

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΝΑΥΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αξιολόγηση και βελτιστοποίηση μηχανισμών χημικής κινητικής καύσης μεθανίου για συνθήκες ναυτικών κινητήρων

Φοίβος Περδικάρης

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

Η συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας σηματοδοτεί την αποφοίτησή μου από τη Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π., με συνέπεια να βρίσκομαι στην ευχάριστη θέση να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς όλους αυτούς που μού προσέφεραν την αμέριστη και ιδιαίτερα σημαντική βοήθειά τους. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Λάμπρο Καϊκτσή για την ουσιαστική βοήθεια και τις πολύτιμες συμβουλές που μού παρείχε, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Δημήτρη Καζαγκά για την πολύπλευρη υποστήριξη και καθοδήγησή του. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής μου εργασίας, την Καθηγήτρια κα Μ. Φούντη και τον Καθηγητή κ. Γ. Τριανταφύλλου. Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την ηθική συμπαράσταση, καθώς και όλους τους συναδέλφους μου για την άψογη συνεργασία και αλληλοβοήθεια που είχαμε όλα τα χρόνια των σπουδών μας.

Περιεχόμενα

| Ευχαριστίες | 1 |
|---|----------|
| 20νοφη Προεπισκόπηση Κεφαλαίων | 4 |
| Κεφάλαιο 1° : Εισαγωγή | 6 |
| 1.1 Ναυτιλία, ρύποι και περιβάλλον | . 6 |
| 1.2 Το φυσικό αέριο ως ναυτιλιακό καύσιμο | . 7 |
| 1.3 Χαρακτηριστικά του μεθανίου | . 8 |
| 1.4 Αντικείμενο και στόχοι της διπλωματικής εργασίας | . 9 |
| Κεφάλαιο 2° : Χημική κινητική 2.1 Βασικές έννοιες | 11 11 |
| 2.2 Νόμος δράσης των μαζών – Τάξη αντίδρασης - Νόμος του Arrhenius | 12 |
| 2.3 Απλοποιητικές παραδοχές για τη χημική κινητική | 14 |
| 2.3.1 Παραδοχή της μόνιμης κατάστασης (steady-state assumption) | 14 |
| 2.3.2 Παραδοχή της μερικής ισορροπίας (partial equilibrium assumption) | 15 |
| Κεφάλαιο 3° : Αξιολόγηση λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής καύσης μεθανίου 3.1 Μεθοδολογία | 17 17 |
| 3.2 Παρουσίαση προς αξιολόγηση λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής | 18 |
| 3.3 Πειραματικά δεδομένα καύσης μεθανίου | 19 |
| 3.3.1 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης: προφίλ συγκέντρωσης | 19 |
| 3.3.2 Ισοβαρής καύση: χρόνος καθυστέρησης έναυσης | 20 |
| 3.3.3 Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης | 22 |
| 3.4 Προσομοίωση φαινομένων καύσης μεθανίου με χρήση λεπτομερούς χημείας | 23 |
| 3.4.1 Κώδικας CHEMKIN | 24 |
| 3.4.2 Προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης | 26 |
| 3.4.3 Ισοβαρής καύση – υπολογισμός καθυστέρησης έναυσης | 29 |
| 3.4.4 Μονοδιάστατη φλόγα προανάμιξης – υπολογισμός ταχύτητας στρωτής φλόγας 🤅 | 33 |
| Κεφάλαιο 4° : Βελτιστοποίηση σκελετικού μηχανισμού καύσης μεθανίου 4.1 Βελτιστοποίηση μηχανισμών χημικής κινητικής: βιβλιογραφική επισκόπηση | 39 39 |
| 4.2 Μεθοδολογία | 40 |
| 4.3 Ανάλυσης ευαισθησίας (sensitivity analysis) | 41 |
| 4.4 Ανάλυσης αβεβαιότητας (uncertainty analysis) | 44 |
| 4.5 Βελτιστοποίηση σκελετικού μηχανισμού | 48 |
| 4.5.1 Κώδικας Optima++ | 48 |
| 4.5.2 Ορισμός αντικειμενικής συνάρτησης | 49 |
| 4.5.3 Αρχείο εισόδου κώδικα Optima++ | 51 |
| Κεφάλαιο 5° : Αποτελέσματα 5.1 Αξιολόγηση λεπτομερών μηχανισμών | 61 61 |

| 5.1.1 Προφίλ συγκεντρώσεων σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης | 62 |
|--|------------|
| 5.1.2 Χρόνος καθυστέρησης έναυσης | |
| 5.1.3 Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης | 86 |
| 5.1.4 Συνολική αποτίμηση της αξιολόγησης των λεπτομερών μηχανισμών | 93 |
| 5.2 Βελτιστοποίηση σκελετικού μηχανισμού | 93 |
| 5.2.1 Ανάλυση ευαισθησίας | |
| 5.2.2 Ανάλυση αβεβαιότητας | 119 |
| 5.2.3 Βέλτιστες τιμές των παραμέτρων των ειδικών σταθερών | 124 |
| 5.2.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων αρχικού και βελτιστοποιημένου μηχανισμού | 125 |
| 5.2.4 Έλεγχος των νέων ειδικών σταθερών k αναφορικά με τα όρια αβεβαιότητα | xς 148 |
| Κεφάλαιο 6° : Συμπεράσματα και προτάσεις Πηγές | 153 155 |
| | |

Σύνοψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο την αξιολόγηση και βελτιστοποίηση μηχανισμών χημικής κινητικής για την καύση μεθανίου (CH₄), τόσο σε αέρα όσο και σε οξυγόνο.

Ειδικότερα, στο πρώτο τμήμα της παρούσας μελέτης, υλοποιείται η αξιολόγηση τριών λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής αναφορικά με την καύση μεθανίου, με σκοπό την ανάδειξη του καλύτερου, με κριτήριο την ακριβή αναπαραγωγή *έμμεσων* πειραματικών δεδομένων. Ο όρος έμμεσα πειραματικά δεδομένα αντιστοιχεί σε τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης, της καθυστέρησης έναυσης σε ομογενές μίγμα δεδομένων αρχικών συνθηκών, καθώς και σε τιμές των συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης. Τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν επιλέχθηκαν από μια πληθώρα δεδομένων της βιβλιογραφίας, για ένα σημαντικό εύρος τιμών θερμοκρασίας, πίεσης και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Ακολούθως, αξιολογήθηκαν οι τρεις θεωρούμενοι μηχανισμοί για τις τρεις ως άνω εφαρμογές, στο πλαίσιο υπολογιστικών προσομοιώσεων με χρήση του κώδικα CHEMKIN. Από τη συνολική σύγκριση των υπολογιστικών αποτελεσμάτων με τα πειραματικά δεδομένα προκρίθηκε ο ένας εκ των τριών μηχανισμών ως ο συνολικά ακριβέστερος.

Στο δεύτερο τμήμα της παρούσας μελέτης, βελτιστοποιείται μηχανισμός μειωμένης τάξης. Προς τον σκοπό αυτόν, γίνονται κατά σειρά τα ακόλουθα: (i) ανάλυση ευαισθησίας (sensitivity analysis), (ii) ανάλυση αβεβαιότητας (uncertainty analysis), και (iii) διατύπωση ενός προβλήματος βελτιστοποίησης του μηχανισμού μειωμένης τάξης (κάνοντας χρήση των αποτελεσμάτων των βημάτων (i) και (ii)), και επίλυσή του. Στο πλαίσιο της ανάλυσης ευαισθησίας, αξιολογείται ένας αριθμός λεπτομερών μηχανισμών καύσης μεθανίου, και προκύπτουν ουσιαστικά συμπεράσματα αναφορικά με τις χημικές διεργασίες της καύσης (σημαντικές αντιδράσεις, πορεία του άνθρακα, και εξάρτηση αυτών από τις συνθήκες της διεργασίας). Τα αποδεκτά όρια της ειδικής σταθεράς των σημαντικών αντιδράσεων προκύπτουν από την ανάλυση αβεβαιότητας, με τον εν λόγω προσδιορισμό να διασφαλίζει όρια κατάλληλα από φυσική άποψη, και να μειώνει σημαντικά το τελικό συνολικό υπολογιστικό κόστος της διαδικασίας βελτιστοποίησης. Εδώ, βελτιστοποιείται ο ως άνω μηχανισμός μειωμένης τάξης, συγκεκριμένα προσδιορίζονται οι παράμετροι της ειδικής σταθεράς σημαντικών αντιδράσεων, όπως αυτές έχουν προκύψει από την ανάλυση ευαισθησίας, οι οποίες ελαχιστοποιούν μια κατάλληλα ορισμένη αντικειμενική συνάρτηση.

Η χρήση του βελτιστοποιημένου μηχανισμού μειωμένης τάξης επιφέρει σημαντική βελτίωση στα υπολογιστικά αποτελέσματα, σε σύγκριση με αυτά του αρχικού (μη βελτιστοποιημένου) μηχανισμού. Τα υπολογιστικά εργαλεία που αναπτύχθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μελλοντικές μελέτες της καύσης μεθανίου, αλλά και οποιουδήποτε άλλου καυσίμου. Επιπλέον, ο βελτιστοποιημένος μηχανισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη μελέτη φαινομένων καύσης φυσικού αερίου σε ναυτικούς κινητήρες διπλού καυσίμου με χρήση Υπολογιστικής Ρευστομηχανικής.

Προεπισκόπηση Κεφαλαίων

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από έξι κεφάλαια, ως εξής.

Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται αναφορά στο παγκόσμιο ενδιαφέρον για την προστασία του περιβάλλοντος και την ανάγκη μείωσης των εκπομπών ρύπων από τα πλοία. Επιπλέον, παρουσιάζεται το φυσικό αέριο ως καύσιμο-λύση στο παραπάνω πρόβλημα, και γίνεται αναφορά στα πλεονεκτήματά του σε σχέση με το πετρέλαιο από περιβαλλοντική άποψη. Στη συνέχεια, γίνεται σύντομη αναφορά στα χαρακτηριστικά του μεθανίου, του κύριου συστατικού του φυσικού αερίου. Τέλος, παρουσιάζεται ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Στο Κεφάλαιο 2 γίνεται αναφορά σε βασικές έννοιες της χημικής κινητικής, καθώς και σε απλές μεθόδους απλοποίησης χημικών μηχανισμών.

Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται η διαδικασία αξιολόγησης των τριών λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής για καύση μεθανίου που μελετώνται στην παρούσα εργασία. Αρχικά, παρουσιάζονται οι μηχανισμοί, και γίνεται αναφορά στη βιβλιογραφία από την οποία αντλήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στον χρησιμοποιούμενο κώδικα CHEMKIN, και παρουσιάζονται οι εξισώσεις διατήρησης για καθεμία από τις κατηγορίες προβλημάτων που εδώ θεωρούνται, καθώς και ο τρόπος εισαγωγής σημαντικών δεδομένων στον κώδικα.

Στο Κεφάλαιο 4 αναλύεται η υπολογιστική διαδικασία που ακολουθήθηκε με στόχο τη βελτιστοποίηση μηχανισμού μειωμένης τάξης. Αρχικά, παρουσιάζεται η μεθοδολογία της ανάλυσης ευαισθησίας, με βάση την οποία προσδιορίζονται οι σημαντικές αντιδράσεις. Ακολούθως, παρουσιάζεται η μεθοδολογία της ανάλυσης αβεβαιότητας, από την οποία προκύπτουν κατάλληλα όρια των τιμών της ειδικής σταθεράς, για τις σημαντικές αντιδράσεις. Τέλος, παρουσιάζεται η μεθοδολογία βελτιστοποίησης του μηχανισμού μειωμένης τάξης, και γίνεται αναφορά στον κώδικα Optima++ που χρησιμοποιήθηκε.

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα υπολογιστικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Αρχικά, παρουσιάζονται αποτελέσματα με χρήση τριών λεπτομερών μηχανισμών, για τις τρεις κατηγορίες προβλημάτων που θεωρούνται (διάδοση στρωτής φλόγας προανάμιξης, έναυση ομογενούς μίγματος, αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης). Από τη συνολική σύγκριση των αποτελεσμάτων με πειραματικά δεδομένα, προκύπτει ο καταλληλότερος μηχανισμός, ο οποίος αποτελεί τη βάση για τη δημιουργία του (σκελετικού) μηχανισμού μειωμένης τάξης. Ακολούθως, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας και της ανάλυσης αβεβαιότητας, καθώς και ο βελτιστοποιημένος μηχανισμός μειωμένης τάξης που τελικά προέκυψε. Τα αποτελέσματα του μη βελτιστοποιημένου μηχανισμού μειωμένης τάξης συγκρίνονται με αυτά του βελτιστοποιημένου μηχανισμού, και επιβεβαιώνεται η υπεροχή του δεύτερου, με βάση πειραματικά δεδομένα. Τέλος, ελέγχονται οι τιμές της ειδικής σταθεράς των βελτιστοποιημένων σημαντικών αντιδράσεων, και επιβεβαιώνεται ότι ευρίσκονται εντός των ορίων που προέκυψα από την ανάλυση αβεβαιότητας.

Στο τελικό Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα μελέτη και γίνονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Κεφάλαιο 1° : Εισαγωγή

1.1 Ναυτιλία, ρύποι και περιβάλλον

Η πορεία της εξέλιξης και επιλογής των ναυτιλιακών καυσίμων τα επόμενα χρόνια θα καθοριστεί κατά κύριο λόγο από το παγκόσμιο ενδιαφέρον των κρατικών και ναυτιλιακών οργανισμών για την προστασία του περιβάλλοντος. Το είδος και η ποιότητα των ναυτιλιακών καυσίμων απασχολεί τους διεθνείς οργανισμούς εδώ και πολλά χρόνια, όμως φαινόμενα όπως η μόλυνση της ατμόσφαιρας, η ένταση του φαινομένου του θερμοκηπίου και γενικότερα η κλιματική αλλαγή, ώθησαν τους διεθνείς οργανισμούς να λάβουν πιο αυστηρά μέτρα για τον περιορισμό των εκπομπών βλαβερών αερίων που προέρχονται από τη χρήση ναυτιλιακών καυσίμων.

Πιο συγκεκριμένα, το βαρύ πετρέλαιο ή αλλιώς μαζούτ, και ειδικότερα οι συχνότερα χρησιμοποιούμενοι στη ναυτιλία τύποι IFO180 και IFO380, με ιξώδες των 180 και 380 centistokes στους 50°C αντίστοιχα, κατά την καύση τους στους ναυτικούς κινητήρες απελευθερώνουν σημαντικά ποσά αερίων ρύπων. Οι σημαντικότεροι και πιο επιβλαβείς από αυτούς τους ρύπους είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το οποιο συμβάλει αρνητικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, τα οξείδια του αζώτου (NO_x), υπεύθυνα για τη φωτοχημική αιθαλομίχλη (νέφος) καθώς και τα οξείδια του θείου (SO_x), κύρια συστατικά της όξινης βροχής.

Η προσπάθεια για τη μείωση των αερίων ρύπων οδήγησε σε περιορισμό της περιεκτικότητας των ναυτιλιακών καυσίμων σε θείο. Η MARPOL έκανε τα πρώτα βήματα σχετικά με τη λήψη μέτρων για την προστασία της μόλυνσης του αέρα από τις εκπομπές θείου με την θέσπιση κανονισμών τους οποίους τους υιοθέτησε και ο IMO (International Maritime Organization). Αρχικά δημιουργήθηκαν οι περιοχές SECAs (SO_x Emission Control Areas). Ωστόσο μετά τις τροποποιήσεις στο παράρτημα VI της MARPOL οι περιοχές ελέγχου των εκπομπών θείου μετονομάστηκαν σε περιοχές ECAs (Emission Control Areas) γιατί συμπεριλήφθηκαν και οι εκπομπές των οξειδίων του αζώτου. Οι κανονισμοί αυτοί προέρχονταν από τις ανησυχίες σχετικά με τη συμβολή της ναυτιλίας στην "τοπική και παγκόσμια ατμοσφαιρική ρύπανση και τα περιβαλλοντικά προβλήματα". Ως περιοχές ECA έχουν χαρακτηριστεί η Βαλτική Θάλασσα, η Βόρειος Θάλασσα, το στενό της Μάγχης, ο Καναδάς, οι Η.Π.Α. (200 ναυτικά μίλια δυτικά και ανατολικά των ακτών), το Πουέρτο Ρίκο και τα λιμάνια της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Εικόνα 1).

Από την 1/1/2015, το ανώτατο όριο περιεκτικότητας σε θείο στα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις περιοχές ECA είναι 0,1%. Αναφορικά με την ωκεανοπορεία, το ισχύον όριο είναι 3,5%, ενώ από την 1/1/2020 έχει προγραμματιστεί από τον IMO να μειωθεί στο 0,5%. Η υλοποίηση της εν λόγω μείωσης ωστόσο θα εξαρτηθεί από τον βαθμό στον οποίο οι πετρελαϊκές εταιρίες θα είναι σε θέση να τροφοδοτήσουν την αγορά με την απαιτούμενη ποσότητα από αποθειωμένα καύσιμα. Σε διαφορετική περίπτωση, η συγκεκριμένη ημερομηνία πιθανώς θα μεταφερθεί για την 1/1/2025.



Εικόνα 1: Περιοχές ECA (Emission Control Areas) [1].

Λόγω λοιπόν των προαναφερθέντων περιβαλλοντικών επιταγών για χρήση «οικολογικών» καυσίμων, καθίσταται επιβεβλημένη η ανάγκη χρήσης εναλλακτικών καυσίμων στη ναυτιλιακή βιομηχανία, που να πληρούν τις προηγούμενες περιβαλλοντικές προϋποθέσεις.

1.2 Το φυσικό αέριο ως ναυτιλιακό καύσιμο

Μία λύση καυσίμου η οποία πληροί τις προϋποθέσεις και τις απαιτήσεις που αναπτύχθηκαν στο προηγούμενο υποκεφάλαιο, αποτελεί το φυσικό αέριο (Natural Gas). Το φυσικό αέριο είναι αέριο μίγμα κορεσμένων υδρογονανθράκων με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα. Βασικό συστατικό του φυσικού αερίου είναι το μεθάνιο, συνυπάρχουν όμως σε αυτό και σημαντικές ποσότητες αιθανίου, προπανίου και βουτανίου, καθώς και διοξειδίου του άνθρακα, αζώτου, υδρογόνου, ηλίου και υδροθείου (Εικόνα 2). Το φυσικό αέριο είναι άχρωμο και άοσμο. Η χαρακτηριστική του οσμή δίνεται τεχνικά ώστε να γίνεται αντιληπτό σε τυχόν διαρροές. Ανήκει στη δεύτερη οικογένεια των αέριων καυσίμων και είναι ελαφρύτερο από τον αέρα, αφού έχει ειδικό βάρος ίσο με 0,59.



Εικόνα 2: Συστατικά φυσικού αερίου [2].

Το φυσικό αέριο ήδη χρησιμοποιείται ευρέως στον κτηριακό τομέα (θέρμανση, ψύξη), στις βιομηχανίες (συμπαραγωγή ενέργειας) καθώς και στην κίνηση των οχημάτων, ενώ η ναυσιπλοΐα στρέφεται με ταχείς ρυθμούς στο υγροποιημένο φυσικό αέριο (LNG), προκειμένου να μειώσει τα κόστη της και να συμμορφωθεί με τις νέες περιβαλλοντικές επιταγές. Πλοιοκτήτες και ναυτιλιακές εταιρίες στρέφονται στη λύση της μετατροπής των εμπορικών τους στόλων με ενσωμάτωση συστημάτων φυσικού αερίου, και μέσα στην επόμενη πενταετία ο αριθμός αυτών των πλοίων αναμένεται να ξεπεράσει τα 800, ενώ αυξανόμενος βαίνει και ο αριθμός των πλοίων που σχεδιάζονται εξ΄ αρχής με κινητήρες διπλού καυσίμου. Σύμφωνα με πληροφορίες, οι περισσότερες ναυτιλιακές εταιρείες, μεταξύ των οποίων και ελληνικών συμφερόντων, μελετάνε το θέμα πολύ σοβαρά, αφού εξετάζουν το ενδεχόμενο να δώσουν νέες παραγγελίες για ναυπηγήσεις πλοίων, ώστε αυτά να λειτουργήσουν από την αρχή με κινητήρες διπλού καυσίμου. Ιδιαίτερα ναυτιλιακές εταιρίες που δραστηριοποιούνται στο χώρο της κρουαζιέρας, ήδη χρησιμοποιούν πλοία με αποκλειστικό καύσιμο το φυσικό αέριο, ενώ οι νέες παραγγελίες τέτοιων πλοίων συνεχώς αυξάνονται.

Αυτό που είναι ιδιαίτερα σημαντικό και οδήγησε τη ναυτιλιακή βιομηχανία στη σοβαρή διερεύνηση και μελέτη του φυσικού αερίου ως ναυτιλιακό καύσιμο είναι το γεγονός ότι το υγροποιημένο φυσικό αέριο ως ναυτιλιακό καύσιμο έχει την ιδιότητα να μειώνει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) περίπου 25-30%, τις εκπομπές οξειδίων του θείου (SO_x) σχεδόν στο μηδέν και τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NO_x) περισσότερο από 80%, συνεπώς είναι φανερό ότι εμφανίζει σημαντικότατα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με οποιοδήποτε ορυκτό καύσιμο. Επιπλέον, με βάση την παρούσα αξία του LNG στην αγορά σε αναπτυγμένες περιοχές, όπως οι ΗΠΑ και η Ευρώπη, το LNG μπορεί να προσφέρεται σε ανταγωνιστικές τιμές σε σύγκριση με το βαρύ ναυτιλιακό καύσιμο (HFO) και ακόμα σε πιο ελκυστικές τιμές σε σύγκριση με το πετρέλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, όπως είναι το καύσιμο των πλοίων.

Τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα, η εξοικονόμηση κόστους και ο περιορισμός εξάρτησης από το πετρέλαιο αποτελούν σημαντικές προκλήσεις για την ναυτιλία, η οποία καλείται μεταξύ άλλων να συμμορφωθεί και με τις επιταγές της ΕΕ για μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Η πιθανότητα δημιουργίας νέων περιοχών ΕCA ή επιβολής φόρων/τελών επί των καυσίμων επιταχύνει τη στροφή της ναυτιλίας προς το φυσικό αέριο. Η χρήση φυσικού αερίου στη ναυτιλία παρουσιάζει εμπορικά πλεονεκτήματα όχι μόνο για τα μικρά πλοία αλλά και για τα μεγάλα φορτηγά πλοία και τάνκερ, καθώς σύμφωνα με τις προβλέψεις, ύστερα από 7-10 χρόνια και για τα επόμενα 30 έτη, το LNG θα καταστεί κυρίαρχο καύσιμο στη ναυσιπλοΐα, ενώ δεν πρέπει να αγνοείται το ενδεχόμενο ότι το όριο του 0,5% που θα ισχύσει για το θείο από το 2020 και μετέπειτα ενδέχεται να μειωθεί περαιτέρω. Επιπλέον πλεονέκτημα της χρήσης LNG αποτελεί η μείωση της ηχορύπανσης, ενώ η χρήση αυτού στη ναυσιπλοΐα δημιουργεί μια νέα δυναμική αγορά διάθεσης και μεταφοράς καυσίμου, με πολλές ευκαιρίες για επενδύσεις σε υποδομές.

1.3 Χαρακτηριστικά του μεθανίου

Το βασικότερο συστατικό του φυσικού αερίου είναι το μεθάνιο (CH₄), το ποσοστό του οποίου κυμαίνεται συχνά από 70% έως 90% ή και περισσότερο. Το μεθάνιο είναι μια οργανική χημική ένωση η οποία αποτελείται από άνθρακα και υδρογόνο, με μοριακό τύπο CH₄ (Εικόνα 3). Αποτελεί την απλούστερη οργανική ένωση, και συγκεκριμένα είναι το απλούστερο αλκάνιο, δηλαδή άκυκλος κορεσμένος υδρογονάνθρακας.

Το χημικά καθαρό μεθάνιο, στις «συνηθισμένες συνθήκες», δηλαδή σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 1 atm, είναι αέριο. Είναι αρκετά διαδεδομένο στη φύση, καθώς αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου. Η κύρια πηγή του μεθανίου είναι από εξόρυξη γεωλογικών αποθεμάτων, που είναι γνωστά ως «κοιτάσματα φυσικού αερίου». Η σχετική αφθονία του, η καλή ενεργειακή του απόδοση, η «καθαρή» καύση, όπως επίσης και η χαμηλή του τιμή, το καθιστούν ένα πολύ ελκυστικό καύσιμο.

Για τη μεταφορά του χρησιμοποιούνται ειδικά πλοία μεταφοράς υγροποιημένου φυσικού αερίου (LNG Carriers), που το μεταφέρουν σε υγρή μορφή. Σε ατμοσφαιρική πίεση, για την υγροποίηση του μεθανίου αυτό πρέπει να ψυχθεί στη θερμοκρασία κορεσμού των -161,6 °C. Με την υγροποίηση, συρρικνώνεται ο όγκος του στο 1/600 του αρχικού, και συνεπώς κρατώντας το φορτίο σε εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία επιτυγχάνονται τα εξής σημαντικά οφέλη:

- χαμηλή ειδική βαρύτητα (0,43 0,50)
- χαμηλή αναφλεξιμότητα, και συνεπώς αυξημένη ασφάλεια



Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση μορίου μεθανίου [3].

Η αντίδραση της τέλειας καύσης του μεθανίου σε αέρα είναι η ακόλουθη:

$$CH_4 + 2 \cdot \lambda \cdot (O_2 + \frac{79}{21} N_2) \rightarrow CO_2 + 2 \cdot H_2O + 2 \cdot \lambda \cdot \frac{79}{21} N_2 + 2 \cdot (\lambda - 1) \cdot O_2$$
(1)

όπου λ=1/φ είναι ο λόγος αέρα, και φ είναι ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα.

Η σημαντικότητα του μεθανίου ως καύσιμο έγκειται στο γεγονός ότι, όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί το βασικότερο συστατικό του φυσικού αερίου. Συνεπώς καθίσταται σαφές ότι η συμπεριφορά του μεθανίου κατά την καύση του είναι καθοριστικής σημασίας και διαμορφώνει σε μεγάλο βαθμό την τελική συμπεριφορά του φυσικού αερίου κατά την καύση του σε έναν ναυτικό κινητήρα διπλού καυσίμου.

Επομένως είναι ιδιαίτερα σημαντικό να μελετηθεί εις βάθος το μεθάνιο ως καύσιμο, για ένα εύρος συνθηκών θερμοκρασίας, πίεσης και λόγου ισοδυναμίας καυσίμουαέρα που να είναι αντιπροσωπευτικό του φαινομένου της καύσης σε έναν ναυτικό κινητήρα διπλού καυσίμου, όπως αυτό που εξετάζεται στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης. Προς αυτή την κατεύθυνση, είναι ιδιαίτερα σημαντικό να αξιολογηθούν οι υπάρχοντες και να αναπτυχθούν νέοι μηχανισμοί χημικής κινητικής που να περιγράφουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τις χημικές διεργασίες κατά την καύση του μεθανίου.

1.4 Αντικείμενο και στόχοι της διπλωματικής εργασίας

Η διεθνής ανησυχία για τη μόλυνση του περιβάλλοντος και την συνεπαγόμενη κλιματική αλλαγή έχει οδηγήσει στη θέσπιση αυστηρότατων κανονισμών για την εκπομπή αερίων ρύπων από τα πλοία. Σαν αποτέλεσμα, η ναυτιλιακή κοινότητα εξετάζει τη χρήση εναλλακτικών «οικολογικών» καυσίμων, με σημαντικότερο το φυσικό αέριο, το οποίο λόγω της πληθώρας των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει, σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, θεωρείται το καύσιμο του μέλλοντος, και χρησιμοποιείται ήδη ως καύσιμο από ολοένα και αυξανόμενο αριθμό πλοίων.

Προκύπτει συνεπώς επιτακτική η ανάγκη μελέτης του φυσικού αερίου, και ειδικότερα της καύσης του σε ναυτικούς κινητήρες. Εντούτοις, το φυσικό αέριο όπως ήδη τονίστηκε είναι ένα αέριο μίγμα υδρογονανθράκων, με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολη η συνολική μελέτη του ως ναυτιλιακό καύσιμο, αφού αποτελείται από πλήθος διαφορετικών ενώσεων. Για αυτόν τον λόγο, η μελέτη της καύσης του φυσικού αερίου ανάγεται στη μελέτη της καύσης του βασικότερου καθαρού συστατικού του, που είναι το μεθάνιο, αφού υπάρχει στο φυσικό αέριο σε συντριπτικά υψηλό ποσοστό, και συνεπώς καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την τελική συμπεριφορά του κατά την καύση.

Απαραίτητα εργαλεία για την υπολογιστική μελέτη της καύσης οποιουδήποτε καυσίμου, συνεπώς και του μεθανίου, είναι οι λεπτομερείς μηχανισμοί χημικής κινητικής. Ένα σημαντικό ζήτημα εν προκειμένω είναι η ακρίβεια των υπολογιστικών αποτελεσμάτων σε σύγκριση με πειραματικές μετρήσεις.

Πρώτος στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση τριών από τους πλέον διαδεδομένους λεπτομερείς μηχανισμούς χημικής κινητικής, αναφορικά με την καύση μεθανίου. Εδώ, μέσω πλήθους προσομοιώσεων καύσης μεθανίου με χρήση του κώδικα CHEMKIN [4], σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, υπολογίστηκαν τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης, του χρόνου καθυστέρησης έναυσης και των συγκεντρώσεων των βασικών αντιδρώντων και προϊόντων σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για κάθε έναν από τους τρεις μηχανισμούς. Συγκρίνοντας τα υπολογιστικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας, καταλήγουμε στον μηχανισμό ο οποίος προσεγγίζει το σύνολο των πειραματικών δεδομένων με τη μεγαλύτερη ακρίβεια, και συνεπώς είναι εκείνος ο οποίος προτείνεται να χρησιμοποιείται για προσομοιώσεις καύσης μεθανίου σε οποιεσδήποτε συνθήκες.

Επιπλέον, με βάση αυτόν τον μηχανισμό, αναπτύχθηκε στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας του Ν. Φωκά [5] μηχανισμός μειωμένης τάξης. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός είναι και αυτός που επιλέχτηκε για τη βελτιστοποίηση, για δύο βασικούς λόγους. Ο πρώτος είναι ότι ο συγκεκριμένος σκελετικός μηχανισμός απορρέει από τον λεπτομερή μηχανισμό ο οποίος αποδείχτηκε ο καταλληλότερος για την καύση μεθανίου, μεταξύ των τριών που συνολικά αξιολογήθηκαν στην παρούσαν εργασία. Ο δεύτερος λόγος είναι ότι η βελτιστοποίηση ενός πλήρους μηχανισμού χαρακτηρίζεται από πρακτικά απαγορευτικό υπολογιστικό κόστος.

Η ως άνω βελτιστοποίηση έγινε στο πλαίσιο κατάλληλης διατύπωσης ενός προβλήματος βελτιστοποίησης, το οποίο επιλύθηκε με χρήση του κώδικα Optima++[6]. Έτσι, κατέστη εφικτή η σημαντική μείωση της απόκλισης μεταξύ των υπολογιστικών και πειραματικών αποτελεσμάτων. Ο βελτιστοποιημένος μηχανισμός που προέκυψε από την παρούσα ανάλυση προσεγγίζει το σύνολο των πειραματικών δεδομένων με μεγαλύτερη ακρίβεια, σε σχέση με τον αρχικό (σκελετικό) μηχανισμό. Επιπλέον, λόγω του μειωμένου του μεγέθους, ο νέος μηχανισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην προσομοίωση της καύσης σε ναυτικούς κινητήρες, στο πλαίσιο της χρήσης Υπολογιστικής Ρευστομηχανικής.

Κεφάλαιο 2°: Χημική κινητική

2.1 Βασικές έννοιες

Η χημική κινητική ή κινητική των χημικών αντιδράσεων είναι ένας βασικός κλάδος της χημείας με αντικείμενο μελέτης την ταχύτητα (ή το ρυθμό) με την οποία εξελίσσεται μία χημική αντίδραση, τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης καθώς και τον μηχανισμό της αντίδρασης. Με τον όρο λεπτομερή μηχανισμό μιας (συνολικής) αντίδρασης εννοούνται τα βήματα που ακολουθεί η αντίδραση, προκειμένου τα αντιδρώντα να μεταβούν στα προϊόντα. Τα βήματα αυτά ονομάζονται στοιχειώδεις αντιδράσεις ή ενδιάμεσα στάδια, και το σύνολο τους αποτελεί το *λεπτομερή μηχανισμό* της αντίδρασης, ο οποίος ισχύει για όλες τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Ο προσδιορισμός των στοιχειωδών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα για την ολοκλήρωση μίας "ολικής" χημικής αντίδρασης αποτελεί μία ιδιαίτερα δύσκολη και χρονοβόρα διαδικάσια, εφόσον ένας λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής μπορεί να περιέχει από μερικές εώς και αρκετές χιλιάδες στοιχειώδεις αντιδράσεις.

Η ταχύτητα εξέλιξης μιας αντίδρασης εξαρτάται από το σύνολο των στοιχειωδών αντιδράσεων, δηλαδή το μηχανισμό της αντίδρασης, καθώς και από τη φύση και τις συνθήκες των αντιδρώντων. Μεταξύ της μεταβολής της συγκέντρωσης στη μονάδα του χρόνου ενός από τα κύρια αντιδρώντα ή προϊόντα της αντίδρασης και της ταχύτητας της αντίδρασης υπάρχει αναλογική σχέση.

Σύμφωνα με τη θεωρία που προτάθηκε από τον Arrhenius το 1889, προκειμένου να αντιδράσουν δύο μόρια, πρέπει αυτά να συγκρουστούν κατάλληλα (ή αποτελεσματικά). Αυτό σημαίνει ότι τα μόρια πρέπει να πληρούν δύο βασικές προυποθέσεις:

- να έχουν κατάλληλη ταχύτητα, συνεπώς ορισμένη ελάχιστη κινητική ενέργεια,
- να έχουν τον κατάλληλο προσανατολισμό

Αποτέλεσμα της σύγκρουσης μεταξύ των μορίων, είναι να «σπάσουν» οι αρχικοί δεσμοί των μορίων (των αντιδρώντων) και να δημιουργηθούν νέοι δεσμοί (των προϊόντων). Η ελάχιστη τιμή κινητικής ενέργειας που πρέπει να έχουν τα μόρια για να αντιδράσουν αποτελεσματικά οδηγώντας σε αντίδραση, ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης Ε_α. Όσο μικρότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα της αντίδρασης.

Η ταχύτητα μίας αντίδρασης εξαρτάται σημαντικά από τους ακόλουθους παράγοντες:

- Τη φύση των αντιδρώντων μορίων, η οποία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό της μετατροπής τους σε προϊόντα.
- 2) Τη φυσική κατάσταση των αντιδρώντων (στερεού, υγρού ή αέριου). Όταν βρίσκονται στην ίδια φυσική κατάσταση, η θερμική τους κίνηση τα φέρνει σε επαφή και η αντίδραση είναι γρηγορότερη, όταν όμως βρίσκονται σε διαφορετική φάση, η αντίδραση περιορίζεται στην επιφάνεια επαφής τους που είναι μικρότερη και η αντίδραση είναι πιο αργή.

- 3) Τη συγκέντρωση των αντιδρώντων. Ειδικότερα, αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης, φαινόμενο που εξηγείται με τη θεωρία των συγκρούσεων. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των αντιδρώντων, τόσο περισσότερες συγκρούσεις μεταξύ των αντιδρώντων μορίων συμβαίνουν, με αποτέλεσμα να αυξάνονται και οι αποτελεσματικές συγκρούσεις, και τελικά να επιταχύνεται η αντίδραση.
- 4) Τη θερμοκρασία των αντιδρώντων. Μόρια σε υψηλότερη θερμοκρασία έχουν περισσότερη θερμική ενέργεια και τα μόρια κινούνται με μεγαλύτερες ταχύτητες, με συνέπεια η συχνότητα των συγκρούσεων να είναι μεγαλύτερη, και συνεπώς και η ταχύτητα της αντίδρασης.
- 5) Την παρουσία καταλυτών, δηλαδή ουσιών που αυξάνουν την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, παρέχοντας έναν διαφορετικό μηχανισμό αντίδρασης που μπορεί να συμβεί με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Οι ουσίες αυτές μετά το τέλος της αντίδρασης παραμένουν ουσιατικά αμετάβλητες τόσο στη μάζα όσο και στη χημική σύσταση.
- 6) Την πίεση, αύξηση της οποίας οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης και συνεπώς αύξηση των συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων και επιτάχυνση της αντίδρασης. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι ένα από τα αντιδρώντα να είναι αέριο, αφού η συγκέντρωση ενός αερίου είναι ευθέως ανάλογη με τη μερική του πίεση.
- 7) Την παρουσία ακτινοβολίας, η οποία προκαλέι αύξηση της ταχύτητας ορισμένων αντιδράσεων.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι όσο πιο αργή είναι μία αντίδραση, δηλαδή όσο πιο μεγάλη χρονική διάρκεια έχει, τόσο περισσότερο επηρεάζει την ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης.

