγούμενη περίπτωση) έχουν ίση και αντίθετη συνεισφορά. Συνεπώς, η πρώτη διαφορά που παρατηρείται σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση, όπου το μίγμα θεωρείται ότι δεν είναι εκρηκτικό, σχετίζεται με τον ενισχυμένο ρόλο της 18b αλλά πολύ περισσότερο της 16b, στη δημιουργία της  $\tau_e^f$ . Η δεύτερη παρατήρηση σχετίζεται με τη σημαντικά μειωμένη συνεισφορά των 1f, 9f. Τέλος, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, τις μεγαλύτερες τιμές Po έχουν τα HO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Όσο η διεργασία εξελίσσεται (σημείο 2 στην περίπτωση P5), μειώνεται η σχετική συνεισφορά των 1f, 18b, 9f στην  $\tau_e^f$  και παράλληλα η αυξάνεται αυτή των 16b και 14f. Σε αντίθεση, ωστόσο, με την προηγούμενη περίπτωση, η αύξηση της θετικής συνεισφοράς της 16b από το σημείο 1 στο σημείο 2, είναι μικρή (3,6 %, έναντι 15.16 % αύξηση στην περίπτωση P1), ενώ η αύξηση της 14f στο ίδιο διάστημα είναι πολύ μεγαλύτερη. Το CSP Po αναγνωρίζει το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και τη θερμοκρασία ως τις μεταβλητές που σχετίζονται περισσότερο με την εκρηκτική συνιστώσα, όπως ακριβώς και στην περίπτωση P1.

Στο τελευταίο σημείο (σημείο 3 στον Πίνακα 27), οι συνεισφορές των αντιδράσεων στην  $\tau_e^f$  είναι όμοιες και ποιοτικά και ποσοτικά και δεν παρατηρούνται ουσιαστικές διαφορές σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση Ρ1. Το ίδιο ισχύει και για τις μεταβλητές που αναγνωρίζονται από το CSP Po, δηλαδή υπάρχουν σημαντικές ομοιότητες μεταξύ των περιπτώσεων P1 και P5.

Εξετάζοντας την εκρηκτική δυναμική του πλήρους χημικού μηχανισμού (δηλαδή όταν λαμβάνονται υπόψη και οι Wall Reactions) στην περίπτωση Ρ1, στην αρχή της διεργασίας (σημείο 1 στον Πίνακα 27), φαίνεται ότι οι σημαντικότερες αντιδράσεις για τη δημιουργία της  $\tau_e^f$  είναι η 18b με 21.45 %, η 33f (HO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  WHO<sub>2</sub>) με -21.42 %, η 10b (H + HO<sub>2</sub>  $\leftarrow$  H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>) με 15.70 %, η 1f με 15.28 %, η 9f με -15.25 %, και σε μικρότερο βαθμό οι 34f (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  WH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) με -5.42 % και 16b με 5.42 %. Όπως δηλαδή φαίνεται, δημιουργούνται κάποιου είδους ισορροπίες, όχι μόνο μεταξύ της 1f και 9f όπως γίνονταν στην περίπτωση του μειωμένου μηχανισμού, αλλά και μεταξύ της 18b με την 33f, καθώς επίσης και μεταξύ της 34b και της 16b. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος για τον οποίο η  $\tau_e^f$  έχει τόσο μεγάλη τιμή, δηλαδή είναι εξαιρετικά αργή. Συγκριτικά με την αντίστοιχη περίπτωση του μειωμένου μημειωμένου μηχανισμού επίδραση των Wall Reactions 33f και 34f με συνολική συνεισφορά στην  $\tau_e^f$  που ξεπερνάει το 25 %. Η δεύτερη σημαντική διαφορά συνεισφορά ενώ στην περίπτωση του πλήρους μηχανισμού ξεπερνάει το 15 %.

Στην αρχή της διεργασίας, το CSP Pointer αναγνωρίζει τη θερμοκρασία ως τη μεταβλητή η οποία σχετίζεται περισσότερο με την εκρηκτική συνιστώσα, με τρόπο μάλιστα κυρίαρχο. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι το στάδιο της θερμικής διαφυγής ξεκινά από την αρχή της διεργασίας κι ότι το στάδιο χημικής διαφυγής είναι πρακτικά ανύπαρκτο. Αυτή είναι άλλη μία βασική διαφορά σε σχέση με την περίπτωση του μειωμένου μηχανισμού, όπου στην αντίστοιχη περίπτωση είχαν αναγνωρισθεί τα HO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Αργότερα στη διεργασία (σημείο 2 στον Πίνακα 27), μειώνεται η συνεισφορά των 33f, 10b, αυξάνεται η συνεισφορά των 18b, 1f, 16b, ενώ παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη η συνεισφορά των 9f, 34f. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όλες οι σχετικές αλλαγές στις συνεισφορές των αντιδράσεων που προαναφέρθηκαν είναι μικρές και δεν παρατηρείται κάποια σημαντική αλλαγή. Επίσης, αντίθετα με την προηγούμενη περίπτωση, η 14f δεν εμφανίζει κάποια αξιοσημείωτη συνεισφορά. Σε αυτό το σημείο, το CSP Po εξακολουθεί να αναγνωρίζει τη θερμοκρασία ως τη μεταβλητή που σχετίζεται περισσότερο με τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα.

Προς το τέλος της διεργασίας (σημείο 3 στον Πίνακα 27), το σετ των αντιδράσεων που δημιουργεί την  $\tau_e^f$  αφενός είναι αρκετά διαφορετικό από το αντίστοιχο σετ στο σημείο 2, αφετέρου είναι πρακτικά ίδιο και ποιοτικά και ποσοτικά με το σετ στον αντιδράσεων που περιγράφηκε για το αντίστοιχο σημείο στην περίπτωση του μειωμένου μηχανισμού (χωρίς δηλαδή Wall Reactions). Συνεπώς, είναι λογικό το γεγονός πως η  $\tau_e^f$  στο σημείο 3 στις δύο περιπτώσεις των υπό εξέταση μηχανισμών, έχει σχεδόν ίδια τιμή. Σημειώνεται ότι σε αυτό το σημείο δε συμμετέχει καμία από τις Wall Reactions στη δημιουργία της  $\tau_e^s$ . Η ομοιότητα της εκρηκτικής δυναμικής στις δύο περιπτώσεις δεν περιορίζεται μόνο στο σετ των αντιδράσεων που παράγουν την  $\tau_e^f$  αλλά επεκτείνεται και στις μεταβλητές οι οποίες σχετίζονται περισσότερο με την εκρηκτική συνιστώσα, όπου οι ομοιότητες είναι εξίσου σημαντικές.

Στην περίπτωση P5, όπου το μίγμα είναι εκρηκτικό στην αρχή της διεργασίας (σημείο 1 στον

Πίνακα 27), η σημαντικότερη συνεισφορά στη δημιουργία της  $\tau_e^s$  εξακολουθεί να προέρχεται από τις αντιδράσεις 18b και 33f, όπως ακριβώς και στην περίπτωση P1 (του πλήρους μηχανισμού), αν και οι σχετικές συνεισφορές τους είναι πλέον αυξημένες (κατά 10 % και 5 % αντίστοιχα). Αντίθετα όμως με την περίπτωση P1, η τρίτη πιο σημαντική συνεισφορά προέρχεται από την αντίδραση 16b με ποσοστό 22.72 % (δηλαδή κατά 17 % αυξημένο σε σχέση με την περίπτωση P1) κι όχι από την αντίδραση 10b, η οποία δεν παρουσιάζει κάποια αξιοσημείωτη συνεισφορά. Τέλος, μειωμένη σημαντικά (κατά 10 % έκαστη) είναι η συνεισφορά των αντιδράσεων 1f και 9f, οι οποίες και σε αυτή την περίπτωση βρίσκονται σε κάποιου είδους ισορροπία μεταξύ τους, ενώ η σχετική συνεισφορά της 34f είναι ελαφρώς αυξημένη. Συγκριτικά με την αντίσράσεις 33f κι 34f, οι οποίες στην περίπτωση του πλήρους μηχανισμού, φαίνεται ότι η μοναδική διαφορά αφορά στις αντιδράσεις 33f κι 34f, οι οποίες στην περίπτωση του πλήρους μηχανισμού το -35 % συνεισφοράς στην  $τ_e^s$ .

