



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΝΑΥΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ**

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Ανάπτυξη σκελετικών μηχανισμών χημικής  
κινητικής καύσης μεθανίου για εφαρμογές ναυτικών  
κινητήρων**

**Νικόλαος Φωκάς**

**Εξεταστική Επιτροπή:**

**Επιβλέπων: Λ. Καϊκτσής, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**Μέλη: Μ. Φούντη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.**

**Γ. Τριανταφύλλου, Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**Αθήνα, Οκτώβριος 2017**

## Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας τις σπουδές μου στη Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π., θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που καταβάλουν φιλότιμες προσπάθειες για να διατηρηθεί το επίπεδο σπουδών υψηλό. Μεταξύ αυτών, ευχαριστώ τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Λ. Καϊκτσή και τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Δ. Καζαγκά, για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν και την υποστήριξή τους κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Ακόμη, ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής μου εργασίας, την Καθηγήτρια κα Μ. Φούντη και τον Καθηγητή κ. Γ. Τριανταφύλλου. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους μου για την άψογη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια.

## Σύνοψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως στόχο τη δημιουργία ενός σκελετικού μηχανισμού χημικής κινητικής, με εφαρμογή της μεθόδου SEM-CM (Simulation Error Minimization Connectivity Method), για εφαρμογές καύσης μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, αντιπροσωπευτικό της λειτουργίας ναυτικών κινητήρων διπλού καυσίμου. Ο όρος σκελετικός δηλώνει ότι ο συγκεκριμένος μηχανισμός χημικής κινητικής περιλαμβάνει έναν μικρό αριθμό χημικών αντιδράσεων, όπως αυτές περιλαμβάνονται στον λεπτομερή μηχανισμό, με τις ίδιες τιμές των παραμέτρων της ειδικής σταθεράς αυτών. Στο πλαίσιο της μεθόδου SEM-CM, η μείωση του λεπτομερούς μηχανισμού γίνεται με βάση τον χαρακτηρισμό της σημαντικότητας των χημικών ενώσεων που πρέπει να διατηρηθούν στον σκελετικό μηχανισμό. Στόχος ενός σκελετικού μηχανισμού είναι αυτός να προσεγγίζει με ακρίβεια το σύνολο των αποτελεσμάτων του λεπτομερούς μηχανισμού σε πρότυπα προβλήματα. Εδώ, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα προβλήματα για την αξιολόγηση των σκελετικών μηχανισμών που παρήχθησαν: (α) στρωτή φλόγα προανάμιξης, (β) αυτανάφλεξη σε ομογενές μίγμα δεδομένων αρχικών συνθηκών, και (γ) αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης.

Το σημαντικό πρώτο βήμα προς τη δημιουργία ενός σκελετικού μηχανισμού είναι η αξιολόγηση λεπτομερών μηχανισμών, για την επιλογή των πλέον κατάλληλων προς περαιτέρω διερεύνηση. Εδώ, αξιολογήθηκαν τρεις λεπτομερείς μηχανισμοί, συγκεκριμένα ο μηχανισμός CRECK C1-C3, ο μηχανισμός NUIG-NGM και ο μηχανισμός ELTE-Optimized Ethanol. Τα υπολογιστικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τους τρεις μηχανισμούς αξιολογήθηκαν με σύγκριση με πειραματικά δεδομένα στο πλαίσιο των ως άνω πρότυπων προβλημάτων. Οι υπολογισμοί έγιναν με χρήση του κώδικα CHEMKIN. Τα υπολογιστικά αποτελέσματα κατέδειξαν την πολύ καλή συμπεριφορά του μηχανισμού NUIG-NGM και για τα τρία πρότυπα προβλήματα, καθώς και την εν γένει καλή συμπεριφορά του μηχανισμού ELTE-Optimized Ethanol (με κάποια υστέρηση στο πρόβλημα του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης). Έτσι, οι συγκεκριμένοι δύο μηχανισμοί προκρίθηκαν ως βάσεις για τη δημιουργία σκελετικών μηχανισμών.

Ο αλγόριθμος SEM-CM, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για τη δημιουργία σκελετικών μηχανισμών, εκκινά με βάση μια εκτίμηση των σημαντικών χημικών ενώσεων του λεπτομερούς μηχανισμού. Στην παρούσα εργασία, η εύρεση των εν λόγω ενώσεων έγινε με χρήση ανάλυσης ευαισθησίας (στους λεπτομερείς μηχανισμούς), με χρήση του κώδικα CHEMKIN. Η ανάλυση ευαισθησίας έγινε και για τα τρία πρότυπα προβλήματα που χρησιμοποιούνται, για ένα ευρύ εύρος συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, που είναι αντιπροσωπευτικές των συνθηκών της καύσης μεθανίου σε ναυτικούς κινητήρες. Από την ανάλυση ευαισθησίας προέκυψαν οι σημαντικές στοιχειώδεις αντιδράσεις της καύσης του μεθανίου. Ως σημαντικές χημικές ενώσεις θεωρήθηκαν αυτές που ενυπάρχουν στις σημαντικές χημικές αντιδράσεις, και συνιστούν μια πρώτη εκτίμηση προς τη δημιουργία του τελικού σκελετικού μηχανισμού.

Με χρήση της μεθόδου SEM-CM, η αρχική διαμόρφωση ενός σκελετικού μηχανισμού εμπλουτίζεται σταδιακά με νέες (σημαντικές) ενώσεις. Οι δυνατές επιλογές αναφορικά με αυτές τις ενώσεις προκύπτουν από τον υπολογισμό του Ιακωβιανού πίνακα. Ακολούθως, θεωρούνται μηχανισμοί που συνίστανται στην ως άνω αρχική εκτίμηση με πρόσθεση ενός μικρού κάθε φορά αριθμού ενώσεων οι οποίες είναι εν δυνάμει σημαντικές. Οι μηχανισμοί αυτοί αξιολογούνται με υπολογισμό μιας συνάρτησης σφάλματος, η οποία ποσοτικοποιεί την απόκλιση των αποτελεσμάτων του εξεταζόμενου μειωμένου μηχανισμού από τα αποτελέσματα του λεπτομερούς μηχανισμού, για το πρόβλημα του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, σε ευρύ πλαίσιο συνθηκών λειτουργίας. Με τη διαδικασία αυτή, προέκυψαν τελικά δύο σκελετικοί μηχανισμοί, με βάση τους λεπτομερείς μηχανισμούς NUIG-NGM και ELTE-Optimized Ethanol.

Οι δύο σκελετικοί μηχανισμοί αξιολογήθηκαν περαιτέρω με σύγκριση με πειραματικά δεδομένα, για τα τρία πρότυπα προβλήματα της παρούσας εργασίας. Από τη σύγκριση προέκυψε η συνολική υπεροχή του σκελετικού μηχανισμού ο οποίος προέκυψε με βάση τον μηχανισμό NUIG-NGM, ο οποίος είναι και ο τελικά προτεινόμενος σκελετικός μηχανισμός για την καύση μεθανίου. Ο προτεινόμενος μηχανισμός περιλαμβάνει 28 χημικές ενώσεις και 119 χημικές αντιδράσεις. Εξαιτίας του μειωμένου μεγέθους του, ο μηχανισμός είναι κατάλληλος για χρήση σε κώδικες Υπολογιστικής Ρευστομηχανικής, για τη μελέτη καύσης μεθανίου (φυσικού αερίου) σε ναυτικούς κινητήρες.

# Περιεχόμενα

Ευχαριστίες .....	2
Σύνοψη .....	3
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> : Εισαγωγή .....	7
1.1 Μοντελοποίηση και προσομοίωση της χημείας της καύσης.....	7
1.2 Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας .....	7
1.3 Βιβλιογραφική επισκόπηση.....	9
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> : Μεθάνιο .....	11
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> : Βασικές Έννοιες – Πειραματικές διατάξεις .....	13
3.1 Χημική κινητική.....	13
3.2 Απλοποιητικές παραδοχές για τη χημική κινητική.....	15
3.2.1 Παραδοχή της μόνιμης κατάστασης (steady-state assumption) .....	15
3.2.2 Παραδοχή της μερικής ισορροπίας (partial equilibrium assumption).....	16
3.3 Πειραματικές διατάξεις .....	17
3.3.1 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης (Jet Stirred Reactor - JSR) .....	17
3.3.2 Αγωγός κρουστικού κύματος (Shock tube) .....	18
3.3.3 Κυλινδρικός σωλήνας (Cylindrical explosion vessel) .....	19
3.4 Δομή στρωτής φλόγας προανάμιξης, ανάλυση Mallard-Le Chatellier .....	19
3.5 Επίδραση παραμέτρων στη στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης.....	22
3.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας άκαυστου μίγματος.....	22
3.5.2 Επίδραση της πίεσης .....	22
3.5.2 Επίδραση της στοιχειομετρίας .....	22
3.6 Αξιολόγηση μηχανισμών χημικής κινητικής.....	23
3.7 Ανάλυση ευαισθησίας (Sensitivity Analysis) .....	23
Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> : Κώδικας CHEMKIN – Μέθοδος μείωσης SEM-CM .....	25
4.1 Κώδικας CHEMKIN .....	25
4.2 Δομή και λειτουργία του κώδικα CHEMKIN .....	27
4.3 Ανάλυση της μεθόδου μείωσης SEM-CM.....	28
4.3.1 Εισαγωγή .....	28
4.3.2 Μέθοδος CM.....	29
4.3.3 Περιγραφή της μεθόδου SEM-CM.....	30
4.3.4 Χρήση του κώδικα SEM-CM.....	34
Κεφάλαιο 5 <sup>ο</sup> : Αποτελέσματα αξιολόγησης μηχανισμών χημικής κινητικής.....	38

Κεφάλαιο 6 <sup>ο</sup> : Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας .....	65
Κεφάλαιο 7 <sup>ο</sup> : Αποτελέσματα μείωσης μηχανισμών χημικής κινητικής .....	82
Κεφάλαιο 8 <sup>ο</sup> : Συμπεράσματα - Προτάσεις .....	96
Πηγές .....	98
Παράρτημα I: Σκελετικός μηχανισμός μεθανίου .....	100
Παράρτημα II: Αποτελέσματα με χρήση του μηχανισμού Skeletal NUIG-NGM .....	104

# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Εισαγωγή

## 1.1 Μοντελοποίηση και προσομοίωση της χημείας της καύσης

Τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη του τομέα της χημικής κινητικής συντελεί στην παραγωγή λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής που αφορούν στη μελέτη του φαινομένου της καύσης των υδρογονανθράκων, οι οποίοι εμπεριέχουν μερικές εκατοντάδες χημικές ενώσεις αλλά και μερικές χιλιάδες στοιχειώδεις χημικές αντιδράσεις. Ο όρος μηχανισμός μιας αντίδρασης αναφέρεται στα στοιχειώδη βήματα που ακολουθεί μια συνολική αντίδραση ώστε τα αντιδρώντα να μεταβούν στα προϊόντα. Οι βασικότεροι λόγοι που οδηγούν στην ανάπτυξη πολύ μεγάλων λεπτομερών μηχανισμών είναι οι εξής: (α) Η πληρέστερη αποτύπωση των χημικών διεργασιών, (β) Η ικανότητα απόδοσης επαρκών αποτελεσμάτων σε μεγαλύτερο εύρος συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Ωστόσο, η παραγωγή σκελετικών μηχανισμών, οι οποίοι περιέχουν ένα υποσύνολο χημικών ενώσεων και αντιδράσεων σε σχέση με τους λεπτομερές μηχανισμούς, θεωρείται απαραίτητη για τη διεξοδική μελέτη σύνθετων αεροθερμοχημικών φαινομένων, καθώς απαιτείται η σύζευξη μηχανισμών χημικής κινητικής με κώδικες Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής, και η εισαγωγή ενός λεπτομερούς μηχανισμού κρίνεται απαγορευτική από την άποψη του υπολογιστικού κόστους.

## 1.2 Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της καύσης του μεθανίου με σκοπό τη δημιουργία ενός σκελετικού μηχανισμού χημικής κινητικής. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε χωρίζεται σε τρία στάδια: (Α) Αξιολόγηση λεπτομερών μηχανισμών, (Β) Ανάλυση ευαισθησίας – Ανάλυση της πορείας του άνθρακα (pathway analysis) και (Γ) Εφαρμογή της μεθόδου μείωσης SEM-CM. Η αξιολόγηση λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής είναι η διαδικασία στην οποία πραγματοποιείται σύγκριση των αποτελεσμάτων που παράγουν διαφορετικοί λεπτομερείς μηχανισμοί προκειμένου να αναδειχτεί εκείνος που προσέγγιζει με μεγαλύτερη ακρίβεια το μεγαλύτερο μέρος του συνόλου των πειραματικών δεδομένων. Το πρώτο βήμα για να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της αξιολόγησης αφορά στη συλλογή των πειραματικών δεδομένων για ένα μεγάλο εύρος συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Τα πειραματικά δεδομένα χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αφορά στα προφίλ συγκεντρώσεων των σημαντικών χημικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας για καύση  $\text{CH}_4$  σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, η δεύτερη κατηγορία αφορά στον χρόνο καθυστέρησης έναυσης σε φαινόμενα αυτανάφλεξης και η τρίτη κατηγορία αφορά στη στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης. Στη συνέχεια, ακολούθησε η συλλογή τριών σημαντικών λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής, καθώς και οι θερμοφυσικές ιδιότητες και οι μοριακοί συντελεστές των ιδιοτήτων μεταφοράς των χημικών στοιχείων/ενώσεων κάθε μηχανισμού. Οι λεπτομερείς μηχανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν είναι: (i) CRECK\_H\_L [1] που έχει αναπτυχθεί στο Politecnico di Milano,

(ii) NUIG-NGM [2] ο οποίος έχει αναπτυχθεί στο Πανεπιστήμιο της Ιρλανδίας NUI Galway και (iii) ELTE - Optimized Ethanol [3] που έχει αναπτυχθεί στο Πανεπιστήμιο στο Πανεπιστήμιο Eötvös Loránd (ELTE) της Βουδαπέστης. Με βάση τα αποτελέσματα της αξιολόγησης, επιλέχθηκαν οι μηχανισμοί NUIG-NGM και ELTE Optimized Ethanol για να χρησιμοποιηθούν στη διαδικασία της μείωσης. Ο μηχανισμός NUIG-NGM επιλέχθηκε γιατί ήταν αυτός που παρουσίασε συνολικά τα καλύτερα αποτελέσματα και ο μηχανισμός ELTE Optimized Ethanol επιλέχθηκε γιατί παρουσίασε αρκετά καλά αποτελέσματα σε συνθήκες σχετικές με τις ναυτικές εφαρμογές. Η μέθοδος μείωσης SEM-CM που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία απαιτεί ως αρχική συνθήκη την εισαγωγή των σημαντικών χημικών ενώσεων που θα αποτελέσουν τη βάση σχηματισμού του σκελετικού μηχανισμού. Εδώ, η εύρεση των σημαντικών χημικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της διαδικασίας ανάλυσης ευαισθησίας στους τρεις λεπτομερείς μηχανισμούς και για τα τρία είδη των πειραματικών δεδομένων, για ένα αντιπροσωπευτικό σύνολο συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, ούτως ώστε να καλύπτεται το συνολικό εύρος των συνθηκών των πειραματικών δεδομένων. Μέσω της ανάλυσης ευαισθησίας αναδείχτηκαν οι σημαντικές αντιδράσεις και κατ' επέκταση οι σημαντικές χημικές ενώσεις που συμπεριλαμβάνονται σε αυτές. Το τελικό στάδιο για τη μείωση ενός μηχανισμού χημικής κινητικής είναι η εφαρμογή της μεθόδου SEM-CM. Σύμφωνα με τη μέθοδο SEM-CM [4], ο σκελετικός μηχανισμός δημιουργείται γύρω από τις σημαντικές χημικές ενώσεις που βρέθηκαν κατά την ανάλυση ευαισθησίας, και αξιολογείται με βάση τα αποτελέσματα που παράγει σε σχέση με αυτά του λεπτομερούς μηχανισμού. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως τη στιγμή που η σύγκλιση των αποτελεσμάτων του σκελετικού μηχανισμού και του λεπτομερούς είναι ικανοποιητική. Από τη διαδικασία της μείωσης προέκυψαν δύο σκελετικοί μηχανισμοί, και ακολούθως αυτοί αξιολογήθηκαν προκειμένου να αναδειχθεί εκείνος ο οποίος προσεγγίζει καλύτερα τόσο τα αποτελέσματα του λεπτομερούς μηχανισμού όσο και τα πειραματικά δεδομένα. Τελικά, ο μηχανισμός που επιλέχθηκε ως ο καλύτερος σκελετικός αποδίδει το σύνολο των αποτελεσμάτων και των πειραματικών δεδομένων με μεγαλύτερη ακρίβεια.

Η δομή της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η ακόλουθη: Στο Κεφάλαιο 2, γίνεται μια σύντομη αναφορά στο μεθάνιο και στις εφαρμογές του. Στο Κεφάλαιο 3, παρουσιάζονται ορισμένες βασικές έννοιες της Χημικής Κινητικής, και αναλύονται οι διαφορετικές προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν στην αξιολόγηση μηχανισμών. Στο Κεφάλαιο 4, γίνεται αναφορά στον κώδικα CHEMKIN [5], και αναλύεται ο τρόπος λειτουργίας του λογισμικού SEM [3]. Στο Κεφάλαιο 5, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αξιολόγησης των μηχανισμών και τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με χρήση των λεπτομερών μηχανισμών. Στο Κεφάλαιο 6, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας και της ανάλυσης της πορείας του άνθρακα. Στη συνέχεια, δίνονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν σύμφωνα με την παραπάνω μελέτη. Ακολούθως, στο Κεφάλαιο 7, παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα και γίνεται αξιολόγηση των δύο σκελετικών μηχανισμών. Στο Κεφάλαιο 8, δίνονται τα συμπεράσματα που απορρέουν από την εργασία και γίνονται προτάσεις για μελλοντικά βήματα. Στο Παράρτημα I παρουσιάζονται οι χημικές ενώσεις, οι χημικές αντιδράσεις όπως επίσης και οι παράμετροι  $A$ ,  $n$ ,  $E_a$  της ειδικής σταθεράς  $k$  κάθε χημικής αντίδρασης που περιέχονται στον καλύτερο τελικό σκελετικό μηχανισμό που δημιουργήθηκε. Στο Παράρτημα II, παρουσιάζεται το



σύνολο των αποτελεσμάτων που παρήχθησαν κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας και αφορούν στον καλύτερο τελικό σκελετικό μηχανισμό.

### 1.3 Βιβλιογραφική επισκόπηση

Στην παρούσα ενότητα γίνεται εκτενής αναφορά σε άρθρα της διεθνούς βιβλιογραφίας τα οποία σχετίζονται με τη μεθοδολογία που εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία, καθώς και σε άρθρα που σχετίζονται με τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν.

Στην εργασία του T. Turányi [6] αρχικά γίνεται εκτενής αναφορά στη διαδικασία της ανάλυσης ευαισθησίας. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ο τρόπος υπολογισμού των συντελεστών τοπικής ευαισθησίας, ο οποίος χρησιμοποιείται και στην παρούσα μελέτη. Τέλος, δίνονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή της ανάλυσης ευαισθησίας σε έναν μηχανισμό υδρογόνου, όπως επίσης και οι σημαντικότερες αντιδράσεις που προκύπτουν.

Στην εργασία του T. Nagy [4], παρουσιάζεται αναλυτικά η μέθοδος SEM-CM, και αναφέρονται επίσης και άλλες σημαντικές μέθοδοι μείωσης. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η παραγωγή σκελετικών μηχανισμών για καύση μεθανίου με χρήση πέντε διαφορετικών μεθόδων μείωσης: (α) Με τη μέθοδο DRG αναπτύχθηκε ένας μηχανισμός με 57 χημικές ενώσεις και 821 αντιδράσεις (β) Με την μέθοδο DRGEP αναπτύχθηκε ένας μηχανισμός με 80 χημικές ενώσεις και 1172 αντιδράσεις (γ) Με τη μέθοδο CM αναπτύχθηκε ένας μηχανισμός με 139 χημικές ενώσεις και 2494 χημικές αντιδράσεις (δ) Με τη μέθοδο SEM-CM αναπτύχθηκε ένας μηχανισμός με 60 χημικές ενώσεις και 962 χημικές αντιδράσεις και (ε) Με την μέθοδο SEM-PCAF αναπτύχθηκε ένας μηχανισμός με 47 χημικές ενώσεις και 297 χημικές αντιδράσεις. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η σύγκριση ως προς το μέγεθος των σκελετικών μηχανισμών που προκύπτουν από την εφαρμογή των διαφορετικών μεθόδων, και τέλος παρουσιάζεται η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του σκελετικού μηχανισμού που προκύπτει με την εφαρμογή της μεθόδου SEM-CM. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι ο τελικός σκελετικός μηχανισμός που δημιουργήθηκε στην παρούσα εργασία αποτελείται από 28 ενώσεις και 119 αντιδράσεις, δηλαδή είναι σαφώς μικρότερος από όλους τους προαναφερθέντες σκελετικούς μηχανισμούς.

Στην εργασία του T. L. Cong και P. Dagaut [7] παρουσιάζεται μια μελέτη για την καύση μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης. Από τη συγκεκριμένη εργασία έγινε συλλογή πειραματικών δεδομένων που αφορούν σε προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας. Το εύρος των συνθηκών που αναφέρονται τα συγκεκριμένα πειραματικά δεδομένα είναι:  $P=1-10$  atm,  $T=900-1450$  K και  $\phi=0.1, 0.6, 1.0$  και  $1.5$ .

Στις εργασίες των D. J. Seery και C. T. Bowman [8], C. S. Eubank, M. J. Rabinowitz, W. C. Gardiner και R. E. Zellner [9], A. Lifshitz, K. Scheller, A. Burcat και G. B. Skinner [10], E. L. Petersen, D. F. Davidson και R. K. Hanson [11] και L. J. Spadaccini και M. B. Colket [12] γίνεται μελέτη του χρόνου καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση μεθανίου. Από τις

συγκεκριμένες εργασίες έγινε συλλογή πειραματικών δεδομένων για το ακόλουθο εύρος συνθηκών:  $P=1-260$  atm,  $T= 900-2100$  K και  $\phi=0.1-6.0$ .

Στις εργασίες των P.S. Veloo, Y.L. Wang, F.N. Egoforoulos και C.K. Westbrook [13], O. Park, P.S. Veloo, N. Liu και F.N. Egoforoulos [14] και E. Hu, X. Li, X. Meng, Y. Chen, Y. Cheng, Y. Xie και Z. Huang [15] γίνεται μελέτη της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης κατά την καύση μεθανίου. Από τις συγκεκριμένες εργασίες έγινε συλλογή δεδομένων για το ακόλουθο εύρος συνθηκών:  $P=1-20$  atm και  $\phi=0.6-1.4$ .

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Μεθάνιο

Το μεθάνιο είναι χημική ένωση που αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και 4 άτομα υδρογόνου, με μοριακό τύπο CH<sub>4</sub>. Αποτελεί το βασικότερο συστατικό του φυσικού αερίου, με ποσοστό 98% κατ' όγκο. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται αναλυτικότερα η σύσταση του φυσικού αερίου με όλα τα επιμέρους στοιχεία του.

Σύσταση Φυσικού Αερίου		
Στοιχείο		v/v (%)
Μεθάνιο	CH <sub>4</sub>	98
Αιθάνιο	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.6
Προπάνιο	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.2
Βουτάνιο	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.2
Πεντάνιο	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.1
Αζωτο	N <sub>2</sub>	0.8
Διοξείδιο του άνθρακα	CO <sub>2</sub>	0.1

Πίνακας 1: Σύσταση του φυσικού αερίου

Η παραπάνω σύσταση μπορεί να διαφοροποιείται σε μικρό ποσοστό λόγω της προέλευσης, του τρόπου εξαγωγής και του τρόπου μεταφοράς του φυσικού αερίου. Επομένως, η μελέτη των διεργασιών του μεθανίου αποτελεί πολύ καλή προσέγγιση για τη μελέτη των διεργασιών που αφορούν στο φυσικό αέριο. Για τη μεταφορά του χρησιμοποιούνται σωλήνες από τον τόπο παραγωγής στις πόλεις για κατανάλωση.

### Χρήση του Φυσικού Αερίου

Σύμφωνα με τους κανονισμούς που έχουν θεσπιστεί από τον I.M.O. (International Maritime Organization), η επιτρεπόμενη περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο θα μειωθεί μέχρι το 2020 σε 0.5% παγκοσμίως και 0.1% στις περιοχές ελέγχου των ρύπων (ECAs) [16], με στόχο τη μείωση των οξειδίων του θείου στους ρύπους. Ακόμη, οι συγκεκριμένοι κανονισμοί απαιτούν τη μείωση των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου κατά 75% (Tier III). Μεγάλο πλεονέκτημα του φυσικού αερίου σε σχέση με τα υπόλοιπα ναυτιλιακά καύσιμα είναι το μικρό ποσοστό ρύπων που εκπέμπονται μετά την καύση του. Συγκεκριμένα, από το φυσικό αέριο παράγονται 85% λιγότερα οξειδία του αζώτου (NO<sub>x</sub>), 90% λιγότερα αιωρούμενα σωματίδια (PM), 30% λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) καθώς και μηδενικά οξειδία του θείου (SO<sub>x</sub>). Οι παραπάνω ιδιότητες του φυσικού αερίου, όπως επίσης και η σχετικά χαμηλή αγοραστική του αξία σε σχέση με άλλα ναυτιλιακά καύσιμα, το καθιστούν ένα ιδιαίτερα ελκυστικό καύσιμο για χρήση σε ναυτικούς κινητήρες. Προκειμένου να γίνει εφικτή η χρήση του φυσικού αερίου στη ναυτιλία χρειάστηκε να ξεπεραστούν πολλά τεχνικά προβλήματα και θέματα ασφάλειας. Κάποια από τα βασικότερα είναι η αποθήκευση του, καθώς αποθηκεύεται και μεταφέρεται στους -162 °C σε υγρή κατάσταση. Αυτό δημιουργεί προβλήματα και στον εφοδιασμό του πλοίου αφού απαιτούνται ειδικές διατάξεις στη στεριά και στο πλοίο για την ασφαλή άντλησή του. Επίσης, ένα θέμα ασφάλειας που προκύπτει λόγω της αεριοποίησης του καυσίμου στις δεξαμενές είναι η αύξηση της πίεσης με αποτέλεσμα τη δημιουργία συνθηκών έκρηξης. Ένα σημαντικό εμπόδιο που υπάρχει είναι ότι ο ανεφοδιασμός των πλοίων που χρησιμοποιούν το φυσικό αέριο μπορεί να γίνει μόνο σε συγκεκριμένα λιμάνια, καθώς η απουσία ενός

διεθνούς δικτύου μεταφοράς και εφοδιασμού φυσικού αερίου καθιστά ανέφικτο τον ανεφοδιασμό των πλοίων σε όλα τα λιμάνια. Για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω, τα τελευταία χρόνια η ζήτηση των δίχρονων μηχανών διπλού καυσίμου που χρησιμοποιούνται ως κύριες μηχανές για την πρόωση των πλοίων, όπως επίσης και τετράχρονων ηλεκτρομηχανών διπλού καυσίμου αυξάνεται διαρκώς. Συνεπώς, η μελέτη του φαινομένου της καύσης του μεθανίου κρίνεται απαραίτητη για την κατανόηση των σύνθετων φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των ναυτικών μηχανών διπλού καυσίμου.

Η χρήση του φυσικού αερίου σε εγκαταστάσεις στη στεριά έχει αυξηθεί ραγδαία τα τελευταία χρόνια, καθώς έχουν αντιμετωπιστεί τα προβλήματα μεταφοράς του και έχουν λυθεί τα θέματα ασφαλείας που σχετίζονται με αυτό. Πολλές εγκαταστάσεις παραγωγής ρεύματος και εργοστάσια με μηχανές μεγάλης ισχύος χρησιμοποιούν φυσικό αέριο ως καύσιμο. Ακόμη, πολλά οχήματα και φορτηγά το χρησιμοποιούν ως καύσιμο. Τέλος, το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται για θέρμανση σε κατοικίες και για οικιακούς σκοπούς.

Συμπερασματικά, η χρήση του φυσικού αερίου για εφαρμογές που συναντώνται τόσο στη στεριά όσο και στη θάλασσα αυξάνεται διαρκώς. Λόγω του χαμηλού επιπέδου των ρύπων που προκύπτουν από τη χρήση του φυσικού αερίου αλλά και του χαμηλού του κόστους, κερδίζει έδαφος σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα.

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup> : Βασικές Έννοιες – Πειραματικές διατάξεις

### 3.1 Χημική κινητική

Ο κλάδος της χημείας που μελετά την ταχύτητα (ή το ρυθμό) που εξελίσσεται μια χημική αντίδραση, τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης και τον μηχανισμό μιας αντίδρασης ονομάζεται χημική κινητική. Η ταχύτητα των χημικών διεργασιών εξαρτάται από τον μηχανισμό, τη στοιχειομετρία και τις αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η μελέτη του φαινομένου της καύσης σχετίζεται με την κατανόηση των στοιχειωδών αντιδράσεων-βημάτων που ακολουθεί ένας υδρογονάνθρακας παρουσία οξυγόνου ή αέρα. Οι παραπάνω αντιδράσεις πραγματοποιούνται με μεγάλη ταχύτητα είναι εξώθερμες και το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αξιοποίηση της εκλυόμενης θερμότητας.

Η ταχύτητα της αντίδρασης σχετίζεται αναλογικά με το ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης των αντιδρώντων ή προϊόντων στη μονάδα του χρόνου.

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

- 1) Τη φύση των αντιδρώντων.
- 2) Τη συγκέντρωση των αντιδρώντων: μεγαλύτερη συγκέντρωση αντιδρώντων επιφέρει αύξηση των συγκρούσεων των αντιδρώντων, και επομένως επιφέρει την αύξηση των αποτελεσματικών συγκρούσεων, με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.
- 3) Την πίεση: αύξηση της πίεσης για αντιδρώντα σε αέρια μορφή, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης και τελικά αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.
- 4) Την επιφάνεια επαφής των αντιδρώντων για στερεά: αύξηση της επιφάνειας οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Για το λόγο αυτό, τα αντιδρώντα προτιμάται να είναι σε μορφή σκόνης, αν είναι στερεά.
- 5) Τη θερμοκρασία των αντιδρώντων: η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Στην υψηλότερη θερμοκρασία τα στοιχεία των αντιδρώντων έχουν μεγαλύτερη ταχύτητα με αποτέλεσμα να γίνονται περισσότερες συγκρούσεις. Συνήθως, για το διπλασιασμό της ταχύτητας της αντίδρασης απαιτείται αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C.
- 6) Την παρουσία ακτινοβολίας: έχει ως αποτέλεσμα την αύξησης ταχύτητας μερικών αντιδράσεων.
- 7) Την παρουσία καταλυτών: Καταλύτης είναι μια ουσία που αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης, χωρίς να καταναλώνεται η ίδια στη συνολική αντίδραση.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι γενικά οι αργές στοιχειώδεις αντιδράσεις επιδρούν περισσότερο στην ταχύτητα του συνολικού φαινομένου.

Ο νόμος δράσης των μαζών είναι η μαθηματική έκφραση μέσω της οποίας υπολογίζεται η στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης.

Για παράδειγμα για την παρακάτω αντίδραση:



Η ταχύτητα της αντίδρασης υπολογίζεται μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$U = k(T)[E]^e [F]^f \quad (2)$$

Όπου  $k(T)$  η ειδική σταθερά της αντίδρασης,  $[E]$  και  $[F]$  οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και  $e, f$  οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των αντιδρώντων. Η τιμή της ειδικής σταθεράς της αντίδρασης, ή αλλιώς σταθεράς του Arrhenius, εξαρτάται από τη φύση των αντιδρώντων και από τη θερμοκρασία. Η μονάδα μέτρησης της ειδικής σταθεράς  $k(T)$  αλλάζει σύμφωνα με την τάξη της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, όταν η τάξη της αντίδρασης είναι πρώτου βαθμού, οι μονάδες μέτρησής της ειδικής σταθεράς είναι  $\text{sec}^{-1}$  ενώ για δευτέρου βαθμού είναι  $\text{m}^3/\text{mole sec}$ . Ως τάξη της αντίδρασης ορίζεται το άθροισμα των στοιχειομετρικών συντελεστών των αντιδρώντων, δηλαδή για το συγκεκριμένο παράδειγμα  $e+f$ .

Η σχέση του Arrhenius μέσω της οποίας πραγματοποιείται ο υπολογισμός της ειδικής σταθεράς  $k$  είναι:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

Όπου  $A$  είναι ο προεκθετικός παράγοντας,  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης,  $R$  η ειδική σταθερά των αερίων και  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία. Οι μονάδες του προεκθετικού παράγοντα  $A$  είναι ίδιες με τις μονάδες της ειδικής σταθεράς  $k$ , και εξαρτώνται από την τάξη της αντίδρασης. Για την ευκολότερη κατανόηση της παραπάνω μαθητικής σχέσης, θεωρούμε ότι  $A$  είναι το σύνολο των συγκρούσεων και ο παράγοντας  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$  δείχνει το ποσοστό των συγκρούσεων που είναι επιτυχής. Έτσι, μέσω της ειδικής σταθεράς υπολογίζεται ο αριθμός των συγκρούσεων που οδηγούν σε αντίδραση.

Για να πραγματοποιηθεί μία αντίδραση, πρέπει τα άτομα των αντιδρώντων να συγκρουστούν κατάλληλα, ώστε να πραγματοποιηθεί η διάσπαση των αρχικών χημικών ενώσεων που έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων χημικών ενώσεων και την κατ'επέκταση εξέλιξη της χημικής διεργασίας. Οι συνολικές συγκρούσεις που λαμβάνουν χώρα είναι πάρα πολλές, με λίγες όμως από αυτές να είναι αποτελεσματικές. Οι προϋποθέσεις για να είναι μία σύγκρουση αποτελεσματική και να γίνει η αντίδραση είναι οι εξής: (α) Τα συγκρουόμενα σωματίδια να έχουν τουλάχιστον την ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  και (β) Να διαθέτουν κατάλληλο προσανατολισμό.

Επιπροσθέτως, με την αλλαγή της θερμοκρασίας αλλάζει και ο αριθμός των συνολικών συγκρούσεων που πραγματοποιούνται, χωρίς να αλλάζει το ποσοστό των αποτελεσματικών συγκρούσεων. Έτσι, μια εναλλακτική μορφή της σχέσης του Arrhenius είναι η ακόλουθη:

$$k(T) = AT^n e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (4)$$

Όπου  $n$  κατάλληλος εκθέτης της θερμοκρασίας.

## 3.2 Απλοποιητικές παραδοχές για τη χημική κινητική

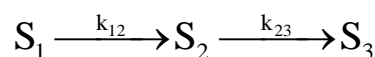
Όσον αφορά στο φαινόμενο της καύσης, υπάρχουν πολλά κοινά χαρακτηριστικά που εμφανίζονται σε διαφορετικά συστήματα και διαφορετικούς μηχανισμούς. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι:

- 1) Η παρουσία ελευθέρων ριζών, οι οποίες είναι δραστικές και έχουν μικρή διάρκεια ζωής.
- 2) Η παρουσία ενός υποσυνόλου αντιδράσεων που φτάνουν σε ισορροπία πριν την ολοκλήρωση του συνολικού φαινομένου.

Με σκοπό την απλοποίηση του συνολικού χημικού μηχανισμού, γίνεται οι παραδοχές της μόνιμης κατάστασης και της μερικής ισορροπίας.

### 3.2.1 Παραδοχή της μόνιμης κατάστασης (steady-state assumption)

Στην παραδοχή της μόνιμης κατάστασης θεωρούμε ότι ελεύθερες ρίζες, χημικές ενώσεις που είναι ενεργές και καταναλώνονται άμεσα με τη δημιουργία τους, έχουν σταθερή συγκέντρωση σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου. Για το φαινόμενο της καύσης συγκεκριμένα, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των ελευθέρων ριζών θεωρείται μηδενικός, καθώς οι ελεύθερες ρίζες καταναλώνονται πολύ γρήγορα από τη στιγμή που δημιουργούνται. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να απλοποιηθεί ένας μηχανισμός χημικής κινητικής. Στο παρακάτω παράδειγμα γίνεται εφαρμογή της θεωρίας της μόνιμης κατάστασης. Έστω, μία αλυσίδα 2 αντιδράσεων όπως φαίνεται παρακάτω:



Η μεταβολή της συγκέντρωσης υπολογίζεται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -k_{12}[S_1]$$

$$\frac{d[S_2]}{dt} = k_{12}[S_1] - k_{23}[S_2] \quad (5)$$

$$\frac{d[S_3]}{dt} = k_{23}[S_2]$$

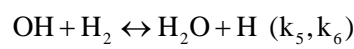
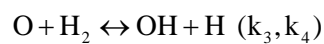
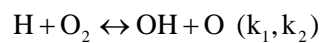
Θεωρώντας ότι η ένωση  $S_2$  είναι δραστική και καταναλώνεται άμεσα, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσής της είναι μηδενικός. Επομένως, μπορούμε να υπολογίσουμε την μεταβολή της συγκέντρωσης του τελικού προϊόντος σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης της χημικής ένωσης  $S_1$ .

$$\frac{d[S_2]}{dt} = k_{12}[S_1] - k_{23}[S_2] \approx 0 \quad (6)$$

$$\frac{d[S_3]}{dt} = k_{12}[S_1]$$

### 3.2.2 Παραδοχή της μερικής ισορροπίας (partial equilibrium assumption)

Στην παραδοχή της μερικής ισορροπίας θεωρούμε ότι ένα υποσύνολο αντιδράσεων φτάνει σε ισορροπία πριν την ολοκλήρωση του συνολικού φαινομένου. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα στην καύση υδρογονανθράκων είναι το σύστημα υδρογόνου-οξυγόνου. Σε υψηλές θερμοκρασίες, η τιμή της ειδικής σταθεράς  $k$  είναι υψηλή. Αυτό έχει σαν συνέπεια ένα υποσύνολο αντιδράσεων να αποκτά μεγάλη ταχύτητα, με αποτέλεσμα το συγκεκριμένο υποσύνολο να φτάνει γρηγορότερα σε ισορροπία. Για παράδειγμα θεωρούμε το σύστημα τριών αντιδράσεων:



Θεωρώντας ότι το σύστημα έχει φτάσει σε ισορροπία έχουμε:

$$k_1[H][O_2] = k_2[OH][O]$$

$$k_3[O][H_2] = k_4[OH][H]$$

$$k_5[OH][H_2] = k_6[H_2O][H]$$

Και λύνοντας ως προς τις συγκεντρώσεις των ελευθέρων ριζών (O, OH, H) προκύπτουν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$[H] = \left( \frac{k_1 k_3 k_5 [O_2] [H_2]^3}{k_2 k_4 k_6 [H_2O]^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$[O] = \left( \frac{k_1 k_5 [O_2] [H_2]}{k_2 k_6 [H_2O]} \right)$$

$$[OH] = \left( \frac{k_1 k_5 [O_2] [H_2]}{k_2 k_4} \right)^{\frac{1}{2}}$$



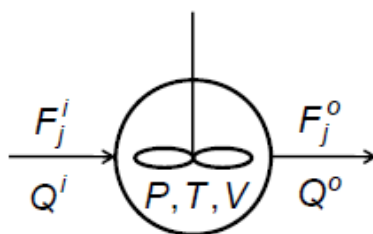
Με τον τρόπο αυτό μπορεί να γίνει υπολογισμός της συγκέντρωσης των ελευθέρων ριζών μετρώντας τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων στοιχείων. Η παραδοχή της μερικής ισορροπίας εφαρμόζεται για τον υπολογισμό συγκεντρώσεων χημικών ενώσεων που είναι δύσκολο να μετρηθούν μέσω πειραματικών διατάξεων.

### 3.3 Πειραματικές διατάξεις

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας έγιναν προσομοιώσεις για τον υπολογισμό του προφίλ συγκεντρώσεων των σημαντικών χημικών ενώσεων όσον αφορά στην καύση μεθανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας, του χρόνου καθυστέρησης έναυσης και της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις. Παρακάτω περιγράφονται οι πειραματικές διατάξεις για κάθε διαφορετική κατηγορία προσομοιώσεων.

#### 3.3.1 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης (Jet Stirred Reactor - JSR)

Ο αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων που συμμετέχουν στην καύση, ως συνάρτηση συγκεκριμένων παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, η πίεση, ο χρόνος παραμονής και η στοιχειομετρία. Στη μελέτη που έγινε, το προφίλ συγκεντρώσεων παράχθηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η λειτουργία του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης βασίζεται στην αποτελεσματική ανάμιξη της αέριας φάσης των αντιδρώντων, η οποία προσφέρει ομογενή συνθήκη των αερίων μέσα στον αντιδραστήρα. Η λειτουργία του γίνεται σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, δηλαδή η πίεση και η θερμοκρασία παραμένουν σταθερές κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Ακόμη, ο όγκος του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε για τις προσομοιώσεις στην παρούσα εργασία είναι  $33.51 \text{ cm}^3$ , που αντιστοιχεί στον όγκο σφαίρας με ακτίνα  $2 \text{ cm}$ . Για τους παραπάνω λόγους η μαθηματική περιγραφή της λειτουργίας του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης είναι σχετικά απλή και πραγματοποιείται μέσω των εξισώσεων διατήρησης. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης [17].



Σχήμα 1: Απεικόνιση αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης

Όπου  $F_j^i$  οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων που εισέρχονται στον αντιδραστήρα με παροχή όγκου  $Q^i$  και  $F_j^o$  οι συγκεντρώσεις των προϊόντων που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα με παροχή όγκου  $Q^o$ .

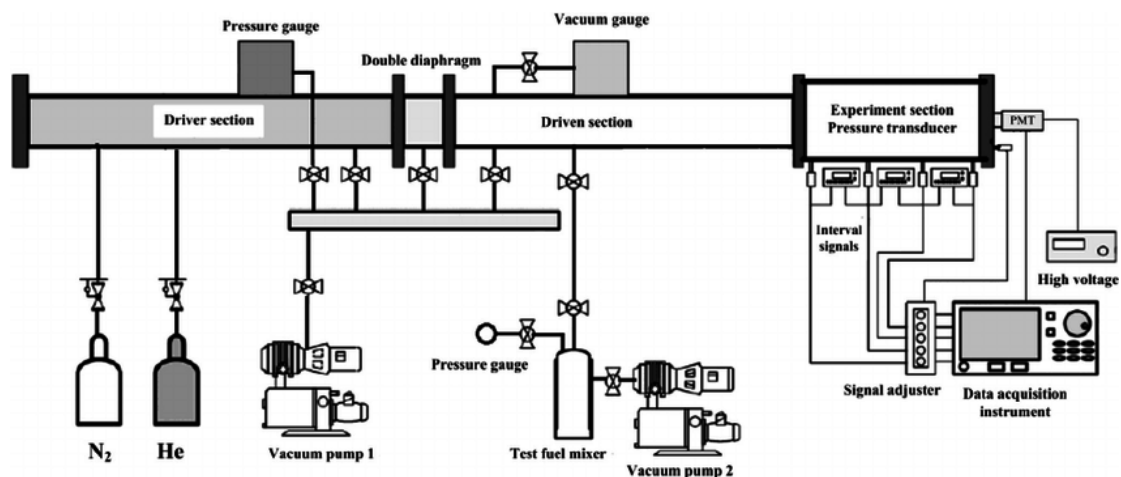
Ο χρόνος παραμονής είναι ένας μέσος χρόνος παραμονής των αντιδρώντων/προϊόντων μέσα στον αντιδραστήρα, ο οποίος υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση.

$$\tau = \frac{V}{\dot{Q}} \quad (7)$$

Όπου  $\tau$  ο χρόνος παραμονής,  $V$  ο όγκος του αντιδραστήρα και  $\dot{Q}$  η παροχή όγκου.

### 3.3.2 Αγωγός κρουστικού κύματος (Shock tube)

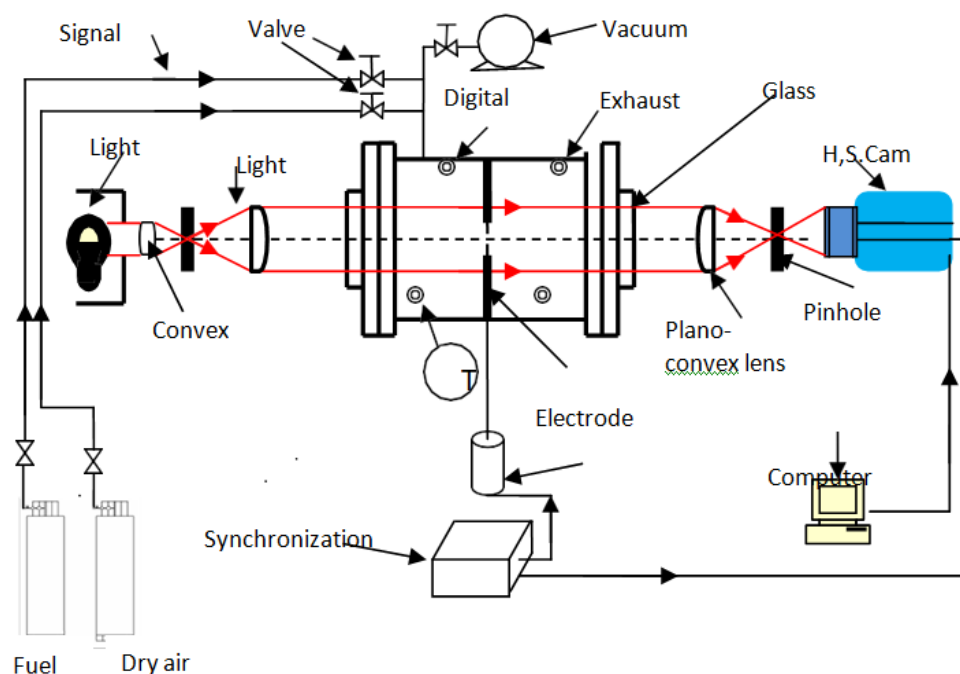
Η πειραματική διάταξη αγωγού κρουστικού κύματος (shock tube) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης. Αρχικά, κάποιο αδρανές αέριο εισάγεται στην θέση του οδηγού (driver section) σε υψηλή πίεση. Το καύσιμο εισάγεται στη θέση του οδηγητή (driven part) στην επιθυμητή στοιχειομετρία με ατμοσφαιρικό αέρα. Η διαδικασία της μέτρησης του χρόνου καθυστέρησης έναυσης ξεκινάει όταν το καύσιμο αναμιχθεί πλήρως με το οξειδωτικό μέσο. Η θέση του οδηγού και η θέση του οδηγητή χωρίζονται με ένα αλουμινένιο διάφραγμα. Όταν το διάφραγμα αυτό σπάσει, ένα κρουστικό κύμα διαδίδεται στο καύσιμο μίγμα με αποτέλεσμα την ακαριαία αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας. Ώς χρόνος καθυστέρησης έναυσης υπολογίζεται ο χρόνος από την διάδοση του κρουστικού κύματος μέχρι τον μέγιστο ρυθμό μεταβολής της πίεσης ή μέχρι την μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης κάποιας ελεύθερης ρίζας που καταδεικνύει ότι έχει πραγματοποιηθεί η έναυση. Στο Σχήμα 2 φαίνεται μία τέτοια διάταξη. [18]



Σχήμα 2: Απεικόνιση της διάταξης αγωγού κρουστικού κύματος

### 3.3.3 Κυλινδρικός σωλήνας (Cylindrical explosion vessel)

Η χρήση της πειραματικής διάταξης του κυλινδρικού σωλήνα χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης. Αρχικά, ο αέρας και το καύσιμο εισάγονται στο σωλήνα με την κατάλληλη στοιχειομετρία. Στη συνέχεια, το καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο παραμένουν στον κυλινδρικό σωλήνα για περίπου 15 λεπτά ούτως ώστε να επιτευχθεί η πλήρης ανάμιξή τους. Ακολούθως, γίνεται η έναυση και το μέτωπο της φλόγας διαδίδεται προς το ανοιχτό άκρο του σωλήνα. Η μέτρηση της ταχύτητας γίνεται με μεθόδους οπτικής απεικόνισης. Το συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιείται αρκετές φορές για κάθε διαφορετική συνθήκη που μελετάται και ως τελική τιμή λαμβάνεται ο μέσος όρος των μετρήσεων. Σημαντική προϋπόθεση για τη διάδοση της φλόγας είναι ότι ο σωλήνας θα πρέπει να διαθέτει διάμετρο μεγαλύτερη από τη διάμετρο ψύξης (quenching distance). Στο Σχήμα 3 φαίνεται η αντίστοιχη πειραματική διάταξη.



Σχήμα 3: Πειραματική διάταξη κυλινδρικού σωλήνα

### 3.4 Δομή στρωτής φλόγας προανάμιξης, ανάλυση Mallard-Le Chatellier

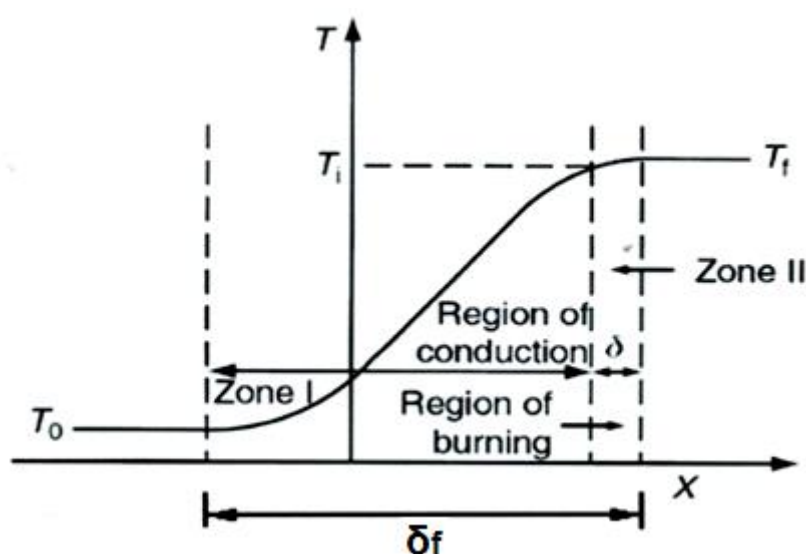
Στις φλόγες προανάμιξης, το καύσιμο και το οξειδωτικό είναι αναμειγμένα πριν την διάδοση του μετώπου της φλόγας. Στην περίπτωση που η παραγόμενη από την καύση θερμότητα χρησιμοποιείται για θέρμανση των προϊόντων της καύσης, η φλόγα ονομάζεται αδιαβατική. Η παραδοχή της αδιαβατικής φλόγας χρησιμοποιείται κυρίως στην ανάλυση της μονοδιάστατης φλόγας προανάμιξης.

Ως οξειδωτικό μέσο στην καύση χρησιμοποιείται κυρίως ο ατμοσφαιρικός αέρας (δηλ. 21%  $O_2$ , 79%  $N_2$ ). Για να μπορεί να πραγματοποιηθεί η καύση, θα πρέπει ο λόγος

ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα να είναι εντός συγκεκριμένων ορίων που ονομάζονται όρια αναφλεξιμότητας. Για δεδομένες συνθήκες, τα όρια αναφλεξιμότητας ορίζονται ως οι δύο οριακές τιμές της στοιχειομετρίας εντός των οποίων μπορεί να πραγματοποιηθεί η καύση του μίγματος.

Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης ορίζεται η σχετική ταχύτητα του μετώπου της φλόγας προς το άκαυστο μίγμα και συμβολίζεται ως  $S_L$ . Η τιμή της στρωτής ταχύτητας φλόγας δεν εξαρτάται από τη ροή, αλλά από τις συνθήκες και τη στοιχειομετρία. Η φλόγα σταθεροποιείται αν η ταχύτητα του μίγματος ισούται με τη στρωτή ταχύτητα φλόγας.

Στο Σχήμα 4 αποτυπώνεται η κατανομή της θερμοκρασίας κατά μήκος της φλόγας. Η φλόγα χωρίζεται σε δύο ζώνες, την ζώνη της προθέρμανσης των αντιδρώντων (Zone I) και τη ζώνη της αντίδρασης (Zone II).



Σχήμα 4: Κατανομή της θερμοκρασίας κατά μήκος της στρωτής φλόγας προανάμιξης

Σύμφωνα με την ανάλυση των Mallard και Le Chatellier, σημαντικός παράγοντας στη διάδοση της στρωτής φλόγας προανάμιξης είναι η μεταφορά θερμότητας από την ζώνη της αντίδρασης στη ζώνη της προθέρμανσης. Μέρος της εκλυόμενης ενέργειας μεταφέρεται με αγωγιμότητα για θέρμανση του άκαυστου μίγματος μέχρι τη θερμοκρασία έναυσης ( $T_i$ ). Θεωρώντας ότι η μεταβολή της θερμοκρασίας στη ζώνη της αντίδρασης είναι γραμμική, μπορούμε να υπολογίσουμε τη χωρική παράγωγο της θερμοκρασίας από την έκφραση  $[(T_f - T_i)/\delta]$ , όπου  $T_f$  η τελική θερμοκρασία εξόδου,  $T_i$  η θερμοκρασία έναυσης και  $\delta$  το πάχος της ζώνης αντίδρασης.

Το ισοζύγιο θερμικής ισχύος (διατήρηση ενέργειας) στη ζώνη της αντίδρασης είναι:

$$\dot{m}c_p(T_i - T_0) = \lambda \left[ \frac{(T_f - T_i)}{\delta} \right] A_1 \quad (8)$$

Όπου  $\dot{m}$  η παροχή μάζας του άκαυστου μίγματος [kg/s],  $c_p$  η ειδική θερμοχωρητικότητα του μίγματος [J/KgK],  $T_0$  η αρχική θερμοκρασία του μίγματος [K],  $\lambda$  ο

συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας [W/mK] και A το εμβαδόν της διεπιφάνειας μεταξύ των δύο ζωνών [m<sup>2</sup>].

Η παροχή μάζας ισούται με:

$$\dot{m} = \rho u A_1 = \rho S_L A_1 \quad (9)$$

Όπου  $\rho$  η πυκνότητα του μίγματος [kg/m<sup>3</sup>] και  $u=S_L$  η σχετική ταχύτητα του άκαυστου μίγματος ως προς το μέτωπο της φλόγας [m/s]. Έτσι, η σχέση 8 παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$S_L = \left[ \lambda \frac{T_i - T_f}{\rho c_p (T_i - T_0)} \right] \frac{1}{\delta} \quad (10)$$

Η συνολική παροχή μάζας του άκαυστου μίγματος ανά μονάδα επιφάνειας είναι ίση με αυτή που συμμετέχει στην ζώνη της αντίδρασης.

$$\frac{\dot{m}}{A_1} = \rho u = \rho S_L = \dot{\omega} \delta \quad (11)$$

Όπου  $\dot{\omega}$  ο ρυθμός της αντίδρασης σε [kg/m<sup>3</sup> s].

Επομένως, η σχέση 10 παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$S_L = \left\{ \left[ \lambda \frac{T_i - T_f}{\rho c_p (T_i - T_0)} \right] \frac{\dot{\omega}}{\rho} \right\}^{1/2} \sim \left( \alpha \frac{\dot{\omega}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Όπου  $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p}$  είναι ο συντελεστής θερμικής διαχυτότητας του άκαυστου μίγματος.

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι:

$$\delta \sim \frac{\alpha}{S_L} \quad (13)$$

Μετά τη ζώνη αντίδρασης, μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάρχει και μία τρίτη ζώνη, στην οποία πραγματοποιούνται αντιδράσεις ανασυνδυασμού (recombination) ελευθέρων ριζών. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις των ελευθέρων ριζών σε αυτή τη ζώνη είναι μικρές, και παρόλο που οι αντιδράσεις αυτές είναι εξώθερμες, η θερμοκρασία πρακτικά δεν μεταβάλλεται.

### 3.5 Επίδραση παραμέτρων στη στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης

#### 3.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας άκαυστου μίγματος

Η στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας του άκαυστου μίγματος. Η τάση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι, με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η πυκνότητα, αυξάνεται η ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης και με βάση την σχέση (12) προκύπτει ότι η στρωτή ταχύτητα φλόγας αυξάνεται. Η στρωτή ταχύτητα φλόγας καθορίζεται και από την αδιαβατική θερμοκρασία της φλόγας,  $T_F$ , και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε μεγαλύτερες τιμές για την αδιαβατική θερμοκρασία της φλόγας ευνοούνται οι αντιδράσεις διασπάσεων με συνέπεια την αύξηση της στρωτής ταχύτητας φλόγας [19].

#### 3.5.2 Επίδραση της πίεσης

Η εξάρτηση της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης από την πίεση προκύπτει με βάση τη σχέση (12). Για τα αέρια, ισχύει ότι  $\alpha \sim 1/p$  και  $\rho \sim p$ , οπότε προκύπτει ότι:

$$S_L \sim p^{\frac{n-2}{2}} \quad (14)$$

Όπου  $n$  η τάξη της αντίδρασης.

Για  $n=2$ , η ταχύτητα της στρωτής φλόγας προανάμιξης είναι ανεξάρτητη της πίεσης, ενώ για  $n>2$  αύξηση της πίεσης επιφέρει αύξηση του  $S_L$ . Αντίστοιχα για  $n<2$ , αύξηση της πίεσης επιφέρει μείωση του  $S_L$ .

#### 3.5.2 Επίδραση της στοιχειομετρίας

Η εξάρτηση της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης, οφείλεται στην έντονη εξάρτηση της αδιαβατικής θερμοκρασίας φλόγας από το λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Για καύσιμα μίγματα υδρογονανθράκων, η μέγιστη αδιαβατική θερμοκρασία εμφανίζεται για στοιχειομετρικά ή ελαφρώς πλούσια μίγματα. Επομένως, για τιμές του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα κοντά στη μονάδα προκύπτουν μέγιστες τιμές για την στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης, όπως αποτυπώνεται και στα αποτελέσματα που παρήχθησαν στην παρούσα μελέτη.

### 3.6 Αξιολόγηση μηχανισμών χημικής κινητικής

Αξιολόγηση ενός μηχανισμού χημικής κινητικής είναι η διαδικασία της σύγκρισης των αποτελεσμάτων που παράγει σε σχέση με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα. Τα πειραματικά δεδομένα αφορούν σε έμμεσες πειραματικές μετρήσεις. Με τον όρο έμμεσες πειραματικές μετρήσεις εννοούνται οι μετρήσεις που αναφέρονται στον υπολογισμό του προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας, το χρόνο καθυστέρησης έναυσης και την στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης.

Αρχικό βήμα της αξιολόγησης είναι η συλλογή των έμμεσων πειραματικών μετρήσεων. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται με κάποιο υπολογιστικό εργαλείο προσομοίωσης της καύσης (π.χ. CHEMKIN, Flamemaster [20]) οι αντίστοιχοι αριθμητικοί υπολογισμοί για τις συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα που αφορούν σε κάθε πειραματική μέτρηση. Ακολούθως, κατασκευάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα της σύγκρισης των πειραματικών δεδομένων και των αποτελεσμάτων που παράγονται με χρήση των μηχανισμών χημικής κινητικής. Με τον τρόπο αυτόν αποτυπώνεται η ακρίβεια με την οποία ένας μηχανισμός χημικής κινητικής μπορεί να προσεγγίσει ένα σύνολο πειραματικών δεδομένων.

### 3.7 Ανάλυση ευαισθησίας (Sensitivity Analysis)

Η διαδικασία της ανάλυσης ευαισθησίας πραγματοποιείται προκειμένου να βρεθούν οι σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις που επηρεάζουν το φαινόμενο της καύσης. Οι σημαντικές αντιδράσεις θα πρέπει να εμπεριέχονται στον τελικό μηχανισμό μειωμένης τάξης που θα προκύψει. Με τον τρόπο αυτόν εξασφαλίζεται σε μεγάλο βαθμό η καλή προσέγγιση των αποτελεσμάτων που παράγονται από τον προκύπτον σκελετικό μηχανισμό σε σχέση με τα αποτελέσματα του λεπτομερούς μηχανισμού. Επιπροσθέτως, μέσω της ανάλυσης ευαισθησίας γίνεται καλύτερη κατανόηση του φαινομένου της καύσης και των διεργασιών που συντελούνται κατά τη διάρκεια αυτής.

Στην παρούσα εργασία έγινε τοπική ανάλυση ευαισθησίας (Local Sensitivity Analysis). Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό των κανονικοποιημένων συντελεστών ευαισθησίας είναι η εξής. Αρχικά, πραγματοποιείται προσομοίωση για συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα με χρήση ενός λεπτομερούς μηχανισμού ώστε να εξαχθούν τα αποτελέσματα. Στη συνέχεια, γίνεται μεταβολή του προεκθετικού παράγοντα  $A$  κατά ένα μικρό ποσοστό της τάξης του 1% για μία αντίδραση και η προσομοίωση επαναλαμβάνεται. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται για όλες τις αντιδράσεις του μηχανισμού. Οι αντιδράσεις εκείνες, η μεταβολή των οποίων επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το τελικό αποτέλεσμα θεωρούνται οι σημαντικότερες.

Ο υπολογισμός του κανονικοποιημένου συντελεστή τοπικής ευαισθησίας γίνεται με χρήση της ακόλουθης σχέσης:

$$Sn_{ij} = \frac{A_j}{Y_i} \frac{Y_i - Y_i}{A_j - A_j} \quad (15)$$

Όπου  $Sn_{ij}$  ο κανονικοποιημένος συντελεστής τοπικής ευαισθησίας,  $Y_i$  η τιμή της συγκέντρωσης του στοιχείου  $i$  και  $A_j$  ο προεκθετικός παράγοντας της αντίδρασης  $j$ . Τα στοιχεία που συμβολίζονται χωρίς τόνο αφορούν στις τιμές των αντίστοιχων μεγεθών πριν οποιαδήποτε μεταβολή. Ο παράγοντας  $\frac{A_j}{Y_i}$  χρησιμοποιείται για την κανονικοποίηση των αποτελεσμάτων προκειμένου η σύγκριση μεταξύ τους να αναφέρεται στην ίδια κλίμακα. Πρακτικά, ο συντελεστής ευαισθησίας δείχνει το μέγεθος της μεταβολής του τελικού αποτελέσματος σε μια μικρή μεταβολή του προεκθετικού παράγοντα. Στην παρούσα εργασία η τιμή  $Y_i$  είναι η συγκέντρωση του μεθανίου.

Όσον αφορά στο πρόσημο του συντελεστή τοπικής ευαισθησίας:

- Θετικό πρόσημο υποδηλώνει ότι αύξηση της ειδικής σταθεράς  $k$  οδηγεί σε μεγαλύτερη τιμή της συγκέντρωσης του  $CH_4$ .
- Αρνητικό πρόσημο υποδηλώνει ότι μείωση της ειδικής σταθεράς  $k$  οδηγεί σε μικρότερη τιμή της συγκέντρωσης του  $CH_4$ .