2.2 Νόμος δράσης των μαζών - Τάξη αντίδρασης - Νόμος του Arrhenius

Ο νόμος δράσης των μαζών είναι η μαθηματική σχέση μέσω της οποίας καθίσταται δυνατή η προσέγγιση της στιγμιαίας ταχύτητας μίας αντίδρασης, συναρτήσει των στιγμιαίων συγκεντρώσεων μόνο των αντιδρώντων. Ειδικότερα, ο νόμος δράσης των μαζών βασίζεται στη μακροσκοπική παρατήρηση ότι ο ρυθμός μίας αντίδρασης είναι ανάλογος με τη συχνότητα των μοριακών συγκρούσεων, η οποία, με τη σειρά της, είναι ανάλογη με το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων συστατικών, υψωμένων στις δυνάμεις των στοιχειομετρικών συντελεστών. Έστω μία υποτιθέμενη αντίδραση:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$
 (2)

Για το *ρυθμό μεταβολής* της συγκέντρωσης του συστατικού C ισχύει η ακόλουθη σχέση αναλογίας:

$$\frac{\mathrm{d}(C)}{\mathrm{dt}} \sim [\mathrm{A}]^{\mathrm{a}}[\mathrm{B}]^{\mathrm{b}} \tag{3}$$

Η ταχύτητα (Reaction Rate) της παραπάνω αντίδρασης δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

R.R. =
$$k(T)[A]^{a}[B]^{b}$$
 (4)

όπου k είναι η ειδική σταθερά της αντίδρασης η αλλιώς ο συντελεστής ρυθμού αντίδρασης και [A], [B] είναι οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων συστατικών A και B. Η ειδική σταθερά k της αντίδρασης εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία, όσο και από τη φύση των αντιδρώντων, και προσδιορίζεται συνήθως πειραματικά. Τονίζεται ότι τα στερεά σώματα παραλείπονται από την παραπάνω έκφραση του νόμου δράσης των μαζών, εφόσον τα στερεά αντιδρούν μόνο επιφανειακά και συνεπώς η ταχύτητα εξαρτάται από το εμβαδόν της επιφανείας τους και όχι από τη συνολική τους μάζα. Επιπλέον οι μονάδες της ειδικής σταθεράς k δεν είναι ίδιες για όλες τις αντιδράσεις, αλλά εξαρτώνται από την τάξη της αντίδρασης που ορίζεται στη συνέχεια.

Η τάξη μίας αντίδρασης ως προς ένα συστατικό ισούται με το στοιχειομετρικό συντελεστή του συγκεκριμένου συστατικού στα αντιδρώντα, ενώ η συνολική τάξη μίας αντίδρασης ισούται με το άθροισμα των στοιχειομετρικών συντελεστών όλων των αντιδρώντων. Συνεπώς για την αντίδραση που θεωρήθηκε παραπάνω, η τάξη της ως προς τα συστατικά Α και Β είναι a και b αντίστοιχα, ενώ η συνολική της τάξη είναι a+b.

Συνεπώς , ο γενικός τύπος που μας δίνει το ρυθμό κατανάλωσης ή παραγωγής ενός συστατικού Μ_i σε μία αντίδραση η αντιδρώντων είναι ο ακόλουθος:

$$\frac{dM_i}{dt} = [v_i^{''} - v_i^{'}] \cdot k \cdot \prod_{j=1}^n (M_j)^{\nu'j}$$
(5)

όπου ν_i["] είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού M_i στα προϊόντα, ν_i είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού M_i στα αντιδρώντα, k είναι η ειδική σταθερά της αντίδρασης και $\prod_{j=1}^{n} (M_j)^{\nu'j}$ είναι το γινόμενο των συγκεντρώσεων των n αντιδρώντων, υψωμένο στις δυνάμεις των στοιχειομετρικών τους συντελεστών.

Η ειδική σταθερά k μίας αντίδρασης δύναται να εκφραστεί με χρήση του εμπειρικού νόμου του Arrhenius, ο οποίος διατυπώθηκε το 1889. Μέσω του νόμου αυτού εκφράζεται με σχετικά απλό αλλά ακριβή τρόπο η εξάρτηση της ταχύτητας μίας χημικής αντίδρασης από τη θερμοκρασία:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$
(6)

όπου Α είναι ο προ-εκθετικός παράγοντας, R η γενική σταθερά των αερίων με τιμή 0.0083144621 kJ/mol·K, Ea η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης,συνήθως σε kJ/mol και T η απόλυτη θερμοκρασία σε K. Θεωρώντας ότι το Α είναι ο συνολικός αριθμός των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση και e^{-Ea/RT} είναι το ποσοστό των συγκρούσεων των μορίων που διαθέτουν ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης τα αντίδραση, τότε ως k μπορεί να θεωρηθεί ο αριθμός των επιτυχημένων συγκρούσεων.

Ιδιαίτερα σημαντικό είναι το γεγονός ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία, ενώ αντίθετα ο προ-εκθετικός παράγοντας εξαρτάται σε κάποιο βαθμό από αυτήν. Συνεπώς, για την περιγραφή των συνήθων μηχανισμών χημικής κινητικής, χρησιμοποιείται μία εναλλακτική μορφή της εξίσωσης του Arrhenius, η οποία διαθέτει έναν επιπλέον όρο εξάρτησης από τη θερμοκρασία:

$$k(T) = AT^{n} e^{\left(-\frac{E_{a}}{RT}\right)}$$
(7)

Οι τρεις ανεξάρτητοι συντελεστές Α, n και E_α της παραπάνω εξίσωσης εξαρτώνται μόνο από τη φύση της αντίδρασης και δεν μεταβάλλονται συναρτήσει της συγκέντρωσης ή της θεμοκρασίας. Τέλος, οι τιμές των παραπάνω συντελεστών μπορούν να προσδιοριστούν είτε πραγματοποιώντας πειραματικές μετρήσεις, είτε χρησιμοποιώντας θεωρητικούς υπολογισμούς.

Πρέπει επιπλέον να τονιστεί ότι, σε κάθε λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής, κάθε στοιχειώδης αντίδραση συνοδεύεται από τις τρεις χαρακτηριστικές για την εν λόγω αντίδραση παραμέτρους, ήτοι την τιμή του προ-εκθετικού παράγοντα, Α, την τιμή του εκθέτη της θερμοκρασίας, n, και την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης, E_{α} , για τη συγκεκριμένη στοιχειώδη αντίδραση. Μέσω αυτών των τριών τιμών, και με χρήση της σχέσης (7), υπολογίζεται για την κάθε στοιχειώδη αντίδραση του λεπτομερούς μηχανισμού και για οποιαδήποτε θερμοκρασία και πίεση, η τιμή της ειδικής σταθεράς k, απαραίτητη για τον προσδιορισμό της ταχύτητας της αντίδρασης. Τέλος επισημαίνεται ότι οι λεπτομερείς μηχανισμοί χημικής κινητικής δεν αποτελούν απλώς μια παράθεση στοιχειωδών χημικών αντιδράσεων, αλλά δημιουργούνται σταδιακά από ένα αυστηρά δομημένο σύνολο υπομηχανισμών, κάθε ένας από τους οποίους χρησιμοποιείται για την περιγραφή ενός συνόλου χημικών αντιδράσεων σε συγκεκριμένες συνθήκες (π.χ. αντιδράσεις αρωματικών υδρογονανθράκων, αντιδράσεις οξείδωσης Η₂, κ.α.).

2.3 Απλοποιητικές παραδοχές για τη χημική κινητική

Η χημική κινητική, μέσα στο μεγάλο εύρος εφαρμογών της, παρουσιάζει κάποια βασικά κοινά χαρακτηριστικά σε πλήθος διαφορετικών συστημάτων αντιδρώντων, τα οποία είναι δυνατό να αξιοποιηθούν κατάλληλα προκειμένου να προκύψει μια σημαντική απλοποίηση της χημείας, που διευκολύνει σε μεγάλο βαθμό την ερμηνεία των φαινομένων. Αυτά τα κοινά χαρακτηριστικά που μπορούν να αξιοποιηθούν είναι:

- Η παρουσία των ελευθέρων ριζών, οι οποίες είναι εξαιρετικά δραστικές χημικά έναντι άλλων πιο συμβατικών χημικών ουσιών και συνεπώς έχουν μικρή χρονική διάρκεια ύπαρξης (βραχύβιες).
- 2) Η πιθανότητα ύπαρξης ενός υποσυνόλου στοιχειωδών αντιδράσεων, οι οποίες εξελίσσονται ταχύτερα σε σχέση με τις υπόλοιπες αντιδράσεις, με αποτέλεσμα το συγκεκριμένο υποσύστημα στοιχειωδών αντιδράσεων να φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας γρηγορότερα από ότι το συνολικό σύστημα.

Με χρήση λοιπόν δύο βασικών απλοποιητικών παραδοχών, βασισμένων στα ανωτέρω κοινά χαρακτηριστικά πλήθους εφαρμογών της χημικής κινητικής, ο συνολικός χημικός μηχανισμός μπορεί να απλοποιηθεί σημαντικά. Αυτές οι δύο παραδοχές είναι η παραδοχή της μόνιμης κατάστασης και η παραδοχή της μερικής ισορροπίας, των οποίων η ανάλυση παρουσιάζεται στη συνέχεια.

2.3.1 Παραδοχή της μόνιμης κατάστασης (steady-state assumption)

Η παραδοχή της μόνιμης κατάστασης, βασίζεται στη θεώρηση ότι ορισμένες ενώσεις από εκείνες που συμμετέχουν σε ένα μηχανισμό χημικής κινητικής, όπως οι ελεύθερες ρίζες, είναι εξαιρετικά δραστικές χημικά σε σχέση με τις υπόλοιπες. Αποτέλεσμα αυτής τους της δραστικότητας είναι να καταναλώνονται σχεδόν ακαριαία, αλλά όχι

ολοκληρωτικά, σε σχέση με την εξέλιξη του υπόλοιπου χημικού φαινομένου. Έιναι επομένως δυνατό να θεωρήσουμε για τις εν λόγω ενώσεις ότι η συγκέντρωσή τους παραμένει αμετάβλητη κατά τη χρονική εξέλιξη του φαινομένου, γίνεται δηλαδή η παραδοχή ότι αυτές βρίσκονται σε μόνιμη κατάσταση σε όλη τη διάρκεια εξέλιξης της χημείας. Με χρήση λοιπόν της παραπάνω παραδοχής καθίσταται δυνατή η σημαντική απλοποίηση ενός χημικού μηχανισμού, η οποία γίνεται ιδιαίτερα εμφανής όταν ο συγκεκριμένος μηχανισμός αποτελείται από έναν μικρό αριθμό στοιχειωδών αντιδράσεων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογής της παραδοχής της μόνιμης κατάστασης αποτελείται από δύο στοιχειώδεις αντιδράσεις:

 $\mathbf{S}_{1} \xrightarrow{\mathbf{k}_{12}} \mathbf{S}_{2} \xrightarrow{\mathbf{k}_{23}} \mathbf{S}_{3}$

Όπως έχει αναλυθεί νωρίτερα, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης καθεμίας από τις ενώσεις S_1 , S_2 και S_3 δίνεται με χρήση της σχέσης (5). Συνεπώς έχουμε:

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

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

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

Εφαρμόζοντας λοιπόν την παραδοχή της μόνιμης κατάστασης, θεωρούμε ότι η ένωση S_2 είναι εξαιρετικά δραστική χημικά σε σχέση με τις υπόλοιπες δύο ενώσεις, και επομένως θεωρείται ότι καταναλώνεται αμέσως μετά τη δημιουργίας της. Συνεπώς, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ένωσης είναι σχεδόν μηδενικός καθ' όλη τη διάρκεια εξέλιξης του χημικού φαινομένου, και επομένως ο ρυθμός παραγωγής του τελικού προϊόντος μπορεί πλέον να υπολογιστεί πολύ εύκολα, ως εξής:

$$\frac{d[S_2]}{dt} = k_{12}[S_1] - k_{23}[S_2] \approx 0$$
$$\frac{d[S_3]}{dt} = k_{12}[S_1]$$

2.3.2 Παραδοχή της μερικής ισορροπίας (partial equilibrium assumption)

Όπως ήδη αναφέραμε, η παραδοχή της μερικής ισορροπίας βασίζεται στο γεγονός ότι σε πολλά συστήματα αντιδρώντων είναι δυνατό να υπάρχει κάποιο υποσύνολο στοιχειωδών αντιδράσεων οι οποίες να πραγματοποιούνται ταχύτερα σε σχέση με τις υπόλοιπες αντιδράσεις, με αποτέλεσμα το συγκεκριμένο υποσύστημα αντιδράσεων να φτάνει γρηγορότερα σε ισορροπία από ότι το συνολικό σύστημα. Η συγκεκριμένη παραδοχή είναι ιδιαίτερα σημαντική για την απλοποίηση πολλών προβλημάτων χημικής κινητικής. Το ακόλουθο παράδειγμα είναι χαρακτηριστικό της εφαρμογής της παραδοχή της μερικής ισορροπίας. Θεωρούμε το σύστημα υδρογόνου-οξυγόνου, το οποίο είναι

(9)

(8)

σημαντικότατο και για την καύση των υδρογονανθράκων που αφορούν στην παρούσα μελέτη. Αξιοποιώντας πειραματικά και υπολογιστικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία [7], προκύπτει ότι σε υψηλές θερμοκρασίες οι ειδικές σταθερές των στοιχειωδών αντιδράσεων που αφορούν το εν λόγω υποσύστημα είναι πολύ υψηλές, με αποτέλεσμα οι στοιχειώδεις αντιδράσεις να πραγματοποιούνται τάχιστα με αποτέλεσμα το υποσύστημα υδρογόνουοξυγόνου να θεωρείτε ότι έχει περιέλθει σε κατάσταση ισορροπίας:

$$H + O_2 \leftrightarrow OH + O(k_1, k_2)$$

$$O + H_2 \leftrightarrow OH + H (k_3, k_4)$$
⁽¹⁰⁾

$$OH + H_2 \leftrightarrow H_2O + H (k_5, k_6)$$

Αξιοποιώντας τώρα την παραδοχή της μερικής ισορροπίας προκύπτουν οι παρακάτω εξισώσεις:

$$k_{1}[H][O_{2}] = k_{2}[OH][O]$$

 $k_{3}[O][H_{2}] = k_{4}[OH][H]$ (11)

 $k_{5}[OH][H_{2}] = k_{6}[H_{2}O][H]$

Συνεπώς, με την επίλυση των παραπάνω εξισώσεων ως προς τις συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων προϊόντων, δηλαδή των ελευθέρων ριζών Η, Ο και ΟΗ, προκύπτουν οι ακόλουθες τρεις σχέσεις:

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

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

$$[OH] = \left(\frac{k_1 k_5 [O_2] [H_2]}{k_2 k_4}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(12)

Όπως προκύπτει λοιπόν από τις παραπάνω εκφράσεις, με χρήση της παραδοχής της μερικής ισορροπίας κατέστη δυνατό να εκφραστούν οι συγκεντρώσεις των ελευθέρων ριζών Η, Ο και ΟΗ συναρτήσει των συγκεντρώσεων των Η₂, O₂ και H₂O, γεγονός το οποίο απλοποιεί σημαντικά την επίλυση του προβλήματος, καθώς οι συγκεντρώσεις των ελευθέρων ριζών είναι αρκετά δύσκολο να προσδιοριστούν πειραματικά.

Κεφάλαιο 3°: Αξιολόγηση λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής καύσης μεθανίου

3.1 Μεθοδολογία

Σκοπός του παρόντος κεφαλαίου είναι να εξεταστούν τρεις βασικοί λεπτομερείς μηχανισμοί χημικής κινητικής και να αξιολογηθούν με βάση τα υπολογιστικά αποτελέσματα που προκύπτουν κατά τη χρήση τους. Στόχος της διαδικασίας της αξιολόγησης είναι η ανάδειξη εκείνου του μηχανισμού που μπορεί να αναπαράγει το σύνολο των πειραματικών δεδομένων, για ένα μεγάλο εύρος συνθηκών θερμοκρασίας, πίεσης και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, αντιπροσωπευτικό της καύσης σε ένα ναυτικό κινητήρα, με μεγαλύτερη ακρίβεια σε σχέση με τους υπόλοιπους μηχανισμούς. Η διαδικασία αξιολόγησης ενός μηχανισμού χημικής κινητικής αποτελείται από μία σειρά βημάτων. Τα βήματα αυτά θα παρουσιαστούν και θα εφαρμοστούν αναλυτικά στη συνέχεια.

Το πρώτο βήμα της διαδικασίας αξιολόγησης ενός λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής αναφορικά με την καύση μεθανίου, αποτελεί η συγκέντρωση πλήθους έμμεσων πειραματικών δεδομένων για το εν λόγω φαινόμενο καύσης. Ο όρος έμμεσες μετρήσεις αναφέρεται σε τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης, της καθυστέρησης έναυσης και των συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (προφίλ συγκεντρώσεων), σε διάφορες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και σύστασης των χημικών ενώσεων των υπό μελέτη χημικών φαινομένων. Τα έμμεσα πειραματικά δεδομένα αναφορικά με την καύση μεθανίου, συλλέχθησαν από έναν μεγάλο αριθμό άρθρων της παγκόσμιας βιβλιογραφίας, τα οποία παρουσιάζονται αναλυτικά σε επόμενη ενότητα (βλ. Ενότητα 3.3).

Έχοντας συγκεντρώσει τα πειραματικά δεδομένα και για τα τρία διαφορετικά είδη πειραμάτων, κατόπιν πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με χρήση του κώδικα CHEMKIN. Βασικές πληροφορίες για τον κώδικα CHEMKIN δίνονται σε επόμενη ενότητα (βλ. Ενότητα 3.4). Για κάθε ένα από τα τρία διαφορετικά είδη μετρήσεων, αφιερώνεται μία ενότητα στην οποία δίνονται αναλυτικές πληροφορίες για την εκάστοτε πειραματική διάταξη και τη θεωρία που τη διέπει καθώς και για τον τρόπο με τον οποίο πραγματοποιήθηκαν οι προσομοιώσεις με χρήση του κώδικα CHEMKIN, συμπεριλαμβανομένων των αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη (solvers) και των ιδιαίτερων ρυθμίσεων που απαιτήθηκαν.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τον κώδικα MATLAB, για κάθε προσομοίωση που πραγματοποιήθηκε και για τον εκάστοτε μηχανισμό, κατασκευάστηκαν διαγράμματα στα οποία παρουσιάζονται τόσο τα πειραματικά δεδομένα για τις συγκεκριμένες συνθήκες, όσο και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης που προέκυψαν με χρήση του κώδικα CHEMKIN, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ τους. Από τα διαγράμματα αυτά γίνεται φανερή η απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων και των πειραματικών δεδομένων, με βάση την οποία αξιολογείται ο κάθε μηχανισμός για τις συγκεκριμένες συνθήκες. Ενδεικτικά διαγράμματα που παρήχθησαν για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5.

Τελικά ο μηχανισμός εκείνος που μπορεί να αναπαράξει με καλύτερη ακρίβεια, σε σύγκριση με τους άλλους μηχανισμούς, το σύνολο των πειραματικών δεδομένων που

αφορούν ένα μεγάλο εύρος συνθηκών θερμοκρασίας, πίεσης και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα αναδεικνύεται ως ο καλύτερος. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός θα αποτελέσει τη βάση της παραγωγής του βελτιστοποιημένου μηχανισμού χημικής κινητικής.

3.2 Παρουσίαση προς αξιολόγηση λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής

Για τη διαδικασία της αξιολόγησης επιλέχθηκαν τρεις λεπτομερείς μηχανισμοί χημικής κινητικής, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως για προσομοιώσεις καύσης διαφόρων καυσίμων. Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται αναλυτικά οι συγκεκριμένοι λεπτομερείς μηχανισμοί. Αρχικά, στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα επίσημα ονόματα των μηχανισμών αυτών καθώς και ο αριθμός των χημικών ενώσεων και χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν, ενώ στη συνέχεια δίνονται βασικές πληροφορίες για καθέναν από αυτούς.

| Όνομα μηχανισμού | Αριθμός χημικών ενώσεων | Αριθμός χημικών αντιδράσεων |
|--|-------------------------|-----------------------------|
| AramcoMech2.0 (C_1 - C_4) | 493 | 2716 |
| Creck_With_NOx (C ₁ -C ₃) | 115 | 2141 |
| ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech | 47 | 251 |

Πίνακας 1: Μηχανισμοί χημικής κινητικής προς αξιολόγηση.

- Ο λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής AramcoMech2.0 (C_1 - C_4) αναπτύχθηκε στο Εθνικό Πανεπιστήμιο της Ιρλανδίας, στο Galway (NUI Galway). Βασίζεται στον προηγούμενο λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής AramcoMech1.3, και αναπτύχθηκε για να χαρακτηρίσει τις κινητικές και θερμοχημικές ιδιότητες ενός αριθμού υδρογονανθράκων και οξυγονούχων καυσίμων που μεγάλου περιλαμβάνουν ένα έως τέσσερα άτομα άνθρακα (C₁-C₄). Αναπτύχθηκε από το Κέντρο Χημείας Καύσης στο NUI Galway και χρηματοδοτήθηκε από την εταιρία Saudi Aramco. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός αναπτύχθηκε με έναν ιεραρχικό τρόπο, από την αρχή μέχρι το τέλος, ξεκινώντας από έναν υπο-μηχανισμό Η2/O2, ακολουθούμενο από έναν υπο-μηχανισμό C1 και σταδιακά μεγάλωνε ώστε να συμπεριλάβει μεγαλύτερες ενώσεις άνθρακα όπως το αιθάνιο, το προπάνιο, το προπίνιο, το ακετυλένιο αλλά και οξυγονούχες ενώσεις όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη και η φορμαλδεϋδη. Ο εν λόγω μηχανισμός έχει επικυρωθεί σε ένα μεγάλο εύρος πειραματικών μετρήσεων, συμπεριλαμβανομένων δεδομένων από φλόγες, αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης και μηχανών ταχείας συμπίεσης. Ο μηχανισμός αυτός μπορεί ελεύθερα να ληφθεί από το επίσημο site του Πανεπιστημίου NUI Galway [8].
- Ο λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής Creck_With_NOx (C₁-C₃) αναπτύχθηκε το 2014 στο Πολυτεχνείο του Μιλάνο της Ιταλίας (Politecnico di Milano), και εδώ χρησιμοποιήθηκε η έκδοση 1412. Είναι ένας λεπτομερής μηχανισμός για την πυρόλυση, τη μερική οξείδωση και καύση καυσίμων υδρογονανθράκων με ένα έως και τρία άτομα άνθρακα (C₁-C₃), ο οποίος αναπτύχθηκε από την ομάδα Μηχανικής Χημικών Αντιδράσεων και Χημικής Κινητικής του Πολυτεχνείου του Μιλάνο. Ο μηχανισμός αυτός, μαζί με αρκετούς άλλους, είναι διαθέσιμος για λήψη στο επίσημο site της ομάδας CRECK Modeling του Πανεπιστημίου του Μιλάνο [9].

 Ο λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech αναπτύχθηκε το 2016 στο Πανεπιστήμιο Eötvös Loránd (ELTE) της Βουδαπέστης, στην Ουγγαρία. Αποτελεί έναν βελτιστοποιημένο λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής για την προσομοίωση της καύσης της αιθανόλης με σχετικά λίγες χημικές αντιδράσεις. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός, μαζί με πλήθος άλλων, είναι διαθέσιμος για λήψη στο επίσημο site χημικής κινητικής του Πανεπιστημίου ELTE [6].

3.3 Πειραματικά δεδομένα καύσης μεθανίου

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή του παρόντος κεφαλαίου, το πρώτο βήμα της διαδικασίας αξιολόγησης λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής αναφορικά με την καύση μεθανίου, αποτελεί η συλλογή πλήθους πειραματικών δεδομένων σε διαφορετικές συνθήκες, τα οποία στη συνέχεια θα συγκριθούν με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για κάθε μηχανισμό. Τα εν λόγω πειραματικά δεδομένα, για κάθε ένα από τα τρία διαφορετικά είδη μετρήσεων, συλλέχθηκαν από άρθρα της διεθνούς βιβλιογραφίας τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι, για κάθε σειρά δεδομένων αναφέρονται και οι συνθήκες πίεσης, λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και το εύρος των θερμοκρασιών που αφορούν.

3.3.1 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης: προφίλ συγκέντρωσης

Τα πειραματικά δεδομένα για τις τιμές συγκεντρώσεων ορισμένων σημαντικών αντιδρώντων και προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την καύση μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, συλλέχθησαν από τρία διαφορετικά άρθρα. Για τις συνθήκες αυτών των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκαν και οι προσομοιώσεις καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, με σκοπό τον καθορισμό του προφίλ συγκεντρώσεων αντιδρώντων-προϊόντων, με χρήση του κώδικα CHEMKIN, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς.

Το πρώτο άρθρο το οποίο περιέχει και τα περισσότερα πειραματικά δεδομένα αποτελεί εργασία των Τ. L. Cong και P. Dagaut [10]. Στο συγκεκριμένο άρθρο δίνονται πειραματικές μετρήσεις για τις συγκεντρώσεις των ενώσεων CH_4 , CO_2 , CO και H_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την καύση μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 2.

| Πίεση (atm) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα | Εύρος θερμοκρασίας (K) | Αραιωτικό | Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (Mole Fractions) |
|----------------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------------|--|
| 1 | 0.1 | 1000 - 1200 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH ₄ , 0.2 O ₂ , 0.79 N ₂ |
| 1 | 0.6 | 1080 - 1300 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH ₄ , 0.03333 O ₂ , 0.95667 N ₂ |
| 1 | 1.5 | 1250 - 1450 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH ₄ , 0.01333 O ₂ , 0.97667 N ₂ |
| 10 | 0.1 | 900 - 1150 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH ₄ , 0.2 O ₂ , 0.79 N ₂ |
| 10 | 0.6 | 950 - 1230 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH ₄ , 0.03333 O ₂ , 0.95667 N ₂ |
| 10 | 1.0 | 1000 - 1300 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH ₄ , 0.02 O ₂ , 0.97 N ₂ |
| 10 | 1.5 | 1100 - 1250 | Άζωτο (N ₂) | 0.01 CH ₄ , 0.01333 O ₂ , 0.97667 N ₂ |

Πίνακας 2: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των Τ. L. Cong και P. Dagaut [10].

Το δεύτερο άρθρο αποτελεί εργασία των P. Dagaut, J. C. Boettner και M. Cathonnet [11]. Στο εν λόγω άρθρο δίνονται πειραματικές μετρήσεις για τις συγκεντρώσεις των ενώσεων CH₄, CO₂, CO, C₂H₄ και C₂H₆ συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την καύση μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 3.

| Πίεση (atm) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα | Εύρος θερμοκρασίας (K) | Αραιωτικό | Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (Mole Fractions) |
|----------------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------------|--|
| 1 | 0.1 | 1080 - 1220 | Άζωτο (N ₂) | 0.003 CH ₄ , 0.06 O ₂ , 0.937 N ₂ |

Πίνακας 3: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των P. Dagaut, J.C. Boettner και M. Cathonnet [11].

Το τρίτο και τελευταίο άρθρο αποτελεί εργασία των Τ. L. Cong, P. Dagaut και G. Dayma [12]. Στο συγκεκριμένο άρθρο δίνονται πειραματικές μετρήσεις για τις συγκεντρώσεις των ενώσεων CH₄, CO₂, CO, H₂O, C₂H₄ και CH₂O συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την καύση μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 4.

| Πίεση (atm) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα | Εύρος θερμοκρασίας (K) | Αραιωτικό | Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (Mole Fractions) |
|----------------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------------|--|
| 1 | 0.3 | 1000 - 1200 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH_4 , 0.0667 O_2 , 0.9233 N_2 |
| 10 | 0.3 | 900 - 1200 | Άζωτο (N ₂) | 0.01 CH ₄ , 0.0667 O ₂ , 0.9233 N ₂ |

Πίνακας 4: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των Τ. L. Cong, P. Dagaut και G. Dayma [12].

3.3.2 Ισοβαρής καύση: χρόνος καθυστέρησης έναυσης

Τα πειραματικά δεδομένα για τις τιμές του χρόνου καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση μεθανίου συλλέχθησαν από πέντε διαφορετικά άρθρα της διεθνούς βιβλιογραφίας. Για τις συνθήκες αυτών των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκαν και οι προσομοιώσεις κάυσης μεθανίου με σκοπό τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης, με χρήση του κώδικα CHEMKIN, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς.

Το πρώτο άρθρο αποτελεί εργασία των D. J. Seery και C. T. Bowman [13]. Στο συγκεκριμένο άρθρο δίνονται πειραματικές μετρήσεις για τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση μεθανίου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 5.

| Πίεση (atm) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα | Εύρος θερμοκρασίας (K) | Αραιωτικό | Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (Mole Fractions) |
|----------------|---------------------------------------|------------------------------|-----------|---|
| 1.82 | 2.0 | 1300 - 1900 | Αργό (Ar) | 0.167 CH ₄ , 0.167 O ₂ , 0.666 Ar |
| 1.93 | 1.0 | 1300 - 1900 | Αργό (Ar) | 0.091 CH ₄ , 0.182 O ₂ , 0.727 Ar |
| 1.97 | 0.5 | 1300 - 1900 | Αργό (Ar) | 0.048 CH ₄ , 0.191 O ₂ , 0.762 Ar |
| 3.70 | 0.2 | 1300 - 1900 | Αργό (Ar) | 0.02 CH ₄ , 0.196 O ₂ , 0.784 Ar |
| 3.90 | 0.5 | 1300 - 1900 | Αργό (Ar) | 0.048 CH ₄ , 0.191 O ₂ , 0.762 Ar |
| 3.92 | 5.0 | 1300 - 1900 | Αργό (Ar) | 0.333 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.534 Ar |

Πίνακας 5: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των D.I J. Seery και C. T. Bowman [13].

Το δεύτερο άρθρο αποτελεί εργασία των C. S. Eubank, M. J. Rabinowitz, W. C. Gardiner και R. E. Zellner [14]. Στο συγκεκριμένο άρθρο δίνονται πειραματικές μετρήσεις για τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση μεθανίου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 6.

| Πίεση (atm) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα | Εύρος θερμοκρασίας (K) | Αραιωτικό | Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (Mole Fractions) |
|----------------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------------|--|
| 4 | 0.2 | 1150 - 1850 | Αργό (Ar) | 0.02 CH ₄ , 0.2 O ₂ , 0.78 Ar |
| 4 | 0.2 | 1150 - 1850 | Άζωτο (N₂) | 0.02 CH ₄ , 0.206 O ₂ , 0.774 N ₂ |
| 4 | 0.1 | 1150 - 1850 | Άζωτο (N ₂) | 0.01 CH ₄ , 0.208 O ₂ , 0.782 N ₂ |
| 4 | 0.4 | 1150 - 1850 | Άζωτο (N ₂) | 0.04 CH ₄ , 0.202 O ₂ , 0.758 N ₂ |

Πίνακας 6: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των C.S. Eubank, M.J. Rabinowitz, W.C. Gardiner και R.E. Zellner [14].

Το τρίτο άρθρο αποτελεί εργασία των Α. Lifshitz, Κ. Scheller, Α. Burcat και G. B. Skinner [15]. Στο συγκεκριμένο άρθρο δίνονται πειραματικές μετρήσεις για τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση μεθανίου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 7.

| Πίεση (atm) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα | Εύρος θερμοκρασίας (K) | Αραιωτικό | Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (Mole Fractions) |
|----------------|---------------------------------------|------------------------------|-----------|---|
| 10.43 | 1.0 | 1450 - 2100 | Αργό (Ar) | 0.01 CH ₄ , 0.02 O ₂ , 0.97 Ar |
| 10.43 | 1.0 | 1450 - 2100 | Αργό (Ar) | 0.035 CH ₄ , 0.07 O ₂ , 0.895 Ar |
| 10.43 | 1.0 | 1450 - 2100 | Αργό (Ar) | 0.021 CH ₄ , 0.021 O ₂ , 0.958 Ar |
| 9.21 | 0.5 | 1450 - 2100 | Αργό (Ar) | 0.02 CH ₄ , 0.08 O ₂ , 0.9 Ar |
| 11.81 | 2.0 | 1450 - 2100 | Αργό (Ar) | 0.067 CH ₄ , 0.067 O ₂ , 0.866 Ar |

Πίνακας 7: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των Α. Lifshitz, K. Scheller, A. Burcat και G. B. Skinner [15].

Το τέταρτο άρθρο αποτελεί εργασία των L. J. Spadaccini και M. B. Colket [16]. Στο συγκεκριμένο άρθρο δίνονται πειραματικές μετρήσεις για τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση μεθανίου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 8.

| Πίεση (atm) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα | Εύρος θερμοκρασίας (K) | Αραιωτικό | Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (Mole Fractions) |
|----------------|---------------------------------------|------------------------------|-----------|---|
| 6.24 | 1.0 | 1250 - 2000 | Αργό (Ar) | 0.035 CH ₄ , 0.079 O ₂ , 0.895 Ar |
| 5.70 | 0.45 | 1250 - 2000 | Αργό (Ar) | 0.035 CH ₄ , 0.153 O ₂ , 0.813 Ar |
| 5.88 | 0.75 | 1250 - 2000 | Αργό (Ar) | 0.035 CH ₄ , 0.093 O ₂ , 0.872 Ar |
| 6.71 | 1.25 | 1250 - 2000 | Αργό (Ar) | 0.035 CH ₄ , 0.056 O ₂ , 0.909 Ar |
| 9.22 | 1.0 | 1250 - 2000 | Αργό (Ar) | 0.06 CH ₄ , 0.12 O ₂ , 0.82 Ar |

Πίνακας 8: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των L. J. Spadaccini και M. B. Colket [16].

Το πέμπτο και τελευταίο άρθρο το οποίο περιέχει και τα περισσότερα πειραματικά δεδομένα αποτελεί εργασία των Ε. L. Petersen, D. F. Davidson και R. K. Hanson [17]. Στο συγκεκριμένο άρθρο δίνονται πειραματικές μετρήσεις για τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση μεθανίου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 9.

| Πίεση (atm) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα | Εύρος θερμοκρασίας (K) | Αραιωτικό | Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (Mole Fractions) |
|----------------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------------|---|
| 40 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 Ar |
| 50 | 0.4 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.038 CH ₄ , 0.192 O ₂ , 0.77 Ar |
| 55 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.273 CH ₄ , 0.182 O ₂ , 0.545 Ar |
| 65 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.273 CH ₄ , 0.182 O ₂ , 0.545 Ar |
| 85 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 Ar |
| 100 | 0.4 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.038 CH ₄ , 0.192 O ₂ , 0.77 Ar |
| 115 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 Ar |
| 130 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.273 CH ₄ , 0.182 O ₂ , 0.545 Ar |
| 150 | 0.4 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.038 CH ₄ , 0.192 O ₂ , 0.77 Ar |
| 170 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 Ar |
| 260 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 Ar |
| 40 | 3.0 | 900 - 1600 | Άζωτο (Ν₂) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 N ₂ |
| 55 | 3.0 | 900 - 1600 | Άζωτο (N₂) | 0.273 CH ₄ , 0.182 O ₂ , 0.545 N ₂ |
| 75 | 3.0 | 900 - 1600 | Άζωτο (N₂) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 N ₂ |
| 85 | 3.0 | 900 - 1600 | Άζωτο (N₂) | 0.273 CH ₄ , 0.182 O ₂ , 0.545 N ₂ |
| 85 | 3.0 | 900 - 1600 | Άζωτο (N₂) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 N ₂ |
| 115 | 3.0 | 900 - 1600 | Άζωτο (N ₂) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 N ₂ |
| 130 | 3.0 | 900 - 1600 | Άζωτο (N₂) | 0.273 CH ₄ , 0.182 O ₂ , 0.545 N ₂ |
| 180 | 3.0 | 900 - 1600 | Άζωτο (N₂) | 0.273 CH ₄ , 0.182 O ₂ , 0.545 N ₂ |
| 15 | 6.0 | 900 - 1600 | Ήλιο (He) | 0.5 CH ₄ , 0.167 O ₂ , 0.333 HE |
| 55 | 6.0 | 900 - 1600 | Ήλιο (He) | 0.5 CH ₄ , 0.167 O ₂ , 0.333 HE |
| 70 | 6.0 | 900 - 1600 | Ήλιο (He) | 0.5 CH ₄ , 0.167 O ₂ , 0.333 HE |
| 90 | 6.0 | 900 - 1600 | Ήλιο (He) | 0.5 CH ₄ , 0.167 O ₂ , 0.333 HE |

Πίνακας 9: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των Ε. L. Petersen, D. F. Davidson και R. K. Hanson [17].

3.3.3 Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης

Τα πειραματικά δεδομένα για τις τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης κατά την καύση μεθανίου συλλέχθησαν από τρία διαφορετικά άρθρα της διεθνούς βιβλιογραφίας. Για τις συνθήκες αυτών των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκαν και οι προσομοιώσεις καύσης μεθανίου με σκοπό τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης, με χρήση του κώδικα CHEMKIN, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς.

Το πρώτο άρθρο αποτελεί εργασία των Ο. Park, P. S. Veloo, N. Liu και F. N. Egolfopoulos [18]. Στο συγκεκριμένο άρθρο δίνονται πειραματικές μετρήσεις για τη στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης κατά την καύση μεθανίου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 10.

| Πίεση (atm) | Θερμοκρασία εισόδου (Κ) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα | |
|----------------|----------------------------|---|--|
| 1 | 298 | 0.65, 0.7, 0.75, 0.81, 0.86, 0.886, 0.9, 0.95, 1.0, 1.05, 1.153, 1.2, 1.256 | |
| 2 | 298 | 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3 | |
| 4 | 298 | 0.65, 0.7, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2 | |

Πίνακας 10: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των Ο . Park, P. S. Veloo, N. Liu και F. N. Egolfopoulos [18].

Το δεύτερο άρθρο αποτελεί εργασία των P. S. Veloo, Y. L. Wang, F. N. Egolfopoulos και C. K. Westbrook [19]. Στο συγκεκριμένο άρθρο δίνονται πειραματικές μετρήσεις για τη στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης κατά την καύση μεθανίου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 11.

| Πίεση (atm) | Θερμοκρασία εισόδου (Κ) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα |
|----------------|----------------------------|--|
| 1 | 343 | 0.7, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0, 1.05, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 |

Πίνακας 11: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των Ρ. S. Veloo, Y. L. Wang, F. N. Egolfopoulos και C. K. Westbrook [19].