Το CSP Pointer αναγνωρίζει τα κλάσματα μάζας των HO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ως τις μεταβλητές που σχετίζονται περισότερο με την εκρηκτική συνιστώσα. Το γεγονός αυτό είναι αφενός τελείως διαφορετικό από την περίπτωση P1 (του πλήρους μηχανισμού) αλλά ίδιο με την περίπτωση P5 (του μειωμένου μηχναισμού), με μικρές μόνο ποσοτικές διαφοροποιήσεις. Οπότε, αντίθετα με την περίπτωση (P1 του πλήρους μηχανισμού) όπου το στάδιο θερμικής διαφυγής ξεκινούσε από την έναρξη της διεργασίας και το στάδιο χημικής διαφυγής ήταν πρακτικά ανύπαρκτο, στην περίπτωση P5 υφίσταται πρώτα ένα στάδιο χημικής διαφυγής και μετά ακολουθεί το στάδιο θερμικής διαφυγής.

Αργότερα (σημείο 2 του Πινακα Πίνακα 27), μειώνεται ελαφρώς η συνεισφορά των 18b και 9f και πιο πολύ της 33f και από την άλλη πλευρά αυξάνεται ελαφρώς η συνεισφορά της 16b και πιο σημαντικά των 34f και 14f ενώ μένει πρακτικά αμετάβλητη η συνεισφορά της 1f. Ποιοτικά, η εξέλιξη των συνεισφορών των εν λόγω αντιδράσεων είναι ίδια με την περίπτωση P5 του μειωμένου μηχανισμού, με μία μικρή εξαίρεση τη συνεισφορά της 1f, η οποία στην περίπτωση του μειωμένου μηχανισμού μειώνεται στο μισό από το σημείο 1 στο σημείο 2. Όμως, θα πρέπει να υπογραμμισθεί ότι ο ρόλος των Wall Reactions 33f και 34f εξακολουθεί να είναι σημαντικός όπως ακριβώς και στο σημείο 1, αν και πλέον γίνεται αρκετά πιο έντονη η συνεισφορά της 34f και μειώνεται αυτή της 33f.

Συγκρίνοντας την εξέλιξη στη δημιουργία της  $\tau_e^s$  στην περίπτωση P1 (όπου το μίγμα δεν είναι εκρηκτικό) με την περίπτωση P5 (όπου το μίγμα είναι εκρηκτικό), παρατηρείται ότι προϊόντος του χρόνου η 18b εξακολουθεί να είναι κυρίαρχη και στις δύο περιπτώσεις με μία μικρή μείωση στη συνεισφορά της. Από την άλλη πλευρά, η συνεισφορά της 1f, ενώ στην περίπτωση P1 αυξάνεται ελαφρώς και γίνεται η δεύτερη μεγαλύτερη, στην περίπτωση P5 παραμένει σχεδόν ίδια σε πολύ χαμηλό ποσοστό. Επιπλέον, η συνεισφορά της 16b, ενώ στην περίπτωση P1 είναι σχετικά μικρή, στην περίπτωση P5 αυξάνεται ελαφρώς και γίνεται η δεύτερη μεγαλύτερη. Έπειτα, η συνεισφορά της 33f στην περίπτωση P1 μειώνεται ελαφρώς ενώ στην περίπτωση P5 μειώνεται σημαντικά από το σημείο 1 στο σημείο 2, ενώ η συνεισφορά της 34f αυξάνεται ελαφρώς στην περίπτωση P1 αλλά σχεδόν διπλασιάζεται στην περίπτωση P5 και καταλήγει να είναι η τρίτη μεγαλύτερη συνεισφορά. Επιπρόσθετα, η συνεισφορά της αντίδρασης 9f ενώ στην αντίδραση P1 αυξάνεται ελαφρώς, στην περίπτωση P5 γίνεται πρακτικά ασήμαντη. Αντ' αυτού, στην περίπτωση P5 εμφανίζεται η σημαντική συνεισφορά της 14f, η οποία στην περίπτωση P1 ήταν αμελητέα.

Όσον αφορά τις μεταβλητές που αναγνωρίζονται από το CSP Pointer στο σημείο 2 του πλήρους μηχανισμού, στην πρώτη θέση έρχεται η θερμοκρασία υποδηλώνοντας ότι η διεργασία βρίσκεται πλέον στο στάδιο θερμικής διαφυγής.

Τέλος, παρατηρώντας τις αντιδράσεις που δημιουργούν την  $\tau_e^s$  στο σημείο 3, τόσο στην περίπτωση του πλήρους όσο και στην περίπτωση του μειωμένου μηχανισμού, εύκολα διαπιστώνεται ότι τα σετ είναι όμοια και ποιοτικά και ποσοτικά, όπως ακριβώς διαπιστώθηκε και για την περίπτωση Ρ1 μεταξύ των δύο μηχανισμών.

Συνοψίζοντας, η αύξηση της πίεσης στο τρίτο όριο έκρηξης, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατροπή του μίγματος από μη εκρηκτικό σε εκρηκτικό, επιδρά με έναν τρόπο στη γρήγορη εκρηκτική δυναμική, ο οποίος παρουσιάζει τα ακόλουθα κοινά χαρακτηριστικά μεταξύ των δύο χημικών μηχανισμών (δηλαδή με και χωρίς Wall Reactions):

- Η συνεισφορά των αντιδράσεων 1f και 9f μειώνεται. Στην αρχή της διεργασίας, σε κάθε περίπτωση, το καθαρό αποτέλεσμα της συνεισφοράς των εν λόγω αντιδράσεων είναι μηδενικό.
- 2. Η συνεισφορά των αντιδράσεων 16b and 18b αυξάνεται.
- 3. Η συνεισφορά της αντίδρασης 14f, η οποία αντιτίθεται στην ανάφλεξη, αυξάνεται.

Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί ότι το σετ των σημαντικότερων αντιδράσεων για τη δημιουργία της  $\tau_e^f$  στο σημείο 3, είναι ίδιο μεταξύ των δύο μηχανισμών, τόσο στην περίπτωση Ρ1 όσο και στην περίπτωση Ρ5.

Οι σημαντικότερες διαφορές μεταξύ των δύο μηχανισμών στη γρήγορη εκρηκτική δυναμική, ως αποτέλεσμα αύξησης της πίεσης από την περίπτωση Ρ1 στην περίπτωση Ρ5, συνοψίζονται στα εξής:

- Ο ρόλος των Wall Reactions 33f και 34f είναι σημαντικός στην περίπτωση του πλήρους μηχανισμού, ενώ στην περίπτωση του μειωμένου μηχανισμού δεν περιλαμβάνονται οι εν λόγω αντιδράσεις.
- Στην περίπτωση του πλήρους μηχανισμού, η εκρηκτικότητα του μίγματος συνδέεται με το στάδιο χημικής διαφυγής καθώς όταν το μίγμα είναι μη εκρηκτικό (περίπτωση P1) δεν υφίσταται

στάδιο χημικής διαφυγής και το στάδιο θερμικής διαφυγής ξεκινάει με την έναρξη της διεργασίας ενώ όταν το μίγμα είναι εκρηκτικό (περίπτωση Ρ5) υφίσταται στάδιο χημικής διαφυγής το οποίο προηγείται του σταδίου θερμικής διαφυγής. Αντίθετα, στην περίπτωση του μειωμένου μηχανισμού δεν παρατηρείται κάποια ποιοτική διαφορά στην ύπαρξη των δύο σταδίων.

3. Η συνεισφορά της αντίδρασης 14f, η οποία αντιτίθεται στην ανάφλεξη, αυξάνεται.

