



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΧΗΜΙΚΗΣ
ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΚΑΥΣΗΣ C1-C7 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΚΑΙ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΖΗΣΗΣ ΜΑΛΛΙΩΤΑΚΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ
Μ. Φούντη
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΧΗΜΙΚΗΣ
ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΚΑΥΣΗΣ C1-C7 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΚΑΙ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΖΗΣΗΣ ΜΑΛΛΙΩΤΑΚΗΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Μ. ΦΟΥΝΤΗ, Καθ. Ε.Μ.Π. (επιβλέπουσα)
2. Κ. ΡΑΚΟΠΟΥΛΟΣ, Ομοτιμός Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Δ. ΧΟΥΝΤΑΛΑΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.

**ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ
ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

1. Ε. ΓΙΑΚΟΥΜΗΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
2. Λ. ΚΑΙΚΤΣΗΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Σ. ΚΑΡΕΛΛΑΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
4. Ε. ΡΟΓΔΑΚΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
5. Γ. ΣΚΕΥΗΣ, Ερευνητής Β ΕΚΕΤΑ
6. Μ. ΦΟΥΝΤΗ, Καθ. Ε.Μ.Π.
(επιβλέπουσα)
7. Δ. ΧΟΥΝΤΑΛΑΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2018

Η έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής από την Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν.5343/1932, Άρθρο 202).

Σημείωμα προς τον αναγνώστη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει κατ' αρχάς συγγραφεί στην Αγγλική γλώσσα και συνοδεύεται από εκτεταμένη περίληψη στα Ελληνικά. Η εκτεταμένη Ελληνική περίληψη αποτελεί αυτόνομο κείμενο και περιέχει όλα τα ερευνητικά αποτελέσματα της διδακτορικής διατριβής. Η βιβλιογραφία και τα παραρτήματα που συνοδεύουν την διατριβή παρατίθενται μόνο στο αγγλικό κείμενο.

© Ζήσης Μαλλιωτάκης, 2018

Note to the reader

The present PhD thesis has been originally written in English and is accompanied by an extended Greek summary. The Greek summary can be considered as a stand-alone text and presents all research achievements. The references and appendices are only presented in English.

English title: DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF CHEMICAL KINETIC MECHANISMS FOR THE COMBUSTION OF C1-C7 HYDROCARBON SPECIES AND EXPERIMENTAL VALIDATION

© Zisis Malliotakis, 2018

Σύμφωνα με απόφαση της ΓΣΕΣ της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στις 05/03/2018 η παρούσα Διατριβή γίνεται αποδεκτή στην Αγγλική γλώσσα. Έχει επιπλέον προστεθεί ελληνική απόδοση με έκταση ίση περίπου με το αγγλικό κείμενο.



**NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF
ATHENS**

MECHANICAL ENGINEERING DEPARTMENT

**DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF CHEMICAL KINETIC
MECHANISMS FOR THE COMBUSTION OF C1-C7 HYDROCARBON
SPECIES AND EXPERIMENTAL VALIDATION**

PhD Thesis

ZISIS MALLIOTAKIS

**SUPERVISOR
M. Founti
Professor N.T.U.A.**

Athens, June 2018

*Στον πατέρα μου
Δημήτρη Μαλλιωτάκη
(για την εκδίκηση της γυφτιάς)*

Ευχαριστίες

Εφτά χρόνια και κάποιες ημέρες πριν, τον Ιούλιο του 2011, γράφοντας τις ευχαριστίες για την διπλωματική μου εργασία εσφαλμένα έγραψα πως αυτό ήταν το κύκνειο άσμα της παρουσίας μου στο Ε.Μ.Π.

Η παρούσα διατριβή αποτελεί το αποτέλεσμα της ερευνητικής μου δραστηριότητας στο εργαστήριο Ετερογενών Μιγμάτων και Συστημάτων Καύσης, τα τέσσερα τελευταία χρόνια και με αυτή κλείνει ένας δεύτερος κύκλος στο Ε.Μ.Π.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια Δρ. Μαρία Φούντη που πίστεψε σε μένα και μου έδωσε τη δυνατότητα να υπάρξω κομμάτι ενός σημαντικού ερευνητικού προγράμματος και να συνεργαστώ με σπουδαίους ανθρώπους και διακεκριμένους επιστήμονες.

Η ολοκλήρωση του εν λόγω έργου δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την βοήθεια και καθοδήγηση του Δρ. Χρήστου Κεραμιώτη και του Δρ. Γιώργου Βουρλιωτάκη. Η συμβολή τους ήταν καθοριστική στην εξέλιξη της έρευνας αλλά και στην προσωπική μου εξέλιξη ως ερευνητής και άνθρωπος, και γι' αυτό τους είμαι ευγνώμων. Ευχαριστώ επίσης τον Δρ. Γιώργο Σκεύη για την ωφέλιμη συνεργασία που είχαμε στο πρώτο μου διάστημα στο εργαστήριο.

Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στην Αλεξάνδρα που μου έδωσε ώθηση στη τελική κούρσα.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Μπάμπη για τη βοήθεια του στην εκτέλεση των πειραμάτων στον καυστήρα συστροφής, αλλά κυρίως επειδή έφτιαχνε διαρκώς τη μηχανή μου.

Ευχαριστώ ακόμη τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής και της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής για την συνεργασία.

Τέλος, ευχαριστώ τη μητέρα μου Κυριακή και τα αδέρφια μου Μανόλη και Βαγγέλη.

Ζήσης Μαλλιωτάκης
Τσιμισκή 45,
Εξάρχεια 2018

Abstract

Emissions from combustion processes affect air quality, environment and human health, raising concerns especially in urban areas due to the extended use of Internal Combustion Engines (ICE). Despite the progress in transitioning to cleaner and alternative forms of mobility, e.g. electric-mobility, it is unlikely that the world will become independent of high energy density liquid fuels in the foreseeable future. This motivates the research community, industry and policy makers to keep investing in optimizing the design of ICEs towards more eco-efficient modes of operation that can comply with stringent pollution control restrictions. For an improved engine-design it is required to elucidate the mechanisms that govern the formation of emissions and to yield ignition related information, e.g. heat release. Chemical kinetic models are developed for these purposes and they constitute an integral part of theoretical and practical combustion research. In this context, the present Thesis deals with the analysis, development and optimization of chemical kinetic models describing the oxidation process of fuel surrogates of practical transportation fuels for ICE applications, by utilizing both computational and experimental tools. The study focuses on further developing and adapting a well validated C₁-C₆ detailed chemical kinetic model to the currently trending fuel palette dictated by current engine advancements and novelties, including the investigation of: (a) oxygenated hydrocarbons considered as possible bio-fuels and oxygenated additives in conventional transportation fuels, (b) important intermediates of combustion that are, or lead to the formation of regulated (e.g. benzene, as a precursor to soot) and unregulated (e.g. acetaldehyde, as a VOC representative) pollutants and (c) larger paraffinic and aromatic species that are considered as fuel surrogate components. In detail, the chemical kinetics of acetic acid, ethanol and acetaldehyde are accessed utilizing novel experimental speciation data from rich ethylene flames. The study is the first to investigate the behavior of C₂ oxygenates from different families under similar premixed flame conditions. Emphasis is given on the role of >C₂ species on the overall mechanism behavior. In a similar manner the sub-mechanism describing the consumption routes of benzene is reassessed and validated. A mechanism generator algorithm is updated and used to generate an n-hexane oxidation model and is applied to two different base mechanisms. The effect of the base chemistry on the generation process of higher alkane mechanisms is shown, highlighting the impact of the presence of lower alkanes and alkenes like butane and butane on the model generation.

Besides the study of computational methods and the application of computations tools for the analysis and development of chemical kinetics mechanism, an experimental campaign to obtain data for mechanism validation was also carried out in the frame of this Thesis. Newly acquired Ignition Delay Time (IDT) data of Toluene Reference Fuels (TRF) *i.e.* mixtures of n-heptane and toluene, have been obtained covering a wide regime in terms of pressure, temperature, equivalence and blending ratios. Focus is given on increasing the toluene content, covering a respective gap in the literature. The obtained measurements allowed (a) the assessment of the impact of toluene on the reactivity on n-heptane and (b) the optimization of a state of the art TRF model. They also provide the ground for physical evaluation, allowing for significant observations regarding the blending behavior, the importance of the equivalence ratio etc.

Overall the thesis demonstrates the importance of lower hydrocarbon chemistry on the modeling process of practical fuels, delivers two mechanisms for such fuels and respective validation targets.

Prologue

The scientific effort presented here was completed within the framework of the Marie-Sklodowska-Curie funded project ECCO-MATE (Experimental and Computational Tools for Combustion Optimization in Marine and Automotive Engines). The overall aim of the project was to achieve improved operation and reduced emissions from automotive and maritime engines. Several research groups as well as industrial partners were involved, epimerizing the work into several tasks.

In this context, the present Thesis deals with the chemistry of chemical compounds used either as additives to actual fuels or as representatives of fuels and aims at contributing to the research of chemical kinetic modeling.

The research has been completed within a timeframe of three years and the results presented have been obtained in three different research laboratories.

Most of the work was carried out at the laboratory of Heterogeneous Mixtures and Combustion Systems of the NTUA (NTUA.HMCS) under the supervision of Prof. Dr. Maria Founti. This includes preliminary computations, planning of the thesis and of the modeling/experimental campaigns etc. but also the modeling of C₂ oxygenated species described in Chapter 3 and the investigation of benzene (C₆H₆) chemistry described in Chapter 4.

Chapter 6 describes the experimental investigation of toluene/n-heptane mixtures in a High Pressure Shock Tube (HPST) and a Rapid Compression Machine (RCM). This work took place during a four months stay in the combustion group of the chemistry department at the National University of Ireland in Galway (NUIG) under the supervision of Prof. Dr. Henry Curran. The collaboration with Colin Banyon, fellow PhD student at NUIG was critical for the completion of the study.

The development of the n-hexane model described in chapter 5 has been realized during a four months stay at Loge AB in Cottbus Germany. For the sake of the study a mechanism generator algorithm was further developed and enhanced along with coworker Martin Hilbig and Dr. Lars Seidel was utilized, under the supervision and guidance of Prof. Dr. Fabian Mauss.

Table of Contents

Chapter 1 The need for cleaner transport- thesis context and scope	1
1.1 The impact of human activity on the environment – The role of mobility	1
1.2 Redesign of internal combustion engines and fuel behaviour	4
1.3 Combustion research and the role of chemical kinetics	8
1.4 Scope of the thesis	9
Chapter 2 – Chemical kinetic models – Development and validation	13
2.1 Chapter 2 Summary	13
2.2 Reaction rate	13
2.3 Development of a chemical kinetic model	16
2.4 Description of the model improved and validated in the current thesis	20
2.5 Experimental devices - Utilization and acquirement of experimental data for validation .	22
2.6 Computational tools – Available algorithms for computations	23
Chapter 3 –C ₂ oxygenated species as additives in ethylene flames.....	25
3.1 Chapter 3 Summary	25
3.2 Background.....	25
3.3 Experimental setup.....	27
3.4 Numerical approach	30
3.5 Modifications to the mechanism - Acetic acid sub-model description	30
3.6 Model performance.....	32
3.6.1 Primary fuel destruction paths and major products	32
3.6.2 Key intermediate species chemistry	38
3.6.3 Secondary paths in ethylene-oxygenated blends	42
3.6.4 Benzene formation and molecular growth paths	45
3.7 Major findings.....	48
Chapter 4 – A comparative study of benzene oxidation in flames	49
4.1 Chapter 4 Summary	49
4.2 Background.....	49
4.3 Benzene Chemistry – Comparison against experiments	51
4.3.1 Phenyl, Phenol and Phenoxy chemistry	55
4.3.2 Effect of dilution	57
4.4 Major findings.....	59
Chapter 5 – An-hexane mechanism via a Reaction Mechanism Generator.....	61
5.1 Chapter 5 Summary	61
5.2 Background of Reaction Mechanism Generators and scope of the work.....	62
5.3 Generation process	63
5.3.1 Molecules	63
5.3.2 Reaction Families.....	64
5.3.3 Model Generation	65
5.4 Description of additional base chemistry.....	66
5.5 Differences between the two generated n-hexane schemes	67
5.6 Mechanism Performance against literature experimental data	69
5.6.1 Comparative assessment.....	69
5.7 Sensitivity analysis	74
5.8 Reaction flow analysis	75
5.9 Major findings.....	77

Chapter 6 – Ignition Delay Time measurements of TRF	79
6.1 Chapter 6 Summary	79
6.2 Background	79
6.3 Experimental Setup utilized for the IDT measurements	82
6.3.1 High Pressure Shock Tube	82
6.3.2 Rapid Compression Machine	84
6.4 Chemical kinetic model	89
6.5 Comparison between the updated and the previous Model	95
6.6 Major findings - interpretation of measured IDT	97
Chapter 7 – Concluding Remarks	99
7.1 General overview	99
7.1.1 Mechanism development	100
7.1.2 Automated mechanism development	102
7.1.3 Procurement of Ignition Delay Time data	102
7.2 Future work	103
References	108
Appendix Chapter 3	120
Appendix Chapter 5	142

List of Figures

Figure 1.1 Direct GHG emissions of the transport sector	2
Figure 1.2 Final energy consumption of fuels by transport sub-sectors for freight and passengers	3
Figure 1.3. Approximate ranges of paraffins, naphthenes, aromatics and olefins in gasoline & Diesel.	5
Figure 1.4 Indicative types of chemical classes	6
Figure 2.1: Graphical description of model development	16
Figure 2.2: Model sizes: number of reactions as a function of the number of species for kinetic models ..	17
Figure 2.3 Simplified scheme for the primary mechanism oxidation of alkanes	18
Figure 3.1 Experimental setup of low pressure flat flame burner	28
Figure 3.2 Measured temperature profiles for all flames measured in the present work	29
Figure 3.3 Comparison between experiment & computations for C ₂ H ₄ in the rich C ₂ H ₄ flame	33
Figure 3.4 Comparison between experimental data , and computational results for major species in A-D33	
Figure 3.5 Major reaction carbon pathways in Flames A -C.	37
Figure 3.6 Comparison between experimental data , and computational results for H ₂ and H ₂ O	38
Figure 3.7 Comparison between experimental data , and computational results for C ₂ H ₆ and CH ₃ CHO ...	39
Figure 3.8 Comparison between experimental data , and computational results for CH ₄	39
Figure 3.9 Comparison between experimental data , and computational results for C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈	41
Figure 3.10 Comparison between experimental data , and computational results for aC ₃ H ₄ , pC ₃ H ₄	42
Figure 3.11 Comparison between experimental data , and computational results for C ₄ H ₂ , C ₄ H ₄	43
Figure 3.12 Comparison between experimental data , and computational results for C ₄ H ₆	44
Figure 3.13 Comparison between experimental data , and computational results for C ₅ H ₆	45
Figure 3.14 Experimental and computational profiles of benzene in all flames	47
Figure 3.15 Comparison between experimental data , and computational results for C ₇ H ₈	48
Figure 4.1 Major reaction carbon paths for Flames E and H	51
Figure 4.2 Comparison of experimental and simulated CO profile	52
Figure 4.3 Comparison of experimental and simulated C ₂ H ₂ profiles	52
Figure 4.4 Comparison of experimental and simulated CH ₃ profiles	52
Figure 4.5 Rate of production for acetylene (C ₂ H ₂) for flames G ($\phi=1.75$) and L ($\phi=2.00$)	53
Figure 4.6 Comparison of experimental and simulated of Napthalene profiles for flame G	54
Figure 4.7 Comparison of experimental and simulated of Napthalene profiles	55
Figure 4.8 Comparison of experimental and simulated C ₆ H ₅ OH and C ₅ H ₆ species data in Flames F, L, D ..	56
Figure 4.9 Measured temperature profiles and comparison of experimental and simulated C ₆ H ₆	57
Figure 4.10 Comparison of experimental and simulated C ₃ H ₄ species data	58
Figure 4.11 Measured temperature profiles and comparison of experimental and simulated C ₆ H ₆	59
Figure 4.12 Comparison of experimental and simulated CO ₂ species data	59
Figure 5.1 Mechanism performance against experimental IDT data	70
Figure 5.2 Mechanism performance against experimental flame speed data at P=1atm, T=298K	71
Figure 5.3 Mechanism performance against experimental flame speed data at T=353K	71
Figure 5.4 Mechanism performance against experimental flame speed data at P=0.5bar, T=298K ,C.T.	72
Figure 5.5 Mechanism performance against experimental speciation data from a JSR	73
Figure 5.6 Sensitivity analysis for the IDT data at P=15bar, T=800K, Phi=1.0	75
Figure 5.7 Reaction flow analysis for both n-hexane schemes generated.	76
Figure 6.1 Picture of the High Pressure Shock Tube (HPST)	82
Figure 6.2 Schematic of the experimental setup of the High Pressure Shock Tube	83
Figure 6.3 Definition of Ignition Delay Time (Real pressure trace)	83
Figure 6.4 Vapor Pressure curves according to the Antoine Equation	84
Figure 6.5 Picture of the Rapid Compression Machine (RCM)	85
Figure 6.6 Schematic of the optical chamber used for the RCM measurements	87
Figure 6.7 Absorption measurements in the optical RCM chamber	88
Figure 6.8 Ignition Delay Time measured for different vacuum time	88
Figure 6.9 Ignition Delay Time measured for longer vacuum time	89

Figure 6.10 Reaction flow analysis for n-heptane	91
Figure 6.11 Reaction path analysis of toluene	92
Figure 6.12 Sensitivity analysis for ignition delay times at different toluene/ n-heptane	95
Figure 6.13 Experimentally determined HPST and RCM data versus simulations	98

List of Tables

Table 2.1 List of available mechanism generators	19
Table 2.2: List of experimental configurations	23
Table 3.1 Detailed conditions of investigated flames.....	29
Table 3.2 Acetic acid Mechanism incorporated in the C1-C6.NTUA.HMCS mechanism	31
Table 4.1 Conditions of investigated benzene flames.....	50
Table 4.2 Reactions and respective third body species values.....	58
Table 5.1 Reaction classes for high temperature chemistry	65
Table 5.3 Literature experimental data used for validation.....	69
Table 6.1 Toluene/n-heptane mixtures investigated	82
Table 7.1 Work conducted within the present thesis, related with model development	100

Chapter 1 The need for cleaner transport- thesis context and scope

1.1 The impact of human activity on the environment – The role of mobility

Rising energy demand

Ever since the industrial revolution, the continuous technological advancements have allowed for economic growth, rising living standards and have created new habits, comforts and needs. In order to fulfill the latter, the demand for energy has been constantly rising. To put the energy consumption in perspective, compared to preindustrial times primary energy supply has risen by more than a factor of 11 (Krausmann *et al.* 2009) while future scenarios for the period 2012-2040 predict cumulative energy demand growth by more than 30% (IEA,2017).

Primary energy consumption on a global scale is heavily (more than 81%) based on fossil sources. This has currently two negative effects in the spotlight of political and environmental agendas; a) energy insecurity, arising from a competition over depleting, geographically unevenly distributed, natural resources and b) Green-House Gas emissions (GHG). GHG emissions refer to *gaseous constituents of the atmosphere* with the property to trap the heat; having therefore a Global Warming Potential (GWP). Anthropogenic GHG emissions are to a large extent a byproduct of fossil combustion. Unsurprisingly, given the economic evolution of the past 200 years energy demand, GHGs and temperature are heavily coupled.

By the end of 2010 concentration of GHG had increased by 40% compared to preindustrial levels (IPCC), 2007 while global average surface temperature has roughly increased by 0,85°C from 1880 to 2012 (IPCC 2013). This human interference with the carbon cycle has caused man-made climate change (IPCC, 2014; Oreskes, 2004). As a response, following a precautionary principle there is global consensus towards emissions reduction and a political target to try to keep temperature rise below 1.5 C (UN-FCCC, 2015). Subsequently, policy makers engage in initiatives such as including climate change mitigation in the Sustainable Development Goals (SDGs), set by the United Nations as compass for future policies. On a regional scale the European Union has set the following targets by the year 2020: 20% reduction in greenhouse gas emissions compared with 1990, 20% of total energy consumption from renewable energy, 20% increase in energy efficiency.

The transport sector

These emission reduction targets can be propagated to different economic sectors of which transport is a focal point. Arguably, since it accounts for 29% of the global total primary energy consumption and is heavily (more than 92%) based on oil products (IEA 2015). Due to its fossil fuel dependence, the transport sector is GHG emission intensive. Its direct emissions have more than quadrupled since the 70s, as seen in Figure 1.1.

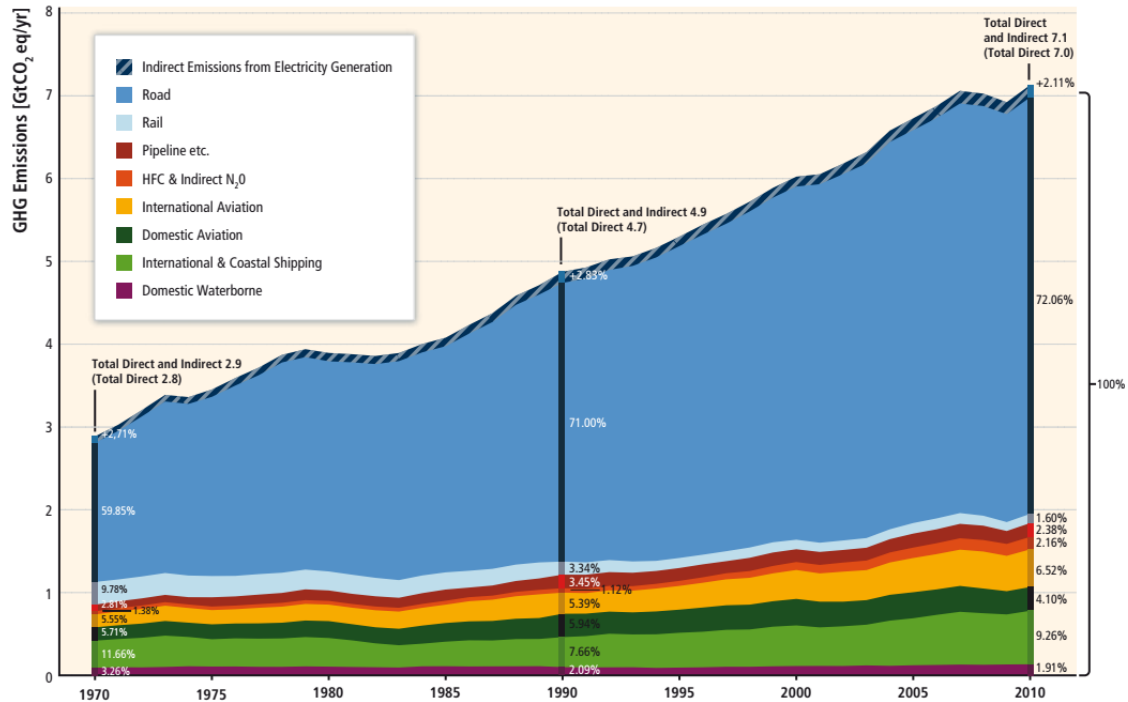


Figure 1.1 Direct GHG emissions of the transport sector (shown here by transport mode) rose 250% from 2.8 Gt CO₂eq worldwide in 1970 to 7.0 Gt CO₂eq in 2010 (IEA, 2012, JRC/PBL, 2013)

Nowadays the transport sector accounts for 14% of global GHG emissions (IPCC, 2014) mainly due to road applications (72% share of energy consumption and GHG emissions within the sector) (IEA 2015). Particularly passenger cars hold the greater share of fuel consumption, as shown in Figure 1.2, which explains the subsequent targets for emission reduction and fuel optimization. For instance in the EU for new passenger cars there is a 27% emission reduction target by 2020 compared to 2015.

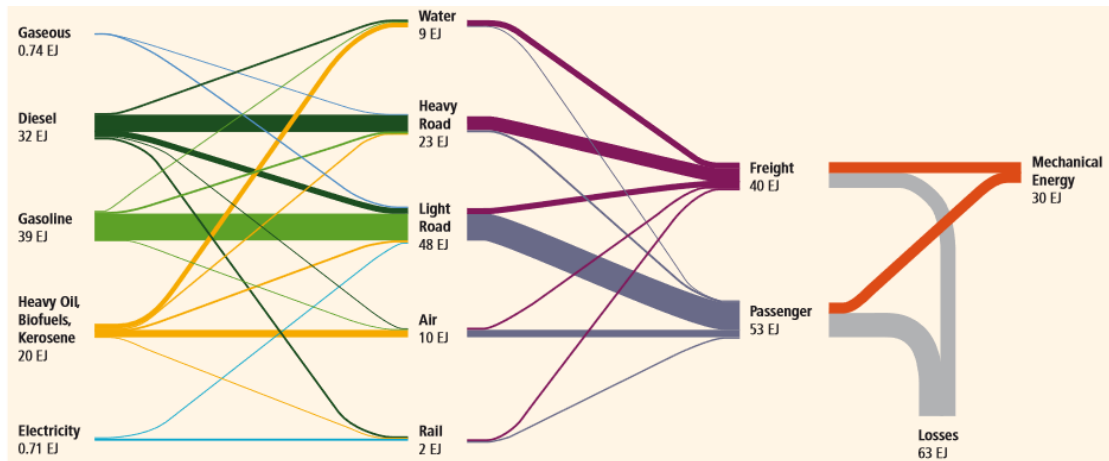


Figure 1.2 Final energy consumption of fuels by transport sub-sectors in 2009 for freight and passengers, with heat losses at around two thirds of total fuel energy giving an average conversion efficiency of fuel to kinetic energy of around 32 %. Note: Width of lines depicts total energy flows (IEA, 2012b)

Aside GHGs, transport related emissions include volatile organic compounds (VOCs), nitrogen oxides (NO_x), sulphur dioxide (SO₂), carbon monoxide (CO), black carbon, and non-absorbing aerosols, that are significant contributors to local pollution inventories with potentially large regional impacts (IPCC, 2014). The marine sector is relatively cleaner compared to road and rail in terms of transportation per kilogram material (Sims *et al.* 2014), yet its emissions are mainly (> 70%) deposited within 400 km of land with succeeding negative effects. E.g. it is estimated that in 2020 maritime transport will be responsible for more than 50% of sulphur release in EU coastal areas which has a high potential for acidification (Eyring *et al.* 2010; Viana *et al.* 2014).

Framework for emission control

In order to minimize the adverse environmental and human health effects of such hazardous emissions, the regulators have historically set legal requirements with near surface focus applying for road, air and maritime activities in ports (Timilsina and Dulal 2009). The EU sets maximum permissible levels for vehicle emissions such as Carbon Monoxide, Hydrocarbons, Non-Methane Hydrocarbons, Nitrogen Oxides and Atmospheric Particulate Matter. Quantitative limits on the permissible amount of pollutants, over specific timeframes have been set in the corresponding standards. These are defined in a series of evolving Directives signifying different quality tiers. The so called "Euro 1" limits were set in 1993 while from September 2015 all new cars have to meet the Euro 6 standard (EC, 2017). Similar standards are found around the globe e.g. in the US, Japan and China while harmonization across countries and regions is also underway e.g. Australia has harmonized its vehicle design rules according to the Euro standards. At a global level, for the

marine sector the International Maritime Organization (IMO) through its Convention of Prevention of Pollution from Ships (Lethbridge 1991) sets limits for SO_x and NO_x globally and applies even stricter regulations within designated emission control areas (ECAs). The European Commission has adopted the IMO prevention measures for instance via the EU sulphur Directive 33/2012 (EC, 2012; IMO, 2017). Despite the ongoing regulatory efforts the need for further limitations and future emission reductions becomes urgent, due to the projected growth in the transport sector driven by a continuous rise in the population and the urbanization in emerging economies and developing countries (EEA, 2016; UNCTAD, 2016). Indicatively, according to IPCC, transport GHG emissions could increase at a faster rate than emissions from the other energy end-use sectors (Sims *et al.* 2014). To reduce the emissions, aside the need for aggressive and sustained mitigation policies there is a simultaneous need for engine technology optimization since pollutant emission levels greatly depend on it. Corresponding efforts in the sector have demonstrated a more than 50 % reduction potential of fuel consumption and GHG emissions for all transport applications (Heywood *et al.* 2015). Yet again, there is a substantial potential for further improvements. To achieve these, research is needed in relation to existing and novel fuels (e.g. biofuels) and the way they behave in new engine configurations. It is particularly relevant to look into Internal Combustion Engines (ICE) since they dominate the transport sector.

1.2 Redesign of internal combustion engines and fuel behavior

ICEs hold a share of more than 98% of the total fleet of vehicles worldwide, according to the latest report of the International Energy Agency (IEA 2017b) and will most probably continue to do so despite the progress in electrical mobility. Although developed in 19th century, ICE's principle of operation remains the same. Combustion transforms the chemical energy of a hydrocarbon fuel into thermal energy, which leads to the reciprocation of a piston causing the rotation of a crankshaft.

For achieving cleaner and more efficient ICEs, there is a shift towards alternative, non-conventional operating modes at novel regimes embracing new concepts such as low temperature combustion (LTC). LTC can be characterized by high miscibility of fuel and air, controlled heat release rates and low temperatures, deviating from the conventional modes where high temperatures, heat losses and sooty combustion is dominating. The LTC approach finds practical application in concepts such as Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI), Premixed Charge Compression Ignition (PCCI), Reactivity Controlled Compression Ignition (RCCI)

and stratified charge compression ignition (SCCI). The operating principle of these engines is beyond the scope of the present Thesis, and the reader is referred to the work of Reitz (2013) for a complete overview. However the point is clear: such engine redesigns set new combustion conditions, thus the fuels behavior needs to be understood and simulated under these. Consequently, a first challenge is to identify appropriate surrogates.

Surrogates for conventional and novel fuels

Liquid commercial fuels are fine-tuned products of the distillation process of crude oil and they consist of a large number of hydrocarbons from different families. The amount of compounds found in a fuel constitutes any research upon these compounds a very complicated issue with tremendous computational and experimental cost. This imposes the need for the development of an adequate surrogate fuel that will simplify the campaign, matching the physical properties such as lower heating value, stoichiometric air to fuel ratio, pollutants, etc. The aim is to lessen the fuel components, ideally to one representative for each chemical family, paraffins, olefins, aromatics etc. (Pera and Knop 2012). Indicatively, the distribution of actual fuels (representative to gasoline and diesel) to chemical families is shown in Figure 1.3, while the structure of these families is shown in Figure 1.4.

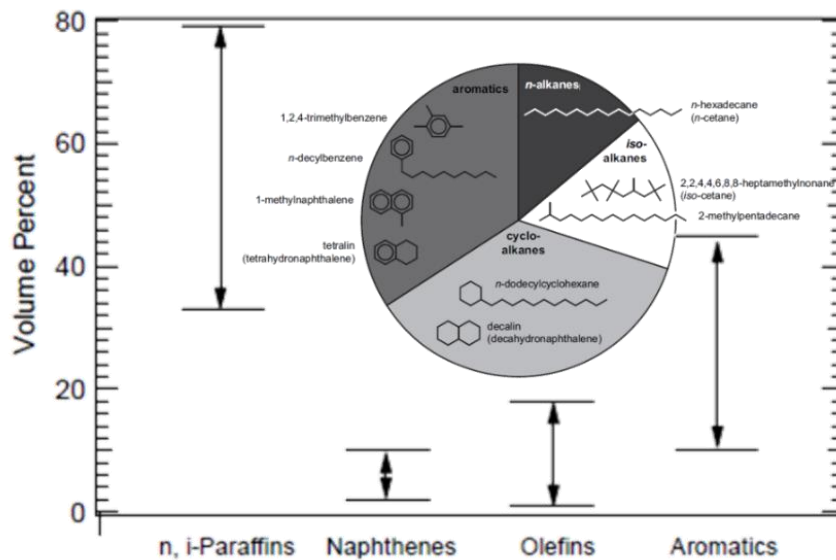


Figure 1.3. Approximate ranges of paraffins, naphthenes, aromatics and olefins in commercial U.S. gasoline, Relative amounts of various chemical classes in diesel fuel and possible compounds to represent the chemical classes in diesel surrogate fuel.

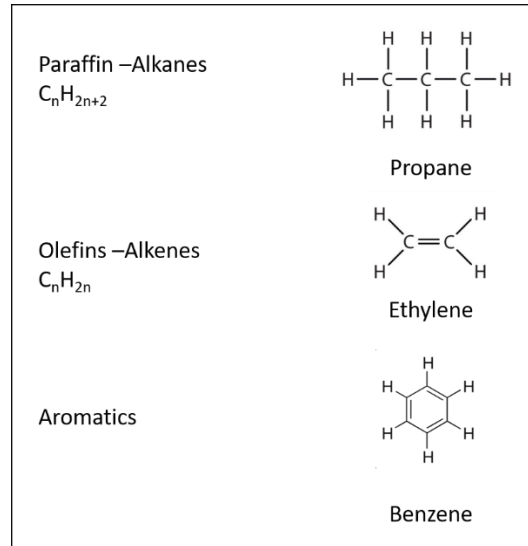


Figure 1.4 Indicative types of chemical classes

These compounds are then blended to create the fuel, which is tested against meeting the design properties. A comparison with the target fuel is carried out in experiments and alterations are held in case of large discrepancies. Surrogate fuels are very important in the combustion research because they provide standardized fuels making experiments reproducible in different locations (Pitz and Mueller 2011).

New engines require new fuel-rating criteria

For the new engine concepts, since the combustion conditions are different, the criteria for rating fuels regarding different properties need to be revisited. This is evident in the case of RON (Research Octane Number) and the MON (Motor Octane Number) values, used so far to rate engine fuels for their quality to resist ignition. The values are obtained using a Cooperative Fuel Research (CFR) engine, run at certain conditions until engine knock occurs. The two values differ by the rotations per minute applied in each test, thus RON corresponds to lower rpm and milder use of the engine, while MON corresponds to more aggressive driving. For gasoline these two experiments are repeated with the use of a blend of primary reference fuels. Primary Reference Fuels (PRF) refers to iso-octane and n-heptane, compounds which exhibit 100 and 0 octane rating values respectively and are used for benchmarking. Thus, a compound with an octane number of 90 reproduces the same knocking behavior with a blend of 90% iso-octane and 10% n-heptane. For diesel, the fuels used for reference are hexadecane (cetane) and isocetane, hence also the name cetane. The utilization of n-heptane and iso-octane as Primary Reference Fuels established them as the two main compounds used also as fuel surrogates.

Coming back to the new engine concepts that involve LTC, it is clear that the RON/MON values cannot be used as criteria for the quality of the fuels tested since they were used as metrics for combustion at different conditions. This called for the need of a new metric that could quantify the quality of a fuel to auto-ignite at the conditions of interest. In this context, the fuel's sensitivity, a value defined as the difference between the RON and the MON was found to be more descriptive of the fuels actual behavior (Mittal *et al.* 2010). The added value of this property was that it could describe the fuels performance throughout the whole temperature regime and not only in the regimes of interest for gasoline and diesel applications. In order to match this value, a chemical species from another family, e.g. toluene the simplest methylated aromatic species was also included in the blend of the surrogates, creating the so-called Toluene Reference Fuels (TRF).

Bio-fuels – Oxygenated Hydrocarbons

Aside setting new quality criteria for assessing conventional fuels in the new combustion conditions, there is also the need to understand the performance of novel fuels such as biofuels. Biofuels are solid, liquid or gaseous fuels that are produced by anaerobic digestion or by biological processes like agriculture and utilized in combustion processes and they are substitutes to fossil derived fuels.

Throughout the years, bio-source derived fuels belonging to certain chemical families have been very well studied and used in a variety of applications. Alcohols are one such case due to their oxygen content, which allows them to burn cleaner producing less hydrocarbon emissions, as well as less carbon monoxide and oxides of nitrogen (Guerrieri *et al.* 1995, Taylor *et al.* 1996, Kim and Dale 2005, Iodice *et al.* 2016). Ethanol for instance, has a hydroxyl group and an ethyl group, bonded to a carbon atom and can thus promote the combustion process when blended with gasoline. Ethanol also has a higher heat of vaporization, reducing the Temperature of combustion and also the formation of NO_x. In addition to that, the fact that they exhibit higher octane rating than commercial gasoline allows the operation of the engine at higher compression ratios achieving improved efficiency. Alcohols though do not come without challenges. Their combustion has proven to trigger the production of aldehydes (Stump *et al.* 1996) that are controlled as harmful. Other practical issues also occur regarding the use of alcohols in vehicles. Methanol for instance, when used in ICE exhibits only a small formation of polyaromatic hydrocarbons (PAH) (Guerrieri *et al.* 1995), its low density and calorific value however require

large amounts and therefore large fuel tanks (Agarwal 2007). It is also toxic and its miscibility with water creates a very significant hazard.

There is currently a large growth of biofuel consumption which is expected to continue in the future due to environmental and socioeconomic issues. Biofuels respond to the concern regarding the depletion of crude oil sources (Sheehan *et al.* 1998) given its increasing demand; they also respond to a more imperative concern in many countries for energy security given the absence of fossil fuel reserves (Agarwal 2007). Therefore there is still need for biofuel research and development to make best use of their benefits and to minimize their drawbacks.

1.3 Combustion research and the role of chemical kinetics

Contemporary combustion research includes a large spectrum of scientific areas that range from quantum chemistry calculations on engine relevant hydrocarbon species to in situ diagnostic measurements on engines, thus involving large experimental devices, as well as very demanding computational software. The joint exploitation of both numerical and experimental applications is the single way towards innovations that will enable and achieve improved performance of combustion processes. Utilization of the large amount of knowledge gained through the years of research, allowed for the further development of prediction tools that can now guide and orient future investigations assisting the old-school trial and error approach. In many cases, these tools, provide insight into certain processes without the need for the conduction of experiments that are an expensive and time consuming task.

Chemical kinetic models constitute one such predictive tool, not only utilized by academics and the industry for research and business decisions but also from governments and organizations for public policy decisions. The restriction of halogenated hydrocarbons *e.g.* ortho-dichlorobenzene (ODCB) and 1,2,4- trichlorobenzene (TCIBz) for instance, decided with the Montreal Protocol and established on fundamental knowledge of the ozone layer, was based on a kinetic modeling study by Halligudi *et al.* (2002). These models provide insight into the prevailing reaction pathways and the intermediate species formed prior reaching the end products. When coupled with computational fluid dynamics they can be a promising tool for engine optimization as they allow the exploration of fuel variability on pollutant formation in a facile scientific manner.

Numerous free radicals, isomers, and species with structural complexity are involved in an equally large amount of reactions constituting their study a very demanding task. Properties and

characteristics of the fuels, such as the heat release rate, the auto-ignition, the burning velocity etc. are strongly linked to specific elementary reactions. Therefore, in order to build a model that reproduces these general characteristics, one needs to accurately define reactions at a microscopic level. Each elementary reaction is defined by rate coefficients, which are temperature and pressure dependent. What adds to this complexity is the fact that these reactions are strongly dependent on the thermodynamic and transport (when simulating a non 0-D system) properties of the respective species that also need to be defined. The overall intricacy of a chemical model requires a great amount of computational power, thus it becomes apparent that models have grown in size, numbers of reactions and species and in parallel with the development of computers. Various solvers that deal with the calculation of the respective governing equations of each process exist today, allowing for reduced computational time. A detailed description of these equations is beyond the scope of the present Thesis and can be found in e.g. *Chemically Reacting Flow: Theory and Practice* (Kee *et al.* 2003).

1.4 Scope of the Thesis

The scope of this Thesis is to investigate the combustion of practical fuels or fuel components under conditions related to novel engine applications, including surrogates for commercial fuels and bio-fuels. Contrary to a tailor made approach of detailed chemical kinetic model development that is largely based on the tuning of rate constants for particular reactions in the context of optimizing practical fuel surrogate mechanisms, the emphasis of the present Thesis is given on the investigation and the understanding of the effect of the lower hydrocarbons chemistry (C1-C6) on the effectiveness of the overall detailed kinetic modelling approach for the investigation of the combustion in advanced engines operating under novel conditions.

The approach followed includes the comparative utilization of chemical kinetic mechanisms - including the in-house developed C₁-C₆ NTUA.HMCS mechanism, which is further developed and enhanced in the frame of this work, as well as other published mechanisms of varying size and complexity, and the critical evaluation of their performance. The evaluation of the computational work is supported by utilization of literature experimental data or own acquired data from a dedicated experimental campaign on laboratory scale fundamental devices and ideal reactors. Common sub-mechanisms for fuels and other important chemical routes are adopted and incorporated into these mechanisms. Reaction path analysis and sensitivity analysis are used as

algorithmic tools to provide insight into the combustion processes as a whole, and to identify the key species and reactions which are crucial for the different mechanism performance.

The C₁-C₆ NTUA.HMCS mechanism is further developed via the adoption of chemical kinetic models from the literature, either in their original state or after modifications and also the finalization and update of an automated mechanism generation algorithm. The effect of the base chemistry on the mechanism development process of the generator is assessed.

The fuels considered in this Thesis correspond to fuels that are currently trending in the transportation fuel palette either as surrogates or as oxygenated additives, setting the study in the overall picture of engine-related-fuel chemistry optimization. These include C₂ oxygenated additives *i.e.* acetic acid, ethanol, Acetaldehyde, C₆₋₇ straight chain alkanes and aromatics *i.e.* n-hexane, n-heptane and toluene.

Specific parts investigated and novelty

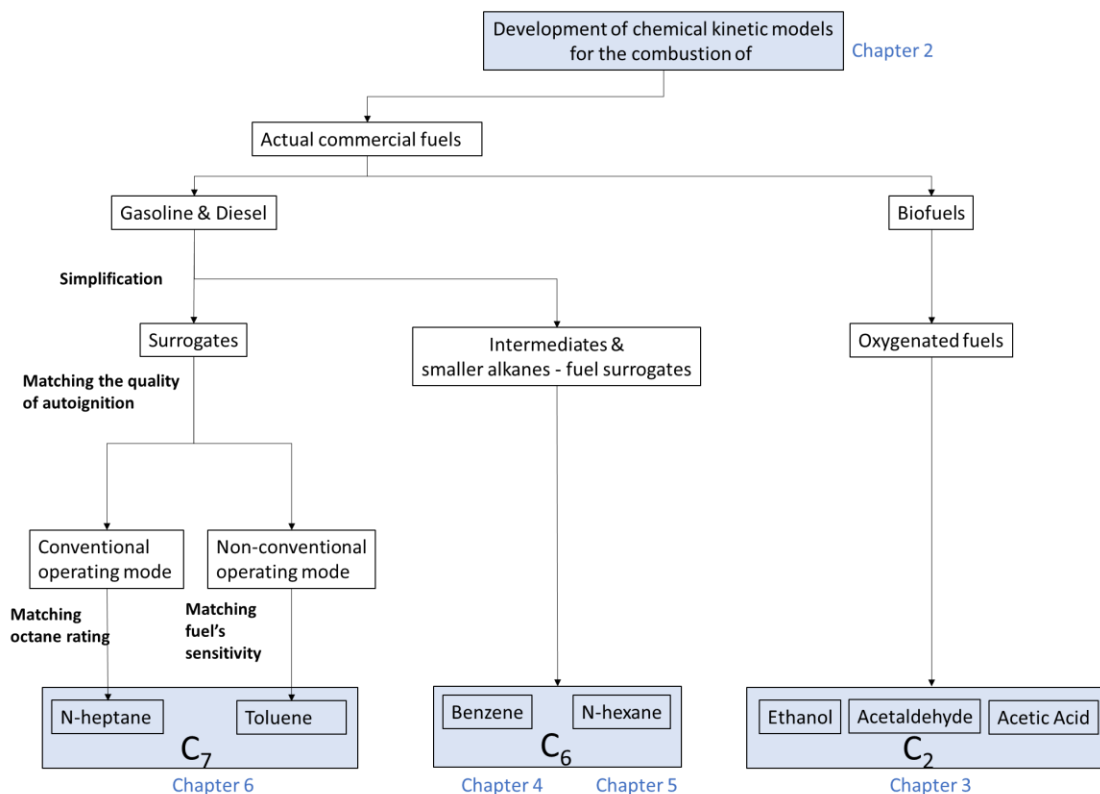
Starting with the oxidation of oxygenated hydrocarbons as fuels, two mechanisms (the C₁-C₆ NTUA.HMCS and UCL) are utilized for the study of the effect of ethanol, acetaldehyde and acetic acid as additives in rich ethylene flames, paying particular attention on the pollutant formation processes. Their ability to accurately describe the formation of aromatic species such as benzene and toluene is assessed by utilizing novel speciation measurements from 5 flames. This is the first study where C₂ oxygenates are evaluated for their ability to reduce aromatics.

As a follow, up of this study benzene oxidation chemistry of the in-house developed mechanism is being revalidated to tackle discrepancy issues. To do so, literature speciation data from various benzene flames are utilized.

The next step is to study the chemical kinetics of fuel surrogates and straight alkanes *i.e.* the kinetics of n-hexane oxidation. The respective chemistry is generated by updating and developing an automated mechanism generator algorithm that is applied on two different base mechanisms (the generator develops the n-hexane models channeling all the species to the lower hydrocarbon chemistry *i.e.* base chemistry), highlighting how C₃, C₂ and C₁ species influence the performance and the channeling of the species. Both mechanisms are validated against flame speed IDTs and speciation data from reactors. The generation of an oxidation mechanism using different base chemistries is investigated for the first time.

The study is further enhanced with the experimental investigation of a large C_7 species *i.e.* toluene. The development of novel engines that operate under the Low Temperature Combustion (LTC) approach necessitates the determination of new surrogates that will be able to emulate actual fuel behavior under these novel conditions. This introduced toluene into the surrogate palette, creating also a gap in the respective gnostic field that is related to toluene's low reactivity and sooty behavior. The uncertainties in the chemistry of this single methylated aromatic species are tackled experimentally by increasing its reactivity after mixing it with the very reactive n-heptane. The blending behavior of the two has been assessed experimentally behind reflected shock waves in a High Pressure Shock Tube (HPST) and a Rapid Compression Machine (RCM). IDT measurements of high toluene content in the low temperature regime have never been conducted before. Within the framework of this investigation a close collaboration with the National University of Galway (NUIG) and the Lawrence Livermore National Lab (LLNL) was established, achieving improvements in the respective Toluene Reference Fuel (TRF) mechanism.

A schematic that describes the hydrocarbons investigated in the present Thesis and its relation to the overall context is given in the diagram below.



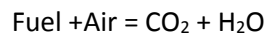
Chapter 2 – Chemical kinetic models – Development and validation

2.1 Chapter 2 Summary

The previous chapter presented the context in which this Thesis is incorporated. Chapter 2 attempts to present in a clear and simple way some basic concepts related to the task of developing chemical kinetic models, in order to explain the contribution of this Thesis to the respective field. Initially, a brief reference to the reaction rate and its origin is made. The types of chemical kinetic models, as well as the methods used to develop these are mentioned. The mechanism, whose further development and improvement is realized by the most part of the work carried out in the context of this Thesis, is presented. The modifications made to the mechanism are briefly mentioned, while reference is made to the experimental facilities and the corresponding values/properties used as validation targets for the development process. Finally, references is made to the available solvers of the equations describing the various combustion processes

2.2 Reaction rate

Although superficially the overall combustion process of a fuel can be expressed by the following sole reaction:



this does not reveal the real events of the process, since it does not provide any insight regarding the intermediate species formed, the reactions that lead to these species or the respective timescales. In order to achieve improved engine efficiency and reduced emissions, one has to obtain this knowledge and this is provided by chemical kinetic models.

Chemical kinetics is the research field that deals with chemical reactions and the rates at which these take place. Such models are utilized in a large spectrum of applications and cover therefore a very broad regime in terms of temperature, pressure, concentration etc.

If we consider the simplest reaction, in which one molecule A forms one molecule B, a uni-molecular reaction, since it involves only one reactant, then the rate constant at which A is consumed- or B is formed can be expressed as:

$$k[A] = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt}$$

Where [A] gives the ratio between the number of moles of A and the volume N_A/V . This rate is the cornerstone of the science of kinetics and can vary with temperature and pressure. Initially, the temperature dependency of the rate constant was observed by Arrhenius (1889) and expressed in the following form:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Where E_a expresses the activation energy (kJoule/mol) of the reaction, R is the universal gas constant, and A is the pre-exponential factor. This equation however, can only express reaction rates that pose a linear correlation with temperature and was therefore later modified to:

$$k = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/RT)$$

n is now used to account for the non-linearity.

These three parameters A, E_a and n are the ones that kinetic modelers need to define in order to determine the rate constant for a reaction. Detailed information on the fundamentals of chemical kinetics can be found in respective textbooks *e.g.* "The foundations of chemical kinetics" of Benson (1960) or "Chemical Kinetics and Transport" by Jordan (1979).

The number of reactions involved in a chemical process constitute the assembly of a complete chemical kinetic model a very challenging task. A modeler must define a model that captures the essential chemistry while maintaining a manageable size that enables fast simulations (*e.g.* Van de Vijver et. al 2014). In other words, although detailed models contain more information and can be denoted as more accurate, in many cases compact models are needed for simplicity and efficiency. Based on this, one can divide models into the following categories:

Detailed chemical kinetic models: The mechanism contains a large number of chemical species and reactions, spanning from short-lived radicals to slowly formed pollutants. Usually these mechanisms consist of thousands of species and reactions. A recently published model by Li *et al.* (2016) for a ternary gasoline surrogate consisting of n-heptane, iso-octane and toluene (TRF) includes 1251 species and 5705 reactions. Another well cited model by Faravelli *et al.* (2012) for the pyrolysis, oxidation and combustion of hydrocarbons including also oxygenated fuels and a model for NOx, consists of 484 species and 19341 reactions.

Skeletal mechanisms: The skeletal mechanism resembles the detailed mechanism in that it consists only of elementary steps. A skeletal mechanism is developed by applying a reduction method on a detailed mechanism. Reduction methods are approaches in which certain reactions and species are excluded from the mechanism after sensitivity-based analyses. Skeletal mechanisms can be optimized in terms of the parameters of the reaction rate constants. In a recent study by Zheng and Lv (2015) a skeletal mechanism for a TRF fuel with nitric oxide formation, consisting of 80 species and 184 reactions was built utilizing a detailed one with 536 species and 3000 reactions. Significantly shorter compared to the TRF mechanism referenced in the detailed models. This mechanism includes the reduced sub-mechanisms of toluene and those of TRFs, as well as certain reactions from the NO sub-mechanism that reflect the effect of NO on the TRF.

Reduced mechanisms: In such mechanisms species and reactions that have minor contribution to the investigated phenomena are removed, creating a skeletal mechanism. Usually, a reduced mechanism comes out from further reduction of a skeletal mechanism: the skeletal mechanism is subjected to other methods of reduction, usually time-scale related. Some of these approaches are the intrinsic low-dimensional manifolds (ILDM), the quasi-steady-state-assumption (QSSA) or the computational singular perturbation (CSP). The QSSA assumption was utilized in a study aiming at the formation of a reduced n-heptane mechanism by Hughes *et al.* (2009). The initial mechanism comprised of 810 species and 2411 reactions, the skeletal one of 218 and 810 respectively, and the reduced after QSSA of 117 and 511.

Uncertainties and the need for improvement

Although chemical kinetics have gained a lot of attention, the ongoing changes in emission regulation as well as engine development and progress, have altered the status of the available fuel palette creating a lack of knowledge and uncertainties in the respective models (Gao *et al.* 2016). Ethanol use in engines for instance has been proved to form increased formaldehyde and acetaldehyde (Poulopoulos *et al.* 2001) which are characterized/considered/proved to be carcinogenic (Feron *et al.* 1991). In the same context, embracing new operating approaches as the LTC, dictated the establishment of new benchmarking criteria, such as fuel sensitivity, able to characterize the behavior of the fuels under these new operating conditions and thus, the consideration of toluene as a primary reference fuel. Despite its role as one of the compounds used for emulating actual fuel properties, toluene's chemistry remains yet unclear.

2.3 Development of a chemical kinetic model

The process of developing a chemical kinetic model is very complicated and citing John Simmie (2003) it is a “black art”: Most of the models are developed on an ad hoc basis, rely on intuition, rules of thumb and are built on previous models. Traditionally, detailed kinetic models are developed by hand in a time consuming process where all relevant species and reactions are included into the scheme. Beginning with the simplest species and reactions and sequentially adding new ones in order of increasing complexity until every species is channeled to others and there are no dead ends. After each step, the new reactions are tested and validated by comparison against experimental data, while attention is given to avoid duplicate nomenclature, chemistry or thermodynamic parameters between reactions and species (e.g. Dooley *et al.* 2012). This type of modeling requires not only deep knowledge of the underlying chemistry but also the respective experience since it can prove to be a tedious, error-prone procedure (Gao *et al.*, 2016).

Manual Generation of mechanisms

According to Frenklach *et al.* (1992), the process of modeling involves: a) creating a model that consists of a complete set of elementary reactions, b) assigning values to the respective rate constants, c) finding literature experimental data that can be used for validation, d) utilizing numerical solvers to simulate the literature data and to highlight the most significant reactions of the model, e) finding experiments that are sensitive to a certain part of the mechanism and give the opportunity for optimization. A graphical description of the process is found in Figure 2.1.

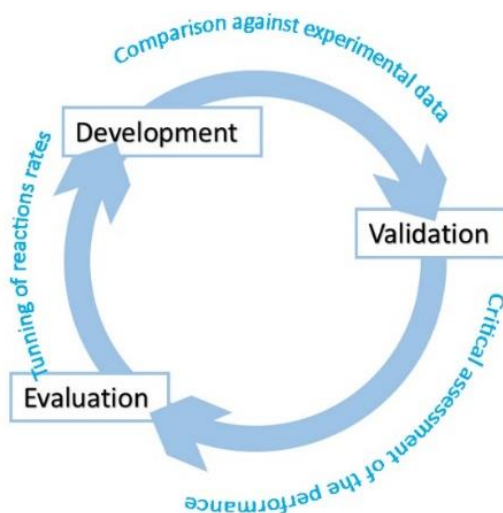


Figure 2.1: Graphical description of model development

Automated Generation of mechanisms

The modeling of an actual fuel such as gasoline, would typically require a model for a ternary surrogate fuel consisting of n-heptane, iso-octane and toluene, i.e. three large hydrocarbons containing seven and eight carbon atoms in their molecular structure. It can be assumed that building a model for these fuels from scratch would require a lot of effort since as observed by Lu *et al.* (2009) and is depicted in Figure 2.2 the number of reactions increases linearly with the number of species in the model, while the model size, increases exponentially with the number of heavy atoms in the reactant molecule.

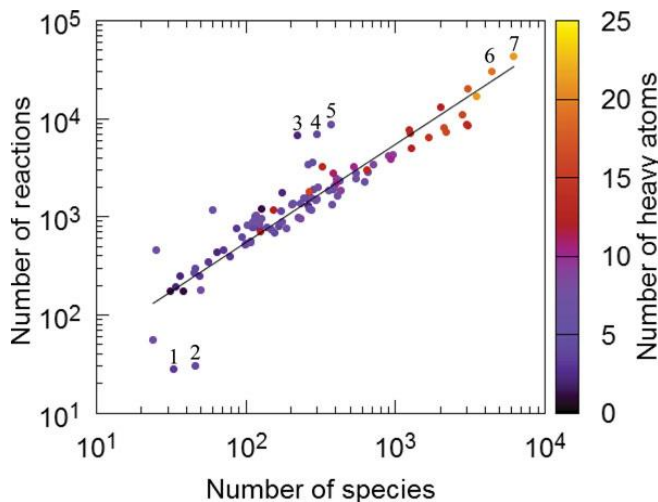


Figure 2.2: Model sizes: number of reactions as a function of the number of species for gas phase kinetic models of pyrolysis, oxidation, and combustion processes. The secondary y-axis on the right hand side is the number of heavy (non-hydrogen) atoms in the reactant molecule(s). Source: (Van de Vijver *et al.* 2014)

These large numbers make clear how difficult and time consuming the modeling process of a surrogate fuel can be. Once the basic elementary reactions are defined, the incorporation of new species demands only the definition of the primary elementary steps. This modularity is a great advantage of kinetic models.

Classification of reaction classes implemented in mechanism generators

A classification of these elementary steps has been made by Ranzi *et al.* (1995) and is given shortly here:

1. Decomposition and isomerization of alkyl radicals R^*
2. O_2 H-abstraction to form HO_2 and conjugate olefins

3. ¹Direct and reverse O₂ addition to R* to form peroxy radicals ROO*
4. Internal isomerization between ROO* and hydroperoxyalkyl radicals *QOOH
5. Decomposition of *QOOH radicals to form olefins
6. Decomposition of *QOOH radicals to form HO₂* and conjugate olefins
7. Decomposition of *QOOH radicals to form heterocomponents and OH*
8. Direct and reverse O₂ addition on *QOOH to form hydroperoxyalkyl peroxy radicals *OOQOOH
9. Decomposition of *OOQOOH radicals to form keto-hydroperoxides

Another similar classification of reactions is given in Figure 2.3, as reported by Battin-Leclerc et al. (2000).

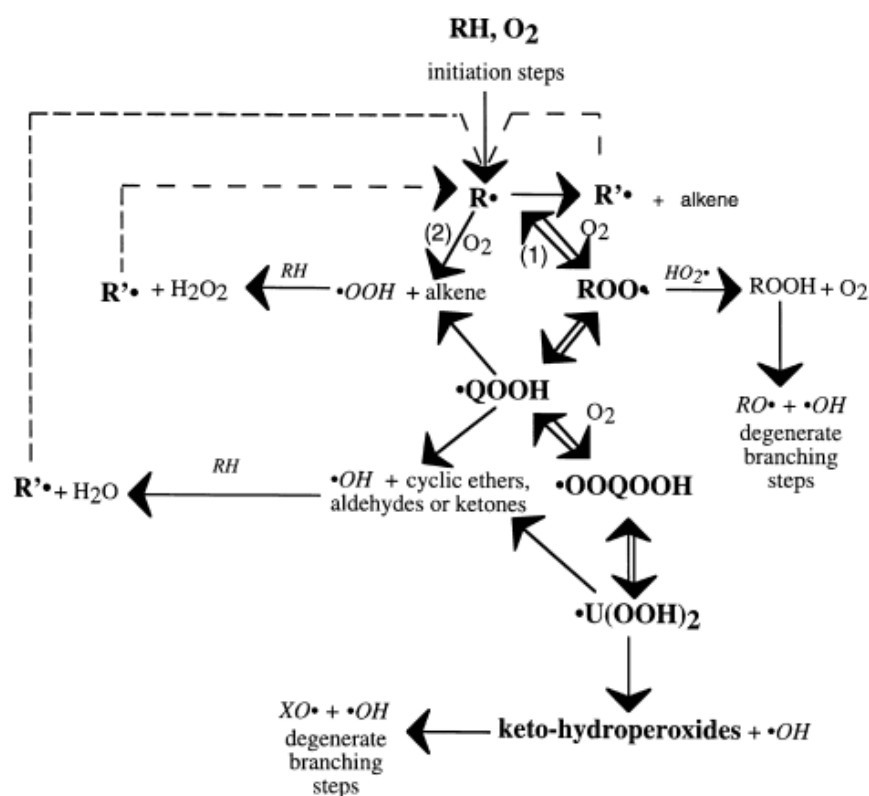


Figure 2.3 Simplified scheme for the primary mechanism oxidation of alkanes (Battin-Leclerc et al. (2000))

Taking advantage of the previous classifications of model development, as well as the raise in computational power, the opportunity is given to create simplified numerically assisted approaches that accelerate the process of modelling i.e. automated reaction generators. Such

¹ Reaction class 3 is the main difference between low and high temperature kinetics, while the reduced formation of peroxy radicals (ROO*) is the main reason for the Negative Temperature Coefficient (NTC) behavior of alkanes. NTC is called the decrease of the overall reaction rate with increasing temperature, it is typical of alkanes and can be observed in the respective Ignition Delay Time (IDT) data plots.

algorithms have been developed and published by many authors. Some well cited relevant works are listed in table 2.1.

Table 2.1 List of available mechanism generators

Name	Year	Developer	Reference
RAIN	1987-1991	Technische Universität München	Bauer and Fontain 1987, Fontain and Reitsam 1991
KING	1992	University of Calabria	Di Maio and Lignola 1992
NETGEN	1994	University of Delaware	Broadbelt <i>et al.</i> 1994
MAMOX	1994-2001	Politecnico di Milano	Ranzi <i>et al.</i> 1994, 2001
REACTION	1995-2004	Johannes Kepler University	Blurock 1995, 2004a,b
CASB	1997	Mari State University	Porollo <i>et al.</i> 1997
RMG	1997-2013	MIT	Susnow <i>et al.</i> 1997, Green <i>et al.</i> 2001, 2013
EXGAS	2000	University of Nancy	Warth <i>et al.</i> 2000, Battin-Leclerc <i>et al.</i> 2000
MECHGEN	2002	Hungarian Academy of Sciences	Nemeth <i>et al.</i> 2002
COGMEN	2003	University of Utah	Ratkiewicz and Truong 2003
CNRS/Genesys	2012	Ghent University	Vandewiele <i>et al.</i> 2012
RING	2012	University of Minnesota	Rangarajan <i>et al.</i> 2012
KUCRS	2012	University of Tokyo	Miyoshi 2012
RNG	2013	Institute of Chemical Technology, Prague	Karaba <i>et al.</i> 2013

A comprehensive general description that is followed by most of these generators in four steps is given by Tomlin *et al.* (1997):

1. The molecular structure of each species should be stored in a clear and unambiguous way allowing the generator to manipulate these species in reactions. This interpretation of the species must ensure uniqueness so that reactions will not be erroneously repeated.
2. The algorithm receives as input only one or two chemical species and must be encoded with expert chemical knowledge that will include all the possible combinations of reactions between the initial and the intermediate reacting species involved. Reactions should not be repeated.
3. The estimation of kinetic and thermodynamic parameters either from a database or with an appropriate method. The coefficients of some of the involved reactions might be known from previous work and stored in a database. However, it is very likely that reaction parameters will need to be defined by empirical prediction rules and by analogy with other similar hydrocarbons of different size. In the same way, thermodynamic properties will either be

taken from a database or need to be calculated based on the molecular structure and respective methods, such as the Benson's additivity method.

4. After the involved reactions have been defined by the generator, they have to be limited to ones that are important. Thus, a certain metric is needed to define which of these reactions will be excluded.

The above steps are carried out iteratively until the initial species are channeled through to the final products. These algorithms can be used to accurately generate models, they should not however be treated as black boxes that can deliver with just the hit of a button (Van de Vijver *et al.* 2014). To use these algorithms one must be familiar with the underlying chemistry as well as to be able to accurately feed into the algorithm the structure of the species and define the termination criteria that restrict the size of the mechanism.

2.4 Description of the model improved and validated in the current Thesis

The majority of the modeling work in the present Thesis, aims at further enhancing the in house developed C₁-C₆.NTUA.HMCS kinetic model towards currently trending hydrocarbon fuels and to validate it against various experimental data from lab-scale configurations (Vourliotakis 2012).

The in-house developed mechanism (the C₁-C₆.NTUA.HMCS mechanism) for the combustion of small and medium-sized hydrocarbons (up to and including C₆ species), has been used as a starting point. The mechanism has been extensively validated against experimental speciation data from counterflow and premixed flames, laminar flame speeds, shock tubes, ignition delay times, as well as from perfectly stirred and plug flow reactors, all under a wide range of temperatures, pressures, and stoichiometries and for a variety of C₁-C₆ fuels; the mechanism has been shown to accurately reproduce methane-rich oxidation (Vourliotakis *et al.* 2008), and pyrolysis (Keramiotis *et al.* 2012) methane, biogas, methanol, and ethanol reforming (Vourliotakis *et al.* 2009), premixed flames of CH₄, C₂H₂, C₂H₄ (Gazi *et al.* 2013), premixed flames of C₁-C₂ oxygenated species (aldehydes and alcohols: CH₂O, CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃CHO) (Vourliotakis *et al.* 2015), as well as benzene combustion in premixed flames and ideal reactors (Vourliotakis *et al.* 2011). The C₁-C₆.NTUA.HMCS mechanism consists of 145 species and 764 reversible elementary reactions and can be found in its previous version before this Thesis, as a supplementary material in the publication of Vourliotakis *et al.* (2015).

In the framework of the current Thesis the chemistry of selected hydrocarbons was further validated and reassessed. The overall aim of the Thesis was to adjust the model to the new operating conditions dictated by new engines and novel fuels. This included the investigation of oxygenated hydrocarbons such as ethanol (C_2H_5OH), acetaldehyde (CH_3CHO) and acetic acid (CH_3COOH), species that can be denoted as bio-fuels or intermediates and products of bio-fuel combustion. Furthermore, the modified operational regimes alter the chemical pathways of pollutants and intermediates and these need to be revisited. In this regard the chemistry of benzene (C_6H_6), known as a very significant soot precursor, was thoroughly investigated. These modifications, updates and enhancements included the utilization of reaction rates from the literature, chosen after respective sensitivity analyses etc. Concluding the work related to the C_1 - C_6 mechanism, a reaction mechanism for a medium chain-alkane *i.e.* n-hexane was developed, in the framework of expanding the model towards surrogates and primary reference fuels, making use of a reaction mechanism generator. The resulting model was compared to experimental data from the literature.

Parts of the mechanism that have been investigated within the present Thesis

The utilization of ethanol has proven to be beneficial for use in ICE due to its soot and emissions reduction potential (Sarathy *et al.* 2014). Previous studies have shown that ethanol-blended gasoline leads to improved engine performance while reducing emissions of CO and unburned hydrocarbons (Agarwal 2007). This is justified by the higher oxygen content due to the Hydroxyl group presence. In Diesel engines the addition of ethanol leads to reduced PM emissions whereas NO_x emissions appeared to increase (Giakoumis *et al.* 2013). Despite the beneficial properties of ethanol, one of its known products are aldehydes (Stump *et al.* 1996), recognized as harmful to human health. Additional investigations on engine operation have proved that a significant amount of the exhaust gases are acids, mainly acetic acid (Zervas *et al.* 2001). Chapter 3 of the current Thesis investigated these three oxygenated species as dopants in low pressure premixed rich ethylene flames. Emphasis is given on the paths that govern the formation of intermediate species such as ketene (CH_2CO) that lead to heavier cyclic hydrocarbons such as benzene.

Aromatics and polycyclic aromatics (PAH) are found as intermediates and products in combustion processes. They are also identified as precursors to the formation of soot (Narayanaswamy *et al.* 2010, Wang *et al.* 2011, Ji *et al.* 2012). In addition to that, aromatics are found in significant amounts in commercial fuels like gasoline, diesel etc. The simplest species of these aromatics,

benzene is very often used as a representative of its chemical family. In depth knowledge of its kinetics provides a solid ground for the further modeling and prediction of heavier aromatic species. Chapter 4 of this work utilizes a wide range of literature experimental data on the oxidation of benzene in order to elucidate the paths that lead to its consumption and the further buildup of heavier species. The impact of stoichiometry on the formation of important benzene products such as the phenyl radical (C_6H_5), the phenoxy radical (C_6H_5O) and phenol (C_6H_5OH) is investigated.

While a lot of attention has been given to smaller important intermediate hydrocarbons as well as larger hydrocarbons that are considered to be fuel representatives, a few studies have focused on medium size compounds (Simmie 2003). N-hexane for instance, has been used in some studies as aviation fuel surrogate due to its high vapor pressure and if not for a late study on its isomers by Zhang *et al.* (2015) the next work investigating its oxidation would date back to 1995 by Curran *et al.* (1995). Despite the lack of relative studies, enough experimental data exist in the literature to allow for the validation of a new model. In Chapter 5 of the present Thesis these data are utilized in order to validate two newly generated n-hexane models using different initial kinetic mechanisms as base mechanism. Both resulting schemes reproduce really well the experiments from the literature. Focus of the study is to highlight the importance of the base chemistry on the performance of these generated mechanisms.

2.5 Experimental devices - Utilization and acquirement of experimental data for validation

Chemical kinetic models are developed and used to simulate combustion processes giving an accurate prediction of the event. This saves not only time but also resources. The development of an accurate model includes also its validation against real measurements taken in laboratory scale fundamental devices. A variety of these devices have been developed in order to isolate and measure certain properties without the complexity of a real life combustion application process. A list with the experimental data utilized within the present Thesis and the respective devices can be found in Table 2.2. Similarly, several types of burner configurations exist emulating combustion properties of real applications such as engines, combustors or turbines, allowing researchers to sample the exhaust gases and monitor their composition.

Table 2.2: List of experimental configurations and respective quantities utilized as validation targets in the current Thesis

Configuration	Quantities
Explosion bomb	Laminar Flame Speed – Burning Velocity
Shock Tube Rapid Compression Machine	Ignition Delay Time, Speciation Data, Elementary Reaction Kinetics
Jet (Perfectly) Stirred Reactor	Speciation Data
Plug Flow Reactor (Laminar/Turbulent)	Speciation Data, Elementary Reaction Kinetics
Low pressure combustion chamber	Speciation Data

Among these devices, Shock Tubes (ST) and Rapid Compression Machines (RCM) are used in order to quantify the propensity of a fuel to ignite. In other words, they are used to measure the Ignition Delay Time (IDT) of a fuel. A full description of their operation is given in chapter 6. These devices are used in the framework of the present Thesis to elucidate the combustion kinetics of toluene and n-heptane.

Toluene the simplest methylated aromatic is blended with n-heptane as a state of the art fuel surrogate that can match the fuel's sensitivity (see paragraph 1.2) and thus emulate its behavior at low temperatures. To tackle toluene's low reactivity, n-heptane a well-studied and very reactive fuel has been blended as a radical initiator in order to promote reactivity. This allowed the measurement of novel ignition delay time (IDT) data of TRF at low temperatures and high concentrations of toluene. The data measurements were completed in the National University of Galway utilizing the High Pressure Shock Tube (HPST) and the Rapid Compression Machine (RCM). The two complement each other; the HPST is used for high temperature measurements and can measure times lower than 10ms, while the RCM for lower temperature measurements and can measure times longer than 3ms. The study includes measurements at varying pressures, equivalences ratios, as well as mixture composition. In the framework of the study the widely known n-heptane model of NUI Galway and the toluene model of the Lawrence Livermore National Lab are further developed and validated.

2.6 Computational tools – Available algorithms for computations

Indicative mechanism sizes have been mentioned in section 2.1. The amount of species and reactions requires a solver that will be able to run the mechanism for the purposes of each application. A number of such algorithms are available: Flamemaster (Pitsch 2017), OpenSMOKE

(Cuoci *et al.* 2015), Cantera (Goodwin *et al.* 2003), CHEMKIN (2013), LOGEresearch (2015, 2017) etc. CHEMKIN and LOGEresearch are used within the framework of this Thesis.

Table 2.2 listed several laboratory experimental configurations that are commonly used to provide information about important combustion parameters. These configurations may differ (in geometry, dimensions etc.) from one laboratory to another and can be operated under a wide variety of initial conditions such as temperature, pressure, equivalence ratio. The solvers used in order to reproduce these experiments as simulations need to take these parameters (device characteristics, conditions etc.) into consideration, to create the respective environment and solve the continuity equation and the energy and species conservation equations.

Computations, including sensitivity and reaction path analysis, in chapter 3, 4 and 6 have been performed using the CHEMKIN (2013). A comprehensive description about the methodology followed by using CHEMKIN in order to solve each environment has been given in (Vourliotakis, 2012). Computations in chapter 5 have been performed using LOGEresearch (2017).

Chapter 3 –C₂ oxygenated species as additives in ethylene flames

3.1 Chapter 3 Summary

The present chapter investigates the chemical kinetics of three oxygenated species of different fuel classes, *i.e.* alcohols, aldehydes and acids. The incorporation of a sub-mechanism for acetic acid into the C₁-C₆.NTUA.HMCS and additional modifications to the lower part of the chemistry are described. An additional literature model that has been previously validated against C₂ oxygenated species is also utilized in order to investigate the effect of lower hydrocarbon chemistry on mechanism performance. The two models are compared in terms of their ability to capture the benzene formation chemistry.

For this purpose, novel experimental data from low pressure rich ethylene flames are utilized. In particular, speciation measurements from five rich ethylene flames, three of which doped with ethanol, acetaldehyde and acetic acid respectively are utilized. The C/O ratio of the three oxygenated flames and the one neat ethylene flame is held constant to make the flames comparable, since they have different oxygen content. The other flame is used for benchmarking reasons and only few of the respective measurements are shown in the Thesis. Reaction path analysis and sensitivity analysis is carried out highlighting the parts of the chemistry responsible for intermediate species formation and allowing for the reassessment of the mechanism. Comparison of the concentrations of species between flames shows an increased formation of benzene in the acetic acid flame in reference to the neat ethylene flame, while the other two oxygenates pose reduced formation. The C₁-C₆.NTUA.HMCS fails to capture this trend, a finding that is attributed to the ketene sub-mechanism largely involved in acetic acid consumption. The respective part in the C₁-C₆.NTUA.HMCS fails to channel the C₂ species accordingly, thus the overall C₂ production is higher than the respective consumption, leading to higher hydrocarbons.

3.2 Background

Small oxygenated hydrocarbons are increasingly used as fuels or fuel additives in the transportation sector. As reported by Suarez-Bertoa *et al.* (2017) and Battin-Leclerc *et al.* (2011), ethanol is the major biofuel used in spark-ignition (SI) engines in the EU while fuel-flexible vehicles can operate on gasoline-ethanol blends with up to 85% ethanol content. Ethanol exhibits a high

octane number, allowing operation of SI engines at higher compression ratios and prohibit engine knock. It is particularly attractive as an alternative fuel due to its emissions reduction potential. Sarathy *et al.* (2014) and Agarwal (2007) have demonstrated that ethanol-blended gasoline leads to improved engine performance while reducing CO and unburned hydrocarbons emissions; this is a result of hydroxyl group presence. Similarly, Giakoumis *et al.* (2013) and Rakopoulos *et al.* (2010) reported that the addition of ethanol, as well as higher alcohols, in diesel engines leads to reduced PM emissions whereas NO_x emissions appeared to increase slightly. Naturally, formaldehyde and acetaldehyde emissions increase substantially. Nonetheless, the addition of alcohols in commercial fuels also poses several drawbacks, primarily associated with engine cold start due to the higher heat of vaporization (e.g. Gautam and Martin 2000).

Along with the investigation of ethanol, attention should be given also to acetaldehyde and acetic acid. The first is a crucial intermediate of both ethanol and conventional fuels in engine operation under lean conditions and a recognized toxic pollutant. Acids on the other hand, can be found in the exhaust gases of engines up to 25% according to Zervas *et al.* (2001, 2004) with acetic and propionic acid having the highest concentration.

The potential use of liquid biofuels (neat or blended with conventional fuels) in combustion devices requires a thorough understanding of their fundamental combustion properties. The increased oxygen content and lower energy density can result in overall leaner combustion compared with conventional hydrocarbon fuels under similar conditions and will also seriously affect their emission characteristics: soot and PM reductions are expected, coupled with possible increases in oxygenated intermediates and NO_x. An accurate quantification, both experimental and numerical, of the combustion chemistry can only be performed in well-controlled fundamental experimental configurations that closely resemble the operating conditions of practical combustion devices without complications from, for example, complex turbulence–chemistry interactions. Such configurations include shock tubes and rapid compression machines for ignition time delay measurements, combustion bombs and opposed-flow diffusion flames for laminar flame speed determinations, and jet-stirred and flow reactors and premixed flames for species measurements. Laminar premixed flames are particularly valuable since they closely resemble the flow–chemistry interactions characterizing practical combustion devices.

There is a vast literature on the combustion chemistry of small oxygenated hydrocarbons, particularly ethanol. A good overview of alcohol combustion was given by Sarathy *et al.* (2014).

Acetaldehyde has been less studied in fundamental devices with the Ignition Delay Time study of Mevel *et al.* (2018) and the laminar burning velocities study of Christensen *et al.* (2015) being the most recent ones. There is also a growing body of literature on acetic acid combustion chemistry including data obtained in shock tubes (Mackie and Doolan (1984), Elwardany *et al.* (2015), plug flow reactors (Salooja (1966), and premixed laminar flames (Christensen and Konnov (2016), Leplat and Vandooren (2012)).

There is significantly more limited research on the oxidation of oxygenated blends with conventional hydrocarbons. Blends with ethylene are particularly attractive since ethylene is a key intermediate in hydrocarbon oxidation as well as a very reactive fuel with a high PAH and soot precursor tendency (Frenklach 2002). Ethanol addition to ethylene flames has been recently studied in detail by Gerasimov *et al.* (2012a, b) and Yakimov *et al.* (2012). Yakimov *et al.* (2012) measured product species in a premixed laminar ethylene flame at low pressure, also accounting for the addition of ethanol. Results showed a reduction of both major soot precursors, such as C_3H_3 and C_6H_6 , as well as other intermediate species. Further studies have been focusing on the addition of alcohols like ethanol and methanol, in low pressure, laminar premixed flames of higher hydrocarbons, such as n-heptane/toluene mixtures measured by Xu *et al.* (2013). The results showed minor changes on fuel consumption pathways, but significantly reduced the formation of intermediate aromatic hydrocarbons, thus lowering soot emissions. However, there are no detailed studies on the addition of other oxygenated molecules, such as aldehydes and acids, in hydrocarbon flames.

3.3 Experimental setup

The experiments utilized as validation targets within the present chapter have been conducted by Leplat (2011) in the facilities of the Université Catholique de Louvain (UCL). Detailed description of the experimental setup is given by Detilleux *et al.* (2009, 2011) and only a brief description is provided herein. The experimental setup consists of a gas chromatographer (GC) coupled to a combustion chamber (see Figure 3.1). A cooled brass, sintered plate, flat flame burner of 8 cm diameter lies in the low pressure combustion chamber. Flames A and B were stabilized at 50 mbar whereas measurements in Flame C were made at 75 mbar. This was due to the fact that the latter flame was stabilized too far from the burner at 50 mbar and subsequently had a tendency to blow off. Simulations at 50 mbar for the respective flame showed only small changes in the species profiles of interest. The change in the pressure led mostly to a shifting of the species profiles

further from the burner exit. A conical quartz probe allowed sampling from the flame. The sampling position was controlled by moving the burner, thus altering the distance between the burner and the sampling probe.

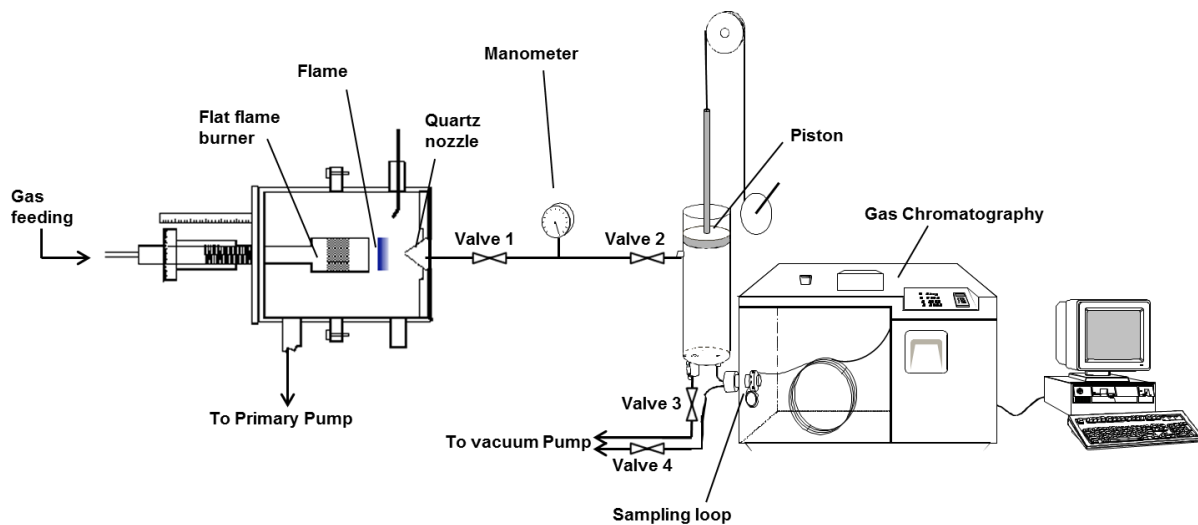


Figure 3.1 Experimental setup of low pressure flat flame burner (Leplat 2011)

An accurately controlled amount of the sampled gases was trapped in a cylinder before being compressed by a piston. The compressed gases were introduced into the GC, where separation was achieved by using a Molsieve 5A (H_2 , O_2 and CO) and a PORAPLOT Q (other hydrocarbons) column provided by Varian Inc. The detection and subsequent quantification was achieved by both a Thermal Conductivity Detector (TCD) and a Flame Ionization Detector (FID), previously calibrated by the procedure described in an earlier work (Detilleux *et al.* 2009). Flame temperatures were measured using Pt/PtRh10% coated thermocouples of 0.1 mm diameter, placed in front of the sampling probe, at a distance of 0.3-0.5 mm. Temperature measurements were corrected for radiation losses by the electrical compensation method. The standard deviation of temperature measurements is estimated to be ± 50 K. The temperature measurements were utilized in order to perform the numerical computations, so that the heat losses to the burner are explicitly taken into account. Moreover, any uncertainties regarding transport properties and thermal conductivity are eliminated. The experimental temperature profiles for the three oxygenated flames are shown in Figure 3.2. The measured maximum temperatures are between 1750 and 1800 K in all investigated flames, however differences up to 300 K can be found in the reaction zone, with Flame A featuring the highest value.

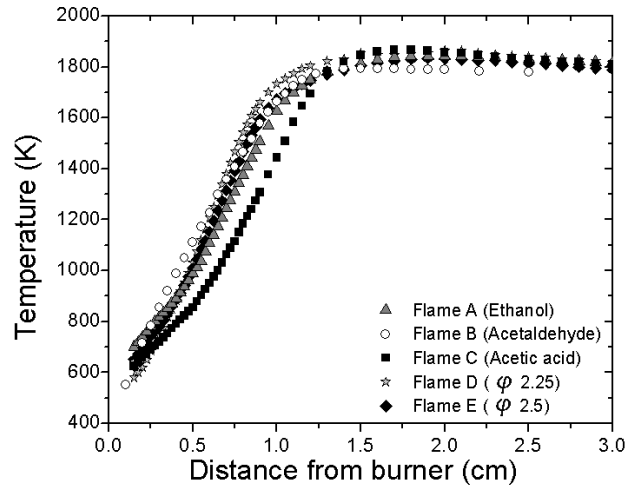


Figure 3.2 Measured temperature profiles for all flames measured in the present work.

The composition of the investigated flames is listed in Table 3.1. In all oxygenated flames, the initial ethylene, as well as the initial oxygenated additive molar concentration, have been held constant at a value of 0.25 and 0.08 respectively. The oxygen content is held constant in the acetaldehyde and the ethanol flame but is decreased in the acetic acid flame in order to maintain the C/O ratio constant, based on the findings of Dias and Vandooren (2011) previous studies that showed a linear correlation between the C/O ratio and the formation of intermediate hydrocarbon species and soot precursors such as benzene, toluene etc. In particular, it was shown that hydrocarbon quantities in rich flames are mainly governed by the C/O ratio instead of the equivalence ratio when oxygenated additives are doped into the fuel mixture. Apparently, the diluent (Ar) content rises for balance. Concentration profiles for the following species have been measured for all three flames: H₂ (molecular hydrogen), O₂ (molecular oxygen), CO (carbon monoxide), CO₂ (carbon dioxide), H₂O (water), C₂H₂+C₂H₄ (acetylene + ethylene), CH₄ (methane), C₂H₆ (ethane), C₃H₆ (propene), C₃H₈, CH₂CCH₂ (allene), CHCCH₃ (propyne), CH₃CHO (acetaldehyde), CH₃COOH (acetic acid), C₂H₅OH (ethanol), C₄H₄ (vinylacetylene), C₄H₆, C₄H₂, C₅H₆ (cyclopentadiene), C₆H₆ (benzene), C₇H₈ (toluene).

Table 3.1 Detailed conditions of investigated flames

Flame	Mole fraction						Mass flow rate (g/cm ² s)	C/O	φ	Pressure (mbar)
	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CHO	CH ₃ COOH	O ₂	Ar				
A	0.25	0.08	-	-	0.40	0.27	2.835 10 ⁻³	0.75	2.475	50
B	0.25	-	0.08	-	0.40	0.27	2.822 10 ⁻³	0.75	2.375	50
C	0.25	-	-	0.08	0.36	0.31	2.954 10 ⁻³	0.75	2.527	75
D	0.30	-	-	-	0.40	0.30	2.746 10 ⁻³	0.75	2.250	50
E	0.33	-	-	-	0.40	0.27	2.716 10 ⁻³	0.82	2.475	50

3.4 Numerical approach

Studies on acetic acid are scarce in the literature and only a few models exist, the latest of which is the one of Christensen and Konnov (2016) validated against laminar burning velocities. The sub-model incorporated into the C₁-C₆.NTUA.HMCS mechanism has been developed by Leplat *et al.* (2012).

All computations have been performed using CHEMKIN. The experimentally determined temperature profiles have been imposed to calculations, so that the heat losses to the burner are explicitly taken into account. The multi-component diffusion model was mostly used, and grid adaptation parameters have been chosen so as to ensure high grid resolution and grid-independent solutions.

Reaction path analysis was extensively utilized in order to scrutinize the controlling elementary steps and the combustion pathways of the three oxygenated additives among ethylene. Deviations from neat ethylene oxidation and additional activated reaction paths are located, discussed and reassessed. Parts of the mechanism are identified for further improvement, based on critical evaluation of the experimental data and the available specific rate constants.

3.5 Modifications to the mechanism - Acetic acid sub-model description

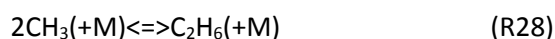
The acetic acid sub-mechanism incorporated to the NTUA mechanism was developed by Leplat and Vandooren (2012). The authors were the first after a number of studies, to investigate acetic acid consumption routes as a fuel. Their study was based on previous investigations by Zervas *et al.* (2001) Battin-Leclerc *et al.* (2007) and Gasnot *et al.* (2005). The first of these studies investigated the formation of acids in flames with propane iso-octane and toluene/iso-octane mixtures as fuels. Zervas *et al.* (2001) identified the addition of hydroxyl (OH) to species containing the carbonyl functional group, of atomic oxygen (O) to species containing the alcohol group and of Hydrogen atom (H) to CH₃COO as the main paths leading to the formation of acetic acid. This study was the initiating point for Battin-Leclerc *et al.* (2007) who used the propane flame measurements in order to elaborate a mechanism both for the formation and the consumption of acetic acid. The modeling results however, failed to capture the values measured by Zervas *et al.* (2005). Following Gasnot *et al.* (2005) suggested that H abstraction reactions from the methyl group as well as thermal decomposition reactions were the dominant routes of acetic acid consumption. Leplat and Vandooren (2012) utilized the paths mentioned by the previous studies

and validated them against novel experimental data from low pressure flames, finally developing the model that is listed in Table 3.2.

Table 3.2 Acetic acid Mechanism incorporated in the C₁-C₆.NTUA.HMCS mechanism-developed by Leplat and Vandooren (2012) (Units are cm³, s, J/mole)

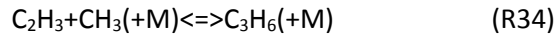
Reactions	A	n	Ea	Reference
CH ₃ CO + OH = CH ₃ COOH	1E+14	0	0.00E+00	Gasnot <i>et al.</i> (2005)
CH ₃ COOH = CH ₄ + CO ₂	7.08E+13	0	3.12E+05	Gasnot <i>et al.</i> (2005)
CH ₃ COOH = CH ₂ CO + H ₂ O	4.47E+14	0	3.34E+05	Gasnot <i>et al.</i> (2005)
CH ₃ CO ₂ + M = CH ₃ + CO ₂ + M	8.70E+15	0	6.02E+04	Gasnot <i>et al.</i> (2005)
CH ₃ COOH + H = CH ₂ COOH + H ₂	8.40E+07	2	3.22E+04	Gasnot <i>et al.</i> (2005)
CH ₃ COOH + O = CH ₂ COOH + OH	5.01E+13	0	3.29E+04	Gasnot <i>et al.</i> (2005)
CH ₃ COOH + OH = CH ₂ COOH + H ₂ O	1.29E+10	1.1	7.59E+03	Leplat and Vandooren (2012)
CH ₃ COOH + HO ₂ = CH ₂ COOH + H ₂ O ₂	5.61E+12	0	8.13E+04	Leplat and Vandooren (2012)
CH ₃ COOH + CH ₃ = CH ₂ COOH + CH ₄	6.60E+11	0	1.16E+04	Leplat and Vandooren (2012)
CH ₃ COOH + O ₂ = CH ₂ COOH + HO ₂	1.26E+13	0	2.05E+05	Leplat and Vandooren (2012)
CH ₂ COOH = CH ₂ CO + OH	4.00E+13	0	1.22E+05	Battin-Leclerc <i>et al.</i> (2007)
CH ₃ COOH + OH = CH ₃ CO ₂ + H ₂ O	2.40E+11	0	-1.67E+03	Battin-Leclerc <i>et al.</i> (2007)
CH ₃ COOH + H = CH ₃ CO ₂ + H ₂	5.55E-23	0.6	-1.87E+04	Battin-Leclerc <i>et al.</i> (2007)
CH ₃ COOH + O = CH ₃ CO ₂ + OH	1.46E-03	4.7	7.23E+03	Battin-Leclerc <i>et al.</i> (2007)
CH ₃ COOH + CH ₃ = CH ₃ CO ₂ + CH ₄	6.11E+00	3.5	3.23E+04	Leplat and Vandooren (2012)
CH ₃ COOH + HO ₂ = CH ₃ CO ₂ + H ₂ O ₂	2.50E+12	0	1.0E+05	Battin-Leclerc <i>et al.</i> (2007)

Along with the reactions listed in Table 3.2 certain modifications to existing rates in the mechanism were made in the context of this Thesis in order to optimize its performance. These modifications resulted after sensitivity and reaction path analyses for relative species formation. Initially, the rate coefficients for the third body efficiency reaction of methyl radical recombination (R28), leading to ethane were updated to the ones reported by Wang *et al.* (2003) in their methyl-methyl recombination investigation.