Το τρίτο και τελευταίο άρθρο αποτελεί εργασία των Ε. Ηυ, Χ. Li, Χ. Meng, Υ. Cheng, Υ. Xie και Ζ. Huang [20]. Στο συγκεκριμένο άρθρο δίνονται πειραματικές μετρήσεις για τη στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης κατά την καύση μεθανίου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 12.

| Πίεση (atm) | Θερμοκρασία εισόδου (Κ) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα |
|----------------|----------------------------|--|
| 1 | 300 | 0.65, 0.7, 0.75, 0.81, 0.86, 0.88, 0.95, 1.05, 1.15, 1.2, 1.26 |
| 2 | 300 | 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3 |
| 5 | 300 | 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 |
| 10 | 300 | 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 |
| 20 | 300 | 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 |

Πίνακας 12: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των Ε. Ηυ, Χ. Li, Χ. Meng, Υ. Cheng, Υ. Xie και Ζ. Huang [20].

3.4 Προσομοίωση φαινομένων καύσης μεθανίου με χρήση λεπτομερούς χημείας

Η αξιολόγηση των τριών λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής αναφορικά με την καύση μεθανίου, βασίστηκε στη σύγκριση μεταξύ των έμμεσων πειραματικών δεδομένων που συλλέχθηκαν και των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων που έγιναν με χρήση του κώδικα CHEMKIN, για κάθε ένα μηχανισμό. Συνεπώς, πραγματοποιήθηκαν στο CHEMKIN τρία διαφορετικά είδη προσομοιώσεων για κάθε μηχανισμό, ήτοι:

- προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης με σκοπό τον καθορισμό του προφίλ συγκεντρώσεων ορισμένων αντιδρώντων και προϊόντων. Τονίζεται ότι με τον όρο προφίλ συγκεντρώσεων εννοούνται οι τιμές των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων-προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας,
- προσομοίωση καύσης μεθανίου με σκοπό τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης,
- προσομοίωση καύσης μεθανίου με σκοπό τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης.

Για κάθε ένα από τα παραπάνω τρία διαφορετικά είδη πειραμάτων, αφιερώνεται μία ενότητα στην οποία δίνονται οι απαραίτητες πληροφορίες για την εκάστοτε πειραματική διάταξη, για τις αριθμητικές παραμέτρους του επιλύτη που χρησιμοποιήθηκε για τις προσομοιώσεις καθώς και για τις ιδιαίτερες ρυθμίσεις που απαιτούσε ο κώδικας CHEMKIN για κάθε διαφορετικό είδος προσομοίωσης. Επιπλέον, παρουσιάζεται πλήθος εικόνων από

το CHEMKIN, μέσω των οποίων ο αναγνώστης μπορεί να κατανοήσει πλήρως τη διαδικασία πραγματοποίησης των προσομοιώσεων καύσης με χρήση του συγκεκριμένου κώδικα. Τέλος, μέσω της επόμενης ενότητας, δίνονται βασικές πληροφορίες για τον τρόπο χρήσης του κώδικα CHEMKIN.

3.4.1 Κώδικας CHEMKIN

Ο κώδικας CHEMKIN είναι ένας πολύ καλά δομημένος κώδικας, ο οποίος χρησιμοποιείται για πλήθος εφαρμογών χημικής κινητικής. Αρχικά, πριν από οποιαδήποτε διαδικασία προσομοίωσης, ο κώδικας CHEMKIN απαιτεί μέσω της διαδικασίας Pre-Processing, να πραγματοποιηθεί η εισαγωγή του μηχανισμού χημικής κινητικής (Gas-Phase Kinetics File) που θα χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση. Η εισαγωγή του μηχανισμού πραγματοποιείται μέσω του αρχείου εισόδου chem.inp, το οποίο περιέχει όλες τις στοιχειώδεις αντιδράσεις που συνθέτουν τον μηχανισμό, όπως επίσης και τους συντελεστές A, n, E_α για τον υπολογισμό της ειδικής σταθεράς k για κάθε μια στοιχειώδη αντίδραση.

Όπως και για οποιοδήποτε άλλο κώδικα χημικής κινητικής, έτσι και για το CHEMKIN είναι απαραίτητη η εύρεση των θερμοχημικών ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων μεταφοράς όλων των στοιχείων και των χημικών ενώσεων που παίρνουν μέρος στις χημικές αντιδράσεις. Η εύρεση των τιμών των θερμοχημικών ιδιοτήτων και ειδικότερα της ενθαλπίας, της εντροπίας και της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση σε ένα εύρος θερμοκρασίων είναι απαραίτητη, επειδή αυτές χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της αδιαβατικής θερμοκρασίας της φλόγας, της έκλυσης θερμοχημικών ιδιοτήτων και της σταθεράς της χημικής ισορροπίας. Ο υπολογισμός των θερμοχημικών ιδιοτήτων πραγματοποιείται μέσω των πολυωνύμων NASA:

$$\frac{C_{p}}{R} = a_{1} + a_{2}T + a_{3}T^{2} + a_{4}T^{3} + a_{5}T^{4}$$
(13)

$$\frac{H^0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T}$$
(14)

$$\frac{S^{0}}{R} = a_{1} \ln(T) + a_{2}T + \frac{a_{3}}{2}T^{2} + \frac{a_{4}}{3}T^{3} + \frac{a_{5}}{4}T^{4} + a_{7}$$
(15)

όπου:

C_p : ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση σε J/mol·K

Η⁰: Ενθαλπία σχηματισμού στους 298 K σε J/mol

S^0 : Εντροπία στους 298 K σε J/mol·K

R: Γενική σταθερά των αερίων 8.3144621 J/mol·K

Η εύρεση των συντελεστών των πολυωνύμων NASA μπορεί να γίνει μέσω της βάσης δεδομένων του Burcat [21], η οποία παρέχει τους συντελεστές στη μορφή που χρησιμοποιούνται από τους κώδικες χημικής κινητικής όπως είναι το CHEMKIN. Είναι

συνεπώς αναγκαία για οποιαδήποτε προσομοίωση η εισαγωγή στον κώδικα CHEMKIN ενός αρχείου therm.dat, το οποίο περιέχει τους συντελεστές των πολυωνύμων NASA.

Επιπλέον, για τα χημικά στοιχεία ή τις χημικές ενώσεις είναι απαραίτητη η εύρεση παραμέτρων μοριακής δυναμικής, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των συντελεστών μεταφοράς (ιξώδες, συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας και συντελεστής διάχυσης). Οι εν λόγω συντελεστές υπεισέρχονται στις εξισώσεις διατήρησης, και ο υπολογισμός τους είναι απαραίτητος για την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων διατήρησης. Για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης, η εισαγωγή των ανωτέρω στον κώδικα CHEMKIN γίνεται μέσω του αρχείου tran.dat. Το περιβάλλον εργασίας της διαδικασίας Pre-Processing στο οποίο εισάγονται τα παραπάνω δεδομένα, φαίνεται στην Εικόνα 4.

| | e) | ច ខ |
|---|--|------------|
| nemistry Set 🛛 🚰 Mech | anism Parameters | |
| Working Dir | | |
| | New Chemistry Set Set Run Pre-Processor View Results 🛩 | |
| Short Name | Example | |
| Description | | |
| Gas-Phase Kinetics Fi | | 2 |
| | | 11 |
| Surface Kinetics File | | |
| Surface Kinetics File | File | 2 |
| Surface Kinetics File Thermodynamics Data Gas Transport Data Fi | File • | l L |

Εικόνα 4: Εισαγωγή μηχανισμού χημικής κινητικής, θερμοχημικών ιδιοτήτων των στοιχείων και συντελεστών μεταφοράς μέσω της διαδικασίας Pre-Processing στον κώδικα CHEMKIN.

Η επιλογή του είδους της προσομοίωσης που θα πραγματοποιηθεί γίνεται μέσω της κατασκευής ενός διαγράμματος, για την κατασκευή του οποίου χρησιμοποιούνται τα κατάλληλα εικονίδια που παρέχονται από τον κώδικα CHEMKIN και φαίνονται στην Εικόνα 5.



Εικόνα 5: Εικονίδια της γραφικής επιφάνειας του κώδικα CHEMKIN, τα οποία χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό του υπολογιστικού προβλήματος.

Για κάθε ένα από τα τρία διαφορετικά είδη προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν, κατασκευάστηκε και το αντίστοιχο διάγραμμα με χρήση των εικονιδίων που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Τα εν λόγω διαγράμματα παρουσιάζονται σε μορφή εικόνας στη συνέχεια, κάθε ένα στην υποενότητα που αφορά το συγκεκριμένο είδος προσομοίωσης.

3.4.2 Προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης

Με τον όρο προφίλ συγκέντρωσης μίας χημικής ένωσης εννοείται το διάγραμμα της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης χημικής ένωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι εν λόγω προσομοιώσεις καύσης μεθανίου, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, πραγματοποιήθηκαν με χρήση του κώδικα CHEMKIN, σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (Perfectly Stirred Reactor).

<u>Πειραματική διάταξη</u>

Ο αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης αποτελεί μια ιδεατή συσκευή σταθερού όγκου στην οποία δύναται να επιτευχθεί "ακαριαία" πλήρης ανάμιξη των αντιδρώντων χημικών ενώσεων, με αποτέλεσμα η θερμο-χημική συμπεριφορά του συστήματος να εξαρτάται αποκλειστικά και μόνο από τον ρυθμό εξέλιξης των χημικών αντιδράσεων (Χημική Κινητική). Συνεπώς, η θεμελιώδης παραδοχή η οποία γίνεται σε έναν αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (PSR) είναι η δυνατότητα επίτευξης συνθηκών ιδιαίτερα έντονης ανάμιξης του αντιδρώντος μίγματος, γεγονός το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα η διεργασία ανάμιξης των αντιδρώντων συστατικών να ολοκληρώνεται πολύ γρηγορότερα συγκριτικά με τη χρονική εξέλιξη των χημικών φαινομένων. Επομένως τα μεγέθη της θερμοκρασίας, της πίεσης και της συγκέντρωσης των διαφόρων συστατικών θεωρούνται σταθερά σε ολόκληρο τον όγκο του αντιδραστήρα.

Μέσω της παραπάνω παραδοχής, απλοποιείται σημαντικά το ρευστομηχανικό πεδίο, με αποτέλεσμα να μπορούν να μελετηθούν σχετικά απλά τα εμφανιζόμενα χημικά φαινόμενα. Επιπλέον, επειδή σε έναν αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης δεν υπάρχουν χωρικές βαθμίδες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ποσοτική πιστοποίηση λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής, όπως και γίνεται στην παρούσα μελέτη.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες PSR, οι ανοικτοί και οι κλειστοί αντιδραστήρες. Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης μας ενδιαφέρουν μόνο οι ανοικτοί αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης (Εικόνα 6), εφόσον τέτοιος χρησιμοποιήθηκε για τις προσομοιώσεις καύσης μεθανίου. Ένας αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης ανοικτού τύπου αποτελείται από έναν θάλαμο σφαιρικού σχήματος, στο εσωτερικό του οποίου είναι τοποθετημένα ειδικά πτερύγια για την ανάμιξη των συστατικών, τα οποία περιστρέφονται με μηχανικό τρόπο. Στο πάνω μέρος του θαλάμου, βρίσκεται ο αγωγός προσαγωγής νέου μίγματος, ενώ στη βάση του θαλάμου υπάρχει μία σειρά αγωγών απαγωγής.



Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση του όγκου ελέγχου ανοικτού PSR [22].

Στο πλαίσιο του κώδικα CHEMKIN, η διάταξη που δημιουργήθηκε προκειμένου να εκτελεστούν οι προσομοιώσεις καύσης μεθανίου με χρήση αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (PSR) δίνεται στην Εικόνα 7.



Εικόνα 7: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης ενός ανοικτού PSR στον κώδικα CHEMKIN.

<u>Απαιτούμενα δεδομένα – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη</u>

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η προσομοίωση της καύσης μεθανίου στον αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, πρέπει να εισαχθούν στο CHEMKIN τα ιδιαίτερα δεδομένα της συγκεκριμένης προσομοίωσης. Ειδικότερα, απαιτείται η εισαγωγή των παρακάτω δεδομένων:

- το είδος του προβλήματος, το οποίο σε όλες τις περιπτώσεις που αφορούν την παρούσα μελέτη είναι to Fix Gas Temperature,
- ο χρόνος παραμονής (residence time),
- το εύρος των θερμοκρασιών,
- η πίεση,
- ο όγκος του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης,
- οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, δηλαδή των CH₄, O₂ και N₂.

Επιπλέον των παραπάνω, απαιτείται και η εισαγωγή των αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη (solver) για την πραγματοποίηση των προσομοίωσεων. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν οι προκαθορισμένες αριθμητικές παράμετροι του επιλύτη του CHEMKIN, οι οποίες και είχαν σαν αποτέλεσμα την παραγωγή υπολογιστικών αποτελεσμάτων που απέκλειναν πολύ από τα πειραματικά δεδομένα. Στη συνέχεια, ακολουθώντας τις οδηγίες του κατασκευαστή από το manual του κώδικα CHEMKIN και με πλήθος δοκιμών διαφορετικών αριθμητικών παραμέτρων, εντοπίστηκε ένα σύνολο αριθμητικών παραμέτρων για το οποίο ο επιλύτης του κώδικα CHEMKIN παρήγαγε αξιόπιστα αποτελέσματα. Οι τιμές των αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη που τελικά χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 13.

| BASIC SOLVER | | |
|---|---------|--|
| ABSOLUTE TOLERANCE | 1.0E-15 | |
| RELATIVE TOLERANCE | 1.0E-8 | |
| ABSOLUTE TOLERANCE FOR PSEDO TIMESTEPPING | 1.0E-7 | |
| RELATIVE TOLERANCE FOR PSEDO TIMESTEPPING | 1.0E-5 | |

| ADVANCED SOLVER | | |
|---|------------|--|
| PSEUDO TIME STEPS (FIXED TEMPRATURE) | | |
| NUMBER OF TIME STEPS | 100.0 | |
| INITIAL SIZE OF TIME STEP | 0.0001 SEC | |
| MINIMUN PSEUDO TIME STEP | 1.0E-8 SEC | |
| MAXIMUM PSEUDO TIME STEP | 0.0001 SEC | |
| 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 | -1.0E-10 | |

Πίνακας 13: Τιμές των αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη που χρησιμοποιήθηκε στο CHEMKIN για τις προσομοιώσεις καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης.

Εξισώσεις διατήρησης

Οι εξισώσεις διατήρησης τις οποίες επιλύει σε κάθε προσομοίωση το CHEMKIN, και από την επίλυση των οποίων προκύπτουν οι συγκεντρώσεις των εκάστοτε χημικών ενώσεων δίνονται στη συνέχεια. Υπενθυμίζεται ότι σε έναν αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, ο όγκος του είναι σταθερός, και επιπλέον η θερμοκρασία, η πίεση και οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ενώσεων θεωρούνται σταθερές σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα.

Εξίσωση διατήρησης της μάζας:

$$\frac{d}{dt}(\rho V)^{(j)} = \sum_{i=1}^{N_{inlet(j)}} \dot{\mathbf{m}}^{*(j)} + \sum_{r=1}^{N_{PSR}} \dot{\mathbf{m}}^{(r)} R_{rj} - \dot{\mathbf{m}}^{(j)} + \sum_{m=1}^{M} A_m^{(j)} \qquad j = 1, N_{PSR}$$
(16)

<u>Χρόνος Παραμονής (Residence Time):</u>

$$\tau = \frac{\rho V}{\sum_{i=1}^{N_{inlet(j)}} \dot{\mathbf{m}}_{i}^{*(j)} + \sum_{r=1}^{N_{PSR}} \dot{\mathbf{m}}^{(r)} R_{rj}}$$
(17)

Εξίσωση διατήρησης μάζας των ενώσεων:

$$(\rho_k V)^{(j)} \frac{dY_k^{(j)}}{dt} = \sum_{i=1}^{N_{inlet(j)}} \dot{\mathfrak{m}}^{*(j)} (Y_{k,i}^* - Y_k) + \sum_{r=1}^{N_{PSR}} \dot{\mathfrak{m}}_k^{(r)} R_{rj} (Y_k^{(r)} - Y_k^{(i)}) - Y_k^{(j)} \sum_{m=1}^M A_m^{(j)} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{\mathfrak{s}}_{k,m}^{(j)} W_k + (\dot{\omega}_k V)^{(j)} W_k + \sum_{m=1}^M A_m^{(j)} \dot{\mathfrak{s}}_{k,m}^{(j)} W_k$$
(18)

Όπου:

j είναι ο αριθμός του αντιδραστήρα

ρ είναι η πυκνότητα

V είναι ο όγκος του αντιδραστήρα

ṁ*είναι η παροχή μάζας στην είσοδο και ṁ είναι η παροχή μάζας στην έξοδο

 $N_{inlet(j)}$ είναι ο αριθμός των εισόδων για κάθε αντιδραστήρα j

 N_{PSR} είναι ο συνολικός αριθμός των μονάδων αντιδραστήρων στο δίκτυο αντιδραστήρων

 R_{rj} είναι το κλάσμα της εκροής του αντιδραστήρα r το οποίο ανακυκλώνεται μέσα στον αντιδραστήρα j

A_m είναι η επιφάνεια του m-οστού υλικού που ορίζεται μέσα στον αντιδραστήρα,

 $\dot{s}_{k,m}$ είναι ο επιφανειακός μοριακός ρυθμός παραγωγής του k-οστού είδους στο m-οστό υλικό ανά μονάδα επιφανείας,

 K_g είναι ο αριθμός των ειδών αερίων φάσεων,

Μ είναι ο αριθμός των διαφορετικών υλικών,

 Y_k είναι το κλάσμα μάζας του k-οστού είδους,

 W_k είναι το μοριακό βάρος του k-οστού είδους και

 $\dot{\omega}_k$ είναι ο μοριακός ρυθμός παραγωγής του k-οστού είδους με χημική αντίδραση αερίου φάσης ανά μονάδα όγκου.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η ένδειξη * υποδηλώνει μεγέθη της ροής εισόδου. Ο υπολογισμός της παροχής μάζας στην είσοδο m^{*} είναι εφικτός, εφόσον ο χρόνος παραμονής τ και ο όγκος V είναι γνωστά μεγέθη (βλ. εξίσωση 17). Τα αποτελέσματα των εν λόγω προσομοιώσεων παρουσιάζονται σε μορφή διαγραμμάτων στο κεφάλαιο 5, όπου σε κάθε διάγραμμα, για τις εκάστοτε συνθήκες και μηχανισμό, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σε σύγκριση με τα εκάστοτε πειραματικά δεδομένα.

3.4.3 Ισοβαρής καύση – υπολογισμός καθυστέρησης έναυσης

Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης (ignition delay time) ορίζεται ως το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από την στιγμή εισόδου του αντιδρώντος μίγματος στο θάλαμο καύσης μέχρι τη στιγμή εμφάνισης φλόγας. Έχουν προταθεί πολλοί δείκτες για την ακριβή καταγραφή του γεγονότος της ανάφλεξης. Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας και με χρήση του κώδικα CHEMKIN, ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης προσδιορίστηκε με δύο διαφορετικούς τρόπους. Ο πρώτος τρόπος υπολογισμού του χρόνου καθυστέρησης έναυσης που χρησιμοποιήθηκε στηρίζεται στη θεώρηση ότι η

έναυση προκύπτει τη χρονική στιγμή μεγιστοποίησης του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας, ενώ ο δεύτερος τρόπος υπολογισμού του χρόνου καθυστέρησης έναυσης στηρίζεται στη θεώρηση ότι η έναυση προκύπτει όταν μεγιστοποιείται η συγκέντρωση της ελεύθερης ρίζας OH.

<u>Πειραματική διάταξη</u>

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση κάποιου καυσίμου και με χρήση της οποίας προέκυψαν τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιούνται στην παρούσα μελέτη είναι ο σωλήνας κρούσης (Shock Tube) (Εικόνα 8). Ένας απλός σωλήνας κρούσης είναι ένας σωλήνας με ορθογώνια ή κυκλική διατομή, συνήθως κατασκευασμένος από μέταλλο, στον οποίο ένα αέριο σε χαμηλή πίεση και ένα αέριο σε υψηλή πίεση διαχωρίζονται χρησιμοποιώντας κάποια μορφή διαφράγματος. Το διάφραγμα αυτό κάποια στιγμή εκρύγνεται και ανοίγει κάτω από προκαθορισμένες συνθήκες με αποτέλεσμα να παράγεται ένα κύμα το οποίο διαδίδεται μέσω του τμήματος χαμηλής πίεση του δοκιμαστικού αερίου και προκαλεί ροή προς την κατεύθυνση του κύματος κρούσης. Παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν στη ροή πίσω από το προσπίπτων μέτωπο ή μπορούν να αξιοποιηθούν οι μεγαλύτεροι χρόνοι δοκιμών και οι εξαιρετικά αυξημένες πιέσεις και θερμοκρασίες πίσω από το ανακλώμενο κύμα.

Το αέριο χαμηλής πίεσης ονομάζεται κινούμενο αέριο, ενώ το αέριο υψηλής πίεσης ονομάζεται αέριο-οδηγός και συνήθως επιλέγεται να έχει ένα χαμηλό μοριακό βάρος για λόγους ασφαλείας. Η δοκιμή ξεκινά με τη διάρρηξη του διαφράγματος, για την οποία χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι:

- Ένα μηχανικό έμβολο χρησιμοποιείται μερικές φορές για να το τρυπήσει ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα εκρηκτικό φορτίο για να το σκάσει.
- Μία άλλη μέθοδος είναι η χρήση διαφραγμάτων από πλαστικό ή μέταλλα για τον καθορισμό συγκεκριμένων πιέσεων έκρηξης. Τα πλαστικά χρησιμοποιούνται για τις χαμηλότερες πιέσεις έκρηξης, το αλουμίνιο και ο χαλκός για κάπως υψηλότερα επίπεδα και ο μαλακός χάλυβας και ο ανοξείδωτος χάλυβας για τις υψηλότερες πιέσεις έκρηξης. Αυτά τα διαφράγματα βαθμολογούνται συχνά σε ένα εγκάρσιο σχήμα σε ένα βαθμονομημένο βάθος για να διασφαλιστεί ότι θα σπάσουν ομοιόμορφα, έτσι ώστε ολόκληρος ο σωλήνας να παραμένει ανοιχτός κατά τη διάρκεια του πειράματος.
- Μία άλλη μέθοδος θραύσης του διαφράγματος χρησιμοποιεί ένα μίγμα καυσίμων αερίων, με έναν εκκινητή σχεδιασμένο ώστε να παράγει μία πυροδότηση μέσα σε αυτό, προκαλώντας μία ξαφνική και απότομη αύξηση σε αυτό που μπορεί ή δεν μπορεί να είναι ένας πεπιεσμένος οδηγός. Αυτό το κύμα εκρήξεως αυξάνει τη θερμοκρασία και την πίεση του κινούμενου αερίου και προκαλεί ροή προς την κατεύθυνση του κύματος κρούσης.

Μόλις επέλθει η διάρρηξη του διαφράγματος, παράγεται μία σειρά κυμάτων πίεσης, κάθε ένα από τα οποία αυξάνει την ταχύτητα του ήχου πίσω τους, έτσι ώστε να συμπιέζονται σε ένα κύμα κρούσης που διαδίδεται μέσω του κινούμενου αερίου. Αυτό το κύμα κρούσης αυξάνει τη θερμοκρασία και την πίεση του κινούμενου αερίου και προκαλεί ροή προς την κατεύθυνση του κύματος κρούσης. Ταυτόχρονα, ένα κύμα αραίωσης, που συχνά αναφέρεται ως κύμα *Prandtl-Meyer*, ταξιδεύει πίσω στο αέριο-οδηγό. Η διεπαφή, κατά την οποία συμβαίνει ένας περιορισμένος βαθμός ανάμιξης, διαχωρίζει τα αέρια κίνησης και οδηγού, αναφέρεται ως επιφάνεια επαφής και ακολουθεί με μικρότερη ταχύτητα, το αρχικό κύμα.



Εικόνα 8: Σχηματική απεικόνιση σωλήνα κρούσης (shock tube) [23].

Το μοντέλο προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκε στον κώδικα CHEMKIN για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση μεθανίου ήταν ένας κλειστός ομογενής αντιδραστήρας ασυνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης (closed homogeneous batch reactor). Ο εν λόγω αντιδραστήρας, ο οποίος χρησιμοποιείται για να προσομοιώνει πειράματα τύπου shock tube, έχει σχήμα κυλινδρικό και αποτελεί έναν από τους πιο κοινούς τύπους βιομηχανικών αντιδραστήρων, ενώ ορίζεται ως κλειστός και ασυνεχούς λειτουργίας καθώς τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης παραμένουν στον αντιδραστήρα χωρίς να υπάρχει η οποιαδήποτε εκροή ή εισροή μάζας στον αντιδραστήρα. Μετά το τέλος της αντίδρασης, το τελικό αντιδρών μίγμα απομακρύνεται και στη συνέχεια ο αντιδραστήρας επανατροφοδοτείται με νέο αντιδρών μίγμα. Τονίζεται ότι σε έναν τέτοιο αντιδραστήρα, οι συνθήκες της αντίδρασης (συγκέντρωση, θερμοκρασία και πίεση των αντιδρώντων) είναι δυνατό να μεταβάλλονται με το χρόνο, που σημαίνει ότι η λειτουργία του αντιδραστήρα είναι δυναμική. Επιπλέον, με τον όρο ομογενής εννοείται ότι στο συγκεκριμένο αντιδραστήρα τα αντιδρώντα και προϊόντα της αντίδρασης σχηματίζουν μία και μόνο ομογενή φάση, ενώ ο εν λόγω αντιδραστήρας ορίζεται και ως πλήρους ανάμιξης αφού διαθέτει σύστημα διαρκούς ανάμιξης με αποτέλεσμα το μίγμα να αναδεύεται συνεχώς και η συγκέντρωση των αντιδρώντων όπως και η θερμοκρασία να είναι ανεξάρτητες της θέσης στον αντιδραστήρα. Τέλος, οι συγκεκριμένοι αντιδραστήρες φέρουν εξωτερικό μανδύα ή/και εσωτερική σπείρα θέρμανσης – ψύξης.

Στο πλαίσιο του κώδικα CHEMKIN, η διάταξη που δημιουργήθηκε προκειμένου να εκτελεστούν οι προσομοιώσεις καύσης μεθανίου με σκοπό τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης, χρησιμοποιώντας έναν κλειστό ομογενή αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης, δίνεται στην Εικόνα 9.

| C Diagram View (Example) | ្ខំ 🖬 | ₫7 | X |
|--------------------------|-------------------|-----|---|
| Closed Homogeneous | | | |
| Zoom Estreamline Update | <mark>Proj</mark> | ect | |

Εικόνα 9: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης ενός κλειστού ομογενούς αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης στον κώδικα CHEMKIN.

Απαιτούμενα δεδομένα – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι προσομοιώσεις καύσης μεθανίου για τις εκάστοτε συνθήκες, εισάγονται στο CHEMKIN τα ακόλουθα δεδομένα:

- το είδος του προβλήματος, το οποίο στην παρούσα μελέτη ήταν αυτό της σταθερής πίεσης και της επίλυσης της εξίσωσης της ενέργειας
- ο χρόνος ολοκλήρωσης της προσομοίωσης, που κάθε φορά ορίστηκε ως 3 δευτερόλεπτα, καθώς αυτή η τιμή αποτελεί πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα μέσα στο οποίο σίγουρα θα έχει προκύψει η έναυση
- οι αρχικές θερμοκρασίες των αντιδρώντων
- η αρχική πίεση των αντιδρώντων
- ο όγκος του αντιδραστήρα, που δεν επηρεάζει το αποτέλεσμα, και γι' αυτό ορίστηκε σε όλες τις προσομοιώσεις ως 1.0 cm³
- οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, δηλαδή των CH₄, O₂ και του αραιωτικού, που ήταν είτε N₂ είτε Ar είτε He.

Για τις συγκεκριμένες προσομοιώσεις, χρησιμοποιήθηκαν οι προκαθορισμένες αριθμητικές παράμετροι του επιλύτη (default solver) του κώδικα CHEMKIN, εφόσον με δοκιμές προέκυψε ότι η χρήση τους οδηγούσε σε εξαιρετικά υπολογιστικά αποτελέσματα και δεν απαιτούνταν καμία αλλαγή. Οι εν λόγω αριθμητικές παράμετροι φαίνονται στον Πίνακα 14.

| BASIC SOLVER | | |
|--------------------------------|---------|--|
| ABSOLUTE TOLERANCE | 1.0E-20 | |
| RELATIVE TOLENRANCE | 1.0E-8 | |
| SENSITIVITY ABSOLUTE TOLERANCE | 0.0001 | |
| SENSITIVITY RELATIVE TOLERANCE | 0.0001 | |

Πίνακας 14: Τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη του κώδικα CHEMKIN για την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε κλειστό ομογενή αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης.

Εξισώσεις διατήρησης

Σε αυτό το είδος των προσομοιώσεων, προκειμένου ο κώδικας CHEMKIN να επιλύσει το πρόβλημα και να υπολογίσει τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης, κάνει χρήση των εξισώσεων διατήρησης της μάζας και διατήρησης των ειδών (βλ. εξισώσεις 16 και 18) και επιπλέον και της εξίσωσης διατήρησης της ενέργειας, η οποία ακολουθεί:

$$\frac{dU_{sys}^{(j)}}{dt} = \sum_{i=1}^{N_{inlet}(j)} \dot{m}_{i}^{*(j)} \sum_{k=1}^{K_{g}} (Y_{k,i}^{*} + h_{k,i}^{*}) \sum_{r=1}^{N_{PSR}} \dot{m}^{(r)} R_{rj} \sum_{k=1}^{K_{g}} (Y_{k}h_{k})^{(r)} - (\dot{m} \sum_{k=1}^{K_{g}} Y_{k}h_{k})^{(j)} - Q_{loss}^{(j)} + Q_{source}^{(j)} - P \frac{dV}{dt}$$
(19)

Όπου:

 U_{svs} είναι η συνολική εσωτερική ενέργεια του συστήματος

 Q_{loss} είναι η καθαρή ροή θερμότητας που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα και

 Q_{source} είναι η ενέργεια που προσδίδεται στο αέριο μέσα στον αντιδραστήρα.

Τα αποτελέσματα των εν λόγω προσομοιώσεων παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 5.

3.4.4 Μονοδιάστατη φλόγα προανάμιξης – υπολογισμός ταχύτητας στρωτής φλόγας

Δομή στρωτής φλόγας προανάμιξης, ανάλυση Mallard-Le Chatellier

Ως φλόγα προανάμιξης ορίζεται η φλόγα στην οποία το καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο αναμιγνύονται πλήρως προτού εισέλθουν στο θάλαμο καύσης, στον οποίο λαμβάνει χώρα το σύνολο των χημικών αντιδράσεων. Βασική παραδοχή για τη μονοδιάστατη ανάλυση της φλόγας προανάμιξης αποτελεί η έννοια της αδιαβατικής φλόγας, στην οποία η εκλυόμενη θερμότητα χρησιμοποιείται αποκλειστικά και μόνο για την θέρμανση των προϊόντων της καύσης, χωρίς να υπάρχουν οι οποιεσδήποτε θερμικές απώλειες προς το περιβάλλον. Όπως και στις περισσότερες εφαρμογές, έτσι και στην παρούσα μελέτη, το οξειδωτικό μέσο είναι το οξυγόνο του αέρα.

Όταν ένα προαναμεμιγμένο μίγμα καυσίμου και οξειδωτικού μέσου βρίσκεται σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμοκρασίας συνήθως δεν παρατηρούνται χημικές αντιδράσεις. Προκειμένου λοιπόν να επιτευχθεί η καύση, είναι απαραίτητο ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα να βρίσκεται εντός κάποιων καθορισμένων ορίων, τα οποία ονομάζονται όρια αναφλεξιμότητας και αποτελούν δύο οριακές τιμές της στοιχειομετρίας, εκτός των οποίων είναι αδύνατο να διαδοθεί η στρωτή φλόγα προανάμιξης. Σε αυτή την περίπτωση, δημιουργείται μία "ζώνη" χημικών αντιδράσεων η οποία έχει την τάση να "διαδίδεται" στο υπόλοιπο (άκαυστο) αέριο μίγμα. Προκειμένου τώρα να επιτευχθεί η αρχική έναυση της φλόγας απαιτείται ένα ποσό ενέργειας, το οποίο παρέχεται από μία εξωτερική πηγή. Τονίζεται τέλος ότι η αναλυτική μελέτη των στρωτών φλογών προανάμιξης αποτελεί τη βάση για την κατανόηση των πολυπλοκότερων μηχανισμών που διέπουν τα φαινόμενα τυρβώδους καύσης.

Χαρακτηριστικό μέγεθος για την ανάλυση της στρωτής φλόγας προανάμιξης αποτελεί η στρωτή ταχύτητα της φλόγας προανάμιξης, S_L, η οποία ορίζεται ως η σχετική σταθερή ταχύτητα του άκαυστου μίγματος ως προς τη φλογα.

Έστω ένα μίγμα καυσίμου-αέρα το οποίο εισέρχεται στη δομή της φλόγας με μία απόλυτη ταχύτητα V. Όπως ήδη έχει οριστεί, η σχετική ως προς τη φλόγα ταχύτητα του άκαυστου μίγματος είναι η S_L. Η τιμή της ταχύτητας S_L αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος του άκαυστου μίγματος, και εξαρτάται τόσο από τη στοιχειομετρία του όσο και από τις ιδιαίτερες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η χωρική σταθεροποίηση μιας στρωτής φλόγας προανάμιξης επέρχεται μόνο όταν η απόλυτη ταχύτητα του άκαυστου μίγματος V γίνει ίση με την S_L. Ευρισκόμενοι σε αυτή την κατάσταση, μία αύξηση της ταχύτητας του άκαυστου μίγματος μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση του φαινομένου *blowoff*, ενώ μία μείωση της στην εμφάνιση του φαινομένου *flashback*. Στο ακόλουθο σχήμα (Εικόνα 10) παρουσιάζεται η τυπική δομή μιας στρωτής φλόγας προανάμιξης, όσον αφορά την κατανομή της θερμοκρασίας. Όπως είναι φανερό, η φλόγα αποτελείται από δύο βασικές ζώνες, τη ζώνη της προθέρμανσης και τη ζώνη της αντίδρασης.



Εικόνα 10: Σχηματική απεικόνιση της θερμοκρασιακής κατανομής σε μονοδιάστατη στρωτή φλόγα προανάμιξης.

Σύμφωνα με τη θερμική θεώρηση, η οποία προτάθηκε αρχικά από τους Mallard και Le Chatellier, η αγωγή θερμότητας από την περιοχή των αντιδράσεων προς το άκαυστο μίγμα των αντιδρώντων στην περιοχή προθέρμανσης, επηρεάζει σε πολύ σημαντικό βαθμό τη διάδοση της στρωτής φλόγας προανάμιξης. Σημαντική παραδοχή η οποία γίνεται εδώ, είναι ότι στη ζώνη της αντίδρασης, ένα μέρος της εκλυόμενης θερμότητας μεταφέρεται με αγωγιμότητα στη ζώνη της προθέρμανσης. Με αυτό τον τρόπο προσδίδεται θερμότητα στο άκαυστο μίγμα και η θερμοκρασία του αυξάνεται μέχρι μία θερμοκρασία την οποία ονομάζουμε θερμοκρασία έναυσης (T_i). Αν λοιπόν θεωρήσουμε την κατανομή της θερμοκρασίας στη ζώνη αντίδρασης γραμμική, τότε η χωρική παράγωγος της θερμοκρασίας μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση [(T_f – T_i)]/δ], όπου T_f, T_i, η τελική θερμοκρασία και η θερμοκρασία έναυσης, αντίστοιχα, και δ το πάχος της ζώνης αντίδρασης.

Η εξίσωση διατήρησης της ενέργειας που διέπει τη ζώνη της προθέρμανσης είναι η εξής:

$$\dot{m}c_{p}(T_{i} - T_{0}) = \lambda \left[\frac{(T_{f} - T_{i})}{\delta}\right] A_{1}$$
(20)

όπου \dot{m} είναι η παροχή μάζας του άκαυστου μίγματος, c_p [J/KgK] είναι η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση αυτού, T₀ [K] είναι η αρχική θερμοκρασία του, λ [W/mK] είναι ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας αυτού και A₁ [m²] είναι το εμβαδόν της διεπιφάνειας μεταξύ των δύο ζωνών της φλόγας.

Από τον ορισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης S_L, προκύπτει ότι:

$$\dot{\mathbf{m}} = \rho \mathbf{u} \mathbf{A}_1 = \rho \mathbf{S}_{\mathbf{L}} \mathbf{A}_1 \tag{21}$$

όπου ρ[kg/m³] είναι η πυκνότητα του άκαυστου μίγματος, και u=S_L [m/s] είναι η σχετική ταχύτητα αυτού ως προς τη φλόγα.

Με χρήση λοιπόν της σχέσης (21), η σχέση (20) παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$\mathbf{S}_{\mathrm{L}} = \left[\lambda \frac{\mathbf{T}_{\mathrm{i}} - \mathbf{T}_{\mathrm{f}}}{\rho c_{\mathrm{p}} (\mathbf{T}_{\mathrm{i}} - \mathbf{T}_{\mathrm{0}})} \right] \frac{1}{\delta}$$
(22)

Επιπλέον, εφόσον η συνολική παροχή μάζας \dot{m} του άκαυστου μίγματος είναι ίση με την αντίστοιχη που συμμετέχει στη συνολική αντίδραση, στη ζώνη της αντίδρασης, προκύπτει:

$$\frac{\dot{m}}{A_1} = \rho u = \rho S_L = \dot{\omega}\delta$$
(23)

όπου $\dot{\omega}$ είναι ο ρυθμός της συνολικής αντίδρασης [kg/m³ s]. Επομένως αντικαθιστώντας το δ στη σχέση (22), τελικά προκύπτει:

$$S_L = \left[\frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{(T_f - T_i)}{(T_i - T_0)} \frac{\dot{\omega}}{\rho}\right]^{1/2} \sim (\alpha \frac{\dot{\omega}}{\rho})^{1/2}$$
(24)

όπου το α = $\frac{\lambda}{\rho c_p}$ είναι ο συντελεστής θερμικής διαχυτότητας του άκαυστου μίγματος. Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει επιπλέον η εξής σχέση αναλογίας:

$$\delta \sim \frac{\alpha}{S_L} \tag{25}$$

Τέλος, εάν η κατανομή της θερμοκρασίας είναι γνωστή, τότε είναι εφικτό να προσεγγιστεί το πάχος της φλόγας ως εξής:

$$\delta_{\rm F} = \frac{\left(T_{\rm f} - T_{\rm 0}\right)}{\left(\frac{dT}{dx}\right)_{\rm max}}$$
(26)

Στο πλαίσιο λοιπόν του κώδικα CHEMKIN και για τις συνθήκες που παρουσιάστηκαν νωρίτερα, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις καύσης μεθανίου με σκοπό τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης S_L. Ως μοντέλο προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκε ένας κυλινδρικός σωλήνας σταθερής διατομής με ανοικτά τα δύο άκρα του προς το περιβάλλον, στο ένα από τα οποία έχει τοποθετηθεί μία πηγή θερμότητας. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις συγκεκριμένες προσομοιώσεις, παρουσιάζεται στην Εικόνα 11.