### 7.4 Συμπεράσματα

Χρησιμοποιώντας εργαλεία της μεθόδου CSP, μελετήθηκε η γρήγορη εκρηκτική δυναμική η οποία καθορίζει το τρίτο εκρηκτικό όριο κατά την ισόχωρη, αδιαβατική αυτανάφλεξη ομογενούς και στοιχειομετρικού μίγματος H2/αέρα. Από τη σχετική ανάλυση προέκυψε ότι οι πιο σημαντικές αντιδράσεις οι οποίες προάγουν την ανάφλεξη είναι οι 16b και 18b (είτε όταν λαμβάνονται υπόψη οι Wall Reactions είτε όταν παραλείπονται). Οπότε επ' αυτού, οι Sanchez et al [136] ορθά κατέληξαν στο σχετικό συμπέρασμα, σε αντίθεση με τους Wang and Law [135] οι οποίοι κατέληξαν στη σημασία μόνο της 18b. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο (ανεξαρτήτως μηχανισμού) αποδείχθηκε ότι διαδραματίζει η αντίδραση 14f, η οποία αντιτίθεται στην αυτανάφλεξη, επιβεβαιώνοντας με αυτό τον τρόπο την ορθότητα του ισχυρισμού των Sanchez et al [136] ότι η εν λόγω αντίδραση δεν πρέπει να παραλείπεται, όπως υποστήριξαν οι Wang and Law [135]. Από την άλλη πλευρά, στην περίπτωση του πλήρους μηχανισμού, οι Wall Reactions 33f και 34f διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας στο τρίτο όριο ανάφλεξης, όπως υποστήριξαν οι Wang et Law [135], κι ως εκ τούτου, δε θα πρέπει να παραλείπονται.

### 8 Γενικά συμπεράσματα

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν διάφορα προβλήματα του μαθηματικού μοντέλου που περιγράφει την αδιαβατική, ισόχωρη αυτανάφλεξη ομογενούς μίγματος καυσίμου/αέρα, η δυναμική του οποίου εμφανίζει πολλαπλές χρονοκλίμακες, εκ των οποίων οι πιο γρήγορες από αυτές είναι αποσβεστικής φύσης. Για την αλγοριθμική ανάλυση των εν λόγω προβλημάτων χρησιμοποιήθηκε η μεθόδος CSP, επειδή αποτελεί την καλύτερη δυνατή μεταξύ των αλγοριθμικών μεθόδων του είδους. Αυτό οφείλεται στο ότι:

- (i) δε θέτει περιορισμούς ως προς το μέγεθος ή την πολυπλοκότητα του προβλήματος,
- (ii) δεν προϋποθέτει την ύπαρξη οποιασδήποτε είδους γνώσης για το πρόβλημα, πέρα από το λεπτομερές σύστημα των διαφορικών εξισώσεων,
- (iii) παρέχει πληθώρα αλγοριθμικών εργαλείων για τη φυσική κατανόηση,
- (iv) παράγει αλγοριθμικά απλοποιημένα μοντέλα με την επιθυμητή ακρίβεια,
- (v) αναλύει τα λεπτομερή μαθηματικά μοντέλα όπως αυτά περιγράφονται στη σχετική βιβλιογραφία, χωρίς καμία απλουστευτική παραδοχή.

Στο πρώτο από τα εν λόγω προβλήματα μελετήθηκε η δυναμική που χαρακτηρίζει την αυτανάφλεξη δύο ισομερών, όπως είναι ο DME κι η EtOH, η οποία μπορεί να παρουσιάζει σημαντικές μεταξύ τους διαφορές. Μάλιστα, οι ποιοτικές και ποσοτικές αυτές διαφορές εξαρτώνται από τις εκάστοτε αρχικές συνθήκες και ιδιαίτερα της αρχικής θερμοκρασίας. Κατά συνέπεια, ο DME έχει μικρότερο χρόνο ανάφλεξης από την EtOH σε χαμηλές-μεσαίες αρχικές θερμοκρασίες και μεγαλύτερο σε υψηλές.

Όπως αποδείχτηκε, σε αρκετά υψηλές αρχικές θερμοκρασίες, η εκρηκτική χρονοκλίμακα  $\tau_{e,f}$  που χαρακτηρίζει την αυτανάφλεξη των δύο μιγμάτων είναι ανάμεσα στις γρηγορότερες από τις αργές χρονοκλίμακες της διεργασίας και χαρακτηρίζει πλήρως τη διεργασία. Επιπλέον, παρουσιάστηκε ότι ο μικρότερος χρόνος ανάφλεξης στην περίπτωση της EtOH οφείλεται: (i) στην απουσία σημαντικής αντίθεσης στη δημιουργία της  $\tau_{e,f}$ , καθώς ο δεσμός μεταξύ των δύο ανθράκων στο μόριο της EtOH διατηρείται και (ii) στον σημαντικό ρόλο της χημείας υδρογόνου, ο οποίος εκδηλώνεται από την αρχή της διεργασίας μέσω της αντίδρασης διακλάδωσης αλυσίδας 19f (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (+M)  $\rightarrow$  OH + OH (+M)).

Από την άλλη πλευρά, σε αρκετά χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες και για τις δύο περιπτώσεις καυσίμων, δεν εμφανίζεται χάσμα ανάμεσα στις χρονοκλίμακες που χαρακτηρίζουν το δύσκαμπτο

σύστημα, εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την κατασκευή ενός μοντέλου μειωμένης τάξης. Οπότε, σε κάθε περίπτωση, η χαρακτηριστική εκρηκτική χρονοκλίμακα αναλύθηκε καθότι η δυναμική της είναι γραμμική. Όπως αποδείχτηκε, στο τελικό μέρος του εκρηκτικού σταδίου στην περίπτωση του DME, όπου το σύστημα είναι εντός της περιοχής θερμικής διαφυγής, η  $\tau_{e,f}$  χάνει τον εκρηκτικό της χαρακτήρα απότομα για ένα πολύ σύντομο χρονικό διάστημα και τον επανακτά λίγο μετά ακολουθώντας μία απότομη επιτάχυνση. Αυτό το διάστημα εξαφάνισης και επανεμφάνισης της  $au_{e,f}$ συμπίπτει με το πρώτο στάδιο της ανάφλεξης του συστήματος. Όπως αποδείχτηκε, ο χημικός μηχανισμός που είναι υπεύθυνος για την πιο γρήγορη αυτανάφλεξη του DME συγκριτικά με την EtOH, είναι αρκετά πιο πολύπλοκος από τον αντίστοιχο χημικό μηχανισμό που είναι υπεύθυνος για τη δημιουργία της  $au_{e,f}$  σε υψηλές αρχικές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, η αυτανάφλεξη του DME σε χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες ελέγχεται από την αντίδραση ισομερισμού 455f ακολουθούμενη από τις αντιδράσεις διακλάδωσης αλυσίδας 458f και 459f, ενώ στο τελικό κομμάτι του εκρηκτικού σταδίου η αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 18/19f διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην επιτάχυνση της  $au_{e,f}$ . Από την άλλη πλευρά, στην περίπτωση της EtOH, ο ρόλος της αντίδρασης τερματισμού αλυσίδας 16/17f είναι ουσιαστικός και ανταγωνίζεται τη δράση των αντιδράσεων 252f και 369f, οι οποίες ευνοούν τον εκρηκτικό χαρακτήρα της  $au_{e,f}$ , με το να τους στερεί το HO $_2$ .

Επιπροσθέτως, αποδείχθηκε ότι η συμπεριφορά NTC του DME είναι αποτέλεσμα της εξασθενημένης δράσης των αντιδράσεων 455f και 459f, που ευνοούν την ανάπτυξη του εκρηκτικού χαρακτήρα της  $\tau_{e,f}$ . Με βάση το CSP Pointer, καταδείχτηκε ο ρόλος κλειδί της φορμαλδεΰδης στη διεργασία.

Τέλος, κοινό στοιχείο μεταξύ υψηλών, μεσαίων και χαμηλών αρχικών θερμοκρασιών και για τα δύο καύσιμα είναι το γεγονός ότι στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου η  $au_{e,f}$  σχετίζεται κυρίως με ένα όμοιο σετ αντιδράσεων χημείας υδρογόνου.

Στη συνέχεια, θεμελιώθηκε μία νέα χρήση των διαγνωστικών της CSP, αυτή της αναγνώρισης των ενδιάμεσων ειδών που σχετίζονται περισσότερο με τη χαρακτηριστική χρονοκλίμακα η οποία οδηγεί το σύστημα στην αυτανάφλεξη κι ως εκ τούτου η χρήση τους ως πρόσθετα με σκοπό τον έλεγχο του χρόνου ανάφλεξης.