Επειδή το μετρούμενο μέγεθος είναι η συγκέντρωση του μεθανίου, αύξηση της συγκέντρωσης στο τελικό αποτέλεσμα σημαίνει μείωση του ρυθμού της καύσης. Αντίθετα, μείωση της συγκέντρωσης του μεθανίου σημαίνει αύξηση του ρυθμού της καύσης.

Η ανάλυση ευαισθησίας πραγματοποιήθηκε με χρήση του κώδικα CHEMKIN για προσομοιώσεις που αφορούν σε υπολογισμό του προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης και σε υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης. Για κάθε διαφορετικό είδος προσομοίωσης και για τις εκάστοτε συνθήκες της προσομοίωσης προέκυπταν οι σημαντικότερες αντιδράσεις. Από το σύνολο των σημαντικών αντιδράσεων που προέκυψαν κατά τη διαδικασία της ανάλυσης ευαισθησίας τελικά επιλέχθηκαν εκείνες οι σημαντικές αντιδράσεις που παρουσίαζαν τους μεγαλύτερους κανονικοποιημένους συντελεστές ευαισθησίας στο σύνολο των συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, από τις οποίες προέκυψαν τελικά οι σημαντικές χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του σκελετικού μηχανισμού. Σκοπός της παραπάνω διαδικασίας είναι η ελαχιστοποίηση των ελεύθερων μεταβλητών που εδώ είναι ο αριθμός των σημαντικών χημικών ενώσεων με ταυτόχρονη δημιουργία ενός σκελετικού μηχανισμού χημικής κινητικής που να μπορεί να αναπαράγει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα.

Τέλος πραγματοποιήθηκε και ανάλυση των διαδρομών που ακολουθεί ο άνθρακας (pathway analysis) κατά την καύση μεθανίου για διαφορετικούς λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα για να διαπιστωθούν οι ομοιότητες και οι διαφορές της πορείας του άνθρακα ανάλογα με τη σύνθεση των μιγμάτων.



## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>: Κώδικας CHEMKIN – Μέθοδος μείωσης SEM-CM

### 4.1 Κώδικας CHEMKIN

Στην παρούσα εργασία οι προσομοιώσεις για τον υπολογισμό των προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσεως της θερμοκρασίας, του χρόνου καθυστέρησης έναυσης και της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης πραγματοποιήθηκαν με χρήση του κώδικα CHEMKIN.

Συγκεκριμένα, για τον υπολογισμό του προφίλ συγκεντρώσεων γίνεται η παραδοχή ότι η πίεση και η θερμοκρασία παραμένουν σταθερές σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου. Ο κώδικας CHEMKIN προσφέρει την επιλογή στο χρήστη να εισάγει είτε τον χρόνο παραμονής είτε την παραχοχή μάζας, ποσότητες που συνδέονται μεταξύ τους μέσω της σχέσης (7). Οι εξισώσεις που χαρακτηρίζουν το φαινόμενο και χρησιμοποιούνται για την επίλυση του προβλήματος είναι:

Εξίσωση διατήρησης μάζας:

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = \sum_{i=1}^{N_{inlet}} \dot{m}_i^* + \sum_{r=1}^{N_{PSR}} (\dot{m} R_{rj} - \dot{m}) + \sum_{m=1}^M A_m \sum_{k=1}^{K_g} s_{k,m} \dot{W}_k \quad (16)$$

Όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα [kg/m<sup>3</sup>],  $V$  ο όγκος του αντιδραστήρα [m<sup>3</sup>],  $\dot{m}_i^*$  η παροχή μάζας στην είσοδο του αντιδραστήρα [kg/s],  $\dot{m}$  η παροχή μάζας στην έξοδο του αντιδραστήρα [kg/s],  $N_{inlet}$  ο αριθμός των εισόδων στον αντιδραστήρα και  $N_{PSR}$  ο συνολικός αριθμός αντιδραστήρων στο σύστημα. Ο τελευταίος παράγοντας της εξίσωσης προστίθεται στην περίπτωση που πραγματοποιείται εναπόθεση υλικού από τον αντιδραστήρα. Με  $A_m$  συμβολίζεται η επιφάνεια του αντιδραστήρα [m<sup>2</sup>] και  $s_{k,m}$  ο γραμμομοριακός ρυθμός παραγωγής ανά μονάδα επιφάνειας [mole/m<sup>2</sup>].

Εξίσωση διατήρησης χημικών στοιχείων:

$$\begin{aligned} (\rho_k V) \frac{dY_k}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_{inlet}} \dot{m}_i^* (Y_{k,i}^* - Y_k) + \sum_{r=1}^{N_{PSR}} \dot{m} R_{rj} (Y_k^{(r)} - Y_k) - \\ & Y_k \sum_{m=1}^M A_m \sum_{k=1}^{K_g} s_{k,m} \dot{W}_k + (\dot{\omega} V) W_k + \sum_{m=1}^M A_m s_{k,m} \dot{W}_k \end{aligned} \quad (17)$$

Όπου  $Y_k$  το κλάσμα μάζας του κάθε στοιχείου,  $W_k$  το μοριακό βάρος του κάθε στοιχείου [kg/mole] και  $\dot{\omega}$  ο γραμμομοριακός ρυθμός παραγωγής [mole/s m<sup>3</sup>].

Κατά τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης θεωρούμε ότι η πίεση παραμένει σταθερή. Επιπροσθέτως, για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης στις εξισώσεις διατήρησης που ισχύουν και για τον αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης συμπεριλαμβάνεται και η εξίσωση της διατήρησης της ενέργειας:

$$\frac{dU_{sys}}{dt} = \sum_{i=1}^{N_{inlet}} \dot{m}_i \sum_{k=1}^{K_g} (x_{k,i}^* h_{k,i}^*) + \sum_{r=1}^{N_{PSR}} \dot{m}_{R,rj} (Y_k h_k) - \dot{m} \sum_{k=1}^{K_g} Y_k h_k - Q_{loss} + Q_{source} - P \frac{dV}{dt} \quad (18)$$

Όπου  $U_{sys}$  είναι η συνολική εσωτερική ενέργεια των αερίων[J],  $h_k$  η ειδική ενθαλπία κάθε στοιχείου[J],  $Q_{loss}$  η συνολική ενέργεια που χάνεται από το σύστημα[J],  $Q_{source}$  η ενέργεια η οποία εισάγεται στο σύστημα [J] και ο παράγοντας  $P \frac{dV}{dt}$  εκφράζει την παραγωγή έργου [J]. Στον κώδικα CHEMKIN για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης χρησιμοποιείται το μοντέλο του κλειστού ομογενούς αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης.

Για την εύρεση της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης ο κώδικας CHEMKIN χρησιμοποιεί το μοντέλο της προαναμιγμένης φλόγας (Premix flame Solver). Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η προσομοίωση πρέπει να εισαχθούν στον κώδικα η θερμοκρασία του άκαυστου μίγματος, η πίεση στην οποία θα γίνει η προσομοίωση, τα αρχικά γραμμομοριακά κλάσματα των αντιδρώντων, δηλαδή των  $CH_4$ ,  $O_2$  και  $N_2$  και η παροχή μάζας ανά μονάδα επιφάνειας στην είσοδο η οποία σε όλες τις προσομοιώσεις ορίστηκε ίση με  $0.04 \text{ g/cm}^2\text{-sec}$ . Επιπροσθέτως, ο υπολογισμός της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης απαιτεί την εισαγωγή ενός προφίλ θερμοκρασιών συναρτήσει της απόστασης  $x$ . Στις προσομοιώσεις που είχαν ως θερμοκρασία άκαυστου μίγματος 298 K και 300 K χρησιμοποιήθηκε το προφίλ θερμοκρασιών όπως δίνεται από το εγχειρίδιο του κατασκευαστή του προγράμματος, στον Πίνακα 2.

Distance	User-specified Estimated Temperature
0.0	298.0 ή 300.0
0.03	300.0
0.05	400.0
0.06	766.0
0.07	1512.0
0.08	1892.0
0.09	2000.0
0.1	2030.0

Πίνακας 2: Κατανομή της θερμοκρασίας συναρτήσει της απόσταση

Για τις προσομοιώσεις που αφορούσαν σε θερμοκρασία άκαυστου μίγματος διαφορετική των 298 ή 300 K έγινε χρήση της επιλογής που παρέχεται από το πρόγραμμα για τον αυτόματο υπολογισμό του προφίλ της θερμοκρασίας.

Η παραδοχή που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας είναι ότι η μεταβολή θεωρείται ισοβαρής δηλαδή δεν υπάρχει σημαντική μεταβολή στην πίεση του άκαυστου μίγματος και στην πίεση των καυσαερίων. Για την εύρεση της στρωτής φλόγας προανάμιξης χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις συνέχειας, διατήρησης ενέργειας, διατήρησης μάζας των χημικών στοιχείων όπως επίσης και η καταστατική εξίσωση.

Εξίσωση συνέχειας:

$$\dot{m} = \rho u A_1 = \text{const} \quad (19)$$

Όπου  $\dot{m}$  η παροχή μάζας που παραμένει σταθερή σε μόνιμη ροή [kg/s],  $\rho$  η πυκνότητα του μίγματος [kg/m<sup>3</sup>],  $u$  η ταχύτητά του [m/s] και  $A$  το εμβαδόν της διατομής [m<sup>2</sup>].

Εξίσωση διατήρησης ενέργειας:

$$C_p \dot{m} \frac{dT}{dx} + A_1 \sum_{n=1}^N \dot{\omega}_n h_n W_n = \frac{d}{dx} \left( \lambda A_1 \frac{dT}{dx} \right), \quad n = 1, \dots, N \quad (20)$$

Όπου  $C_p$  είναι η ειδική θερμοχωρητικότητα του μίγματος υπό σταθερή πίεση [J/kg K],  $x$  η χωρική συντεταγμένη [m],  $h_n$  η ειδική ενθαλπία της ένωσης  $n$  [J],  $W_n$  το μοριακό της βάρος [gr/mole] και  $\lambda$  ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του μίγματος [W/mK].

Εξίσωση διατήρησης της μάζας για τις χημικές ενώσεις:

$$\dot{m} \frac{dY_n}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A_1 Y_n V_n) = A_1 \dot{\omega}_n W_n, \quad n = 1, \dots, N \quad (21)$$

Όπου  $Y_n$  το κλάσμα μάζας της ένωσης  $n$  και  $V_n$  η ταχύτητα διάδοσης της ένωσης  $n$ .

Καταστατική εξίσωση :

$$\rho = \frac{p \bar{W}}{RT} \quad (22)$$

Όπου  $\bar{W}$  το μέσο μοριακό βάρος του μίγματος και  $R$  η γενική σταθερά των αερίων [J/mole K].

## 4.2 Δομή και λειτουργία του κώδικα CHEMKIN

Η λειτουργία του κώδικα CHEMKIN είναι δομημένη με μεγάλο εύρος επιλογών για το χρήστη. Ο τρόπος χρήσης του προγράμματος περιγράφεται συνοπτικά παρακάτω.

Αρχικά, στο κώδικα εισάγεται ένας μηχανισμός χημικής κινητικής. Το αρχείο εισόδου του μηχανισμού πρέπει να είναι διαμορφωμένο με συγκεκριμένη μορφή (CHEMKIN format) και το αρχείο που περιέχει κάποιον μηχανισμό φέρει το όνομα chem.inp. Στη συνέχεια εισάγονται οι θερμοφυσικές ιδιότητες κάθε στοιχείου ή χημικής ένωσης που περιέχονται στον μηχανισμό, για τον υπολογισμό της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, της ενθαλπίας σχηματισμού και της εντροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Το αρχείο των θερμοφυσικών ιδιοτήτων φέρει το όνομα therm.dat. Επιπροσθέτως, για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης είναι αναγκαία η εισαγωγή των παραμέτρων μοριακής δυναμικής που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των συντελεστών μεταφοράς (δηλ. του κινηματικού ιξώδους, του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας και του συντελεστή διάχυσης), ποσότητες απαραίτητες για την επίλυση της εξίσωσης της ενέργειας στη μια διάσταση. Το αρχείο που περιέχει τις παραμέτρους μοριακής δυναμικής φέρει το όνομα tran.dat.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιείται η απαραίτητη διάταξη (Diagram View) για την εκάστοτε προσομοίωση όπως προτείνεται από τον οδηγό χρήσης του προγράμματος. Η συγκεκριμένη λειτουργία του προγράμματος είναι ιδιαίτερα βοηθητική για το χρήστη, καθώς μέσω αυτής καθίσταται εφικτή η οπτική αναπαράσταση των υπολογιστικών μοντέλων που χρησιμοποιούνται για την επίλυση του εκάστοτε προβλήματος. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί κάθε προσομοίωση είναι απαραίτητη η εισαγωγή των αρχικών συνθηκών του προβλήματος. Αυτές οι συνθήκες αφορούν συνήθως στην πίεση, στη θερμοκρασία και στα γραμμομοριακά κλάσματα ή τα κλάσματα μάζας των αντιδρώντων. Τέλος, διαμορφώνονται οι τιμές του επιλύτη που είναι κατάλληλες για την ορθή περάτωση της εκάστοτε προσομοίωσης που μπορεί να αφορά σε υπολογισμό του προφίλ συγκεντρώσεων, του χρόνου καθυστέρησης έναυσης, της στρωτής ταχύτητας φλόγας κτλ. Οι επιλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία θα αναφερθούν αναλυτικά στα κεφάλαια που αφορούν στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων.

### **4.3 Ανάλυση της μεθόδου μείωσης SEM-CM**

#### **4.3.1 Εισαγωγή**

Η μέθοδος SEM-CM (Simulation Error Minimization – Connectivity Method) ανήκει στην κατηγορία μεθόδων παραγωγής μηχανισμών μειωμένης τάξης που δεν λαμβάνουν υπόψη τους τον διαχωρισμό των αντιδράσεων ή των χημικών ενώσεων σε αργές και γρήγορες, όσον αφορά στον χρόνο που χρειάζονται για να φτάσουν σε χημική ισορροπία [21]. Σύμφωνα με τον αλγόριθμο SEM-CM, η διαδικασία της μείωσης ενός λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής ξεκινάει από τον εντοπισμό των σημαντικών χημικών ενώσεων και ο σκελετικός μηχανισμός δομείται γύρω από αυτές. Όπως αναλύθηκε στο υποκεφάλαιο 3.7 στην παρούσα εργασία η εύρεση των σημαντικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε μέσω της διαδικασίας της ανάλυσης ευαισθησίας. Στη συνέχεια με κριτήριο που βασίζεται στις τιμές του Ιακωβιανού πίνακα αναγνωρίζονται οι ομάδες χημικών ενώσεων που συνδέονται έντονα με τις σημαντικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές προστίθενται στον μηχανισμό με αποτέλεσμα τη δημιουργία αρκετών σκελετικών μηχανισμών. Ακολούθως, πραγματοποιούνται προσομοιώσεις για κάθε σκελετικό μηχανισμό με σκοπό την αξιολόγηση του σε σχέση με τα αποτελέσματα του λεπτομερούς μηχανισμού. Ο σκελετικός μηχανισμός που παράγει αποτελέσματα με τη μικρότερη απόκλιση σε σύγκριση με αυτά που αποδίδει ο λεπτομερής μηχανισμός θεωρείται ο βέλτιστος. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται αρκετές φορές με στόχο την περαιτέρω μείωση της απόκλισης μεταξύ του σκελετικού και του λεπτομερούς μηχανισμού. Σε κάθε επαναληπτικό βήμα της διαδικασίας προστίθενται στον σκελετικό μηχανισμό νέες χημικές ενώσεις και αντιδράσεις με αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση του σφάλματος. Η διαδικασία τερματίζει όταν το σφάλμα γίνει μικρότερο από τα όρια που έχει θέσει ο χρήστης.

### 4.3.2 Μέθοδος CM

Για την κατανόηση της μεθόδου SEM-CM απαιτείται αρχικά η κατανόηση της μεθόδου CM (Connectivity Method). Η βασική θεώρηση στην οποία στηρίζονται οι περισσότερες μέθοδοι μείωσης που δεν λαμβάνουν υπόψη τους των διαχωρισμό των αντιδράσεων ή των χημικών ενώσεων σε αργές και γρήγορες είναι ότι δεν είναι ολά τα στοιχεία (δηλαδή χημικές ενώσεις ή χημικές αντιδράσεις) που περιέχονται σε έναν λεπτομερή μηχανισμό εξίσου σημαντικά [22]. Η μέθοδος CM είναι μια μέθοδος μείωσης χημικών ενώσεων. Στις μεθόδους αυτές αναγνωρίζονται καταρχάς οι χημικές ενώσεις που είναι περιττές για την περιγραφή ενός φαινομένου και αφαιρούνται. Στη συνέχεια, αφαιρούνται και όλες οι αντιδράσεις στις οποίες εμπεριέχονται οι περιττές χημικές ενώσεις με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός σκελετικού μηχανισμού.

Στη μέθοδο CM η εύρεση των λιγότερο σημαντικών ενώσεων προκύπτει από τον υπολογισμό των στοιχείων του Ιακωβιανού πίνακα. Ένα στοιχείο του πίνακα δίνει πληροφορίες για τον τρόπο που η μερική παράγωγος της συγκέντρωσης μιας ένωσης  $j$  μεταβάλλεται, αν μεταβληθεί η συγκέντρωση μίας άλλης ένωσης  $i$ .

$$J_{ij} = \frac{c_i}{f_j} \frac{\partial f_j}{\partial c_i} \quad (23)$$

Όπου  $c_i$  η συγκέντρωση της ένωσης  $i$  και  $f_j$  η συγκέντρωση της ένωσης  $j$ . Ο παράγοντας  $\frac{c_i}{f_j}$  προστίθεται στην σχέση (23) προκειμένου να γίνει κανονικοποίηση του αποτελέσματος.

Στη συνέχεια, στη μέθοδο CM, υπολογίζεται η ποσότητα  $B_i$  που αφορά στο άθροισμα των τετραγώνων των κανονικοποιημένων στοιχείων του Ιακωβιανού πίνακα των σημαντικών ενώσεων.

$$B_i = \sum_{j=important} J_{ij}^2 \quad (24)$$

Οι ποσότητες  $B_i$  είναι ο δείκτης που χαρακτηρίζει μια χημική ένωση  $i$  σχετικά με τη συσχέτισή της όσον αφορά στις σημαντικές χημικές ενώσεις  $j$ . Δηλαδή μέσω των δεικτών  $B_i$  αποτυπώνεται η επίπτωση της μεταβολής της συγκέντρωσης της ένωσης  $i$  στις συγκεντρώσεις των σημαντικών ενώσεων  $j$ .

Οι ενώσεις με μεγάλη τιμή  $B_i$  είναι στενά συνδεδεμένες με τις σημαντικές ενώσεις. Οι σημαντικές ενώσεις προστίθενται στον μηχανισμό και οι τιμές  $B_i$  ξαναυπολογίζονται. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται διαρκώς μέχρις ότου όλες οι τιμές των δεικτών  $B_i$  να λαμβάνουν πολύ μικρές τιμές.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές των στοιχείων του Ιακωβιανού πίνακα αφορούν σε συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων κατά τη διάρκεια ενός φαινομένου. Για το λόγο αυτό ο υπολογισμός του Ιακωβιανού πίνακα θα πρέπει να πραγματοποιείται σε πολλούς διαφορετικούς χρόνους κατά τη διάρκεια μιας προσομοίωσης με σκοπό τη συνολική αξιολόγηση της επίδρασης των χημικών ενώσεων στις σημαντικές ενώσεις. Για παράδειγμα, ένα στοιχείο του Ιακωβιανού πίνακα μπορεί να λαμβάνει μεγάλη τιμή σε

κάποια χρονική στιγμή ενώ να το ίδιο στοιχείο να λαμβάνει πολύ χαμηλή τιμή σε κάποια άλλη χρονική στιγμή. Επομένως, η σύγκριση των τιμών  $J_{ij}$  και  $B_i$  θα πρέπει να αφορά στην ίδια χρονική στιγμή.

Μία χημική ένωση θεωρείται περιττή, αν για όλες τις χρονικές στιγμές που μελετήθηκαν είχε χαμηλή τιμή  $B_i$ . Όλες οι αντιδράσεις που περιέχουν περιττές ενώσεις αφαιρούνται από τον μηχανισμό.

Τα μειονέκτηματα της μεθόδου CM είναι ότι αφενός για μεγάλους μηχανισμούς δεν παρατηρείται απότομη πτώση των δεικτών  $B_i$  και αφετέρου είναι δύσκολο να οριστεί ο αριθμός των επαναλήψεων που απαιτούνται για να προκύψει ένας σκελετικός μηχανισμός που να αποδίδει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τέλος, με τη συγκεκριμένη μέθοδο παρά την προσθήκη χημικών ενώσεων σε κάθε βήμα της επαναληπτικής διαδικασίας δεν παρατηρείται βελτιώση στα αποτελέσματα, καθώς από επανάληψη σε επανάληψη η σημαντικότητα των χημικών ενώσεων που προστίθενται είναι σαφώς μειωμένη.

### 4.3.3 Περιγραφή της μέθοδου SEM-CM

#### Υπολογισμός Σφάλματος

Στη μέθοδο SEM-CM, η οποία και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, η διαδικασία της μείωσης πραγματοποιείται με βάση την ελαχιστοποίηση μιας συνάρτησης σφάλματος που υπολογίζει την απόκλιση των συγκεντρώσεων των σημαντικών ενώσεων του σκελετικού μηχανισμού με αυτών του λεπτομερούς μηχανισμού. Η απόκλιση σε κάθε χρονική στιγμή υπολογίζεται ως ακολούθως:

$$\delta_{ij} = 2 \frac{x_i^{\text{red}}(t_j) - x_i^{\text{full}}(t_j)}{x_i^{\text{full}}(t_j) + x_{i,\text{MAX}}^{\text{full}}} \approx \begin{cases} \text{(i)} \quad \frac{x_i^{\text{red}}(t_j) - x_i^{\text{full}}(t_j)}{x_i^{\text{full}}(t_j)} & \text{αν } x_i^{\text{full}}(t_j) \sim x_{i,\text{MAX}}^{\text{full}} \\ \text{(ii)} \quad \frac{x_i^{\text{red}}(t_j) - x_i^{\text{full}}(t_j)}{x_{i,\text{MAX}}^{\text{full}} / 2} & \text{αν } x_i^{\text{full}}(t_j) \ll x_{i,\text{MAX}}^{\text{full}} \end{cases} \quad (25)$$

Όπου  $x_i^{\text{red}}$  και  $x_i^{\text{full}}$  οι συγκεντρώσεις της χημικής ένωσης  $i$  την χρονική στιγμή  $j$  του μειωμένου και του λεπτομερούς μηχανισμού αντίστοιχα. Με  $x_{i,\text{MAX}}^{\text{full}}$  συμβολίζεται η μέγιστη τιμή που λαμβάνει η συγκέντρωση της χημικής ένωσης  $i$  του λεπτομερούς μηχανισμού. Με βάση τη σχέση (25), που είναι μια συνάρτηση που ενσωματώνει τις σχέσεις (i) και (ii), εξασφαλίζεται η ορθή σύγκριση των δύο μηχανισμών για όλες τις τιμές των συγκεντρώσεων και για όλα τα χρονικά βήματα. Τα κριτήρια που εφαρμόζονται στη μέθοδο SEM-CM προκειμένου να επιτευχθεί η συνολική σύγκριση των δύο μηχανισμών είναι τα εξής: (α) Η μέγιστη απόκλιση των αποτελεσμάτων των δύο μηχανισμών, (β) Η rms τιμή της απόκλισης και (γ) Ο συνδυασμός των δύο παραπάνω.

Η επιλογή του κριτηρίου που θα χρησιμοποιηθεί για την δημιουργία ενός σκελετικού μηχανισμού δεν είναι σαφώς καθορισμένη και επαφίεται στην κρίση του κατασκευαστή του μηχανισμού όπως επίσης και την εφαρμογή στην οποία θα χρησιμοποιηθεί ο προκύπτων

μηχανισμός. Για παράδειγμα, ένας μηχανισμός που προκύπτει έχοντας  $\delta_{max}$  5% θα είναι σαφώς καλύτερος από έναν μηχανισμό που προκύπτει έχοντας  $\delta_{rms}$  5%. Ωστόσο, ο μηχανισμός με  $\delta_{max}$  5% θα είναι σαφώς μεγαλύτερος από τον μηχανισμό με  $\delta_{rms}$  5%. Επιπρόσθετα, ένας μηχανισμός μικρής τάξης μεγέθους με  $\delta_{max}$  τάξης μεγέθους 15% έχει την ικανότητα να παράγει αξιόπιστα αποτελέσματα σε περιοχές που παρατηρούνται απότομες αλλαγές στις τιμές των συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων, ενώ ένας συγκρίσιμης τάξης μεγέθους σκελετικός μηχανισμός με  $\delta_{rms}$  τάξης μεγέθους 10% παρουσιάζει μια συνολική ικανοποιητική συμπεριφορά αποδίδοντας επαρκή αποτελέσματα στο μεγαλύτερο ποσοστό των συνθηκών των πειραματικών δεδομένων.

Στην παρούσα εργασία για την ανάπτυξη του σκελετικού μηχανισμού που προέκυψε χρησιμοποιήθηκε το κριτήριο της ελαχιστοποίησης της rms τιμής της απόκλισης, καθώς ο στόχος που τέθηκε αφορούσε την παραγωγή ενός μηχανισμού με όσο το δυνατόν λιγότερες χημικές ενώσεις και χημικές αντιδράσεις και ταυτόχρονα της απόδοσης ικανοποιητικών αποτελεσμάτων σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα.

Ο υπολογισμός του μέγιστου σφάλματος γίνεται μέσω της ακόλουθης σχέσης :

$$\delta_{max} = \max_{i:species} \max_{j:time\ points} |\delta_{ij}| \quad (26)$$

Για τον υπολογισμό του μέσου σφάλματος χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες σχέσεις:

$$\delta_{i,RMS} = (n_t^{-1} \sum_j \delta_{ij}^2)^{1/2} \quad (27)$$

$$\delta_{RMS} = (n_{imp}^{-1} \sum_i \delta_{i,RMS}^2)^{1/2} \quad (28)$$

Όπου  $n_t$  ο αριθμός των χρονικών στιγμών που μελετήθηκαν και  $n_{imp}$  ο αριθμός των σημαντικών ενώσεων.

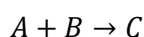
Ο υπολογισμός του συνδιαστικού σφάλματος προκύπτει από την ακόλουθη σχέση:

$$\delta_{MIX} = \max\left(\frac{\delta_{max}}{\delta_{max,aimed}}, \frac{\delta_{RMS}}{\delta_{RMS,aimed}}\right) \quad (29)$$

Όπου  $\delta_{max,aimed}$  η επιθυμητή μέγιστη απόκλιση που έχει δοθεί από το χρήστη και  $\delta_{RMS,aimed}$  η επιθυμητή μέση απόκλιση. Οι παραπάνω αποκλίσεις αναφέρονται στη διαφορά των συγκεντρώσεων των μειωμένων μηχανισμών σε σχέση με τον λεπτομερή μηχανισμό.

### **Δημιουργία μηχανισμών μειωμένης τάξης**

Για την περιγραφή της μεθόδου SEM-CM είναι απαραίτητος ο ορισμός δύο βασικών εννοιών της μεθόδου, των συμπληρωματικών συνόλων και των ζωντανών ενώσεων (living species). Όπως έχει αναφερθεί η δημιουργία ενός σκελετικού μηχανισμού μέσω της μεθόδου SEM-CM στηρίζεται στην αφαίρεση των περιττών ενώσεων. Για παράδειγμα αν έχουμε την αντίδραση:



Στην παραπάνω αντίδραση έστω ότι η χημική ένωση A είναι μια σημαντική ένωση. Σύμφωνα με τη μέθοδο SEM-CM επιλέγεται η χημική ένωση B αλλά όχι η χημική ένωση C, αφού αλλάζοντας τη συγκέντρωση του B αλλάζει η παραγωγή του A, ενώ αλλάζοντας τη συγκέντρωση του C δεν επηρεάζεται η χημική ένωση A. Γι' αυτό το λόγο η συγκεκριμένη αντίδραση δεν θα επιλεγεί. Προκειμένου να λαμβάνονται υπόψη στο νέο μηχανισμό τέτοιου είδους αντιδράσεις ορίζεται η έννοια του συμπληρωματικού συνόλου. Στην αρχή της διαδικασίας ορίζονται οι χημικές ενώσεις που είναι αλληλοεξαρτώμενες. Στη συνέχεια αντί να επιλέγονται μεμονωμένες ενώσεις, αναγνωρίζονται ομάδες ενώσεων που παράγουν τουλάχιστον μία αντίδραση. Οι ομάδες ενώσεων αποτελούν τα συμπληρωματικά σύνολα ενώσεων.

Ένα συμπληρωματικό σύνολο αποτελείται από ενώσεις που δεν έχουν επιλεγεί στον μηχανισμό, αλλά θα μπορούσαν να προσθέσουν τουλάχιστον μια αντίδραση σε συνδιασμό με τις ήδη επιλεγμένες. Στο παραπάνω παράδειγμα η ένωση B δεν μπορεί να θεωρηθεί συμπληρωματικό σύνολο, ενώ η B με την C δημιουργούν ένα.

Ας υποθέσουμε ότι εκτός από την παραπάνω αντίδραση έχουμε και την αντίδραση:



Έστω ότι στην αρχική συγκέντρωση του άκαυστου μίγματος οι συγκεντρώσεις του A και D είναι μη μηδενικές, ενώ οι συγκεντρώσεις B και C είναι μηδενικές. Ως αρχικό βήμα, οι ενώσεις B και C επιλέγονται και προστίθενται στον μηχανισμό. Παρολαυτά, η αντίδραση  $A + B \rightarrow C$  δεν θα πραγματοποιηθεί ποτέ καθώς η συγκέντρωση του B είναι μηδενική. Για να είναι συνεπής ένας μηχανισμός χημικής κινητικής θα πρέπει κάθε ένωση του μηχανισμού είτε να παράγεται από κάποια αντίδραση, είτε να είναι στο αρχικό μίγμα. Προκειμένου ο μηχανισμός να είναι συνεπής, θα πρέπει να προστεθεί και η αντίδραση  $D \rightarrow B$  ώστε να πραγματοποιείται η παραγωγή της χημικής ένωσης B. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται ζωντανές ενώσεις (living species). Προφανώς, οι χημικές ενώσεις αυτές εξαρτώνται από τον μηχανισμό και τις συνθήκες της προσομοίωσης. Ένας μηχανισμός ονομάζεται συνεπής, αν όλα τα στοιχεία του είναι ζωντανά.

Αρχικά, η μέθοδος SEM-CM ξεκινά από έναν αριθμό σημαντικών ενώσεων  $n_{imp}$ , στη συνέχεια συμπληρωματικά σύνολα ισχυρά συνδεδεμένα με τις σημαντικές ενώσεις προστίθενται στον μηχανισμό και ο μηχανισμός γίνεται συνεπής αν χρειάζεται. Με το νέο μηχανισμό πραγματοποιούνται προσομοιώσεις και αποθηκεύονται τα σφάλματα που παράγονται. Ακολούθως, επιλέγεται ο μειωμένος μηχανισμός που εμφανίζει το μικρότερο σφάλμα και έχει  $n_{imp}+1$  χημικές ενώσεις. Αν δεν προκύπτει ένας τέτοιος μηχανισμός γίνεται αναζήτηση μηχανισμού με αριθμό χημικών ενώσεων  $n_{imp}+2$ . Η διαδικασία της μείωσης τερματίζεται όταν το σφάλμα του μειωμένου μηχανισμού γίνει μικρότερο από ένα επιθυμητό όριο. Με τον τρόπο αυτό γίνεται παραγωγή πολλών μειωμένων μηχανισμών με συνεχώς αυξανόμενο μέγεθος και ταυτόχρονα μικρότερο σφάλμα.

Αναλυτικότερα, σε πρώτο στάδιο πραγματοποιούνται προσομοιώσεις με χρήση του πλήρους μηχανισμού. Μετά το πέρας της διαδικασίας των προσομοιώσεων του λεπτομερούς μηχανισμού τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων και του Ιακωβιανού πίνακα σε κάποιες χρονικές στιγμές αποθηκεύονται. Στη συνέχεια γίνεται εισαγωγή από το



χρήστη το σύνολο των σημαντικών χημικών ενώσεων. Το επόμενο βήμα αφορά στην αναγνώριση των συμπληρωματικών συνόλων. Στη συνέχεια, τα συμπληρωματικά σύνολα κατατάσσονται ανάλογα με το πόσο ισχυρή είναι η σύνδεσή τους με τις σημαντικές ενώσεις. Το μέτρο της σύνδεσης του συνόλου  $k$  με αριθμό ενώσεων  $n_k$  δίνεται από την παρακάτω σχέση.

$$C_k = \frac{1}{n_k} \sum_{i \in \text{set}} B_i \quad (30)$$

Η κατάταξή τους πραγματοποιείται με βάση την τιμή  $C_k$ . Η τιμή  $\sum_{i \in \text{set}} B_i$  διαιρείται με τον αριθμό των χημικών ενώσεων ούτως ώστε τα σύνολα με μεγάλο αριθμό ενώσεων να μην είναι πάντα πρώτα λόγω του μεγέθους τους.

Πολλά από τα συμπληρωματικά σύνολα που προκύπτουν μπορεί να έχουν περίπου την ίδια ισχυρή σύνδεση με τις σημαντικές χημικές ενώσεις. Για το λόγο αυτό και προκειμένου η μείωση του σφάλματος να είναι ικανοποιητική από τη μια επανάληψη στην άλλη ορίζεται η έννοια της μείωσης μηχανισμού με βάθος  $m$ . Μείωση μηχανισμού με βάθος  $m$  σημαίνει ότι επιλέγονται τα σύνολα από το πρώτο μέχρι το  $m$ -οστό και προστίθενται ξεχωριστά στον μηχανισμό. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται για κάθε χρονική στιγμή κατά τη διάρκεια του φαινομένου. Τελικά εξετάζονται  $m \cdot n_t$  σύνολα, όπου  $n_t$  οι χρονικές στιγμές. Συνήθως το τελικό μέγεθος της ποσότητας  $m \cdot n_t$  που προκύπτει είναι μικρότερος καθώς μερικά ίδια συμπληρωματικά σύνολα εμφανίζονται ως σημαντικά σε πολλές χρονικές στιγμές.

Το επόμενο στάδιο αφορά στον έλεγχο των μειωμένων μηχανισμών ως προς τη συνέπειά τους. Δηλαδή ελέγχονται όλες οι χημικές ενώσεις για το αν είναι ζωντανές. Αν όλες είναι ζωντανές, τότε δεν απαιτείται να γίνει περαιτέρω επεξεργασία. Άν έστω και μία ένωση δεν είναι ζωντανή, τότε ακολουθείται μία διαδικασία προκειμένου να γίνει. Μια χημική ένωση θεωρείται ζωντανή μία χρονική στιγμή  $t_k$  αν έχει δημιουργηθεί από άλλες ενώσεις μέχρι τη χρονική στιγμή  $t_k$ . Έτσι, υπολογίζονται οι τιμές του συντελεστή  $\bar{C}_k$ , ο οποίος είναι ο δείκτης που καταδεικνύει τη σύνδεση των συμπληρωματικών συνόλων με τις μη ζωντανές χημικές ενώσεις.

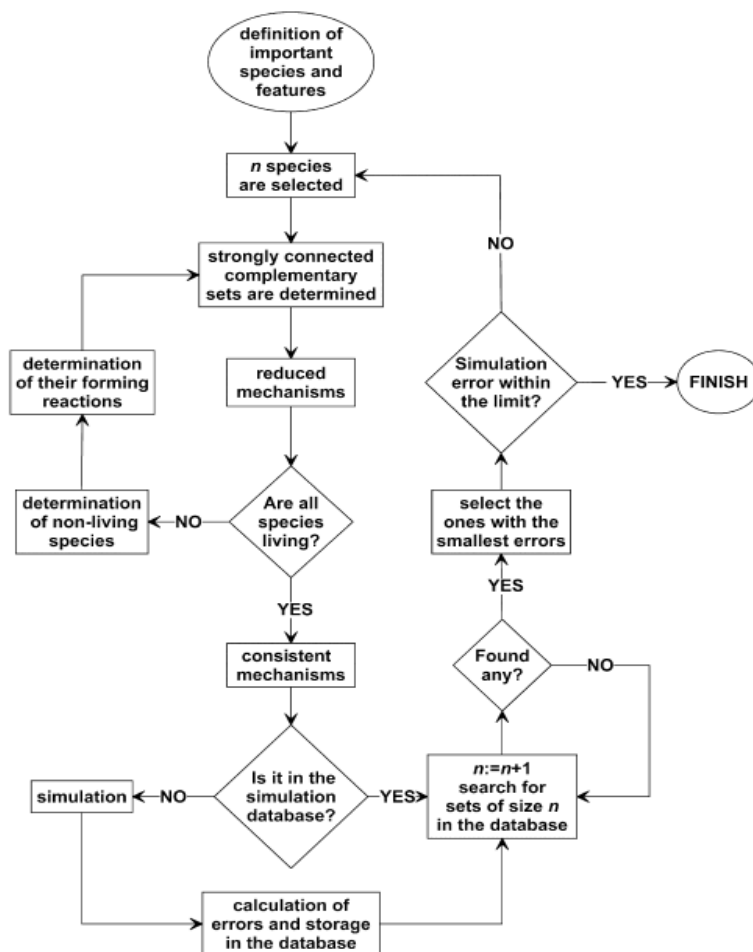
$$\overline{M}_{IJ}(t_k)^2 = \max_{l < k} J_{ij}(t_l)^2 \quad (31)$$

$$\bar{C}_k = \frac{1}{n_k} \sum_{i \in \text{set}} \sum_{\substack{j: \text{non-living} \\ \text{and selected}}} \overline{M}_{IJ}^2 \quad (32)$$

Με τον τρόπο αυτό γίνεται κατάταξη των χημικών ενώσεων όσον αφορά τη σύνδεσή τους με τις μη-ζωντανές ενώσεις. Το σύνολο που εμφανίζει την υψηλότερη σύνδεση προστίθεται στον μηχανισμό. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να προκύψει ένας μηχανισμός που να είναι συνεπής.

Αφού δημιουργηθούν οι σκελετικοί μηχανισμοί, τότε πραγματοποιούνται προσομοιώσεις και υπολογίζονται τα σφάλματα που αντιστοιχούν σε κάθε μηχανισμό. Οι μηχανισμοί και τα σφάλματά τους αποθηκεύονται σε μια βάση δεδομένων. Πριν γίνει κάθε προσομοίωση, ελέγχεται αν οι μηχανισμοί που παράγονται υπάρχουν ήδη στη βάση δεδομένων. Οι μηχανισμοί με το μικρότερο σφάλμα και οι αντίστοιχες χημικές ενώσεις

αναζητώνται στη βάση δεδομένων και χρησιμοποιούνται σαν αφετηρία για τις επόμενες επαναλήψεις. Στο Σχήμα 5 φαίνεται η πορεία της μεθόδου μείωσης SEM-CM.



Σχήμα 5: Επαναληπτική διαδικασία της μεθόδου SEM-CM

#### 4.3.4 Χρήση του κώδικα SEM-CM

Αρχικά, στον κώδικα εισάγεται ένας λεπτομερής μηχανισμός και μετατρέπεται με χρήση του εκτελέσιμου προγράμματος trans.exe στην κατάλληλη μορφή προκειμένου να ξεκινήσει η διαδικασία της μείωσης. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν περιορισμοί που αφορούν στη μορφή που χρειάζεται να έχει ο μηχανισμός. Ένας περιορισμός είναι ότι οι συντελεστές των χημικών αντιδράσεων θα πρέπει να είναι αποκλειστικά ακέραιοι αριθμοί.

Στη συνέχεια εισάγονται στον κώδικα τα σενάρια που αφορούν σε προσομοιώσεις για την εύρεση προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσεως της θερμοκρασίας σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και λόγου καυσίμου-αέρα. Ένα σενάριο αποτελεί μία προσομοίωση και γι' αυτές τις προσομοιώσεις

υπολογίζονται οι αποκλίσεις των συγκεντρώσεων των σημαντικών ενώσεων. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με χρήση του εκτελέσιμου προγράμματος tibox.exe.

Η μορφή ενός σεναρίου παρουσιάζεται παρακάτω:

```
VERB MKDIR COPY MATRIXINP CONC KINALC JACOBI (T/F)
TTTTTT
START(s),DURATION(s)
0.000000000000000E+000 0.12
INTPARAMS(h0/s;rtol;atol/(mol/cm^3))
1.000000000000000E-013 1.000000000000000E-08 1.000000000000000E-015
OUTPUT START(s), NUMBER OF OUTPUTS (+=>log,-=>lin)
1E-13 -1000
TEMPERATURE(K), PRESSURE(Pa)
-1080 -10.1325E4
FULL MECHANISM PREFIX(IN\INTERNAL\*. .txt) FOR KINETIC AND THERMO DATA
c4_49
MECHANISM FILE TO BE INTEGRATED (IN\REAC\*.reac or IN\MATR\*.matr)
c4_49
SCREEN OUTPUT(list(0-10) can be in more lines,put END to the end)
CH4
END
ASCII FILE OUTPUT(list(0-15) can be in more lines,put END to the end)
CH4 CO2 H2O O2 N2 OH CO
END
INITIAL MIXING RATIOS(number(1-20),species,value,metric:pct/ppm/ppb/ppt)
CH4 0.01
O2 0.033333
N2 0.956667
```

Στην πρώτη γραμμή του αρχείου εμφανίζονται οι δηλώσεις VERB, MKDIR, COPY MATRIXINP, CONC, KINALC και JACOBI. Η δήλωση VERB χρησιμοποιείται για να εμφανίζεται στην οθόνη η χρονική στιγμή στην οποία βρίσκεται η προσομοίωση. Η δήλωση MKDIR χρησιμοποιείται για την δημιουργία φακέλων για την αποθήκευση των αρχείων εξόδου. Η δήλωση COPY χρησιμοποιείται για την αντιγραφή των αρχείων εισόδου στα τελικά αρχεία εξόδου. Η δήλωση MATRIXINP χρησιμοποιείται για την αποθήκευση των μηχανισμών σε πινακοποιημένη μορφή. Η δήλωση CONC χρησιμοποιείται για να αποθηκεύονται οι συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων που υπολογίζονται σε δυαδική μορφή. Η δήλωση KINALC χρησιμοποιείται για την αποθήκευση των αρχείων σε μορφή τέτοια ώστε να μπορούν να εισαχθούν στο πρόγραμμα KINALC και τέλος η δήλωση JACOBI αφορά στον υπολογισμό του Ιακωβιανού πίνακα σε κάθε χρονικό βήμα. Στην παρούσα εργασία δώθηκε η εντολή για την πραγματοποίηση όλων των παράπανω δηλώσεων. Η επόμενη γραμμή του αρχείου εισόδου αφορά στην χρονική διάρκεια της προσομοίωσης. Η χρονική διάρκειασοία ήταν η ίδια με αυτή που αναφέρεται στο αντίστοιχο άρθρο από το οποίο συλλέχθηκαν τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα. Στην συνέχεια εισάγονται οι τιμές του επιλύτη, οι οποίες ήταν οι ίδιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στον κώδικα CHEMKIN κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της αξιολόγησης των λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής. Ακολούθως, εισάγεται η αρχική χρονική στιγμή από την οποία θα ξεκινήσει ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων και ο αριθμός των χρονικών στιγμών. Το σύμβολο μείον υποδηλώνει ότι ο καταμερισμός των χρονικών στιγμών θα είναι γραμμικός. Στην επόμενη γραμμή δηλώνονται οι αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Το σύμβολο μείον

δηλώνει ότι η διαδικασία είναι ισοβαρής και ισοθερμοκρασιακή. Οι επόμενες τέσσερις γραμμές αφορούν στα στοιχεία του λεπτομερούς μηχανισμού που θα χρησιμοποιηθεί κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων. Στην δέκατη πέμπτη γραμμή του αρχείου εισόδου δηλώνονται οι χημικές ενώσεις που επιθυμεί ο χρήστης, των οποίων οι συγκεντρώσεις που υπολογίζονται να εμφανίζονται στην οθόνη κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Στην επόμενη γραμμή δηλώνονται οι σημαντικές ενώσεις από τις οποίες θα ξεκινήσει η διαδικασία της μείωσης και τέλος δηλώνονται τα γραμμομοριακά κλάσματα του αρχικού μίγματος.

Στη συνέχεια, εισάγεται το αρχείο με τα δεδομένα που αφορούν στη διαδικασία της μείωσης. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της μείωσης χρησιμοποιείται το εκτελέσιμο πρόγραμμα semcm.exe. Παρακάτω δίνεται ένα παράδειγμα της μορφής του αρχείου εισόδου.

```
* Number of scenarios(1-10), and their list in lines (in\scen\*.scen), test every nth timepoint
7
scenario0 20
scenario01 20
scenario02 20
scenario03 20
scenario1 20
scenario11 20
scenario12 20
* Source mechanism (in\matr\*.matr)
ELTE
* Number of strategies and min comb, max comb, max level, max number of species
1
1 1 20 10
* Reduction method (1: error minim, 2: abs error change), preference for error decrease
1
* maximum and rms relative error, rms_type(1,2,3),max size,error_type(TEMP,PRES,CONC)
0.07 0.05 3 500 CONC
* Additional species in initial set (+those in runfiles )
```

Στις πρώτες γραμμές του αρχείου αυτού, δίνεται ο αριθμός των σεναρίων και στη συνέχεια το αντίστοιχο όνομά τους. Ο συνολικός αριθμός των σεναρίων που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του τελικού σκελετικού μηχανισμού ήταν 38. Δίπλα από κάθε σενάριο, αναφέρεται ένας αριθμός, που καταδεικνύει τον αριθμό των χρονικών σημείων στα οποία θα πραγματοποιείται ο υπολογισμός της συνάρτησης σφάλματος.

Στις επόμενες γραμμές δίνεται από το χρήστη η στρατηγική μείωσης που θα ακολουθηθεί κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της μείωσης. Συγκεκριμένα, στην δέκατη τρίτη γραμμή του αρχείου εισόδου ο αριθμός 1 δηλώνει ότι θα ακολουθηθεί μια στρατηγική. Στην επόμενη γραμμή δηλώνεται καταρχάς ο ελάχιστος και ο μέγιστος αριθμός των συμπληρωματικών συνόλων που θα προστεθούν μετά το πέρας κάθε επανάληψης. Στην συνέχεια, δηλώνεται το τμήμα των συμπληρωματικών συνόλων από το συνολικό αριθμό συμπληρωματικών συνόλων που παραγέται, που θα χρησιμοποιηθεί προκειμένου να αναδειχτεί ο καλύτερος σκελετικός μηχανισμός για δεδομένες χημικές ενώσεις σε κάθε επανάληψη. Ο αριθμός αυτός που στο συγκεκριμένο αρχείο εισόδου που παρουσιάζεται

παραπάνω λαμβάνει την τιμή 20 αντιστοιχεί στην τιμή του βάθους  $m$ , έννοια που αναλύθηκε στην παράγραφο 4.3.3. Στην συνέχεια δίνεται ο μέγιστος αριθμός των χημικών ενώσεων που θα περιέχονται σε ένα συμπληρωματικό σύνολο. Στην επόμενη γραμμή δηλώνεται το κριτήριο με το οποίο θα πραγματοποιηθεί η διαδικασία της μείωσης. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το κριτήριο της ελαχιστοποίησης της συνάρτησης σφάλματος για τον λόγο αυτό εισάγεται στο αρχείο εισόδου η τιμή 1. Στην συνέχεια εισάγεται η επιθυμητή τιμή του μέγιστου σφάλματος και η επιθυμητή τιμή της rms τιμής του σφάλματος. Στη συνέχεια εισάγεται ο μέγιστος αριθμός χημικών αντιδράσεων που μπορεί να εμπεριέχει ένας μηχανισμός και τέλος η ποσότητα μέσω της οποίας θα γίνεται ο υπολογισμός της συνάρτησης σφάλματος που στην παρούσα εργασία ήταν οι τιμές των συγκεντρώσεων των σημαντικών ενώσεων. Τέλος, ο κώδικας παρέχει στο χρήστη τη δυνατότητα να συμπεριλάβει στους μηχανισμούς που προκύπτουν οποιαδήποτε χημική ένωση επιθυμεί.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι για δεδομένο αριθμό χημικών ενώσεων από το σύνολο των σκελετικών μηχανισμών που δημιουργούνται μόνο ένας είναι αυτός που αποδίδει την ελάχιστη τιμή της συνάρτησης σφάλματος. Τελικά, μέσω της διαδικασίας της μείωσης παράγεται ένα σύνολο σκελετικών μηχανισμών, κάθε ένας από τους οποίους αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο αριθμό χημικών ενώσεων και χημικών αντιδράσεων. Όσο μεγαλύτερος είναι ο μηχανισμός, τόσο μικρότερο είναι και το σφάλμα του.

Η επιλογή του τελικού σκελετικού μηχανισμού επαφίεται στην κρίση του χρήστη του προγράμματος, καθώς το επιθυμητό αποτέλεσμα είναι η παραγωγή ενός σκελετικού μηχανισμού με όσο το δυνατόν μικρότερο μέγεθος και ταυτόχρονα με το ελάχιστο δυνατό σφάλμα, μεγέθη τα οποία είναι εν γένει αντικρουόμενα.

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>: Αποτελέσματα αξιολόγησης μηχανισμών χημικής κινητικής

Οι μηχανισμοί που μελετήθηκαν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της αξιολόγησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Μηχανισμός	Αριθμός χημικών ενώσεων	Αριθμός χημικών αντιδράσεων
CRECK_H_L (C1-C3)	107	2642
NUIG-NGM	293	1593
ELTE 2016- Optimized Ethanol	47	251

Πίνακας 3: Λεπτομερείς μηχανισμοί χημικής κινητικής

Η αξιολόγηση των τριών μηχανισμών έγινε χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν σε προφίλ συγκεντρώσεων των σημαντικών ενώσεων της καύσης του CH<sub>4</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας, του χρόνου καθυστέρησης έναυσης και της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης. Οι προσομοιώσεις των λεπτομερών μηχανισμών πραγματοποιήθηκαν μέσω του κώδικα CHEMKIN. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι όσον αφορά στις προσομοιώσεις των προφίλ συγκεντρώσεων και της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης η εύρεση των μεταβλητών των επιλυτών που χρησιμοποιήθηκαν πραγματοποιήθηκε μέσω της διαδικασίας δοκιμής και επαλήθευσης με οδηγό τις τιμές που προτείνονται από το εγχειρίδιο του κατασκευαστή, καθώς οι προκαθορισμένες αριθμητικοί παράμετροι του επιλύτη που διαθέτει ο κώδικας αδυνατεί να παράξει ορθά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, μέσω της διαδικασίας δοκιμής και επαλήθευσης για τους υπολογισμούς που αφορούν στον υπολογισμό του προφίλ συγκεντρώσεων βρέθηκαν αριθμητικοί παράμετροι του επιλύτη, ικανές να αναπαράγουν ορθά αποτελέσματα για το σύνολο των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν. Για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας απαιτήθηκε η εύρεση ενός συνόλου επιλυτών, καθώς για τον συγκεκριμένο υπολογισμό είναι αναγκαία η αλλαγή των μεταβλητών του επιλύτη σε αρκετές περιπτώσεις. Για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης χρησιμοποιήθηκαν οι προκαθορισμένες ρυθμίσεις του επιλύτη.

Στους Πίνακες 4,5,6 παρουσιάζονται οι επιλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε κατηγορία προσομοιώσεων. Για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας παρουσιάζονται οι ενδεικτικές παράμετροι ενός ενδεικτικού επιλύτη από το σύνολων των επιλυτών που χρησιμοποιήθηκαν.

Ως αριθμητικές παράμετροι του επιλύτη για τον υπολογισμό του προφίλ συγκεντρώσεων χρησιμοποιήθηκε:

<b>BASIC SOLVER</b>	
ABSOLUTE TOLERANCE	<b>1.0E-15</b>
RELATIVE TOLERANCE	<b>1.0E-8</b>
ABSOLUTE TOLERANCE FOR PSEDO TIMESTEPING	<b>1.0E-7</b>
RELATIVE TOLERANCE FOR PSEDO TIMESTEPING	<b>1.0E-5</b>
<b>ADVANCED SOLVER</b>	
PSEUDO TIME STEPS (FIXED TEMPRATURE)	
NUMBER OF TIME STEPS	100.0
INITIAL SIZE OF TIME STEP	<b>0.0001 SEC</b>
MINIMUM PSEUDO TIME STEP	<b>1.0E-8 SEC</b>
MAXIMUM PSEUDO TIME STEP	<b>0.0001 SEC</b>
NUMBER TIME STEPS BEFORE INCREASING	25
TIME STEP INCREMENT FACTOR	2.0
TIME STEP DECREMENT FACTOR	2.0
NUMBER OF ITERATIONS BEFORE UPDATING JACOBIAN	20
NUMBER OF TRANSIENT ITERATIONS BEFORE UPDATING JACOBIAN	20
NUMBER OF INITIAL PSEUDO TIMESTEPS	0
MINIMUM BOUNDS ON SPECIES FACTIONS	<b>-1.0E-10</b>

Πίνακας 4: Τιμές αριθμητικών παραμέτρων επιλύτη για τον υπολογισμό του προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας

Ως αριθμητικές παράμετροι του επιλύτη για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης χρησιμοποιήθηκε:

<b>BASIC SOLVER</b>	
ABSOLUTE TOLERANCE	1.0E-20
RELATIVE TOLERANCE	1.0E-8
SENSITIVITY ABSOLUTE TOLERANCE	0.0001
SENSITIVITY RELATIVE TOLERANCE	0.0001

Πίνακας 5: Τιμές αριθμητικών παραμέτρων επιλύτη για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης

Ως αριθμητικές παράμετροι του επιλύτη για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προαναμιξης χρησιμοποιήθηκε:

<b>GRID PROPERTIES</b>	
MAXIMUM NUMBER OF GRID POINTS ALLOWED	<b>600</b>
NUMBER OF ADAPTIVE GRID POINTS	<b>100</b>
ADAPTIVE GRID CONTROL BASED ON SOLUTION GRADIENT	<b>0.7</b>
ADAPTIVE GRID CONTROL BASED ON SOLUTION CURVATURE	<b>0.7</b>
STARTING AXIAL POSITION	0.0 CM
ENDING AXIAL POSITION	<b>0.3 CM</b>
<b>BASIC SOLVER</b>	
ABSOLUTE TOLERANCE	1.0E-9
RELATIVE TOLERANCE	0.0001
ABSOLUTE TOLERANCE FOR PSEUDO TIMESTEPPING	<b>1.0E-7</b>
RELATIVE TOLERANCE FOR PSEUDO TIMESTEPPING	<b>1.0E-7</b>
<b>ADVANCED SOLVER</b>	
PSEUDO TIME STEPS (FIXED TEMPERATURE)	
NUMBER OF TIME STEPS	<b>300</b>
INITIAL SIZE OF TIME STEP	<b>5.0E-9 SEC</b>
PSEUDO TIME STEPS (FIXED TEMPERATURE)	
NUMBER OF TIME STEPS	<b>300</b>
INITIAL SIZE OF TIME STEP	<b>1.0E-8 SEC</b>
MINIMUM PSEUDO TIME STEP	1.0E-10 SEC
MAXIMUM PSEUDO TIME STEP	0.0001 SEC
NUMBER TIME STEPS BEFORE INCREASING	25
TIME STEP DECREMENT FACTOR	2.0
TIME STEP INCREMENT FACTOR	2.0
NUMBER OF TRANSIENT ITERATIONS BEFORE UPDATING JACOBIAN	20
NUMBER OF INITIAL PSEUDO TIMESTEPS	0
NUMBER OF ITERATIONS BEFORE UPDATING JACOBIAN	20
MINIMUM BOUNDS ON SPECIES FRACTIONS	-0.001
POSITIVE VALUE TO RESET SPECIES FRACTIONS	1.0E-12

Πίνακας 6: Ενδεικτικές τιμές των αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη για τον υπολογισμό της στρωτής φλόγας προανάμιξης

Με μαυρισμένο χρώμα φαίνονται οι αλλαγές που έγιναν σε σχέση με το προκαθορισμένο επιλύτη.

Οι συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα για τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι προσομοιώσεις κάθε κατηγορίας παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες.

Η μελέτη για τον υπολογισμό του προφίλ συγκεντρώσεων περιελάμβανε τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 7:

Πίεση (atm)	Εύρος θερμοκρασίας (K)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα φ
1	800-1450	0.1 , 0.3 , 0.5 , 0.6 , 1.5
10	900-1300	0.1 , 0.3 , 0.6 , 1.0 , 1.5

Πίνακας 7: Συνθήκες προσομοιώσεων για την εύρεση προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας



Η μελέτη για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης περιελάμβανε τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 8:

Εύρος Πίεσης (atm)	Εύρος Θερμοκρασίας (K)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα φ
1.82-11.81	1200-2150	0.1 -5.0
40-260	900-1600	0.4 , 3.0 ,6.0

Πίνακας 8: Συνθήκες προσομοιώσεων για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης

Η μελέτη για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης περιελάμβανε τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 9:

Θερμοκρασία εισόδου (K)	Πίεση (atm)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα φ
298	1.0 , 2.0 , 4.0	0.65 - 1.3
300	1.0 , 2.0 , 5.0 , 10.0 ,20.0	0.6 - 1.4
343	1.0	0.7 – 1.4

Πίνακας 9: Συνθήκες προσομοιώσεων για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης

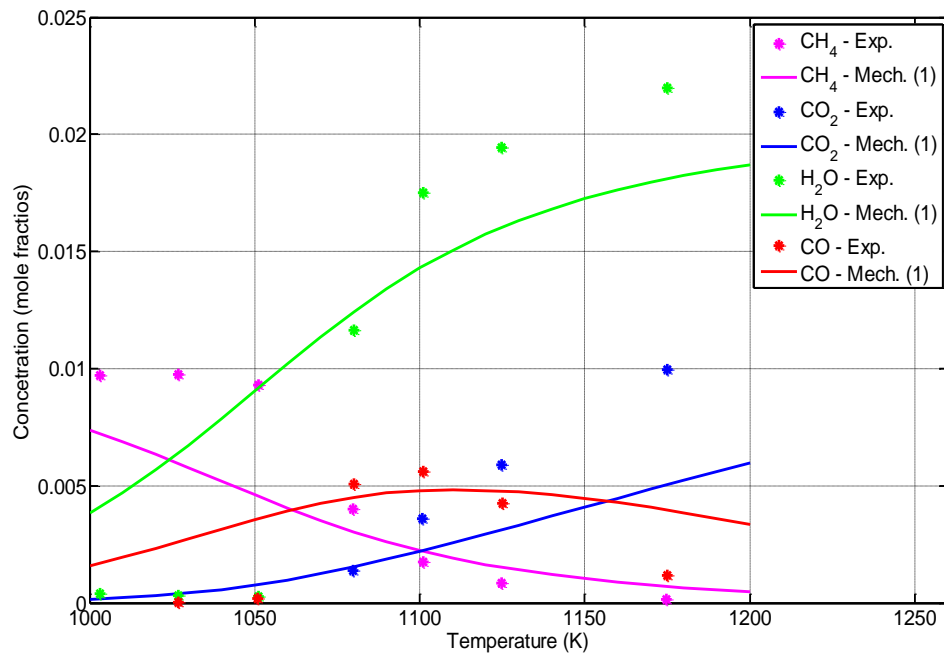
Παρακάτω, παρουσιάζονται ενδεικτικά διαγράμματα που προέκυψαν από τη διαδικασία της αξιολόγησης. Στα διαγράμματα που ακολουθούν με συνεχόμενες γραμμές παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, ενώ με σημεία παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα. Για λόγους συντομίας, στις λεζάντες εντός των διαγραμμάτων οι μηχανισμοί δεν δίνονται με τα ονόματα που έχουν δοθεί από τους δημιουργούς τους αλλά χρησιμοποιείται η συμβολική ονομασία που φαίνεται στον Πίνακα 10.

Επίσημη ονομασία μηχανισμού	Ονομασία μηχανισμού στα διαγράμματα
CRECK_H_L (C1-C3)	Mech. (1)
NUIG-NGM	Mech. (2)
ELTE 2016- Optimized Ethanol	Mech. (3)

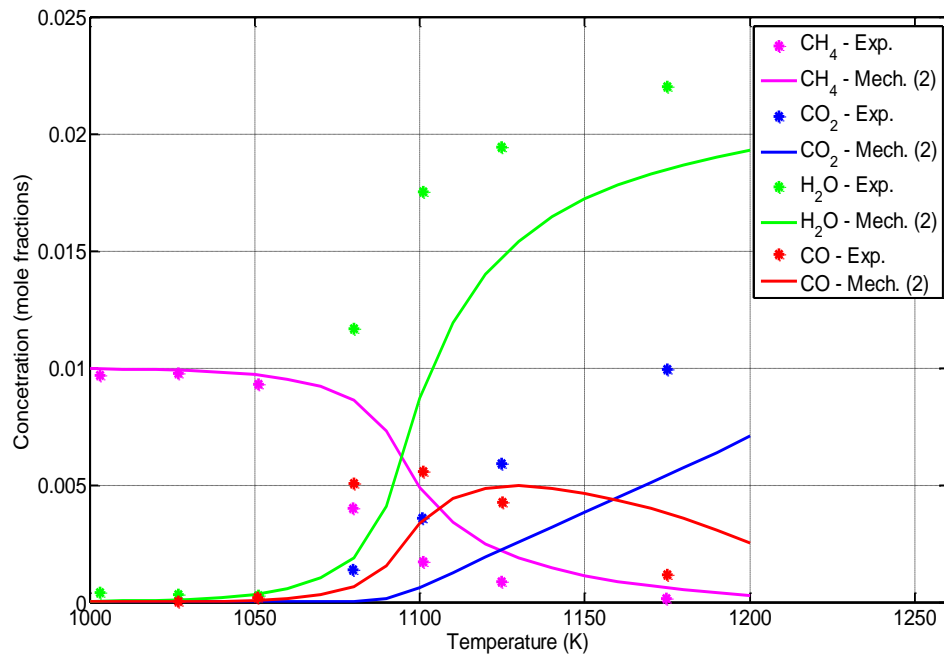
Πίνακας 10: Συμβολική ονομασία των τριών υπό αξιολόγηση λεπτομερών μηχανισμών

Μετά την παρουσίαση των διαγραμμάτων ακολουθεί ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων της διαδικασίας της αξιολόγησης.