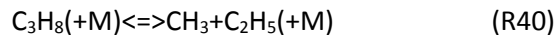


The adopted reaction rate accelerates the respective path to C₂H₆ throughout the whole temperature regime, with a more pronounced effect in the regime between 300 and 800K. The reaction of methyl radical with vinyl radical forming propene (R34) was also updated to the one reported by Laskin *et al.* (2000) in their flow reactor study of 1,3-Butadiene oxidation. The initial

path was in the reverse direction while the updated rate inhibits the formation of C₃H₆ causing a small drop in the respective profiles.



Finally, the reaction rate for propane unimolecular decomposition (R40) yielding methyl and ethyne was updated with the one proposed by Oeschlaeger *et al.* (2005) in their shock tube study. The updated rate accelerates the formation of propane yielding better agreement with the measured profile.

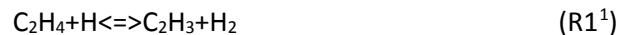


3.6 Model performance

3.6.1 Primary fuel destruction paths and major products

The oxidation pathways of ethylene have already been studied, in numerous previous works, e.g. Dias *et al.* (2011), Bhargava *et al.* (1988), Lindstedt and Skevis (2000), Xu and Konnov (2012) and will therefore, not be discussed in full detail here. The species C₂H₂ and C₂H₄ co-eluted and a chromatographic separation was inadequate to quantify these separately. Since there are no direct C₂H₄ measurements in the present dataset, Figure 3.3 presents a comparison between computed and measured fuel decay profiles of a previously published rich ethylene flame by Dias *et al.* (2011), where good agreement is achieved.

In all flames, ethylene is mainly consumed (75% of total ethylene destruction) to the vinyl radical by hydrogen abstraction (reactions R1 and R2 at a relative ratio 3:2). A small amount of fuel is converted to the oxygenated 2-oxoethyl (CH₂CHO) via reaction R3.



¹ Note: The reaction rates and the respective numbers mentioned in each chapter do not correspond to the numbering of the mechanism, they are only used for reference issues within each chapter. The numbering changes from chapter to chapter.

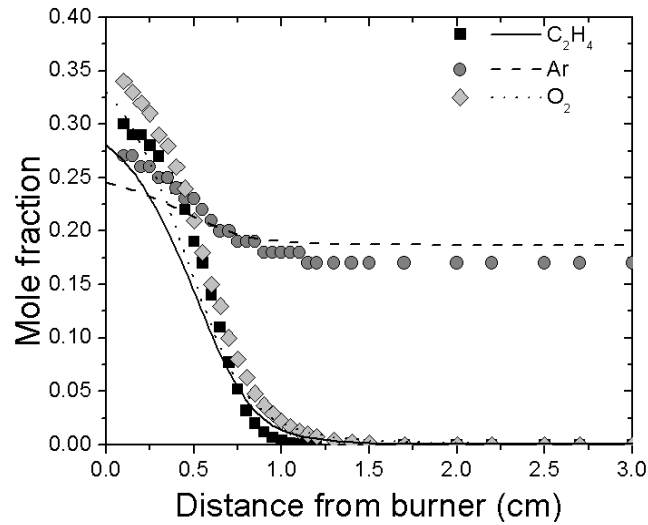


Figure 3.3 Comparison between experimental data (Symbols) and computational results (lines) for the reactant species in the rich C_2H_4 flame of Dias et al. (2011)

The C_1 - C_6 .HMCS.NTUA mechanism is shown to accurately reproduce major species profiles across the flame domain, as it is depicted in Figure 3.4- Figure 3.6 for Flames A, B, C and D respectively.

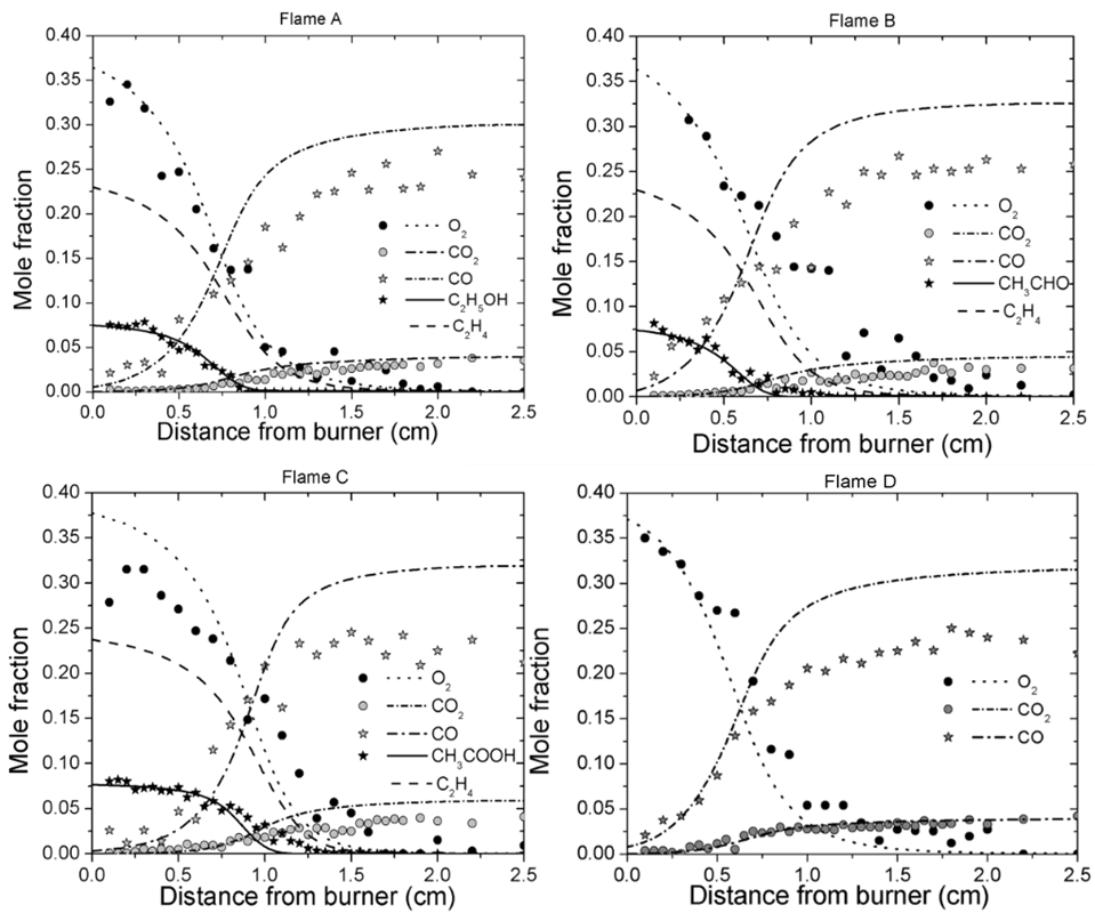
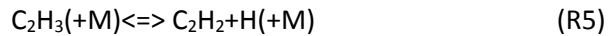
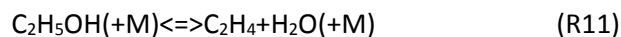
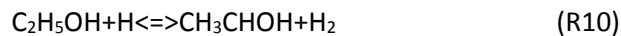


Figure 3.4 Comparison between experimental data (symbols), and computational results (lines) for major species in Flames A-D

Vinyl radical is almost equally consumed to acetylene and CH₂CHO, through H abstraction reactions (R4, R5) and reactions with O₂ respectively (R6). Recent studies have shown the importance of the competition among the unimolecular decomposition and the reaction with O₂ for key combustion intermediates such as C₂H₃ and HCO (Vourliotakis *et al.* (2015), Matsugi *et al.* (2014) Metcalfe *et al.* (2013)). Analysis of the mechanism in the present flames, confirmed the competitive nature of R5 and R6. As expected, the unimolecular decomposition of vinyl radical is the main acetylene formation path (R5). Hydrogen abstraction reactions, occurring after attack by hydrogen atoms (R4), also contribute to the acetylene formation with a share of 30%. Acetylene is then consumed to the ketyl radical (HCCO), which in turn is consumed to CO and CO₂, terminating the combustion process. Formation of CH₂CHO is due to O₂ attack on C₂H₃, while reaction R3 only contributes up to 15%. The destruction of CH₂CHO is realized via its isomerization reaction to the acetyl radical (CH₃CO) and its decomposition to ketene and H₂ at a ratio 3:2.

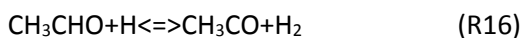
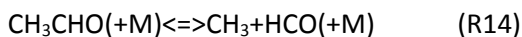
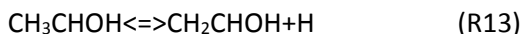
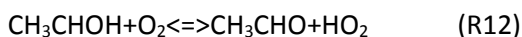


The next step would be to examine the fate of each dopant. The sub-mechanism for ethanol oxidation has been assembled and extensively validated by Vourliotakis (2012) and will not be succumbed to any modifications in the present work. Reaction path analysis shows that ethanol is consumed through H abstraction (R10) to the α -hydroxyethyl radical (CH₃CHOH) and through its unimolecular decomposition reaction to ethylene and water (R11). A second path is activated a bit farther downstream in the flame domain. The first path dominates over the latter with a branching ratio of 2:1. Note also that direct destruction of ethanol to the other two C₂H₅O isomers (β -hydroxyethyl and ethoxy radicals) constitutes only a minor part of its destruction rate.



The α -hydroxyethyl radical is transformed to acetaldehyde (R12) and vinyl alcohol (R13), at equal rates while in flame A, about 35% of acetaldehyde breaks to methyl and formyl radical (R14). The

the rest is consumed to 2-oxoethyl and acetyl radical through hydrogen abstraction reactions (R15-R16).



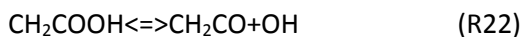
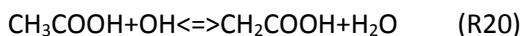
On the other hand, when acetaldehyde is a fuel component, it is primarily consumed to the C₂H₃O isomers by reactions with hydrogen and hydroxyl radicals (R15-R19). Once formed, both C₂H₃O isomers are destructed following the paths described earlier. The branching ratio of reactions (R15) and (R16) between acetyl radical and 2-oxoethyl is almost 1, as discussed also by Frenklach *et al.* (2002).

Acetaldehyde is a major intermediate product of ethanol oxidation and has therefore been studied within the framework of constructing the ethanol sub-model by Vourliotakis (2012). The description that follows is the result of a reaction path analysis and aims at providing insight into its oxidation.



Acetaldehyde levels in the acetic acid flame are of the order of 50 ppm, significantly lower than the case of ethanol (see discussion later). The observed trend is followed by the C₁-C₆.NTUA.HMCS mechanism.

Early in the flame, the consumption of acetic acid starts with H abstraction from the methyl group (R20-R21). Consecutively, CH₂COOH forms ketene and hydroxyl radical through β-scission reaction (R22). The rest of ketene comes from the unimolecular decomposition of CH₂CHO.



Ketene is then consumed to the methyl radical (R23) and the ketenyl radical (R24), after being attacked by a hydrogen atom. The branching ratio of the two reactions is 3:2. Ketene levels in

Flame C are substantially higher than the corresponding levels in Flames A and B due to the acetic acid decomposition path. However, ketyl radical levels are almost equal in all three flames. This is attributed to the fact that ketyl fast attains steady state values which are independent of its formation kinetics. Leplat and Vandooren (2012) have shown that once formed, ketene will most likely follow two decomposition paths. Either the formation of CH₃ after reactions with H atoms (R23) or the formation of ketyl. The authors showed that increasing the equivalence ratio increases the importance of reaction (R23), due to the increased availability of H atoms, causing thus an increase in the CH₃ formation. This was observed in the reaction path analysis carried out showing that 30% of ketene formed CH₃. In the current study the equivalence ratio is significantly higher than that of Leplat and Vandooren (2012) justifying that 60% of ketene is consumed to form CH₃. Despite this augmented reaction path, the formation of methyl radical in the acetic acid flame remains at lower levels compared to the other flames where methyl is formed directly from acetaldehyde.

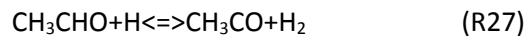
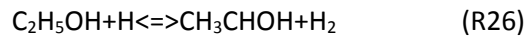
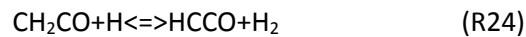
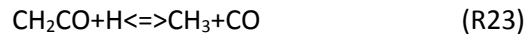


Figure 3.5 shows a graphical interpretation of the reaction path analysis in all flames highlighting the consumption route for each of the mentioned dopants and the main fuel (ethylene) as well.

A comparison between computational results and measured values for the H₂ and H₂O profiles is given in Figure 3.6. In all flames the measured values pose significant scattering, raising concerns regarding experimental issues in the current measurements and respective uncertainties. The mechanism performance is poor, however due to these fluctuations in the species profile, these were neglected as validation targets.

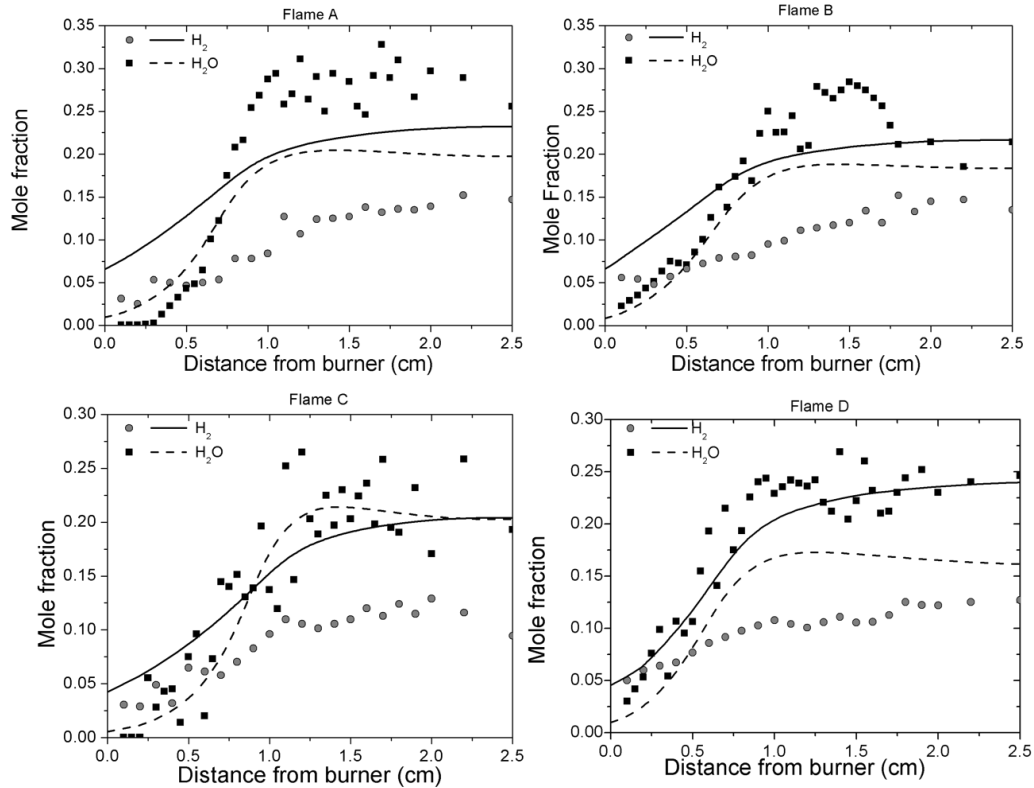
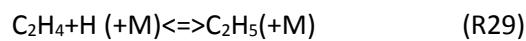
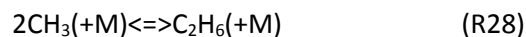


Figure 3.6 Comparison between experimental data (symbols), and computational results (lines) for H₂ and H₂O

3.6.2 Key intermediate species chemistry

As depicted in Figure 3.7 the mechanism predicts very well the experimental data of ethane in both doped and neat flames. However, the acetaldehyde levels are under-predicted. Ethane formation occurs almost exclusively due to the methyl radical recombination in all flames. This is an important step in the ethylene chemistry, providing a path for less-reactive methyl radicals to produce ethane. Ethane will then decompose via H abstraction reactions to highly reactive ethyl radicals, accelerating this way the fuel decomposition. In Flame B, the one doped with acetaldehyde, a higher peak of ethane is observed. Reaction path analysis showed no additional path activated in this flame, thus the higher peak is justified by the presence of more methyl radicals due to the decomposition chemistry of acetaldehyde (R14).



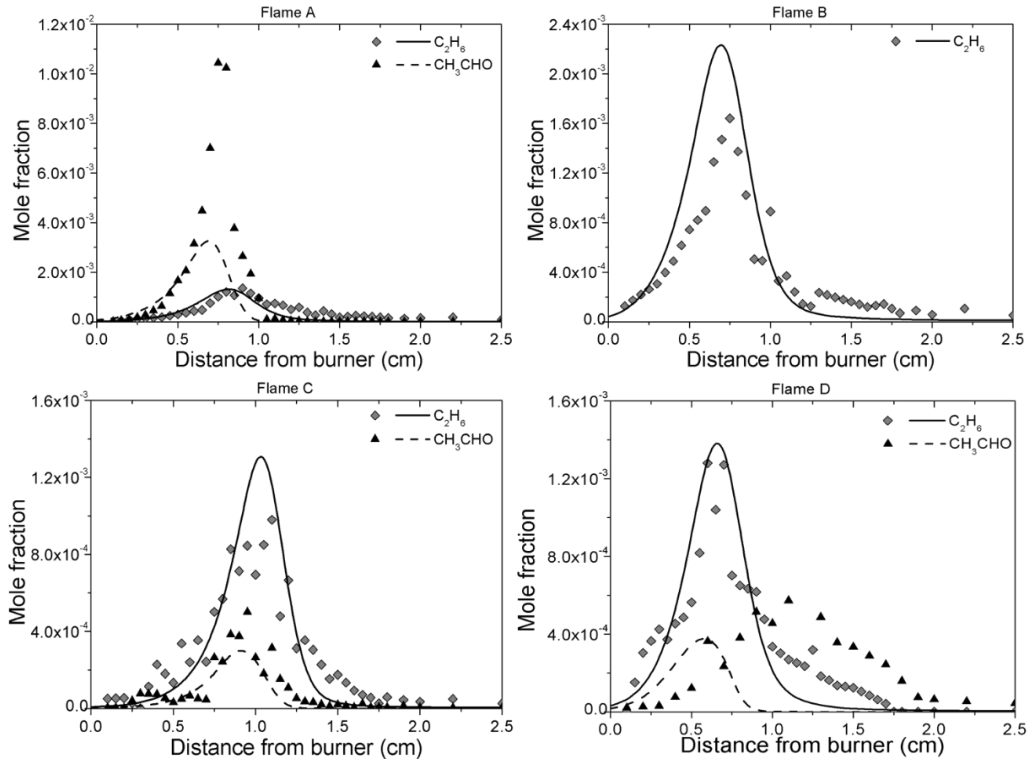


Figure 3.7 Comparison between experimental data (symbols), and computational results (lines) for C_2H_6 and CH_3CHO

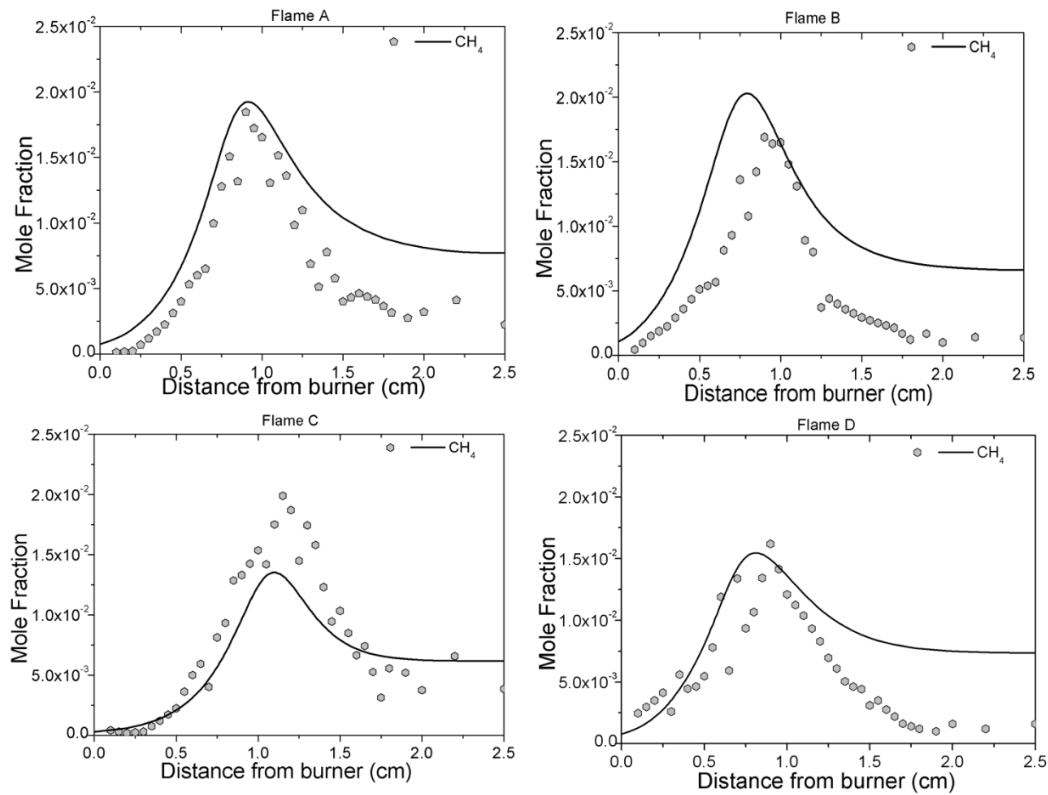
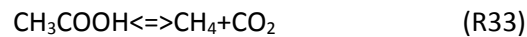
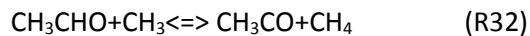
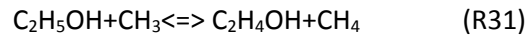
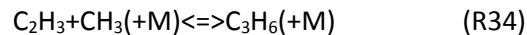


Figure 3.8 Comparison between experimental data (symbols), and computational results (lines) for CH_4

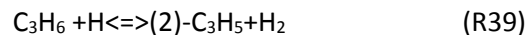
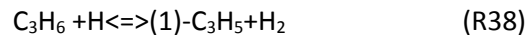
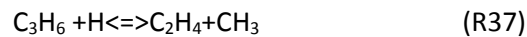
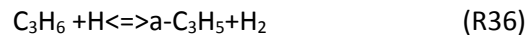
Farther downstream in the carbon path, methane (see Figure 3.8) formation is due to reactions of methyl radical with vinyl (R30). In every flame there is an additional contribution of about 10% by the decomposition of each dopant in the total methane formation (R31-R33). In Flames A and B the CH₄ concentration peak is well captured, whereas in Flame C it is slightly under-predicted. Post-flame methane levels are generally over-predicted. This can be attributed to uncertainties in the temperature profile leading to an erroneous partial equilibration of the CH₃/CH₄ system as well as to the absence of a mechanism for heavier hydrocarbons.



Propene and propane are depicted in Figure 3.9. The propene formation route is that of recombination between vinyl and methyl radicals (R34). It accounts for approximately 90% of propene formation in flame A, with similar figures being valid for the other flames. Ethylene and singlet methylene radical react to additionally contribute to propene formation with a small share (R35).



Propene is destructed via H abstraction reactions (R36-R39). The branching ratio between the channels leading to the allyl radical and to ethylene is of the order of 4:1. Formation of the other two C₃H₅ isomers, namely the 1- and 2-methylvinyl radical, is also realized through H atom attack on propene.



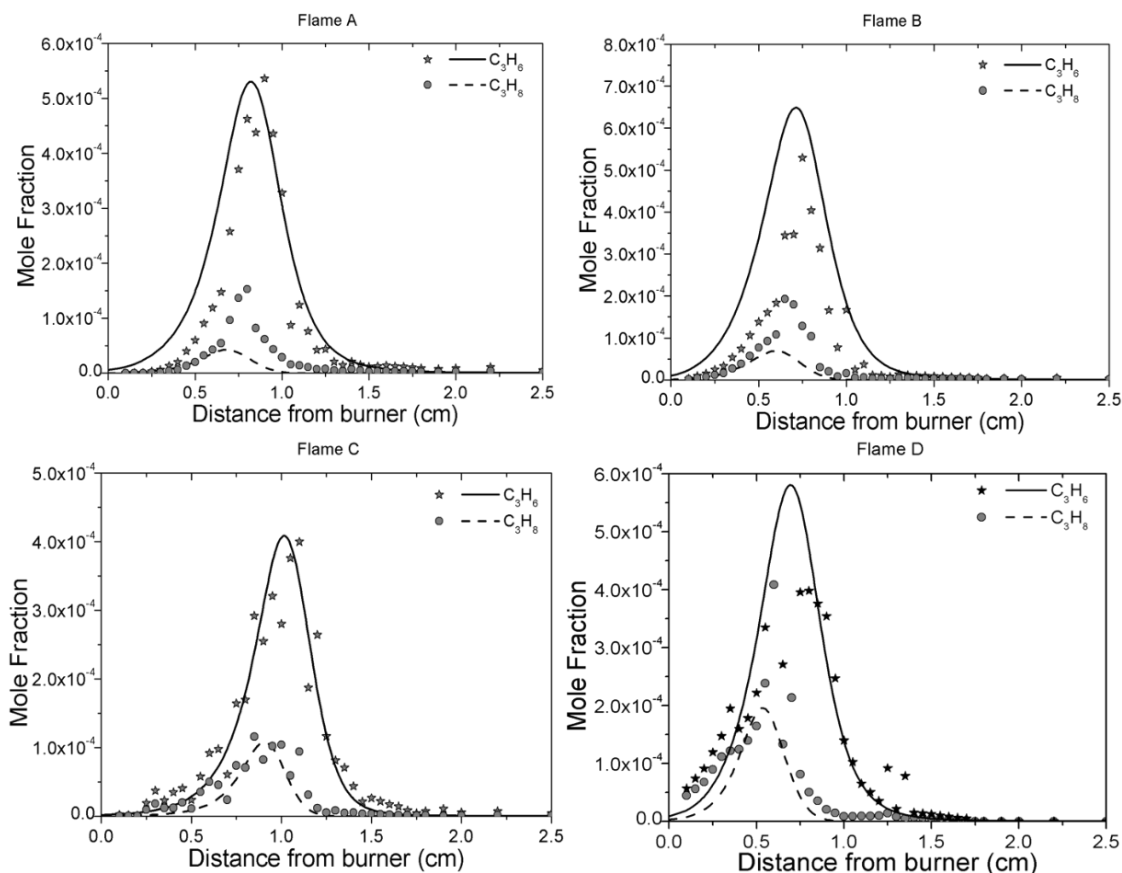
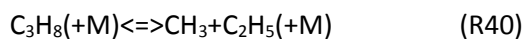


Figure 3.9 Comparison between experimental data (symbols), and computational results (lines) for C_3H_6 , C_3H_8

It can be seen that propene levels are decreased by the addition of the oxygenated dopants by a factor of 20-50% depending on the dopant. Reaction path analysis showed that in Flames A and B R34 strongly dominates over R35 with a ratio of 1:8, while in Flames C and D the difference between the two routes is reduced to just 1:2.

Regarding propane, Flame C poses very good agreement between simulation and experimental profiles. In the rest of the flames the mechanism under-predict the measured values. Propane is formed solely through the path of ethyl and methyl radical recombination (R40). As described in the previous paragraph the acetic acid flame poses lower rates of CH_3 production justifying also the lower concentration of propane. The under-prediction of the propane levels in the cases of flames A and B could be related to issues regarding the pressure dependent third body species efficiency of the mechanisms at the respective pressure.



3.6.3 Secondary paths in ethylene-oxygenated blends

In all flames a-C₃H₄ is produced from a-C₃H₅ and is channelled mainly to the formation of C₂H₂. Its contribution to the formation of acetylene is however, only minor compared to other species. Concentration measurements of a-C₃H₄ along with its isomer p-C₃H₄ are shown in Figure 3.10.

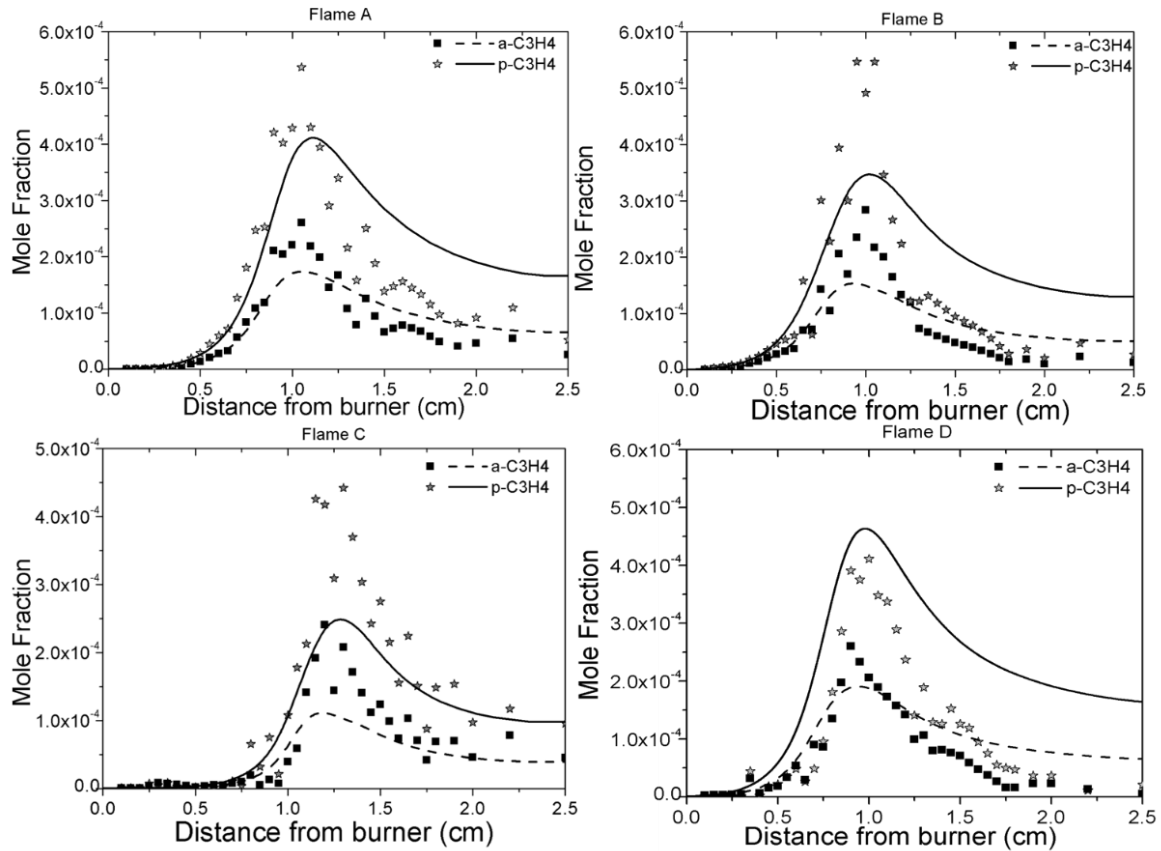


Figure 3.10 Comparison between experimental data (symbols), and computational results (lines) for a-C₃H₄, p-C₃H₄

Figure 3.11 presents mechanism performance against measured C₄ species, butadiyne and vinylacetylene. Vinylacetylene is formed by addition of a vinyl radical to acetylene. The C₁-C₆.NTUA.HMCS mechanism is shown to over-predict C₄H₄ levels by a factor of 2, while it under-predicts the C₄H₂ data.

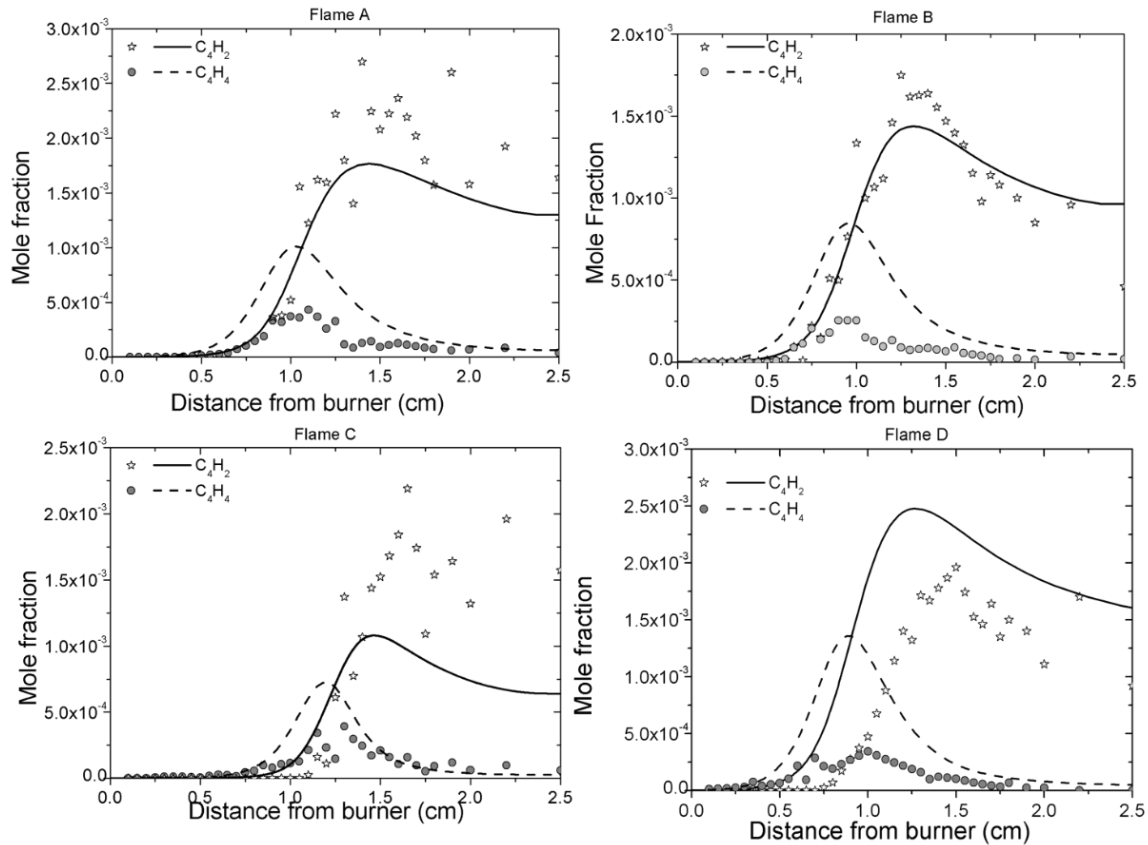


Figure 3.11 Comparison between experimental data (symbols), and computational results (lines) for C_4H_2 , C_4H_4

Figure 3.12 depicts the measured and simulated C_4H_6 profiles in all flames. Comparison between the experimental values among the flames shows that the addition of oxygenated species doesn't affect the formation of 1,3- Butadiene (C_4H_6). Simulated profiles agree with the experimental ones posing only a small overprediction in the non-oxygenated flame (flame D). Reaction path analysis showed common formation paths in all flames, with the major one being the recombination of vinyl radical. The discrepancy in flame D could be related to an erroneous distribution of the vinyl radical throughout all flames, that is however more profound in the case of the neat flame due to the higher concentration coming from the excessive amount of ethylene in the fuel mixture.

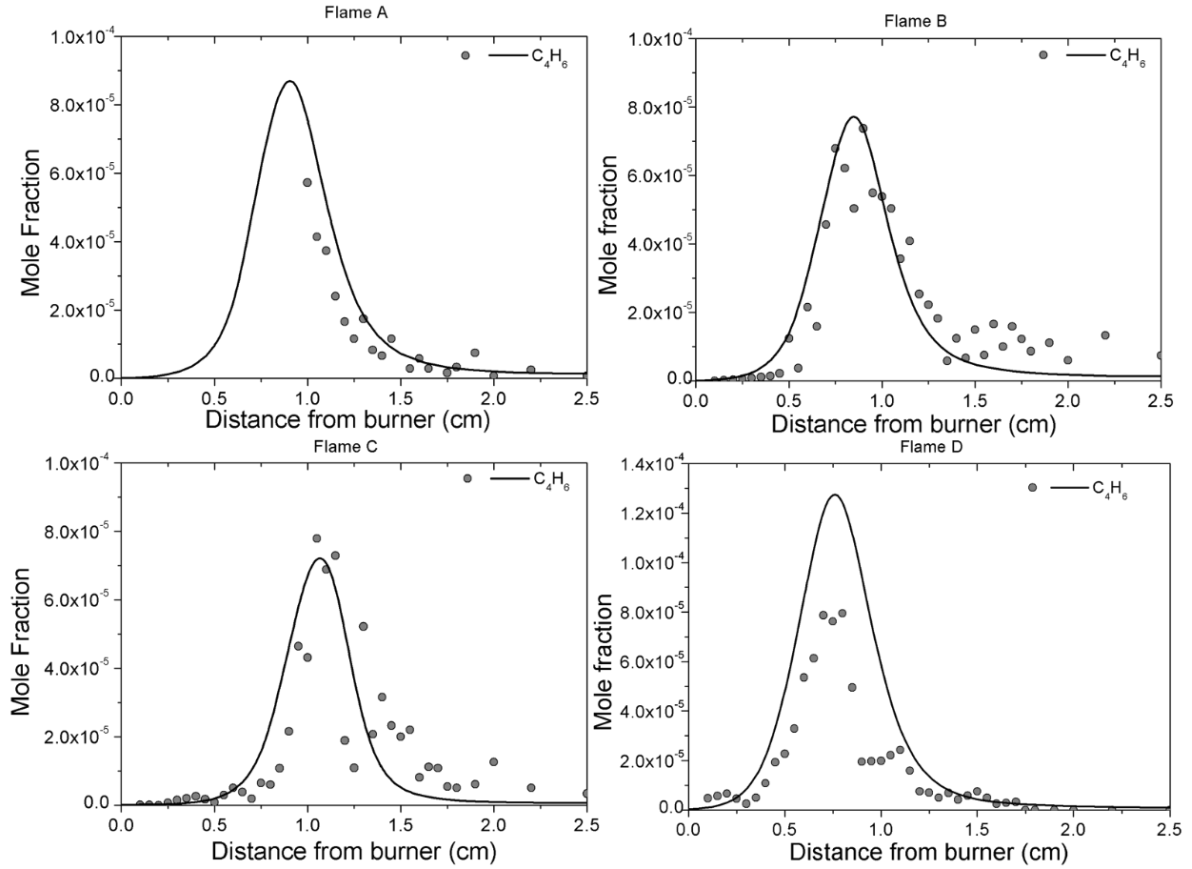


Figure 3.12 Comparison between experimental data (symbols), and computational results (lines) for C_4H_6

The C_5 chemistry is largely initiated by CH_x radical species addition reactions to either diacetylene or vinylacetylene. For example, the second major formation path for cyclopentadiene which is the dominant C_5 species in all three flames is triplet methylene addition to vinylacetylene (R41). The major formation route is that of hydrogen addition to cyclopentadienyl (R42). Decomposition is governed by hydrogen abstraction reaction that leads to cyclopentadienyl formation, giving this way a looping character to the two species relation (R44). Computed C_5H_6 levels are shown in Figure 3.13 for all flames. The predicted profiles with the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS mechanism are below the measured c- C_5H_6 data.

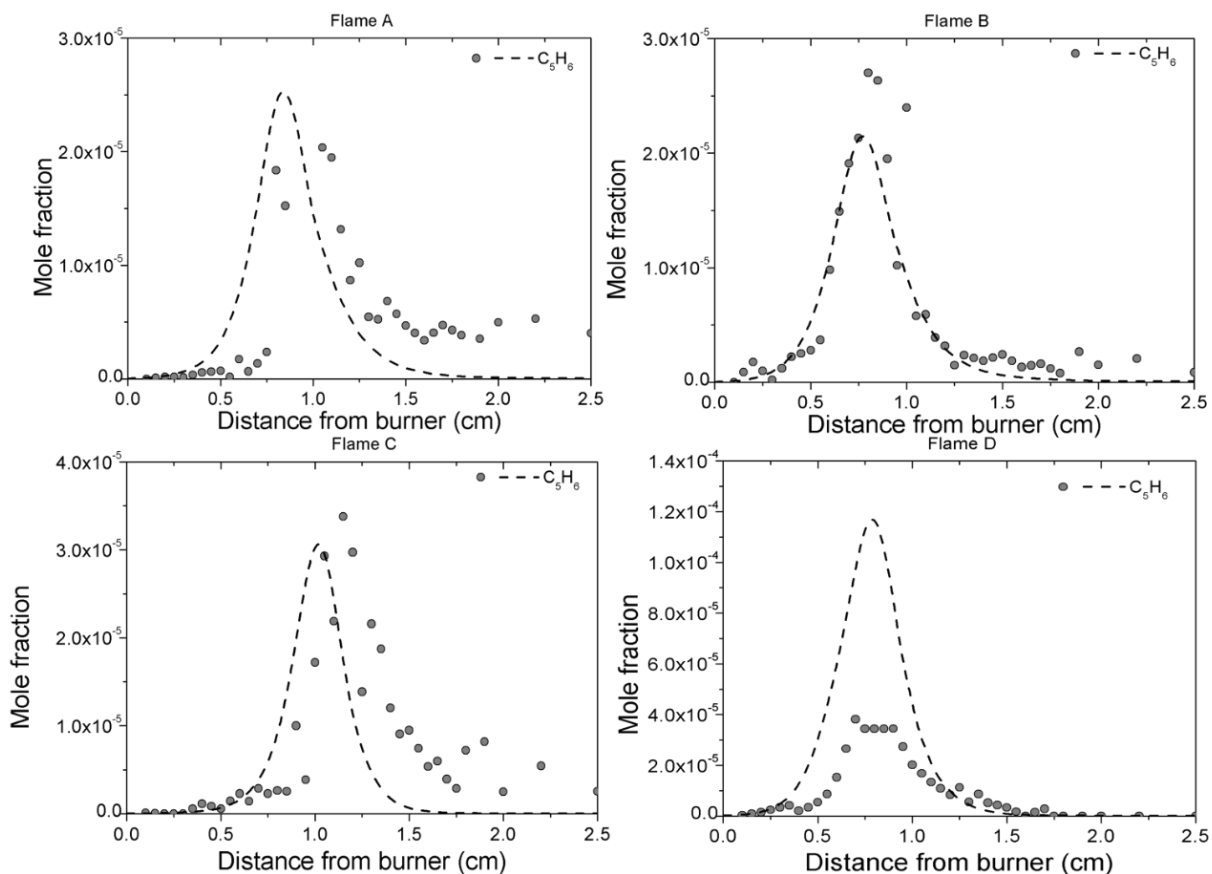
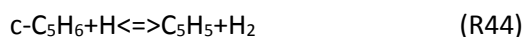
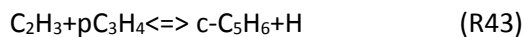
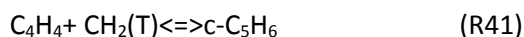
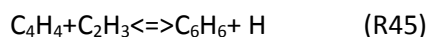


Figure 3.13 Comparison between experimental data (symbols), and computational results (lines) for C_5H_6



3.6.4 Benzene formation and molecular growth paths

Benzene formation in hydrocarbon flames has received much attention in the literature *e.g.* (Zhang *et al.* 2009), and several reaction paths have been considered. These include, addition reactions of C_4 species with vinyl radical (C_2H_3) or acetylene (C_2H_2) and recombination reactions of propargyl radical (C_3H_3) yielding benzene or fulvene. The latter then isomerizes partially to benzene. Benzene formation in all flames considered here is governed by the reaction of vinylacetylene with the vinyl radical.



Inspection of the measured benzene concentration, depicted in Figure 3.14, reveals the beneficial character of ethanol addition on the reduction of benzene levels. This is in agreement with previous studies of ethylene ethanol flames that exhibited reduced benzene levels, justified by the reduced formation of vinyl radicals. The main channel supplying vinyl is the one of ethylene with hydroxyl radical (OH) and is now inhibited by reactions of ethanol that bind the OH for themselves. The same effect is observed in the acetaldehyde flame and can be justified by the same reason, e.g. reduced vinyl radical formation.

In the acetic acid flame (Figure 3.14) benzene levels are increased about 20% compared to Flame D ($\varphi = 2.25$) and 60-80% compared to Flames A and B. Although one would expect the vinyl radical production in Flame C to be increased, this is not justified by the mechanism. One reasonable explanation is that the ketene sub-mechanism fails to channel the ketene consumption to vinyl radical, or that vinyl radical is rapidly consumed to produce C_4H_4 therefore also its over-prediction. The respective profiles for all flames are depicted in Figure 3.14. Flame E ($\varphi = 2.475$) exhibits the highest benzene concentration, thus the increase in Flame C ($\varphi = 2.525$) could not be justified as a simple matter of equivalence ratio.

Comparison of the measured profiles against the mechanism shows that the mechanism under-predicts benzene levels. Regarding its destruction, benzene follows the typical hydrogen abstraction reactions with OH, H and CH_3 as well as unimolecular decomposition that lead to phenyl radical at a ratio of 4:1, as described by Gerasimov *et al.* (2012).

Computations with literature mechanism

In order to further investigate the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS mechanism inability to capture the benzene profiles a literature mechanism by Leplat and Vandooren (2012) largely developed and validated against the considered ethanol, acetaldehyde and acetic acid flames has been utilized for further computations. The agreement of this mechanism is improved, as can be seen in Figure 3.14 capturing the tendency of acetic acid to form increased benzene. Analysis of the mechanism showed that this feature of acetic acid is related to the lower hydrocarbon chemistry. In fact, the acetic acid decomposition is mostly channeled to ketene (CH_2CO). The ketene sub-mechanism channels the fuel decomposition to other C_2 species instead of lower hydrocarbons *i.e.* CH_3 and $HCCO$, as was shown for the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS and can be seen in Figure 3.5. This results in an overall rate of production of C_2 species being higher than the respective species consumption. In other words, the carbon path is moved towards higher species. To resolve this issue a possible

tuning of the ketene mechanism of C₁-C₆.NTUA.HMCS was attempted, leading however to no improvements. This is justified by the fact that the two schemes have different thermodynamic data for the respective species and thus also different heats of formation, affecting the branching ratios. Therefore, even with the ketene sub-mechanism of UCL, the C₁-C₆.NTUA.HMCS failed to reproduce the observed trend.

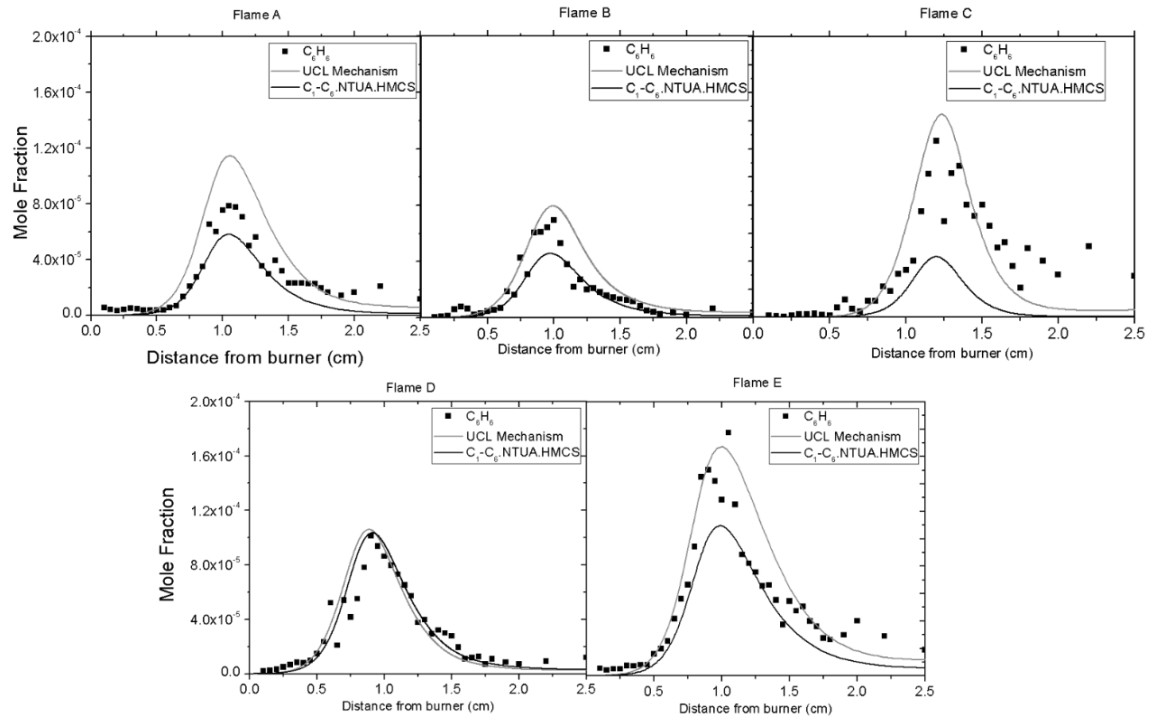


Figure 3.14 Experimental and computational profiles of benzene in all flames

Finally, mechanism performance against toluene data is shown in Figure 3.15, where computations bracket the experiments. Toluene, is exclusively formed through recombination reactions between phenyl and methyl radical (R46) and breaks directly to a benzyl radical and a hydrogen atom (R47).



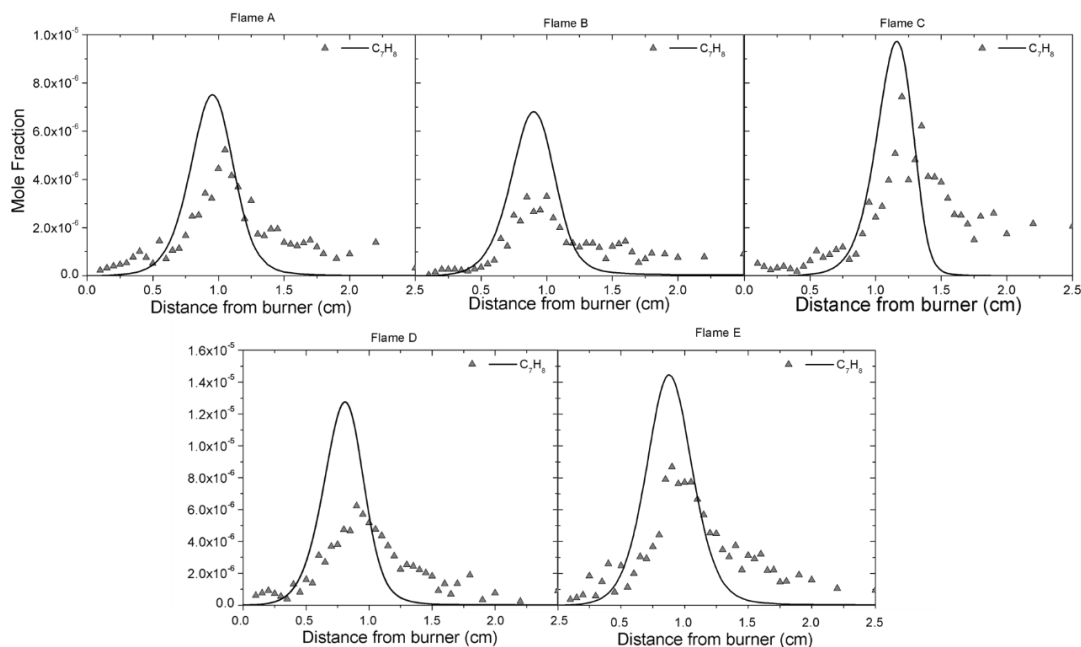


Figure 3.15 Comparison between experimental data (symbols), and computational results (lines) for C_7H_8

3.7 Major findings

To summarize, this chapter described the incorporation of a mechanism for the consumption and formation of acetic acid into the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS and the evaluation of the propensity of three oxygenated fuels to promote or inhibit the formation of benzene and other hydrocarbons of interest. Additional modifications were made to improve the agreement for smaller species like propane (C_3H_8) and ethane (C_2H_6). A literature mechanism that adopts the same acetic acid mechanism was utilized in order to further investigate how the lower parts of the mechanisms affect their performance.

Overall, the computational results were satisfying. The mechanism under-predicted the benzene (C_6H_6) profiles, while reaction path analysis showed that the formation of benzene is not governed by the typical route of propargyl radical recombination ($C_3H_3 + C_3H_3$) but by reactions of vinylacetylene (C_4H_4) and vinyl radical (C_2H_3). Investigation of the literature mechanism showed that these discrepancies can be attributed to the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS ketene part that fails to channel its consumption to the formation of C_2 radicals.

Additionally, acetaldehyde formation in the ethanol flame is significantly enhanced justifying the concern regarding its utilization as a fuel dopant in practical applications, given the lack in the respective technology for aldehyde after-treatment

Chapter 4 – A comparative study of benzene oxidation in flames

4.1 Chapter 4 Summary

The present chapter investigates the chemical kinetics of benzene, the simplest and most common representative of aromatics, a chemical family that holds a large fraction of commercial fuel composition. Aim is to identify the routes that govern benzene consumption and the conditions that promote the build-up of larger aromatic species. The performance of the mechanism upon varying conditions is evaluated utilizing twelve premixed laminar low pressure flames of benzene. The flames have been obtained from the literature and include concentration measurements for a variety of species including also radicals. Reaction path analysis and sensitivity analysis were performed in order to elucidate the reaction routes of interest.

This work highlighted the importance of the antagonistic nature of the phenyl and the phenoxy radical. Oxygenation of phenyl leading to phenoxy radical is the major decomposition path in the lean flames due to the excess of oxygen. The build-up of heavier species such as naphthalene is mainly attributed to recombination reactions of cyclopentadienyl radical, favoured in rich flames. Comparison of the mechanism against the experimental data yields satisfying agreement. Over-predictions of phenol are observed with the initial mechanism, however channeling reactions of phenyl radical with oxygen to C₅ species improves the agreement.

4.2 Background

Incomplete combustion leads both to reduced efficiency and emissions of pollutants, such as oxygenated and aromatic species. Considering also the extension of the available fuel palette to include oxygenated hydrocarbons as possible bio-fuels, as well as the operation of engines in low temperature approaches, the complexity of mapping these emissions increases. Many of these species are currently unregulated but the implementation of future regulations will also rely on an accurate description of their combustion chemistry (Boot *et al.* 2009). In addition to that, aromatic species are found in large amounts in actual fuels (Violi *et al.* 2002, W.J. Pitz *et al.* 2011). In many cases they are blended into the fuel in order either to enhance their anti-knocking quality or to prevent fuel leakage from aircraft fuel systems (Ji *et al.* 2012). Benzene is the simplest aromatic species and has been used as the indicative species for molecular growth and eventual

soot formation (Narayanaswamy et al. 2010, C. Ji et al. 2012). These, constitute its study of great importance.

After the pioneering work of Brezinsky (1986) on benzene oxidation in a plug flow reactor, numerous studies have been conducted emphasizing on benzene and related aromatics oxidation. These studies include measurements in reactors, shock tubes, as well as speciation measurements from low pressure flames, while a variety of kinetic models is available. A detailed literature review on these studies has been realized by Vourliotakis *et al.* (2011) listing available mechanisms and experimental data. In the most recent work (Yang *et al.* 2014) six laminar premixed benzene/ oxygen/ argon flames with equivalence ratio spanning from 0.75 to 2.0 were measured at 30 Torr. The study supplied a large dataset of speciation measurements including radicals and large aromatics. Additional modelling work was conducted utilizing these novel data. The significant role of phenyl radical and cyclopentadienyl as precursors for larger species buildup was identified by the authors. Despite the large bulk of experimental data, and the variety of chemical models, uncertainties still exist in the pathways that describe the oxidation of benzene. In this context, twelve experimental datasets of low pressure laminar premixed flames from the literature are utilized in order to further validate and reassess a detailed kinetic mechanism for benzene oxidation. The conditions of the investigated flames are listed in Table 4.1.

Table 4.1 Conditions of investigated benzene flames

Flame	Φ	C/O	P(Torr)	X _{fuel}	X _{o2}	X _{Ar}	V(cm/s)	m(mg/cm2s)	Reference
A	0.70	0.31	33.75	3.000	29.00	68.00		2.931	Detilleux and Vandooren (2009)
B	0.75	0.30	30.00	5.910	59.09	35.00	36.10		Yang et al. (2015)
C	1.00	0.45	33.75	3.000	20.00	77.00		2.984	Detilleux and Vandooren (2009)
D	1.00	0.40	30.00	7.640	57.36	35.00	36.10		Yang et al. (2015)
E	1.25	0.50	30.00	9.270	55.73	35.00	36.10		Yang et al. (2015)
F	1.50	0.60	30.00	10.84	54.16	35.00	36.10		Yang et al. (2015)
G	1.75	0.70	30.00	12.32	52.68	35.00	36.10		Yang et al. (2015)
H	1.78	0.70	30.00	9.500	40.50	50.00		2.100	Yang et al. (2007)
I	1.80	0.72	20.03	13.50	56.50	30.00	50.00		Bittner and Howard (1981)
J	2.00	0.82	33.75	12.00	44.00	44.00		3.102	Detilleux and Vandooren (2009)
K	2.00	0.80	37.50	11.80	44.20	44.00	35.00		Defoeux et al. (2005)
L	2.00	0.80	30.00	13.68	51.32	35.00	36.10		Yang et al. (2015)

4.3 Benzene Chemistry – Comparison against experiments

The major benzene consumption routes as they have been obtained for flames E (Yang *et al.* 2015) and H (Yang *et al.* 2007) are depicted in Figure 4.1. The figure describes the consumption of the fuel to smaller species until it reaches the end products. Different colors are used, the black refers to flame E that has a lower stoichiometric ratio, 1.25, and the gray to the richer flame H with a stoichiometric ratio of 1.78. Although most of the qualitative features are similar there are significant quantitative differences particularly at the early stages of the flame development. In both flames benzene oxidation leads to the phenyl and phenoxy/phenol paths at a branching ratio of 70:30. As the flames get richer the phenoxy path become progressively more dominant. The fate of the phenoxy radical is also interesting. In Flame E it forms phenol and decomposes to the cyclopentadienyl radical at almost equal rates. In Flame H the phenol path is unimportant and all phenoxy is channeled to the C₅ chain.

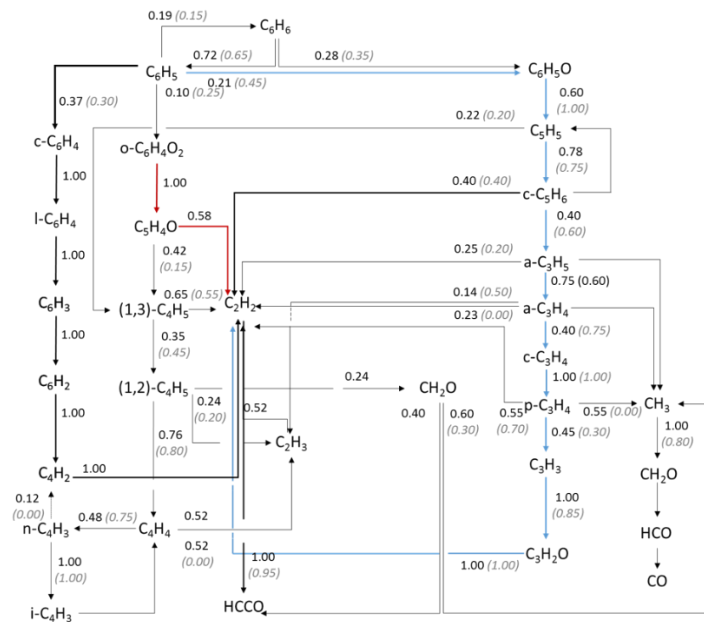


Figure 4.1 Major reaction carbon paths for Flames E (numbers in black) and H (numbers in parentheses)

Flame stoichiometry also affects the C₅H₅/C₅H₆ equilibration. In Flame E most of the former is recycled to the latter through hydrogen abstraction reactions but in the more radical-deficient richer Flame H the loop is broken and cyclopentadiene feeds promptly to the C₃ and C₄ chains.

Changes in carbon pathways are reflected in major and key intermediate profiles shown in Figure 4.2-Figure 4.4 for selected flames. The performance of the mechanism is generally acceptable and the evolution of species profiles with stoichiometry is accurately captured.

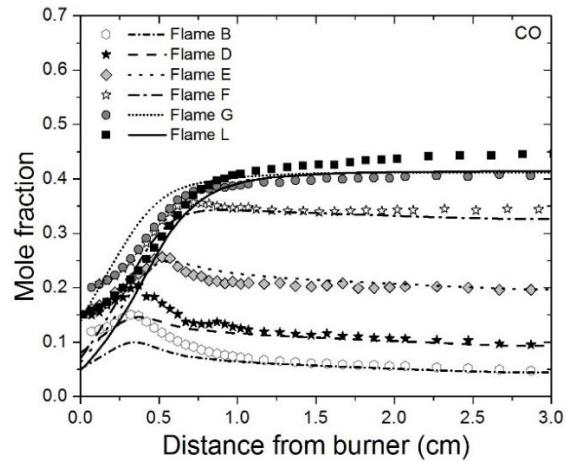


Figure 4.2 Comparison of experimental (symbols) and simulated (lines) CO profile

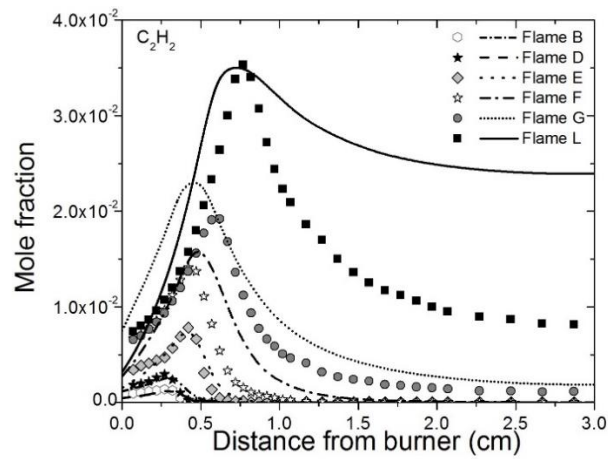


Figure 4.3 Comparison of experimental (symbols) and simulated (lines) C_2H_2 profiles

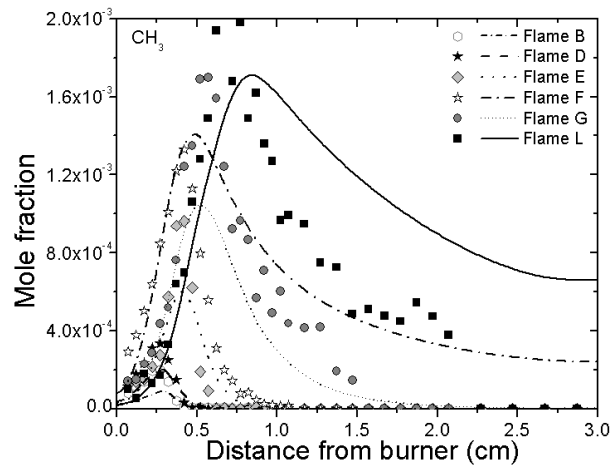
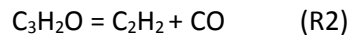
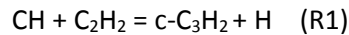


Figure 4.4 Comparison of experimental (symbols) and simulated (lines) CH_3 profiles

Observation of Figure 4.3 and Figure 4.4 shows that the mechanism is able to capture really well the formation of intermediate species, related to lower parts of the chemistry *i.e.* C_1 and C_2 .

However, as can be spotted in all flames, the prediction of the species profile in the post-flame zone is significantly higher than the one measured. This effect is more pronounced as the equivalence ratio increases (Flame B-->L). The inability of the model to adequately predict the consumption of these intermediate species has been observed also in benzene data simulations with other mechanisms (Yang *et al.* 2015, Detilleux *et al.* 2009). Since this is a common feature of many models and is more pronounced as stoichiometry increases, it could be related with the possible absence of a soot model that would consume these species for the buildup of heavier ones.

A rate of production analysis was performed in order to highlight the underlying chemistry of acetylene formation since it is one major species related to benzene chemistry (Wang *et al.* 1997). Figure 4.5 shows the results of the rate of production analysis for flame G ($\varphi=1.75$) and flame L ($\varphi=2.00$). All paths decrease significantly with increasing equivalence ratio. In both cases the formation is dominant, justifying the over-prediction in the post flame zone. An increased 'looping' link with C_3 species is also observed by reactions:



This reveals the need for further work on parts of the C_3 chemistry.

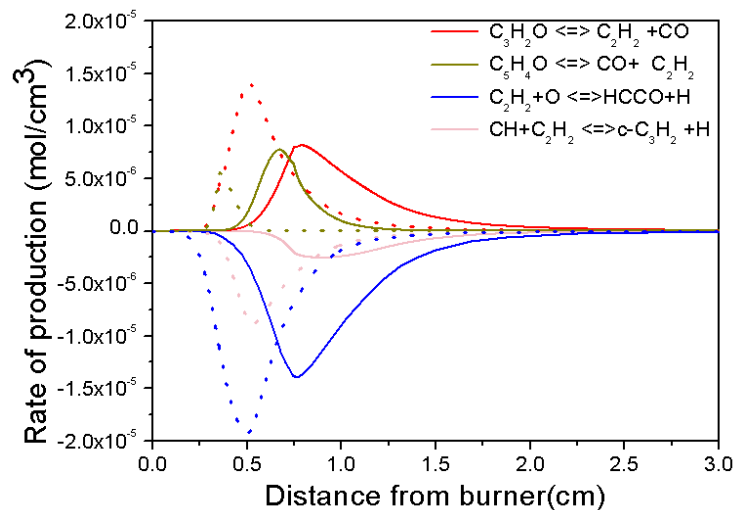


Figure 4.5 Rate of production for acetylene (C_2H_2) Dotted lines correspond to flame G ($\varphi=1.75$) -Straight lines correspond to flame L ($\varphi=2.00$)

The mechanism also successfully captures the evolution of naphthalene levels as function of stoichiometry, as shown in Figure 4.7. This indicates that the balancing between oxidation and

molecular growth paths is accurately represented, however comparing the results of each flame individually shows that the mechanism significantly under-predicts naphthalene formation. Reaction path analysis showed that its formation can be attributed mostly to the recombination of cyclopentadienyl (C_5H_5) radicals. In this regard certain alterations to the respective paths have been made. Cyclopentadienyl is formed through hydrogen abstraction reactions from cyclopentadiene, after collision with OH, HO_2 and O_2 . However, other mechanisms include an additional third body species reaction. The incorporation of this path in the present scheme showed an enhanced formation of C_5H_5 species. Reaction rate values from different groups were used (Robinson *et al.* 2011, Blanquart *et al.* 2009, Leplat *et al.* 2012), yielding better profiles for naphthalene.

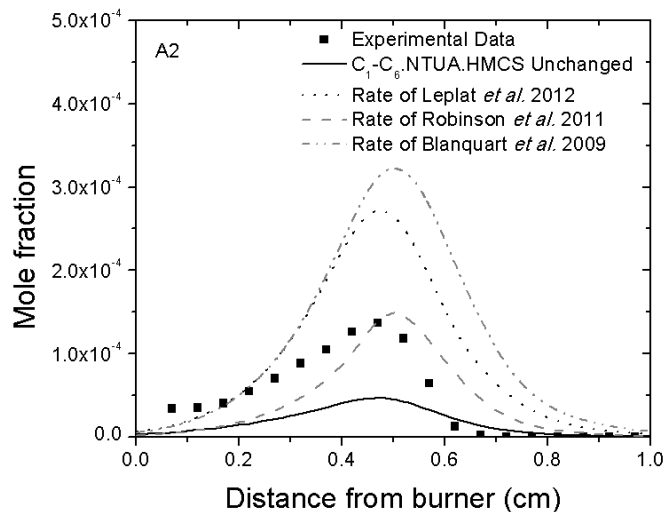
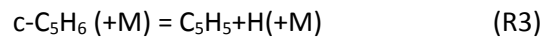


Figure 4.6 Comparison of experimental (symbols) and simulated (lines) of Naphthalene profiles using different rates for reaction (R1) for flame G

Figure 4.6 shows the agreement between the experimental data and the simulations in the case where the additional path of (R3) is adopted in the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS. The rate of Robinson *et al.* (2011) qualifies as the better choice, however further analysis of the results showed a by a factor of two increase in the cyclopentadiene (C_5H_6) profiles, leading to a severe over-prediction. Addition of the respective path in the mechanism was therefore rejected.

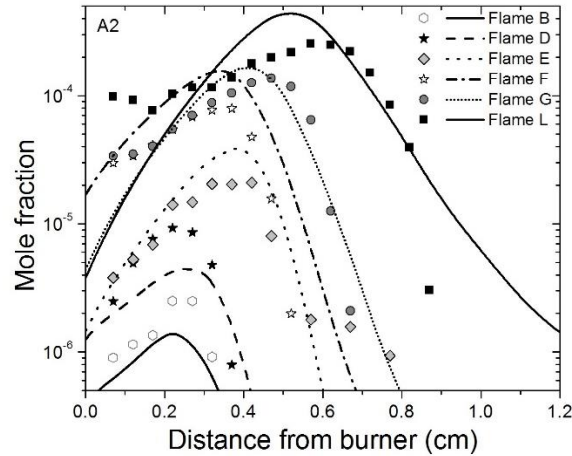


Figure 4.7 Comparison of experimental (symbols) and simulated (lines) of Naphthalene profiles

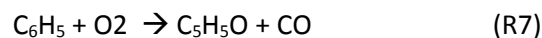
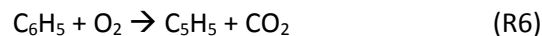
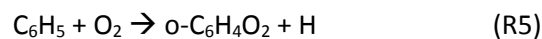
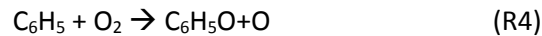
4.3.1 Phenyl, Phenol and Phenoxy chemistry

Reactions of phenyl radical (C_6H_5) with molecular oxygen (O_2) play a significant role in the formation of soot. Their chemistry has been explicitly studied by Tokmakov *et al.* (2005).

At high temperatures phenyl has been reported to be either oxidized leading to phenoxy C_6H_5O radical, or to undergo reactions with nC_2H_2 species leading to aromatics. These two routes are controlling the fate of the formation of soot. In the first case, phenoxy will then break forming cyclopentadienyl (C_5H_5). The oxidation of phenyl includes also other minor routes that form the ortho and para benzoquinones (*o*- $C_6H_4O_2$ / *p*- $C_6H_4O_2$).

At low temperatures the most prominent reaction is the one forming phenylperoxy radical ($C_6H_5O_2$), while additional paths involving the direct formation of cyclopentadienyl or pyranlyl (C_5H_5O) have also been reported by potential energy surface calculation studies by Fadden *et al.* (2000).

This part of the chemistry is the most serious drawback of the mechanism and can be observed by the severe over-prediction of phenol levels. Vourliotakis *et al.* (2011) have invoked four possible paths for these reactions:



For reactions R4 and R5 the model in its current state adopts the rate values from the work of Frank *et al.* (1994), measured experimentally behind reflected shocks, while the reaction path

leading to the para-quinone ($p\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), proposed by Frank *et al.* (1994) has been neglected. In the case where the reaction routes R6 and R7 are included in the scheme, the phenyl radical (C_6H_5) is mostly directed to C_5 species, improving the agreement between the simulated and the measured phenol profiles. The improvement can be observed by comparison of the gray (updated) and the black (previous) lines in Figure 4.8.

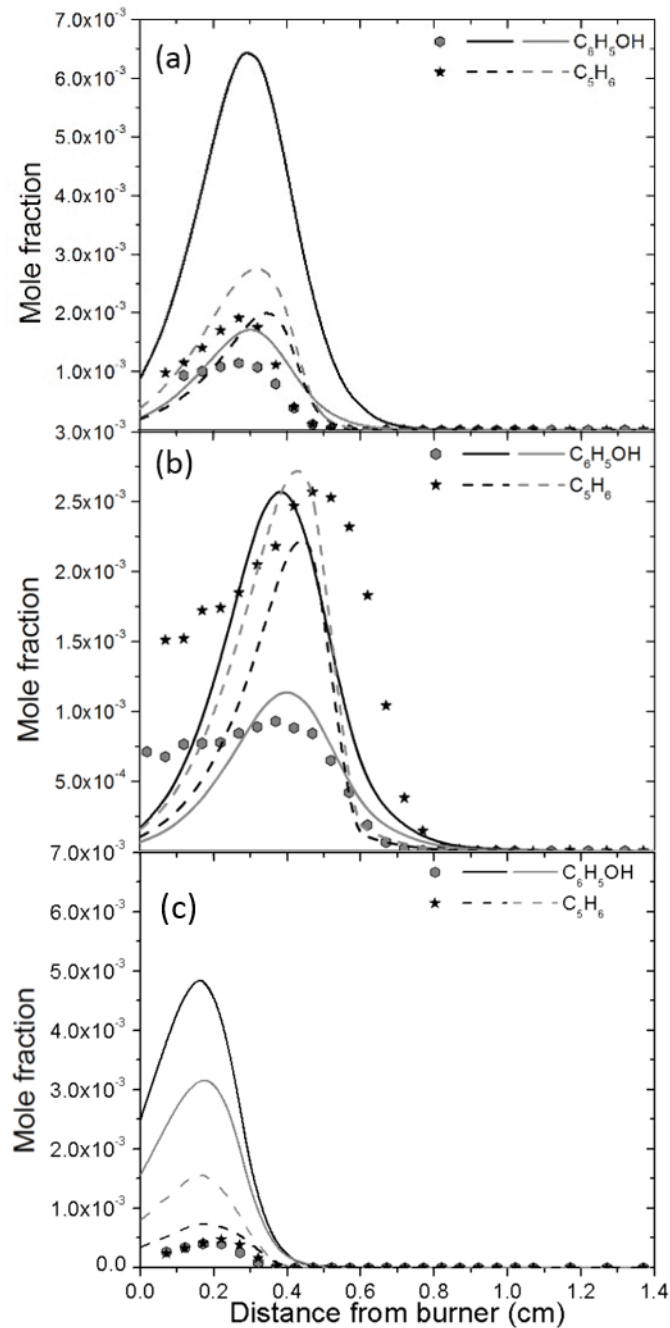


Figure 4.8 Comparison of experimental (points) and simulated (lines) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ and C_5H_6 species data in Flames F (a), L (b) and D (c). Grey lines correspond to the revised mechanism

Despite the beneficial character of channeling these reactions to C_5 species with a branching ration of (7:1), the opposite is observed in the lean flames as seen in figure 4.8(c), thus no certain conclusions can be drawn and no changes to the mechanism are adopted. A recent theoretical work containing potential energy surface calculations by (Tanaka *et al.* 2012) has identified the need for the theoretical calculation of a direct formation path for C_5H_5 , assisting in a more accurate determination of the branching ratio of the $C_6H_5+O_2$ reaction.

4.3.2 Effect of dilution

The wealth of flame datasets available in the literature make it possible to quantify experimental uncertainties and assess their influence on modelling. Figure 4.9 Figure 4.10 compare temperature and species data from the virtually identical Flames J and K – only differing slightly in the temperature profiles. This however is insufficient to explain the (more than a factor of 2) differences in key intermediate species profiles (such as C_3H_4) depicted in Figure 4.10. This can be a measure of measurement uncertainty, but complicates modelling efforts.

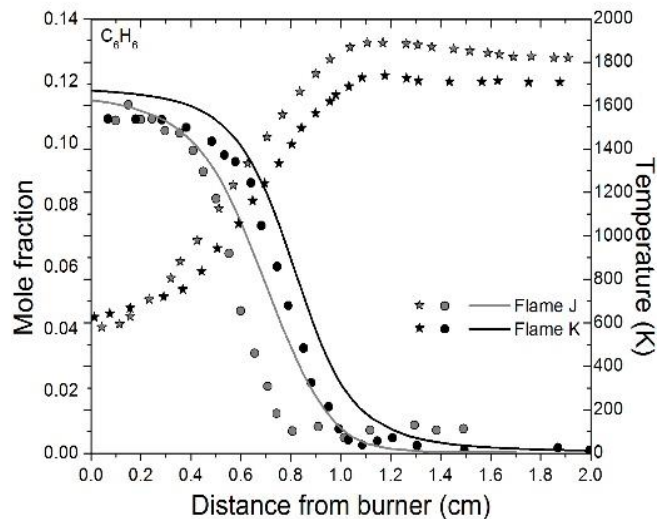


Figure 4.9 Measured temperature profiles (stars) and comparison of experimental (dots) and simulated (lines) C_6H_6 species data

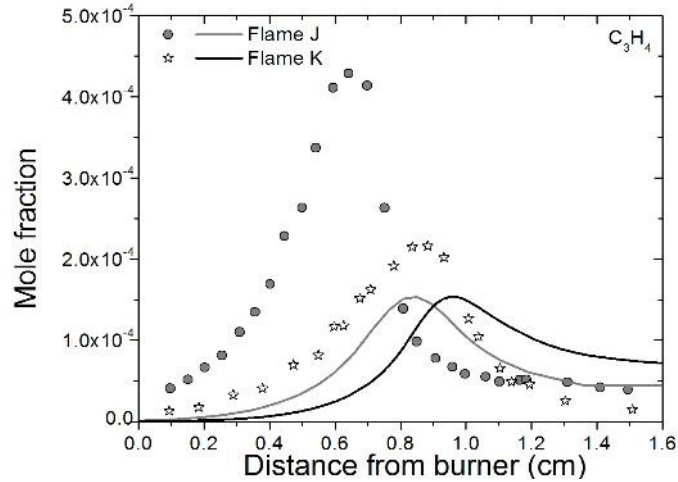


Figure 4.10 Comparison of experimental (points) and simulated (lines) C_3H_4 species data.

The effects of varying dilution levels can be analyzed by examining Flames C and D which vary in the levels of Ar dilution. In some reactions a “third body species” is required for the reaction to proceed. This is common in dissociation and recombination reactions. Third body reactions are dependent on the species available in the system (see indicatively Table 4.2), thus changing the dilution can affect the availability of species and the rates of these reactions. In addition, using dilution changes the overall heat capacity of the mixture. This results in significant temperature differences and the rates of fuel (and oxygen) decay. Major species are also affected (at a ratio close to the dilution ratio) since their levels are mainly controlled by pressure dependent reactions with rates largely determined by diluent levels. On the other hand, stable intermediates are not seriously affected.

Table 4.2 Reactions and respective third body species values

Reaction	Molecules involved in reactions
$O_2 + H + M = HO_2 + M$	$H_2O/20.00/ O_2/2.50/ CO/2.00/ CO_2/5.00/ H_2/3.00/$
$H_2O_2 + M = OH + OH + M$	$H_2O/12.00/ CO/1.90/ CO_2/3.80/ H_2/2.50/$
$H + H + M = H_2 + M$	$H_2O/0.00/ H_2/0.00/ CO_2/0.00/$

Figure 4.11 shows that flame D that has almost twice the amount of Argon as diluent (77% vs 35%) has a significantly higher temperature profile compared to flame C. This causes the fuel consumption to be much slower. Reasonably there is a large increase in CO_2 concentration, as shown in Figure 4.12 increasing also, the availability of third body species.

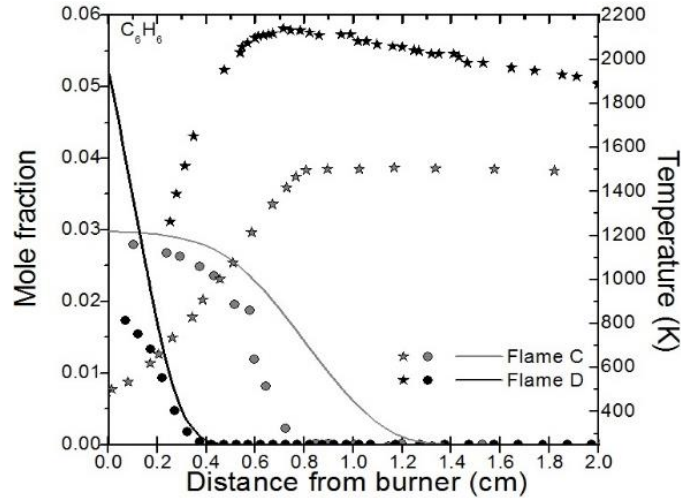


Figure 4.11 Measured temperature profiles (stars) and comparison of experimental (dots) and simulated (lines) C_6H_6 species data.

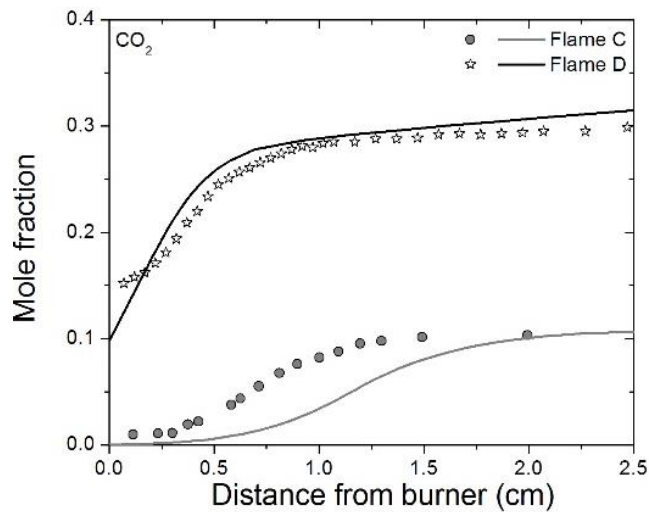


Figure 4.12 Comparison of experimental (points) and simulated CO_2 species data (lines)

4.4 Major findings

Possible modifications to the C_6 chemistry have been investigated in order to tackle the discrepancies spotted in the part describing benzene consumption and formation of the C_{1-6} . NTUA.HMCS. The investigation revealed some interesting findings regarding the channeling of phenyl *i.e.* if reactions of phenyl with oxygen leading to cyclopentadiene C_5H_5 and C_5H_5O are included in the mechanism, the phenol profiles in the rich flames are satisfyingly captured. This is

justified by the reduced formation of the orthoquinone ($o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) and phenoxy - due to the additional paths - that are already oxygenated and can easily form greater amounts of phenol. Despite the improved agreement observed in the phenol profiles, the modifications seem to influence the mechanisms performance in the lean flames against other species concentrations, thus the need for further investigation is identified. The mechanisms inability to capture the post-flame profiles of C_1 and C_2 species *e.g.* methyl radical and acetylene is also identified. The same effect was observed for calculations using literature mechanisms and can be explained by the absence of a soot model that would accelerate the species consumption.

Chapter 5 – An-hexane mechanism via a Reaction Mechanism Generator

5.1 Chapter 5 Summary

The present chapter investigates the chemical kinetics of n-hexane oxidation. N-hexane is a large straight chain alkane, commonly used as a fuel surrogate for aviation and engine applications. A reaction mechanism generator is utilized to generate a sub-model for its oxidation utilizing both the C₁-C₆.NTUA.HMCS and an additional C₁-C₄ literature mechanism, called BTU (developed at the Brandenburg University of Technology) mechanism as base chemistry. The present investigation aims at: a) Assessing the effect of lower hydrocarbon chemistry on larger mechanism performance b) Further developing and updating a reaction mechanism generator with the latest reaction classes reported in the literature c) Developing a mechanism for n-hexane oxidation and incorporation into the C₁-C₆.NTUA.HMCS d) Validating the performance of the two mechanisms against experimental literature data from High Pressure Shock Tube (HPST), Rapid Compression Machine (RCM), Jet Stirred Reactor (JSR) and flame velocities, while sensitivity and reaction path analysis highlight the paths of the lower chemistry that affect the oxidation process.

For the purpose of the study a literature review on previously reported reaction classes that describe the oxidation of paraffins was carried out, updating the respective values in the algorithm database. The generation steps were performed systematically tracking the differences between the mechanisms.

It is shown that despite the common steps followed during the generation, the existence of different species in the two base mechanisms, *e.g.* butane (C₄H₁₀) and butene (C₄H₈) in the BTU mechanism, affected the channeling of the secondary fuel chemistry. This was more profound during the implementation of uni-molecular decomposition reactions.

Overall, both mechanisms yield satisfying agreement, especially against the flame velocities and the IDT measurements. Both however, fail to capture the negative temperature coefficient (NTC) of the fuel, spotted in the JSR measurements.

5.2 Background of Reaction Mechanism Generators and scope of the work

Research upon commercial fuels and their kinetics has been given a lot of attention aiming at increased efficiency of the respective applications and yielding a large bulk of kinetic studies. These models are a combined effort relying on atomic calculations, empirical models and validation against experimental data. Among these studies, many have focused on the establishment of specific rate rules for reaction classes, offering a fertile ground for an automated procedure that could generate parts of mechanisms or complete mechanisms on its own. Such mechanism generators targeted at combustion chemistry modeling have been developed and can be found in the literature (Chevalier *et al.* 1992, Ranzi *et al.* 1995, Warth *et al.* 2000, Van Geem *et al.* 2006, Hilbig *et al.* 2011). A comprehensive overview about the "best practices, recent advances and future challenges in mechanism generation" can be found in the respective study of Van de Vijver *et al.* (2015).

In the present work, a mechanism generator is utilized in order to develop an n-hexane kinetic scheme with two different base mechanisms. The mechanism generator takes into account the base chemistry and the existing species creating a model that is channeled to these species.

The current investigation lies within the framework of further enhancing the C₁-C₆.NTUA.HMCS mechanism. The C₁-C₄ (including poly aromatic hydrocarbons (PAH) build up) mechanism, developed by the Chair of Thermodynamics and Thermal Process Engineering at the Brandenburg University of Technology (BTU) serves as alternative base chemistry, generating an additional n-hexane scheme that is used for the comparison. This mechanism was developed by fellow researchers that have participated in this study.

The purpose of this work is twofold: to further develop the generation algorithm by updating reaction classes implemented and to assess the differences that arise from using a different base chemistry, highlighting thus the importance of lower hydrocarbon species chemistry regarding the oxidation of fuels. The two resulting mechanisms are compared against experimental data of n-hexane oxidation from the literature, for ignition delay times (IDT), flame velocities, and speciation data from a jet stirred reactor (JSR).

5.3 Generation process

The present paragraph describes how the "essential elements of an automatic kinetic model generation code" (Van de Vijver *et al.* 2015, Broadbelt *et al.* 2005) are implemented in the mechanism generator used. The software is able to generate kinetic reaction mechanisms for the decomposition and oxidation of different length n-alkane and n-alkene fuels in the gas phase.

5.3.1 Molecules

Molecules are represented as undirected mathematical graphs with node and edge labels. The node labels depict an atom of the species and the edge labels specify the multiplicity of the bond between two atoms/atom nodes using natural numbers. These species structures are stored in the document database CouchDB (CouchDB). Species present in the base chemistry are flagged as such. Uniqueness is ensured using the general graph isomorphism algorithm NAUTY (Mc Kay 1981). Multiple forms of resonance structures of species are stored separately in the database. When exporting a mechanism, these species are lumped into one resonance-stabilized representative. This only concerns certain alkenyl and diene radical isomers. More details on the lumping methodology can be found in the same followed by Seidel *et al.* (2017). This concerns certain alkenyl radicals and Diene radical isomers.

Thermodynamic and molecular properties are stored externally as they are not produced by the generator. Instead, a file is generated and used as input for the molecular and thermodynamic properties estimator published alongside with the RMG of Gao *et al.* (2015) -that is based on the group additivity method- that in turn calls MOPAC (Mopac). This is only applied to newly generated species structures not yet present in the provided base chemistry. Molecular and thermodynamic properties of the base chemistry are not altered, to maintain the original model consistency and performance.

Reactions are represented as lists of links to product and enduct species documents combined with kinetic parameters as Arrhenius coefficients and are similarly stored in the database. Reactions belonging to the provided base chemistry do not need to be entered into the database.

5.3.2 Reaction Families

Reaction classes and corresponding kinetic parameters are chosen from the literature, implemented using the advanced and purely functional programming language Haskell and applied using CouchDB's MapReduce mechanism. CouchDB automatically applies the reaction class implemented to all species. It then checks that the given species is not part of the base chemistry that the functional groups of the species match the reaction class' requirements and that it does not produce duplicate reactions from this species. If these conditions are satisfied for each species its structure is transformed and the respective reaction is generated (with the corresponding Arrhenius coefficients). When new species are added to the database the mechanism applies all reaction classes to the new species.