Εικόνα 11: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στον κώδικα CHEMKIN για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης κατά την καύση μεθανίου.
Απαιτούμενα δεδομένα – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη

Προκειμένου να πραγματοποιήθει η συγκεκριμένη προσομοίωση καύσης μεθανίου, πρέπει να εισαχθούν στο CHEMKIN τα ακόλουθα δεδομένα:

- η θερμοκρασία του άκαυστου μίγματος,
- η πίεση στην οποία θα γίνει η προσομοίωση,
- οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων ενώσεων, δηλαδη των CH₄, O₂ και N₂,
- η παροχή μάζας ανά μονάδα επιφάνειας στην είσοδο η οποία σε όλες τις προσομοιώσεις ορίστηκε ίση με 0.04 g/cm²-sec

Στις προσομοιώσεις που είχαν ως θερμοκρασία του άκαυστου μίγματος 298 K και 300 K χρησιμοποιήθηκε το παρακάτω προφίλ θερμοκρασιών συναρτήσει της απόστασης (Πίνακας 15), το οποίο παρέχεται από το manual του κατασκευαστή.

| 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 15: Κατανομή της θερμοκρασίας συναρτήσει της απόστασης που χρησιμοποιήθηκε στις προσομοιώσεις με θερμοκρασία του άκαυστου μίγματος 298 K και 300 K.

Στις προσομοιώσεις με διαφορετική από τις παραπάνω δύο θερμοκρασίες του άκαυστου μίγματος επιλέχθηκε ο αυτόματος υπολογισμός της κατανομής της θερμοκρασίας συναρτήσει της απόστασης.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι οι συγκεκριμένες μετρήσεις ήταν οι δυσκολότερες και πιο χρονοβόρες από το σύνολο των μετρήσεων, εφόσον για κάθε διαφορετικό μηχανισμό και για κάθε διαφορετικό λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, απαιτούνταν και διαφορετικές αριθμητικές παράμετροι για τον επιλύτη του κώδικα CHEMKIN, προκειμένου να καταστεί δυνατή η εύρεση της τιμής της στρωτής φλόγας προανάμιξης. Οι εν λόγω αριθμητικές παράμετροι προέκυπταν κάθε φορά μετά από πλήθος δοκιμών. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι αύξηση της πίεσης των προσομοιώσεων συνεπαγόταν και σημαντική αύξηση του χρόνου υπολογισμού της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης (π.χ. μια ώρα πραγματικού χρόνου για την ολοκλήρωση της κάθε προσομοίωσης). Συνεπώς οι προσομοιώσεις για τον υπόλογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης υπήρξαν οι περισσότερο χρονοβόρες υπολογιστικά και επίπονες ερευνητικά. Ένα ενδεικτικό σύνολο των αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης δίνεται στον Πίνακα 16.

| BASIC SOLVER | | | |
|---|---------|--|--|
| ABSOLUTE TOLERANCE | 1.0E-10 | | |
| RELATIVE TOLENRANCE | 1.0E-6 | | |
| ABSOLUTE TOLERANCE FOR PSEDO TIMESTEPPING | 1.0E-10 | | |
| RELATIVE TOLERANCE FOR PSEDO TIMESTEPPING | 1.0E-8 | | |

| ADVANCED SOLVER | | | |
|---|-------------|--|--|
| PSEUDO TIME STEPS (FIXED TEMPRATURE) | | | |
| NUMBER OF TIME STEPS | 300 | | |
| INITIAL SIZE OF TIME STEP | 5.0E-9 SEC | | |
| PSEUDO TIME STEPS (ENERGY EQUATION) | | | |
| NUMBER OF TIME STEPS | 200 | | |
| INITIAL SIZE OF TIME STEP | 1.0E-8 SEC | | |
| MINIMUN PSEUDO TIME STEP | 1.0E-10 SEC | | |
| MAXIMUM PSEUDO TIME STEP | 0.0001 SEC | | |
| NUMBER TIME STEPS BEFORE INCREASING | 25 | | |
| TIME STEP INCREMENT FACTOR | 2.0 | | |
| TIME STEP DECREMENT FACTOR | 2.0 | | |
| NUMBER OF TRANSIENT ITERATIONS BEFORE UPDATING JACOBIAN | 20 | | |
| NUMBER OF INITIAL PSEUDO TIMESTEPS | 0 | | |
| NUMBER OF ITERATIONS BEFORE UPDATING JACOBIAN | 20 | | |
| OUTPUT FREQUENCY DURING INTEGRATION | 100 | | |
| MINIMUM BOUNDS ON SPECIES FRACTIONS | -0.001 | | |
| POSITIVE VALUE TO RESET SPECIES FRACTIONS | 1.0E-12 | | |

| GRID PROPERTIES | | | | |
|---|--------|--|--|--|
| MAXIMUM NUMBER OF GRID POINTS ALLOWED | 800 | | | |
| NUMBER OF ADAPTIVE GRID POINTS | 600 | | | |
| ADAPTIVE GRID CONTROL BASED ON SOLUTION GRADIENT | 0.7 | | | |
| ADAPTIVE GRID CONTROL BASED ON SOLUTION CURVATURE | 0.7 | | | |
| STARTING AXIAL POSITION | 0.0 CM | | | |
| ENDING AXIAL POSITION | 0.3 CM | | | |

Πίνακας 16: Τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη του κώδικα CHEMKIN για τις προσομοιώσεις καύσης μεθανίου με σκοπό τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης.

Εξισώσεις διατήρησης

Για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης, απαιτείται η επίλυση των εξισώσεων διατήρησης. Τονίζεται ότι η διεργασία της καύσης μπορεί να θεωρηθεί ισοβαρής, καθώς η πίεση δεν μεταβάλλεται κατά τη διάδοση της στρωτής μονοδιάστατης φλόγας. Για τον λόγο αυτόν, δεν λαμβάνεται υπόψη η εξίσωση διατήρησης της ορμής. Επομένως οι εξισώσεις διατήρησης, οι οποίες επιλύονται από το CHEMKIN είναι οι ακόλουθες:

Εξίσωση συνέχειας:

 $\dot{m} = \rho u A_1 = const$

Εξίσωση διατήρησης της ενέργειας:

$$C_{p}\dot{m}\frac{dT}{dx} + A_{1}\sum_{n=1}^{N}\dot{\omega}_{n}h_{n}W_{n} = \frac{d}{dx}\left(\lambda A_{1}\frac{dT}{dx}\right), \quad n = 1, \dots, N$$
(28)

Εξίσωση διατήρησης της μάζας για τη χημική ένωση η:

$$\dot{m}\frac{dY_{n}}{dx} + \frac{d}{dx}(\rho A_{1}Y_{n}V_{n}) = A_{1}\dot{\omega}_{n}W_{n}, \quad n = 1,...,N$$
(29)

Καταστατική εξίσωση :

$$\rho = \frac{p\overline{W}}{RT}$$
(30)

Όπου :

x [m]: η χωρική συντεταγμένη

 \dot{m} [kg/s]: η παροχή μάζας (σταθερή στη μόνιμη ροή)

- Τ [Κ]: η θερμοκρασία
- Υ_n: το κλάσμα μάζας της ένωσης n
- P [Pa]: η πίεση (σταθερή σε όλη τη διεργασία)
- u [m/s]: η ταχύτητα της φλόγας
- ρ [kg/m³]: η πυκνότητα του μίγματος
- W_n : η μοριακή μάζα της ένωσης n
- $\overline{\mathbf{W}}$: η μέση μοριακή μάζα του μίγματος

λ [W/m K]: ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του μίγματος

 c_p [J/kg K]: η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του μίγματος

- C_{pn} [J/kg K]: η ειδική θερμοχωρητικότητα της ένωσης n
- $ω_n$ [moles/m³]: ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης της ένωσης n
- h_n [J/kg K]: η ειδική ενθαλπία της ένωσης n
- V_n [m/s]: η ταχύτητα διάχυσης της ένωσης n
- $A_1 [m^2]$: το εμβαδόν της θεωρούμενης διατομής

Κεφάλαιο 4° : Βελτιστοποίηση σκελετικού μηχανισμού καύσης μεθανίου

4.1 Βελτιστοποίηση μηχανισμών χημικής κινητικής: βιβλιογραφική επισκόπηση

Η εφαρμογή της διαδικασίας βελτιστοποίησης ενός μηχανισμού χημικής κινητικής που παρουσιάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία, βασίστηκε πάνω σε ένα πλήθος άρθρων της διεθνούς βιβλιογραφίας.

Στην εργασία του Τ. Turányi [24] παρουσιάζεται αναλυτικά η θεωρία της διαδικασίας ανάλυσης ευαισθησίας, ο τρόπος υπολογισμού των συντελεστών τοπικής ευαισθησίας που χρησιμοποιείται και στην παρούσα μελέτη, ενώ τέλος εφαρμόζεται η διαδικασία ανάλυσης ευαισθησίας σε ένα μηχανισμό καύσης υδρογόνου από την οποία προκύπτουν οι σημαντικότερες αντιδράσεις του μηχανισμού αναφορικά με την καύση του υδρογόνου.

Στην εργασία των Τ. Turányi, T. Nagy, I. Gy. Zsély, M. Cserháti, T. Varga, B. T. Szabó, I. Sedyó, P. T. Kiss, A. Zempléni, H. J. Curran [25] παρουσιάζεται αναλυτικά η διαδικασία ανάλυσης αβεβαιότητας, ο τρόπος υπολογισμού του πίνακα συνδιακύμανσης των παραμέτρων Α, n και E_a για μία χημική αντίδραση, διαδικασία που εφαρμόστηκε και στην παρούσα διπλωματική εργασία προκειμένου να υπολογίστούν οι πίνακες συνδιακύμανσης των σημαντικών χημικών αντιδράσεων, απαραίτητοι για τη διαδικασία της βελτιστοποίησης με τον κώδικα Optima++. Τέλος στο εν λόγω άρθρο γίνεται εφαρμογή των παραπάνω διαδικασιών για δύο σημαντικές αντιδράσεις του συστήματος υδρογόνου-οξυγόνου.

Στην εργασία των Τ. Varga, C. Olm, T. Nagy, I. Gy. Zsély, E. Valkó, R. Pálvölgyi, H. J. Curran, T. Turányi [26] παρουσιάζονται αναλυτικά όλα τα στάδια της βελτιστοποίησης ενός μηχανισμού χημικής κινητικής καύσης υδρογόνου και συνθετικού αερίου. Εφαρμόζονται οι διαδικασίες ανάλυσης ευαισθησίας και ανάλυσης αβεβαιότητας και εν συνεχεία μέσω της ελαχιστοποίησης μίας κατάλληλης αντικειμενικής συνάρτησης, την ίδια που ελαχιστοποιεί και ο κώδικας Optima++ που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, προκύπτει ένας βέλτιστος μηχανισμός που αναπαράγει με μεγαλύτερη ακρίβεια τα έμμεσα πειραματικά δεδομένα για την καύση υδρογόνου και συνθετικού αερίου.

Ιδιαίτερα σημαντική για την παρούσα διπλωματική εργασία υπήρξε και η εργασία σε μορφή παρουσίασης του V. Tamás [27], η οποία παρουσιάστηκε στη Bouδαπέστη και ειδικότερα στο COST Training School on the Analysis of Combustion Mechanisms που πραγματοποιήθηκε μεταξύ 4 και 7 Ιουλίου του 2016. Μέσω της εν λόγω εργασίας παρουσιάζεται ολόκληρη η διαδικασία που πρέπει να ακολουθηθεί προκειμένου ο κώδικας Optima++ να επιτύχει τη βελτιστοποίηση ενός μηχανισμού χημικής κινητικής, συμπεριλαμβανομένων των διαδικασιών ανάλυσης ευαισθησίας, ανάλυσης αβεβαιότητας και ελαχιστοποίησης της κατάλληλης αντικειμενικής συνάρτησης.

Αντίστοιχης σημασίας με την προηγούμενη εργασία είναι και η εργασία σε μορφή παρουσίασης του C. Olm [28], η οποία και αυτή παρουσιάστηκε στο COST Training School on the Analysis of Combustion Mechanisms που πραγματοποιήθηκε στη Βουδαπέστη μεταξύ 4 και 7 Ιουλίου του 2016. Στη συγκεκριμένη εργασια παρουσιάζεται αναλυτικά

ολόκληρη η διαδικασία βελτιστοποίησης ενός μηχανισμού χημικής κινητικής με χρήση του κώδικα Optima++, καθώς αναλύονται όλα τα απαραίτητα στοιχεία που πρέπει να εισαχθούν ως δεδομένα στον εν λόγω κώδικα προκειμένου να ολοκληρωθεί επιτυχώς η βελτιστοποίηση του μηχανισμού.

4.2 Μεθοδολογία

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα παρουσιαστεί αναλυτικά η διαδικασία βελτιστοποίησης ενός μηχανισμού χημικής κινητικής μειωμένης τάξης αναφορικά με την καύση μεθανίου. Η διαδικασία βελτιστοποίησης απαρτίζεται από έναν αριθμό βημάτων, τα οποία είναι απαραίτητα προκειμένου να προκύψει τελικά ένας βελτιστοποιημένος μηχανισμός, ο οποίος θα αναπαράγει με μεγαλύτερη ακρίβεια από τον αρχικό μηχανισμό το σύνολο των έμμεσων πειραματικών δεδομένων.

Το πρώτο βήμα προς την κατεύθυνση της βελτιστοποίησης ενός μηχανισμού χημικής κινητικής είναι η εφαρμογή της διαδικασίας ανάλυσης ευαισθησίας, η οποία στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκε με χρήση του κώδικα CHEMKIN. Μέσω της εν λόγω διαδικασίας, καθίσταται δυνατό να εντοπιστούν οι σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις από το σύνολο των χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνει ένας μηχανισμός χημικής κινητικής, αναφορικά με την καύση μεθανίου. Με τον όρο σημαντικότερες εννοούνται εκείνες οι χημικές αντιδράσεις για τις οποίες μία μικρή μεταβολή στην τιμή του προ-εκθετικού παράγοντα Α προκαλεί μεγάλη μεταβολή στο τελικό αποτέλεσμα της προσομοίωσης της καύσης. Μέσω αυτής της διαδικασίας προέκυψαν 10 χημικές αντιδράσεις οι οποίες χαρακτηρίζονται ως οι σημαντικότερες.

Το δεύτερο βήμα της διαδικασίας βελτιστοποίησης αποτελεί η διαδικασία της ανάλυσης αβεβαιότητας, η οποία εφαρμόζεται για κάθε μία από τις δέκα σημαντικές χημικές αντιδράσεις που προέκυψαν από την ανάλυση ευαισθησίας. Μέσω της συγκεκριμένης διαδικασίας καθίσταται δυνατή η εύρεση των ορίων του χώρου μέσα στον οποίο κινείται η ειδική σταθερά k της κάθε αντίδρασης, αξιοποιώντας πειραματικά δεδομένα, θεωρητικές προσεγγίσεις αλλά και την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς αφ' ενός επιβεβαιώνεται ότι οι ειδικές σταθερές k των σημαντικών αντιδράσεων έχουν φυσική σημασία, ευρισκόμενες εντός των ορίων αβεβαιότητας, και αφ' ετέρου χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας κατά τη βελτιστοποίηση εξασφαλίζεται ότι και οι νέες ειδικές σταθερές k που προκύπτουν μετά από τη βελτιστοποίηση του μηχανισμού για τις σημαντικές χημικές αντιδράσεις βρίσκονται εντός των ορίων αβεβαιότητας. Επιπλέον, προσδιορίζοντας τα όρια του χώρου εντός των οποίων θα πρέπει να βρίσκονται οι νέες ειδικές σταθερές k των βελτιστοποιημένων αντιδράσεων, μειώνεται σημαντικά και το υπολογιστικό κόστος της διαδικασίας βελτιστοποίησης, καθώς κατά τη διάρκεια της διαδικασίας βελτιστοποίησης η εύρεση των βέλτιστων λύσεων πραγματοποιείται εντός ενός προκαθορισμένου χώρου σαφώς ορισμένου.

Το τρίτο και τελευταίο βήμα της διαδικασίας βελτιστοποίησης αποτελεί η χρήση του κώδικα Optima++, ο οποίος αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο Eötvös Loránd (ELTE) της Βουδαπέστης στην Ουγγαρία, μέσω του οποίου επιτυγχάνεται η ελαχιστοποίηση μίας κατάλληλης αντικειμενικής συνάρτησης. Η ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης εξασφαλίζει ότι ο νέος βελτιστοποιημένος μηχανισμός αναπαράγει με μεγαλύτερη ακρίβεια τα έμμεσα πειραματικά δεδομένα της καύσης μεθανίου σε σχέση με τον αρχικό μηχανισμό. Τα τελικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη χρήση του κώδικα Optima++ αφορούν τις νέες τιμές των παραμέτρων Α, η και Ε_α της ειδικής σταθεράς k εκείνων των σημαντικών χημικών αντιδράσεων που προέκυψαν από τη διαδικασία της ανάλυσης ευαισθησίας. Για τις νέες ειδικές σταθερές k γίνεται επανέλεγχος προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι βρίσκονται εντός των ορίων που προέκυψαν από τη διαδικασία της ανάλυσης αβεβαιότητας, κάτι το οποίο εξασφαλίζεται μέσω της διαδικασίας βελτιστοποίησης που πραγματοποιεί το Optima++, με τρόπο που θα αναλυθεί στην συνέχεια.

Ο μηχανισμός χημικής κινητικής ο οποίος επιλέχθηκε για την βελτιστοποίηση είναι ένας σκελετικός μηχανισμός ο οποίος παράχθηκε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας του συναδέλφου Ν. Φωκά. Ο αρχικός μηχανισμός πριν τη μείωση είναι ο NUIG-NGM ο οποίος αναπτύχθηκε στο Εθνικό Πανεπιστήμιο της Ιρλανδίας, στο Galway (NUI Galway) για προσομοιώσεις φυσικού αερίου [8]. Ο πλήρης μηχανισμός πριν τη μείωση περιλαμβάνει 293 χημικές ενώσεις και 1593 χημικές αντιδράσεις, ενώ ο σκελετικός μηχανισμός που προέκυψε μετά τη μείωση και ο οποίος βελτιστοποιήθηκε περιλαμβάνει 28 χημικές ενώσεις και 119 χημικές αντιδράσεις. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι ο αρχικός μηχανισμός πριν τη μείωση (δηλ. ο NUIG-NGM), αποτελεί τη βάση παραγωγής του μηχανισμού AramcoMech2.0 (C₁-C₄), ο οποίος όπως προέκυψε από τη διαδικασία αξιολόγησης (βλ. Κεφάλαιο 5) δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα μεταξύ των τριών υπό αξιολόγηση μηχανισμών χημικής κινητικής. Επιπροσθέτως, ο σκελετικός μηχανισμός που διάρκεια της διπλωματικής εργασίας του Ν. Φωκά έχει τη δυνατότητα αναπαραγωγής του μεγαλύτερου μέρους του συνόλου των πειραματικών δεδομένων με αρκετά καλή ακρίβεια σε σχέση με διάφορους λεπτομερείς μηχανισμούς.

Η επιλογή για τη διαδικασία της βελτιστοποίησης ενός σκελετικού μηχανισμού που έχει δυνατότητα απόδοσης των αποτελεσμάτων με αρκετά καλή ακρίβεια σε σχέση με έναν λεπτομερή μηχανισμό που έχει δυνατότητα απόδοσης των αποτελεσμάτων με πολύ καλή ακρίβεια οφείλεται σε δύο βασικούς λόγους. Ο πρώτος λόγος αφορά στην σημαντική μείωση του υπολογιστικού κόστους που απαιτεί η διαδικασία της βελτιστοποίησης με χρήση ενός σκελετικού μηχανισμού. Ο δεύτερος λόγος έγκειται στο γεγονός ότι ένας σκελετικός μηχανισμός, λόγω του μικρού του μεγέθους, είναι ιδιαίτερα εύχρηστος και δύναται να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές Υπολογιστικής Ρευστομηχανικής οι οποίες μονοπωλούν πλέον το ενδιαφέρον των ερευνητών για τη μελέτη της λειτουργίας των κινητήριων θερμικών μηχανών. Αντιθέτως, λεπτομερείς μηχανισμοί χημικής κινητικής όπως οι τρεις που αξιολογήθηκαν, λόγω του μεγάλου τους μεγέθους να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές Υπολογιστικής Ρευστομηχανικής κινητικής όπως

4.3 Ανάλυσης ευαισθησίας (sensitivity analysis)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί και σε προηγούμενη ενότητα (βλ. Ενότητα 4.2), μέσω της διαδικασίας ανάλυσης ευαισθησίας, καθίσταται δυνατή η εύρεση των σημαντικών χημικών αντιδράσεων από το σύνολο των χημικών αντιδράσεων του μηχανισμού αναφορικά με το φαινόμενο της καύσης που μελετάται. Με τον όρο σημαντικές χημικές αντιδράσεις, εννοούνται εκείνες οι αντιδράσεις για τις οποίες μία μικρή μεταβολή στην τιμή του προεκθετικού παράγοντα Α προκαλεί μεγάλη μεταβολή στο τελικό αποτέλεσμα της προσομοίωσης της καύσης. Συνεπώς οι σημαντικές αντιδράσεις που θα προκύψουν από την ανάλυση ευαισθησίας είναι εκείνες οι αντιδράσεις που θα χρησιμοποιηθούν και στη διαδικασία της βελτιστοποίησης, καθώς ακόμα και μικρές αλλαγές στην ειδική σταθερά k αυτών των αντιδράσεων μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων.

Για την εφαρμογή της ανάλυσης ευαισθησίας χρησιμοποιήθηκε και πάλι ο κώδικας CHEMKIN. Το CHEMKIN παρέχει τη δυνατότητα εφαρμογής της διαδικασίας Τοπικής Ανάλυσης Ευαισθησίας (Local Sensitivity Analysis) σε κάθε είδους προσομοίωση, και συνεπώς στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας η τοπική ανάλυση ευαισθησίας πραγματοποιήθηκε και για τα τρία διαφορετικά είδη πειραμάτων που αναλύθηκαν στο κεφάλαιο της αξιολόγησης μηχανισμών χημικής κινητικής, ήτοι:

- προσομοιώσεις καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης με σκοπό τον καθορισμό του προφίλ συγκεντρώσεων σημαντικών αντιδρώντων-προϊόντων της καύσης.
- προσομοιώσεις καύσης μεθανίου με σκοπό τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης.
- προσομοιώσεις καύσης μεθανίου με σκοπό τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης.

Ο μαθηματικός τύπος που χρησιμοποιείται από τον κώδικα CHEMKIN κατά τη διαδικασία της τοπικής ανάλυσης ευαισθησίας δίνεται στη συνέχεια. Το μετρούμενο μέγεθος το οποίο χρησιμοποιήθηκε στον παρακάτω τύπο για τον υπολογισμό των κανονικοποιημένων συντελεστών ευαισθησίας Sn_{ij} για κάθε μία χημική αντίδραση είναι η συγκέντρωση του μεθανίου (CH₄), ενώ επιπλέον επιλέχθηκε η ανάλυση ευαισθησίας να πραγματοποιηθεί μόνο με βάση τον προ-εκθετικό παράγοντα Α.

Η μαθηματική σχέση μέσω της οποίας υπολογίζονται οι αντίστοιχοι κανονικοποιημένοι συντελεστές τοπικής ευαισθησίας είναι η ακόλουθη:

$$Sn_{ij} = \frac{A_j}{Y_i} \frac{Y_i' - Y_i}{A_j' - A_j}$$
(32)

όπου το Y_i είναι το i-οστό αποτέλεσμα της προσομοίωσης για την οποία πραγματοποιείται η ανάλυση ευαισθησίας, και A_j είναι η j-οστή Α παράμετρος του Arrhenius η οποία μελετάται. Ειδικότερα, ο τρόπος υπολογισμού των κανονικοποιημένων συντελεστών ευαισθησίας μέσω της παραπάνω σχέσης εξηγείται ως εξής:

Αρχικά ο κώδικας CHEMKIN πραγματοποιεί την εκάστοτε προσομοίωση που έχει επιλεχθεί με χρήση του επιλεχθέντος μηχανισμού χημικής κινητικής, και υπολογίζει για τις δεδομένες συνθήκες μία συγκέντρωση του μεθανίου Υ_i. Στη συνέχεια, για κάθε μία χημική αντίδραση, ο κώδικας CHEMKIN μεταβάλλει την τιμή του αρχικού προ-εκθετικού παράγοντα A_j κατά μία ποσότητα (A'_j - A_j) και ξαναπραγματοποιεί την ίδια προσομοίωση, λαμβάνοντας τώρα μία νέα τιμή για τη συγκέντρωση του μεθανίου Υ'_i. Συνεπώς, η διαφορά Υ'_i - Υ_i που χρησιμοποιείται από την παραπάνω σχέση, καταδεικνύει την ποσοτική μεταβολή της τελικής συγκέντρωσης του μεθανίου σε σχέση με μια μικρή μεταβολή στην τιμή του προ-εκθετικού παράγοντα. Ο όρος $\frac{A_j}{Y_i}$ χρησιμοποιείται για την κανονικοποίηση των συντελεστών ευαισθησίας.

Είναι προφανές ότι όσο μεγαλύτερος κατά απόλυτη τιμή είναι ο κανονικοποιημένος συντελεστής ευαισθησίας μίας χημικής αντίδρασης, τόσο σημαντικότερη είναι αυτή η χημική αντίδραση για το φαινόμενο καύσης που μελετάται, αφού μικρή μεταβολή στην τιμή του προ-εκθετικού παράγοντα Α προκαλεί μεγάλη αλλαγή στο τελικό αποτέλεσμα της προσομοίωσης. Για τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας που δίνονται σε μορφή διαγραμμάτων όπως προέκυψαν από το CHEMKIN στο κεφάλαιο 5 ισχύουν τα εξής:

- το θετικό πρόσημο στον κανονικοποιημένο συντελεστή ευαισθησίας υποδηλώνει ότι η αύξηση του προ-εκθετικού παράγοντα Α και κατά συνέπεια η αύξηση της ειδικής σταθεράς k της εν λόγω χημικής αντίδρασης οδηγεί σε υψηλότερη τιμή του μετρούμενου μεγέθους, που εδώ είναι η συγκέντρωση του μεθανίου.
- το αρνητικό πρόσημο στον κανονικοποιημένο συντελεστή ευαισθησίας υποδηλώνει ότι η αύξηση του προ-εκθετικού παράγοντα Α και κατά συνέπεια η αύξηση της ειδικής σταθεράς k της εν λόγω χημικής αντίδρασης οδηγεί σε χαμηλότερη τιμή του μετρούμενου μεγέθους, που εδώ είναι η συγκέντρωση του μεθανίου.

Οι μηχανισμοί χημικής κινητικής για τους οποίους πραγματοποιήθηκε η ανάλυση ευαισθησίας μέσω προσομοιώσεων καύσης μεθανίου στον κώδικα CHEMKIN παρουσιάζονται στον Πίνακα 17.

| Μηχανισμοί | Αριθμός Χημικών ενώσεων | Αριθμός χημικών αντιδράσεων |
|--|-------------------------|--------------------------------|
| AramcoMech2.0 (C ₁ -C ₄) | 493 | 2716 |
| ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech | 47 | 251 |
| San Diego | 50 | 247 |
| Creck_High_Low (C ₁ -C ₃) | 107 | 2642 |

Πίνακας 17: Μηχανισμοί χημικής κινητικής στους οποίους εφαρμόστηκε η ανάλυση ευαισθησίας.

Το είδος των προσομοιώσεων και των συνθηκών για τις οποίες πραγματοποιήθηκε η ανάλυση ευαισθησίας με χρήση των ανωτέρω μηχανισμών δίνονται στον Πίνακα 18.

| Είδος προσομοίωσης | Πίεση (atm) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, Φ | |
|--|--------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| Καύση σε JSR | 1 ,10 | 950 - 1450 | 0.6 ,1.0 , 1.5 |
| Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης | 1 ,20 | 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 18: Εφαρμογές και συνθήκες στις περιπτώσεις εφαρμογής ανάλυσης ευαισθησίας.

Ο τρόπος με τον οποίο ο κώδικας CHEMKIN πραγματοποιεί την ανάλυση ευαισθησίας είναι ο ίδιος καί για τα τρία διαφορετικά είδη προσομοιώσεων. Ειδικότερα, αρχικά επιλέγεται το Output Control μέσω του οποίου καθορίζονται ποιά αποτελέσματα της προσομοίωσης θα αποθηκευτούν. Εν συνεχεία, στο φύλλο Species Sensitivity επιλέγεται σαν ένωση για την οποία θα πραγματοποιηθεί η ανάλυση ευαισθησίας το μεθάνιο (CH₄) και τέλος επιλέγεται να πραγματοποιηθεί η διαδικασία μόνο για τον προ-εκθετικό παράγοντα A. Τα παραπάνω παρουσιάζονται στην Εικόνα 12.

| utput Control | Species Sensitivity and ROP | | | |
|---------------|-----------------------------|----------------------|--------------------|--|
| | Species | ▼ Add | Add All | |
| | Species | A-factor Sensitivity | Rate of Production | |
| | CH4 | v | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

Εικόνα 12: Επιλογή εφαρμογής ανάλυσης ευαισθησίας στον κώδικα CHEMKIN.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας παρουσιάζονται αναλυτικά σε μορφή διαγραμμάτων στο κεφάλαιο 5, μαζί με τον σχολιασμό τους. Από τα αποτελέσματα αυτά, λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο όλων των διαγραμμάτων που παράχθησαν για όλες τις υπό εξέταση συνθήκες και μηχανισμούς, προέκυψαν οι δέκα σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις αναφορικά με την καύση μεθανίου, οι οποίες και παρουσιάζονται στον Πίνακα 19, χωρισμένες σε εκείνες που επιταχύνουν το φαινόμενο της καύσης και εκείνες που το επιβραδύνουν. Η συγκεκριμένη πληροφορία προέκυψε λαμβάνοντας υπόψη το πρόσημο των κανονικοποιημένων συντελεστών ευαισθησίας των συγκεκριμένων αντιδράσεων, για το σύνολο των υπό εξέταση συνθηκών, με τρόπο που παρουσιάστηκε προηγουμένως.

| Καύση μεθανίου: σημαντικές αντιδράσεις | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|
| Αντιδράσεις που επιταχύνουν την καύση | Αντιδράσεις που επιβραδύνουν την καύση | | | | |
| $H+O_2 \leftrightarrow OH+O$ | $CH_3+H(+M) \leftrightarrow CH_4(+M)$ | | | | |
| $CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$ | $2CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$ | | | | |
| $HO_2+CH_3 \leftrightarrow CH_3O+OH$ | $HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$ | | | | |
| $CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$ | $H+OH(+M) \leftrightarrow H_2O(+M)$ | | | | |
| $HCO(+M) \leftrightarrow CO+H(+M)$ | $H+O_2(+M) \leftrightarrow HO_2(+M)$ | | | | |

Πίνακας 19: Οι δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις αναφορικά με την καύση μεθανίου όπως προέκυψαν από την ανάλυση ευαισθησίας, χωρισμένες ανάλογα με το εάν επιταχύνουν ή επιβραδύνουν την καύση.

Είναι προφανές ότι οι αντιδράσεις εκείνες στις οποίες καταναλώνεται το μεθάνιο, όπως η $CH_4+OH\leftrightarrow H_2O+CH3$, προκαλούν επιτάχυνση του φαινομένου της καύσης, ενώ οι αντιδράσεις εκείνες στις οποίες παράγεται μεθάνιο όπως η $CH_3+H(+M)\leftrightarrow CH_4(+M)$, προκαλούν επιβράδυνση του φαινομένου της καύσης.

4.4 Ανάλυσης αβεβαιότητας (uncertainty analysis)

Η διαδικασία της ανάλυσης αβεβαιότητας αποτελεί ένα σημαντικό και αναπόσταστο τμήμα της διαδικασίας βελτιστοποίησης ενός μηχανισμού χημικής κινητικής. Με τον όρο "ανάλυση αβεβαιότητας" εννοείται ο προσδιορισμός των ορίων του χώρου μέσα στον οποίο κινείται η ειδική σταθερά k μία χημικής αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς επιβεβαιώνοντας για κάθε χημική αντίδραση του μηχανισμού ότι η ειδική σταθερά k βρίσκεται εντός των ορίων αβεβαιότητας, εξασφαλίζεται ότι η συγκεκριμένη ειδική σταθερά k έχει φυσική σημασία. Επιπλέον, γνωρίζοντας τα όρια αβεβαιότητας για τις σημαντικές χημικές αντιδράσεις, δύναται να εξασφαλιστεί μέσω του κώδικα Optima++ ότι οι νέες βελτιστοποιημένες ειδικές σταθερές k που θα προκύψουν για τις υπό βελτιστοποίηση σημαντικές χημικές αντιδράσεις θα βρίσκονται και αυτές εντός των ορίων αβεβαιότητας, σε ολόκληρο το υπό μελέτη θερμοκρασιακό εύρος.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η διαδικασία ανάλυσης αβεβαιότητας θα εφαρμοστεί στις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις αναφορικά με την καύση μεθανίου που προέκυψαν από τη διαδικασία ανάλυσης ευαισθησίας που προηγήθηκε (βλ. Πίνακας 19), εφόσον αυτές είναι και οι αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν στον κώδικα Optima++ για τη βελτιστοποίηση του επιλεχθέντος μηχανισμού.

Το πρώτο βήμα της διαδικασίας ανάλυσης αβεβαιότητας αποτελεί η συγκέντρωση τιμών των ειδικών σταθερών k των σημαντικών αντιδράσεων, οι οποίες έχουν προκύψει από πειραματικές μετρήσεις, θεωρητικές προσεγγίσεις αλλά και από τη βιβλιογραφία. Προκειμένου λοιπόν να συλλεχθούν αυτά τα δεδομένα για τις δέκα σημαντικές αντιδράσεις, χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων Chemical Kinetics Database του Εθνικού Ινστιτούτου Προτύπων και Τεχνολογίας των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (NIST) [29]. Μέσω της συγκεκριμένης βάσης δεδομένων, για κάθε μία από τις σημαντικές αντιδράσεις, παρέχεται πρόσβαση σε πλήθος πειραματικών μετρήσεων, θεωρητικών προσεγγίσεων αλλά και βιβλιογραφικών τιμών της ειδικής σταθεράς k για ένα πολύ μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, το θερμοκρασιακό εύρος ενδιαφέροντος για τις τιμές των ειδικών σταθερών k ορίστηκε να είναι από 300 K εώς 2500 K, και επομένως τα τελικά όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k κάθε αντίδρασης καθορίστηκαν για αυτό το θερμοκρασιακό εύρος.

Από τη συλλογή του συνόλου των πειραματικών, θεωρητικών και βιβλιογραφικών τιμών των ειδικών σταθερών k, προκύπτει ο πλήρης φυσικός χώρος των ειδικών σταθερών για το υπό μελέτη θερμοκρασιακό εύρος 300-2500 K. Ακολούθως, προκειμένου να καθοριστούν τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k για κάθε χημική αντίδραση, έγινε χρήση του κώδικα *U-Limits*, ο οποίος αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο Eötvös Loránd (ELTE) της Βουδαπέστης, στην Ουγγαρία, και είναι διαθέσιμος στην επίσημη ιστοσελίδα του πανεπιστημίου [6].

Η θεωρία πάνω στην οποία αναπτύχθηκε ο εν λόγω κώδικας περιγράφεται αναλυτικά στην εργασία των Τ. Nagy, É. Valkó, I. Sedyó, I. G. Zsély, M. J. Pilling και Τ. Turányi [30]. Αρχικά ορίζεται ο συντελεστής αβεβαιότητας:

$$u_j = \frac{k_j^0}{k_j^{\min}} = \frac{k_j^{\max}}{k_j^0}$$
(33)

Η παράμετρος αβεβαιότητας μέσω της οποίας υπολογίζονται τα όρια αβεβαιότητας είναι:

$$f_j(T) = \log_{10}(u_j(T))$$
 (34)

όπου:

 k_j^o : προτεινόμενη τιμή της σταθεράς k της αντίδρασης j k_j^{min} : πιθανή ελάχιστη τιμή της σταθεράς k_j k_j^{max} : πιθανή μέγιστη τιμή της σταθεράς k_j

 $[k_i^{min}, k_i^{max}]$: Το φυσικό πεδίο ορισμού των σταθερών k

Το διάγραμμα ροής του κώδικα U-Limits παρουσιάζεται στην Εικόνα 13.



Εικόνα 13: Το διάγραμμα ροής του κώδικα U-Limits [31].