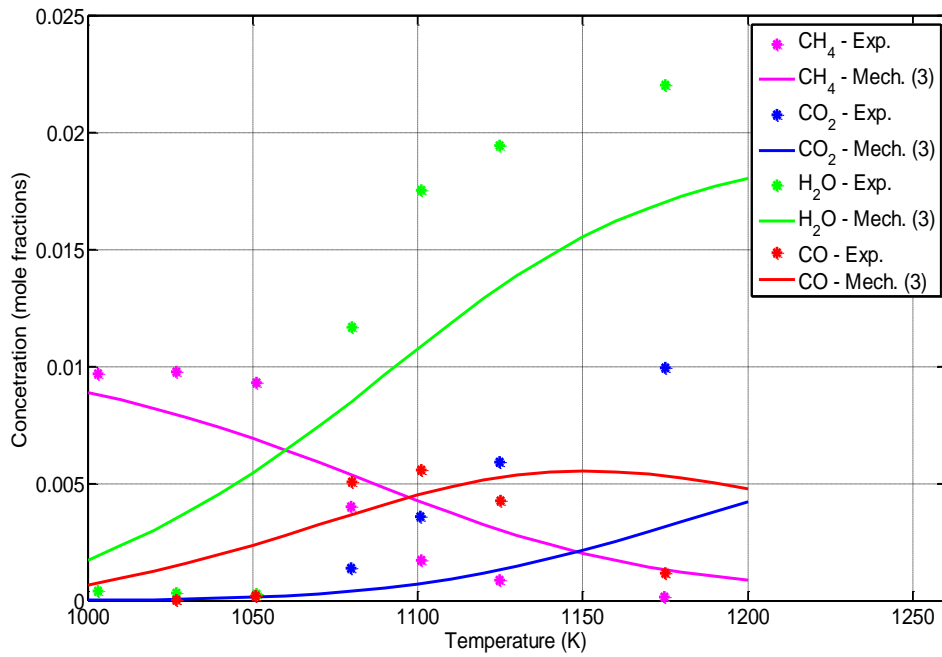
### Προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας



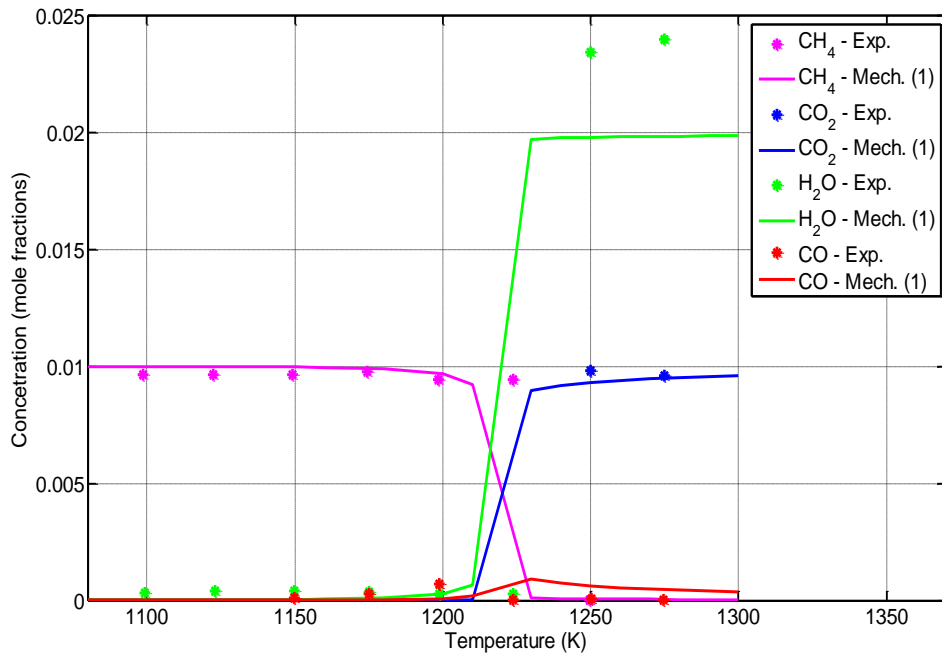
Διάγραμμα 1: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.1, όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό CRECK\_H\_L.



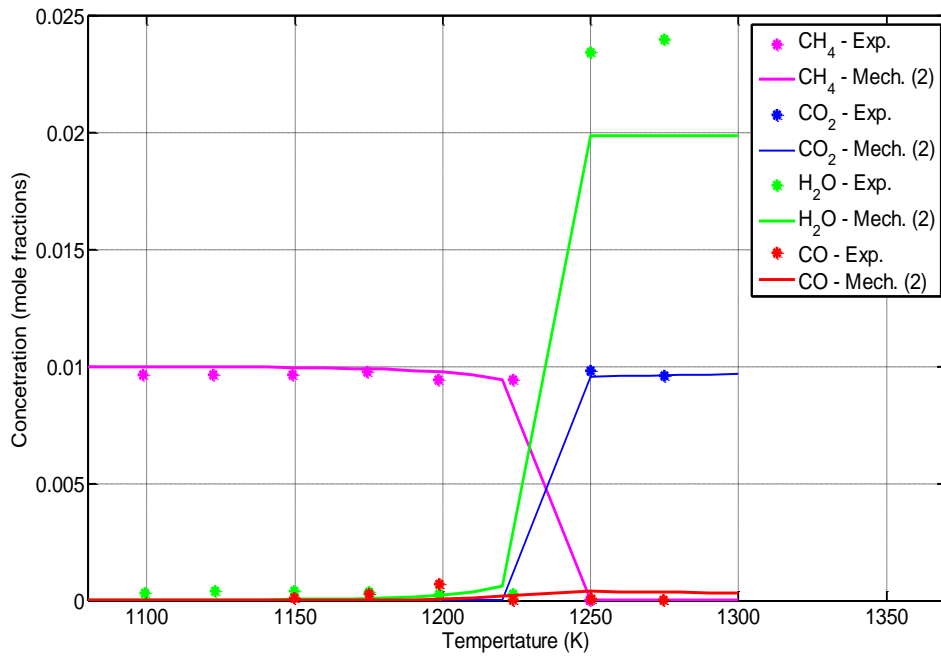
Διάγραμμα 2: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.1, όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό NUIG-NGM.



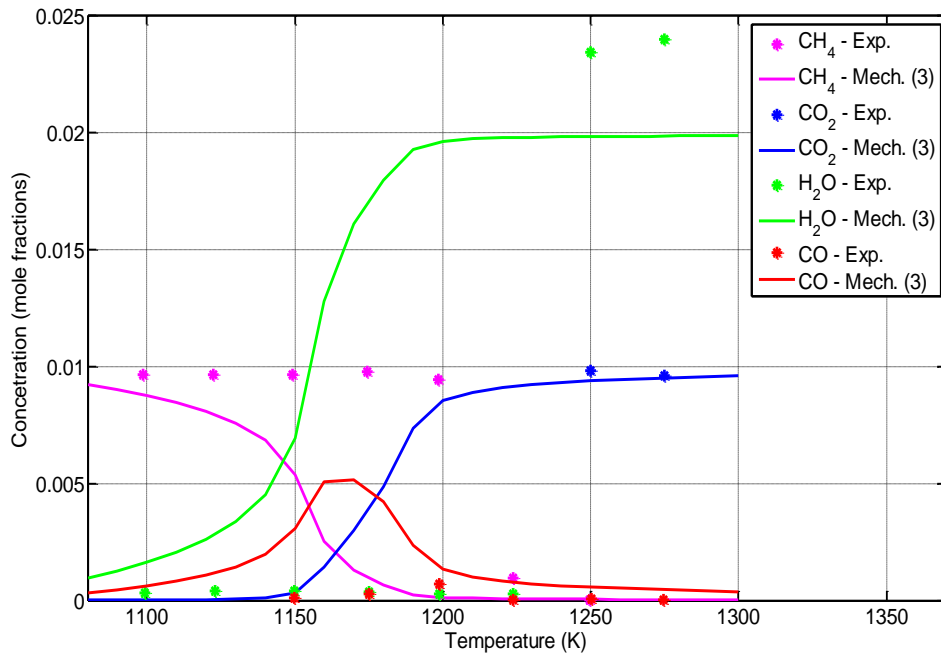
Διάγραμμα 3: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.1, όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



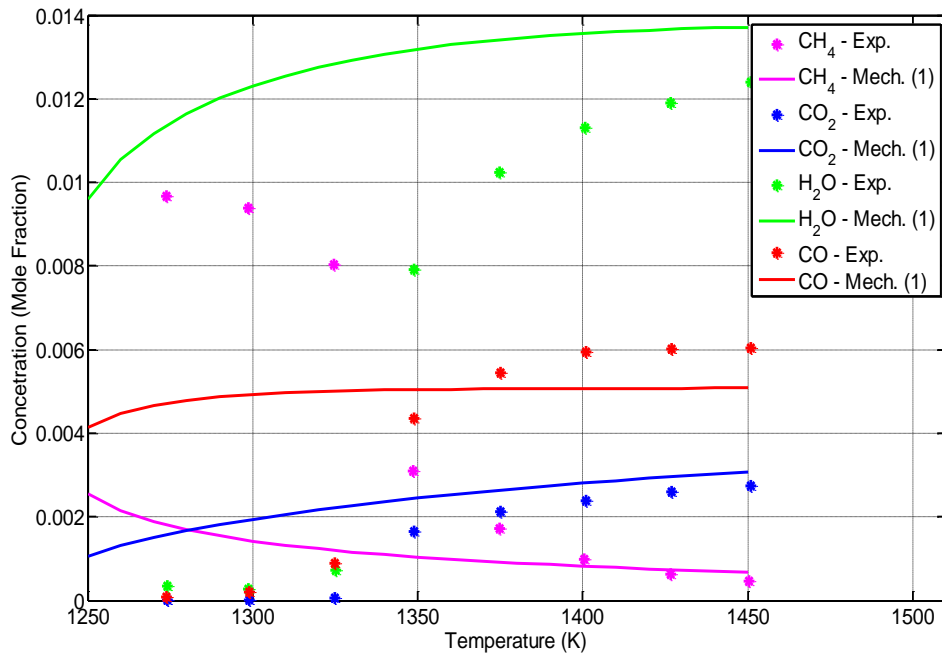
Διάγραμμα 4: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.6, όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό CRECK\_H\_L.



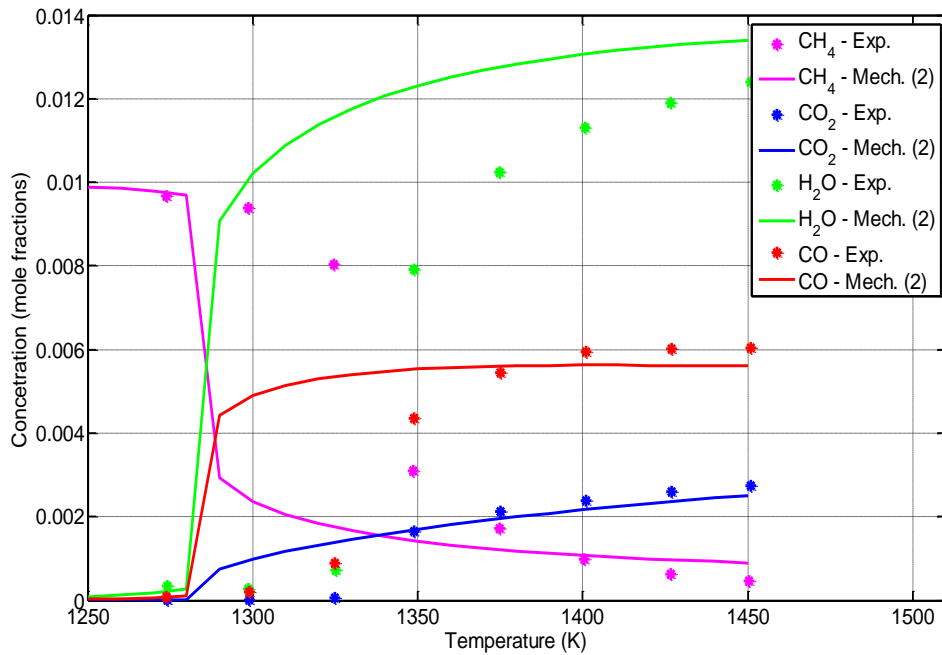
Διάγραμμα 5: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=1 \text{ atm}$  και  $\Phi=0.6$ , όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό NUIG-NGM.



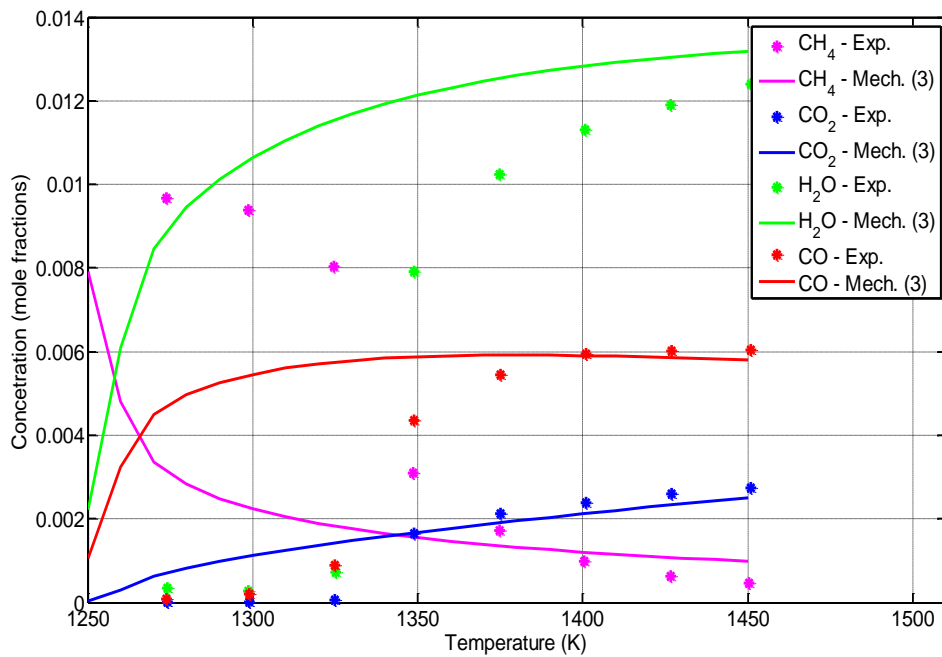
Διάγραμμα 6: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=1 \text{ atm}$  και  $\Phi=0.6$ , όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



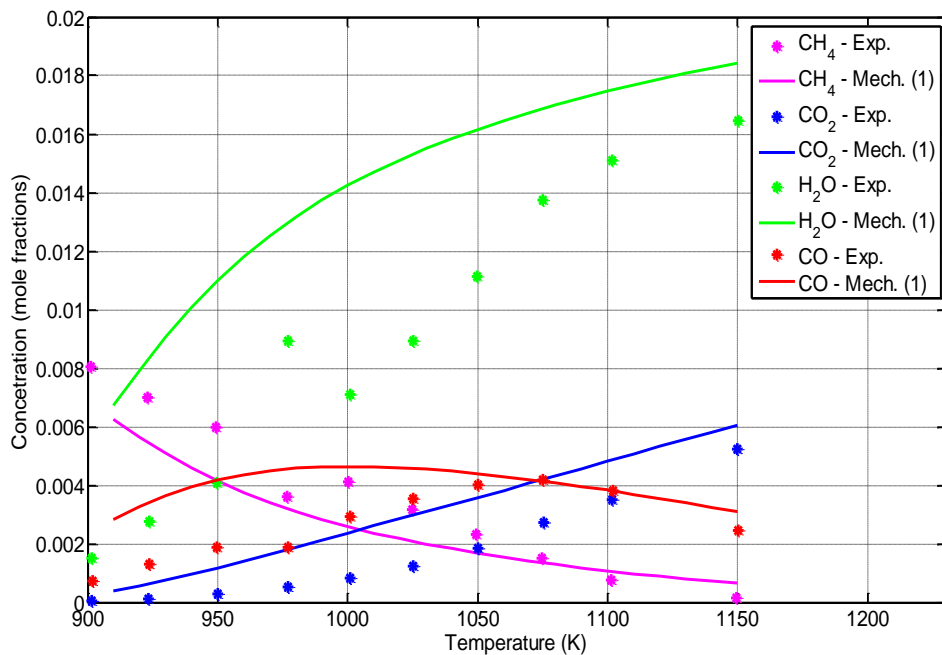
Διάγραμμα 7: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=1.5, όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό CRECK\_H\_L.



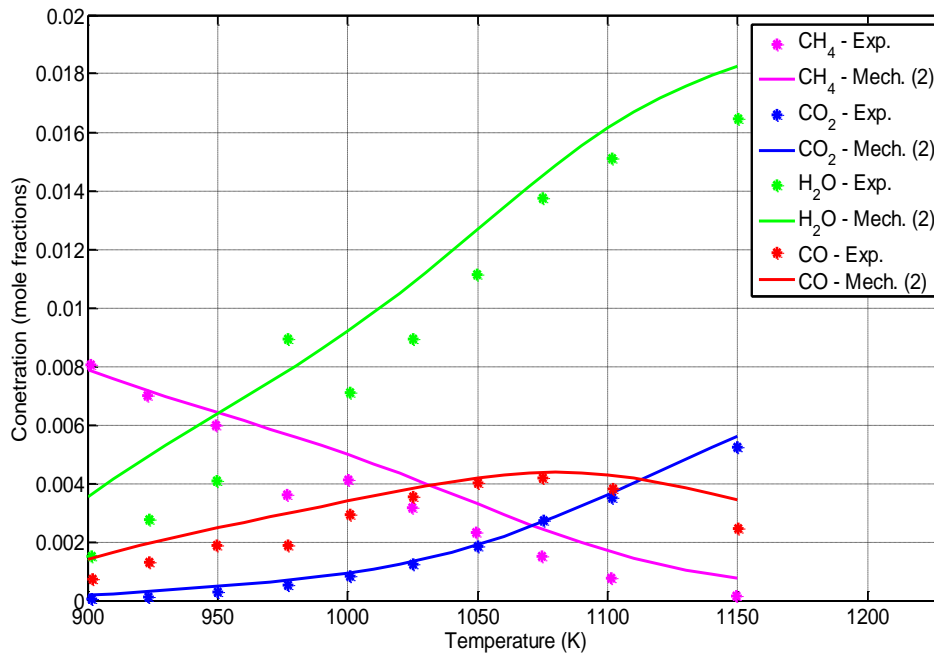
Διάγραμμα 8: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=1.5, όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό NUIG-NGM.



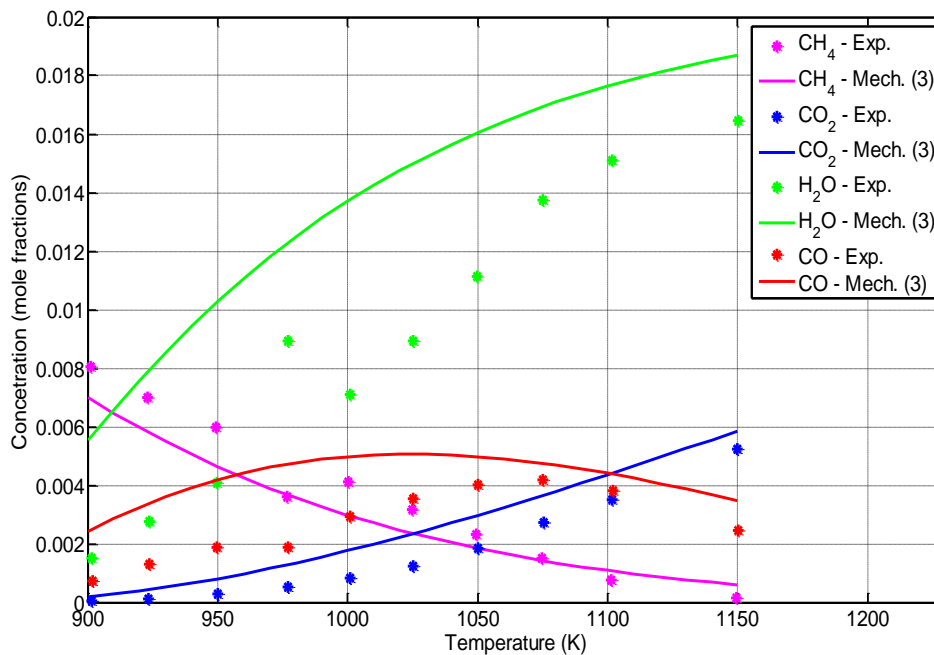
Διάγραμμα 9: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=1.5, όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



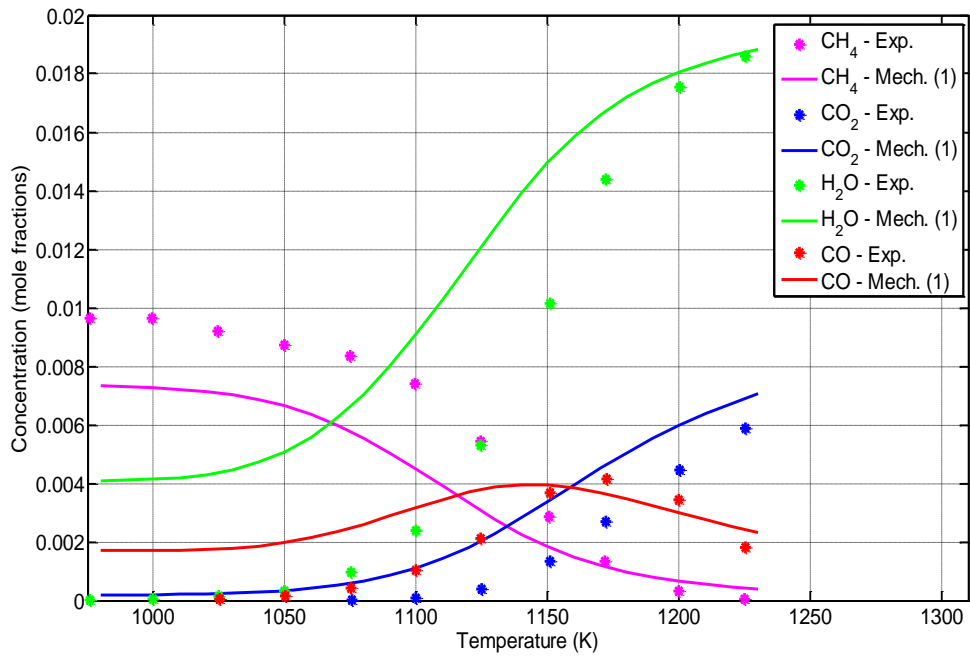
Διάγραμμα 10: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=10 atm και Φ=0.1, όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό CRECK\_H\_L.



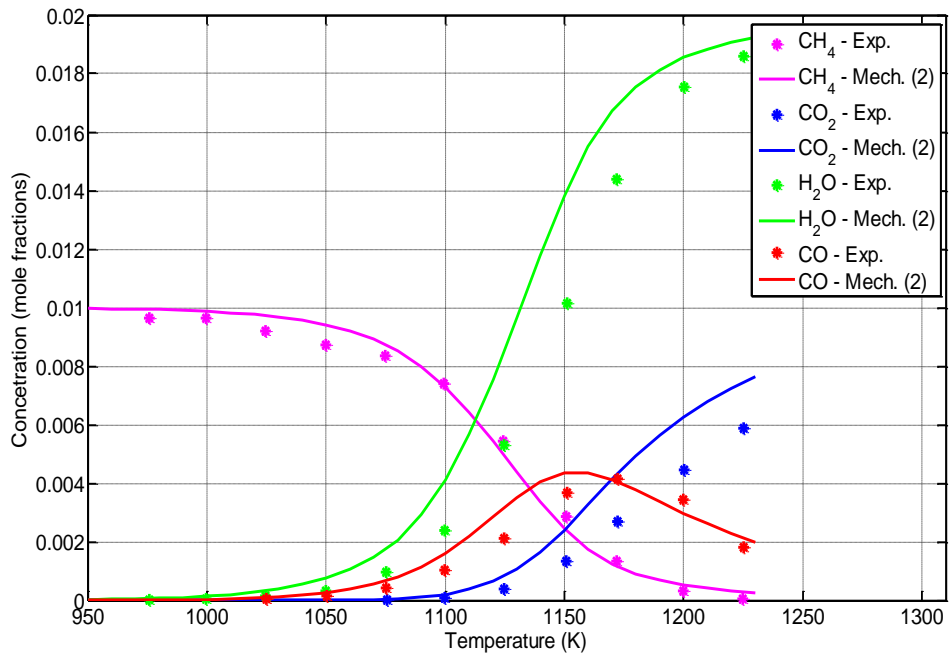
Διάγραμμα 11: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=0.1$ , όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό NUIG-NGM.



Διάγραμμα 12: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=0.1$ , όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό ELTE - 2016 Optimized Ethanol.

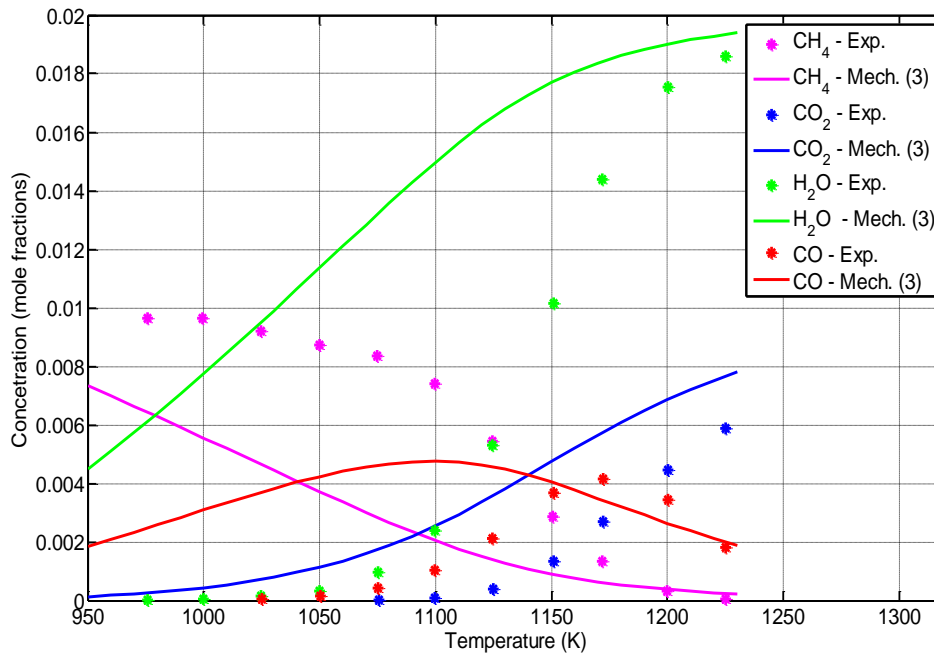


Διάγραμμα 13: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=10 atm και Φ=0.6, όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό CRECK\_H\_L.

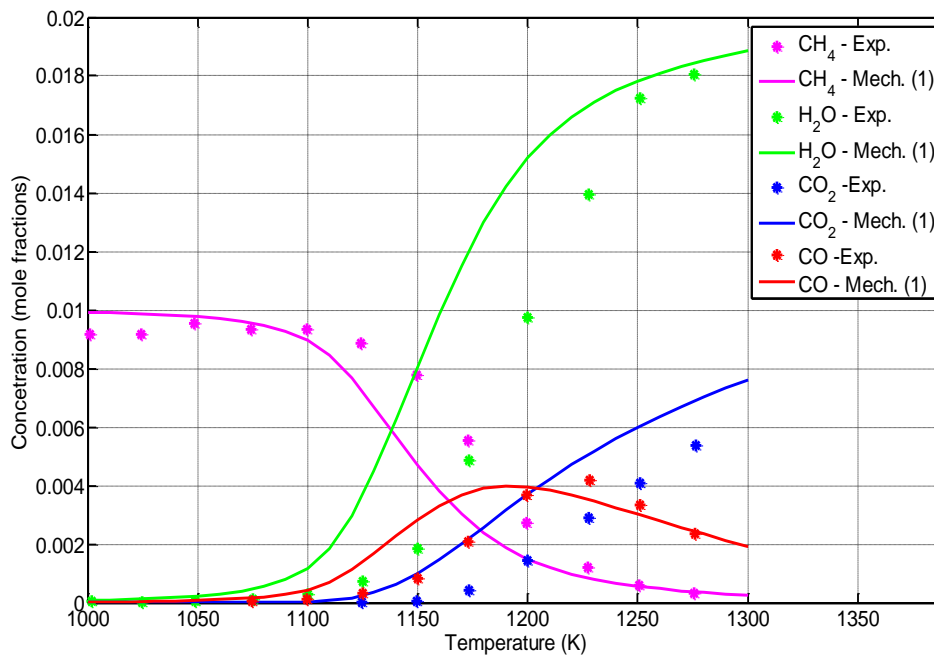


Διάγραμμα 14: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=10 atm και Φ=0.6, όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό NUIG-NGM.

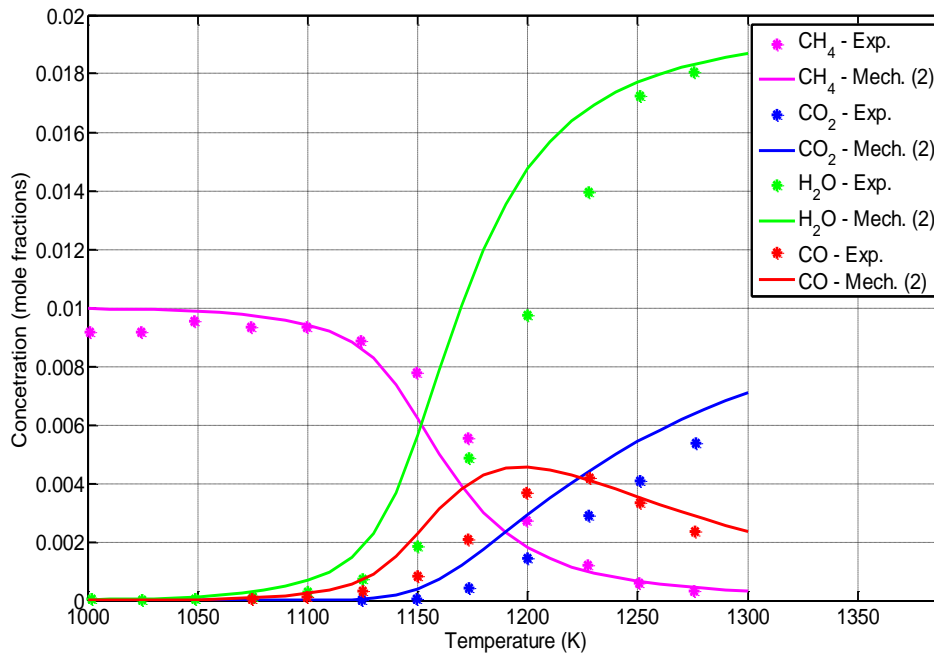




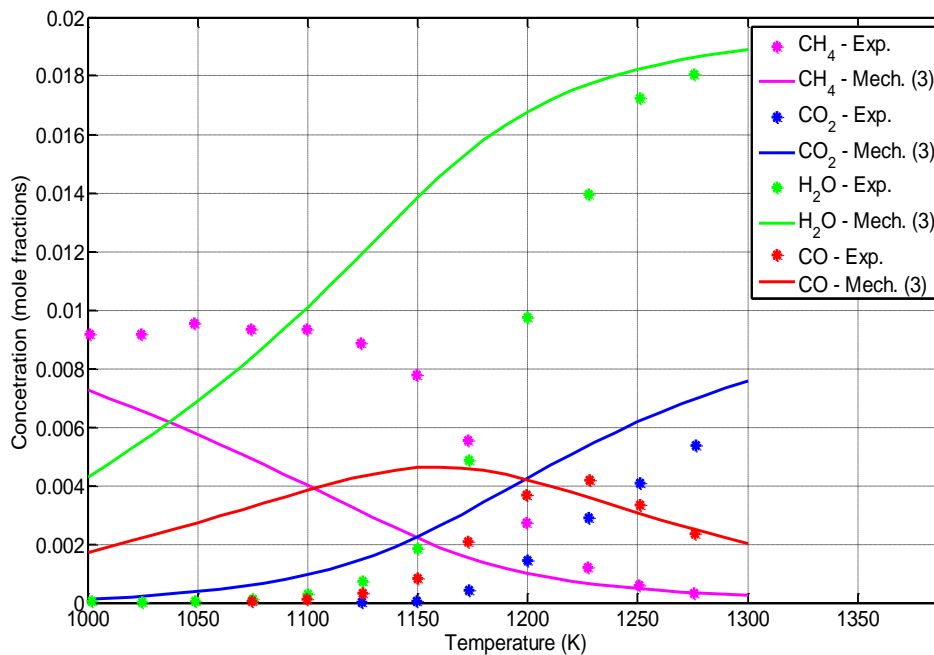
Διάγραμμα 15: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=0.6$ , όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



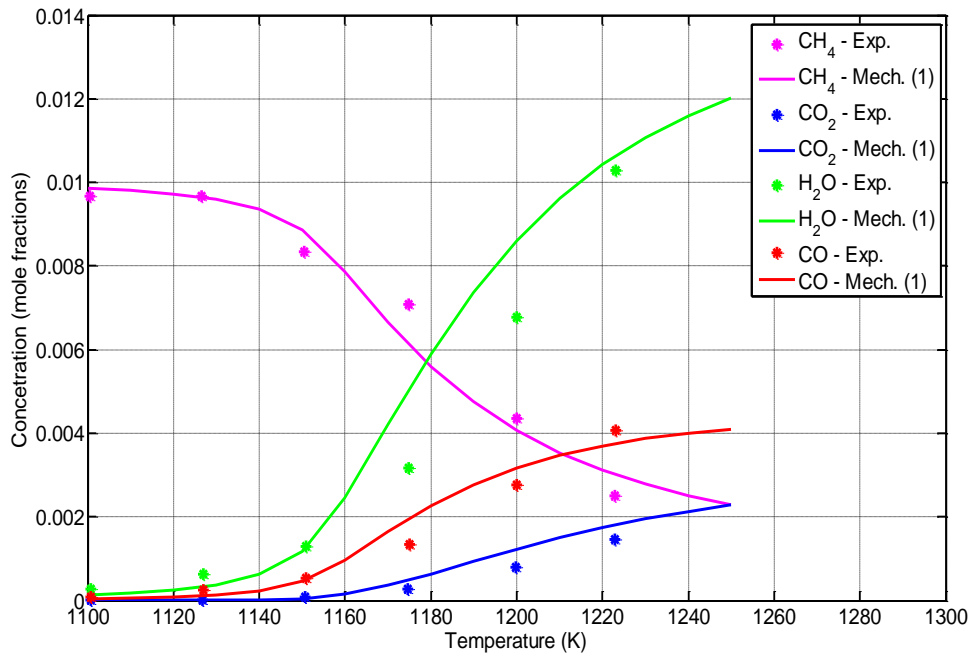
Διάγραμμα 16: Προφίλ συγκεντρώσεων (mole fraction) των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=1.0$ , όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό CRECK\_H\_L.



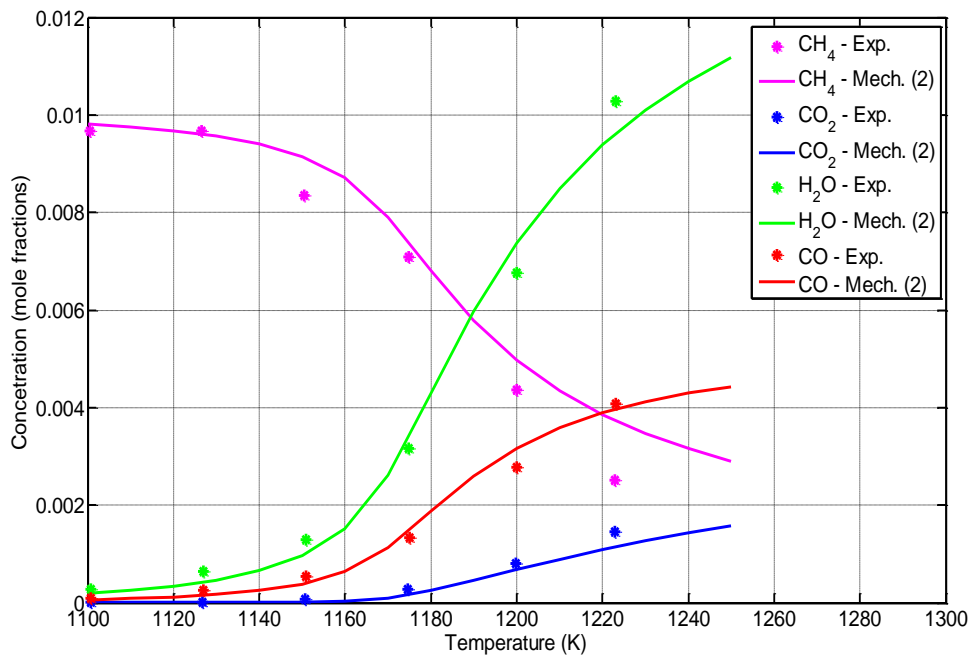
Διάγραμμα 17: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=1.0$ , όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό NUIG-NGM.



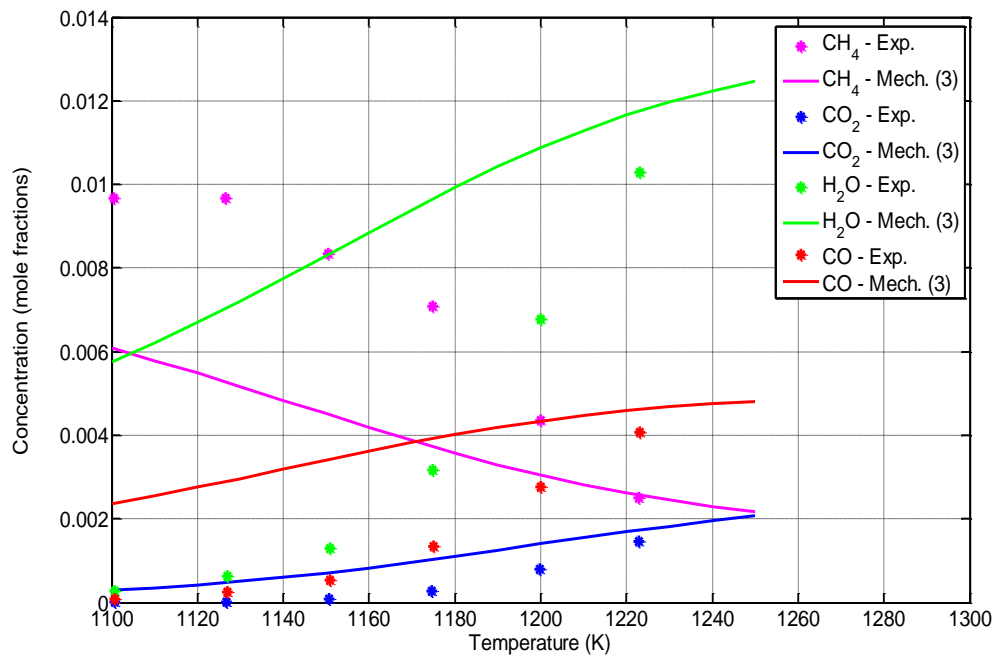
Διάγραμμα 18: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=1.0$ , όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



Διάγραμμα 19: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=1.5$ , όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό CRECK\_H\_L.

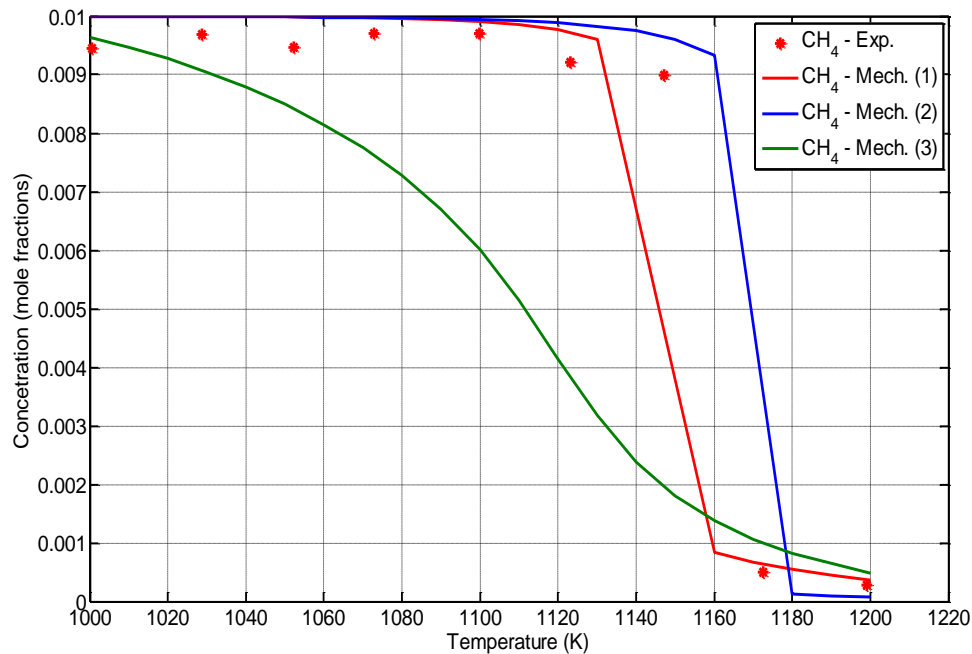


Διάγραμμα 20: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=1.5$ , όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό NUIG-NGM.

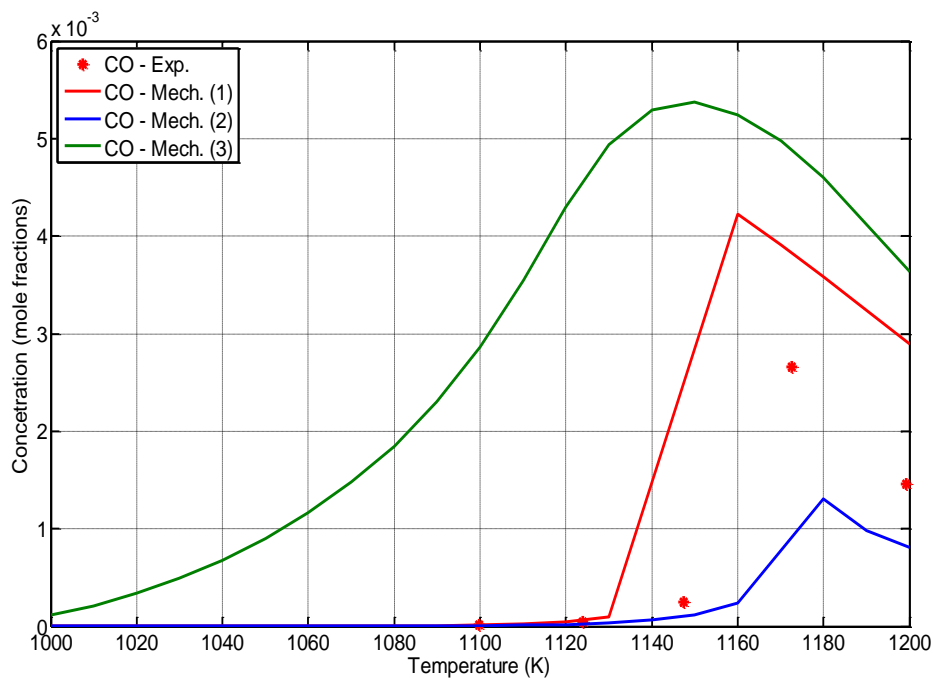


**Διάγραμμα 21:** Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=1.5$ , όπως προκύπτουν από τον μηχανισμό ELTE - 2016 Optimized Ethanol.

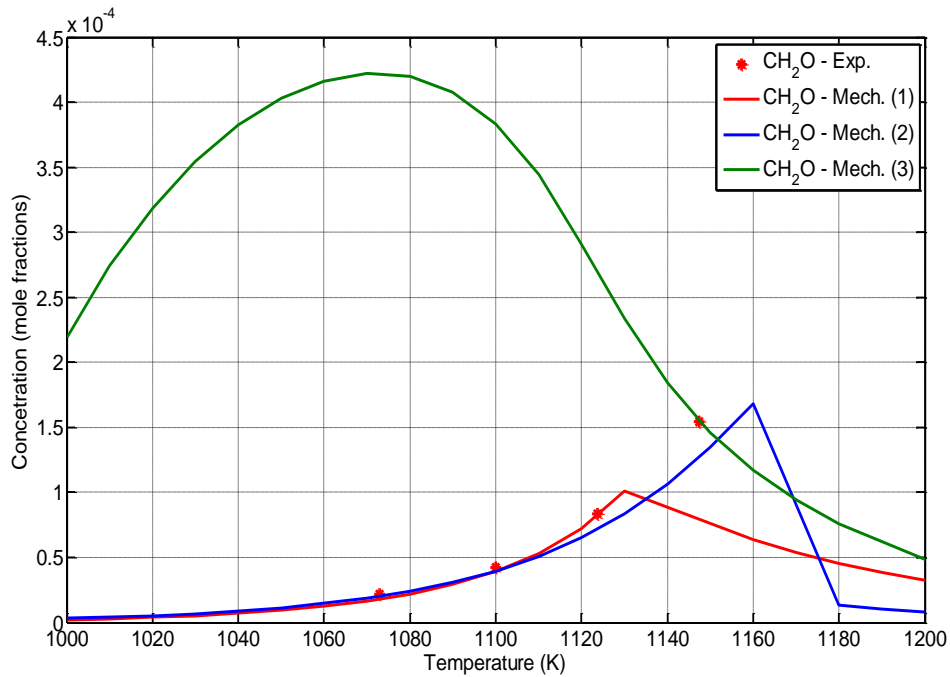
Στα διαγράμματα για το προφίλ συγκεντρώσεων ως προς τη θερμοκρασία που ακολουθούν οι τιμές των συγκεντρώσεων που προέκυψαν για κάθε χημική ένωση έχουν διαφορετική τάξη μεγέθους και γι' αυτό το λόγο κάθε ένωση παρουσιάζεται ξεχωριστά. Επιπροσθέτως, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και των τριών μηχανισμών στο ίδιο διάγραμμα, για την ευκολότερη σύγκρισή τους.



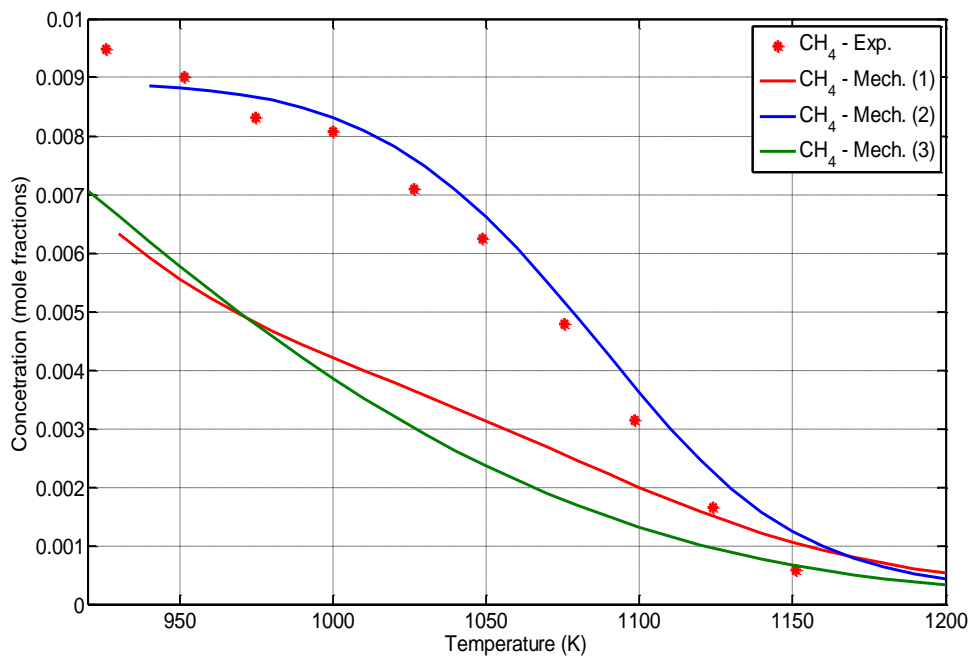
Διάγραμμα 22: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH<sub>4</sub> ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.3, όπως προκύπτουν από τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



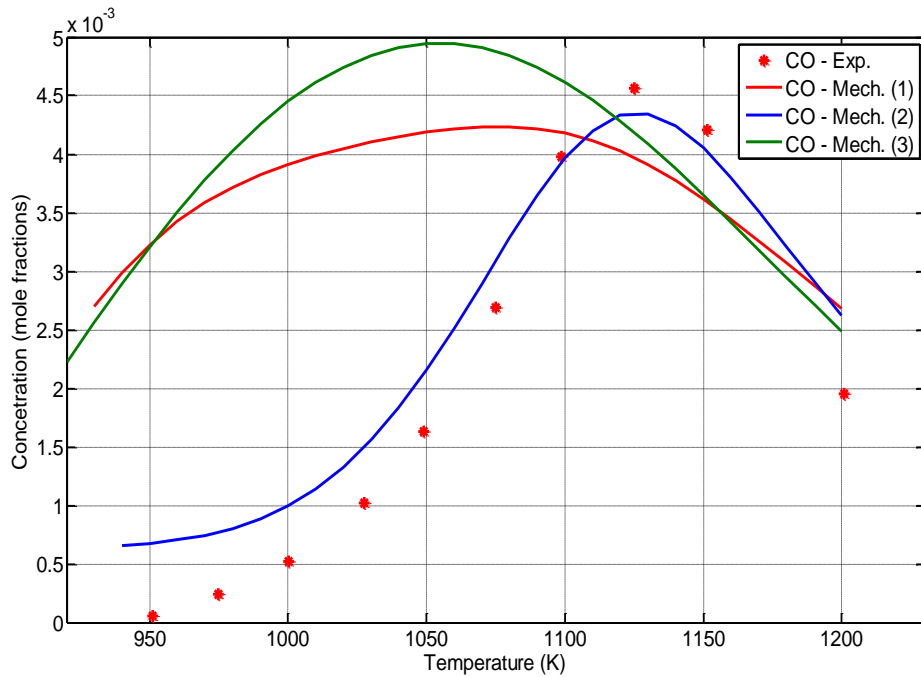
Διάγραμμα 23: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.3, όπως προκύπτουν από τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



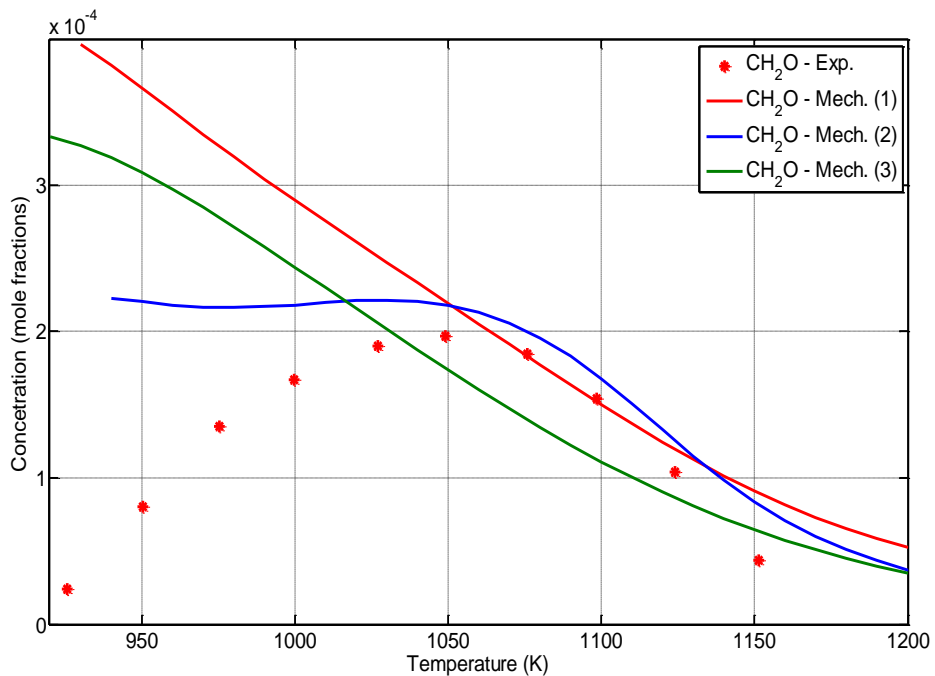
Διάγραμμα 24: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης  $\text{CH}_2\text{O}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=1$  atm και  $\Phi=0.3$ , όπως προκύπτουν από τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



Διάγραμμα 25: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης  $\text{CH}_4$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=0.3$ , όπως προκύπτουν από τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol.

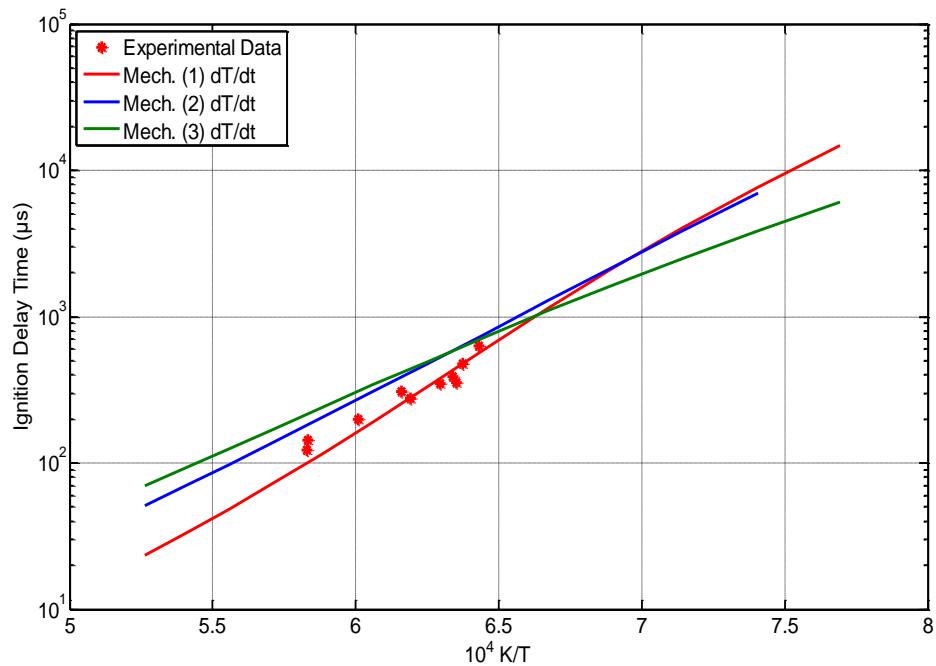


Διάγραμμα 26: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=0.3$ , όπως προκύπτουν από τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol.

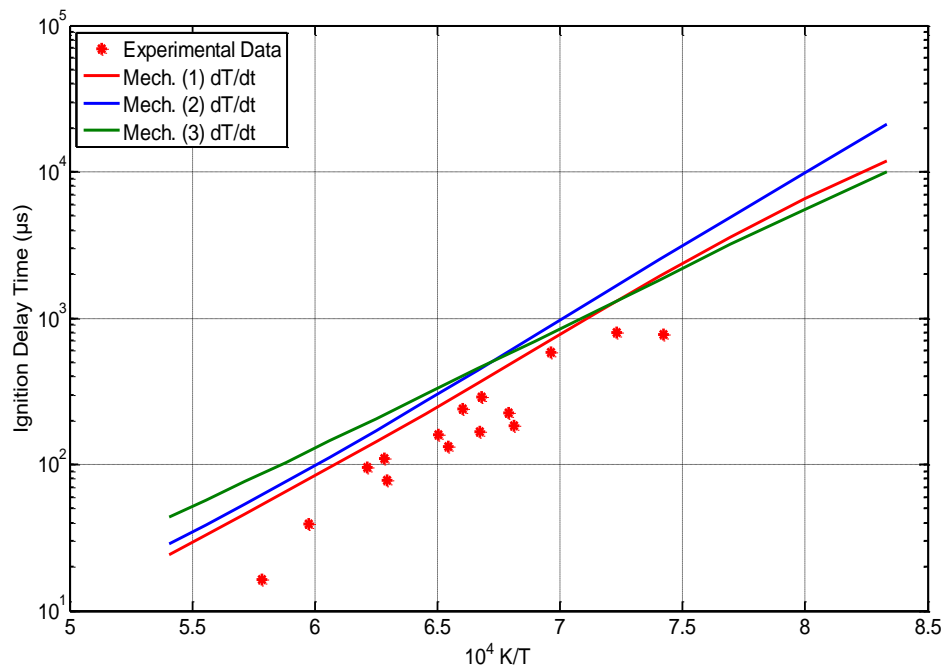


Διάγραμμα 27: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης  $\text{CH}_2\text{O}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=0.3$ , όπως προκύπτουν από τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol.