In the framework of the current investigation 29 reaction classes were selected based on rules of the work of Ahmed *et al.* (2007), Mehl *et al.* (2011), Pelucchi *et al.* (2015) and others including low-temperature kinetics. Table 5.1 and Table 5.2 provide an overview of the different reaction classes implemented in the mechanism generator and applied in this study. A detailed overview of each class with the used Arrhenius parameters is provided in the appendix. Rates for classes 1 to 25 are very similar to those initially suggested by Curran *et al.* (1998). The rate parameters applied in those classes can differ from the suggestion given by Curran. In many cases, the rates suggested by Ahmed *et al.* (2007) for class 1 to 25, based on published rates from different source are adopted. Table 5.1 and 5.2 therefor cite the work from Ahmed *et al.* (2007) and the original sources. Several classes (7-9) have been updated with suggestions of more recent publications (Mehl *et al.* 2008, Schenk *et al.* 2013). Classes 26 to 29 describe the decomposition of typical low temperature chemistry intermediates. Neither in the work of Curran *et al.* (1998) nor in the work of Ahmed *et al.* (2007) was a rule based parameterization developed. The rate rules suggested from Westbrook *et al.* (1984) and Pelucchi *et al.* (2015) were compiled along with the rest of the studies cited.

Table 5.1 Reaction classes for high (1-9) and low (10-29) temperature chemistry

A/A.	Description	Source
1	Unimolecular fuel decomposition	1, 2
2	H-Abstraction from the fuel via H, OH, O, CH ₃ , HO ₂ , CH ₃ O, O ₂ , C ₂ H ₅ , C ₂ H ₃ , CH ₃ O ₂ , RO ₂	1,2,3,4,5,6,7,8,9, 10,11,12,13
3	Alkyl radical decomposition	1,13,10
4	Alkyl radical + O ₂ (not implemented)	1
5	Alkyl radical isomerization	1,13
6	Abstraction reactions from olefin by radicals same as Class 2	1,2,3,4,5,6,7,8,9, 10,11,12,13
7	Addition of radical species to olefin	14,15
8	Alkenyl radical decomposition	14
9	Olefin decomposition	1,2,14
10	Addition of alkyl radicals to O ₂	1, 13, 26
11	Alkyl radicals + alkylperoxy radicals	1, 17, 18
12	Isomerization of alkylperoxy radicals	1, 13
13	Alkylperoxy radicals + HO ₂	1,17
14	Alkylperoxy radicals + H ₂ O ₂	1, 13,19
15	Alkylperoxy radicals + CH ₃ O ₂	1, 17
16	Alkylperoxy radicals + Alkylperoxy radicals	1, 13
17	RO ₂ H = Ro + OH	1, 13, 20
18	Alkoxy radical decomposition	1, 17
19	Cyclic ether formation QOOH=QO+OH	1, 13
20	QOOH = Olefin + HO ₂	1, 13, 22
21	QOOH = olefin + carbonyl + OH	1, 13, 23
22	Addition of O ₂ to QOOH	1, 13, 16
23	Isomerization of O ₂ QOOH and formation of ketohydroperoxide and OH	1, 13
24	Decomposition of ketohydroperoxide to form oxygenated radical species and OH	1, 13
25	Cyclic ether (QO) reactions with OH and HO ₂	1, 13
26	Aldehyde unimolecular decomposition	21
27	Aldehyde radical decomposition	21, various
28	Ketone radical decomposition	24
29	Ketene decomposition various	21

5.3.3 Model Generation

The model generation is a semi-automatic, iterative process. The fuel molecule is considered the seed molecule for a mechanism and therefore the generation process starts with reactions which produce fuel radicals (classes 1 and 2). Every reaction can be reviewed before its insertion into the reaction mechanism. To aid this process, species structures are presented through a web interface. If newly added reactions contain new species structures, they are added to the

¹ Ahmed *et al.* 2007, Tsang 1989, ² Tsang *et al.* 1988, ³ Westbrook *et al.* 1984, ⁴ Tsang 1988, ⁵ Droege and Tully 1986, ⁶ Michael *et al.* 1983, ⁷ Edelson and Allara 1980, ⁸ Baldwin *et al.* 1976, ⁹ Walker 1975, ¹⁰ Allara and Shaw 1980, ¹¹ Sundaram and Froment 1978, ¹² Walker 1989, ¹³ Curran *et al.* 1998, ¹⁴ Mehl *et al.* 2008, ¹⁵ Schenk *et al.* 2013
²⁶ Benson 1988, ¹⁷ Curran *et al.* 2002, ¹⁸ Keiffer *et al.* 1988, ¹⁹ Tsang and Hampson 1986, ²⁰ Baulch *et al.* 1994, ²¹ Pelucchi *et al.* 2015, ²² Chen and Bozzelli 2000, ²³ Pollard 1977, ²⁴ Westbrook *et al.* 2009

database and the reaction classes are re-applied. The process is repeated. This is the case for instance with Class 3 (alkyl radical decomposition) that is implemented and reviewed after Classes 1 and 2, but also after Class 5 (alkyl radical isomerization). Furthermore most of the generated reactions are specified as equilibrium reactions (notable exceptions are Class 3 and 5).

The termination criterion are the species of the provided base chemistry, meaning that the process ends when all generated species are channeled to the ones of the base chemistry. In other words, no reaction rule produces any reaction for species of the base chemistry. Base chemistry refers to the chemistry of smaller species (in the present case C_1 - C_6 and C_1 - C_4) which cannot be described by reaction classes since similarities are observed only for species larger than C_6 . Furthermore elementary reactions are often well known and can be found in databases (NIST, Baulch *et al.* 1992, Baulch *et al.* 1994, Baulch *et al.* 2005). No reaction rule produces reactions for species structures which are part of the provided base chemistry, but base chemistry species can be products of generated reactions.

5.4 Description of additional base chemistry

The mechanism used together with the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS as an alternative base chemistry in the framework of the present comparative assessment was the one developed by the chair of thermodynamics at BTU (Brandenburg University of Technology), last published by Moshhammer *et al.* (2015). The reaction scheme is a hierarchical model initially based on the model from Hoyermann *et al.* (2004) and updated for the modelling of butane isomers by Oßwald *et al.* (2011), the butene isomers by Schenk *et al.* (2013) and fulvene by Nawdiyal *et al.* (2015). This reaction scheme was also used in the past as base chemistry for the development of a rule based n-heptane chemistry by Seidel *et al.* (2015). The reaction scheme is composed of 201 species and 1231 reactions.

Although the two base chemistries utilized have a similar range of carbons *i.e.* C_4 and C_6 , they have different validation ranges, as can be obtained by the previous description. The BTU mechanism has been mostly validated against C_4 alkanes and C_3 , C_4 alkenes, while the NTUA has been studied for C_2 oxygenated and C_3 alkynes. In both the BTU and the NTUA mechanisms, benzene oxidation has been investigated, however as a product and as a fuel respectively.

5.5 Differences between the two generated n-hexane schemes

The first reaction class applied by the mechanism generator is the uni-molecular decomposition of the fuel that produces six reactions. Given that these reactions include only the fuel on the reactants side they are common for every mechanism. As already described the BTU base mechanism has been previously validated against butane and butene isomers, thus it includes the butyl radical (C_4H_9-R1) that is among the products of this reaction class. The same reactions are reported by the most updated n-hexane scheme by Zhang *et al.* (2015), with differences in the rate coefficients.

The second reaction class includes H abstraction reactions from the fuel and leads to the formation of three hexyl radical isomers. These abstractions occur after reactions with radicals such as methyl, ethyl, hydroperoxide, CH_3O_2 etc. The latter is not present in the C_1-C_6 .NTUA.HMCS mechanism, therefore no reactions with it are generated. The respective reactions in the BTU mechanism lead to the formation of a new species CH_3O_2H .

Next is reaction class 3 that describes alkyl radical decomposition. Among others, the decomposition of the butyl radical (C_4H_9-R1), generated from the first class in the C_1-C_6 .NTUA.HMCS, is generated now. This leads to three additional reactions in the C_1-C_6 .NTUA.HMCS.

Reasonably after the employment of alkyl radical isomerization reactions (reaction class 5) two additional reactions for C_4H_9-R1 are generated in the C_1-C_6 .NTUA.HMCS scheme leading to a new butyl radical isomer, C_4H_9-R2 .

Reaction class 3 is applied once more in order to provide consumption paths for these new alkyl radical isomers, leading to new product species e.g. the olefin isomers C_4H_8-D1 and C_4H_8-D2 . These reactions (involving C_4H_9 isomers, C_4H_8 isomers) are not generated in the BTU scheme.

As next comes the implementation of abstraction reactions from olefins by radicals (Class 6). In continuation to the previous situation, the generator produces reactions for the newly introduced olefins, leading to the formation of three different C_4H_7 radicals among which two are lumped as resonantly stabilized. The BTU mechanism includes also reactions with CH_3O_2 .

Class 7 generates addition reactions of radical species to olefins with the respective additional reactions being generated in the C_1-C_6 .NTUA.HMCS.

After application of reaction class 8 for the alkenyl radical uni-molecular decomposition, three additional reactions for C_4H_7 consumption are generated in the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS mechanism. The alkenyl radicals are channeled to various other species, ranging from C_1 to C_6 and thus the mechanism looks up in the base chemistry to generate the paths. The C_1 - C_6 .NTUA.HMCS base chemistry includes species

$1-C_3H_5$, offering an additional path for C_5H_9 -D2R5 and C_6H_{11} -D2R5. The C_5H_9 -D1R3 is already included in the BTU scheme. In the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS 1,3 pentadiene (C_5H_8 -D1D3) is newly formed from C_5H_9 -D1R4.

Olefin decomposition class (class 9) in the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS scheme generates four reactions for the butane isomers that give only products already existing in the base mechanism. A decomposition route for C_5H_8 -D1D3 is also generated.

Reaction classes 8 and 9 are once more applied in order to make sure that olefins and alkenyl radicals produced by the previous classes are also consumed. No differences between the two mechanisms occur during these steps. No differences were observed either after calling reaction classes 10,11,13 and 14,16,17,19,20,22,23,24,25,28,29. Reaction class 15 cannot be applied in the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS mechanism since CH_3O_2 is not included in its base chemistry.

Class 21 generates reactions for the thermal decomposition of alkylperoxy radicals that derive after application of reaction classes 11 and 12. The same reactions are generated in both schemes with the only difference being that propanal ($C_2H_5CHO/C_3H_6O_1$ -A1) is already in the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS mechanism.

Following, reaction class 26 generates four additional reactions for the decomposition of propanal in the BTU scheme.

Respectively, three new species e.g. $C_3H_5O_1$ -A1R1, $C_3H_5O_1$ -A1R2, $C_3H_5O_1$ -A1R3 are formed.

The C_1 - C_6 .NTUA.HMCS base mechanism includes only one of these three isomers namely C_2H_4CHO .

Decomposition reactions for these three isomers are generated by reaction class 27.

Overall, the generation process adds 117 species and 556 reactions to the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS mechanism, and 108 and 539 respectively to the BTU scheme. As seen in the above discussion,

these differences in numbers are mostly related to the absence of C₄ i.e. butane and butene chemistry from the C₁-C₆.NTUA.HMCS mechanism.

5.6 Mechanism Performance against literature experimental data

The generated kinetic schemes were validated against a variety of experimental data from lab scale configurations, including ignition delay time measurements from High Pressure Shock Tube (HPST) and Rapid Compression Machine (RCM), speciation data from Jet Stirred Reactor (JSR) and flame speeds measured in a bomb. The variety of the experimental data found in the literature offers the ability to rate the performance of the mechanism in many aspects. The respective studies and the experimental conditions against which validation has been performed are listed in Table 5.2.

Table 5.2 Literature experimental data used for validation

Source	Pressure	Temperature	Phi	Apparatus/ Measured Value
Zhang <i>et al.</i> (2015)	15atm	627-1365K	1.0/2.0	HPST/RCM
Zhang <i>et al.</i> (2015)	32atm	800-1365K	1.0	HPST
Zhang <i>et al.</i> (2015)	10atm	530-1160K	0.5/1.0/2.0	JSR
Davis and Law (1998) / Coronel <i>et al.</i> (2013)	1atm	298K	0.75-1.7	Flame Speed Data
Coronel <i>et al.</i> (2013)	0.5bar	353K	0.75-1.7	Flame Speed Data
Ji <i>et al.</i> (2010) / Kelley <i>et al.</i> (2011)	1atm	353K	0.75-1.7	Flame Speed Data
Kelley <i>et al.</i> (2011)	2/5/10atm	353K	0.75-1.7	Flame Speed Data

5.6.1 Comparative assessment

All computations have been performed using LOGEresearch 1.10. Comparison between simulated and measured ignition delay time data yields an overall satisfying agreement as can be seen in Figure 5.1. The data include measurements at stoichiometric conditions at 15 and 32 atm, while another set of measurements exists at 15atm with phi=2.0. In all three cases the behavior of the two models is similar. The BTU mechanism over-predicts the IDT throughout the whole temperature regime. On the other hand, the C₁-C₆.NTUA.HMCS predicts shorter IDTs at higher temperatures, but moving towards intermediate temperatures and more specifically to the regime where n-hexane poses its paraffinic Negative Temperature Coefficient (NTC) behavior, it over-predicts the measurements. Low temperature measurements from the Rapid Compression

Machine (RCM) exist only in the stoichiometric 15 atm case, where the agreement of both models is very satisfying.

In general, the mechanisms perform differently in the high temperature regime, while they almost coincide at lower temperatures. This can be attributed to the fact that the low temperature chemistry employed by the mechanism generator (Class 10-29) did not pose any differences.

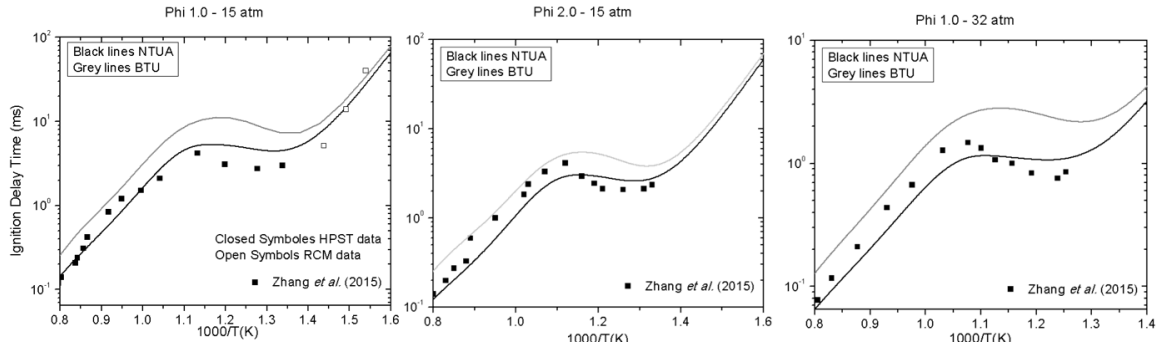


Figure 5.1 Mechanism performance against experimental IDT data

Following, flame speed measurements from the literature are utilized in order to validate the performance of the generated schemes. The results can be seen in Figure 5.2 - Figure 5.4. The agreement is satisfying given that no targeted modeling has been done in order to fit those data. Both mechanisms reproduce the experiments well. Figure 5.2 shows good performance of both mechanisms in the lean regime, and an over-prediction of the experimentally measured values at stoichiometries higher than 1.3. In Figure 5.3 the flame speed for a higher temperature (353K) for a variety of pressures (1, 2, 5, 10 atm) is depicted. The generated scheme of C₁-C₆.NTUA.HMCS is in agreement with the values measured from Kelley *et al.* (2011) in the rich regime and with the values measured by from Ji *et al.* (2010) in the lean regime. The opposite behavior is shown by the BTU scheme. For all the higher pressure cases depicted in Figure 5.3 the BTU mechanism poses an excellent agreement, while the C₁-C₆.NTUA.HMCS model slightly over-predicts the measurements.

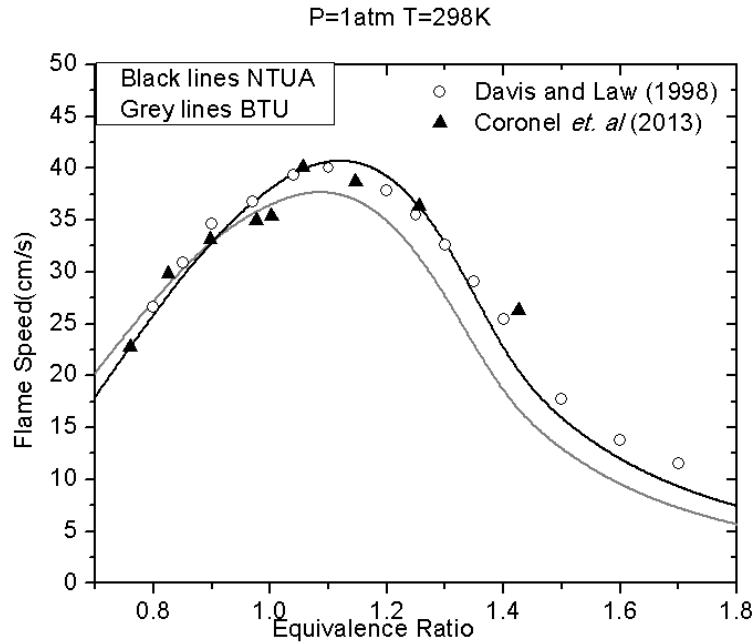


Figure 5.2 Mechanism performance against experimental flame speed data at $P=1\text{atm}$, $T=298\text{K}$

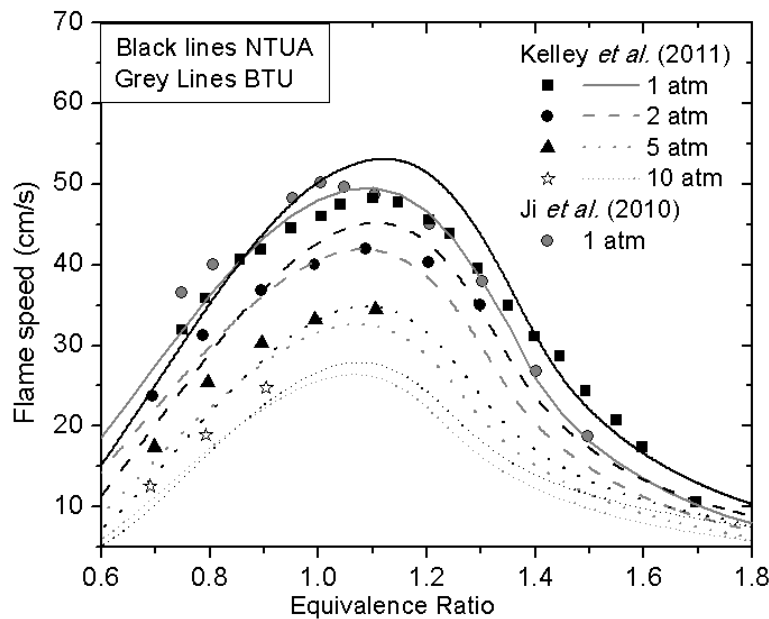


Figure 5.3 Mechanism performance against experimental flame speed data at $T=353\text{K}$ for various pressures

Measurements at a lower pressure (50kPa) can be seen in Figure 5.4. The agreement is satisfying for all equivalence ratios. Some scattering is observed in the experimental data at higher equivalence ratio values. Overall the behavior is common in all cases, namely the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS seems to be faster compared to the BTU scheme.

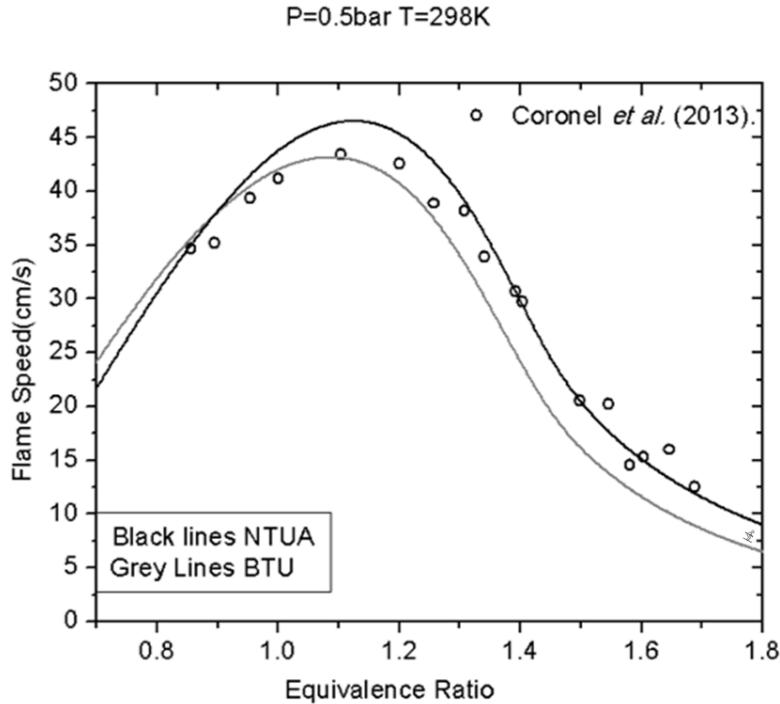


Figure 5.4 Mechanism performance against experimental flame speed data at P=0.5bar, T=298K

Comparison against JSR data shows agreement for the major species but discrepancies at smaller C2 hydrocarbons. The main problem can be observed in the models inability to capture the magnitude of the NTC throughout all species measured. Both mechanisms are able to capture well the fuel consumption for all three equivalence ratios as can be observed in Figure 5.5. The BTU generated scheme poses a slower consumption after the Negative Temperature Coefficient regime (NTC)(750K), therefore the computed fuel profile declines in delay. This is in agreement with the observation of the IDT data, where the BTU mechanism was overall slower, this being more significant after the NTC regime. As the equivalence ratio increases, the BTU mechanism narrows the gap with the experimental data for H₂O and O₂ yielding better agreement. The same can be observed also regarding the CO profile, where for $\varphi=0.5/1.0$ both mechanisms reproduce the measured profiles well, with the inherent inability to capture the magnitude of the NTC. In the rich case, the C₁-C₆.NTUA.HMCS mechanism strongly over-predicts the CO profile. CO₂ is very well captured by the BTU mechanism in all the lean and stoichiometric case, while a small over-prediction is observed in the rich case. The C₁-C₆.NTUA.HMCS mechanism over-predicts these values for all equivalence ratios. The agreement with C₂H₄ is satisfying for $\varphi=0.5/1.0$. The respective values for the rich case are over-predicted. In the last row of Figure 5.5 formaldehyde, methane and hydrogen profiles are depicted. Observation of the CH₂O and CH₄ profiles shows an

over-prediction of the first and an under-prediction of the latter by the $C_1-C_6.NTUA.HMCS$ mechanism. Computations with the BTU mechanism for methane and hydrogen profiles show very good agreement, with hydrogen profiles in the rich flame being the sole exception. The respective agreement for the $C_1-C_6.NTUA.HMCS$ mechanism can be described as overall fair.

In general both mechanisms show weaknesses in the NTC regime. These can be attributed to the lower temperature chemistry part. A short comparison of the reaction rates adopted in the present study against the reactions reported by Zhang *et al.* (2015) reveal differences. For instance, although the reactions for the oxygen addition to the hexyl radical isomers forming hexylperoxide are the same, the ones adopted here are temperature independent, contrary to the ones of Zhang. Analysis of these rates showed that the ones of Zhang are significantly faster - 2 and 3 times- in the regime of interest (up to $T=800K$).

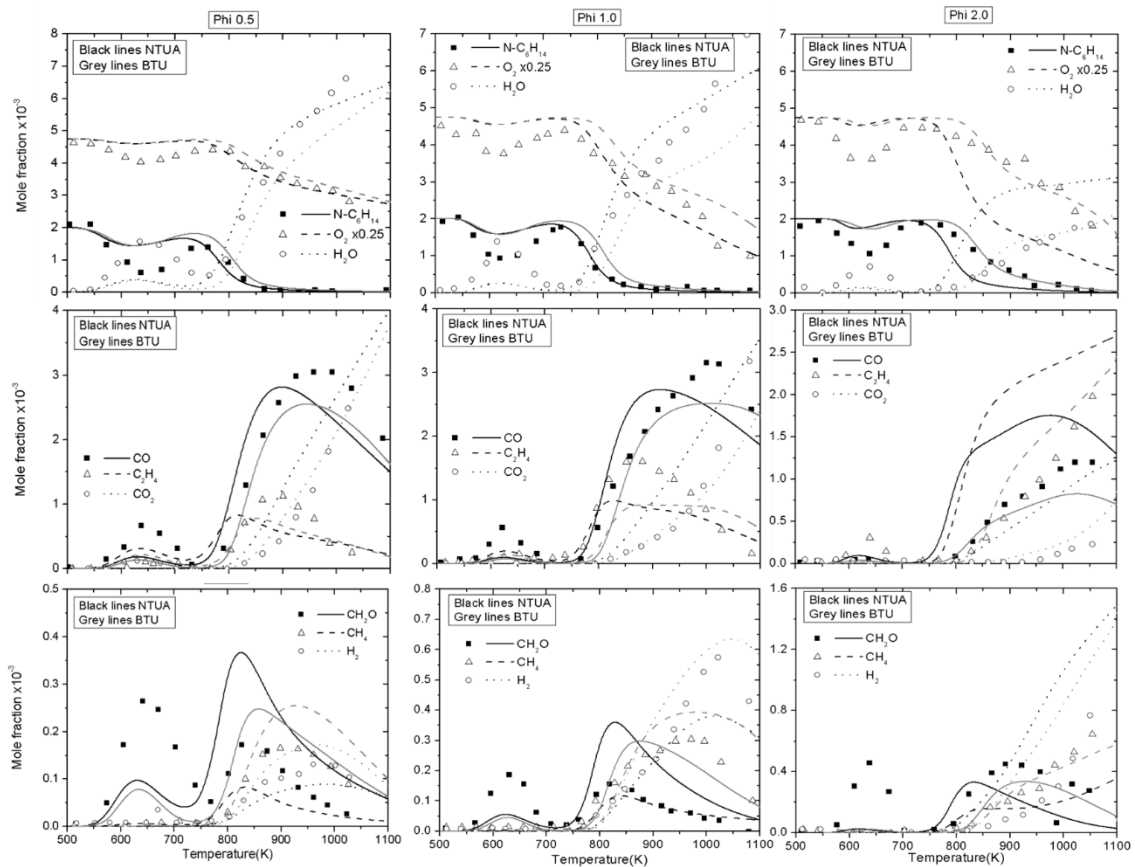


Figure 5.5 Mechanism performance against experimental speciation data from a JSR for lean, stoichiometric and rich equivalence ratios

5.7 Sensitivity analysis

The results of the sensitivity analysis showed that both mechanisms at 800K are governed by reactions of hydrogenperoxide with third body species leading to the formation of two OH radicals ($\text{H}_2\text{O}_2 + (\text{M}) \rightleftharpoons 2\text{OH} + (\text{M})$ (R1)). In the $\text{C}_1\text{-C}_6\text{.NTUA.HMCS}$ scheme secondary reaction paths are mainly channeled through C_1 species like formaldehyde and the methyl radical. In the BTU scheme on the contrary, reactions of methyl radical form methane and seem to consume OH radicals. Generated hydrogen abstraction reactions from n-hexane are also a source of H_2O_2 , more important however, in the BTU mechanism. The detailed list of reaction paths can be obtained from Figure 5.6. Moving up in the temperature regime, reactions of formaldehyde with HO_2 and methyl radical with O_2 that were previously important only in the $\text{C}_1\text{-C}_6\text{.NTUA.HMCS}$ mechanism, gain importance as promoting paths in the BTU mechanism as well. The leading paths remain the same. At $T=1200\text{K}$, reactions of methyl radical are the main contributors to OH formation in the BTU mechanism. In the $\text{C}_1\text{-C}_6\text{.NTUA.HMCS}$ mechanism formation occurs mainly from the Hydrogen/Oxygen part as well as from the reaction of the resonantly stabilized butadiene radical isomer ($\text{RS-C}_4\text{H}_7\text{-D1R3}$) with H_2O that was generated by the RMG. At 1400K , hydrogen abstraction reactions from the fuel are no longer important, on the contrary, addition reactions of vinyl radical with HO_2 and allene with O_2 are now dominant. The reaction paths are common in both mechanisms, however, with different order of significance. The prediction of a shorter IDT by the $\text{C}_1\text{-C}_6\text{.NTUA.HMCS}$ mechanism can be attributed to the existence of more paths for the formation of OH. Additionally, a short analysis of the reaction paths mentioned earlier in this paragraph has shown that the $\text{C}_1\text{-C}_6\text{.NTUA.HMCS}$ mechanism adopts faster reaction rates in many cases. This is the case for reaction R1 that is the dominant OH formation path in the temperature regime 800-1000K. On the contrary, the formation of OH was found less sensitive to other reactions for which the BTU adopts faster rates.

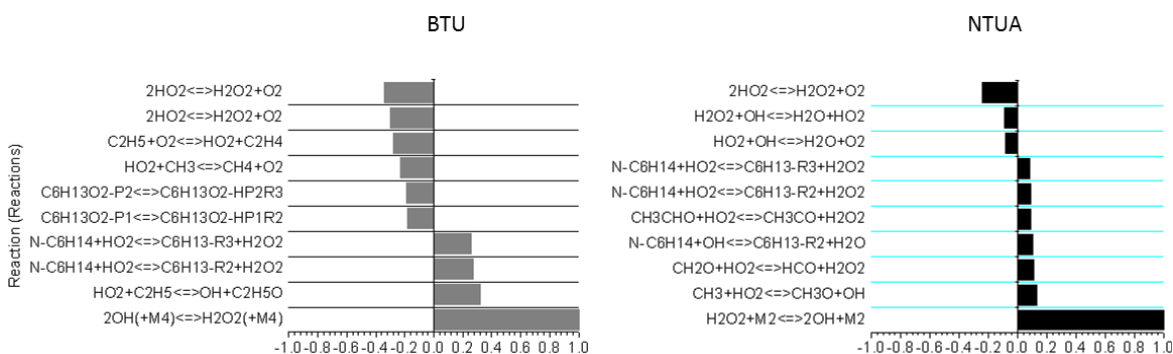


Figure 5.6 Sensitivity analysis for the IDT data at $P=15\text{bar}$, $T=800\text{K}$, $\Phi=1.0$

5.8 Reaction flow analysis

The differences between the two generated schemes have been described in the respective paragraph, however these have not been correlated to mechanism performance. The conducted reaction flow analysis yields an explanatory screen shot of the two mechanisms and reveals how the existence of certain species in the base chemistry can affect the channeling of the decomposition route to specific paths. Reasonably, both mechanisms follow the same initial routes, producing alkyl radical isomers $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-R2/R3}$. Oxygen addition to these radicals follow forming alkylperoxy radicals $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{-P2/P3}$. Following, displacement of one hydrogen atom to the Oxygen side forms the hydroperoxyl radicals $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_4\text{-HP2R4/HP3R5/HP3R2}$. These species produce C_3 , C_4 and C_6 olefins *i.e.* propene (C_3H_6), butene (C_4H_8), and hexene (C_6H_{12}), while in the $\text{C}_1\text{-C}_6\text{.NTUA.HMCS}$ consecutive O_2 additions to the HP3R5 hydroperoxyl radicals form the $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_4\text{-HP3P5}$. This path holds only a minor part of the overall fuel consumption in the BTU scheme.

As discussed previously, butene is a new species in the $\text{C}_1\text{-C}_6\text{.NTUA.HMCS}$ mechanism, produced by the generator as a product of the C_4H_9 butyl radical decomposition. Its consumption is therefore, also produced by the generator, that channels it to $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$, a species not present in the BTU mechanism. Hence, both formation and consumption of this species follows different routes in the two schemes as depicted in Figure 5.7. In the BTU scheme, hexene initially breaks to $\text{C}_5\text{H}_8\text{-13}$, a species from the respective base chemistry and following to $\text{a-C}_3\text{H}_5$. In both mechanisms C_3H_7 will provide an additional consumption path to the ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-R2}$) alkyl radical. In the $\text{C}_1\text{-C}_6\text{.NTUA.HMCS}$ this will break to smaller C_2 and C_1 species, while in the BTU scheme it will form propene after hydrogen abstraction reactions. Interestingly, the two base chemistries adopt the same routes for C_3H_7 thus the difference could be interpreted as difference in the respective

heat of formation of the involved species. At this point the base chemistry takes over the fuel consumption. In fact, in the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS C_2H_5CHO decomposes to C_2H_5CO that breaks down to smaller C_2 species *i.e.* C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_3 etc. In the BTU mechanism it forms CH_3 , HCO and CH_2CHO . Although, hydrogen abstraction reactions from C_3H_6 forming α - C_3H_5 initiate the alternative decomposition route for both mechanisms, the next steps are different. In the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS propylene oxide radical (c - C_3H_5O) is formed and later isomerized to C_2H_5CO following the path described previously. In the BTU mechanism α - C_3H_5 forms C_2H_3CHO . The latter breaks to vinyl radical activating the C_2 part of the chemistry.

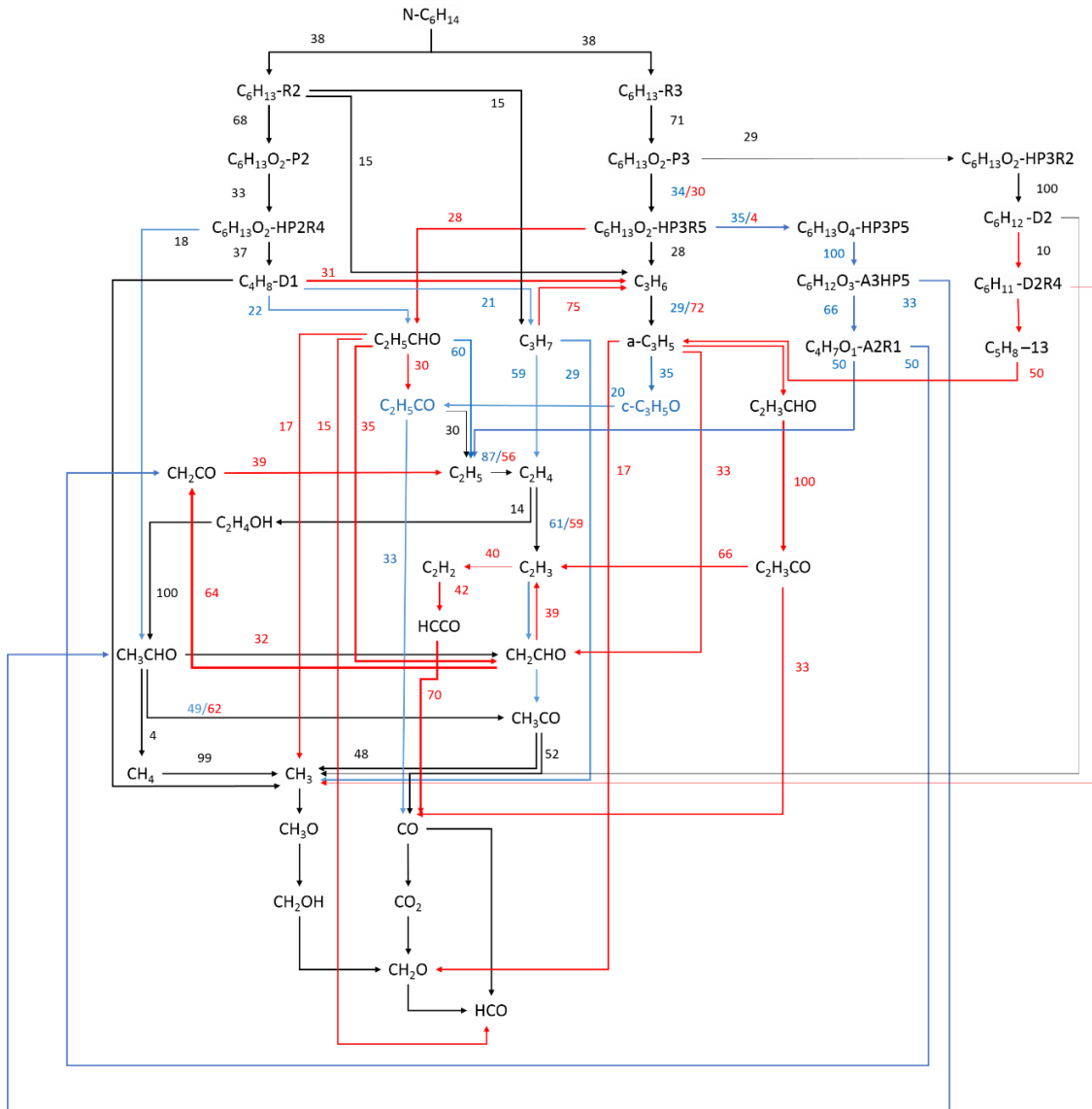


Figure 5.7 Reaction flow analysis for both *n*-hexane schemes generated. Red lines and numbers correspond to the BTU mechanism, Blue lines and numbers correspond to the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS mechanism, Black lines and numbers are common

5.9 Major findings

The present chapter described the generation process of an n-hexane model utilizing an updated in-house developed generator on two base mechanisms *i.e.* the C₁-C₆.NTUA.HMCS and the BTU mechanisms. The major differences were spotted in the high temperature chemistry, where the involvement of base chemistry species was significant. This was more prominent in reactions of uni-molecular decomposition of the fuel and of the alkenyl radical, since the products of these reactions are C_{n-1} and C_{n-2}, C_{n-3}, C_{n-4}. If needed, the mechanism will generate a species to channel the uni-molecular decomposition of the fuel, as its chemistry will most probably be known. The same however, cannot be done for the alkenyl radical uni-molecular decomposition as it is channeled to lower C_{n-2}, C_{n-3}, C_{n-4} species where no rate rules can be applied. This was reflected on the flow chart of the two mechanisms that differ after the formation of the C₃ species.

Comparative assessment against experimental data yielded overall satisfying agreement for both generated mechanisms, showing that the generator can be efficiently used. The main discrepancies can be observed in the NTC regime and are related to the lower temperature chemistry that needs enhancement.

Chapter 6 – Ignition Delay Time measurements of TRF

6.1 Chapter 6 Summary

The present chapter deals with the experimental investigation of fuel mixtures of Toluene Reference Fuels (TRF) *i.e.* n-heptane and toluene. In particular novel Ignition Delay Time (IDT) measurements were obtained for mixtures of 50%, 75% and 90% (vol. by toluene concentration) at fuel-lean ($\varphi = 0.5$), stoichiometric ($\varphi = 1.0$) and fuel-rich ($\varphi = 2.0$) conditions at 10 and 30 bar over the temperature range 650–1450 K. The measurements have been performed utilizing the High Pressure Shock Tube (HPST) and the Rapid Compression Machine (RCM) of the National University of Ireland (NUIG).

Aim of the present investigation is to obtain measurements that will help tackle the uncertainties in the low temperature chemistry of toluene related to its low reactivity and its tendency to form soot, constituting its study a somewhat problematic issue. The measurements are also given a physical interpretation.

Due to the absence of n-heptane and toluene from the C₁-C₆.NTUA.HMCS a literature mechanism developed by NUIG and Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) referred to from now on as LLNL-TRF was utilized. The mechanism was utilized to reproduce the measured data, while reaction path analysis and sensitivity analysis highlighted the governing reaction paths in the oxidation of these two very important fuels. The mechanism yields satisfying agreement but under-predicts the measurements close to the NTC regime, thus the n-heptane part is reassessed giving an overall better performance.

The mixtures seem to be insensitive to equivalence ratio changes in the high temperature regime, while increased toluene content reduces the magnitude of the NTC regime.

6.2 Background

Commercial fuels are represented by simplified mixtures called fuel surrogates, used to emulate their properties. The most common fuel surrogates consist mainly of the so called primary reference fuels (PRFs), *i.e.* mixtures of iso-octane and n-heptane, which mark the 100 and 0 in the octane rating scale, respectively. Matching the octane number of the actual fuel is a measure of a fuel's resistance to auto-ignite. As engine development has moved towards non-conventional low-temperature combustion (LTC) operating modes, these blends proved to be inadequate to

describe the actual fuel's performance. Another fuel characteristic, its sensitivity (i.e. difference between RON and MON values) was found to be more important as it described the auto-ignition performance throughout a wide temperature regime and not only at the temperatures of interest for conventional gasoline and diesel engines. To capture this performance, PRF fuels were blended with toluene, the simplest methylated aromatic species, creating the so-called Toluene Primary Reference Fuels (TPRF) (Morgan *et al.* 2010). Toluene has often been used as an anti-knock measure since it exhibits very high RON and MON numbers, 120 and 109, respectively (Morgan *et al.* 2010).

Toluene oxidation has attracted a lot of attention which yielded numerous studies, both numerical and experimental. A detailed list of the toluene related work has been reported previously by Metcalfe *et al.* (2011). Dagaut *et al.* (2002) and Brezinsky *et al.* (1984) measured speciation data at atmospheric pressure for fuel-lean and fuel-rich mixtures, in a jet-stirred and a flow reactor respectively. These studies have served as validation targets for the development of two chemical kinetic models for benzene and toluene developed by Emdee *et al.* (1992) and Dagaut *et al.* (2002). Burcat *et al.* (1986) measured Ignition Delay Times in a shock tube for various equivalence ratios at pressures varying from 1.95 to 8.85 atm and at temperatures above 1400 K. Davidson *et al.* (2005) expanded the available data to temperatures below 900 K, measured in a pressure range of 14–59 atm.

Ignition delay times (IDT) for toluene were also measured in rapid compression machines (RCM). Roubaud *et al.* (2000) measured at temperatures between 600 and 900 K and pressures above 14 atm. Mittal and Sung (2007) measured lean and rich mixtures of toluene in a rapid compression machine (RCM) at pressures from 25 to 45 bar and compressed temperatures from 920 to 1100 K. In addition to the models mentioned previously, another detailed toluene mechanism was developed by Lindstedt and Maurice (1996) utilizing a variety of studies such as premixed, counter-flow flames, reactors and shock tube studies. These benchmarking models have been, and still are, subjected to continued development and validation by latter works such as those of Sivaramakrishnan *et al.* (2004), Klotz *et al.* (1998), Bounaceur *et al.* (2004) and the latest work of Yuan *et al.* (2015a, b)

Toluene has also been widely studied as a component in fuel blends. Vanhove *et al.* (2006) investigated stoichiometric blends of 1:1 toluene/*n*-heptane and toluene/*iso*-octane mixtures in an RCM at 4 and 12 bar, reaching temperatures as low as 650 K. Herzler *et al.* (2007) increased

the toluene content to 72% (vol.) against 28% of n-heptane in their HPST measurements that focused on both fuel-lean and stoichiometric mixtures at various pressures, offering six sets of IDT data in the intermediate temperature regime. Andrae *et al.* (2007) utilized this work developing a validated a model for a toluene/n-heptane mixture in an accompanying study. Moreover, Hartmann *et al.* (2011) measured mixtures of toluene/iso-octane and toluene/n-heptane (10/90 and 40/60% vol.) in a shock tube at 40 bar and for two equivalence ratios ($\phi = 0.5$ and 1.0). Recently, Zhang *et al.* (2017) investigated toluene/dimethyl ether (DME) mixtures at several blending ratios ranging from 100% toluene to 100% DME, in both a HPST and in an RCM, using DME as a radical pool initiator.

Despite the systematic effort and the wide range of studies available, accurate predictions of toluene oxidation remain challenging. This is related to its low vapor pressure that requires the experimental facilities to be heated, in addition to its sooting tendency that causes the equipment to need cleaning, effectively imposing measuring limitations. The issue is manifested in the fact that most literature models are unable to reproduce experimental data at lower temperatures. In this context, the present study focuses on blending toluene with a very reactive and well-characterized fuel *e.g.* n-heptane, to increase its reactivity and to extend the available experimental data to a wider range of conditions.

In the framework of the present Thesis, the experimental investigation of toluene/n-heptane mixtures in conditions that have not been covered by the literature is carried out. Measurements include various mixtures (50%, 75% and 90% vol. by toluene concentration) at fuel-lean ($\phi=0.5$), stoichiometric ($\phi=1.0$) and fuel-rich ($\phi=2.0$) conditions at 10 and 30 bar over the temperature range 650–1450 K. This three-dimensional experimental matrix offers the opportunity to assess the impact of each of these conditions on the propensity of the respective mixture to ignite. Details about the mixtures measured can be found in Table 6.1. The experiments were carried out in the high-pressure shock tube (HPST) and rapid compression machine (RCM) at the National University of Ireland, Galway (NUIG). The experimental data obtained have been utilized to further improve the LLNL-TRF model, previously updated by Zhang *et al.* (2017). Modifications to the mechanism yielded an improved performance in the intermediate and lower temperature regime.

Table 6.1 Toluene/n-heptane mixtures investigated

Fuel blend	Mix No.	Toluene	n-heptane	O ₂	Diluent	Φ
50%Tol/50 n-hept	1	0.010	0.010	0.206	0.774	1
	2	0.005	0.005	0.208	0.782	0.5
	3	0.020	0.020	0.202	0.758	2
75%Tol/25 n-hept	4	0.016	0.005	0.205	0.773	1
	5	0.008	0.003	0.208	0.781	0.5
	6	0.032	0.011	0.201	0.757	2
90%Tol/10 n-hept	7	0.020	0.002	0.205	0.772	1
	8	0.010	0.001	0.208	0.781	0.5
	9	0.039	0.004	0.201	0.756	2

6.3 Experimental Setup utilized for the IDT measurements

6.3.1 High Pressure Shock Tube

The experimental setup has been described previously by Nakamura *et al.* (2014) and only a short description is given in the framework of the present Thesis. The tube consists of two separate sections; the driven section, where the mixture sample is loaded, and the driver section where He or He/N₂ is introduced. A photo of the apparatus is given in Figure 6.1.

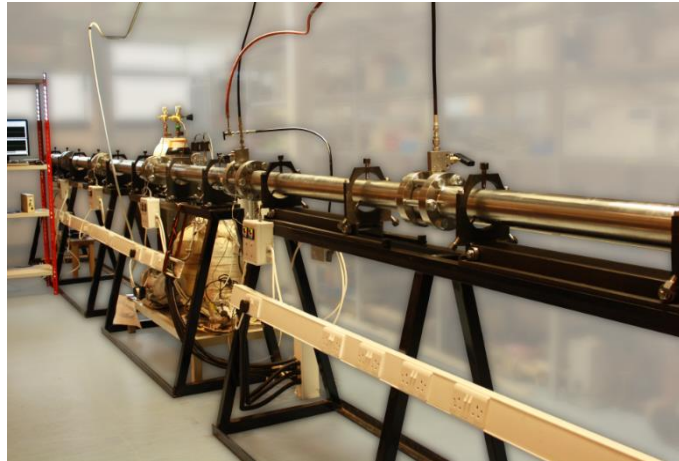


Figure 6.1 Picture of the High Pressure Shock Tube (HPST) at the National University of Galway in Ireland

These sections are 5.73 m and 3 m long respectively, and are separated by a 3 cm long double-diaphragm (middle) section. The aluminium diaphragms (see Figure 6.2) are pre-scored before each experiment. After the mixture is introduced into the driven section, the driver and middle sections are filled with the driver gas to roughly half of the final pressure. Following, the driver section is filled to the final driver pressure. The gas from the middle section is evacuated and the pressure difference is sufficiently high to burst the diaphragms. The high-pressure driver gas

expands rapidly into the driven section creating a reflected shock wave that heats and compresses the mixture to the desirable conditions, causing the mixture to ignite.

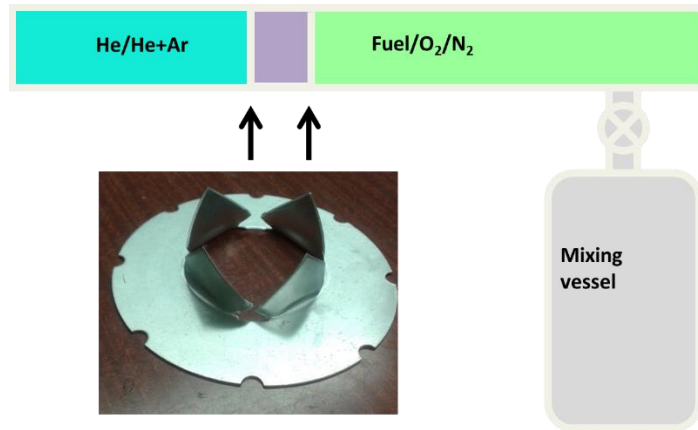


Figure 6.2 Schematic of the experimental setup of the High Pressure Shock Tube

The achieved shock velocity is measured by interpolating the shock arrival time at PCB 113B24 pressure transducers along the driven section. A 603B Kistler pressure transducer is used to monitor the pressure of the gas at the endwall. The ignition delay time is defined as the time elapsed between the arrival of the shock wave at the endwall and the ignition event. A pressure trace is seen in Figure 6.3. The mixture was prepared by controlling the partial pressure of each constituent species in a stainless-steel mixing tank.

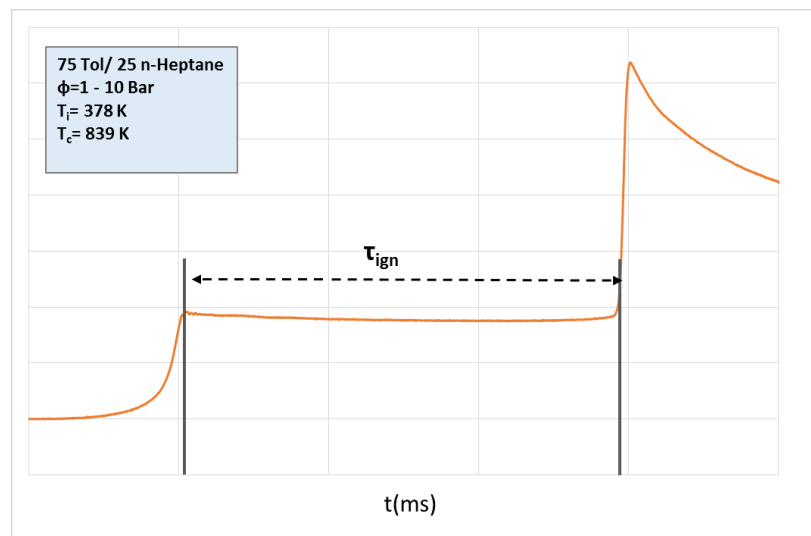


Figure 6.3 Definition of Ignition Delay Time (Real pressure trace)

A heating system was installed on the mixing tank and the piping leading to the HPST to ensure that the fuel would remain in the vapor phase. The entire experimental apparatus as well as the manifolds, piping and mixing vessel were heated to 60 °C but not higher, to avoid overheating

damage to the equipment (pressure transducers, gauges, etc.). The mixture was prepared, ensuring that the partial pressures of each of the fuels did not exceed a value of at least half of its vapor pressure. The Antoine Poisson Eq. (1) was used to determine the quantity of the fuel that could be maintained in the vapor phase. The values for the parameters A, B and C were taken from the book “The properties of Gases and Liquids” by Poling. The respective calculated pressure curves are presented in Figure 6.4.

$$\log_{10} P_{vp} = A - \frac{B}{T + C - 273.15} \quad (1)$$

The NUIG HPST was utilized for Ignition delay times at higher temperatures (800–1400 K).

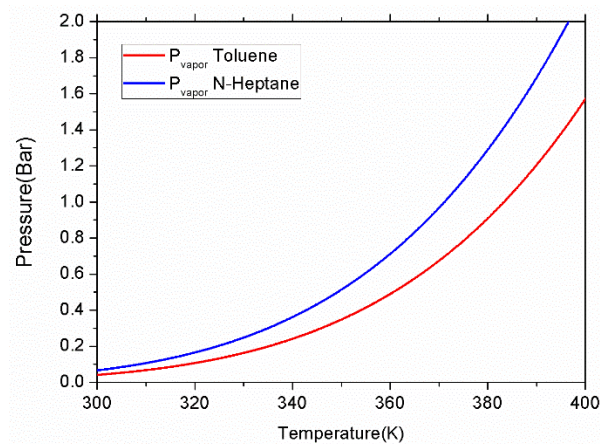


Figure 6.4 Vapor Pressure curves according to the Antoine Equation

6.3.2 Rapid Compression Machine

Description

The RCM used (see Figure 6.5) is one of the twin RCMs currently in operation at NUIG. It is the original RCM built at Shell (Affleck *et al.* 1969) and later re-commissioned at NUIG (Brett *et al.* 2001). Two opposite facing pistons are pushed forward to volumetrically compress a fuel mixture. At the end of compression (~16 ms), the pistons are locked forward and maintain a constant reactor volume, thus allowing a constant volume reaction to take place. The motion of the pistons is controlled pneumatically, while a chamber filled with hydraulic oil surrounding the connecting rod is used to lock and release the pistons. The pistons used in are creviced leading to a suppression of the roll-up vortices that otherwise form within the boundary layer gas and use of the crevice offers higher homogeneity in the mixture. The crevices are a modified version of the ones proposed by Würmel *et al.* (2005). The RCM has a 168 mm stroke and a 38.2 mm bore. The

position of the pistons is monitored with a Positek P100 linear inductive position sensor that is within the hollow connecting rod. The pressure inside the reaction chamber is measured using a Kistler 6045a mounted in the reaction chamber wall. A Kistler 5018 is used to amplify the pressure trace, while a Sigma 90 oscilloscope by Nicolet Technologies sampling at 20 kHz and 12-bit resolution is used for recording the traces. The pressure traces are filtered by a hardware Butterworth low-pass filter with a cut-off frequency of 3 kHz, after amplification. The ignition delay time is defined as the time between end of compression and the maximum pressure rise due to chemical reactions. The temperatures at the end of compression were adjusted by varying the initial temperature of the chamber. This was achieved by the installation of an electrical heating system which has been optimized to minimize stratification in the chamber. More detailed description of the heating system installation is reported by Darcy *et al.* (2014). The maximum initial temperature used was 105 °C, to avoid degradation of the seals inside the machine. Nitrogen was used as a sole diluent for the low-temperature measurements (650–830 K), while argon was added in the mixtures to proceed to the higher temperature regime (830–1000 K) and couple the RCM data with the ones obtained in the HPST. Throughout the measurements the deviation from the desired compressed pressure was maintained below 1%. Heptane was supplied by TCI UK with a purity of 99%. Toluene was supplied by Sigma Aldrich and came with a purity of 99.9%. None of the fuels was subjected to any further purification process. The blended samples were made by mass on a high precision scale. Nitrogen, argon and oxygen were provided by BOC Ireland.



Figure 6.5 Picture of the Rapid Compression Machine (RCM) at the National University of Galway in Ireland

Experimental difficulties

One of the challenging issues of measuring toluene experimentally is its propensity to build soot. In other words, it can produce contaminants that remain in the experimental chamber affecting the conditions and providing unreliable results. During their toluene measurements in an RCM, Mittal and Sung (2007) reported an early heat release and the occurrence of pre-ignition. A similar issue was confronted by Zhang *et al.* (2017). In the latter case the authors dealt with this issue by performing three consecutive oxygen shots after each experiment in the RCM, cleaning this way the chamber and ensuring repeatability. A related problem was faced during the present investigation in the fuel-rich mixtures ($\phi = 2.0$) and the mixtures with a high (90%) toluene content. In particular, the measured value kept increasing for the same condition, yielding no repeatability. Solving this issue with the method reported by Zhang *et al.* (2017) did not prove to be successful. Due to the low vapor pressure of the mixture, concerns regarding a possible condensation in the fuel line affecting the fuel concentration in the chamber, were raised. In order to investigate this possibility laser absorption measurements were conducted utilizing the optical ports of the chamber. The method for determining fuel concentration in-situ has been described by Banyon *et al.* (2018) and only the concept is described here. The technique exploits the mid-infrared (IR) activity of generic molecular C-H stretch vibrations which produce absorption bands near $3.39 \mu\text{m}$ ($3.2\text{-}3.6 \mu\text{m}$) and can therefore be used as a tool for determining species concentration. Linearly polarized (500:1), monochromatic light at $3.39 \mu\text{m}$ (2950 cm^{-1}) is generated by a 2 mW He-Ne laser (Laser2000, LHIP-0201-339) and directed through the optical ports of the chamber (numbered items 31 and 32) as they are depicted in Figure 6.6. A bandpass filter (Laser 2000, C2=3420nm) is used in order to remove stray ambient light. To avoid saturation of the Pb-Se photodiode (ThorLabs, PDA20H-EC) that measures the light intensity, a diaphragm iris and an optical chopper rotating at 300 Hz are used.

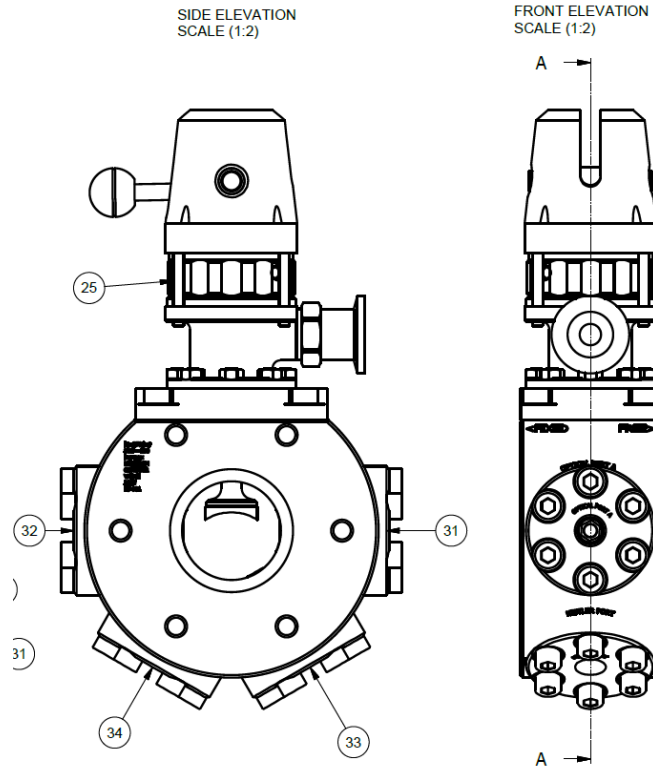


Figure 6.6 Schematic of the optical chamber used for the RCM measurements

The absorption of the fuel is determined with the measured intensity through the Beer-Lambert law.

$$A = \log_{10} \left[\frac{I_0}{I} \right]$$

Here I stands for light intensity, while I_0 stands for the intensity measured when no gas is in the chamber. The methodology was the following: the fuel was loaded into the RCM chamber, absorption was measured and a shot was fired in order to measure the IDT. The same procedure was continued repeatedly, maintaining the fuel amount the same, while increasing the vacuuming time between the shots. As depicted in Figure 6.7 the absorption remains the same with only small deviations. This proves that the fuel inside the chamber remains constant and that no condensation in the line is occurring.

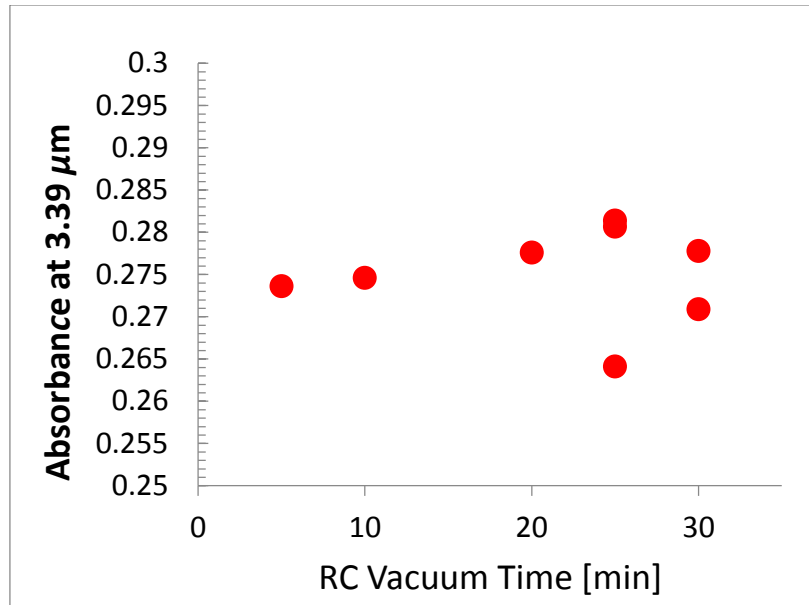


Figure 6.7 Absorption measurements in the optical RCM chamber

Interestingly, increasing the vacuuming time causes the measured IDT value to decrease (see Figure 6.8), while the correlation between the two seems to be linear. After 25 minutes the IDT poses some scattering from 124 to 161 milliseconds that can be justified as a possible drop in the operation efficiency of the pump. It should be noted here that the pumps used for vacuuming the chamber are oil pumps coupled to cold traps of liquid nitrogen, thus the amount of coolant can affect the performance of the pump.

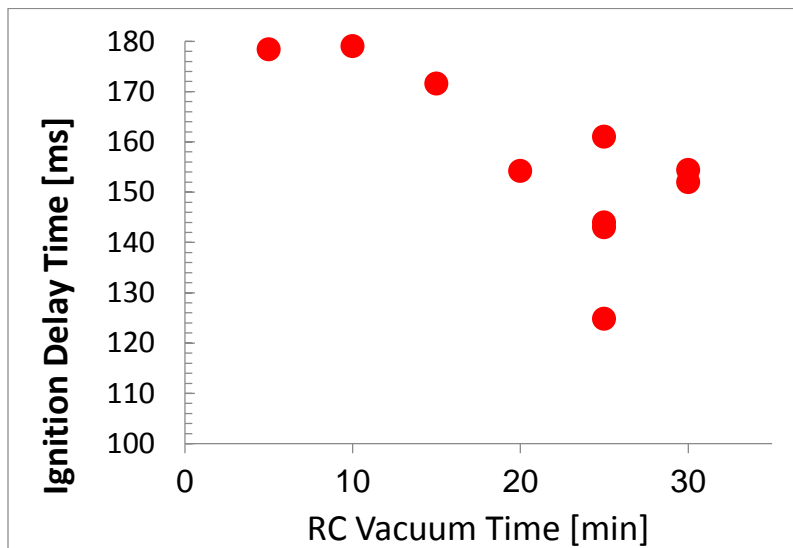


Figure 6.8 Ignition Delay Time measured for different vacuum time

Assessment of these findings justifies that small amounts of contaminants remain in the chamber, affecting the IDT of the mixture and need longer time to be vacuumed properly. Further investigation testing longer vacuuming times (see Figure 6.9) showed that the IDT kept decreasing even after 3 hours. It was therefore decided that no repeatable shots can be obtained at these conditions with this vacuuming method.

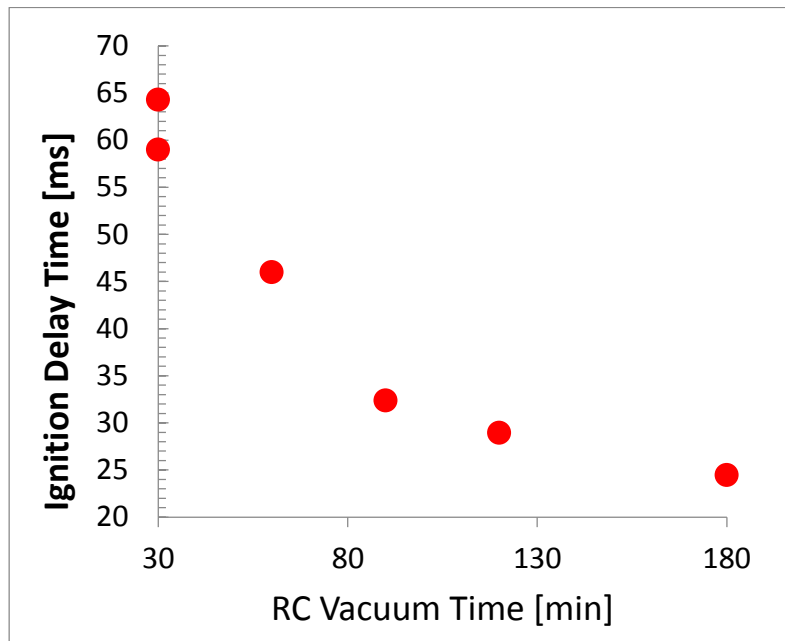


Figure 6.9 Ignition Delay Time measured for longer vacuum time

6.4 Chemical kinetic model

Description of the model

Although the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS model has been subjected to further development and modifications in the framework of the present Thesis, it lacks the chemistry of larger chain alkanes such as n-heptane. Following the incorporation of an n-heptane mechanism into the C_1 - C_6 .NTUA.HMCS was considered. This however, was not realized as it was found to be non-beneficial for the purpose of the study. On the contrary a widely validated model, called the LLNL TRF model, which is based on the NUIG mechanism for n-heptane and toluene, was utilized in order to elucidate the respective chemistry have been made by utilizing the measurements obtained. The lower hydrocarbon part of the NUIG mechanism is based on the AramcoMech1.3 developed by Li *et al.* (2017) and can very well describe the chemistry of lower hydrocarbon

species such as methane, ethane, ethylene, propene, acetylene, formaldehyde, acetaldehyde, methanol, ethanol and dimethyl ether. It has been validated extensively against experimental data from fundamental lab-scale configurations (e.g. ST, RCM, JSRs, etc.). Bugler *et al.* (2015) updated the C₅ part, revisiting the low temperature chemistry of three pentane isomers. In a more recent work the hexane isomers were studied and reassessed by Zhang *et al.* (2015). The mechanism in its current state is taken from a work studying toluene/dimethyl ether (DME) mixtures by Zhang *et al.* (2017), and consists of 1313 species and 5604 reactions. The Toluene sub-mechanism is largely based on a previous LLNL (Nakamura *et al.* 2014) model. Simulations were carried out utilizing the Aurora module of CHEMKIN-PRO with constant volume conditions. Heat loss effects due to the facility for the RCM simulations as described by Sung *et al.* (2014) were taken into consideration in simulations.

N-heptane chemistry

N-Heptane oxidation has been given a lot of attention in the past and is very well known, it will be therefore only briefly described in the context of this work. In the low Temperature regime reactions with hydroxyl radical will cause hydrogen abstraction and the formation of the heptyl radical (C₇H₁₅) isomers and hydro peroxide. As temperature increases Oxygen molecules replace the hydroxyl radicals, until around 850K where most of fuel breakdown is caused by reactions with H, O and OH radicals. At the high Temperature regime the majority of the radical pool is involved in fuel consumption. Throughout the whole temperature regime the two main isomers that are produced are the ones with the missing Hydrogen in the second and third carbon atom. Following, the heptyl radical 2-C₇H₁₅ will react with oxygen to form the heptyl peroxy radical. The heptyl peroxy radical will then form C₇H₁₄OOH₂-4 or C₇H₁₄-1, with the first one being the dominant path at low and intermediate temperatures, while the latter gains importance as temperature increases. Another oxygen addition to C₇H₁₄OOH₂-4 will form C₇H₁₄OOH₂-4O₂. This changes above 750K, where C₇H₁₄OOH₂-4 will mainly undergo β-scission, forming acetaldehyde and C₅H₁₀-1. At Temperatures above 1000K the addition of oxygen fades out completely. The C₇H₁₄OOH₂-4O₂ species will react with hydroxyl radicals giving C₇KET24. These consecutive additions of oxygen lead to the formation of all the aforementioned oxygenated species that have a very low Heat of Formation, being therefore very stable and very hard to break. This explains the Negative Temperature Coefficient of n-heptane. C₇KET24 will decompose exclusively to form C₇KET24O and a hydroxyl radical, which will in turn form NC₃H₇CHO and CH₃COCH₂. NC₃H₇CHO breaks down to

$\text{NC}_3\text{H}_7\text{CO}$ and $\text{C}_3\text{H}_6\text{CHO}$. N-Propyl radical is consecutively formed, as can be seen in Figure 6.10 at the top of the consumption pathway. At high temperatures this will decompose to ethylene and methyl radical, but at low temperatures O_2 will add to further form C_3 oxygenated species.

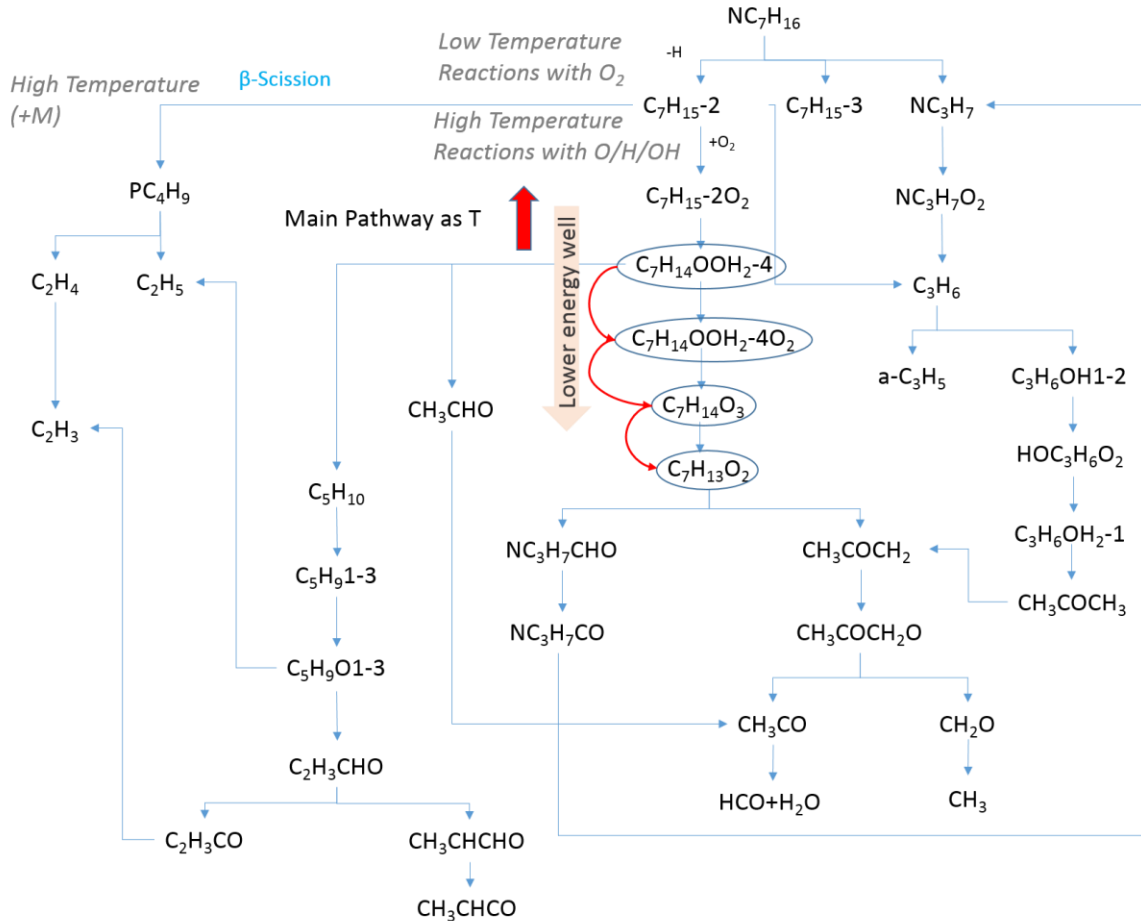


Figure 6.10 Reaction flow analysis for n-heptane

Toluene chemistry

Toluene oxidation will initiate with OH radicals abstracting Hydrogen from the fuel either from the methyl or from the ring group. The first reaction is inhibiting reactivity since it leads to the formation of the benzyl radical which is more stable than its isomer. The benzyl radical can then react to form either $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ or recombine to form $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$. While the latter reaction paths are important throughout the whole temperature regime the first one loses importance as temperature increases. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ will decompose yielding $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ which after two consecutive hydrogen abstractions will form $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$. At low temperatures it will react with hydrogen or HO_2 reforming back to $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, while at higher temperatures it will produce phenyl radical and carbon monoxide. Oxygen will be added to the phenyl radical forming $\text{C}_6\text{H}_5\text{OO}$. After

of 75:25 and (g) a mixing ratio of 90:10. The A factor of each reaction was increased and decreased by a factor of two (k_+ and k_-), leading to the perturbed ignition delay times (τ_+ and τ_-). The sensitivity coefficient (S) is calculated as:

$$S = \frac{\ln(\tau_+/\tau_-)}{\ln(k_+/k_-)} = \frac{\ln(\tau_+/\tau_-)}{\ln(2/0.5)}$$

Therefore, a positive sensitivity coefficient here indicates an inhibitive effect upon the reactivity from a specific reaction, while a negative sensitivity coefficient means this reaction promotes reactivity.

Over the temperature range of the experimental studies of this work, n-heptane is more reactive than toluene, especially at low and intermediate temperatures. n-Heptane has low temperature chain branching channels (Mehl *et al.* 2018) that produce OH radicals. All the heptylperoxy radicals can undergo intramolecular hydrogen transfer via low energy transition states, and the subsequent reaction sequences that eventually lead to chain branching. This has also been indicated by the appearance of hydrogen abstraction and the low temperature reactions of n-heptane among the most promoting reactions in Figure 6.12 (a-b), (d-e). At intermediate temperatures, chain propagating channels such as concerted HO₂ elimination become more competitive and lead to the negative temperature coefficient (NTC) behavior. These reactions become sensitive when the relative concentration of n-heptane is higher in the fuel mixture, as shown in Figure 6.12(b). At high temperatures, the hydrogen abstraction reactions by HO₂ radical are enhanced and produce H₂O₂ that decomposes into OH radicals. Abstraction reactions by HO₂ also possess negative sensitivity coefficients, but again only at the highest concentration of n-heptane in the fuel mixture (Figure 6.12 (c)).

In general, the chemistry of toluene dominates the reactivity of these fuel mixtures over the whole temperature range shown in Figure 6.12. This is because the reactivity of the fuel mixtures not only depends on the reaction flux going through chain branching pathways that produce reactive radicals, but also on the branching ratio of the consumption pathways for those radicals. Under these conditions, toluene is a strong competitor for OH radicals despite being much less reactive than n-heptane. Figure 6.12 shows the hydrogen abstractions from toluene inhibit reactivity at most conditions, except for when the mixing ratio is 1:1, where the n-heptane chemistry is more important.

The major reaction pathways in the oxidation of toluene are shown in Fig. 6.11, which is based on calculations for mixtures with mixing ratio 50:50, $\phi=1.0$ at $P=10$ bar and for $T=690/870/1100/1400$ K. Toluene does not have low temperature chain branching channels. The hydrogen abstraction of toluene mainly happens on the benzylic site and produces benzyl (see blue frame in figure 6.11). Benzyl is a relatively stable radical ($\Delta H(O)f=229.0\pm 4\text{kJ/mol}$ [42]). The self-recombination of benzyl is one of the major consumption pathways at low temperature, which is a chain terminating reaction and largely inhibits the overall reactivity, (see yellow frame in figure 6.11). Another consumption channel of benzyl is through the reactions with HO_2 radicals, either through recombination-decomposition or chemically activated paths, which produce benzoyl radicals and OH radicals (see green frame in figure 6.11). The chemically activated paths are enhanced as the temperature rises and were found to be sensitive at the current conditions (Figure 6.12 (c), (e-g)). This also partly explains why toluene chemistry is less sensitive when the mixing ratio is 1:1. Benzyl radicals are mostly consumed in the reactions with HO_2 radicals that are largely produced from the concerted elimination of heptylperoxy radicals, and produce the more reactive OH radical. Therefore, the production of benzyl has a less inhibiting effect on the reactivity for the conditions presented in Figure 6.12 (b-c). However, the chain terminating reaction of benzyl and HO_2 radicals that produces toluene and oxygen is also enhanced by increasing temperature and inhibits reactivity at high temperatures. This reaction competes with the chain propagation process that produces OH radicals and thus has positive sensitive coefficients. It also needs to be noted that this reaction becomes sensitive only when the production of benzyl and HO_2 radicals are comparable within a certain range, as show in Figure 6.12 (e-f).

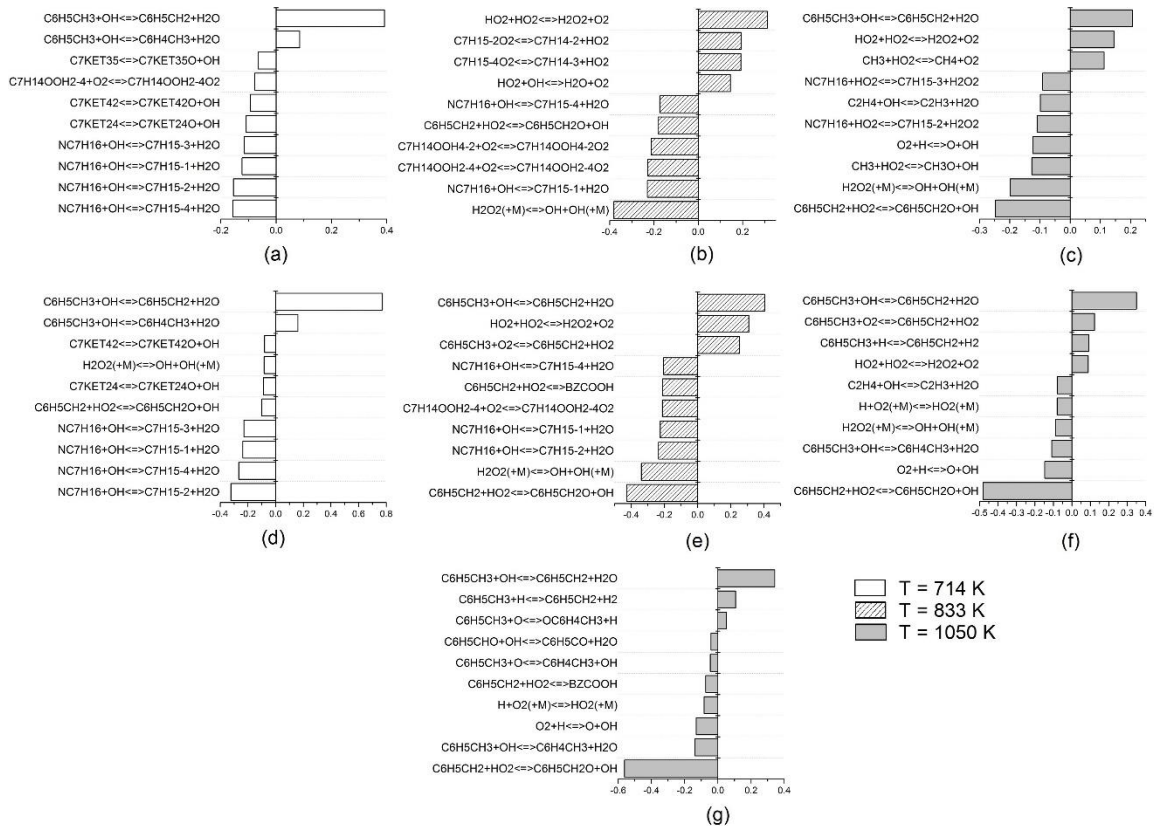


Figure 6.12 Sensitivity analysis for ignition delay times at different toluene/ n-heptane mixing ratios and temperatures. (a-c): mixing ratio at 50/50; (d-f) mixing ratio at 75/25; (g) mixing ratio at 90:10

6.5 Comparison between the updated and the previous LLNL TRF Model

The modifications to the mechanism utilizing the present dataset were not completed within the framework of the present Thesis and are therefore not described here. The n-heptane part was updated by Mehl *et al.* (2018), while the toluene part by Kukkadapu *et al.* (2018). The models were shared to the author as personal communication in the framework of the collaboration between the NTUA and the LLNL. Computations were performed in order to assess the performance of the modified mechanism against the novel experimental data.

The measured ignition delay times for all conditions have been collectively plotted in Figure 6.13 allowing for a comparison of many different variables. Each row contains measurements for a certain equivalence ratio with an ascending order ($\varphi = 0.5$ in the top row, $\varphi = 1.0$ in the middle and $\varphi = 2.0$ in the bottom row). Accordingly, the columns present measurements for mixtures with respect to their toluene content in ascending order, 50/50 (left), 75/25 (middle) 90/10 (right).

Two pressure levels (10 and 30 Bar) are considered. The computational results include simulations with the previous LLNL-TRF mechanism and the improved one. Observation of Figure 6.13(a) shows that the improved mechanism has a better performance against experimental data at lower temperatures. The improved mechanism predicts a shorter IDT, as compared to the previous mechanism, in the low temperature regime, capturing thus the RCM data. This is more pronounced under 30 bar. In the low pressure measurements, the modifications cause the model to predict a longer IDT around the negative temperature coefficient (NTC) region yielding very good agreement at temperatures between 830 K and 1000 K. Moving on to higher temperatures the improved mechanism predicts slightly shorter IDTs than the previous one. However, at 30 bar the modifications cause the improved mechanism to be fast enough so that the discrepancy between the HPST experimental data and the simulations is more apparent. Increasing the toluene concentration in the mixture to 75% naturally leads to longer IDTs, as expected, see Figure 6.13(b). The improved mechanism still predicts shorter IDTs than the previous one, at lower temperatures, and reproduces well the measured ignition delay time data in this regime. In the NTC region, the updates result in longer model-predicted IDTs with not much impact on the overall agreement, while a small over-prediction in the 910 K-1100 K regime is noted with both models. A slight drop in the predicted IDT throughout the entire temperature regime, is observed also in the 30 bar case with the updated model. The agreement is equally improved. For the 90/10 mixture Figure 6.13(c), we found it difficult to obtain repeatable measurements below 1100 K in the RCM and therefore no data are presented. The updated model for the HPST measurements behaves in the same way as in the other cases, predicting slightly shorter IDTs compared to the original mechanism. This does not seem to have much impact on the agreement of the 10 bar measurements, however it improves the agreement for 30 bar, Figure 6.13(c). Figure 6.13(d)–(f) show the stoichiometric measurements for all mixtures. The updated model again predicts shorter IDTs showing improvement at temperatures below 1000 K. In the high temperature region, no difference in the agreement is observed. Both the updated and the original mechanisms, however, fail to capture the NTC behavior of the 75/25 mixture, giving a very fast estimation at 10 bar. The 30 bar RCM data are satisfyingly captured by the improved model. As in the fuel-lean case, the 90/10 mixture shows only small sensitivity to the mechanism update, Figure 6.13(f). As described earlier, the 90/10 mixtures were not measured in the RCM due to repeatability issues. The same problem occurred also in the rich cases; therefore only HPST data are presented in Figure 6.13(g)–(i). The mechanism's behavior follows the same trend as

previously described for the 50/50 mixture. For the 75/25 mixture, the experimental results of the previous cases (fuel-lean and stoichiometric) were better reproduced by the updated model at both pressures. The same is observed also for the fuel rich mixture for both pressures. In the 90/10 mixture, the modifications to the mechanism have a negative impact on the agreement, predicting notably lower IDTs.

6.6 Major findings - interpretation of measured IDT

In the present paragraph an interpretation of the impact of the various condition changes on the measured values is given. . In general, toluene is shown to inhibit reactivity, since it commits OH radicals for hydrogen abstraction reactions from its benzylic site, leading to the formation of benzyl. This effect is canceled in the 1:1 mixture as the large amount of HO₂ formed from heptylperoxy decomposition reacts with benzyl yielding the more reactive OH radicals. Assessment of the effect of stoichiometry for the 50/50 mixture, see Figure 6.13 (a), (d), (g), reveals only minor changes in the measured IDT values for the 10 bar measurements. In particular, the measurements pose an insensitivity to the stoichiometry above 1150 K having very similar values. This behavior is less pronounced as pressure increases and can be observed at temperatures only above 1250 K. On the contrary, increasing the toluene concentration to 75%, enhances this observation, see Figure 6.13 (b), (e), (h). Similar measured IDTs for all equivalence ratios are now observed above 1050 K for the low-pressure measurements. As temperature decreases beyond these thresholds, the fuel-lean cases show the longest IDTs. Observation of Figure 6.13 (c), (f), (i) yields another important finding regarding the 90/10 mixtures. In particular, the IDT for the fuel-lean and the stoichiometric cases coincide, while the fuel-rich mixtures have significantly longer IDTs at low pressures. At a pressure of 30 bar, the fuel-rich and stoichiometric mixtures coincide, while the fuel-lean mixture has notably shorter IDTs. This could be justified by the higher amount of toluene (the ratios remain the same but there is a higher concentration of fuel and therefore more toluene). A comparison of the results as the mixture composition changes shows an increase in IDTs with increasing toluene content. However, this increase is more pronounced at lower temperatures and as the equivalence ratio increases. Additionally, the increased toluene seems to cause the mixtures to be less sensitive to the temperature change, posing an almost linear behavior especially in the high temperature regime.

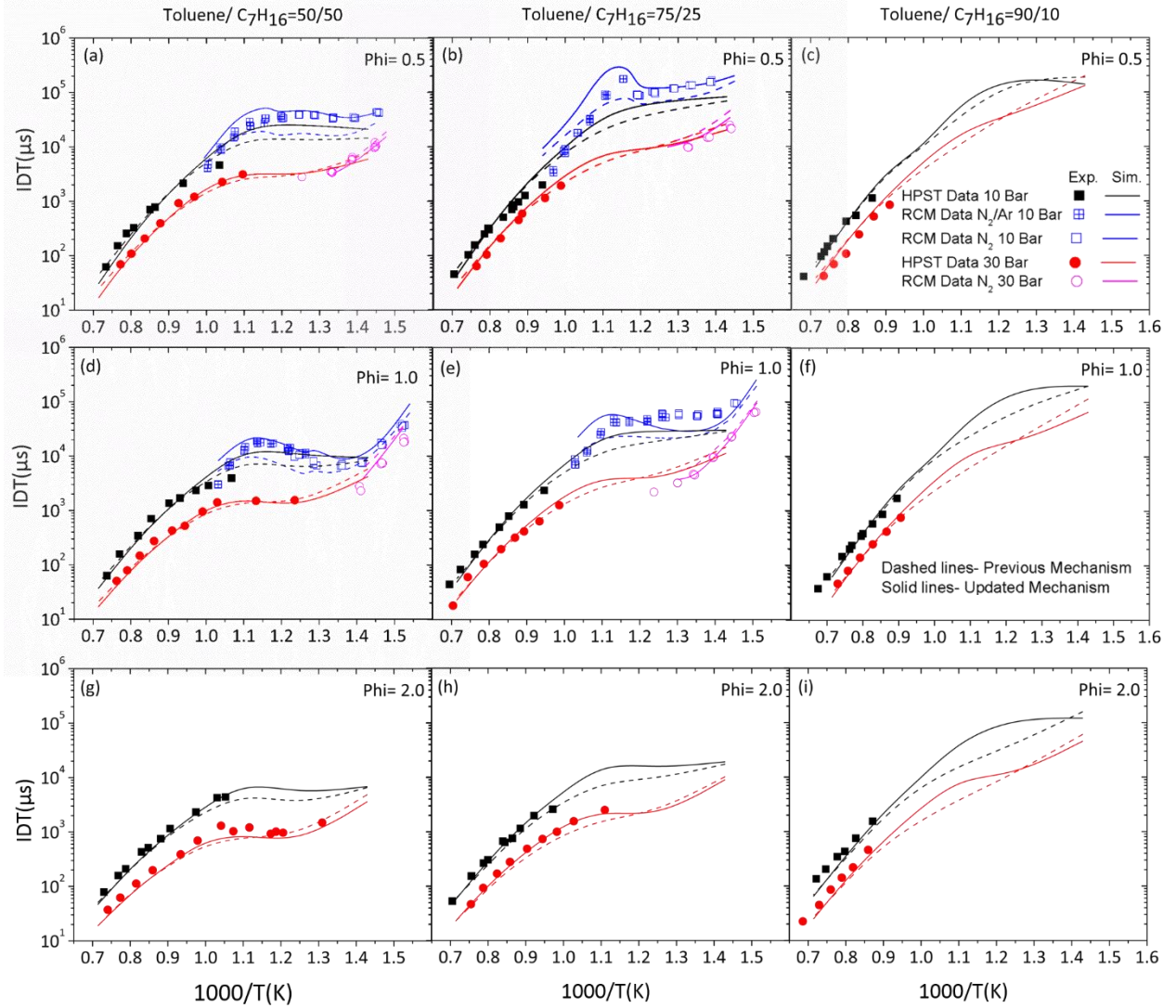


Figure 6.13 Experimentally determined HPST and RCM data versus simulations using the LLNL-TRF mechanism

Chapter 7 – Concluding Remarks

7.1 General overview

This Thesis deals with the numerical and experimental investigation of the chemical kinetics of fuels/ fuel additives or fuel products under various conditions. The main outcomes and contributions of the research are listed in Table 7.1 and can be summarized as follows:

- Assessment of how the lower hydrocarbon chemistry affects the performance of mechanisms oriented to model the combustion of larger n-alkanes. It was shown that model development for surrogate fuels or fuel additives should not be confined to the establishment of reactions for the fuels consumption. A solid and well-tuned base chemistry describing the oxidation of species $<C_2$ is also needed.
- Further development and enhancement of a detailed chemical kinetic model for the combustion of C_1 - C_6 hydrocarbons. The model was validated with good results against experimental data from fundamental experimental configurations, such as Jet Stirred Reactors, High Pressure Shock Tubes, Rapid Compression Machines, and low pressure flat flame burners. Reaction path analysis as well as sensitivity analysis were carried out. The investigation included hydrocarbons spanning from C_2 oxygenated to C_6 under a broad spectrum of conditions.
- Update of a reaction mechanism generator by revising the reaction classes that describe the oxidation of alkanes. The generator was utilised for the development of two kinetic models for n-hexane in two different base mechanisms in order to assess the effect of the lower base chemistry. The algorithm can safely be used for the generation of mechanisms for large n-alkanes yielding satisfying results, especially for Ignition Delay Time and flame speed measurements.
- Novel experimental data for Ignition Delay Times were obtained in previous unexplored regimes for binary Toluene Primary Reference Fuels, offering validation targets for further mechanism development. The respective data were used for the update of an accredited

state of the art TRF mechanism from the literature. The interaction between toluene and n-heptane chemical paths and the respective effect on reactivity was assessed.