Μερικά από τα πρόσθετα που καθορίστηκαν με αυτό τον τρόπο ήταν ρίζες και ως εκ τούτου η πρόσθεσή τους είναι πρακτικά ανέφικτη (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H, HO<sub>2</sub>). Όμως, από τη μελέτη προέκυψαν και σταθερά είδη τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για έλεγχο του χρόνου ανάφλεξης. Πιο συγκεκριμένα, η πρόσθεση H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> αποδείχθηκε ότι μειώνει δραστικά (δηλαδή για περισσότερο από 50%) το χρόνο ανάφλεξης τόσο για την περίπτωση μίγματος DME/αέρα όσο και για την περίπτωση ΕtOH/αέρας σε ένα μεγάλο εύρος αρχικών συνθηκών. Η πρόσθεση CH<sub>2</sub>O φάνηκε να αυξάνει το χρόνο ανάφλεξης στην περίπτωση μίγματος DME/αέρα βερμοκρασίες κάτω των 1000 K

και να τον μειώνει για αρχικές θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1100 Κ. Η πρόσθεση CH<sub>2</sub>O δεν επηρεάζει ουσιαστικά την ανάφλεξη μίγματος EtOH/αέρα. Από την άλλη πλευρά, η πρόσθεση CH<sub>3</sub>CHO δεν επιδρά στο χρόνο ανάφλεξης στην περίπτωση μίγματος DME/αέρα, αλλά μπορεί να μειώσει σημαντικά (μέχρι 90%) το χρόνο ανάφλεξης σε μίγμα EtOH/αέρα για αρχικές θερμοκρασίες στην περιοχή των 700 Κ.

Στο επόμενο πρόβλημα, μελετήθηκε ο μηχανισμός με τον οποίο επηρεάζεται η παραγωγή ρύπων NOx σε μίγμα CH<sub>4</sub>/αέρα. Στην εν λόγω μελέτη επιλέχτηκε ως βασικό καύσιμο το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) κι όχι ο DME ή η EtOH, δεδομένου ότι το μεθάνιο αποτελεί το στοιχειώδη υδρογονάθρακα η χημεία του οποίου περιέχεται σε οποιοδήποτε καύσιμο υδρογονάθρακα [8]. Συνεπώς, η κατανόηση του μηχανισμού παραγωγής ρύπων ΝΟχ σε μίγμα CH₄/αέρα μπορεί να αποτελέσει οδηγό για τη μελέτη παραγωγής ρύπων σε οποιοδήποτε υδρογονάθρακα, συμπεριλαμβανομένου και των DME/EtOH. Όπως αποδείχθηκε, οι μοριακές συγκρούσεις των H<sub>2</sub>O και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι πολύ αποτελεσματικές στην παραγωγή ριζών ΟΗ και αυτό οδηγεί σε μείωση του χρόνου ανάφλεξης. Επιπρόσθετα, η αραίωση με  $\mathsf{H}_2\mathsf{O}$  προκαλεί δραστική μείωση τόσο στα οξείδια αζώτου όσο και στις ρίζες οι οποίες είναι απαραίτητες για την παραγωγή τους με την ολοκλήρωση του εκρηκτικού σταδίου, όταν η χημεία σχηματισμού των ΝΟχ γίνεται πλήρως ενεργή. Όπως απεδείχθη αλγοριθμικά, ο μηχανισμός μέσω του οποίου συμβαίνει αυτό σχετίζεται με το γεγονός ότι η αραίωση μεταβάλλει την ισορροπία της αντίδρασης O +  $H_2O \rightarrow 2OH$  με έναν τρόπο που εξαντλεί τις ρίζες O οι οποίες είναι απαραίτητες για το σχηματισμό του ΝΟ. Οι αντιδράσεις οι οποίες καθορίζουν τη δημιουργία της χαρακτηριστικής χρονοκλίμακας αποδείχθηκε ότι σχετίζονται με το θερμικό μηχανισμό δημιουργίας ΝΟ, ενώ η συνεισφορά του ταχέως μηχανισμού ΝΟ αποδείχθηκε ότι είναι αμελητέα. Τέλος, αποδείχθηκε ότι η αραίωση με νερό μειώνει τον αντίκτυπο του μηχανισμού δημιουργίας ΝΟ και επιβραδύνει τη σχετική χαρακτηριστική χρονοκλίμακα.

Τέλος, η διατριβή πραγματεύεται το τρίτο όριο έκρηξης σε μίγμα υδρογόνου-αέρα. Η χημεία υδρογόνου, όπως έχει ήδη αποδειχθεί [9--12], αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό που οδηγεί τη διεργασία της αυτανάφλεξης κατά το τελευταίο στάδιό της. Επιπλέον, ενώ η κυρίαρχη κινητική που καθορίζει το πρώτο και δεύτερο όριο έκρηξης είναι γνωστή, δε φαίνεται να ισχύει το ίδιο και για το τρίτο όριο, καθώς υφίστανται αντικρουόμενες απόψεις. Από τη σχετική ανάλυση προέκυψε ότι οι πιο σημαντικές αντιδράσεις οι οποίες προάγουν την ανάφλεξη είναι οι 16b και 18b (είτε όταν λαμβάνονται υπόψη οι Wall Reactions είτε όταν παραλείπονται). Οπότε επ' αυτού, οι Sanchez et al [136] ορθά κατέληξαν στο σχετικό συμπέρασμα, σε αντίθεση με τους Wang and Law [135] οι οποίοι κατέληξαν στη σημασία μόνο της 18b. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο (ανεξαρτήτως μηχανισμού) αποδείχθηκε ότι διαδραματίζει η αντίδραση 14f, η οποία αντιτίθεται στην αυτανάφλεξη, επιβεβαιώνοντας με αυτό τον τρόπο την ορθότητα του ισχυρισμού των Sanchez et al [136] ότι η

εν λόγω αντίδραση δεν πρέπει να παραλείπεται, όπως υποστήριξαν οι Wang and Law [135]. Από την άλλη πλευρά, στην περίπτωση του πλήρους μηχανισμού, οι Wall Reactions 33f και 34f διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας στο τρίτο όριο ανάφλεξης, όπως υποστήριξαν οι Wang et Law [135], κι ως εκ τούτου, δε θα πρέπει να παραλείπονται.

Κατόπιν των ανωτέρω, συνάγεται ότι η αλγοριθμική μέθοδος CSP δύναται να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην ανάλυση προβλημάτων αυτανάφλεξης, ανεξαρτήτως καυσίμου και αρχικών συνθηκών, και να καθοριστεί η κυρίαρχη δυναμική των εν λόγω συστημάτων, χωρίς να απαιτείται οποιαδήποτε άλλη πληροφορία (όπως π.χ. η κυρίαρχη χημεία) πέραν του μαθηματικού μοντέλου. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η επιτυχία της μεθόδου CSP δεν περιορίζεται σε ομογενή συστήματα, τα οποία περιέχουν τη χημική κινητική ως μοναδική συνιστώσα του προβλήματος, αλλά δύναται να επεκταθεί και σε συστήματα τα οποία περιέχουν όρους μεταφοράς και διάχυσης [47, 48, 138]. Γι' αυτές τις κατηγορίες προβλημάτων έχει αποδειχθεί ότι αυτοί οι όροι εξελίσσονται στον αργό υπόχωρο, και, ανάλογα με το υπό μελέτη πρόβλημα και την εξεταζόμενη περιοχή, είναι δυνατό να ανταγωνίζονται τη δράση της εκρηκτικής συνιστώσας, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στην περιοχή της ζώνης αντίδρασης σε πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης [138]. Εντούτοις, καί σε αυτές τις περιπτώσεις, η επίδραση της εκρηκτικής συνιστώσας, η οποία αντιστοιχεί στη χημική κινητική, είναι κυρίαρχη. Σε κάθε περίπτωση, η επίδραση της κάθε συνιστώσας (η οποία αντιστοιχεί είτε στη χημική κινητική, είτε στη διάχυση είτε στη μεταφορά) θα είναι ασήμαντη εάν η χρονοκλίμακά της είναι πολύ πιο αργή από την κυρίαρχη συνιστώσα του συστήματος (ισοδύναμα: από τη χρονική διάρκεια εξέλιξης της διεργασίας).

Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ότι η μέθοδος CSP είναι μια αλγοριθμική μαθηματική μέθοδος τα αποτελέσματα της οποίας (είτε αυτά αφορούν στη φυσική του υπό εξέταση προβλήματος, είτε στην εξαγωγή μοντέλων μειωμένης τάξης) εξαρτώνται από το αρχικό λεπτομερές μοντέλο, εν προκειμένω από τον αρχικό λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής. Σημειώνεται ότι, σε αρκετές περιπτώσεις, η απόκλιση των αποτελεσμάτων διαφορετικών χημικών μηχανισμών (για το ίδιο μίγμα και ίδιες αρχικές συνθήκες) μπορεί να είναι σημαντική. Κατά συνέπεια, η ακρίβεια των αποτελεσμάτων από την εφαρμογή της μεθόδου CSP είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ακρίβεια του λεπτομερούς μηχανισμού. Για τον λόγο αυτόν, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην επιλογή του αρχικού λεπτομερούς μοντέλου.

# 9 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η περαιτέρω αξιοποίηση της μεθόδου CSP θα μπορούσε να γίνει προς αρκετές διαφορετικές κατευθύνσεις. Ενδεικτικά, ανάλογη μελέτη με αυτή που πραγματοποιήθηκε για το DME και την EtOH σε υψηλές και χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί για εφαρμογές surrogate fuels. Σημειώνεται ότι ως surrogate χαρακτηρίζεται ένα μονοσυστατικό ή πολυσυστατικό πρότυπο καύσιμο, του οποίου οι ιδιότητες είναι αντίστοιχες αυτών ενός πραγματικού πολύπλοκου καυσίμου μίγματος. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της βενζίνης, μπορεί να θεωρηθεί ως surrogate fuel ένα μίγμα επτανίου και ισο-οκτανίου.

Η αραίωση του καύσιμου μίγματος χρησιμοποιείται για τη μείωση των εκπομπών NOx σε εφαρμογές αεριοστροβίλων, καθώς και παλινδρομικών κινητήρων. Η αραίωση μπορεί να συνίσταται είτε στην προσθήκη νερού στον θάλαμο καύσης, είτε στην ανακυκλοφορία καυσαερίου (Exhaust Gas Recirculation - EGR). Η χρήση της μεθόδου CSP μπορεί να συνεισφέρει ουσιαστικά στην κατανόηση της θερμοχημείας, καθώς και στη δημιουργία μηχανισμών μειωμένης τάξης. Οι τελευταίοι είναι εξαιρετικά χρήσιμοι σε υπολογισμούς Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής (CFD).

Τέλος, μια διαφορετική κατεύθυνση στην οποία θα μπορούσε να εφαρμοστεί η μέθοδος CSP είναι αυτή της βελτίωσης λεπτομερών χημικών μηχανισμών. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα αποτελέσματα από τη χρήση της μεθόδου CSP εξαρτώνται άμεσα από το μοντέλο του λεπτομερούς χημικού μηχανισμού. Συνεπώς, εάν τα αποτελέσματα με χρήση του λεπτομερούς μηχανισμού αποκλίνουν από αντίστοιχα πειραματικά, η αξία των διαγνωστικών από τη χρήση της μεθόδου CSP είναι περιορισμένη. Ωστόσο, εκτιμάται ότι, χρησιμοποιώντας εργαλεία της CSP, θα μπορούσε να αναπτυχθεί ένας αλγοριθμικός τρόπος υπολογισμού των απαιτούμενων βελτιώσεων του πλήρους μηχανισμού: προσθήκη ειδών και στοιχειωδών αντιδράσεων, βελτίωση των παραμέτρων της ειδικής σταθεράς στοιχειωδών αντιδράσεων. Με τον τρόπο αυτόν, και υποστήριξη από πειραματικά δεδομένα, εκτιμάται ότι θα αναπτυχθεί η δυνατότητα βελτίωσης υφιστάμενων λεπτομερών μηχανισμών.

## 10 Βιβλιογραφία

- N. P. Komninos and C. D. Rakopoulos. Modeling HCCI combustion of biofuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3):1588 – 1610, 2012.
- [2] J. C. Escobar, E. S. Lora, O. J. Venturini, E. E. Yáñez, E. F. Castillo, and O. Almazan. Biofuels: environment, technology and food security. *Renewable and sustainable energy reviews*, 13(6):1275 – 1287, 2009.
- [3] Mark Finley. Bp statistical review of world energy, 2013.
- [4] A. C. Alkidas. Combustion advancements in gasoline engines. *Energy Conversion and Management*, 48(11):2751 2761, 2007.
- [5] Y. Wu, R. Hanson, and R. D. Reitz. Investigation of combustion phasing control strategy during reactivity controlled compression ignition (RCCI) multicylinder engine load transitions. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 136(9):091511, 2014.
- [6] S. Saxena and I. D. Bedoya. Fundamental phenomena affecting low temperature combustion and HCCI engines, high load limits and strategies for extending these limits. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39(5):457 – 488, 2013.
- [7] D. A. Splitter and R. D. Reitz. Fuel reactivity effects on the efficiency and operational window of dual – fuel compression ignition engines. *Fuel*, 118:163 – 175, 2014.
- [8] C. K. Law. Combustion Physics. Cambridge University Press, New York, 2006.
- [9] D. M. Manias and D. A. Goussis. Algorithmic identification of the reactions related to the initial development of the time scale that characterizes CH<sub>4</sub>/air autoignition. *Journal of Energy Engineering*, 141:C4014015, 2015.
- [10] D. J. Diamantis, D. C. Kyritsis, and D. A. Goussis. The reactions supporting or opposing the development of explosive modes: auto – ignition of a homogeneous methane/air mixture. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35:267 – 274, 2015.
- [11] D. J. Diamantis, E. Mastorakos, and D. A. Goussis. H<sub>2</sub>/air autoignition: The nature and interaction of the developing explosive modes. *Combustion Theory and Modelling*, 19:382 – 433, 2015.

- [12] S. Gupta, H. G. Im, and M. Valorani. Analysis of n heptane auto ignition characteristics using computational singular perturbation. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(1):1125 – 1133, 2013.
- [13] U. Maas and S B Pope. Simplifying chemical kinetics: intrinsic low dimensional manifolds in composition space. *Combustion and Flame*, 88(3):239 – 264, 1992.
- [14] F. Verhulst. Methods and applications of singular perturbations: boundary layers and multiple timescale dynamics, volume 50. Springer Science & Business Media, 2005.
- [15] E. Robert Jr et al. Singular perturbation methods for ordinary differential equations, volume 89. Springer Science & Business Media, 2012.
- [16] D. A. Goussis. Quasi steady state and partial equilibrium approximations: their relation and their validity. *Combustion Theory and Modelling*, 16:869 – 926, 2012.
- [17] S. H. Lam and D. A. Goussis. Understanding complex chemical kinetics with computational singular perturbation. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 22, page 931 – 941. Elsevier, 1989.
- [18] A. Tikhonov. On the dependence of the solutions of differential equations on a small parameter. *Matematicheskii Sbornik*, 64(2):193 – 204, 1948.
- [19] N. Levinson. A second order differential equation with singular solutions. Annals of Mathematics, page 127 – 153, 1949.
- [20] N. Levinson. Perturbations of discontinuous solutions of non linear systems of differential equations. Acta Mathematica, 82(1):71 – 106, 1950.
- [21] J. J. Levin and N. Levinson. Singular perturbations of non linear systems of differential equations and an associated boundary layer equation. *Journal of Rational Mechanics and Analysis*, 3(3):247 – 270, 1954.
- [22] J. J. Levin. The asymptotic behavior of the stable initial manifolds of a system of nonlinear differential equations. *Transactions of the American Mathematical Society*, 85(2):357 – 368, 1957.
- [23] T. J. Kaper. Systems theory for singular perturbation problems. Analyzing Multiscale Phenomena Using Singular Perturbation Methods: American Mathematical Society Short Course, January 5 – 6, 1998, Baltimore, Maryland, 56(56):85, 1999.