### Χρόνος καθυστέρησης έναυσης

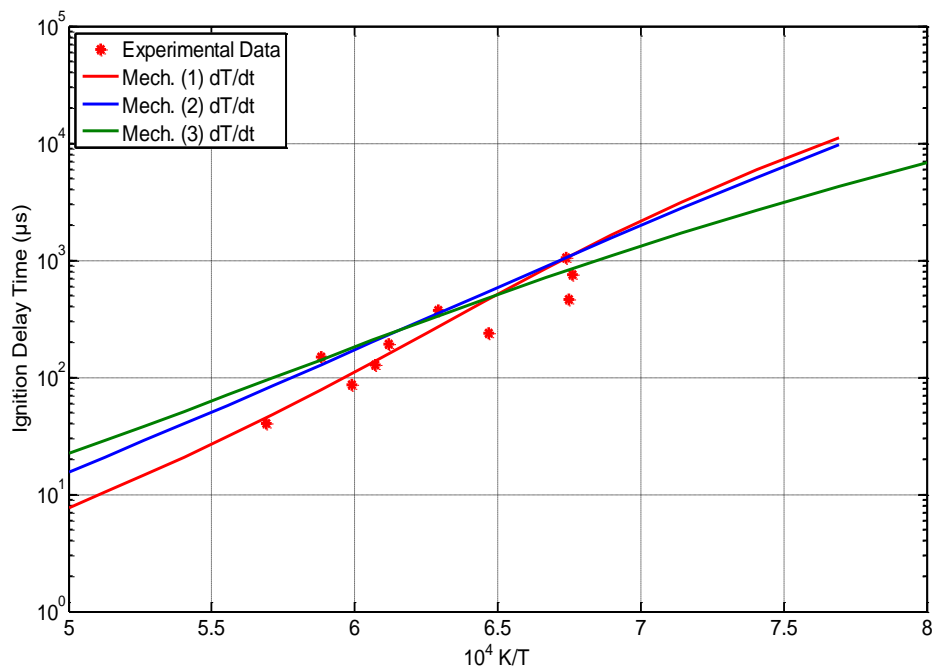


Διάγραμμα 28: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol, για  $\Phi=2.0$  και  $P=1.82$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

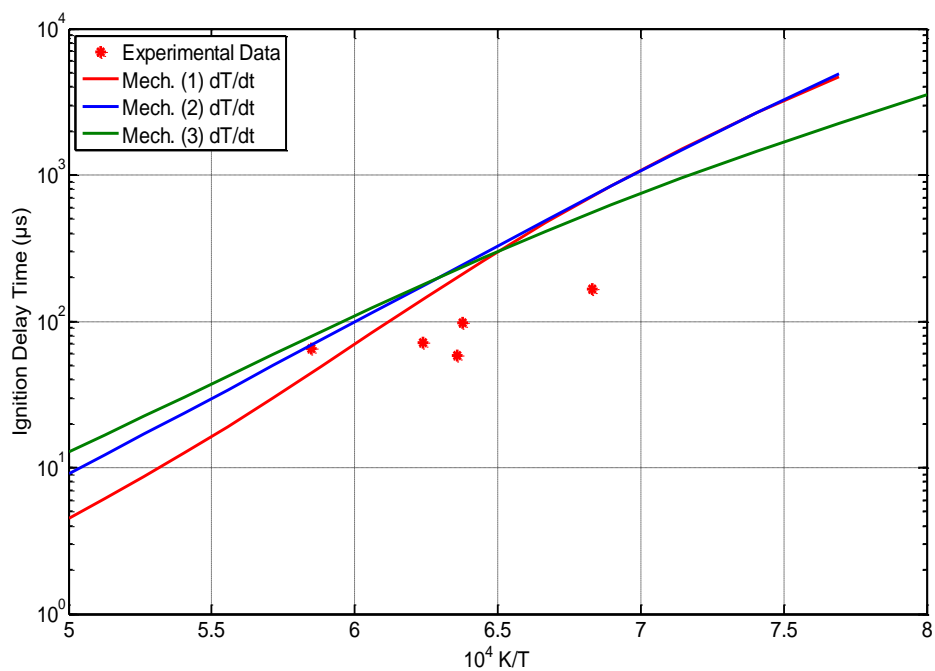


Διάγραμμα 29: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol, για  $\Phi=0.1$  και  $P=4.0$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

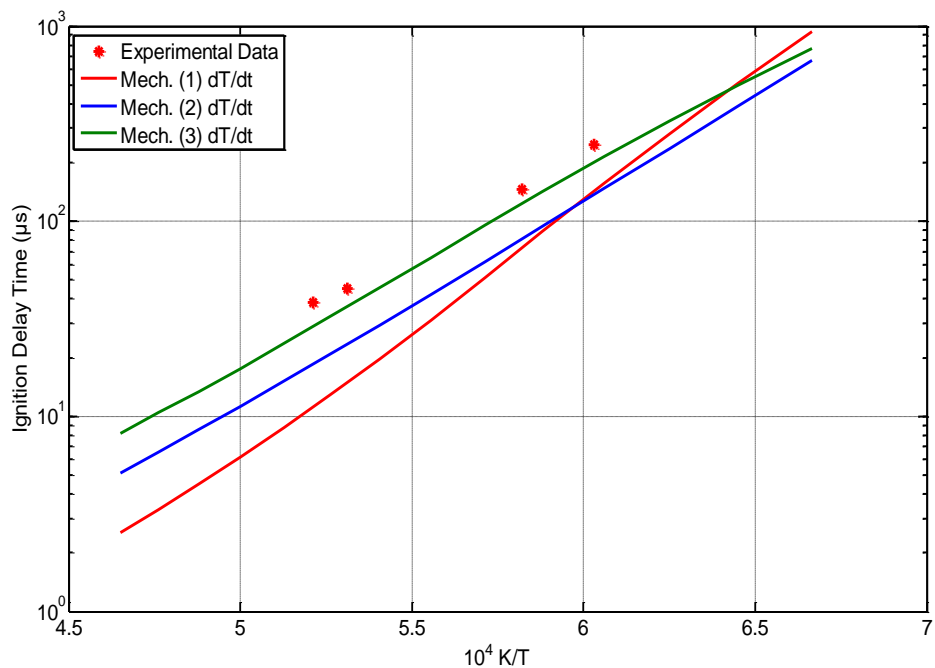




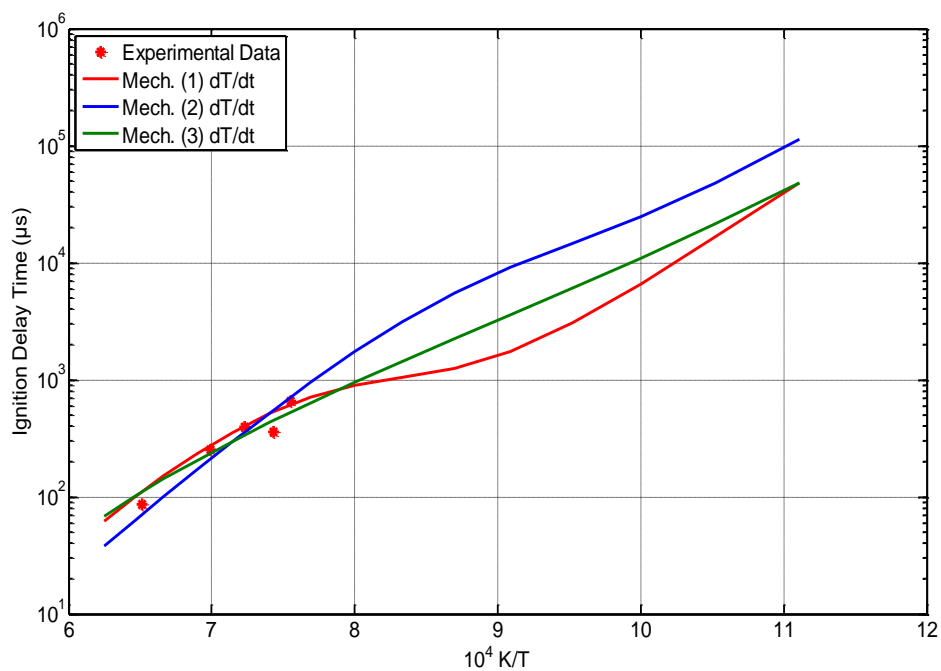
Διάγραμμα 30: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol, για  $\Phi=0.75$  και  $P=5.88$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



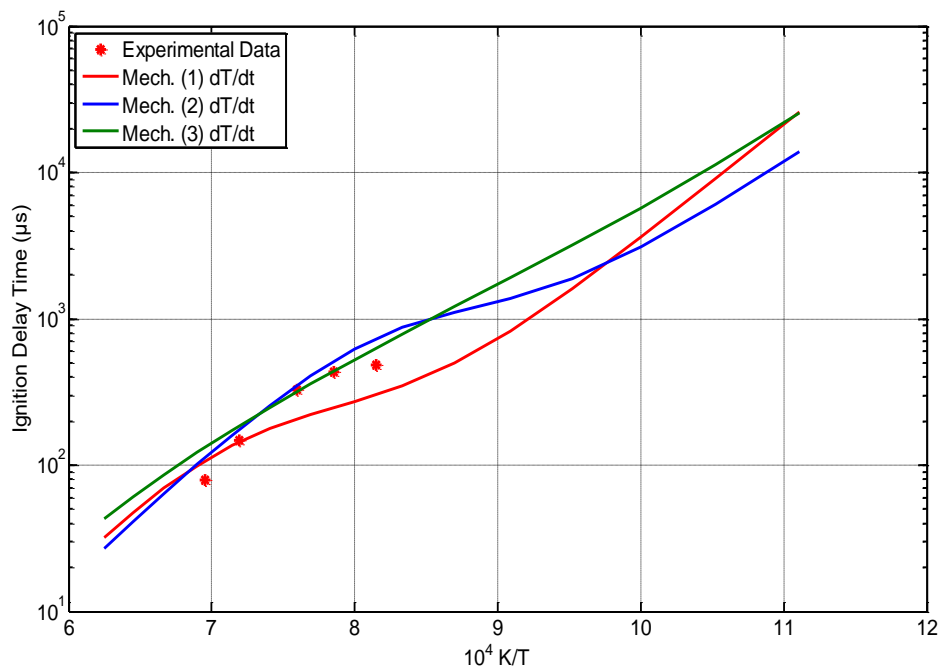
Διάγραμμα 31: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol, για  $\Phi=1.0$  και  $P=9.22$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



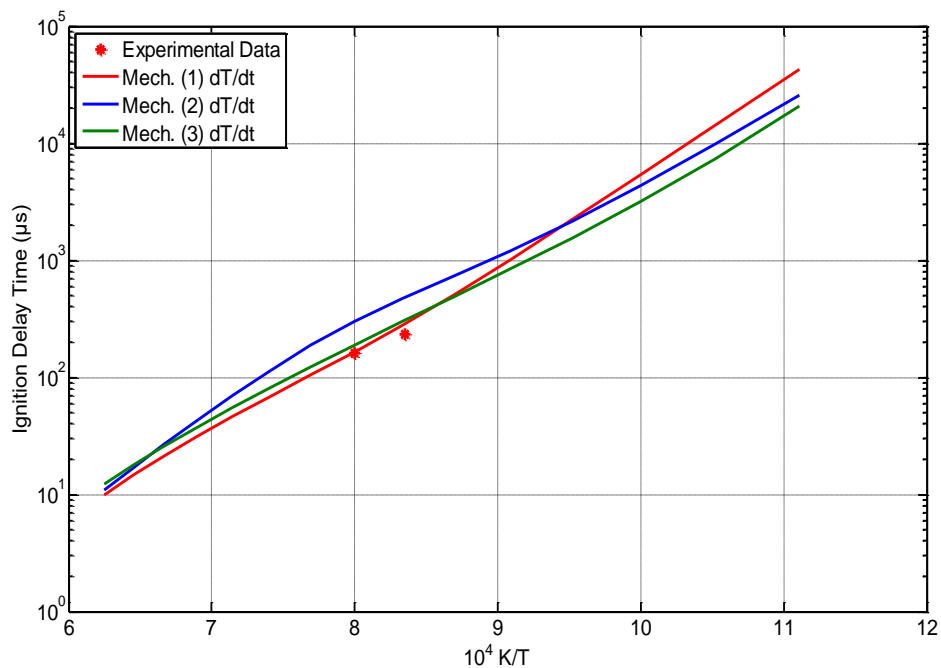
Διάγραμμα 32: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol, για  $\Phi=2.0$  και  $P=11.81$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



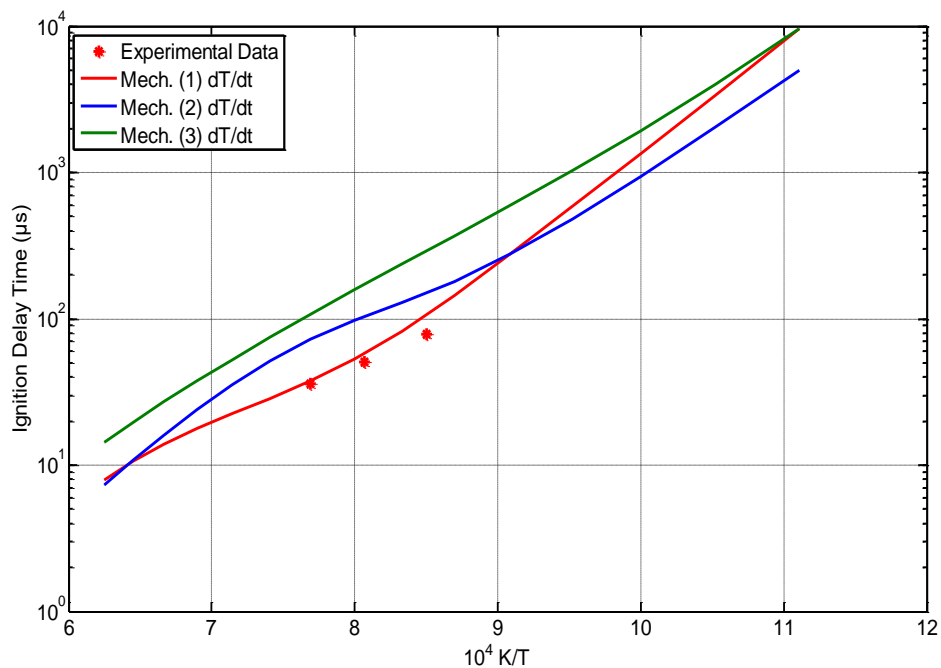
Διάγραμμα 33: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol, για  $\Phi=3.0$  και  $P=40.0$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



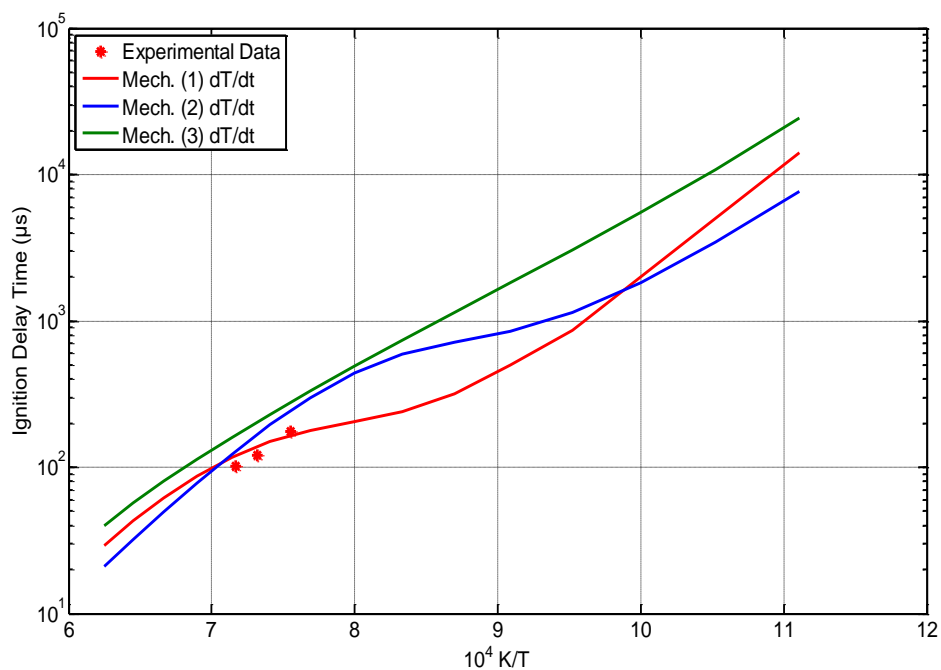
Διάγραμμα 34: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol, για  $\Phi=3.0$  και  $P=85.0$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 35: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol, για  $\Phi=0.4$  και  $P=150.0$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

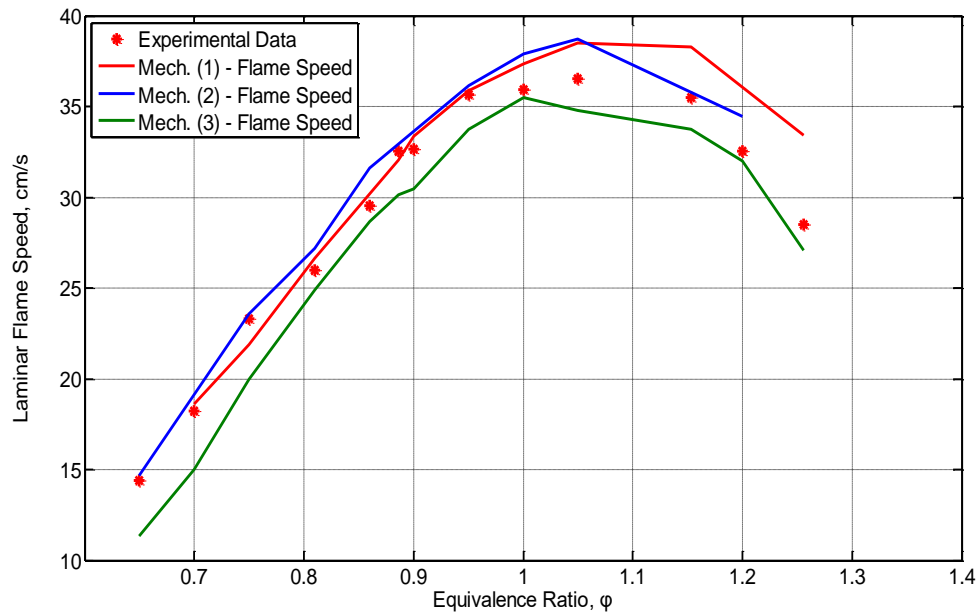


Διάγραμμα 36: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol, για  $\Phi=3.0$  και  $P=260.0$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

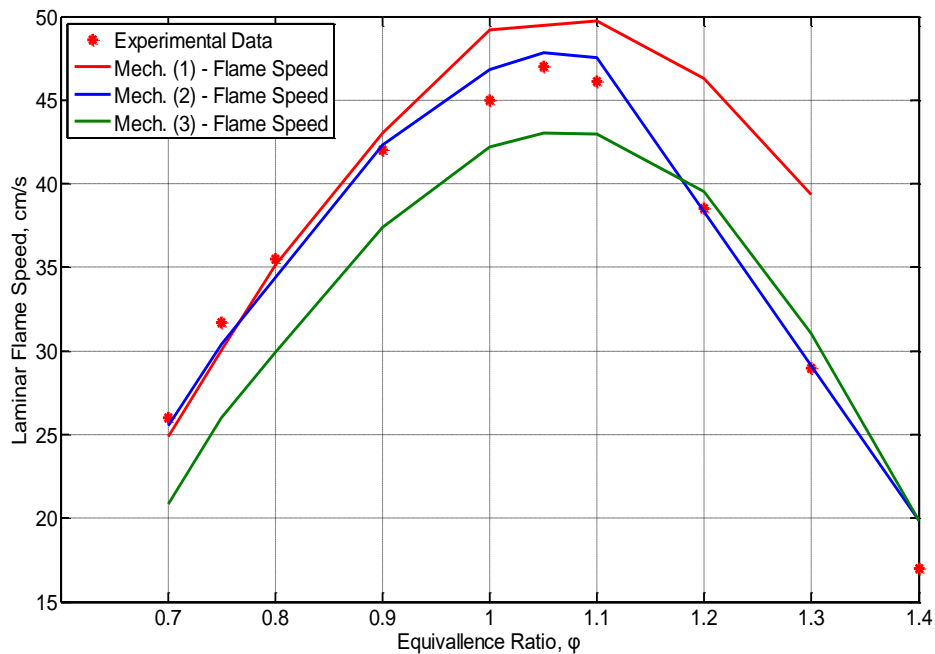


Διάγραμμα 37: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol, για  $\Phi=6.0$  και  $P=70.0$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

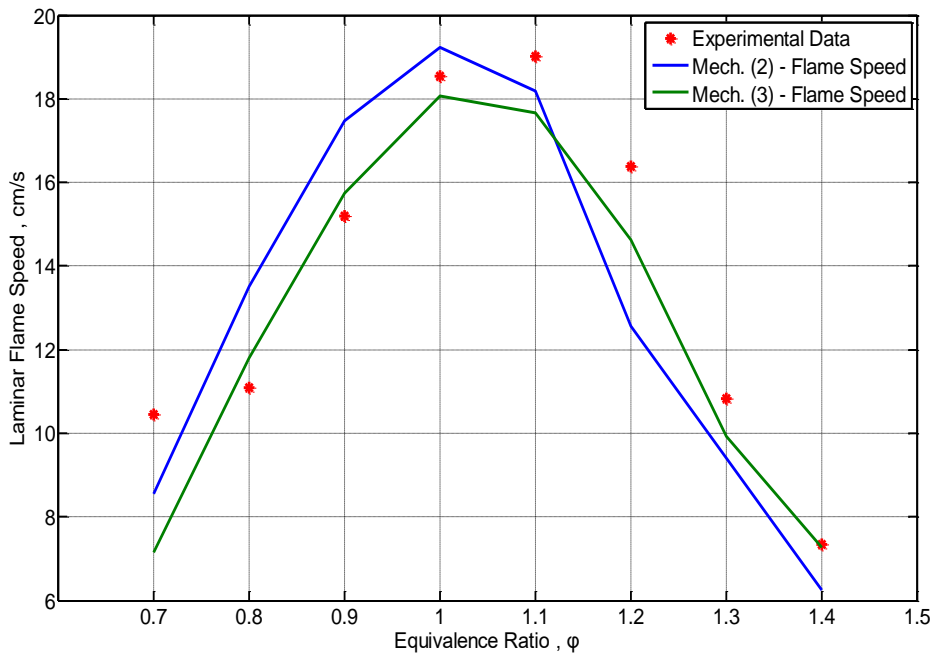
### Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης



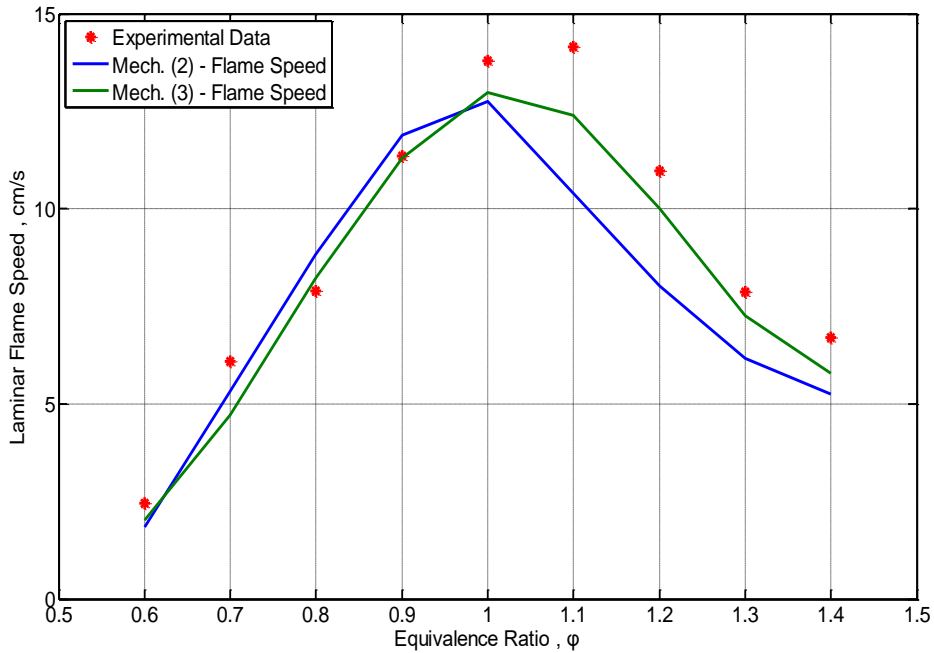
Διάγραμμα 38: Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=1$  atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u=298$  K , όπως υπολογίστηκε από τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



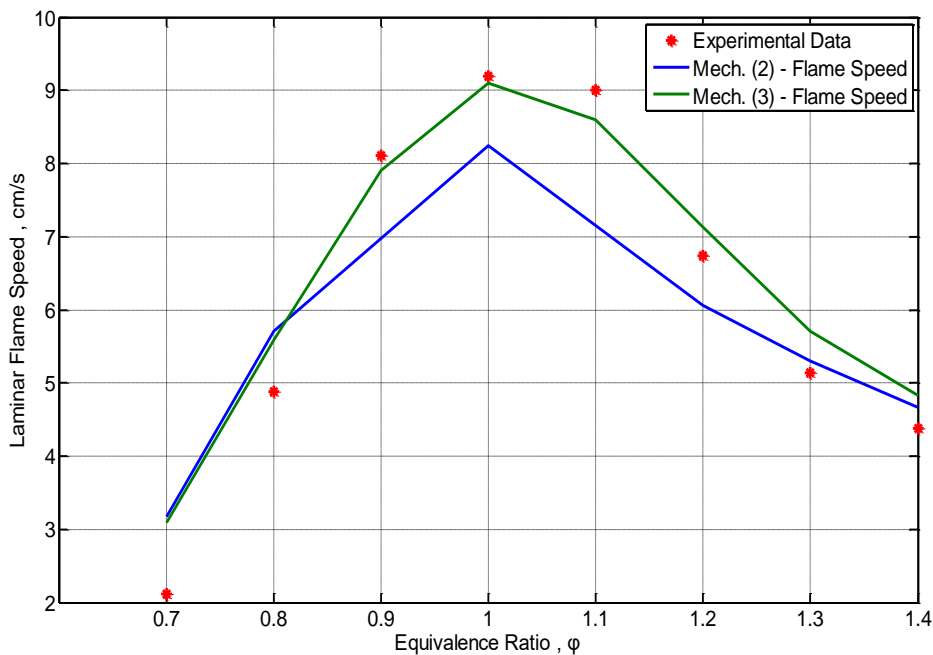
Διάγραμμα 39: Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=1$  atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u=343$  K , όπως υπολογίστηκε από τους μηχανισμούς CRECK\_H\_L, NUIG NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



Διάγραμμα 40: Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P= 4.934$  atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u = 300$  K , όπως υπολογίστηκε από τους μηχανισμούς NUIG NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



Διάγραμμα 41: Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P= 9.869$  atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u = 300$  K , όπως υπολογίστηκε από τους μηχανισμούς NUIG NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



**Διάγραμμα 42:** Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P= 19.738$  atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u = 300$  K, όπως υπολογίστηκε από τους μηχανισμούς NUIG NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol.

Όπως αποτυπώνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, ο μηχανισμός που δίνει την καλύτερη προσέγγιση συνολικά είναι ο NUIG-NGM. Όσον αφορά στο προφίλ συγκεντρώσεων ως προς τη θερμοκρασία, ο μηχανισμός NUIG-NGM δίνει πολύ καλά αποτελέσματα για όλες τις ενώσεις που μελετήθηκαν και για όλες τις συνθήκες. Για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης χρησιμοποιήθηκαν δύο κριτήρια. Το πρώτο κριτήριο αφορά στον χρόνο που μεσολαβεί μέχρι τη μεγιστοποίηση της ελεύθερης ρίζας OH και το δεύτερο κριτήριο αφορά το χρόνο που μεσολαβεί μέχρι τη μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολή της θερμοκρασίας. Οι τρεις μηχανισμοί απέδωσαν καλύτερη προσέγγιση όσον αφορά στη σύγκλισή τους με τα πειραματικά δεδομένα με χρήση του δεύτερου κριτηρίου και για αυτό το λόγο παρουσιάζονται τα συγκεκριμένα αποτελέσματα στα παραπάνω διαγράμματα. Οι διαφορές στα αποτελέσματα μεταξύ των μηχανισμών είναι μικρή, για το χρόνο καθυστέρησης έναυσης, και όλοι δίνουν καλές προσεγγίσεις. Τέλος, για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης, οι τρεις μηχανισμοί δίνουν πάλι κοντινές προσεγγίσεις μεταξύ τους. Ο μηχανισμός CRECK\_H\_L αδυνατούσε να παράξει ικανοποιητικά αποτελέσματα για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας σε υψηλές πιέσεις. Τελικά οι μηχανισμοί που επιλέχθηκαν για να χρησιμοποιηθούν κατά τη διαδικασία της μείωσης ήταν οι μηχανισμοί NUIG-NGM και ELTE - 2016 Optimized Ethanol. Ο πρώτος γιατί έχει μια αρκετά καλή συνολική συμπεριφορά και ταυτόχρονα παράγει πολύ καλά αποτελέσματα για τις προσομοιώσεις που αφορούν στην εύρεση των προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας, ενώ ο δεύτερος είχε μια καλή συνολική συμπεριφορά και ταυτόχρονα μια αρκετά καλή συμπεριφορά όσον αφορά στον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι οι κάποιες συνθήκες που αφορούν στον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης είναι κοντά σε συνθήκες που συναντώνται στις ναυτικές εφαρμογές.

Από τα διαγράμματα 1-27, που αφορούν στο προφίλ συγκεντρώσεων, παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία που πραγματοποιείται η καύση διαφέρει ανάλογα με τις συνθήκες και εν γένει κυμαίνεται από τους 1050 K μέχρι 1350 K. Συγκεκριμένα, η αύξηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα οδηγεί σε μεγαλύτερη θερμοκρασία καύσης. Επίσης, παρατηρούμε ότι για χαμηλή πίεση η μεταβολή των συγκεντρώσεων γίνεται απότομα πριν και μετά τη θερμοκρασία καύσης ενώ για υψηλές πιέσεις η μεταβολή είναι πιο ομαλή. Η συγκέντρωση του  $\text{CH}_4$  μικραίνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς είναι το βασικό αντιδρών, ενώ τα προϊόντα, δηλαδή τα  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ , αυξάνονται αντίστοιχα. Η συγκέντρωση του  $\text{CO}$  εμφανίζει μέγιστο με την αύξηση της θερμοκρασίας και μετά μειώνεται. Τελός, για  $\Phi=1.5$  βλέπουμε ότι η συγκέντρωση του  $\text{CO}$  είναι μεγαλύτερη από αυτήν του  $\text{CO}_2$  στα προϊόντα της καύσης, και αυτό δικαιολογείται με βάση την έλλειψη οξυγόνου στις συγκεκριμένες συνθήκες που εμποδίζει τη δημιουργία της ένωσης  $\text{CO}_2$ .

Από τα διαγράμματα 28-37, τα οποία αφορούν στον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης, παρατηρούμε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε χαμηλότερο χρόνο καθυστέρησης έναυσης. Ακόμη, αύξηση της πίεσης, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου καθυστέρησης έναυσης.

Από τα διαγράμματα 38-42, παρατηρούμε ότι η στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης μεγιστοποιείται στην περιοχή του  $\Phi=1$ , κάτι αναμενόμενο με βάση την ανάλυση που έχει γίνει στο υποκεφάλαιο 3.5.2. Ακόμη, αύξηση της θερμοκρασίας του άκαυστου μίγματος οδηγεί σε αύξηση και της στρωτής ταχύτητας φλόγας. Τέλος, αύξηση της πίεσης έχει ως αποτέλεσμα μείωση της ταχύτητας, το οποίο δείχνει ότι η τάξη της συνολικής αντίδρασης είναι μικρότερη του 2.



## Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>: Αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας

Οι λεπτομερείς μηχανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της ανάλυσης ευαισθησίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.

Μηχανισμός	Αριθμός χημικών ενώσεων	Αριθμός χημικών αντιδράσεων
CRECK_H_L (C1-C3)	107	2642
NUIG-NGM	293	1593
SAN DIEGO	50	247
ELTE 2016- Optimized Ethanol	47	251

Πίνακας 11: Λεπτομερείς μηχανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν κατά την ανάλυση ευαισθησίας

Οι συνθήκες στις οποίες αναφέρεται η διαδικασία της ανάλυσης ευαισθησίας για κάθε κατηγορία προσομοιώσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 12.

Είδος προσομοίωσης	Πίεση (atm)	Εύρος θερμοκρασίας (K)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\Phi$ )
Υπολογισμός προφίλ συγκεντρώσεων κατά την καύση σε JSR	1, 10	950-1450	0.6, 1.0, 1.5
Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης	1, 19.73	298-2400	0.7, 1.0, 1.256, 1.4
Χρόνος καθυστέρησης έναυσης	1.82, 10.43, 130	900-2150	1.0, 2.0, 3.0

Πίνακας 12: Συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διαδικασία της ανάλυσης ευαισθησίας

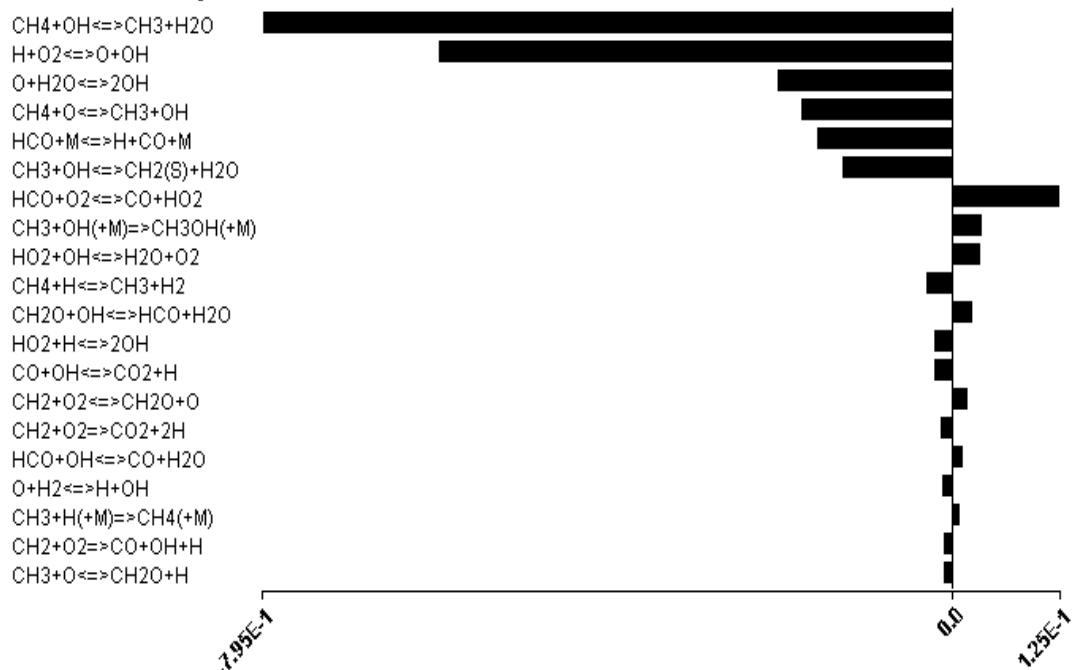
Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 12, προκειμένου να εξαχθούν αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ανάλυσης ευαισθησίας καλύπτουν ένα μεγάλο ποσοστό του συνολικού τους εύρους.

Οι σημαντικές αντιδράσεις που προέκυψαν από την ανάλυση ευαισθησίας παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν, και δίπλα σε κάθε αντίδραση φαίνεται ο συντελεστής τοπικής ευαισθησίας. Για κάθε κατηγορία προσομοίωσης παρουσιάζονται οι σημαντικότερες αντιδράσεις που αφορούν στο συνολικό εύρος συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι σημαντικότερες αντιδράσεις σε κατηγορίες, σύμφωνα με τις συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και για τα τρία είδη προσομοιώσεων, και στο τέλος παρουσιάζονται σε πινακοποιημένη μορφή οι τελικές σημαντικότερες αντιδράσεις που αφορούν στο φαινόμενο της καύσης μεθανίου. Επίσης, παρουσιάζονται τα διαγράμματα που αφορούν στην πορεία που ακολουθεί ο άνθρακας (pathway analysis) για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα μικρότερο του 1,5 και για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα μεγαλύτερο του 1,5.

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα διαγραμμάτων στα οποία αποτυπώνονται οι κανονικοποιημένοι συντελεστές τοπικής ευαισθησίας.

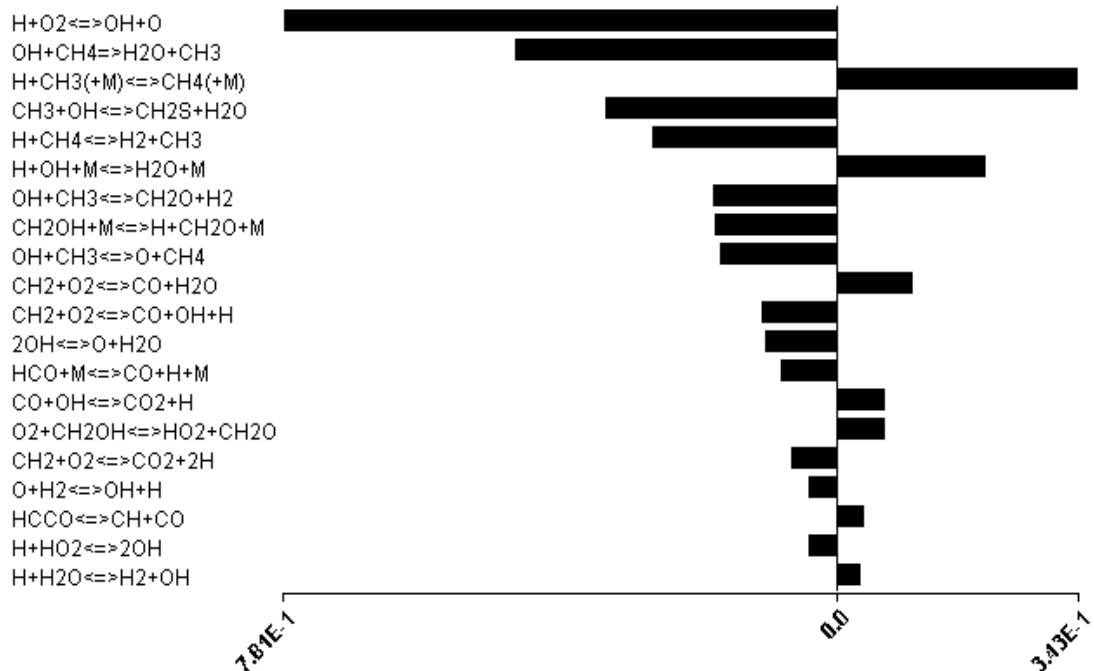
## Ανάλυση ευαισθησίας για καύση μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης

### Normalized Sensitivity CH4



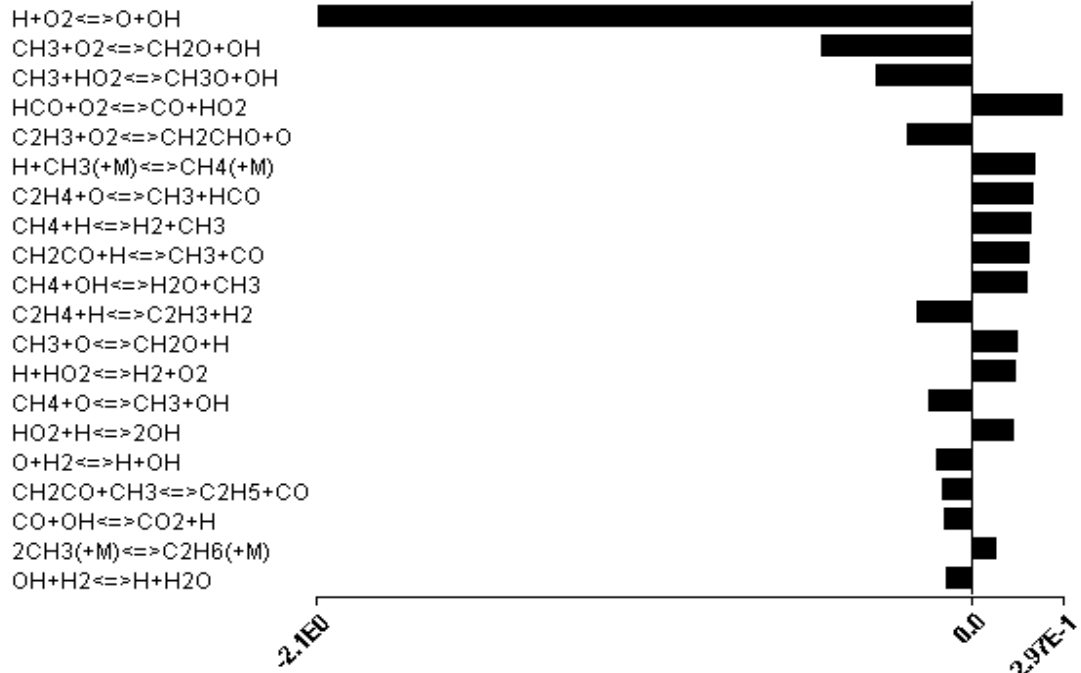
Διάγραμμα 43: Συντελεστές τοπικής ευαισθησίας για την καύση μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, σε P=1 atm και Φ=0.6, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό NUIG-NGM.

### Normalized Sensitivity CH4



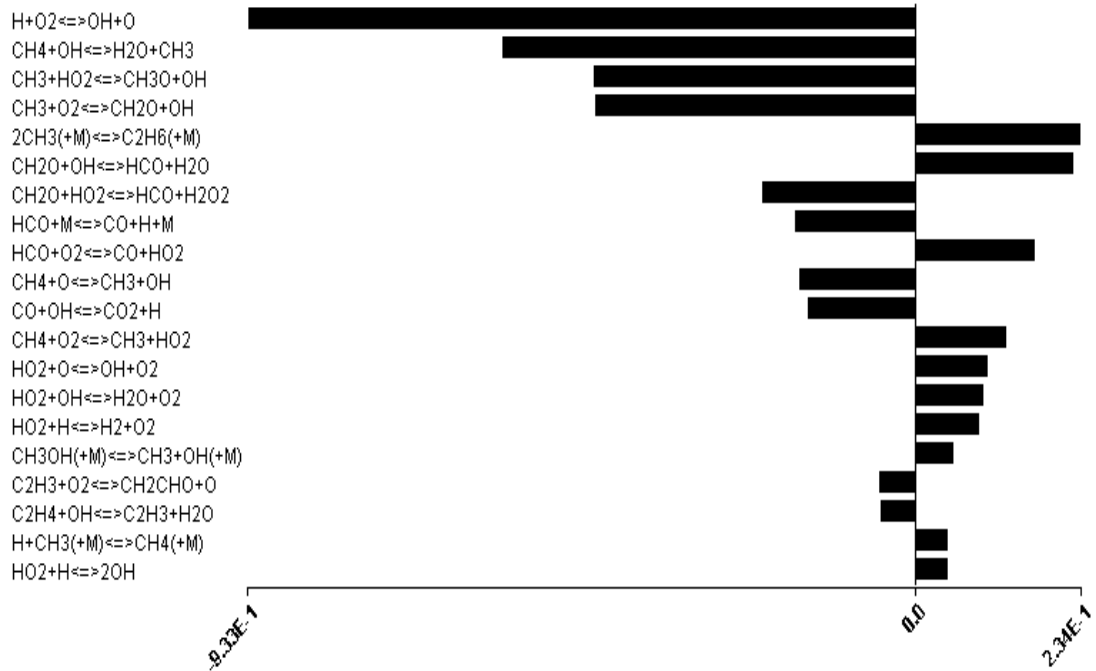
Διάγραμμα 44: Συντελεστές τοπικής ευαισθησίας για την καύση μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, σε P=1 atm και Φ=1.0, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό CRECK\_H\_L.

### Normalized Sensitivity CH4



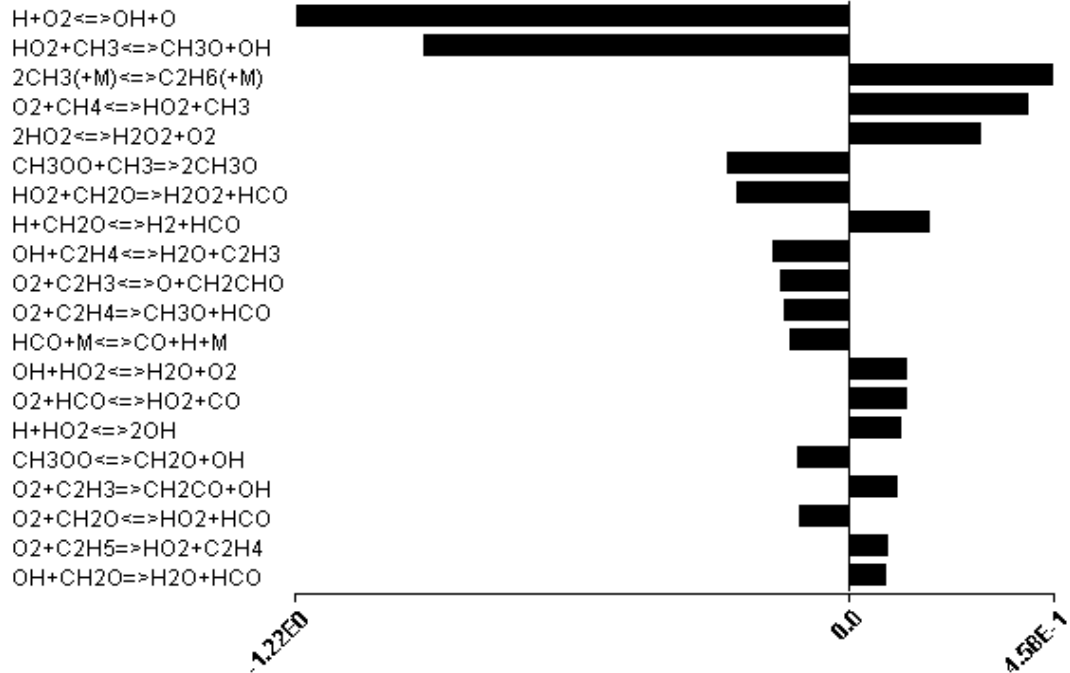
Διάγραμμα 45: Συντελεστές τοπικής ευαισθησίας για την καύση μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, σε P=1 atm και Φ=1.5, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό ELTE - 2016 Optimized Ethanol.

### Normalized Sensitivity CH4



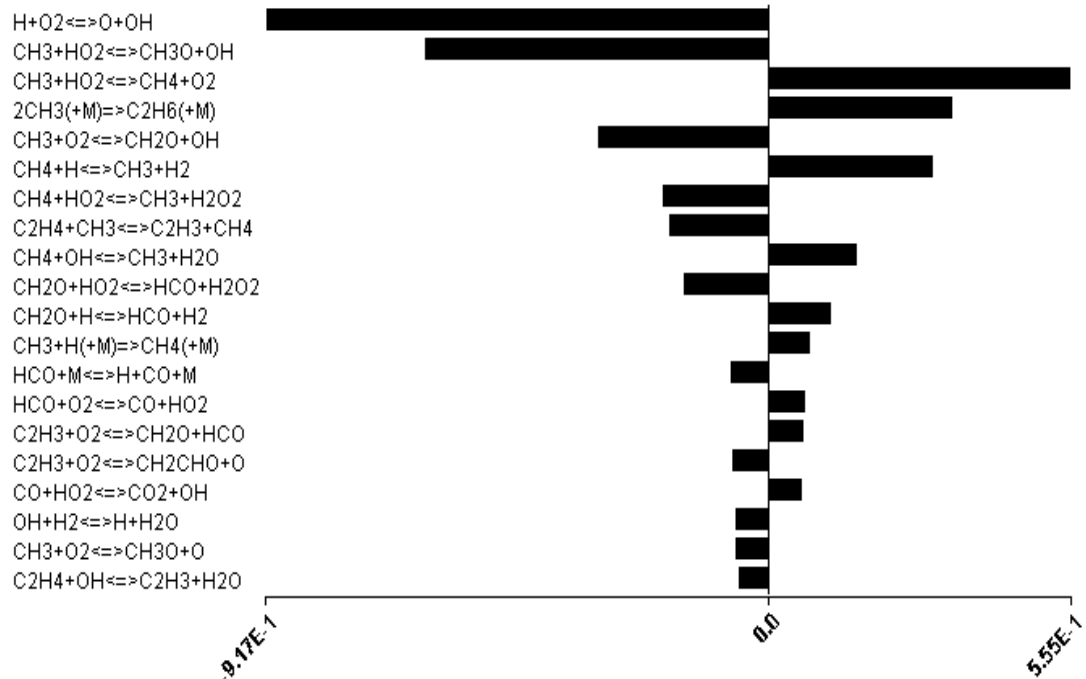
Διάγραμμα 46: Συντελεστές τοπικής ευαισθησίας για την καύση μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, σε P=10 atm και Φ=0.6, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό SAN DIEGO.

### Normalized Sensitivity CH4



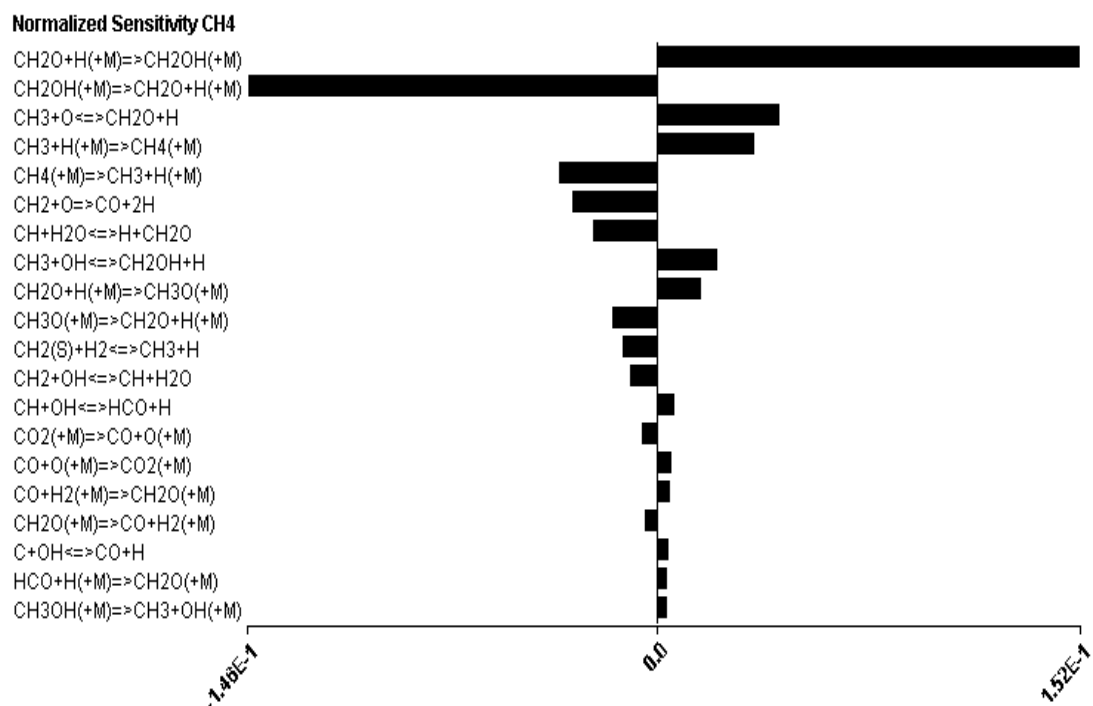
Διάγραμμα 47: Συντελεστές τοπικής ευαισθησίας για την καύση μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, σε P=10 atm και Φ=1.0, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό CRECK\_H\_L.

### Normalized Sensitivity CH4

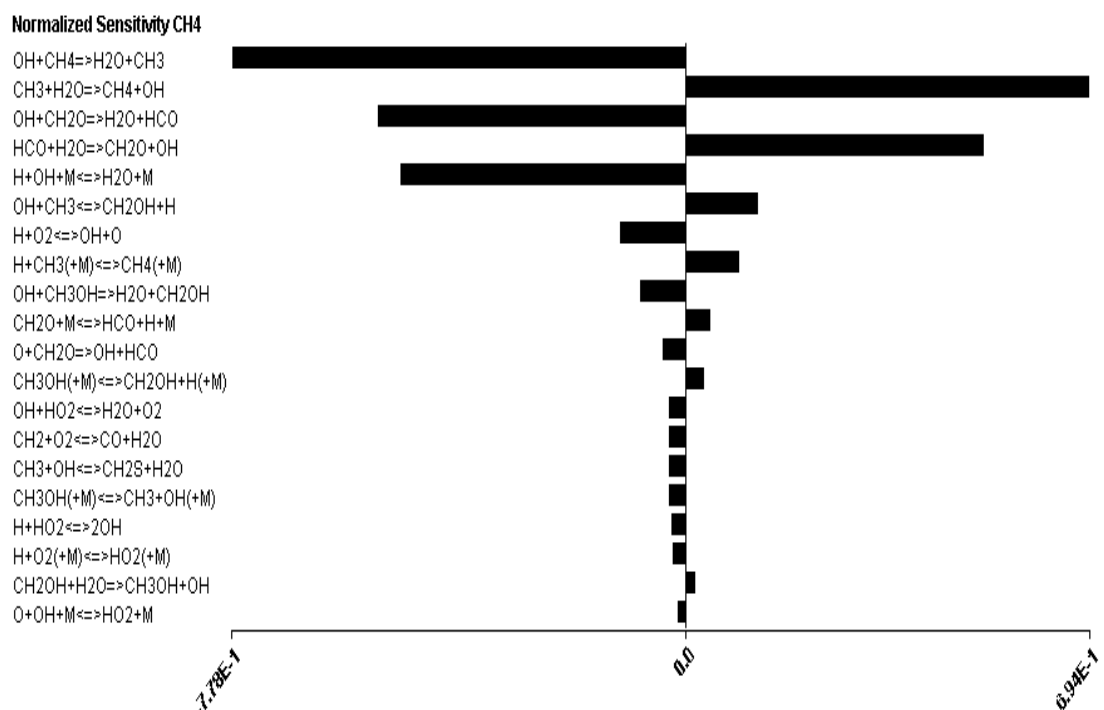


Διάγραμμα 48: Συντελεστές τοπικής ευαισθησίας για την καύση μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, σε P=10 atm και Φ=1.5, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό NUIG-NGM.

## Ανάλυση ευαισθησίας στον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης

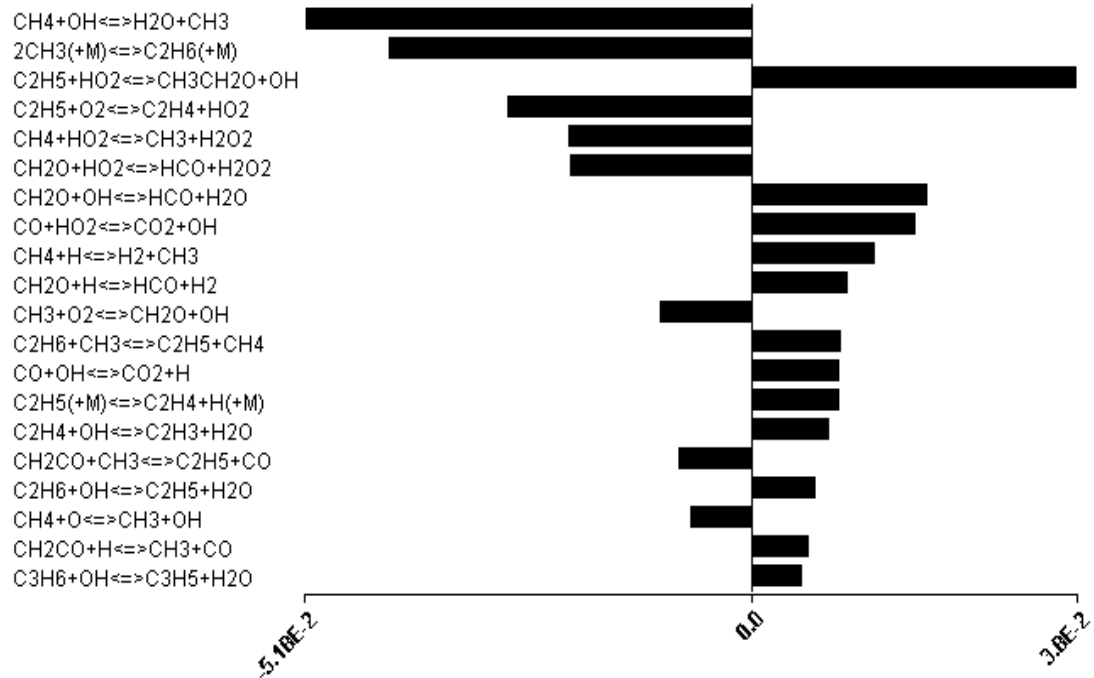


Διάγραμμα 49: Συντελεστές τοπικής ευαισθησίας για καύση μεθανίου κατά τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης για P=1.82 atm και Φ=2.0, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό NUIG-NGM.



Διάγραμμα 50: Συντελεστές τοπικής ευαισθησίας για καύση μεθανίου κατά τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης για P=10.43 atm και Φ=1.0, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό CRECK\_H\_L.

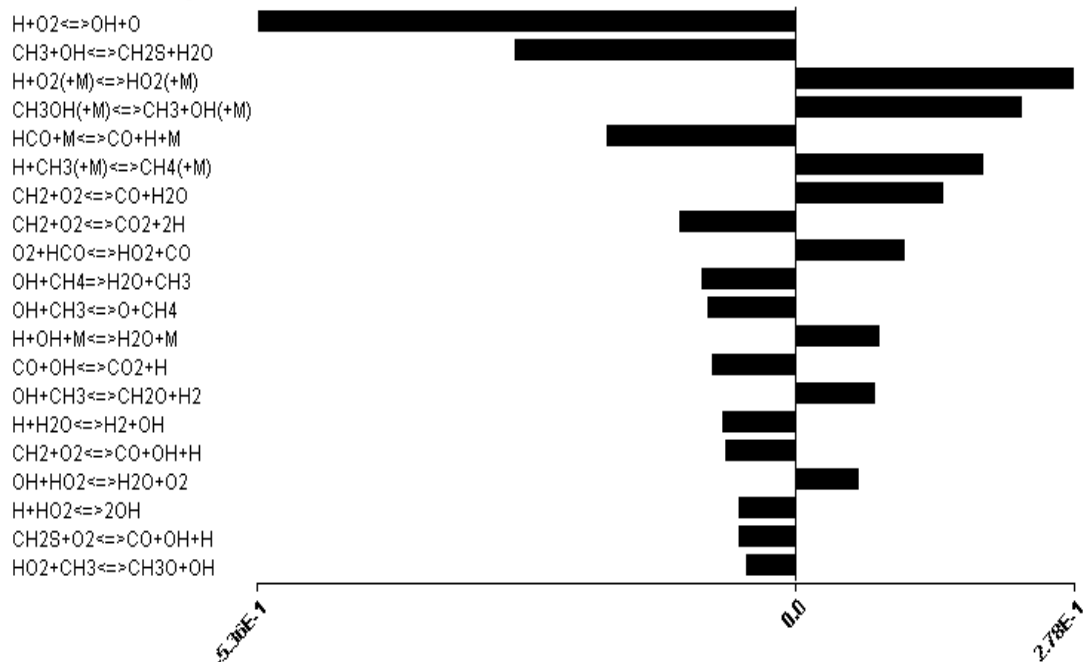
### Normalized Sensitivity CH4



Διάγραμμα 51: Συντελεστές τοπικής ευαισθησίας για καύση μεθανίου κατά τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης για P=130.0 atm και Φ=3.0, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό ELTE - 2016 Optimized Ethanol.

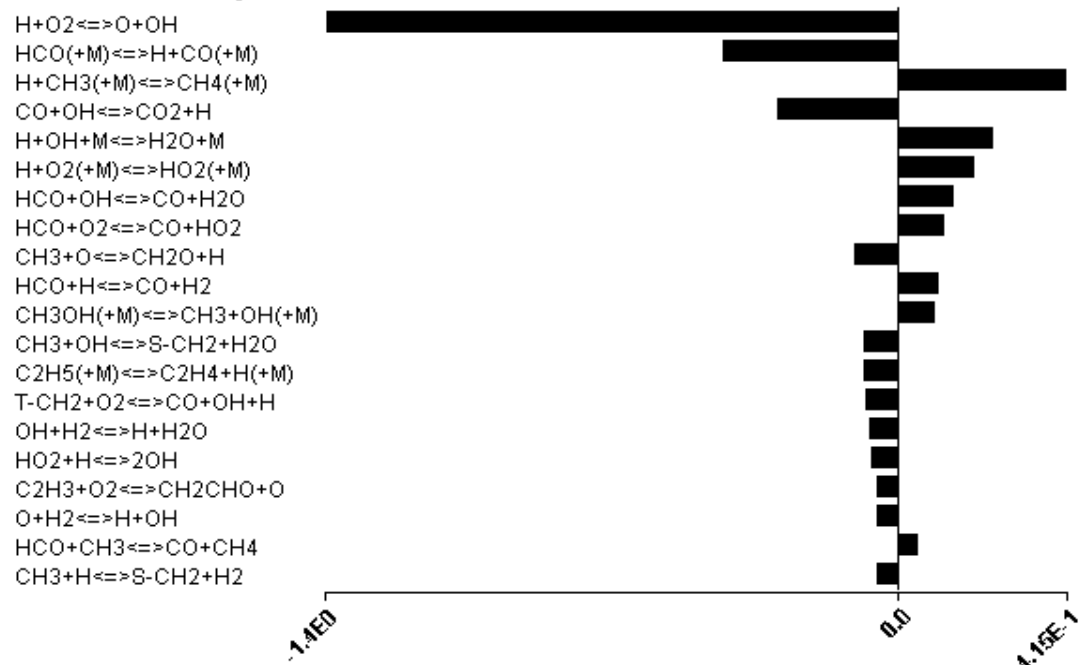
## Ανάλυση ευαισθησίας στον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης

### Normalized Sensitivity CH4



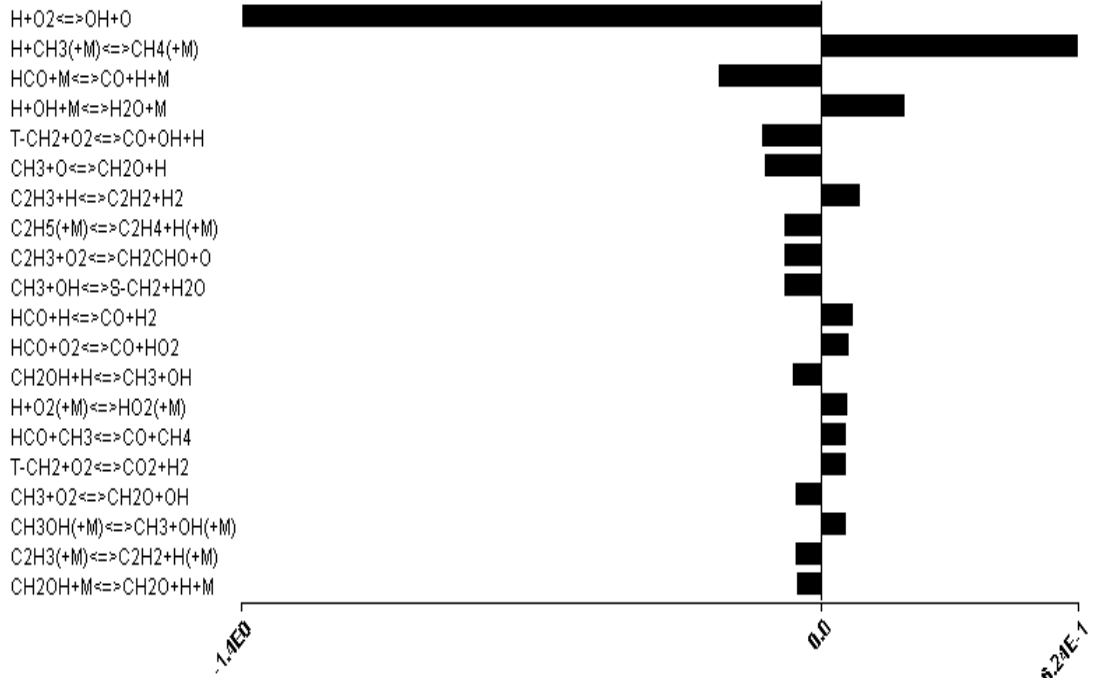
Διάγραμμα 52: Συντελεστές τοπικής ευαισθησίας για καύση μεθανίου κατά τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης για P=1 atm, Φ=0.7 και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος Τεισόδου=298 K, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό CRECK\_H\_L.

### Normalized Sensitivity CH4



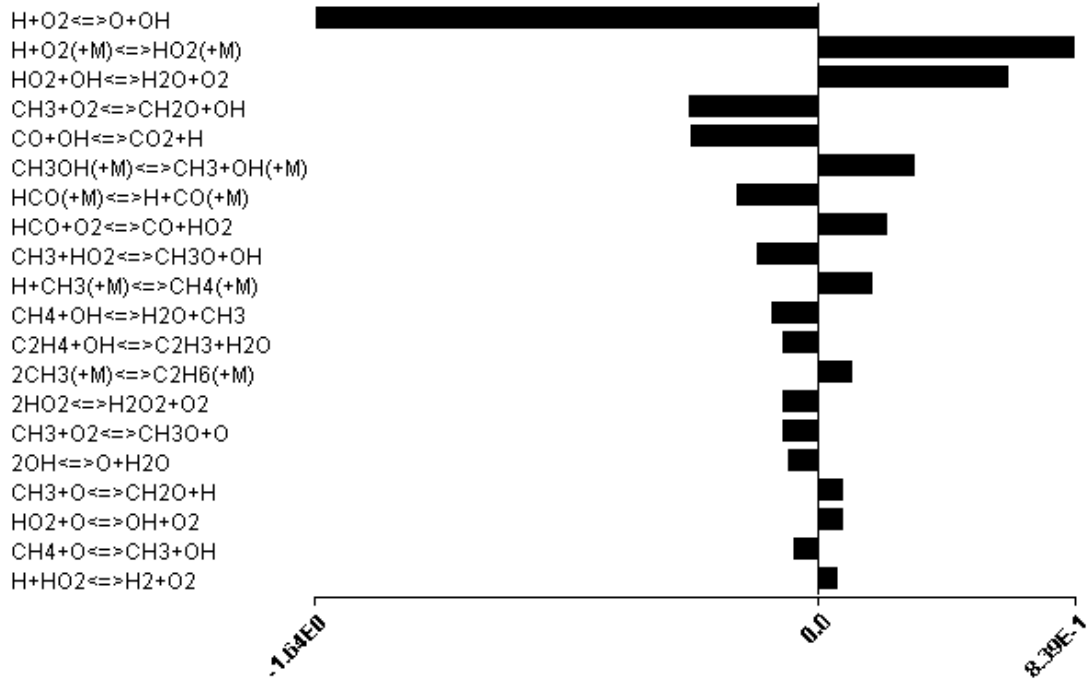
Διάγραμμα 53: Συντελεστές τοπικής ευαισθησίας για καύση μεθανίου κατά τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης για P=1 atm, Φ=1.0 και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος Τεισόδου=298 K, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό ELTE - 2016 Optimized Ethanol.

#### Normalized Sensitivity CH4



Διάγραμμα 54: Συντελεστές τοπικής ευαισθησίας για καύση μεθανίου κατά τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης για P=1 atm, Φ=1.256 και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος Τεισόδου=298 K, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό SAN DIEGO.

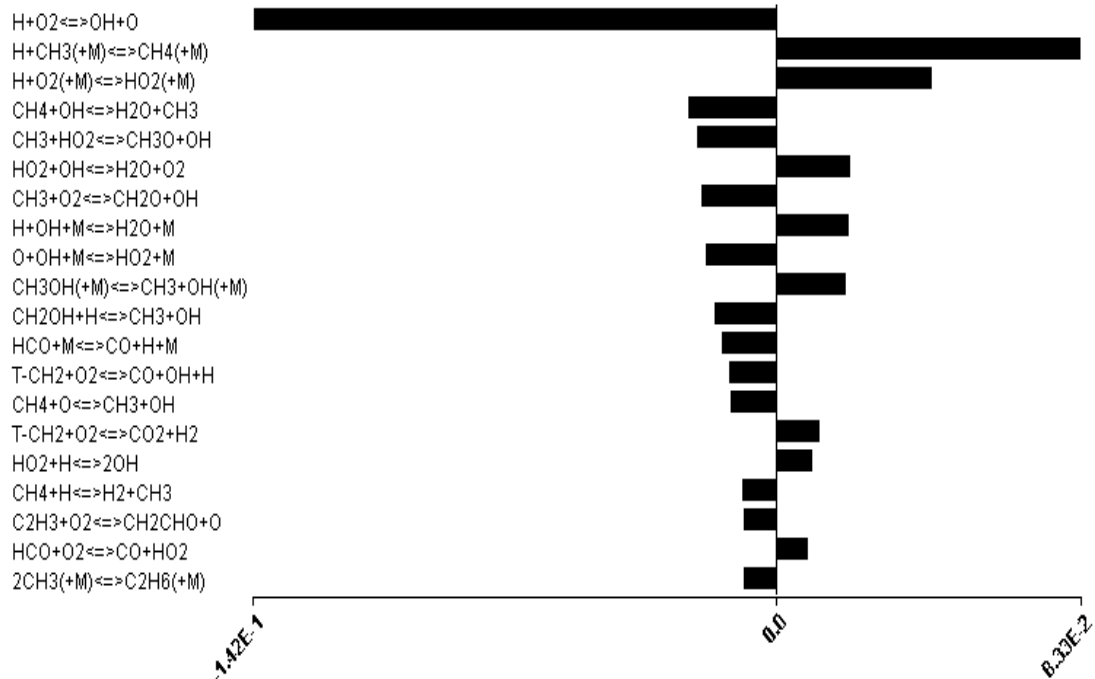
#### Normalized Sensitivity CH4



Διάγραμμα 55: Συντελεστές τοπικής ευαισθησίας για καύση μεθανίου κατά τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης για P=19.73 atm, Φ=0.7 και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος Τεισόδου=300 K, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό ELTE - 2016 Optimized Ethanol.