Table 7.1 Work conducted within the present Thesis, related with model development

	Description of the work	Part of the chemistry	Part of the Thesis	Mechanism	Data – Origin of Experiments
1	Comparative assessment of the effect of oxygenated fuels as dopants in ethylene flames on the formation of benzene in premixed flames	<u>C₁-C₂</u> C ₂ H ₅ OH CH ₃ CHO CH ₃ COOH	Chapter 3	C ₁ -C ₆ . NTUA.HMCS	Speciation data from low pressure flat flame burner Origin: Novel unpublished, p.c.
2	Validation and reassessment of the benzene chemistry as a function of stoichiometry in premixed flames	C ₅ -C ₆	Chapter 4	C ₁ -C ₆ . NTUA.HMCS	Speciation data from low pressure flat flame burner Origin: Literature
3	Development of a sub-mechanism for the oxidation of n-hexane through the application of an automated mechanism generator and validation against experimental data.	C ₆	Chapter 5	C ₁ -C ₆ . NTUA.HMCS	IDTs, Flame Velocities, Speciation data Origin: Literature
4	Validation of a TPRF model from the literature against respective novel IDT data	C ₇	Chapter 6	LLNL TRF	IDTs Origin: Own data

To investigate the chemical kinetics of hydrocarbons in a more holistic manner the research followed three methodological paths i.e. chemical kinetics mechanism development, algorithm development and update and experimental data acquisition. These are discussed in the following sections

7.1.1 Mechanism development

The work mainly focused on the development and further enhancement of the C₁-C₆ mechanism that is described in Chapter 2. The modelling approach can shortly be described by the following steps:

- Literature research on the available rates and reactions of the chemistry of interest and of complete models

- Implementation of those in the mechanism
- Utilization of numerical solvers in order to reproduce data from lab scale experimental configurations
- Assessment of the developed models' performance

The combustion of ethylene blended with C₂ oxygenated species such as ethanol, acetaldehyde and acetic acid, has been investigated utilizing unpublished experimental data from low pressure premixed rich ($\varphi=2.2-2.5$) laminar flames. In detail, speciation data from four different flames with the same C/O ratio have been utilized. These included one neat ethylene flame and another three doped, one for each dopant. The C/O was held constant as the oxygen content of each fuel was different thus the equivalence ratio could not be used as a benchmarking property. The ability of each dopant to inhibit the formation of benzene compared to the neat flame, was evaluated. It is noted that ethylene is widely used in soot studies due to its decomposition that is channeled to benzene C₆H₆. Reaction path analysis showed common benzene formation route in all flames *i.e.* reaction of vinyl radical C₂H₃ with vinylacetylene (C₄H₄). Although both ethanol and acetaldehyde led to reduced benzene levels, acetic acid affected the flame the other way round increasing the concentration. The C₁-C₆.NTUA.HMCS failed to capture this trend. Utilization as a benchmark of a literature model validated against these species by Leplat and Vandooren (2012) correlated the increased benzene formation in the acetic acid flame to its consumption route that included the formation of large amounts of ketene (CH₂CO). The decomposition of ketene is channeled to other C₂ species, thus it follows a reverse route, climbing the carbon chain.

Notable findings were also the significant amounts of acetaldehyde in the ethanol flame. The respective concentration in the acetic acid flame was orders of magnitude smaller. The highlight of this study was the incorporation of an acetic acid sub-mechanism to the C₁-C₆ mechanism as well as the revision of smaller species chemistry, that included modifications to reactions between methyl radical (CH₃) vinyl radical (C₂H₃), ethane (C₂H₆) and propene (C₃H₆).

The kinetics of benzene have also been revisited due to its important role as representative of aromatics and as possible route to higher aromatics hydrocarbon species formation. The investigation relied on speciation data from twelve low pressure premixed flames spanning from

lean to rich ($\varphi=0.7-2.0$) with different levels of dilution and different C/O ratio. The antagonistic nature of the phenyl and the phenoxy radical is shown under different stoichiometry. Phenoxy radical formation is the major decomposition route in the lean flames due to the excess of oxygen. The formation of heavier species such as naphthalene relies mainly on the recombination of cyclopentadienyl radical. Over-predictions of phenol were observed with the initial mechanism, however channeling the reactions to C₅ species such as *i.e.* cyclopentadienyl improved the agreement. The need for future theoretical calculations on these reactions suggested by Tanaka *et al.* (2012) is verified.

7.1.2 Automated mechanism development

The detailed kinetic mechanism for n-hexane oxidation was built and developed from scratch. It utilized an automated reaction mechanism generator which received the initial C₁-C₆.NTUA.HMCS as input. This was then considered as the base chemistry upon which the generated scheme was built. In addition to the C₁-C₆.NTUA.HMCS model, another mechanism was utilized simultaneously for the purpose of the investigation. Thus, two n-hexane schemes were generated. These were then validated against speciation data from a Jet Stirred Reactor (JSR), Ignition Delay Time (IDT) data from a High Pressure Shock Tube (HPST) and a Rapid Compression Machine (RCM), as well as flame velocities, under several conditions including both lean ($\varphi=0.5$) stoichiometric ($\varphi=1.0$) and rich ($\varphi=1.5/2.0$) equivalence ratios. The study highlighted the importance of lower species chemistry that affected the mechanism performance. The agreement between experimental data and simulations was very satisfying proving that computational tools such as the mechanism generator are very important utilities for the research community.

7.1.3 Measurements of Ignition Delay Time data

The lack of available validation targets for toluene oxidation reflects the inability of literature models to capture the fuels actual behavior. One of the objectives of the Thesis was to acquire novel Ignition Delay Time data for mixtures of n-heptane and toluene. N-heptane was used as a radical pool initiator, increasing the reactivity of the mixture and allowing the measurement of toluene's IDT in the low temperature regime. Various fuel blending ratios (50-75-90% toluene concentration by mol.) were measured for both lean ($\varphi=0.5$) stoichiometric ($\varphi=1.0$) and rich ($\varphi=1.5/2.0$) equivalence ratios at two pressures (10/30bar). The obtained data were used for the tuning of a well-accepted literature model for TPRF mixtures. The mixtures were shown to be insensitive to variations in equivalence ratio at high temperatures in the low pressure (10bar)

case. Similar but less pronounced observations were made also for the high pressure (30bar) case. In the extreme case of 90% (mol.) toluene the reactivity dropped with increasing equivalence ratio, thus the fuel lean case was more prone to ignite. This behavior was attributed to the overall larger bulk amount of toluene.

As a concluding remark, setting this research work in a bigger frame, combustion is a process that affects almost all aspects of economic activities. And despite the development of novel applications such as the electric propulsion engine, it is unlikely that humanity will become independent of fossil fuels and thus of combustion in the near future. The increased need however for more efficient and cleaner energy production requires to better tune and optimize the operation of combustion processes. There is therefore a need to develop the corresponding tools that will provide this understanding and this Thesis contributed towards that direction.

7.2 Future work

On the basis of the findings of the present Thesis, future work on chemical kinetic modelling can be suggested:

- Incorporation of a sub-model for the oxidation of other small oxygenated hydrocarbons that are currently trending *e.g.* Dimethyl Ether (DME) an isomer of ethanol
- Further tuning and improvement of the generated n-hexane scheme to tackle the discrepancies in the NTC regime. The available experimental data allows for the assessment and tuning of rates in order to optimize performance
- Exploitation of the developed knowledge on Mechanism Generation algorithms in order to produce mechanisms for the oxidation of heavier molecules that could be of interest for engine applications *e.g.* n-heptane (C₇H₁₆) or heavier species such as n-decane (C₁₀H₂₂), that is of interest in marine applications. A preliminary work in this direction has been done in the context of the present Thesis for n-dodecane (C₁₂H₂₆) showing promising results.
- Revision of the >C₆ part of the mechanism and the respective decomposition paths of benzene (C₆H₆).

Publications

Journal

Published:

- 1) Allene and Propyne Combustion in Premixed Flames: A Detailed Kinetic Modeling Study, Vourliotakis G., Malliotakis Z., Keramiotis C., Skevis G., Founti M. A. *Combustion Science and Technology*, 188(4–5) (2016), 776–792. <https://doi.org/10.1080/00102202.2016.1138816>
- 2) A comparative study of the effect of varied reaction environments on a swirl stabilized flame geometry via optical measurements, Banyon C., Rodriguez-Henriquez J. J., Paterakis G., Malliotakis Z., Souflas K., Keramiotis C., Vourliotakis G., Mauss F., Curran, H. J., Skevis, G., Koutmos, P., Founti, M. A. *Fuel* 216 (2018), 826–834. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.105>

Submitted:

- 1) An experimental and detailed chemical kinetic investigation of the addition of C₂ oxygenated species in rich ethylene premixed flames Malliotakis Z., Leplat N., Vourliotakis G., Keramiotis C., Skevis G., Founti M. A., Vandooren J. Submitted to *Combustion Science and Technology*
- 2) Testing the validity of a mechanism describing the oxidation of binary n-heptane/toluene mixtures at engine operating conditions, Malliotakis Z., Banyon C., Zhang, K., Wagnon S., Rodriguez Henriquez J. J., Vourliotakis G., Keramiotis C., Founti M., Mauss F., Pitz W. J., Curran H. J. Submitted to *Combustion and Flame*

In progress:

- 1) The effect of base chemistry choice in a generated n-hexane oxidation model using an automated mechanism generator, Hilblig M., Malliotakis Z., Seidel L., Vourliotakis G., Keramiotis C., Mauss F., Founti M. A.
- 2) An experimental investigation of the effect of alkane fuel structure on reactivity demonstrated through the heptane isomers, Banyon C., Rodriguez Henriquez J. J., Doverman, M., Malliotakis, Z., Keramiotis C., Vourliotakis G., Founti, F. Mauss, H. Curran

- 3) On the effect of DME addition in a swirl burner during oxidation of vapor and liquid fuels, Malliotakis, Z., Keramiotis C., Vourliotakis G., Banyon C., Rodriguez Henriquez J. J Founti, F. Mauss, H. Curran

Conference articles - presentations:

- 1) A review of fuel surrogate development methodologies according to target properties, Malliotakis Z., Doss T., Keramiotis C., Vourliotakis G., Skevis G., Founti M.A., Aerosol and Particle Technology Laboratory, Workshop 1 Thessaloniki, Greece (2014)
- 2) A parametric investigation of HCCI operating conditions on engine performance characteristics using detailed kinetic simulations, Vourliotakis G., Keramiotis C., Malliotakis Z., Hatziapostolou A., Founti M. A., European Combustion Meeting, Budapest (2015): P2-19
- 3) An experimental and detailed chemical kinetic investigation of the addition of C2 oxygenated species in rich ethylene premixed flames, Malliotakis Z., Leplat N., Vourliotakis G., Keramiotis C., Skevis G., Founti M. A., Vandooren J. , European Combustion Meeting, Budapest (2015): P3-63
- 4) A comparative study of benzene oxidation in lean to rich laminar premixed flames, Malliotakis Z., Vourliotakis G., Skevis G., Founti M.A., Ninth International Conference on Chemical Kinetics, Ghent, (2015)
- 5) A comparative study of benzene oxidation in lean-to-rich laminar premixed flames, Malliotakis Z., Vourliotakis G., Skevis G., Founti M.A., Smartcats (Smart Energy Carriers) first annual meeting Thessaloniki, Greece (2015)
- 6) A comparative study on the oxidation of Gaseous and Liquid fuels in a swirl-stabilized flame via chemiluminescence measurements, Banyon C., Rodriguez-Henriquez J. J., Paterakis G., Malliotakis Z., Souflas K., Keramiotis C., Vourliotakis G., Mauss F., Curran, H. J., Skevis, G., Koutmos, P., Founti, M. A., Smartcats second annual meeting Lisbon, Portugal (2016)

- 7) A Comprehensive Experimental Study of the Effect of Fuel Interchange on Species Profiles on a Swirl Stabilized Flame J.J. Rodriguez Henriquez, C. Banyon, Z. Malliotakis, C. Keramiotis, G. Vourliotakis, F. Mauss, H. Curran, M. Founti, European Combustion Meeting, Dubrovnik (2017): PS2-08-03
- 8) Revisiting the Low-Temperature Oxidation Kinetics of Toluene as a Transportation Fuel Surrogate Component, Malliotakis Z., Banyon C., Keramiotis C., Rodriguez Henriquez J.J., Vourliotakis G., Founti M., Mauss F., H. Curran, European Combustion Meeting, Dubrovnik (2017): PS3-05-09
- 9) An experimental and detailed chemical kinetic investigation of the addition of C2 oxygenated species in rich ethylene premixed flames, Malliotakis Z., Leplat N., Vourliotakis G., Keramiotis C., Skevis G., Founti M. A., Vandooren J. Smartcats 3rd Annual Meeting Prague, Czech Republic, (2017)

References

- Affleck, W. S., & Thomas, A. (2006). An Opposed Piston Rapid Compression Machine for Pre-Flame Reaction Studies. *ARCHIVE: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers 1847-1982 (Vols 1-196)*, 183(19), 365–387. https://doi.org/10.1243/PIME_PROC_1968_183_034_02
- Agarwal, A. K. (2007). Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(3), 233–271. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2006.08.003>
- Ahmed, S. S., Mauss, F., Moréac, G., & Zeuch, T. (2007). A comprehensive and compact n-heptane oxidation model derived using chemical lumping. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 1107–1126. <https://doi.org/10.1039/b614712g>
- Allara, D. L., & Shaw, R. (1994). A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules A Compilation of Kinetic Parameters for the Thermal Degradation of n-Alkane Molecules, 523(1980). <https://doi.org/10.1063/1.555623>
- Andrae, J. C. G., Björnbohm, P., Cracknell, R. F., & Kalghatgi, G. T. (2007). Autoignition of toluene reference fuels at high pressures modeled with detailed chemical kinetics. *Combustion and Flame*, 149(1–2), 2–24. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.12.014>
- Arrhenius, S. (1889) Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Z. Phys. Chem.* 4, 224–248
- Baldwin, R. R., Bennett, M. J. P., & Walker, R. W. (1977). Rate constants for elementary steps in hydrocarbon oxidation. *Symposium (International) on Combustion*, 16, 1041–1051.
- Banyon C, Forde P., Simmie J. M., Somers K. P., Curran H.J.(2018)
The assessment of 3.39m He-Ne laser light as an in-situ diagnostic for fuel concentration measurements
- Battin-Leclerc, F., Glaude, P. A., Warth, V., Fournet, R., Scacchi, G., & Côme, G. M. (2000). Computer tools for modelling the chemical phenomena related to combustion. *Chemical Engineering Science*, 55(15), 2883–2893. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00552-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00552-7)
- Battin-Leclerc, F., Blurock, E., Bounaceur, R., Fournet, R., Glaude, P.-A., Herbinet, O., ... Warth, V. (2011). Towards cleaner combustion engines through groundbreaking detailed chemical kinetic models. *Chemical Society Reviews*, 40(9), 4762. <https://doi.org/10.1039/c0cs00207k>
- Battin-Leclerc, F., Glaude, P. A., Warth, V., Fournet, R., Scacchi, G., & Côme, G. M. (2000). Computer tools for modelling the chemical phenomena related to combustion. *Chemical Engineering Science*, 55(15), 2883–2893. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00552-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00552-7)
- Bauer, J., Fontain, E., & Ugi, I. (1988). Computer-assisted bilateral solution of chemical problems and generation of reaction networks. *Analytica Chimica Acta*, 210(C), 123–134. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)83884-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)83884-2)
- Baulch, D. L., Bowman, C. T., & Cobos, C. J. (2005). Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 34(3), 757. <https://doi.org/10.1063/1.1748524>
- Baulch, D. L., Cobos, C. J., Cox, R. A., Esser, C., Frank, P., Just, T., ... Warnatz, J. (2005). Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling, 411(1992). <https://doi.org/10.1063/1.555908>
- Baulch, D. L., Cobos, C. J., Cox, R. A., Frank, P., Hayman, G., Just, T., ... Warnatz, J. (1994). Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement 1. *Combustion and Flame*, 98(1–2), 59–79. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0010218094901988>
- Benson, S. W. (1960). The foundations of chemical kinetics. McGraw Hill Book Company Inc.
- Benson, S. W. (1981). The kinetics and thermochemistry of chemical oxidation with application to combustion and flames. *Progress in Energy and Combustion Science*, 7(2), 125–134. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(81\)90007-1](https://doi.org/10.1016/0360-1285(81)90007-1)
- Bhargava, A., & Westmoreland, P. R. (1998). MBMS analysis of a fuel-lean ethylene flame. *Combustion and Flame*, 115(4), 456–467. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(98\)00018-2](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(98)00018-2)

- Blanquart, G., Pepiot-Desjardins, P., & Pitsch, H. (2009). Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors. *Combustion and Flame*, *156*(3), 588–607. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.12.007>
- Blurock, E. S. (2004). Detailed mechanism generation. 1. Generalized reactive properties as reaction class substructures. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, *44*(4), 1336–1347. <https://doi.org/10.1021/ci0341518>
- Blurock, E. S. (2004). Detailed mechanism generation. 2. Aldehydes, ketones, and olefins. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, *44*(4), 1348–1357. <https://doi.org/10.1021/ci034153s>
- Blurock, E. S. (1995). Reaction: System for Modeling Chemical Reactions. *Journal of Chemical Information and Modeling*, *35*, 607–616. <https://doi.org/10.1021/ci00025a032>
- Boot, M., Frijters, P., Luijten, C., Somers, B., Baert, R., Donkerbroek, A., ... Dam, N. (2009). Cyclic Oxygenates : A New Class of Second-Generation Biofuels for Diesel Engines ? Cyclic Oxygenates : A New Class of Second-Generation Biofuels for Diesel Engines ? †. *Energy & Fuels*, *23*, 1808–1817. <https://doi.org/10.1021/ef8003637>
- Bounaceur, R., Da Costa, I., Fournet, R., Billaud, F., & Battin-Leclerc, F. (2004). Experimental and modeling study of the oxidation of toluene. *International Journal of Chemical Kinetics*, *37*(1), 25–49. <https://doi.org/10.1002/kin.20047>
- Brett, L., Macnamara, J., Musch, P., & Simmie, J. M. (2001). Simulation of methane autoignition in a rapid compression machine with creviced pistons. *Combustion and Flame*, *124*(1–2), 326–329. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(00\)00193-0](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(00)00193-0)
- Brezinsky, K., Litzinger, T. A., & Glassman, I. (1984). The high temperature Oxidation of the methyl side chain of toluene. *Int. J. Chem. Kinet.*, *16*, 1053–1074.
- Brezinsky, K. (1986). The high-temperature oxidation of aromatic hydrocarbons. *Progress in Energy and Combustion Science*, *12*(1), 1–24. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(86\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0360-1285(86)90011-0)
- Broadbelt, L. J., Stark, S. M., & Klein, M. T. (1994). Computer Generated Pyrolysis Modeling: On-the-Fly Generation of Species, Reactions, and Rates. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *33*(4), 790–799. <https://doi.org/10.1021/ie00028a003>
- Broadbelt, L. J., & Pfaendtner, J. (2005). *Reaction Networks*, *51*(8), 14–18. <https://doi.org/10.1002/aic.10599>
- Bugler, J., Somers, K. P., Silke, E. J., & Curran, H. J. (2015). Revisiting the Kinetics and Thermodynamics of the Low-Temperature Oxidation Pathways of Alkanes: A Case Study of the Three Pentane Isomers. *Journal of Physical Chemistry A*, *119*(28), 7510–7527. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b00837>
- CHEMKIN-PRO 15131 (2013), Reaction Design: San Diego
- Chen, C. J., & Bozzelli, J. W. (2000). Kinetic analysis for HO₂ addition to ethylene, propene, and isobutene, and thermochemical parameters of alkyl hydroperoxides and hydroperoxide alkyl radicals. *Journal of Physical Chemistry A*, *104*(21), 4997–5012. <https://doi.org/10.1021/jp993111x>
- Chevalier, C., Pitz, W. J., Warnatz, J., Westbrook, C. K., & Melenk, H. (1992). Hydrocarbon ignition: Automatic generation of reaction mechanisms and applications to modeling of engine knock. *Symposium (International) on Combustion*, *24*(1), 93–101. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80016-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80016-0)
- Christensen, M., Abebe, M. T., Nilsson, E. J. K., & Konnov, A. A. (2015). Kinetics of premixed acetaldehyde+air flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, *35*(1), 499–506. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.06.136>
- Christensen, M., & Konnov, A. A. (2016). Laminar burning velocity of acetic acid + air flames. *Combustion and Flame*, *170*, 12–29. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.05.007>
- Coronel, S., Mével, R., Vervish, P., Boettcher, P. A., Thomas, V., Chaumeix, N., ... Shepherd, J. E. (n.d.). Laminar Burning Speed of n-Hexane-Air Mixtures. *8th US National Combustion Meeting 2013*, 2568–2583.
- Couch DB <https://couchdb.apache.org/>
- Cuoci, A., Frassoldati, A., Faravelli, T., & Ranzi, E. (2015). OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms. *Computer Physics Communications*, *192*, 237–264. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.02.014>

- Curran, H. J., Gaffuri, P., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., & Leppard, W. R. (1996). Autoignition chemistry in a motored engine: An experimental and kinetic modeling study. *Symposium (International) on Combustion*, 26(2), 2669–2677. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80102-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80102-0)
- Curran, H. J., Gaffuri, P., Pitz, W. J., & Westbrook, C. K. (1998). A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation. *Combustion and Flame*, 114(1), 149–177.
- Curran, H. J., Gaffuri, P., Pitz, W. J., & Westbrook, C. K. (2002). A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. *Combustion and Flame*, 129(3), 253–280. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(01\)00373-X](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(01)00373-X)
- Dagaut, P., Pengloan, G., & Ristori, A. (2002). Oxidation, ignition and combustion of toluene: Experimental and detailed chemical kinetic modeling. Electronic supplementary information (ESI) available: Arrhenius parameters for reactions. See <http://www.rsc.org/suppdata/cp/b1/b110282f/>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(10), 1846–1854. <https://doi.org/10.1039/b110282f>
- Darcy, D., Nakamura, H., Tobin, C. J., Mehl, M., Metcalfe, W. K., Pitz, W. J., ... Curran, H. J. (2014). A high-pressure rapid compression machine study of n-propylbenzene ignition. *Combustion and Flame*, 161(1), 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.08.001>
- Davidson, D. F., Gauthier, B. M., & Hanson, R. K. (2005). Shock tube ignition measurements of iso-octane/air and toluene/air at high pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1), 1175–1182. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.004>
- Davis, S. G., & Law, C. K. (1998). Determination of and Fuel Structure Effects on Laminar Flame Speeds of C1 to C8 Hydrocarbons. *Combustion Science and Technology*, 140(1–6), 427–449. <https://doi.org/10.1080/00102209808915781>
- Detilleux, V., & Vandooren, J. (2009). Experimental study and kinetic modeling of benzene oxidation in one-dimensional laminar premixed low-pressure flames. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 45(4), 392–403. <https://doi.org/10.1007/s10573-009-0049-x>
- Detilleux, V., & Vandooren, J. (2011). Experimental and kinetic modeling investigation of toluene combustion in premixed, one-dimensional and laminar toluene-oxygen-argon flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1), 217–224. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.151>
- Di Maio, F. P., & Lignola, P. G. (1992). KING, a Kinetic Network Generator. *Chemical Engineering Science*, 47(9–11), 2713–2718. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)87118-A](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)87118-A)
- Dias, V., & Vandooren, J. (2011). Experimental and modeling studies of C₂H₄/O₂/Ar, C₂H₄/methylal/O₂/Ar and C₂H₄/ethylal/O₂/Ar rich flames and the effect of oxygenated additives. *Combustion and Flame*, 158(5), 848–859. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.01.015>
- Dooley, S., Won, S. H., Jahangirian, S., Ju, Y., Dryer, F. L., Wang, H., & Oehlschlaeger, M. A. (2012). The combustion kinetics of a synthetic paraffinic jet aviation fuel and a fundamentally formulated, experimentally validated surrogate fuel. *Combustion and Flame*, 159(10), 3014–3020. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.04.010>
- Droeget, A. T., & Tully, F. P. (1986). Hydrogen-Atom Abstraction from Alkanes by OH. 3. Propane, (2), 1949–1954. <https://doi.org/10.1021/j100400a042>
- Edelson, D., Allara, D. L. (1980). A computational analysis of the alkane pyrolysis mechanism: Sensitivity analysis of individual reaction steps. *International Journal of Chemical Kinetics*, 12(9), 605–621. <https://doi.org/10.1002/kin.550120903>
- EEA (European Environmental Agency), (2016). Transport in Europe -Key Facts and Trends. Signals 2016 - Toward clean smart Mobil. Available at <https://www.eea.europa.eu/signals/signals-2016/articles/transport-in-europe-key-facts-trends>
- EC (European Parliament, & The Council of the European Union) (2012). DIRECTIVE 2012/33/EU regards the sulphur content of marine fuels *Official Journal of the European Union*, 327,1–13
- EC (European Parliament, & The Council of the European Union) (2017). Air Quality-Existing Legislation. Environment. Available at: http://ec.europa.eu/environment/air/quality/existing_leg.htm
- Elwardany, A., Nasir, E. F., Es-sebbar, E., & Farooq, A. (2015). ScienceDirect Unimolecular decomposition of formic and acetic acids: A shock tube / laser absorption study. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(1), 429–436. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.06.141>
- Emdee, J. L., Brezinsky, K., & Glassman, I. (1992). A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(15), 2151–2161. <https://doi.org/10.1021/j100184a025>

- Eyring, V., Isaksen, I. S. A., Berntsen, T., Collins, W. J., Corbett, J. J., Endresen, O., ... Stevenson, D. S. (2010). Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping. *Atmospheric Environment*, 44(37), 4735–4771. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.059>
- Fadden, M. J., Barckholtz, C., & Hadad, C. M. (2000). Computational study of the unimolecular decomposition pathways of phenylperoxy radical. *Journal of Physical Chemistry A*, 104(13), 3004–3011. <https://doi.org/10.1021/jp993990n>
- Faravelli, T. (2003). Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons in the oxidation of hydrocarbons at low temperatures. *Combustion and Flame*, 132(1–2), 188–207. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(02\)00437-6](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00437-6)
- Feron, V. J., Til, H. P., de Vrijer, F., Woutersen, R. A., Cassee, F. R., & van Bladeren, P. J. (1991). Aldehydes: occurrence, carcinogenic potential, mechanism of action and risk assessment. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 259(3–4), 363–385. [https://doi.org/10.1016/0165-1218\(91\)90128-9](https://doi.org/10.1016/0165-1218(91)90128-9)
- Fontain, E., & Reitsam, K. (1991). The Generation of Reaction Networks with RAIN. 1. The Reaction Generator. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 31(1), 96–101. <https://doi.org/10.1021/ci00001a017>
- Frenklach, M. (2002). Reaction mechanism of soot formation in flames. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(11), 2028–2037. <https://doi.org/10.1039/b110045a>
- Frenklach, M., Wang, H., & Rabinowitz, M. J. (1992). Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method-combustion of methane. *Progress in Energy and Combustion Science*, 18(1), 47–73. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(92\)90032-V](https://doi.org/10.1016/0360-1285(92)90032-V)
- Gao, C. W., Allen, J. W., Green, W. H., & West, R. H. (2016). Reaction Mechanism Generator: Automatic construction of chemical kinetic mechanisms. *Computer Physics Communications*, 203, 212–225. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.02.013>
- Gasnot, L., Decottignies, V., & Pauwels, J. F. (2005). Kinetics modelling of ethyl acetate oxidation in flame conditions. *Fuel*, 84(5), 505–518. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.003>
- Gazi, A., Vourliotakis, G., Skevis, G., & Founti. (2013). Assessment of Chemical Markers for Heat-Release Rate Correlations in Laminar Premixed Flames. *Combustion Science and Technology*, 185(10), 1482–1508. <https://doi.org/10.1080/00102202.2013.804517>
- Geem, K. M. Van, Reyniers, M., Marin, G. B., Techniek, P., Gent, K. S. B., Song, J., ... Matheu, D. M. (2006). Automatic Reaction Network Generation using RMG for Steam Cracking of n-Hexane, 52(2). <https://doi.org/10.1002/aic.10655>
- Gerasimov, I. E., Knyazkov, D. A., Yakimov, S. A., Bolshova, T. A., Shmakov, A. G., & Korobeinichev, O. P. (2012). Effect of ethanol on the chemistry of formation of precursors of polyaromatic hydrocarbons in a fuel-rich ethylene flame at atmospheric pressure. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 48(6), 661–676. <https://doi.org/10.1134/S0010508212060019>
- Gerasimov, I. E., Knyazkov, D. A., Yakimov, S. A., Bolshova, T. A., Shmakov, A. G., & Korobeinichev, O. P. (2012). Structure of atmospheric-pressure fuel-rich premixed ethylene flame with and without ethanol. *Combustion and Flame*, 159(5), 1840–1850. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.12.022>
- Giakoumis, E. G., Rakopoulos, C. D., Dimaratos, A. M., & Rakopoulos, D. C. (2013). Exhaust emissions with ethanol or n-butanol diesel fuel blends during transient operation: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 17, 170–190. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.09.017>
- Goodwin, D. G. (2003) Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes. Version 2.3.0. <http://code.google.com/p/cantera>
- Green, W. H., Barton, P. I., Bhattacharjee, B., Matheu, D. M., Schwer, D. A., Song, J., ... Grenda, J. M. (2001). Computer construction of detailed chemical kinetic models for gas-phase reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(23), 5362–5370. <https://doi.org/10.1021/ie001088s>
- Green, W. H.; Allen, J. W.; Ashcraft, R. W.; Beran, G.J.; Class, C. A.; Gao, C.; Goldsmith, C. F.; Harper, M. R.; Jalan, A.; Magoon, G. R.; Matheu, D. M.; Merchant, S. S.; Mo, J. D.; Petway, S.; Raman, S.; Sharma, S.; Song, J.; Van Geem, K.M.; Wen, J.; West, R. H.; Wong, A.; Wong, H. S.; Yelvington, P. E.; Yu, J. (2013). RMG - Reaction Mechanism Generator v4.0 which can be found online: <http://rmg.sourceforge.net/>.
- Guerrieri, D., Caffrey, P., and Rao, V., (1995) Investigation into the Vehicle Exhaust Emissions of High Percentage Ethanol Blends, SAE Technical Paper 950777, <https://doi.org/10.4271/950777>.

- Halligudi, S. B., Devassay, B. M., Ghosh, A., & Ravikumar, V. (2002). Kinetic study of vapor phase hydrodechlorination of halons by Pd supported catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 184(1–2), 175–181. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00391-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00391-0)
- Hartmann, M., Gushterova, I., Fikri, M., Schulz, C., Schiessl, R., & Maas, U. (2011). Auto-ignition of toluene-doped n-heptane and iso-octane/air mixtures: High-pressure shock-tube experiments and kinetics modeling. *Combustion and Flame*, 158(1), 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.08.005>
- Hendrickson, J. B., & Toczko, A. G. (1989). Syngen program for Synthesis Design: Basic Computing Techniques. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 29(3), 137–145. <https://doi.org/10.1021/ci00063a001>
- Herzler, J., Fikri, M., Hitzbleck, K., Starke, R., Schulz, C., Roth, P., & Kalghatgi, G. T. (2007). Shock-tube study of the autoignition of n-heptane/toluene/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures. *Combustion and Flame*, 149(1–2), 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.12.015>
- Heywood, J., MacKenzie, D., (eds.), Akerlind, I.B., Bastani, P., Berry, I., Bhatt, K., Chao, A., Chow, E., Karplus, V., Keith, D., Khusid, M., Nishimura, E., Zoepf, S., (2015). On the Road toward 2050: Potential for Substantial Reductions in Light-Duty Vehicle Energy Use and Greenhouse Gas Emissions. MIT Press.
- Hilbig, M., Seidel, L., Wang, X., Mauss, F., & Zeuch, T. (2011). Computer Aided Detailed Mechanism Generation for Large Hydrocarbons: n-Decane. *23rd ICEDERS*, 24–27.
- Hoyermann, K., Mauss, F., & Zeuch, T. (2004). A Detailed Mechanism for the Oxidation of Hydrocarbons and its Application to the Analysis of Benzene Formation in Fuel Rich Premixed Laminar Acetylene and Propane Flames. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6(14), 3824–3835.
- Hughes, K. J., Fairweather, M., Griffiths, J. F., Porter, R., & Tomlin, A. S. (2009). The application of the QSSA via reaction lumping for the reduction of complex hydrocarbon oxidation mechanisms. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 I(1), 543–551. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.06.064>
- IEA (2012) (International Energy Agency). CO2 Emissions from Fuel Combustion. Beyond 2020 Online Database. 2012 Edition. Available at: <http://data.iea.org>
- IEA (2012b) (International Energy Agency). Technology Roadmap: Fuel Economy of Road Vehicles. International Energy Agency, Paris, 50 pp. Available at: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,31269,en.html>
- IEA (2017) (International Energy Agency) World Energy Outlook 2017. Paris: OECD/IEA. Available at: <https://www.iea.org/weo2017/>
- IEA (2015) (International Energy Agency) World Balance 2015 Available at: <https://www.iea.org/Sankey/>
- IEA (2017b) (International Energy Agency) Global EV Outlook 2017: Two million and counting. *IEA Publications*, 1–71. Available at: <https://doi.org/10.1787/9789264278882-en>
- IMO (2017) (International Maritime Organization) Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL). Available at: [http://www.imo.org/en/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/International-Convention-for-the-Prevention-of-Pollution-from-Ships-\(MARPOL\).aspx](http://www.imo.org/en/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/International-Convention-for-the-Prevention-of-Pollution-from-Ships-(MARPOL).aspx) (accessed 7.14.17).
- IodiCe, P., Senatore, A., Langella, G., & Amoresano, A. (2016). Effect of ethanol–gasoline blends on CO and HC emissions in last generation SI engines within the cold-start transient: An experimental investigation. *Applied Energy*, 179, 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.144>
- IPCC (2013) (International Panel on Climate Change). *Summary for Policymakers. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324>
- IPCC (2014) (International Panel on Climate Change): *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA

- Izci, A., & Hosgün, H. L. (2007). Kinetics of synthesis of isobutyl propionate over amberlyst-15. *Turkish Journal of Chemistry*, 31(5), 493–499. <https://doi.org/10.1002/kin>
- Ji, C., Dames, E., Wang, H., & Egolfopoulos, F. N. (2012). Propagation and extinction of benzene and alkylated benzene flames. *Combustion and Flame*, 159(3), 1070–1081. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.10.017>
- Ji, C., Dames, E., Wang, Y. L., Wang, H., & Egolfopoulos, F. N. (2010). Propagation and extinction of premixed C5-C12n-alkane flames. *Combustion and Flame*, 157(2), 277–287. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.06.011>
- Jordan, C. P. (1979). *Chemical Kinetics and Transport*, Springer US, 978-1-4615-9100-9, 978-1-4615-9098-9
- JRC/PBL (2013). Emission Database for Global Atmospheric Research (EDGAR), release version 4.2 FT2010. Joint Research Centre of the European Commission (JRC)/PBL Netherlands Environmental Assessment Agency. Available at: <http://edgar.jrc.ec.europa.eu>
- Karaba, A., Zamostny, P., Lederer, J., & Belohlav, Z. (2013). Generalized model of hydrocarbons pyrolysis using automated reactions network generation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(44), 15407–15416. <https://doi.org/10.1021/ie4006657>
- Kee, R.J., Rupley, F.M., and Miller, J.A. (1989) Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics.
- R. Kee, M. Coltrin, P. Glarborg, *Chemically Reacting Flow: Theory and Practice*, Wiley, 2003.
- Keiffer, M., Miscampbell, A. J., & Pilling, M. J. (1988). A global technique for analysing multiple decay curves. Application to the CH₃+ O₂ system. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 84(5), 505. <https://doi.org/10.1039/f29888400505>
- Kelley, A. P., Smallbone, A. J., Zhu, D. L., & Law, C. K. (2011). Laminar flame speeds of C₅ to C₈n-alkanes at elevated pressures: Experimental determination, fuel similarity, and stretch sensitivity. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1), 963–970. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.074>
- Keramiotis, C., Vouliotakis, G., Skevis, G., Founti, M. A., Esarte, C., Sánchez, N. E., ... Alzueta, M. U. (2012). Experimental and computational study of methane mixtures pyrolysis in a flow reactor under atmospheric pressure. *Energy*, 43(1), 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.02.065>
- Kim, S., & Dale, B. E. (2005). Environmental aspects of ethanol derived from no-tilled corn grain: Nonrenewable energy consumption and greenhouse gas emissions. *Biomass and Bioenergy*, 28(5), 475–489. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.005>
- Klotz, S. D., Brezinsky, K., & Glassman, I. (1998). Modeling the Combustion of Toluene – Butane Blends. *Combustion*, 337–344
- Krausmann, F., Gingrich, S., Eisenmenger, N., Erb, K. H., Haberl, H., & Fischer-Kowalski, M. (2009). Growth in global materials use, GDP and population during the 20th century. *Ecological Economics*, 68(10), 2696–2705. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2009.05.007>
- G. Kukkadapu, D. Kang, S. W. Wagon, K. Zhang, M. Mehl, S. Goldsborough, W.J. Pitz, M. M. Palacios, H. Wang, Kinetic modeling study of surrogate components for gasoline, jet and diesel fuels: C7-C11 methylated aromatics, *Proceedings of the Combustion Institute 37* (Accepted))
- Laskin, A., Wang, H., & Law, C. (2000). Detailed kinetic modeling of 1, 3-butadiene oxidation at high temperatures. *Journal of Chemical Kinetics*, 32, 589–614. [https://doi.org/10.1002/1097-4601\(2000\)32:10<589::AID-KIN2>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1097-4601(2000)32:10<589::AID-KIN2>3.0.CO;2-U)
- Leplat, N., Dagaut, P., Togbé, C., & Vandooren, J. (2011). Numerical and experimental study of ethanol combustion and oxidation in laminar premixed flames and in jet-stirred reactor. *Combustion and Flame*, 158(4), 705–725. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.12.008>
- Leplat, N., & Vandooren, J. (2010). Experimental Investigation and Numerical Simulation of the Structure of CH₃CHO/O₂/Ar Flames at Different Equivalence Ratios. *Combustion Science and Technology*, 182(4–6), 436–448. <https://doi.org/10.1080/00102200903462813>
- Leplat Nicolas (2011) Etude expérimentale et numérique de flammes d'éthanol, d'acétaldéhyde et d'acide acétique. Effets de leur addition à des flammes riches d'éthylène, PhD These en Sciences chimiques, Université Catholique de Louvain, Belgium
- Leplat, N., & Vandooren, J. (2012). Numerical and experimental study of the combustion of acetic acid in laminar premixed flames. *Combustion and Flame*, 159(2), 493–499. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.08.007>

- Lethbridge, J. R. (1991) MARPOL 73/78 (International Convention for the Prevention of Pollution from Ships) (English). Infrastructure notes ; no. PS-4. Washington DC : World Bank. <http://documents.worldbank.org/curated/en/860841468330898141/MARPOL-73-78-International-Convention-for-the-Prevention-of-Pollution-from-Ships>
- Li, H., Yu, L., Lu, X., Ouyang, L., Sun, S., & Huang, Z. (2016). Autoignition of ternary blends for gasoline surrogate at wide temperature ranges and at elevated pressure: Shock tube measurements and detailed kinetic modeling. *Fuel*, *181*, 916–925. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.030>
- Li, Y., Zhou, C.-W., Somers, K. P., Zhang, K., & Curran, H. J. (2017). The oxidation of 2-butene: A high pressure ignition delay, kinetic modeling study and reactivity comparison with isobutene and 1-butene. *Proceedings of the Combustion Institute*, *36*(1), 403–411. <https://doi.org/10.1016/J.PROCI.2016.05.052>
- Lindstedt, R. P., Maurice, L. Q. (1996). Detailed Kinetic Modelling of Toluene Combustion. *Combustion Science and Technology*, *120*(1–6), 119–167. <https://doi.org/10.1080/00102209608935571>
- Lindstedt, R. P., & Skevis, G. (2000). Molecular growth and oxygenated species formation in laminar ethylene flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, *28*(2), 1801–1807. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(00\)80582-2](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(00)80582-2)
- LOGEsoft (2015) LOGEsoft v1.06, Lund Combustion Engineering Loge AB, Lund, Sweden
- LOGEresearch (2017) LOGEresearch v1.10. Lund Combustion Engineering Loge AB, Lund, Sweden
- Lu, T., & Law, C. K. (2009). Toward accommodating realistic fuel chemistry in large-scale computations. *Progress in Energy and Combustion Science*, *35*(2), 192–215. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.10.002>
- Manion J. A, Huie R. E., Levin R. D., Burgess D. R. Jr., Orkin V. L., Tsang W., McGivern W. S., Hudgens J. W., Knyazev V. D., Atkinson D. B., Chai E., Tereza A. M., Lin C.-Y., Allison T. C., Mallard W. G., Westley F., Herron J. T., Hampson R. F., and Frizzell D. H. NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (WebVersion), Release 1.6.8, Data version 2015.09, 2015.
- Matsugi, A., & Miyoshi, A. (2014). Yield of formyl radical from the vinyl + O₂ reaction. *International Journal of Chemical Kinetics*, *46*(5), 260–274. <https://doi.org/10.1002/kin.20823>
- McKay B. D. (1981) Practical graph isomorphism *Congressus Numerantium*, *30*, (1981), 45-87
- Mehl, M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., & Curran, H. J. (2011). Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions. *Proceedings of the Combustion Institute*, *33*(1), 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.05.027>
- Mehl, M., Vanhove, G., Pitz, W. J., & Ranzi, E. (2008). Oxidation and combustion of the n-hexene isomers: A wide range kinetic modeling study. *Combustion and Flame*, *155*(4), 756–772. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.07.004>
- M. Mehl, S. Wagnon, K. Tsang, G. Kukkadapu, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, Y. Tsang, H. J. Curran, N. Atef, M. A. Rachidi, M. S. Sarathy, A. Ahmed (2018) A comprehensive detailed kinetic mechanism for the simulation of transportation fuels 10th US National Combustion Meeting, College Park, MD, United States
- Metcalfe, W. K., Dooley, S., & Dryer, F. L. (2011). Comprehensive Detailed Chemical Kinetic Modeling Study of Toluene Oxidation. *Energy & Fuels*, *25*(11), 4915–4936. <https://doi.org/10.1021/ef200900q>
- Metcalfe, W. K., Burke, S. M., Ahmed, S. S., & Curran, H. J. (2013). A hierarchical and comparative kinetic modeling study of C₁- C₂hydrocarbon and oxygenated fuels. *International Journal of Chemical Kinetics*, *45*(10), 638–675. <https://doi.org/10.1002/kin.20802>
- Mével, R., Chatelain, K., Blanquart, G., & Shepherd, J. E. (2018). An updated reaction model for the high-temperature pyrolysis and oxidation of acetaldehyde. *Fuel*, *217*(January), 226–239. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.060>
- Michael, J. V, Keil, D. G., & Klemm, R. B. (1983). Theoretical rate constant calculations for O(3P) with saturated hydrocarbons. *International Journal of Chemical Kinetics*, *15*(8), 705–719. <https://doi.org/10.1002/kin.550150803>
- Mittal, G., & Sung, C. J. (2007). Autoignition of toluene and benzene at elevated pressures in a rapid compression machine. *Combustion and Flame*, *150*(4), 355–368. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.04.014>

- Mittal, V., Heywood, J. B., & Green, W. H. (2010). The Underlying Physics and Chemistry behind Fuel Sensitivity. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 3(1), 256–265. <https://doi.org/10.4271/2010-01-0617>
- Miyoshi, A., 2012. KUCRS software library"which can be found online: <http://www.frad.t.utokyo.ac.jp/~miyoshi/KUCRS/>.
- Morgan, N., Smallbone, A., Bhave, A., Kraft, M., Cracknell, R., & Kalghatgi, G. (2010). Mapping surrogate gasoline compositions into RON/MON space. *Combustion and Flame*, 157(6), 1122–1131. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.02.003>
- Moshhammer, K., Seidel, L., Wang, Y., Selim, H., Sarathy, S. M., Mauss, F., & Hansen, N. (2017). Aromatic ring formation in opposed-flow diffusive 1, 3-butadiene flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1), 947–955. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.09.010>
- Nakamura, H., Darcy, D., Mehl, M., Tobin, C. J., Metcalfe, W. K., Pitz, W. J., ... Curran, H. J. (2014). An experimental and modeling study of shock tube and rapid compression machine ignition of n-butylbenzene/air mixtures. *Combustion and Flame*, 161(1), 49–64. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.08.002>
- Narayanaswamy, K., Blanquart, G., & Pitsch, H. (2010). A consistent chemical mechanism for oxidation of substituted aromatic species. *Combustion and Flame*, 157(10), 1879–1898. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.07.009>
- Nawdiyal, A., Hansen, N., Zeuch, T., Seidel, L., & Mauss, F. (2015). Experimental and modelling study of speciation and benzene formation pathways in premixed 1-hexene flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(1), 325–332. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2014.06.047>
- Nemeth, A., Vidoczy, T., Heberger, K., Kuti, Z., & Wagner, J. (2002). MECHGEN: Computer Aided Generation and Reduction of Reaction Mechanisms. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 42(2), 208–214.
- Ó Conaire, M. ., Curran, H. J. ., Simmie, J. M. ., Pitz, W. J. ., & Westbrook, C. K. . (2004). A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, 36(11), 603–622. <https://doi.org/10.1002/kin.20036>
- Oehlschlaeger, M. A., Davidson, D. F., & Hanson, R. K. (2005). High-temperature ethane and propane decomposition. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1), 1119–1126. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.07.032>
- Oreskes, N. (2004, December). Beyond the Ivory Tower: The scientific consensus on climatic change. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.1103618>
- Oßwald, B. P., Kohse-höinghaus, K., & Struckmeier, U. (2011). Combustion Chemistry of the Butane Isomers in Premixed Low-Pressure Flames, 225, 1029–1054. <https://doi.org/10.1524/zpch.2011.0148>
- Pelucchi, M., Somers, K. P., Yasunaga, K., Burke, U., Frassoldati, A., Ranzi, E., ... Faravelli, T. (2015). An experimental and kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of n-C3C5 aldehydes in shock tubes. *Combustion and Flame*, 162(2), 265–286. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.07.027>
- Pera, C., & Knop, V. (2012). Methodology to define gasoline surrogates dedicated to auto-ignition in engines. *Fuel*, 96, 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.008>
- Pitsch H. FlameMaster: A C++ computer program for 0D combustion and 1D laminar flame calculations <https://www.itv.rwth-aachen.de/index.php?id=flamemaster>
- Pitz, W. J., & Mueller, C. J. (2011). Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(3), 330–350. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.06.004>
- Polling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. (2001). *The properties of gases and liquids*. <https://doi.org/10.1021/ja0048634>
- Porollo, A. A., Lushnikov, D. E., Pivina, T. S., & Ivshin, V. P. (1997). Computer representation and generation of possible pathways for thermal decomposition reactions of organic compounds. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 391(1–2), 117–124. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(96\)04795-1](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(96)04795-1)
- Poulopoulos, S. G., Samaras, D. P., & Philippopoulos, C. J. (2001). Regulated and unregulated emissions from an internal combustion engine operating on ethanol-containing fuels. *Atmospheric Environment*, 35(26), 4399–4406. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00248-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00248-5)

- Rakopoulos, D. C., Rakopoulos, C. D., Giakoumis, E. G., Dimaratos, A. M., & Kyritsis, D. C. (2010). Effects of butanol-diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed di diesel engine. *Energy Conversion and Management*, *51*(10), 1989–1997. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.02.032>
- Rangarajan, S., Bhan, A., & Daoutidis, P. (2012). Language-oriented rule-based reaction network generation and analysis: Description of RING. *Computers and Chemical Engineering*, *45*, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.06.008>
- Ranzi, E., Dente, M., Goldaniga, A., Bozzano, G., & Faravelli, T. (2001). Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures. *Progress in Energy and Combustion Science*, *27*(1), 99–139. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00013-7)
- Ranzi, E., Sogaro, A., Gaffuri, P., Pennati, G., Westbrook, C. K., & Pitz, W. J. (1994). A new comprehensive reaction mechanism for combustion of hydrocarbon fuels. *Combustion and Flame*, *99*(2), 201–211. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)90123-6](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90123-6)
- Ranzi, E., Faravelli, T., Gaffuri, P., & Sogaro, A. (1995). Low-temperature combustion: Automatic generation of primary oxidation reactions and lumping procedures. *Combustion and Flame*, *102*(1–2), 179–192. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00253-0](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00253-0)
- Ratkiewicz, A., & Truong, T. N. (2003). Application of chemical graph theory for automated mechanism generation. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, *43*(1), 36–44. <https://doi.org/10.1021/ci020297f>
- Reitz, R. D. (2013). Directions in internal combustion engine research. *Combustion and Flame*, *160*(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.11.002>
- Resources, M., & Virginia, W. (2015). Emissions characteristics of higher alcohol / gasoline blends, *214*, 165–182.
- Robinson, R. K., & Lindstedt, R. P. (2011). On the chemical kinetics of cyclopentadiene oxidation. *Combustion and Flame*, *158*(4), 666–686. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.12.001>
- Roubaud, A., Minetti, R., & Sochet, L. R. (2000). Oxidation and combustion of low alkylbenzenes at high pressure: Comparative reactivity and auto-ignition. *Combustion and Flame*, *121*(3), 535–541. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(99\)00169-8](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00169-8)
- Salooja, K. C. (1966). Studies of combustion processes leading to ignition of some oxygen derivatives of hydrocarbons. *Combustion and Flame*, *10*(1), 11–21. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(66\)90022-8](https://doi.org/10.1016/0010-2180(66)90022-8)
- Sarathy, S. M., Thomson, M. J., Togbé, C., Dagaut, P., Halter, F., & Mounaim-Rousselle, C. (2009). An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion. *Combustion and Flame*, *156*(4), 852–864. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.11.019>
- Sarathy, S. M., Oßwald, P., Hansen, N., & Kohse-Höinghaus, K. (2014). Alcohol combustion chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science*, *44*, 40–102. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2014.04.003>
- Schenk, M., Leon, L., Moshhammer, K., Osswald, P., Zeuch, T., Seidel, L., ... Kohse-Hoinghaus, K. (2013). Detailed mass spectrometric and modeling study of isomeric butene flames. *Combustion and Flame*, *160*(3), 487–503.
- Seidel, L., Moshhammer, K., Wang, X., Zeuch, T., Kohse-Höinghaus, K., & Mauss, F. (2015). Comprehensive kinetic modeling and experimental study of a fuel-rich, premixed n-heptane flame. *Combustion and Flame*, *162*(5), 2045–2058. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.01.002>
- Seidel, L., Netzer, C., Hilbig, M., Mauss, F., Klauer, C., Pasternak, M., & Matrisciano, A. (2017). Systematic Reduction of Detailed Chemical Reaction Mechanisms for Engine Applications. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, *139*(9). <https://doi.org/10.1115/1.4036093>
- Sheehan, J., Camobreco, V., Duffield, J., Graboski, M., & Shapouri, H. (1998). An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles. *U.S. Department of Agriculture and U.S. Department of Energy*, (May), 1–60. <https://doi.org/10.2172/771560>
- Simmie, J. M. (2003). Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, *29*(6), 599–634. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(03\)00060-1](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(03)00060-1)
- Sims, R., Schaeffer, R., Creutzig, F., Cruz-Núñez, X., D’Agosto, M., Dimitriu, D., Meza, M.J.F., Fulton, L., S., K., Lah, O., A., M., Newman, P., Ouyang, M., Schauer, J.J., Sperling, D., Tiwa, G. (2014). Transport, in: Edenhofer, O., Pichs-Madruga, R., Sokona, Y., Farahani, E., Kadner, S., Seyboth, K., Adler, A., Baum, I., Brunner, S., Eickemeier, P., Kriemann, B., Savolainen, J., Schlömer, S., Stechow, C. von, Zwickel, T.,

- Mi, J.C. (Eds.), *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 599–670.
- Sivaramakrishnan, R., & Michael, J. V. (2009). Rate constants for OH with selected large alkanes: Shock-tube measurements and an improved group scheme. *Journal of Physical Chemistry A*, *113*(17), 5047–5060. <https://doi.org/10.1021/jp810987u>
- Sivaramakrishnan, R., Tranter, R. S., & Brezinsky, K. (2004). High-pressure, high-temperature oxidation of toluene. *Combustion and Flame*, *139*(4), 340–350. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.09.006>
- Stewart J.P., MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, <http://OpenMOPAC.net>.
- Stump, F. D., Knapp, K. T., & Ray, W. D. (1996). Influence of Ethanol-Blended Fuels on the Emissions from Three Pre-1985 Light-Duty Passenger Vehicles. *Journal of the Air and Waste Management Association*, *46*(12), 1149–1161. <https://doi.org/10.1080/10473289.1996.10467550>
- Suarez-Bertoa, R., Clairotte, M., Arlitt, B., Nakatani, S., Hill, L., Winkler, K., ... Astorga, C. (2017). Intercomparison of ethanol, formaldehyde and acetaldehyde measurements from a flex-fuel vehicle exhaust during the WLTC. *Fuel*, *203*, 330–340. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.131>
- Sundaram, K. M., & Froment, G. F. (1978). Modeling of Thermal Cracking Kinetics. 3. Radical Mechanisms for the Pyrolysis of Simple Paraffins, Olefins, and Their Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, *17*(3), 174–182. <https://doi.org/10.1021/i160067a006>
- Sung, C. J., & Curran, H. J. (2014). Using rapid compression machines for chemical kinetics studies. *Progress in Energy and Combustion Science*, *44*, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2014.04.001>
- Susnow, R. G., Dean, A. M., Green, W. H., Peczak, P., & Broadbelt, L. J. (1997). Rate-based construction of kinetic models for complex systems. *Journal of Physical Chemistry A*, *101*(20), 3731–3740. <https://doi.org/10.1021/jp9637690>
- Taylor, A., Moran, D., Bell, A., Hodgson, N. et al., (1996) Gasoline/Alcohol Blends: Exhaust Emissions, Performance and Burn-Rate in a Multi-Valve Production Engine, SAE Technical Paper 961988, <https://doi.org/10.4271/961988>.
- Timilsina, G.R., Dulal, H.B., (2009) A Review of Regulatory Instruments to Control Environmental Externalities from the Transport Sector, Policy Research Working Paper (No. 4867), *The World Bank Development Research Group Environment and Energy Team*.
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1985). *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Tokmakov, I. V., Kim, G. S., Kislov, V. V., Mebel, A. M., & Lin, M. C. (2005). The reaction of phenyl radical with molecular oxygen: A G2M study of the potential energy surface. *Journal of Physical Chemistry A*, *109*(27), 6114–6127. <https://doi.org/10.1021/jp051712k>
- Tomlin, A. S., Turányi, T., & Pilling, M. J. (1997). Chapter 4 Mathematical tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanisms. In M. J. Pilling (Ed.), *Low-Temperature Combustion and Autoignition* (Vol. 35, pp. 293–437). Elsevier. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0069-8040\(97\)80019-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0069-8040(97)80019-2)
- Tsang, W., & Hampson, R. F. (2005). Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds, *1087*(1986). <https://doi.org/10.1063/1.555759>
- Tsang, W. (1989). Rate constants for the decomposition and formation of simple alkanes over extended temperature and pressure ranges. *Combustion and Flame*, *78*(1), 71–86. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(89\)90008-4](https://doi.org/10.1016/0010-2180(89)90008-4)
- Tsang, W. (1992). Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry . Part 3 . Propane, *887*(1988). <https://doi.org/10.1063/1.555806>
- UNCTAD. (2016). *Review of Maritime Transport 2016. Review of Maritime Transport - UNITED NATIONS CONFERENCE ON TRADE AND DEVELOPMENT UNCTAD/RMT/2016, Geneva*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- UN-FCCC. (2015). United Nations (UN) Framework Convention on Climate Change (FCCC) FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1 Conference of the Parties Twenty-first session Paris, 30 November to 11 December 2015 Agenda item 4(b) Durban Platform for Enhanced Action (decision 1/CP.17). Paris: United Nations Framework Convention on Climate Change. United Nations. Retrieved from <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/l09r01.pdf>

- Van de Vijver, R., Vandewiele, N. M., Bhoorasingh, P. L., Slakman, B. L., Seyedzadeh Khanshan, F., Carstensen, H.-H., ... Van Geem, K. M. (2015). Automatic Mechanism and Kinetic Model Generation for Gas- and Solution-Phase Processes: A Perspective on Best Practices, Recent Advances, and Future Challenges. *International Journal of Chemical Kinetics*, 47, 199–231. <https://doi.org/10.1002/kin.20902>
- Vandewiele, N. M., Van Geem, K. M., Reyniers, M. F., & Marin, G. B. (2012). Genesys: Kinetic model construction using chemo-informatics. *Chemical Engineering Journal*, 207–208, 526–538. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.014>
- Vanhove, G., Petit, G., & Minetti, R. (2006). Experimental study of the kinetic interactions in the low-temperature autoignition of hydrocarbon binary mixtures and a surrogate fuel. *Combustion and Flame*, 145(3), 521–532. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.01.001>
- Viana, M., Hammingh, P., Colette, A., Querol, X., Degraeuwe, B., Vliieger, I. de, & van Aardenne, J. (2014). Impact of maritime transport emissions on coastal air quality in Europe. *Atmospheric Environment*, 90, 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.046>
- Violi, A., Yan, S., Eddings, E. G., Sarofim, A. F., Granata, S., Faravelli, T., & Ranzi, E. (2002). Experimental formulation and kinetic model for JP-8 surrogate mixtures. *Combustion Science and Technology*, 174(11–12), 399–417. <https://doi.org/10.1080/00102200215080>
- Vourliotakis (2012) Development and implementation of detailed chemical kinetics tools for performance and emissions assessment of domestic SOFC systems
- Vourliotakis, G., Malliotakis, Z., Keramiotis, C., Skevis, G., & Founti, M. A. (2016). Allene and Propyne Combustion in Premixed Flames: A Detailed Kinetic Modeling Study. *Combustion Science and Technology*, 188(4–5), 776–792. <https://doi.org/10.1080/00102202.2016.1138816>
- Vourliotakis, G., Skevis, G., & Founti, M. A. (2009). Detailed kinetic modelling of non-catalytic ethanol reforming for SOFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(18), 7626–7637. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.007>
- Vourliotakis, G., Skevis, G., & Founti, M. A. (2011). A detailed kinetic modeling study of benzene oxidation and combustion in premixed flames and ideal reactors. *Energy and Fuels*, 25(5), 1950–1963. <https://doi.org/10.1021/ef101712p>
- Vourliotakis, G., Skevis, G., Founti, M. A., Al-Hamamre, Z., & Trimis, D. (2008). Detailed kinetic modelling of the T-POX reforming process using a reactor network approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(11), 2816–2825. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.026>
- Vourliotakis, G., Skevis, G., & Founti, M. A. (2015). Some aspects of combustion chemistry of C1–C2 oxygenated fuels in low pressure premixed flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35, 437–445. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.06.060>
- Walker, R. W. (1975). A critical survey of rate constants for reactions in gas-phase hydrocarbon oxidation. In P. G. Ashmore (Ed.), *Reaction Kinetics: Volume 1* (Vol. 1, pp. 161–211). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781847556899-00161>
- Walker, R. W. (1989). Reactions of HO₂ radicals in combustion chemistry. *Symposium (International) on Combustion*, 22(1), 883–892. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(89\)80097-9](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(89)80097-9)
- Wallington, T. J., Kaiser, E. W., & Farrell, J. T. (2006). Automotive fuels and internal combustion engines: a chemical perspective. *Chemical Society Reviews*, 35(4), 335. <https://doi.org/10.1039/b410469m>
- Wang, B., Hou, H., Yoder, L. M., Muckerman, J. T., & Fockenberg, C. (2003). Experimental and Theoretical Investigations on the Methyl-Methyl Recombination Reaction. *Journal of Physical Chemistry A*, 107(51), 11414–11426. <https://doi.org/10.1021/jp030657h>
- Wang, H. (2011). Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1), 41–67. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.09.009>
- Wang, H., & Frenklach, M. (1997). A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. *Combustion and Flame*, 110(1–2), 173–221. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(97\)00068-0](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(97)00068-0)
- Warth, V., Battin-Leclerc, F., Fournet, R., Glaude, P. A., Côme, G. M., & Scacchi, G. (2000). Computer based generation of reaction mechanisms for gas-phase oxidation. *Computers and Chemistry*, 24(5), 541–560. [https://doi.org/10.1016/S0097-8485\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0097-8485(99)00092-3)

- Westbrook, C. K., Pitz, W. J., Herbinet, O., Curran, J., & Silke, E. J. (2009). A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of n-alkane hydrocarbons from n-octane to n-hexadecane. *Combustion and Flame*, 156(1), 181–199. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.07.014>
- Westbrook, C. K., & Pitz, W. J. (2007). A Comprehensive Chemical Kinetic Reaction Mechanism for Oxidation and Pyrolysis of Propane and Propene, 2202. <https://doi.org/10.1080/00102208408923750>
- Würmel, J., & Simmie, J. M. (2005). CFD studies of a twin-piston rapid compression machine. *Combustion and Flame*, 141(4), 417–430. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.01.015>
- Xu, C., & Konnov, A. A. (2012). Validation and analysis of detailed kinetic models for ethylene combustion. *Energy*, 43(1), 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.11.006>
- Xu, H., Yao, C., Xu, G., Wang, Z., & Jin, H. (2013). Experimental and modelling studies of the effects of methanol and ethanol addition on the laminar premixed low-pressure n-heptane/toluene flames. *Combustion and Flame*, 160(8), 1333–1344. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.02.018>
- Yakimov, S. A., Knyaz'kov, D. A., Bol'shova, T. A., Shmakov, A. G., Korobeinichev, O. P., & Qi, F. (2012). Investigation of the effect of ethanol additives on the structure of low-pressure ethylene flames by photoionization mass spectrometry. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 48(5), 609–619. <https://doi.org/10.1134/S0010508212050127>
- Yang, J., Zhao, L., Yuan, W., Qi, F., & Li, Y. (2015). Experimental and kinetic modeling investigation on laminar premixed benzene flames with various equivalence ratios. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(1), 855–862. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.085>
- Yuan, W., Li, Y., Dagaut, P., Yang, J., & Qi, F. (2015). Investigation on the pyrolysis and oxidation of toluene over a wide range conditions. II. A comprehensive kinetic modeling study. *Combustion and Flame*, 162(1), 22–40. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.07.011>
- Yuan, W., Li, Y., Dagaut, P., Yang, J., & Qi, F. (2015). Investigation on the pyrolysis and oxidation of toluene over a wide range conditions. I. Flow reactor pyrolysis and jet stirred reactor oxidation. *Combustion and Flame*, 162(1), 3–21. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.07.009>
- Zervas, E., Montagne, X., & Lahaye, J. (2001). C1 - C5 organic acid emissions from an SI engine: Influence of fuel and air/fuel equivalence ratio. *Environmental Science and Technology*, 35(13), 2746–2751. <https://doi.org/10.1021/es000237v>
- Zhang, H. R., Eddings, E. G., Sarofim, A. F., & Westbrook, C. K. (2009). Fuel dependence of benzene pathways. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1), 377–385. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.06.011>
- Zhang, K., Banyon, C., Togbé, C., Dagaut, P., Bugler, J., & Curran, H. J. (2015). An experimental and kinetic modeling study of n-hexane oxidation. *Combustion and Flame*, 162(11), 4194–4207. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.08.001>
- Zhang, Y., Somers, K. P., Mehl, M., Pitz, W. J., Cracknell, R. F., & Curran, H. J. (2017). Probing the antagonistic effect of toluene as a component in surrogate fuel models at low temperatures and high pressures. A case study of toluene/dimethyl ether mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1), 413–421. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.190>
- Zheng, Z., & Lv, Z. (2015). A new skeletal chemical kinetic model of gasoline surrogate fuel with nitric oxide in HCCI combustion. *Applied Energy*, 147, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.062>

Appendix Chapter 3- C1-C6.NTUA.HMCS

	Reaction	A	n	Ea
1	H+O2=OH+O	1.99E+14	0.00	7.03E+04
2	O+H2=OH+H	5.12E+04	2.67	2.63E+04
3	OH+H2=H2O+H	1.00E+08	1.60	1.38E+04
4	OH+OH=H2O+O	3.57E+04	2.40	-8.84E+03
5	O2+H+M=HO2+M	2.00E+18	-0.80	0.00E+00
	H2O/20.00/O2/2.50/CO/2.00/CO2/5.00/H2/3.00/			
6	HO2+H=OH+OH	1.68E+14	0.00	3.66E+03
7	HO2+H=H2+O2	4.27E+13	0.00	5.90E+03
8	HO2+OH=H2O+O2	2.89E+13	0.00	-2.08E+03
9	HO2+H=H2O+O	3.00E+13	0.00	7.20E+03
10	HO2+O=OH+O2	3.19E+13	0.00	0.00E+00
11	HO2+HO2=H2O2+O2	1.86E+12	0.00	6.44E+03
12	H2O2+H=H2O+OH	1.00E+13	0.00	1.50E+04
13	H2O2+H=HO2+H2	1.70E+12	0.00	1.57E+04
14	H2O2+O=HO2+OH	6.62E+11	0.00	1.66E+04
15	H2O2+OH=H2O+HO2	7.83E+12	0.00	5.57E+03
16	H2O2+M=OH+OH+M	1.20E+17	0.00	1.90E+05
	H2O/12.00/CO/1.90/CO2/3.80/H2/2.50/			
17	H+H+M=H2+M	6.53E+17	-1.00	0.00E+00
	H2O/0.00/H2/0.00/CO2/0.00/			
18	H+H+H2=H2+H2	9.20E+16	-0.60	0.00E+00
19	H+H+H2O=H2+H2O	6.00E+19	-1.25	0.00E+00
20	H+H+CO2=H2+CO2	5.49E+20	-2.00	0.00E+00
21	H+OH+M=H2O+M	2.20E+22	-2.00	0.00E+00
	H2O/20.00/O2/2.50/CO/2.00/CO2/5.00/H2/3.00/			
22	O+O+M=O2+M	1.00E+17	-1.00	0.00E+00
	H2O/12.00/CO/1.90/CO2/3.80/H2/2.50/			
23	CO+OH=CO2+H	4.40E+06	1.50	-3.10E+03
24	CO+HO2=CO2+OH	1.50E+14	0.00	9.89E+04
25	CO+O+M=CO2+M	5.30E+13	0.00	-1.90E+04
	H2O/12.00/CO/1.90/CO2/3.80/H2/2.50/			
26	CO+O2=CO2+O	2.53E+12	0.00	2.00E+05
27	C+O2=CO+O	2.00E+13	0.00	0.00E+00
28	C+OH=CO+H	5.00E+13	0.00	0.00E+00
29	C+CH3=C2H2+H	5.00E+13	0.00	0.00E+00
30	C+CH2(T)=C2H+H	5.00E+13	0.00	0.00E+00
31	C+C+M=C2+M	1.80E+21	-1.60	0.00E+00
32	CH+H=C+H2	1.50E+14	0.00	0.00E+00
33	CH+O2=CO+OH	2.11E+13	0.00	0.00E+00
34	CH+CO2=HCO+CO	3.43E+12	0.00	2.90E+03
35	CH+O=CO+H	4.00E+13	0.00	0.00E+00
36	CH+OH=HCO+H	3.00E+13	0.00	0.00E+00
37	CH+OH=C+H2O	4.00E+07	2.00	1.26E+04
38	CH+H2O=CH2OH	5.73E+12	0.00	-3.16E+03
39	CH+CH2O=CH2CO+H	9.64E+13	0.00	-2.16E+03
40	CH+CH2(T)=C2H2+H	4.00E+13	0.00	0.00E+00

41	CH+CH3=C2H3+H	3.00E+13	0.00	0.00E+00
42	CH+CH4=C2H4+H	6.00E+13	0.00	0.00E+00
43	CH+C2H2=C3H+H2	3.15E+13	0.00	-5.10E+02
44	CH+C2H2=c-C3H2+H	1.79E+14	0.00	-5.10E+02
45	CH+M=C+H+M	1.00E+14	0.00	2.68E+05
46	CH2(S)+H2=CH3+H	7.23E+13	0.00	0.00E+00
47	CH2(S)+H=CH+H2	7.00E+13	0.00	0.00E+00
48	CH2(S)+O=CO+H+H	1.50E+13	0.00	0.00E+00
49	CH2(S)+O=CO+H2	1.50E+13	0.00	0.00E+00
50	CH2(S)+OH=CH2O+H	3.00E+13	0.00	0.00E+00
51	CH2(S)+O2=CO+OH+H	3.30E+13	0.00	0.00E+00
52	CH2(S)+CO2=CH2O+CO	3.00E+12	0.00	0.00E+00
53	CH2(S)+CH3=C2H4+H	1.80E+13	0.00	0.00E+00
54	CH2(S)+CH4=CH3+CH3	4.28E+13	0.00	0.00E+00
55	CH2(S)+C2H2=C3H3+H	8.00E+13	0.00	0.00E+00
56	CH2(S)+C2H2=c-C3H4	8.00E+13	0.00	0.00E+00
57	CH2(S)+CH2CO=C2H4+CO	1.26E+14	0.00	0.00E+00
58	CH2(S)+C2H4=C3H6	6.60E+13	0.00	0.00E+00
59	CH2(S)+C2H6=C2H5+CH3	1.14E+14	0.00	0.00E+00
60	CH2(S)+M=CH2(T)+M	1.00E+13	0.00	0.00E+00
	H2O/4.00/N2/0.36/CO/0.36/CO2/0.36/CH4/0.70/C2H2/5.00/C2H4/1.40/C2H6/2.20			
61	CH2(T)+M=C+H2+M	1.15E+14	0.00	2.34E+05
62	CH2(T)+H2=CH3+H	3.00E+09	0.00	0.00E+00
63	CH2(T)+H=CH+H2	6.03E+12	0.00	-7.48E+04
64	CH2(T)+O=CO+H+H	4.88E+13	0.00	0.00E+00
65	CH2(T)+O=CO+H2	3.25E+13	0.00	0.00E+00
66	CH2(T)+OH=CH+H2O	1.13E+07	2.00	1.26E+04
67	CH2(T)+OH=CH2O+H	2.50E+13	0.00	0.00E+00
68	CH2(T)+O2=CO+H+OH	1.64E+21	-3.30	1.20E+04
69	CH2(T)+O2=CO2+H+H	3.29E+21	-3.30	1.20E+04
70	CH2(T)+O2=CH2O+O	3.29E+21	-3.30	1.20E+04
71	CH2(T)+O2=CO2+H2	2.63E+21	-3.30	1.20E+04
72	CH2(T)+O2=CO+H2O	2.24E+22	-3.30	1.20E+04
73	CH2(T)+CO2=CH2O+CO	1.10E+11	0.00	4.19E+03
74	CH2(T)+CH2(T)=C2H2+H+H	1.20E+14	0.00	3.32E+03
75	CH2(T)+CH3=C2H4+H	4.21E+13	0.00	0.00E+00
76	CH2(T)+HCCO=C2H3+CO	3.00E+13	0.00	0.00E+00
77	CH2(T)+C2H2=c-C3H4	1.20E+13	0.00	2.77E+04
78	CH2(T)+C2H4=C3H6	1.80E+10	0.00	0.00E+00
79	CH3+CH3=C2H5+H	5.00E+12	0.10	4.44E+04
	CO2/3.30/H2/1.10/N2/1.60/			
80	CH3+CH3(+M)=C2H6(+M)	2.28E+15	-0.69	7.32E+02
	LOW/	8.05E+31	-3.75	4.11E+03
	TROE/0.000E+0005.700E+0021.000E+0301.000E+030/			
	H2O/5.00/CO/2.00/CO2/3.00/			
81	CH3+O=CH2O+H	8.43E+13	0.00	0.00E+00
82	CH3+OH=CH2OH+H	1.50E+14	0.00	3.45E+04
83	CH3+OH=CH2(S)+H2O	4.00E+13	0.00	1.05E+04
84	CH3+OH=CH2O+H2	1.02E+12	0.00	0.00E+00
85	CH3+OH=CH3O+H	5.74E+12	-0.23	5.83E+04

86	CH3+O2=CH3O+O	1.32E+14	0.00	1.31E+05
87	CH3+O2=CH2O+OH	3.30E+11	0.00	3.74E+04
88	CH3+HO2=CH3O+OH	1.80E+13	0.00	0.00E+00
89	CH3+HCO=CH4+CO	1.20E+14	0.00	0.00E+00
90	CH3+M=CH2(S)+H+M	1.90E+16	0.00	3.82E+05
91	CH3+M=CH+H2+M	6.90E+14	0.00	3.45E+05
92	CH3OH+M=CH3+OH+M	1.90E+19	0.00	3.84E+05
93	CH3+H(+M)=CH4(+M)	2.11E+14	0.00	0.00E+00
	LOW	1.86E+24	-1.80	0.00E+00
	TROE/0.37331561/C2H6/5.00/			
94	CH4+H=CH3+H2	3.86E+06	2.11	3.24E+04
95	CH4+O=CH3+OH	9.03E+08	1.56	3.55E+04
96	CH4+OH=CH3+H2O	1.56E+07	1.83	1.16E+04
97	CH4+HO2=CH3+H2O2	9.03E+12	0.00	1.03E+05
98	CH4+O2=CH3+HO2	3.97E+13	0.00	2.38E+05
99	HCO+H=CO+H2	9.00E+13	0.00	0.00E+00
100	HCO+O=CO+OH	3.00E+13	0.00	0.00E+00
101	HCO+O=CO2+H	3.00E+13	0.00	0.00E+00
102	HCO+OH=CO+H2O	1.00E+14	0.00	0.00E+00
103	HCO+O2=CO+HO2	1.20E+10	0.81	-3.04E+03
104	HCO+M=CO+H+M	1.86E+17	-1.00	7.11E+04
	H2O/12.00/CO/2.50/CO2/2.50/H2/1.89/			
105	CH2O+H=HCO+H2	2.19E+08	1.77	1.26E+04
106	CH2O+O=HCO+OH	4.15E+11	0.57	1.16E+04
107	CH2O+OH=HCO+H2O	1.13E+09	1.18	-1.87E+03
108	CH2O+O2=HCO+HO2	6.00E+13	0.00	1.70E+05
109	CH2O+HO2=HCO+H2O2	2.00E+12	0.00	4.88E+04
110	CH2O+CH3=HCO+CH4	4.09E+12	0.00	3.70E+04
111	CH2O+M=HCO+H+M	1.26E+16	0.00	3.26E+05
	H2O/16.00/CO/1.90/CO2/1.90/H2/2.50/			
112	CH2OH+H=CH2O+H2	3.00E+13	0.00	0.00E+00
113	CH2OH+O=CH2O+OH	4.21E+13	0.00	0.00E+00
114	CH2OH+OH=CH2O+H2O	2.41E+13	0.00	0.00E+00
115	CH2OH+O2=CH2O+HO2	1.51E+15	-1.00	0.00E+00
	DUPLICATE			
116	CH2OH+O2=CH2O+HO2	2.41E+14	0.00	2.10E+04
	DUPLICATE			
117	CH2OH+M=CH2O+H+M	1.22E+28	-4.00	1.33E+05
118	CH3O+H=CH2O+H2	2.00E+13	0.00	0.00E+00
119	CH3O+O=CH2O+OH	6.00E+12	0.00	0.00E+00
120	CH3O+OH=CH2O+H2O	1.80E+13	0.00	0.00E+00
121	CH3O+O2=CH2O+HO2	6.62E+10	0.00	1.09E+04
122	CH3O+M=CH2O+H+M	5.45E+13	0.00	5.65E+04
123	CH3O+CH3OH=CH2OH+CH3OH	3.01E+11	0.00	1.70E+04
124	CH3OH+M=CH2OH+H+M	2.00E+17	0.00	3.16E+05
125	CH3OH+M=CH2(S)+H2O+M	7.00E+15	0.00	2.78E+05
126	CH3OH+H=CH2OH+H2	4.00E+13	0.00	2.55E+04
127	CH3OH+H=CH3O+H2	4.00E+12	0.00	2.55E+04
128	CH3OH+H=CH3+H2O	5.01E+12	0.00	2.22E+04
129	CH3OH+O=CH2OH+OH	3.88E+05	2.50	1.29E+04

130	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{O}=\text{CH}_3\text{O}+\text{OH}$	1.00E+13	0.00	1.96E+04
131	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{OH}=\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$	3.08E+04	2.65	-3.38E+03
132	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{OH}=\text{CH}_3\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	1.50E+02	3.03	-3.19E+03
133	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_3=\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_4$	3.19E+01	3.20	3.00E+04
134	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{O}_2=\text{CH}_2\text{OH}+\text{HO}_2$	2.05E+13	0.00	1.88E+05
135	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{HO}_2=\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2$	3.98E+13	0.00	8.12E+04
136	$\text{C}_2+\text{O}=\text{CO}+\text{C}$	3.61E+14	0.00	0.00E+00
137	$\text{C}_2+\text{O}_2=\text{CO}+\text{CO}$	8.97E+12	0.00	4.10E+03
138	$\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2=\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}$	5.68E+10	0.90	8.34E+03
139	$\text{C}_2\text{H}+\text{O}=\text{CO}+\text{CH}$	1.00E+13	0.00	0.00E+00
140	$\text{C}_2\text{H}+\text{OH}=\text{HCCO}+\text{H}$	2.00E+13	0.00	0.00E+00
141	$\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2\text{O}=\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}$	1.14E+13	0.00	1.66E+03
142	$\text{C}_2\text{H}+\text{O}_2=\text{CO}+\text{CO}+\text{H}$	9.04E+12	0.00	-1.91E+03
143	$\text{C}_2\text{H}+\text{CH}_3=\text{C}_3\text{H}_3+\text{H}$	2.41E+13	0.00	0.00E+00
144	$\text{C}_2\text{H}+\text{C}_2\text{H}=\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2$	1.81E+12	0.00	0.00E+00
145	$\text{C}_2\text{H}+\text{H}=\text{C}_2+\text{H}_2$	3.61E+13	0.00	1.18E+05
146	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}=\text{CH}_2(\text{T})+\text{CO}$	7.23E+05	2.09	6.53E+03
147	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}=\text{HCCO}+\text{H}$	6.51E+06	2.09	6.53E+03
148	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{OH}=\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2\text{O}$	3.37E+07	2.00	5.86E+04
149	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{OH}=\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}$	3.79E+06	1.70	4.18E+03
150	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}_2=\text{C}_2\text{H}+\text{HO}_2$	1.20E+13	0.00	3.12E+05
151	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}_2=\text{HCCO}+\text{OH}$	2.00E+08	1.50	1.26E+05
152	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{HO}_2=\text{CH}_2\text{CO}+\text{OH}$	6.00E+09	0.00	3.33E+04
153	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{M}=\text{C}_2\text{H}+\text{H}+\text{M}$	4.00E+16	0.00	4.47E+05
154	$\text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})=\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}(+\text{M})$	2.00E+14	0.00	1.66E+05
	LOW	4.16E+41	-7.50	1.90E+05
	TROE/0.351E-301E+30/			
155	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}=\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2$	3.00E+13	0.00	0.00E+00
156	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}=\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}$	3.00E+13	0.00	0.00E+00
157	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{OH}=\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$	2.00E+13	0.00	0.00E+00
158	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}_2=\text{HCO}+\text{CH}_2\text{O}$	1.64E+21	-2.78	1.06E+04
159	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}_2=\text{C}_2\text{H}_2+\text{HO}_2$	1.66E+14	-0.83	1.06E+04
160	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}_2=\text{CH}_2\text{CHO}+\text{O}$	2.50E+12	0.06	3.97E+03
161	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{HO}_2=\text{CH}_2\text{CHO}+\text{OH}$	3.00E+13	0.00	0.00E+00
162	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{CH}=\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}_2(\text{T})$	5.00E+13	0.00	0.00E+00
163	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{C}_2\text{H}=\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_2$	3.00E+13	0.00	0.00E+00
164	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}=\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2$	1.33E+06	2.53	5.12E+04
165	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{O}=\text{CH}_3+\text{HCO}$	8.10E+06	1.88	7.60E+02
166	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{O}=\text{CH}_2\text{CHO}+\text{H}$	4.70E+06	1.88	7.60E+02
167	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{O}=\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}_2$	6.75E+05	1.88	7.60E+02
168	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}=\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2\text{O}$	1.31E-01	4.20	-3.60E+03
169	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}=\text{CH}_2\text{O}+\text{CH}_3$	1.60E-01	3.34	1.16E+04
	PLOG/0.000001	1.60E-01	3.34	-1.16E+04
	PLOG/0.01	5.35E+00	2.92	-7.25E+03
	PLOG/0.025	3.19E+01	2.71	-4.91E+03
	PLOG/0.1	5.55E+02	2.36	-7.57E+02
	PLOG/1	1.78E+05	1.68	8.62E+03
	PLOG/10	2.37E+09	0.56	2.51E+04
	PLOG/100	2.76E+13	-0.50	4.79E+04
170	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}=\text{CH}_3\text{CHO}+\text{H}$	8.91E-09	5.69	-1.34E+04

	PLOG/0.000001	8.91E-09	5.69	-1.34E+04
	PLOG/0.01	2.37E-07	5.30	-8.58E+03
	PLOG/0.025	8.73E-05	4.57	-2.59E+03
	PLOG/0.1	4.03E-01	3.54	7.87E+03
	PLOG/1	2.38E-02	3.91	7.21E+03
	PLOG/10	8.25E+08	1.01	4.40E+04
	PLOG/100	6.80E+09	0.81	5.79E+04
171	C2H4+OH=CH2CHOH+H	1.01E+04	2.60	1.72E+04
	PLOG/0.000001	1.01E+04	2.60	1.72E+04
	PLOG/0.01	1.04E+04	2.60	1.72E+04
	PLOG/0.025	1.07E+04	2.60	1.73E+04
	PLOG/0.1	1.52E+04	2.56	1.77E+04
	PLOG/1	3.19E+05	2.19	2.20E+04
	PLOG/10	1.94E+08	1.43	3.28E+04
	PLOG/100	8.55E+10	0.75	4.81E+04
172	C2H4+OH=C2H4OH	5.91E+41	-10.43	2.02E+04
	PLOG/0.01	5.91E+41	-10.43	2.02E+04
	PLOG/0.025	6.02E+37	-9.76	8.35E+03
	PLOG/0.1	6.02E+37	-9.65	9.89E+03
	PLOG/1	6.02E+37	-8.14	3.37E+04
	PLOG/10	6.02E+37	-7.77	4.49E+04
	PLOG/100	6.02E+37	-7.44	5.97E+04
	PLOG/1000000	6.02E+37	-8.88	-2.16E+04
	DUPLICATE			
173	C2H4+OH=C2H4OH	2.76E+47	-11.64	4.64E+04
	PLOG/0.01	2.76E+47	-11.64	4.64E+04
	PLOG/0.025	4.96E+37	-8.68	2.24E+04
	PLOG/0.1	2.56E+35	-7.79	2.10E+04
	PLOG/1	7.29E+31	-6.91	1.19E+04
	PLOG/10	3.02E+26	-4.87	9.61E+03
	PLOG/100	2.79E+19	-2.41	4.23E+03
	PLOG/1000000	4.46E+07	1.55	-6.54E+03
	DUPLICATE			
174	C2H4+M=C2H3+H+M	2.60E+17	0.00	4.04E+05
175	C2H5+O=CH3CHO+H	5.30E+13	0.00	0.00E+00
176	C2H5+O=CH2O+CH3	3.98E+13	0.00	0.00E+00
177	C2H5+O=C2H4+OH	2.65E+13	0.00	0.00E+00
178	C2H5+O=CO+CH4+H	6.63E+12	0.00	0.00E+00
179	C2H5+O=CO+CH3+H2	6.63E+12	0.00	0.00E+00
180	C2H5+OH=C2H4+H2O	2.41E+13	0.00	0.00E+00
181	C2H5+H=C2H4+H2	1.81E+12	0.00	0.00E+00
182	C2H6(+M)=C2H5+H(+M)	8.85E+20	-1.23	4.28E+05
	LOW	4.90E+42	-6.43	4.48E+05
	SRI/0.4761161823371/ H2O/5.70/O2/1.90/CO/1.90/CO2/3.30/H2/1.10/N2/1.60/			
183	C2H4+H(+M)=C2H5(+M)	3.98E+09	1.28	5.41E+03
	LOW	4.72E+18	0.00	3.16E+03
	TROE/0.76401025/			
184	C2H5+O2=C2H4+HO2	1.02E+10	0.00	-9.14E+03
185	C2H6+H=C2H5+H2	1.45E+09	1.50	3.10E+04

186	$C_2H_6+O=C_2H_5+OH$	1.81E+05	2.80	2.43E+04
187	$C_2H_6+OH=C_2H_5+H_2O$	9.15E+06	2.00	4.16E+03
188	$C_2H_6+HO_2=C_2H_5+H_2O_2$	1.10E+05	2.50	7.05E+04
189	$C_2H_6+O_2=C_2H_5+HO_2$	7.28E+05	2.50	2.06E+05
190	$C_2O+H=CH+CO$	5.00E+13	0.00	0.00E+00
191	$C_2O+O=CO+CO$	5.00E+13	0.00	0.00E+00
192	$C_2O+OH=CO+CO+H$	2.00E+13	0.00	0.00E+00
193	$C_2O+O_2=CO+CO+O$	2.00E+13	0.00	0.00E+00
194	$HCCO+H=CH_2(S)+CO$	1.00E+14	0.00	0.00E+00
195	$HCCO+O=CO+CO+H$	9.64E+13	0.00	0.00E+00
196	$HCCO+OH=C_2O+H_2O$	3.00E+13	0.00	0.00E+00
197	$HCCO+O_2=CO+CO+OH$	1.00E+13	0.00	0.00E+00
198	$HCCO+O_2=CO_2+CO+H$	1.00E+13	0.00	0.00E+00
199	$HCCO+CH=C_2H_2+CO$	5.00E+13	0.00	0.00E+00
200	$HCCO+HCCO=C_2H_2+CO+CO$	1.00E+13	0.00	0.00E+00
201	$HCCO+C_2H_2=C_3H_3+CO$	1.00E+11	0.00	1.26E+04
202	$CH+CO=HCCO$	1.38E+13	0.00	8.31E+03
203	$CH_2(T)+CO=CH_2CO$	6.03E+08	0.00	0.00E+00
204	$CH_2CO+H=CH_3+CO$	1.11E+07	2.00	8.37E+03
205	$CH_2CO+H=HCCO+H_2$	1.80E+14	0.00	3.60E+04
206	$CH_2CO+O=CO_2+CH_2(T)$	2.00E+13	0.00	9.60E+03
207	$CH_2CO+O=HCCO+OH$	2.00E+07	2.00	4.17E+04
208	$CH_2CO+OH=CH_2OH+CO$	1.02E+13	0.00	0.00E+00
209	$CH_2CO+OH=HCCO+H_2O$	1.00E+07	2.00	1.26E+04
210	$CH_2CO+CH_3=C_2H_5+CO$	9.00E+10	0.00	0.00E+00
211	$CH_2CO+CH_3=HCCO+CH_4$	7.50E+12	0.00	5.44E+04
212	$CH_2CHO+H=CH_3+HCO$	5.00E+13	0.00	0.00E+00
213	$CH_2CHO+H=CH_2CO+H_2$	2.00E+13	0.00	0.00E+00
214	$CH_2CHO+O=CH_2O+HCO$	1.00E+14	0.00	0.00E+00
215	$CH_2CHO+OH=CH_2CO+H_2O$	3.00E+13	0.00	0.00E+00
216	$CH_2CHO+O_2=CH_2O+CO+OH$	3.00E+10	0.00	0.00E+00
217	$CH_2CHO+CH_3=C_2H_5+CO+H$	4.90E+14	-0.50	0.00E+00
218	$CH_2CHO+HO_2=CH_2O+HCO+OH$	7.00E+12	0.00	0.00E+00
219	$CH_2CHO+HO_2=CH_3CHO+O_2$	3.00E+12	0.00	0.00E+00
220	$CH_2CHO=CH_3CO$	1.00E+13	0.00	1.84E+05
221	$CH_2CHO=CH_2CO+H$	1.58E+13	0.00	1.97E+05
222	$CH_3CO(+M)=CH_3+CO(+M)$	2.80E+13	0.00	7.17E+04
	LOW	6.02E+15	0.00	5.89E+04
223	$c-C_2H_3O=CH_2CHO$	8.74E+31	-6.90	6.27E+04
224	$c-C_2H_3O=CH_3+CO$	7.31E+12	0.00	5.97E+04
225	$c-C_2H_3O=CH_2CO+H$	4.96E+13	0.00	6.22E+04
226	$CH_3CHO(+M)=CH_3+HCO(+M)$	4.29E+22	-1.88	3.58E+05
	LOW	2.22E+76	-11.81	3.98E+05
	TROE/0.111E-301E+30/			
227	$CH_3CHO+H=CH_3CO+H_2$	1.24E+14	0.00	2.93E+04
228	$CH_3CHO+H=CH_2CHO+H_2$	4.40E+14	0.00	4.18E+04
229	$CH_3CHO+O=CH_3CO+OH$	5.84E+12	0.00	7.54E+03
230	$CH_3CHO+O=CH_2CHO+OH$	1.50E+13	0.00	2.09E+04
231	$CH_3CHO+O_2=CH_3CO+HO_2$	1.20E+05	2.50	1.57E+05
232	$CH_3CHO+OH=CH_3CO+H_2O$	2.34E+10	0.73	4.60E+03