- [24] F. Takens. Partially hyperbolic fixed points. *Topology*, 10(2):133 147, 1971.
- [25] M. W. Hirsch, M. Shub, and C. C. Pugh. Invariant manifolds. Springer, 1977.
- [26] N. Fenichel. Geometric singular perturbation theory for ordinary differential equations. *Journal of Differential Equations*, 31(1):53 – 98, 1979.
- [27] S. H. Lam and D. A. Goussis. Conventional asymptotics and Computational Singular Perturbation for simplified kinetics modelling. In M. O. Smooke, editor, *Reduced kinetic mechanisms and asymptotic approximations for methane – air flames*, number 384, page 227 – 242. Springer – Verlag, Berlin, 1991.
- [28] D. A. Goussis and S. H. Lam. A study of homogeneous methanol oxidation kinetics using CSP. *Proceedings of the Combustion Institute*, 24(1):113 – 120, 1992.
- [29] Thierry Poinsot and Denis Veynante. Theoretical and numerical combustion. RT Edwards, Inc., 2005.
- [30] F. A. Williams. Combustion Theory. The Benjamin/Cummings Publ. Co., Menlo Park, CA, 1985.
- [31] S. H. Lam and D. A. Goussis. Understanding complex chemical kinetics with Computational Singular Perturbation. *Proceedings of the Combustion Institute*, 22:931 – 941, 1989.
- [32] S. H. Lam and D. A. Goussis. CSP method for simplifying kinetics. International Journal of Chemical Kinetics, 26(4):461 – 486, 1994.
- [33] H. G. Kaper, T. J. Kaper, and A. Zagaris. Geometry of the computational singular perturbation method. *Mathematical Modelling of Natural Phenomena*, 10(3):16 – 30, 2015.
- [34] D. A. Goussis and U. Maas. Model reduction for combustion chemistry. In T. Echekki and N. Mastorakos, editors, *Turbulent Combustion Modeling*, Fluid Mechanics and its Applications, page 193 – 220. Springer London, 2011.
- [35] T. Turányi and A. S. Tomlin. Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms. Springer, Berlin, 2014.
- [36] Dimitris A. Goussis. The role of slow system dynamics in predicting the degeneracy of slow invariant manifolds: the case of vdP relaxation – oscillations. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 248:16 – 32, 2013.

- [37] D. T. Maris and D. A. Goussis. The ``hidden" dynamics of the Rössler attractor. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 295 – 296:66 – 90, 2015.
- [38] D. A. Goussis and G. Skevis. Nitrogen chemistry controlling steps in methane air premixed flames. In K. J. Bathe, editor, *Computational Fluid and Solid Mechanics*, page 650 – 653. Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [39] D. A. Goussis and H. N. Najm. Model reduction and physical understanding of slowly oscillating processes: The circadian cycle. SIAM Multiscale Modeling and Simulation, 5:1297 – 1332, 2006.
- [40] M. Valorani, H. N. Najm, and D. A. Goussis. CSP analysis of a transient flame vortex interaction: Time scales and manifolds. *Combustion and Flame*, 134(1 – 2):35 – 53, 2003.
- [41] A. Zagaris, H. G. Kaper, and T. J. Kaper. Analysis of the computational singular perturbation reduction method for chemical kinetics. *Journal of Nonlinear Science*, 14(1):59 – 91, 2004.
- [42] C. Trevino. Ignition phenomena in H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> mixtures. *Prog. Aeronaut. Astronaut.*, 131:19 43, 1989.
- [43] A. L. Sánchez, A. Linan, and F. A. Williams. A WKB analysis of radical growth in the hydrogen – air mixing layer. J. Eng. Math., 31:19 – 130, 1997.
- [44] N. Peters, G. Paczko, R. Seiser, and K. Seshadri. Temperature cross over and non thermal runaway at two – stage ignition of n – heptane. *Combustion and Flame*, 128:38 – 59, 2002.
- [45] C. E. Frouzakis and K. Boulouchos. Analysis and reduction of the CH<sub>4</sub> air mechanism at lean conditions. *Combustion Science and Technology*, 159(1 – 6):281 – 303, 2000.
- [46] A. Kazakov, M. Chaos, Z. Zhao, and F. L. Dryer. Computational singular perturbation analysis of two – stage ignition of large hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(21):7003 – 7009, 2006.
- [47] H. N. Najm, M. Valorani, D. A. Goussis, and J. Prager. Analysis of methane air edge flame structure. *Combustion Theory and Modelling*, 14(2):257 – 294, 2010.
- [48] J. Prager, H. N. Najm, M. Valorani, and D. A. Goussis. Structure of n heptane/air triple flames in partially – premixed mixing layers. *Combustion and Flame*, 158(11):2128 – 2144, 2011.

- [49] D. A. Goussis and H. N. Najm. Model reduction and physical understanding of slowly oscillating processes: the circadian cycle. *Multiscale Modeling & Simulation*, 5(4):1297 – 1332, 2006.
- [50] P. D. Kourdis and D. A. Goussis. Glycolysis in saccharomyces cerevisiae: Algorithmic exploration of robustness and origin of oscillations. *Mathematical Biosciences*, 243(2):190 – 214, 2013.
- [51] Ruiqin Shan and Tianfeng Lu. A bifurcation analysis for limit flame phenomena of DME/air in perfectly stirred reactors. *Combust. and Flame*, 161(7):1716 – 1723, 2014.
- [52] D.M. Manias, D.J. Diamantis, and D.A. Goussis. Algorithmic identification of the reactions related to the initial development of the time scale that characterizes ch4/air autoignition. *Journal of Energy Engineering*, 141(2), 2014.
- [53] C. Arcoumanis, Ch. Bae, R. Crookes, and E. Kinoshita. The potential of di methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression – ignition engines: a review. *Fuel*, 87(7):1014 – 1030, 2008.
- [54] S. H. Park and C. S. Lee. Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel. *Energy Conversion and Management*, 86:848 863, 2014.
- [55] M. J. Christie, N. Fortino, and H. Yilmaz. Parameter optimization of a turbo charged direct injection flex fuel si engine. SAE International Journal of Engines, 2(1):123 – 133, 2009.
- [56] US Congress. Clean air act amendments of 1990. Public Law, (549), 1990.
- [57] J. Li, A. Kazakov, M. Chaos, and F. L. Dryer. Chemical kinetics of ethanol oxidation. In 5th US Combustion Meeting, page 25 – 28, 2007.
- [58] W. K. Metcalfe, S. M. Burke, S. S. Ahmed, and H. J. Curran. A hierarchical and comparative kinetic modeling study of C1 – C2 hydrocarbon and oxygenated fuels. *International Journal* of Chemical Kinetics, 45(10):638 – 675, 2013.
- [59] J. C. Lee, H. N. Najm, S. Lefantzi, J. Ray, M. Frenklach, M. Valorani, and D. A. Goussis. On chain branching and its role in homogeneous ignition and premixed flame propagation. *3rd M.I.T. Conference on Computational Fluid and Solid Mechanics*, page 717 – 720, 2005.
- [60] T. Lu, C. S. Yoo, J. H. Chen, and C. K. Law. Three dimensional direct numerical simulation of a turbulent lifted hydrogen jet flame in heated coflow: a chemical explosive mode analysis. *Journal of Fluid Mechanics*, 652:45 – 64, 2010.