Ο κώδικας U-Limits είναι ένας κώδικας MATLAB, ο οποίος λειτουργεί ως εξής: Για κάθε χημική αντίδραση για την οποία χρειάζεται να προσδιοριστούν τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k, εισάγεται ένα αρχείο εισόδου με συγκεκριμένη δομή. Στη συνέχεια θα παρουσιαστεί το αρχείο εισόδου για μία από τις δέκα σημαντικότερες αντίδράσεις, και ειδικότερα την αντίδραση CH₃+H(+M)↔CH₄(+M), και θα γίνει ανάλυση της δομής και του περιεχομένου του. Αντίστοιχα δημιουργήθηκαν και τα αρχεία εισόδου των υπολοίπων εννέα σημαντικών χημικών αντιδράσεων. Το αρχείο εισόδου της εν λόγω αντίδρασης (αρχείο .txt) φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.

| Αρχείο | Επεξεργασία Μορφή Προβολή | j Bo | οήθεια | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|---------------------------|------|-----------|----------|--------|---------|-----|------|------|-----|---|---|---|---|---|---|---|
| Review | 1986TSA/HAM1087 | 1 | 300 2500 | 1.24E14 | -0.4 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 1984WAR197C | 1 | 300 2500 | 2.01E14 | -1 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Exper | 1991FOR3612-3620 | 1 | 300 1000 | 5.20E14 | -0.60 | 188.83 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 1989TSA71-86 | 1 | 293 750 | 1.23E14 | -0.4 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Theory | 1994TAK/MOM74-85 | 1 | 300 2000 | 1.93E14 | 0 | 138.31 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 1987HAS/MON2916-2922 | 1 | 200 1000 | 2.00E14 | 0 | 97.42 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 1985COB/TR01010-1015 | 1 | 300 2000 | 2.70E14 | 0 | 200.85 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| mean | total | 1 | 300 2000 | 2.33E14 | -0.343 | 89.34 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Εικόνα | 14: Αρχείο εισόδου αντ | τίδα | ασης CH3+ | .н(+м)↔с | H4(+M) | στον κώ | δικ | α U- | Limi | ts. | | | | | | | |

Στη συνέχεια αναλύεται το περιεχόμενο κάθε στήλης του παραπάνω αρχείου εισόδου. Υπενθυμίζεται ότι όλα τα δεδομένα για τις ειδικές σταθερές k των σημαντικών αντιδράσεων αντλήθηκαν από τη βάση δεδομένων Chemical Kinetics Database του NIST.

<u>1η στήλη</u>: Αποτελεί σχόλιο για την προέλευση των δεδομένων της συγκεκριμένης σειράς του αρχείου εισόδου, που μπορεί να είναι είτε πειραματικές μετρήσεις (Exper), είτε θεωρητικές προσεγγίσεις (Theory) είτε να προέκυψαν από τη βιβλιογραφία (Review).

<u>2η στήλη</u>: Αποτελεί την ταυτότητα της μελέτης από την οποία προέκυψαν τα δεδομένα της συγκεκριμένης σειράς, ακριβώς όπως αυτή δινόταν στη βάση δεδομένων του NIST.

<u>3η</u> στήλη: Η ένδειξη 1 που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα δεδομένα και των δέκα αντιδράσεων υποδηλώνει ότι τα δεδομένα της συγκεκριμένης σειράς θα χρησιμοποιηθούν από τον κώδικα και περιλαμβάνουν μία μονή έκφραση της σχέσης του Arrhenius.

4η στήλη: Είναι το κατώτερο όριο του θερμοκρασιακού εύρους στο οποίο αναφέρονται τα δεδομένα της συγκεκριμένης γραμμής του αρχείου εισόδου.

<u>5η στήλη</u> Είναι το ανώτερο όριο του θερμοκρασιακού εύρους στο οποίο αναφέρονται τα δεδομένα της συγκεκριμένης γραμμής του αρχείου εισόδου.

<u>6η στήλη</u>: Είναι η τιμή του προ-εκθετικού παράγοντα Α της σχέσης του Arrhenius για τα συγκεκριμένα δεδομένα.

<u>7η στήλη</u>: Είναι η τιμή του εκθέτη της θερμοκρασίας η της σχέσης του Arrhenius για τα συγκεκριμένα δεδομένα.

<u>8η στήλη</u>: Είναι η τιμή του πηλίκου E_a/R, δηλαδή της ενέργειας ενεργοποίησης προς την ειδική (παγκόσμια) σταθερά των αερίων, για τα συγκεκριμένα δεδομένα.

<u>9η στήλη</u>: Είναι η τιμή της ειδικής σταθεράς k στους 298 K, η τιμή αυτή όμως δεν χρησιμοποιείται κάπου, και γι'αυτό σε όλα τα δεδομένα την αφήσαμε κενή, το οποίο υποδηλώνεται στον κώδικο με τον αριθμό 0.

10η στήλη: Είναι η τάξη της αντίδρασης, η οποία δεν χρησιμοποιείται από τον κώδικα αλλά παρέχει πληροφορίες στον χρήστη.

11η στήλη: Υποδηλώνει εάν η παράμετρος αβεβαιότητας *f* που δίνεται στην πρωτότυπη δημοσίευση της συγκεκριμένης σειράς του αρχείου εισόδου χρησιμοποιείται στην παρούσα εκτίμηση. Στην παρούσα μελέτη σε όλες τις περιπτώσεις σε αυτή τη στήλη τοποθετήθηκε το νούμερο 0, που υποδηλώνει ότι η παράμετρος αβεβαιότητας *f* της αρχικής δημοσίευσης δεν χρησιμοποιείται.

12η, 13η, 14η και 15η στήλη: Στις στήλες αυτές τοποθετείται το νούμερο 0 εφόσον στη στήλη 11 επίσης τοποθετήθηκε το νούμερο 0, όπως διευκρινίζεται από τον κατασκευαστή του κώδικα. Αυτές οι στήλες παίζουν ρόλο μόνο εάν στη στήλη 11 δεν έχει τοποθετηθεί το νούμερο 0.

16η στήλη: Είναι ο παράγοντας αποδοτικότητας *m* για τις συγκρούσεις του τρίτου σώματος, ο οποίος σε όλες τις περιπτώσεις της παρούσας μελέτης είναι ίσος με 1, εφόσον χρησιμοποιείται ως αραιωτικό αέριο το άζωτο.

17η, 18η και 19η στήλη: Σε αυτές τις στήλες μπαίνουν οι τιμές των Α, η και E_a/R της δεύτερης έκφρασης του Arrhenius εάν υπάρχει. Σε όλες τις δικές μας περιπτώσεις, όπως ορίστηκε στη στήλη 3, υπάρχει μία μονή έκφραση του Arrhenius και συνεπώς σε αυτές τις τρεις στήλες τοποθετήθηκε ο αριθμός 0.

Τέλος πρέπει να τονιστεί ότι στην τελευταία γραμμή του αρχείου εισόδου που έχει ως σχόλιο τη λέξη mean, τοποθετείται ένας προσεγγιστικός μέσος όρος όλων των παραπάνω δεδομένων, ο οποίος στο τελικό διάγραμμα με τα όρια αβεβαιότητας για την ειδική σταθερά k κάθε αντίδρασης εμφανίζεται ως η παχιά κόκκινη γραμμή στη μέση περίπου του εύρους αβεβαιότητας.

Από την ανωτέρω διαδικασία ανάλυσης αβεβαιότητας που πραγματοποιήθηκε για τις δέκα σημαντικές αντιδράσεις οι οποίες προέκυψαν από την ανάλυση ευαισθησίας, παρήχθησαν τελικά δέκα διαγράμματα, ένα για κάθε αντίδραση, τα οποία περιλαμβάνουν τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k για το θερμοκρασίακό εύρος 300-2500 K. Στον άξονα y παρουσιάζονται οι τιμές των ειδικών σταθερών k για τη συγκεκριμένη αντίδραση σε λογαριθμική κλίμακα και στον άξονα x οι αντίστροφες τιμές της θερμοκρασίας πολλαπλασιασμένες επί 1000. Τα εν λόγω διαγράμματα παρουσιάζονται στην ενότητα των αποτελεσματων που προέκυψαν από την ανάλυσης αβεβαιότητας στο κεφάλαιο 5.

4.5 Βελτιστοποίηση σκελετικού μηχανισμού

Ο τελικός μηχανισμός χημικής κινητικής που επιλέχθηκε για την εφαρμογή της διαδικασίας της βελτιστοποίησης αναφορικά με την καύση μεθανίου με χρήση του κώδικα Optima++, είναι ένας σκελετικός μηχανισμός με 28 χημικές ενώσεις και 119 χημικές αντιδράσεις, ο οποίος παράχθηκε μέσω της διπλωματικής εργασίας του συναδέλφου Ν. Φωκά, πραγματοποιώντας μείωση του λεπτομερούς μηχανισμού NUIG - NGM με χρήση του κώδικα SEM και της μεθόδου SEM-CM. Πριν προχωρήσουμε στην ανάλυση της διαδικασίας και την αναλυτική περιγραφή των αρχείων εισόδου που χρησιμοποιήθηκαν, είναι σημαντικό να αναφερθούν κάποιες πληροφορίες για τον κώδικα Optima++ και τα προβλήματα που παρουσιάστηκαν και αντιμετωπίστηκαν κατά τη χρήση του στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

4.5.1 Κώδικας Optima++

Το Optima++ είναι ένας κώδικας ο οποίος αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Κινητικής Αντιδράσεων του Πανεπιστημίου Eötvös Loránd (ELTE) της Βουδαπέστης, στην Ουγγαρία. Οι βασικοί προγραμματιστές που το δημιούργησαν είναι οι Τ. Varga και Α. Busai, ενώ υπήρξε συνεισφορά και από τον Τ. Nagy. Η έκδοση η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι η Version 0.93b η οποία αναπτύχθηκε τον Ιούλιο του 2016. Το Optima++ είναι μια γενική προγραμματιστική δομή για τον χειρισμό δεδομένων που σχετίζονται με την χημεία της καύσης, την πραγματοποίηση προσομοιώσεων τέτοιων πειραμάτων, την εκτέλεση βελτιστοποίησης και ανάλυσης μοντέλων και την παροχή βοηθητικών χαρακτηριστικών για τις παραπάνω λειτουργίες. Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η εγκατάσταση του κώδικα Optima++ έγινε στο λειτουργικό σύστημα πραγματοποιήθηκαν οι προσομοιώσεις. Για τις προσομοιώσεις καύσης, ο κώδικας Optima++ μπορεί να χρησιμοποιεί έναν από τους κώδικες CHEMKIN και FlameMaster [32]. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, επιλέχθηκε η χρήση της έκδοσης 4.0Beta του FlameMaster μέσω της οποίας το Optima++ πραγματοποιούσε αυτόματα όλες τις προσομοιώσεις καύσης που απαιτούνταν κατά τη διάρκεια της επαναληπτικής διαδικασίας της βελτιστοποίησης.

Στο σημείο αυτό κρίνεται απαραίτητο να αναφερθεί ότι ο εν λόγω κώδικας βρίσκεται ακόμα σε πειραματικό στάδιο, με τους δημιουργούς του να τον προσαρμόζουν κατάλληλα στην εκάστοτε περίπτωση ενδιαφέροντος προκειμένου να εξάγουν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Όπως είναι κατανοητό λοιπόν, κατά τη χρήση του εν λόγω κώδικα προέκυψαν πλήθος προγραμματιστικών προβλημάτων, τα οποία ήταν αδύνατο να επιλυθούν χωρίς την ουσιαστική συνεργασία μεταξύ του γράφοντος και των ιδίων των κατασκευαστών του κώδικα. Τα προβλήματα που παρουσιάστηκαν έκαναν τη διαδικασία της βελτιστοποίησης ιδιαίτερα χρονοβόρα και επίπονη. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η τελευταία έκδοση του κώδικα που χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διπλωματική εργασία, αρχικά μπορούσε να διαχειριστεί μόνο δεδομένα για το χρόνο καθυστέρησης έναυσης ενώ δεν δεχόταν δεδομένα συγκεντρώσεων χημικών ενώσεων από αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης ούτε δεδομένα για τη στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης. Επιπλέον αντιμετωπίστηκαν πολλά προβλήματα ατέρμονης σπατάλης μνήμης του υπολογιστή κατά τη χρήση του Optima++ που οδηγούσαν στον τερματισμό της λειτουργίας του υπολογιστή, με συνέπεια την επανάληψη της προσομοίωσης από την αρχή.

Για την επίλυση των παραπάνω αλλά και πλήθους άλλων προγραμματιστικών προβλημάτων τα οποία προέκυπταν κατά τη χρήση του κώδικα Optima++, υπήρξε αναγκαία η συνεργασία με τους βασικούς δημιουργούς του, ήτοι τους Τ. Varga και Α. Busai. Ειδικότερα, υπήρξε εκτενής ηλεκτρονική αλληλογραφία με τους προαναφερθέντες δημιουργούς του κώδικα, στους οποίους αποστέλλονταν αναλυτικά οι ενδείξεις σφαλμάτων που λαμβάνονταν καθ' όλη τη διάρκεια χρήσης του Optima++. Κάθε φορά, πραγματοποιούσαν τις κατάλληλες τροποποιήσεις στον κώδικα, αφού πρώτα προηγούνταν πλήθος δοκιμών από τη μεριά μας προκειμένου να εντοπιστεί με βεβαιότητα η πραγματική αιτία του εκάστοτε προβλήματος. Εν συνεχεία, πραγματοποιούνταν εκ νέου η εγκατάσταση του Optima++ με το νέο κώδικα. Είναι σημαντικό επομένως να ευχαριστήσουμε τους δημιουργούς του εν λόγω κώδικα, αφού η συνεργασία μαζί τους υπήρξε ουσιαστική και οι συμβουλές τους σημαντικές. Παρά τις όποιες δυσκολίες λοιπόν, με πλήθος δοκιμών διαφορετικών αρχείων εισόδου, η χρήση του κώδικα Optima++ οδήγησε στη βελτιστοποίηση του επιλεχθέντος σκελετικού μηχανισμού τηρώντας όλους τους απαραίτητους κανόνες. Σαν αποτέλεσμα, προέκυψαν νέες τιμές για τις παραμέτρους Α, η και E_a της ειδικής σταθεράς k, για τις σημαντικές χημικές αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διαδικασία της βελτιστοποίησης. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι οι νέες τιμές των ειδικών σταθερών k βρίσκονται εντός των φυσικών ορίων κάτι που εξασφαλίζεται από τη λειτουργία του κώδικα Optima++ σε συνδυασμό με τη διαδικασία της ανάλυσης αβεβαιότητας.

4.5.2 Ορισμός αντικειμενικής συνάρτησης

Η βελτιστοποίηση ενός μηχανισμού χημικής κινητικής αποτελεί ένα πρόβλημα το οποίο μπορεί να προσεγγισθεί και να επιλυθεί μονοκριτηριακά, αφού ο βασικός στόχος είναι η εύρεση σε κάθε επανάληψη μίας καλύτερης λύσης, πρόβλημα το οποίο έγκειται στην ελαχιστοποίηση μίας και μόνο δεδομένης αντικειμενικής συνάρτησης, η οποία συγκεντρώνει όλους τους διαφορετικούς στόχους σε μια σχέση. Έτσι λοιπόν και ο κώδικας Optima++, προκειμένου να πραγματοποιήσει την μονοκριτηριακή βελτιστοποίηση του μηχανισμού μειωμένης τάξης αναφορικά με την καύση μεθανίου, επιδιώκει μέσα από επαναλήψεις να ελαχιστοποιήσει κατά το δυνατόν μία κατάλληλα διαμορφωμένη αντικειμενική συνάρτηση [33] η οποία δίνεται ακολούθως:

$$E(p) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{N_i} \left(\frac{Y_{ij}^{mod}(p) - Y_{ij}^{exp}}{\sigma(Y_{ij}^{exp})} \right)^2$$
(35)

Όπου:

$$Y_{ij}^{mod/exp} = y_{ij}^{mod/exp}$$
 εάν $\sigma(y_{ij}^{exp}) \approx \sigma$ ταθερό για όλα τα j
 $Y_{ij}^{mod/exp} = ln(y_{ij}^{mod/exp})$ εάν $\sigma(lny_{ij}^{exp}) \approx \sigma$ ταθερό για όλα τα j

Στην παραπάνω αντικειμενική συνάρτηση, p είναι το διάνυσμα των παραμέτρων που έχουν επιλεχθεί για τη βελτιστοποίηση, οι οποίες στην περίπτωση μας είναι οι παράμετροι Α, η και Ε_a της ειδικής σταθεράς k των υπό εξέταση σημαντικών αντιδράσεων, N είναι ο αριθμός του συνόλου των βάσεων δεδομένων και Ν; είναι ο αριθμός των δεδομένων σημείων στο iοστό σύνολο δεδομένων. Οι τιμές y_{ij}^{exp} και σ (y_{ij}^{exp}) είναι το *j*-οστό υπολογισμένο (πειραματικό) δεδομένο σημείο και η τυπική του απόκλιση αντίστοιχα, στο i-οστό σύνολο δεδομένων. Για τα έμμεσα πειραματικά δεδομένα η τιμή της προσομοίωσης (modeled) είναι η y_{ii}^{mod} και λαμβάνεται από μία προσομοίωση χρησιμοποιώντας το μηχανισμό χημικής κινητικής που μελετάται. Για τα άμεσα πειραματικά δεδομένα (δηλαδή απευθείας τιμές της ειδικής σταθεράς k μίας αντίδρασης), η αντίστοιχη διαμορφωμένη τιμή y^{mod} υπολογίζεται σε μία δεδομένη θερμοκρασία, πίεση και σύνθεση αραιωτικού αερίου. Στον τύπο της E(p), οι τιμές Y_{ij}^{mod} και Y_{ij}^{exp} συγκρίνονται. Οι τιμές Y_{ij}^{mod} και Y_{ij}^{exp} προέκυψαν από τις τιμές των y_{ij}^{mod} και y_{ij}^{exp} ανάλογα με τη διαφορά κλίμακας που αντιστοιχεί σε κάθε τύπο πειράματος, το οποίο αναφέρεται στο σύνολο δεδομένων i. Τέλος τονίζεται ότι ο όρος $\sigma(Y_{ii}^{exp})$ που βρίσκεται στον παρονομαστή της παραπάνω σχέσης χρησιμεύει για την κανονικοποίηση των δεδομένων, καθιστώντας συγκρίσιμα δεδομένα από διαφορετικού είδους πειράματα. Η συνολική συμφωνία μεταξύ του συνόλου των προσομοιώσεων και μετρήσεων μπορεί να χαρακτηριστεί ποσοτικά πολύ καλά από την παραπάνω συνάρτηση σφάλματος (error function).

Πρέπει να τονιστεί ότι οι στόχοι της βελτιστοποίησης μπορεί να είναι τόσο έμμεσες μετρήσεις, δηλαδή τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης, του χρόνου καθυστέρησης έναυσης και των συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας, όσο και άμεσες μετρήσεις της ειδικης σταθεράς k μίας χημικής αντίδρασης (πειραματικές ή θεωρητικές). Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ως στόχοι της βελτιστοποίησης τέθηκαν τόσο έμμεσες όσο και άμεσες μετρήσεις. Ειδικότερα, οι έμμεσες μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκαν αφορούν μετρήσεις του χρόνου καθυστέρησης έναυσης και των συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης αλλά όχι της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης, καθώς ο προγραμματιστικός χρόνος υπολογισμού της κρίθηκε απαγορευτικός. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν αντιδράσεων, προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι οι νέες βελτιστοποιημένες τιμές των σταθερών k που θα προκύψουν τη διαδικασία της βελτιστοποίησης θα κείτονται εντός των ορίων αβεβαιότητας σε όλο το υπό μελέτη

θερμοκρασιακό εύρος που είναι 300-2500 K, όπως αυτά καθορίστηκαν κατά τη διαδικασία ανάλυσης αβεβαιότητας.

Προκειμένου ο αναγνώστης να κατανοήσει πλήρως τον τρόπο λειτουργίας του κώδικα Optima++, καθώς και τη διαδικασία μέσω της οποίας πραγματοποιείται η βελτιστοποίηση του επιλεχθέντος μηχανισμού, παρουσιάζεται στη συνέχεια ένα από τα αρχεία εισόδου που χρησιμοποιήθηκαν, για το οποίο δίνονται αναλυτικές πληροφορίες και επεξηγήσεις για όλα τα δεδομένα εισόδου.

4.5.3 Αρχείο εισόδου κώδικα Optima++

Το αρχείο εισόδου για τη βελτιστοποίηση του επιλεχθέντος μηχανισμού στον κώδικα Optima++ αποτελεί ένα απλό αρχείο κειμένου (αρχείο .txt), του οποίου η δομή χωρίζεται σε τρία βασικά τμήματα, κάθε ένα από τα οποία παρέχει διαφορετικού είδους πληροφορίες και δεδομένα στον κώδικα. Κάθε ένα από αυτά τα τρία διαφορετικά τμήματα θα παρουσιασθεί και θα αναλυθεί ξεχωριστά, ώστε να γίνει κατανοητός ο ρόλος που επιτελεί. Στο σημείο αυτό τονίζεται ότι καθ' όλη τη διάρκεια εφαρμογής της διαδικασίας βελτιστοποίησης, χρησιμοποιήθηκαν πολλά διαφορετικά αρχεία εισόδου, τα οποία περιελάμβαναν διαφορετικό συνδυασμό σημαντικών χημικών αντιδράσεων προς βελτιστοποίηση. Όλα όμως τα αρχεία εισόδου έχουν παρόμοια δομή, η οποία παρουσιάζεται αναλυτικά στη συνέχεια.

Πρώτο τμήμα αρχείου εισόδου

Το πρώτο τμήμα του αρχείου εισόδου που χρησιμοποιήθηκε στον κώδικα Optima++ για τη διαδικασία της βελτιστοποίησης παρουσιάζεται στην Εικόνα 15.

| MECHMOD | |
|-----------------------|---|
| USE_NAME MECH_EILE | NUIG_NGM_SKELETAL |
| TRAN_FILE | examples/mechanisms/NUIG_NGM_SKELETAL.tran |
| COMPILE_FM END | examples/outputs/MechMod/NUIG_NGM_SKELETAL_FM.pre |

Εικόνα 15: Πρώτο τμήμα του αρχείου εισόδου στον κώδικα Optima++.

Στην αρχή του αρχείου εισόδου τοποθετείται το τμήμα με την κωδική ονομασία MECHMOD (MECHMOD block), το οποίο είναι αρμόδιο για να χειρίζεται σύνθετους μηχανισμούς χημικής κινητικής. Παράλληλα με το χειρισμό των χημικών μηχανισμών, το συγκεκριμένο τμήμα χρησιμοποιείται για την ορθότητα της συντακτικής δομής ενός μηχανισμού χημικής κινητικής, προκειμένου να χαρακτηριστεί κατάλληλος προς περαιτέρω επεξεργασία από το Optima++.

Στο τμήμα του MECHMOD ορίζεται ένας νέος μηχανισμός με τη λέξη-κλειδί USE_NAME και στη συνέχεια ακολουθεί το όνομα του μηχανισμού χημικής κινητικής, το οποίο στην περίπτωση μας ορίστηκε να είναι το NUIG_NGM_SKELETAL. Όλες οι λειτουργίες εντός ενός τμήματος MECHMOD εκτελούνται για τον συγκεκριμένο μηχανισμό και ο ίδιος μηχανισμός μπορεί να αναφερθεί σε επόμενα τμήματα με το ίδιο όνομα που εκχωρήθηκε στο συγκεκριμένο τμήμα.

Μετά από τον ορισμό της ονομασίας ενός μηχανισμού, τα περιεχόμενά του πρέπει να διαβάζονται χρησιμοποιώντας τη λέξη-κλειδί MECH_FILE η οποία ακολουθείται από τη διαδρομή (path) μέσα στο Optima++ που οδηγεί σε ένα φάκελο ο οποίος περιέχει τον εκάστοτε προς βελτιστοποίηση μηχανισμό χημικής κινητικής σε μορφή CHEMKIN (CHEMKIN format). Εδώ, το εν λόγω αρχείο του υπό βελτιστοποίηση μηχανισμού βρίσκεται μέσα στο φάκελο examples του Optima++, μέσα στο φάκελο mechanisms με την ονομασία NUIG_NGM_SKELETAL.inp. Τονίζεται ότι το συγκεκριμένο αρχείο περιλαμβάνει μέσα και τα θερμοδυναμικά δεδομένα των χημικών στοιχείων και ενώσεων του εν λόγω μηχανισμού (Thermodynamics Data). Το συγκεκριμένο αρχείο λοιπόν διαβάζεται και ελέγχεται για τυχόν σφάλματα. Εάν δε βρεθούν σφάλματα τότε ο μηχανισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω από τον κώδικα, διαφορετικά λαμβάνεται μία ένδειξη σφάλματος και το αρχείο του μηχανισμού πρέπει να ελεχθεί και να διορθωθεί. Τέλος, οι ιδιότητες μεταφοράς των χημικών στοιχείων και ενώσεων του εν λόγω μηχανισμού διαβάζονται από το Optima++ χρησιμοποιώντας τη λέξη-κλειδί TRAN FILE ακολουθούμενη από τη διαδρομή (path) μέσα στο Optima++ που οδηγεί στον ίδιο φάκελο ο οποίος περιέχει και τον μηχανισμό. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι και το συγκεκριμένο αρχείο πρέπει να είναι διαμορφωμένο σε μορφή CHEMKIN (CHEMKIN format).

Η λέξη-κλειδί COMPILE_FM χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του υπό βελτιστοποίηση μηχανισμού σε δυαδική μορφή. Το συγκεκριμένο βήμα κρίνεται απαραίτητο, ώστε το συγκεκριμένο αρχείο να μπορεί να διαβαστεί από τον κώδικα FlameMaster. Ο κώδικας FlameMaster είναι συζευγμένος με τον κώδικα Optima++ και χρησιμοποιείται για την εκτέλεση των προσομοιώσεων που απαιτούνται σε κάθε βήμα της βελτιστοποίησης. Η συγκεκριμένη λέξη-κλειδί ακολουθείται από τη διαδρομή (path) στην οποία θα δημιουργηθεί το εν λόγω αρχείο. Στην περίπτωση μας το αρχείο αυτό δημιουργείται στη διαδρομή examples/outputs/MechMod και έχει την ονομασία NUIG_NGM_SKELETAL_FM.pre. Τέλος το τμήμα MECHMOD τερματίζεται όπως και όλα τα τμήματα στον κώδικα Optima++, με χρήση της λέξης-κλειδί ΕΝD.

Δεύτερο τμήμα αρχείου εισόδου

Με την εκτέλεση των εντολών του τμήματος MECHMOD του αρχείου εισόδου ολοκληρώνεται ουσιαστικά η διαδικασία ελέγχου του μηχανισμού χημικής κινητικης. Στη συνέχεια παρατίθεται ένα μέρος του δεύτερου τμήματος του αρχείου εισόδου (Εικόνα 16). Το συγκεκριμένο τμήμα είναι πολύ κρίσμο για την σωστή εκτέλεση της διαδικασίας της βελτιστοποίησης, για το λόγο αυτό κάθε λέξη-κλειδί που περιέχει παρουσιάζεται αναλυτικά.

```
OPTIMIZATION
 MECHANISM NUIG NGM SKELETAL
 THREAD LIMIT 1
 SOLVER
         FM
 SETTINGS TAG default
 SAMPLE SIZE 40
 ITERATION 30
 FOCUSLEVEL 0
  ! Reaction block for H+O2=O+OH
 REACTION
   REACNUM 1
   REACSTRING H+02=0+0H
   PARAMETERS A n E
   INIT
               3.547E15 -0.406 8354.30
   INIT COVMAT
        85.78368941
                       -13.05179806
                                      2526.350609
        -13.05179806 1.998595722
                                      -366.4448777
                       -366.4448777
        2526.350609
                                      117969.4221
   UNC MEAN
                1.69E+017
                             -0.9
                                      8749.8
   UNC COVMAT
        85.78368941
                       -13.05179806
                                      2526.350609
        -13.05179806
                       1.998595722
                                      -366.4448777
        2526.350609
                       -366.4448777
                                      117969.4221
   TEMPRANGE 300 2500
   SIGMARANGE 3
 END
```

Εικόνα 16: Μέρος του δεύτερου τμήματος του αρχείου εισόδου του κώδικα Optima++.

Όπως φαίνεται παραπάνω, το δεύτερο τμήμα του αρχείου εισόδου ξεκινάει με τη λέξη-κλειδί OPTIMIZATION, η οποία παρέχει στον κώδικα Optima++ την πληροφορία ότι το τμήμα που ακολουθεί αντιστοιχεί στη διαδικασία της βελτιστοποίησης ενός επιλεχθέντος μηχανισμού χημικής κινητικής. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός που θα χρησιμοποιηθεί για τη βελτιστοποίηση καθορίζεται με τη χρήση της λέξης-κλειδί MECHANISM που ακολουθείται από το όνομα του μηχανισμού, όπως αυτός δηλώθηκε στο τμήμα του MECHMOD-

Η επόμενη λέξη-κλειδί που χρησιμοποιείται είναι η THREAD_LIMIT, η οποία καθορίζει τον αριθμό των παράλληλων διαφορετικών εργασιών που θα πραγματοποιεί ο κώδικας Optima++ για τις προσομοιώσεις. Στην παρούσα εργασία σαν THREAD_LIMIT επιλέχθηκε το 1. Επιλέξαμε την προεπιλεγμένη από το Optima++ τιμή για τη συγκεκριμένη λέξη-κλειδί που είναι το 1, καθώς αυτή προτάθηκε από τους δημιουργούς του κώδικα ώστε να αποφευχθούν πιθανά προβλήματα ανεξέλεγκτης σπατάλης μνήμης. Συνεπώς κάθε προσομοίωση εκτελείται χωριστά από τις άλλες και μόλις ολοκληρώνεται το αποτέλεσμα της εξάγεται, πριν αρχίσει η επόμενη, από το Optima++.

Με την λέξη-κλειδί SOLVER καθορίζεται ο κώδικας που θα χρησιμοποιηθεί από το Optima++ για τις προσομοιώσεις που απαιτούνται σε κάθε επανάληψη. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε το CHEMKIN είτε το FlameMaster, στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε το FlameMaster όπως προτείνεται από τους δημιουργούς και το οποίο δηλώνεται με χρήση της λέξης-κλειδί FM. Η επόμενη λέξη-κλειδί που χρησιμοποιήθηκε είναι η SETTINGS_TAG μέσω της οποίας καθορίζεται το πακέτο ρυθμίσεων που θα χρησιμοποιηθεί για τη διαδικασία της βελτιστοποίησης. Όπως προτείνεται από τους δημιουργούς, χρησιμοποιήθηκαν οι προκαθορισμένες από το Optima++ ρυθμίσεις που δηλώνονται με τη λέξη-κλειδί default.

Με τη λέξη-κλειδί SAMPLE_SIZE καθορίζεται ο αριθμός των τυχαίων δειγμάτων που θα δημιουργηθούν και θα χρησιμοποιηθούν για τις προσομοιώσεις κατά τη διάρκεια ενός μόνο κύκλου βελτιστοποίησης. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε μία από τις χημικές αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία βελτιστοποίησης, σε κάθε κύκλο βελτιστοποίησης, ο κώδικας επιλέγει τυχαία μέσα σε έναν ορισμένο χώρο για την ειδική σταθερά k κάθε αντίδρασης (ο οποίος χώρος καθορίζεται από τον πίνακα συνδιακύμανσης, ο τρόπος υπολογισμού του οποίου αναφέρεται στη συνέχεια) έναν αριθμό διαφορετικών συνδυασμών των παραμέτρων A, n και E_a. Το πλήθος των διαφορετικών συνδυασμών καθορίζεται με τη συγκεκριμένη λέξη-κλειδί, και στην παρούσα μελέτη επιλέχθηκε να είναι 40. Για αυτούς τους 40 τυχαίους διαφορετικούς συνδυασμούς των A, n και E_a για κάθε μία χημική αντίδραση, το Optima++ πραγματοποιεί τις καθορισμένες προσομοιώσεις σε κάθε κύκλο επανάληψης. Ο συνδυασμός των παραμέτρων A, n και E_α για όλες τις υπό εξέταση αντιδράσεις που ελαχιστοποιεί περισσότερο την αντικειμενική συνάρτηση, διατηρείται ως ο βέλτιστος αυτής της επανάληψης.

Η λέξη-κλείδι ΙΤΕRATION που ακολουθεί καθορίζει το συνολικό αριθμό επναλήψεων που θα πραγματοποιήσει το Optima++ για τη διαδικασία της βελτιστοποίησης. Επιλέχθηκαν να γίνουν 30 επαναλήψεις, αριθμός ικανοποιητικός για την δημιουργία ενός επαρκώς βελτιστοποιημένος μηχανισμός. Η τιμή αυτή των επαναλήψεων επιβεβαιώθηκε ως ικανοποιητική και από τους κατασκευαστές του κώδικα.

Ο αλγόριθμος βελτιστοποίησης περιλαμβάνει επίσης μία επιπρόσθετη κλιμάκωση του πίνακα συνδιακύμανσης για λόγους δειγματοληψίας, η οποία αναφέρεται επιμελώς στον κώδικα και στις λέξεις-κλειδιά ως "focusing". Πριν από κάθε τυχαία δειγματοληψία των παραμέτρων εντός του χώρου που ορίζεται από τον πίνακα συνδιακύμανσης κάθε χημικής αντίδρασης, οι τυπικές αποκλίσεις κάθε παραμέτρου κλιμακώνονται σύμφωνα με τον ακόλουθο παράγοντα:

$$\log(f_{\sigma}) = -\frac{2N_{focus}}{N_{parameters}} \log(N_{sample}) \quad \dot{\eta} \quad f_{\sigma} = N_{sample}^{-2N_{focus}/N_{parameters}}$$
(36)

Όπου f_{σ} είναι ο συντελεστής κλιμάκωσης με τον οποίο πολλαπλασιάζονται οι τυπικές αποκλίσεις των δειγματοληπτικών παραμέτρων, N_{sample} είναι ο αριθμός των συνόλων παραμέτρων που δημιουργούνται μέσα σε ένα δείγμα, N_{focus} είναι το τωρινό "focus level", και $N_{parameters}$ είναι ο αριθμός των παραμέτρων για τις οποίες λαμβάνονται δείγματα, που στην περίπτωση μας είναι τρεις. Μετά από κάθε επανάληψη, εάν κανένα από τα τυχαία δημιουργημένα σύνολα παραμέτρων δεν παρέχει μία μικρότερη τιμή για την συνάρτηση σφάλματος Ε από την προηγούμενη επανάληψη, τότε το επίπεδο εστίασης (focus level) αυξάνεται μειώνοντας έτσι τα όρια του χώρου μέσα στα οποία γίνεται η δειγματοληψία. Εάν τώρα η συνάρτηση σφάλματος Ε μπορεί να μειωθεί περαιτέρω με κάποιο από τα τυχαία δημιουργημένα σύνολα παραμέτρων δεν παρείς σετίασης ορίστηκε με χρήση της λέξης-κλειδί FOCUSLEVEL η τιμή 0, ώστε αρχικά το Optima++ να αναζητήσει τυχαίες λύσεις σε ολόκληρο το χώρο που καθορίζεται από τον πίνακα συνδιακύμανσης της εκάστοτε χημικής αντίδρασης.

Στη συνέχεια του αρχείου εισόδου ακολουθούν τα τμήματα των σημαντικών αντιδράσεων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της βελτιστοποίησης. Ειδικότερα, από τις δέκα σημαντικές αντιδράσεις που προέκυψαν μέσω της διαδικασίας ανάλυσης ευαισθησίας, χρησιμοποιήθηκαν για τη βελτιστοποίηση εκείνες που δίνονται στον Πίνακα 20.

| Χημικές Αντιδράσεις |
|--|
| $H+O_2 \leftrightarrow OH+O$ |
| $CH_3+H(+M) \leftrightarrow CH_4(+M)$ |
| $CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$ |
| $2CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$ |
| $HCO(+M) \leftrightarrow CO+H(+M)$ |
| $HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$ |
| $H+OH(+M) \leftrightarrow H_2O(+M)$ |
| $CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$ |

Πίνακας 20: Οι σημαντικές χημικές αντιδράσεις αναφορικά με την καύση μεθανίου που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία βελτιστοποίησης.

Στη συνέχεια ακολουθεί εκτενής περιγραφή των τμημάτων που αφορούν στις σημαντικές αντιδράσεις. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η περιγραφή που έπεται αφορά μόνο στην αντίδραση H+O₂ ↔ OH+O, καθώς τα τμήματα και των υπόλοιπων αντιδράσεων κατασκευάζονται με τον ίδιο τρόπο. Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 17) παρουσιάζεται το τμήμα που αφορά τη συγκεκριμένη αντίδραση, ενώ ακολούθως περιγράφονται οι λέξεις-κλειδιά που χρησιμοποιούνται και παρουσιάζεται λεπτομερώς ο τρόπος υπολογισμού του πίνακα συνδιακύμανσης της συγκεκριμένης χημικής αντίδρασης.

```
REACTION
  REACNUM 1
  REACSTRING H+O2=O+OH
  PARAMETERS A n E
  TNTT
              3.547E15 -0.406 8354.30
  INIT COVMAT
       85.78368941
                      -13.05179806 2526.350609
       -13.05179806 1.998595722 -366.4448777
2526.350609 -366.4448777 117969.4221
  UNC MEAN
               1.69E+017
                             -0.9
                                      8749.8
  UNC COVMAT
       85.78368941
                      -13.05179806
                                       2526.350609
       -13.05179806
                       1.998595722
                                      -366.4448777
                     -366.4448777
                                      117969.4221
       2526.350609
  TEMPRANGE 300 2500
  SIGMARANGE 3
```

Εικόνα 17: Τμήμα αντίδρασης H+O2 ↔ OH+O του αρχείου εισόδου στον κώδικα Optima++.