233	CH3CHO+OH=CH2CHO+H2O	1.63E+13	0.00	8.37E+03
234	CH3CHO+HO2=CH3CO+H2O2	4.09E+04	2.50	4.27E+04
235	CH3CHO+CH2(T)=CH3CO+CH3	2.50E+12	0.00	1.59E+04
236	CH3CHO+CH3=CH3CO+CH4	3.49E-08	6.21	6.82E+03
237	CH2CHOH+H=CH2CHO+H2	2.00E+13	0.00	0.00E+00
238	CH2CHOH+O=CH2CHO+OH	1.00E+13	0.00	0.00E+00
239	CH2CHOH+OH=CH2CHO+H2O	1.00E+13	0.00	0.00E+00
240	CH2CHOH+HO2=CH2CHO+H2O2	5.00E+12	0.00	0.00E+00
241	CH2CHOH+CH3=CH2CHO+CH4	5.00E+12	0.00	0.00E+00
245	c-C2H4O+H=CH2CHO+H2	5.00E+13	0.00	3.77E+04
246	c-C2H4O+H=c-C2H3O+H2	2.00E+13	0.00	3.47E+04
247	c-C2H4O+H=C2H4+OH9.5100	0000E+1 00.00	0.21	2.00E+09
248	c-C2H4O+O=c-C2H3O+OH	1.91E+12	0.00	2.20E+04
249	c-C2H4O+OH=c-C2H3O+H2O	1.78E+13	0.00	1.51E+04
250	c-C2H4O+CH3=c-C2H3O+CH4	1.07E+12	0.00	4.95E+04
251	c-C2H4O=CH3CHO	3.18E+12	-0.76	1.94E+05
252	c-C2H4O=CH3+HCO	5.57E+13	0.40	2.59E+05
253	c-C2H4O=CH3CO+H	2.43E+13	0.25	2.73E+05
254	c-C2H4O=CH4+CO	1.07E+13	0.11	2.67E+05
255	CH3CO+OH=CH3COOH	1.00E+14	0.00	0.00E+00
256	CH3COOH=CH4+CO2	7.08E+13	0.00	3.12E+05
257	CH3COOH=CH2CO+H2O	4.47E+14	0.00	3.34E+05
258	CH3CO2+M=CH3+CO2+M	8.70E+15	0.00	6.02E+04
259	CH3COOH+H=CH2COOH+H2	8.40E+07	2.00	3.22E+04
260	CH3COOH+O=CH2COOH+OH	5.01E+13	0.00	3.29E+04
261	CH3COOH+OH=CH2COOH+H2O	1.29E+10	1.10	7.59E+03
262	CH3COOH+HO2=CH2COOH+H2O2	5.61E+12	0.00	8.13E+04
263	CH3COOH+CH3=CH2COOH+CH4	6.60E+11	0.00	1.16E+04
264	CH3COOH+O2=CH2COOH+HO2	1.26E+13	0.00	2.05E+05
265	CH2COOH=CH2CO+OH	4.00E+13	0.00	1.22E+05
266	CH3COOH+OH=CH3CO2+H2O	2.40E+11	0.00	-1.67E+03
267	CH3COOH+H=CH3CO2+H2	5.55E-23	10.60	-1.87E+04
268	CH3COOH+O=CH3CO2+OH	1.46E-03	4.73	7.23E+03
269	CH3COOH+CH3=CH3CO2+CH4	6.11E+00	3.57	3.23E+04
270	CH3COOH+HO2=CH3CO2+H2O2	2.50E+12	0.00	1.00E+05
271	C2H4OH=CH2CHOH+H	2.67E+15	-1.92	1.23E+05
	PLOG/0.00132	2.67E+15	-1.92	1.23E+05
	PLOG/1	3.31E+28	-5.26	1.49E+05
	PLOG/100	2.67E+27	-4.44	1.56E+05
	PLOG/1.0E+8	2.00E+13	0.00	1.43E+05
272	C2H4OH+H=CH2CHOH+H2	8.00E+13	0.00	0.00E+00
273	C2H4OH+O=CH2CHOH+OH	2.00E+13	0.00	0.00E+00
274	C2H4OH+OH=CH2CHOH+H2O	2.00E+13	0.00	0.00E+00
275	C2H4OH+O2=CH3CHO+HO2	7.20E+13	0.00	1.56E+04
	DUPLICATE			
276	C2H4OH+O2=CH3CHO+HO2	2.90E+16	-1.50	0.00E+00
	DUPLICATE			
277	C2H4OH=CH3CH2O	7.00E+12	0.00	1.37E+05
278	C2H4OH=CH3CHOH	2.00E+13	0.00	1.68E+05
279	CH3CHOH=CH3CHO+H	8.96E+13	-1.61	1.21E+05

	PLOG/0.00132	8.96E+13	-1.61	1.21E+05
	PLOG/1	8.34E+27	-5.19	1.49E+05
	PLOG/100	5.47E+27	-4.67	1.58E+05
	PLOG/1.0E+8	5.00E+14	0.00	9.92E+04
280	CH3CHOH=CH2CHOH+H	4.44E+21	-3.23	1.53E+05
	PLOG/0.00132	4.44E+21	-3.23	1.53E+05
	PLOG/1	2.00E+28	-5.08	1.65E+05
	PLOG/100	1.22E+30	-5.17	1.75E+05
	PLOG/1.0E+8	1.00E+12	0.00	1.59E+05
281	CH3CHOH=CH3+CH2O	5.92E+11	-1.04	1.20E+05
	PLOG/0.00132	5.92E+11	-1.04	1.20E+05
	PLOG/1	1.14E+22	-3.59	1.45E+05
	PLOG/100	4.36E+23	-3.55	1.62E+05
282	CH3CHOH+H=C2H4+H2O	3.00E+13	0.00	0.00E+00
283	CH3CHOH+H=CH3+CH2OH	3.00E+13	0.00	0.00E+00
284	CH3CHOH+O=CH3CHO+OH	2.00E+13	0.00	0.00E+00
285	CH3CHOH+OH=CH3CHO+H2O	2.00E+13	0.00	0.00E+00
286	CH3CHOH+O2=CH3CHO+HO2	7.20E+13	0.00	1.56E+04
	DUPLICATE			
287	CH3CHOH+O2=CH3CHO+HO2	2.90E+16	-1.50	0.00E+00
	DUPLICATE			
288	CH3CH2O=CH3CHO+H	7.25E+31	-7.58	8.94E+04
	PLOG/0.00132	7.25E+31	-7.58	8.94E+04
	PLOG/1	1.33E+38	-8.61	1.07E+05
	PLOG/100	2.61E+19	-2.15	9.20E+04
	PLOG/1.0E+8	5.43E+15	-0.69	9.30E+04
	DUPLICATE			
289	CH3CH2O=CH3CHO+H	2.14E-34	11.63	-6.55E+04
	PLOG/0.00132	2.14E-34	11.63	-6.55E+04
	PLOG/1	4.25E-32	11.49	-6.92E+04
	PLOG/100	1.64E-27	10.50	-6.41E+04
	DUPLICATE			
290	CH3CH2O=CH3+CH2O	2.71E+24	-4.50	8.79E+04
	PLOG/0.00132	2.71E+24	-4.50	8.79E+04
	PLOG/1	1.03E+23	-3.82	8.08E+04
	PLOG/100	5.31E+21	-2.97	8.18E+04
	PLOG/1.0E+8	1.32E+20	-2.02	8.68E+04
	DUPLICATE			
291	CH3CH2O=CH3+CH2O	1.87E-28	10.39	-5.40E+04
	PLOG/0.00132	1.87E-28	10.39	-5.40E+04
	PLOG/1	4.40E-29	10.69	-6.80E+04
	PLOG/100	9.56E-17	7.66	-3.10E+04
	DUPLICATE			
292	CH3CH2O+H=C2H4+H2O	3.00E+13	0.00	0.00E+00
293	CH3CH2O+O=CH3CHO+OH	2.00E+13	0.00	0.00E+00
294	CH3CH2O+OH=CH3CHO+H2O	2.00E+13	0.00	0.00E+00
295	CH3CH2O+O2=CH3CHO+HO2	4.00E+10	0.00	4.60E+03
	LOW	2.88E+85	-18.90	4.60E+05
	H2O/5./H2/2.0/CO2/3.0/CO/2.0/			
296	C2H5OH(+M)=C2H5+OH(+M)	1.25E+23	-1.54	4.02E+05

	LOW	3.25E+85	-18.81	4.81E+05
	TROE/0.5300.900.5000./			
	H2O/5./H2/2.0/CO2/3.0/CO/2.0/			
297	C2H5OH(+M)=C2H4+H2O(+M)	2.79E+13	0.09	2.77E+05
	LOW	2.57E+83	-18.85	3.62E+05
	TROE/0.70350.800.3800./			
	H2O/5./			
298	C2H5OH(+M)=CH3CHO+H2(+M)	7.24E+11	0.09	3.81E+05
	LOW	4.46E+87	-19.42	4.84E+05
	TROE/0.9900.1100.3500./			
	H2O/5./			
299	C2H5OH+OH=C2H4OH+H2O	1.74E+11	0.27	2.51E+03
300	C2H5OH+OH=CH3CHOH+H2O	4.64E+11	0.15	0.00E+00
301	C2H5OH+OH=CH3CH2O+H2O	7.46E+11	0.30	6.84E+03
302	C2H5OH+H=C2H4OH+H2	1.88E+03	3.20	2.99E+04
303	C2H5OH+H=CH3CHOH+H2	1.79E+05	2.53	1.43E+04
304	C2H5OH+H=CH3CH2O+H2	5.36E+04	2.53	3.66E+04
305	C2H5OH+O=C2H4OH+OH	9.70E+02	3.23	1.95E+04
306	C2H5OH+O=CH3CHOH+OH	1.45E+05	2.47	3.67E+03
307	C2H5OH+O=CH3CH2O+OH	1.46E-03	4.73	7.23E+03
308	C2H5OH+CH3=C2H4OH+CH4	3.30E+02	3.30	5.14E+04
309	C2H5OH+CH3=CH3CHOH+CH4	2.00E+01	3.37	3.19E+04
310	C2H5OH+CH3=CH3CH2O+CH4	2.00E+00	3.57	3.23E+04
311	C2H5OH+HO2=CH3CHOH+H2O2	8.20E+03	2.55	4.50E+04
312	C2H5OH+HO2=C2H4OH+H2O2	1.23E+04	2.55	6.59E+04
313	C2H5OH+HO2=CH3CH2O+H2O2	2.50E+12	0.00	1.00E+05
314	C3H+O=C2H+CO	6.80E+13	0.00	0.00E+00
315	C3H+OH=C2H2+CO	6.80E+13	0.00	0.00E+00
316	C3H+O2=HCCO+CO	9.04E+12	0.00	-1.91E+03
317	C3H+H2O=C3H2O+H	1.15E+13	0.00	1.66E+03
318	C3H+CH=C4H+H	7.00E+13	0.00	0.00E+00
319	C3H+CH2(S)=C4H2+H	8.00E+13	0.00	0.00E+00
320	C3H+CH2(T)=C4H2+H	8.00E+13	0.00	0.00E+00
321	C3H+CH3=i-C4H3+H	4.00E+13	0.00	0.00E+00
322	l-C3H2+H=C3H+H2	1.00E+14	0.00	0.00E+00
323	l-C3H2+OH=C3H+H2O	2.00E+13	0.00	0.00E+00
324	c-C3H2+O=C2H+CO+H	1.40E+14	0.00	0.00E+00
325	c-C3H2+OH=C3H+H2O	6.00E+13	0.00	0.00E+00
326	c-C3H2+O2=C2H2+CO2	2.00E+12	0.00	0.00E+00
327	c-C3H2+O2=C3H2O+O	2.00E+12	0.00	0.00E+00
328	c-C3H2+H=C3H+H2	1.00E+14	0.00	0.00E+00
329	c-C3H2+H2O=C3H2O+H2	5.73E+12	0.00	-3.16E+03
330	c-C3H2+CH3=C4H4+H	4.00E+13	0.00	0.00E+00
331	c-C3H2+CH2(S)=i-C4H3+H	8.00E+13	0.00	0.00E+00
332	c-C3H2+CH=C4H2+H	7.00E+13	0.00	0.00E+00
333	c-C3H2=l-C3H2	1.00E+13	0.00	2.72E+05
334	C3H3+H=l-C3H2+H2	2.63E+08	1.57	5.26E+04
	PLOG/0.000001	2.63E+08	1.57	5.26E+04
	PLOG/0.04	2.95E+09	1.28	5.64E+04
	PLOG/1	3.67E+10	0.00	5.83E+04

	PLOG/10	3.31E+13	0.20	7.36E+04
335	C3H3+O=C3H2O+H	1.40E+14	0.00	0.00E+00
336	C3H3+OH=C3H2O+H2	4.00E+13	0.00	0.00E+00
337	C3H3+H=c-C3H2+H2	2.63E+08	1.57	5.26E+04
	PLOG/0.000001	2.63E+08	1.57	5.26E+04
	PLOG/0.04	2.95E+09	1.28	5.64E+04
	PLOG/1	3.67E+10	0.00	5.83E+04
	PLOG/10	3.31E+13	0.20	7.36E+04
338	C3H3+O2=CH2CO+HCO	3.00E+10	0.00	1.20E+04
339	C3H3+H2O=C2H3CHO+H	1.15E+13	0.00	1.01E+05
340	C2H2+CH3=a-C3H4+H	3.10E+12	0.00	7.11E+04
341	p-C3H4+H=C2H2+CH3	4.26E+10	1.00	1.73E+04
342	C2H2+CH3=a-C3H5	1.09E+48	-10.90	1.20E+05
343	C2H2+CH3=C3H5-1	2.43E+46	-10.90	8.36E+04
344	a-C3H4+H=C3H5-2	8.50E+12	0.00	8.37E+03
345	a-C3H4+H=a-C3H5	4.00E+12	0.00	1.13E+04
346	a-C3H4+H=C3H3+H2	6.30E+03	3.10	2.31E+04
347	a-C3H4+O=C2H3+HCO	1.10E-02	4.61	-1.78E+04
348	a-C3H4+OH=CH2CO+CH3	3.12E+12	0.00	-1.66E+03
349	a-C3H4+OH=C3H3+H2O	2.00E+07	2.00	2.09E+04
350	a-C3H4+O2=C3H3+HO2	4.00E+13	0.00	2.58E+05
351	a-C3H4+CH3=C3H3+CH4	2.00E+12	0.00	3.22E+04
352	a-C3H4+C2H=C3H3+C2H2	1.00E+13	0.00	0.00E+00
353	a-C3H4+a-C3H4=a-C3H5+C3H3	5.00E+14	0.00	2.71E+05
354	a-C3H4+a-C3H5=C3H3+C3H6	2.00E+12	0.00	3.22E+04
355	a-C3H4+M=C3H3+H+M	2.00E+18	0.00	3.35E+05
356	c-C3H4=a-C3H4	1.51E+14	0.00	2.11E+05
357	c-C3H4=p-C3H4	7.08E+13	0.00	1.83E+05
358	a-C3H4+H=p-C3H4+H	8.31E+12	0.30	2.13E+04
359	p-C3H4+H=C3H5-2	6.50E+12	0.00	8.37E+03
360	p-C3H4+H=C3H5-1	5.80E+12	0.00	1.30E+04
361	p-C3H4+H=C3H3+H2	3.57E+04	2.80	2.02E+04
362	p-C3H4+O=CH2CO+CH2(T)	6.40E+12	0.00	8.41E+03
363	p-C3H4+O=C2H3+HCO	3.20E+12	0.00	8.41E+03
364	p-C3H4+O=HCCO+CH3	6.30E+12	0.00	8.41E+03
365	p-C3H4+OH=C2H4+HCO	5.00E-04	4.50	-4.19E+03
366	p-C3H4+OH=C3H3+H2O	2.00E+07	2.00	2.09E+04
367	p-C3H4+O2=>HCCO+CH2(T)+OH	2.00E+08	1.50	1.26E+05
368	p-C3H4+O2=C3H3+HO2	5.00E+12	0.00	2.13E+05
369	p-C3H4+CH3=C3H3+CH4	2.00E+12	0.00	3.22E+04
370	p-C3H4+C2H=C3H3+C2H2	1.00E+13	0.00	0.00E+00
371	p-C3H4+a-C3H5=C3H3+C3H6	2.00E+12	0.00	3.22E+04
372	p-C3H4+M=C3H3+H+M	4.70E+18	0.00	3.34E+05
373	a-C3H5+H=a-C3H4+H2	1.81E+13	0.00	0.00E+00
374	a-C3H5+O=C2H3CHO+H	1.81E+14	0.00	0.00E+00
375	a-C3H5+O2=C2H3CHO+OH	4.21E+09	0.00	-9.62E+03
376	a-C3H5+CH3=a-C3H4+CH4	3.00E+12	-0.32	-5.49E+02
377	a-C3H5+C2H3=C2H4+a-C3H4	2.41E+12	0.00	0.00E+00
378	a-C3H5+C2H5=C2H6+a-C3H4	9.60E+11	0.00	-5.49E+02
379	a-C3H5+a-C3H5=a-C3H4+C3H6	8.43E+10	0.00	-1.10E+03

380	a-C3H5+OH=C2H2+CH2O+H2	1.50E+13	0.00	0.00E+00
381	a-C3H5+O2=c-C2H3O+CH2O	7.81E+09	0.00	-9.62E+03
382	a-C3H5+HO2=c-C3H5O+OH	8.91E+12	0.00	0.00E+00
383	C3H5-1+H=a-C3H4+H2	1.81E+13	0.00	0.00E+00
384	C3H5-1+O=CH2CO+CH3	1.81E+14	0.00	0.00E+00
385	C3H5-1+O2=C2H3CHO+OH	2.17E+12	0.00	0.00E+00
386	C3H5-1+O2=CH2CHO+CH2O	2.17E+12	0.00	0.00E+00
387	C3H5-1+CH3=a-C3H4+CH4	1.00E+11	0.00	0.00E+00
388	C3H5-1+C2H3=C2H4+a-C3H4	1.00E+11	0.00	0.00E+00
389	C3H5-1+C2H5=C2H6+a-C3H4	1.00E+11	0.00	0.00E+00
390	C3H5-2+H=a-C3H4+H2	1.81E+13	0.00	0.00E+00
391	C3H5-2+O=HCCO+CH3+H	1.81E+14	0.00	0.00E+00
392	C3H5-2+O2=C2H3CHO+OH	2.17E+12	0.00	0.00E+00
393	C3H5-2+O2=CH3CO+CH2O	2.17E+12	0.00	0.00E+00
394	C3H5-2+CH3=a-C3H4+CH4	1.00E+11	0.00	0.00E+00
395	C3H5-2+C2H3=C2H4+a-C3H4	1.00E+11	0.00	0.00E+00
396	C3H5-2+C2H5=C2H6+a-C3H4	1.00E+11	0.00	0.00E+00
397	C2H3+CH3(+M)=C3H6(+M)	2.50E+13	0.00	0
	LOW/	4.27E+58	-11.94	4.09E+04
	TROE/1.750E-0011.341E+0036.000E+0041.014E+004/			
398	C3H6=a-C3H5+H	4.57E+14	0.00	3.72E+05
399	C3H6=C3H5-1+H	7.59E+14	0.00	4.24E+05
400	C3H6=C3H5-2+H	1.45E+15	0.00	4.11E+05
401	C3H6+H=C2H4+CH3	2.60E+08	1.50	8.36E+03
402	C3H6+H=a-C3H5+H2	1.73E+05	2.50	1.04E+04
403	C3H6+H=C3H5-1+H2	4.10E+05	2.50	4.10E+04
404	C3H6+H=C3H5-2+H2	8.04E+05	2.50	5.14E+04
405	C3H6+O=C2H5+HCO	5.22E+07	1.57	-2.63E+03
406	C3H6+O=C2H4+CH2O	3.48E+07	1.57	-2.63E+03
407	C3H6+O=CH3+CH3+CO	6.96E+07	1.57	-2.63E+03
408	C3H6+OH=a-C3H5+H2O	1.23E+13	0.00	2.89E+04
409	C3H6+OH=C3H5-1+H2O	4.10E+12	0.00	2.89E+04
410	C3H6+OH=C3H5-2+H2O	4.10E+12	0.00	2.89E+04
411	C3H6+O2=a-C3H5+HO2	1.95E+12	0.00	1.63E+05
412	C3H6+O2=C3H5-1+HO2	2.00E+13	0.00	1.99E+05
413	C3H6+O2=C3H5-2+HO2	2.00E+13	0.00	1.84E+05
414	C3H6+CH3=a-C3H5+CH4	2.22E+00	3.50	2.37E+04
415	C3H6+CH3=C3H5-1+CH4	8.42E-01	3.50	4.88E+04
416	C3H6+CH3=C3H5-2+CH4	1.35E+00	3.50	5.38E+04
417	C3H6+C2H5=a-C3H5+C2H6	2.22E+00	3.50	2.78E+04
418	n-C3H7+H=C3H8	2.00E+13	0.00	0.00E+00
419	n-C3H7+O2=C3H6+HO2	1.00E+12	0.00	2.09E+04
420	n-C3H7=C2H4+CH3	3.00E+14	0.00	1.39E+05
421	C3H6+H=n-C3H7	7.23E+12	0.00	1.21E+04
422	i-C3H7+H=C3H8	2.00E+13	0.00	0.00E+00
423	i-C3H7+O2=C3H6+HO2	1.00E+12	0.00	1.25E+04
424	i-C3H7=C2H4+CH3	2.00E+10	0.00	1.24E+05
425	i-C3H7=C3H6+H	6.30E+13	0.00	1.54E+05
	C3H8(+M)=CH3+C2H5(+M)	1.29E+37	-5.84	4.07E+05
	LOW/	5.64E+74	15.74	4.130193 7E+05/

	TROE/3.100E-0015.000E+0013.000E+0039.000E+003/			
	H2/2.00/H2O/6.00/Ar/0.70/CO/1.50/CO2/2.00/CH4/2.00/C2H6/3.00/			
	C3H8+H=n-C3H7+H2	1.30E+14	0.00	4.06E+04
427	C3H8+H=i-C3H7+H2	1.00E+14	0.00	3.49E+04
428	C3H8+O=n-C3H7+OH	3.00E+13	0.00	2.41E+04
429	C3H8+O=i-C3H7+OH	2.60E+13	0.00	1.87E+04
430	C3H8+OH=n-C3H7+H2O	5.75E+08	1.40	3.56E+03
431	C3H8+OH=i-C3H7+H2O	4.79E+08	1.40	3.56E+03
432	C3H8+CH3=n-C3H7+CH4	9.03E-01	3.65	2.99E+04
433	C3H8+CH3=i-C3H7+CH4	1.51E+00	3.46	2.29E+04
434	C3H2O=C2H2+CO	8.51E+14	0.00	2.97E+05
435	C3H2O+O=HCO+HCCO	1.00E+13	0.00	0.00E+00
436	C3H2O+OH=HCO+CH2CO	1.00E+13	0.00	0.00E+00
437	C2H3CO=C2H3+CO	1.00E+12	0.00	1.38E+05
438	C2H3CO+H=C3H2O+H2	6.00E+13	0.00	0.00E+00
439	C2H3CO+O=C3H2O+OH	7.83E+13	0.00	0.00E+00
440	C2H3CHO=C2H3+HCO	1.00E+14	0.00	4.22E+05
441	C2H3CHO+H=C2H3CO+H2	3.98E+13	0.00	1.76E+04
442	C2H3CHO+O=C2H3CO+OH	5.00E+12	0.00	7.50E+03
443	C2H3CHO+OH=C2H3CO+H2O	1.00E+13	0.00	0.00E+00
444	C2H3CHO+HO2=C2H3CO+H2O2	1.70E+12	0.00	4.48E+04
445	C2H5CO=CH2CO+CH3	8.00E+13	0.00	1.26E+05
446	C2H5CO=C2H5+CO	2.95E+12	0.00	4.64E+04
447	C2H4CHO=C2H4+HCO	8.00E+13	0.00	8.37E+04
448	C2H4CHO+O2=C2H3CHO+HO2	1.74E+11	0.00	7.33E+03
449	CH3COCH2=CH2CO+CH3	8.00E+13	0.00	1.09E+05
450	c-C3H5O=C2H5CO	1.84E+14	0.00	2.45E+05
451	c-C3H5O=C2H4CHO	1.84E+14	0.00	2.45E+05
452	c-C3H5O=CH2CO+CH3	1.51E+14	0.00	2.51E+05
453	c-C3H5O=C2H4+HCO	2.45E+14	0.00	2.45E+05
454	c-C3H5O=C2H3+CH2O	3.24E+13	0.00	2.46E+05
455	C2H5CHO=C2H5+HCO	7.25E+16	0.00	3.45E+05
456	C2H5CHO=CH2CHO+CH3	4.78E+16	0.00	3.51E+05
457	C2H5CHO+H=C2H5CO+H2	1.00E+14	0.00	3.77E+04
458	C2H5CHO+H=C2H4CHO+H2	1.00E+14	0.00	3.77E+04
459	C2H5CHO+O=C2H5CO+OH	5.68E+12	0.00	6.45E+03
460	C2H5CHO+O=C2H4CHO+OH	5.68E+12	0.00	6.45E+03
461	C2H5CHO+OH=C2H5CO+H2O	1.21E+13	0.00	0.00E+00
462	C2H5CHO+OH=C2H4CHO+H2O	1.21E+13	0.00	0.00E+00
463	C2H5CHO+CH3=C2H5CO+CH4	5.00E+12	0.00	3.35E+04
464	C2H5CHO+CH3=C2H4CHO+CH4	5.00E+12	0.00	3.35E+04
465	CH3COCH3=CH3CO+CH3	2.48E+16	0.00	3.41E+05
466	CH3COCH3+H=CH3COCH2+H2	2.00E+14	0.00	3.77E+04
467	CH3COCH3+OH=CH3COCH2+H2O	1.02E+12	0.00	4.99E+03
468	CH3COCH3+O=CH3COCH2+OH	1.00E+13	0.00	2.49E+04
469	CH3COCH3+CH3=CH3COCH2+CH4	5.00E+12	0.00	3.35E+04
470	C3H6+HO2=c-C3H6O+OH	1.29E+12	0.00	6.24E+04
471	c-C3H6O=c-C3H5O+H	8.00E+14	0.00	3.84E+05
472	c-C3H6O=c-C2H3O+CH3	8.00E+15	0.00	3.85E+05
473	c-C3H6O+H=c-C3H5O+H2	5.00E+12	0.00	6.28E+03

474	c-C3H6O+OH=c-C3H5O+H2O	2.00E+13	0.00	1.28E+04
475	c-C3H6O+O=c-C3H5O+OH	3.00E+13	0.00	2.18E+04
476	c-C3H6O+HO2=c-C3H5O+H2O2	3.24E+11	0.00	6.23E+04
477	c-C3H6O=CH3COCH3	1.01E+14	0.00	2.51E+05
478	c-C3H6O=C2H5CHO	1.84E+14	0.00	2.45E+05
479	C3H6+OH=C3H6OH	2.75E+12	0.00	-4.35E+03
480	C3H6OH=C2H5+CH2O	1.41E+09	0.00	7.20E+04
481	C3H6OH=CH3CHO+CH3	1.00E+09	0.00	7.20E+04
482	C3H6OH+O2=CH3CHO+CH2O+OH	1.00E+12	0.00	-4.60E+03
483	C2H2+C2H2=n-C4H3+H	1.00E+12	0.00	2.76E+05
484	C2H2+C2H2=i-C4H3+H	2.00E+12	0.00	2.68E+05
485	C2H3+C2H2=C4H4+H	4.68E+12	0.00	2.17E+04
486	c-C3H2+CH2(T)=i-C4H3+H	8.00E+13	0.00	0.00E+00
487	C3H3+CH=n-C4H3+H	7.00E+13	0.00	0.00E+00
488	C3H3+CH=i-C4H3+H	7.00E+13	0.00	0.00E+00
489	C3H3+CH2(T)=C4H4+H	8.00E+13	0.00	0.00E+00
490	C3H3+CH2(S)=C4H4+H	8.00E+13	0.00	0.00E+00
491	C2H2+C2H=C4H2+H	1.20E+14	0.00	0.00E+00
492	C2H4+C2H=C4H4+H	1.21E+13	0.00	0.00E+00
493	C2H3+C2H=C4H4	1.00E+14	0.00	0.00E+00
494	C2H+C4H2=C6H2+H	1.20E+14	0.00	0.00E+00
495	C2H+C6H2=C8H2+H	1.20E+14	0.00	0.00E+00
496	C2H+C2H=C4H+H	1.00E+14	0.00	0.00E+00
497	C4H+H2=C4H2+H	4.07E+05	2.40	8.40E+02
498	C4H+C2H2=C6H2+H	1.20E+14	0.00	0.00E+00
499	C4H+C4H2=C8H2+H	1.20E+14	0.00	0.00E+00
500	C4H2=C4H+H	7.80E+14	0.00	5.02E+05
501	C4H2+C4H2=C8H2+H+H	1.50E+14	0.00	2.35E+05
502	C2H2+C6H2=C8H2+H+H	1.50E+14	0.00	2.35E+05
503	C4H2+O=c-C3H2+CO	9.00E+11	0.00	0.00E+00
504	C4H2+OH=C4H2O+H	6.69E+12	0.00	-1.72E+03
505	C4H2O+OH=C2H2+CO+CO+H	1.00E+15	0.00	0.00E+00
506	n-C4H3(+M)=C4H2+H(+M)	1.00E+14	0.00	1.51E+05
507	LOW	1.00E+14	0.00	1.26E+05
	n-C4H3+H=C4H2+H2	8.13E+13	0.00	0.00E+00
508	n-C4H3+OH=C4H2+H2O	3.00E+13	0.00	0.00E+00
509	i-C4H3=n-C4H3	1.50E+13	0.00	2.83E+05
510	i-C4H3(+M)=C4H2+H(+M)	1.00E+14	0.00	2.30E+05
511	LOW	2.00E+15	0.00	2.01E+05
	i-C4H3+H=C4H2+H2	8.13E+13	0.00	0.00E+00
512	i-C4H3+O=C4H2+OH	2.00E+13	0.00	0.00E+00
513	i-C4H3+OH=C4H2+H2O	3.00E+13	0.00	0.00E+00
514	i-C4H3+O2=C4H2+HO2	1.00E+12	0.00	1.26E+04
515	C4H4=i-C4H3+H	8.63E+09	0.00	2.47E+05
516	C4H4+H=n-C4H3+H2	2.00E+07	2.00	2.52E+04
517	C4H4+O=a-C3H4+CO	2.95E+12	0.00	0.00E+00
518	C4H4+OH=n-C4H3+H2O	1.00E+07	2.00	1.26E+04
519	C4H4+C2H=i-C4H3+C2H2	3.98E+13	0.00	0.00E+00
520	C4H4+CH=C5H5	8.00E+13	0.00	0.00E+00
521	a-C3H4+CH=C4H4+H	2.77E+14	0.00	0.00E+00

522	p-C3H4+CH=C4H4+H	2.77E+14	0.00	0.00E+00
523	C4H5-1-2(+M)=C4H4+H(+M)	1.00E+14	0.00	2.09E+05
524	LOW	2.00E+15	0.00	1.76E+05
	C4H5-1-2+H=C4H4+H2	1.00E+14	0.00	0.00E+00
525	C4H5-1-2+OH=C4H4+H2O	2.00E+07	2.00	4.18E+03
526	C4H5-1-2+O=CH2CO+C2H3	1.81E+14	0.00	0.00E+00
527	C4H5-1-2+O2=C2H3CO+CH2O	4.15E+10	0.00	1.05E+04
528	C4H5-1-2=C4H5-1-3	1.50E+13	0.00	2.83E+05
529	C4H5-1-3(+M)=C4H4+H(+M)	1.00E+14	0.00	1.55E+05
530	LOW	1.00E+14	0.00	1.26E+05
	C2H2+C2H3=C4H5-1-3	9.30E+38	-8.76	5.02E+04
531	C4H5-1-3+H=C4H4+H2	1.00E+14	0.00	0.00E+00
532	C4H5-1-3+OH=C4H4+H2O	2.00E+07	2.00	4.18E+03
533	C4H5-1-3+O=a-C3H4+HCO	1.81E+14	0.00	0.00E+00
534	C4H5-1-3+O2=c-C2H3O+CH2CO	2.00E+12	0.00	0.00E+00
535	C4H5-1-3+O2=C2H3CHO+HCO	5.00E+11	0.00	0.00E+00
536	C4H5-1-3+O2=C4H4O+OH	5.00E+11	0.00	0.00E+00
537	C4H5-1-3+HO2=a-C3H4+HCO+OH	8.91E+12	0.00	0.00E+00
538	i-C4H5=C4H5-1-3	1.50E+13	0.00	2.83E+05
539	i-C4H5(+M)=C4H4+H(+M)	1.00E+14	0.00	2.09E+05
540	LOW	2.00E+15	0.00	1.76E+05
	i-C4H5+H=C4H4+H2	1.00E+14	0.00	0.00E+00
541	i-C4H5+OH=C4H4+H2O	2.00E+07	2.00	4.18E+03
542	i-C4H5+O=CH2CO+C2H3	1.81E+14	0.00	0.00E+00
543	i-C4H5+O2=c-C2H3O+CH2CO	4.15E+10	0.00	1.05E+04
544	C4H6-1-2=C3H3+CH3	2.00E+11	0.00	2.49E+05
545	C4H6-1-2=i-C4H5+H	4.20E+15	0.00	3.87E+05
546	C4H6-1-2+H=C2H3+C2H4	4.00E+11	0.00	0.00E+00
547	C4H6-1-2+H=C4H5-1-2+H2	1.00E+14	0.00	6.07E+04
548	C4H6-1-2+H=a-C3H4+CH3	6.00E+12	0.00	8.79E+03
549	C4H6-1-2+O=C2H3CO+CH3	3.58E+12	0.00	0.00E+00
550	C4H6-1-2+OH=C4H5-1-2+H2O	1.62E+13	0.00	0.00E+00
551	C4H6-1-2+CH3=C4H5-1-2+CH4	7.00E+13	0.00	2.50E+04
552	C4H6-1-2+C3H3=C4H5-1-2+a-C3H4	1.00E+13	0.00	2.50E+04
553	C4H6-1-2+C3H3=C4H5-1-2+p-C3H4	1.00E+13	0.00	2.50E+04
554	C2H3+C2H3=C4H6-1-3	1.00E+13	0.00	0.00E+00
555	C4H6-1-3=i-C4H5+H	4.20E+15	0.00	4.14E+05
556	C4H6-1-3+H=C4H5-1-3+H2	6.30E+10	0.70	2.51E+04
557	C4H6-1-3+H=C2H3+C2H4	5.00E+11	0.00	0.00E+00
558	C4H6-1-3+H=a-C3H4+CH3	6.00E+12	0.00	2.97E+04
559	C4H6-1-3+O=c-C4H6O	6.30E+08	1.45	-3.59E+03
560	C4H6-1-3+O=CH2CO+C2H4	1.00E+12	0.00	0.00E+00
561	C4H6-1-3+O=p-C3H4+CH2O	1.00E+12	0.00	0.00E+00
562	C4H6-1-3+OH=C4H5-1-3+H2O	2.00E+07	2.00	2.09E+04
563	C4H6-1-3+OH=a-C3H5+CH2O	2.81E+12	0.00	-3.66E+03
564	C4H6-1-3+OH=C2H3CHO+CH3	2.81E+12	0.00	-3.66E+03
565	C4H6-1-3+OH=CH2CHO+C2H4	2.81E+12	0.00	-3.66E+03
566	C4H6-1-3+O2=C4H5-1-3+HO2	4.00E+13	0.00	2.42E+05
567	C4H6-1-3+HO2=C2H3CHO+CH2O+H	1.30E+12	0.00	6.26E+04
568	C4H6-1-3+C2H3=C4H5-1-3+C2H4	6.31E+13	0.00	6.07E+04

569	C4H6-1-3+CH3=C4H5-1-3+CH4	7.00E+13	0.00	2.50E+04
570	C4H6-1-3+C3H3=C4H5-1-3+a-C3H4	2.00E+12	0.00	7.53E+04
571	C4H6-1-3+C3H3=C4H5-1-3+p-C3H4	1.00E+13	0.00	7.53E+04
572	CH2(S)+p-C3H4=c-C4H6	1.60E+14	0.00	0.00E+00
573	c-C4H6=C4H6-1-3	3.00E+13	0.00	1.77E+05
574	c-C4H6=C4H6-1-2	3.00E+13	0.00	1.83E+05
575	c-C4H6=C4H6-2	5.25E+12	0.00	1.58E+05
576	a-C3H4+CH2(S)=c-C4H6	1.60E+14	0.00	0.00E+00
577	a-C3H4+CH2(T)=c-C4H6	1.60E+13	0.00	0.00E+00
578	p-C3H4+CH2(T)=c-C4H6	1.60E+13	0.00	0.00E+00
579	C4H6-2=C4H6-1-3	3.00E+13	0.00	2.72E+05
580	C4H6-2=C4H6-1-2	3.00E+13	0.00	2.80E+05
581	C4H6-2+H=p-C3H4+CH3	6.50E+04	2.50	4.18E+03
582	C4H6-2+O=C3H6+CO	6.00E+13	0.00	7.48E+03
583	C4H6-1=C4H6-1-2	2.50E+13	0.00	2.72E+05
584	C4H6-1=C3H3+CH3	3.00E+13	0.00	3.17E+05
585	C4H6-1+H=a-C3H4+CH3	1.30E+05	2.50	4.18E+03
586	C4H6-1+H=C2H5+C2H2	6.50E+04	2.50	4.18E+03
587	C4H6-1+O=C3H6+CO	2.00E+13	0.00	6.94E+03
588	C4H4O=p-C3H4+CO	1.78E+15	0.00	3.24E+05
589	C4H4O=CH2CO+C2H2	5.01E+14	0.00	3.24E+05
590	c-C4H6O=C3H5CHO	1.35E+15	0.00	2.12E+05
591	c-C4H6O=>c-C2H3O+C2H3	1.00E+16	0.00	2.85E+05
592	C3H5CHO=C3H6+CO	1.09E+16	0.00	3.05E+05
593	n-C4H3+CH=l-C5H3+H	1.60E+14	0.00	0.00E+00
594	i-C4H3+CH=l-C5H3+H	1.60E+14	0.00	0.00E+00
595	n-C4H3+CH2(S)=l-C5H4+H	1.60E+14	0.00	0.00E+00
596	n-C4H3+CH2(T)=l-C5H4+H	1.60E+14	0.00	0.00E+00
597	i-C4H3+CH2(S)=l-C5H4+H	1.60E+14	0.00	0.00E+00
598	i-C4H3+CH2(T)=l-C5H4+H	1.60E+14	0.00	0.00E+00
599	C4H2+CH2(S)=l-C5H3+H	7.00E+13	0.00	0.00E+00
600	C4H2+CH2(T)=l-C5H3+H	7.00E+13	0.00	0.00E+00
601	C4H2+CH=l-C5H2+H	8.00E+13	0.00	0.00E+00
602	l-C5H4+H=l-C5H3+H2	1.00E+13	0.00	0.00E+00
603	l-C5H4+OH=l-C5H3+H2O	1.00E+13	0.00	8.37E+04
604	l-C5H4+CH=l-C6H4+H	8.00E+13	0.00	0.00E+00
605	l-C5H3+H=l-C5H4	1.00E+13	0.00	0.00E+00
606	l-C5H3+H=l-C5H2+H2	1.00E+13	0.00	0.00E+00
607	l-C5H3+O=i-C4H3+CO	1.00E+14	0.00	0.00E+00
608	l-C5H3+OH=l-C5H2+H2O	1.00E+13	0.00	0.00E+00
609	l-C5H3+CH2(S)=l-C6H4+H	7.00E+13	0.00	0.00E+00
610	l-C5H3+CH2(T)=l-C6H4+H	7.00E+13	0.00	0.00E+00
611	l-C5H2+H=C5H+H2	1.00E+14	0.00	0.00E+00
612	l-C5H2+OH=C4H2+HCO	1.00E+13	0.00	0.00E+00
613	C5H+O=C4H+CO	6.80E+13	0.00	0.00E+00
614	C5H+OH=C4H2+CO	6.80E+13	0.00	0.00E+00
615	C5H+O2=C3H+CO+CO	3.29E+21	-3.30	1.20E+04
616	a-C3H5+C2H2=c-C5H6+H	4.00E+14	0.00	1.04E+05
617	C4H4+CH2(S)=c-C5H6	7.00E+13	0.00	0.00E+00
618	C4H4+CH2(T)=c-C5H6	7.00E+13	0.00	0.00E+00

619	c-C5H6+H=C5H5+H2	2.19E+08	1.77	1.26E+04
620	c-C5H6+H=C5H7	2.40E+73	-17.85	1.32E+05
621	c-C5H6+O=C5H5+OH	1.81E+13	0.00	1.29E+04
622	c-C5H6+O=C5H5O+H	8.90E+12	-0.15	2.47E+03
623	DUPLICATE			
	c-C5H6+O=C5H5O+H	5.60E+12	-0.06	8.39E+02
624	DUPLICATE			
	c-C5H6+OH=C5H5+H2O	3.43E+09	1.18	-1.87E+03
625	c-C5H6+HO2=C5H5+H2O2	2.00E+12	0.00	4.88E+04
626	c-C5H6+O2=C5H5+HO2	2.00E+13	0.00	1.05E+05
627	C5H5+H=c-C5H6	1.00E+14	0.00	0.00E+00
628	C5H5+O=C4H5-1-3+CO	1.00E+14	0.00	0.00E+00
629	C5H5+O=C5H5O	1.00E+13	0.00	0.00E+00
630	C5H5+OH=C5H4OH+H	3.50E+57	-12.18	2.02E+05
631	C5H5+OH=C5H5OH	6.50E+14	-0.85	-1.14E+04
632	DUPLICATE			
	C5H5+OH=C5H5OH	1.10E+43	-8.76	7.84E+04
633	DUPLICATE			
	C5H5+OH=C5H5OH	1.10E+59	-13.08	1.40E+05
634	DUPLICATE			
	C5H5+HO2=C5H5O+OH	6.30E+29	-4.69	4.87E+04
635	C5H5+O2=C4H4O+HCO	1.20E+19	-2.48	4.59E+04
636	C5H5O=C4H5-1-3+CO	4.50E+11	0.00	1.84E+05
637	C5H5O=C5H4O+H	2.90E+32	-6.50	8.88E+04
638	C5H5OH+H=C5H4OH+H2	3.20E+12	0.00	0.00E+00
639	C5H5OH+H=C5H5O+H2	4.00E+13	0.00	2.55E+04
640	C5H5OH+O=C5H4OH+OH	4.70E+11	0.00	0.00E+00
641	C5H5OH+O=C5H5O+OH	1.00E+13	0.00	1.96E+04
642	C5H5OH+OH=C5H4OH+H2O	5.50E+12	0.00	7.24E+03
643	C5H5OH+OH=C5H5O+H2O	1.00E+13	0.00	1.96E+04
644	C5H5OH+HO2=C5H4OH+H2O2	3.60E+03	2.55	4.41E+04
645	C5H5OH+HO2=C5H5O+H2O2	1.00E+13	0.00	6.61E+04
646	C5H4OH=C5H4O+H	2.10E+13	0.00	2.01E+05
647	C5H4OH+H=C5H4O+H2	2.10E+13	0.00	2.24E+05
648	C5H4OH+H=C5H5OH	1.00E+14	0.00	0.00E+00
649	C5H4OH+O2=C5H4O+HO2	3.00E+03	0.00	2.09E+04
650	C5H4O=CO+C2H2+C2H2	1.00E+15	0.00	3.27E+05
651	C5H4O+H=C4H5-1-3+CO	2.10E+61	-13.27	1.71E+05
652	C5H4O+O=C4H4+CO2	1.00E+13	0.00	8.37E+03
653	c-C5H6=l-C5H6	1.00E+14	0.00	2.35E+05
654	C5H5=l-C5H5	1.00E+14	0.00	3.34E+05
655	C3H3+C2H2=l-C5H5	1.00E+10	0.00	0.00E+00
656	l-C5H5+H=l-C5H6	1.00E+13	0.00	0.00E+00
657	l-C5H6+H=l-C5H5+H2	1.00E+12	0.00	0.00E+00
658	l-C5H6+O=C3H2O+C2H3+H	2.00E+13	0.00	1.26E+05
659	l-C5H6+OH=l-C5H5+H2O	1.00E+13	0.00	0.00E+00
660	l-C5H5+H=l-C5H4+H2	1.00E+13	0.00	0.00E+00
661	l-C5H5+O=i-C4H5+CO	1.00E+14	0.00	0.00E+00
662	l-C5H5+OH=l-C5H4+H2O	1.00E+13	0.00	0.00E+00
663	l-C5H5+O2=C2H3+HCCO+HCO	1.00E+12	0.00	1.55E+05

664	C5H7=l-C5H7	3.20E+15	0.00	1.65E+05
665	l-C5H7+O2=C2H3CHO+CH2CHO	1.20E+36	-7.25	1.41E+05
666	C3H3+c-C3H2=l-C6H4+H	1.00E+13	0.00	0.00E+00
667	C3H3+C3H3=C6H6-1-2	1.00E+13	0.00	0.00E+00
668	C3H3+C3H3=C6H6-1-5	1.00E+13	0.00	0.00E+00
669	C3H3+C3H3=C6H6-1-2-4-5	1.00E+13	0.00	0.00E+00
670	C3H3+a-C3H4=l-C6H7	1.40E+12	0.00	4.18E+04
671	n-C4H3+C2H2=C6H5-1-3	4.12E+06	1.65	1.05E+04
672	C4H4+C2H3=C6H6+H	1.90E+12	0.00	1.05E+04
673	C4H5-1-2+C2H2=l-C6H7	1.14E+31	-9.21	8.12E+04
674	DUPLICATE			
	C4H5-1-2+C2H2=l-C6H7	4.34E+39	-9.12	8.04E+04
675	DUPLICATE			
	C4H5-1-3+C2H2=l-C6H7	2.85E+48	-12.29	6.57E+04
676	DUPLICATE			
	C4H5-1-3+C2H2=l-C6H7	3.49E-06	4.01	-2.14E+04
677	DUPLICATE			
	C4H5-1-2+C2H2=C6H6+H	1.67E+23	-3.30	1.04E+05
678	C4H5-1-2+C2H2=f-C6H6+H	6.80E+24	-3.45	8.51E+04
679	C4H5-1-3+C2H2=C6H6+H	1.39E+16	-1.00	3.72E+04
680	C4H5-1-3+C2H2=f-C6H6+H	1.67E+23	-3.30	3.83E+04
681	c-C6H8=C6H6+H2	1.00E+06	0.00	0.00E+00
682	c-C6H8=c-C6H7+H	5.01E+15	0.00	3.04E+05
683	C5H5+CH3=f-C6H6+H2	4.89E+09	0.00	5.76E+04
684	PLOG/0.1	4.89E+09	0.00	5.76E+04
	PLOG/1	1.15E+10	0.00	6.97E+04
	PLOG/10	3.67E+10	0.00	8.58E+04
	PLOG/100	1.99E+11	0.00	1.11E+05
	C6H6+H=C6H5+H2	2.50E+14	0.00	6.69E+04
685	C6H6+H=c-C6H7	4.00E+13	0.00	1.80E+04
686	C6H6+O=C6H5+OH	2.00E+13	0.00	6.15E+04
687	C6H6+O=C6H5O+H	2.40E+13	0.00	1.95E+04
688	C6H6+OH=C6H5+H2O	1.63E+08	1.42	6.10E+03
689	C6H6+OH=C6H5OH+H	1.32E+13	0.00	4.43E+04
690	C6H6+CH3=C6H5+CH4	4.37E-04	5.00	5.15E+04
691	C6H6+HO2=C6H5+H2O2	5.50E+12	0.00	1.21E+05
692	C6H6+O2=C6H5+HO2	6.30E+13	0.00	2.51E+05
693	C6H5+H=C6H6	7.83E+13	0.00	0.00E+00
694	C6H5=C6H5-1-3	4.00E+13	0.00	3.03E+05
695	C6H5=c-C6H4+H	3.00E+13	0.00	3.72E+05
696	C6H5+H=c-C6H4+H2	1.50E+14	0.00	0.00E+00
697	C6H5+O=c-C6H4+OH	2.00E+13	0.00	0.00E+00
698	C6H5+OH=c-C6H4+H2O	2.00E+13	0.00	0.00E+00
699	C6H5+HO2=C6H5O+OH	5.00E+13	0.00	4.19E+03
700	C6H5+O2=C6H5O+O	2.60E+13	0.00	2.56E+04
701	C6H5+O2=o-C6H4O2+H	3.00E+13	0.00	3.76E+04
702	C6H5O=C5H5+CO	4.50E+11	0.00	1.84E+05
703	C6H5O+H(+M)=C6H5OH(+M)	2.50E+14	0.00	0.00E+00
704	LOW	1.00E+94	-21.84	5.82E+04
	TROE/0.043304600005896/			

	H2O/6.0/H2/2.0/CO2/2.0/CO/1.5/CH4/2.0/C2H6/3.0/Ar/0.7/			
	C6H5O+H=c-C5H6+CO	1.10E+53	-10.70	1.73E+05
705	C6H5O+O=p-C6H4O2+H	2.55E+13	0.00	0.00E+00
706	C6H5O+O=o-C6H4O2+H	2.55E+13	0.00	0.00E+00
707	C6H5O+O=C5H5+CO2	1.70E+13	0.00	0.00E+00
708	C6H5OH+H=C6H5O+H2	1.15E+14	0.00	5.19E+04
709	C6H5OH+O=C6H5O+OH	2.81E+13	0.00	3.08E+04
710	C6H5OH+OH=C6H5O+H2O	6.00E+12	0.00	0.00E+00
711	C6H5OH+HO2=C6H5O+H2O2	1.00E+12	0.00	4.18E+03
712	C6H5OH+CH3=C6H5O+CH4	1.80E+11	0.00	3.23E+04
713	C6H5OH+O2=C6H5O+HO2	1.13E+13	0.00	1.59E+05
714	C6H5OH+C5H5=C6H5O+c-C5H6	2.67E+14	0.00	1.06E+05
715	C6H5OH+C6H5=C6H5O+C6H6	4.90E+12	0.00	1.84E+04
716	p-C6H4O2=C5H4O+CO	3.70E+11	0.00	2.47E+05
717	o-C6H4O2=C5H4O+CO	1.00E+12	0.00	1.67E+05
718	C6H3+H=C6H2+H2	1.00E+14	0.00	0.00E+00
719	C6H3+O=C6H2+OH	2.00E+13	0.00	0.00E+00
720	C6H3+OH=C6H2+H2O	2.00E+13	0.00	0.00E+00
721	l-C6H4+H=C6H3+H2	1.00E+14	0.00	0.00E+00
722	l-C6H4+O=C6H3+OH	2.00E+13	0.00	0.00E+00
723	l-C6H4+OH=C6H3+H2O	2.00E+13	0.00	0.00E+00
724	c-C6H4=l-C6H4	1.00E+12	0.00	1.38E+05
725	C6H5-1-3=l-C6H4+H	2.50E+58	-13.80	2.08E+05
726	C6H5-1-3+H=l-C6H4+H2	1.00E+14	0.00	0.00E+00
727	C6H5-1-3+O=l-C6H4+OH	2.00E+13	0.00	0.00E+00
728	C6H5-1-3+OH=l-C6H4+H2O	2.00E+13	0.00	0.00E+00
729	C6H5-1-3=C6H5-1-5	1.00E+11	0.00	0.00E+00
730	C6H5-1-5=l-C6H4+H	6.00E+11	0.00	1.88E+05
731	C6H5-1-5+H=l-C6H4+H2	1.00E+14	0.00	0.00E+00
732	C6H5-1-5+O=l-C6H4+OH	2.00E+13	0.00	0.00E+00
733	C6H5-1-5+OH=l-C6H4+H2O	2.00E+13	0.00	0.00E+00
734	C6H6-1-5=C6H6-1-2-4-5	5.40E+11	0.00	1.50E+05
735	C6H6-1-2-4-5=m-C6H6	5.00E+11	0.00	9.20E+04
736	C6H6-1-2-4-5=f-C6H6	5.00E+11	0.00	1.32E+05
737	m-C6H6=f-C6H6	4.26E+13	0.00	2.06E+05
738	C6H6-1-2=f-C6H6	5.00E+11	0.00	1.44E+05
739	C6H6-1-5=C6H6-1-3	1.00E+12	0.00	2.24E+05
740	f-C6H6=C6H6-1-3	1.00E+13	0.00	3.42E+05
741	C6H6-1-3=C6H6	5.00E+11	0.00	2.00E+05
742	f-C6H6=C6H6	7.58E+13	0.00	3.09E+05
743	C6H6-1-5=C6H5-1-5+H	1.40E+15	0.00	3.27E+05
744	C6H6-1-2=C6H5-1-5+H	7.00E+14	0.00	3.27E+05
745	C6H6-1-2+H=C6H5-1-5+H2	1.00E+14	0.00	0.00E+00
746	C6H6-1-2+O=C6H5-1-5+OH	2.00E+13	0.00	0.00E+00
747	C6H6-1-2+OH=C6H5-1-5+H2O	2.00E+13	0.00	0.00E+00
748	C6H6-1-5+H=C6H5-1-5+H2	1.00E+14	0.00	0.00E+00
749	C6H6-1-5+O=C6H5-1-5+OH	2.00E+13	0.00	0.00E+00
750	C6H6-1-5+OH=C6H5-1-5+H2O	2.00E+13	0.00	0.00E+00
751	C6H6-1-3+H=C6H5-1-3+H2	1.00E+14	0.00	4.60E+04
752	C6H6-1-3+O=C6H5-1-3+OH	2.00E+13	0.00	0.00E+00

753	$C_6H_6-1-3+OH=C_6H_5-1-3+H_2O$	2.00E+13	0.00	1.26E+04
754	$c-C_6H_7=l-C_6H_7$	3.00E+14	0.00	2.09E+05
755	$HCOH+OH=HCO+H_2O$	2.00E+13	0.00	0.00E+00
756	$HCOH+H=CH_2O+H$	2.00E+14	0.00	0.00E+00
757	$HCOH+O=>CO_2+H+H$	5.00E+13	0.00	0.00E+00
758	$HCOH+O=>CO+OH+H$	3.00E+13	0.00	0.00E+00
759	$HCOH+O_2=>CO_2+H+OH$	5.00E+12	0.00	0.00E+00
760	$HCOH+O_2=CO_2+H_2O$	3.00E+13	0.00	0.00E+00
761	$CH_3O+M=CH_2OH+M$	1.00E+13	0.00	1.09E-01
762	$CH_2OH+HO_2=CH_2O+H_2O_2$	1.20E+13	0.00	0.00E+00
763	$CH_2OH+HCO=CH_3OH+CO$	1.00E+13	0.00	0.00E+00
764	$CH_2OH+HCO=CH_2O+CH_2O$	1.50E+13	0.00	0.00E+00
765	$C_6H_6+CH_2(S)=C_7H_8$	1.20E+11	0.00	0.00E+00
766	$C_6H_6+CH_2(T)=C_7H_8$	5.00E+10	0.00	3.75E+04
767	$C_4H_5-1-3+a-C_3H_4=C_7H_8+H$	2.00E+08	0.00	1.55E+04
768	$C_4H_5-1-3+p-C_3H_4=C_7H_8+H$	3.16E+08	0.00	1.55E+04
769	$C_7H_8=C_7H_7+H$	5.60E+15	0.00	3.81E+05
770	$C_7H_8=C_6H_5+CH_3$	8.91E+12	0.00	3.04E+05
771	$C_7H_8+H=C_7H_7+H_2$	3.98E-01	3.44	1.31E+04
772	$C_7H_8+H=C_6H_6+CH_3$	1.20E+10	0.00	2.14E+04
773	$C_7H_8+OH=C_7H_7+H_2O$	5.19E+06	1.00	3.66E+03
774	$C_7H_8+OH=C_7H_7O+H_2$	2.29E+09	0.00	-1.50E+03
775	$C_7H_8+O_2=C_7H_7+HO_2$	1.81E+09	0.00	1.66E+05
776	$C_7H_8+C_6H_5=C_6H_6+C_7H_7$	2.10E+09	0.00	1.84E+04
777	$C_7H_8+CH_3=CH_4+C_7H_7$	3.16E+09	0.00	4.64E+04
778	$C_7H_8+O=C_7H_7+OH$	6.30E+08	0.00	0.00E+00
779	$C_7H_8+O=C_7H_7O+H$	1.55E+10	0.00	1.66E+04
780	$C_7H_8+C_2H_3=C_7H_7+C_2H_4$	3.98E+09	0.00	3.35E+04
781	$C_7H_8+a-C_3H_5=C_7H_7+C_3H_6$	5.00E+09	0.00	5.86E+04
782	$C_7H_8+HO_2=C_7H_7+H_2O_2$	3.98E+08	0.00	5.89E+04
783	$C_7H_7=l-C_7H_7$	3.16E+15	0.00	3.57E+05
784	$l-C_7H_7=C_7H_6+H$	5.00E+15	0.00	1.65E+05
785	$l-C_7H_7=C_4H_4+C_3H_3$	2.00E+15	0.00	3.50E+05
786	$C_7H_7+O=C_7H_6O+H$	3.50E+10	0.00	0.00E+00
787	$C_7H_7+O=C_6H_6+HCO$	3.50E+10	0.00	0.00E+00
788	$C_7H_7+HO_2=C_7H_6O+H+OH$	3.50E+10	0.00	0.00E+00
789	$C_7H_7+HO_2=C_6H_6+HCO+OH$	3.50E+10	0.00	0.00E+00
790	$C_7H_7+O_2=C_7H_7O+O$	6.31E+09	0.00	1.80E+05
791	$C_7H_6+H=C_5H_5+C_2H_2$	2.00E+10	0.00	2.00E+04
792	$C_7H_6+H=C_4H_4+C_3H_3$	6.00E+10	0.00	6.19E+04
793	$C_7H_7O+M=C_7H_6O+H+M$	2.50E+08	0.00	0.00E+00
794	$C_7H_7O+H=C_7H_6O+H_2$	3.00E+10	0.00	0.00E+00
795	$C_7H_7O+O=C_7H_6O+OH$	4.20E+10	0.00	0.00E+00
796	$C_7H_7O+OH=C_7H_6O+H_2O$	2.40E+10	0.00	0.00E+00
797	$C_7H_7O+O_2=C_7H_6O+HO_2$	1.00E+10	0.00	2.10E+04
798	$C_7H_6O=C_6H_5CO+H$	3.98E+15	0.00	3.50E+05
799	$C_7H_6O+O_2=C_6H_5CO+HO_2$	1.02E+10	0.00	1.63E+05
800	$C_7H_6O+OH=C_6H_5CO+H_2O$	1.71E+06	1.18	-1.87E+03
801	$C_7H_6O+H=C_6H_5CO+H_2$	5.00E+10	0.00	2.06E+04
802	$C_7H_6O+H=C_6H_6+HCO$	1.20E+10	0.00	2.16E+04

803	$C_7H_6O+O=C_6H_5CO+OH$	9.04E+09	0.00	1.29E+04
804	$C_7H_6O+HO_2=C_6H_5CO+H_2O_2$	1.99E+09	0.00	4.88E+04
805	$C_7H_6O+CH_3=C_6H_5CO+CH_4$	2.77E+00	2.81	2.42E+04
806	$C_7H_6O+C_6H_5=C_6H_5CO+C_6H_6$	7.01E+08	0.00	1.84E+04
807	$C_6H_5CO=C_6H_5+CO$	3.98E+14	0.00	1.23E+05
808	$C_6H_5CO+H=C_6H_6+CO$	3.00E+10	0.00	0.00E+00
809	$C_8H_5+H=C_8H_6$	7.83E+10	0.00	0.00E+00
810	$C_8H_6+H=C_6H_5+C_2H_2$	2.00E+11	0.00	4.06E+04
811	$C_8H_6+H=C_8H_5+H_2$	2.70E+10	0.00	4.06E+04
812	$C_8H_6+O=C_6H_5+HCCO$	6.51E+03	2.09	6.54E+03
813	$C_8H_6+O=c-C_6H_4+CH_2CO$	7.23E+02	2.09	6.54E+03
814	$C_8H_6+OH=C_6H_5+CH_2CO$	3.66E+00	3.02	4.63E+04
815	DUPLICATE			
	$C_8H_6+OH=C_6H_5+CH_2CO$	8.70E-02	2.89	-9.49E+03
816	DUPLICATE			
	$C_8H_6+OH=C_6H_6+HCCO$	2.44E+00	3.02	4.63E+04
817	DUPLICATE			
	$C_8H_6+OH=C_6H_6+HCCO$	5.80E-02	2.89	-9.49E+03
818	DUPLICATE			
	$C_8H_6+OH=C_7H_7+CO$	1.22E+00	3.02	4.63E+04
819	DUPLICATE			
	$C_8H_6+OH=C_7H_7+CO$	2.90E-02	2.89	-9.49E+03
820	DUPLICATE			
	$C_8H_6+OH=C_8H_5+H_2O$	2.10E+10	0.00	1.91E+04
821	$C_8H_5+O_2=c-C_6H_4+HCO+CO$	1.88E+09	0.00	3.13E+04
822	$C_7H_7+CH_2(S)=C_8H_8+H$	2.40E+11	0.00	0.00E+00
823	$C_7H_7+CH_2(T)=C_8H_8+H$	7.00E+10	0.00	3.75E+04
824	$C_6H_5+C_2H_3=C_8H_8$	5.00E+09	0.00	0.00E+00
825	$C_2H_3+C_6H_6=C_8H_8+H$	7.94E+08	0.00	2.68E+04
826	$C_2H_4+C_6H_5=C_8H_8+H$	2.51E+09	0.00	2.59E+04
827	$C_6H_5+C_2H_2=C_8H_7$	4.00E+10	0.00	4.23E+04
828	$C_8H_7+M=C_8H_6+H+M$	2.00E+14	0.00	1.66E+05
829	$C_8H_7+H=C_8H_6+H_2$	9.64E+10	0.00	0.00E+00
830	$C_8H_7+OH=C_8H_6+H_2O$	2.00E+10	0.00	0.00E+00
831	$C_8H_7+OH=C_6H_5+CH_2CHO$	3.00E+10	0.00	0.00E+00
832	$C_8H_7+O=C_6H_5+CH_2CO$	3.00E+10	0.00	0.00E+00
833	$C_8H_7+O=C_7H_7+CO$	3.00E+10	0.00	0.00E+00
834	$C_8H_7+O_2=C_8H_6+HO_2$	4.50E+09	0.00	-9.98E+02
835	$C_8H_7+O_2=C_7H_6O+HCO$	3.36E+09	0.00	-9.98E+02
836	$C_8H_7+O_2=C_6H_5+CH_2CO+O$	1.50E+08	0.00	-9.98E+02
837	$C_8H_7+H=C_8H_8$	1.21E+11	0.00	0.00E+00
838	$C_4H_5-1-3+C_4H_4=C_8H_8+H$	3.16E+08	0.00	2.51E+03
839	$C_4H_4+C_4H_4=C_8H_8$	1.48E+11	0.00	1.59E+05
840	$C_8H_8+H=C_8H_7+H_2$	6.63E+02	2.53	5.12E+04
841	$C_8H_8+OH=C_8H_7+H_2O$	7.85E+00	2.75	1.75E+04
842	$C_8H_8+OH=C_7H_7+CH_2O$	3.00E+10	0.00	0.00E+00
843	$C_8H_8+O=C_7H_7+HCO$	1.32E+05	1.55	1.79E+03
844	$C_8H_8+O=C_8H_7+OH$	7.55E+03	1.91	1.56E+04
845	$C_8H_8+O=C_6H_5+CH_2CHO$	3.50E+10	0.00	1.18E+04
846	$C_7H_7+CH_3=C_8H_{10}$	1.00E+10	0.00	0.00E+00

847	$C_8H_{10} = C_8H_9 + H$	2.51E+15	0.00	3.40E+05
848	$C_8H_{10} + H = C_8H_9 + H_2$	1.26E-01	3.44	1.31E+04
849	$C_8H_{10} + H = C_6H_6 + C_2H_5$	1.20E+10	0.00	2.13E+04
850	$C_8H_{10} + O = C_8H_9 + OH$	2.20E+09	0.00	1.59E+04
851	$C_8H_{10} + OH = C_8H_9 + H_2O$	5.00E+08	0.00	0.00E+00
852	$C_8H_{10} + HO_2 = C_8H_9 + H_2O_2$	2.65E+08	0.00	4.72E+04
853	$C_8H_{10} + C_6H_5 = C_8H_9 + C_6H_6$	5.00E+08	0.00	0.00E+00
854	$C_8H_9 = C_8H_8 + H$	3.16E+13	0.00	2.12E+05
855	$C_8H_9 = C_6H_5 + C_2H_4$	8.91E+12	0.00	3.04E+05
856	$C_6H_5 + C_6H_5 = C_{12}H_{10}$	3.16E+09	0.00	0.00E+00
857	$C_6H_6 + C_6H_5 = C_{12}H_{10} + H$	2.00E+09	0.00	1.67E+04

(Units are cm^3 , s, J/mole)

Appendix Chapter 5

Table I: Reaction Classes implemented by Mechanism Generator

	A	n	Ea [kJ/mol]	Ea [cal/mol]	per H?	Source
Class 01: Unimolecular fuel decomposition						
$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n+1} + H$	2.50E+27	-3.8	406.2	9.71E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Tsang 1989
$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_{n-1}H_{2n-1} + CH_3$	1.00E+28	-3.8	381	9.11E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Tsang 1989
$C_n+mH_{2(n+m)+2} \rightarrow C_nH_{2n+1} + C_mH_{2m+1}$	1.00E+28	-3.8	377	9.01E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Tsang 1989
Class 02: H atom abstraction from fuel						
H primary	5.63E+07	2	32.24	7.71E+03	YES	Ahmed et al. 2007, Westbrook and Pitz 1984, Tsang 1988
H secondary	2.45E+07	2	20.93	5.00E+03	YES	Ahmed et al. 2007, Westbrook and Pitz 1984, Tsang 1988
OH primary	1.75E+09	0.97	6.66	1.59E+03	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Droege and Tully 1986
OH secondary	2.34E+07	1.61	-0.15	-3.59E+01	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Droege and Tully 1986
O primary	3.66E+05	2.4	23.03	5.50E+03	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998,29]
O secondary	1.18E+05	2.5	9.21	2.20E+03	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998,29]
CH ₃ primary	2.17E+11	0	48.57	1.16E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998,30]
CH ₃ secondary	2.00E+11	0	39.77	9.51E+03	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998,30]
HO ₂ primary	2.68E+12	0	81.22	1.94E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Baldwin and Walker 1976
HO ₂ secondary	2.44E+12	0	71.18	1.70E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Baldwin and Walker 1976
CH ₃ O primary	5.27E+10	0	29.31	7.01E+03	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Walker 1975
CH ₃ O secondary	5.48E+11	0	20.93	5.00E+03	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Walker 1975
O ₂ primary	4.17E+12	0	205.1	4.90E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Walker 1975
O ₂ secondary	1.00E+13	0	199.2	4.76E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Walker 1975
C ₂ H ₅ primary	1.67E+10	0	56.1	1.34E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Allara and Shaw 1980
C ₂ H ₅ secondary	2.50E+10	0	43.54	1.04E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Allara and Shaw 1980
C ₂ H ₃ primary	1.67E+11	0	75.36	1.80E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Sundaram and Froment 1978
C ₂ H ₃ secondary	2.00E+11	0	70.34	1.68E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Sundaram and Froment 1978
CH ₃ O ₂ primary	2.02E+12	0	85.54	2.04E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Walker 1988
CH ₃ O ₂ secondary	2.02E+12	0	74.11	1.77E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Walker 1988
$C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m+1}O_2 \rightarrow$						

<i>C_nH_{2n+1} + C_mH_{2m+1}O₂H</i>						
primary	2.02E+12	0	85.54	2.04E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Walker 1988
secondary	2.02E+12	0	74.11	1.77E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Walker 1988
Class 03: Alkyl radical decomposition						
<i>C_nH_{2n+1} + C_mH_{2m} → C_{n+m}H_{2(n+m)+1}</i>	8.50E+10	0	32.6	7.79E+03	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Allara and Shaw 1980
primary <i>H</i>	1.00E+13	0	5.02	1.20E+03	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Allara and Shaw 1980
other <i>H</i>	1.00E+13	0	12.14	2.90E+03	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Allara and Shaw 1980
Class 04: Alkyl radical + O ₂ direct formation of olefin and HO ₂ not implemented						Ahmed et al. 2007
Class 05: Alkyl radical isomerization						
primary to secondary forward						
3 ring	5.48E+08	1.62	162	3.87E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
4 ring	1.39E+09	0.98	141.1	3.37E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
5 ring	2.54E+09	0.35	82.6	1.97E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
6 ring	4.28E+11	-1.05	48.91	1.17E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
primary to secondary reverse						
3 ring	1.74E+07	2.01	172.5	4.12E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
4 ring	4.41E+07	1.38	151.6	3.62E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
5 ring	1.61E+08	0.74	93.13	2.23E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
6 ring	1.36E+10	-0.66	59.69	1.43E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
Secondary to secondary forward and reverse						
3 ring	9.59E+08	1.39	165.9	3.97E+04		Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
4 ring	1.76E+09	0.76	145	3.47E+04		Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
5 ring	3.22E+09	0.13	86.53	2.07E+04		Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
Class 06: H atom abstraction from alkenyl radicals <i>C_nH_{2m} + H = C_nH_{2m-1} + H₂</i> same as Class 02						
Class 07: Addition of radical species to olefin						
Olefin + O = Products	1.00E+07	1.6	200	4.78E+04	NO	Mehl et al 2008
Olefin + H = Products	5.00E+12	0	0	0.00E+00	NO	Shenk et al 2013
Olefin + OH = Products	1.00E+13	0	0	0.00E+00	NO	Shenk et al 2013
Class 08: Alkenyl Decomposition						
pri radical to abstract pri <i>H</i>	1.00E+02	2	56.49	1.35E+04	YES	Mehl et al 2008
pri radical to abstract sec <i>H</i>	1.00E+02	2	46.86	1.12E+04	YES	Mehl et al 2008
pri radical to abstract ter <i>H</i>	1.00E+02	2	37.66	9.00E+03	YES	Mehl et al 2008
pri radical to abstract all <i>H</i>	1.00E+02	2	39.75	9.50E+03	YES	Mehl et al 2008
sec radical to abstract pri <i>H</i>	1.00E+02	2	0.67	1.45E+04	YES	Mehl et al 2008
sec radical to abstract sec <i>H</i>	1.00E+02	2	1.05	1.22E+04	YES	Mehl et al 2008
sec radical to abstract ter <i>H</i>	1.00E+02	2	1.84	1.00E+04	YES	Mehl et al 2008

sec radical to abstract all <i>H</i>	1.00E+02	2	3.93	1.05E+04	YES	Mehl et al 2008
ter radical to abstract pri <i>H</i>	1.00E+02	2	2.76	1.50E+04	YES	Mehl et al 2008
ter radical to abstract sec <i>H</i>	1.00E+02	2	53.14	1.27E+04	YES	Mehl et al 2008
ter radical to abstract ter <i>H</i>	1.00E+02	2	43.93	1.05E+04	YES	Mehl et al 2008
ter radical to abstract all <i>H</i>	1.00E+02	2	46.03	1.10E+04	YES	Mehl et al 2008
all radical to abstract pri <i>H</i>	1.00E+02	2	94.14	2.25E+04	YES	Mehl et al 2008
all radical to abstract sec <i>H</i>	1.00E+02	2	80.33	1.92E+04	YES	Mehl et al 2008
all radical to abstract ter <i>H</i>	1.00E+02	2	73.22	1.75E+04	YES	Mehl et al 2008
all radical to abstract all <i>H</i>	1.00E+02	2	75.31	1.80E+04	YES	Mehl et al 2008
pri radical to form pri radical	1.00E+14	0	125.52	3.00E+04	NO	Mehl et al 2008
pri radical to form sec radical	1.00E+14	0	119.25	2.85E+04	NO	Mehl et al 2008
pri radical to form ter radical	1.00E+14	0	115.06	2.75E+04	NO	Mehl et al 2008
pri radical to form all radical	3.16E+14	0	104.6	2.50E+04	NO	Mehl et al 2008
pri radical to form CH_3 radical	1.00E+14	0	135.98	3.25E+04	NO	Mehl et al 2008
sec radical to form pri radical	1.00E+14	0	129.71	3.10E+04	NO	Mehl et al 2008
sec radical to form sec radical	1.00E+14	0	123.43	2.95E+04	NO	Mehl et al 2008
sec radical to form ter radical	1.00E+14	0	119.25	2.85E+04	NO	Mehl et al 2008
sec radical to form all radical	3.16E+13	0	108.79	2.60E+04	NO	Mehl et al 2008
sec radical to form CH_3 radical	1.00E+14	0	140.17	3.35E+04	NO	Mehl et al 2008
ter radical to form pri radical	1.00E+14	0	131.8	3.15E+04	NO	Mehl et al 2008
ter radical to form sec radical	1.00E+14	0	125.52	3.00E+04	NO	Mehl et al 2008
ter radical to form ter radical	1.00E+14	0	121.34	2.90E+04	NO	Mehl et al 2008
ter radical to form all radical	3.16E+13	0	110.88	2.65E+04	NO	Mehl et al 2008
ter radical to form CH_3 radical	1.00E+14	0	142.26	3.40E+04	NO	Mehl et al 2008
all radical to form pri radical	1.00E+13	0	146.44	3.50E+04	NO	Mehl et al 2008
all radical to form sec radical	1.00E+13	0	140.17	3.35E+04	NO	Mehl et al 2008
all radical to form ter radical	1.00E+13	0	135.98	3.25E+04	NO	Mehl et al 2008
all radical to form all radical	3.16E+12	0	125.52	3.00E+04	NO	Mehl et al 2008
all radical to form CH_3 radical	1.00E+13	0	156.9	3.75E+04	NO	Mehl et al 2008
Class 09: Olefin decomposition						
abstract <i>H</i> from pri and all <i>C</i>	2.00E+15	0	351.71	8.40E+04	NO	Mehl et al 2008
abstract <i>H</i> from sec and all <i>C</i>	2.00E+15	0	343.33	8.20E+04	NO	Mehl et al 2008
other <i>H</i>	2.50E+27	-3.8	406.2	9.71E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Tsang 1989
abstract CH_3 from all <i>C</i>	1.00E+16	0	305.65	7.30E+04	NO	Mehl et al 2008
abstract CH_3 from sec <i>C</i>	5.01E+16	0	305.65	7.30E+04	NO	Mehl et al 2008
decomposition at all <i>C</i>	1.00E+16	0	297.28	7.10E+04	NO	Mehl et al 2008
decomposition at 2 sec <i>C</i>	5.01E+16	0	343.33	8.20E+04	NO	Mehl et al 2008
Class 10: Addition of O_2 to alkyl radicals						
$C_nH_{2n+1} + O_2 = C_nH_{2n+1}O_2$	2.00E+12	0	0	0.00E+00	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Benson 1981

Class 11: $R + R'O_2 = RO + R'O$						
$C_nH_{2n+1} + C_mH_{2m+1}O_2 = C_nH_{2n+1}O + C_mH_{2m+1}O$	7.00E+12	0	-4.18	-9.99E+02	NO	Ahmed et al. 2007,37,38]
Class 12: alkyl peroxy radical isomerization $RO_2 = QOOH$ $C_nH_{2n+1}O_2 = C_nH_{2n}OOH$						
pri 5 ring	2.98E+12	0	124.15	2.97E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
sec 5 ring	2.98E+12	0	116.62	2.79E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
pri 6 ring	2.47E+11	0	99.9	2.39E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
sec 6 ring	2.48E+11	0	92.59	2.21E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
pri 7 ring	2.06E+10	0	88.2	2.11E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
sec 7 ring	2.06E+10	0	80.88	1.93E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
pri 8 ring	1.72E+09	0	99.9	2.39E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
sec 8 ring	1.72E+09	0	92.59	2.21E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
Class 13: $RO_2 + HO_2 = RO_2H + O_2$						
$C_nH_{2n+1}O_2 + HO_2 = C_nH_{2n+1}OOH + O_2$	1.75E+10	0	-13.69	-3.27E+03	NO	
Class 14: $RO_2 + H_2O_2 = RO_2H + HO_2$						
$C_nH_{2n+1}O_2 + H_2O_2 = C_nH_{2n+1}OOH + HO_2$	2.40E+12	0	41.8	9.99E+03	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Tsang and Hampson 1986
Class 15: $RO_2 + CH_3O_2 = RO + CH_3O + O_2$						
$C_nH_{2n+1}O_2 + CH_3O_2 = C_nH_{2n+1}O + CH_3O + O_2$	1.40E+16	-1.61	7.77	1.86E+03	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 2002
Class 16: $RO_2 + R'O_2 = RO + R'O + O_2$						
$2C_nH_{2n+1}O_2 = 2C_nH_{2n+1}O + O_2$	1.40E+16	-1.61	7.77	1.86E+03	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 2002
Class 17: $RO_2H = RO + OH$						
$C_nH_{2n+1}OOH = C_nH_{2n+1}O + OH$	1.26E+16	0	177.65	4.25E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Baulch et al. 1994
Class 18: RO Decomposition						
product1 + product2 = $C_nH_{2n+1}O$	1.00E+11	0	49.74	1.19E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 2002
Class 19: Cyclic ether formation $QOOH = QO + OH$						
ring	3.00E+11	0	91.96	2.20E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
ring	2.50E+10	0	63.75	1.52E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
ring	2.08E+09	0	27.17	6.49E+03	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
ring	1.50E+08	0	7.53	1.80E+03	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
Class 20: $QOOH = Olefin + HO_2$ $C_nH_{2n} + HO_2 = C_nH_{2n}OOH$						
Primary	1.00E+11	0	31.8	7.61E+03	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Chen and Bozzelli 2000
Secondary	1.00E+11	0	6.05	1.10E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Chen and Bozzelli 2000
Class 21: $QOOH = olefin + carbonyl + OH$						

$C_nH_{2n}OOH = C_mH_{2m} + C_m t H_{2m} t + 1CHO + OH$	5.00E+13	0	106.59	2.55E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Pollard 1977
Class 22: Addition of O ₂ to QOOH						
$C_nH_{2n}OOH + O_2 = O_2C_nH_{2n}OOH$	2.00E+12	0	0	0.00E+00	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998, Benson 1981
Class 23: Isomerization of O ₂ QOOH and formation of ketohydroperoxide and OH $O_2C_nH_{2n}OOH = OC_nH_{2n-1}OOH + OH$						
pri 5 ring	1.49E+12	0	111.61	2.67E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
sec 5 ring	1.49E+12	0	104.08	2.49E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
pri 6 ring	1.24E+11	0	87.36	2.09E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
sec 6 ring	1.24E+11	0	80.05	1.91E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
pri 7 ring	1.03E+10	0	75.66	1.81E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
sec 7 ring	1.03E+10	0	68.34	1.63E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
pri 8 ring	8.60E+08	0	87.36	2.09E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
sec 8 ring	8.60E+08	0	80.05	1.91E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
Class 24: Decomposition of ketohydroperoxide to form oxygenated radical species and OH						
$OC_nH_{2n-1}OOH = \text{Products} + OH$	1.00E+16	0	180.74	4.32E+04	NO	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
Class 25: Cyclic ether (QO) reactions with OH and HO ₂ (only HCO part)						
$C_nH_{2n+1}O + OH = \text{Products}$						
H abstract from primary	9.50E+07	1.61	-0.15	-3.59E+01	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
H abstract from secondary	8.84E+09	1	-0.62	-1.48E+02	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
$C_nH_{2n+1}O + HO_2 = \text{Products}$						
H abstract from primary	3.00E+04	2.6	58.14	1.39E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
H abstract from secondary	1.08E+04	2.55	44.07	1.05E+04	YES	Ahmed et al. 2007, Curran et al. 1998
Class 26: Aldehyde unimolecular decomposition						
abstract H at alpha position	2.95E+32	-4.89	44.91	9.92E+04	NO	Pelucchi et al. 2015
abstract H at beta position	1.07E+31	-4.62	428.17	1.02E+05	NO	Pelucchi et al. 2015
form HCO	7.16E+39	-6.91	398.96	9.54E+04	NO	Pelucchi et al. 2015
form CH ₂ CHO	1.55E+40	-7.04	389.76	9.32E+04	NO	Pelucchi et al. 2015
Form C ₂ H ₄ CHO	3.08E+39	-6.57	413.23	9.88E+04	NO	Pelucchi et al. 2015
form C ₃ H ₆ CHO	4.93E+37	-6.11	419.49	1.00E+05	NO	Pelucchi et al. 2015
Class 27: Aldehyde radical decomposition						
alpha position to form CO	5.78E+14	0	70.4	1.69E+04	NO	Pelucchi et al. 2015
alpha position to form CH ₂ CO	2.86E+09	0.98	17.94	4.25E+04	NO	Pelucchi et al. 2015
beta position to form C ₂ H ₃ CHO	2.63E+18	-1.13	132.0	3.16E+04	NO	Pelucchi et al. 2015
gamma position to form CHO	9.14E+12	-0.04	18.63	2.84E+04	NO	Pelucchi et al. 2015
delta position to form CH ₂ CHO	2.67E+14	108.58	108.5	2.60E+04	NO	Pelucchi et al. 2015
delta position or further	2.91E+12	0.49	12.31	2.92E+04	NO	Pelucchi et al. 2015
Class 28: Ketone radical decomposition						

decomposition to form C_2H_4	5.00E+17	-1.5	108.8	2.60E+04	NO	Westbrook et al. 2009
reverse	2.50E+11	0	32.64	7.80E+03	NO	Westbrook et al. 2009
decomposition to form CH_2CO	2.00E+13	0	129.7	3.10E+04	NO	Westbrook et al. 2009
reverse	2.00E+11	0	30.75	7.35E+03	NO	Westbrook et al. 2009
Class 29: Ketene decomposition						
Ketene + H = Aldehyde	5.00E+12	0	5.02	1.20E+03	NO	Pelucchi et al. 2015
Ketene + OH = Alkylradical + CO_2	3.73E+12	0	-4.23	-1.01E+03	NO	Pelucchi et al. 2015
Ketene + H = Alkylradical + CO	4.40E+12	0	6.1	1.46E+03	NO	Pelucchi et al. 2015
Ketene + O = Alkene + CO_2	3.20E+12	0	-1.83	-4.37E+02	NO	Pelucchi et al. 2015

Table II: N-hexane mechanism generated by Automated Mechanism Generator

	REACTIONS	A	n	Ea
	CLASS01			
1	N-C6H14=C4H9-R1+C2H5	1.00E+28	-3.8	9.01E+04
2	N-C6H14=C5H11-R1+CH3	1.00E+28	-3.8	9.11E+04
3	N-C6H14=C6H13-R1+H	2.50E+27	-3.8	9.71E+04
4	N-C6H14=C6H13-R2+H	2.50E+27	-3.8	9.71E+04
5	N-C6H14=C6H13-R3+H	2.50E+27	-3.8	9.71E+04
6	N-C6H14=N-C3H7+N-C3H7	1.00E+28	-3.8	9.01E+04
	CLASS02			
7	N-C6H14+C2H5=C6H13-R1+C2H6	1.00E+11	0	1.34E+04
8	N-C6H14+C2H5=C6H13-R2+C2H6	1.00E+11	0	1.04E+04
9	N-C6H14+C2H5=C6H13-R3+C2H6	1.00E+11	0	1.04E+04
10	N-C6H14+CH3=C6H13-R1+CH4	1.30E+12	0	1.16E+04
11	N-C6H14+CH3=C6H13-R2+CH4	8.00E+11	0	9.51E+03
12	N-C6H14+CH3=C6H13-R3+CH4	8.00E+11	0	9.51E+03
13	N-C6H14+CH3O=C6H13-R1+CH3OH	3.16E+11	0	7.01E+03
14	N-C6H14+CH3O=C6H13-R2+CH3OH	2.19E+12	0	5.00E+03
15	N-C6H14+CH3O=C6H13-R3+CH3OH	2.19E+12	0	5.00E+03
16	N-C6H14+H=C6H13-R1+H2	3.38E+08	2	7.71E+03
17	N-C6H14+H=C6H13-R2+H2	9.80E+07	2	5.00E+03
18	N-C6H14+H=C6H13-R3+H2	9.80E+07	2	5.00E+03
19	N-C6H14+HO2=C6H13-R1+H2O2	1.61E+13	0	1.94E+04
20	N-C6H14+HO2=C6H13-R2+H2O2	9.76E+12	0	1.70E+04
21	N-C6H14+HO2=C6H13-R3+H2O2	9.76E+12	0	1.70E+04
22	N-C6H14+O2=C6H13-R1+HO2	2.50E+13	0	4.90E+04
23	N-C6H14+O2=C6H13-R2+HO2	4.00E+13	0	4.76E+04
24	N-C6H14+O2=C6H13-R3+HO2	4.00E+13	0	4.76E+04
25	N-C6H14+O=C6H13-R1+OH	2.20E+06	2.4	5.50E+03
26	N-C6H14+O=C6H13-R2+OH	4.72E+05	2.5	2.20E+03
27	N-C6H14+O=C6H13-R3+OH	4.72E+05	2.5	2.20E+03
28	N-C6H14+OH=C6H13-R1+H2O	1.05E+10	1	1.59E+03
29	N-C6H14+OH=C6H13-R2+H2O	9.36E+07	1.6	-3.59E+01
30	N-C6H14+OH=C6H13-R3+H2O	9.36E+07	1.6	-3.59E+01
	CLASS02_RO2			
31	N-C6H14+C6H13O2-P1=C6H13-R1+C6H14O2-HP1	1.21E+13	0	2.04E+04
32	N-C6H14+C6H13O2-P1=C6H13-R2+C6H14O2-HP1	8.08E+12	0	1.77E+04
33	N-C6H14+C6H13O2-P1=C6H13-R3+C6H14O2-HP1	8.08E+12	0	1.77E+04
34	N-C6H14+C6H13O2-P2=C6H13-R1+C6H14O2-HP2	1.21E+13	0	2.04E+04
35	N-C6H14+C6H13O2-P2=C6H13-R2+C6H14O2-HP2	8.08E+12	0	1.77E+04
36	N-C6H14+C6H13O2-P2=C6H13-R3+C6H14O2-HP2	8.08E+12	0	1.77E+04
37	N-C6H14+C6H13O2-P3=C6H13-R1+C6H14O2-HP3	1.21E+13	0	2.04E+04
38	N-C6H14+C6H13O2-P3=C6H13-R2+C6H14O2-HP3	8.08E+12	0	1.77E+04
39	N-C6H14+C6H13O2-P3=C6H13-R3+C6H14O2-HP3	8.08E+12	0	1.77E+04
	CLASS03			
40	C2H5+C2H4=C4H9-R1	8.50E+10	0	7.79E+03
41	C2H5+C3H6=C5H11-R2	8.50E+10	0	7.79E+03
42	C2H5+C4H8-D1=C6H13-R3	8.50E+10	0	7.79E+03
43	C4H9-R1+C2H4=C6H13-R1	8.50E+10	0	7.79E+03

44	CH3+C3H6=C4H9-R2	8.50E+10	0	7.79E+03
45	CH3+C4H8-D1=C5H11-R3	8.50E+10	0	7.79E+03
46	CH3+C5H10-D1=C6H13-R3	8.50E+10	0	7.79E+03
47	H+C4H8-D1=C4H9-R1	1.00E+13	0	2.90E+03
48	H+C4H8-D1=C4H9-R2	1.00E+13	0	1.20E+03
49	H+C4H8-D2=C4H9-R2	1.00E+13	0	2.90E+03
50	H+C5H10-D1=C5H11-R1	1.00E+13	0	2.90E+03
51	H+C5H10-D1=C5H11-R2	1.00E+13	0	1.20E+03
52	H+C5H10-D2=C5H11-R2	1.00E+13	0	2.90E+03
53	H+C5H10-D2=C5H11-R3	1.00E+13	0	2.90E+03
54	H+C6H12-D1=C6H13-R1	1.00E+13	0	2.90E+03
55	H+C6H12-D1=C6H13-R2	1.00E+13	0	1.20E+03
56	H+C6H12-D2=C6H13-R2	1.00E+13	0	2.90E+03
57	H+C6H12-D2=C6H13-R3	1.00E+13	0	2.90E+03
58	H+C6H12-D3=C6H13-R3	1.00E+13	0	2.90E+03
59	N-C3H7+C2H4=C5H11-R1	8.50E+10	0	7.79E+03
60	N-C3H7+C3H6=C6H13-R2	8.50E+10	0	7.79E+03
	CLASS05			
61	C4H9-R1=>C4H9-R2	1.39E+09	1	3.37E+04
	DUPLICATE			
62	C4H9-R1=>C4H9-R2	5.48E+08	1.6	3.87E+04
	DUPLICATE			
63	C4H9-R2=>C4H9-R1	4.41E+07	1.4	3.62E+04
	DUPLICATE			
64	C4H9-R2=>C4H9-R1	1.74E+07	2	4.12E+04
	DUPLICATE			
65	C5H11-R1=>C5H11-R2	5.48E+08	1.6	3.87E+04
	DUPLICATE			
66	C5H11-R1=>C5H11-R2	2.54E+09	0.4	1.97E+04
	DUPLICATE			
67	C5H11-R1=>C5H11-R3	1.39E+09	1	3.37E+04
68	C5H11-R2=>C5H11-R1	1.61E+08	0.7	2.23E+04
	DUPLICATE			
69	C5H11-R2=>C5H11-R1	1.74E+07	2	4.12E+04
	DUPLICATE			
70	C5H11-R2=>C5H11-R3	9.59E+08	1.4	3.97E+04
71	C5H11-R3=>C5H11-R1	4.41E+07	1.4	3.62E+04
72	C5H11-R3=>C5H11-R2	9.59E+08	1.4	3.97E+04
73	C6H13-R1=>C6H13-R2	4.28E+11	-1.1	1.17E+04
	DUPLICATE			
74	C6H13-R1=>C6H13-R2	5.48E+08	1.6	3.87E+04
	DUPLICATE			
75	C6H13-R1=>C6H13-R3	1.39E+09	1	3.37E+04
	DUPLICATE			
76	C6H13-R1=>C6H13-R3	2.54E+09	0.4	1.97E+04
	DUPLICATE			
77	C6H13-R2=>C6H13-R1	1.74E+07	2	4.12E+04
	DUPLICATE			
78	C6H13-R2=>C6H13-R1	1.36E+10	-0.7	1.43E+04