- [61] S. Gupta, H. G. Im, and M. Valorani. Classification of ignition regimes in HCCI combustion using computational singular perturbation. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(2):2991 – 2999, 2011.
- [62] A. C. Baldwin and D. M. Golden. Reactions of methyl radicals of importance in combustion systems. *Chemical Physics Letters*, 55(2):350 – 352, 1978.
- [63] S. L. Fischer, F. L. Dryer, and H. J. Curran. The reaction kinetics of dimethyl ether. i: High – temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors. *International Journal of Chemical Kinetics*, 32(12):713 – 740, 2000.
- [64] G. Mittal, S. M. Burke, V. A. Davies, B. Parajuli, W. K. Metcalfe, and H. J. Curran. Autoignition of ethanol in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*, 161(5):1164 – 1171, 2014.
- [65] L. Salvato, A. Viggiano, M. Valorani, and V. Magi. On the simplification of kinetic reaction mechanisms of air – ethanol under high pressure conditions. *Fuel*, 104:488 – 499, 2013.
- [66] E. A. Tingas, D. C. Kyritsis, and D. A Goussis. Autoignition dynamics of dme/air and etoh/air homogeneous mixtures. *Combustion and Flame*, 162(9):3263 – 3276, 2015.
- [67] H. J. Curran, S. L. Fischer, and F. L. Dryer. The reaction kinetics of dimethyl ether. ii: Low temperature oxidation in flow reactors. *International Journal of Chemical Kinetics*, 32(12):741 – 759, 2000.
- [68] G. Mittal, M. Chaos, C. J. Sung, and F. L. Dryer. Dimethyl ether autoignition in a rapid compression machine: Experiments and chemical kinetic modeling. *Fuel Processing Technology*, 89(12):1244 – 1254, 2008.
- [69] Z. Li, W. Wang, Z. Huang, and M. A. Oehlschlaeger. Dimethyl ether autoignition at engine relevant conditions. *Energy & Fuels*, 27(5):2811 – 2817, 2013.
- [70] Z. Luo, C. S. Yoo, E. S. Richardson, J. H. Chen, C. K. Law, and T. Lu. Chemical explosive mode analysis for a turbulent lifted ethylene jet flame in highly – heated coflow. *Combustion* and Flame, 159(1):265 – 274, 2012.
- [71] P. Saxena and F. A. Williams. Numerical and experimental studies of ethanol flames. Proceedings of the Combustion Institute, 31(1):1149 – 1156, 2007.

- [72] E. A. Tingas, D. C. Kyritsis, and D. A. Goussis. Ignition delay control of DME/air and EtOH/air homogeneous autoignition with the use of various additives. *Fuel*, 169:15 – 24, 2016.
- [73] T. S. Norton and F. L. Dryer. An experimental and modeling study of ethanol oxidation kinetics in an atmospheric pressure flow reactor. *International Journal of Chemical Kinetics*, 24(4):319 – 344, 1992.
- [74] F. M. Haas, M. Chaos, and F. L. Dryer. Low and intermediate temperature oxidation of ethanol and ethanol – PRF blends: An experimental and modeling study. *Combustion and Flame*, 156(12):2346 – 2350, 2009.
- [75] P. Dagaut, C. Daly, J. M. Simmie, and M. Cathonnet. The oxidation and ignition of dimethylether from low to high temperature (500 – 1600 k): Experiments and kinetic modeling. *Proceedings of the Combustion Institute*, 27(1):361 – 369, 1998.
- [76] F. Herrmann, B. Jochim, P. Oßwald, L. Cai, H. Pitsch, and K. Kohse Höinghaus. Experimental and numerical low – temperature oxidation study of ethanol and dimethyl ether. *Combustion and Flame*, 161(2):384 – 397, 2014.
- [77] R. Hasegawa and H. Yanagihara. HCCI combustion in DI diesel engine. SAE, 2003 01 0745, 2003.
- [78] S. L. Kokjohn, R. M. Hanson, D. A. Splitter, and R. D. Reitz. Experiments and modeling of dual – fuel HCCI and PCCI combustion using in – cylinder fuel blending. SAE, 2009 – 01 – 2647, 2009.
- [79] T. L. Hendricks, D. A. Splitter, and J. B. Ghandhi. Experimental investigation of piston heat transfer under conventional diesel and reactivity – controlled compression ignition combustion regimes. *International Journal of Engine Research*, 15(6):684 – 705, 2014.
- [80] M. R. Schrewe and J. B. Ghandhi. Near wall formaldehyde planar laser induced fluorescence measurements during HCCI combustion. *Proc. Combust. Inst.*, 31(2):2871 – 2878, 2007.
- [81] L. M. Olesky, J. Vavra, D. Assanis, and A. Babajimopoulos. Effects of charge preheating methods on the combustion phasing limitations of an HCCI engine with negative valve overlap. *Journal of engineering for gas turbines and power*, 134(11):112801, 2012.
- [82] B. T. Zigler, P. E. Keros, K. B. Helleberg, M. Fatouraie, D. Assanis, and M. S. Wooldridge. An experimental investigation of the sensitivity of the ignition and combustion properties of a

single – cylinder research engine to spark – assisted HCCI. *International Journal of Engine Research*, 12(4):353 – 375, 2011.

- [83] W. L. Hardy and R. D. Reitz. A study of the effects of high EGR, high equivalence ratio, and mixing time on emissions levels in a heavy – duty diesel engine for PCCI combustion. SAE, 2006 – 01 – 0026, 2006.
- [84] R. Opat, Y. Ra, R. Krieger, R. D. Reitz, D. E. Foster, R. P. Durrett, R. M. Siewert, et al. Investigation of mixing and temperature effects on HC/CO emissions for highly dilute low temperature combustion in a light duty diesel engine. SAE, 2007 – 01 – 0193, 2007.
- [85] K. H. Lee, G. Venkatesh, and J. Abraham. An investigation of the effect of changes in engine operating conditions on ignition in an HCCI engine. *KSME International Journal*, 18(10):1809 – 1818, 2004.
- [86] S. Saxena and I. D. Bedoya. Fundamental phenomena affecting low temperature combustion and HCCI engines, high load limits and strategies for extending these limits. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39(5):457 – 488, 2013.
- [87] N. P. Komninos and C. D. Rakopoulos. Numerical investigation into the formation of co and oxygenated and nonoxygenated hydrocarbon emissions from isooctane – and ethanol – fueled HCCI engines. *Energy & Fuels*, 24(3):1655 – 1667, 2010.
- [88] V. Manente, P. Tunestal, B. Johansson, and W. J. Cannella. Effects of ethanol and different type of gasoline fuels on partially premixed combustion from low to high load. SAE, 2010 – 01 – 0871, 2010.
- [89] V. Manente, B. Johansson, and P. Tunestal. Partially premixed combustion at high load using gasoline and ethanol, a comparison with diesel. Technical report, 2009.
- [90] R. D. Reitz and G. Duraisamy. Review of high efficiency and clean reactivity controlled compression ignition (RCCI) combustion in internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 46:12 – 71, 2015.
- [91] B. D. Urban, K. Kroenlein, A. Kazakov, F. L. Dryer, A. Yozgatligil, M. Y. Choi, S. L. Manzello, K. O. Lee, and R. Dobashi. Sooting behavior of ethanol droplet combustion at elevated pressures under microgravity conditions. *Microgravity – Science and Technology*, 15(3):12 – 18, 2004.

- [92] S. M. Sarathy, P. Oßwald, N. Hansen, and K. Kohse Höinghaus. Alcohol combustion chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science*, 44:40 – 102, 2014.
- [93] A. S. AlRamadan, J. Badra, T. Javed, M. Al–Abbad, N. Bokhumseen, P. Gaillard, H. Babiker, A. Farooq, and S. M. Sarathy. Mixed butanols addition to gasoline surrogates: Shock tube ignition delay time measurements and chemical kinetic modeling. *Combustion and Flame*, 162(10):3971 – 3979, 2015.
- [94] J. Buckmaster. The contribution of asymptotics to combustion. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 20:91 108, 1986.
- [95] F. A. Williams. Lectures on applied mathematics in combustion: Past contributions and future problems in laminar and turbulent combustion. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 20(1):21 – 34, 1986.
- [96] U. Maas and A. S. Tomlin. Time scale splitting based mechanism reduction. In F. Battin – Leclerc, J. M. Simmie, and E. Blurock, editors, *Cleaner Combustion*, Green Energy and Technology, page 467 – 484. Springer London, 2013.
- [97] D. Diamantis, D. Kyritsis, and D. A. Goussis. Two stage ignition of n heptane: Identifying the chemistry setting the explosive time scales. In 2nd Intl. Conference in Model Reduction in Reacting Flows, 2009.
- [98] E. Al. Tingas, D. C. Kyritsis, and D. A. Goussis. Autoignition dynamics of DME/air and EtOH/air homogeneous mixtures. *Combustion and Flame*, 162:3263 – 3276, 2015.
- [99] D. M. Manias, E. Al. Tingas, C. E. Frouzakis, K. Boulouchos, and D. A. Goussis. The mechanism by which CH<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> additives affect the autoignition of CH<sub>4</sub>/air mixtures. *Combust. and Flame*, page submitted, 2015.
- [100] L. Cai, J. Beeckmann, and H. Pitsch. Chemical mechanisms for oxidation of dimethyl ether (DME). In *Proceedings of the European Combustion Meeting*. Lund University, Sweden, 2013.
- [101] C. T. Bowman. Control of combustion generated nitrogen oxide emissions: technology driven by regulation. *Proc. of the Combust. Institute*, 24(1):859 – 878, 1992.
- [102] R. Pavri and G. D. Moore. Gas turbine emissions and control. *General Electric Report No. GER 4211*, 2001.