Όπως φαίνεται παραπάνω, κάθε τμήμα χημικής αντίδρασης ξεκινάει με τη λέξηκλειδί REACTION η οποία ενημερώνει τον κώδικα Optima++ ότι οι πληροφοριές που ακολουθούν αφορούν μία χημική αντίδραση. Στην συνέχεια με χρήση της λέξης-κλειδί REACNUM δηλώνεται η θέση που κατέχει η συγκεκριμένη αντίδραση μέσα στο αρχείο .inp του μηχανισμού. Στην περίπτωση της αντίδρασης H+O₂ ↔ OH+O, τοποθετήθηκε η τιμή 1 δίπλα στη λέξη-κλειδί REACNUM, εφόσον αυτή η αντίδραση είναι η πρώτη στο αρχείο του μηχανισμού NUIG_NGM_SKELETAL. Σε περίπτωση που προκύψει λάθος στον αριθμό της αντίδρασης, το Optima++ εμφανίζει error και πρέπει να τοποθετηθεί η σωστή τιμή ωστέ ο κώδικας να εντοπίσει την αντίδραση στο αρχείο του μηχανισμού. Επιπλέον με τη λέξηκλειδί REACSTRING ενημερώνεται ο κώδικας για το ποια αντίδραση ανήκει στο συγκεκριμένο τμήμα, η οποία προφανώς πρέπει να είναι η ίδια με αυτή που ο κώδικας βρίσκει στη θέση που ορίστηκε με τη λέξη-κλειδί REACNUM στο αρχείο του μηχανισμού.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τη λέξη-κλειδί PARAMETERS ορίζονται οι παράμετροι για τις οποίες θα πραγματοποιηθεί η βελτιστοποίηση. Σε όλες τις αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν, οι παράμετροι προς βελτιστοποίηση ήταν οι παράμετροι Α, η και Ε_a της ειδικής σταθεράς k της εκάστοτε αντίδρασης. Ακριβώς από κάτω, με τη λέξη-κλειδί INIT, ορίζονται οι αρχικές τιμές των προς βελτιστοποίηση παραμέτρων της εν λόγω αντίδρασης, δηλαδή οι τιμές των Α, η και Ε_a που υπάρχουν μέσα στο αρχείο .inp του μηχανισμού.

Υπολογισμός πίνακα συνδιακύμανσης (covariance matrix) της αντίδρασης H+O₂ \leftrightarrow OH+O

Με βάση αυτές τις τιμές Α, n και E_a υπολογίζεται ο πίνακας συνδιακύμανσης (covariance matrix) της εκάστοτε χημικής αντίδρασης, ο οποίος εισάγεται στον κώδικα με την λέξη-κλειδί INIT_COVMAT. Μέσω αυτού του πίνακα όπως ήδη έχει αναφερθεί, καθορίζονται τα όρια του χώρου εντός των οποίων ο κώδικας Optima++ θα πραγματοποιήσει την τυχαία δειγματοληψία των νέων παραμέτρων Α, n και E_a . Η διαδικασία υπολογισμού του πίνακα συνδιακύμανσης της χημικής αντίδρασης H+O₂ \leftrightarrow OH+O παρουσιάζεται στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας και το διάγραμμα που παράχθηκε για τη συγκεκριμένη αντίδραση από τη διαδικασία ανάλυσης αβεβαιότητας.

Αρχικά χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (33) και (34) και το διάγραμμα με τα όρια αβεβαιότητας της συγκεκριμένης αντίδρασης, υπολογίζεται για έξι διαφορετικές θερμοκρασίες ο παράγοντας αβεβαιότητας f. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν είναι οι 300 K, 600 K, 1000 K, 1300 K, 1600 K και 2000 K. Επομένως για αυτές τις θερμοκρασίες, από το διάγραμμα των ορίων αβεβαιότητας προσδιορίστηκαν τα $k^{min}(T)$ και $k^{max}(T)$ και εν συνεχεία υπολογίστηκε ο παράγοντας αβεβαιότητας f για κάθε μία από τις προαναφερθείσες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στον Πίνακα 21.

| Θερμοκρασία (Κ) | Παράγοντας Αβεβαιότητας f |
|-----------------|---------------------------|
| 300 | 0.247929 |
| 600 | 0.719589 |
| 1000 | 1.277547 |
| 1300 | 1.419508 |
| 1600 | 1.954949 |
| 2000 | 2.061447 |

Πίνακας 21: Υπολογισμός παράγοντα αβεβαιότητας για τις έξι επιλεγμένες θερμοκρασίες.

Στη συνέχεια, για κάθε θερμοκρασία υπολογίζεται η τυπική απόκλιση του λογαρίθμου της ειδικής σταθεράς k με χρήση της ακόλουθης σχέσης:

$$\sigma(\ln k) = \sigma_{\kappa}(T) = \frac{\ln 10}{m_f} f(T)$$
(37)

όπου m_f = 3 εφόσον θεωρούνται αποκλίσεις 3σ [25]. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τις έξι επιλεγμένες θερμοκρασίες δίνονται στον Πίνακα 22.

| Θερμοκρασία (Κ) | Τυπική Απόκλιση $\sigma(\ln k)$ |
|-----------------|---------------------------------|
| 300 | 0.19 |
| 600 | 0.55 |
| 1000 | 0.98 |
| 1300 | 1.09 |
| 1600 | 1.50 |
| 2000 | 1.58 |

Πίνακας 22: Υπολογισμός τυπικής απόκλισης του λογαρίθμου της ειδικής σταθεράς k για τις έξι επιλεγμένες θερμοκρασίες.

Η σχέση η οποία συνδέει τις τυπικές αποκλίσεις σ_{α} , σ_{n} , σ_{ε} και τους συντελεστές συσχέτισης $r_{\alpha n}$, $r_{\alpha \varepsilon}$ και $r_{n \varepsilon}$ είναι η ακόλουθη:

$$\sigma_{\kappa}^{2}(T) = \sigma_{\alpha}^{2} + \sigma_{\varepsilon}^{2}T^{-2} + \sigma_{n}^{2}ln^{2}T - 2r_{\alpha\varepsilon}\sigma_{\alpha}\sigma_{\varepsilon}T^{-1} - 2r_{\varepsilon n}\sigma_{\varepsilon}\sigma_{n}T^{-1}lnT + 2r_{\alpha n}\sigma_{\alpha}\sigma_{n}lnT \quad (38)$$

Για την οποία ισχύουν οι παρακάτω περιορισμοί:

$$0 \le \sigma_{\alpha}, \sigma_{n}, \sigma_{\varepsilon}$$

$$-1 \le r_{\alpha n}, r_{\alpha \varepsilon}, r_{\varepsilon n} \le +1$$
(39)

$$0 \le 1 - r_{\alpha n}^2 - r_{\alpha \varepsilon}^2 - r_{n\varepsilon}^2 + 2r_{\alpha n}r_{\alpha \varepsilon}r_{\varepsilon n}$$

Συνεπώς, με βάση τις τιμές των $\sigma_{\kappa}^2(T)$ που προκύπτουν για τις έξι διαφορετικές θερμοκρασίες, δημιουργείται ένα 6x6 αλγεβρικό μη γραμμικό σύστημα με 6 αγνώστους και με τρεις μη γραμμικούς περιορισμούς. Το συγκεκριμένο πρόβλημα επιλύθηκε χρησιμοποιώντας τον επιλύτη Solver του υπολογιστικού πακέτου excel, ο οποίος λαμβάνοντας υπόψην τους περιορισμούς, πραγματοποιεί τη διαδικασία δοκιμής και επαλήθευσης πολλών τιμών μέχρι να προκύψει ο βέλτιστος συνδυασμός λύσεων για τις έξι εξισώσεις που προκύπτουν από τη σχέση (38). Η καλύτερη λύση που προέκυψε για την αντίδραση H+O₂ \leftrightarrow OH+O είναι η ακόλουθη:

$$\sigma_{\alpha} = 9.261948467$$

$$\sigma_{\varepsilon} = 343.46677$$

$$\sigma_{n} = 1.413716988$$

$$r_{\alpha n} = -0.996794215$$

$$r_{\alpha \varepsilon} = 0.794157307$$

$$r_{\varepsilon n} = -0.754677588$$

Ο Πίνακας Συνδιακύμανσης (Covariance Matrix) μπορεί πλέον εύκολα να υπολογιστεί ως εξής:

$$\Sigma_{\mathbf{p}} = \begin{bmatrix} \sigma_{\alpha}^2 & r_{\alpha n} \sigma_{\alpha} \sigma_n & r_{\alpha \varepsilon} \sigma_{\alpha} \sigma_{\varepsilon} \\ r_{\alpha n} \sigma_{\alpha} \sigma_n & \sigma_n^2 & r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_{\varepsilon} \\ r_{\alpha \varepsilon} \sigma_{\alpha} \sigma_{\varepsilon} & r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_{\varepsilon} & \sigma_{\varepsilon}^2 \end{bmatrix}$$

Ακριβώς με τον ίδιο τρόπο υπολογίζονται οι πίνακες συνδιακύμανσης και των υπολοίπων χημικών αντιδράσεων.

Στη συνέχεια, με χρήση της λέξης-κλειδί UNC ΜΕΑΝ καθορίζεται ο μέσος όρος του εύρους αβεβαιότητας εντός του οποίου θα λάβει χώρα η βελτιστοποίηση των παραμέτρων. Οι τιμές των παραμέτρων \overline{A} , \overline{n} και $\overline{E_{\alpha}}$, που εκφράζουν το μέσο όρο του εύρους αβεβαιότητας έχουν ήδη προσδιοριστεί από τη διαδικασία ανάλυσης αβεβαιότητας, αφού χρησιμοποιήθηκαν στα αρχεία εισόδου του κώδικα U-Limits με την περιγραφή mean (βλ. Εικόνα 14). Με την εντολή UNC_COVMAT εισάγεται στον κώδικα Optima++ ο πίνακας συνδιακύμανσης του μέσου όρου που υπολογίζεται με βάση τις παραπάνω τιμές \overline{A} , \overline{n} και $\overline{E_{\alpha}}$. Στην περίπτωση της αντίδρασης H+O₂ \leftrightarrow OH+O, ο πίνακας συνδιακύμανσης των παραμέτρων Α, η και Ε_a και ο πίνακας συνδιακύμανσης του μέσου όρου λαμβάνεται ως ίδιος. Αυτό συμβαίνει, καθώς η ειδική σταθερά k της εν λόγω αντίδρασης και η ειδική σταθερά k που υπολογίζεται για τα \overline{A} , \overline{n} και $\overline{E_{\alpha}}$ του μέσου όρου λαμβάνουν πολύ κοντινές τιμές σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος ενδιαφέροντος 300 Κ- 2500 Κ. Συνεπώς, και ο παράγοντας αβεβαιότητας f που υπολογίζεται για την ειδική σταθερά k του μέσου όρου του εύρους αβεβαιότητας λαμβάνει πολύ κοντινές τιμές με τον παράγοντα f που υπολογίστηκε για την ειδική σταθερά k της συγκεκριμένης αντίδρασης και για τις έξι θερμοκρασίες, και επομένως το ίδιο συμβαίνει και για την τυπική απόκλιση του λογαρίθμου της ειδικής σταθεράς k, $\sigma_{\kappa}(T)$, της αντίδρασης και του μέσου όρου. Συνεπώς θεωρώντας ίδους τους δύο πίνακες συνδιακύμανσης, δεν προκύπτει κανένα υπολογιστικό σφάλμα, ενώ αντιθέτως εξοικονομείται υπολογιστικός χρόνος.

Τέλος με τη λέξη-κλειδί TEMPRANGE ορίζεται το θερμοκρασιακό εύρος, το οποίο στην παρούσα εργασία ορίστηκε από 300 K εώς 2500 K, ενώ με τη λέξη-κλειδί SIGMARANGE καθορίζεται το εύρος αποκοπής όσον αφορά τις τυπικές αποκλίσεις για τις παραμέτρους του δείγματος. Στην παρούσα εργασία για τη λέξη-κλειδί SIGMARANGE χρησιμοποιήθηκε η τιμή 3, η οποία προτάθηκε από τους δημιουργούς του κώδικα.

Τρίτο τμήμα αρχείου εισόδου

Στο τρίτο και τελευταίο τμήμα του αρχείου εισόδου, εισάγονται στον κώδικα Optima++ όλα τα έμμεσα και άμεσα πειραματικά δεδομένα για την καύση του μεθανίου που επιλέχθηκαν (δηλ. οι στόχοι βελτιστοποίησης). Τα συγκεκριμένα δεδομένα είναι απαραίτητα για τον υπολογισμό της αντικειμενικής συνάρτησης. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονίσουμε ότι ο κώδικας Optima++ μπορεί να διαβάσει μόνο αρχεία .xml, και γι'αυτό παρέχεται από τους κατασκευαστές του η δυνατότητα μετατροπής των απλών αρχείων .txt σε αρχεία .xml με χρήση της λέξης-κλειδί TXT_TO_XML, η οποία και εφαρμόζεται για την μετατροπή των αρχείων .txt με τα έμμεσα και άμεσα πειραματικά δεδομένα σε αρχεία .xml. Το τρίτο και τελικό τμήμα του αρχείου εισόδου παρουσιάζεται στην Εικόνα 18.

NAME examples/xmls/ID1.xml SIGM 0.1 SIGMSCALE absln POINTS all NAME examples/xmls/ID6.xml SIGM 0.1 SIGMSCALE absln POINTS all NAME examples/xmls/ID9.xml SIGM 0.1 SIGMSCALE absln POINTS all NAME examples/xmls/JSR1CH4.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/JSR1CO.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/JSR1CO2.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/JSR1H20.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/JSR2CH4.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/JSR2CO.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/JSR2CO2.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/JSR2H20.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/JSR3CH4.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/JSR3CO.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/JSR3CO2.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/JSR3H20.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/JSR4CH4.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/JSR4CO.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/JSR4CO2.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/JSR4H20.xml SIGM 0.0001 SIGMSCALE abs SIGMUNIT mole fraction POINTS all NAME examples/xmls/K1.xml SIGM 0.1 SIGMSCALE absln POINTS all NAME examples/xmls/K2.xml SIGM 0.1 SIGMSCALE absln POINTS all NAME examples/xmls/K3.xml SIGM 0.1 SIGMSCALE absln POINTS all NAME examples/xmls/K4.xml SIGM 0.1 SIGMSCALE absln POINTS all NAME examples/xmls/K5.xml SIGM 0.1 SIGMSCALE absln POINTS all NAME examples/xmls/K6.xml SIGM 0.1 SIGMSCALE absln POINTS all NAME examples/xmls/K7.xml SIGM 0.1 SIGMSCALE absln POINTS all NAME examples/xmls/K8.xml SIGM 0.1 SIGMSCALE absln POINTS all END

Εικόνα 18: Τρίτο και τελευταίο τμήμα του αρχείου εισόδου του κώδικα Optima++.

Σε αυτό το τμήμα του αρχείου εισόδου δίνονται οι διαδρομές (paths) των αρχείων .xml που περιέχουν τα έμμεσα και άμεσα πειραματικά δεδομένα που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν στη διαδικασία της βελτιστοποίησης. Ειδικότερα, για τη βελτιστοποίηση χρησιμοποιήθηκαν έμμεσα πειραματικά δεδομένα για το χρόνο καθυστέρησης έναυσης (τα αρχεία τους υποδηλώνονται παραπάνω με τα γράμματα ID) καθώς και για τις συγκεντρώσεις χημικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (τα αρχεία τους υποδηλώνονται παραπάνω με τα γράμματα JSR). Στην παρούσα εργασία δεν χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης καθώς ο χρόνος υπολογισμού τους κρίθηκε απαγορευτικός και η δυνατότητα εύρεσης λύσης κατά τις προσομοιώσεις αμφίβολη. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν άμεσα πειραματικά δεδομένα για τις τιμές των ειδικών σταθερών k των οκτώ σημαντικών αντιδράσεων που συμμετείχαν στη διαδικασία βελτιστοποίησης (τα αρχεία τους υποδηλώνονται με το γράμμα Κ, ένα για κάθε μία σημαντική αντίδραση από τις οκτώ που χρησιμοποιήθηκαν στη βελτιστοποίηση), τα οποία προέκυψαν από τα διαγράμματα που παράχθηκαν για κάθε αντίδραση μέσω της διαδικασίας ανάλυσης αβεβαιότητας. Πιο συγκεκριμένα, τα άμεσα πειραματικά δεδομένα για την ειδική σταθερά k των οκτώ σημαντικών αντιδράσεων που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία βελτιστοποίησης, επιλέχθηκαν έτσι ώστε να συμπίπτουν με το μέσο όρο (παχιά κόκκινη γραμμή στο αντίστοιχο διάγραμμα κάθε αντίδρασης) των άμεσων πειραματικών δεδομένων που συλλέχθηκαν κατά την ανάλυση αβεβαιότητας εντός του θερμοκρασιακού εύρους 300 Κ – 2500 Κ. Με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζεται ότι οι νέες βελτιστοποιημένες ειδικές σταθερές k που θα προκύψουν για τις υπό βελτιστοποίηση αντιδράσεις, θα βρίσκονται εντός των ορίων αβεβαιότητας στο υπό μελέτη θερμοκρασιακό εύρος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το Optima++ χρησιμοποιεί σαν πειραματικά σημεία (δηλ. στόχους βελτιστοποίησης) τις τιμές του μέσου όρου του εύρους αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k κάθε χημικής αντίδρασης. Οι τιμές αυτές προφανώς βρίσκονται πάντα εντός των ορίων που εχούν οριστεί από τη διαδικασία αβεβαιότητας. Στη συνέχεια ο κώδικας, κατά τη διάρκεια της βελτιστοποίησης, αναζητά λύσεις οι οποίες να προσεγγίζουν όσο το δυνατόν περισσότερο αυτές τις τιμές του μέσου όρου.

Τα έμμεσα πειραματικά δεδομένα που αφορούν στο χρόνο καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση μεθανίου εισήχθησαν στον κώδικα Optima++ με τρία διαφορετικά αρχεία .xml, τα οποία υποδηλώνονται με τα γράμματα ID. Τα αρχεία αυτά αφορούν σε μετρήσεις του χρόνου καθυστέρησης έναυσης για τρεις διαφορετικές πιέσεις και λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Αντίστοιχα, τα έμμεσα πειραματικά δεδομένα για τις συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων CH₄, CO₂, CO και H₂O συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την καύση μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, εισήχθησαν στο Optima++ μέσω 16 αρχείων .xml, τα οποία υποδηλώνονται με τα γράμματα JSR, και τα οποία αφορούν σε δύο διαφορετικές πιέσεις και τέσσερις διαφορετικούς λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, δύο για κάθε πίεση. Συγκεντρωτικά, οι συνθήκες που αφορούν τα έμμεσα πειραματικά δεδομένα που εισήχθησαν στον κώδικα Optima++ παρουσιάζονται στον Πίνακα 23, ανάλογα με το είδος του πειράματος.

| Πειραματικά δεδομένα χρόνου καθυστέρησης έναυσης | | | | | |
|---|-------------|--------------------|--|--|--|
| Όνομα αρχείου | Πίεση (atm) | Λόγος ισοδυναμίας- | Συγκεντρώσεις αντιδρώντων | | |
| | | καυσιμου-αερα | | | |
| ID1 | 115 | 3.0 | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 Ar | | |
| ID6 | 1.82 | 2.0 | 0.167 CH ₄ , 0.167 O ₂ , 0.666 Ar | | |
| ID9 | 9.22 | 1.0 | 0.06 CH ₄ , 0.12 O ₂ , 0.82 Ar | | |
| Πειραματικά δεδομένα συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων CH₄, CO₂, CO και H₂O | | | | | |
| συναρτήσει της θερμοκρασίας | | | | | |
| Όνομα αρχείου | Πίεση (atm) | Λόγος ισοδυναμίας- | Συγκεντρώσεις αντιδρώντων | | |
| | | καυσίμου-αέρα | ενώσεων (Mole Fractions) | | |
| JSR1 | 1 | 0.1 | 0.01 CH ₄ , 0.2 O ₂ , 0.79 N ₂ | | |
| JSR2 | 1 | 1.5 | 0.01 CH ₄ , 0.01333 O ₂ , | | |
| | | | 0.97667 N ₂ | | |
| JSR3 | 10 | 0.1 | 0.01 CH ₄ , 0.2 O ₂ , 0.79 N ₂ | | |
| JSR4 | 10 | 1.0 | 0.01 CH ₄ , 0.02 O ₂ , 0.97 N ₂ | | |

Πίνακας 23: Συνθήκες έμμεσων πειραματικών δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία βελτιστοποίησης.

Με την παρουσίαση των έμμεσων πειραματικών δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία της βελτιστοποίησης ολοκλήρωνεται η παρουσίαση του αρχείου εισόδου. Στην επόμενη παράγραφο παρουσιάζεται συνοπτικά η διαδικασία βελτιστοποίησης του επιλεχθέντος μηχανισμού όπως την πραγματοποιεί ο κώδικας Optima++:

Αρχικά το Optima++, χρησιμοποιώντας το FlameMaster, πραγματοποιεί τις προσομοιώσεις καύσης μεθανίου για τα πειραματικά δεδομένα που εισάγονται μέσω του αρχείου εισόδου και αποθηκεύει τις τιμές των αποτελεσμάτων. Εν συνεχεία, πραγματοποιεί επαναλήψεις, και σε κάθε επανάληψη, για κάθε μία από τις οκτώ σημαντικές αντιδράσεις επιλέγει τυχαίους συνδυασμούς για τις παραμέτρους Α, η και E_a από το εύρος του χώρου που καθορίζεται μέσω του πίνακα συνδιακύμανσης. Στη συνέχεια, για κάθε τυχαίο συνδυασμό των παραμέτρων Α, η και E_a και των οκτώ σημαντικών αντιδράσεων, το Optima++ πραγματοποιεί ξανά όλες τις προσομοιώσεις για όλα τα πειραματικά δεδομένα που έχουν δηλωθεί στο αρχείο εισόδου. Τέλος, υπολογίζεται η τιμή της συνάρτησης σφάλματος Ε και εκείνος ο συνδυασμός παραμέτρων που ελαχιστοποιεί περισσότερο την εν λόγω συνάρτηση διατηρείται ως βέλτιστος, οπότε από αυτόν ξεκινάει η τυχαία δειγματοληψία

Κεφάλαιο 5°: Αποτελέσματα

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται σε μορφή διαγραμμάτων όλα τα αποτελέσματα των διαδικασιών που αναλύθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια. Ειδικότερα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαδικασίας αξιολόγησης των τριών λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής αναφορικά με την καύση μεθανίου, από την παρουσίαση και τη σύγκριση των οποίων προκύπτει ο μηχανισμός εκείνος ο οποίος αναπαράγει με μεγαλύτερη ακρίβεια το σύνολο των έμμεσων πειραματικών δεδομένων. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαδικασίας βελτιστοποίησης, και ειδικότερα σε πρώτο στάδιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας, από την οποία προέκυψαν οι δέκα σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις, σε δεύτερο στάδιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης αβεβαιότητας μέσω της οποίας καθορίστηκαν τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k των δέκα σημαντικών αντιδράσεων ενώ τέλος παρουσιάζονται τα διαγράμματα των αποτελεσμάτων που παράγονται μέσω του βελτιστοποιήμενου σκελετικού μηχανισμού χημικής κινητικης σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα και τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων καύσης μεθανίου που προέκυψαν από τη χρήση του αρχικού σκελετικού μηχανισμού που δημιουργήθηκε κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας του Ν. Φωκά. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων καταδεικνύει την μεγαλύτερη ακρίβεια με την οποία ο βελτιστοποιημένος μηχανισμός προσεγγίζει το σύνολο των έμμεσων πειραματικών δεδομένων. Επιπλέον για το βελτιστοποιημένο μηχανισμό, παρουσιάζονται τα διαγράμματα του λογαρίθμου της νέας ειδικής σταθεράς k των οκτώ σημαντικών αντιδράσεων που βελτιστοποιήθηκαν συναρτήσει της θερμοκρασίας. Από τα διαγράμματα αυτά γίνεται φανερό ότι οι νέες ειδικές σταθερές k των οκτώ βελτιστοποιημένων σημαντικών αντιδράσεων βρίσκονται εντός των ορίων αβεβαιότητας για το θερμοκρασιακό εύρος 300 *-* 2500 K.

5.1 Αξιολόγηση λεπτομερών μηχανισμών

Οι τρεις μηχανισμοί χημικής κινητικής οι οποίοι αξιολογήθηκαν αναφορικά με την καύση μεθανίου, παρουσιάστηκαν αναλυτικά νωρίτερα (βλ. Κεφάλαιο 3). Οι προσομοιώσεις καύσης μεθανίου που πραγματοποιήθηκαν για κάθε ένα από τους τρεις μηχανισμούς με χρήση του κώδικα CHEMKIN, αφορούν το σύνολο των συνθηκών των πειραματικών δεδομένων που συλλέχθησαν στην παρούσα εργασία. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για όλες τις συνθήκες για τις οποίες συγκεντρώθηκαν πειραματικά δεδομένω, ωστόσο στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται αποτελέσματα για έναν ορισμένο αριθμό διαφορετικών συνθηκών, εφόσον αυτά είναι ενδεικτικά για την αποτύπωση ασφαλών συμπερασμάτων αναφορικά με την καύση μεθανίου αλλά και για την αξιολόγηση των εν λόγω μηχανισμών. Οι συνθήκες των προσομοιώσεων για τις οποίες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα στο συγκεκριμένο κεφάλαιο δίνονται σε μορφή πίνακα στην αρχή κάθε ενότητας που ακολουθεί. Στο σημείο αυτό αξιόλουθούν, για λόγους εξοικονόμησης χώρου, οι τρεις μηχανισμοί αναφέρονται με τις κωδικές ονομασίες που φαίνονται στον Πίνακα 24.

| Επίσημη ονομασία μηχανισμού | Ονομασία μηχανισμού στα διαγράμματα |
|--|-------------------------------------|
| AramcoMech2.0 (C ₁ -C ₄) | Mech. (1) |
| Crech_With_NOx (C ₁ -C ₃) | Mech. (2) |
| ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech | Mech. (3) |

Πίνακας 24: Κωδικές ονομασίες μηχανισμών.

5.1.1 Προφίλ συγκεντρώσεων σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης

Για το συγκεκριμένο είδος προσομοιώσεων, από το σύνολο των συνθηκών για τις οποίες πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα εκείνων των προσομοιώσεων που αφορούν τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 25. Για τις εκάστοτε διαφορετικές συνθήκες, παρουσιάζονται τέσσερα διαγράμματα, ένα για κάθε μία από τις ενώσεις CH₄, CO₂, CO και H₂O, σε καθένα από τα οποία διαγράμματα δίνονται τα αποτελέσματα και των τριών υπό αξιολόγηση μηχανισμών, έτσι ώστε να είναι ορατή η μεταξύ τους σύγκριση. Στην περίπτωση της πίεσης P=1 ατμόσφαιρας και του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα φ=0.3, παρουσιάζεται επιπλέον των υπολοίπων και ένα διάγραμμα που αφορά στη συγκέντρωση της χημικής ένωσης C₂H₄.

| Πίεση (atm) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα φ | Εύρος θερμοκρασίας (K) | Αραιωτικό | Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (mole fractions) |
|----------------|--|------------------------------|-------------------------|--|
| 1 | 0.1 | 1000 - 1200 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH ₄ , 0.2 O ₂ , 0.79 N ₂ |
| 1 | 0.3 | 1000 - 1200 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH ₄ , 0.0667 O ₂ , 0.9233 N ₂ |
| 1 | 1.5 | 1250 - 1450 | Άζωτο (N ₂) | 0.01 CH ₄ , 0.01333 O ₂ , 0.97667 N ₂ |
| 10 | 0.1 | 900 - 1150 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH ₄ , 0.2 O ₂ , 0.79 N ₂ |
| 10 | 0.6 | 950 - 1230 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH ₄ , 0.03333 O ₂ , 0.95667 N ₂ |
| 10 | 1.0 | 1000 - 1300 | Άζωτο (N ₂) | 0.01 CH ₄ , 0.02 O ₂ , 0.97 N ₂ |
| 10 | 1.5 | 1100 - 1250 | Άζωτο (N ₂) | 0.01 CH ₄ , 0.01333 O ₂ , 0.97667 N ₂ |

Πίνακας 25: Συνθήκες για τις οποίες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων των τριών υπό αξιολόγηση μηχανισμών.

Στη συνέχεια ακολουθεί η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των τριών υπό αξιολόγηση μηχανισμών για το συγκεκριμένο είδος προσομοιώσεων, όπως αυτά προέκυψαν από το CHEMKIN. Σε κάθε ένα διάγραμμα και για την εκάστοτε χημική ένωση, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και των τριών μηχανισμών, έτσι ώστε να είναι εύκολη η σύγκριση τους, γεγονός το οποίο θα βοηθήσει και στην ασφαλή ανάδειξη του πιο αξιόπιστου μηχανισμού.



Διάγραμμα 1: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH₄, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=0.1, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 2: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=0.1, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 3: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO₂, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=0.1, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 4: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂O, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=0.1, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 5: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH₄, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=0.3, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 6: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=0.3, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 7: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO₂, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=0.3, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 8: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂O, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=0.3, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 9: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH₄, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=1.5, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 10: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=1.5, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 11: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO₂, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=1.5, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 12: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης Η₂Ο, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=1.5, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 13: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH₄, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=0.1, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 14: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=0.1, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 15: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO₂, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=0.1, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 16: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης Η₂Ο, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=0.1, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 17: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH₄, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=0.6, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 18: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=0.6, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.


Διάγραμμα 19: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO₂, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=0.6, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 20: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης Η₂Ο, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=0.6, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 21: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH₄, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=1.0, για τους τρεις υπό αξιολόγηση, μηχανισμούς AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 22: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=1.0, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 23: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO₂, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=1.0, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 24: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης Η₂Ο, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=1.0, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

<u>P = 10 atm, ϕ = 1.5</u>



Διάγραμμα 25: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH₄, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=1.5, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 26: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=1.5, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 27: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO₂, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=1.5, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 28: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης Η₂Ο, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=1.5, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

Όπως είναι φανερό από τα παραπάνω διαγράμματα, ο λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής AramcoMech2.0 (C₁-C₄) παράγει με διαφορά τα καλύτερα αποτελέσματα κατά τις προσομοιώσεις καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για το σύνολο των υπό εξέταση διαφορετικών συνθήκών, καθώς τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη χρήση του συγκεκριμένου μηχανισμού στη συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων προσεγγίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα από ότι τα αποτελέσματα των άλλων δύο μηχανισμών. Σε αντιδιαστολή με τον μηχανισμό AramcoMech2.0 (C₁-C₄), η εφαρμογή του μηχανισμού ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech αποδίδει τα χειρότερα αποτελέσματα για όλες τις υπό εξέταση συνθήκες, αφού όπως φαίνεται και στα παραπάνω διαγράμματα, η μωβ καμπύλη που αντιπροσωπεύει τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου μηχανισμού έχει σε όλες τις περιπτώσεις τις μεγαλύτερες αποκλίσεις από τα πειραματικά σημεία. Χειρότερη περίπτωση και για τους τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς υπήρξε εκείνη της πίεσης 1 ατμόσφαιρας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ίσου με 1.5, όπου και πάλι όμως ο μηχανισμός AramcoMech2.0 (C_1 - C_4) έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τους άλλους δύο μηχανισμούς, οι οποίοι στη συγκεκριμένη περίπτωση έδωσαν αποτελέσματα με μεγάλες αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα, όπως αποτυπώνεται στα διαγράμματα 9-12. Συνεπώς, για το συγκεκριμένο είδος προσομοιώσεων, ο μηχανισμός AramcoMech2.0 (C1-C4) αναδεικνύεται ως ο πλέον αξιόπιστος.

5.1.2 Χρόνος καθυστέρησης έναυσης

Για το συγκεκριμένο είδος προσομοιώσεων, από το σύνολο των συνθηκών για τις οποίες πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις, επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα εκείνων των προσομοιώσεων που αφορούν τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 26. Για τις εκάστοτε διαφορετικές συνθήκες, παρουσιάζεται ένα διάγραμμα στο οποίο φαίνονται τα αποτελέσματα και των τριών μηχανισμών, έτσι ώστε να είναι άμεσα εφικτή η σύγκριση τους. Υπενθυμίζεται ότι ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης υπολογίστηκε σε όλες τις συνθήκες με δύο διαφορετικούς τρόπους, ο πρώτος αφορά στη χρονική στιγμή μεγιστοποίησης του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας, ενώ ο δεύτερος αφορά στη χρονική στιγμή μεγιστοποίησης της συγκέντρωσης της ελεύθερης ρίζας ΟΗ. Οι δύο αυτές μέθοδοι έδωσαν ακριβώς τα ίδια αποτελέσματα στις υψηλότερες πιέσεις (p>10 atm), ωστόσο στις χαμηλότερες πιέσεις και υψηλότερες θερμοκρασίες η μέθοδος υπολογισμού του χρόνου καθυστέρησης έναυσης αναφορικά με τη χρονική στιγμή μεγιστοποίησης της συγκέντρωσης της ελέυθερης ρίζας ΟΗ αποδίδει μεγαλύτερες τιμές στο χρόνο καθυστέρησης έναυσης από ότι η πρώτη μέθοδος υπολογισμού του χρόνου καθυστέρησης έναυσης, που σχετίζεται με τη μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

Προκειμένου να γίνει φανερή η παραπάνω διαφορά, για την πρώτη περίπτωση του παρακάτω πίνακα, ήτοι της πίεσης 1.97 ατμόσφαιρες και του λόγου ισοδυναμίας καυσίμουαέρα ίσου με 0.5, παρουσιάζεται ένα διάγραμμα με τα αποτελέσματα και των τριών υπό αξιολόγηση μηχανισμών, στο οποίο σε κάθε ένα μηχανισμό αντιστοιχούν δύο καμπύλες, μία για κάθε ένα από τους δύο διαφορετικούς τρόπους υπολογισμού του χρόνου καθυστέρησης έναυσης. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα, ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης που προέκυψε θεωρώντας ως χρονική στιγμή της έναυσης τη χρονική στιγμή μεγιστοποίησης της συγκέντρωσης της ελεύθερης ρίζας OH, αποτυπώνεται με διακεκομμένη γραμμή, ενώ η άλλη μέθοδος αποτυπώνεται με συνεχή γραμμή. Είναι φανερό ότι στις υψηλές θερμοκρασίες, η διακεκομμένη και η συνεχής καμπύλη αποκλίνουν, με την πρώτη να δίνει υψηλότερες τιμές για το χρόνο καθυστέρησης έναυσης χρόνος καθυστέρησης έναυσης, όπως προέκυψε θεωρώντας ως χρονική στιγμή της έναυσης τη χρονική στιγμή μεγιστοποίησης του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας, εφόσον τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου προσεγγίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα. Η συγκεκριμένη μέθοδος επισημαίνεται στα διαγράμματα με τη συντομογραφία dT/dt που ακολουθεί την κωδική ονομασία του εκάστοτε μηχανισμού.

| Πίεση (atm) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα | Εύρος θερμοκρασίας (K) | Αραιωτικό | Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (mole fractions) |
|----------------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------------|---|
| 1.97 | 0.5 | 1300 - 1900 | Αργό (Ar) | 0.048 CH ₄ , 0.191 O ₂ , 0.762 Ar |
| 3.90 | 0.5 | 1300 - 1900 | Αργό (Ar) | 0.048 CH ₄ , 0.191 O ₂ , 0.762 Ar |
| 6.24 | 1.0 | 1250 - 2000 | Αργό (Ar) | 0.035 CH ₄ , 0.079 O ₂ , 0.895 Ar |
| 9.21 | 0.5 | 1450 - 2100 | Αργό (Ar) | 0.02 CH ₄ , 0.08 O ₂ , 0.9 Ar |
| 11.81 | 2.0 | 1500 - 2150 | Αργό (Ar) | 0.067 CH ₄ , 0.067 O ₂ , 0.866 Ar |
| 40 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 Ar |
| 55 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.273 CH ₄ , 0.182 O ₂ , 0.545 Ar |
| 75 | 3.0 | 900 - 1600 | Άζωτο (N₂) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 N ₂ |
| 85 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 Ar |
| 100 | 0.4 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.038 CH ₄ , 0.192 O ₂ , 0.77 Ar |
| 115 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 Ar |
| 130 | 3.0 | 900 - 1600 | Άζωτο (N₂) | 0.273 CH ₄ , 0.182 O ₂ , 0.545 N ₂ |
| 150 | 0.4 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.038 CH ₄ , 0.192 O ₂ , 0.77 Ar |
| 180 | 3.0 | 900 - 1600 | Άζωτο (N ₂) | 0.273 CH ₄ , 0.182 O ₂ , 0.545 N ₂ |
| 260 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 Ar |

Πίνακας 26: Συνθήκες για τις οποίες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων των τριών υπό αξιολόγηση μηχανισμών.



<u>P = 1.97 atm, ϕ = 0.5</u>

Διάγραμμα 29: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=1.97 atm και φ=0.5 για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα, για κάθε μηχανισμό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα καί των δύο μεθόδων υπολογισμού του χρόνου καθυστέρησης έναυσης.