	DUPLICATE			
79	C6H13-R2=>C6H13-R3	1.76E+09	0.8	3.47E+04
	DUPLICATE			
80	C6H13-R2=>C6H13-R3	9.59E+08	1.4	3.97E+04
	DUPLICATE			
81	C6H13-R3=>C6H13-R1	1.61E+08	0.7	2.23E+04
	DUPLICATE			
82	C6H13-R3=>C6H13-R1	4.41E+07	1.4	3.62E+04
	DUPLICATE			
83	C6H13-R3=>C6H13-R2	9.59E+08	1.4	3.97E+04
	DUPLICATE			
84	C6H13-R3=>C6H13-R2	1.76E+09	0.8	3.47E+04
	DUPLICATE			
	CLASS06			
85	C4H8-D1+C2H5=RS-C4H7-D1R3+C2H6	5.00E+10	0	1.04E+04
	REV /	5.65E+12	-0.24	26056.40 /
	DUPLICATE			
86	C4H8-D1+C2H5=C4H7-D1R4+C2H6	5.01E+10	0	1.34E+04
87	C4H8-D1+CH3=RS-C4H7-D1R3+CH4	4.00E+11	0	9.51E+03
	REV /	3.18E+12	0.01	29514.16 /
	DUPLICATE			
88	C4H8-D1+CH3=C4H7-D1R4+CH4	6.51E+11	0	1.16E+04
89	C4H8-D1+CH3O=RS-C4H7-D1R3+CH3OH	1.10E+12	0	5.00E+03
	REV /	3.54E+11	0.05	23745.86 /
	DUPLICATE			
90	C4H8-D1+CH3O=C4H7-D1R4+CH3OH	1.58E+11	0	7.01E+03
91	C4H8-D1+H=RS-C4H7-D1R3+H2	4.90E+07	2	5.00E+03
	REV /	1.33E+06	2.29	23577.91 /
	DUPLICATE			
92	C4H8-D1+H=C4H7-D1R4+H2	1.69E+08	2	7.71E+03
93	C4H8-D1+HO2=RS-C4H7-D1R3+H2O2	4.88E+12	0	1.70E+04
	REV /	8.06E+13	-0.41	19601.49 /
	DUPLICATE			
94	C4H8-D1+HO2=C4H7-D1R4+H2O2	8.04E+12	0	1.94E+04
95	C4H8-D1+O2=RS-C4H7-D1R3+HO2	2.00E+13	0	4.76E+04
	REV /	3.04E+12	-0.06	11516.14 /
	DUPLICATE			
96	C4H8-D1+O2=C4H7-D1R4+HO2	1.25E+13	0	4.90E+04
97	C4H8-D1+O=RS-C4H7-D1R3+OH	2.36E+05	2.5	2.20E+03
	REV /	3.62E+03	2.76	18962.21 /
	DUPLICATE			
98	C4H8-D1+O=C4H7-D1R4+OH	1.10E+06	2.4	5.50E+03
99	C4H8-D1+OH=RS-C4H7-D1R3+H2O	4.68E+07	1.6	-3.59E+01
	REV /	1.35E+07	1.8	33871.91 /
	DUPLICATE			
100	C4H8-D1+OH=C4H7-D1R4+H2O	5.25E+09	1	1.59E+03
101	C4H8-D2+C2H5=RS-C4H7-D1R3+C2H6	1.00E+11	0	1.34E+04
	REV /	2.53E+13	-0.54	26184.87 /
	DUPLICATE			

102	C4H8-D2+CH3=RS-C4H7-D1R3+CH4	1.30E+12	0	1.16E+04
	REV / 2.312175E+13 -0.29 28747.62 /			
	DUPLICATE			
103	C4H8-D2+CH3O=RS-C4H7-D1R3+CH3OH	3.16E+11	0	7.01E+03
	REV /	2.28E+11	-0.25	22877.32 /
	DUPLICATE			
104	C4H8-D2+H=RS-C4H7-D1R3+H2	3.38E+08	2	7.71E+03
	REV / 2.043016E+07 1.99 23410.37 /			
	DUPLICATE			
105	C4H8-D2+HO2=RS-C4H7-D1R3+H2O2	1.61E+13	0	1.94E+04
	REV / 5.929870E+14 -0.71 19129.96 /			
	DUPLICATE			
106	C4H8-D2+O2=RS-C4H7-D1R3+HO2	2.50E+13	0	4.90E+04
	REV /	8.49E+12	-0.36	10054.60 /
	DUPLICATE			
107	C4H8-D2+O=RS-C4H7-D1R3+OH	2.20E+06	2.4	5.50E+03
	REV /	7.52E+04	2.36	19393.68 /
	DUPLICATE			
108	C4H8-D2+OH=RS-C4H7-D1R3+H2O	1.05E+10	1	1.59E+03
	REV /	6.76E+09	0.86	32628.23 /
	DUPLICATE			
109	C5H10-D1+C2H5=RS-C5H9-D1R3+C2H6	5.00E+10	0	1.04E+04
	REV /	9.82E+12	-0.34	26014.56 /
	DUPLICATE			
110	C5H10-D1+C2H5=C5H9-D1R4+C2H6	5.00E+10	0	1.04E+04
111	C5H10-D1+C2H5=C5H9-D1R5+C2H6	5.01E+10	0	1.34E+04
112	C5H10-D1+CH3=RS-C5H9-D1R3+CH4	4.00E+11	0	9.51E+03
	REV /	5.53E+12	-0.08	29472.31 /
	DUPLICATE			
113	C5H10-D1+CH3=C5H9-D1R4+CH4	4.00E+11	0	9.51E+03
114	C5H10-D1+CH3=C5H9-D1R5+CH4	6.51E+11	0	1.16E+04
115	C5H10-D1+CH3O=RS-C5H9-D1R3+CH3OH	1.10E+12	0	5.00E+03
	REV /	6.15E+11	-0.05	23704.01 /
	DUPLICATE			
116	C5H10-D1+CH3O=C5H9-D1R4+CH3OH	1.10E+12	0	5.00E+03
117	C5H10-D1+CH3O=C5H9-D1R5+CH3OH	1.58E+11	0	7.01E+03
118	C5H10-D1+H=RS-C5H9-D1R3+H2	4.90E+07	2	5.00E+03
	REV /	2.31E+06	2.2	23536.06 /
	DUPLICATE			
119	C5H10-D1+H=C5H9-D1R4+H2	4.90E+07	2	5.00E+03
120	C5H10-D1+H=C5H9-D1R5+H2	1.69E+08	2	7.71E+03
121	C5H10-D1+HO2=RS-C5H9-D1R3+H2O2	4.88E+12	0	1.70E+04
	REV /	1.40E+14	-0.5	19559.65 /
	DUPLICATE			
122	C5H10-D1+HO2=C5H9-D1R4+H2O2	4.88E+12	0	1.70E+04
123	C5H10-D1+HO2=C5H9-D1R5+H2O2	8.04E+12	0	1.94E+04
124	C5H10-D1+O2=RS-C5H9-D1R3+HO2	2.00E+13	0	4.76E+04
	REV /	5.28E+12	-0.16	11474.29 /
	DUPLICATE			

125	C5H10-D1+O2=C5H9-D1R4+HO2	2.00E+13	0	4.76E+04
126	C5H10-D1+O2=C5H9-D1R5+HO2	1.25E+13	0	4.90E+04
127	C5H10-D1+O=RS-C5H9-D1R3+OH	2.36E+05	2.5	2.20E+03
	REV /	6.28E+03	2.67	18920.37 /
	DUPLICATE			
128	C5H10-D1+O=C5H9-D1R4+OH	2.36E+05	2.5	2.20E+03
129	C5H10-D1+O=C5H9-D1R5+OH	1.10E+06	2.4	5.50E+03
130	C5H10-D1+OH=RS-C5H9-D1R3+H2O	4.68E+07	1.6	-3.59E+01
	REV /	2.34E+07	1.7	33830.07 /
	DUPLICATE			
131	C5H10-D1+OH=C5H9-D1R4+H2O	4.68E+07	1.6	-3.59E+01
132	C5H10-D1+OH=C5H9-D1R5+H2O	5.25E+09	1	1.59E+03
133	C5H10-D2+C2H5=RS-C5H9-D1R3+C2H6	5.01E+10	0	1.34E+04
	REV /	2.53E+13	-0.54	26184.87 /
	DUPLICATE			
134	C5H10-D2+C2H5=C5H9-D2R4+C2H6	5.00E+10	0	1.04E+04
135	C5H10-D2+C2H5=C5H9-D2R5+C2H6	5.01E+10	0	1.34E+04
136	C5H10-D2+CH3=RS-C5H9-D1R3+CH4	6.51E+11	0	1.16E+04
	REV /	2.31E+13	-0.29	28747.62 /
	DUPLICATE			
137	C5H10-D2+CH3=C5H9-D2R4+CH4	4.00E+11	0	9.51E+03
138	C5H10-D2+CH3=C5H9-D2R5+CH4	6.51E+11	0	1.16E+04
139	C5H10-D2+CH3O=RS-C5H9-D1R3+CH3OH	1.58E+11	0	7.01E+03
	REV /	2.28E+11	-0.25	22877.32 /
	DUPLICATE			
140	C5H10-D2+CH3O=C5H9-D2R4+CH3OH	1.10E+12	0	5.00E+03
141	C5H10-D2+CH3O=C5H9-D2R5+CH3OH	1.58E+11	0	7.01E+03
142	C5H10-D2+H=RS-C5H9-D1R3+H2	1.69E+08	2	7.71E+03
	REV /	2.04E+07	1.99	23410.37 /
	DUPLICATE			
143	C5H10-D2+H=C5H9-D2R4+H2	4.90E+07	2	5.00E+03
144	C5H10-D2+H=C5H9-D2R5+H2	1.69E+08	2	7.71E+03
145	C5H10-D2+HO2=RS-C5H9-D1R3+H2O2	8.04E+12	0	1.94E+04
	REV /	5.93E+14	-0.71	19129.96 /
	DUPLICATE			
146	C5H10-D2+HO2=C5H9-D2R4+H2O2	4.88E+12	0	1.70E+04
147	C5H10-D2+HO2=C5H9-D2R5+H2O2	8.04E+12	0	1.94E+04
148	C5H10-D2+O2=RS-C5H9-D1R3+HO2	1.25E+13	0	4.90E+04
	REV /	8.49E+12	-0.36	10054.60 /
	DUPLICATE			
149	C5H10-D2+O2=C5H9-D2R4+HO2	2.00E+13	0	4.76E+04
150	C5H10-D2+O2=C5H9-D2R5+HO2	1.25E+13	0	4.90E+04
151	C5H10-D2+O=RS-C5H9-D1R3+OH	1.10E+06	2.4	5.50E+03
	REV /	7.52E+04	2.36	19393.68 /
	DUPLICATE			
152	C5H10-D2+O=C5H9-D2R4+OH	2.36E+05	2.5	2.20E+03
153	C5H10-D2+O=C5H9-D2R5+OH	1.10E+06	2.4	5.50E+03
154	C5H10-D2+OH=RS-C5H9-D1R3+H2O	5.25E+09	1	1.59E+03
	REV /	6.76E+09	0.86	32628.23 /

	DUPLICATE			
155	C5H10-D2+OH=C5H9-D2R4+H2O	4.68E+07	1.6	-3.59E+01
156	C5H10-D2+OH=C5H9-D2R5+H2O	5.25E+09	1	1.59E+03
157	C6H12-D1+C2H5=RS-C6H11-D1R3+C2H6	5.00E+10	0	1.04E+04
	REV /	9.82E+12	-0.34	26014.56 /
	DUPLICATE			
158	C6H12-D1+C2H5=C6H11-D1R4+C2H6	5.00E+10	0	1.04E+04
159	C6H12-D1+C2H5=C6H11-D1R5+C2H6	5.00E+10	0	1.04E+04
160	C6H12-D1+C2H5=C6H11-D1R6+C2H6	5.01E+10	0	1.34E+04
161	C6H12-D1+CH3=RS-C6H11-D1R3+CH4	4.00E+11	0	9.51E+03
	REV /	5.53E+12	-0.08	29472.31 /
	DUPLICATE			
162	C6H12-D1+CH3=C6H11-D1R4+CH4	4.00E+11	0	9.51E+03
163	C6H12-D1+CH3=C6H11-D1R5+CH4	4.00E+11	0	9.51E+03
164	C6H12-D1+CH3=C6H11-D1R6+CH4	6.51E+11	0	1.16E+04
165	C6H12-D1+CH3O=RS-C6H11-D1R3+CH3OH	1.10E+12	0	5.00E+03
	REV /	6.15E+11	-0.05	23704.01 /
	DUPLICATE			
166	C6H12-D1+CH3O=C6H11-D1R4+CH3OH	1.10E+12	0	5.00E+03
167	C6H12-D1+CH3O=C6H11-D1R5+CH3OH	1.10E+12	0	5.00E+03
168	C6H12-D1+CH3O=C6H11-D1R6+CH3OH	1.58E+11	0	7.01E+03
169	C6H12-D1+H=RS-C6H11-D1R3+H2	4.90E+07	2	5.00E+03
	REV /	2.31E+06	2.2	23536.06 /
	DUPLICATE			
170	C6H12-D1+H=C6H11-D1R4+H2	4.90E+07	2	5.00E+03
171	C6H12-D1+H=C6H11-D1R5+H2	4.90E+07	2	5.00E+03
172	C6H12-D1+H=C6H11-D1R6+H2	1.69E+08	2	7.71E+03
173	C6H12-D1+HO2=RS-C6H11-D1R3+H2O2	4.88E+12	0	1.70E+04
	REV /	1.40E+14	-0.5	19559.65 /
	DUPLICATE			
174	C6H12-D1+HO2=C6H11-D1R4+H2O2	4.88E+12	0	1.70E+04
175	C6H12-D1+HO2=C6H11-D1R5+H2O2	4.88E+12	0	1.70E+04
176	C6H12-D1+HO2=C6H11-D1R6+H2O2	8.04E+12	0	1.94E+04
177	C6H12-D1+O2=RS-C6H11-D1R3+HO2	2.00E+13	0	4.76E+04
	REV /	5.28E+12	-0.16	11474.29 /
	DUPLICATE			
178	C6H12-D1+O2=C6H11-D1R4+HO2	2.00E+13	0	4.76E+04
179	C6H12-D1+O2=C6H11-D1R5+HO2	2.00E+13	0	4.76E+04
180	C6H12-D1+O2=C6H11-D1R6+HO2	1.25E+13	0	4.90E+04
181	C6H12-D1+O=RS-C6H11-D1R3+OH	2.36E+05	2.5	2.20E+03
	REV /	6.28E+03	2.67	18920.37 /
	DUPLICATE			
182	C6H12-D1+O=C6H11-D1R4+OH	2.36E+05	2.5	2.20E+03
183	C6H12-D1+O=C6H11-D1R5+OH	2.36E+05	2.5	2.20E+03
184	C6H12-D1+O=C6H11-D1R6+OH	1.10E+06	2.4	5.50E+03
185	C6H12-D1+OH=RS-C6H11-D1R3+H2O	4.68E+07	1.6	-3.59E+01
	REV /	2.34E+07	1.7	33830.07 /
	DUPLICATE			
186	C6H12-D1+OH=C6H11-D1R4+H2O	4.68E+07	1.6	-3.59E+01

187	C6H12-D1+OH=C6H11-D1R5+H2O	4.68E+07	1.6	-3.59E+01
188	C6H12-D1+OH=C6H11-D1R6+H2O	5.25E+09	1	1.59E+03
189	C6H12-D2+C2H5=RS-C6H11-D1R3+C2H6	5.01E+10	0	1.34E+04
	REV /	2.53E+13	-0.54	26184.87 /
	DUPLICATE			
190	C6H12-D2+C2H5=RS-C6H11-D2R4+C2H6	5.00E+10	0	1.04E+04
	REV /	6.26E+12	-0.16	25661.47 /
	DUPLICATE			
191	C6H12-D2+C2H5=C6H11-D2R5+C2H6	5.00E+10	0	1.04E+04
192	C6H12-D2+C2H5=C6H11-D2R6+C2H6	5.01E+10	0	1.34E+04
193	C6H12-D2+CH3=RS-C6H11-D1R3+CH4	6.51E+11	0	1.16E+04
	REV /	2.31E+13	-0.29	28747.62 /
	DUPLICATE			
194	C6H12-D2+CH3=RS-C6H11-D2R4+CH4	4.00E+11	0	9.51E+03
	REV /	3.52E+12	0.1	29119.23 /
	DUPLICATE			
195	C6H12-D2+CH3=C6H11-D2R5+CH4	4.00E+11	0	9.51E+03
196	C6H12-D2+CH3=C6H11-D2R6+CH4	6.51E+11	0	1.16E+04
197	C6H12-D2+CH3O=RS-C6H11-D1R3+CH3OH	1.58E+11	0	7.01E+03
	REV /	2.28E+11	-0.25	22877.32 /
	DUPLICATE			
198	C6H12-D2+CH3O=RS-C6H11-D2R4+CH3OH	1.10E+12	0	5.00E+03
	REV /	3.92E+11	0.13	23350.93 /
	DUPLICATE			
199	C6H12-D2+CH3O=C6H11-D2R5+CH3OH	1.10E+12	0	5.00E+03
200	C6H12-D2+CH3O=C6H11-D2R6+CH3OH	1.58E+11	0	7.01E+03
201	C6H12-D2+H=RS-C6H11-D1R3+H2	1.69E+08	2	7.71E+03
	REV /	2.04E+07	1.99	23410.37 /
	DUPLICATE			
202	C6H12-D2+H=RS-C6H11-D2R4+H2	4.90E+07	2	5.00E+03
	REV /	1.47E+06	2.38	23182.98 /
	DUPLICATE			
203	C6H12-D2+H=C6H11-D2R5+H2	4.90E+07	2	5.00E+03
204	C6H12-D2+H=C6H11-D2R6+H2	1.69E+08	2	7.71E+03
205	C6H12-D2+HO2=RS-C6H11-D1R3+H2O2	8.04E+12	0	1.94E+04
	REV /	5.93E+14	-0.71	19129.96 /
	DUPLICATE			
206	C6H12-D2+HO2=RS-C6H11-D2R4+H2O2	4.88E+12	0	1.70E+04
	REV /	8.92E+13	-0.32	19206.56 /
	DUPLICATE			
207	C6H12-D2+HO2=C6H11-D2R5+H2O2	4.88E+12	0	1.70E+04
208	C6H12-D2+HO2=C6H11-D2R6+H2O2	8.04E+12	0	1.94E+04
209	C6H12-D2+O2=RS-C6H11-D1R3+HO2	1.25E+13	0	4.90E+04
	REV /	8.49E+12	-0.36	10054.60 /
	DUPLICATE			
210	C6H12-D2+O2=RS-C6H11-D2R4+HO2	2.00E+13	0	4.76E+04
	REV /	3.36E+12	0.02	11121.21 /
	DUPLICATE			
211	C6H12-D2+O2=C6H11-D2R5+HO2	2.00E+13	0	4.76E+04

212	C6H12-D2+O2=C6H11-D2R6+HO2	1.25E+13	0	4.90E+04
213	C6H12-D2+O=RS-C6H11-D1R3+OH	1.10E+06	2.4	5.50E+03
	REV /	7.52E+04	2.36	19393.68 /
	DUPLICATE			
214	C6H12-D2+O=RS-C6H11-D2R4+OH	2.36E+05	2.5	2.20E+03
	REV /	4.00E+03	2.85	18567.28 /
	DUPLICATE			
215	C6H12-D2+O=C6H11-D2R5+OH	2.36E+05	2.5	2.20E+03
216	C6H12-D2+O=C6H11-D2R6+OH	1.10E+06	2.4	5.50E+03
217	C6H12-D2+OH=RS-C6H11-D1R3+H2O	5.25E+09	1	1.59E+03
	REV /	6.76E+09	0.86	32628.23 /
	DUPLICATE			
218	C6H12-D2+OH=RS-C6H11-D2R4+H2O	4.68E+07	1.6	-3.59E+01
	REV /	1.49E+07	1.88	33476.98 /
	DUPLICATE			
219	C6H12-D2+OH=C6H11-D2R5+H2O	4.68E+07	1.6	-3.59E+01
220	C6H12-D2+OH=C6H11-D2R6+H2O	5.25E+09	1	1.59E+03
221	C6H12-D3+C2H5=C6H11-D3R1+C2H6	1.00E+11	0	1.34E+04
222	C6H12-D3+C2H5=RS-C6H11-D2R4+C2H6	1.00E+11	0	1.04E+04
	REV /	3.60E+12	-0.06	25703.32 /
	DUPLICATE			
223	C6H12-D3+CH3=C6H11-D3R1+CH4	1.30E+12	0	1.16E+04
224	C6H12-D3+CH3=RS-C6H11-D2R4+CH4	8.00E+11	0	9.51E+03
	REV /	2.03E+12	0.19	29161.07 /
	DUPLICATE			
225	C6H12-D3+CH3O=C6H11-D3R1+CH3OH	3.16E+11	0	7.01E+03
226	C6H12-D3+CH3O=RS-C6H11-D2R4+CH3OH	2.19E+12	0	5.00E+03
	REV /	2.25E+11	0.23	23392.77 /
	DUPLICATE			
227	C6H12-D3+H=C6H11-D3R1+H2	3.38E+08	2	7.71E+03
228	C6H12-D3+H=RS-C6H11-D2R4+H2	9.80E+07	2	5.00E+03
	REV /	8.45E+05	2.47	23224.82 /
	DUPLICATE			
229	C6H12-D3+HO2=C6H11-D3R1+H2O2	1.61E+13	0	1.94E+04
230	C6H12-D3+HO2=RS-C6H11-D2R4+H2O2	9.76E+12	0	1.70E+04
	REV / 5.131586E+13 -0.23 19248.41 /			
	DUPLICATE			
231	C6H12-D3+O2=C6H11-D3R1+HO2	2.50E+13	0	4.90E+04
232	C6H12-D3+O2=RS-C6H11-D2R4+HO2	4.00E+13	0	4.76E+04
	REV /	1.94E+12	0.12	11163.05 /
	DUPLICATE			
233	C6H12-D3+O=C6H11-D3R1+OH	2.20E+06	2.4	5.50E+03
234	C6H12-D3+O=RS-C6H11-D2R4+OH	4.72E+05	2.5	2.20E+03
	REV /	2.30E+03	2.94	18609.13 /
	DUPLICATE			
235	C6H12-D3+OH=C6H11-D3R1+H2O	1.05E+10	1	1.59E+03
236	C6H12-D3+OH=RS-C6H11-D2R4+H2O	9.36E+07	1.6	-3.59E+01
	REV /	8.59E+06	1.98	33518.83 /
	DUPLICATE			

	CLASS07_AMRUTA			
237	C4H8-D1+H=C2H4+C2H5	5.00E+12	0	0.00E+00
238	C4H8-D1+H=C3H6+CH3	5.00E+12	0	0.00E+00
239	C4H8-D1+O=C2H5CO+CH3	1.00E+07	1.6	2.00E+02
240	C4H8-D1+O=CH2CHO+C2H5	1.00E+07	1.6	2.00E+02
241	C4H8-D1+O=HCO+N-C3H7	1.00E+07	1.6	2.00E+02
242	C4H8-D1+OH=C2H5+CH3CHO	1.00E+13	0	0.00E+00
243	C4H8-D1+OH=C2H5CHO+CH3	1.00E+13	0	0.00E+00
244	C4H8-D1+OH=CH2O+N-C3H7	1.00E+13	0	0.00E+00
245	C4H8-D2+H=CH3+C3H6	5.00E+12	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
246	C4H8-D2+H=CH3+C3H6	5.00E+12	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
247	C4H8-D2+O=C3H5O1-A1R2+CH3	1.00E+07	1.6	2.00E+02
	DUPLICATE			
248	C4H8-D2+O=C3H5O1-A1R2+CH3	1.00E+07	1.6	2.00E+02
	DUPLICATE			
249	C4H8-D2+O=CH3CO+C2H5	1.00E+07	1.6	2.00E+02
	DUPLICATE			
250	C4H8-D2+O=CH3CO+C2H5	1.00E+07	1.6	2.00E+02
	DUPLICATE			
251	C4H8-D2+OH=CH3+C2H5CHO	1.00E+13	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
252	C4H8-D2+OH=CH3+C2H5CHO	1.00E+13	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
253	C4H8-D2+OH=CH3CHO+C2H5	1.00E+13	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
254	C4H8-D2+OH=CH3CHO+C2H5	1.00E+13	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
255	C5H10-D1+H=C2H4+N-C3H7	5.00E+12	0	0.00E+00
256	C5H10-D1+H=C3H6+C2H5	5.00E+12	0	0.00E+00
257	C5H10-D1+O=C4H7O1-A1R1+CH3	1.00E+07	1.6	2.00E+02
258	C5H10-D1+O=CH2CHO+N-C3H7	1.00E+07	1.6	2.00E+02
259	C5H10-D1+O=HCO+C4H9-R1	1.00E+07	1.6	2.00E+02
260	C5H10-D1+OH=C4H8O1-A1+CH3	1.00E+13	0	0.00E+00
261	C5H10-D1+OH=CH2O+C4H9-R1	1.00E+13	0	0.00E+00
262	C5H10-D1+OH=N-C3H7+CH3CHO	1.00E+13	0	0.00E+00
263	C5H10-D2+H=C2H5+C3H6	5.00E+12	0	0.00E+00
264	C5H10-D2+H=C4H8-D1+CH3	5.00E+12	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
265	C5H10-D2+H=CH3+C4H8-D1	5.00E+12	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
266	C5H10-D2+O=C2H5CO+C2H5	1.00E+07	1.6	2.00E+02
267	C5H10-D2+O=C3H5O1-A1R2+C2H5	1.00E+07	1.6	2.00E+02
268	C5H10-D2+O=C4H7O1-A1R2+CH3	1.00E+07	1.6	2.00E+02
269	C5H10-D2+O=CH3CO+N-C3H7	1.00E+07	1.6	2.00E+02
270	C5H10-D2+OH=C2H5+C2H5CHO	1.00E+13	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
271	C5H10-D2+OH=C2H5CHO+C2H5	1.00E+13	0	0.00E+00

	DUPLICATE			
272	C5H10-D2+OH=CH3+C4H8O1-A1	1.00E+13	0	0.00E+00
273	C5H10-D2+OH=CH3CHO+N-C3H7	1.00E+13	0	0.00E+00
274	C6H12-D1+H=C2H4+C4H9-R1	5.00E+12	0	0.00E+00
275	C6H12-D1+H=C3H6+N-C3H7	5.00E+12	0	0.00E+00
276	C6H12-D1+O=C5H9O1-A1R1+CH3	1.00E+07	1.6	2.00E+02
277	C6H12-D1+O=CH2CHO+C4H9-R1	1.00E+07	1.6	2.00E+02
278	C6H12-D1+O=HCO+C5H11-R1	1.00E+07	1.6	2.00E+02
279	C6H12-D1+OH=C4H9-R1+CH3CHO	1.00E+13	0	0.00E+00
280	C6H12-D1+OH=C5H10O1-A1+CH3	1.00E+13	0	0.00E+00
281	C6H12-D1+OH=CH2O+C5H11-R1	1.00E+13	0	0.00E+00
282	C6H12-D2+H=C4H8-D1+C2H5	5.00E+12	0	0.00E+00
283	C6H12-D2+H=CH3+C5H10-D1	5.00E+12	0	0.00E+00
284	C6H12-D2+H=N-C3H7+C3H6	5.00E+12	0	0.00E+00
285	C6H12-D2+O=C3H5O1-A1R2+N-C3H7	1.00E+07	1.6	2.00E+02
286	C6H12-D2+O=C4H7O1-A1R1+C2H5	1.00E+07	1.6	2.00E+02
287	C6H12-D2+O=C5H9O1-A1R2+CH3	1.00E+07	1.6	2.00E+02
288	C6H12-D2+O=CH3CO+C4H9-R1	1.00E+07	1.6	2.00E+02
289	C6H12-D2+OH=C4H8O1-A1+C2H5	1.00E+13	0	0.00E+00
290	C6H12-D2+OH=CH3+C5H10O1-A1	1.00E+13	0	0.00E+00
291	C6H12-D2+OH=CH3CHO+C4H9-R1	1.00E+13	0	0.00E+00
292	C6H12-D2+OH=N-C3H7+C2H5CHO	1.00E+13	0	0.00E+00
293	C6H12-D3+H=C2H5+C4H8-D1	5.00E+12	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
294	C6H12-D3+H=C2H5+C4H8-D1	5.00E+12	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
295	C6H12-D3+H=C5H10-D1+CH3	5.00E+12	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
296	C6H12-D3+H=C5H10-D1+CH3	5.00E+12	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
297	C6H12-D3+O=C2H5CO+N-C3H7	1.00E+07	1.6	2.00E+02
	DUPLICATE			
298	C6H12-D3+O=C2H5CO+N-C3H7	1.00E+07	1.6	2.00E+02
	DUPLICATE			
299	C6H12-D3+O=C4H7O1-A1R2+C2H5	1.00E+07	1.6	2.00E+02
	DUPLICATE			
300	C6H12-D3+O=C4H7O1-A1R2+C2H5	1.00E+07	1.6	2.00E+02
	DUPLICATE			
301	C6H12-D3+OH=C2H5+C4H8O1-A1	1.00E+13	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
302	C6H12-D3+OH=C2H5+C4H8O1-A1	1.00E+13	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
303	C6H12-D3+OH=C2H5CHO+N-C3H7	1.00E+13	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
304	C6H12-D3+OH=C2H5CHO+N-C3H7	1.00E+13	0	0.00E+00
	DUPLICATE			
	CLASS09H			
305	C4H8-D1=H+C4H7-D1R4	2.50E+27	-3.8	9.71E+04
306	C5H10-D1=H+C5H9-D1R4	2.50E+27	-3.8	9.71E+04

307	C5H10-D1=H+C5H9-D1R5	2.50E+27	-3.8	9.71E+04
308	C5H10-D2=H+C5H9-D2R5	2.50E+27	-3.8	9.71E+04
309	C6H10-D1D3=>H+C6H9-DDR	2.50E+27	-3.8	9.71E+04
	DUPLICATE			
310	C6H12-D1=H+C6H11-D1R4	2.50E+27	-3.8	9.71E+04
311	C6H12-D1=H+C6H11-D1R5	2.50E+27	-3.8	9.71E+04
312	C6H12-D1=H+C6H11-D1R6	2.50E+27	-3.8	9.71E+04
313	C6H12-D2=H+C6H11-D2R5	2.50E+27	-3.8	9.71E+04
314	C6H12-D2=H+C6H11-D2R6	2.50E+27	-3.8	9.71E+04
315	C6H12-D3=H+C6H11-D3R1	2.50E+27	-3.8	9.71E+04
	CLASS10			
316	C6H13-R1+O2=C6H13O2-P1	2.00E+12	0	0.00E+00
317	C6H13-R2+O2=C6H13O2-P2	2.00E+12	0	0.00E+00
318	C6H13-R3+O2=C6H13O2-P3	2.00E+12	0	0.00E+00
	CLASS11			
319	C6H13-R1+C6H13O2-P1=C6H13O-O1+C6H13O-O1	7.00E+12	0	-9.99E+02
320	C6H13-R1+C6H13O2-P2=C6H13O-O1+C6H13O-O2	7.00E+12	0	-9.99E+02
321	C6H13-R1+C6H13O2-P3=C6H13O-O1+C6H13O-O3	7.00E+12	0	-9.99E+02
322	C6H13-R2+C6H13O2-P1=C6H13O-O2+C6H13O-O1	7.00E+12	0	-9.99E+02
323	C6H13-R2+C6H13O2-P2=C6H13O-O2+C6H13O-O2	7.00E+12	0	-9.99E+02
324	C6H13-R2+C6H13O2-P3=C6H13O-O2+C6H13O-O3	7.00E+12	0	-9.99E+02
325	C6H13-R3+C6H13O2-P1=C6H13O-O3+C6H13O-O1	7.00E+12	0	-9.99E+02
326	C6H13-R3+C6H13O2-P2=C6H13O-O3+C6H13O-O2	7.00E+12	0	-9.99E+02
327	C6H13-R3+C6H13O2-P3=C6H13O-O3+C6H13O-O3	7.00E+12	0	-9.99E+02
	CLASS12			
328	C6H13O2-P1=C6H13O2-HP1R2	5.96E+12	0	2.79E+04
329	C6H13O2-P1=C6H13O2-HP1R3	4.96E+11	0	2.21E+04
330	C6H13O2-P1=C6H13O2-HP1R4	4.12E+10	0	1.93E+04
331	C6H13O2-P1=C6H13O2-HP1R5	3.44E+09	0	2.21E+04
332	C6H13O2-P2=C6H13O2-HP2R1	8.94E+12	0	2.97E+04
333	C6H13O2-P2=C6H13O2-HP2R3	5.96E+12	0	2.79E+04
334	C6H13O2-P2=C6H13O2-HP2R4	4.96E+11	0	2.21E+04
335	C6H13O2-P2=C6H13O2-HP2R5	4.12E+10	0	1.93E+04
336	C6H13O2-P2=C6H13O2-HP2R6	5.16E+09	0	2.39E+04
337	C6H13O2-P3=C6H13O2-HP3R1	7.41E+11	0	2.39E+04
338	C6H13O2-P3=C6H13O2-HP3R2	5.96E+12	0	2.79E+04
339	C6H13O2-P3=C6H13O2-HP3R4	5.96E+12	0	2.79E+04
340	C6H13O2-P3=C6H13O2-HP3R5	4.96E+11	0	2.21E+04
341	C6H13O2-P3=C6H13O2-HP3R6	6.18E+10	0	2.11E+04
	CLASS13			
342	C6H13O2-P1+HO2=C6H14O2-HP1+O2	1.75E+10	0	-3.27E+03
343	C6H13O2-P2+HO2=C6H14O2-HP2+O2	1.75E+10	0	-3.27E+03
344	C6H13O2-P3+HO2=C6H14O2-HP3+O2	1.75E+10	0	-3.27E+03
	CLASS14			
345	C6H13O2-P1+H2O2=C6H14O2-HP1+HO2	2.40E+12	0	9.99E+03
	REV /	2.40E+12	0	9.990E3 /
346	C6H13O2-P2+H2O2=C6H14O2-HP2+HO2	2.40E+12	0	9.99E+03
	REV /	2.40E+12	0	9.990E3 /
347	C6H13O2-P3+H2O2=C6H14O2-HP3+HO2	2.40E+12	0	9.99E+03

	REV /	2.40E+12	0	9.990E3 /
	CLASS16			
348	C6H13O2-P1+C6H13O2-P1=>C6H13O-O1+C6H13O-O1+O2	1.40E+16	-1.6	1.86E+03
349	C6H13O2-P1+C6H13O2-P2=>C6H13O-O1+C6H13O-O2+O2	1.40E+16	-1.6	1.86E+03
350	C6H13O2-P1+C6H13O2-P3=>C6H13O-O1+C6H13O-O3+O2	1.40E+16	-1.6	1.86E+03
351	C6H13O2-P2+C6H13O2-P2=>C6H13O-O2+C6H13O-O2+O2	1.40E+16	-1.6	1.86E+03
352	C6H13O2-P3+C6H13O2-P2=>C6H13O-O3+C6H13O-O2+O2	1.40E+16	-1.6	1.86E+03
353	C6H13O2-P3+C6H13O2-P3=>C6H13O-O3+C6H13O-O3+O2	1.40E+16	-1.6	1.86E+03
	CLASS17			
354	C6H14O2-HP1=C6H13O-O1+OH	1.26E+16	0	4.25E+04
355	C6H14O2-HP2=C6H13O-O2+OH	1.26E+16	0	4.25E+04
356	C6H14O2-HP3=C6H13O-O3+OH	1.26E+16	0	4.25E+04
	CLASS18			
357	C2H5CHO+N-C3H7=C6H13O-O3	1.00E+11	0	1.19E+04
358	C4H8O1-A1+C2H5=C6H13O-O3	1.00E+11	0	1.19E+04
359	C5H10O1-A1+CH3=C6H13O-O2	1.00E+11	0	1.19E+04
360	CH2O+C5H11-R1=C6H13O-O1	1.00E+11	0	1.19E+04
361	CH3CHO+C4H9-R1=C6H13O-O2	1.00E+11	0	1.19E+04
	CLASS19			
362	C6H13O2-HP1R2=C6H12O-E12+OH	3.00E+11	0	2.20E+04
363	C6H13O2-HP1R3=C6H12O-E13+OH	2.50E+10	0	1.52E+04
364	C6H13O2-HP1R4=C6H12O-E14+OH	2.08E+09	0	6.49E+03
365	C6H13O2-HP1R5=C6H12O-E15+OH	1.50E+08	0	1.80E+03
366	C6H13O2-HP2R1=C6H12O-E12+OH	3.00E+11	0	2.20E+04
367	C6H13O2-HP2R3=C6H12O-E23+OH	3.00E+11	0	2.20E+04
368	C6H13O2-HP2R4=C6H12O-E24+OH	2.50E+10	0	1.52E+04
369	C6H13O2-HP2R5=C6H12O-E25+OH	2.08E+09	0	6.49E+03
370	C6H13O2-HP2R6=C6H12O-E15+OH	1.50E+08	0	1.80E+03
371	C6H13O2-HP3R1=C6H12O-E13+OH	2.50E+10	0	1.52E+04
372	C6H13O2-HP3R2=C6H12O-E23+OH	3.00E+11	0	2.20E+04
373	C6H13O2-HP3R4=C6H12O-E34+OH	3.00E+11	0	2.20E+04
374	C6H13O2-HP3R5=C6H12O-E24+OH	2.50E+10	0	1.52E+04
375	C6H13O2-HP3R6=C6H12O-E14+OH	2.08E+09	0	6.49E+03
	CLASS20			
376	C6H12-D1+HO2=C6H13O2-HP1R2	1.00E+11	0	7.61E+03
377	C6H12-D1+HO2=C6H13O2-HP2R1	1.00E+11	0	1.10E+04
378	C6H12-D2+HO2=C6H13O2-HP2R3	1.00E+11	0	1.10E+04
379	C6H12-D2+HO2=C6H13O2-HP3R2	1.00E+11	0	1.10E+04
380	C6H12-D3+HO2=C6H13O2-HP3R4	1.00E+11	0	1.10E+04
	CLASS21			
381	C6H13O2-HP1R3=>C5H10-D1+CH2O+OH	5.00E+13	0	2.55E+04
382	C6H13O2-HP2R4=>C4H8-D1+CH3CHO+OH	5.00E+13	0	2.55E+04
383	C6H13O2-HP3R1=>C2H4+C4H8O1-A1+OH	5.00E+13	0	2.55E+04
384	C6H13O2-HP3R5=>C3H6+C2H5CHO+OH	5.00E+13	0	2.55E+04
	CLASS22			
385	C6H13O2-HP1R2+O2=C6H13O4-HP1P2	2.00E+12	0	0.00E+00
386	C6H13O2-HP1R3+O2=C6H13O4-HP1P3	2.00E+12	0	0.00E+00
387	C6H13O2-HP1R4+O2=C6H13O4-HP1P4	2.00E+12	0	0.00E+00
388	C6H13O2-HP1R5+O2=C6H13O4-HP1P5	2.00E+12	0	0.00E+00

389	C6H13O2-HP2R1+O2=C6H13O4-HP2P1	2.00E+12	0	0.00E+00
390	C6H13O2-HP2R3+O2=C6H13O4-HP2P3	2.00E+12	0	0.00E+00
391	C6H13O2-HP2R4+O2=C6H13O4-HP2P4	2.00E+12	0	0.00E+00
392	C6H13O2-HP2R5+O2=C6H13O4-HP2P5	2.00E+12	0	0.00E+00
393	C6H13O2-HP2R6+O2=C6H13O4-HP2P6	2.00E+12	0	0.00E+00
394	C6H13O2-HP3R1+O2=C6H13O4-HP3P1	2.00E+12	0	0.00E+00
395	C6H13O2-HP3R2+O2=C6H13O4-HP3P2	2.00E+12	0	0.00E+00
396	C6H13O2-HP3R4+O2=C6H13O4-HP3P4	2.00E+12	0	0.00E+00
397	C6H13O2-HP3R5+O2=C6H13O4-HP3P5	2.00E+12	0	0.00E+00
398	C6H13O2-HP3R6+O2=C6H13O4-HP3P6	2.00E+12	0	0.00E+00
	CLASS23			
399	C6H13O4-HP1P2=C6H12O3-A1HP2+OH	2.98E+12	0	2.67E+04
400	C6H13O4-HP1P3=C6H12O3-A1HP3+OH	2.48E+11	0	2.09E+04
401	C6H13O4-HP1P4=C6H12O3-A1HP4+OH	2.06E+10	0	1.81E+04
402	C6H13O4-HP1P5=C6H12O3-A1HP5+OH	1.72E+09	0	2.09E+04
403	C6H13O4-HP2P1=C6H12O3-A2HP1+OH	1.49E+12	0	2.49E+04
404	C6H13O4-HP2P3=C6H12O3-A2HP3+OH	1.49E+12	0	2.49E+04
405	C6H13O4-HP2P4=C6H12O3-A2HP4+OH	1.24E+11	0	1.91E+04
406	C6H13O4-HP2P5=C6H12O3-A2HP5+OH	1.03E+10	0	1.63E+04
407	C6H13O4-HP2P6=C6H12O3-A2HP6+OH	8.60E+08	0	1.91E+04
408	C6H13O4-HP3P1=C6H12O3-A3HP1+OH	1.24E+11	0	1.91E+04
409	C6H13O4-HP3P2=C6H12O3-A3HP2+OH	1.49E+12	0	2.49E+04
410	C6H13O4-HP3P4=C6H12O3-A3HP4+OH	1.49E+12	0	2.49E+04
411	C6H13O4-HP3P5=C6H12O3-A3HP5+OH	1.24E+11	0	1.91E+04
412	C6H13O4-HP3P6=C6H12O3-A3HP6+OH	1.03E+10	0	1.63E+04
	CLASS24			
413	C6H12O3-A1HP2=>C5H10O1-A1+HCO+OH	1.00E+16	0	4.32E+04
414	C6H12O3-A1HP3=>C4H8O1-A1+CH2CHO+OH	1.00E+16	0	4.32E+04
415	C6H12O3-A1HP4=>C2H5CHO+C2H4CHO+OH	1.00E+16	0	4.32E+04
416	C6H12O3-A1HP5=>CH3CHO+C4H7O1-A1R4+OH	1.00E+16	0	4.32E+04
417	C6H12O3-A2HP1=>CH2O+C5H9O1-A1R1+OH	1.00E+16	0	4.32E+04
418	C6H12O3-A2HP3=>C4H8O1-A1+CH3CO+OH	1.00E+16	0	4.32E+04
419	C6H12O3-A2HP4=>C2H5CHO+CH3COCH2+OH	1.00E+16	0	4.32E+04
420	C6H12O3-A2HP5=>CH3CHO+C4H7O1-A2R4+OH	1.00E+16	0	4.32E+04
421	C6H12O3-A2HP6=>CH2O+C5H9O1-A2R5+OH	1.00E+16	0	4.32E+04
422	C6H12O3-A3HP1=>CH2O+C5H9O1-A2R1+OH	1.00E+16	0	4.32E+04
423	C6H12O3-A3HP2=>CH3CHO+C4H7O1-A1R1+OH	1.00E+16	0	4.32E+04
424	C6H12O3-A3HP4=>C2H5CHO+C2H5CO+OH	1.00E+16	0	4.32E+04
425	C6H12O3-A3HP5=>CH3CHO+C4H7O1-A2R1+OH	1.00E+16	0	4.32E+04
426	C6H12O3-A3HP6=>CH2O+C5H9O1-A3R1+OH	1.00E+16	0	4.32E+04
	CLASS25_HCO			
427	C6H12O-E12+HO2=>CH2CO+C4H9-R1+H2O2	1.08E+04	2.6	1.05E+04
428	C6H12O-E12+OH=>CH2CO+C4H9-R1+H2O	8.84E+09	1	-1.48E+02
429	C6H12O-E13+HO2=>C2H4+C4H7O1-A1R1+H2O2	1.08E+04	2.6	1.05E+04
430	C6H12O-E13+HO2=>C5H10-D1+HCO+H2O2	6.00E+04	2.6	1.39E+04
431	C6H12O-E13+OH=>C2H4+C4H7O1-A1R1+H2O	8.84E+09	1	-1.48E+02
432	C6H12O-E13+OH=>C5H10-D1+HCO+H2O	1.90E+08	1.6	-3.59E+01
433	C6H12O-E14+HO2=>C2H4+C4H7O1-A2R1+H2O2	1.08E+04	2.6	1.05E+04
434	C6H12O-E14+HO2=>C4H8-D1+CH2CHO+H2O2	6.00E+04	2.6	1.39E+04

435	C6H12O-E14+OH=>C2H4+C4H7O1-A2R1+H2O	8.84E+09	1	-1.48E+02
436	C6H12O-E14+OH=>C4H8-D1+CH2CHO+H2O	1.90E+08	1.6	-3.59E+01
437	C6H12O-E15+HO2=>C2H4+C4H7O1-A2R4+H2O2	1.08E+04	2.6	1.05E+04
438	C6H12O-E15+HO2=>C3H6+C2H4CHO+H2O2	6.00E+04	2.6	1.39E+04
439	C6H12O-E15+OH=>C2H4+C4H7O1-A2R4+H2O	8.84E+09	1	-1.48E+02
440	C6H12O-E15+OH=>C3H6+C2H4CHO+H2O	1.90E+08	1.6	-3.59E+01
441	C6H12O-E23+HO2=>C3H4O1-D1A1+N-C3H7+H2O2	1.08E+04	2.6	1.05E+04
442	C6H12O-E23+HO2=>C5H8O1-D1A1+CH3+H2O2	1.08E+04	2.6	1.05E+04
443	C6H12O-E23+OH=>C3H4O1-D1A1+N-C3H7+H2O	8.84E+09	1	-1.48E+02
444	C6H12O-E23+OH=>C5H8O1-D1A1+CH3+H2O	8.84E+09	1	-1.48E+02
445	C6H12O-E24+HO2=>C3H6+C2H5CO+H2O2	1.08E+04	2.6	1.05E+04
446	C6H12O-E24+HO2=>C4H8-D1+CH3CO+H2O2	1.08E+04	2.6	1.05E+04
447	C6H12O-E24+OH=>C3H6+C2H5CO+H2O	8.84E+09	1	-1.48E+02
448	C6H12O-E24+OH=>C4H8-D1+CH3CO+H2O	8.84E+09	1	-1.48E+02
449	C6H12O-E25+HO2=>C3H6+CH3COCH2+H2O2	1.08E+04	2.6	1.05E+04
	DUPLICATE			
450	C6H12O-E25+HO2=>C3H6+CH3COCH2+H2O2	1.08E+04	2.6	1.05E+04
	DUPLICATE			
451	C6H12O-E25+OH=>C3H6+CH3COCH2+H2O	8.84E+09	1	-1.48E+02
	DUPLICATE			
452	C6H12O-E25+OH=>C3H6+CH3COCH2+H2O	8.84E+09	1	-1.48E+02
	DUPLICATE			
453	C6H12O-E34+HO2=>C4H6O1-D1A1+C2H5+H2O2	1.08E+04	2.6	1.05E+04
	DUPLICATE			
454	C6H12O-E34+HO2=>C4H6O1-D1A1+C2H5+H2O2	1.08E+04	2.6	1.05E+04
	DUPLICATE			
455	C6H12O-E34+OH=>C4H6O1-D1A1+C2H5+H2O	8.84E+09	1	-1.48E+02
	DUPLICATE			
456	C6H12O-E34+OH=>C4H6O1-D1A1+C2H5+H2O	8.84E+09	1	-1.48E+02
	DUPLICATE			
	CLASS26			
457	C4H8O1-A1=C2H5+CH2CHO	1.55E+40	-7	9.32E+04
458	C4H8O1-A1=C4H7O1-A1R1+H	2.95E+32	-4.9	9.92E+04
459	C4H8O1-A1=C4H7O1-A1R2+H	1.07E+31	-4.6	1.02E+05
460	C4H8O1-A1=CH3+C2H4CHO	3.08E+39	-6.6	9.88E+04
461	C4H8O1-A1=N-C3H7+HCO	7.16E+39	-6.9	9.54E+04
462	C5H10O1-A1=C2H5+C2H4CHO	3.08E+39	-6.6	9.88E+04
463	C5H10O1-A1=C4H9-R1+HCO	7.16E+39	-6.9	9.54E+04
464	C5H10O1-A1=C5H9O1-A1R1+H	2.95E+32	-4.9	9.92E+04
465	C5H10O1-A1=C5H9O1-A1R2+H	1.07E+31	-4.6	1.02E+05
466	C5H10O1-A1=CH3+C4H7O1-A1R4	4.93E+37	-6.1	1.00E+05
467	C5H10O1-A1=N-C3H7+CH2CHO	1.55E+40	-7	9.32E+04
	CLASS27			
468	C4H7O1-A1R1=C2H5+CH2CO	2.86E+09	1	4.25E+04
469	C4H7O1-A1R1=N-C3H7+CO	5.78E+14	0	1.68E+04
470	C4H7O1-A1R2=CH3+C2H3CHO	2.63E+18	-1.1	3.16E+04
471	C4H7O1-A1R4=C2H4+CH2CHO	2.67E+14	-0.2	2.60E+04
472	C5H9O1-A1R1=C4H9-R1+CO	5.78E+14	0	1.68E+04
473	C5H9O1-A1R1=N-C3H7+CH2CO	2.86E+09	1	4.25E+04

474	C5H9O1-A1R2=C2H5+C2H3CHO	2.63E+18	-1.1	3.16E+04
	CLASS28			
475	C4H7O1-A2R1=CH2CO+C2H5	2.00E+13	0	3.10E+04
	REV /	2.50E+11	0	7.801E3 /
476	C4H7O1-A2R4=CH3CO+C2H4	5.00E+17	-1.5	2.60E+04
	REV /	2.00E+11	0	7.349E3 /
477	C5H9O1-A2R1=CH2CO+N-C3H7	2.00E+13	0	3.10E+04
	REV /	2.50E+11	0	7.801E3 /
478	C5H9O1-A2R5=CH3COCH2+C2H4	5.00E+17	-1.5	2.60E+04
	REV /	2.00E+11	0	7.349E3 /
479	C5H9O1-A3R1=C2H5CO+C2H4	5.00E+17	-1.5	2.60E+04
	REV /	2.00E+11	0	7.349E3 /
	CLASS29			
480	C3H4O1-D1A1+H=C2H5+CO	4.40E+12	0	1.46E+03
481	C3H4O1-D1A1+H=C3H5O1-A1R2	5.00E+12	0	1.20E+03
482	C3H4O1-D1A1+O=C2H4+CO2	3.20E+12	0	-4.37E+02
483	C3H4O1-D1A1+OH=C2H5+CO2	3.73E+12	0	-1.01E+03
484	C4H6O1-D1A1+H=C4H7O1-A1R2	5.00E+12	0	1.20E+03
485	C4H6O1-D1A1+H=N-C3H7+CO	4.40E+12	0	1.46E+03
486	C4H6O1-D1A1+O=C3H6+CO2	3.20E+12	0	-4.37E+02
487	C4H6O1-D1A1+OH=N-C3H7+CO2	3.73E+12	0	-1.01E+03
488	C5H8O1-D1A1+H=C4H9-R1+CO	4.40E+12	0	1.46E+03
489	C5H8O1-D1A1+H=C5H9O1-A1R2	5.00E+12	0	1.20E+03
490	C5H8O1-D1A1+O=C4H8-D1+CO2	3.20E+12	0	-4.37E+02
491	C5H8O1-D1A1+OH=C4H9-R1+CO2	3.73E+12	0	-1.01E+03
	RANZI_CLASS08			
492	RS-C4H7-D1R3=>C4H6-1-3+H	1.50E+02	2	22500
	DUPLICATE			
493	C4H7-D1R4=C2H4+C2H3	1.00E+14	0	3.00E+04
494	C4H7-D1R4=C4H6-1-3+H	2.00E+02	2	9.50E+03
495	RS-C5H9-D1R3=C4H6-1-3+CH3	5.00E+12	0	3.75E+04
	REV /	1.04E+05	1.78	3416.42 /
	DUPLICATE			
496	RS-C5H9-D1R3=>C5H8-D1D3+H	1.00E+02	2	1.92E+04
	DUPLICATE			
497	C5H9-D1R4=C3H6+C2H3	1.00E+14	0	3.10E+04
	DUPLICATE			
498	C5H9-D1R4=C5H8-D1D3+H	2.00E+02	2	1.05E+04
499	C5H9-D1R4=C5H8-D1D4+H	3.00E+02	2	1.45E+04
500	C5H9-D1R5=C2H4+A-C3H5	3.16E+13	0	2.50E+04
501	C5H9-D1R5=C5H8-D1D4+H	2.00E+02	2	1.12E+04
502	C5H9-D2R4=C5H8-D1D3+H	3.00E+02	2	2.25E+04
503	C5H9-D2R5=C2H4+C3H5-1	1.00E+14	0	3.00E+04
504	C5H9-D2R5=C5H8-D1D3+H	2.00E+02	2	9.50E+03
505	RS-C6H11-D1R3=C4H6-1-3+C2H5	5.00E+12	0	3.50E+04
	REV /	2.60E+03	2.16	2590.07 /
	DUPLICATE			
506	RS-C6H11-D1R3=>C6H10-D1D3+H	1.00E+02	2	1.92E+04
	DUPLICATE			

507	C6H11-D1R4=C4H8-D1+C2H3	1.00E+14	0	3.10E+04
508	C6H11-D1R4=C5H8-D1D4+CH3	1.00E+14	0	3.35E+04
509	C6H11-D1R4=C6H10-D1D3+H	2.00E+02	2	1.05E+04
510	C6H11-D1R4=C6H10-D1D4+H	2.00E+02	2	1.22E+04
511	C6H11-D1R5=C3H6+A-C3H5	3.16E+13	0	2.60E+04
512	C6H11-D1R5=C6H10-D1D4+H	2.00E+02	2	1.22E+04
513	C6H11-D1R5=C6H10-D1D5+H	3.00E+02	2	1.45E+04
514	C6H11-D1R6=C2H4+C4H7-D1R4	1.00E+14	0	3.00E+04
515	C6H11-D1R6=C6H10-D1D5+H	2.00E+02	2	1.12E+04
516	RS-C6H11-D2R4=C5H8-D1D3+CH3	5.00E+12	0	3.50E+04
	REV /	2.00E+05	1.48	3919.85 /
	DUPLICATE			
517	RS-C6H11-D2R4=>C6H10-D2D4+H	1.00E+02	2	1.92E+04
	REV /	7.81E+00	2.24	-22878.60 /
	DUPLICATE			
518	C6H11-D2R5=C3H6+C3H5-1	1.00E+14	0	3.10E+04
519	C6H11-D2R5=C6H10-D1D4+H	3.00E+02	2	1.45E+04
520	C6H11-D2R5=C6H10-D2D4+H	2.00E+02	2	1.05E+04
521	C6H11-D2R6=C2H4+RS-C4H7-D1R3	3.16E+13	0	2.50E+04
	REV /	5.12E+07	1.42	15341.02 /
	DUPLICATE			
522	C6H11-D2R6=C6H10-D1D4+H	2.00E+02	2	1.12E+04
523	C6H11-D3R1=C6H10-D1D3+H	2.00E+02	2	9.50E+03
524	RS-C6H11-D2R4=>C6H10-D1D3+H	1.50E+02	2	2.25E+04
	REV /	2.62E+01	1.94	-22450.14 /
	DUPLICATE			
525	C6H9-DDR=>C2H4+C4H5-1-3	1.67E+13	0	3.00E+04
	DUPLICATE			
	RANZI_CLASS09			
526	C4H8-D1=CH3+A-C3H5	1.00E+16	0	7.31E+04
527	C4H8-D1=>H+RS-C4H7-D1R3	2.00E+15	0	8.21E+04
	DUPLICATE			
528	C4H8-D2=CH3+C3H5-1	1.00E+28	-3.8	9.01E+04
529	C4H8-D2=>H+RS-C4H7-D1R3	2.00E+15	0	8.41E+04
	DUPLICATE			
530	C5H10-D1=A-C3H5+C2H5	1.00E+16	0	7.11E+04
531	C5H10-D1=CH3+C4H7-D1R4	5.01E+16	0	8.46E+04
532	C5H10-D1=>H+RS-C5H9-D1R3	2.00E+15	0	8.21E+04
	DUPLICATE			
533	C5H10-D2=>CH3+RS-C4H7-D1R3	1.00E+16	0	7.31E+04
	DUPLICATE			
534	C5H10-D2=>H+RS-C5H9-D1R3	2.00E+15	0	8.41E+04
	DUPLICATE			
535	C5H10-D2=H+C5H9-D2R4	2.00E+15	0	8.21E+04
536	C5H8-D1D3=H+C5H7-D1D3R5	2.00E+15	0	8.41E+04
537	C5H8-D1D4=A-C3H5+C2H3	1.00E+16	0	7.11E+04
538	C5H8-D1D4=H+L-C5H7	2.00E+15	0	8.21E+04
539	C6H10-D1D3=CH3+C5H7-D1D3R5	1.00E+16	0	7.31E+04
540	C6H10-D1D3=>H+C6H9-DDR	2.00E+15	0	8.21E+04

	DUPLICATE			
541	C6H10-D1D4=>RS-C4H7-D1R3+C2H3	1.00E+16	0	7.11E+04
	DUPLICATE			
542	C6H10-D1D4=>H+C6H9-DDR	2.00E+15	0	8.21E+04
	DUPLICATE			
543	C6H10-D1D4=>H+C6H9-DDR	2.00E+15	0	8.41E+04
	DUPLICATE			
544	C6H10-D1D5=A-C3H5+A-C3H5	1.00E+16	0	7.11E+04
545	C6H10-D1D5=>H+C6H9-DDR	2.00E+15	0	8.21E+04
	DUPLICATE			
546	C6H10-D2D4=H+C6H9-DDR	2.00E+15	0	8.41E+04
	REV /	1.87E+14	-0.37	4825.44 /
	DUPLICATE			
547	C6H12-D1=C4H7-D1R4+C2H5	5.01E+16	0	8.21E+04
548	C6H12-D1=CH3+C5H9-D1R5	5.01E+16	0	8.46E+04
549	C6H12-D1=>H+RS-C6H11-D1R3	2.00E+15	0	8.21E+04
	DUPLICATE			
550	C6H12-D1=N-C3H7+A-C3H5	1.00E+16	0	7.11E+04
551	C6H12-D2=>RS-C4H7-D1R3+C2H5	1.00E+16	0	7.11E+04
	DUPLICATE			
552	C6H12-D2=CH3+C5H9-D2R5	5.01E+16	0	0 8.456E4
553	C6H12-D2=>H+RS-C6H11-D1R3	2.00E+15	0	0 8.406E4
	DUPLICATE			
554	C6H12-D2=>H+RS-C6H11-D2R4	2.00E+15	0	0 8.206E4
	REV /	1.43E+14	0.11	-3334.88 /
	DUPLICATE			
555	C6H12-D3=>CH3+RS-C5H9-D1R3	1.00E+16	0	0 7.305E4
	DUPLICATE			
556	C6H12-D3=>H+RS-C6H11-D2R4	2.00E+15	0	0 8.206E4
	REV /	4.13E+13	0.2	-3293.04 /
	DUPLICATE			
	END			

(Units are cm³, s, Kcal/mole)



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΧΗΜΙΚΗΣ
ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΚΑΥΣΗΣ C1-C7 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΚΑΙ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΖΗΣΗΣ ΜΑΛΛΙΩΤΑΚΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ
Μ. Φούντη
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2018

Σύνοψη

Οι εκπομπές ρύπων από διεργασίες καύσης έχουν μεγάλη επίπτωση στην ποιότητα του αέρα, το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Ειδικά σε αστικά κέντρα, εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης αυτοκινήτων που λειτουργούν με κινητήρες εσωτερικής καύσης, το πρόβλημα είναι ακόμα μεγαλύτερο. Παρά την πρόοδο στην ανάπτυξη εναλλακτικών τρόπων μεταφοράς, π.χ. του ηλεκτρικού κινητήρα πρόωσης, είναι βέβαιο πως η κίνηση των ανθρώπων θα παραμείνει στο εγγύς μέλλον εξαρτημένη από τα υψηλής ενεργειακής πυκνότητας υγρά καύσιμα. Σε αυτό το πλαίσιο η έρευνα πάνω στους κινητήρες εσωτερικής καύσης, των αντίστοιχων καυσίμων, πιθανών εναλλακτικών, καθώς και της χημείας που περιγράφει την καύση τους παραμένει μονόδρομος στη προσπάθεια να επιτευχθεί βελτίωση της αποτελεσματικότητας και μείωση των εκπομπών.

Η παρούσα διατριβή ασχολείται με την ανάπτυξη και βελτίωση μοντέλων χημικής κινητικής που περιγράφουν τη διαδικασία οξειδωσης των καυσίμων, σχετικών με τη λειτουργία του κινητήρα, χρησιμοποιώντας υπολογιστικά και πειραματικά εργαλεία. Η μελέτη επικεντρώνεται σε α) οξυγονούχους υδρογονανθρακές - πιθανά βιο-καύσιμα, β) σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα της καύσης που μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό των ελεγχόμενων ρύπων και γ) μεγαλύτερους παραφινικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες που θεωρούνται υποκατάστατα των καυσίμων. Ειδικότερα μελετάται η χημική κινητική του οξικού οξέος, της αιθανόλης και της ακεταλδεΐδης αξιοποιώντας πειραματικά δεδομένα από υπερστοιχειομετρικές φλόγες προανάμιξης αιθυλενίου.

Η μελέτη είναι η πρώτη που διερευνά τη συμπεριφορά των οξυγονούχων καυσίμων C_2 από διαφορετικές οικογένειες χημικών ειδών σε παρόμοιες συνθήκες φλογών προανάμιξης. Έμφαση δίνεται στον ρόλο των $>C_2$ ειδών στη συμπεριφορά και απόδοση του συνολικού μηχανισμού. Με παρόμοιο τρόπο εξετάζεται το κομμάτι του μηχανισμού που περιγράφει την κατανάλωση και το σχηματισμό του βενζολίου. Γίνεται χρήση ενός αλγορίθμου για την αυτοματοποιημένη δημιουργία μοντέλων χημικής κινητικής, με σκοπό την ανάπτυξη δύο μοντέλων για την καύση εξανίου. Τα αναπτυχθέντα μοντέλα επαληθεύονται έναντι πειραματικών δεδομένων συγκέντρωσης χημικών ειδών, ταχύτητας φλόγας και χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης. Αξιολογείται η επίδραση της χημείας των μικρότερων χημικών ειδών στην ανάπτυξη και την απόδοση του μηχανισμού. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις νέων πειραματικών

δεδομένων πρωτογενών καυσίμων αναφοράς (TRF-Toluene Reference Fuels), δηλαδή: Μίγματα επτανίου και τολουολίου που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα όσον αφορά την πίεση, θερμοκρασία, τον λόγο αέρα καυσίμου και τον λόγο μεταξύ των δύο καυσίμων. Οι μετρήσεις αξιοποιήθηκαν για την επαλήθευση ενός μηχανισμού για TRF, ενώ πραγματοποιήθηκε ανάλυση του μηχανισμού δείχνοντας την επίδραση της χημείας του τολουολίου στην χημεία του επτανίου.

Αναδεικνύεται η σημασία της χημείας των χαμηλότερων χημικών ειδών στην ανάπτυξη μοντέλων για πραγματικά καύσιμα, ενώ παράλληλα παρέχονται δύο μηχανισμοί και αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα ως στόχοι επαλήθευσης.

Πρόλογος

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του ερευνητικού προγράμματος ECCO-MATE (Experimental and Computational Tools for Combustion Optimization in Marine and Automotive Engines). Στόχος του πρότζεκτ ήταν η έρευνα με σκοπό τη βελτίωση της λειτουργίας και τη μείωση των εκπομπών από τη λειτουργία ναυτικών και κινητήρων αυτοκινήτων. Στο πρότζεκτ συμμετείχαν ερευνητικές ομάδες από πανεπιστήμια και φορείς της βιομηχανίας, επιμερίζοντας την εργασία σε διάφορους τομείς.

Η παρούσα διατριβή ασχολήθηκε με τη χημική κινητική υδρογονανθράκων που σχετίζονται με τέτοιες εφαρμογές, είτε ως υποκατάστατα καυσίμα, είτε ως πρόσθετα ή ενδιάμεσα.

Η έρευνα πραγματοποιήθηκε σε χρονικό διάστημα 3,5 ετών, ενώ τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται έχουν παραχθεί σε τρεις διαφορετικές τοποθεσίες.

Η πλειονότητα των εργασιών πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο ετερογενών μειγμάτων και συστημάτων καύσης υπό την εποπτεία της καθηγήτριας Δρ. Μαρίας Φούντη. Στις δραστηριότητες αυτές περιλαμβάνεται η μελέτη C_2 οξυγονούχων υδρογονανθράκων που περιγράφονται στο κεφάλαιο 3 και την έρευνα των χημικών αντιδράσεων που περιγράφουν τη δημιουργία και την κατανάλωση βενζολίου (C_6H_6) που περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.

Το κεφάλαιο 6 περιγράφει την πειραματική διερεύνηση του χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης μιγμάτων τολουόλιου επτανίου σε High Pressure Shock Tube (HPST) και Rapid Compression Machine (RCM). Η εν λόγω έρευνα διήρκησε 4 μήνες και έλαβε χώρα στο εργαστήριο του Combustion Group του τμήματος χημείας στο National University of Ireland στο Galway της Ιρλανδίας (NUIG), υπό την εποπτεία του καθηγητή Dr. Henry Curran. Η βοήθεια του υποψήφιου διδάκτορα και συνεργάτη Colin Banyon, ήταν σημαντική για την ολοκλήρωση της μελέτης.

Η ανάπτυξη του μοντέλου εξαίνιου που περιγράφεται στο κεφάλαιο 6 έχει υλοποιηθεί σε βάθος τεσσάρων μηνών στα γραφεία της εταιρίας Loge AB στην έδρα της στο Cottbus της Γερμανίας. Στο πλαίσιο της μελέτης ο αλγόριθμος αυτοματοποιημένης ανάπτυξης μηχανισμών χημικής κινητικής μηχανισμός που αναπτύχθηκε από το συνάδελφο Martin Hilbig και τον Δρ. Lars Seidel χρησιμοποιήθηκε υπό την εποπτεία και καθοδήγηση του καθηγητή Dr. Fabian Mauss.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1. Περιβάλλον και μετακίνηση – Σκοπός της διατριβής	177
1.1 Επίδραση της ανθρώπινης δραστηριότητας στο περιβάλλον - ο ρόλος των μεταφορών	177
1.2 Επανασχεδιασμός κινητήρων εσωτερικής καύσης και συμπεριφορά καυσίμων.....	181
1.3 Έρευνα της καύσης και ο ρόλος της χημικής κινητικής	184
1.4 Σκοπός της διατριβής.....	186
Κεφάλαιο 2. Μοντέλα χημικής κινητικής – Ανάπτυξη και επαλήθευση	189
2.1 Σύνοψη	189
2.2 Ρυθμός αντίδρασης	189
2.3 Ανάπτυξη ενός μοντέλου χημικής κινητικής	192
2.4 Περιγραφή του μοντέλου που βελτιώθηκε και επικυρώθηκε στην τρέχουσα εργασία	197
2.5 Πειραματικές συσκευές - Αξιοποίηση και απόκτηση πειραματικών δεδομένων για επικύρωση.....	199
2.6 Υπολογιστικά εργαλεία - Διαθέσιμοι αλγόριθμοι για υπολογισμούς	200
Κεφάλαιο 3. Μοντελοποίηση C ₂ οξυγονούχων χημικών ειδών ως πρόσθετα σε φλόγες αιθυλενίου	203
3.1 Σύνοψη	203
3.2 Πλαίσιο	204
3.3 Πειραματική εγκατάσταση.....	205
3.4 Αριθμητική προσέγγιση - Τροποποιήσεις στο μηχανισμό.....	207
3.5 Αξιολόγηση μηχανισμού	209
3.5.1 Πρωτογενείς χημικές οδοί που σχετίζονται με την κατανάλωση του καυσίμου	209
3.5.2 Βασικά ενδιάμεσα είδη χημείας	214
3.5.3 Δευτερεύοντες χημικοί δρόμοι.....	218
3.5.4 Μηχανισμοί σχηματισμού βενζολίου	221
3.5.5 Υπολογισμοί με μηχανισμό από τη βιβλιογραφία	222
3.6 Σημαντικές διαπιστώσεις	224
Κεφάλαιο 4. Συγκριτική μελέτη οξειδωσης βενζολίου σε φλόγες προανάμιξης	225
4.1 Σύνοψη	225
4.2 Πλαίσιο	225
4.3 Χημεία βενζολίου - Σύγκριση με πειραματικά.....	226
4.3.1 Χημεία φαινυλίου, φαινόλης και φαινόξυ.....	231
4.3.2 Επίδραση της αραίωσης μίγματος.....	233
4.4 Σημαντικά ευρήματα.....	235
Κεφάλαιο 5. Ανάπτυξη μηχανισμών εξανίου με χρήση αλγορίθμου αυτοματοποιημένης ανάπτυξης	237
5.1 Σύνοψη	237
5.2 Πλαίσιο και ιστορικό αλγορίθμων αυτοματοποιημένης ανάπτυξης.....	237
5.3 Διαδικασία δημιουργίας	238
5.3.1 Εισαγωγή μορίων στον αλγόριθμο	238
5.3.2 Οικογένειες αντιδράσεων	238
5.4 Περιγραφή εναλλακτικού μηχανισμού βάσης.....	240
5.5 Διάφορες μεταξύ των αναπτυγμένων μοντέλων.....	240
5.6 Απόδοση του μηχανισμού έναντι πειραματικών δεδομένων	242
5.6.1 Σύγκριση	243
5.7 Ανάλυσή ευαισθησίας.....	248
5.8 Ροική ανάλυση	249

5.9	Σημαντικά ευρήματα.....	251
Κεφάλαιο 6. ... Πειραματικές μετρήσεις χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης μιγμάτων τολουολίου και επτανίου		253
6.1	Σύνοψη	253
6.2	Πλαίσιο	253
6.3	Πειραματικές εγκαταστάσεις	255
6.3.1	High Pressure Shock Tube	255
6.3.2	Rapid Compression Machine	258
6.3.3	Πειραματικές δυσκολίες	259
6.4	Μηχανισμός χημικής κινητικής	263
6.4.1	Περιγραφή.....	263
6.4.2	Ανάλυση ευαισθησίας.....	266
6.5	Σύγκριση μεταξύ του ενημερωμένου και του προηγούμενου μοντέλου	269
6.6	Σημαντικότερες παρατηρήσεις - Ανάλυση των ευρημάτων	270
Κεφάλαιο 7. Καταληκτικές παρατηρήσεις		273
7.1	Γενική σύνοψη.....	273
7.1.1	Ανάπτυξη μηχανισμού	275
7.1.2	Ανάπτυξη αυτοματοποιημένου μηχανισμού.....	276
7.1.3	Μέτρηση δεδομένων χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης.....	277
7.2	Προτάσεις μελλοντικής έρευνας.....	278

Λίστα εικόνων

Εικόνα 1.1 Άμεσες εκπομπές αερίων φαινομένου θερμοκηπίου στον τομέα των μεταφορών	178
Εικόνα 1.2 Η τελική ενεργειακή κατανάλωση καυσίμων από τους διάφορους υπο-τομείς των μεταφορών το 2009	179
Εικόνα 1.3. Προσεγγιστικά εύρη συγκέντρωσης σε παραφίνες, αρωματικά, ολεφίνες κλπ. σε εμπορική βενζίνη και πετρέλαιο στις ΗΠΑ	182
Εικόνα 1.4 Ενδεικτικοί τύποι χημικών τάξεων	182
Εικόνα 2.1 Γραφική απεικόνιση της διαδικασίας ανάπτυξης μηχανισμού	193
Εικόνα 2.2 Μεγέθη μοντέλων: Ο αριθμός των αντιδράσεων συναρτήσε των ειδών	194
Εικόνα 2.3 Απλοποιημένη σχηματική απόδοση ενός μηχανισμού για την οξειδωση αλκανίων	195
Εικόνα 3.1 Πειραματική εγκατάσταση επιπέδου καυστήρα χαμηλής πίεσης	206
Εικόνα 3.2 Θερμοκρασιακά προφίλ για όλες τις φλόγες που εξετάστηκαν	206
Εικόνα 3.3 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για τη φλόγα C ₂ H ₄ της Dias et al. (2011)	210
Εικόνα 3.4 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα, και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για σημαντικά είδη στις φλόγες A-D	210
Εικόνα 3.5 Σημαντικά μονοπάτια κατανάλωσης καυσίμων στις φλόγες A (ethanol) B (acetaldehyde) και C (acetic acid). Το κάθε χρώμα αντιστοιχεί στην ατίστοιχη φλόγα	213
Εικόνα 3.6 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) H ₂ και H ₂ O	214
Εικόνα 3.7 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) C ₂ H ₆ and CH ₃ CHO	215
Εικόνα 3.8 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) CH ₄	215
Εικόνα 3.9 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈	217
Εικόνα 3.10 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για α-C ₃ H ₄ , p-C ₃ H ₄	218
Εικόνα 3.11 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για C ₄ H ₂ , C ₄ H ₄	219
Εικόνα 3.12 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για C ₄ H ₆	220
Εικόνα 3.13 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για C ₅ H ₆	221
Εικόνα 3.14 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) βενζολίου	223
Εικόνα 3.15 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για C ₇ H ₈	224
Εικόνα 4.1 Σημαντικά χημικά μονοπάτια για τις φλόγες E (μαύροι αριθμοί) και H (αριθμοί σε παρένθεση)	227
Εικόνα 4.2 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) CO	228
Εικόνα 4.3 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) C ₂ H ₂	228
Εικόνα 4.4 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) CH ₃	228

Εικόνα 4.5 Ροική ανάλυση ακετυλένιου (C_2H_2).....	229
Εικόνα 4.6 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) ναφθαλένιου για διαφορετικούς ρυθμούς αντίδρασης για την (R1) στη φλόγα G	230
Εικόνα 4.7 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) ναφθαλένιου.....	231
Εικόνα 4.8 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) C_6H_5OH και C_5H_6 στις φλόγες F (a), L (b), D(c). Οι γκρι γραμμές αντιστοιχούν στο μηχανισμό με τις αλλαγές	232
Εικόνα 4.9 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) C_6H_6	233
Εικόνα 4.10 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) C_3H_4	234
Εικόνα 4.11 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) C_6H_6 species data.....	235
Εικόνα 4.12 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) CO_2	235
Εικόνα 5.1 Απόδοση του μηχανισμού έναντι πειραματικών δεδομένων χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης	244
Εικόνα 5.2 Απόδοση του μηχανισμού έναντι πειραματικών δεδομένων ταχυτήτων φλόγας σε $P=1atm$, $T=298K$	245
Εικόνα 5.3 Απόδοση του μηχανισμού έναντι πειραματικών δεδομένων ταχυτήτων φλόγας σε $T=353K$ για διάφορες πιέσεις.....	245
Εικόνα 5.4 Απόδοση του μηχανισμού έναντι πειραματικών δεδομένων ταχυτήτων φλόγας σε $P=0.5bar$, $T=298K$	246
Εικόνα 5.5 Απόδοση του μηχανισμού έναντι πειραματικών μετρήσεων συγκέντρωσης χημικών ειδών από αντιδραστήρα συνεχούς ανάμειξης για πλούσια και φτωχά μίγματα	247
Εικόνα 5.6 Ανάλυση ευαισθησίας για χρόνους καθυστέρησης ανάφλεξης σε $P=15bar$, $T=800K$, $\Phi=1.0$	249
Εικόνα 5.7 Ροική ανάλυση χρησιμοποιώντας και τους δυο μηχανισμούς που προέκυψαν από τη χρήση του αλγορίθμου.	251
Εικόνα 6.1 Εικόνα του High Pressure Shock Tube (HPST) στο National University of Galway Ireland.....	256
Εικόνα 6.2 Σχήμα της εγκατάστασης του High Pressure Shock Tube	257
Εικόνα 6.3 Ορισμός χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης -Ignition Delay Time (Real pressure trace)	257
Εικόνα 6.4 Καμπύλη πίεσης ατμών βάσει της εξίσωσης Antoine Poisson	258
Εικόνα 6.5 Απεικόνιση του Rapid Compression Machine (RCM) στο National University of Galway in Ireland.....	259
Εικόνα 6.6 Σκαριφήμα του θαλάμου καύσης του RCM	261
Εικόνα 6.7 Μετρήσεις απορρόφησης στο RCM.....	262
Εικόνα 6.8 Χρόνος καθυστέρησης ανάφλεξης με αύξηση του χρόνου αφαίρεσης καυσαερίων	262
Εικόνα 6.9 Χρόνος καθυστέρησης ανάφλεξης με αύξηση του χρόνου αφαίρεσης καυσαερίων	262
Εικόνα 6.10 Ροική ανάλυση επτανίου	264
Εικόνα 6.11 Ροική ανάλυση τολουολίου	266

Εικόνα6.12 Ανάλυση ευαισθησίας για τους χρόνους καθυστέρησης ανάφλεξης σε διαφορετικές αναλογίες ανάμιξης τολουολίου / επτανίου και θερμοκρασίες. (a-c): αναλογία ανάμιξης 50/50. (d-f) 75/25. (g) 90:10 272

Λίστα πινάκων

Πίνακας 2.1 Λίστα διαθέσιμων αλγορίθμων αυτοματοποιημένης παραγωγής μηχανισμών ...	195
Πίνακας 2.2: Λίστα πειραματικών εγκαταστάσεων και αντίστοιχων μεγεθών που αξιοποιούνται στην παρούσα εργασία	199
Πίνακας 3.1 Συνθήκες φλογών υπό διερεύνηση	207
Πίνακας 3.2 Μηχανισμός οξικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε, όπως αναπτύχθηκε από Leplat and Vandooren (2012)	208
Πίνακας 4.1 Συνθήκες φλογών βενζολίου	226
Πίνακας 4.2 Αντιδράσεις με τρίτο οργανισμό	234
Πίνακας 5.1 Αντιδράσεις για την χημεία υψηλής θερμοκρασίας	239
Πίνακας 5.3 Βιβλιογραφικά πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιούνται για την επικύρωση των μηχανισμών.....	243
Πίνακας 6.1 Μίγματα που μετρήθηκαν	255
Πίνακας 7.1 Διερευνήσεις που πραγματοποιήθηκαν και έχουν ως αντικείμενο μελέτης την ανάπτυξη μηχανισμού	274

Κεφάλαιο 1. Μετακινήσεις και περιβάλλον – Σκοπός της διατριβής

1.1 Επίδραση της ανθρώπινης δραστηριότητας στο περιβάλλον - ο ρόλος των μεταφορών

Η αύξηση της ζήτησης της ενέργειας

Έπειτα από την βιομηχανική επανάσταση, οι συνεχείς τεχνολογικές καινοτομίες επέτρεψαν την οικονομική ανάπτυξη συνεπώς και την αύξηση των προτύπων διαβίωσης, ενώ δημιούργησαν και νέες συνήθειες, ανέσεις και ανάγκες. Προκειμένου να εκπληρωθούν αυτές οι ανάγκες, η ζήτηση της ενέργειας αυξάνεται συνεχώς. Για να τεθεί η κατανάλωση ενέργειας στο πρίσμα, σε σύγκριση με την προβιομηχανική εποχή η παροχή πρωτογενούς ενέργειας αυξήθηκε περισσότερο από 11 φορές (Krausmann et al. 2009), ενώ μελλοντικά σενάρια για την περίοδο 2012-2040 προβλέπουν αθροιστική αύξηση ζήτησης ενέργειας κατά 37% (IEA, 2014).

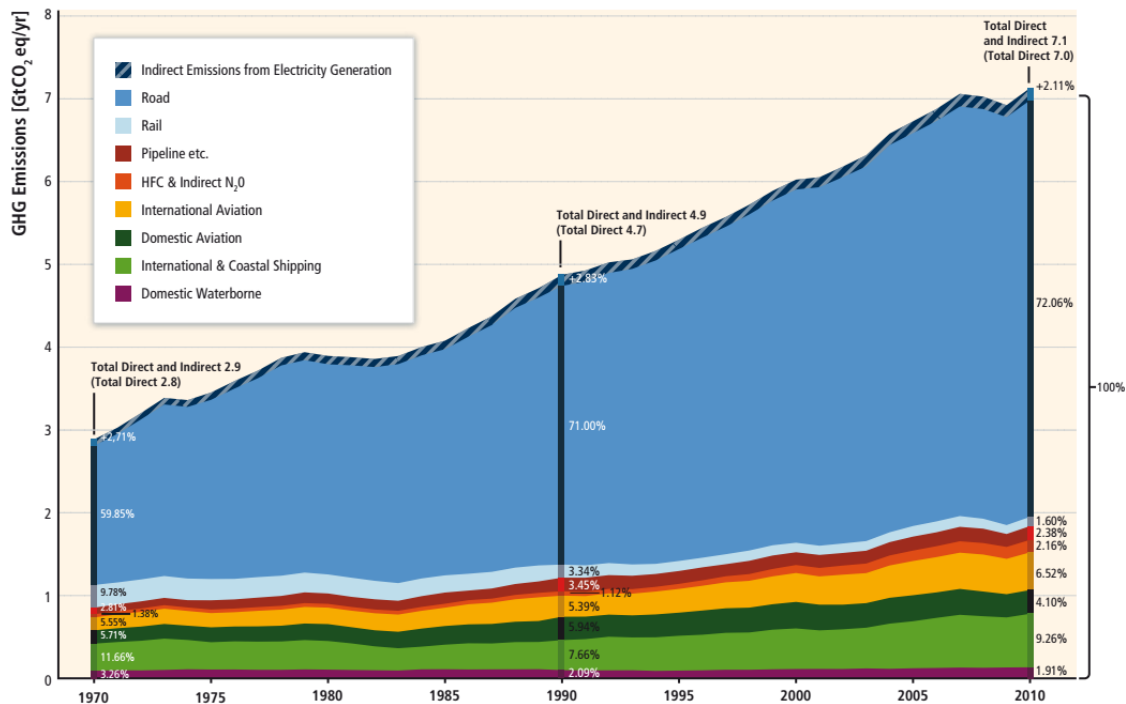
Η κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας σε παγκόσμια κλίμακα βασίζεται σε μεγάλο βαθμό (πάνω από 81%) σε ορυκτές πηγές. Αυτό έχει δύο αρνητικές συνέπειες επί του παρόντος στο πλαίσιο των πολιτικών και περιβαλλοντικών διατάξεων α) ενεργειακή ανασφάλεια, που προκύπτει από τον ανταγωνισμό για τους γεωγραφικά ανομοιόμορφα κατανεμημένους φυσικούς πόρους, και β) την δημιουργία αερίων του θερμοκηπίου (GHG) τα οποία αναφέρονται στα αέρια συστατικά της ατμόσφαιρας με την ιδιότητα να εγκλωβίζουν τη θερμότητα, έχοντας συνεπώς ένα δυναμικό αύξησης της πλανητικής θερμοκρασίας (GWP). Ο σχηματισμός ανθρωπογενών αερίων που σχετίζονται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι σε μεγάλο βαθμό αποτέλεσμα της καύσης ορυκτών καυσίμων. Δεδομένης της οικονομικής εξέλιξης των τελευταίων 200 ετών η ενεργειακή ζήτηση, η συγκέντρωση αερίων που σχετίζονται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η αύξηση της θερμοκρασίας συνδέονται σε μεγάλο βαθμό.

Μέχρι το τέλος του 2010 η συγκέντρωση αερίων αυξήθηκε κατά 40% σε σύγκριση με τα προβιομηχανικά επίπεδα (IPCC 2007). Η μέση παγκόσμια θερμοκρασία επιφάνειας της γης αυξήθηκε κατά 0,85°C από το 1880 έως το 2012 (IPCC το 2013). Η ανθρώπινη παρέμβαση με τον κύκλο του άνθρακα προκάλεσε τεχνητές κλιματικές μεταβολές (IPCC, 2014· Oreskes, 2004). Ως αντίδραση, υπάρχει συναίνεση σε παγκόσμιο επίπεδο για την μείωση των εκπομπών, ενώ έχει τεθεί και ως στόχος ο περιορισμός της αύξησης της θερμοκρασίας κάτω από 1.5 C (UN-FCCC, 2015). Η εμπλοκή πολιτικών φορέων σε σχετικές πρωτοβουλίες είναι μεγάλη, για παράδειγμα η

άμβλυνση της κλιματικής αλλαγής περιλαμβάνεται στους στόχους αειφόρου ανάπτυξης (SDGs), που καθορίζεται από τον Οργανισμό Ηνωμένων Εθνών ως πυξίδα για μελλοντικές πολιτικές, ενώ σε περιφερειακή κλίμακα, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θέσει τους ακόλουθους στόχους μέχρι το 2020: 20% μείωση των εκπομπών αερίων που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου σε σύγκριση με το 1990, 20% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, 20% αύξηση στην ενεργειακή αποδοτικότητα.

Ο τομέας των μεταφορών

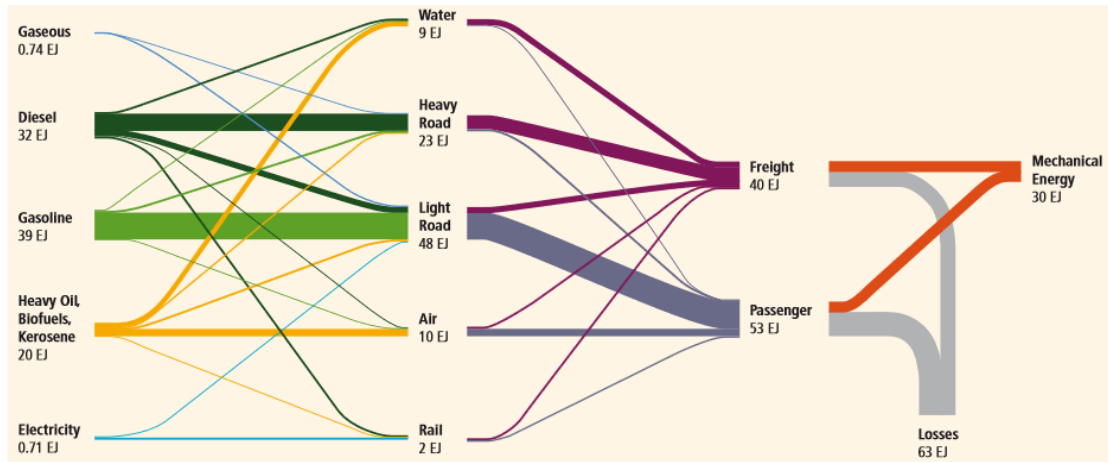
Οι στόχοι αυτοί μπορούν να τεθούν σε διάφορους τομείς της οικονομίας. Ο τομέας των μεταφορών είναι αναμφίβολα ένα κομβικό σημείο, δεδομένου ότι αντιπροσωπεύει το 29% της παγκόσμιας συνολικής κατανάλωσης πρωτογενούς ενέργειας και είναι σε μεγάλο βαθμό (πάνω από 92%) βασισμένος σε προϊόντα πετρελαίου (IEA 2015). Οι άμεσες εκπομπές έχουν υπερτετραπλασιαστεί σε σχέση με την δεκαετία των 70, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1 Οι άμεσες εκπομπές αερίων φαινομένου θερμοκηπίου στον τομέα των μεταφορών αυξήθηκαν κατά 250% από 2.8 GT CO₂eq παγκοσμίως το 1970 σε 7.0 GT CO₂eq το 2010 (IEA, 2012, JRC/PBL, 2013)

Σήμερα, ο τομέας των μεταφορών αντιπροσωπεύει το 14% των συνολικών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (IPCC, 2014) οι οποίες οφείλονται κυρίως στις οδικές εφαρμογές (72% μερίδιο της κατανάλωσης ενέργειας και εκπομπών αερίων φαινομένου θερμοκηπίου εντός του τομέα) (IEA

2015). Τα επιβατηγά αυτοκίνητα κατέχουν το μεγαλύτερο μερίδιο της κατανάλωσης καυσίμου, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 1.2 Αυτό εξηγεί το στόχο για μείωση των αντίστοιχων εκπομπών και της βελτιστοποίησης λειτουργίας. Για παράδειγμα, στην ΕΕ για τα νέα επιβατηγά αυτοκίνητα υπάρχει ο στόχος για 27% μείωση εκπομπών μέχρι το 2020 σε σύγκριση με το 2015.