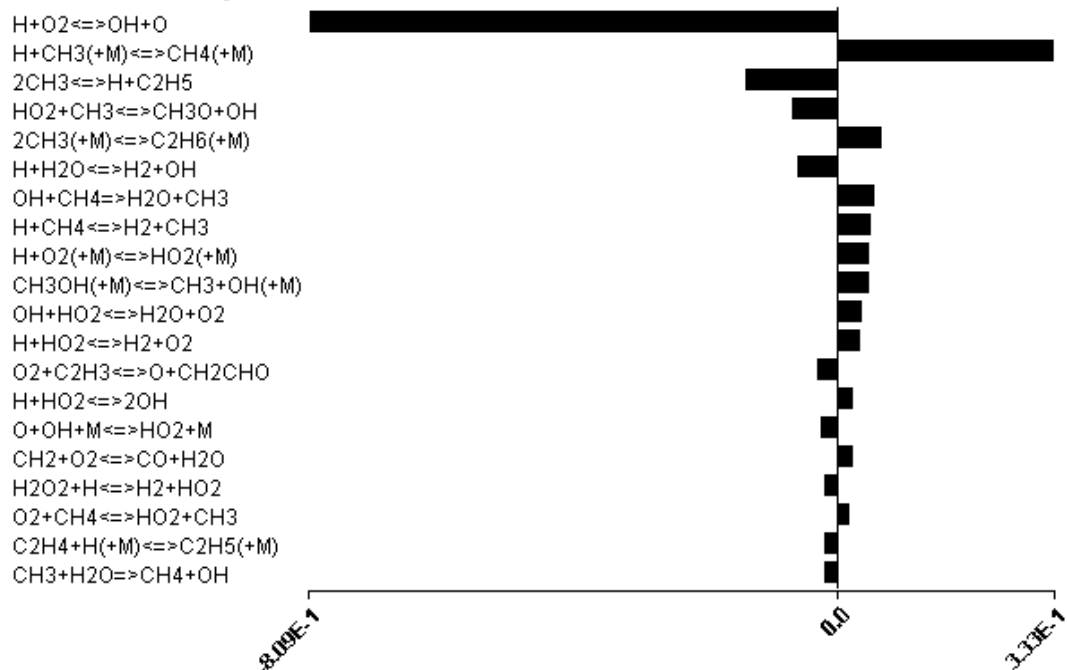


### Normalized Sensitivity CH4



Διάγραμμα 56: Συντελεστές τοπικής ευαισθησίας για καύση μεθανίου κατά τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης για P=19.73 atm, Φ=1.0 και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος Τεισόδου=300 K, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό SAN DIEGO.

### Normalized Sensitivity CH4



Διάγραμμα 57: Συντελεστές τοπικής ευαισθησίας για καύση μεθανίου κατά τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης για P=19.73 atm, Φ=1.4 και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος Τεισόδου=300 K, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό CRECK\_H\_L.

Στη συνέχεια, έγινε ανάλυση της πορείας που ακολουθεί ο άνθρακας κατά την καύση μεθανίου, προκειμένου να εντοπιστούν διαφορές στις επιμέρους διαδρομές με την αλλαγή του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Για την παραγωγή των παρακάτω διαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκε ο μηχανισμός ELTE -2016 Optimized Ethanol.

Στο διάγραμμα 58 παρουσιάζεται η πορεία του άνθρακα κατά την καύση μεθανίου μέσω των επιμέρους διαδρομών που ακολουθούν οι ενώσεις του άνθρακα που παράγονται κατά τη διάρκεια της καύσης, για τιμές του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα μικρότερες του 1.5. Το διάγραμμα αυτό παραμένει ίδιο για όλο το εύρος της πίεσης (1 atm – 10 atm) και αφορά σε προσομοιώσεις εύρεσης του προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 58: Πορεία άνθρακα για  $\Phi < 1.5$

Για τις συνθήκες όπου ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα είναι μεγάλος ( $\Phi > 1.5$ ), η πορεία του άνθρακα παίρνει την παρακάτω μορφή που φαίνεται στο Διάγραμμα 59.



Διάγραμμα 59: Πορεία άνθρακα για  $\Phi > 1.5$

Όπως παρατηρούμε από τα δύο σχετικά διαγράμματα, η πορεία του άνθρακα είναι παρόμοια για τις διαφορετικές τιμές του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Η διαφορά που παρουσιάζεται είναι ότι για υψηλές τιμές του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα δεν αποτυπώνεται η ένωση  $\text{CH}_3\text{O}$ , ενώ εμφανίζεται η ένωση  $\text{C}_2\text{H}_3$ .

Στους Πίνακες 13,14,15 φαίνονται οι σημαντικότερες αντιδράσεις που προκύπτουν μέσω της διαδικασίας της ανάλυσης ευαισθησίας με βάση το συνολικό εύρος συνθηκών πίεσης θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου αέρα, χωρισμένες ανάλογα με το είδος της προσομοίωσης. Οι αντιδράσεις παρουσιάζονται με σειρά σημαντικότητας.

Αντιδράσεις για την καύση μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης
$H+O_2 \leftrightarrow OH+O$
$HO_2+CH_3 \leftrightarrow CH_3O+OH$
$2CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$
$CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$
$CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$

Πίνακας 13: Σημαντικές αντιδράσεις για καύση  $CH_4$  σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης

Αντιδράσεις για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης
$H+O_2 \leftrightarrow OH+O$
$H+CH_3(+M) \leftrightarrow CH_4(+M)$
$H+O_2(+M) \leftrightarrow HO_2(+M)$
$HCO(+M) \leftrightarrow CO+H(+M)$
$CH_3OH(+M) \leftrightarrow CH_3+OH(+M)$

Πίνακας 14: Σημαντικές αντιδράσεις για καύση  $CH_4$  για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης

Αντιδράσεις για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης
$CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$
$H+CH_3(+M) \leftrightarrow CH_4(+M)$
$CH_2O+OH \leftrightarrow H_2O+HCO$
$2CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$
$CH_3+OH \leftrightarrow CH_2OH+H$

Πίνακας 15: Σημαντικές αντιδράσεις για καύση  $CH_4$  για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης

Στη συνέχεια, έγινε κατηγοριοποίηση των σημαντικότερων αντιδράσεων με βάση τις συνθήκες. Διακρίθηκαν 6 κατηγορίες ανάλογα με την πίεση και το λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα.

- Μικρός λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και χαμηλή πίεση ( $\phi=0.6,0.7/ P=1 \text{ atm}$ )
- Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ίσος με 1 και χαμηλή πίεση ( $\phi=1.0/P=1 \text{ atm}$ )
- Μεγάλος λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και χαμηλή πίεση ( $\phi=1.256,1.5/P=1 \text{ atm}$ )
- Μικρός λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και υψηλή πίεση ( $\phi=0.6,0.7/P=10, 20 \text{ atm}$ )
- Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ίσος με 1 και υψηλή πίεση ( $\phi=1.0/P=10, 10.43, 20 \text{ atm}$ )
- Μεγάλος λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και υψηλή πίεση ( $\phi=1.4,1.5/P=10, 20 \text{ atm}$ )

Στους Πίνακες 16-21 παρουσιάζονται οι δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις για κάθε κατηγορία συνθηκών που μελετήθηκαν. Οι αντιδράσεις παρουσιάζονται με σειρά σημαντικότητας:

**Μικρός λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και χαμηλή πίεση**

$H+O_2 \leftrightarrow OH+O$
$HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$
$HCO+M \leftrightarrow H+CO+M$
$CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$
$CH_3+OH \leftrightarrow CH_2+H_2O$
$CH_3OH+M \leftrightarrow CH_3+OH+M$
$H+CH_3+M \leftrightarrow CH_4+M$
$H+O_2+M \leftrightarrow HO_2+M$
$CO+OH \leftrightarrow CO_2+H$
$H+HO_2 \leftrightarrow 2OH$

Πίνακας 16: Σημαντικές αντιδράσεις για μικρό  $\Phi$  και χαμηλή πίεση

**Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ίσος με 1 και χαμηλή πίεση**

$H+O_2 \leftrightarrow OH+O$
$H+CH_3+M \leftrightarrow CH_4+M$
$H+OH+M \leftrightarrow H_2O+M$
$HCO+M \leftrightarrow H+CO+M$
$CH_3+OH \leftrightarrow CH_2+H_2O$
$CO+OH \leftrightarrow CO_2+H$
$CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$
$HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$
$CH_2+O_2 \leftrightarrow CO+OH+H$
$CH_4+H \leftrightarrow H_2+CH_3$

Πίνακας 17: Σημαντικές αντιδράσεις για  $\Phi=1$  και χαμηλή πίεση

**Μεγάλος λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και χαμηλή πίεση**

$H+O_2 \leftrightarrow OH+O$
$H+CH_3+M \leftrightarrow CH_4+M$
$HCO+M \leftrightarrow H+CO+M$
$H+OH+M \leftrightarrow H_2O+M$
$C_2H_3+O_2 \leftrightarrow CH_2CHO+O$
$HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$
$CH_2+O_2 \leftrightarrow CO+OH+H$
$CH_4+H \leftrightarrow H_2+CH_3$
$CH_3+O \leftrightarrow CH_2O+H$
$2CH_3 \leftrightarrow H+C_2H_5$

Πίνακας 18: Σημαντικές αντιδράσεις για μεγάλο  $\Phi$  και χαμηλή πίεση

### Μικρός λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και υψηλή πίεση

$H+O_2 \leftrightarrow OH+O$
$HO_2+CH_3 \leftrightarrow CH_3O+OH$
$CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$
$HO_2+OH \leftrightarrow H_2O+O_2$
$CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$
$2CH_3+M \leftrightarrow C_2H_6+M$
$H+O_2+M \leftrightarrow HO_2+M$
$HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$
$HCO+M \leftrightarrow H+CO+M$
$CO+OH \leftrightarrow CO_2+H$

Πίνακας 19: Σημαντικές αντιδράσεις για μικρό  $\Phi$  και υψηλή πίεση

### Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ίσος με 1 και υψηλή πίεση

$H+O_2 \leftrightarrow OH+O$
$H+CH_3+M \leftrightarrow CH_4+M$
$H+OH+M \leftrightarrow H_2O+M$
$HO_2+CH_3 \leftrightarrow CH_3O+OH$
$CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$
$CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$
$CH_3+OH \leftrightarrow CH_2OH+H$
$HO_2+OH \leftrightarrow H_2O+O_2$
$H+O_2+M \leftrightarrow HO_2+M$
$CH_3OH+M \leftrightarrow CH_3+OH+M$

Πίνακας 20: Σημαντικές αντιδράσεις για  $\Phi=1$  και υψηλή πίεση

### Μεγάλος λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και υψηλή πίεση

$H+O_2 \leftrightarrow OH+O$
$HO_2+CH_3 \leftrightarrow CH_3O+OH$
$2CH_3+M \leftrightarrow C_2H_6+M$
$H+CH_3+M \leftrightarrow CH_4+M$
$C_2H_3+O_2 \leftrightarrow CH_2CHO+O$
$CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$
$H+HO_2 \leftrightarrow 2OH$
$CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$
$H+HO_2 \leftrightarrow H_2+O_2$
$CH_4+H \leftrightarrow H_2+CH_3$

Πίνακας 21: Σημαντικές αντιδράσεις για μεγάλο  $\Phi$  και υψηλή πίεση

Οι τελικές δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν το φαινόμενο της καύσης για όλο το εύρος των συνθηκών δίνονται στον Πίνακα 22. Οι αντιδράσεις παρουσιάζονται με σειρά σημαντικότητας.

<b>Αντιδράσεις</b>
$H+O_2 \leftrightarrow OH+O$
$CH_3+H(+M) \leftrightarrow CH_4(+M)$
$CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$
$2CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$
$HO_2+CH_3 \leftrightarrow CH_3O+OH$
$CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$
$HCO(+M) \leftrightarrow CO+H(+M)$
$HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$
$H+OH(+M) \leftrightarrow H_2O(+M)$
$H+O_2(+M) \leftrightarrow HO_2(+M)$

Πίνακας 22: Τελικές δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις

Οι δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις που φαίνονται στον Πίνακα 23 χωρίστηκαν σε δύο υποκατηγορίες, ανάλογα με το αν επιταχύνουν ή επιβραδύνουν το φαινόμενο της καύσης.

<b>Αντιδράσεις που επιταχύνουν την καύση</b>	<b>Αντιδράσεις που επιβραδύνουν την καύση</b>
$H+O_2 \leftrightarrow OH+O$	$CH_3+H(+M) \leftrightarrow CH_4(+M)$
$CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$	$2CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$
$HO_2+CH_3 \leftrightarrow CH_3O+OH$	$HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$
$CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$	$H+OH(+M) \leftrightarrow H_2O(+M)$
$HCO(+M) \leftrightarrow CO+H(+M)$	$H+O_2(+M) \leftrightarrow HO_2(+M)$

Πίνακας 23: Διαχωρισμός των σημαντικότερων αντιδράσεων σύμφωνα με την επιτάχυνση ή επιβράδυνση του φαινομένου της καύσης

Παρατηρούμε ότι οι αντιδράσεις στις οποίες παράγεται τουλάχιστον μία ελεύθερη ρίζα (H, OH, O) επιταχύνουν την καύση. Μόναδική εξαίρεση αποτελεί η αντίδραση  $CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$ , η οποία όμως είναι η βασική αντίδραση διάσπασης του μεθανίου. Αντιθέτως, παρατηρούμε ότι η κατανάλωση ελευθέρων ριζών επιβραδύνει την καύση, καθώς καταναλώνονται χωρίς να αντιδρούν με το καύσιμο. Η αντίδραση  $2CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$ , η οποία δεν συμμετέχει άμεσα στην παραγωγή ή κατανάλωση ελευθέρων ριζών, ωστόσο μέσω της συγκεκριμένης αντίδρασης καταναλώνεται η ένωση  $CH_3$ , η οποία παίζει σημαντικό ρόλο σε δύο από τις πέντε αντιδράσεις που επιταχύνουν την καύση. Έτσι, με την κατανάλωση του  $CH_3$  δεν πραγματοποιείται η παραγωγή ελευθέρων ριζών από τις αντιδράσεις  $HO_2+CH_3 \leftrightarrow CH_3O+OH$  και  $CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$ . Παρομοίως η αντίδραση  $HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$ , καταναλώνει τις ουσίες HCO και  $O_2$ , οι οποίες υπάρχουν σε τρεις από τις πέντε βασικότερες αντιδράσεις επιτάχυνσης της καύσης.

Οι ελεύθερες ρίζες είναι δραστικές ενώσεις, οι οποίες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το φαινόμενο της καύσης, καθώς αυτές αντιδρούν με το καύσιμο και το διασπούν σε μικρότερες ενώσεις με αποτέλεσμα την περαιτέρω εξέλιξη του φαινομένου της καύσης.

Παρατηρούμε ότι οι σημαντικές αντιδράσεις που αφορούν στην καύση σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης και αυτές που προκύπτουν για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης είναι σε μεγάλο ποσοστό ίδιες. Επιπροσθέτως, οι σημαντικές αντιδράσεις που εμφανίζονται στον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης διαφέρουν σε κάποιο βαθμό με αυτές που εμφανίζονται κατά τον υπολογισμό του προφίλ συγκεντρώσεων και της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης, ωστόσο υπάρχουν αρκετές σημαντικές αντιδράσεις που είναι κοινές για όλα τα είδη των προσομοιώσεων.

Όσον αφορά στη μελέτη που έγινε για τις διαφορετικές συνθήκες, η αντίδραση  $H+O_2 \leftrightarrow OH+O$  είναι η σημαντικότερη για όλο το εύρος πιέσεων και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα που μελετήθηκε. Η συγκεκριμένη αντίδραση είναι η βασικότερη για τη δημιουργία ελευθέρων ριζών. Ακόμη, η αντίδραση  $CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$  εμφανίζεται σε όλες τις συνθήκες, εκτός από την κατηγορία του μεγάλου λόγου ισοδυναμίας και χαμηλής πίεσης. Αντίστοιχα, η αντίδραση  $H+CH_3+M \leftrightarrow CH_4+M$  εμφανίζεται σε όλες τις παραπάνω διαφορετικές συνθήκες ως μία από τις σημαντικότερες δέκα αντιδράσεις, με εξαίρεση την περίπτωση του μικρού λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, σε υψηλή πίεση. Επιπλέον, η αντίδραση  $HO_2+CH_3 \leftrightarrow CH_3O+OH$  είναι μέσα στις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις και για τις τρεις περιπτώσεις του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, σε υψηλή πίεση, ενώ αντίθετα δεν υπάρχει σε καμία από τις εξεταζόμενες περιπτώσεις χαμηλής πίεσης. Επίσης, η αντίδραση  $CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$  εμφανίζεται μόνο στις υψηλές πιέσεις και για όλο το εύρος του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, ενώ δεν εμφανίζεται πουθενά στις χαμηλές πιέσεις. Σημαντικό επίσης είναι το γεγονός ότι οι αντιδράσεις  $HCO+M \leftrightarrow H+CO+M$  και  $HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$  είναι μέσα στις σημαντικότερες δέκα αντιδράσεις και για τις τρεις περιπτώσεις του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα σε χαμηλή πίεση, ενώ σε υψηλή πίεση είναι μέσα στις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις μόνο στην περίπτωση του μικρού λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Τέλος, η αντίδραση  $2CH_3+M \leftrightarrow C_2H_6+M$  εμφανίζεται στις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις αποκλειστικά στην περίπτωση της υψηλής πίεσης, με εξαίρεση μόνο την περίπτωση όπου ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα είναι ίσος με 1, στην οποία η συγκεκριμένη αντίδραση δεν υπάρχει.

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει επίσης ότι η αντίδραση  $C_2H_3+O_2 \leftrightarrow CH_2CHO+O$  είναι μέσα στις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις μόνο στην περίπτωση που έχουμε μεγάλο λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, τόσο σε χαμηλή όσο και σε υψηλή πίεση. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το γεγονός ότι όπως προαναφέραμε στη μελέτη της πορείας του άνθρακα, η ένωση  $C_2H_3$  εμφανίζεται μόνο στα διαγράμματα για υψηλό λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα.



Στον Πίνακα 24 παρουσιάζεται σε πινακοποιημένη μορφή η ανάλυση για τις σημαντικές αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκε παραπάνω.

Χημική αντίδραση	Περιοχή εμφάνισης
$H+O_2 \leftrightarrow OH+O$	P - $\updownarrow$ , $\phi$ - $\updownarrow$
$CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$	P - $\uparrow$ , $\phi$ - $\downarrow$
$H+CH_3+M \leftrightarrow CH_4+M$	P - $\downarrow$ , $\phi$ - $\uparrow$
$HO_2+CH_3 \leftrightarrow CH_3O+OH$	P - $\uparrow$ , $\phi$ - $\updownarrow$
$CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$	P - $\uparrow$ , $\phi$ - $\updownarrow$
$HCO+M \leftrightarrow H+CO+M$	P - $\uparrow$ , $\phi$ - $\updownarrow$
$HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$	P - $\downarrow$ , $\phi$ - $\updownarrow$
$2CH_3+M \leftrightarrow C_2H_6+M$	P - $\uparrow$ , $\phi$ - $\updownarrow$
$C_2H_3+O_2 \leftrightarrow CH_2CHO+O$	P - $\updownarrow$ , $\phi$ - $\uparrow$

Πίνακας 24: Συνθήκες που εμφανίζονται οι παραπάνω σημαντικές αντιδράσεις

Με βάση την παραπάνω ανάλυση επιλέχθηκαν οι τελικές σημαντικές αντιδράσεις, μέσω των οποίων προέκυψαν οι σημαντικές χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της μείωσης.

## Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>: Αποτελέσματα μείωσης μηχανισμών χημικής κινητικής

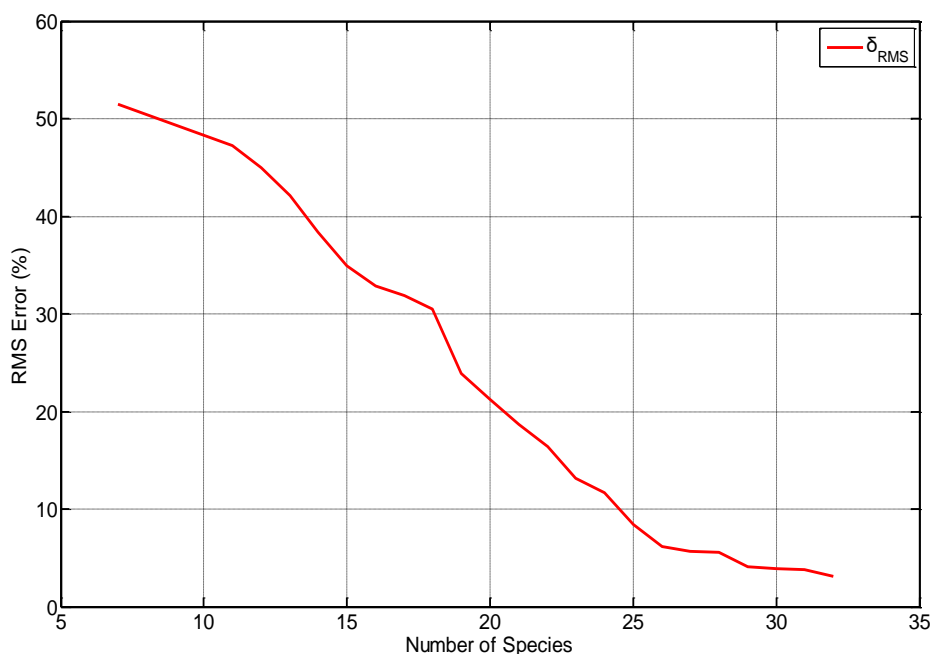
Η διαδικασία της μείωσης των μηχανισμών χημικής κινητικής πραγματοποιήθηκε για τους λεπτομερείς μηχανισμούς, NUIG-NGM και ELTE-2016 Optimized Ethanol. Για τον σκοπό αυτόν απαιτείται η ανάπτυξη σχετικών σεναρίων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν 38 διαφορετικά σενάρια τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 25.

Αριθμός Σεναρίου	Πίεση (atm)	Θερμοκρασία (K)	Λόγος καυσίμου – αέρα Φ
1	1	1000	0.1
2	1	1080	0.1
3	1	1140	0.1
4	1	1200	0.1
5	1	1080	0.6
6	1	1220	0.6
7	1	1250	0.6
8	1	1300	0.6
9	1	1250	1.5
10	1	1320	1.5
11	1	1370	1.5
12	1	1450	1.5
13	10	900	0.1
14	10	1000	0.1
15	10	1070	0.1
16	10	1150	0.1
17	10	950	0.6
18	10	1070	0.6
19	10	1150	0.6
20	10	1220	0.6
21	10	1000	1.0
22	10	1120	1.0
23	10	1220	1.0
24	10	1300	1.0
25	10	1100	1.5
26	10	1190	1.5
27	10	1250	1.5
28	1	1080	0.1
29	1	1140	0.1
30	1	1180	0.1
31	1	1220	0.1
32	1	1000	0.3
33	1	1160	0.3
34	1	1220	0.3
35	10	950	0.3
36	10	1020	0.3
37	10	1100	0.3
38	10	1200	0.3

Πίνακας 25: Σενάρια που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία της μείωσης μηχανισμών χημικής κινητικής

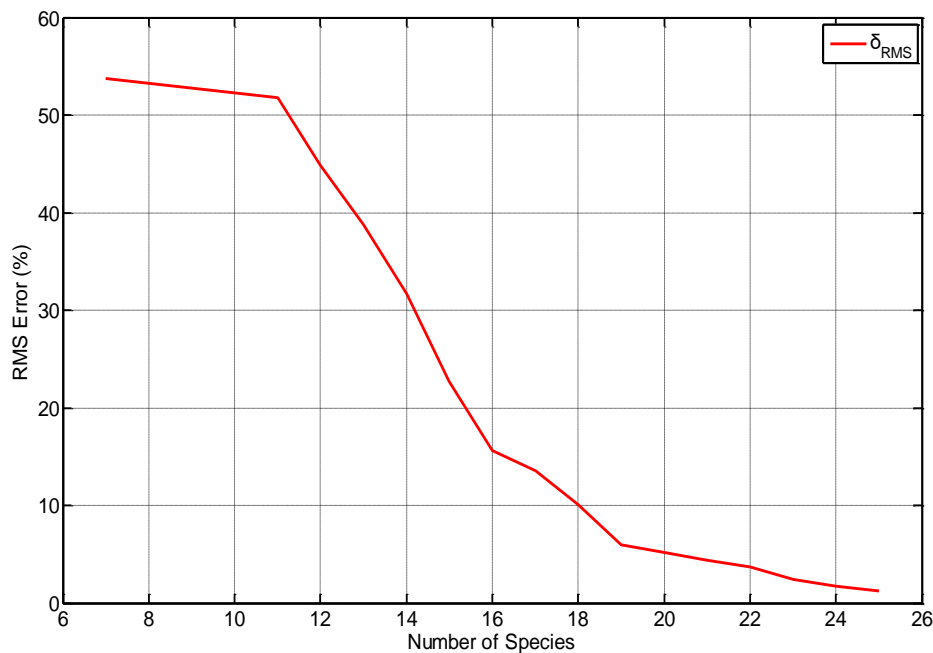
Από τη σειρά των σκελετικών μηχανισμών που παρήχθησαν με τη διαδικασία SEM-CM, επιλέχθηκαν δύο μηχανισμοί που προσφέρουν τον βέλτιστο συνδυασμό καλής

προσέγγισης των αποτελεσμάτων σε σχέση με τα αποτελέσματα των λεπτομερών μηχανισμών, και κατ' επέκταση των πειραματικών δεδομένων και του μικρού μεγέθους ως προς τις χημικές ενώσεις και τις χημικές αντιδράσεις που εμπριέχουν. Στα Διαγράμματα 60, 61 παρουσιάζεται η μείωση του σφάλματος ως συνάρτηση του μεγέθους του μηχανισμού, για τους δύο διαφορετικούς λεπτομερείς μηχανισμούς.



**Διάγραμμα 60:** Σφάλμα  $\delta_{RMS}$  όπως προέκυψε κατά τη μείωση του λεπτομερούς μηχανισμού NUIG-NGM, ως συνάρτηση του συνολικού αριθμού χημικών ενώσεων του παραγόμενου σκελετικού μηχανισμού.

Τελικά επιλέχθηκε ένας σκελετικός μηχανισμός με 26 χημικές ενώσεις με τιμή του  $\delta_{rms}$  6.18%, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 60, καθώς η μείωση του σφάλματος από το σημείο αυτό και μετά είναι ανεπαίσθητη. Σε αυτές τις 26 χημικές ενώσεις προστίθενται το αργό (AR) και το ήλιο (He), για το λόγο ότι αυτές οι χημικές ενώσεις χρησιμοποιούνται σε πολλές πειραματικές διατάξεις ως αραιωτικά, δημιουργώντας έναν τελικό σκελετικό μηχανισμό που περιλαμβάνει 28 χημικές ενώσεις και 119 χημικές αντιδράσεις. Στο Παράρτημα I παρουσιάζονται σε πινακοποιημένη μορφή οι χημικές ενώσεις, οι χημικές αντιδράσεις του τελικού σκελετικού μηχανισμού όπως επίσης και οι παράμετροι της ειδικής σταθεράς  $k$ ,  $A$ ,  $n$  και  $E_a$  κάθε χημικής αντίδρασης. Στον τελικό σκελετικό μηχανισμό εμπριέχονται και οι δέκα σημαντικές αντιδράσεις που προέκυψαν από τη διαδικασία της ανάλυσης ευαισθησίας, καθώς και όλες οι χημικές ενώσεις που εμφανίζονται στα δέντρα της πορείας του άνθρακα.



**Διάγραμμα 61:** Σφάλμα  $\delta_{RMS}$  όπως προέκυψε κατά τη μείωση του λεπτομερούς μηχανισμού ELTE-2016 Optimized Ethanol, ως συνάρτηση του συνολικού αριθμού χημικών ενώσεων του παραγόμενου σκελετικού μηχανισμού.

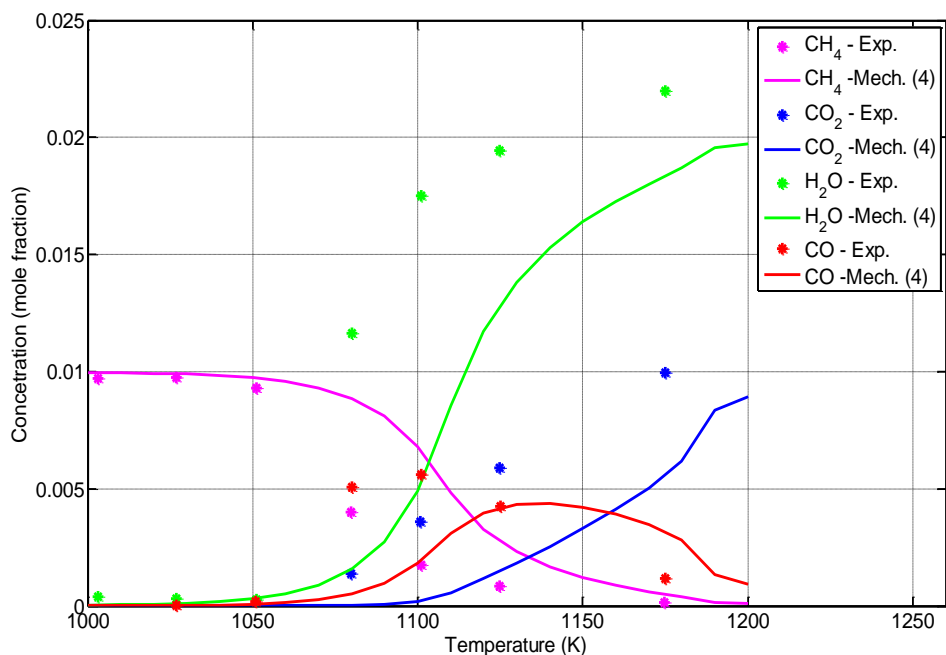
Τελικά επιλέχθηκε ένας σκελετικός μηχανισμός με 20 χημικές ενώσεις με τιμή του  $\delta_{rms}$  5.16% , όπως φαίνεται στο διάγραμμα 61. Σε αυτές τις 20 χημικές ενώσεις προστίθενται ακόμη τέσσερις, δημιουργώντας τελικά ένα σκελετικό μηχανισμό με 24 χημικές ενώσεις και 76 χημικές αντιδράσεις. Στον τελικό σκελετικό μηχανισμό εμπεριέχονται και οι δέκα σημαντικές αντιδράσεις που προέκυψαν από τη διαδικασία της ανάλυσης ευαισθησίας.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν, τα οποία αποτελούν ένα ενδεικτικό δείγμα του συνόλου των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν, παρουσιάζεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων, που παράγουν οι δύο τελικοί σκελετικοί μηχανισμοί που προέκυψαν όσον αφορά στην προσέγγισή στις πειραματικές μετρήσεις . Για λόγους συντομίας, στις λεζάντες εντός των διαγραμμάτων χρησιμοποιείται η συμβολική ονομασία που φαίνεται στον Πίνακα 26.

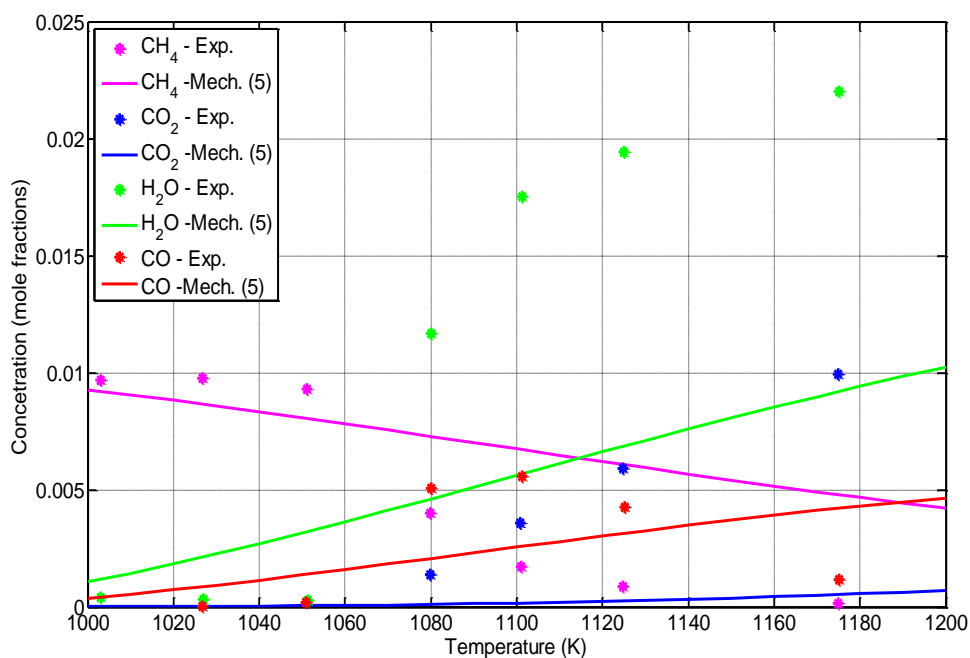
Ονομασία σκελετικού μηχανισμού	Συμβολική ονομασία μηχανισμού στις λεζάντες εντός των διαγραμμάτων
Skeletal NUIG_NGM	Mech. (4)
Skeletal ELTE 2016- Optimized Ethanol	Mech. (5)

**Πίνακας 26:** Συμβολική ονομασία των σκελετικών μηχανισμών

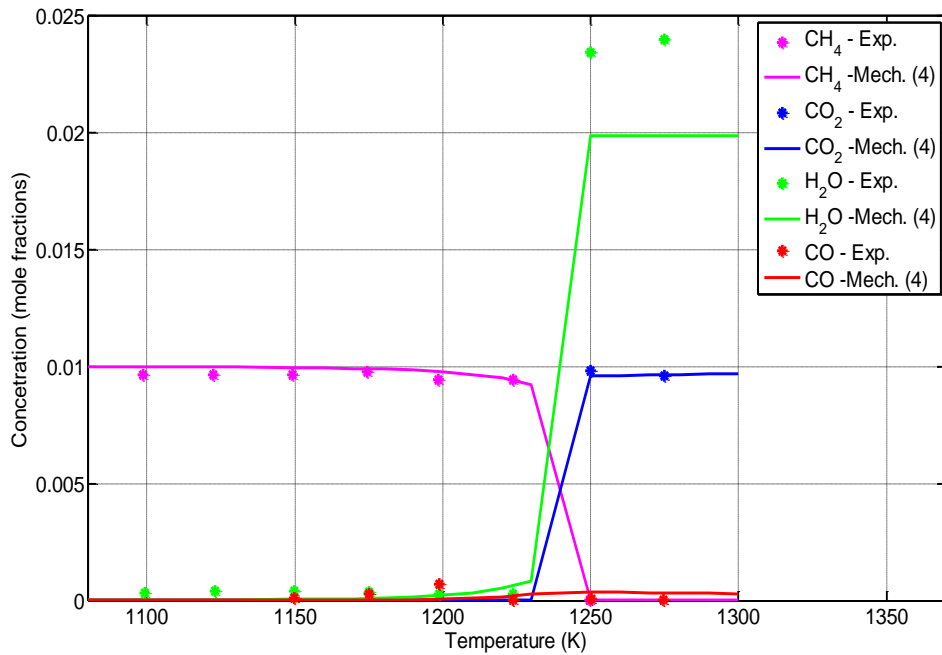
### Προφίλ συγκεντρώσεων ως προς τη θερμοκρασία



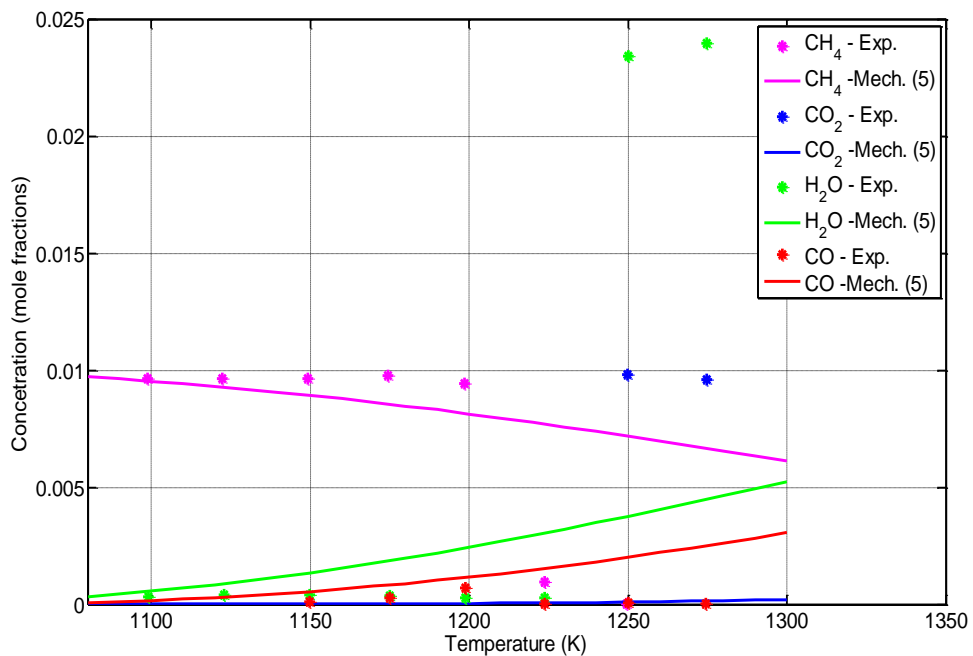
Διάγραμμα 62: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.1, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό Skeletal NUIG - NGM.



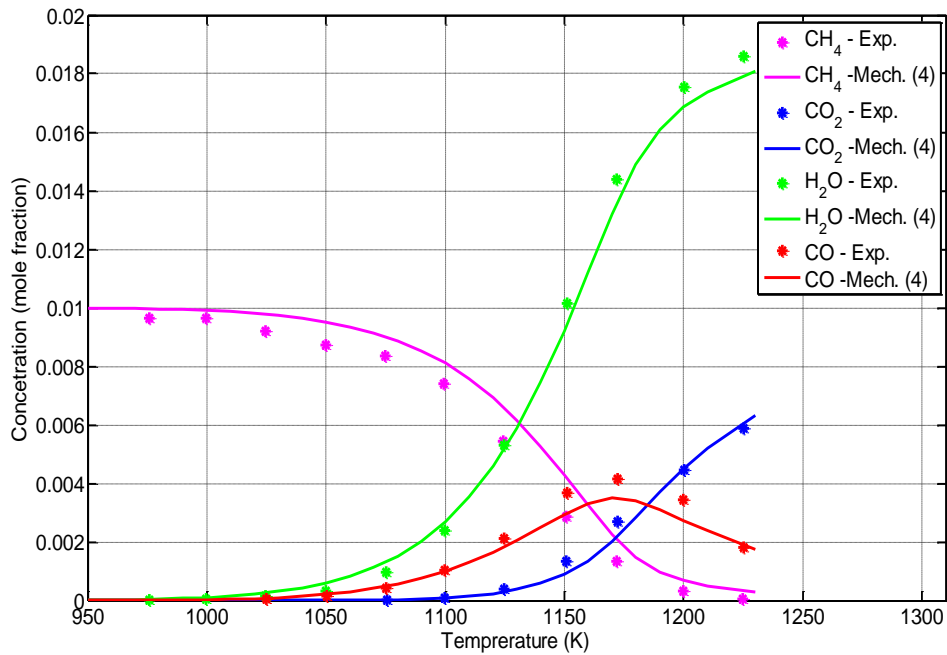
Διάγραμμα 63: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.1, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό Skeletal - ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



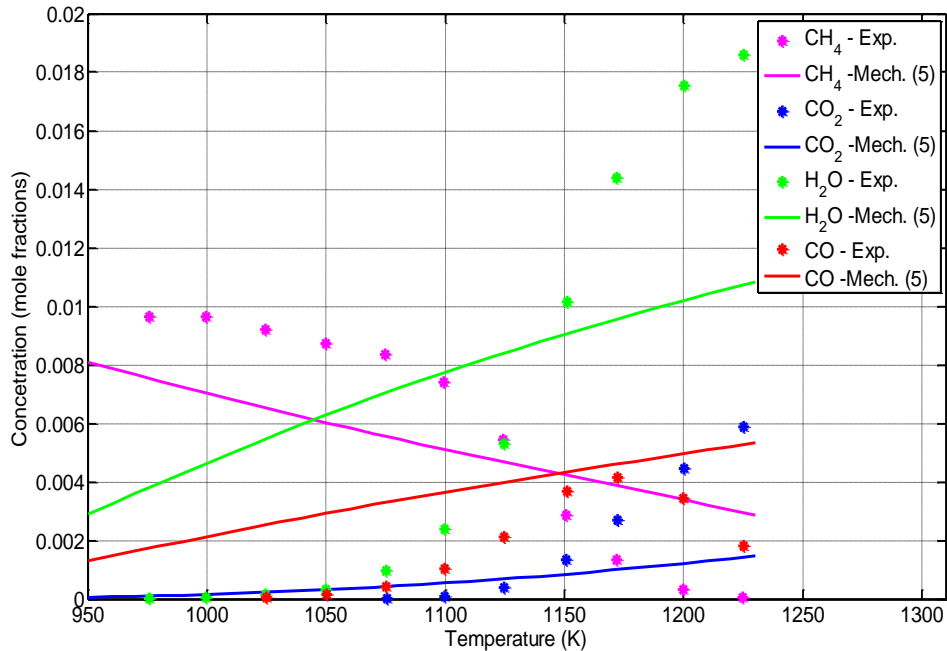
Διάγραμμα 64: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.6, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό Skeletal NUIG - NGM.



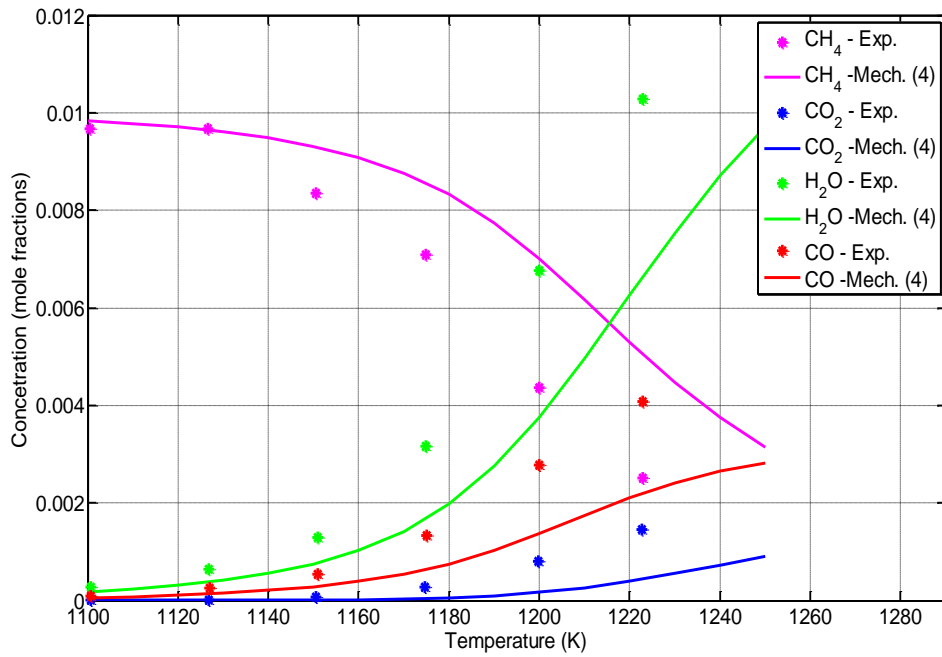
Διάγραμμα 65: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.6, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό Skeletal - ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



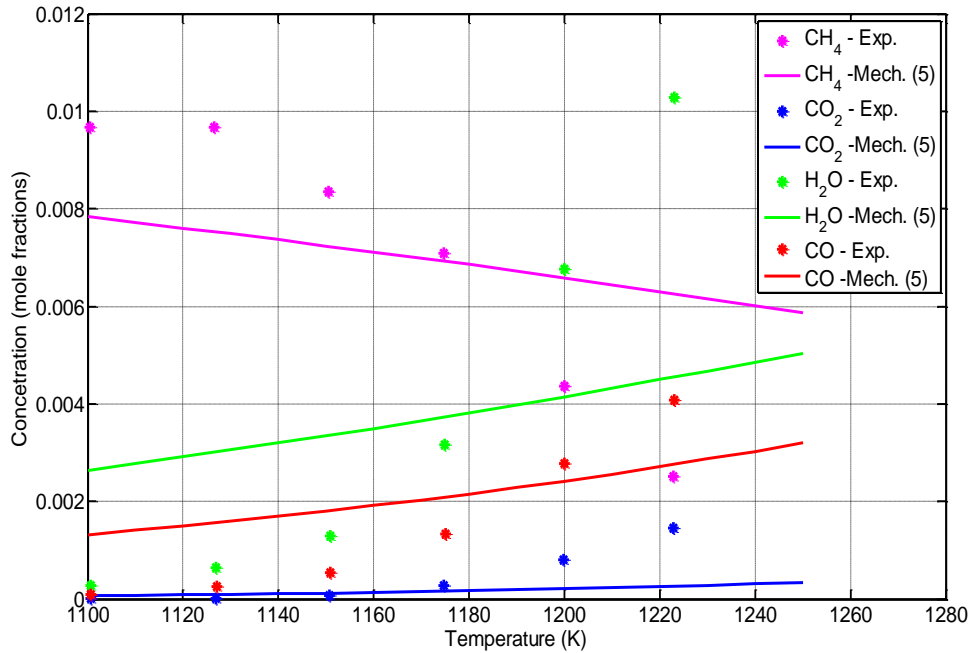
Διάγραμμα 66: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10 \text{ atm}$  και  $\Phi=0.6$ , χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό Skeletal NUIG - NGM.



Διάγραμμα 67: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10 \text{ atm}$  και  $\Phi=0.6$ , χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό Skeletal - ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



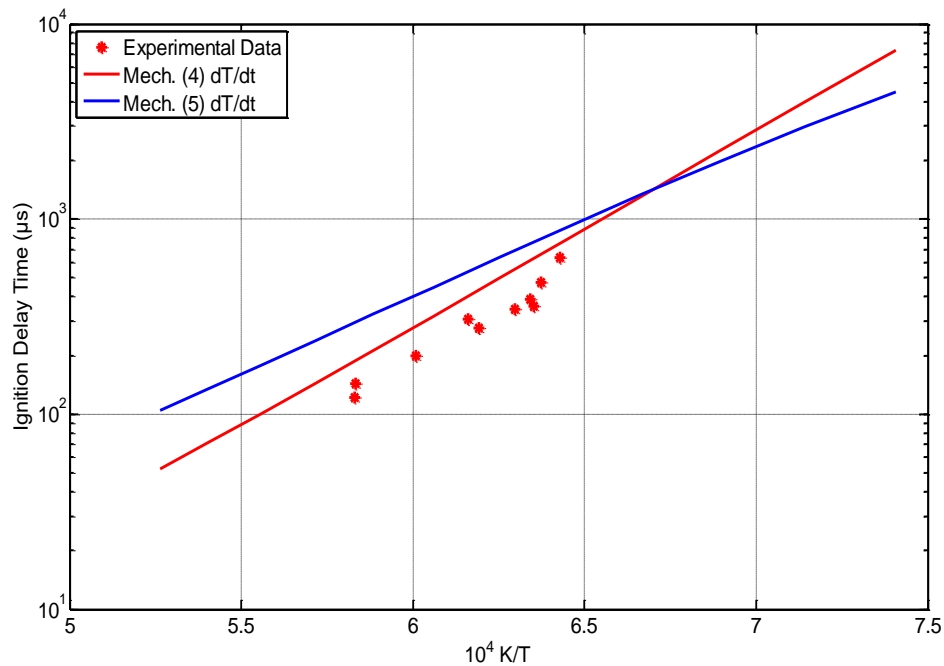
Διάγραμμα 68: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10 \text{ atm}$  και  $\Phi=1.5$ , χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό Skeletal NUIG - NGM.



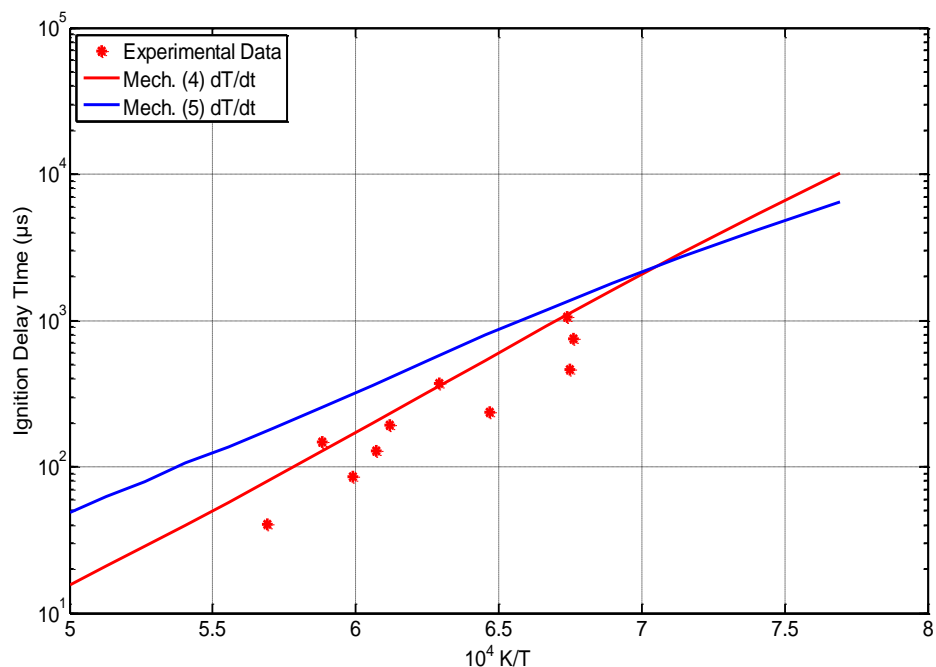
Διάγραμμα 69: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10 \text{ atm}$  και  $\Phi=1.5$ , χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό Skeletal - ELTE - 2016 Optimized Ethanol.



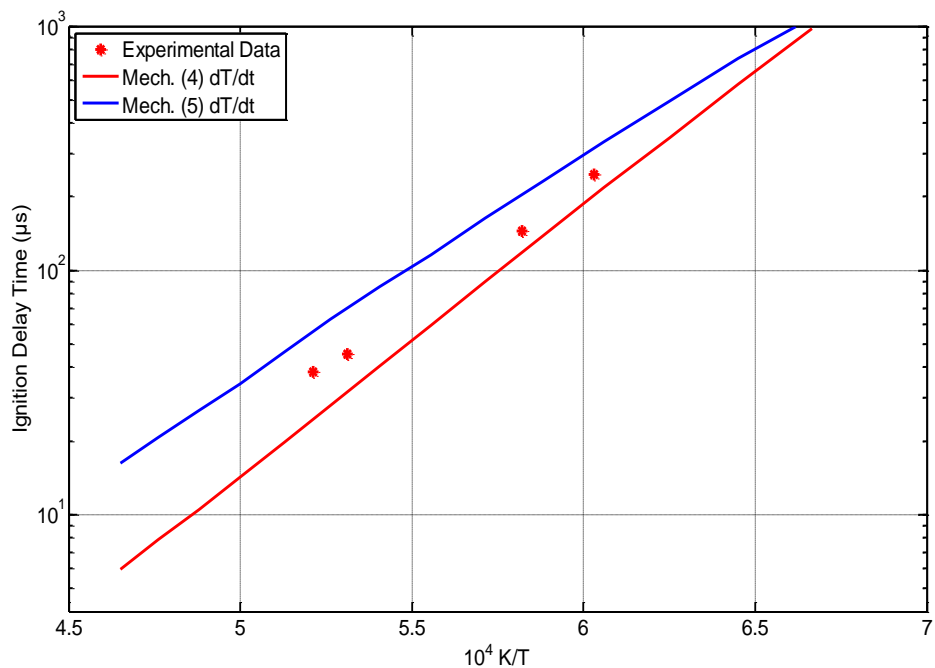
### Χρόνος καθυστέρησης έναυσης



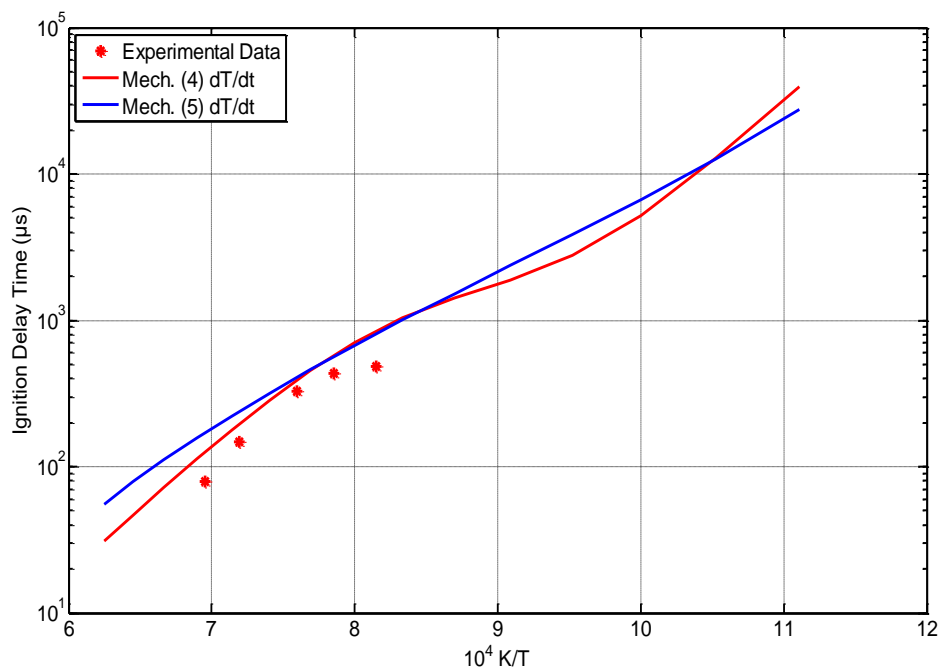
Διάγραμμα 70: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu s$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και Skeletal - ELTE - 2016 Optimized Ethanol, για  $\Phi=2.0$  και  $P=1.82$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



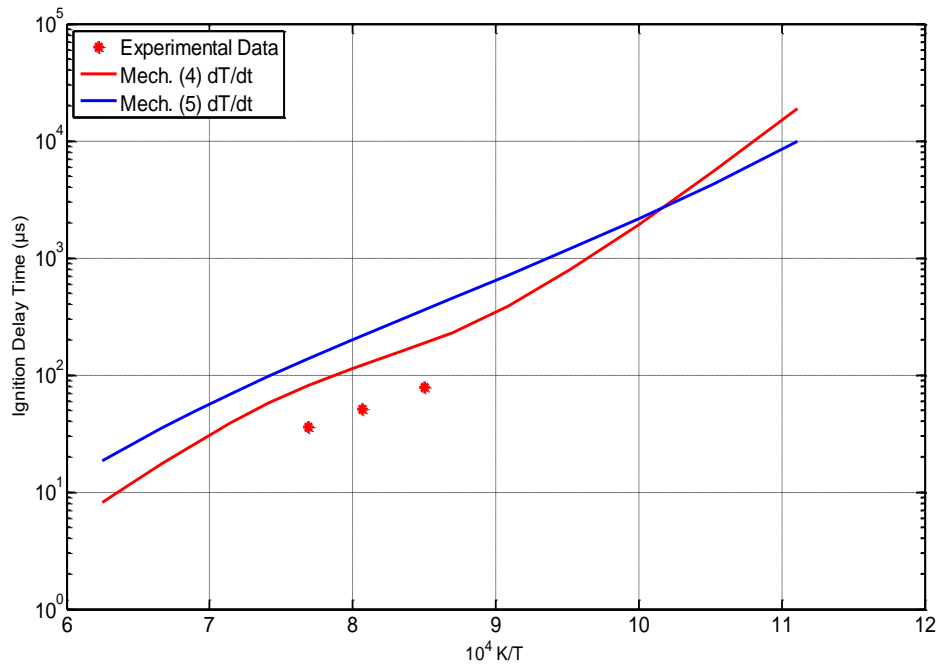
Διάγραμμα 71: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu s$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και Skeletal - ELTE - 2016 Optimized Ethanol, για  $\Phi=0.75$  και  $P=5.88$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 72: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και Skeletal - ELTE - 2016 Optimized Ethanol, για  $\Phi=2.0$  και  $P=11.81$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

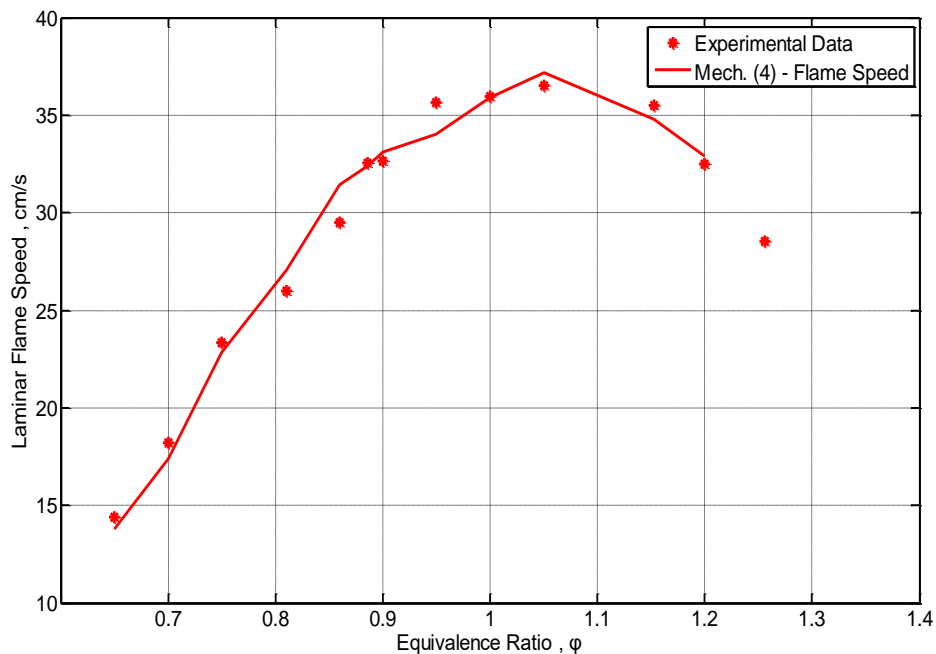


Διάγραμμα 73: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και Skeletal - ELTE - 2016 Optimized Ethanol, για  $\Phi=3.0$  και  $P=85$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

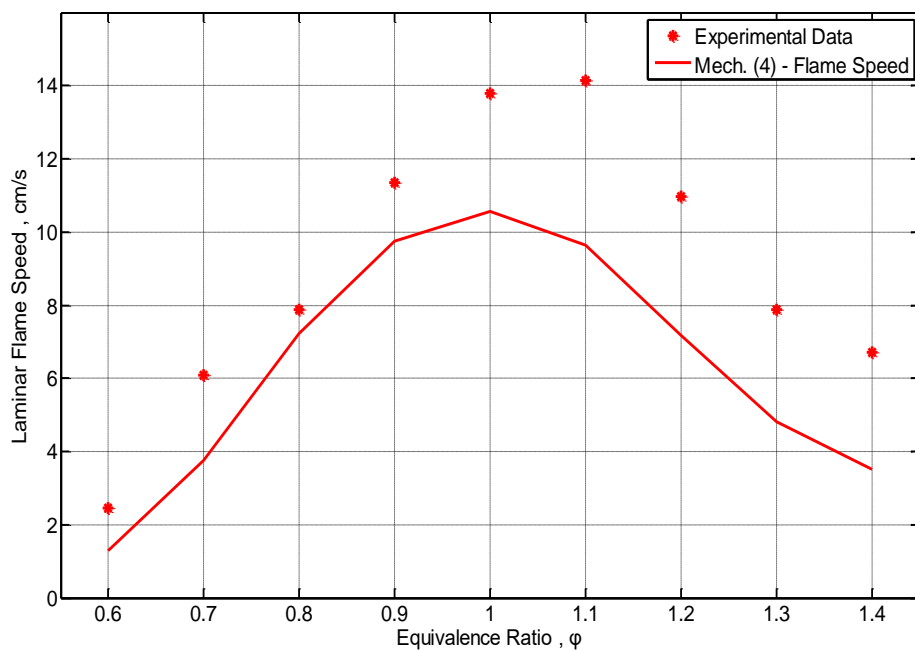


**Διάγραμμα 74:** Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu s$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και Skeletal - ELTE - 2016 Optimized Ethanol, για  $\Phi=3.0$  και  $P=260$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

Ο σκελετικός μηχανισμός Skeletal - Elte – 2016 Optimized Ethanol αδυνατεί να παράξει αποτέλεσμα που αφορούν στον υπολογισμό της στρωτής φλόγας προανάμιξης και για το λόγο αυτό δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί η συγκριση μεταξύ των δύο σκελετικών μηχανισμών για το συγκεκριμένο είδος προσομοίωσης.

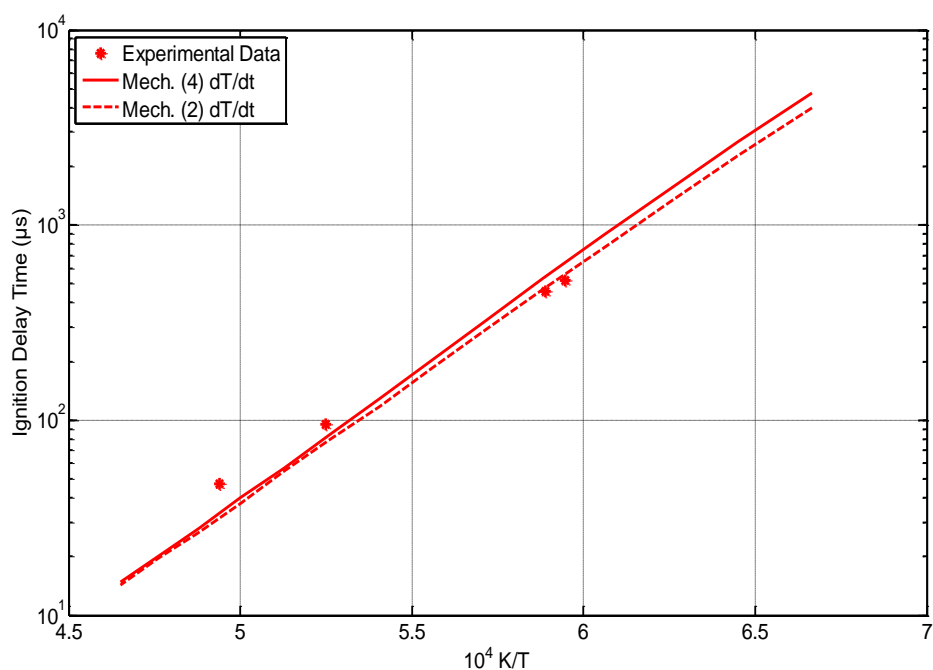


Διάγραμμα 75: Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=1$  atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u = 298$  K , χρησιμοποιώντας το μηχανισμο Skeletal NUIG - NGM.