Διάγραμμα 30: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=3.90 atm και φ=0.5 για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



<u>P = 6.24 atm, ϕ = 1.0</u>

Διάγραμμα 31: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=6.24 atm και φ=1.0 για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 32: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=9.21 αatm και φ=0.5 για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

<u>P = 11.81 atm, ϕ = 2.0</u>



Διάγραμμα 33: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=11.81 atm και φ=2.0 για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 34: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=40 atm και φ=3.0 για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



<u>P = 55 atm, ϕ = 3.0</u>

Διάγραμμα 35: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=55 atm και φ=3.0 για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 36: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=75 atm και φ=3.0 για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



<u>P = 85 atm, ϕ = 3.0</u>

Διάγραμμα 37: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=85 atm και φ=3.0 για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 38: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=100 atm και φ=0.4 για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



<u>P = 115 atm, φ = 3.0</u>

Διάγραμμα 39: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=115 atm και φ=3.0 για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 40: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=130 atm και φ=3.0 για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

<u>P = 150 atm, ϕ = 0.4</u>



Διάγραμμα 41: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=150 atm και φ=0.4 για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 42: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=180 atm και φ=3.0 για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



<u>P = 260 atm, ϕ = 3.0</u>

Διάγραμμα 43: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=260 atm και φ=3.0 για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, κατά τις προσομοιώσεις καύσης μεθανίου με σκοπό τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης και οι τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμοί δίνουν σχετικά καλά αποτελέσματα για όλες τις διαφορετικές συνθήκες που εξετάστηκαν. Είναι όμως και πάλι φανερό, ότι ο λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής AramcoMech2.0 (C₁-C₄) υπερέχει σαφώς έναντι των άλλων δύο μηχανισμών, αφού στις περισσότερες περιπτώσεις τα αποτελέσματα του προσεγγίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα από ότι τα αποτελέσματα των άλλων μηχανισμών. Φυσικά υπάρχουν εξαιρέσεις, όπως οι συνθήκες του διαγράμματος 43 (P=260 atm, ϕ =3.0), στις οποίες ο μηχανισμός Creck_With_NOx (C₁-C₃) έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από τους άλλους δύο μηχανισμούς, ενώ δεν είναι λίγες και οι περιπτώσεις στις οποίες και ο μηχανισμός ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech έδωσε αντίστοιχα καλά αποτελέσματα με τον AramcoMech2.0 (C₁-C₄), όπως στα διαγράμματα 35 (P=55 atm, ϕ =3.0) και 37 (P=85 atm, ϕ =3.0). Παρ'όλα αυτά, ο μηχανισμός AramcoMech2.0 (C₁-C₄) διακρίνεται και σε αυτό το είδος προσομοιώσεων για τη σταθερότητα του στα καλά αποτελέσματα, αφού είναι ελάχιστες οι περιπτώσεις στις οποίες οι άλλοι δύο μηχανισμοί προσεγγίζουν ακριβέστερα τα έμμεσα πειραματικά δεδομένα. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι όπως φαίνεται και στα παραπάνω διαγράμματα, ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης δίνεται σε λογαριθμική κλίμακα και επομένως μία μικρή οπτικά απόκλιση στα συγκεκριμένα διαγράμματα αντιστοιχεί σε μία μεγαλύτερη διαφορά στον χρόνο καθυστέρησης έναυσης. Αυτός είναι ένας επιπρόσθετος λόγος ανάδειξης του μηχανισμού AramcoMech2.0 (C_1 - C_4) ως του καλύτερου μεταξύ των τριών, διότι σε καμία από τις περιπτώσεις που ελέχθησαν δεν έδωσε αποτελέσματα που να αποκλίνουν πολύ από τα πειραματικά δεδομένα, όπως συμβαίνει για παράδειγμα με το μηχανισμό ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech στα διαγράμματα 42 (P=180 atm, φ=3.0) και 43 (P=260 atm, φ=3.0) και με το μηχανισμό Creck_With_NOx (C1-C3) στα διαγράμματα 33 (P=11.81 atm, φ=2.0) και 35 (P=55 atm, φ=3.0). Συνεπώς και σε αυτό το είδος των προσομοιώσεων, καλύτερος μηχανισμός αναδυκνύεται ο μηχανισμός AramcoMech2.0(C_1 - C_4).

5.1.3 Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης

Για το συγκεκριμένο είδος προσομοιώσεων, από το σύνολο των συνθηκών για τις οποίες πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα εκείνων των προσομοιώσεων που αφορούν τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 27. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι το συγκεκριμένο είδος προσομοιώσεων αποτελεί το δυσκολότερο εκ των τριών που πραγματοποιήθηκαν, εφόσον κάθε προσομοίωση απαιτούσε την εύρεση διαφορετικού συνδυασμού αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη προκειμένου να καταστεί εφικτός ο υπολογισμός της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξη. Επίσης, οι συγκεκριμένες προσομοιώσεις απαιτούν για την ολοκλήρωση τους μεγαλύτερο υπολογιστικό χρόνο σε σχέση με τις προσομοιώσεις που αφορούν στο χρόνο καθυστέρησης έναυσης και τον υπολογισμό των προφίλ συγκεντρώσεων σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης. Ιδιαίτερο πρόβλημα αντιμετωπίστηκε κατά τις προσομοιώσεις με χρήση του μηχανισμού χημικής κινητικής Creck_With_NOx (C1-C3) με χρήση του οποίου, παρά τις αλλεπάληλες δοκιμές πλήθους διαφορετικών συνδυασμών αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη, δεν κατέστη δυνατός ο υπολογισμός της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης για ένα μέρος των συνθηκών. Επομένως, για τις συγκεκριμένες συνθήκες, δεν λήφθηκαν αποτελέσματα της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης για το μηχανισμό Creck_With_NOx (C_1 - C_3). Το πρόβλημα αυτό δεν παρουσιάστηκε στους άλλους δύο μηχανισμούς, στους οποίους οι αριθμητικές παράμετροι του επιλύτη που δοκιμάστηκαν τελικά έδιναν λύση στο πρόβλημα σε όλες τις υπό εξέταση διαφορετικές συνθήκες.

| Πίεση (atm) | Θερμοκρασία εισόδου (Κ) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα |
|----------------|----------------------------|--|
| 1 | 298 | 0.65, 0.7, 0.75, 0.81, 0.86, 0.886, 0.9, 0.95, 1.0, 1.05, 1.153, 1.2, 1.256 |
| 2 | 298 | 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3 |
| 4 | 298 | 0.65, 0.7, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2 |
| 1 | 343 | 0.7, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0, 1.05, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 |
| 1 | 300 | 0.65, 0.7, 0.75, 0.81, 0.86, 0.88, 0.95, 1.05, 1.15, 1.2, 1.26 |
| 2 | 300 | 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3 |
| 5 | 300 | 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 |
| 10 | 300 | 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 |
| 20 | 300 | 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 |

Πίνακας 27: Συνθήκες για τις οποίες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων των τριών υπό αξιολόγηση μηχανισμών.

Ο μηχανισμός Creck_With_NOx (C₁-C₃) παρήγαγε τελικά αποτελέσματα μόνο για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 28. Συνεπώς για αυτές και μόνο τις συνθήκες θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου μηχανισμού.

| Πίεση (atm) | Θερμοκρασία εισόδου (K) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα |
|----------------|----------------------------|--|
| 1 | 298 | 0.7, 0.75, 0.81, 0.86, 0.886, 0.9, 0.95, 1.0, 1.05, 1.153, 1.256 |
| 2 | 298 | 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 1.1, 1.2, 1.3 |
| 1 | 343 | 0.7, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0, 1.05, 1.1, 1.2, 1.3 |
| 1 | 300 | 0.75, 0.81, 0.86, 0.88, 0.95, 1.05, 1.15, 1.26 |
| 2 | 300 | 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3 |

Πίνακας 28: Συνθήκες για τις οποίες κατέστη δυνατός ο υπολογισμός της τιμής της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης με χρήση του μηχανισμού Creck_With_NOx (C1-C3).



Διάγραμμα 44: Τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=1 atm και T_{un}=298 K, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

<u>P = 2 atm, Τεισόδου = 298 K</u>



Διάγραμμα 45: Τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=2 atm και T_{un}=298 K, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 46: Τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=4 atm και Tun=298 K, για τους υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



<u>P = 1 atm, Τεισόδου = 343 K</u>

Διάγραμμα 47: Τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=1 atm και T_{un}=343 K, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 48: Τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=1 atm και T_{un}=300 K, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

P = 2 atm, Τεισόδου = 300 K



Διάγραμμα 49: Τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=2 atm και T_{un}=300 K, για τους τρεις υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄), Creck_With_NOx (C₁-C₃) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.



Διάγραμμα 50: Τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=5 atm και T_{un}=300 K, για τους υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

<u>P = 10 atm, Τεισόδου = 300 K</u>



Διάγραμμα 51: Τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=10 atm και T_{un}=300 K, για τους υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

<u>P = 20 atm, Τεισόδου = 300 K</u>



Διάγραμμα 52: Τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=20 atm και T_{un}=300 K, για τους υπό αξιολόγηση μηχανισμούς, AramcoMech2.0 (C₁-C₄) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

Από τα διαγράμματα που παρουσιάστηκαν προκύπτει ότι καί οι τρεις μηχανισμοί δίνουν αρκετά καλά αποτελέσματα όσον αφορά τις τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης. Ωστόσο είναι σαφές ότι και για το συγκεκριμένο είδος προσομοιώσεων, ο λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής AramcoMech2.0 (C1-C4) δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα, αφού στις περισσότερες περιπτώσεις προσεγγίζει ακριβέστερα από τους άλλους δύο μηχανισμούς τα έμμεσα πειραματικά δεδομένα που αφορούν στις τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης. Ειδικότερα, στα διαγράμματα εκείνα στα οποία απεικονίζονται τα αποτελέσματα καί των τριών μηχανισμών, ο μηχανισμός AramcoMech2.0 (C1-C4) είναι εκείνος που προσεγγίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα, ακολουθούμενος από το μηχανισμό Creck With NOx (C1-C3), ενώ ο μηχανισμός ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech φαίνεται να υποεκτιμά σταθερά την τιμή της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης. Επίσης, πρέπει να τονιστεί ότι στα διαγράμματα στα οποία απεικονίζονται τα αποτελέσματα μόνο των μηχανισμών AramcoMech2.0 (C_1 - C_4) και ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech, και οι δύο μηχανισμοί δίνουν αποτελέσματα εξίσου ακριβή, χωρίς να είναι εμφανώς καλύτερος κάποιος από τους δύο. Εξαίρεση αποτελεί το διάγραμμα 46 (P=4 atm, T_{un}=298 K), στο οποίο ο μηχανισμός AramcoMech2.0 (C₁-C₄) είναι εμφανώς καλύτερος από τον μηχανισμό ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech. Λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των παραπάνω διαγραμμάτων, αναδεικνύεται με σαφήνεια η υπεροχή του μηχανισμού AramcoMech2.0 (C_1 - C_4) και για το συγκεκριμένο είδος προσομοιώσεων.

5.1.4 Συνολική αποτίμηση της αξιολόγησης των λεπτομερών μηχανισμών

Όπως ήδη έχει επισημανθεί, καλύτερος μηχανισμός χημικής κινητικής αναφορικά με την καύση μεθανίου θεωρείται εκείνος ο μηχανισμός, ο οποίος και για τα τρία διαφορετικά είδη προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν δίνει αποτελέσματα τα οποία προσεγγίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια το σύνολο των έμμεσων πειραματικών δεδομένων. Συνοψίζοντας και αξιολογώντας τα αποτελέσματα που έδωσαν οι τρεις μηχανισμοί και για τα τρία διαφορετικά είδη προσομοιώσεων, καθίσταται εφικτή η ανάδειξη εκείνου του μηχανισμού που χαρακτηρίζεται ως ο πιο αξιόπιστος.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, ο μηχανισμός εκείνος ο οποίος έδωσε τις καλύτερες προσεγγίσεις στα έμμεσα πειραματικά δεδομένα κατά τις προσομοιώσεις καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, είναι ο μηχανισμός χημικής κινητικής AramcoMech2.0 (C₁-C₄). Ο ίδιος μηχανισμός παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα και για τα άλλα δύο είδη προσομοιώσεων. Ωστόσο, υπάρχουν μεμονωμένες περιπτώσεις που αναφέρθηκαν, στις οποίες άλλωτε ο μηχανισμός Creck_With_NOx (C₁-C₃) και άλλωτε ο μηχανισμός ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech δίνουν κατά τι καλύτερα αποτελέσματα από τον AramcoMech2.0 (C₁-C₄), εντούτοις αυτές οι περιπτώσεις είναι λίγες και αποτελούν πολύ μικρό ποσοστό των συνολικών αποτελεσμάτων.

Ο μηχανισμός AramcoMech2.0 (C₁-C₄) διακρίθηκε μεταξύ των υπολοίπων και για τη σταθερότητα του στα καλά αποτελέσματα σε όλες τις διαφορετικές συνθήκες που εξετάστηκαν, αφού σε καμία περίπτωση δεν έδωσε εμφανώς άσχημα αποτελέσματα, κάτι το οποίο δεν αντιστοιχεί και στους άλλους δύο μηχανισμούς, οι οποίοι σε ορισμένες συνθήκες έδωσαν ουσιωδώς αποκλίνοντες υπολογισμούς. Επιπλέον, πρέπει να τονιστεί ότι ο μηχανισμός AramcoMech2.0 (C₁-C₄) περιλαμβάνει το μεγαλύτερο αριθμό χημικών αντιδράσεων σε σχέση με του άλλους δύο μηχανισμούς που εξετάστηκαν, γεγονός το οποίο ενδεχομένως οδήγησε στην ακριβέστερη περιγραφή του φαινομένου της καύσης μεθανίου σε σχέση με τους άλλους δύο μηχανισμούς. Αυτό ενισχύεται και από το γεγονός ότι ο μηχανισμός ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech ο οποίος περιλαμβάνει και το μικρότερο αριθμό αντιδράσεων, συνολικά έδωσε τις προσεγγίσεις με τη μεγαλύτερη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα.

Εν κατακλείδι, λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν κατά τη διαδικασία αξιολόγησης, ο ποιοτικότερος μηχανισμός είναι ο AramcoMech2.0 (C₁-C₄). Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι ο συγκεκριμένος μηχανισμός, όσον αφορά στις χημικές αντιδράσεις που αφορούν τις διαδρομές του CH₄, αναπτύχθηκε με βάση τον μηχανισμό NUIG-NGM που αποτελεί τη βάση της δημιουργίας του σκελετικού μηχανισμού που χρησιμοποιήθηκε στη διαδικασία της βελτιστοποίησης.

5.2 Βελτιστοποίηση σκελετικού μηχανισμού

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα βελτιστοποίησης σκελετικού μηχανισμού. Ειδικότερα σε πρώτο στάδιο παρουσιάζονται ενδεικτικά αποτελέσματα της διαδικασίας ανάλυσης ευαισθησίας, όπως προέκυψαν από τον κώδικα CHEMKIN, μέσω των οποίων αναδείχτηκαν οι δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις αναφορικά με την καύση μεθανίου. Σε δεύτερο στάδιο δίνονται τα αποτελέσματα της διαδικασίας ανάλυσης αβεβαιότητας, δηλαδή τα διαγράμματα στα οποία αποτυπώνονται τα όρια αβεβαιότητας των ειδικών σταθερών k των δέκα σημαντικότερων αντιδράσεων που προέκυψαν από την ανάλυση ευαισθησίας. Τέλος, παρουσιάζονται ενδεικτικά διαγράμματα με τα αποτελέσματα των τριών διαφορετικών ειδών προσομοιώσεων όπως προέκυψαν από τον κώδικα CHEMKIN, για τον αρχικό μηχανισμό Skeletal NUIG NGM και για το βελτιστοποιημένο μηχανισμό Optimized Skeletal NUIG NGM. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων αποτυπώνεται η μεγαλύτερη ακρίβεια με την οποία ο βελτιστοποιημένος μηχανισμός προσεγγίζει το σύνολο των έμμεσων πειραματικών δεδομένων. Ακολούθως, για το βελτιστοποιημένο μηχανισμό, παρουσιάζονται επιπλέον διαγράμματα για τις οκτώ σημαντικές χημικές αντιδράσεις που βελτιστοποιήθηκαν, στα οποία αποτυπώνεται ο λογάριθμος της νέας βελτιστοποιημένης σταθεράς k της εκάστοτε αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα διαγράμματα αυτά καταδεικνύουν ότι οι νέες ειδικές σταθερές k των οκτώ βελτιστοποιημένων αντιδράσεων βρίσκονται εντός των ορίων αβεβαιότητας για το θερμοκρασιακό εύρος 300 – 2500 K, όπως αυτά καθορίστηκαν από τη διαδικασία ανάλυσης αβεβαιότητας.

5.2.1 Ανάλυση ευαισθησίας

Η διαδικασία ανάλυσης ευαισθησίας παρουσιάστηκε λεπτομερώς στο κεφάλαιο 4, όπου και έγινε εκτενής περιγραφή του τρόπου με τον οποίο ο κώδικας CHEMKIN υπολογίζει τους κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας όλων των χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν οι μηχανισμοί χημικής κινητικής που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις (βλ. Πίνακας 17). Το είδος των προσομοιώσεων και το σύνολο των συνθηκών για τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι προσομοιώσεις κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ανάλυσης ευαισθησίας παρουσιάστηκαν στον Πίνακας 18. Ο λόγος για τον οποίο εφαρμόστηκε η διαδικασία ανάλυσης ευαισθησίας σε αρκετούς διαφορετικούς μηχανισμούς χημικής κινητικής είναι η ανάγκη επιβεβαίωσης των σημαντικών αντιδράσεων για κάθε είδος πειράματος σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών πίεσης θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζεται ότι οι τελικές δέκα αντιδράσεις που προκύπτουν είναι πράγματι οι σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις αναφορικά με την καύση του μεθανίου. Κάθε διάγραμμα των αποτελεσμάτων περιλαμβάνει εκείνες τις 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές ευαισθησίας. Ένα επιπλέον βασικό συμπέρασματα που απορρέει από την διαδικασία της ανάλυσης ευαίσθησίας, είναι η αλλαγή που προκύπτει στις σημαντικές αντιδράσεις του φαινομένου της καύσης όσο μεταβάλλεται η πίεση και ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Για το λόγο αυτό, για κάθε ένα από τα τρία διαφορετικά είδη προσομοιώσεων, εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί λόγοι ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, τόσο σε χαμηλή όσο και σε υψηλή πίεση. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι όλοι οι μηχανισμοί που εξετάστηκαν για τις εκάστοτε συνθήκες προσομοίωσης, έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα με μικρές μόνο διαφορές. Στη συνέχεια παρουσιάζονται ενδεικτικά διαγράμματα για όλες τις διαφορετικές συνθήκες που αναφέρονται στον Πίνακας 18. Για λόγους πληρότητας, στο τέλος της παρουσίασης των αποτελεσμάτων κάθε διαφορετικού είδους πειράματος δίνεται ένας πίνακας με τις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις του συγκεκριμένου είδους προσομοίωσης, έτσι ώστε να παρατηρηθούν τυχόν διαφορές ανάλογα με το είδος της προσομοίωσης. Τέλος, αξιολογώντας το σύνολο των αποτελέσματων που λήφθηκαν, προκύπτουν ασφαλή συμπεράσματα για την επίδραση της πίεσης και του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα στις σημαντικές αντιδράσεις, τα οποία και παρουσιάζονται αναλυτικά.

Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης: αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας

<u>P = 1 atm, ϕ = 0.6</u>

Creck_High_Low (C₁-C₃)



Διάγραμμα 53: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=0.6, για τον μηχανισμό Creck_High_Low (C₁-C₃).

ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech



Διάγραμμα 54: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=0.6, για τον μηχανισμό ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

<u>P = 1 atm, ϕ = 1.0</u>

• San Diego



Διάγραμμα 55: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=1.0, για τον μηχανισμό San Diego.

• Creck_High_Low (C₁-C₃)



Διάγραμμα 56: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=1.0, για τον μηχανισμό Creck_High_Low (C₁-C₃).

<u>P = 1 atm, ϕ = 1.5</u>

ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech

Normalized Sensitivity CH4

H+02<=>0+0H CH3+02<=>CH20+0H CH3+HO2<=>CH3O+OH HCO+02<=>CO+H02 C2H3+O2<=>CH2CH0+O $H+CH3(+M) \leq >CH4(+M)$ C2H4+O<=>CH3+HCO CH4+H<=>H2+CH3 CH2CO+H<=>CH3+CO CH4+0H<=>H20+CH3 C2H4+H<=>C2H3+H2 CH3+0<=>CH20+H H+H02<=>H2+02 CH4+O<=>CH3+OH H02+H<=>20H 0+H2<=>H+OH CH2CO+CH3<=>C2H5+CO CO+OH<=>CO2+H 2CH3(+M)<=>C2H6(+M) OH+H2<=>H+H2O 2.16



Διάγραμμα 57: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=1.5, για τον μηχανισμό ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

San Diego

Normalized Sensitivity CH4

H+02<=>0H+0 CH3+02<=>CH20+OH $H+CH3(+M) \leq >CH4(+M)$ C2H3+O2<=>CH2CH0+O CH3+H02<=>CH30+OH HCO+M<=>CO+H+M HCO+02<=>CO+H02 C2H4+O<=>CH3+HCO CH2CO+H<=>CH3+CO CH4+O<=>CH3+OH 2CH3(+M)<=>C2H6(+M) CH3+O<=>CH2O+H C2H3+CH3(+M)<=>C3H6(+M) H2+0<=>0H+H HO2+H<=>20H H02+H<=>H2+O2 T-CH2+O2<=>CO2+H2 T-CH2+02<=>CO+OH+H 2CH3<=>C2H5+H CH2CO+CH3<=>C2H5+CO N. NALED



Διάγραμμα 58: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=1 atm και φ=1.5, για τον μηχανισμό San Diego.

<u>P = 10 atm, ϕ = 0.6</u>

• Creck_High_Low (C₁-C₃)



Διάγραμμα 59: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=0.6, για τον μηχανισμό Creck_High_Low (C₁-C₃).

ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech



Διάγραμμα 60: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=0.6, για τον μηχανισμό ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

<u>P = 10 atm, ϕ = 1.0</u>

• Creck_High_Low (C₁-C₃)



Διάγραμμα 61: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=1.0, για τον μηχανισμό Creck_High_Low (C₁-C₃).

ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech



Διάγραμμα 62: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=1.0, για τον μηχανισμό ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

<u>P = 10 atm, ϕ = 1.5</u>

• Creck_High_Low (C₁-C₃)



Διάγραμμα 63: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=1.5, για τον μηχανισμό Creck_High_Low (C₁-C₃).

San Diego



Διάγραμμα 64: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για P=10 atm και φ=1.5, για τον μηχανισμό San Diego.

Έχοντας ολοκληρώσει την παρουσίαση ενδεικτικών αποτελεσμάτων της ανάλυσης ευαισθησίας που προέκυψαν κατά τις προσομοιώσεις καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, παρουσιάζεται στη συνέχεια για λόγους πληρότητας ο Πίνακας 29 με τις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις του συγκεκριμένου είδους προσομοιώσεων, όπως προέκυψαν από τα παραπάνω αποτελέσματα.

| Σειρά Σημαντικότητας | Χημικές Αντιδράσεις |
|----------------------|---|
| 1 | $H+O_2 \leftrightarrow OH+O$ |
| 2 | $HO_2+CH_3 \leftrightarrow CH_3O+OH$ |
| 3 | $2CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$ |
| 4 | $CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$ |
| 5 | $CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$ |
| 6 | $HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$ |
| 7 | $H+CH_3(+M) \leftrightarrow CH_4(+M)$ |
| 8 | $CH_2O+HO_2 \leftrightarrow HCO+H_2O_2$ |
| 9 | $HCO(+M) \leftrightarrow H+CO(+M)$ |
| 10 | $CH_4+O_2 \leftrightarrow CH_3+HO_2$ |

Πίνακας 29: Οι δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης.

Χρόνος καθυστέρησης έναυσης: αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας

<u>P = 1.82 atm, ϕ =2.0</u>

• AramcoMech2.0 (C₁-C₄)



Διάγραμμα 65: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=1.82 atm φ=2.0 για τον μηχανισμό AramcoMech2.0 (C₁-C₄).

• Creck_High_Low (C₁-C₃)



Διάγραμμα 66: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=1.82 atm και φ=2.0 για τον μηχανισμό Creck_High_Low (C₁-C₃).

<u>P = 10.43 atm, ϕ =1.0</u>

• AramcoMech2.0 (C₁-C₄)



Διάγραμμα 67: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=10.43 atm και φ=1.0 για τον μηχανισμό AramcoMech2.0 (C₁-C₄).

• ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech



Διάγραμμα 68: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=10.43 atm και φ=1.0 για τον μηχανισμό ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

<u>P = 130 atm, ϕ =3.0</u>

• ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech



Διάγραμμα 69: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=130 atm και φ=3.0 για τον μηχανισμό ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.





Διάγραμμα 70: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=130 atm και φ=3.0 για τον μηχανισμό Creck_High_Low (C₁-C₃).

Έχοντας ολοκληρώσει την παρουσίαση ενδεικτικών αποτελεσμάτων της ανάλυσης ευαισθησίας που προέκυψαν κατά τις προσομοιώσεις καύσης μεθανίου με σκοπό τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης, παρουσιάζεται στη συνέχεια για λόγους πληρότητας ο Πίνακας 30 με τις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις του συγκεκριμένου είδους προσομοιώσεων, όπως προέκυψαν από τα παραπάνω αποτελέσματα.

| Σειρά Σημαντικότητας | Χημικές Αντιδράσεις |
|----------------------|---|
| 1 | $CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$ |
| 2 | $H+CH_3(+M) \leftrightarrow CH_4(+M)$ |
| 3 | $CH_2O+OH \leftrightarrow H_2O+HCO$ |
| 4 | $2CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$ |
| 5 | $CH_3+OH \leftrightarrow CH_2OH+H$ |
| 6 | $H+O_2 \leftrightarrow OH+O$ |
| 7 | $H+OH(+M) \leftrightarrow H_2O(+M)$ |
| 8 | $CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$ |
| 9 | $CH_4+H \leftrightarrow H_2+CH_3$ |
| 10 | $CH_3OH+OH \leftrightarrow H_2O+CH_2OH$ |

Πίνακας 30: Οι δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου με σκοπό τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης.

Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης: αποτελέσματα ανάλυσης ευαισθησίας

<u>P = 1 atm, φ = 0.7, Τεισόδου = 298 K</u>

AramcoMech2.0 (C₁-C₄)



Διάγραμμα 71: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=1 atm, φ=0.7 και T_{un}=298 K για τον μηχανισμό AramcoMech2.0 (C₁-C₄).

• Creck_High_Low (C₁-C₃)



Διάγραμμα 72: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=1 atm, φ=0.7 και T_{un}= 298 K για τον μηχανισμό Creck_High_Low (C₁-C₃).

<u>P = 1 atm, φ = 1.0, Τεισόδου = 298 K</u>

• Creck_High_Low (C₁-C₃)



Διάγραμμα 73: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=1 atm, φ=1.0 και T_{un}=298 K για τον μηχανισμό Creck_High_Low (C₁-C₃).

• ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech

Normalized Sensitivity CH4

H+02<=>0+0H $HCO(+M) \leq H+CO(+M)$ $H+CH3(+M) \leq >CH4(+M)$ CO+OH<=>CO2+H H+OH+M<=>H2O+M $H+O2(+M) \leq HO2(+M)$ HCO+OH<=>CO+H2O HCO+02<=>CO+HO2 CH3+O<=>CH2O+H HCO+H<=>CO+H2 $CH3OH(+M) \leq >CH3+OH(+M)$ CH3+OH<=>S-CH2+H2O C2H5(+M)<=>C2H4+H(+M) T-CH2+02<=>CO+OH+H 0H+H2<=>H+H20 H02+H<=>20H C2H3+O2<=>CH2CH0+O 0+H2<=>H+OH HCO+CH3<=>CO+CH4 CH3+H<=>S-CH2+H2 ANED ŝ A. A.Fat

Διάγραμμα 74: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=1 atm, φ=1.0 και T_{un}=298 K για τον μηχανισμό ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

<u>P = 1 atm, φ = 1.256, Τεισόδου = 298 K</u>

• Creck_High_Low (C₁-C₃)





Διάγραμμα 75: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=1 atm, φ=1.256 και T_{un}=298 K για τον μηχανισμό Creck_High_Low (C₁-C₃).

• ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech



Διάγραμμα 76: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=1 atm, φ=1.256 και T_{un}=298 K για τον μηχανισμό ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.
<u>P = 20 atm, φ=0.7, Τεισόδου = 300 K</u>

• Creck_High_Low (C₁-C₃)



Διάγραμμα 77: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=20 atm, φ=0.7 και T_{un}=300 K, για τον μηχανισμό Creck_High_Low (C₁-C₃).

• ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech



Διάγραμμα 78: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=20 atm, φ=0.7 και T_{un}=300 K, για τον μηχανισμό ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

<u>P = 20 atm, φ=1.0, Τεισόδου = 300 K</u>

• AramcoMech2.0 (C₁-C₄)



Διάγραμμα 79: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=20 atm, φ=1.0 και T_{un}=300 K, για τον μηχανισμό AramcoMech2.0 (C₁-C₄).

ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech



Διάγραμμα 80: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=20 atm, φ=1.0 και T_{un}= 300 K, για τον μηχανισμό ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

<u>P = 20 atm, φ=1.4, Τεισόδου = 300 K</u>

• Creck_High_Low (C₁-C₃)



Διάγραμμα 81: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=20 atm, φ=1.4 και T_{un}=300 K, για τον μηχανισμό Creck_High_Low (C₁-C₃).

3.IX

ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech



Διάγραμμα 82: Οι 20 χημικές αντιδράσεις με τους μεγαλύτερους κατ' απόλυτη τιμή κανονικοποιημένους συντελεστές τοπικής ευαισθησίας, όπως προέκυψαν κατά την προσομοίωση καύσης μεθανίου, για P=20 atm, φ=1.4 και T_{un}=300 K, για τον μηχανισμό ELTE-2016 Optimized Ethanol Mech.

Έχοντας ολοκληρώσει την παρουσίαση ενδεικτικών αποτελεσμάτων της ανάλυσης ευαισθησίας που προέκυψαν κατά τις προσομοιώσεις καύσης μεθανίου με σκοπό τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης, παρουσιάζεται για λόγους πληρότητας ο Πίνακας 31 με τις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις για τον υπολογισμό της ταχύτητας προανάμιξης.

| Σειρά Σημαντικότητας | Χημικές Αντιδράσεις | |
|----------------------|--------------------------------------|--|
| 1 | H+O₂↔OH+O | |
| 2 | H+CH₃(+M)↔CH₄(+M) | |
| 3 | $H+O_2(+M) \leftrightarrow HO_2(+M)$ | |
| 4 | HCO(+M)↔CO+H(+M) | |
| 5 | CH₃OH(+M)↔CH₃+OH(+M) | |
| 6 | $CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$ | |
| 7 | $H+OH(+M) \leftrightarrow H_2O(+M)$ | |
| 8 | $HO_2+CH_3 \leftrightarrow CH_3O+OH$ | |
| 9 | $CO+OH \leftrightarrow CO_2+H$ | |
| 10 | $HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$ | |

Πίνακας 31: Οι δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου με σκοπό τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης.

Λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από τη διαδικασία ανάλυσης ευαισθησίας, καί για τις τρεις κατηγορίες προβλημάτων που θεωρήθηκαν, αναδείχτηκαν οι δέκα σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις αναφορικά με την καύση του μεθανίου, οι οποίες έχουν ήδη παρουσιασθεί στο Κεφάλαιο 4 (βλ. Πίνακας 19).

<u>Πορεία του άνθρακα και μεταβολή των σημαντικών αντιδράσεων συναρτήσει της</u> <u>πίεσης και του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα</u>

Στα διαγράμματα 83-86 παρουσιάζονται αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας με χρήση του κώδικα CHEMKIN. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η κατεύθυνση της διαδρομής που ακολουθεί το μεθάνιο (CH₄) κατά την καύση του σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (JSR). Οι περιπτώσεις που εξετάστηκαν εδώ είναι τέσσερις, και αντιστοχούν στους συνδυασμούς μικρού/μεγάλου λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και χαμηλής/υψηλής πίεσης. Από τα παρουσιαζόμενα αποτελέσματα είναι σαφές ότι η διαδρομή του μεθανίου κατά την καύση του σε JSR δεν μεταβάλλεται σημαντικά συναρτήσει της πίεσης και του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, τόσο για υψηλή όσο και για χαμηλή πίεση, ενώ δεν εμφανίζεται στην περίπτωση του μεγάλου λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, τόσο για υψηλή όσο και για χαμηλή πίεση, ενώ δεν εμφανίζεται στην περίπτωση του μεγάλου λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, ενώ η ελεύθερη ρίζα C₂H₃ εμφανίζεται μόνο στην περίπτωση του μεγάλου λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και χαμηλής πίεσης.



Διάγραμμα 83: Η κατεύθυνση της διαδρομής του μεθανίου (CH₄) για καύση μεθανίου σε JSR για P=1 atm, T=1080 K και φ=0.1.



Διάγραμμα 84: Η κατεύθυνση της διαδρομής του μεθανίου (CH₄) για καύση μεθανίου σε JSR για P=1 atm, T=1360 K και φ=1.5.



Διάγραμμα 85: Η κατεύθυνση της διαδρομής του μεθανίου (CH₄) για καύση μεθανίου σε JSR για P=10 atm, T=1050 K και φ=0.1.



Διάγραμμα 86: Η κατεύθυνση της διαδρομής του μεθανίου (CH₄) για καύση μεθανίου σε JSR για P=10 atm, T=1190 K και φ=1.5.

Με χρήση του συνόλου των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την ανάλυση ευαισθησίας, μελετήθηκε η μεταβολή των σημαντικών αντιδράσεων συναρτήσει της πίεσης και του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Εν προκειμένω, θεωρήθηκαν έξι επιμέρους ομάδες αποτελεσμάτων, ανάλογα με τους συνδυασμούς τιμών του φ (φ<1, φ=1, φ>1) και της πίεσης (χαμηλή, υψηλή). Οι εν λόγω έξι ομάδες αποτυπώνονται στον Πίνακα 32. Για καθεμία από τις έξι ομάδες, προσδιορίστηκαν οι δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις, με βάση το σύνολο των αποτελεσμάτων που προέκυψαν στο πλαίσιο της ανάλυσης ευαισθησίας. Τα αποτελέσματα αναφορικά με τις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις παρουσιάζονται στους Πίνακες 33-38.

| Κατηγορίες συνθηκών | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου- αέρα, φ | Πίεση (atm) |
|---------------------|--|-----------------|
| φ<1 / χαμηλή πίεση | 0.6,0.7 | 1 |
| φ=1 / χαμηλή πίεση | 1.0 | 1 |
| φ>1 / χαμηλή πίεση | 1.256 , 1.5 | 1 |
| φ<1 / υψηλή πίεση | 0.6,0.7 | 10 , 20 |
| φ=1 / υψηλή πίεση | 1.0 | 10 , 10.43 , 20 |
| φ>1 / υψηλή πίεση | 1.4 , 1.5 | 10,20 |

Πίνακας 32: Συνθήκες των έξι επιμέρους ομάδων αποτελεσμάτων που αναλύθηκαν με χρήση ανάλυσης ευαισθησίας.

<u>φ<1 / χαμηλή πίεση</u>

| Σειρά Σημαντικότητας | Χημικές Αντιδράσεις | | |
|----------------------|---|--|--|
| 1 | H+O₂↔OH+O | | |
| 2 | $HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$ | | |
| 3 | HCO+M↔H+CO+M | | |
| 4 | CH₄+OH↔H₂O+CH₃ | | |
| 5 | $CH_3+OH\leftrightarrow CH_2+H_2O$ | | |
| 6 | CH₃OH+M↔CH₃+OH+M | | |
| 7 | H+CH ₃ +M↔CH ₄ +M | | |
| 8 | H+O ₂ +M↔HO ₂ +M | | |
| 9 | CO+OH↔CO₂+H | | |
| 10 | H+HO₂↔2OH | | |

Πίνακας 33: Οι δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις, όπως προέκυψαν από την ανάλυσης ευαισθησίας, για φ<1 και χαμηλή πίεση.

<u>φ=1 / χαμηλή πίεση</u>

| Σειρά Σημαντικότητας | Χημικές Αντιδράσεις | | |
|----------------------|---|--|--|
| 1 | H+O₂↔OH+O | | |
| 2 | H+CH ₃ +M↔CH ₄ +M | | |
| 3 | H+OH+M↔H₂O+M | | |
| 4 | HCO+M↔H+CO+M | | |
| 5 | CH ₃ +OH↔CH ₂ +H ₂ O | | |
| 6 | CO+OH↔CO ₂ +H | | |
| 7 | $CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$ | | |
| 8 | $HCO+O_2\leftrightarrow CO+HO_2$ | | |
| 9 | CH₂+O₂↔CO+OH+H | | |
| 10 | $CH_4+H\leftrightarrow H_2+CH_3$ | | |

Πίνακας 34: Οι δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις, όπως προέκυψαν από την ανάλυσης ευαισθησίας, για φ=1 και χαμηλή πίεση.

<u>φ>1 / χαμηλή πίεση</u>

| Σειρά Σημαντικότητας | Χημικές Αντιδράσεις | | |
|----------------------|--|--|--|
| 1 | H+O₂↔OH+O | | |
| 2 | H+CH₃+M↔CH₄+M | | |
| 3 | HCO+M↔H+CO+M | | |
| 4 | H+OH+M↔H₂O+M | | |
| 5 | C ₂ H ₃ +O ₂ ↔CH ₂ CHO+O | | |
| 6 | HCO+O ₂ ↔CO+HO ₂ | | |
| 7 | CH ₂ +O ₂ ↔CO+OH+H | | |
| 8 | $CH_4+H\leftrightarrow H_2+CH_3$ | | |
| 9 CH₃+O↔CH₂O+H | | | |
| 10 | 2CH ₃ ↔H+C ₂ H ₅ | | |

Πίνακας 35: Οι δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις, όπως προέκυψαν από την ανάλυσης ευαισθησίας, για φ>1 και χαμηλή πίεση.

<u>φ<1 / υψηλή πίεση</u>

| Σειρά Σημαντικότητας | Χημικές Αντιδράσεις | | | |
|----------------------|--|--|--|--|
| 1 | H+O₂↔OH+O | | | |
| 2 | HO ₂ +CH ₃ ↔CH ₃ O+OH | | | |
| 3 | CH₄+OH↔H₂O+CH₃ | | | |
| 4 | $HO_2+OH\leftrightarrow H_2O+O_2$ | | | |
| 5 | CH ₃ +O ₂ ↔CH ₂ O+OH | | | |
| 6 | 2CH ₃ +M↔C ₂ H ₆ +M | | | |
| 7 | H+O ₂ +M↔HO ₂ +M | | | |
| 8 | HCO+O ₂ ↔CO+HO ₂ | | | |
| 9 | HCO+M↔H+CO+M | | | |
| 10 | CO+OH↔CO ₂ +H | | | |

Πίνακας 36: Οι δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις, όπως προέκυψαν από την ανάλυσης ευαισθησίας, για φ<1 και υψηλή πίεση.