Εικόνα 1.2 Η τελική ενεργειακή κατανάλωση καυσίμων από τους διάφορους υπο-τομείς των μεταφορών το 2009 για τη μεταφορά εμπορευμάτων και επιβατών, με θερμικές απώλειες περίπου στα δύο τρίτα της συνολικής ενέργειας καυσίμου, δίνοντας μια μέση απόδοση μετατροπής καυσίμου γύρω στο 32%. Σημείωση: το πλάτος των γραμμών απεικονίζει τη συνολική ροή ενέργειας (IEA, 2012b)

Άσχετα όμως από τα αέρια που σχετίζονται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου και τις σχετικές διατάξεις, τα μέσα μεταφοράς προκαλούν εκπομπές που περιλαμβάνουν οργανικές πτητικές ενώσεις (VOC), οξείδια του αζώτου (NO_x), διοξειδίου του θείου (SO₂), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), και αερολύματα, τα οποία συμβάλλουν σημαντικά στην τοπική ρύπανση περιοχών με δυνητικά μεγάλες περιφερειακές επιπτώσεις (IPCC, 2014). Ο τομέας των θαλάσσιων μεταφορών είναι σχετικά πιο καθαρός σε σύγκριση με τις οδικές και σιδηροδρομικές μεταφορές (Sims *et al.*, 2014), ωστόσο οι εκπομπές του βρίσκονται κυρίως (> 70%) σε απόσταση 400 χιλιομέτρων από τη στεριά με τις αντίστοιχες αρνητικές επιπτώσεις. Για παράδειγμα, εκτιμάται ότι το 2020 οι θαλάσσιες μεταφορές θα είναι υπεύθυνες για περισσότερο από το 50% της συγκέντρωσης του θείου σε παράκτιες ζώνες της ΕΕ, το οποίο έχει υψηλό δυναμικό για την αύξηση της οξύτητας (Eyring *et al.* 2010, Viana *et al.* 2014).

Πλαίσιο περιορισμού ρύπων

Για να ελαχιστοποιηθούν οι δυσμενείς περιβαλλοντικές συνέπειες και οι αντίστοιχες επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία των εκπομπών αυτών, οι αρμόδιοι ρυθμιστές έχουν θέσει ένα σύνολο νομικών απαιτήσεων με εφαρμογή τις οδικές, εναέριας και θαλάσσιες δραστηριότητες σε

λιμένες (Timilsina and Dulal 2009). Η ΕΕ ορίζει τα μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα για εκπομπές οχημάτων όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, οι υδρογονάνθρακες, τα οξείδια του αζώτου και τα ατμοσφαιρικά σωματίδια. Τα όρια των επιτρεπόμενων τιμών των ρύπων σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα έχουν καθοριστεί σε αντίστοιχα πρότυπα. Αυτά ορίζονται σε μια σειρά εξελισσόμενων οδηγιών υποδηλώνοντας διαφορετικές ποιότητες. Τα λεγόμενα "Euro1" όρια καθορίστηκαν το 1993, ενώ από το Σεπτέμβριο του 2015 όλα τα καινούρια αυτοκίνητα πρέπει να πληρούν το πρότυπο Euro 6 (EC, 2017). Παρόμοια πρότυπα βρίσκονται σε όλο τον κόσμο, π.χ. στις ΗΠΑ, την Ιαπωνία και την Κίνα, ενώ η εναρμόνιση μεταξύ χωρών και περιφερειών είναι επίσης σε εξέλιξη π.χ. η Αυστραλία έχει εναρμονισθεί με τους κανόνες Euro. Όσον αφορά το θαλάσσιο τομέα σε παγκόσμιο επίπεδο, ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (IMO), μέσω της σύμβασης για την πρόληψη της ρύπανσης από τα πλοία (Lethbridge 1991) θέτει όρια για τις εκπομπές SOx NOx και επιβάλλει ακόμη αυστηρότερους κανονισμούς εντός περιοχών ελέγχου εκπομπών (ECAs). Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή υιοθέτησε αυτά τα μέτρα πρόληψης του IMO για παράδειγμα μέσω της Ευρωπαϊκής ντιρεκτίβας για το θειάφι 33/2012 (EC, 2012; IMO, 2017). Παρά τις συνεχιζόμενες προσπάθειες, η ανάγκη για τον περαιτέρω περιορισμό των εκπομπών ρύπων γίνεται επιτακτική ειδικότερα λόγω της προβλεπόμενης αύξησης κατανάλωσης ενέργειας στον τομέα των μεταφορών, στο πλαίσιο της συνεχούς αύξησης του πληθυσμού και της αστικοποίησης στις αναδυόμενες οικονομίες και αναπτυσσόμενες χώρες (EEA, 2016; UNCTAD, 2016). Σύμφωνα με το IPCC, τα αέρια που σχετίζονται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου και προκύπτουν από τον τομέα των μεταφορών θα μπορούσαν να αυξηθούν με ταχύτερο ρυθμό από τις εκπομπές που προκύπτουν από τις άλλες μορφές ενέργειας στους τομείς τελικής χρήσης (Sims et al., 2014). Για να αντιμετωπιστεί αυτό, εκτός από την ανάγκη για την επιβολή μιας αυστηρής πολιτικής μετριασμού και περιορισμού των ρύπων, υπάρχει ταυτόχρονη ανάγκη για βελτιστοποίηση της τεχνολογίας και της απόδοσης των αντίστοιχων διεργασιών. Προσπάθειες σε αυτή την κατεύθυνση έχουν δείξει ένα δυναμικό για μείωση της κατανάλωσης καυσίμου κατά περισσότερο από 50 %, καθώς και των αντίστοιχων εκπομπών, για όλες τις εφαρμογές μεταφοράς (Heywood et al. 2015). Ωστόσο, υπάρχει ένα σημαντικό δυναμικό για περαιτέρω μείωση. Για να επιτευχθεί αυτό απαιτείται η έρευνα πάνω στα ήδη υπάρχοντα ή σε νέα βιομηχανικά καύσιμα καθώς και της συμπεριφοράς τους κατά την οξείδωση τους σε νέες μηχανές.

1.2 Επανασχεδιασμός κινητήρων εσωτερικής καύσης και συμπεριφορά καυσίμων

Οι μηχανές εσωτερικής καύσης κυριαρχούν στον τομέα των μεταφορών με μερίδιο άνω του 98% του συνολικού στόλου οχημάτων παγκοσμίως, σύμφωνα με την τελευταία έκθεση του Διεθνούς Οργανισμού Ενέργειας (IEA 2017b) και πιθανότατα να συνεχίσουν παρά την πρόοδο στον τομέα των ηλεκτρικών κινητήρων. Η αρχή λειτουργίας τους με λίγα λόγια μπορεί να δοθεί από τις ακόλουθες διεργασίες: Μετατροπή της χημικής ενέργειας ενός καυσίμου σε θερμική ενέργεια μέσω της καύσης. Η θερμική ενέργεια με την σειρά της οδηγεί στην κίνηση του εμβόλου που προκαλεί την περιστροφή του στροφαλοφόρου.

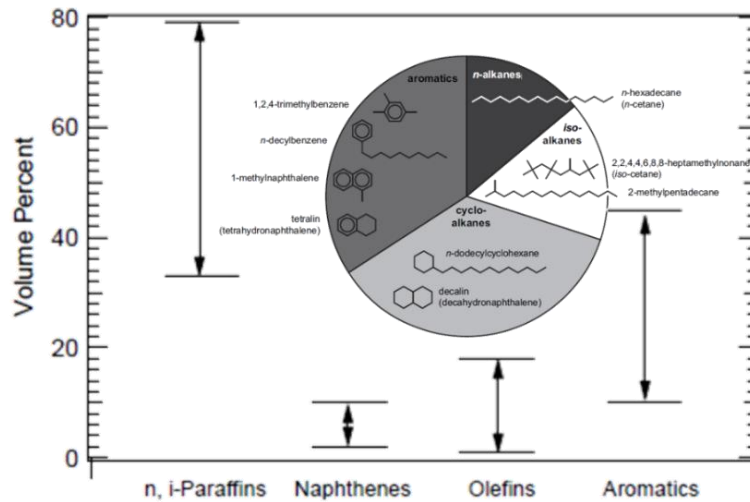
Μέσω της ερευνάς για καθαρότερους και πιο αποδοτικούς κινητήρες η αντίστοιχη λειτουργία έχει μετακινηθεί προς νέες συνθήκες και τεχνολογίες που λειτουργούν κάνοντας χρήση της προσέγγισης του LTC (Low Temperature Combustion)- καύσης σε χαμηλή θερμοκρασία. Σε αυτές τις διεργασίες είναι πολύ σημαντική η αναμιξιμότητα των καυσίμων καθώς και η σε βάθος γνώση χαρακτηριστικών της διεργασίας της καύσης όπως η απελευθέρωση της θερμότητας κ.λπ.

Τεχνολογίες που κάνουν χρήση αυτής της προσέγγισης είναι π.χ. οι μηχανές ανάφλεξης μέσω συμπίεσης με ομογενοποιημένο μίγμα (Homogeneous Charge Compression Ignition- HCCI). Η ανάλυση της αρχής λειτουργίας αυτών των μηχανών δεν υπάγεται στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής και ο αναγνώστης παραπέμπεται στην αντίστοιχη μελέτη του Reitz (2013) για μια πλήρη περιγραφή. Ωστόσο είναι σαφές πως αυτές οι μηχανές λειτουργούν σε διαφορετικές συνθήκες επομένως πρέπει να πραγματοποιηθεί η αντίστοιχη διερεύνησή της συμπεριφοράς των καυσίμων σε αυτές τις συνθήκες.

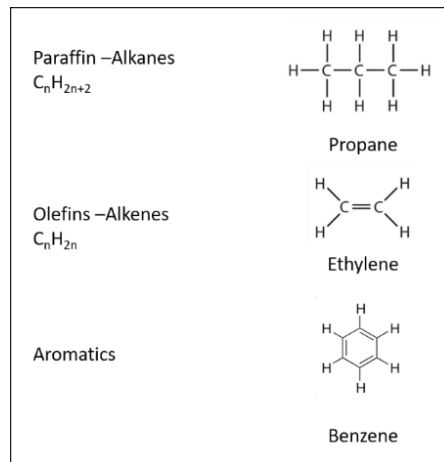
Υποκατάστατα καυσίμων

Οι υγροί υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται σε εμπορικές εφαρμογές μεταφοράς είναι σύνθετα προϊόντα διύλισης του αργού πετρελαίου, μίγματα από πολλές χημικές ενώσεις, από διάφορες οικογένειες χημικών ειδών. Ο μεγάλος αριθμός υδρογονανθράκων που βρίσκονται σε ένα καύσιμο συνιστά οποιαδήποτε έρευνα για τα καύσιμα αυτά ένα πολύ περίπλοκο ζήτημα που απαιτεί τεράστιο υπολογιστικό και πειραματικό κόστος. Αυτό επιβάλλει την ανάγκη για την ανάπτυξη των κατάλληλων υποκατάστατων καυσίμων που θα απλοποιήσουν την όλη διαδικασία. Ο στόχος της χρήσης των υποκατάστατων καυσίμων είναι να μειωθούν οι χημικές ενώσεις του καυσίμου, ιδανικά σε έναν εκπρόσωπο για κάθε χημική οικογένεια (Pera and Knop

2012). Ενδεικτική συγκέντρωση των χημικών οικογενειών στα μίγματα αυτά μπορεί να βρεθεί στην Εικόνα 1.3, ενώ μια συνοπτική εικόνα της χημικής δομής τους δίνεται στην Εικόνα 1.4.



Εικόνα 1.3. Προσεγγιστικά εύρη συγκέντρωσης σε παραφίνες, αρωματικά, ολεφίνες κλπ. σε εμπορική βενζίνη και πετρέλαιο στις ΗΠΑ



Εικόνα 1.4 Ενδεικτικοί τύποι χημικών τάξεων

Τα καύσιμα αυτά αναμιγνύονται μεταξύ τους σχηματίζοντας το υποκατάστατο καύσιμο, το οποίο προσομοιάζει τις ιδιότητες του πραγματικού καυσίμου. Τα υποκατάστατα καύσιμα είναι πολύ σημαντικά μιας και αποτελούν σάνταρ καύσιμα μελέτης, δίνοντας την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν παντού (Pitz and Mueller 2011).

Πρόοδος στην εξέλιξη των μηχανών- νέα καύσιμα

Η εξέλιξη της λειτουργίας του κινητήρα, αφήνοντας τον συμβατικό τρόπο λειτουργίας και η υιοθέτηση νέων προσεγγίσεων, όπως της χαμηλής θερμοκρασίας καύσης (LTC), υπαγορεύουν τη

χρήση άλλων ιδιοτήτων που μπορούν να χαρακτηρίσουν τη συμπεριφορά ενός καυσίμου σε αυτές τις συνθήκες. Αυτό είναι εμφανές στην περίπτωση των τιμών RON και MON, δηλαδή Research Octane Number και Motor Octane Number αντίστοιχα, που χρησιμοποιούνταν για την αξιολόγηση της ποιότητας ενός καυσίμου ως προς την τάση του να αυταναφλεγεί. Αυτές προκύπτουν από συγκεκριμένες δοκιμές σε μια τυποποιημένη μηχανή (Cooperative Fuel Research -CFR), δίνοντας δύο τιμές, RON (αριθμό οκτανίου έρευνας) και το MON (Αριθμός οκτανίου κινητήρα). Η πρώτη αντιστοιχεί στο χαμηλότερο αριθμό στροφών ανά λεπτό και ηπιότερη χρήση του κινητήρα, ενώ η τελευταία αντιστοιχεί σε πιο επιθετική οδήγηση. Για το καύσιμο, τα δύο αυτά πειράματα επαναλαμβάνονται με τη χρησιμοποίηση ενός μίγματος πρωτογενών καυσίμων αναφοράς. Ως κύρια καύσιμα αναφοράς (PRF) αναφέρονται το ισοοκτάνιο και το επτάνιο, ενώσεις που παρουσιάζουν 100 και 0 στο δείκτη τιμών οκτανίου αντίστοιχα και χρησιμοποιούνται για συγκριτική αξιολόγηση. Έτσι, ένα σύνθετο καύσιμο με αριθμό οκτανίων 90, έχει την ίδια συμπεριφορά με ένα μίγμα 90% ισοοκτάνιο και 10% n-επτάνιο. Για το πετρέλαιο, τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται ως αναφορά είναι το δεκαεξάνιο (κετανίου) και ισοκετάνιο, εξ ου και το όνομα του δείκτη κετανίου.

Ερχόμενοι πίσω στις νέες μηχανές γίνεται αντιληπτό πως εφόσον οι συνθήκες καύσης διαφέρουν, θα πρέπει να προκύψουν νέα κριτήρια που να αξιολογούν τα καύσιμα. Σε αυτό το πλαίσιο, η ευαισθησία, μια τιμή που ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του RON και MON βρέθηκε να είναι πιο περιγραφική ως προς την πραγματική συμπεριφορά Mittal *et al.* (2010). Η προστιθέμενη αξία της ευαισθησίας του καυσίμου είναι ότι μπορεί να περιγράψει την απόδοση των καυσίμων σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος. Για να γίνει ταύτιση των καυσίμων αναφοράς με αυτή την τιμή, ένα άλλο χημικό είδος, το τολουόλιο, το απλούστερο αρωματικό είδος με ένα μεθύλιο, προστέθηκε στο μίγμα των υποκατάστατων, δημιουργώντας τα λεγόμενα καύσιμα αναφοράς με τολουόλιο (TRF).

Οξυγονούχοι υδρογονάνθρακες

Ασχέτως από τα νέα κριτήρια για την αξιολόγηση των καυσίμων στις νέες πρωτοποριακές συνθήκες υπάρχει η ανάγκη να κατανοηθεί η απόδοση νέων καυσίμων όπως τα βιοκαύσιμα. Τα βιοκαύσιμα είναι στέρεα, υγρά ή αέρια καύσιμα που προκύπτουν από βιολογικές διεργασίες και αξιοποιούνται σε εφαρμογές καύσης.

Η αυξανόμενη ζήτηση για αργό πετρέλαιο έχει εγείρει ανησυχίες σχετικά με την εξάντληση των πηγών του (Sheehan *et al.* 1998), ως εκ τούτου, δημιουργούν την ανάγκη για την εξερεύνηση

νέων καυσίμων, τα οποία θα υποκαταστήσουν τα ορυκτά καύσιμα. Τα βιοκαύσιμα μπορεί να ανήκουν σε διάφορες οικογένειες χημικών ενώσεων και η καύση τους έχει μελετηθεί σε αρκετές εφαρμογές. Οι αλκοόλες είναι μία τέτοια περίπτωση εξαιτίας της περιεκτικότητας σε οξυγόνο, λόγω της οποίας παράγουν λιγότερες εκπομπές υδρογονανθράκων, καθώς και λιγότερο μονοξείδιο του αζώτου και οξείδια του αζώτου (Guerrieri *et al.* 1995, Taylor *et al.* 1996, Kim and Dale 2005, Iodice *et al.* 2016). Η αιθανόλη για παράδειγμα έχει στη δομή της ένα υδροξύλιο και ένα αιθύλιο που συνδέονται με ένα άτομο άνθρακα και γι' αυτό μπορούν να ενισχύσουν τη διεργασία τα καύσης. Επίσης έχουν χαμηλότερη θερμότητα ατμοποίησης μειώνοντας την θερμότητα της καύσης και άρα τον σχηματισμό NO_x. Επιπλέον, το γεγονός ότι παρουσιάζουν υψηλότερο δείκτη οκτανίου από εμπορικά καύσιμα, επιτρέπει τη λειτουργία του κινητήρα σε υψηλότερα ποσοστά συμπίεσης και την επίτευξη της βελτίωσης της απόδοσης. Από την άλλη πλευρά, η καύση των αλκοολών έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί την παραγωγή αλδευδών (Stump *et al.* 1996) που ελέγχονται ως επιβλαβή, ενώ πρακτικά θέματα εμφανίζονται επίσης όσον αφορά τη χρήση της αλκοόλης σε οχήματα. Είναι επίσης τοξικά και η αναμιξιμότητα με νερό δημιουργεί σημαντικούς κινδύνους.

Αυτή τη στιγμή υπάρχει μεγάλη αύξηση στην κατανάλωση βιοκαυσίμων η οποία αναμένεται να αυξηθεί ακόμα περισσότερο στο μέλλον λόγω των περιβαλλοντικών και κοινωνιο-οικονομικών συνθηκών. Τα βιοκαύσιμα αποτελούν μια εναλλακτική στο θέμα της εξάντλησης των ορυκτών καυσίμων (Sheehan *et al.* 1998) ενώ σε πολλές χώρες η χρήση του είναι πιο επιτακτική για λόγους κοινωνικοπολιτικούς λόγω της έλλειψης ιδίων αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων (Agarwal 2007). Σε αυτό το πλαίσιο, είναι απαραίτητη η σχετική έρευνα προκειμένου να είναι εφικτή η εκμετάλλευση τους αλλά και η αντιμετώπιση των προβλημάτων που προκύπτουν από την χρήση τους.

1.3 Έρευνα της καύσης και ο ρόλος της χημικής κινητικής

Η σύγχρονη έρευνα καύσης περιλαμβάνει ένα μεγάλο φάσμα επιστημονικών τομέων που κυμαίνονται από κβαντικούς υπολογισμούς σε χημικά είδη ενδιαφέροντος, μέχρι σε διαγνωστικές μετρήσεις σε κινητήρες, πράγμα που συνεπάγεται τη χρήση μεγάλων πειραματικών συσκευών, καθώς και πολύ απαιτητικών υπολογιστικών λογισμικών. Η κοινή εκμετάλλευση των αριθμητικών και πειραματικών εφαρμογών είναι μονόδρομος προς την ανάπτυξη καινοτομιών που θα επιτρέψει την επίτευξη βελτιωμένης απόδοσης στις διεργασίες καύσης. Η αξιοποίηση του μεγάλου γνωστικού όγκου που έχει αποκτηθεί με τα χρόνια ερευνών

ενισχύει την ανάπτυξη προγνωστικών εργαλείων που μπορούν να καθοδηγήσουν πλέον την έρευνα ξεφεύγοντας από την κλασική trial and error προσέγγιση.

Τα μοντέλα χημικής κινητικής αποτελούν ένα τέτοιο εργαλείο πρόβλεψης, το οποίο δεν χρησιμοποιείται μόνο από ακαδημαϊκούς και βιομηχανίες για έρευνα και επιχειρηματικές αποφάσεις, αλλά επίσης και από κυβερνήσεις και οργανισμούς για πολιτικές αποφάσεις. Ο περιορισμός των αλογονωμένων υδρογονανθράκων π.χ. ορθο-διχλωροβενζολίου (ODCB) και τριχλωροβενζολίου (TCIBz), για παράδειγμα, έγινε με το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ και βασίστηκε σε μοντέλα χημικής κινητικής και βασικές γνώσεις για την επιφάνεια του όζοντος Halligudi *et al.* (2002). Τα μοντέλα αυτά παρέχουν γνώση για τις επικρατούσες αντιδράσεις και τα χημικά μονοπάτια που οδηγούν στον σχηματισμό ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων. Ο συνδυασμός αυτών των μοντέλων με υπολογιστικές μεθόδους υπολογιστικής ρευστό-μηχανικής αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για την έρευνα και ανάπτυξη των κινητήρων.

Τα μοντέλα αυτά αποτελούνται από πολυάριθμες ρίζες, ισομερή και είδη με μεγάλη πολυπλοκότητα που εμπλέκονται σε ένα εξίσου μεγάλο αριθμό αντιδράσεων καθιστώντας τη μελέτη τους μια πολύ απαιτητική εργασία. Οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των καυσίμων, όπως ο ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας, η αυτανάφλεξη, η ταχύτητα καύσης κ.λπ., συνδέονται στενά με συγκεκριμένες στοιχειώδεις αντιδράσεις. Επομένως, προκειμένου να χτιστεί ένα ακριβές μοντέλο που να αναπαράγει αυτά τα γενικά χαρακτηριστικά, πρέπει να ορίσουμε με ακρίβεια τις αντιδράσεις σε μικροσκοπικό επίπεδο. Κάθε στοιχειώδης αντίδραση ορίζεται από συντελεστές ρυθμού αντίδρασης, οι οποίοι εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και την πίεση. Αυτό που προσθέτει σε αυτή την πολυπλοκότητα είναι το γεγονός ότι αυτές οι αντιδράσεις εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις θερμοδυναμικές και ιδιότητες μεταφοράς των αντίστοιχων ειδών (όταν προσομοιώνεται ένα σύστημα μη O-D) που πρέπει επίσης να καθοριστούν. Η συνολική πολυπλοκότητα ενός χημικού μοντέλου απαιτεί μεγάλη υπολογιστική ισχύ, έτσι γίνεται φανερό ότι τα μοντέλα έχουν μεγαλώσει σε μέγεθος όσον αφορά τον αριθμό αντιδράσεων και τα είδη άρα και σε ακρίβεια, παράλληλα με την ανάπτυξη των υπολογιστών. Διάφοροι υπολογιστικοί αλγόριθμοι που ασχολούνται με την επίλυση των αντίστοιχων εξισώσεων της κάθε διαδικασίας υπάρχουν σήμερα. Μια λεπτομερής περιγραφή αυτών των εξισώσεων είναι πέρα από το πεδίο της παρούσας διατριβής και μπορεί να βρεθεί στο *Chemically Reacting Flow: Theory and Practice* (Kee *et al.* 2003).

1.4 Σκοπός της διατριβής

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της καύσης πρακτικών καυσίμων ή συστατικών καυσίμων υπό συνθήκες που σχετίζονται με εφαρμογές κινητήρων, συμπεριλαμβανομένων των σχετικών υποκατάστατων και των βιοκαυσίμων. Σε αντίθεση με μια εξειδικευμένη προσέγγιση ανάπτυξης λεπτομερούς μοντέλου χημικής κινητικής, η οποία βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στη ρύθμιση των συντελεστών των ρυθμών αντίδρασης στο πλαίσιο της βελτιστοποίησης, στην παρούσα διατριβή δίδεται έμφαση στην έρευνα και την κατανόηση της επίδρασης της χημείας των κατώτερων υδρογονανθράκων (C_1-C_6) στην αποτελεσματικότητα του συνολικού μηχανισμού για τη διερεύνηση της καύσης σε προηγμένους κινητήρες που λειτουργούν υπό νέες συνθήκες.

Η προσέγγιση που ακολουθείται περιλαμβάνει τη συγκριτική αξιοποίηση διαφόρων χημικών κινητικών μηχανισμών -συμπεριλαμβανομένου του μηχανισμού C_1-C_6 NTUA.HMCS που αναπτύσσεται περαιτέρω και βελτιώνεται στο πλαίσιο της εργασίας και την κριτική αξιολόγηση της απόδοσής τους. Το υπολογιστικό έργο υποστηρίζεται από τη αξιοποίηση πειραματικών δεδομένων από τη βιβλιογραφία, ή από δεδομένα που μετρήθηκαν σε βασικές συσκευές εργαστηριακής κλίμακας και ιδανικούς αντιδραστήρες. Οι κοινοί μηχανισμοί οξειδωσης των καυσίμων καθώς και άλλες σημαντικές χημικές οδοί υιοθετούνται και ενσωματώνονται στους μηχανισμούς αυτούς. Η ανάλυση της διαδρομής των αντιδράσεων και η ανάλυση ευαισθησίας χρησιμοποιούνται ως αλγοριθμικά εργαλεία για την παροχή πληροφοριών για τις διαδικασίες καύσης στο σύνολό της και για τον εντοπισμό των βασικών ειδών και αντιδράσεων που είναι κρίσιμα για την απόδοση των διαφόρων μηχανισμών.

Ο μηχανισμός C_1-C_6 NTUA.HMCS αναπτύσσεται περαιτέρω μέσω της υιοθέτησης χημικών κινητικών μοντέλων από τη βιβλιογραφία, είτε στην αρχική τους κατάσταση είτε μετά από τροποποιήσεις, καθώς και την ολοκλήρωση και επικαιροποίηση ενός αυτοματοποιημένου αλγόριθμου δημιουργίας μηχανισμών. Αναλύεται η επίδραση της βασικής χημείας στη διαδικασία ανάπτυξης μηχανισμού από τον αλγόριθμο.

Τα καύσιμα που εξετάζονται στην παρούσα εργασία αντιστοιχούν στα καύσιμα που είναι επίκαιρα την παρούσα στιγμή στην παλέτα καυσίμων μεταφοράς, είτε ως υποκατάστατα είτε ως οξυγονούχα πρόσθετα, τοποθετώντας τη μελέτη στα γενικότερα πλαίσια της βελτιστοποίησης της χημείας που σχετίζεται με τα καύσιμα. Αυτά περιλαμβάνουν οξυγονούχα πρόσθετα C_2 ,

δηλαδή οξικό οξύ, αιθανόλη, ακεταλδεΐδη, αλκάνια C₆₋₇ και αρωματικά, δηλαδή εξάνιο, επτάνιο και τολουόλιο αντίστοιχα.

Ειδικά τμήματα που ερευνήθηκαν και καινοτομία

Ξεκινώντας από την οξείδωση των οξυγονούχων υδρογονανθράκων ως καυσίμων, χρησιμοποιούνται δύο μηχανισμοί (ο C₁-C₆ NTUA.HMCS και ο UCL) για τη μελέτη της επίδρασης της αιθανόλης, της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος ως πρόσθετα σε πλούσιες φλόγες αιθυλενίου, δίνοντας ιδιαίτερη προσοχή στις διεργασίες σχηματισμού ρύπων. Η ικανότητά των μηχανισμών να περιγράψουν με ακρίβεια τον σχηματισμό αρωματικών ειδών όπως το βενζόλιο και το τολουόλιο αξιολογείται με τη χρήση νέων μετρήσεων από 4-5 φλόγες. Αυτή είναι η πρώτη μελέτη όπου οι οξυγονούχες ενώσεις C₂ αξιολογούνται ως προς την ικανότητά τους να μειώνουν τα αρωματικά.

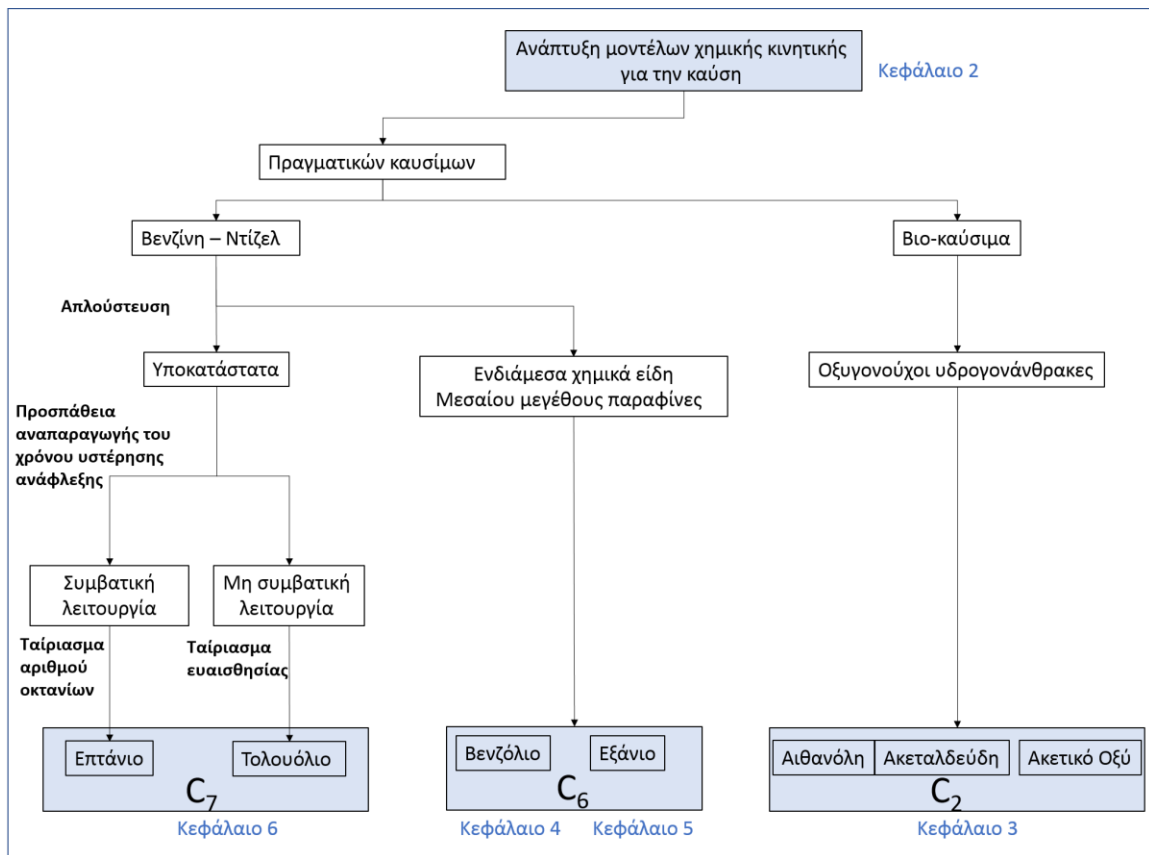
Ως συνέχεια αυτής της μελέτης, η χημεία οξείδωσης βενζολίου του C₁-C₆ NTUA.HMCS επανεξετάζεται για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που σχετίζονται με την ανικανότητα του να αναπαράγει τα πειραματικά. Για να γίνει αυτό, χρησιμοποιούνται δεδομένα από τη βιβλιογραφία για διάφορες φλόγες βενζολίου.

Το επόμενο βήμα είναι να μελετηθεί η χημική κινητική ενός αλκανίου υποκατάστατου των καυσίμων, δηλαδή ο μηχανισμός της οξείδωσης του εξανίου. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός παράγεται έπειτα από την επικαιροποίηση και την ανάπτυξη ενός αλγόριθμου αυτοματοποιημένης ανάπτυξης μηχανισμών, ο οποίος εφαρμόζεται σε δύο διαφορετικούς μηχανισμούς βάσης (ο αλγόριθμος αναπτύσσει τα μοντέλα εξανίου που διοχετεύουν όλα τα είδη στους χαμηλότερους υδρογονάνθρακες, δηλαδή στη χημεία βάσης). Υπογραμμίζεται η επίδραση των C₃, C₂ και C₁ ειδών στην απόδοση του μηχανισμού και στην ροή των υδρογονανθράκων. Και οι δύο μηχανισμοί επικυρώνονται έναντι δεδομένων χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης (IDT), ταχύτητας φλόγας και συγκέντρωσης χημικών ειδών από αντιδραστήρες. Η παραγωγή δύο μηχανισμών οξείδωσης που χρησιμοποιούν διαφορετικές βάσεις διερευνάται για πρώτη φορά.

Η μελέτη ενισχύεται περαιτέρω με την πειραματική διερεύνηση μεγαλύτερων χημικών ειδών C₇, δηλαδή τολουολίου και επτάνιο. Η ανάπτυξη νέων κινητήρων που λειτουργούν με την προσέγγιση καύσης χαμηλής θερμοκρασίας (LTC) απαιτεί τον προσδιορισμό νέων υποκατάστατων καυσίμων που θα είναι σε θέση να μιμηθούν την πραγματική συμπεριφορά των καυσίμων υπό αυτές τις νέες συνθήκες. Με αυτό τον τρόπο έγινε αξιοποίηση του τολουολίου και

εισαγωγή του στην αντίστοιχη παλέτα καυσίμων, δημιουργώντας επίσης ένα κενό στο αντίστοιχο γνωστικό πεδίο το οποίο σχετίζεται με τη χαμηλή αντιδραστικότητα του τολουολίου και την τάση του να σχηματίζει αιθάλη. Οι αβεβαιότητες στη χημεία αυτού του απλούστερου μεθυλιωμένου αρωματικού είδους αντιμετωπίζεται πειραματικά αυξάνοντας την αντιδραστικότητα του με την ανάμιξή του με το πολύ δραστικό επτάνιο. Η συμπεριφορά ανάμειξης των αξιολογείται πειραματικά σε High Pressure Shock Tube (HPST) και σε Rapid Compression Machine (RCM). Μετρήσεις χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης (IDT) μιγμάτων υψηλής περιεκτικότητας σε τολουόλιο στις χαμηλές θερμοκρασίες πραγματοποιούνται για πρώτη φορά. Στο πλαίσιο αυτής της έρευνας αναπτύχθηκε στενή συνεργασία με το Εθνικό Πανεπιστήμιο της Ιρλανδίας στο Galway (NUIG) και το Lawrence Livermore National Lab (LLNL), επιτυγχάνοντας βελτιώσεις στον αντίστοιχο μηχανισμό καυσίμων αναφοράς με τολουόλιο (TRF).

Στην παρακάτω απεικόνιση δίνονται τα καύσιμα που μελετήθηκαν, καθώς και ο συσχετισμός τους με το αντικείμενο της διατριβής.



Χημικά είδη που εξετάστηκαν και δομή της διατριβής

Κεφάλαιο 2. Μοντέλα χημικής κινητικής – Ανάπτυξη και επαλήθευση

2.1 Σύνοψη

Το προηγούμενο κεφάλαιο παρουσίασε το πλαίσιο στο οποίο εντάσσεται η παρούσα διατριβή. Το κεφάλαιο 2 επιχειρεί να παρουσιάσει με σαφή και απλό τρόπο κάποιες βασικές έννοιες που σχετίζονται με την επιστήμη της χημικής κινητικής προκειμένου να γίνει αντιληπτή η συνεισφορά της παρούσας διατριβής στον αντίστοιχο τομέα. Αρχικά γίνεται μια σύντομη αναφορά στον ρυθμό αντίδρασης, στις μεθόδους που ακολουθούνται για την ανάπτυξη μοντέλων χημικής κινητικής καθώς και στους διάφορους τύπους αντιδράσεων που επικρατούν μεταξύ χημικών ειδών. Παρουσιάζεται επίσης ο μηχανισμός χημικής κινητικής του οποίου την περαιτέρω ανάπτυξη και βελτίωση, πραγματεύεται η πλειονότητα της δουλειάς που πραγματοποιείται στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής. Δίνονται εν συντομία οι μετατροπές που πραγματοποιήθηκαν στο μηχανισμό, ενώ γίνεται και αναφορά στις πειραματικές εγκαταστάσεις και τα αντίστοιχα μεγέθη που αξιοποιούνται ως στόχοι επαλήθευσης της απόδοσης των μηχανισμών. Τέλος αναφέρονται συνοπτικά οι διαθέσιμοι αλγόριθμοι επίλυσης των εξισώσεων που περιγράφουν τις διάφορες διεργασίες καύσης.

2.2 Ρυθμός αντίδρασης

Αν και επιφανειακά η διαδικασία καύσης ενός καυσίμου μπορεί να εκφραστεί με την ακόλουθη αντίδραση:



αυτό δεν αποκαλύπτει τα πραγματικά γεγονότα της διαδικασίας, δεδομένου ότι δεν παρέχει καμία εικόνα σχετικά με τα ενδιάμεσα είδη που σχηματίζονται, τις αντιδράσεις που οδηγούν σε αυτά τα είδη ή τους αντίστοιχους χρόνους. Προκειμένου να επιτευχθεί βελτιωμένη απόδοση των διεργασιών καύσης, όπως οι κινητήρες και αντίστοιχα μειωμένες εκπομπές, πρέπει να αποκτήσουμε αυτή τη γνώση και αυτό παρέχεται από τα μοντέλα χημικής κινητικής.

Η χημική κινητική είναι η έρευνα που ασχολείται με τις χημικές αντιδράσεις και τους ρυθμούς με τους οποίους αυτές συμβαίνουν. Χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών και καλύπτουν επομένως ένα πολύ ευρύ καθεστώς όσον αφορά τη θερμοκρασία, την πίεση, τη συγκέντρωση κ.λπ.

Αν θεωρήσουμε την απλούστερη αντίδραση, στην οποία ένα μόριο A σχηματίζει ένα μόριο B, μία μονομοριακή αντίδραση, αφού περιλαμβάνει μόνο ένα αντιδρών, τότε ο ρυθμός με τον οποίο καταναλώνεται το A- ή B σχηματίζεται μπορεί να εκφραστεί ως:

$$k[A] = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt}$$

Όπου [A] είναι ο λόγος μεταξύ του αριθμού των μορίων του A και του όγκου NA/V. Αυτός ο ρυθμός είναι η ακρογωνιαία λίθος της επιστήμης της κινητικής και μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πίεση. Αρχικά, η εξάρτηση από τη θερμοκρασία παρατηρήθηκε από τον Arrhenius (1889) και εκφράστηκε με την ακόλουθη μορφή:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Όπου E_a εκφράζει την ενέργεια ενεργοποίησης (kJoule / mol) της αντίδρασης και το A είναι ο προ-εκθετικός συντελεστής. Αυτή η εξίσωση ωστόσο, μπορεί να εκφράσει μόνο ρυθμούς αντίδρασης που έχουν γραμμική συσχέτιση με τη θερμοκρασία και επομένως τροποποιήθηκε αργότερα σε:

$$k = A \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Οπού το n χρησιμοποιείται για να ορίσει τη μη γραμμικότητα. Ο ορισμός αυτών των τριών παράμετρων A, E_a και n είναι η επιδίωξη των επιστημόνων που ασχολούνται με την ανάπτυξη μοντέλων χημικής κινητικής, ώστε να προσδιορίσουν τη σταθερά ρυθμού μιας αντίδρασης. Λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με τις βασικές αρχές της χημικής κινητικής μπορούν να βρεθούν στα αντίστοιχα εγχειρίδια, π.χ. *The foundations of chemical kinetics of Benson (1960)* or *Chemical Kinetics and Transport by Jordan (1979)*.

Η ποσότητα των αντιδράσεων που ενέχονται σε μια χημική διαδικασία συνιστά τη συναρμολόγηση ενός πλήρους μηχανισμού ένα πολύ δύσκολο έργο. Ένας μοντελιστής πρέπει να καθορίσει ένα μοντέλο που περιλαμβάνει την απαραίτητη χημεία, ενώ διατηρεί ένα διαχειρίσιμο μέγεθος, ώστε να επιτρέπει γρήγορες προσομοιώσεις (π.χ., *Van de Vijver et al. 2014*). Με άλλα λόγια, αν και τα λεπτομερή μοντέλα περιέχουν περισσότερες πληροφορίες και μπορούν να χαρακτηριστούν ως ακριβέστερα, σε πολλές περιπτώσεις χρειάζονται συμπαγή μικρότερα μοντέλα για απλότητα. Με βάση αυτό, μπορούμε να διαιρέσουμε τα μοντέλα στις ακόλουθες κατηγορίες:

Λεπτομερή μοντέλα χημικής κινητικής: Ο μηχανισμός περιέχει μια μεγάλη ποσότητα χημικών ειδών και αντιδράσεων, που εκτείνονται από ρίζες βραχείας διάρκειας έως αργά σχηματιζόμενους ρύπους. Συνήθως αυτοί οι μηχανισμοί αποτελούνται από χιλιάδες είδη και αντιδράσεις. Ένα μοντέλο που δημοσιεύθηκε πρόσφατα από τους Li *et al.* (2016) για ένα τριμερές υποκατάστατο βενζίνης που αποτελείται από επτάνιο, ισο-οκτάνιο και τολουόλιο (TRF) περιλαμβάνει 1251 είδη και 5705 αντιδράσεις. Ένα άλλο διάσημο μοντέλο των Faravelli *et al.* (2012) για την πυρόλυση, την οξειδωση και την καύση υδρογονανθράκων, συμπεριλαμβανομένων και των οξυγονούχων καυσίμων και ένα μοντέλο για τα NO_x, αποτελείται από 484 είδη και 19341 αντιδράσεις.

Σκελετικοί μηχανισμοί: Οι μηχανισμοί αυτοί μοιάζουν με τον λεπτομερή μηχανισμό στο ότι αποτελούνται μόνο από τις στοιχειώδεις αντιδράσεις. Ένας σκελετικός μηχανισμός αναπτύσσεται εφαρμόζοντας μια μέθοδο μείωσης στο λεπτομερή μηχανισμό. Οι μέθοδοι μείωσης είναι προσεγγίσεις στις οποίες ορισμένες αντιδράσεις και είδη εξαιρούνται από τον μηχανισμό έπειτα από αναλύσεις ευαισθησίας. Σε πρόσφατη μελέτη του Zheng and Lv (2015) κατασκευάστηκε ένας σκελετικός μηχανισμός για ένα καύσιμο αναφοράς με τολουόλιο (TRF) με σχηματισμό νιτρικού οξειδίου NO_x, αποτελούμενο από 80 είδη και 184 αντιδράσεις. Σημαντικά μικρότερος σε σύγκριση με τον μηχανισμό TRF που αναφέρεται στα λεπτομερή μοντέλα. Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει τους μειωμένους υπο-μηχανισμούς του τολουολίου και αυτούς των καυσίμων αναφοράς, καθώς και ορισμένες αντιδράσεις από τον υπο-μηχανισμό NO που αντικατοπτρίζουν την επίδραση του NO στο TRF.

Μειωμένοι μηχανισμοί: Σε τέτοιους μηχανισμούς αφαιρούνται είδη και αντιδράσεις που έχουν μικρή συμβολή στα φαινόμενα που ερευνώνται, δημιουργώντας έναν σκελετικό μηχανισμό. Συνήθως, ένας μειωμένος μηχανισμός προκύπτει από την περαιτέρω μείωση ενός σκελετικού μηχανισμού: ο σκελετικός μηχανισμός υπόκειται σε άλλες μεθόδους μείωσης που σχετίζονται συνήθως με τον χρόνο. Ορισμένες από αυτές τις προσεγγίσεις είναι οι intrinsic low-dimensional manifolds (ILDM), quasi-steady-state-assumption (QSSA), computational singular perturbation (CSP). Η μέθοδος QSSA χρησιμοποιήθηκε σε μια μελέτη που στοχεύει στο σχηματισμό ενός μειωμένου μηχανισμού επτανίου από τους Hughes *et al.* (2009). Ο αρχικός μηχανισμός περιλάμβανε 810 είδη και 2411 αντιδράσεις, ο σκελετικός 218 και 810 αντίστοιχα και ο μειωμένος μετά από QSSA 117 και 511 αντίστοιχα.

Αβεβαιότητες και ανάγκη βελτίωσης

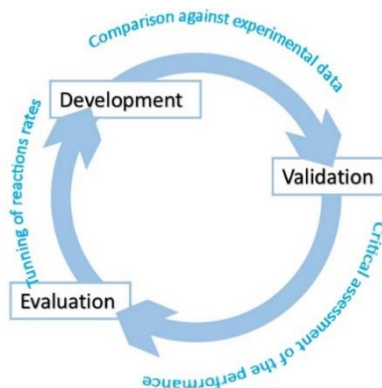
Παρόλο που η έρευνα της χημικής κινητικής έχει λάβει μεγάλη προσοχή, οι συνεχιζόμενες αλλαγές στους κανονισμούς εκπομπών ρύπων καθώς και η εξέλιξη και η πρόοδος του κινητήρα άλλαξαν την κατάσταση στη παλέτα καυσίμων, δημιουργώντας έλλειψη γνώσης και αβεβαιότητα στα αντίστοιχα μοντέλα (Gao *et al.* 2016). Η χρήση αιθανόλης σε κινητήρες για παράδειγμα έχει αποδειχθεί ότι σχηματίζει αυξημένη φορμαλδεΰδη και ακεταλδεΰδη (Rouloopoulos *et al.* 2001) οι οποίες χαρακτηρίζονται / θεωρούνται / αποδεικνύονται καρκινογόνες (Feron *et al.* 1991). Στο ίδιο πλαίσιο, η υιοθέτηση νέων λειτουργικών προσεγγίσεων, όπως η καύση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Low Temperature Combustion LTC), υπαγορεύει τη θέσπιση νέων κριτηρίων συγκριτικής αξιολόγησης, όπως η ευαισθησία των καυσίμων, ικανή να χαρακτηρίζει τη συμπεριφορά των καυσίμων υπό τις νέες αυτές συνθήκες λειτουργίας και, συνεπώς, την εξέταση του τολουολίου. Παρά τον ρόλο του ως μία από τις ενώσεις που χρησιμοποιούνται για τη μίμηση των πραγματικών ιδιοτήτων καυσίμου, η χημεία του τολουολίου παραμένει ακόμη ασαφής.

2.3 Ανάπτυξη ενός μοντέλου χημικής κινητικής

Η διαδικασία ανάπτυξης ενός χημικού κινητικού μοντέλου είναι πολύ περίπλοκη και σύμφωνα με τον John Simmie (2003) είναι μια "μαύρη τέχνη": Τα περισσότερα από τα μοντέλα αναπτύσσονται σε *ad hoc* βάση, στηρίζονται στη διαίσθηση, τους κανόνες του αντίχειρα και βασίζονται σε προηγούμενα μοντέλα. Παραδοσιακά, τα λεπτομερή μοντέλα αναπτύσσονται με το χέρι σε μια χρονοβόρα διαδικασία όπου όλα τα σχετικά είδη και οι αντιδράσεις συμπεριλαμβάνονται στο μηχανισμό. Ξεκινώντας από τα απλούστερα είδη και τις αντίστοιχες αντιδράσεις και προσθέτοντας διαδοχικά νέα, κατά σειρά αυξανόμενης πολυπλοκότητας, έως ότου κάθε είδος διοχετευθεί σε άλλα και δεν υπάρχουν αδιέξοδα. Μετά από κάθε βήμα, οι νέες αντιδράσεις δοκιμάζονται και επικυρώνονται με σύγκριση ενάντια σε πειραματικά δεδομένα, ενώ δίνεται προσοχή στην αποφυγή διπλών ονοματολογιών, χημικών ή θερμοδυναμικών παραμέτρων ειδών (π.χ., Dooley *et al.* 2012). Αυτός ο τύπος μοντελοποίησης απαιτεί όχι μόνο βαθιά γνώση της υποκείμενης χημείας, αλλά και την αντίστοιχη εμπειρία, καθώς μπορεί να αποδειχθεί μια κουραστική διαδικασία, με πολλά λάθη (Gao *et al.* 2016).

Δημιουργία μηχανισμών

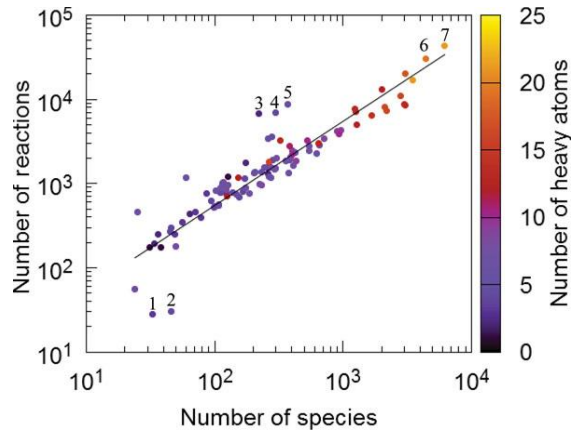
Σύμφωνα με τους Frenklach *et al.* (1992), η διαδικασία μοντελοποίησης περιλαμβάνει: α) τη δημιουργία ενός μοντέλου που αποτελείται από ένα πλήρες σύνολο στοιχειωδών αντιδράσεων, β) τον ορισμό τιμών στις αντίστοιχες σταθερές των ρυθμών αντίδρασης, γ) την εύρεση πειραματικών δεδομένων από τη βιβλιογραφία που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για επικύρωση, δ) χρήση αριθμητικές αλγορίθμων για την προσομοίωση των δεδομένων της βιβλιογραφίας ε) την εξεύρεση πειραμάτων που είναι ευαίσθητα σε ένα συγκεκριμένο τμήμα του μηχανισμού και δίνουν την ευκαιρία για βελτιστοποίηση. Μια σύντομη γραφική περιγραφή της διαδικασίας βρίσκεται στο Σχήμα 2.1.



Εικόνα 2.1: Γραφική απεικόνιση της διαδικασίας ανάπτυξης μηχανισμού

Αυτοματοποιημένη δημιουργία μηχανισμών

Το κεφάλαιο 1 περιγράφει σύντομα ότι η μοντελοποίηση ενός πραγματικού καυσίμου, όπως η βενζίνη, θα απαιτούσε ένα μοντέλο για ένα υποκατάστατο μίγμα τριών καυσίμων, αποτελούμενο από επτάνιο, ισοοκτάνιο και τολουόλιο, δηλαδή τρεις μεγάλους υδρογονάνθρακες που περιέχουν επτά και οκτώ άτομα άνθρακα στη μοριακή τους δομή. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι η οικοδόμηση ενός μοντέλου για αυτά τα καύσιμα από το μηδέν θα απαιτούσε πολλή προσπάθεια, μιας και όπως παρατηρήθηκε από τους Lu *et al.* (2009) και απεικονίζεται στην εικόνα 2.2 ο αριθμός των αντιδράσεων αυξάνεται γραμμικά με τον αριθμό των ειδών στο μοντέλο, ενώ το μέγεθος του μοντέλου αυξάνεται εκθετικά με τον αριθμό βαρέων ατόμων στο καύσιμο.



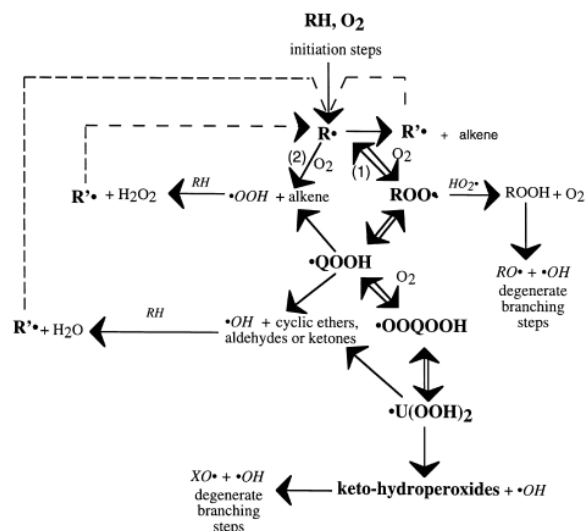
Εικόνα 2.2: Μεγέθη μοντέλων: Ο αριθμός των αντιδράσεων συναρτήσει των ειδών. Ο δεύτερος άξονας δίνει τον αριθμό των μεγάλων ατόμων στο καύσιμο, Πηγή: (Van de Vijver et. al 2014)

Αυτοί οι μεγάλοι αριθμοί καθιστούν σαφές πόσο δύσκολη και χρονοβόρα είναι η διαδικασία μοντελοποίησης ενός υποκατάστατου καυσίμου. Ευτυχώς, μόλις καθοριστούν οι βασικές στοιχειώδεις αντιδράσεις, η ενσωμάτωση νέων ειδών απαιτεί μόνο τον ορισμό των πρωτογενών στοιχειωδών σταδίων. Αυτό είναι ένα μεγάλο πλεονέκτημα των κινητικών μοντέλων. Η ταξινόμηση αυτών των στοιχειωδών βημάτων έχει γίνει από τους Ranzi *et al.* (1995) και δίνεται σύντομα εδώ:

1. Αποσύνθεση και ισομερισμός των ριζών αλκυλίου R *
2. Αφαίρεση H από O₂ και σχηματισμός HO₂ και ολεφίνων
3. ¹Απευθείας και ανάστροφη προσθήκη O₂ στο R * για να σχηματισθούν ρίζες υπερόξυ ROO
4. Ισομερισμός ριζών ROO* και ριζών*QOOH
5. Αποσύνθεση ριζών *QOOH για το σχηματισμό ολεφινών
6. Αποσύνθεση ριζών *QOOH για το σχηματισμό HO₂* και ολεφινών
7. Αποσύνθεση ριζών *QOOH για το σχηματισμό OH* και άλλων χημικών ειδών
8. Πρόσθεση O₂ σε ρίζες *QOOH για το σχηματισμό *OOQOOH
9. Αποσύνθεση ριζών *OOQOOH για το σχηματισμό keto-hydroperoxides

Μια άλλη παρόμοια ταξινόμηση των αντιδράσεων δίνεται στην εικόνα 2.3, όπως αναφέρεται από τους Battin-Leclerc *et al.* (2000).

¹ Η τάξη αντίδρασης 3 είναι η κύρια διαφορά μεταξύ της χημείας χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας, ενώ ο μειωμένος σχηματισμός των ριζών (ROO*) είναι ο κύριος λόγος για τη συμπεριφορά Negative Temperature Coefficient (NTC) των αλκανίων. NTC ονομάζεται η μείωση του συνολικού ρυθμού αντίδρασης με αυξανόμενη θερμοκρασία, είναι χαρακτηριστικό των αλκανίων και μπορεί να παρατηρηθεί στις αντίστοιχες τιμές των χρόνων καθυστέρησης ανάφλεξης- Ignition Delay Time (IDT).



Εικόνα 2.3 Απλοποιημένη σχηματική απόδοση ενός μηχανισμού για την οξείδωση αλκανίων (Battin-Leclerc et al. (2000))

Αξιοποιώντας τις προηγούμενες ταξινομήσεις ανάπτυξης μοντέλου, καθώς και την αύξηση της υπολογιστικής ισχύος, δόθηκε η ευκαιρία να δημιουργηθούν απλοποιημένες - αριθμητικά υποβοηθούμενες προσεγγίσεις που επιταχύνουν τη διαδικασία μοντελοποίησης, δηλαδή αυτοματοποιημένοι αλγόριθμοι ανάπτυξης μηχανισμών. Τέτοιου είδους αλγόριθμοι έχουν αναπτυχθεί και δημοσιευτεί από διάφορους συγγραφείς, εκ των οποίων οι πιο γνωστοί παρατίθενται στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1 Λίστα διαθέσιμων αλγορίθμων αυτοματοποιημένης παραγωγής μηχανισμών

Όνομα	Χρονιά	Developer	Πηγή
RAIN	1987-1991	Technische Universität München	Bauer and Fontain 1987, Fontain and Reitsam 1991
KING	1992	University of Calabria	Di Maio and Lignola 1992
NETGEN	1994	University of Delaware	Broadbelt et al. 1994
MAMOX	1994-2001	Politecnico di Milano	Ranzi et al. 1994, 2001
REACTION	1995-2004	Johannes Kepler University	Blurock 1995, 2004a,b
CASB	1997	Mari State University	Porollo et al. 1997
RMG	1997-2013	MIT	Susnow et al. 1997, Green et al. 2001, 2013
EXGAS	2000	University of Nancy	Warth et al. 2000, Battin-Leclerc et al. 2000
MECHGEN	2002	Hungarian Academy of Sciences	Nemeth et al. 2002
COGMEN	2003	University of Utah	Ratkiewicz and Truong 2003
CNRS/Genesys	2012	Ghent University	Vandewiele et al. 2012
RING	2012	University of Minnesota	Rangarajan et al. 2012
KUCRS	2012	University of Tokyo	Miyoshi 2012
RNG	2013	Institute of Chemical Technology, Prague	Karaba et al. 2013

Μια συνολική γενική περιγραφή από την διαδικασία που ακολουθείται από τις περισσότερες από τους περισσότερους από αυτούς τους αλγόριθμους σε τέσσερα βήματα δίνεται από την Tomlin *et al.* (1997):

1. Η μοριακή δομή κάθε είδους πρέπει να αποθηκεύεται με τρόπο σαφή και χωρίς αμφιβολία, επιτρέποντας στον αλγόριθμο να χειρίζεται αυτά τα είδη σε αντιδράσεις. Η καταχώριση του κάθε είδους πρέπει να γίνει με εξασφάλιση της μοναδικότητας ώστε οι αντιδράσεις να μην επαναλαμβάνονται εσφαλμένα.
2. Ο αλγόριθμος λαμβάνει ως εισροή μόνο ένα ή δύο χημικά είδη και πρέπει να κωδικοποιείται με εξειδικευμένη χημική γνώση που θα περιλαμβάνει όλους τους πιθανούς συνδυασμούς αντιδράσεων μεταξύ του αρχικού και του ενδιάμεσου αντιδρώντος. Οι αντιδράσεις δεν πρέπει να επαναλαμβάνονται.
3. Εκτίμηση των κινητικών και θερμοδυναμικών παραμέτρων είτε από μια βάση δεδομένων είτε από μια κατάλληλη μέθοδο. Οι συντελεστές μερικών από τις εμπλεκόμενες αντιδράσεις μπορεί να είναι γνωστοί από προηγούμενη εργασία και να αποθηκεύονται σε μια βάση δεδομένων. Ωστόσο, είναι πολύ πιθανό ότι οι παράμετροι αντίδρασης θα πρέπει να καθοριστούν με εμπειρικούς κανόνες πρόβλεψης και κατ' αναλογία με άλλους παρόμοιους υδρογονάνθρακες διαφορετικού μεγέθους. Με τον ίδιο τρόπο, οι θερμοδυναμικές ιδιότητες είτε θα ληφθούν από μια βάση δεδομένων είτε θα πρέπει να υπολογιστούν με βάση τη μοριακή δομή και τις αντίστοιχες μεθόδους, όπως η μέθοδος Group additivity του Benson.
4. Αφού καθοριστούν οι σχετικές αντιδράσεις από τον αλγόριθμο, πρέπει να περιοριστούν σε αυτές που είναι σημαντικές. Επομένως, απαιτείται κάποιο κριτήριο για να προσδιοριστεί ποιες από αυτές τις αντιδράσεις θα αποκλειστούν.Τ

Τα παραπάνω βήματα πραγματοποιούνται επαναληπτικά μέχρις ότου τα αρχικά είδη διοχετευθούν στα τελικά προϊόντα. Αυτοί οι αλγόριθμοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ακριβή παραγωγή μοντέλων, αλλά δεν θα πρέπει να αντιμετωπίζονται ως μαύρα κουτιά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν με το χτύπημα ενός κουμπιού (Van de Vijver *et al.* 2014). Για να χρησιμοποιηθεί ένας τέτοιος αλγόριθμος πρέπει να είναι γνωστή η υποκείμενη χημεία καθώς και να γίνει σωστή εισαγωγή της δομής του κάθε είδους όπως και καθορισμός των κριτηρίων τερματισμού που περιορίζουν το μέγεθος του μηχανισμού.

2.4 Περιγραφή του μοντέλου που βελτιώθηκε και επικυρώθηκε στην τρέχουσα εργασία

Η πλειονότητα των εργασιών μοντελοποίησης στην παρούσα εργασία αποσκοπεί στην περαιτέρω ενίσχυση του μηχανισμού C_1-C_6 .NTUA.HMCS που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο ετερογενών μιγμάτων και συστημάτων καύσης του ΕΜΠ (Vourliotakis 2012).

Ο μηχανισμός έχει αναπτυχθεί για την καύση μικρών και μεσαίων υδρογονανθράκων (μέχρι και C_6 είδη) και έχει εκτεταμένα επικυρωθεί έναντι πειραματικών δεδομένων από φλόγες προανάμιξης, ταχύτητες φλόγας, χρόνους καθυστέρησης ανάφλεξης, καθώς και συγκεντρώσεις από αντιδραστήρες ροής, όλα σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, πιέσεων και στοιχειομετριών, για μια ποικιλία από C_1-C_6 καύσιμα. Αυτά περιλαμβάνουν την οξειδωση (Vourliotakis *et al.* 2008) και την πυρόλυση (Keramiotis *et al.* 2012) μεθανίου, βιοαερίου, μεθανόλης και αιθανόλης (Vourliotakis *et al.* 2009), προ-αναμεμιγμένες φλόγες CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 (Gazi *et al.* 2013), καθώς και καύση βενζολίου σε προαναμεμιγμένες φλόγες και ιδανικούς αντιδραστήρες (Vourliotakis *et al.* 2011). Ο μηχανισμός C_1-C_6 .NTUA.HMCS αποτελείται από 145 είδη και 764 αναστρέψιμες στοιχειώδεις αντιδράσεις και μπορεί να βρεθεί στην προηγούμενη έκδοση του πριν από αυτή τη διατριβή, ως συμπληρωματικό υλικό στην πρόσφατη δημοσίευση των Vourliotakis *et al.* (2015).

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, η χημεία διαφόρων υδρογονανθράκων επικυρώθηκε και αξιολογήθηκε εκ νέου. Ο γενικός στόχος της διατριβής ήταν η προσαρμογή του μοντέλου στις νέες συνθήκες λειτουργίας που υπαγορεύονται από νέους κινητήρες και νέα καύσιμα. Αυτό περιλάμβανε τη διερεύνηση ελαφρύτερων οξυγονούχων υδρογονανθράκων όπως η αιθανόλη (C_2H_5OH), η ακεταλδεΐδη (CH_3CHO) και το οξικό οξύ (CH_3COOH), είδη που μπορούν να χαρακτηριστούν ως βιοκαύσιμα ή ενδιάμεσα και προϊόντα καύσης βιοκαυσίμων. Επιπλέον, η τροποποιημένη λειτουργία των μηχανών μεταβάλλει τις χημικές οδούς των ρύπων και των ενδιάμεσων και πρέπει να επανεξεταστούν. Από αυτή την άποψη, η χημεία του βενζολίου (C_6H_6), γνωστή ως πολύ σημαντική πρόδρομη ουσία αιθάλης, διερευνήθηκε διεξοδικά. Αυτές οι τροποποιήσεις, ενημερώσεις και βελτιώσεις περιλάμβαναν τη χρησιμοποίηση ρυθμών αντίδρασης από τη βιβλιογραφία, που επιλέχθηκαν μετά από αντίστοιχες αναλύσεις ευαισθησίας κλπ. Τέλος αναπτύχθηκε ένας μηχανισμός αντίδρασης για ένα αλκάνιο μεσαίου

μεγέθους δηλαδή του εξανίου, στο πλαίσιο της ενσωμάτωσης στο μηχανισμό της χημείας υποκατάστατων καυσίμων.

Τμήματα του μηχανισμού που έχουν διερευνηθεί στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας

Η χρήση της αιθανόλης έχει αποδειχθεί ωφέλιμη για χρήση σε μηχανές εσωτερικής καύσης λόγω του δυναμικού μείωσης των εκπομπών και της αιθάλης (Sarathy et al., 2014). Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι η βενζίνη με μίγμα αιθανόλης οδηγεί σε βελτιωμένη απόδοση του κινητήρα ενώ μειώνει τις εκπομπές CO και άκαυστων υδρογονανθράκων (Agarwal 2007). Αυτό δικαιολογείται από την υψηλότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο λόγω της παρουσίας της ομάδας υδροξυλίου. Στους κινητήρες ντίζελ η προσθήκη αιθανόλης οδηγεί σε μειωμένες εκπομπές PM, ενώ οι εκπομπές NOx φαίνεται να αυξάνονται (Giakoumis et al. 2013). Παρά τις ευεργετικές ιδιότητες της αιθανόλης, ένα από τα γνωστά προϊόντα της είναι οι αλδεΐδες (Stump et al. 1996), αναγνωρισμένες ως επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία. Πρόσθετες έρευνες για τη λειτουργία του κινητήρα απέδειξαν ότι μια σημαντική ποσότητα των καυσαερίων είναι οξέα, κυρίως οξικό οξύ (Zervas et al. 2001). Το κεφάλαιο 3 της παρούσας εργασίας διερεύνησε αυτά τα τρία οξυγονούχα είδη ως πρόσθετα σε πλούσιες φλόγες χαμηλής πίεσης αιθυλενίου. Δίδεται έμφαση στις διαδρομές που διέπουν το σχηματισμό ενδιάμεσων ειδών όπως το κετένιο (CH_2CO), που οδηγούν σε βαρύτερους κυκλικούς υδρογονάνθρακες όπως το βενζόλιο.

Τα αρωματικά και τα πολυκυκλικά αρωματικά (PAH) βρίσκονται ως ενδιάμεσα και προϊόντα σε διεργασίες καύσης. Αναφέρονται επίσης ως πρόδρομοι στο σχηματισμό αιθάλης (Narayananaswamy et al. 2010, Wang et al. 2011, Ji et al. 2012). Επιπλέον, τα αρωματικά βρίσκονται σε σημαντικές ποσότητες σε εμπορικά καύσιμα όπως βενζίνη, ντίζελ κλπ. Το απλούστερο είδος αυτών των αρωματικών, το βενζόλιο χρησιμοποιείται πολύ συχνά ως αντιπρόσωπος της χημικής οικογένειας του. Η βαθιά γνώση της κινητικής του παρέχει ένα σταθερό έδαφος για την περαιτέρω μοντελοποίηση και πρόβλεψη βαρύτερων αρωματικών ειδών. Το κεφάλαιο 4 αυτής της εργασίας χρησιμοποιεί ένα ευρύ φάσμα πειραματικών δεδομένων της βιβλιογραφίας για την οξείδωση του βενζολίου προκειμένου να διασαφηνιστούν οι διαδρομές που οδηγούν στην κατανάλωσή του και τον περαιτέρω σχηματισμό βαρύτερων ειδών. Εξετάζεται η επίδραση της στοιχειομετρίας στο σχηματισμό σημαντικών προϊόντων βενζολίου όπως η ρίζα φαινυλίου (C_6H_5), η ρίζα φαινόξυ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$) και η φαινόλη ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).

Ενώ δόθηκε μεγάλη προσοχή σε μικρότερους σημαντικούς ενδιάμεσους υδρογονάνθρακες καθώς και σε μεγαλύτερους υδρογονάνθρακες που θεωρούνται ως αντιπροσωπευτικοί καυσίμων, λίγες μελέτες επικεντρώθηκαν σε μεσαίου μεγέθους ενώσεις (Simmie 2003). Το εξάνιο, για παράδειγμα, έχει χρησιμοποιηθεί σε μερικές μελέτες ως υποκατάστατο αεροπορικών καυσίμων λόγω της υψηλής πίεσης ατμών που παρουσιάζει και αν όχι για μια πρόσφατη μελέτη στα ισομερή του από τον Zhang *et al.* (2015), το επόμενο έργο που διερευνά την οξειδωση χρονολογείται από το 1995 από τον Curran *et al.* (1995). Παρά την έλλειψη σχετικών μελετών, στην βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα που επιτρέπουν την επικύρωση ενός νέου μοντέλου. Στο κεφάλαιο 5 της παρούσας εργασίας χρησιμοποιούνται αυτά τα δεδομένα για την επικύρωση δύο νέων μοντέλων εξανίου που χρησιμοποιούν διαφορετικούς αρχικούς κινητικούς μηχανισμούς ως μηχανισμό βάσης κατά τη διαδικασία ανάπτυξης τους από έναν σχετικό αλγόριθμο. Τα δυο μοντέλα που προκύπτουν αναπαράγουν πολύ καλά τα πειράματα από τη βιβλιογραφία. Επίκεντρο της μελέτης είναι να τονίσει τη σημασία της βασικής χημείας για την απόδοση αυτών των παραγόμενων μηχανισμών.

2.5 Πειραματικές συσκευές - Αξιοποίηση και απόκτηση πειραματικών δεδομένων για επικύρωση

Τα μοντέλα χημικής κινητικής αναπτύσσονται και χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση διεργασιών καύσης δίνοντας ακριβείς προβλέψεις των συμβάντων. Αυτό εξοικονομεί όχι μόνο χρόνο αλλά και πόρους. Η ανάπτυξη όμως ενός ακριβούς μοντέλου περιλαμβάνει επίσης την επικύρωσή της σε σχέση με τις πραγματικές μετρήσεις που έγιναν σε συγκεκριμένες συσκευές εργαστηριακής κλίμακας. Μια πληθώρα από αυτές τις συσκευές έχουν αναπτυχθεί προκειμένου να απομονώσουν και να μετρήσουν συγκεκριμένες ιδιότητες χωρίς την πολυπλοκότητα μιας πραγματικής συσκευής που βασίζεται στην καύση. Μια λίστα με τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία και τις αντίστοιχες συσκευές βρίσκεται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2: Λίστα πειραματικών εγκαταστάσεων και αντίστοιχων μεγεθών που αξιοποιούνται στην παρούσα εργασία

Πειραματική Εγκατάσταση	Μεγέθη
Explosion bomb	Γραμμική ταχύτητα φλόγας – Ταχύτητα καύσης
Shock Tube Rapid Compression Massine	Χρόνος καθυστέρησης ανάφλεξης, Συγκέντρωση χημικών ειδών
Jet (Perfectly) Stirred Reactor	Συγκέντρωση χημικών ειδών

Plug Flow Reactor (Laminar/Turbulent)	Συγκέντρωση χημικών ειδών, Ρυθμοί αντίδρασης
Low pressure combustion chamber	Συγκέντρωση χημικών ειδών

Μεταξύ αυτών των συσκευών, τα Shock Tubes (ST) και τα Rapid Compression Machines (RCM) χρησιμοποιούνται για να ποσοτικοποιήσουν την τάση ενός καυσίμου να αναφλεγεί. Με άλλα λόγια, χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης (IDT) του καυσίμου. Μια πλήρης περιγραφή της λειτουργίας τους δίνεται στο κεφάλαιο 6. Αυτές οι συσκευές χρησιμοποιούνται στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας για να διασαφηνίσουν τους μηχανισμούς καύσης του τολουολίου και του επτανίου.

Το τολουόλιο, το απλούστερο μεθυλιωμένο αρωματικό, αναμιγνύεται με το επτάνιο ως ένα υποκατάστατο καυσίμου που μπορεί να αποδώσει την ευαισθησία του καυσίμου και έτσι να μιμείται τη συμπεριφορά του σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για την αντιμετώπιση της χαμηλής αντιδραστικότητας του τολουολίου, το επτάνιο ένα καλά μελετημένο και πολύ δραστικό καύσιμο έχει αναμιχθεί ως ένας ριζικός εκκινητής, προκειμένου να προωθηθεί η αντιδραστικότητα. Αυτό επέτρεψε τη μέτρηση νέων δεδομένων καθυστέρησης ανάφλεξης (IDT) του TRF σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές συγκεντρώσεις τολουολίου. Οι μετρήσεις δεδομένων ολοκληρώθηκαν στο Εθνικό Πανεπιστήμιο του Γκάλγουεϊ (National University of Galway) χρησιμοποιώντας το High Pressure Shock Tube (HPST) και το the Rapid Compression Machine (RCM). Η μελέτη περιλαμβάνει μετρήσεις σε δύο πιέσεις, τρεις αναλογίες ισοδυναμίας, καθώς και τρία διαφορετικά μίγματα. Στο πλαίσιο της μελέτης βελτιώνεται και επικυρώνεται το ευρέως γνωστό μοντέλο επτανίου του NUI Galway και το μοντέλο τολουολίου του Lawrence Livermore National Lab.

2.6 Υπολογιστικά εργαλεία - Διαθέσιμοι αλγόριθμοι για υπολογισμούς

Ενδεικτικά μεγέθη μηχανισμών αναφέρονται στην παράγραφο 2.1. Ο όγκος των χημικών ειδών και των αντιδράσεων απαιτεί την ύπαρξη αλγορίθμων που θα είναι σε θέση να εκτελέσει τους αντίστοιχους υπολογισμούς με τον μηχανισμό για τους σκοπούς κάθε εφαρμογής. Ένας αριθμός τέτοιων αλγορίθμων είναι διαθέσιμοι: Flamemaster (Pitsch 2017), OpenSMOKE (Cuoci *et al.* 2015), Cantera (Goodwin *et al.* 2003), CHEMKIN (2013), LOGEresearch (2015, 2017) κλπ. Στην τρέχουσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το CHEMKIN (2013) και το LOGEresearch (2015, 2017).

Ο Πίνακας 2.2 παραθέτει αρκετές εργαστηριακές πειραματικές διαμορφώσεις που παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις διεργασίες καύσης. Αυτές οι διαμορφώσεις είναι διαφορετικές (σε γεωμετρία, διαστάσεις κ.λπ.) από το ένα εργαστήριο στο άλλο και μπορούν να λειτουργήσουν υπό μια ευρεία ποικιλία αρχικών συνθηκών, όπως λόγοι θερμοκρασίας, πίεσης, ισοδυναμίας. Οι αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται για σκοπούς προσομοίωσης πρέπει να λάβουν υπόψη αυτές τις παραμέτρους, να δημιουργήσουν το αντίστοιχο περιβάλλον και να λύσουν τις εξισώσεις συνέχειας και τις εξισώσεις ενέργειας και εξοικονόμησης ειδών.

Οι υπολογισμοί στα κεφάλαια 3, 4 και 6 έχουν εκτελεστεί χρησιμοποιώντας το CHEMKIN. Μια ολοκληρωμένη περιγραφή της μεθοδολογίας που ακολουθεί το CHEMKIN για την επίλυση κάθε περιβάλλοντος δόθηκε από τον Vourliotakis (2012). Οι υπολογισμοί στο κεφάλαιο 5 εκτελέστηκαν με τη χρήση του LOGEresearch.

Κεφάλαιο 3. Μοντελοποίηση C₂ οξυγονούχων χημικών ειδών ως πρόσθετα σε φλόγες αιθυλενίου

3.1 Σύνοψη

Το παρόν κεφάλαιο διερευνά τη χημική κινητική τριών οξυγονούχων ειδών διαφορετικών οικογενιών καυσίμων, δηλαδή αλκοολών, αλδεϋδών και οξέων. Περιγράφεται η ενσωμάτωση ενός υπο-μηχανισμού για το οξικό οξύ στον C₁-C₆.NTUA.HMCS και επιπρόσθετες τροποποιήσεις στο κατώτερο τμήμα της χημείας. Ένα επιπλέον μοντέλο από τη βιβλιογραφία, που έχει προηγουμένως επικυρωθεί έναντι οξυγονούχων ειδών C₂ χρησιμοποιείται επίσης για να διερευνηθεί η επίδραση της χημείας μικρότερων υδρογονανθράκων στην απόδοση του μηχανισμού. Τα δύο μοντέλα συγκρίνονται όσον αφορά την ικανότητά τους να αναπαράγουν τη χημεία σχηματισμού βενζολίου.

Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιούνται νέα πειραματικά δεδομένα από πλούσιες φλόγες αιθυλενίου σε χαμηλή πίεση. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται μετρήσεις συγκέντρωσης από πέντε πλούσιες φλόγες αιθυλενίου, τρεις από τις οποίες περιέχουν στο μίγμα καυσίμου αιθανόλη, ακεταλδεϋδη και οξικό οξύ αντίστοιχα. Ο λόγος C/O των τριών οξυγονούχων φλογών και της μίας σκέτης φλόγας αιθυλενίου διατηρείται σταθερός για λόγους σύγκρισης, καθώς τα οξυγονούχα καύσιμα έχουν διαφορετική περιεκτικότητα σε οξυγόνο, καθιστώντας τον λόγο ισοδυναμίας καυσίμου αέρα μη επαρκές κριτήριο. Η άλλη φλόγα χρησιμοποιείται για λόγους συγκριτικής αξιολόγησης και μόνο λίγες από τις αντίστοιχες μετρήσεις παρουσιάζονται στη διατριβή. Εκτελούνται ανάλυση της πορείας αντίδρασης και ανάλυση ευαισθησίας, επισημαίνοντας τα τμήματα της χημείας που είναι υπεύθυνα για τον σχηματισμό ενδιάμεσων ειδών και επιτρέποντας την επαναξιολόγηση του μηχανισμού. Η σύγκριση των συγκεντρώσεων των ειδών μεταξύ των φλογών δείχνει αυξημένο σχηματισμό βενζολίου στη φλόγα του οξικού οξέος αναφορικά με την καθαρή φλόγα αιθυλενίου, ενώ οι άλλες δύο οξυγονούχες ουσίες προκαλούν μείωση του σχηματισμού. Ο C₁-C₆.NTUA.HMCS αποτυγχάνει να αναπαράξει αυτή την τάση, ένα εύρημα που αποδίδεται στον υπο-μηχανισμό κετενίου που εμπλέκεται σε μεγάλο βαθμό στην κατανάλωση οξικού οξέος. Το αντίστοιχο τμήμα στον C₁-C₆.NTUA.HMCS αποτυγχάνει να διοχετεύσει ανάλογα τα είδη C₂, συνεπώς η συνολική παραγωγή C₂ είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη κατανάλωση, οδηγώντας στο σχηματισμό υψηλότερων υδρογονανθράκων.

3.2 Πλαίσιο

Οι μικροί οξυγονούχοι υδρογονάνθρακες χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο ως πρόσθετα καυσίμων στον τομέα των μεταφορών. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες (Suarez-Bertoa *et al.* 2017, Battin-Leclerc *et al.* 2011), η αιθανόλη είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο βιοκαύσιμο σε βενζινοκινητήρες στην Ευρωπαϊκή Ένωση, ενώ συγκεκριμένα οχήματα έχουν τη δυνατότητα να λειτουργούν με βενζίνη και αιθανόλη με την περιεκτικότητα της τελευταίας να φτάνει έως και το 85%. Η αιθανόλη παρουσιάζει υψηλό αριθμό οκτανίων, επιτρέποντας τη λειτουργία του κινητήρα σε υψηλότερους λόγους συμπίεσης χωρίς το φαινόμενο της κρουστικής καύσης ενώ είναι ιδιαίτερα ελκυστική ως εναλλακτικό καύσιμο λόγω του ότι επιφέρει μείωση των εκπομπών. Πιο συγκεκριμένες προηγούμενες μελέτες (Sarathy *et al.* 2014, Agarwal 2007) έδειξαν ότι η αιθανόλη-αναμεμιγμένη με βενζίνη οδηγεί σε βελτίωση της απόδοσης του κινητήρα και σε μείωση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και των άκαυστων υδρογονανθράκων, αποτέλεσμα του υδροξυλίου στη χημική ένωση. Ομοίως, παρόμοιες μελέτες (Giakoumis *et al.* 2013, Rakoroulos *et al.* 2010) έδειξαν ότι η προσθήκη αιθανόλης, καθώς και μεγαλύτερων αλκοολών, σε κινητήρες ντίζελ, οδηγεί σε μείωση των εκπομπών μικροσωματιδίων, ωστόσο και σε μικρή αύξηση των εκπομπών NOx. Αντιστοίχως υπάρχει αύξηση της συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης και ακεταλδεΐδης.

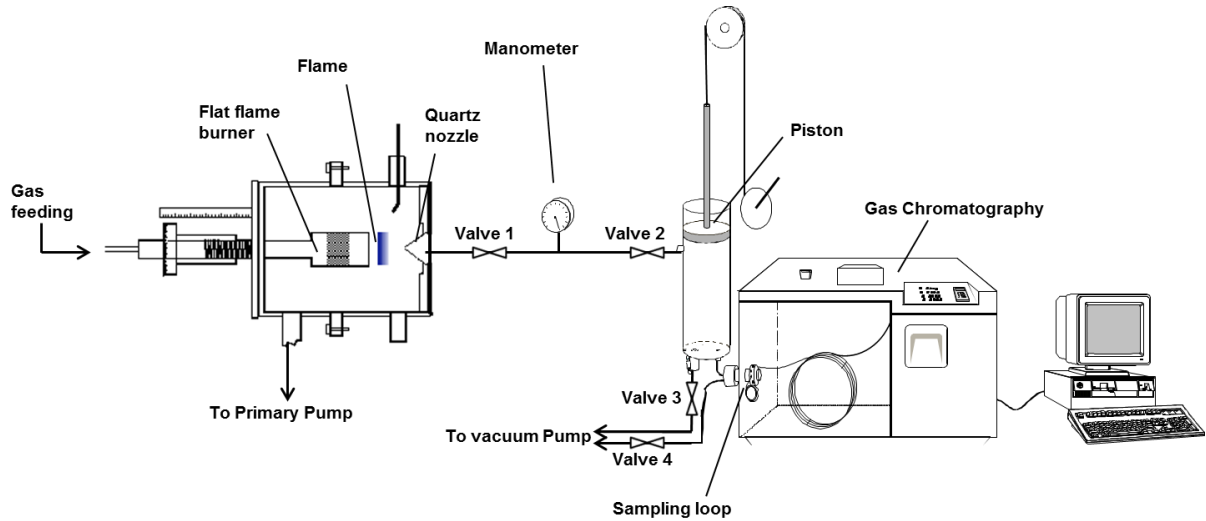
Παράλληλα με την έρευνα της αιθανόλης, προσοχή πρέπει να δοθεί και στην ακεταλδεΐδη και το οξικό οξύ. Η πρώτη είναι ένα σημαντικό ενδιάμεσο προϊόν της καύσης αιθανόλης και των συμβατικών καυσίμων σε κινητήρες ενώ τα οξέα εντοπίζονται στα καυσαέρια των κινητήρων έως και 25%, σύμφωνα με Zervas *et al.* (2001, 2004).

Υπάρχει σημαντικός όγκος βιβλιογραφίας σχετικά με την καύση των μικρών οξυγονούχων υδρογονανθράκων, ιδίως της αιθανόλης. Μια καλή επισκόπηση δόθηκε από Sarathy *et al.* (2014). Η ακεταλδεΐδη έχει πρόσφατα μελετηθεί ως προς τον χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης (Mevel *et al.* 2018) και ως προς την στρωτή ταχύτητα φλόγας (Christensen *et al.* 2015). Σημαντικός είναι και ο όγκος των μελετών που ασχολούνται με την χημεία της καύσης του οξικού οξέος συμπεριλαμβανομένων ερευνών πειραματικών δεδομένων καθυστέρησης ανάφλεξης (Mackie και Doolan 1984, Elwardany *et al.* 2015), χημικών συγκεντρώσεων σε αντιδραστήρες (Salooja 1966), και φλόγες προανάμιξης (Christensen και Konnov 2016, Leplat Vandooren 2012).

Πιο περιορισμένες είναι οι έρευνες για την καύση οξυγονούχων υδρογονανθράκων με συμβατικούς. Η μελέτη τους σε συνδυασμό με το αιθυλένιο είναι ιδιαίτερα ελκυστική καθώς αυτό αποτελεί βασικό ενδιάμεσο στην οξείδωση υδρογονανθράκων και ένα πολύ αντιδραστικό καυσίμου με υψηλή τάση σχηματισμού αρωματικών υδρογονανθράκων και αιθάλης (Frenklach 2002). Η προσθήκη αιθανόλης σε φλόγες αιθυλενίου μελετήθηκε λεπτομερώς πρόσφατα (Gerasimov *et al.* 2012a, b, Yakimov *et al.* 2012). Πιο συγκεκριμένα έγινε μέτρηση συγκέντρωσης προϊόντων σε στρωτές φλόγες αιθυλενίου χαμηλής πίεσης με την προσθήκη αιθανόλης. Τα αποτελέσματα έδειξαν μείωση των πρόδρομων ουσιών της αιθάλης, όπως π.χ. η ρίζα προπαργυλίου (C_3H_3) και το βενζόλιο (C_6H_6), καθώς και άλλων ενδιάμεσων ειδών.

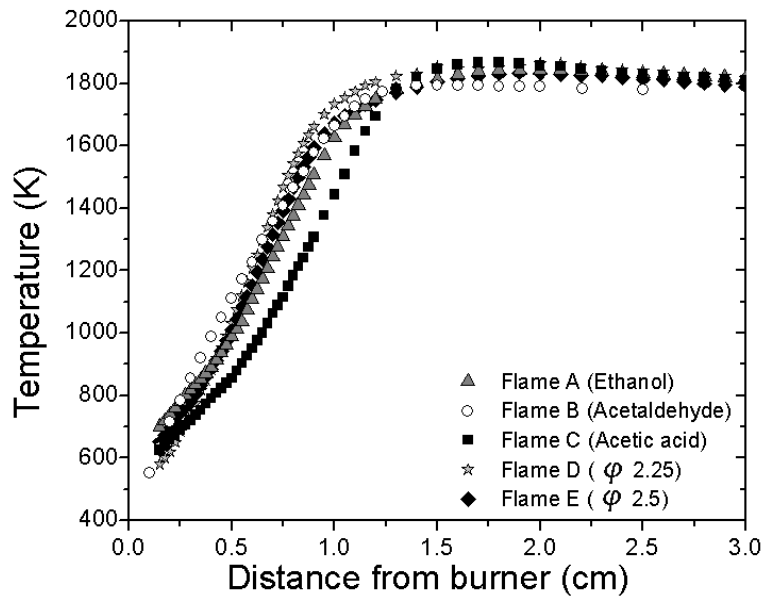
3.3 Πειραματική εγκατάσταση

Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν από τον Leplat (2011) στις εγκαταστάσεις του Université Catholique de Louvain (UCL). Λεπτομερής περιγραφή της πειραματικής εγκατάστασης έχει δοθεί από τους Dettleux *et al.* (2009, 2011) και μόνο μια σύντομη περιγραφή ακολουθεί. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από έναν αέριο-χρωματογράφο (GC) συνδεδεμένο με ένα θάλαμο καύσης (Εικόνα 3.1). Ένας καυστήρας επίπεδης φλόγας διαμέτρου 8 cm βρίσκεται στον θάλαμο καύσης σε χαμηλή πίεση. Οι φλόγες A και B σταθεροποιήθηκαν στα 50 mbar ενώ οι μετρήσεις στη φλόγα C έγιναν στα 75 mbar. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η τελευταία φλόγα σταθεροποιήθηκε πολύ μακριά από τον καυστήρα στα 50 mbar και ακολούθως είχε την τάση να σβήνει. Υπολογισμοί στα 50 mbar για την αντίστοιχη φλόγα έδειξαν μόνο μικρές αλλαγές στις συγκεντρώσεις χημικών ειδών ενδιαφέροντος. Η αλλαγή πίεσης οδήγησε ως επί το πλείστον στη μετατόπιση των προφίλ των χημικών ειδών μακρύτερα από την έξοδο του καυστήρα. Ένας κωνικός καθετήρας επέτρεψε τη λήψη δειγμάτων από τη φλόγα. Η θέση δειγματοληψίας ελέγχθηκε με τη μετακίνηση του καυστήρα, τροποποιώντας έτσι την απόσταση μεταξύ του καυστήρα και του καθετήρα δειγματοληψίας.



Εικόνα 3.1 Πειραματική εγκατάσταση επιπέδου καυστήρα χαμηλής πίεσης

Τα θερμοκρασιακά προφίλ των φλογών μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας θερμοστοιχεία διαμέτρου 0.1mm με επικάλυψη Pt/PtRh10% μπροστά από τον καθετήρα δειγματοληψίας, σε απόσταση 0,3-0,5 mm. Οι πειραματικές μετρήσεις θερμοκρασιακών προφίλ για όλες τις φλόγες εμφανίζονται στην Figure 3.2. Η μετρημένη μέγιστη θερμοκρασία είναι μεταξύ 1750 και 1800 K. σε όλες τις φλόγες.



Εικόνα 3.2 Θερμοκρασιακά προφίλ για όλες τις φλόγες που εξετάστηκαν.