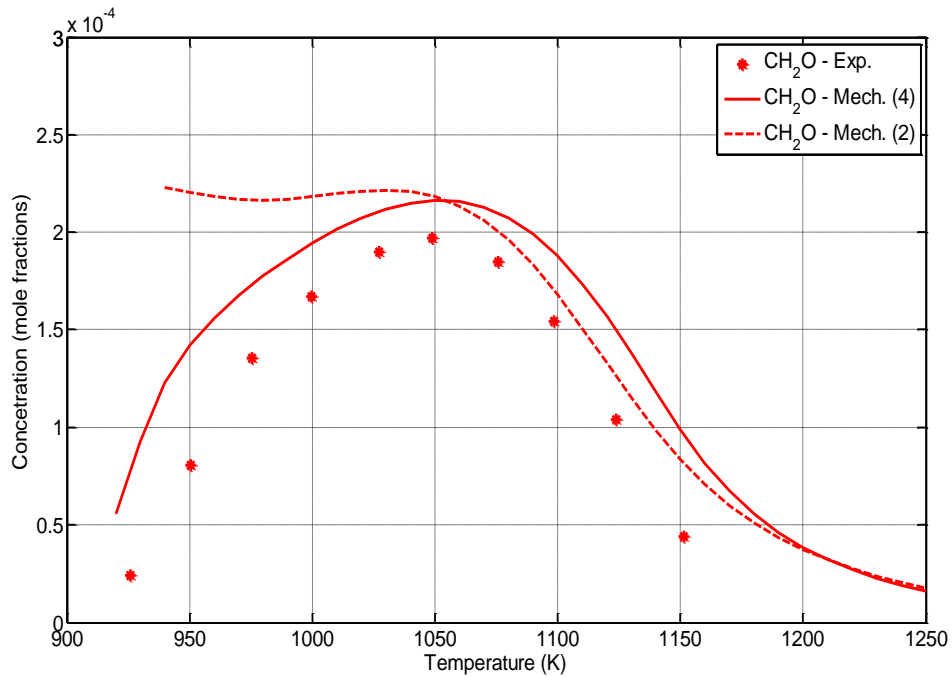


Διάγραμμα 76: Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P= 9.869$  atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u = 300$  K, χρησιμοποιώντας το μηχανισμο Skeletal NUIG - NGM.

Από τα παραπάνω διαγράμματα, προκύπτει ότι ο μηχανισμός Skeletal NUIG - NGM δίνει την καλύτερη προσέγγιση. Όλες οι προσομοιώσεις που έγιναν με τον μηχανισμό αυτό, παρουσιάζονται στο Παράρτημα II, στο τέλος του κειμένου. Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζεται και η σύγκριση του σκελετικού μηχανισμού με το λεπτομερή μηχανισμό NUIG-NGM. Ο τελικός σκελετικός μηχανισμός αποδίδει σχεδόν ίδιες προσεγγίσεις με τον λεπτομερή μηχανισμό NUIG-NGM, ο οποίος αποτελεί τη βάση της δημιουργίας του, και για τα τρία είδη προσομοιώσεων, ενώ σε μερικές περιπτώσεις τα αποτελέσματα που παράγονται από τον σκελετικό μηχανισμό Skeletal NUIG-NGM είναι καλύτερα σε σχέση με αυτά του λεπτομερούς μηχανισμού NUIG-NGM. Παρακάτω παρουσιάζονται δύο ενδεικτικά διαγράμματα για τη σύγκριση του σκελετικού μηχανισμού και του λεπτομερούς μηχανισμού.



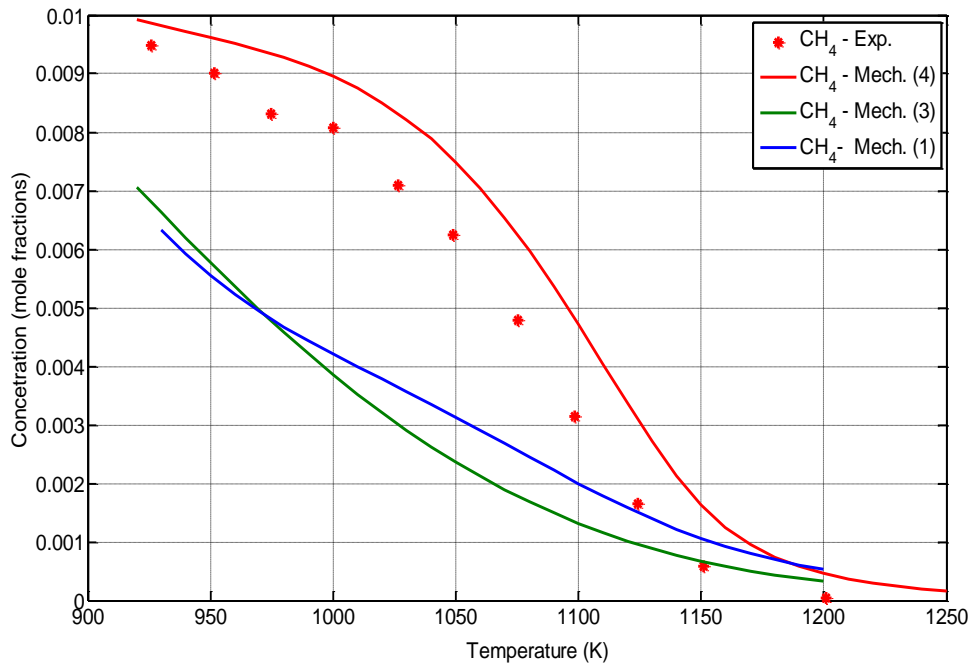
Διάγραμμα 77: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu s$ ) ως προς τη θερμοκρασία χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG - NGM, για  $\Phi=2.0$  και  $P=9.42$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



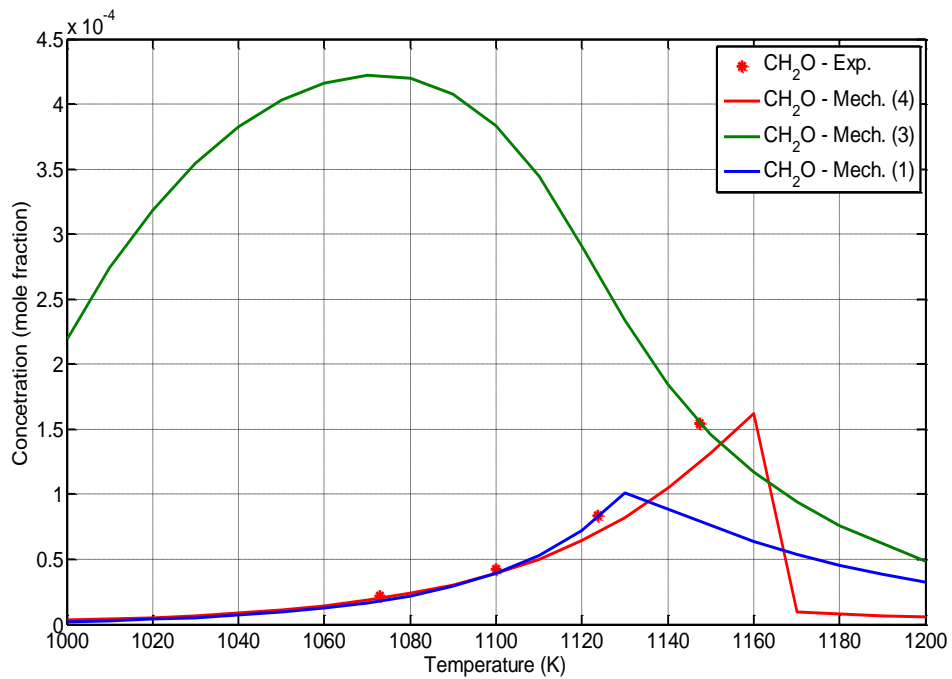
**Διάγραμμα 78:** Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH<sub>2</sub>O ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=10 atm και Φ=0.3, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG – NGM και NUIG - NGM.

Ο τελικός σκελετικός μηχανισμός Skeletal NUIG-NGM παρουσιάζει απόκλιση μόνο όσον αφορά στον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης σε συνθήκες υψηλών πιέσεων ( P=10, 20 atm), όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 76.

Επιπροσθέτως, τα αποτελέσματά που προκύπτουν από τη χρήση του σκελετικού μηχανισμού Skeletal NUIG-NGM σε ορισμένες περιπτώσεις είναι καλύτερα από αυτά που προκύπτουν από τη χρήση των λεπτομερών μηχανισμών CRECK\_H\_L και ELTE – 2016 Optimized Ethanol. Συγκεκριμένα, ο σκελετικός μηχανισμός Skeletal NUIG-NGM επιδεικνύει καλύτερη συμπεριφορά όσον αφορά στον υπολογισμό των προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως αποτυπώνεται στα διαγράμματα 79 και 80.



Διάγραμμα 79: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH<sub>4</sub> ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=10 atm και Φ=0.3, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM, ELTE - 2016 Optimized Ethanol(Mech. (3)) και CRECK\_H\_L (Mech (1)).



Διάγραμμα 80: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH<sub>2</sub>O ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.3, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM, ELTE - 2016 Optimized Ethanol(Mech. (3)) και CRECK\_H\_L (Mech (1)).

## Κεφάλαιο 8<sup>ο</sup>: Συμπεράσματα - Προτάσεις

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε μια διαδικασία για τη δημιουργία σκελετικών μηχανισμών χημικής κινητικής για εφαρμογές καύσης μεθανίου. Στο πλαίσιο αυτό, ακολουθήθηκαν τα εξής βήματα:

(Α) Αξιολόγηση τριών λεπτομερών μηχανισμών, σε τρία πρότυπα προβλήματα. Οι μηχανισμοί που εξετάστηκαν ήταν ο μηχανισμός CRECK C1-C3, ο μηχανισμός NUIG-NGM και ο μηχανισμός ELTE-Optimized Ethanol. Τα πρότυπα προβλήματα ήταν: το πρόβλημα της στρωτής φλόγας προανάμιξης (υπολογισμός της ταχύτητας διάδοσης της φλόγας), το πρόβλημα της αυτανάφλεξης ομογενούς μίγματος δεδομένων αρχικών συνθηκών (υπολογισμός του χρόνου καθυστέρησης έναυσης), και το πρόβλημα του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (υπολογισμός προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας). Η αριθμητική επίλυση των προβλημάτων έγινε με χρήση του κώδικα CHEMKIN. Με βάση τα υπολογιστικά αποτελέσματα προκρίθηκαν οι λεπτομερείς μηχανισμοί NUIG-NGM και ELTE-Optimized Ethanol προς περαιτέρω χρήση προς την παραγωγή σκελετικών μηχανισμών.

(Β) Ανάλυση ευαισθησίας και ανάλυση πορείας του άνθρακα στους λεπτομερείς μηχανισμούς, για τα μελετώμενα τρία πρότυπα προβλήματα, σε μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας, με χρήση του κώδικα CHEMKIN. Από την ανάλυση ευαισθησίας προέκυψαν οι σημαντικές αντιδράσεις της καύσης του μεθανίου, δέκα στον αριθμό, και κατηγοριοποιήθηκαν αναφορικά με τις συνθήκες λειτουργίας, το πρόβλημα που καθίστανται σημαντικές και τον χαρακτήρα της επίδρασής τους στη διεργασία της καύσης (επιτάχυνση ή επιβράδυνση). Ως σημαντικές ενώσεις θεωρήθηκαν, κατ' αρχάς, οι ενυπάρχουσες στις σημαντικές αντιδράσεις.

(Γ) Παραγωγή σκελετικών μηχανισμών με χρήση της μεθόδου SEM-CM. Εδώ, οι αρχικά διαμορφωθέντες σκελετικοί μηχανισμοί εμπλουτίστηκαν σταδιακά με νέες ενώσεις, οι οποίες επιλέχθηκαν με βάση τον Ιακωβιανού πίνακα, και αξιολογήθηκαν με χρήση μιας συνάρτησης σφάλματος, η οποία ποσοτικοποιεί (ως τιμή RMS) την απόκλιση των αποτελεσμάτων σκελετικού και λεπτομερούς μηχανισμού. Έτσι, προέκυψαν δύο σκελετικοί μηχανισμοί, ο πρώτος με βάση τον λεπτομερή μηχανισμό NUIG-NGM και ο δεύτερος με βάση τον λεπτομερή μηχανισμό ELTE-Optimized Ethanol.

(Δ) Συγκριτική αξιολόγηση των δύο σκελετικών μηχανισμών σε σχέση με πειρατικά δεδομένα, για τα τρία πρότυπα προβλήματα που θεωρήθηκαν. Η συγκριτική αξιολόγηση κατέδειξε την υπεροχή του σκελετικού μηχανισμού ο οποίος προέκυψε από τη μείωση του λεπτομερούς μηχανισμού NUIG-NGM. Έτσι, ως τελικό αποτέλεσμα της παρούσας εργασίας, προτείνεται ο συγκεκριμένος σκελετικός μηχανισμός, αποτελούμενος από 28 χημικές ενώσεις και 119 χημικές αντιδράσεις, ως ενδεδειγμένος για εφαρμογές καύσης μεθανίου.

Ο προτεινόμενος σκελετικός μηχανισμός έχει μέγεθος που τον καθιστά κατάλληλο για χρήση σε κώδικες Υπολογιστικής Ρευστομηχανικής, στο πλαίσιο της μελέτης της καύσης μεθανίου σε ναυτικούς κινητήρες. Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, τα αποτελέσματα του προτεινόμενου σκελετικού μηχανισμού είναι εξίσου καλά με αυτά του λεπτομερούς μηχανισμού NUIG-NGM. Σε αρκετές εφαρμογές, ο προτεινόμενος μηχανισμός



δίνει αποτελέσματα καλύτερα (εγγύτερα προς τα πειραματικά δεδομένα) σε σύγκριση με λεπτομερείς μηχανισμούς. Σημειώνεται ότι, με βάση τα παρόντα αποτελέσματα, η πορεία του άνθρακα όπως επίσης και οι σημαντικές χημικές αντιδράσεις της καύσης του μεθανίου δεν μεταβάλλονται σημαντικά με τη μεταβολή της πίεσης και του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Η συμπεριφορά του προτεινόμενου σκελετικού μηχανισμού σε εφαρμογές στρωτής φλόγας προανάμιξης σε υψηλές πιέσεις χρήζει προσοχής, και ενδεχομένως περαιτέρω διερεύνησης.

Σε συνέχεια της παρούσας εργασίας, ο προτεινόμενος σκελετικός μηχανισμός βελτιστοποιείται στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας του Φ. Περδικάρη. Η διαδικασία που εδώ αναπτύχθηκε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία σκελετικών μηχανισμών άλλων καυσίμων. Τέλος, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η χρήση του προτεινόμενου σκελετικού μηχανισμού στη μελέτη της καύσης μεθανίου σε ναυτικούς κινητήρες, με χρήση Υπολογιστικής Ρευστομηχανικής.

## Πηγές

- [1] <http://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics/menu-kinetics-detailed-mechanisms/menu-kinetics-c1-c3-mechanism>
- [2] <http://www.nuigalway.ie>
- [3] <http://respecth.chem.elte.hu/respecth/>
- [4] Nagy T., Turányi T., “Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization”, *Combust. Flame*, 156 (2009) 417-428
- [5] CHEMKIN, Reaction Design (2000)
- [6] Turányi T., “Applications of Sensitivity Analysis to Combustion Chemistry”, *Reliab. Eng. Syst. Saf.*, 57 (1997) 41-48
- [7] Cong T. L., Dagaut P., “Experimental and Detailed Kinetic Modeling of the Oxidation of Methane and Methane/Syngas Mixtures and Effect of Carbon Dioxide Addition”, *Combust. Sci. Technol.*, 180 (2008) 2046-2091
- [8] Seery D. J., Bowman C. T., “An Experimental and Analytical Study of Methane Oxidation Behind Shock Waves”, *Combust. Flame*, 14 (1970) 37-47
- [9] Eubank C. S., Rabinowitz M. J., Gardiner W. C., Zellner R. E., “Shock – Initiated Ignition of Natural Gas – Air Mixtures”, *Proc. Combust. Inst.*, 18 (1981) 1767-1774
- [10] Lifshitz A., Scheller K., Burcat A., Skinner G. B., “Shock-Tube Investigation of Ignition in Methane-Oxygen-Argon Mixtures”, *Combust. Flame*, 16 (1971) 311-321
- [11] Petersen E. L., Davidson D. F., Hanson R. K., “Kinetics Modeling of Shock-Induced Ignition in Low-Dilution CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Mixtures at High Pressures and Intermediate Temperatures”, *Combust. Flame*, 117 (1999) 272-290
- [12] Spadaccini L. J., Colket M. B., “Ignition Delay Characteristics of Methane Fuels”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 20 (1994) 431-460
- [13] Veloo P. S., Wang L. Y., Egolfopoulos F. N., Westbrook C. K., “A comparative experimental and computational study of ethanol, methanol and n-butanol flames”, *Combustion and Flame*, 157 (2010) 1989-2004
- [14] Park O., Veloo P. S., Liu N., Egolfopoulos F. N., “Combustion characteristics of alternative gaseous fuels”, *Proceedings of the Combustion Institute*, 33 (2011) 887-894
- [15] Hu. E., Li X., Meng X., Chen Y., Cheng Y., Xie Y., Huang Z., “Laminar flame speeds and ignition delay times of methane-air mixtures at elevated temperatures and pressures”, *Fuel*, 158 (2015) 1-10
- [16] <https://www.dnvgl.com/news/imo-nox-tier-iii-requirements-to-take-effect-on-january-1st-2016-51970>
- [17] Herbinet O., Guillaumme D., Batin-Leclerc F., Simmie J.M. and Blurlock E. (2013), Springer, 183-210.
- [18] Κολαΐτης Δ., Φούντη Μ., “Θεωρία Καύσης”, FountasBooks, 2014
- [19] Κούτμος Π., Δόγκας Ε., Πατεράκης Γ., Σούφλας Κ., “Εισαγωγή στις Βασικές Αρχές της Θεωρίας και της Τεχνολογίας της Καύσης”, Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα, 2015.

- [20] <https://www.itv.rwth-aachen.de>
- [21] Nagy T., "Analysis, uncertainty quantification, validation, optimization and reduction of detailed combustion mechanisms for practical use of smart energy carriers", COST Action CM1404 (2016) Budapest, Hungary.
- [22] Zsely I. Gy., Nagy T., Simmie J. M., Curran H. J., "Reduction of detailed kinetic model for the ignition of methane/propane mixtures at gas turbine conditions using simulation error minimization error methods", *Combustion and Flame*, 158 (2011) 1469-1479

# Παράρτημα Ι: Σκελετικός μηχανισμός μεθανίου

Ο τελικός σκελετικός μηχανισμός Skeletal NUIG - NGM:

Σκελετικός μηχανισμός Skeletal NUIG NGM				
Χημικά Στοιχεία	C H N O AR HE			
Χημικές Ενώσεις	H	H <sub>2</sub>	O	O <sub>2</sub>
	OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	AR	CO	CO <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub> O	HCO	HOCHO	HOCH <sub>2</sub> O
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> (S)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHO	HE
	Αριθμός	Αντιδράσεις	Προ-εκθετικός παράγοντας, A (mole-cm-s-K)	Εκθέτης της θερμοκρασίας η[-]
1.	H+O <sub>2</sub> =O+OH	3.547E15	-0.406	1.66E4
2.	O+H <sub>2</sub> =H+OH	5.08E4	2.67	6292
3.	OH+H <sub>2</sub> =H+H <sub>2</sub> O	2.16E8	1.51	3430
4.	O+H <sub>2</sub> O=OH+OH	2.97E6	2.02	1.34E4
5.	H <sub>2</sub> +M=H+H+M	4.577E19	-1.4	1.044E5
	H <sub>2</sub> /2.5/ H <sub>2</sub> O/12/ CO/1.9/ CO <sub>2</sub> /3.8/			
6.	O <sub>2</sub> +M=O+O+M	4.42E17	-0.634	1.189E5
	H <sub>2</sub> /2.5/ H <sub>2</sub> O/12/ AR/.83/ CO/1.9/ CO <sub>2</sub> /3.8/ CH <sub>4</sub> /2/ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /3/ HE/.83/			
7.	OH+M=O+H+M	9.78E17	-0.743	1.021E5
	H <sub>2</sub> /2.5/ H <sub>2</sub> O/12/ AR/.75/ CO/1.5/ CO <sub>2</sub> /2/ CH <sub>4</sub> /2/ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /3/ HE/.75/			
8.	H <sub>2</sub> O+M=H+OH+M	1.907E23	-1.83	1.185E5
	H <sub>2</sub> /.73/ H <sub>2</sub> O/12/ AR/.38/ CH <sub>4</sub> /2/ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /3/ HE/.38/			
9.	H+O <sub>2</sub> (+M)=HO <sub>2</sub> (+M)	4.651E12	0.44	0
	H <sub>2</sub> /1.3/ H <sub>2</sub> O/10/ AR/0.6/ CO/1.9/ CO <sub>2</sub> /3.8/ CH <sub>4</sub> /2/ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /3/ HE/0.44/			
	LOW/1.737E19 -1.23 0/ TROE/0.5 1E-30 1E30 1E10/			
10.	HO <sub>2</sub> +H=H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	1.66E13	0	823
11.	HO <sub>2</sub> +H=OH+OH	7.079E13	0	295
12.	HO <sub>2</sub> +O=OH+O <sub>2</sub>	3.25E13	0	0
13.	HO <sub>2</sub> +OH=H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	2.89E13	0	-497
14.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> =HO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub>	4.634E16	-0.347	50670
15.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> =HO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub>	1.434E13	-0.347	37060
16..	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (+M)=2OH(+M)	2.951E14	0	4.84248E4
	H <sub>2</sub> /2.5/ H <sub>2</sub> O/12/ AR/0.64/ CO/1.9/ CO <sub>2</sub> /3.8/ CH <sub>4</sub> /2/ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /3/ HE/0.64/ LOW/1.202E17 0 4.54951E4/ TROE/0.5 1E-30 1E30 1E10/			
17.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H=H <sub>2</sub> O+OH	2.41E13	0	3970
18.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H=H <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub>	6.025E13	0	7950
19.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O=OH+HO <sub>2</sub>	9.55E6	2	3970
20.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +OH=H <sub>2</sub> O+HO <sub>2</sub>	1E12	0	0
21.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +OH=H <sub>2</sub> O+HO <sub>2</sub>	5.8E14	0	9557

22.	CO+O(+M)=CO2(+M)	1.8E10	0	2383.74
	H2/2/ O2/6/ H2O/6/ AR/0.5/ CO/1.5/ CO2/3.5/ CH4/2/ C2H6/3/ HE/0.5/ LOW/1.35E24 -2.79 4190.55/			
23.	CO+O2=CO2+O	1.05E12	0	42540
24.	CO+OH=CO2+H	1.784E5	1.89	-1158
25.	CO+HO2=CO2+OH	3.01E13	0	2.3E4
26.	HCO+M=H+CO+M	4.75E11	0.66	14870
	H2/2/ H2O/12/ CO/1.5/ CO2/2/ CH4/2/ C2H6/3/			
27.	HCO+O2=CO+HO2	7.58E12	0	410
28.	HCO+H=CO+H2	7.34E13	0	0
29.	HCO+O=CO+OH	3.02E13	0	0
30.	HCO+O=CO2+H	3E13	0	0
31.	HCO+OH=CO+H2O	1.02E14	0	0
32.	HCO+CH3=CH4+CO	2.65E13	0	0
33.	HCO+HO2=CH2O+O2	2.499E14	-6.1E-2	13920
34.	HCO+HO2=CO2+H+OH	3E13	0	0
35.	CH2O+CO=HCO+HCO	9.186E13	0.37	73040
36.	HCO+HCO=H2+CO+CO	3E12	0	0
37.	HCO+H(+M)=CH2O(+M)	1.09E12	0.48	-259.97
	H2/2/ H2O/6/ AR/0.7/ CO/1.5/ CO2/2/ CH4/2/ C2H6/3/ HE/0.7/ LOW/1.35E24 -2.57 1424.85/ TROE/0.7824 271 2755 6570/			
38.	CO+H2(+M)=CH2O(+M)	4.3E7	1.5	7.95914E4
	H2/2/ H2O/6/ AR/0.7/ CO/1.5/ CO2/2/ CH4/2/ C2H6/3/ HE/0.7/ LOW/5.07E27 -3.42 8.43389E4/ TROE/0.932 197 1540 1.03E4/			
39.	CH2O+OH=HCO+H2O	7.82E7	1.63	-1055
40.	CH2O+H=HCO+H2	5.74E7	1.9	2740
41.	CH2O+O=HCO+OH	6.26E9	1.15	2260
42.	CH2O+CH3=HCO+CH4	38.3	3.36	4312
43.	CH2O+HO2=HCO+H2O2	7.1E-3	4.517	6580
44.	HOCH2O=CH2O+OH	2.056E21	-2.336	25730
45.	HOCH2O=HOCHO+H	1E14	0	1.49E4
46.	HOCHO=CO+H2O	2.45E12	0	60470
47.	HOCHO=CO2+H2	2.95E9	0	48520
48.	HOCHO=HCO+OH	3.471E22	-1.542	1.107E5
49.	HOCHO+OH=H2O+CO2+H	2.62E6	2.06	916
50.	HOCHO+OH=H2O+CO+OH	1.85E7	1.51	-962
51.	HOCHO+H=H2+CO2+H	4.24E6	2.1	4868
52.	HOCHO+H=H2+CO+OH	6.03E13	-0.35	2988
53.	HOCHO+CH3=CH4+CO+OH	3.9E-7	5.8	2.2E3
54.	HOCHO+HO2=H2O2+CO+OH	1E12	0	11920
55.	HOCHO+O=CO+OH+OH	1.77E18	-1.9	2975
56.	CH3O(+M)=CH2O+H(+M)	6.8E13	0	2.61672E4
	H2/2/ H2O/6/ CO/1.5/ CO2/2/ CH4/2/ C2H6/3/ LOW/1.867E25 -3 2.43044E4/ TROE/0.9 2.5E3 1.3E3 1E99/			
57.	CH3O+O2=CH2O+HO2	4.38E-19	9.5	-5501
58.	CH3O+CH3=CH2O+CH4	1.2E13	0	0
59.	CH3O+H=CH2O+H2	2E13	0	0

60.	CH3O+HO2=CH2O+H2O2	3.01E11	0	0
61.	CH3+H(+M)=CH4(+M)	1.393E16	-0.534	535.94
	H2/2/ H2O/6/ AR/0.7/ CO/1.5/ CO2/2/ CH4/2/ C2H6/3/ HE/0.7/ LOW/2.62E33 -4.76 2439.74/ TROE/0.783 74 2941 6964/			
62.	CH4+H=CH3+H2	6.14E5	2.5	9587
63.	CH4+OH=CH3+H2O	5.83E4	2.6	2190
64.	CH4+O=CH3+OH	1.02E9	1.5	8.6E3
65.	CH4+HO2=CH3+H2O2	11.3	3.74	21010
66.	CH4+CH2=CH3+CH3	2.46E6	2	8270
67.	CH3+OH=CH2O+H2	8E9	0.5	-1755
68.	CH3+OH=CH2(S)+H2O	4.508E17	-1.34	1417
69.	CH3+OH=CH3O+H	6.943E7	1.343	1.12E4
70.	CH3+OH=CH2+H2O	5.6E7	1.6	5420
71.	CH3+HO2=CH3O+OH	1E12	0.269	-687.5
72.	CH3+HO2=CH4+O2	1.16E5	2.23	-3022
73.	CH3+O=CH2O+H	5.54E13	5E-2	-136
74.	CH3+O2=CH3O+O	7.546E12	0	28320
75.	CH3+O2=CH2O+OH	2.641	3.283	8105
76.	CH3+O2(+M)=CH3O2(+M)	1.006E8	1.63	0
	LOW/3.816E31 -4.89 3431.63/ TROE/4.5E-2 880.1 2.5E9 1.786E9/			
77.	CH3O2+CH3=CH3O+CH3O	5.08E12	0	-1411
78.	CH3O2+CH3O2=O2+CH3O+CH3O	1.4E16	-1.61	1860
79.	CH3O2+H=CH3O+OH	9.6E13	0	0
80.	CH3O2+O=CH3O+O2	3.6E13	0	0
81.	CH2(S)=CH2	1E13	0	0
82.	CH2(S)+CH4=CH3+CH3	1.6E13	0	-5.7E2
83.	CH2(S)+O2=CO+OH+H	7E13	0	0
84.	CH2(S)+H2=CH3+H	7E13	0	0
85.	CH2(S)+H=CH2+H	3E13	0	0
86.	CH2(S)+O=CO+H+H	3E13	0	0
87.	CH2(S)+OH=CH2O+H	3E13	0	0
88.	CH2(S)+CO2=CH2O+CO	3E12	0	0
89.	CH2+H(+M)=CH3(+M)	2.5E16	-0.8	8
	H2/2/ H2O/6/ AR/0.7/ CO/1.5/ CO2/2/ CH4/2/ C2H6/3/ HE/0.7/ LOW/3.2E27 -3.14 1229.87/ TROE/0.68 78 1995 5590/			
90.	CH2+O2=CH2O+O	2.4E12	0	1.5E3
91.	CH2+O2=CO2+H+H	5.8E12	0	1.5E3
92.	CH2+O2=CO+OH+H	5E12	0	1.5E3
93.	CH2+O=CO+H+H	5E13	0	0
94.	2CH3(+M)=C2H6(+M)	9.214E16	-1.17	635.73
	H2/2/ H2O/6/ AR/0.7/ CO/1.5/ CO2/2/ CH4/2/ C2H6/3/ HE/0.7/ LOW/1.135E36 -5.25 1704.82/ TROE/0.405 1120 69.6 1E10/			
95.	C2H5+H(+M)=C2H6(+M)	5.21E17	-0.99	1579.83
	H2/2/ H2O/6/ AR/0.7/ CO/1.5/ CO2/2/ CH4/2/ C2H6/3/ HE/0.7/ LOW/1.99E41 -7.08 6684.27/ TROE/0.842 125 2219 6882/			

96.	$C_2H_6+H=C_2H_5+H_2$	1.15E8	1.9	7530
97.	$C_2H_6+O=C_2H_5+OH$	3.55E6	2.4	5830
98.	$C_2H_6+OH=C_2H_5+H_2O$	1.48E7	1.9	950
99.	$C_2H_6+O_2=C_2H_5+HO_2$	6.03E13	0	51870
100.	$C_2H_6+CH_3=C_2H_5+CH_4$	1.51E-7	6	6047
101.	$C_2H_6+HO_2=C_2H_5+H_2O_2$	34.6	3.61	16920
102.	$CH_2(S)+C_2H_6=CH_3+C_2H_5$	1.2E14	0	0
103.	$C_2H_4+H(+M)=C_2H_5(+M)$	1.081E12	0.454	1821.8
	H2/2/ H2O/6/ AR/0.7/ CO/1.5/ CO2/2/ CH4/2/ C2H6/3/ HE/0.7/ LOW/1.2E42 -7.62 6969.24/ TROE/0.975 210 984 4374/			
104.	$C_2H_5+C_2H_3=C_2H_4+C_2H_4$	6.859E11	0.11	-4.3E3
105.	$CH_3+C_2H_5=CH_4+C_2H_4$	1.18E4	2.45	-2921
106.	$C_2H_5+H=CH_3+CH_3$	9.69E13	0	220
107.	$C_2H_5+H=C_2H_4+H_2$	2E12	0	0
108.	$C_2H_5+O_2=C_2H_4+HO_2$	7.561E14	-1.01	4749
109.	$C_2H_5+O_2=C_2H_4+HO_2$	0.43	3.88	13620
110.	$C_2H_3+H(+M)=C_2H_4(+M)$	1.36E14	0.173	659.93
	H2/2/ H2O/6/ AR/0.7/ CO/1.5/ CO2/2/ CH4/2/ C2H6/3/ HE/0.7/ LOW/1.4E30 -3.86 3319.64/ TROE/0.782 207.5 2663 6095/			
111.	$C_2H_4+H=C_2H_3+H_2$	5.07E7	1.93	12950
112.	$C_2H_4+O=CH_3+HCO$	8.564E6	1.88	183
113.	$C_2H_4+O=CH_2CHO+H$	4.986E6	1.88	183
114.	$C_2H_4+OH=C_2H_3+H_2O$	2.09E6	2.01	1160
115.	$C_2H_4+CH_3=C_2H_3+CH_4$	6.62	3.7	9.5E3
116.	$C_2H_4+O_2=C_2H_3+HO_2$	4E13	0	5.82E4
117.	$CH_2(S)+CH_3=C_2H_4+H$	2E13	0	0
118.	$C_2H_3+O_2=CH_2O+HCO$	1.7E29	-5.312	6.5E3
119.	$C_2H_3+O_2=CH_2CHO+O$	5.5E14	-0.611	5260

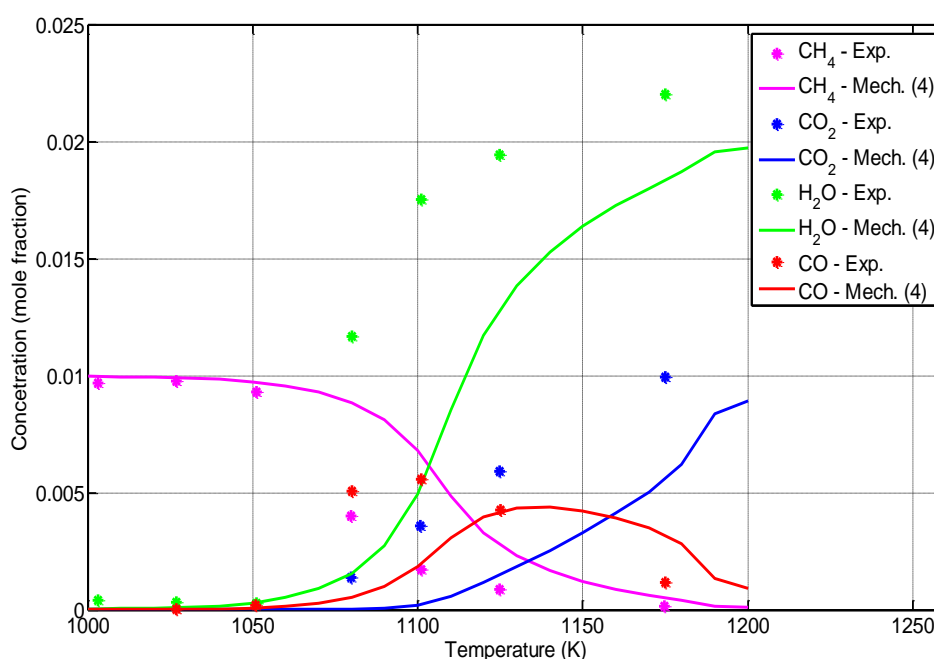
## Παράρτημα II: Αποτελέσματα με χρήση του μηχανισμού Skeletal NUIG-NGM

Στα παρακάτω διαγράμματα αποτυπώνεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων του τελικού σκελετικού μηχανισμού Skeletal NUIG-NGM με τα αντίστοιχα του λεπτομερούς μηχανισμού NUIG-NGM και με τα πειραματικά δεδομένα. Στις εντός των διαγραμμάτων λεζάντες, οι μηχανισμοί αναφέρονται με τη συμβολική ονομασία που φαίνεται στον Πίνακα 27:

Ονομασία μηχανισμού	Συμβολική ονομασία μηχανισμού στις λεζάντες εντός των διαγραμμάτων
NUIG-NGM	Mech. (2)
Skeletal NUIG-NGM	Mech. (4)

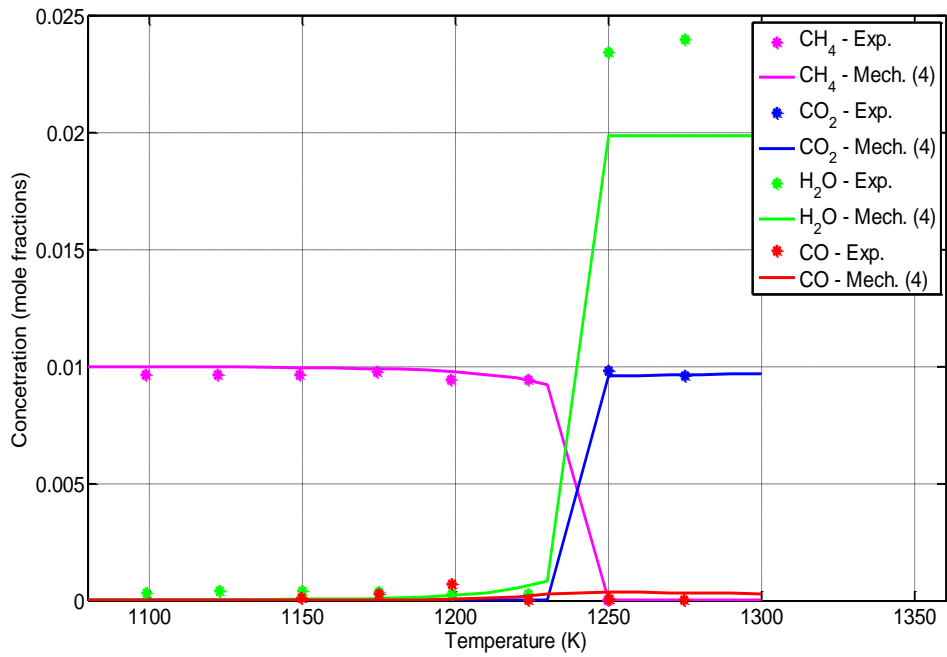
Πίνακας 27: Συμβολική ονομασία μηχανισμών χημικής κινητικής

### Προφίλ συγκεντρώσεων ως προς την θερμοκρασία

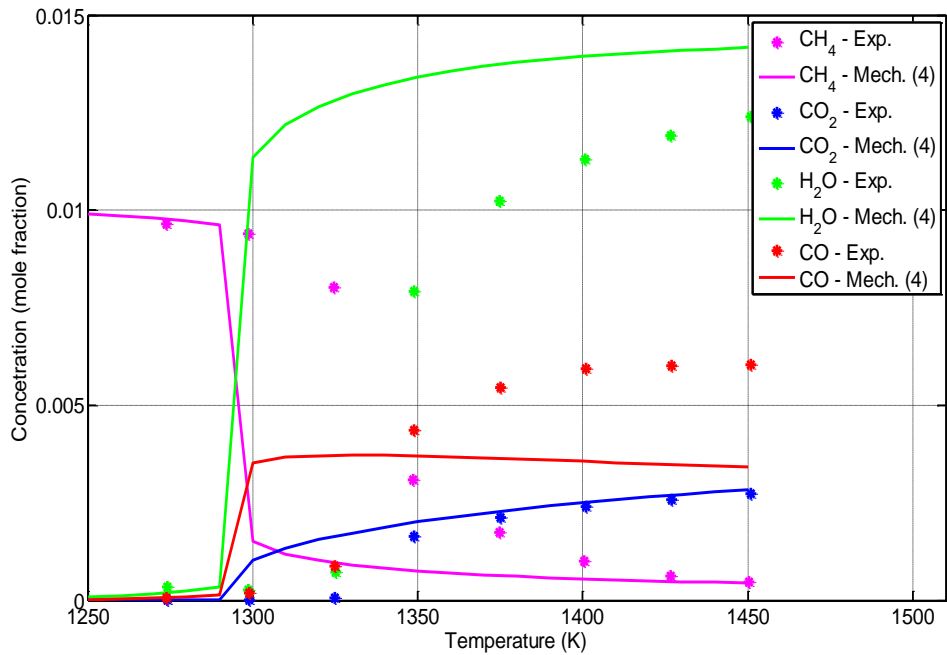


Διάγραμμα 81: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.1, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό Skeletal NUIG-NGM.

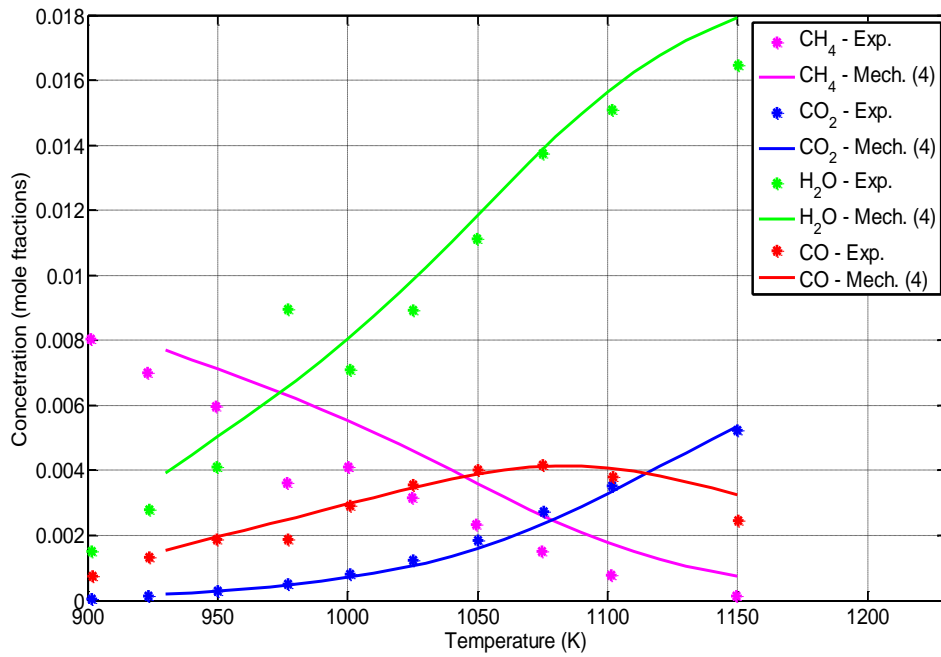




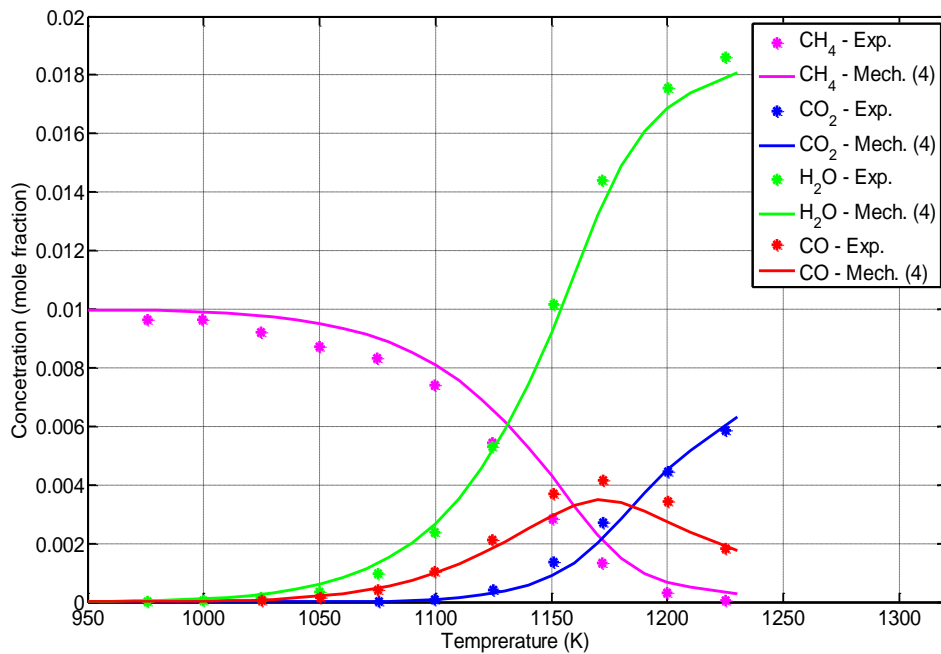
Διάγραμμα 82: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.6, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό Skeletal NUIG-NGM.



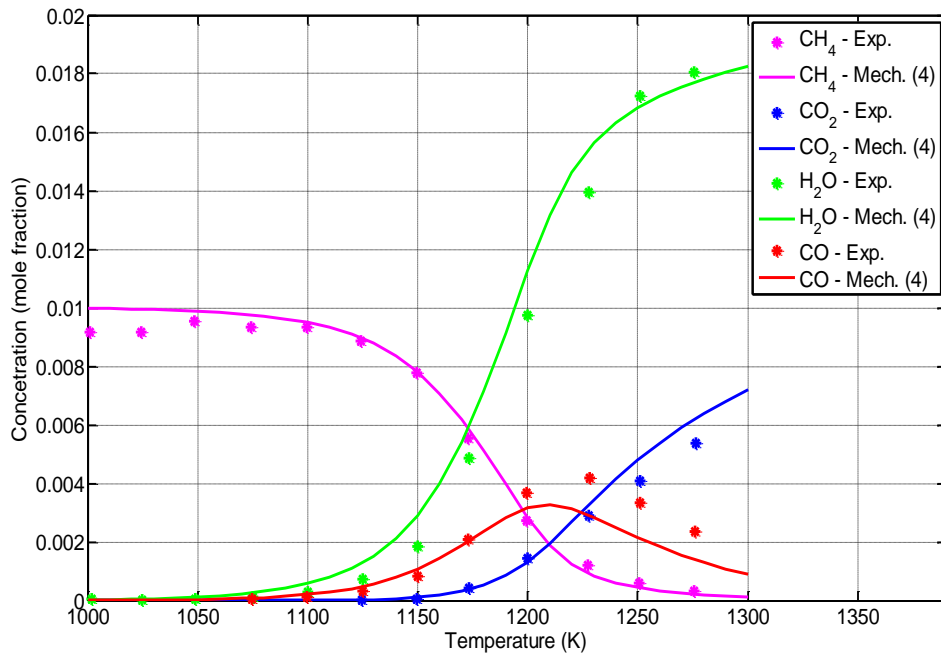
Διάγραμμα 83: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=1.5, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό Skeletal NUIG-NGM.



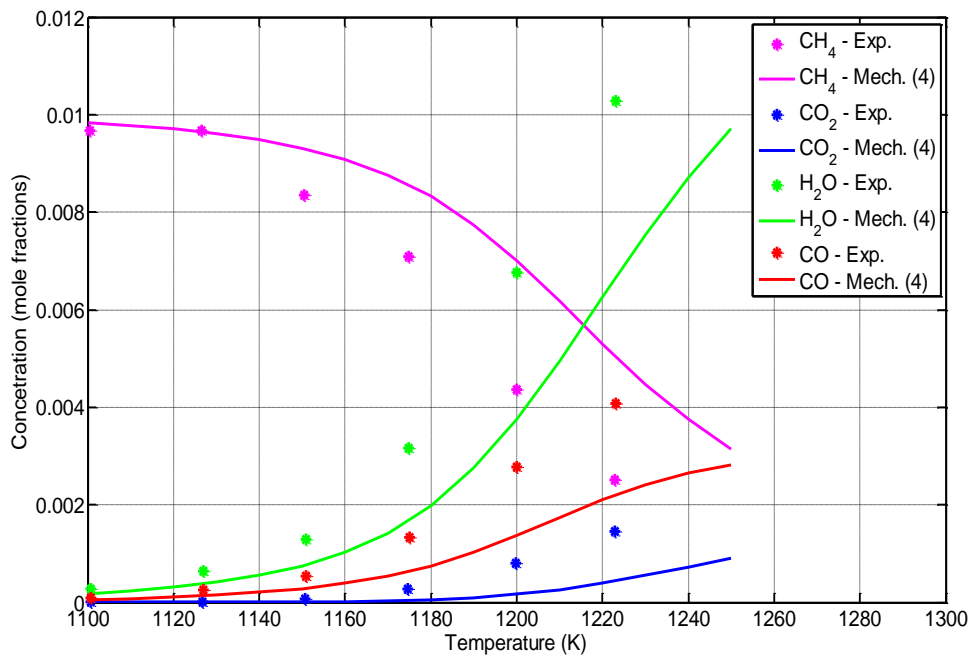
Διάγραμμα 84: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=10 atm και Φ=0.1, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό Skeletal NUIG-NGM.



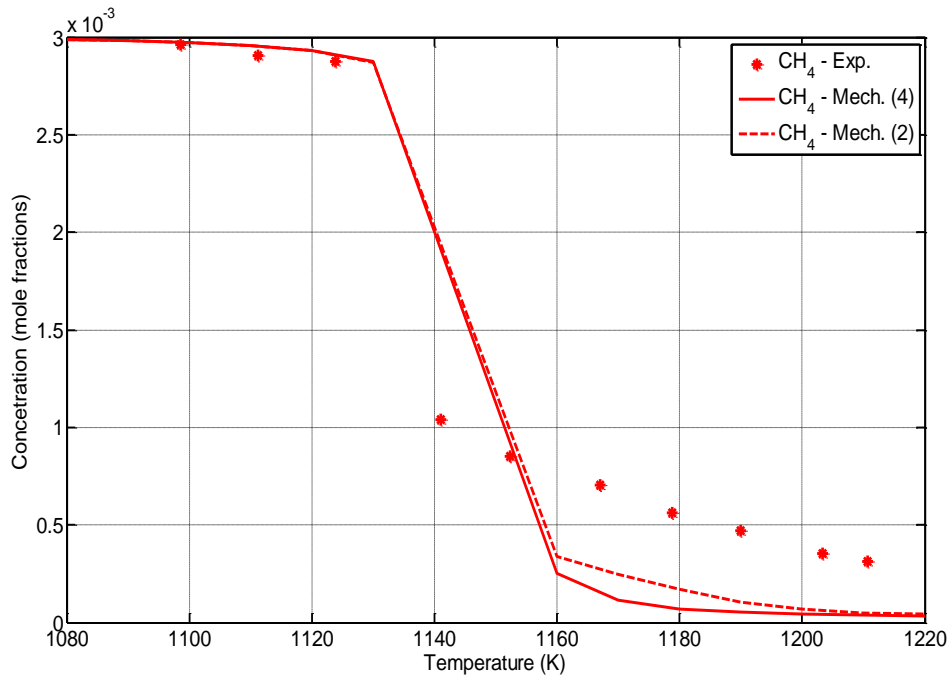
Διάγραμμα 85: Προφίλ συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=10 atm και Φ=0.6, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό Skeletal NUIG-NGM.



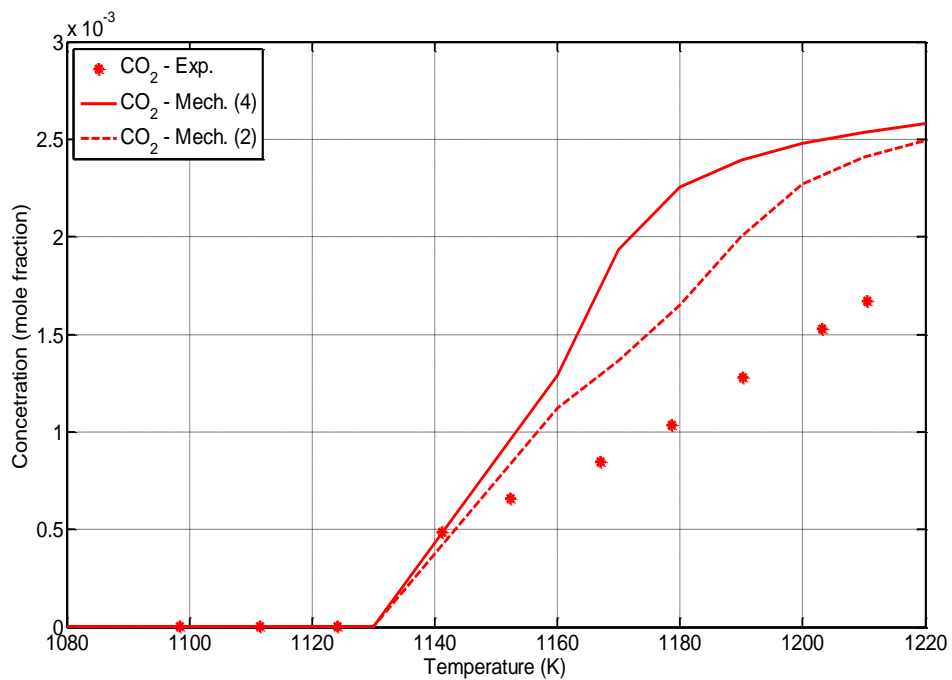
Διάγραμμα 86: Προφίλ συγκεντρώσεων (mole fraction) των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=10 atm και Φ=1.0, όπως προκύπτουν χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό Skeletal NUIG-NGM.



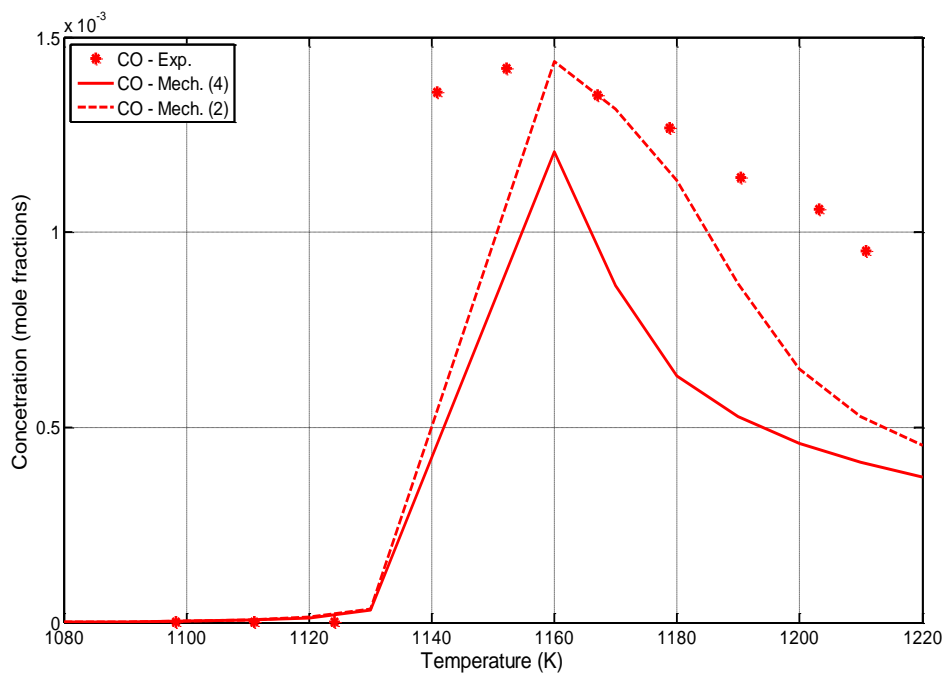
Διάγραμμα 87: Προφίλ συγκεντρώσεων (mole fraction) των χημικών ενώσεων CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=10 atm και Φ=1.5, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό Skeletal NUIG-NGM.



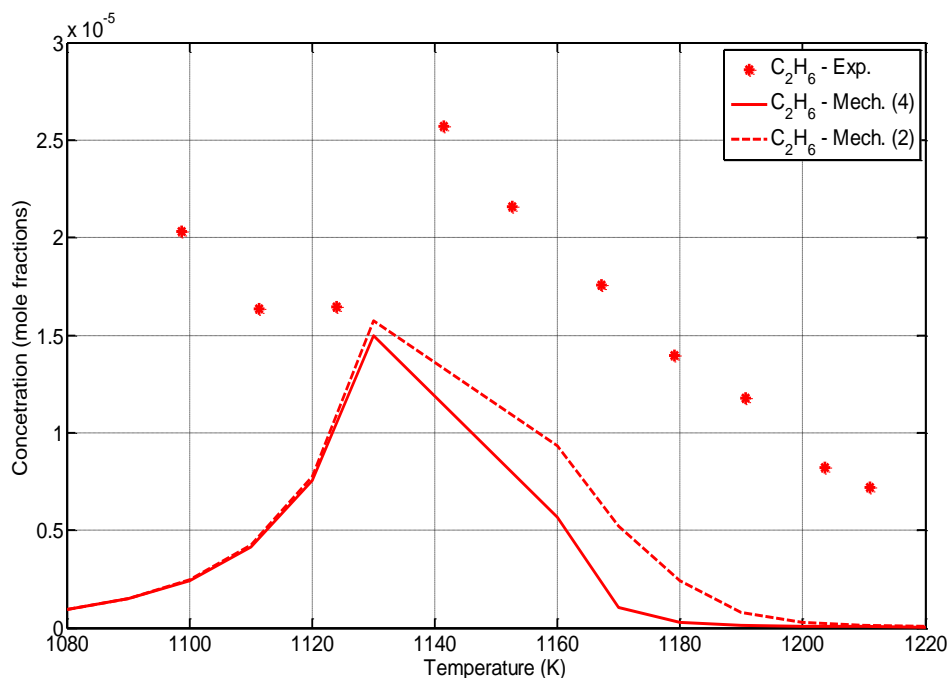
Διάγραμμα 88: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης CH<sub>4</sub> ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.1, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



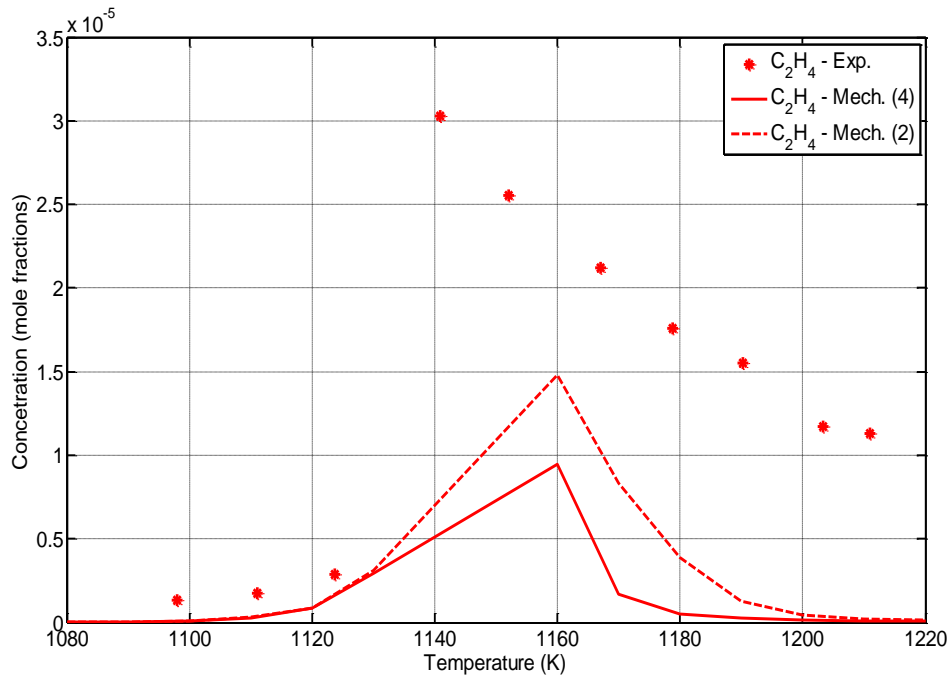
Διάγραμμα 89: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης CO<sub>2</sub> ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.1, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



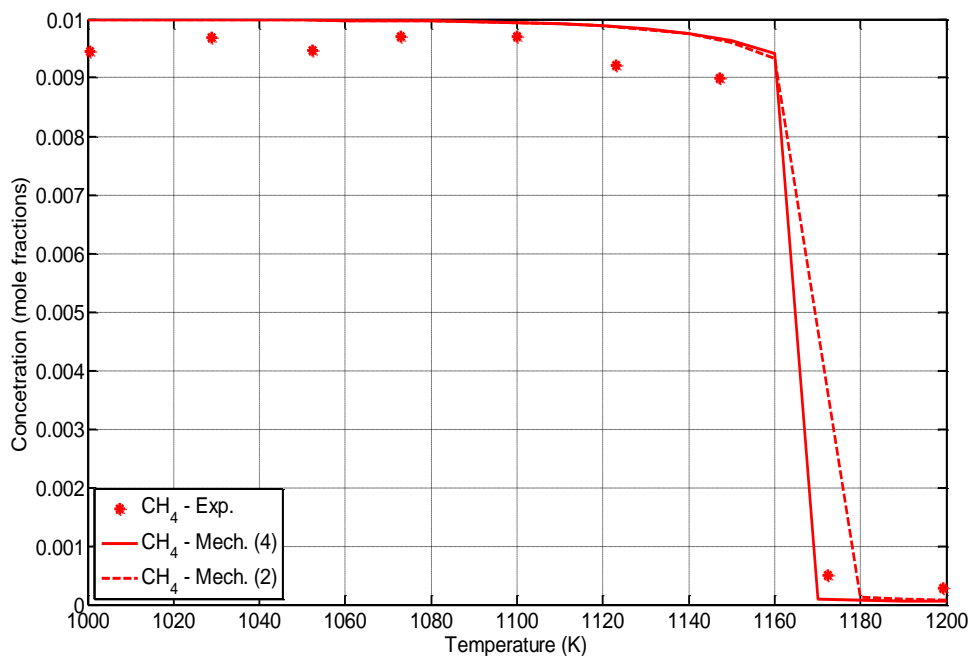
Διάγραμμα 90: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=1 \text{ atm}$  και  $\Phi=0.1$ , χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



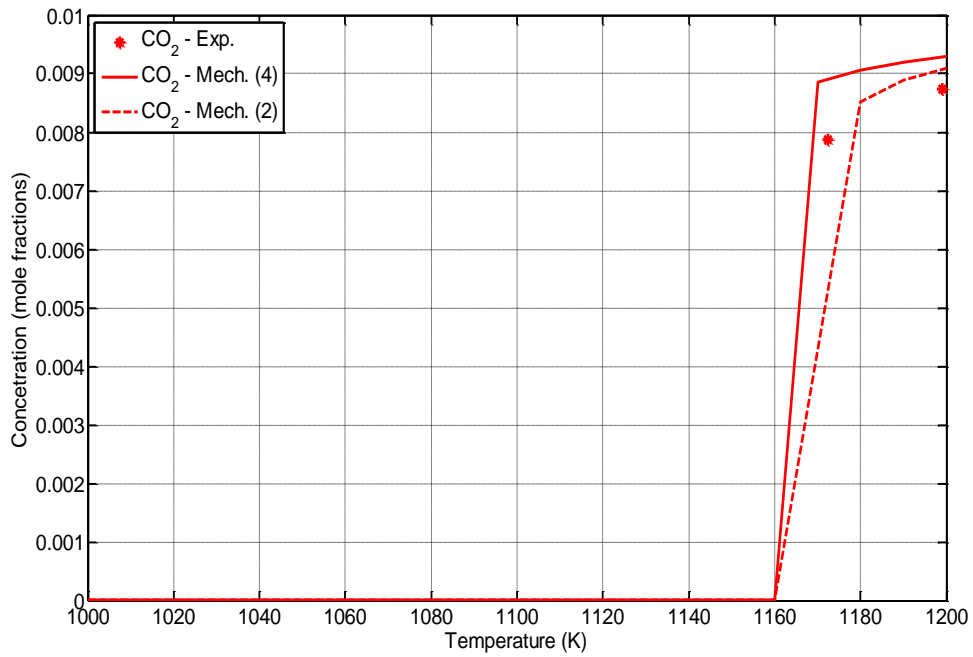
Διάγραμμα 91: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης  $\text{C}_2\text{H}_6$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=1 \text{ atm}$  και  $\Phi=0.1$ , χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



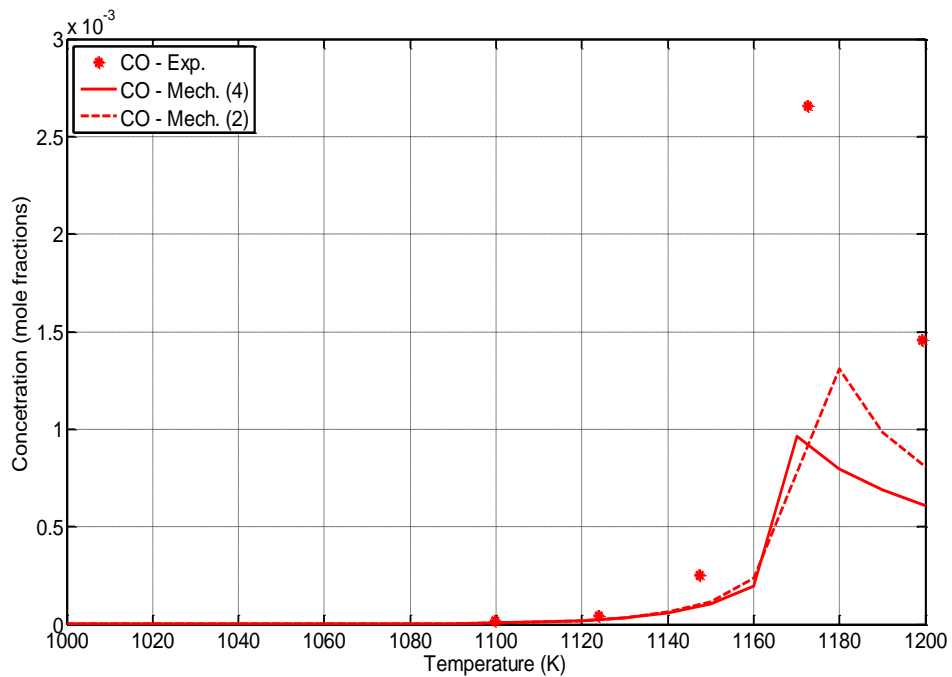
Διάγραμμα 92: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.1, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



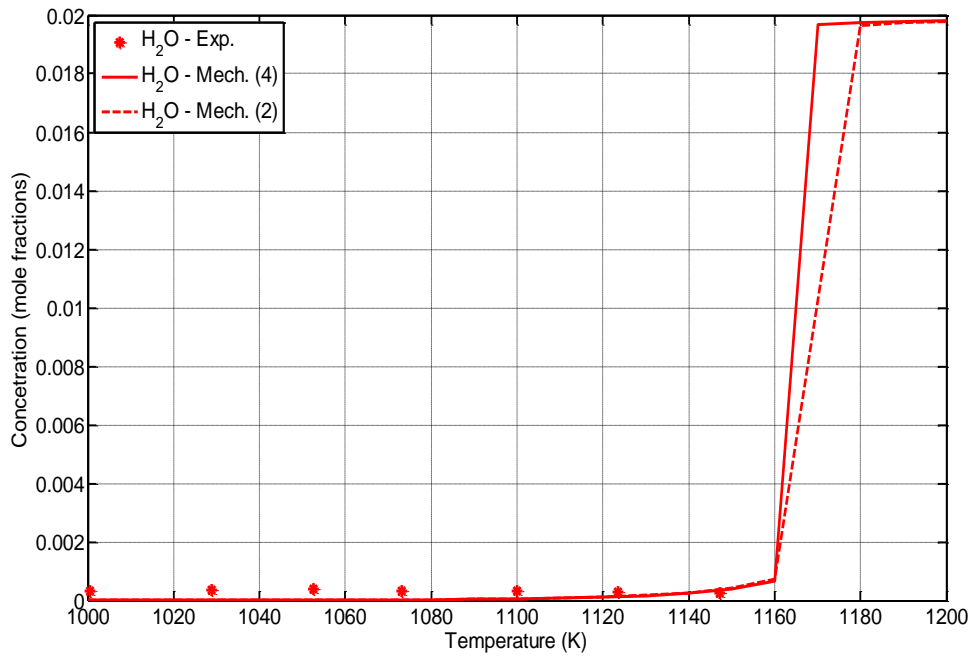
Διάγραμμα 93: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης CH<sub>4</sub> ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.3, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



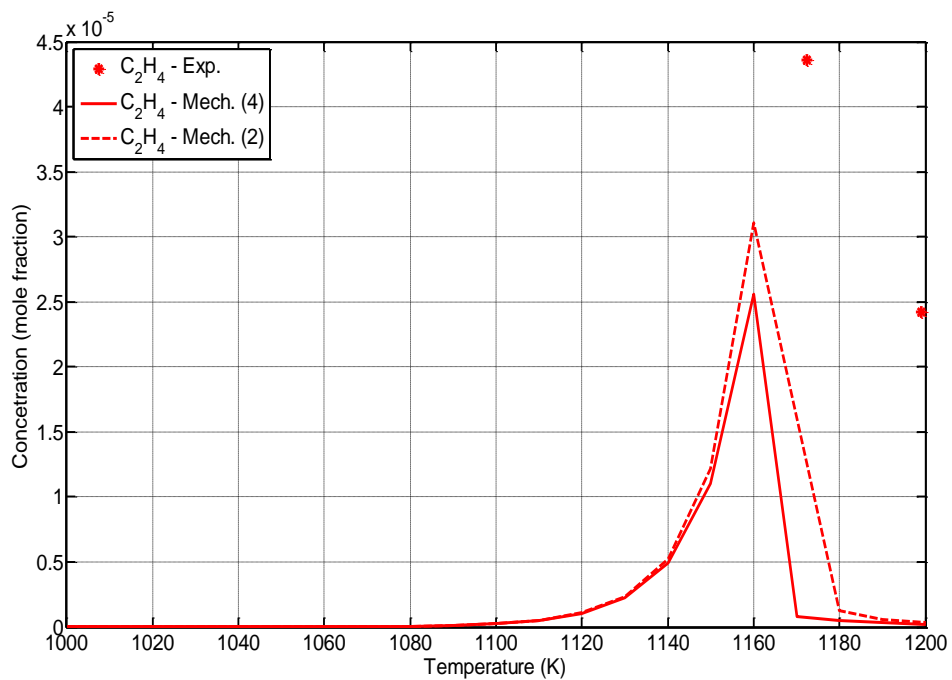
Διάγραμμα 94: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης CO<sub>2</sub> ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.3, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



Διάγραμμα 95: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.3, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.