- [103] C. Zou, Y. He, Y. Song, Q. Han, Y. Liu, F. Guo, and C. Zheng. The characteristics and mechanism of the NO formation during oxy – steam combustion. *Fuel*, 158:874 – 883, 2015.
- [104] E. Houshfar, Ø. Skreiberg, P. Glarborg, and T. Løvås. Reduced chemical kinetic mechanisms for NOx emission prediction in biomass combustion. *Intl. J. of Chem. Kinetics*, 44(4):219 – 231, 2012.
- [105] C. D. Rakopoulos, D. C. Rakopoulos, E. G. Giakoumis, and D. C. Kyritsis. Validation and sensitivity analysis of a two zone diesel engine model for combustion and emissions prediction. *Energy Conversion and Management*, 45(9):1471 – 1495, 2004.
- [106] J. A. Miller and C. T. Bowman. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. Progr. in Energy and Combust. Science, 15(4):287 – 338, 1989.
- [107] J. W. Bozzelli and A. M. Dean. O+NNH: A possible new route for NOx formation in flames. Intl. J. of Chem. Kinetics, 27(11):1097 – 1109, 1995.
- [108] GRI Mech; release 3.0, 2000. http://www.me.berkeley.edu/gri.
- [109] O. Mathieu, J. M. Pemelton, G. Bourque, and E. L. Petersen. Shock-induced ignition of methane sensitized by NO2 and N2O. *Combustion and Flame*, 162(8):3053 – 3070, 2015.
- [110] M. Abian, M. U. Alzueta, and P. Glarborg. Formation of NO from N2/O2 mixtures in a flow reactor: Toward an accurate prediction of thermal NO. *International Journal of Chemical Kinetics*, 47(8):518 – 532, 2015.
- [111] M. C. Drake and R. J. Blint. Relative importance of nitric oxide formation mechanisms in laminar opposed flow diffusion flames. *Combustion and Flame*, 83(1):185 203, 1991.
- [112] M. Nishioka, S. Nakagawa, Y. Ishikawa, and T. Takeno. No emission characteristics of methane – air double flame. *Combustion and Flame*, 98(1):127 – 138, 1994.
- [113] H. N. Najm, D. Ponganis, and J. Prager. Analysis of NO structure in a methane air edge flame. *Proc. of the Combust. Institute*, 32(1):1117 – 1124, 2009.
- [114] L. Pillier, M. Idir, J. Molet, A. Matynia, and S. de Persis. Experimental study and modelling of NOx formation in high pressure counter – flow premixed CH4/air flames. *Fuel*, 150:394 – 407, 2015.

- [115] N. Donohoe, K. A. Heufer, C. J. Aul, E. L. Petersen, G. Bourque, R. Gordon, and H. J. Curran. Influence of steam dilution on the ignition of hydrogen, syngas and natural gas blends at elevated pressures. *Combustion and Flame*, 162(4):1126 – 1135, 2015.
- [116] F. Normann, K. Andersson, B. Leckner, and F. Johnsson. Emission control of nitrogen oxides in the oxy – fuel process. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(5):385 – 397, 2009.
- [117] F. L. Dryer. Water addition to practical combustion systems concepts and applications. In Symposium (International) on Combustion, volume 16, page 279 – 295, 1977.
- [118] T. Le Cong and P. Dagaut. Experimental and detailed modeling study of the effect of water vapor on the kinetics of combustion of hydrogen and natural gas, impact on no x. *Energy & Fuels*, 23(2):725 – 734, 2009.
- [119] U. Burke, K. P. Somers, P. Ó Toole, C. M. Zinner, N. Marquet, G. Bourque, E. L. Petersen, W. K. Metcalfe, Z. Serinyel, and H. J. Curran. An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures. *Combustion and Flame*, 162(2):315 – 330, 2015.
- [120] P. Glarborg, P. G. Kristensen, K. Dam Johansen, M. U. Alzueta, A. Millera, and R. Bilbao. Nitric oxide reduction by non – hydrocarbon fuels. implications for reburning with gasification gases. *Energy & Fuels*, 14(4):828 – 838, 2000.
- [121] M. Saha, B. B. Dally, P. R. Medwell, and E. M. Cleary. Moderate or intense low oxygen dilution (MILD) combustion characteristics of pulverized coal in a self – recuperative furnace. *Energy* & Fuels, 28(9):6046 – 6057, 2014.
- [122] M. J. Landman, M. A. F. Derksen, and J. B. W. Kok. Effect of combustion air dilution by water vapor or nitrogen on NOx emission in a premixed turbulent natural gas flame: An experimental study. *Combustion Science and Technology*, 178(4):623 – 634, 2006.
- [123] W. Zeng, H. Ma, Y. Liang, and E. Hu. Experimental and modeling study on effects of N2 and CO2 on ignition characteristics of methane/air mixture. *Journal of Advanced Research*, 6(2):189 – 201, 2015.
- [124] R. A. Yetter, F. L. Dryer, and H. Rabitz. Some interpretive aspects of elementary sensitivity gradients in combustion kinetics modeling. *Combustion and Flame*, 59(2):107 – 133, 1985.

- [125] A. L. Sánchez and F. A. Williams. Recent advances in understanding of flammability characteristics of hydrogen. *Progress in Energy and Combustion Science*, 41:1 55, 2014.
- [126] C. N. Hinshelwood, A. T. Williamson, et al. Reaction between hydrogen and oxygen. 1934.
- [127] N. N. Semenov. Chemical kinetics and chain reactions. 1935.
- [128] B. Lewis and G. Von Elbe. *Combustion, flames and explosions of gases*. Academic Press, 1961.
- [129] O. Oldenberg and H. S. Sommers Jr. Explosion limits of the hydrogen oxygen mixture. The Journal of Chemical Physics, 7(4):279 – 279, 1939.
- [130] O. Oldenberg and H. S. Sommers Jr. The thermal reaction between hydrogen and oxygen II. the third explosion limit. *The Journal of Chemical Physics*, 9(1):114 117, 1941.
- [131] H. R. Heiple and B. Lewis. The reaction between hydrogen and oxygen: kinetics of the third explosion limit. *The Journal of Chemical Physics*, 9(8):584 – 590, 1941.
- [132] P. Boivin, A. L. Sanchez, and F. A. Williams. Explicit analytic prediction for hydrogen oxygen ignition times at temperatures below crossover. *Combustion and Flame*, 159(2):748 – 752, 2012.
- [133] N. N. Semenov. Some problems in chemical kinetics and reactivity. 1959.
- [134] I. Glassman and R. A. Yetter. *Combustion*. Elsevier Science, 2008.
- [135] X. Wang and C. K. Law. An analysis of the explosion limits of hydrogen oxygen mixtures. The Journal of chemical physics, 138(13):134305, 2013.
- [136] A. L. Sanchez, E. Fernandez Tarrazo, and F. A. Williams. The chemistry involved in the third explosion limit of H2 – O2 mixtures. *Combustion and Flame*, 161(1):111 – 117, 2014.
- [137] T. Varga, T. Nagy, C. Olm, I. Gy Zsély, R. Pálvölgyi, É. Valkó, G. Vincze, M. Cserháti, H. J. Curran, and T. Turányi. Optimization of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(1):589 596, 2015.
- [138] Dimitris A Goussis, Mauro Valorani, Francesco Creta, and Habib N Najm. Reactive and reactive-diffusive time scales in stiff reaction-diffusion systems. *Progress in Computational Fluid Dynamics, an International Journal*, 5(6):316--326, 2005.