<u>φ=1 / υψηλή πίεση</u>

| Σειρά Σημαντικότητας | Χημικές Αντιδράσεις | | |
|----------------------|---|--|--|
| 1 | H+O₂↔OH+O | | |
| 2 | H+CH₃+M↔CH₄+M | | |
| 3 | H+OH+M↔H₂O+M | | |
| 4 | HO₂+CH₃↔CH₃O+OH | | |
| 5 | $CH_4+OH\leftrightarrow H_2O+CH_3$ | | |
| 6 | CH ₃ +O ₂ ↔CH ₂ O+OH | | |
| 7 | CH₃+OH↔CH₂OH+H | | |
| 8 | $HO_2+OH\leftrightarrow H_2O+O_2$ | | |
| 9 | H+O ₂ +M↔HO ₂ +M | | |
| 10 | CH₃OH+M↔CH₃+OH+M | | |

Πίνακας 37: Οι δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις, όπως προέκυψαν από την ανάλυσης ευαισθησίας, για φ=1 και υψηλή πίεση.

<u>φ>1 / υψηλή πίεση</u>

| Σειρά Σημαντικότητας | Χημικές Αντιδράσεις | | |
|---|---|--|--|
| 1 | H+O₂↔OH+O | | |
| 2 | $HO_2+CH_3\leftrightarrow CH_3O+OH$ | | |
| 3 | 2CH ₃ +M↔C ₂ H ₆ +M | | |
| 4 | H+CH₃+M↔CH₄+M | | |
| 5 | $C_2H_3+O_2\leftrightarrow CH_2CHO+O$ | | |
| 6 | CH ₃ +O ₂ ↔CH ₂ O+OH | | |
| 7 | H+HO₂↔2OH | | |
| 8 | $CH_4+OH\leftrightarrow H_2O+CH_3$ | | |
| 9 H+HO ₂ ↔H ₂ +O ₂ | | | |
| 10 | $CH_4+H\leftrightarrow H_2+CH_3$ | | |

Πίνακας 38: Οι δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις, όπως προέκυψαν από την ανάλυσης ευαισθησίας, για φ>1 και υψηλή πίεση.

Εξετάζοντας προσεκτικά τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν κάποια σημαντικά συμπεράσματα αναφορικά με το πώς μεταβάλλονται οι σημαντικές αντιδράσεις του φαινομένου της καύσης μεθανίου, συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και της πίεσης. Όπως προκύπτει από την παραπάνω παρουσίαση των αποτελεσμάτων, η αντίδραση H+O₂ \leftrightarrow OH+O είναι η σημαντικότερη αντίδραση για όλο το εύρος των λόγων ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα που εξετάστηκε, τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές πιέσεις. Αυτό οφείλει να αποδοθεί στη δημιουργία της ελεύθερης ρίζας OH, η οποία είναι κύριος παράγοντας για την αποδόμηση του καυσίμου.

Επιπλέον, εκτός της προηγούμενης αντίδρασης, παρατηρείται ότι και η αντίδραση $CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$ εμφανίζεται σε όλες τις παραπάνω διαφορετικές συνθήκες ως μία από τις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις, με εξαίρεση την περίπτωση φ>1 για χαμηλή πίεση. Αντίστοιχα, και η αντίδραση H+CH₃(+M) \leftrightarrow CH₄+(M) εμφανίζεται σε όλες τις παραπάνω διαφορετικές κατηγορίες συνθηκών ως μία από τις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις, με εξαίρεση την περίπτωση φ>1 για χαμηλή πίεση.

Άξιο αναφοράς είναι και το γεγονός ότι η αντίδραση $CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$ είναι μέσα στις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις μόνο στην περίπτωση της υψηλής πίεσης, για όλες τις εξεταζόμενες τιμές του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα.

Σημαντικό επίσης είναι το γεγονός ότι οι αντιδράσεις HCO+M \leftrightarrow H+CO+M και HCO+O₂ \leftrightarrow CO+HO₂ είναι μέσα στις σημαντικότερες δέκα αντιδράσεις για το συνολικό εύρος μεταβολής του φ, σε χαμηλή πίεση. Σε υψηλή πίεση, οι εν λόγω δύο αντιδράσεις είναι μέσα στις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις μόνο στην περίπτωση φ<1.

Επιπλέον, η αντίδραση 2CH₃+M \leftrightarrow C₂H₆+M εμφανίζεται στις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις μόνο στην περίπτωση της υψηλής πίεσης, με εξαίρεση μόνο την περίπτωση φ=1. Τέλος, η αντίδραση HO₂+CH₃ \leftrightarrow CH₃O+OH είναι μέσα στις δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις για το συνολικό εύρος μεταβολής του φ, σε υψηλή πίεση, ενώ αντίθετα δεν υπάρχει σε καμία από τις εξεταζόμενες περιπτώσεις χαμηλής πίεσης.

5.2.2 Ανάλυση αβεβαιότητας

Η ανάλυση αβεβαιότητας παρουσιάστηκε λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 4, όπου και αναλύθηκε ο τρόπος με τον οποίο καθορίζονται τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς, k, μιας χημικής αντίδρασης. Η συγκεκριμένη διαδικασία εφαρμόστηκε στην παρούσα μελέτη με σκοπό τον καθορισμό των ορίων αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς, k, των δέκα σημαντικών αντιδράσεων που προέκυψαν από την ανάλυση ευαισθησίας. Στη συνέχεια, για καθεμία από τις δέκα σημαντικές αντιδράσεις (Πίνακας 19), παρουσιάζεται το διάγραμμα με τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k. Στον άξονα y παρουσιάζεται το διάγραμμα με τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k. Στον άξονα y παρουσιάζονται οι τιμές της σταθεράς k για την εκάστοτε αντίδραση (σε λογαριθμική κλίμακα), ενώ στον άξονα x οι αντίστροφες τιμές της θερμοκρασίας (πολλαπλασιασμένες επί 1000). Η συμπαγής κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει τον μέσο όρο του συνόλου των μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ οι δύο συμπαγείς μπλε γραμμές αποτελούν τα άνω και κάτω όρια αβεβαιότητας, όπως προέκυψαν με χρήση του κώδικα U-Limits στο πλαίσιο της ανάλυσης αβεβαιότητας.



1) $H+O_2 \leftrightarrow OH+O$

Διάγραμμα 87: Τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k της χημικής αντίδρασης H+O2↔OH+O, T=300 − 2500 K.

2) $CH_3+H(+M) \leftrightarrow CH_4(+M)$



Διάγραμμα 88: Τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k της χημικής αντίδρασης CH₃+H(+M)↔CH₄(+M), T=300 − 2500 K.

3) $CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$



Διάγραμμα 89: Τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k της χημικής αντίδρασης CH₄+OH↔H₂O+CH₃, T=300 - 2500 K.

4) $2CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$



Διάγραμμα 90: Τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k της χημικής αντίδρασης 2CH₃(+M)↔C₂H₅(+M), T=300 − 2500 K.

5) HO₂+CH₃↔CH₃O+OH

Για τη συγκεκριμένη χημική αντίδραση δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα στη βάση δεδομένων Chemical Kinetics Database του Εθνικού Ινστιτούτου Προτύπων και Τεχνολογίας των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (NIST), έτσι ώστε να παραχθεί ένα ανάλογο διάγραμμα. Ειδικότερα, για την εν λόγω αντίδραση είναι διαθέσιμη μόνο μία θεωρητική προσέγγιση. Οι τιμές των παραμέτρων Α, η και Ε_α που δίνονται για το εύρος θερμοκρασιών 300-2500 Κ είναι οι ακόλουθες:

$$A = 10^{12}$$

n = 0.27
E_a= -687.5 cal/mole

Σημειώνεται ότι οι συγκεκριμένες τιμές των παραμέτρων της ειδικής σταθεράς χρησιμοποιούνται αυτούσιες από μηχανισμούς όπως ο AramcoMech2.0 (C₁-C₄), και κατά συνέπεια θεωρούμε ασφαλές να χρησιμοποιηθούν οι τιμές αυτές στον βελτιστοποιημένο μηχανισμό. Κατά συνέπεια, δεν έχει έννοια η ανάλυση αβεβαιότητας για τη συγκεκριμένη αντίδραση.

6) $CH_3+O_2\leftrightarrow CH_2O+OH$



Διάγραμμα 91: Τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k της χημικής αντίδρασης CH₃+O₂↔CH₂O+OH, T=300 - 2500 K

7) HCO(+M)↔CO+H(+M)



Διάγραμμα 92: Τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k της χημικής αντίδρασης HCO(+M)↔CO+H(+M), T=300 - 2500 K.

8) $HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$



Διάγραμμα 93: Τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k της χημικής αντίδρασης HCO+O₂↔CO+HO₂, T=300 - 2500 K.

9) $H+OH(+M) \leftrightarrow H_2O(+M)$



Διάγραμμα 94: Τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k της χημικής αντίδρασης H+OH(+M)↔H₂O(+M), T=300 - 2500 K.

10) $H+O_2(+M) \leftrightarrow HO_2(+M)$



Διάγραμμα 95: Τα όρια αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k της χημικής αντίδρασης H+O₂(+M)↔HO₂(+M), T=300 − 2500 K.

5.2.3 Βέλτιστες τιμές των παραμέτρων των ειδικών σταθερών

Οι τελικές βελτιστοποιημένες τιμές των παραμέτρων Α, n και E_{α} της ειδικής σταθεράς, k, για καθεμία από τις οκτώ αντιδράσεις του μηχανισμού που βελτιστοποιήθηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 39.

| Τελικές βελτιστοποιημένες τιμές των παραμέτρων Α, n και Ε₃ της ειδικής σταθεράς k των οκτώ σημαντικών αντιδράσεων που συμπεριλήφθηκαν στη διαδικασία βελτιστοποίησης | | | | |
|---|------------------------|--------|-------------------------|--|
| | | | | |
| Χημική Αντίδραση | Α | n | E_{α} (cal/mole) | |
| $H+O_2 \leftrightarrow O+OH$ | 5.008·10 ¹² | 0.394 | 14873.643 | |
| $H+OH(+M) \leftrightarrow H_2O(+M)$ | 4.978·10 ²³ | -2.305 | 803.392 | |
| $HCO(+M) \leftrightarrow H+CO(+M)$ | 7.650·10 ¹⁰ | 0.911 | 13994.587 | |
| $HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$ | 9.213·10 ¹⁹ | -2.026 | 5223.082 | |
| $CH_3+H(+M)\leftrightarrow CH_4(+M)$ | $3.317 \cdot 10^{15}$ | -3.480 | 1.868 | |
| $CH_4+OH\leftrightarrow CH_3+H_2O$ | 15.883 | 3.619 | -221.382 | |
| $CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$ | 0.834 | 3.473 | 8089.141 | |
| $2CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$ | 2.960·10 ¹⁵ | -0.772 | 32.374 | |

Πίνακας 39: Παράμετροι της ειδικής σταθεράς των βελτιστοποιημένων αντιδράσεων.

Υπολογίζοντας την ειδική σταθερά, k, των παραπάνω βελτιστοποιημένων χημικών αντιδράσεων χρησιμοποιώντας τη σχέση του Arrhenius (σχέση (7) όπου R=1.987207 cal/mole K η γενική σταθερά των αερίων), γίνεται φανερό ότι οι τιμές τους βρίσκονται εντός των ορίων αβεβαιότητας για το θερμοκρασιακό εύρος 300-2500 Κ. Προκειμένου να αποτυπωθούν πλήρως τα παραπάνω αποτελέσματα, δημιουργήθηκε ένα διάγραμμα για καθεμία από τις παραπάνω χημικές αντιδράσεις, στο οποίο φαίνονται τα όρια

αβεβαιότητας της ειδικής σταθεράς k της εκάστοτε αντίδρασης για το θερμοκρασιακό εύρος 300-2500 K και ταυτόχρονα παρουσιάζεται ο λογάριθμος της νέας βελτιστοποιημένης ειδικής σταθεράς k της ίδιας αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται στο τέλος του παρόντος κεφαλαίου.

5.2.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων αρχικού και βελτιστοποιημένου μηχανισμού

Για τον νέο βελτιστοποιημένο μηχανισμό που παρήχθη στην παρούσα εργασία, έγινε προσομοίωση των τριών εφαρμογών καύσης μεθανίου που θεωρήθηκαν, για τις συνθήκες της αξιολόγησης των λεπτομερών μηχανισμών, και τα αποτελέσματα συγκρίνονται στην παρούσα ενότητα με εκείνα του αρχικού (σκελετικού) μηχανισμού, καθώς και με πειραματικά. Στο πλαίσιο της παρουσίασης των αποτελεσμάτων, γίνεται χρήση συγκεκριμένης σύμβασης για την ονοματολογία των μηχανισμών, η οποία παρουσιάζεται στον Πίνακα 40. Εδώ, παρουσιάζονται αποτελέσματα για αντιπροσωπευτικές συνθήκες, οι οποίες καθορίζονται στους Πίνακες 41-43. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 96-136.

Από την παρουσίαση των αποτελεσμάτων είναι εμφανές ότι, καί για τις τρεις κατηγορίες εφαρμογών που θεωρούνται, ο βελτιστοποιημένος μηχανισμός Optimized Skeletal NUIG NGM αναπαράγει με μεγαλύτερη ακρίβεια το σύνολο των πειραματικών δεδομένων, σε σχέση με τον αρχικό σκελετικό μηχανισμό NUIG-NGM. Σημειώνεται ότι, παρόλο που η παρούσα βελτιστοποίηση δεν έχει λάβει υπόψη την ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης, ο βελτιστοποιημένος μηχανισμός. Τούτο γιατί η ταχύτητα διάδοσης της στρωτής φλόγας προανάμιξης εξαρτάται σημαντικά από τη χημεία της καύσης. Τέλος, σημειώνεται ότι η βελτίωση των αποτελεσμάτων του βελτιστοποιημένου μηχανισμού σε σχέση με αυτά του αρχικού (σκελετικού) είναι λιγότερο καλή σε υψηλές πιέσεις (10 και 20 atm).

| Επίσημη ονομασία μηχανισμού | Σύμβαση της παρούσας εργασίας |
|-----------------------------|-------------------------------|
| Skeletal NUIG NGM | Mech. (4) |
| Optimized Skeletal NUIG NGM | Opt. Mech. (4) |
| | |

Πίνακας 40: Κωδικές ονομασίες μηχανισμών.

Προφίλ συγκεντρώσεων σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης

Για τη συγκεκριμένη κατηγορία προβλημάτων (αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης), μελετήθηκε ένα σημαντικό εύρος συνθηκών λειτουργίας. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα αποτελέσματα κατέδειξαν την υπεροχή του βελτιστοποιημένου μηχανισμού σε σχέση με τον αρχικό (σκελετικό) μηχανισμό. Αποτελέσματα για αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις συνθηκών λειτουργίας (Πίνακας 41) παρουσιάζονται ακολούθως.

| Πίεση (atm) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα φ | Εύρος θερμοκρασίας (K) | Αραιωτικό | Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (mole fractions) |
|----------------|--|------------------------------|-------------------------|--|
| 1 | 0.1 | 1000 - 1200 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH ₄ , 0.2 O ₂ , 0.79 N ₂ |
| 1 | 0.3 | 1000 - 1200 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH ₄ , 0.0667 O ₂ , 0.9233 N ₂ |
| 1 | 1.5 | 1250 - 1450 | Άζωτο (N ₂) | 0.01 CH ₄ , 0.01333 O ₂ , 0.97667 N ₂ |
| 10 | 0.1 | 900 - 1150 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH ₄ , 0.2 O ₂ , 0.79 N ₂ |
| 10 | 0.6 | 950 - 1230 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH ₄ , 0.03333 O ₂ , 0.95667 N ₂ |
| 10 | 1.5 | 1100 - 1250 | Άζωτο (N₂) | 0.01 CH ₄ , 0.01333 O ₂ , 0.97667 N ₂ |

Πίνακας 41: Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης: αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις συνθηκών λειτουργίας.



<u>P = 1 atm, ϕ = 0.1</u>

Διάγραμμα 96: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH₄, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=1 atm και φ=0.1, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 97: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=1 atm και φ=0.1, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 98: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO₂, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=1 atm και φ=0.1, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 99: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης Η₂Ο, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=1 atm και φ=0.1, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



<u>P = 1 atm, ϕ = 0.3</u>

Διάγραμμα 100: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH₄, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=1 atm και φ=0.3, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 101: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=1 atm και φ=0.3, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 102: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO₂, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=1 atm και φ=0.3, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 103: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης Η₂Ο, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=1 atm και φ=0.3, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 104: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης C₂H₄, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=1 atm και φ=0.3, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 105: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH₄, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=1 atm και φ=1.5, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 106: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=1 atm και φ=1.5, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 107: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO₂, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=1 atm και φ=1.5, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 108: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂O, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=1 atm και φ=1.5, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 109: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH₄, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=10 atm και φ=0.1, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 110: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO₂, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=10 atm και φ=0.1, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 111: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH₄, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=10 atm και φ=0.6, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 112: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO₂, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=10 atm και φ=0.6, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.

<u>P = 10 atm, ϕ = 1.5</u>



Διάγραμμα 113: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CH₄, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=10 atm και φ=1.5, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 114: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης Η₂Ο, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για P=10 atm και φ=1.5, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.

Ισοβαρής καύση: χρόνος καθυστέρησης έναυσης

Για τη συγκεκριμένη κατηγορία προβλημάτων (ισοβαρής καύση ομογενούς μίγματος), μελετήθηκε ένα σημαντικό εύρος συνθηκών λειτουργίας. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα αποτελέσματα κατέδειξαν την υπεροχή του βελτιστοποιημένου μηχανισμού αναφορικά με την τιμή του χρόνου καθυστέρησης έναυσης σε σχέση με τον αρχικό (σκελετικό) μηχανισμό. Αποτελέσματα για αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις συνθηκών λειτουργίας (Πίνακας 42) παρουσιάζονται ακολούθως. Εδώ, ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης έναυσης αντιστοιχεί στη μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας, dT/dt.

| | A 4000 | F úaca | | |
|----------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|---|
| Πίεση (atm) | Λογος ισοδυναμίας | Ευρος θερμοκρασίας | Αραιωτικό | Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (mole fractions) |
| (atili) | καυσίμου-αέρα | (К) | | (mole mactions) |
| 1.82 | 2.0 | 1300 - 1900 | Αργό (Ar) | 0.167 CH ₄ , 0.167 O ₂ , 0.666 Ar |
| 3.92 | 5.0 | 1300 - 1900 | Αργό (Ar) | 0.333 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.534 Ar |
| 4.0 | 0.4 | 1300 - 1900 | Αργό (Ar) | 0.04 CH ₄ , 0.202 O ₂ , 0.758 Ar |
| 5.88 | 0.75 | 1250 - 2000 | Αργό (Ar) | 0.035 CH ₄ , 0.093 O ₂ , 0.872 Ar |
| 9.22 | 1.0 | 1300 - 2000 | Αργό (Ar) | 0.06 CH ₄ , 0.12 O ₂ , 0.82 Ar |
| 40 | 3.0 | 900 - 1600 | Άζωτο (N ₂) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 N ₂ |
| 50 | 0.4 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.038 CH ₄ , 0.192 O ₂ , 0.77 Ar |
| 65 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.273 CH ₄ , 0.182 O ₂ , 0.545 Ar |
| 75 | 3.0 | 900 - 1600 | Άζωτο (N ₂) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 N ₂ |
| 85 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 Ar |
| 90 | 6.0 | 900 - 1600 | Ήλιο (HE) | 0.5 CH ₄ , 0.167 O ₂ , 0.333 HE |
| 100 | 0.4 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.038 CH ₄ , 0.192 O ₂ , 0.77 Ar |
| 115 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 Ar |
| 130 | 3.0 | 900 - 1600 | Άζωτο (N ₂) | 0.273 CH ₄ , 0.182 O ₂ , 0.545 N ₂ |
| 150 | 0.4 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.038 CH ₄ , 0.192 O ₂ , 0.77 Ar |
| 170 | 3.0 | 900 - 1600 | Αργό (Ar) | 0.2 CH ₄ , 0.133 O ₂ , 0.667 Ar |

Πίνακας 42: Ισοβαρής καύση ομογενούς μίγματος: αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις συνθηκών λειτουργίας.



Διάγραμμα 115: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=1.82 atm φ=2.0, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



<u>P = 3.92 atm, ϕ = 5.0</u>

Διάγραμμα 116: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=3.92 atm και φ=5.0, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 117: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=4 atm και φ=0.4, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.

<u>P = 5.88 atm, ϕ = 0.75</u>



Διάγραμμα 118: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=5.88 atm και φ=0.75, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 119: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=9.22 atm και φ=1.0, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



<u>P = 40 atm, ϕ = 3.0</u>

Διάγραμμα 120: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=40 atm και φ=3.0, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.

<u>P = 50 atm, ϕ = 0.4</u>



Διάγραμμα 121: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=50 atm και φ=0.4, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.

<u>P = 65 atm, ϕ = 3.0</u>



Διάγραμμα 122: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=65 atm και φ=3.0, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 123: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=75 atm και φ=3.0, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



<u>P = 85 atm, ϕ = 3.0</u>

Διάγραμμα 124: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=85 atm και φ=3.0, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 125: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=90 atm και φ=6.0, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



 $P = 100 \text{ atm}, \phi = 0.4$

Διάγραμμα 126: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=100 atm και φ=0.4, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 127: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=115 atm και φ=3.0, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



 $P = 130 \text{ atm}, \phi = 3.0$

Διάγραμμα 128: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=130 atm και φ=3.0, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.


Διάγραμμα 129: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=150 atm και φ=0.4, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.

<u>P = 170 atm, ϕ = 3.0</u>



Διάγραμμα 130: Ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, όπως προέκυψε από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=170 atm και φ=0.4, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.

Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης

Για τη συγκεκριμένη κατηγορία προβλημάτων (στρωτή φλόγα προανάμιξης), μελετήθηκε ένα σημαντικό εύρος συνθηκών λειτουργίας. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα αποτελέσματα κατέδειξαν την υπεροχή του βελτιστοποιημένου μηχανισμού αναφορικά με την τιμή ταχύτητας διάδοσης της φλόγας σε σχέση με τον αρχικό (σκελετικό) μηχανισμό. Αποτελέσματα για αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις συνθηκών λειτουργίας (Πίνακας 43) παρουσιάζονται ακολούθως.

| Πίεση (atm) | Θερμοκρασία εισόδου (Κ) | Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα |
|----------------|----------------------------|--|
| 1 | 298 | 0.65, 0.7, 0.75, 0.81, 0.86, 0.886, 0.9, 0.95, 1.0, 1.05, 1.153, 1.2 |
| 2 | 298 | 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3 |
| 1 | 343 | 0.7, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0, 1.05, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 |
| 1 | 300 | 0.65, 0.7, 0.75, 0.81, 0.86, 0.88, 0.95, 1.05, 1.15, 1.2 |
| 2 | 300 | 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3 |
| 10 | 300 | 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 |

Πίνακας 43: Στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης: αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις συνθηκών λειτουργίας.



<u>P = 1 atm, Τεισόδου = 298 K</u>

Διάγραμμα 131: Τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=1 atm και T_{un}=298 K, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.

<u>P = 2 atm, Τεισόδου = 298 K</u>



Διάγραμμα 132: Τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=2 atm και T_{un}= 298 K, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



P = 1 atm, Τεισόδου = 343 K

Διάγραμμα 133: Τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=1 atm και T_{un}=343 K, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.

<u>P = 1 atm, Τεισόδου = 300 K</u>



Διάγραμμα 134: Τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=1 atm και T_{un}=300 K, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.





Διάγραμμα 135: Τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=2 atm και T_{un}=300 K, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.



Διάγραμμα 136: Τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως προέκυψαν από την προσομοίωση καύσης μεθανίου για P=10 atm και T_{un}=300 K, για τους μηχανισμούς Skeletal NUIG NGM και Optimized Skeletal NUIG NGM.

5.2.4 Έλεγχος των νέων ειδικών σταθερών k αναφορικά με τα όρια αβεβαιότητας

Στην παρούσα ενότητα ελέγχονται οι τιμές της ειδικής σταθεράς των βελτιστοποιημένων αντιδράσεων σε σχέση με τα αντίστοιχα όρια αβεβαιότητας. Ο έλεγχος γίνεται για το θερμοκρασιακό εύρος T= 300-2500K. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 137-144, πιστοποιώντας ότι, σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές της ειδικής σταθεράς βρίσκονται εντός των ορίων αβεβαιότητας.

Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι οι νέες ειδικές σταθερές k των βελτιστοποιημένων χημικών αντιδράσεων, ευρισκόμενες εντός των ορίων αβεβαιότητας για το θερμοκρασιακό εύρος ενδιαφέροντος T= 300-2500K, έχουν φυσική σημασία.

1) $H+O_2 \leftrightarrow OH+O$



Διάγραμμα 137: Τιμές της ειδικής σταθεράς, k, της βελτιστοποιημένης χημικής αντίδρασης H+O₂↔OH+O, συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η αντίστοιχη εξάρτηση των ορίων αβεβαιότητας.

2) $CH_3+H(+M) \leftrightarrow CH_4(+M)$



Διάγραμμα 138: Τιμές της ειδικής σταθεράς, k, της βελτιστοποιημένης χημικής αντίδρασης CH₃+H(+M) ↔ CH₄(+M), συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η αντίστοιχη εξάρτηση των ορίων αβεβαιότητας.

3) $CH_4+OH \leftrightarrow H_2O+CH_3$



Διάγραμμα 139: Τιμές της ειδικής σταθεράς, k, της βελτιστοποιημένης χημικής αντίδρασης CH₄+OH ↔ H₂O+CH₃, συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η αντίστοιχη εξάρτηση των ορίων αβεβαιότητας.



4) $HCO(+M) \leftrightarrow H+CO(+M)$

Διάγραμμα 140: Τιμές της ειδικής σταθεράς, k, της βελτιστοποιημένης χημικής αντίδρασης HCO(+M) ↔ H+CO(+M), συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η αντίστοιχη εξάρτηση των ορίων αβεβαιότητας.

5) $2CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$



Διάγραμμα 141: Τιμές της ειδικής σταθεράς, k, της βελτιστοποιημένης χημικής αντίδρασης 2CH₃(+M) ↔ C₂H₆(+M), συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η αντίστοιχη εξάρτηση των ορίων αβεβαιότητας.

6) $HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$



Διάγραμμα 142: Τιμές της ειδικής σταθεράς, k, της βελτιστοποιημένης χημικής αντίδρασης HCO+O₂ ↔ CO+HO₂, συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η αντίστοιχη εξάρτηση των ορίων αβεβαιότητας.

7) $H+OH(+M) \leftrightarrow H_2O(+M)$



Διάγραμμα 143: Τιμές της ειδικής σταθεράς, k, της βελτιστοποιημένης χημικής αντίδρασης H+OH(+M) ↔ H₂O(+M), συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η αντίστοιχη εξάρτηση των ορίων αβεβαιότητας.



8) $CH_3+O_2 \leftrightarrow CH_2O+OH$

Διάγραμμα 144: Τιμές της ειδικής σταθεράς, k, της βελτιστοποιημένης χημικής αντίδρασης CH₃+O₂ ↔ CH₂O+OH, συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η αντίστοιχη εξάρτηση των ορίων αβεβαιότητας.

Κεφάλαιο 6°: Συμπεράσματα και προτάσεις

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε χρήση μεθοδολογιών αξιολόγησης και βελτιστοποίησης μηχανισμών χημικής κινητικής καύσης μεθανίου.

Σε πρώτο στάδιο, αξιολογήθηκαν τρεις ευρέως χρησιμοποιούμενοι λεπτομερείς μηχανισμοί χημικής κινητικής, σε τρεις κατηγορίες προβλημάτων: στρωτή φλόγα προανάμιξης, έναυση ομογενούς μίγματος, καύση σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης. Στόχος της αξιολόγησης ήταν η πρόκριση του μηχανισμού που συνολικά (καί για τις τρεις κατηγορίες προβλημάτων) αναπαράγει με τη μεγαλύτερη ακρίβεια πειραματικά δεδομένα. Από τα αποτελέσματα της αξιολόγησης προκρίθηκε ο λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής AramcoMech2.0 (C₁-C₄), ο οποίος αποτέλεσε τη βάση για τη δημιουργία ενός αξιόπιστου σκελετικού μηχανισμού (διπλωματική εργασία Ν. Φωκά).

Σε δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας προκειμένου να καθοριστούν οι σημαντικές στοιχειώδεις αντιδράσεις της καύσης του μεθανίου. Με βάση τα αποτελέσματα, επιλέχθηκαν οι δέκα σημαντικότερες αντιδράσεις, προς περαιτέρω βελτιστοποίηση της ειδικής σταθεράς αυτών. Η ανάλυση ευαισθησίας είναι σημαντικής σπουδαιότητας, καθώς: (α) περιορίζει το τελικό συνολικό υπολογιστικό κόστος της εύρεσης ενός βέλτιστου μηχανισμού, καθώς μειώνει τον αριθμό των μεταβλητών σχεδίασης, και (β) παρέχει σημαντικά συμπεράσματα αναφορικά με τη φύση του φαινομένου (πορεία του άνθρακα, βαρύτητα των στοιχειωδών αντιδράσεων συναρτήσει των συνθηκών πίεσης και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα).

Σε τρίτο στάδιο έγινε ανάλυση αβεβαιότητας στις ως άνω δέκα σημαντικές αντιδράσεις, προκειμένου να καθοριστούν τα αποδεκτά από φυσική άποψη όρια της ειδικής σταθεράς, k, όπως αυτά προκύπτουν από δεδομένα της βιβλιογραφίας. Τα όρια αβεβαιότητας συνιστούν τους περιορισμούς του προβλήματος βελτιστοποίησης, διασφαλίζοντας ότι οι νέες (βέλτιστες) τιμές των ειδικών σταθερών έχουν φυσική σημασία.

Στο τελικό στάδιο της παρούσας εργασίας βελτιστοποιήθηκε σκελετικός μηχανισμός καύσης μεθανίου, ο οποίος προέκυψε από τη διπλωματική εργασία του Ν. Φωκά. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός δημιουργήθηκε με βάση τον λεπτομερή μηχανισμό NUIG-NGM, ο οποίος αποτελεί τη βάση της δημιουργίας του μηχανισμού AramcoMech2.0 (C_1 - C_4) όσον αφορά στις χημικές αντιδράσεις που σχετίζονται με την πορεία του μεθανίου. Με εφαρμογή της μεθοδολογίας μείωσης, προέκυψε ένας σκελετικός μηχανισμός βελτιστοποιήθηκε με χρήση του κώδικα Optima++. Ως αποτέλεσμα της βελτιστοποίησης, προέκυψαν νέες (βέλτιστες) τιμές των παραμέτρων Α, η και E_{α} της ειδικής σταθεράς, k. Για τις νέες (βέλτιστες) τιμές της ειδικής σταθεράς, k, έγινε ακολούθως έλεγχος σε σχέση με τα όρια αβεβαιότητας. Από τον έλεγχο προέκυψε ότι όλες οι βέλτιστες ειδικές σταθερές, κυμαίνονται εντός των ορίων αβεβαιότητας στο θεωρηθέν θερμοκρασιακό εύρος T=300 – 2500 K.

Στη συνέχεια, έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων του βελτιστοποιημένου και του μη βελτιστοποιημένου μηχανισμού με πειραματικά δεδομένα. Από τη σύγκριση προέκυψε η υπεροχή του βελτιστοποιημένου μηχανισμού σε σχέση με τον αρχικό μηχανισμό.

Σε σχέση με σημαντικά χαρακτηριστικά του φαινομένου της καύσης, προέκυψε από την ανάλυση ευαισθησίας και την πορεία του άνθρακα ότι η χημική διαδρομή του μεθανίου, καθώς και οι σημαντικές αντιδράσεις της καύσης, δεν μεταβάλλονται σημαντικά στο εύρος μεταβολής της πίεσης και του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα που εδώ θεωρήθηκε.

Το τελικό αποτέλεσμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η δημιουργία ενός βελτιστοποιημένου σκελετικού μηχανισμού χημικής κινητικής καύσης μεθανίου, ο οποίος ελέγχθηκε ότι λειτουργεί αποτελεσματικά σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός, λόγω του μειωμένου του μεγέθους, δύναται να χρησιμοποιηθεί στη μελέτη εφαρμογών της Ναυτικής Μηχανολογίας με χρήση Υπολογιστικής Ρευστομηχανικής, όπως οι διεργασίες καύσης σε ναυτικούς κινητήρες διπλού καυσίμου.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκε αναλυτικά το θεωρητικό υπόβαθρο της χημικής κινητικής για την κατανόηση του φαινομένου της καύσης μεθανίου. Επίσης, παρουσιάστηκαν διεξοδικά τα απαιτούμενα βήματα για την αξιολόγηση και βελτιστοποίηση ενός μηχανισμού χημικής κινητικής καύσης μεθανίου. Συνεπώς, η παρούσα διπλωματική εργασία μπορεί να αποτελέσει οδηγό για την κατανόηση του φαινομένου της καύσης και την αξιολόγηση και βελτιστοποίηση μηχανισμών χημικής κινητικής καυσίμων με ενδιαφέρον για εφαρμογές εγκαταστάσεων πρόωσης.

Πηγές

- [1] <u>https://www.dnvgl.com/news/imo-nox-tier-iii-requirements-to-take-effect-on-january-1st-2016-51970</u>
- [2] <u>https://www.wikipedia.gr/wiki/%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%</u> <u>CF%8C_%CE%B1%CE%AD%CF%81%CE%B9%CE%BF</u>
- [3] <u>https://mesa.santarosa.edu/sites/mesa.santarosa.edu/files/Tatiana_Final_R</u> <u>evised%20MA.pdf</u>
- [4] CHEMKIN Collection Release 3.6, "Premix, A program for modeling steady, laminar, one-dimensional premixed flames", Reaction Design (2000)
- [5] Φωκάς Ν., "Ανάπτυξη σκελετικών μηχανισμών Χημικής Κινητικής καύσης μεθανίου για εφαρμογές ναυτικών κινητήρων", Διπλωματική εργασία, Τμήμα Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Ε.Μ.Π. (2017)
- [6] http://respecth.chem.elte.hu/respecth/
- [7] Warnatz J., Maas U., Dibble R. W., "Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation", Springer, 3rd Edition (2001).
- [8] http://www.nuigalway.ie
- [9] <u>http://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics/menu-kinetics-detailed-mechanisms/menu-kinetics-c1-c3-mechanism</u>
- [10] 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
- [11] Dagaut P., Boettner J.C., Cathonnet M., "Methane Oxidation: Experimental and Kinetic Modeling Study", Combust. Sci. Technol., 77 (1991) 127-148
- [12] Cong T. L., Dagaut P., Dayma G., "Oxidation of Natural Gas, Natural Gas/Syngas Mixtures, and Effect of Burnt Gas Recirculation: Experimental and Detailed Kinetic Modeling", J. Eng. Gas Turbines Power, 130 (2008) 041502-1, 10
- [13] Seery D. J., Bowman C. T., "An Experimental and Analytical Study of Methane Oxidation Behind Shock Waves", Combust. Flame, 14 (1970) 37-47
- [14] 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
- [15] 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
- [16] Spadaccini L. J., Colket M. B., *"Ignition Delay Characteristics of Methane Fuels"*, Prog. Energy Combust. Sci., 20 (1994) 431-460
- [17] Petersen E. L., Davidson D. F., Hanson R. K., "Kinetics Modeling of Shock-Induced Ignition in Low-Dilution CH_4/O_2 Mixtures at High Pressures and Intermediate Temperatures", Combust. Flame, 117 (1999) 272-290
- [18] Park O., Veloo P. S., Liu N., Egolfopoulos F. N., "Combustion Characteristics of Alternative Gaseous Fuels", Proc. Combust. Inst., 33 (2011) 887-894
- [19] Veloo P. S., Wang Y. L., Egolfopoulos F. N., Westbrook C. K., "A Comparative Experimental and Computational Study of Methanol, Ethanol and n-Boutanol Flames", Combust. Flame 157 (2010) 1989-2004
- [20] Hu E., Li X., Meng X., Cheng Y., Xie Y., Huang Z., "Laminar Flame Speed and Ignition Delay Times of Methane-Air Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures", FUEL, 158 (2015) 1-10
- [21] <u>http://Garfield.chem.elte.hu/Burcat/BURCAT.THR</u>

- [22] Fichet V., Kanniche M., Plion P., Gicquel O., "A Reactor Network Model for Predicting NOx Emissions in Gas Turbines", FUEL, 89, (2010) 2202-2210
- [23] <u>http://www1.phc.uni-kiel.de/cms/index.php/en/research-m-gfr/147-shock-tube-investigations-of-high-temperature-react-kin.html</u>
- [24] Turányi T., "Applications of Sensitivity Analysis to Combustion Chemistry", Reliab. Eng. Syst. Saf., 57 (1997) 41-48
- [25] Turányi T., Nagy T., Zsély I. Gy., Cserháti M., Varga T., Szabó B. T., Sedyó I., Kiss P. T., Zempléni A., Curran H. J., "Determination of Rate Parameters Based on Both Direct and Indirect Measurements", Int. J. Chem. Kinet, 44 (2012) 284-302
- [26] Varga T., Olm C., Nagy T., Zsély I. Gy., Valkó É., Pálvölgyi R., Curran H. J., Turányi T., "Development of a joint hydrogen and syngas combustion mechanism based on an optimization approach", Int. J. Chem. Kinet., 48 (2016) 407-422
- [27] <u>http://garfield.chem.elte.hu/COST_Training_School_2016/overheads/Varga</u> _4_2.pdf
- [28] <u>http://garfield.chem.elte.hu/COST_Training_School_2016/overheads/Olm_3</u> _2.pdf
- [29] <u>http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp</u>
- [30] Nagy T., Valkó É., Sedyó I., Zsély I. Gy., Pilling M. J., Turányi T., "Uncertainty of the rate parameters of several important elementary reactions of the H₂ and syngas combustion systems", Combust. Flame, 162 (2015) 2059-2076
- [31] Valkó É. Manual of code *u-Limits2*.
- [32] https://www.itv.rwth-aachen.de
- [33] Varga T., Busai A. Manual for Optima++, Version 0.93b (2016).