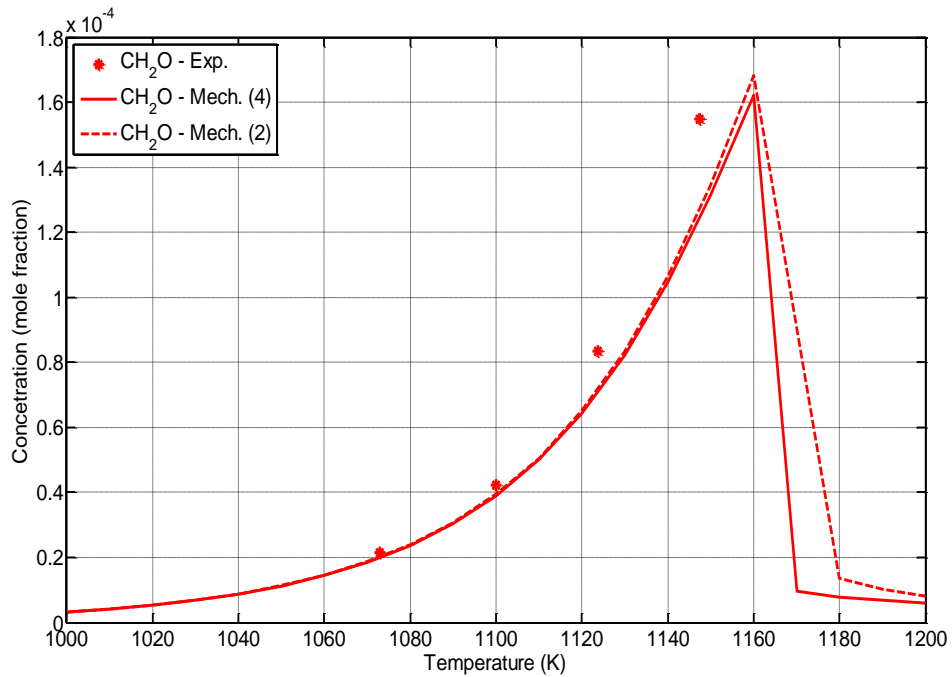


Διάγραμμα 96: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης H<sub>2</sub>O ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.3, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.

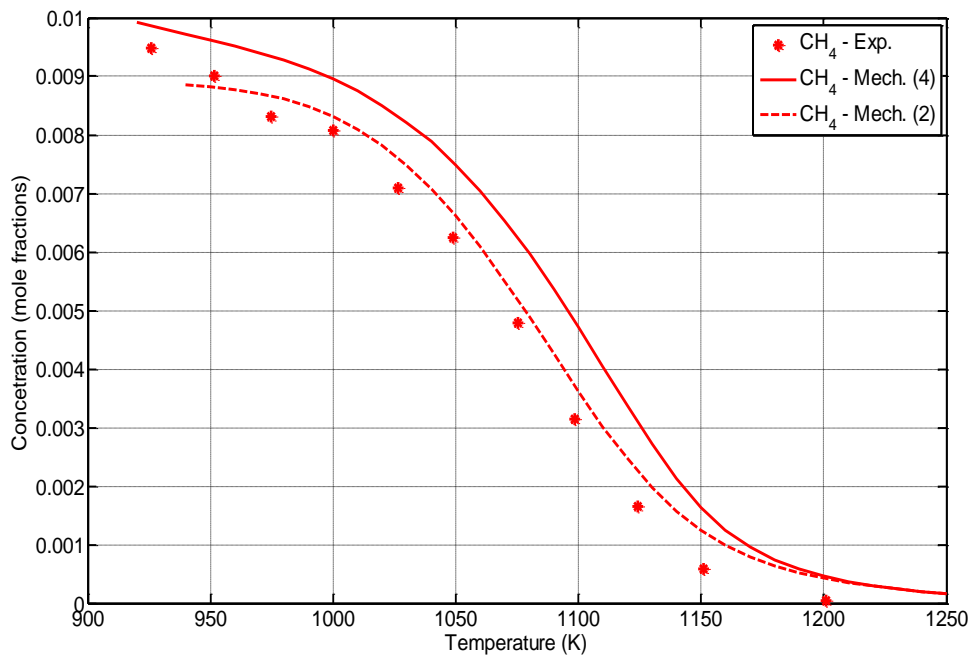


Διάγραμμα 97: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.3, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.

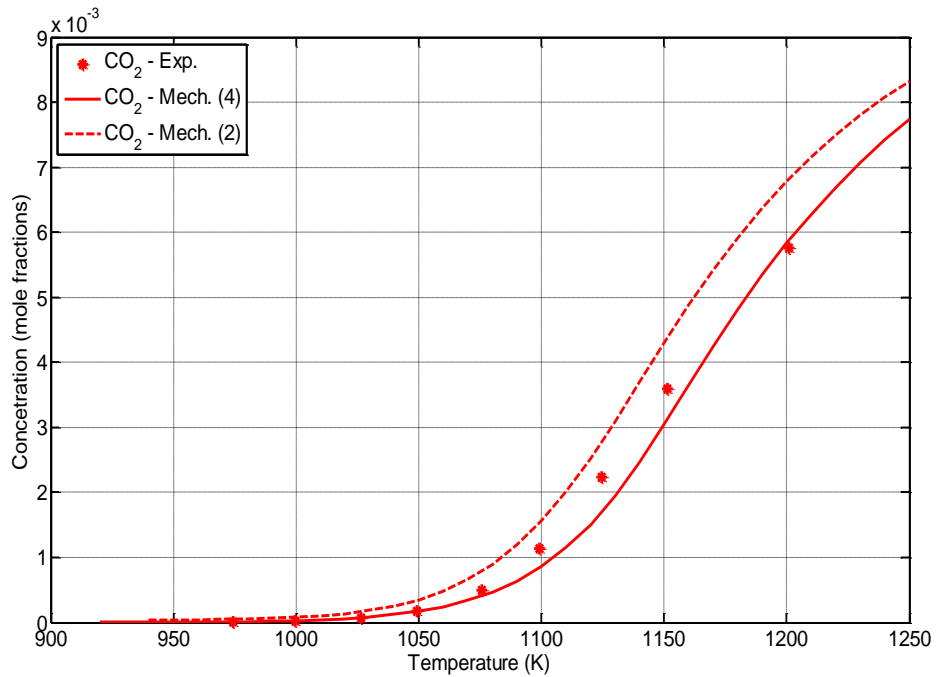




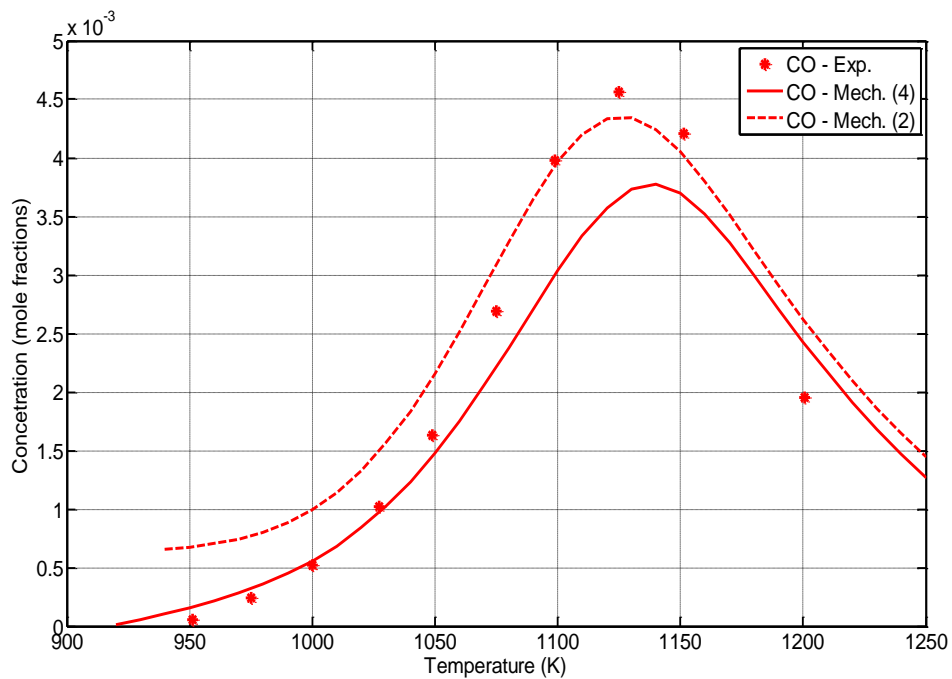
Διάγραμμα 98: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης CH<sub>2</sub>O ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=1 atm και Φ=0.3, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



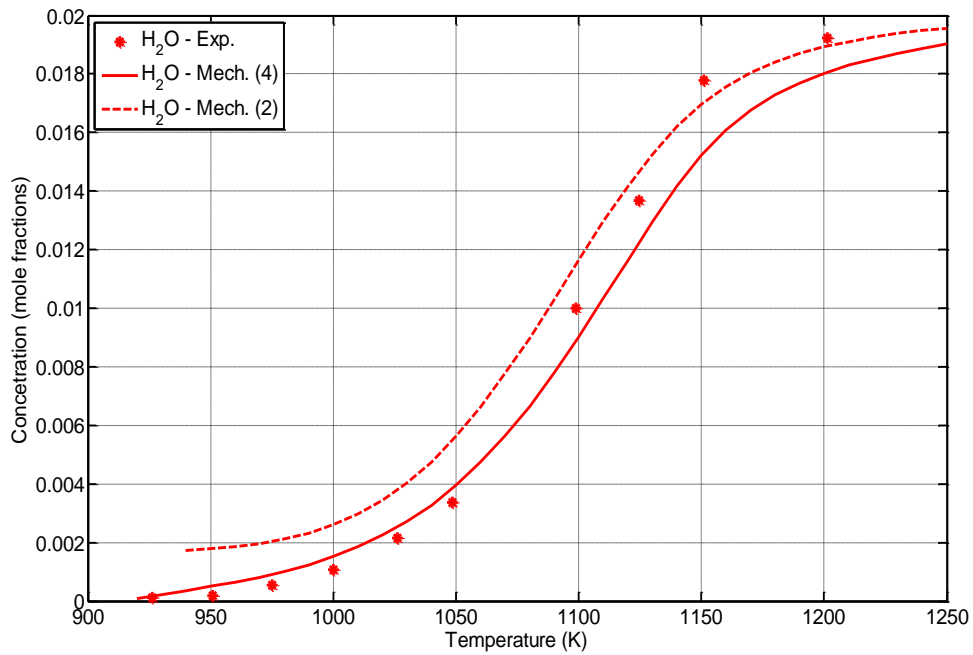
Διάγραμμα 99: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης CH<sub>4</sub> ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=10 atm και Φ=0.3, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



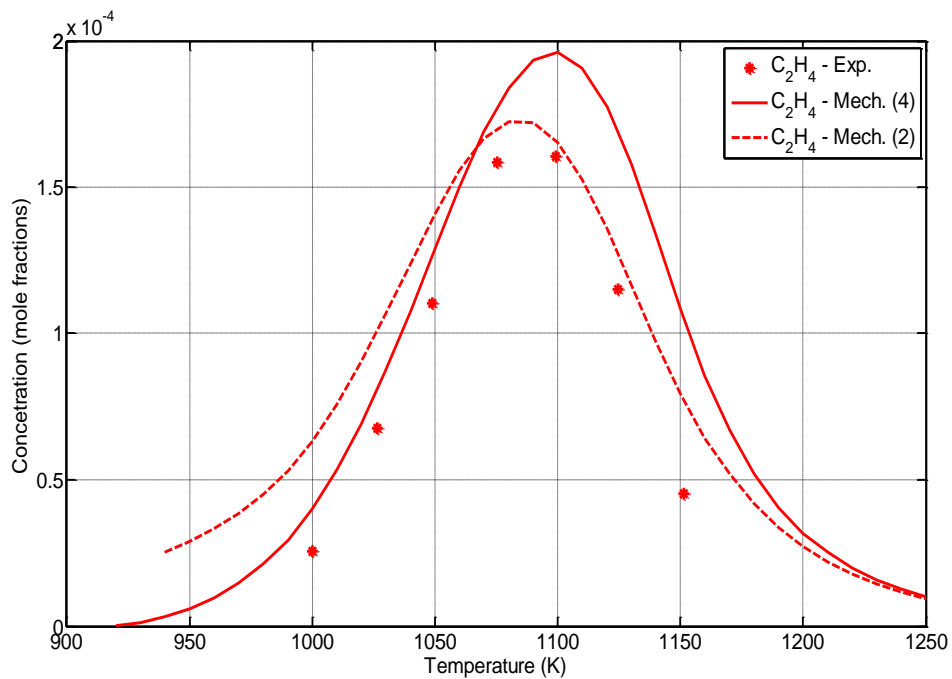
Διάγραμμα 100: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης CO<sub>2</sub> ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=10 atm και Φ=0.3, χρησιμοποιώντας τους Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



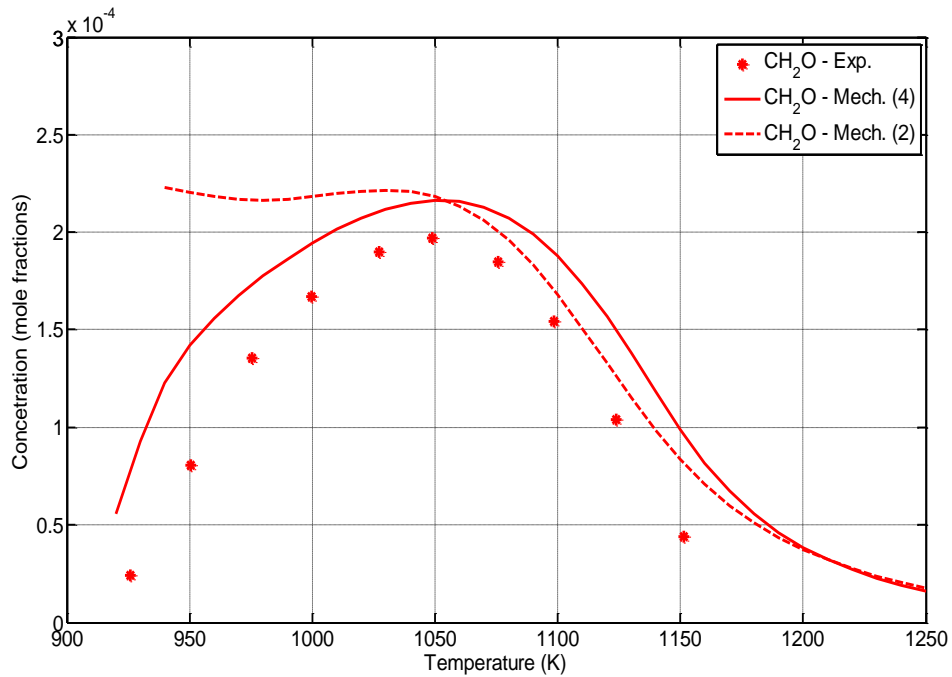
Διάγραμμα 101: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης CO ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=10 atm και Φ=0.3, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



Διάγραμμα 102: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης H<sub>2</sub>O ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=10 atm και Φ=0.3, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.

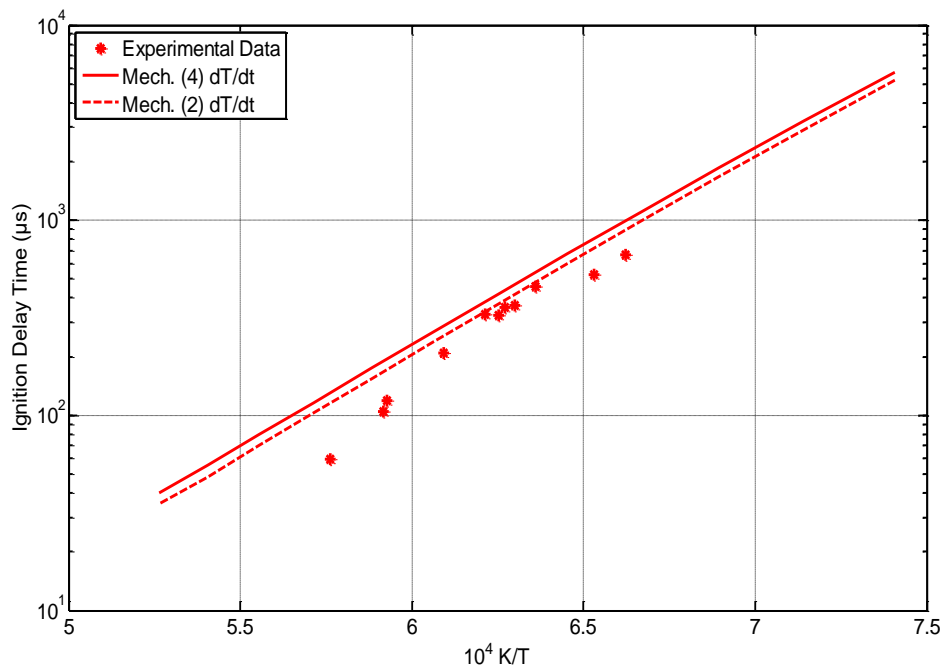


Διάγραμμα 103: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου (CH<sub>4</sub>) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=10 atm και Φ=0.3, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.

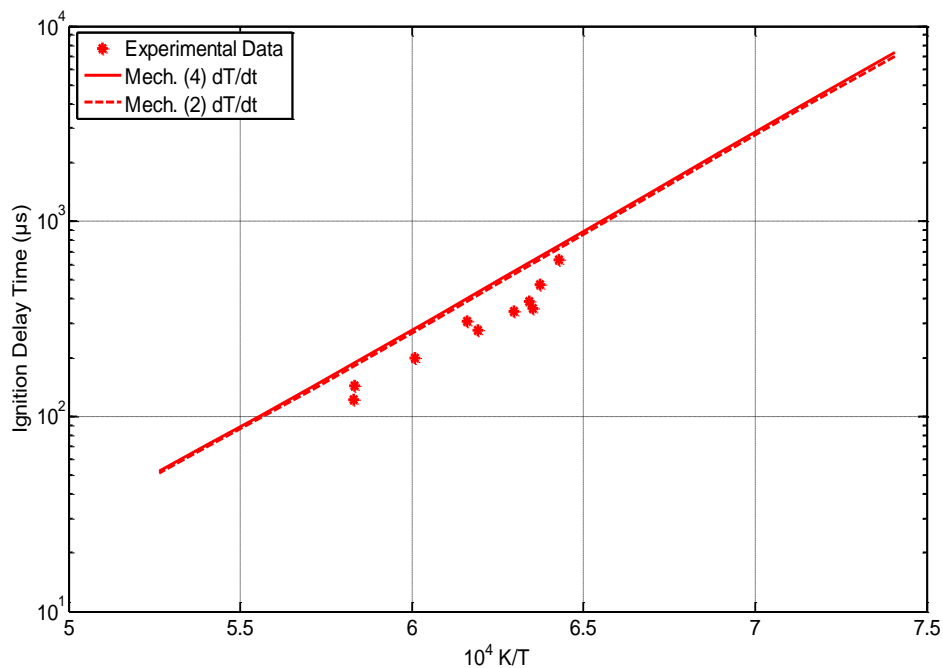


Διάγραμμα 104: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ενώσης  $\text{CH}_2\text{O}$  ως προς τη θερμοκρασία (K) για καύση μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=0.3$ , χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.

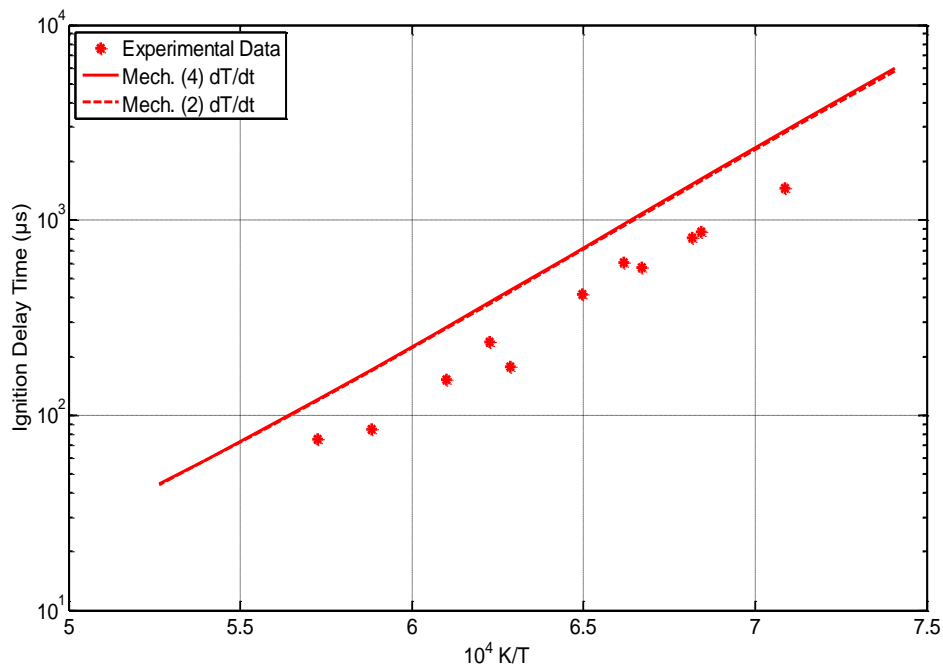
### Χρόνος καθυστέρησης έναυσης



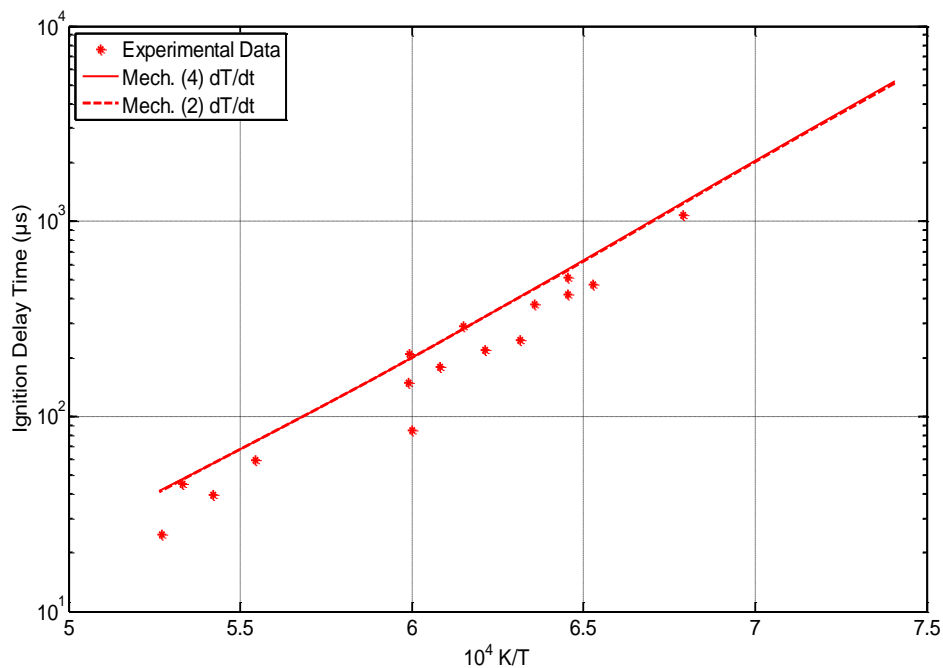
Διάγραμμα 105: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=5.0$  και  $P=3.92$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



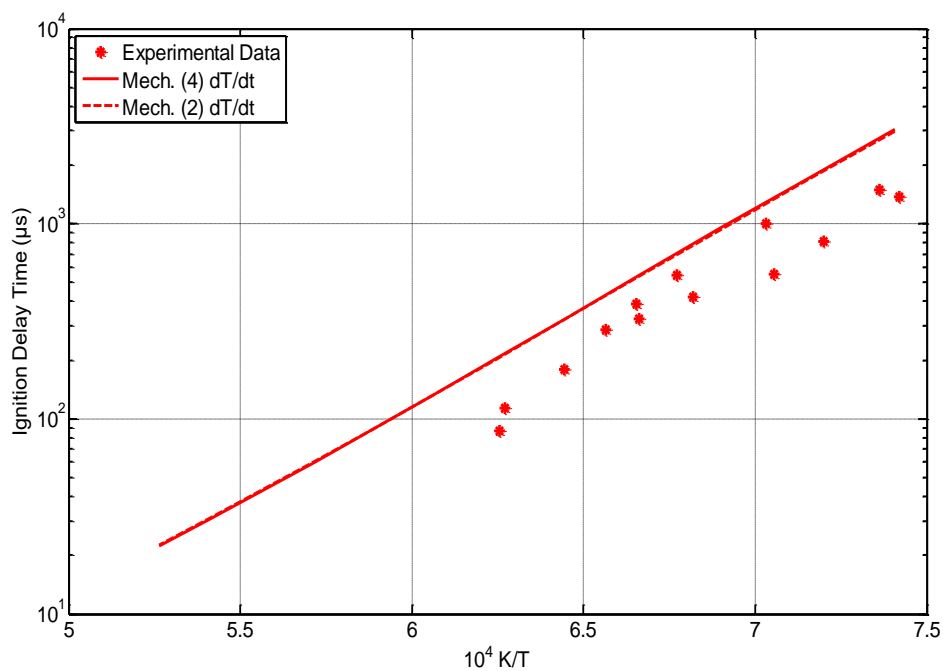
Διάγραμμα 106: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=2.0$  και  $P=1.82$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



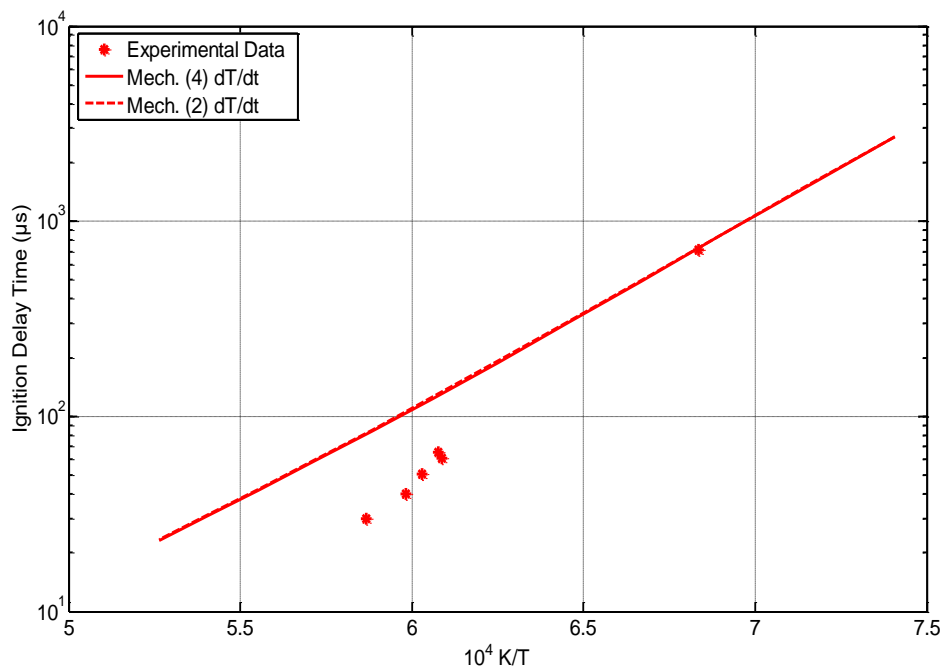
Διάγραμμα 107: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=1.0$  και  $P=1.93$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



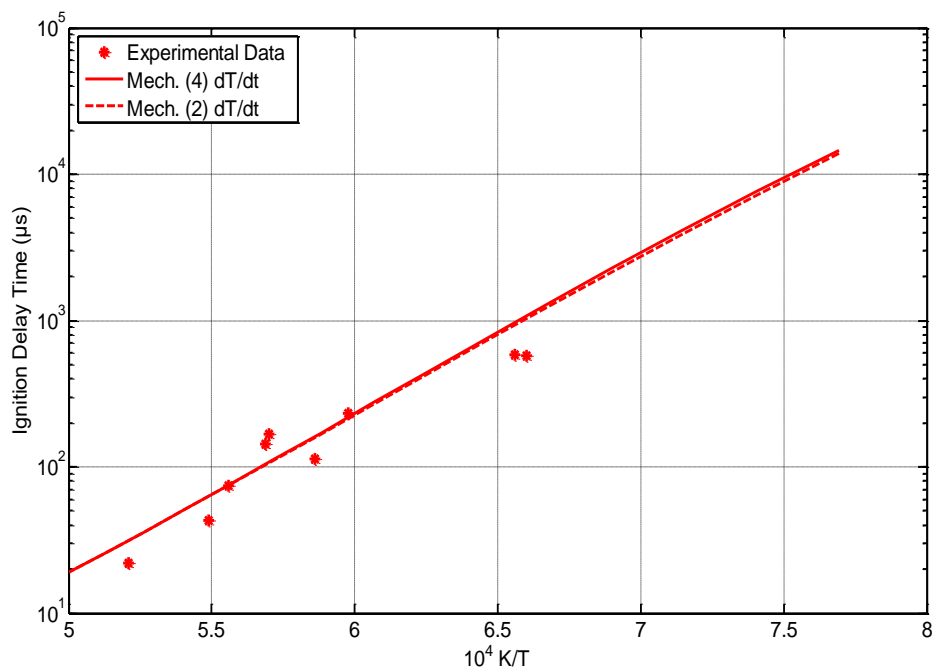
Διάγραμμα 108: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=0.5$  και  $P=1.97$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



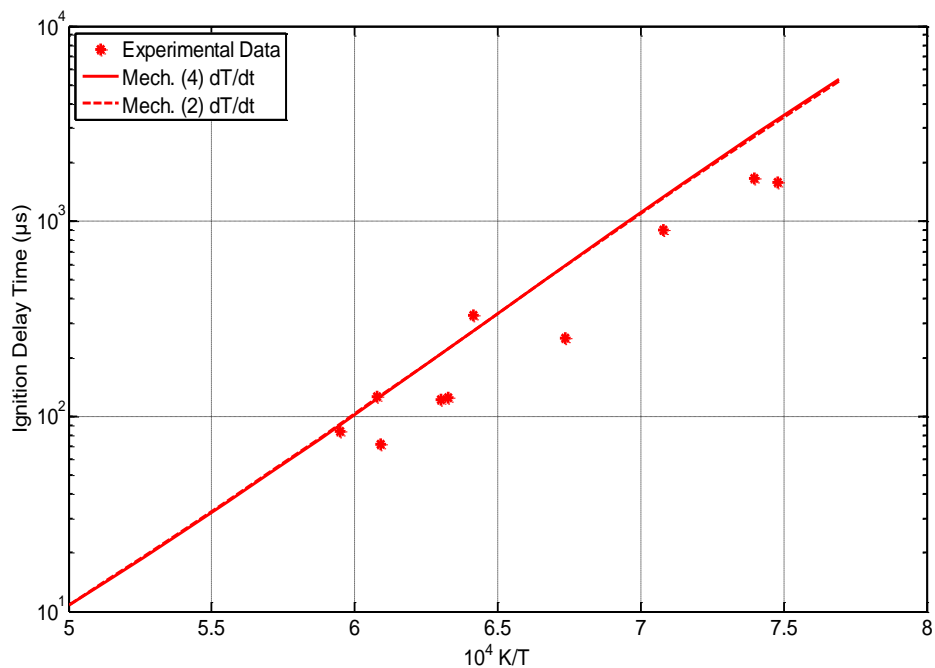
Διάγραμμα 109: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=0.5$  και  $P=3.9$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



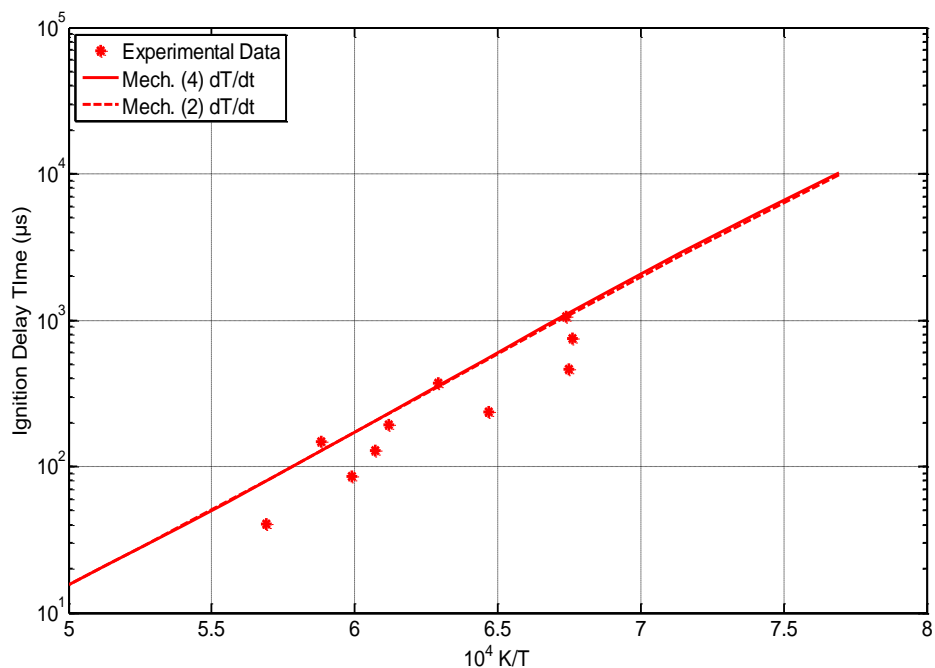
Διάγραμμα 110: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=0.2$  και  $P=3.7$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 111: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=1.0$  και  $P=6.24$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

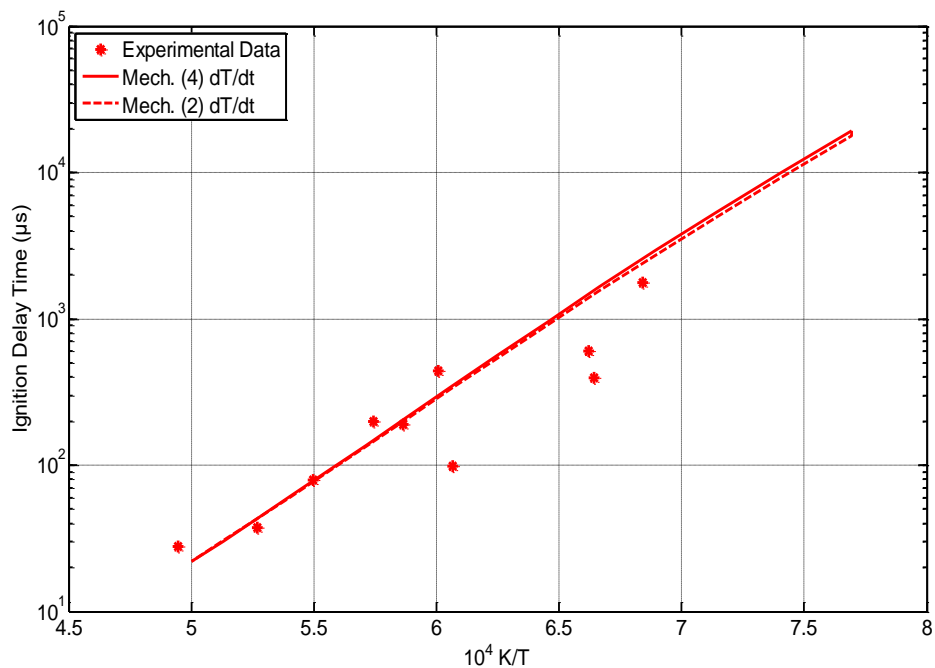


Διάγραμμα 112: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=0.45$  και  $P=5.7$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

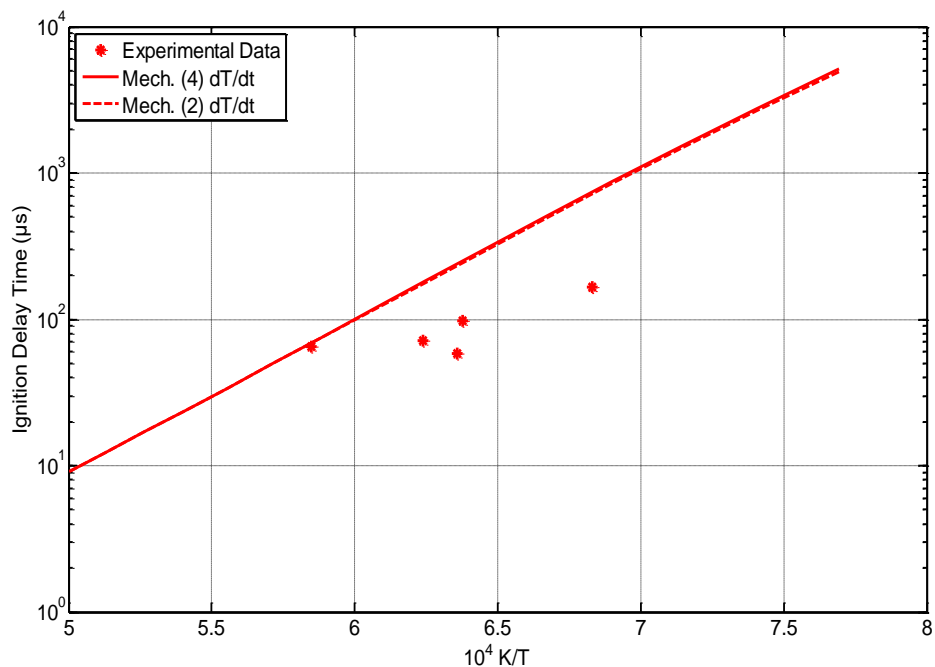


Διάγραμμα 113: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=0.75$  και  $P=5.88$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

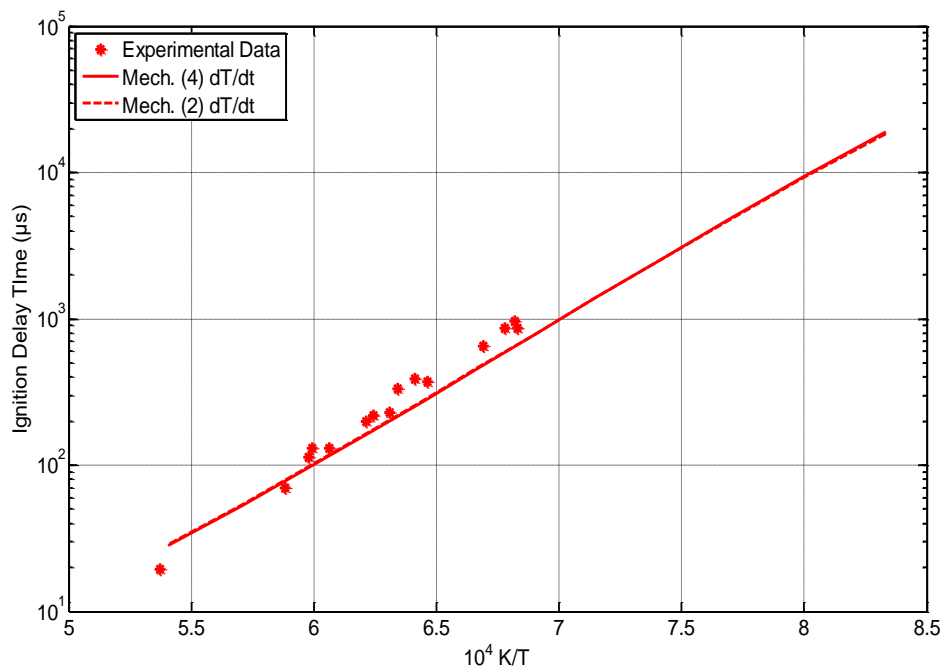




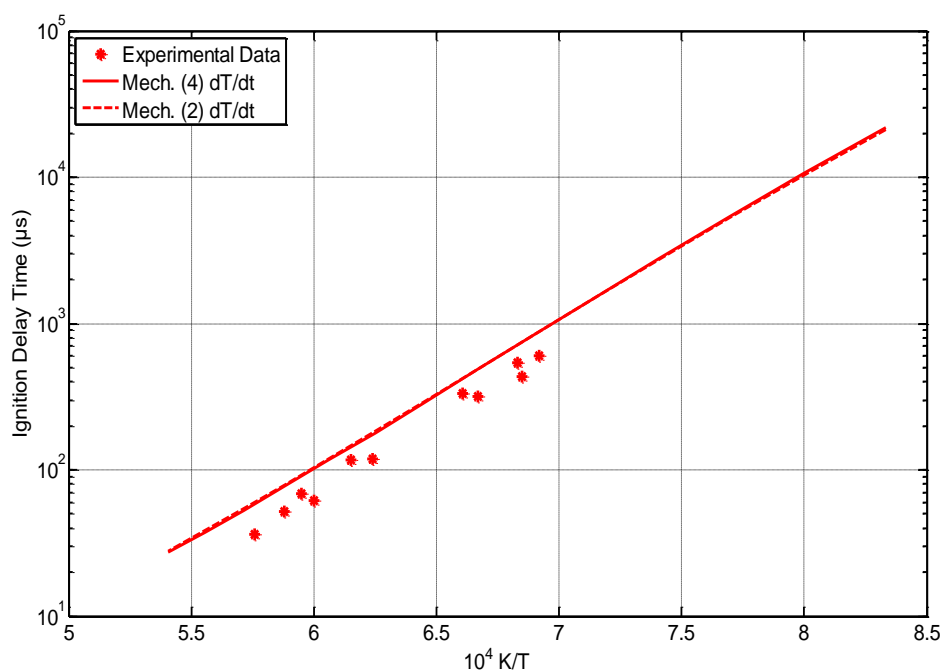
Διάγραμμα 114: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=1.25$  και  $P=6.71$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



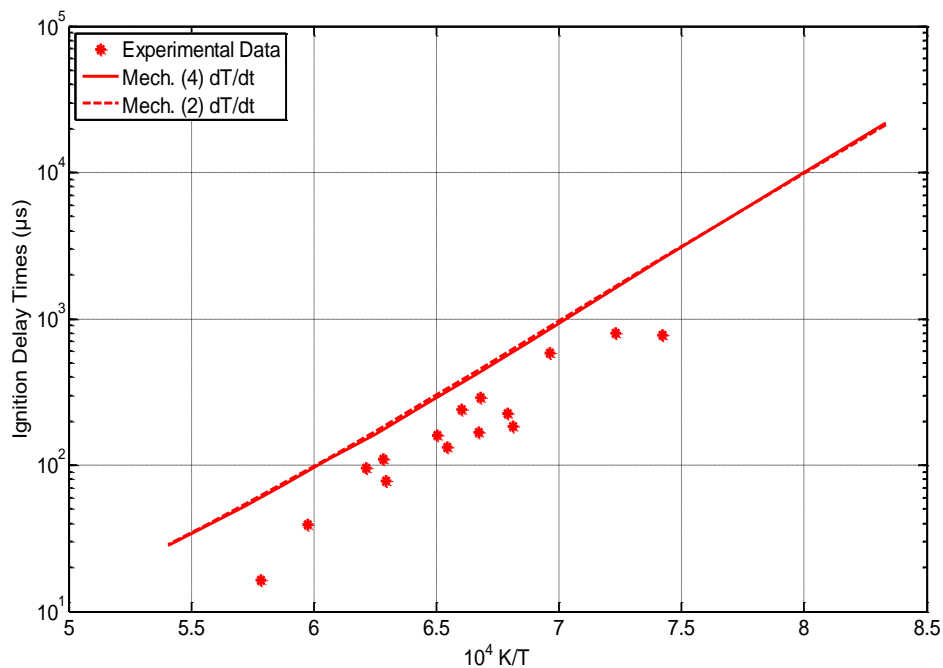
Διάγραμμα 115: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=1.0$  και  $P=9.22$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



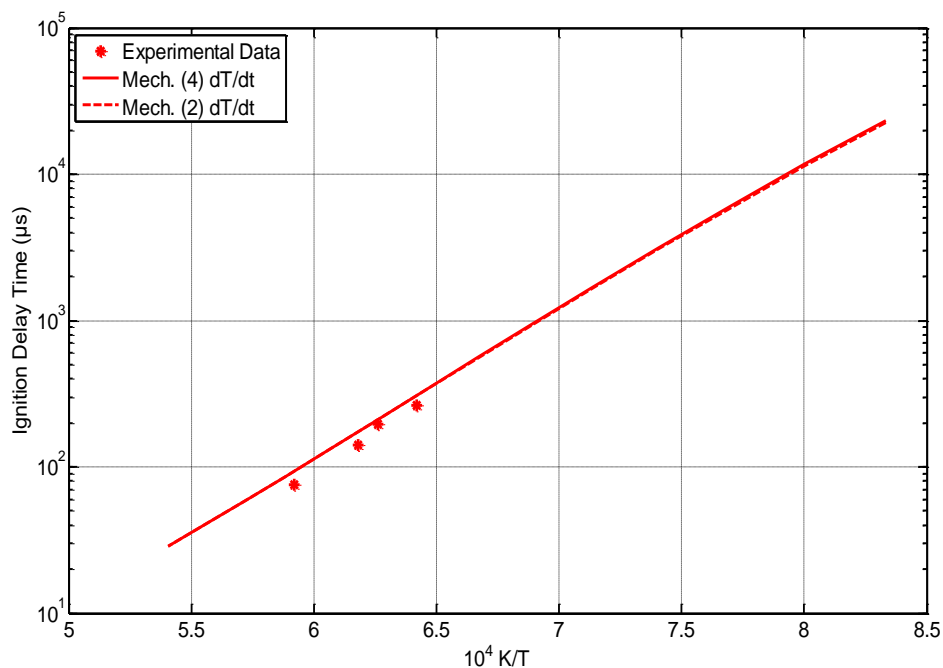
Διάγραμμα 116: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=0.2$  και  $P=4.0$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



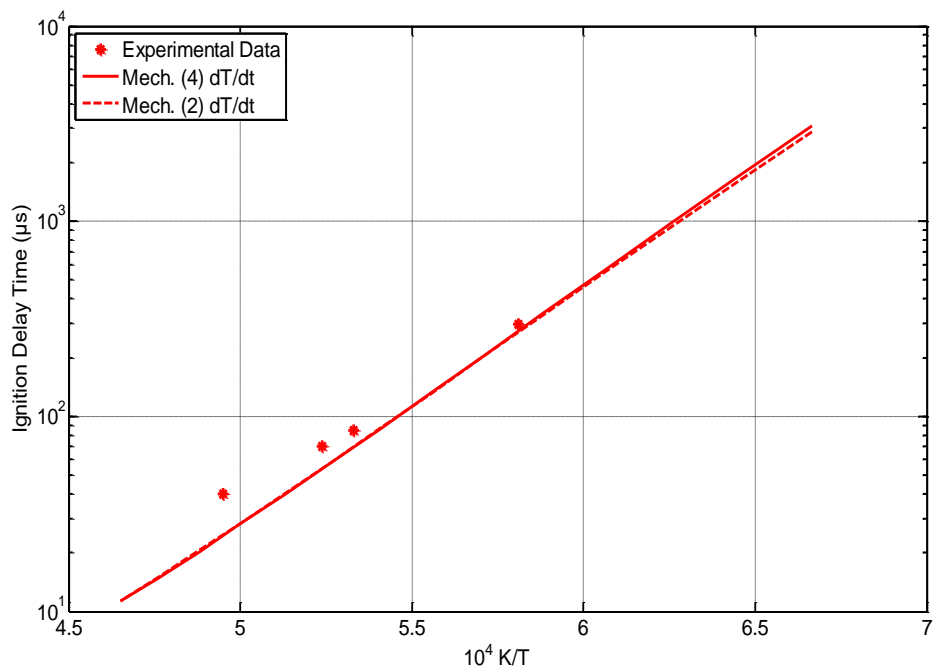
Διάγραμμα 117: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=0.2$  και  $P=4.0$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



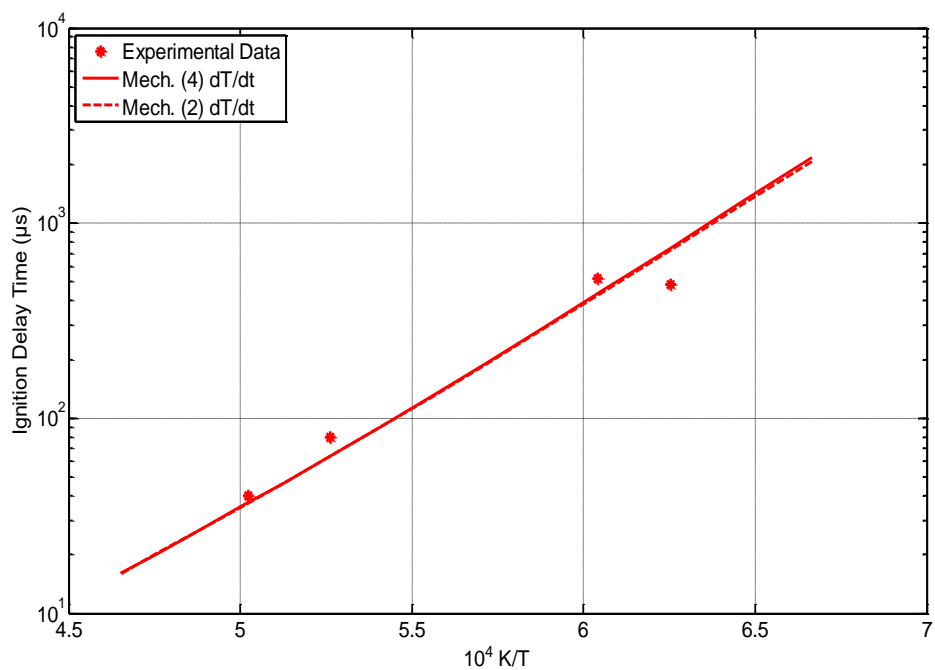
Διάγραμμα 118: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=0.1$  και  $P=4.0$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



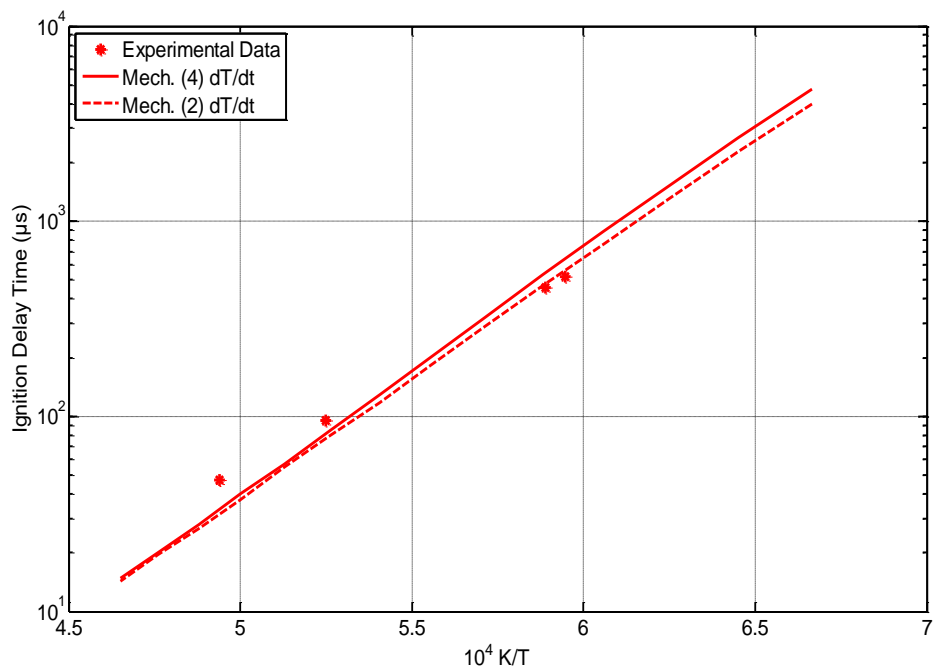
Διάγραμμα 119: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=0.4$  και  $P=4.0$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



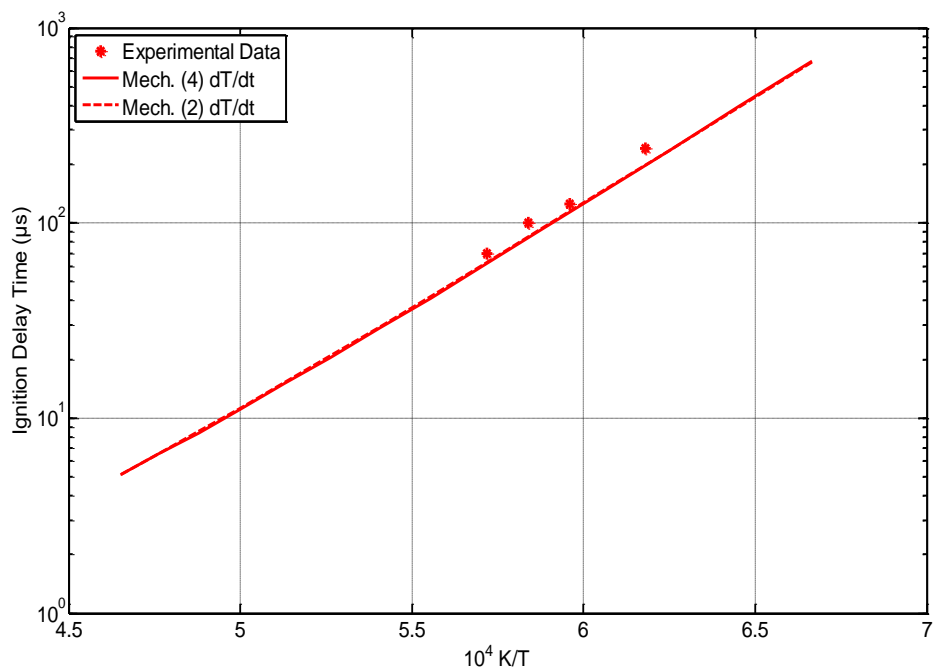
Διάγραμμα 120: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu s$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=1.0$  και  $P=10.43$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



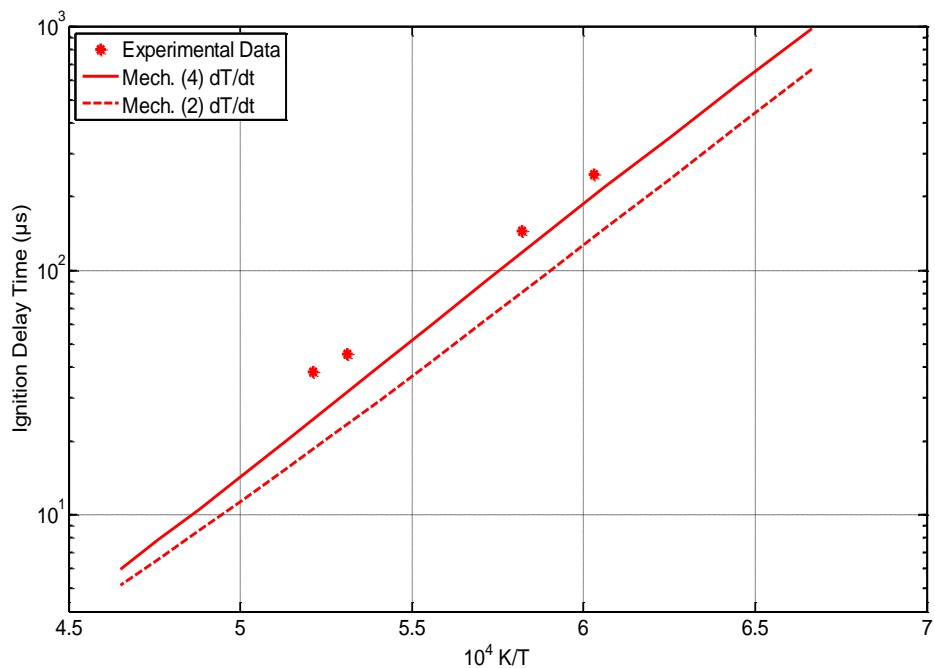
Διάγραμμα 121: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu s$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=1.0$  και  $P=3.04$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



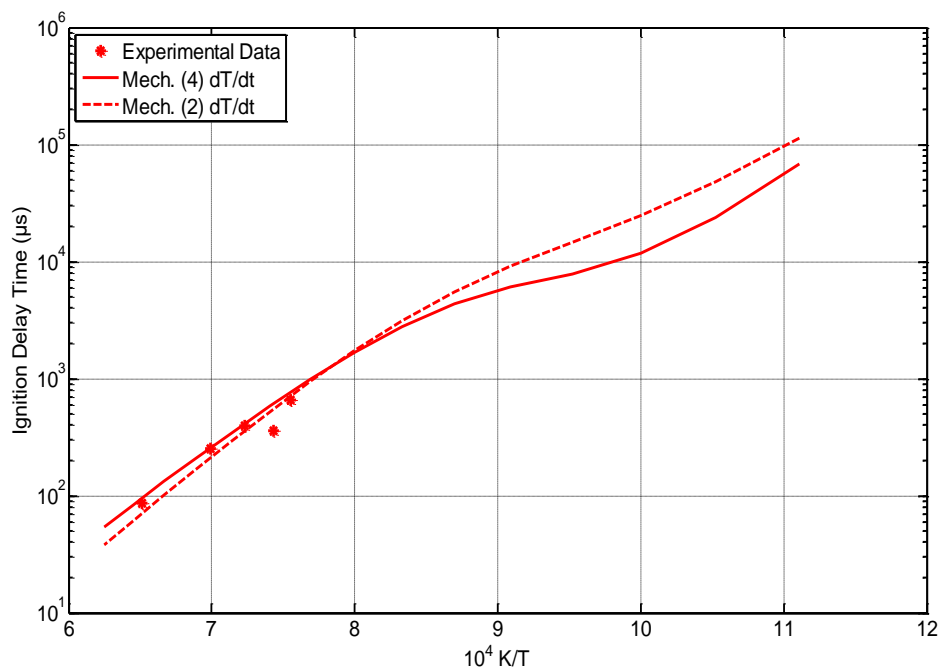
Διάγραμμα 122: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu s$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=2.0$  και  $P=9.42$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



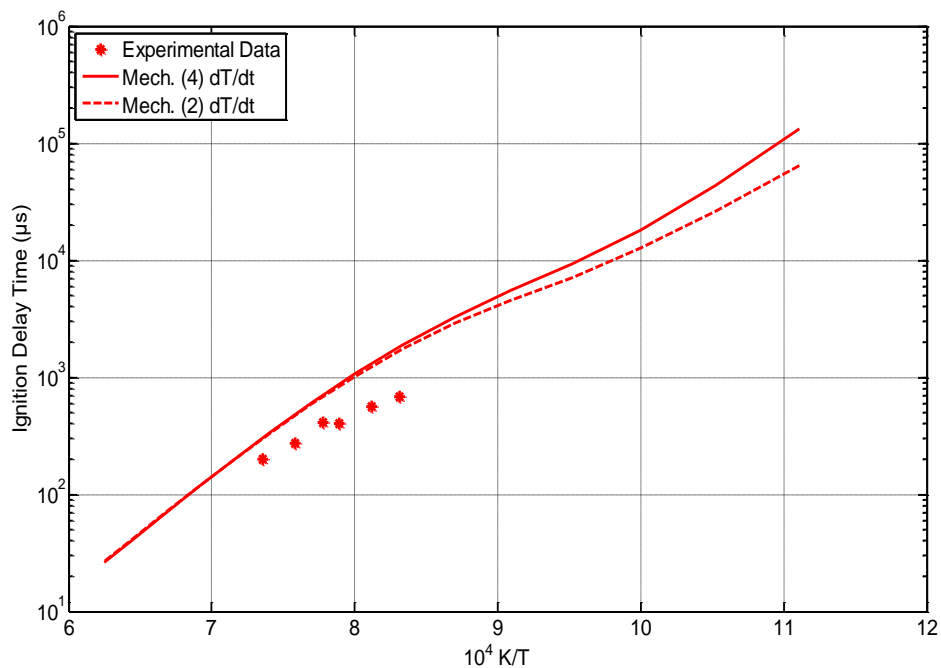
Διάγραμμα 123: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu s$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=0.5$  και  $P=9.21$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



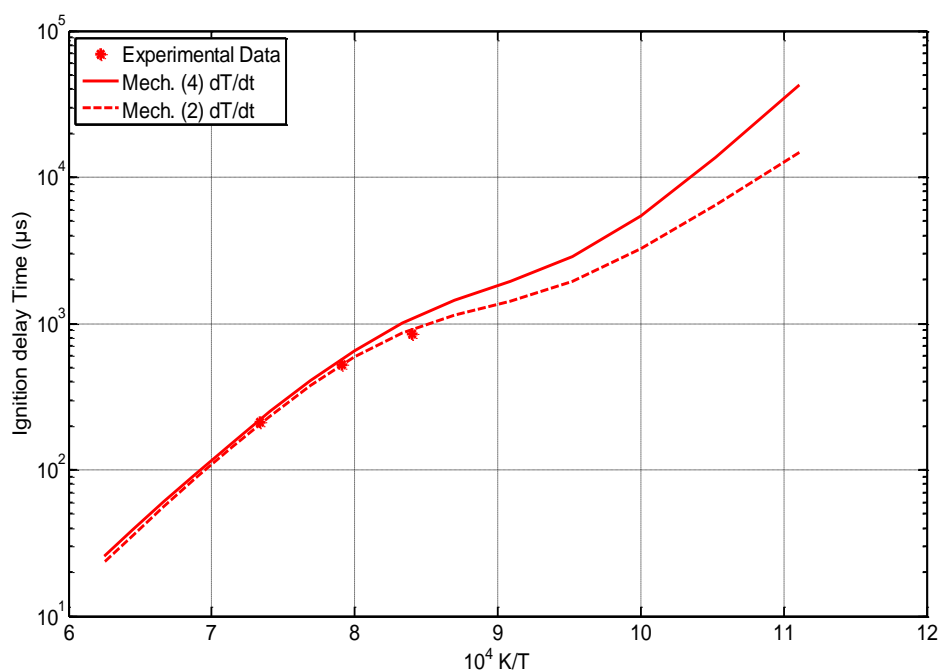
Διάγραμμα 124: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu s$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=2.0$  και  $P=11.81$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



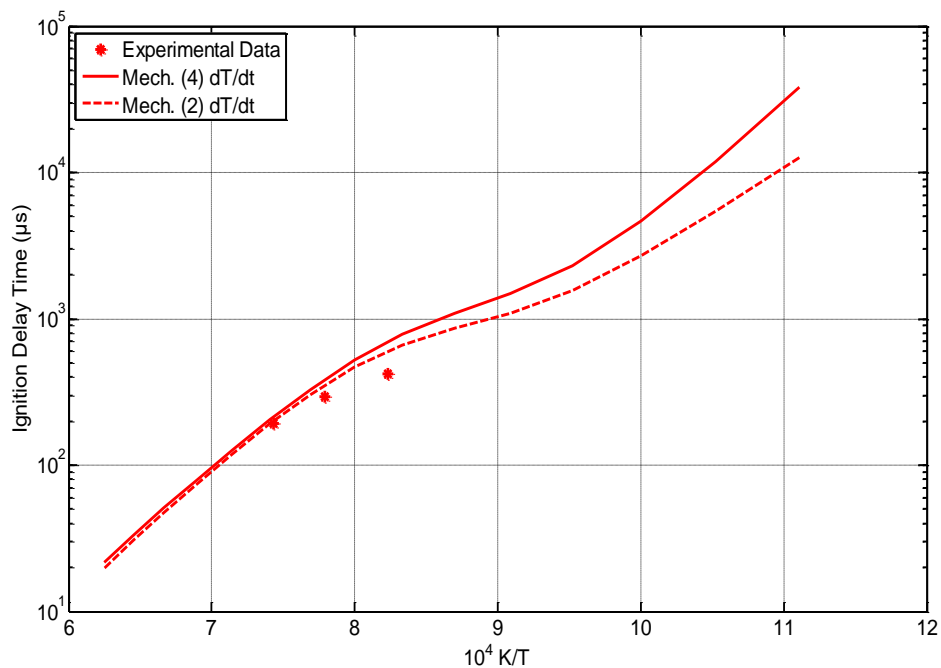
Διάγραμμα 125: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu s$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=40$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



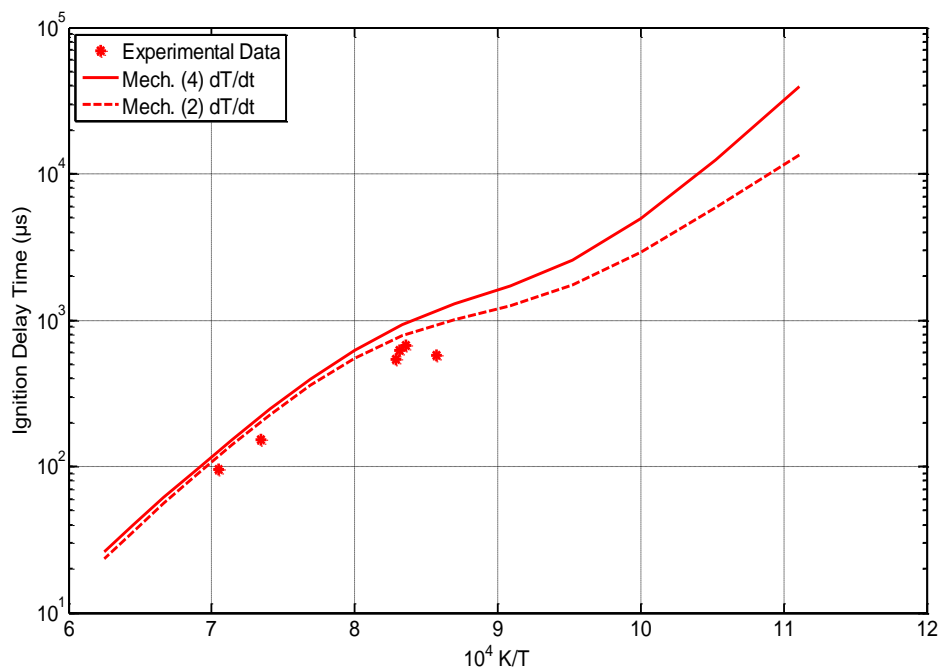
Διάγραμμα 126: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=0.4$  και  $P=50$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 127: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=55$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

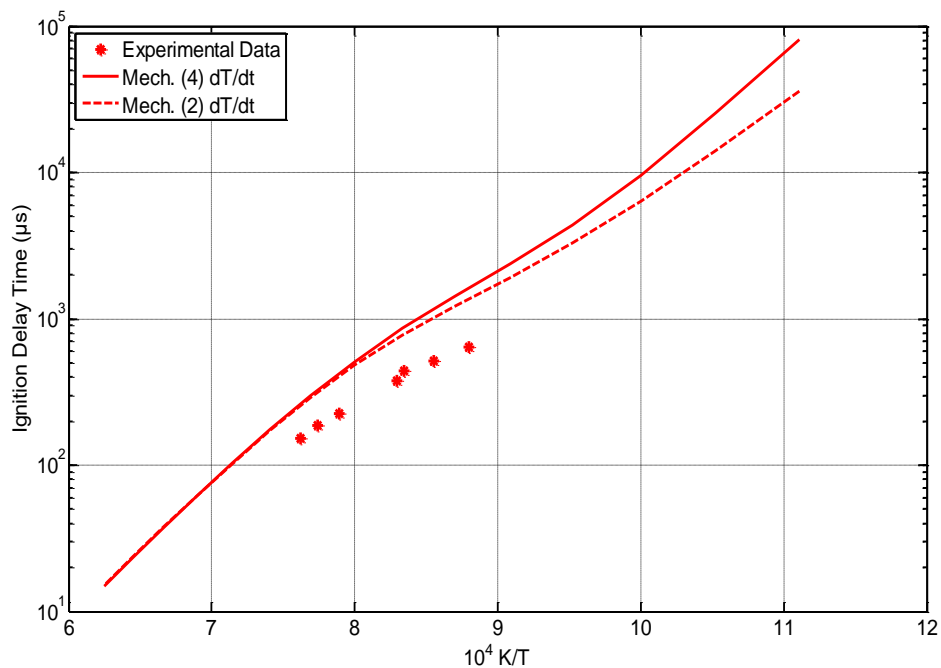


Διάγραμμα 128: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=65$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

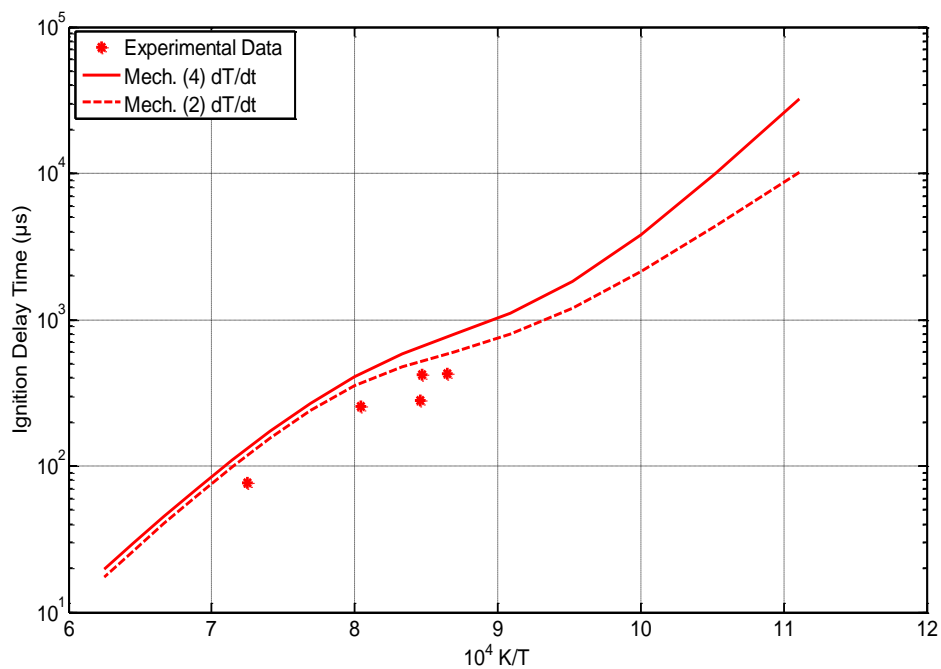


Διάγραμμα 129: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=85$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

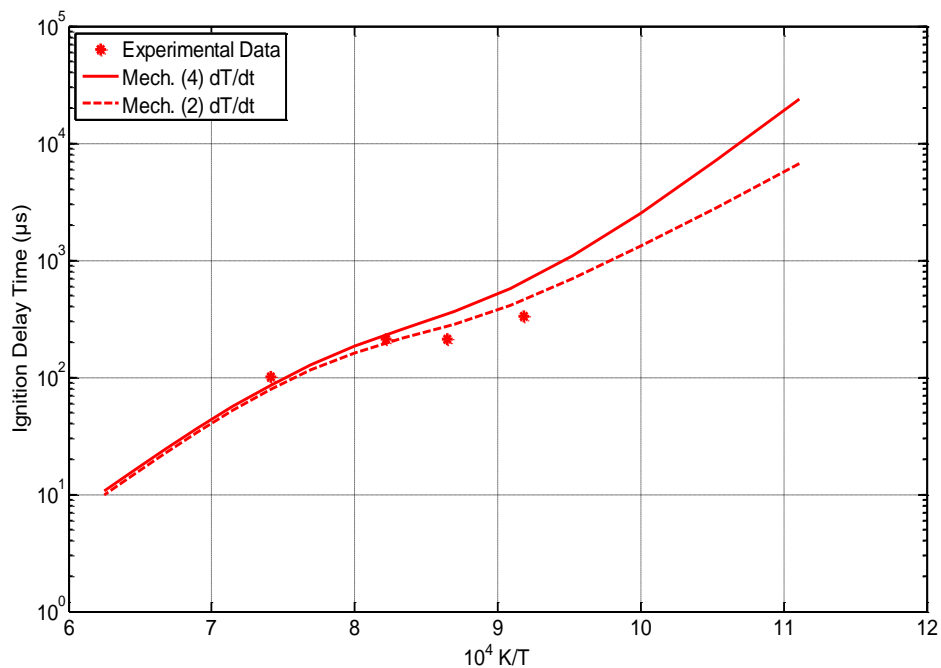




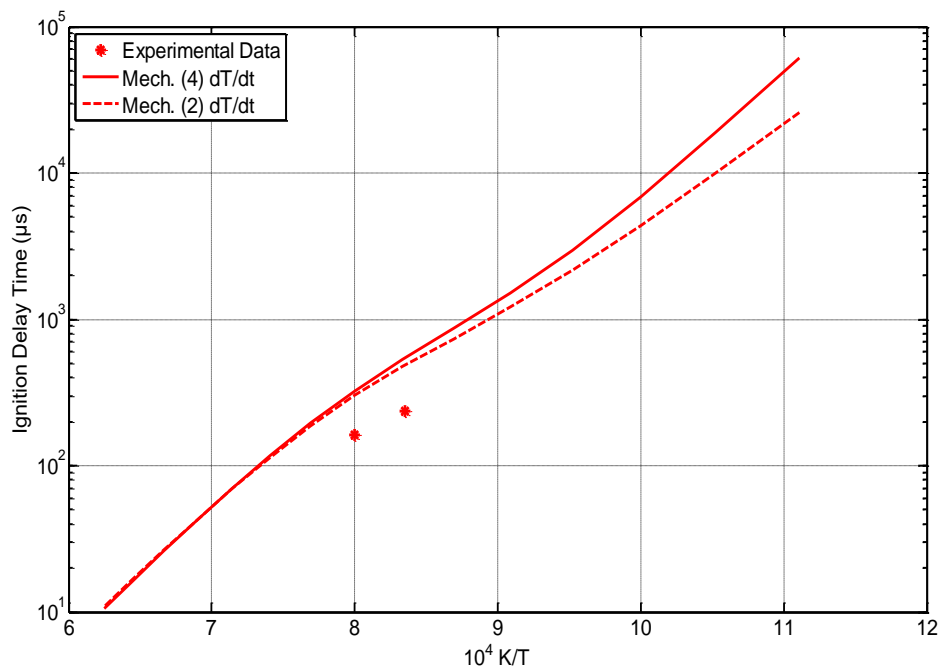
Διάγραμμα 130: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=0.4$  και  $P=100$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



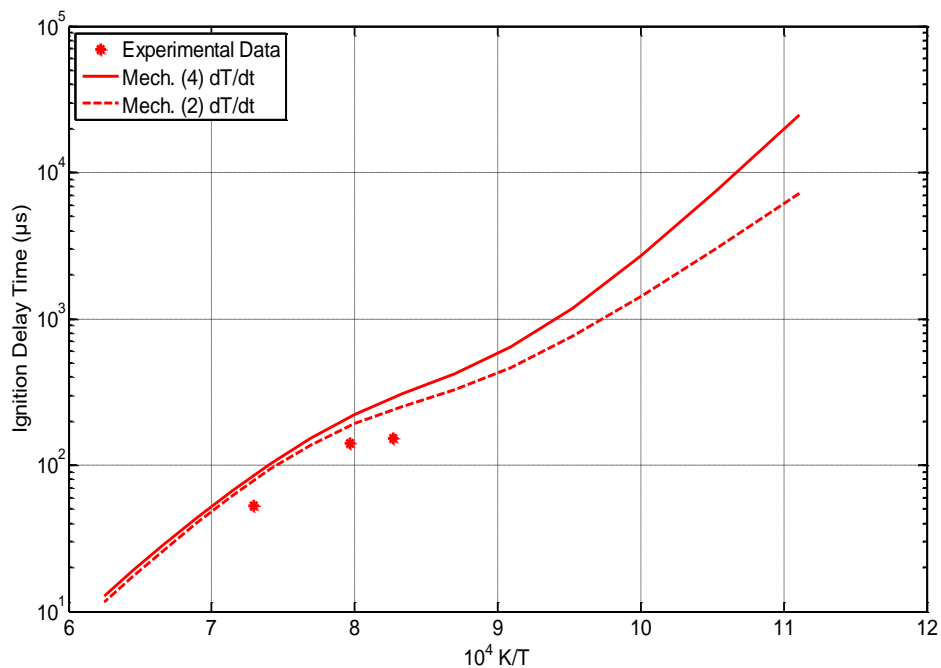
Διάγραμμα 131: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=115$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



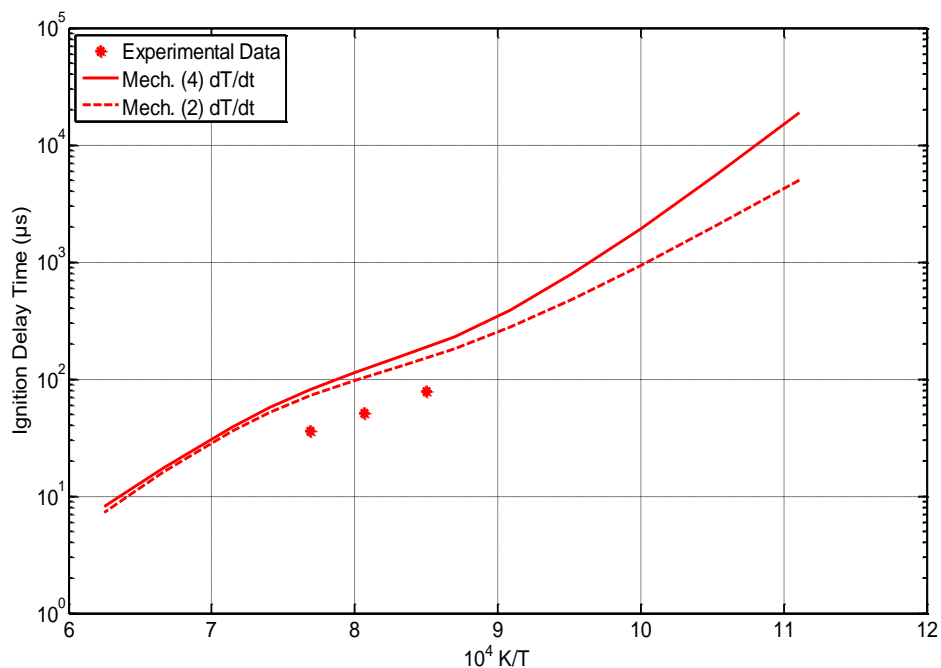
Διάγραμμα 132: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=130$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



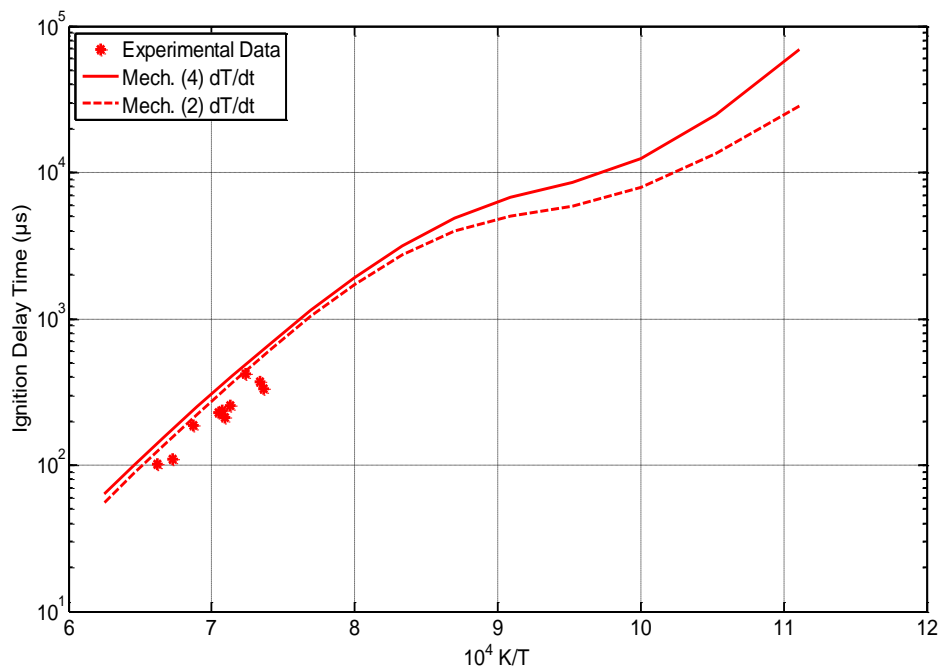
Διάγραμμα 133: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=0.4$  και  $P=150$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



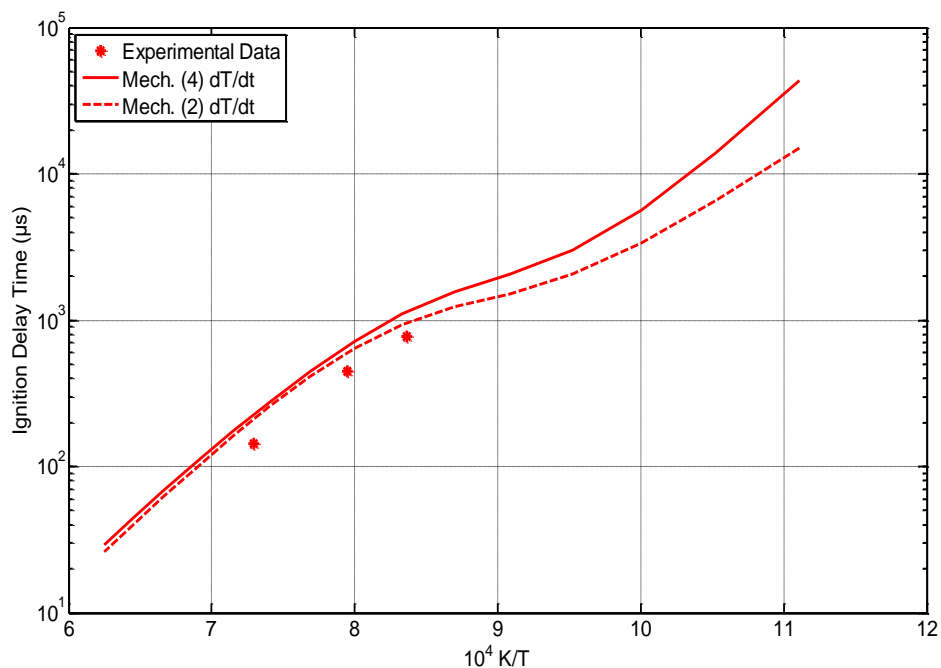
Διάγραμμα 134: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=170$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



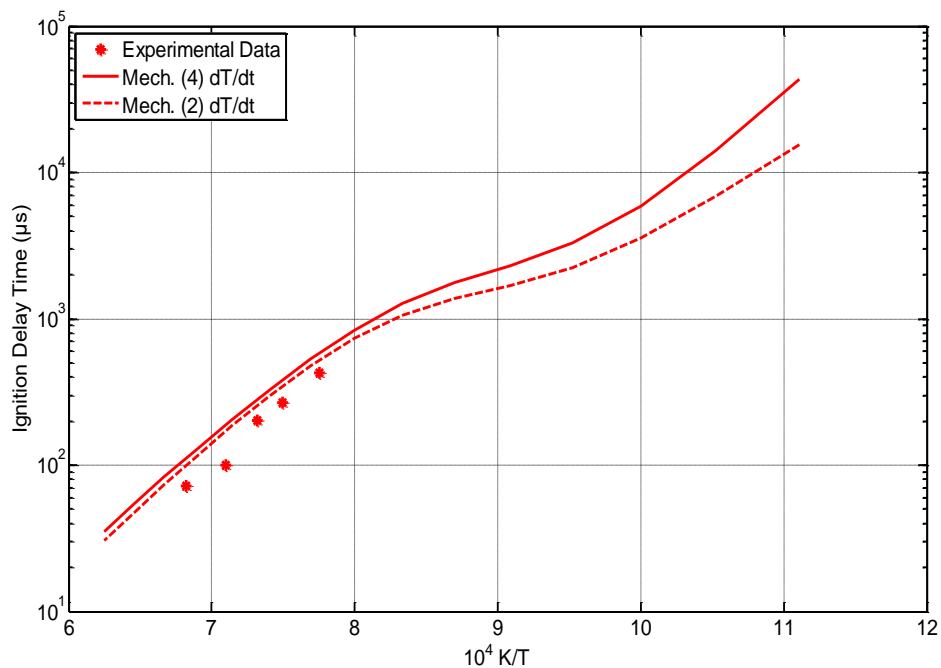
Διάγραμμα 135: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=260$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



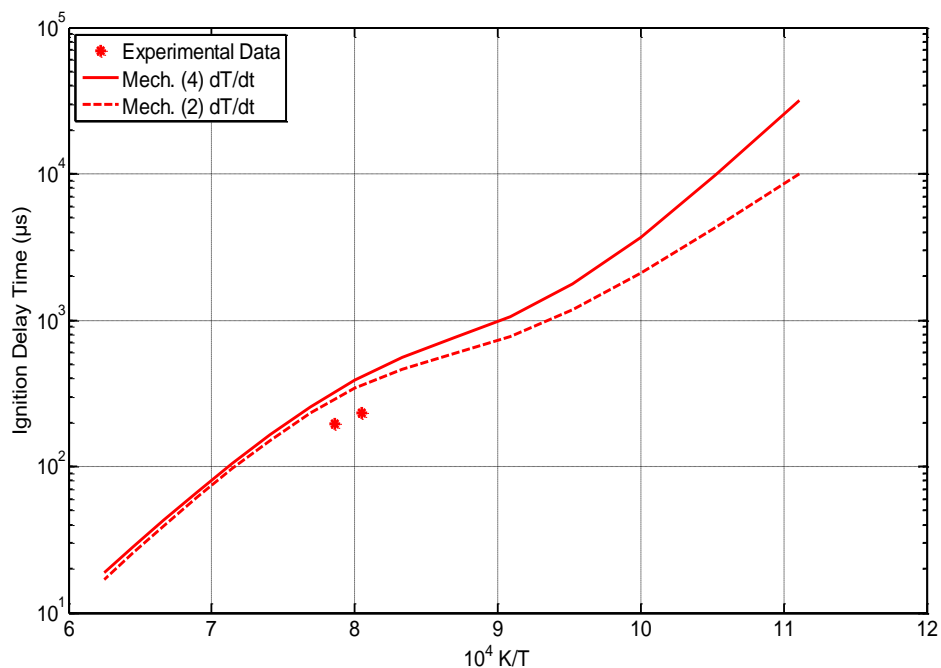
Διάγραμμα 136: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=40$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



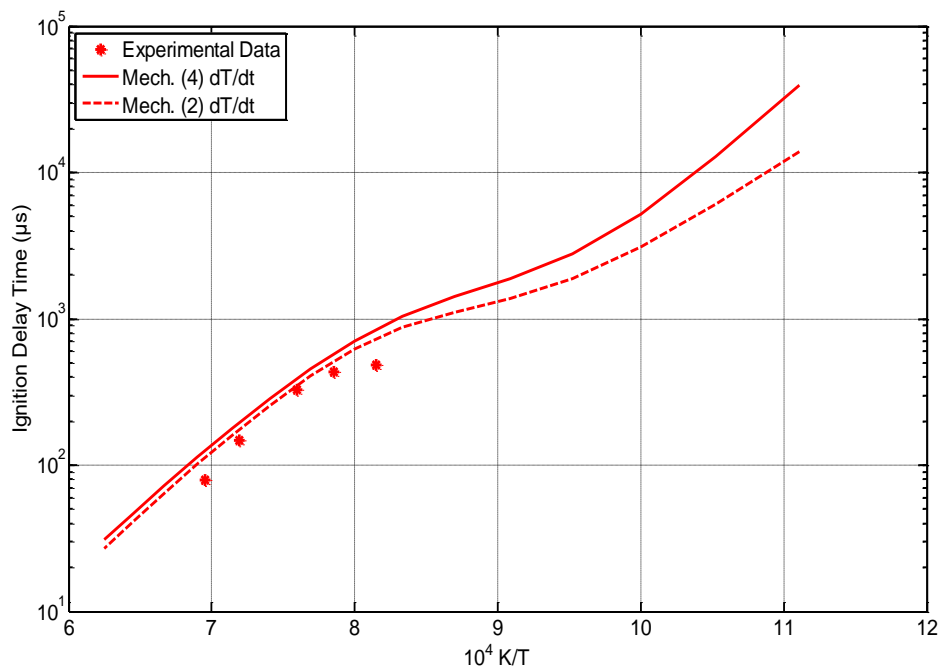
Διάγραμμα 137: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=55$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



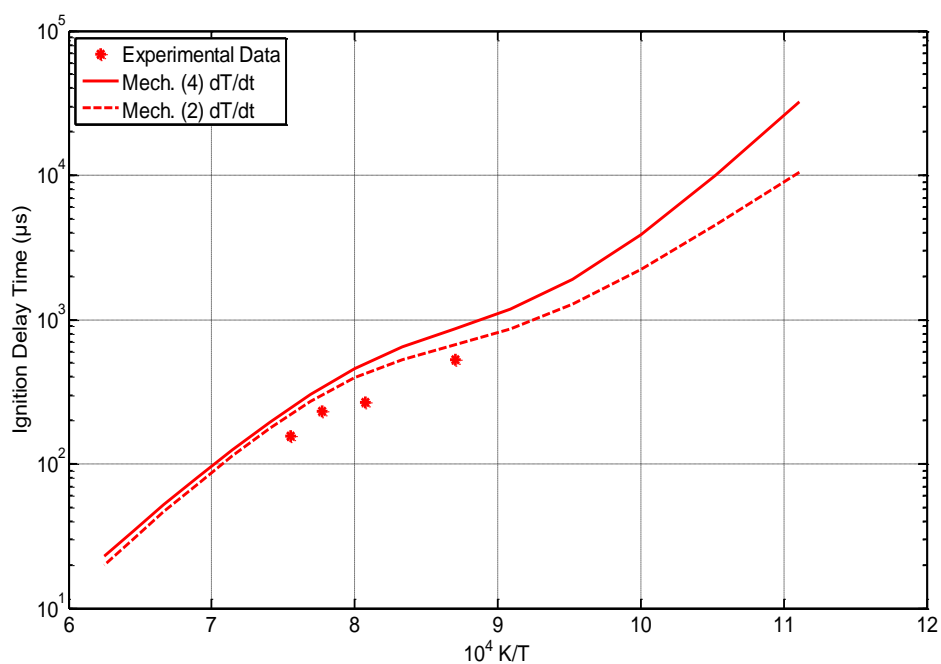
Διάγραμμα 138: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=75$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



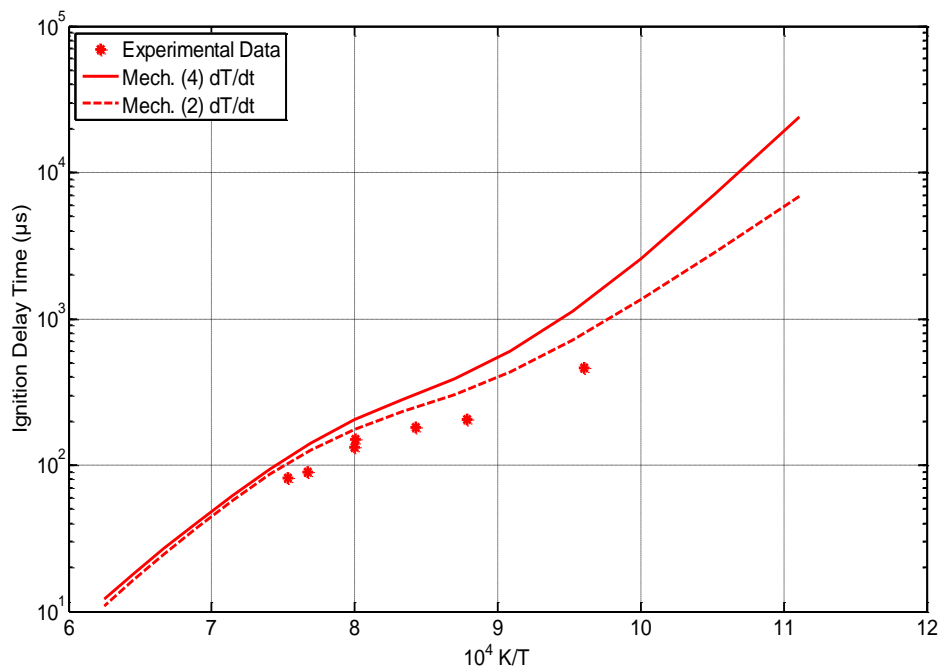
Διάγραμμα 139: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=85$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



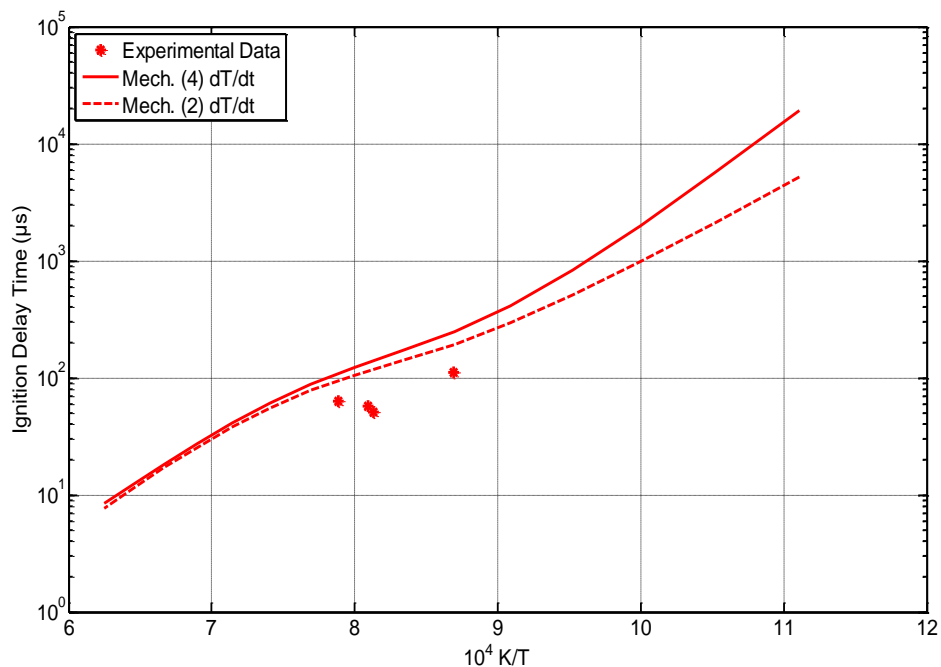
Διάγραμμα 140: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=85$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



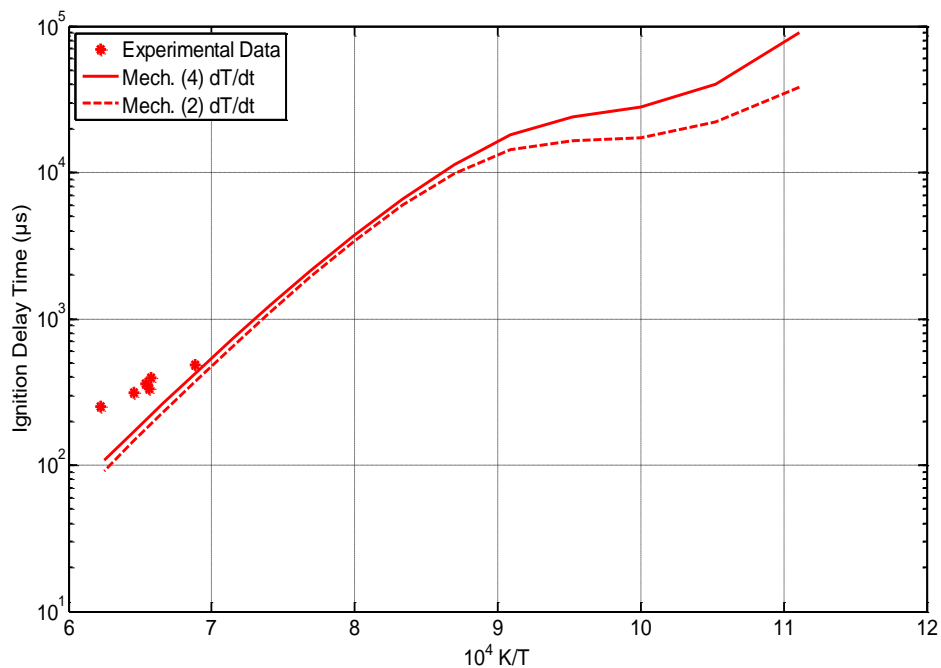
Διάγραμμα 141: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=115$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



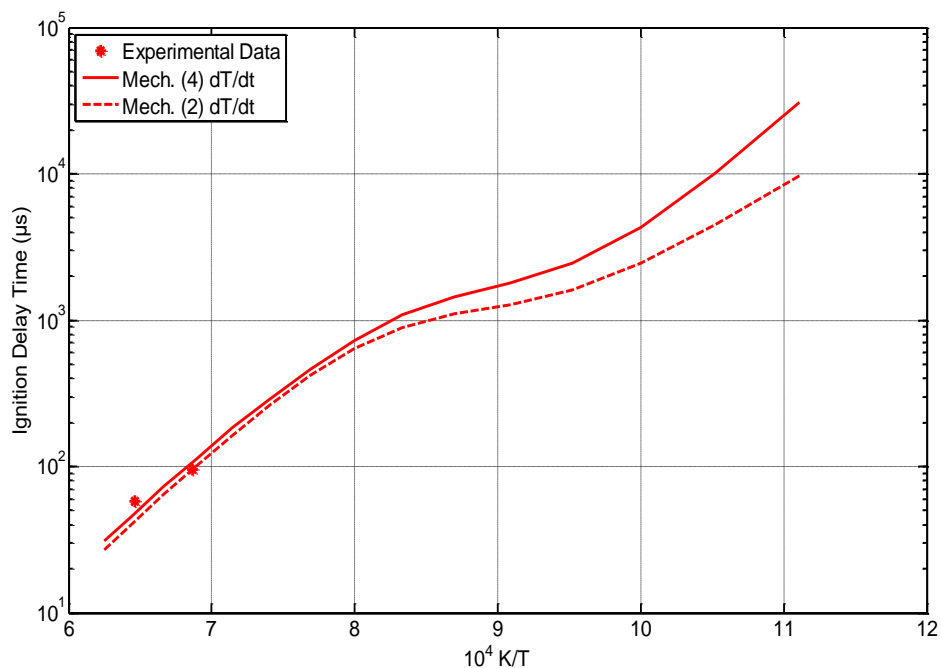
Διάγραμμα 142: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=130$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 143: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=3.0$  και  $P=180$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

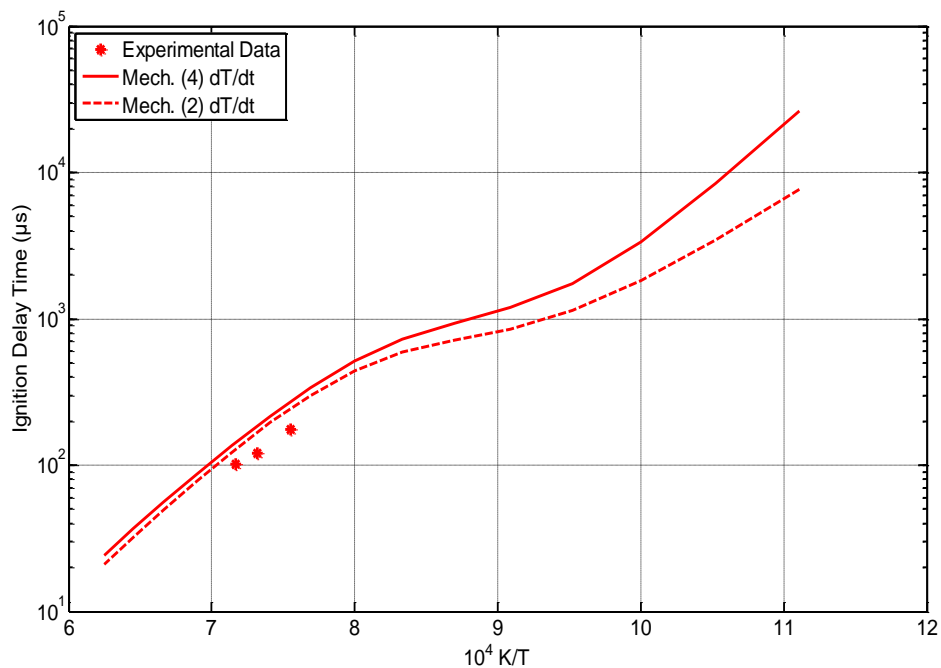


Διάγραμμα 144: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=6.0$  και  $P=15$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

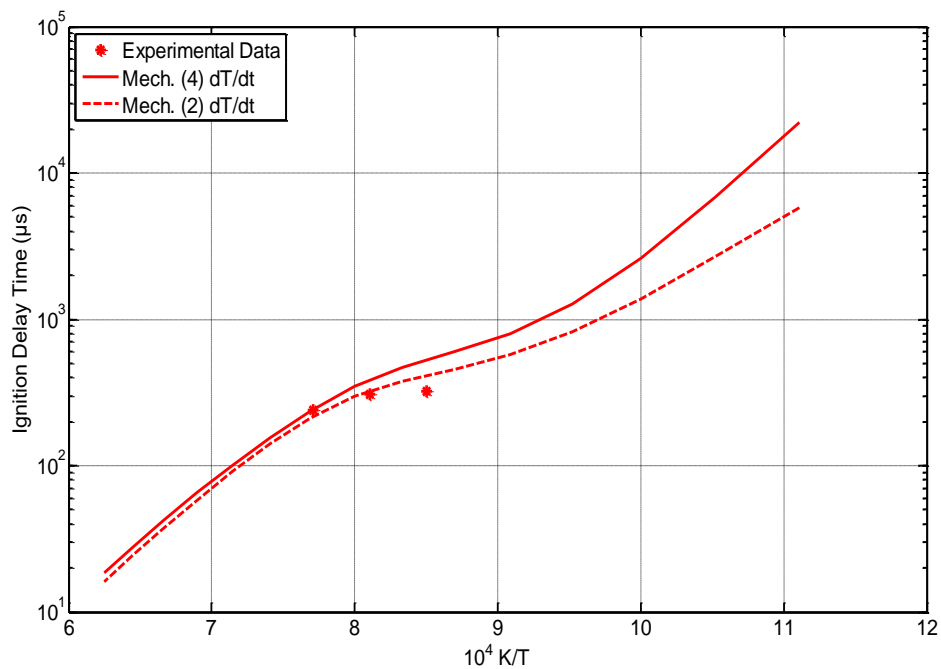


Διάγραμμα 145: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $\mu\text{s}$ ) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για  $\Phi=6.0$  και  $P=55$  atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



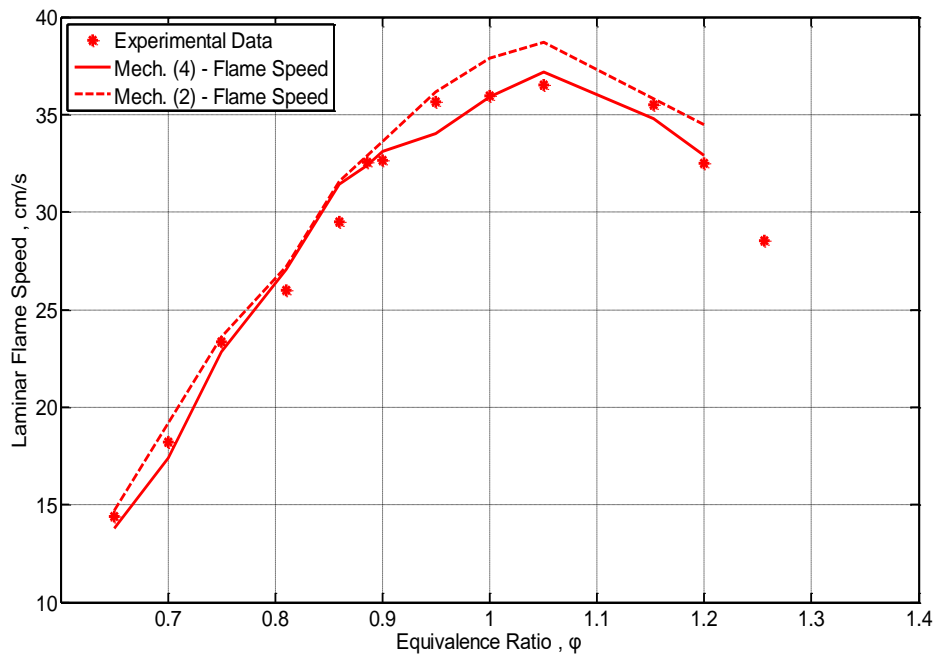


Διάγραμμα 146 Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (μs) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για Φ=6.0 και P=70 atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

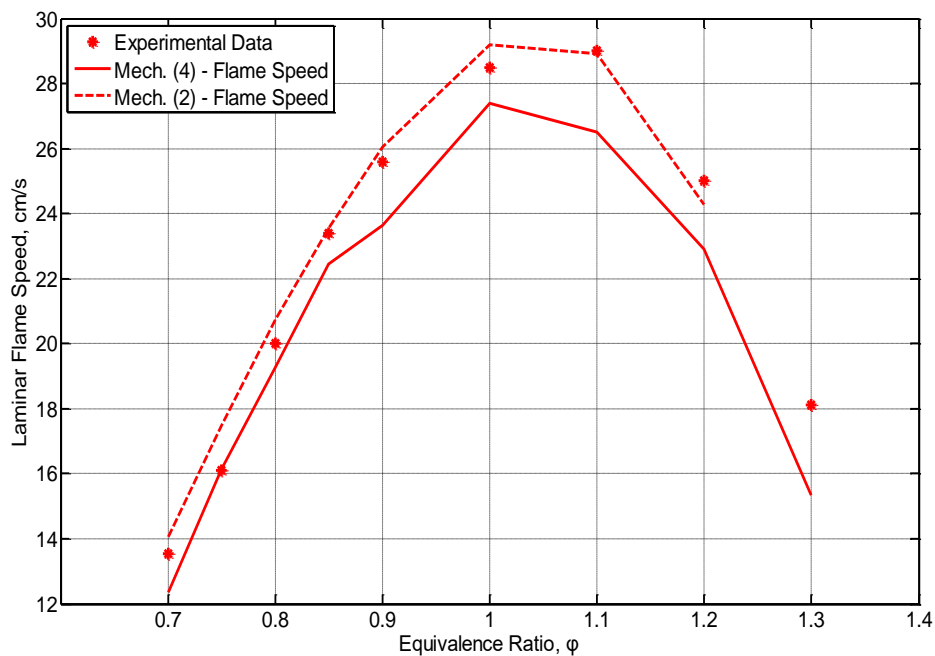


Διάγραμμα 147: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (μs) ως προς τη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG - NGM και NUIG-NGM, για Φ=6.0 και P=70 atm. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

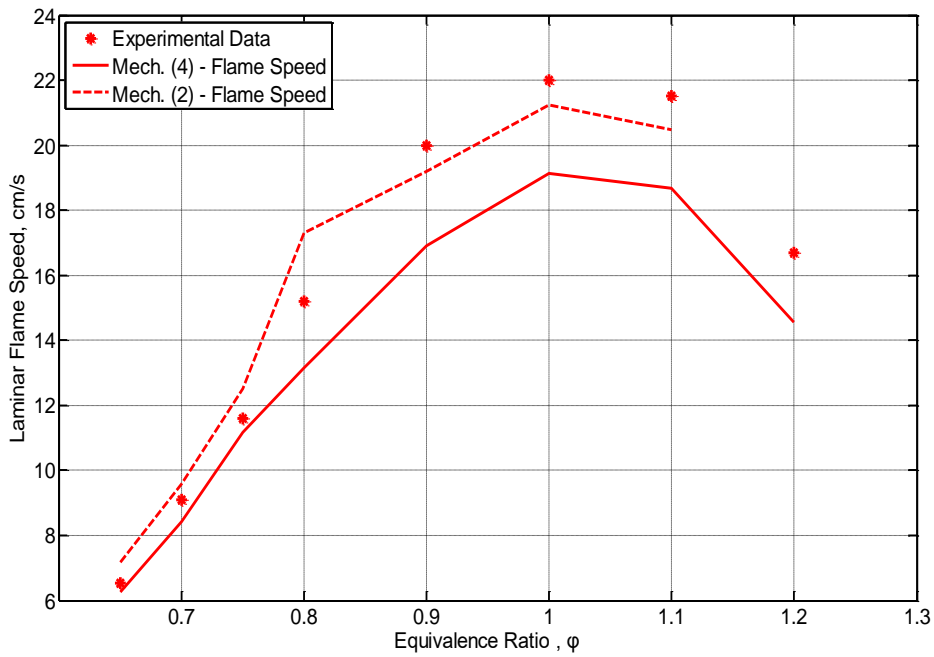
### Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης



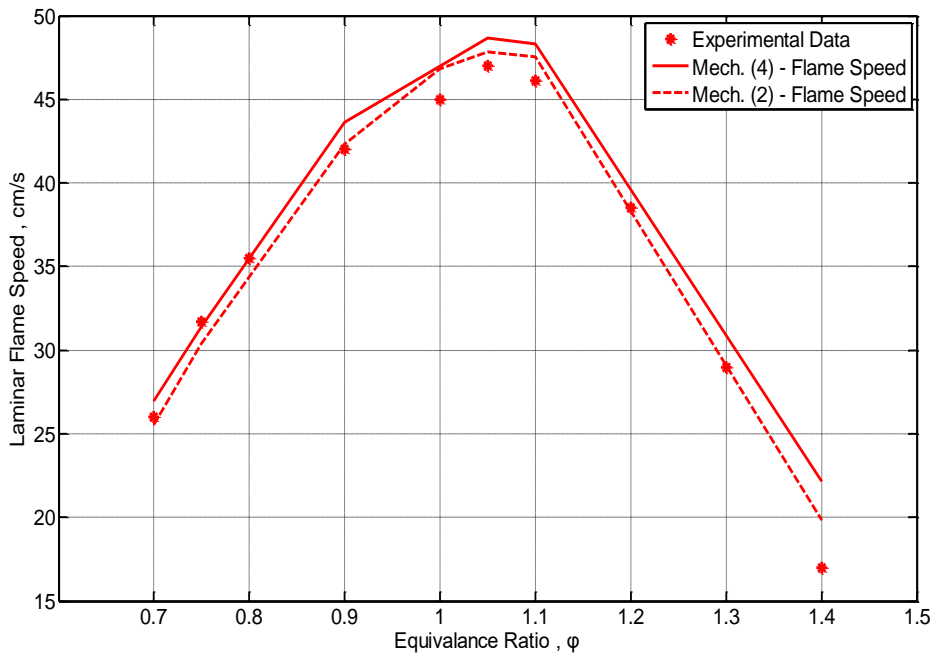
Διάγραμμα 148: Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=1$  atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u=298$  K, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



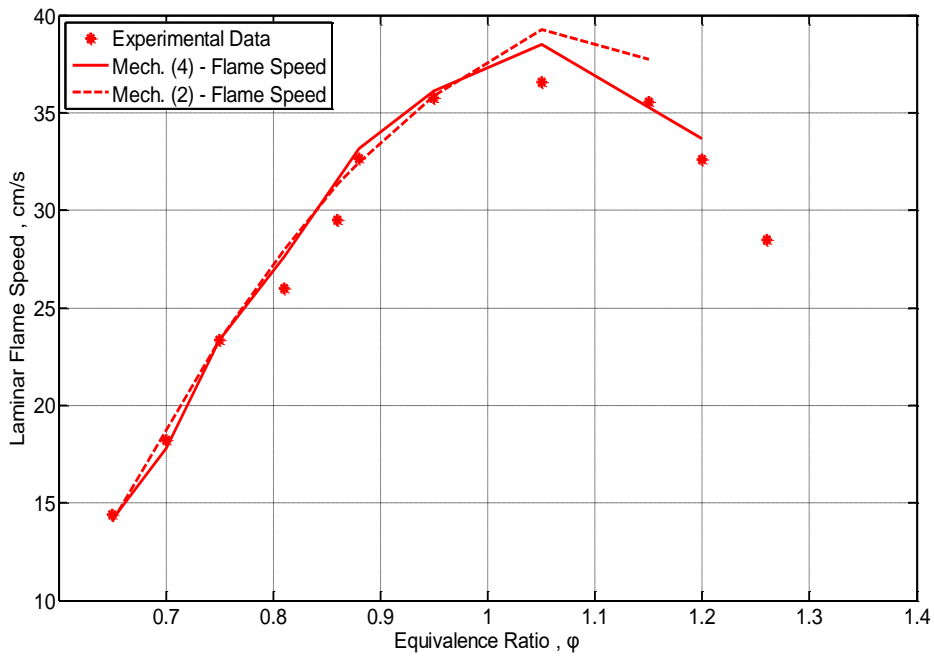
Διάγραμμα 149: Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=2$  atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u=298$  K, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



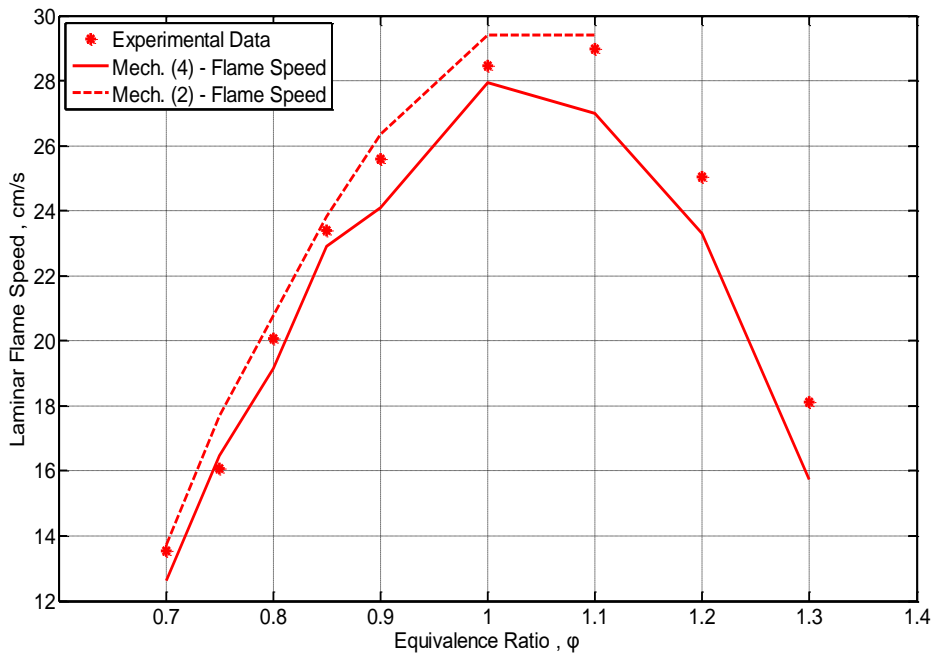
Διάγραμμα 150: Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=4$  atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u=298$  K, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



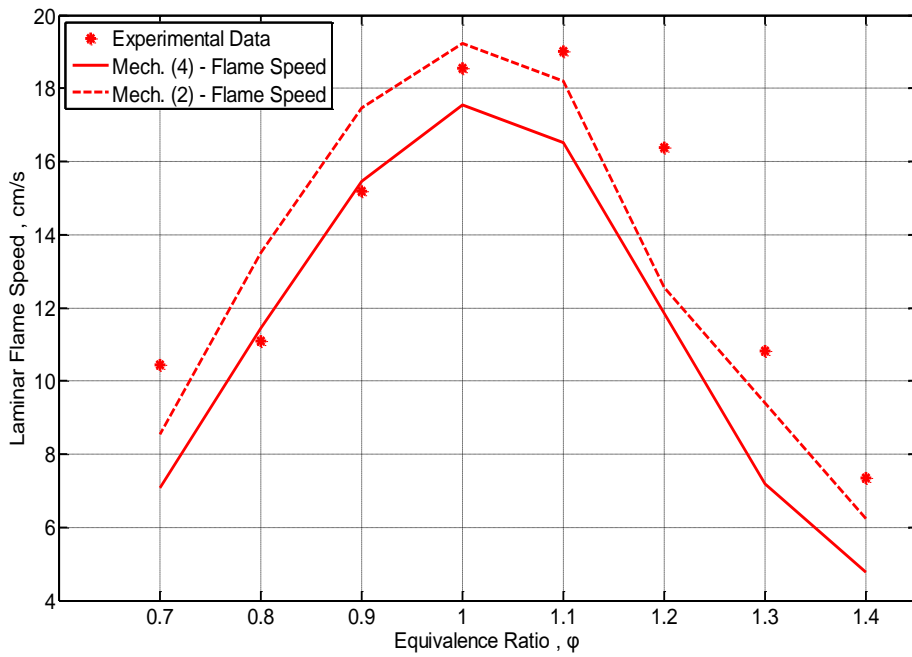
Διάγραμμα 151: Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=1$  atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u=343$  K, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



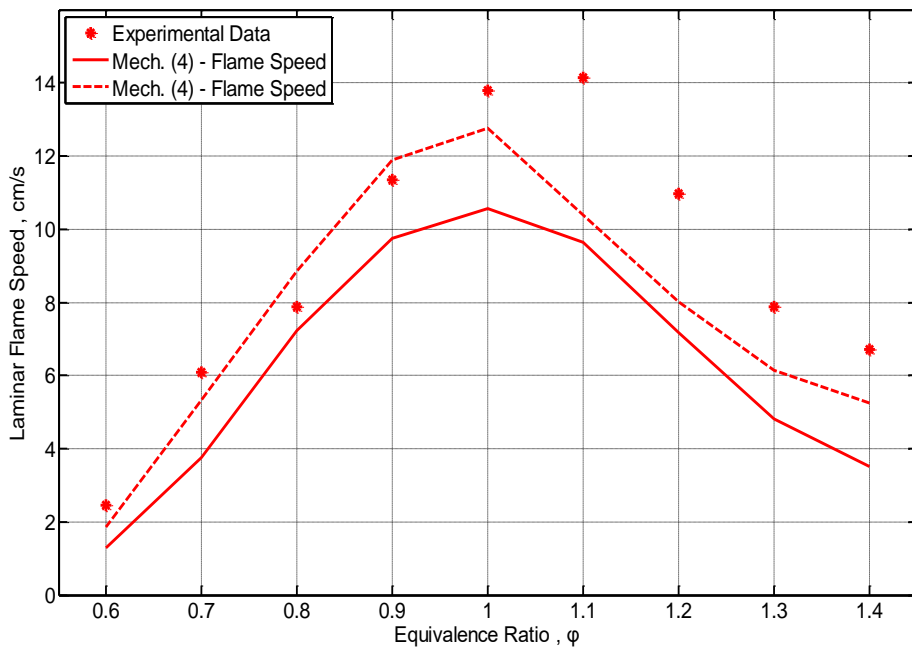
Διάγραμμα 152: Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=0.986$  atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u=300$  K, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



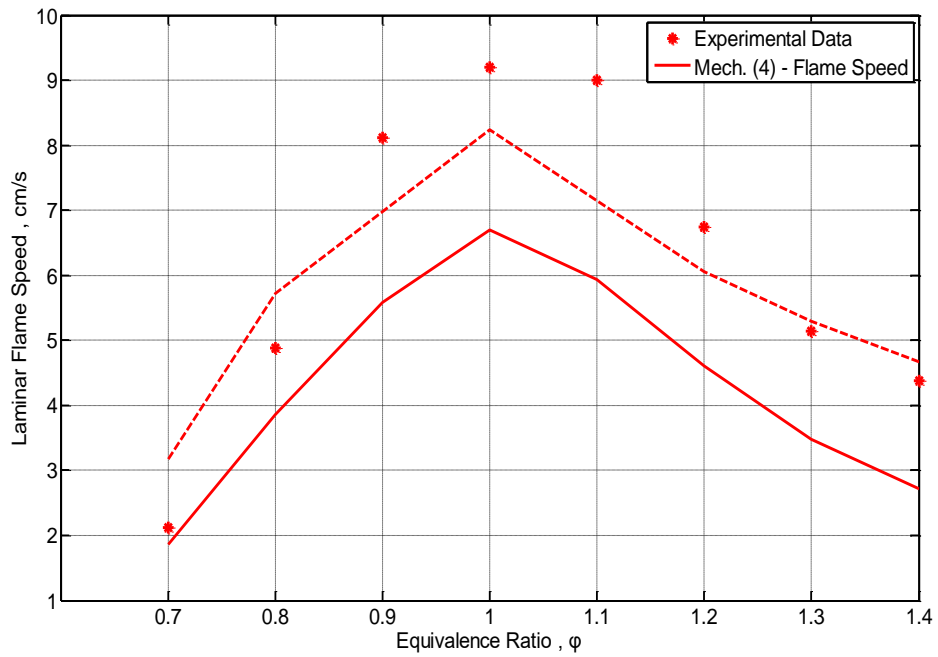
Διάγραμμα 153: Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=1.973$  atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u=300$  K, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



Διάγραμμα 154: Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P= 4.934$  atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u =300$  K, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



Διάγραμμα 155: Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P= 9.869$  atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u =300$  K, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.



**Διάγραμμα 156:** Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=1$  9.738 atm και θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u = 300$  K, χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Skeletal NUIG-NGM και NUIG-NGM.