Η σύνθεση των φλογών που διερευνήθηκαν φαίνεται στον πίνακα 3.1. Σε όλες τις φλόγες το ποσοστό αιθυλενίου διατηρείται στο 25% ενώ το ποσοστό οξυγονούχου στο 8% αντίστοιχα. Επιλέχτηκε να διατηρηθεί σταθερός ο λόγος άνθρακα οξυγόνου του μίγματος και όχι ο λόγος ισοδυναμίας αέρα καυσίμου μιας και το οξικό οξύ έχει δύο άτομα οξυγόνου στη σύσταση του. Συγκεντρώσεις για τα ακόλουθα είδη έχουν μετρηθεί για όλες τις φλόγες: H₂(μοριακό υδρογόνο), O₂(μοριακό οξυγόνο), CO (μονοξειδίο του άνθρακα), το CO₂(διοξειδίο του άνθρακα), H₂O (νερό), CH₄ (μεθάνιο), C₂H₆ (αιθάνιο), C₃H₆ (προπανίου), C₃H₈, CH₂CCH₂ (αλαίνιο), CH₃CCH₃ (προπαίνιο), CH₃CHO (ακεταλδεΐδης) CH₃COOH (οξικό οξύ), C₂H₅OH (αιθανόλη), C₄H₄ (βινυλακετυλένιο), C₄H₆, C₄H₂, C₅H₆ (κυκλοπενταδιένιο), C₆H₆ (βενζόλιο), C₇H₈ (τολουόλιο).

Πίνακας 3.1 Συνθήκες φλογών υπό διερεύνηση

Φλόγα	Γραμμομοριακό κλάσμα						Παροχή (G/cm ² s)	C/O	Φ	Πίεση (Mbar)
	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CHO	CH ₃ COOH	O ₂	Ar				
A	0.25	0.08	-	-	0.40	0.27	2.835 10 ⁻³	0.75	2.475	50
B	0.25	-	0.08	-	0.40	0.27	2.822 10 ⁻³	0.75	2.375	50
C	0.25	-	-	0.08	0.36	0.31	2.954 10 ⁻³	0.75	2.527	75
D	0.30	-	-	-	0.40	0.30	2.746 10 ⁻³	0.75	2.250	50
E	0.33	-	-	-	0.40	0.27	2.716 10 ⁻³	0.82	2.475	50

3.4 Αριθμητική προσέγγιση - Τροποποιήσεις στο μηχανισμό

Όλοι οι υπολογισμοί που έχουν πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα CHEMKIN. Πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας και ροική ανάλυση ώστε να γίνει σαφές ποια χημικά μονοπάτια οφείλονται για την δημιουργία συγκεκριμένων χημικών ειδών ενώ αναγνωρίστηκαν τμήματα του μηχανισμού που χρίζουν βελτίωσης.

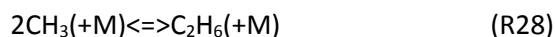
Ο μηχανισμός οξικού οξέος που ενσωματώθηκε στο μηχανισμό NTUA αναπτύχθηκε από Leplat και Vandooren (2012). Οι συγγραφείς ήταν οι πρώτοι μετά από μια σειρά μελετών που διερευνήσει το οξικό οξύ ως καύσιμο δημιουργώντας ένα πλήρη μηχανισμό για την κατανάλωση και τη δημιουργία του. Η μελέτη βασίστηκε σε προηγούμενες έρευνες (Zervas *et al.* 2001, Battin-Leclerc *et al.* 2007, Gasnot *et al.* 2005). Η πρώτη από αυτές τις μελέτες διερευνά το σχηματισμό οξέων σε φλόγες προπάνιου ισοοκτάνιου και τολουολίου/ισοοκτάνιου. Η μελέτη αυτή ήταν το σημείο έναρξης για την επόμενη μελέτη (Battin-Leclerc *et al.* 2007), όπου χρησιμοποιήθηκαν οι μετρήσεις της φλόγας προπάνιου για την ανάπτυξη ενός μηχανισμού του οξικού οξέος. Τα

υπολογιστικά αποτελέσματα ωστόσο απέχουν από τις μετρημένες συγκεντρώσεις. Οι Leplat και Vandooren (2012) χρησιμοποίησαν τα μονοπάτια που αναφέρθηκαν από τις προηγούμενες μελέτες δημιουργώντας ένα πλήρη μηχανισμό τον οποίο επαλήθευσαν έναντι νέων πειραματικών δεδομένων. Ο μηχανισμός που αναπτύχθηκε δίνεται στον Πίνακα 3.2

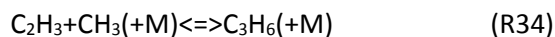
Πίνακας 3.2 Μηχανισμός οξικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε, όπως αναπτύχθηκε από Leplat and Vandooren (2012)

Αντιδράσεις	A	n	Ea	Πηγή
$\text{CH}_3\text{CO} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{COOH}$	1E+14	0	0.00E+00	Gasnot <i>et al.</i> (2005)
$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	7.08E+13	0	3.12E+05	Gasnot <i>et al.</i> (2005)
$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	4.47E+14	0	3.34E+05	Gasnot <i>et al.</i> (2005)
$\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{M}$	8.70E+15	0	6.02E+04	Gasnot <i>et al.</i> (2005)
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2$	8.40E+07	2	3.22E+04	Gasnot <i>et al.</i> (2005)
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{COOH} + \text{OH}$	5.01E+13	0	3.29E+04	Gasnot <i>et al.</i> (2005)
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	1.29E+10	1.1	7.59E+03	Leplat and Vandooren (2012)
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	5.61E+12	0	8.13E+04	Leplat and Vandooren (2012)
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_4$	6.60E+11	0	1.16E+04	Leplat and Vandooren (2012)
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{COOH} + \text{HO}_2$	1.26E+13	0	2.05E+05	Leplat and Vandooren (2012)
$\text{CH}_2\text{COOH} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$	4.00E+13	0	1.22E+05	Battin-Leclerc <i>et al.</i> (2007)
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.40E+11	0	-1.67E+03	Battin-Leclerc <i>et al.</i> (2007)
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H} = \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{H}_2$	5.55E-23	0.6	-1.87E+04	Battin-Leclerc <i>et al.</i> (2007)
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{O} = \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{OH}$	1.46E-03	4.7	7.23E+03	Battin-Leclerc <i>et al.</i> (2007)
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_4$	6.11E+00	3.5	3.23E+04	Leplat and Vandooren (2012)
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	2.50E+12	0	1.0E+05	Battin-Leclerc <i>et al.</i> (2007)

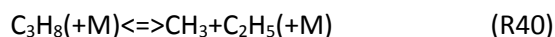
Μαζί με τις αντιδράσεις που αναφέρονται στον Πίνακα 3.2 πραγματοποιήθηκαν ορισμένες τροποποιήσεις σε υπάρχουσες αντιδράσεις στο μηχανισμό με σκοπό τη βελτιστοποίηση του. Οι τροποποιήσεις αυτές προέκυψαν μετά την ανάλυση ευαισθησίας. Αρχικά, η αντίδραση δυο ριζών μεθυλίου για τον σχηματισμό αιθανίου (R28) επιταχύνθηκε με αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής του.



Αντίστοιχα μεταβλήθηκε ο ρυθμός αντίδρασης μεταξύ ριζών μεθυλίου και βινυλίου για τον σχηματισμό προπανίου (R34). Η αρχική διαδρομή ήταν στην αντίθετη κατεύθυνση, ενώ η ενημέρωση της μειώνει τον σχηματισμό του C_3H_6 , προκαλώντας μια μικρή πτώση των αντίστοιχων συγκεντρώσεων.



Τέλος, ο ρυθμός αποσύνθεσης προπανίου (R40) που παράγει ρίζες μεθυλίου και αιθυλίου ενημερώθηκε με τον προτεινόμενο από Oeschlaeger *et al.*, (2005). Η ενημέρωση που επιταχύνει το σχηματισμό του προπάνιου βελτιώνοντας την απόδοση του μηχανισμού σε σχέση με τα αντίστοιχα προφίλ.



3.5 Αξιολόγηση μηχανισμού

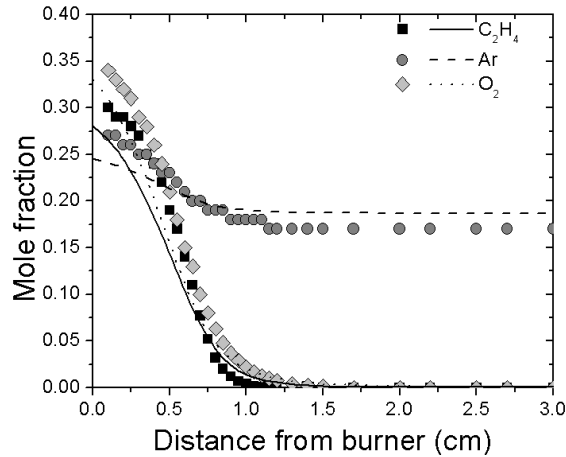
3.5.1 Πρωτογενείς χημικές οδοί που σχετίζονται με την κατανάλωση του καυσίμου

Λόγω της απουσίας μετρήσεων αιθυλενίου (C_2H_4) η Figure 3.3 παρουσιάζει μια σύγκριση μεταξύ της υπολογιζόμενης και της μετρημένης συγκέντρωσης του καυσίμου μιας φλόγας από την βιβλιογραφία (Dias *et al.* 2011), όπου ο μηχανισμός φαίνεται να αναπαράγει επιτυχώς τα πειράματα.

Σε όλες τις φλόγες, το αιθυλένιο καταναλώνονται κυρίως (75%) μέσω των αντιδράσεων (R1 και R2 σε σχετική αναλογία 3:2) ενώ μια μικρή ποσότητα καυσίμου μετατρέπεται στο οξυγονούχο CH_2CHO μέσω της αντίδρασης R3.

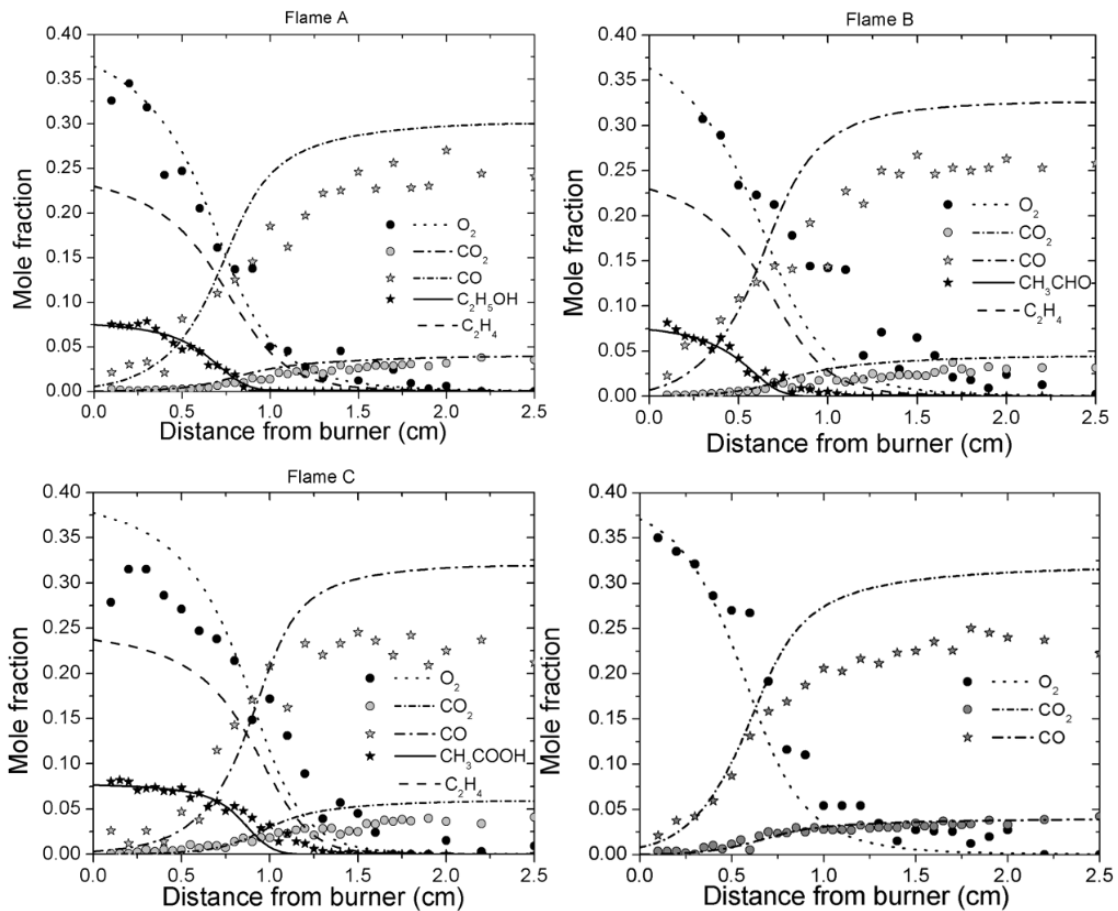


¹ Σημείωση: Η αρίθμηση των αντιδράσεων όπως καταγράφεται σε κάθε κεφάλαιο δεν αντιστοιχεί στη σειρά με την οποία εμφανίζονται στο μηχανισμό. Η αρίθμηση διαφέρει από κεφάλαιο σε κεφάλαιο



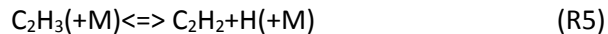
Εικόνα 3.3 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για τη φλόγα C₂H₄ της Dias et al. (2011)

Ο μηχανισμός C₁-C₆.NTUA.HMCS φαίνεται να αναπαράγει με ακρίβεια τα σημαντικά είδη σε όλο το μετρούμενο εύρος, όπως απεικονίζεται στις Figure 3.4-Figure 3.6.

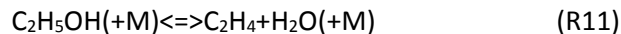
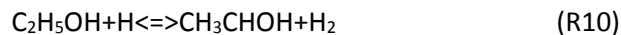


Εικόνα 3.4 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα, και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για σημαντικά είδη στις φλόγες A-D

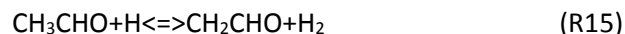
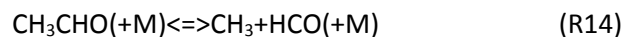
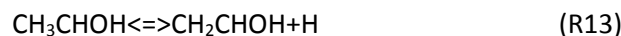
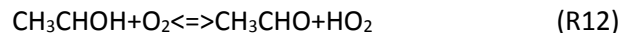
Οι ρίζες βινυλίου καταναλώνονται παράγοντας ακετυλένιο και CH_2CHO , μέσω απόσπασης ενός υδρογόνου (αντιδράσεις R4, R5) και μέσω αντιδράσεων με O_2 αντίστοιχα (R6). Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει τη σημασία του ανταγωνισμού μεταξύ των αντιδράσεων αποσύνθεσης και αντιδράσεων με O_2 για ενδιάμεσα προϊόντα καύσης όπως C_2H_3 και το HCO (Vourliotakis *et al.*, 2015, Matsugi *et al.* 2014, Metcalfe *et al.*, 2013). Ανάλυση του μηχανισμού στην παρούσα φλόγα επιβεβαίωσε την ανταγωνιστική φύση των R5 και R6. Η αποσύνθεση των ριζών βινυλίου είναι η κύρια πηγή παραγωγής ακετυλένιου (R5). Η αντίδραση (R4), συμβάλλει επίσης στο σχηματισμό ακετυλένιου με μερίδιο 30%. Το ακετυλένιο καταναλώνεται παράγοντας HCCO το οποίο με τη σειρά του καταναλώνεται σε CO και CO_2 , για την περάτωση της διαδικασίας καύσης. Ο σχηματισμός CH_2CHO οφείλεται σε αντιδράσεις μοριακού οξυγόνου με ρίζες βινυλίου, ενώ η αντίδραση R3 συμβάλλει μόνο έως 15%. Η καταστροφή του CH_2CHO επιτυγχάνεται μέσω της αντίδρασης ισομερισμού σε CH_3CO .

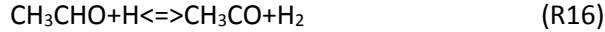


Το επόμενο βήμα είναι η εξέταση των οξυγονούχων. Η ροική ανάλυση του μηχανισμού δείχνει ότι η αιθανόλη καταναλώνεται μέσω της αφαίρεσης ατόμων υδρογόνου (R10) σχηματίζοντας CH_3CHOH και μέσω της μοριακής διάσπασης του σε αιθυλένιο και νερό (R11). Η δεύτερη αντίδραση ενεργοποιείται λίγο αργότερα στο μέτωπο της φλόγας. Η πρώτη, δεσπάζει έναντι της τελευταίας με αναλογία 2:1.

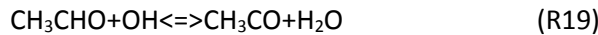
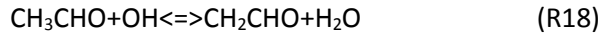
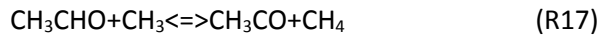


Το CH_3CHOH μετασχηματίζεται σε ακεταλδεΐδη (R12) και βινυλική αλκοόλη (R13) σε ίσα ποσοστά. Το υπόλοιπο καταναλώνεται σε CH_2CHO και CH_3CO μέσω των αντιδράσεων (R15-R16).

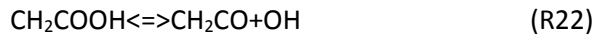
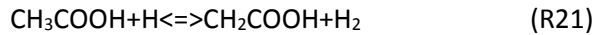




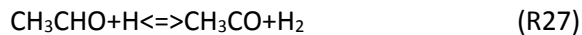
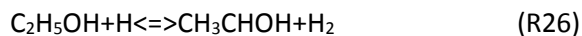
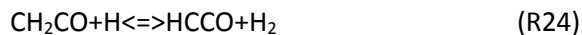
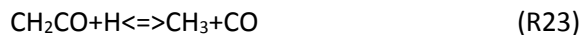
Από την άλλη πλευρά, όταν η ακεταλδεΐδη είναι καύσιμο, καταναλώνεται στα ισομερή του $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ έπειτα από αντιδράσεις με υδρογόνο και ρίζες υδροξυλίου (R15-R19). Αφού σχηματιστούν, τα ισομερή του $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ακολουθούν τα μονοπάτια που περιγράφονται προηγουμένως.



Νωρίς στην φλόγα, η κατανάλωση του οξικού οξέος ξεκινά με αντιδράσεις αφαίρεσης υδρογόνου από τη μεθυλική ομάδα (R20-R21). Διαδοχικά, το CH_2COOH σχηματίζει CH_2CO και ρίζα υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης (R22).



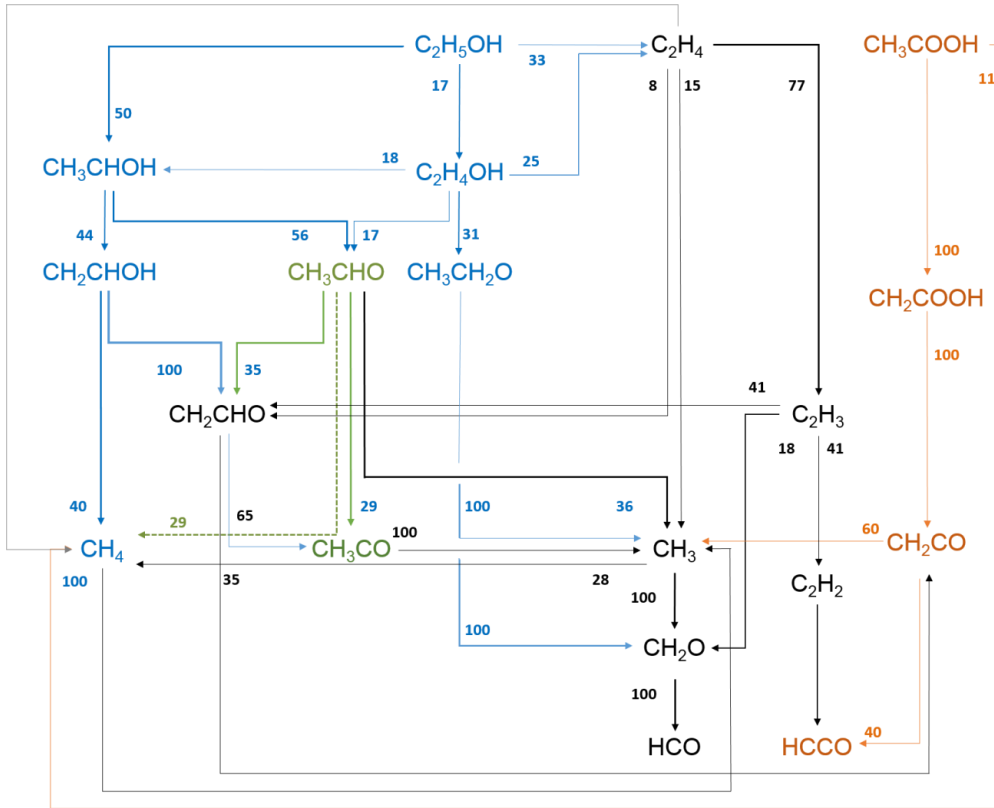
Το CH_2CO καταναλώνεται μέσω των αντιδράσεων R23 και R24 παράγοντας ρίζες μεθυλίου και HCCO έπειτα από αντιδράσεις με άτομα υδρογόνου. Ο λόγος των δύο αντιδράσεων είναι 3:2. Τα επίπεδα CH_2CO στη φλόγα C είναι σημαντικά υψηλότερο από τα αντίστοιχα επίπεδα σε φλόγες A και B που οφείλονται στην κατανάλωση του οξικού οξέος. Ωστόσο, το HCCO που παράγεται από την αντίδραση R24 κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα στις τρεις φλόγες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι φτάνει γρήγορα σε ισορροπία. Η αυξημένη δε της αναλογίας καυσίμου αέρα λειτουργεί προς όφελος της αντίδρασης R23, λόγω της αυξημένης διαθεσιμότητας.



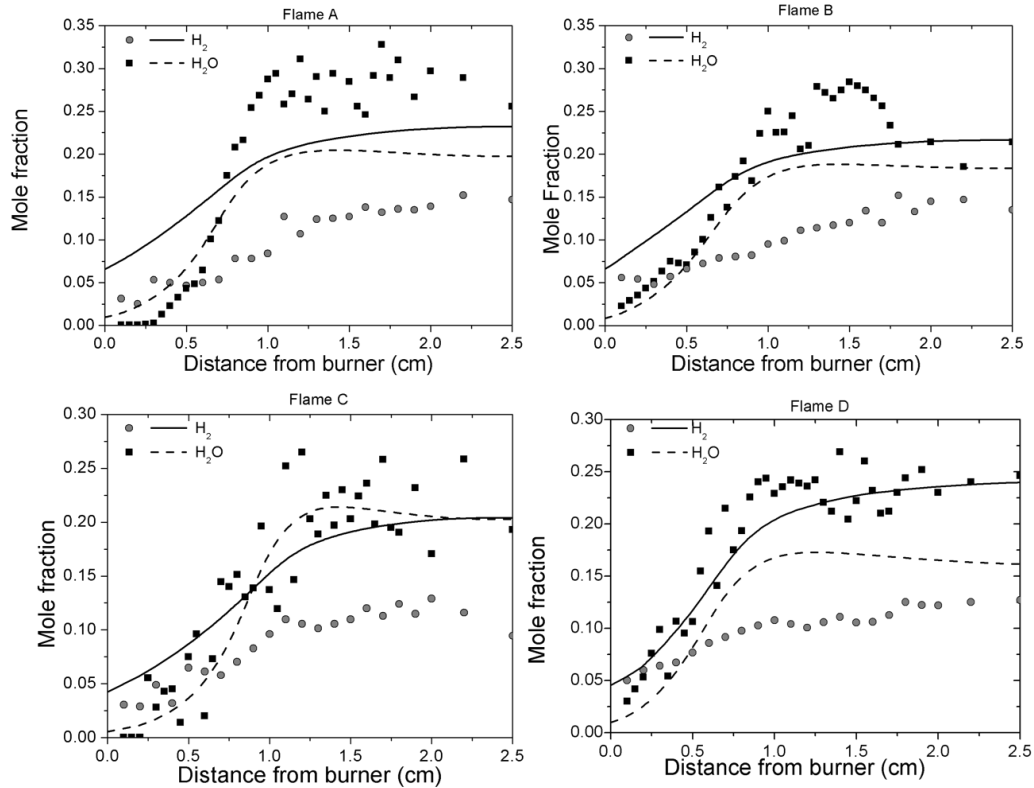
Η εικόνα 3.5 εμφανίζει μία γραφική επεξήγηση της κατανάλωσης των καυσίμων σε όλες τις φλόγες.

Στην Figure 3.6 γίνεται σύγκριση μεταξύ των μετρημένων και των υπολογισμένων προφίλ νερού και υδρογόνου, όπου παρατηρείται σημαντική απόκλιση. Οι μετρούμενες τιμές ωστόσο

παρουσιάζουν σημαντική διασπορά, εγείροντας αμφιβολίες σχετικά με την ακρίβεια τους και γι' αυτό δεν λαμβάνονται υπόψιν ως στόχοι επαλήθευσης.



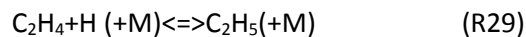
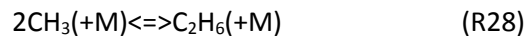
Εικόνα 3.5 Σημαντικά μονοπάτια κατανάλωσης καυσίμων στις φλόγες A (ethanol) B (acetaldehyde) και C (acetic acid). Το κάθε χρώμα αντιστοιχεί στην αντίστοιχη φλόγα

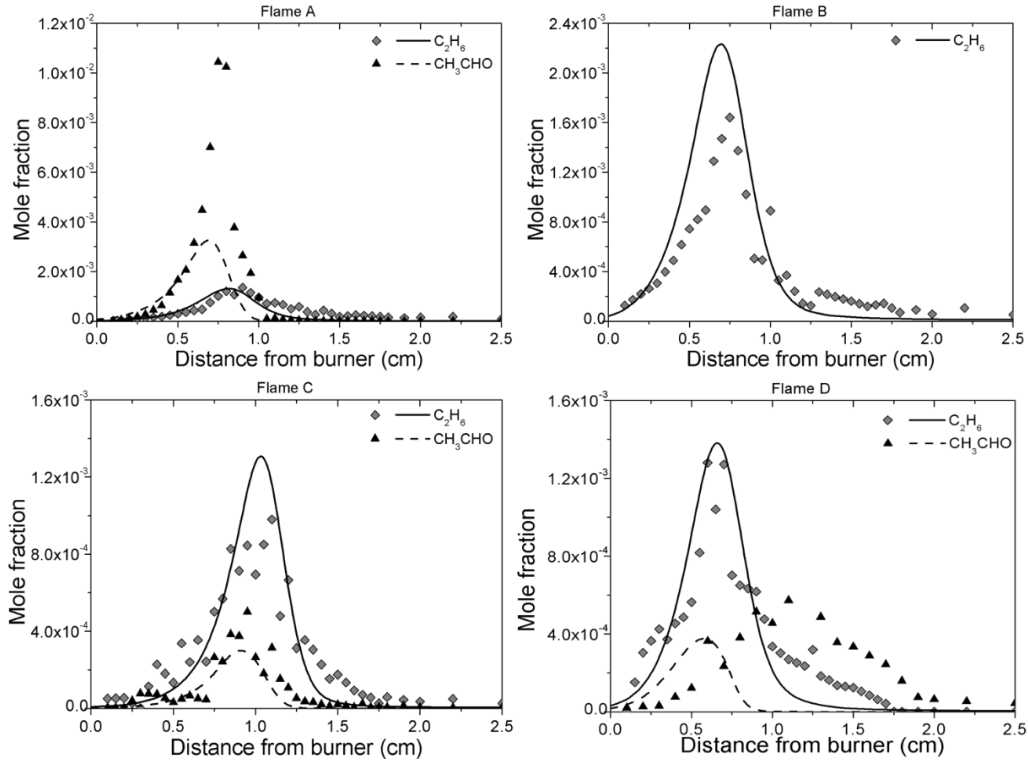


Εικόνα 3.6 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) H₂ και H₂O.

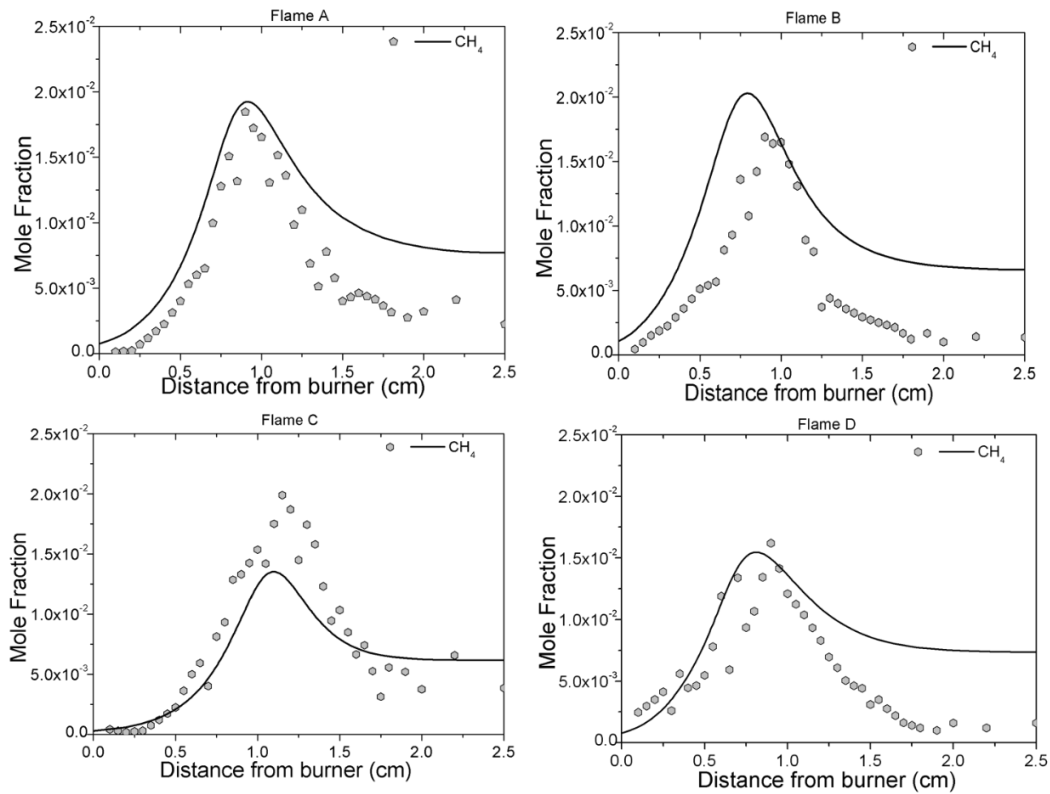
3.5.2 Βασικά ενδιαμέσα είδη χημείας

Όπως απεικονίζεται στην εικόνα 3.7. Ο μηχανισμός προβλέπει επιτυχώς τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης αιθανίου σε όλες τα φλόγες, προβλέπει ωστόσο μικρότερες συγκεντρώσεις σχηματισμού ακεταλδεΐδης. Ο σχηματισμός αιθάνιου πραγματοποιείται σχεδόν αποκλειστικά λόγω της αντίδρασης ριζών μεθυλίου. Αυτό είναι ένα σημαντικό βήμα για την χημεία του αιθυλενίου, παρέχοντας ένα μονοπάτι για την παραγωγή ριζών αιθενίου που είναι πιο αντιδραστικές από τις αντίστοιχες μεθυλίου. Το αιθάνιο, θα αποσυντεθεί μέσω αντιδράσεων αφαίρεσης υδρογόνου. Στη φλόγα B παρατηρείται υψηλότερη συγκέντρωση αιθανίου. Η ροϊκή ανάλυση δεν έδειξε κάποια επιπρόσθετη χημική αντίδραση επομένως η αυξημένη αντίδραση οφείλεται στην αυξημένη συγκέντρωση μεθυλίου που προέρχεται από την κατανάλωση ακεταλδεΐδης (R14).



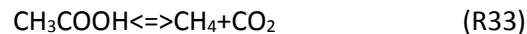
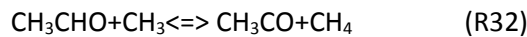
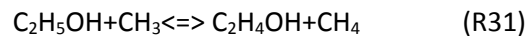
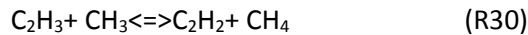


Εικόνα 3.7 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) C_2H_6 and CH_3CHO

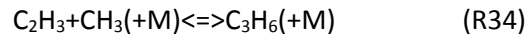


Εικόνα 3.8 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) CH_4

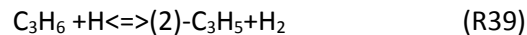
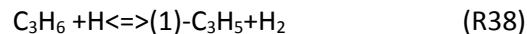
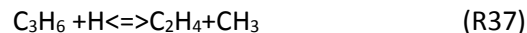
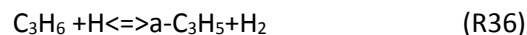
Οι συγκεντρώσεις μεθανίου φαίνονται στην εικόνα 3.8. Ο σχηματισμός του οφείλεται σε αντιδράσεις ριζών μεθυλίου με αντίστοιχες βινυλίου (R29). Σε κάθε φλόγα υπάρχει πρόσθετη συνεισφορά 10% περίπου από την αποσύνθεση του κάθε οξυγονούχου στο συνολικό σχηματισμό μεθανίου (R31-R33). Στις φλόγες A και B, η συγκέντρωση του CH₄ προβλέπεται ορθώς από τον μηχανισμό ενώ στη φλόγα C είναι ελαφρώς κάτω από το μετρημένο. Τα επίπεδα μετά το μέτωπο της φλόγας είναι υψηλότερα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε αβεβαιότητες ως προς το προφίλ θερμοκρασίας το οποίο οδηγεί σε λανθασμένη κατανομή των ειδών CH₃/CH₄ καθώς και στην απουσία μηχανισμού για βαρύτερους υδρογονάνθρακες.

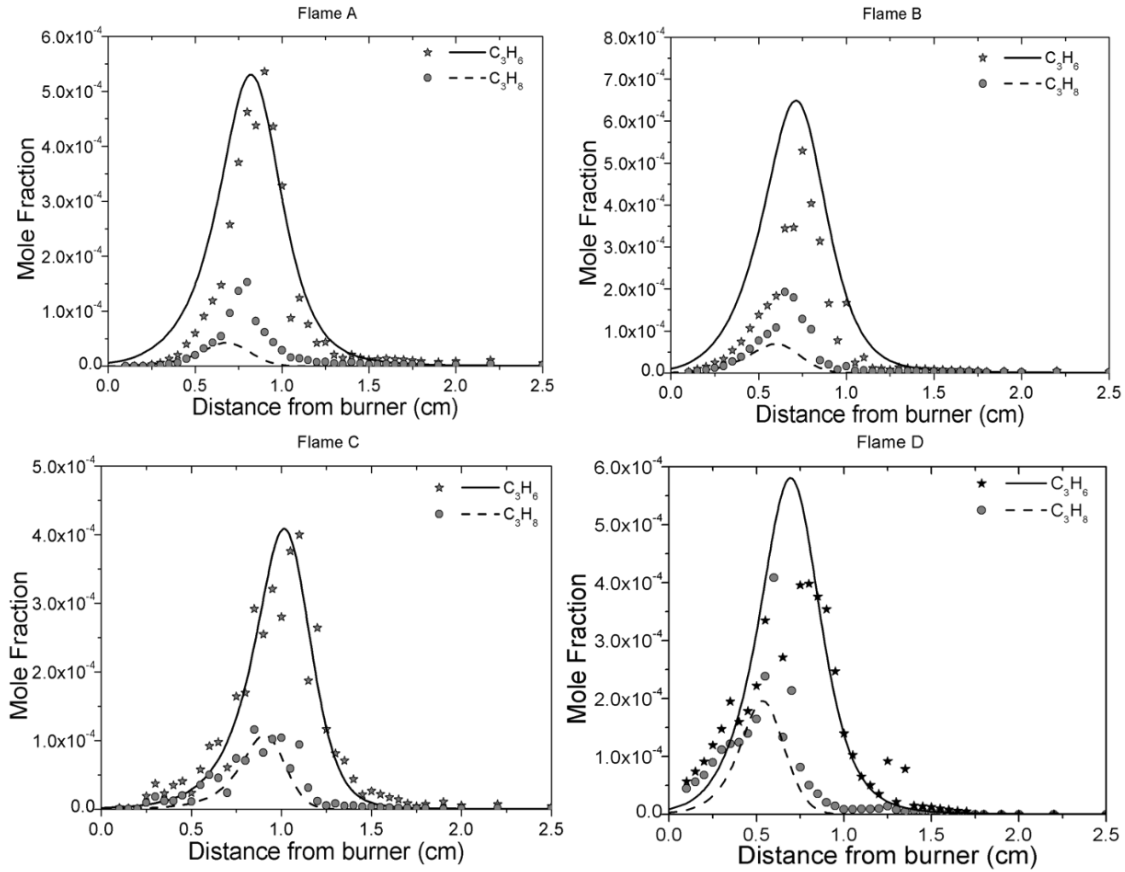


Οι συγκεντρώσεις προπανίου και προπενίου, απεικονίζονται στην εικόνα 3.9. Το προπένιο σχηματίζεται από αντιδράσεις ανάμεσα σε ρίζες βινυλίου και μεθυλίου (R34). Η συγκεκριμένη αντίδραση οφείλεται για το 90% της παραγωγής προπενίου ενώ η αντίδραση (R35) συμβάλει με ένα μικρό ποσοστό.



Η κατανάλωση του οφείλεται στις αντιδράσεις R36-R39. Η αναλογία μεταξύ των αντιδράσεων που οδηγούν σε a-C₃H₅ ή αιθυλένιο R36/R37 είναι της τάξης του 4:1. Ο σχηματισμός των άλλων δύο C₃H₅ ισομερών, πραγματοποιείται επίσης μέσω αφαίρεσης υδρογόνου από το πρεπένιο.

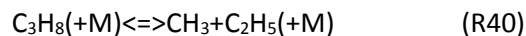




Εικόνα 3.9 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για C_3H_6 , C_3H_8

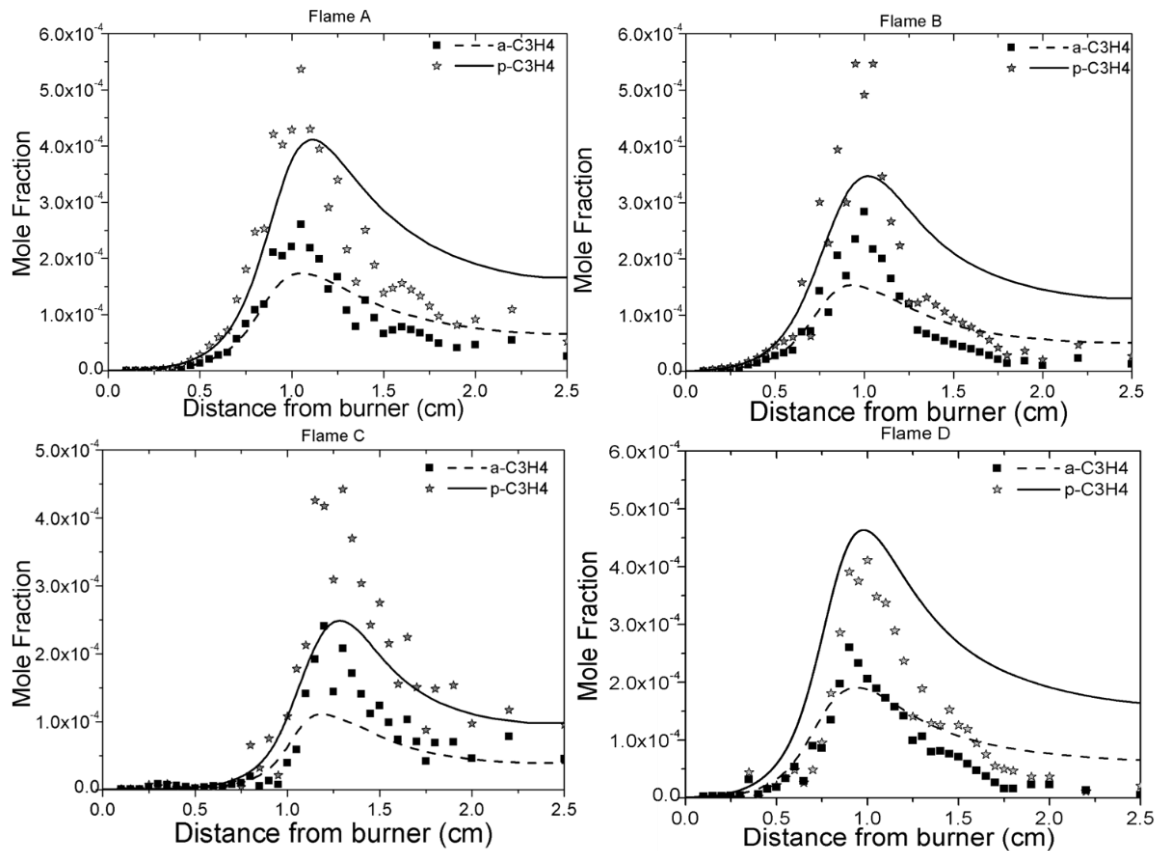
Μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα επίπεδα προπάνιου μειώθηκαν με την προσθήκη των οξυγονούχων υδρογονανθράκων κατά ένα συντελεστή 20-50% ανάλογα με το καύσιμο. Ανάλυση των χημικών μονοπατιών έδειξε ότι στις φλόγες A και B η αντίδραση R34 δεσπόζει έναντι της R35 με αναλογία 1:8, ενώ στις φλόγες C και D η διαφορά μεταξύ των δύο είναι μειωμένη σε μόλις 1:2.

Σχετικά με το προπάνιο στη φλόγα C υπάρχει καλή συμφωνία μεταξύ της προσομοίωσης και της πειραματικά μετρημένης συγκέντρωσης. Στις υπόλοιπες φλόγες ο μηχανισμός προβλέπει χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Το προπάνιο, σχηματίζεται αποκλειστικά μέσω της αντίδρασης της αιθυλικής με την μεθυλική ρίζα (R40). Όπως περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο, το οξικό οξύ παράγει χαμηλότερα ποσοστά CH_3 , δικαιολογώντας την επίσης χαμηλότερη συγκέντρωση προπανίου.



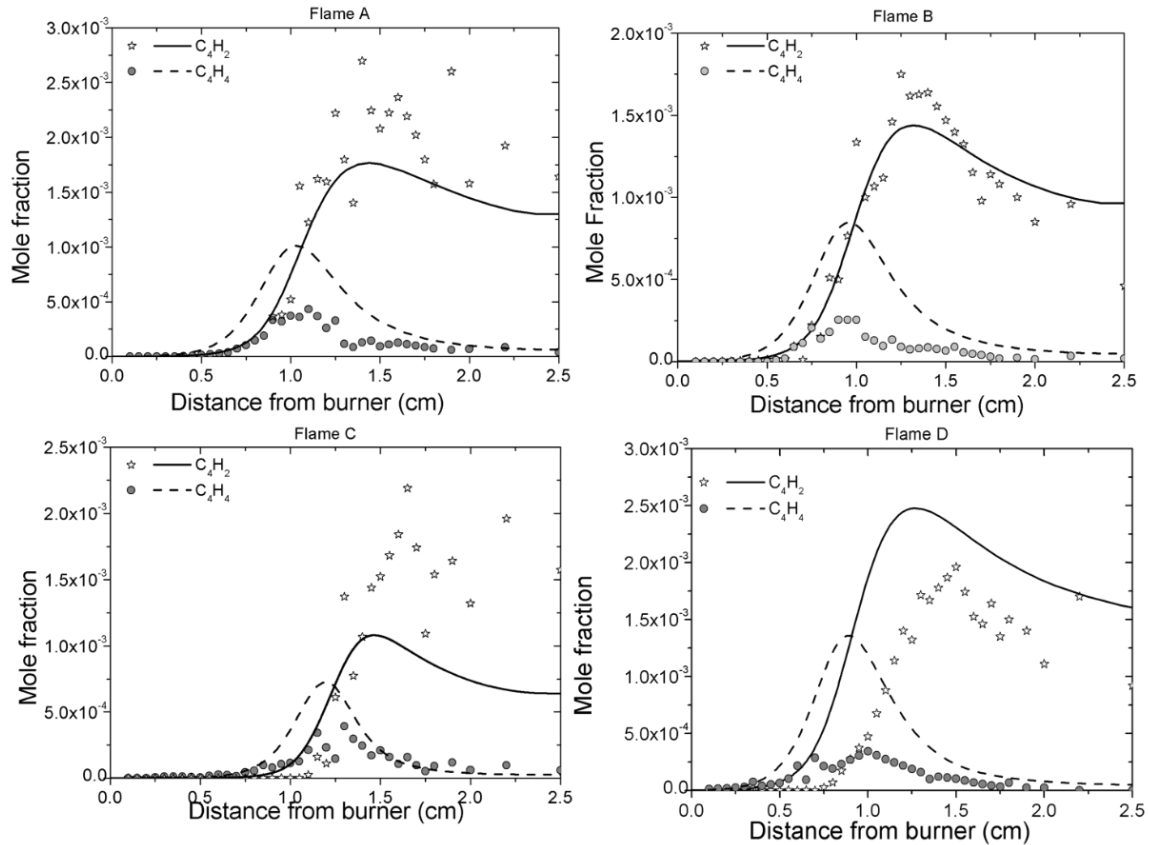
3.5.3 Δευτερεύοντες χημικοί δρόμοι

Σε όλες τις φλόγες το αλλένιο ($\alpha\text{-C}_3\text{H}_4$) παράγεται από $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5$ και καταναλώνεται κυρίως για το σχηματισμό του C_2H_2 . Η συμβολή του στον σχηματισμό του ακετυλενίου, ωστόσο, είναι μικρή σε σύγκριση με άλλα είδη.



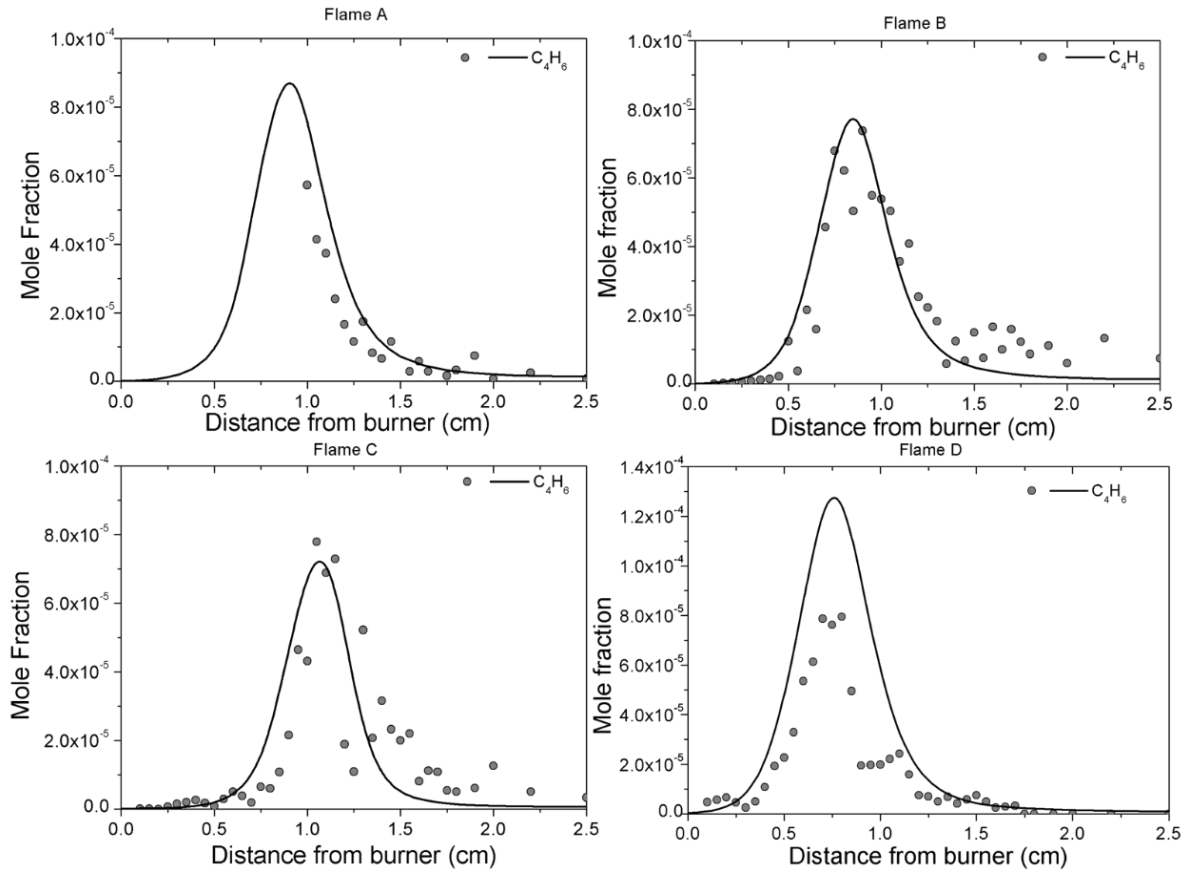
Εικόνα 3.10 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για $\alpha\text{-C}_3\text{H}_4$, $p\text{-C}_3\text{H}_4$

Η εικόνα 2.11 παρουσιάζει την απόδοση του μηχανισμού έναντι των μετρούμενων C_4 ειδών. Ο μηχανισμός προβλέπει μεγαλύτερα επίπεδα συγκέντρωσης (περίπου διπλάσια) C_4H_4 συγκριτικά με τις μετρημένες τιμές, ενώ αντίθετα προβλέπει μικρότερες συγκεντρώσεις C_4H_2 .



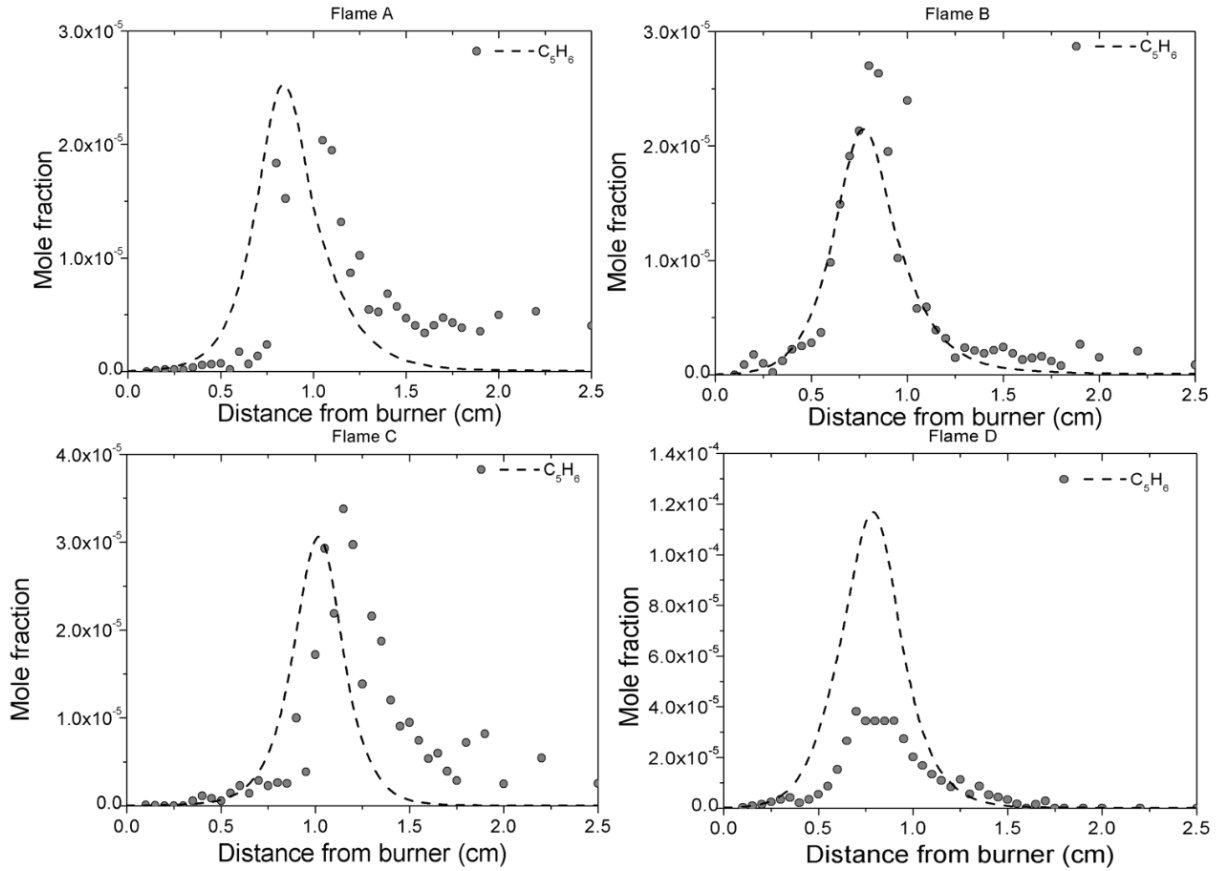
Εικόνα 3.11 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για C_4H_2 , C_4H_4

Η εικόνα 3.12 απεικονίζει τα προφίλ C_4H_6 σε όλες τις φλόγες. Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών τιμών μεταξύ των φλογών, δείχνει ότι η προσθήκη οξυγονούχων ειδών δεν επηρεάζει το σχηματισμό του βουταδιένιου 1,3-(C_4H_6). Οι υπολογισμοί συμφωνούν με τις πειραματικές μετρήσεις και μόνο στη φλόγα D παρατηρείται μια ελαφρά μειωμένη πρόβλεψη. Η ροϊκή ανάλυση έδειξε κοινές χημικές οδούς σε όλες τις φλόγες. Η διαφορά στη φλόγα D μπορεί να σχετίζεται με την εσφαλμένη κατανομή των ριζών του βινυλίου οι οποίες στην εν λόγω φλόγα βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας αιθυλενίου.

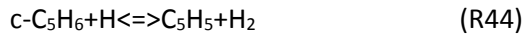
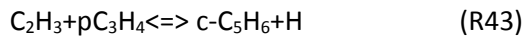
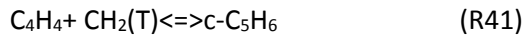


Εικόνα 3.12 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για C_4H_6

Ο σχηματισμός χημικών ειδών C_5 τροφοδοτείται σε μεγάλο βαθμό από αντιδράσεις ριζών CH_3 είτε με C_4H_2 είτε με C_4H_4 . Η δεύτερη σημαντικότερη χημική οδός σχηματισμού του κυκλικού $c-C_5H_6$ το οποίο είναι το επικρατέστερο C_5 είδος σε όλες τις φλόγες, είναι μέσω αντιδράσεων μεθυλενίου και C_4H_4 (R41). Η σημαντικότερη χημική οδός είναι μέσω αντιδράσεων C_5H_5 με υδρογόνο (R42). Η κατανάλωση του $c-C_5H_6$ πραγματοποιείται μέσω αντιδράσεων αφαίρεσης υδρογόνου που σχηματίζουν πάλι C_5H_5 (R44) δίνοντας έτσι ένα χαρακτήρα αλληλοτροφοδοσίας στα δύο είδη. Τα επίπεδα συγκέντρωσης C_5H_6 όπως μετρήθηκαν και όπως έχουν προβλεφθεί από τον μηχανισμό εμφανίζονται στην εικόνα 3.13. Η σύγκριση δείχνει ικανοποιητικά αποτελέσματα και μόνο στη φλόγα D (σκέτο αιθυλένιο), υπάρχει μια απόκλιση.



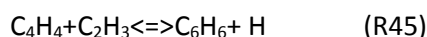
Εικόνα 3.13 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για C₅H₆



3.5.4 Μηχανισμοί σχηματισμού βενζολίου

Μεγάλη έμφαση έχει δοθεί στο σχηματισμό βενζολίου σε φλόγες π.χ. (Ζανγκ *et al.* 2009) δημιουργώντας ένα μεγάλο όγκο εργασιών στις οποίες εξετάζονται πολλές αντιδράσεις σχηματισμού. Αυτές περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων αντιδράσεις C₄ ειδών, ριζών βινυλίου (C₂H₃) ή ακετυλενίου (C₂H₂) καθώς και αντιδράσεις ριζών προπαργυλίου μεταξύ τους (C₃H₃) δίνοντας βενζόλιο ή κάποιο ισομερές. Στις φλόγες που εξετάστηκαν στην παρούσα έρευνα, η αντίδραση

που φαίνεται να ρυθμίζει την παραγωγή βενζολίου είναι η αντίδραση R45, μεταξύ ριζών βινυλίου και C₄H₄.



Παρατηρώντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων, επιβεβαιώνεται ο ευεργετικός χαρακτήρας της αιθανόλης ως προς το μειωμένο σχηματισμό βενζολίου, όπως προέκυψαν από προηγούμενες μελέτες αιθυλενίου και αιθανόλης. Αυτό δικαιολογείται από την παραγωγή μειωμένων ριζών βινυλίου που προέρχονται κατευθείαν από το αιθυλένιο. Η κύρια χημική οδός σχηματισμού ριζών βινυλίου είναι μέσω αντιδράσεων ριζών υδροξυλίου (OH) με αιθυλένιο οι οποίες ωστόσο έχουν μειωμένη δράση λόγω του ότι η αιθανόλη δεσμεύει τις ρίζες υδροξυλίου (OH). Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στη φλόγα ακεταλδεΐδης.

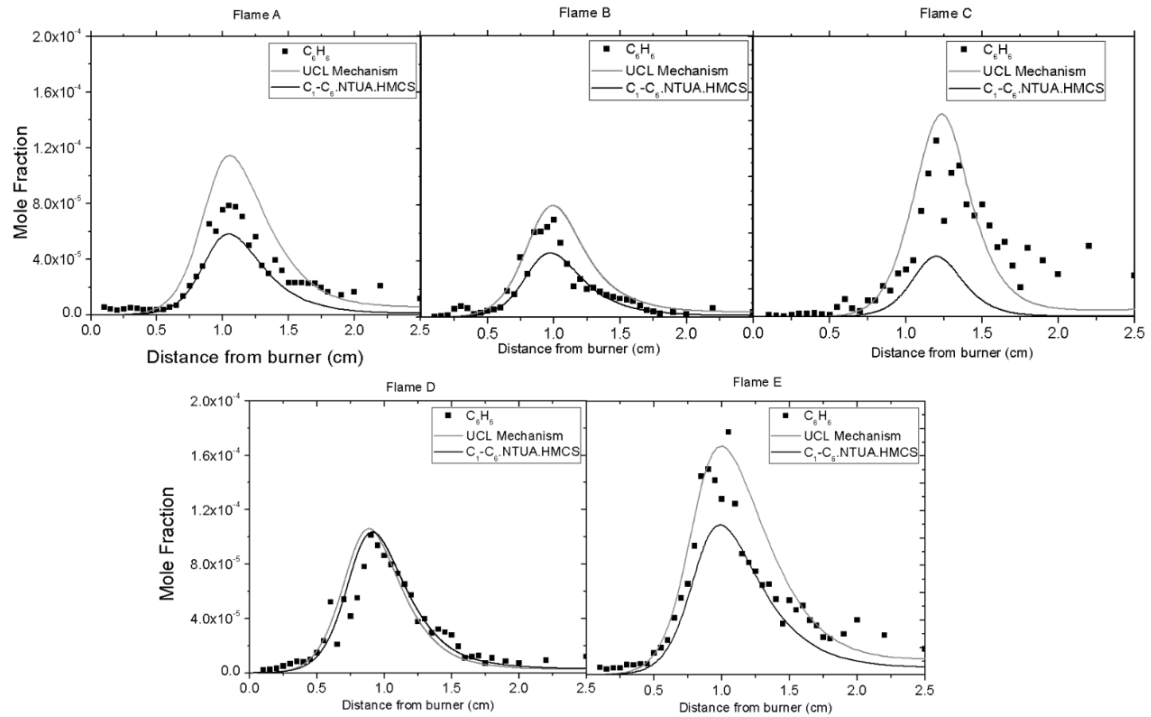
Στη φλόγα οξικού οξέος παρατηρείται μια σχετική αύξηση της συγκέντρωσης βενζολίου κατά 20% σε σχέση με την φλόγα αιθυλενίου, φλόγα D ($\varphi=2.25$), και κατά 60-80% σε σχέση με τις φλόγες A και B. Αυτό ωστόσο δεν αναπαράγεται από τον μηχανισμό ο οποίος προβλέπει σχετικά ίδιες συγκεντρώσεις με τη φλόγα ακεταλδεΐδης. Αυτό θα μπορούσε να δικαιολογηθεί από την αδυναμία του υπο-μηχανισμού CH₂CO να παράξει ρίζες βινυλίου ή ενδεχομένως από την ταχεία μετατροπή του βινυλίου σε C₄H₄, κάτι που οδηγεί και στην αντίστοιχη πρόβλεψη μεγαλύτερων συγκεντρώσεων (C₄H₄). Τα αντίστοιχα προφίλ για όλες τις φλόγες απεικονίζονται στην εικόνα 3.14. Αξίζει να σημειωθεί ότι η φλόγα E ($\varphi=2.475$) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση βενζολίου, έτσι η αύξηση στην φλόγα C ($\varphi=2.525$) δεν μπορεί να δικαιολογηθεί ως θέμα στοιχειομετρίας.

Η κατανάλωση του βενζολίου πραγματοποιείται μέσω αντιδράσεων αφαίρεσης υδρογόνου με OH, H και CH₃ καθώς και μοριακής διάσπασης που οδηγεί σε ρίζες φαινυλίου σε αναλογία 4:1, όπως έχει περιγραφεί και από Gerasimov *et al.* (2012).

3.5.5 Υπολογισμοί με μηχανισμό από τη βιβλιογραφία

Προκειμένου να γίνει περεταίρω ανάλυση της ανικανότητας του μηχανισμού να αναπαράγει το σχηματισμό βενζολίου στις διάφορες φλόγες, αξιοποιείται ένας μηχανισμός από τη βιβλιογραφία που έχει επαληθευτεί έναντι πειραματικών δεδομένων από αντίστοιχες φλόγες από τους Leplat and Vandooren (2012). Ο εν λόγω μηχανισμός ως φαίνεται και στην εικόνα 3.14 αναπαράγει τα δεδομένα επιτυχώς, καταγράφοντας την ιδιότητα του οξικού οξέος να παράγει

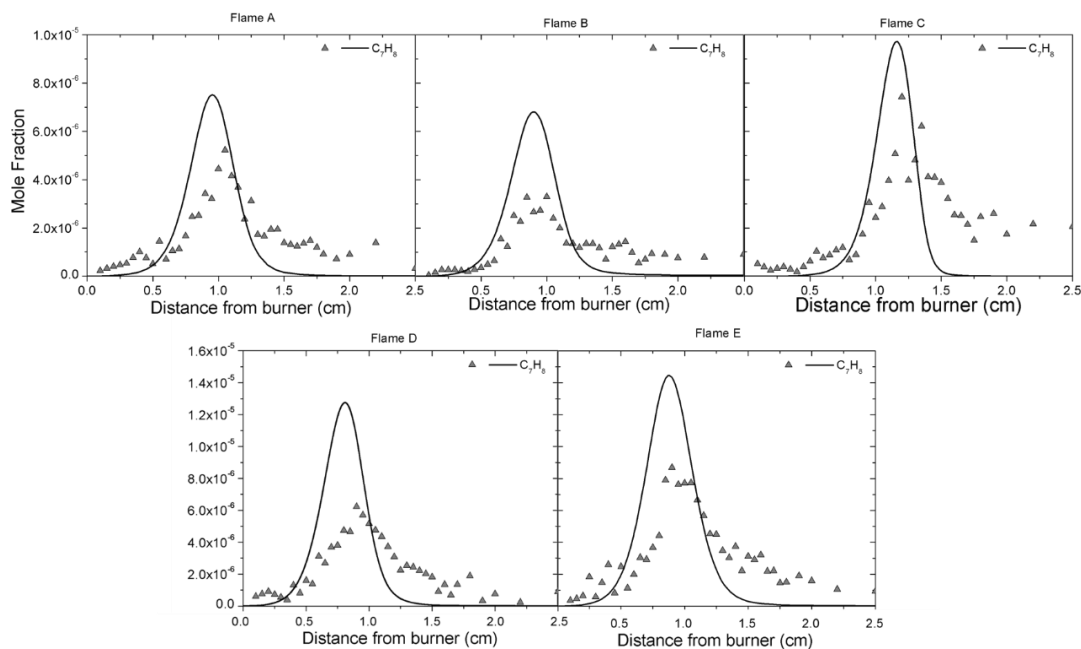
περισσότερο βενζόλιο. Ανάλυση του μηχανισμού έδειξε πως αυτό σχετίζεται με τον αντίστοιχο μηχανισμό κετενίου (CH₂CO). Πιο συγκεκριμένα το κετένιο θα σχηματίσει χημικά είδη C₂ ουσιαστικά ανεβαίνοντας την ανθρακική αλυσίδα, ενώ εκείνος του C₁-C₆.NTUA.HMCS σε CH₃ και HCCO. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η συνολική παραγωγή C₂ χημικών ειδών να είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη κατανάλωση οδηγώντας στο σχηματισμό C₆H₆.



Εικόνα 3.14 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) βενζολίου

Τέλος, η απόδοση του μηχανισμού σε σχέση με τη συγκέντρωση του τολουολίου εμφανίζεται στην εικόνα 3.15. Το τολουόλιο, σχηματίζεται αποκλειστικά μέσω αντιδράσεων ανασυνδυασμού μεταξύ φαινυλίου και ριζών μεθυλίου (R46) και σπάει άμεσα σε βενζυλικές ρίζες και υδρογόνο (R47).





Εικόνα 3.15 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) για C_7H_8

3.6 Σημαντικές διαπιστώσεις

Συνοψίζοντας, στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η ενσωμάτωση ενός μηχανισμού που περιγράφει την κατανάλωση και το σχηματισμό του οξικού οξέος στο μηχανισμό C_1-C_6 -NTUA.HMCS καθώς και η ιδιότητα τριών οξυγονούχων καυσίμων, μεταξύ των οποίων και το οξικό οξύ, να μειώνουν το σχηματισμό βενζολίου. Έπειτα από την ενσωμάτωση έγινε επαλήθευση του μηχανισμού έναντι νέων πειραματικών δεδομένων, ενώ επαναξιολογήθηκαν ρυθμοί αντίδρασης μικρότερων χημικών ειδών C_{1-3} προκειμένου να επιτευχθεί βελτιωμένη απόδοση του μηχανισμού. Παρατηρήθηκαν σχετικές αποκλίσεις σε σχέση με τα πειραματικά κυρίως στο σχηματισμό βενζολίου και στο προφίλ υδρογόνου και νερού. Για το λόγο αυτόν πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετοι υπολογισμοί με χρήση ενός μηχανισμού από τη βιβλιογραφία. Η ανάλυση έδειξε τη σημασία της χημείας χαμηλότερων υδρογονανθράκων όπως το κετένιο.

Ο μηχανισμός παρουσιάζει ικανοποιητική απόδοση των πειραματικών και αναπαράγει τη συμπεριφορά των οξυγονούχων.

Επιπροσθέτως, ο σχηματισμός ακεταλδεΐδης στην φλόγα αιθανόλης ενισχύεται σημαντικά, δικαιολογώντας την ανησυχία σχετικά με τη χρήση του ως καύσιμο σε πρακτικές εφαρμογές.

Κεφάλαιο 4. Συγκριτική μελέτη οξειδωσης βενζολίου σε φλόγες προανάμιξης

4.1 Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται η χημεία της καύσης του βενζολίου. Το βενζόλιο αποτελεί το απλούστερο είδος αρωματικών υδρογονανθράκων, οι οποίοι εντοπίζονται σε μεγάλη συγκέντρωση στα βιομηχανικά καύσιμα. Σκοπός της διερεύνησης είναι η αναγνώριση των συνθηκών που ενισχύουν τον σχηματισμό βαρύτερων χημικών ειδών καθώς και των αντίστοιχων χημικών οδών που οφείλονται για τον σχηματισμό τους. Στις εν λόγω οδούς εξετάζονται διαφορετικοί συντελεστές αντίδρασης προκειμένου να επιτευχθεί βελτιωμένη απόδοση του μηχανισμού C₁-C₆.NTUA.HMCS. Αξιολογείται η δυνατότητα του να αναπαράγει μετρητικά αποτελέσματα από δώδεκα φλόγες προ-ανάμιξης. Οι φλόγες έχουν συγκεντρωθεί από τη βιβλιογραφία και περιλαμβάνουν μετρήσεις διαφόρων χημικών ειδών από μεγάλους υδρογονάνθρακες μέχρι ρίζες. Πραγματοποιήθηκαν ανάλυση ευαισθησίας και ροής. Από τα αποτελέσματα της μελέτης γίνεται σαφής η σημασία των αντιδράσεων της ρίζας του φαινυλίου με το μοριακό οξυγόνο που είτε θα οδηγήσει στο σχηματισμό φαινόξυ είτε θα παράξει χημικά είδη C₅. Ο σχηματισμός μεγαλύτερων υδρογονανθράκων οφείλεται σε αντιδράσεις ριζών κυκλοπενταδιενύλ και ενισχύεται όσο πλουσιότερο είναι το καύσιμο. Η απόδοση του μηχανισμού είναι ικανοποιητική. Η ασυμφωνία με ορισμένα προϊόντα, όπως το φαινόλιο, βελτιώνεται με μετατροπές στις αντιδράσεις των ριζών φαινυλίου.

4.2 Πλαίσιο

Η ατελής καύση οδηγεί τόσο στη μείωση της αποτελεσματικότητας των αντίστοιχων διεργασιών όσο και στην αύξηση των εκπομπών ρύπων. Με τις διαφοροποιήσεις των νέων μηχανών όσον αφορά τις συνθήκες λειτουργίας τους το τοπίο γίνεται ακόμα πιο ασαφές. Πολλά από τα χημικά είδη που σήμερα δεν ελέγχονται αναμένεται να περιοριστούν στο μέλλον. Τα καύσιμα του εμπορίου έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρούς υδρογονάνθρακες και το βενζόλιο είναι η απλούστερη μορφή αυτών. Λόγω αυτού χρησιμοποιείται ενδεικτικά σε μελέτες μοριακής ανάπτυξης και σχηματισμού βαρύτερων υδρογονανθράκων και αιθάλης (Narayanaswamy *et al.* 2010, C. Ji *et al.* 2012).

Μετά το πρωτοποριακό έργο του Brezinsky (1986) πολλές μελέτες έχουν διεξαχθεί εξετάζοντας την χημεία του βενζολίου και των συναφών αρωματικών. Οι μελέτες αυτές περιλαμβάνουν μετρήσεις σε ένα εύρος αντιδραστήρων, καθώς και μετρήσεις σε φλόγες χαμηλής πίεσης. Αντίστοιχα υπάρχουν διαθέσιμα διάφορα μοντέλα χημικής κινητικής. Λεπτομερής ανασκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με τις μελέτες αυτές έχει υλοποιηθεί από Vourliotakis *et al.* (2011).

Η πιο πρόσφατη μελέτη (Yang *et al.* 2014) αφορά έξι στρωτές φλόγες προανάμιξης βενζολίου/οξυγόνου/αργού με λόγο ισοδυναμίας που εκτείνεται από 0,75 έως 2,0. Η μελέτη παρέχει μετρήσεις συγκέντρωσης χημικών ειδών, συμπεριλαμβανομένων των ριζοσπαστών και μεγάλων αρωματικών.

Παρά τον μεγάλο όγκο των πειραματικών δεδομένων, καθώς και την ποικιλία των χημικών ειδών, υπάρχουν ακόμη αβεβαιότητες στις χημικές οδούς που περιγράφουν την οξείδωση του βενζολίου. Στο πλαίσιο αυτό, αξιοποιούνται δώδεκα στρωτές φλόγες προ-ανάμιξης χαμηλής πίεσης από τη βιβλιογραφία προκειμένου να διερευνηθεί να επικυρωθεί και να βελτιστοποιηθεί ο μηχανισμός C₁-C₆-NTUA.HMCS. Οι συνθήκες των υπό διερεύνηση φλογών παρατίθενται στον πίνακα 4.1.

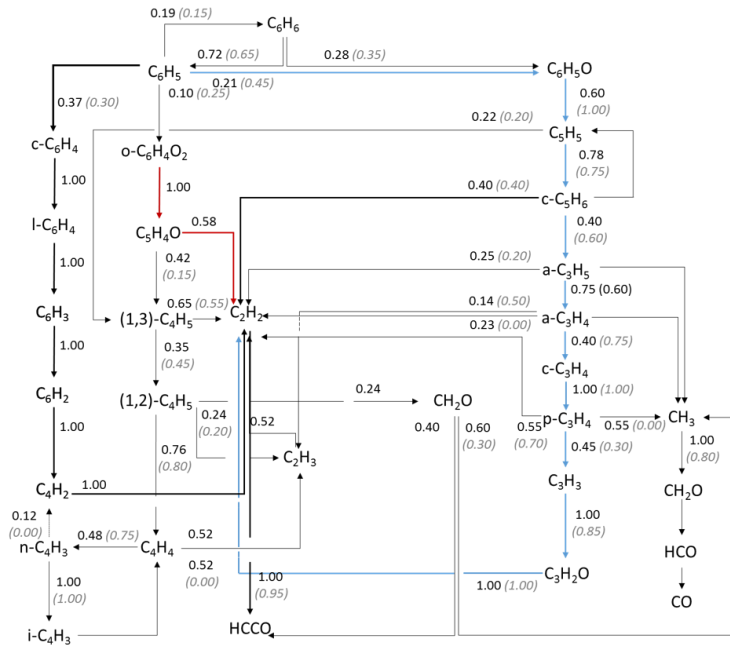
Πίνακας 4.1 Συνθήκες φλογών βενζολίου

Φλόγα	Φ	C/O	P(Torr)	X _{fuel}	X _{o2}	X _{Ar}	V(cm/s)	m(mg/cm2s)	Πηγή
A	0.70	0.31	33.75	3.000	29.00	68.00		2.931	Detilleux and Vandooren (2009)
B	0.75	0.30	30.00	5.910	59.09	35.00	36.10		Yang et al. (2015)
C	1.00	0.45	33.75	3.000	20.00	77.00		2.984	Detilleux and Vandooren (2009)
D	1.00	0.40	30.00	7.640	57.36	35.00	36.10		Yang et al. (2015)
E	1.25	0.50	30.00	9.270	55.73	35.00	36.10		Yang et al. (2015)
F	1.50	0.60	30.00	10.84	54.16	35.00	36.10		Yang et al. (2015)
G	1.75	0.70	30.00	12.32	52.68	35.00	36.10		Yang et al. (2015)
H	1.78	0.70	30.00	9.500	40.50	50.00		2.100	Yang et al. (2007)
I	1.80	0.72	20.03	13.50	56.50	30.00	50.00		Bittner and Howard (1981)
J	2.00	0.82	33.75	12.00	44.00	44.00		3.102	Detilleux and Vandooren (2009)
K	2.00	0.80	37.50	11.80	44.20	44.00	35.00		Defoeux et al. (2005)
L	2.00	0.80	30.00	13.68	51.32	35.00	36.10		Yang et al. (2015)

4.3 Χημεία βενζολίου - Σύγκριση με πειραματικά

Οι κύριες διαδρομές κατανάλωσης βενζολίου όπως αυτές προέκυψαν έπειτα από ροική ανάλυση στις φλόγες E (Yang *et al.* 2015) και H (Yang *et al.*, 2007), απεικονίζονται στην εικόνα 4.1. Το σχήμα

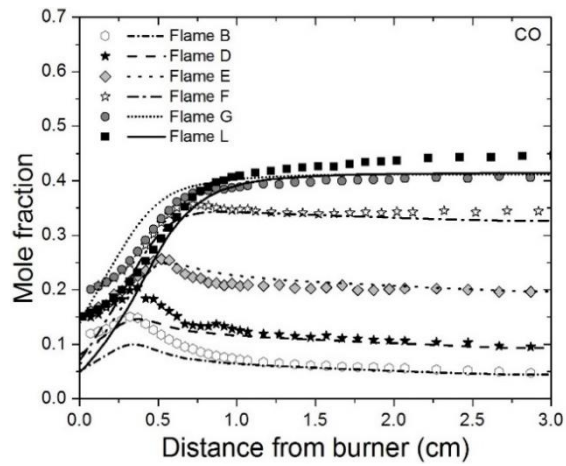
παρουσιάζει την κατανάλωση του καυσίμου σε μικρότερα είδη, έως ότου φτάσει τα τελικά προϊόντα. Τα διαφορετικά χρώματα σηματοδοτούν άλλες φλόγες, το μαύρο παραπέμπει στη φλόγα E που έχει χαμηλότερη λόγο αέρα καυσίμου 1.25, και το γκρι στη φλόγα H με 1,78 αντίστοιχα. Μολονότι τα περισσότερα ποιοτικά χαρακτηριστικά είναι παρόμοια, υπάρχουν σημαντικές ποσοτικές διαφορές, ιδίως κατά τα πρώτα στάδια της ανάπτυξης της φλόγας. Και στις δύο φλόγες, το βενζόλιο καταναλώνεται μέσω της δημιουργίας φαινυλίου και φαινόξυ/φαινόλης. Η αναλογία αυτών των δύο μονοπατιών είναι 70:30. Καθώς αυξάνει η αναλογία καυσίμου αέρα ενισχύεται το μονοπάτι που οδηγεί στη δημιουργία φαινόξυ και γίνεται προοδευτικά πιο ισχυρό. Στη φλόγα E το φαινόξυ θα δημιουργήσει φαινόλη και ρίζα κυκλοπενταδιενύλ σε ίσες αναλογίες. Στη φλόγα H μόνο ένα μικρό ποσοστό δημιουργεί φαινόλη και το περισσότερο αντιδρά παράγοντας χημικά είδη C₅.



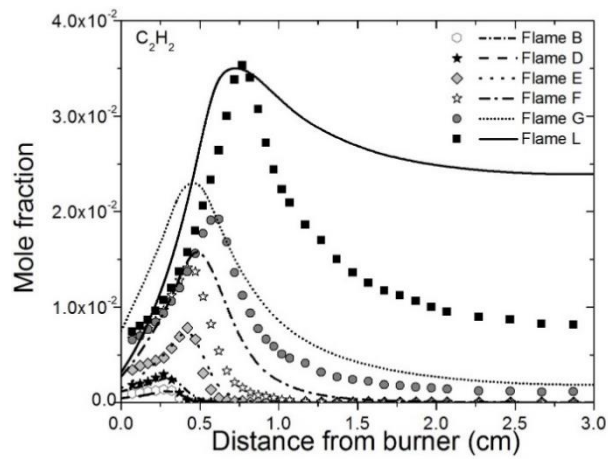
Εικόνα 4.1 Σημαντικά χημικά μονοπάτια για τις φλόγες E (μαύροι αριθμοί) και H (αριθμοί σε παρένθεση)

Η αναλογία καυσίμου αέρα επηρεάζει επίσης την αναλογία C₅H₅/C₅H₆. Στη φλόγα E η ρίζα κυκλοπενταδιενύλ ανακυκλώνεται παράγοντας κυκλοπενταδιένιο μέσω αντιδράσεων αφαίρεσης υδρογόνου. Ωστόσο στην φλόγα H όπου υπάρχει μικρότερη παραγωγή ριζών, τα κυκλικά αυτά είδη είτε θα σπάσουν και θα σχηματίσουν γραμμικά είδη C₃ και C₄ είτε θα σχηματίσουν βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Οι αλλαγές στις χημικές οδούς άνθρακα αντικατοπτρίζονται στα προφίλ μείζονων και ενδιάμεσων χημικών ειδών στις εικόνες 4.2-4.4. για

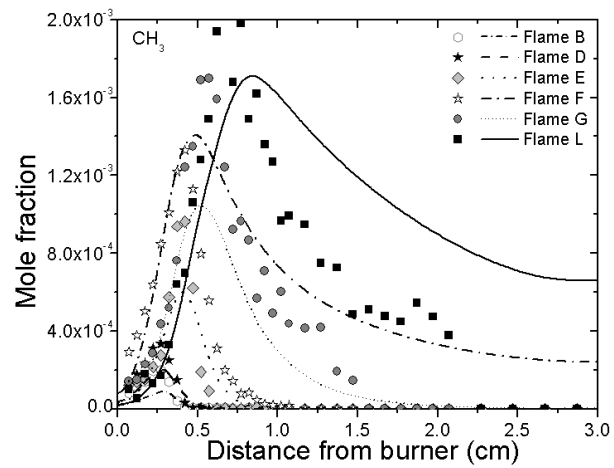
επιλεγμένες φλόγες. Η απόδοση του μηχανισμού είναι γενικά αποδεκτή ενώ αναπαράγει και τις μεταβολές στις συγκεντρώσεις λόγω διακύμανσης λόγου καυσίμου αέρα.



Εικόνα 4.2 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) CO

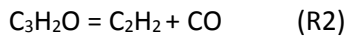
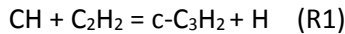


Εικόνα 4.3 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) C₂H₂

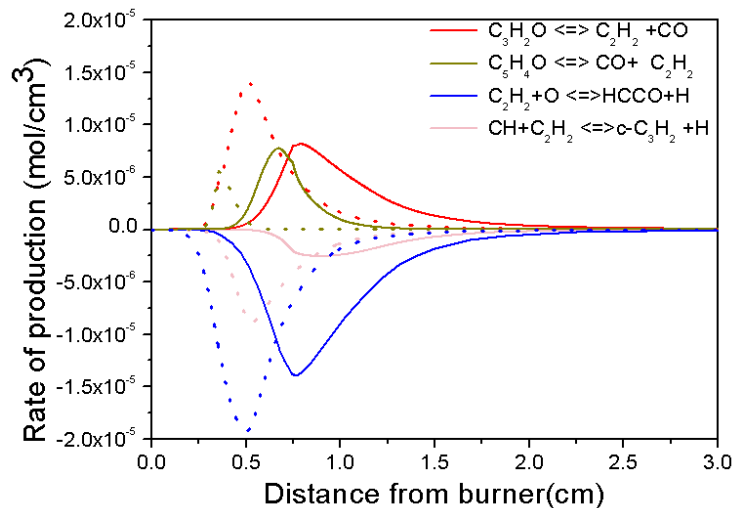


Εικόνα 4.4 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) CH₃

Παρατηρώντας τις εικόνες 4.3 και 4.4 φαίνεται ότι ο μηχανισμός είναι σε θέση να καταγράψει πραγματικά καλά το σχηματισμό ενδιάμεσων ειδών, σε σχέση με τους μικρότερους υδρογονάνθρακες, δηλαδή C₁ και C₂. Ωστόσο, όπως μπορεί να παρατηρηθεί σε όλες τις φλόγες, η πρόβλεψη συγκεντρώσεων στην περιοχή κοντά στο τέλος της φλόγας είναι αυξημένη σε σχέση με τις μετρήσεις. Αυτό το φαινόμενο είναι πιο έντονο όσο αυξάνεται ο λόγος καυσίμου αέρα (Φλόγα B->L). Η ανικανότητα του μοντέλου να προβλέψει επαρκώς τη κατανάλωση αυτών των ενδιάμεσων ειδών έχει παρατηρηθεί σε αντίστοιχες προσομοιώσεις με χρήση άλλων μηχανισμών (Yang *et al.* 2015, Dettleux *et al.* 2009). Το φαινόμενο αυτό είναι κοινό χαρακτηριστικό πολλών μοντέλων χημικής κινητικής και πιθανώς να σχετίζεται με την ενδεχόμενη απουσία μοντέλου αιθάλης που θα καταναλώνει αυτά τα είδη για τον σχηματισμό βαρύτερων υδρογονανθράκων.



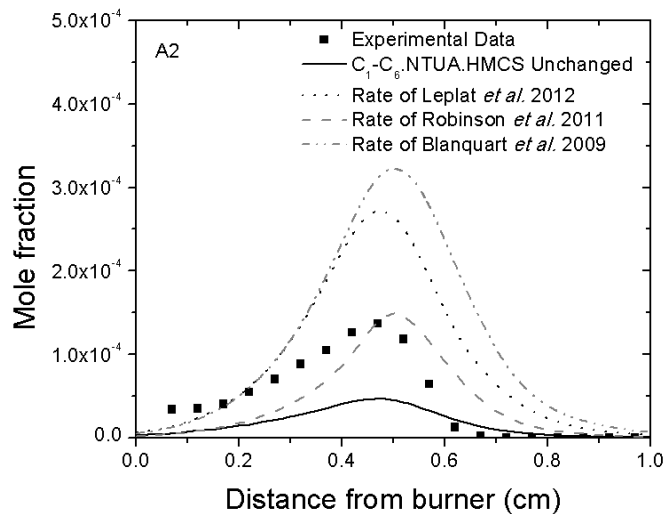
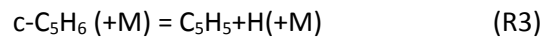
Αυτό αποκαλύπτει την ανάγκη για την περαιτέρω διερεύνηση της χημείας που σχετίζεται με τα είδη C₃.



Εικόνα 4.5 Ροική ανάλυση ακετυλένιου (C₂H₂) οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στη φλόγα G (φ=1.75) –ενώ οι ευθείες γραμμές αντιστοιχούν στη φλόγα L (φ=2,00)

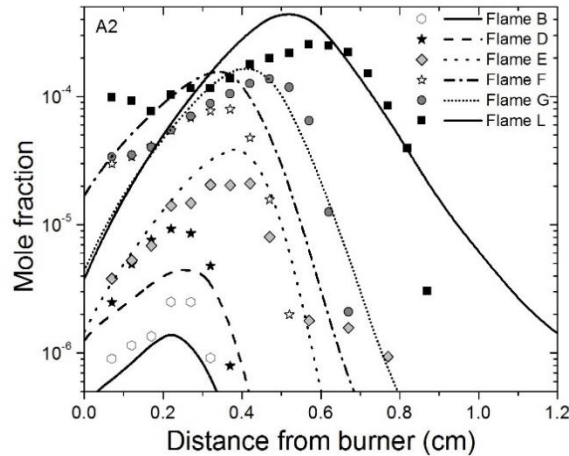
Ο μηχανισμός αποτυπώνει επίσης επιτυχώς την εξέλιξη των επιπέδων ναφθαλίνης ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.7. Αυτό υποδεικνύει ότι η εξισορρόπηση μεταξύ της οξείδωσης και της μοριακής ανάπτυξης αναπαράγεται με ακρίβεια, ωστόσο συγκρίνοντας τα αποτελέσματα κάθε φλόγας ξεχωριστά φαίνεται ότι ο μηχανισμός προβλέπει

μειωμένα επίπεδα ναφθαλίνης. Η σχετική ανάλυση έδειξε ότι ο σχηματισμός του μπορεί να αποδοθεί κυρίως στον ανασυνδυασμό των ριζών κυκλοπενταδιενύλ (C_5H_5). Εν προκειμένω επιχειρήθηκαν διάφορες τροποποιήσεις στις αντίστοιχες χημικές οδούς. Οι ρίζες κυκλοπενταδιενύλ σχηματίζονται έπειτα από αντιδράσεις αφαίρεσης υδρογόνου από κυκλοπενταδιένιο, μετά από σύγκρουση με OH, HO_2 και O_2 . Ωστόσο, άλλοι μηχανισμοί περιλαμβάνουν επιπροσθέτως την ίδια αντίδραση με τη συμμετοχή ενός τρίτου είδους. Η ενσωμάτωση αυτής της διαδρομής στον μηχανισμό έδειξε βελτιωμένο σχηματισμού C_5H_5 ειδών. Για την εν λόγω αντίδραση δοκιμάστηκαν τιμές συντελεστών από διαφορετικές μελέτες (Robinson *et al.* 2011, Blanquart *et al.* 2009, Leplat *et al.* 2012), αποδίδοντας καλύτερα προφίλ για τη ναφθαλίνη.



Εικόνα 4.6 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) ναφθαλένιου για διαφορετικούς ρυθμούς αντίδρασης για την (R1) στη φλόγα G

Η εικόνα 4.6 δείχνει τη συμφωνία μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της προσομοίωσης, στην περίπτωση που η πρόσθετη διαδρομή (R1) υιοθετηθεί και στον $C_1-C_6.NTUA.HMCS$. Οι συντελεστές που προτείνονται από τον Robinson *et al.* (2011), προκρίνονται ως η καλύτερη επιλογή, ωστόσο, περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε αύξηση στην συγκέντρωση κυκλοπενταδιενίου με αρνητικές συνέπειες ως προς την απόδοση του μηχανισμού.



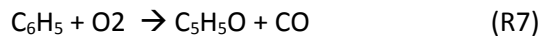
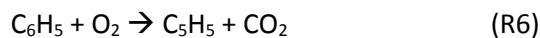
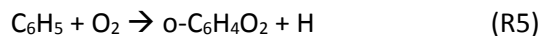
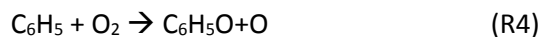
Εικόνα 4.7 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) ναφθαλενίου

4.3.1 Χημεία φαινυλίου, φαινόλης και φαινόξυ

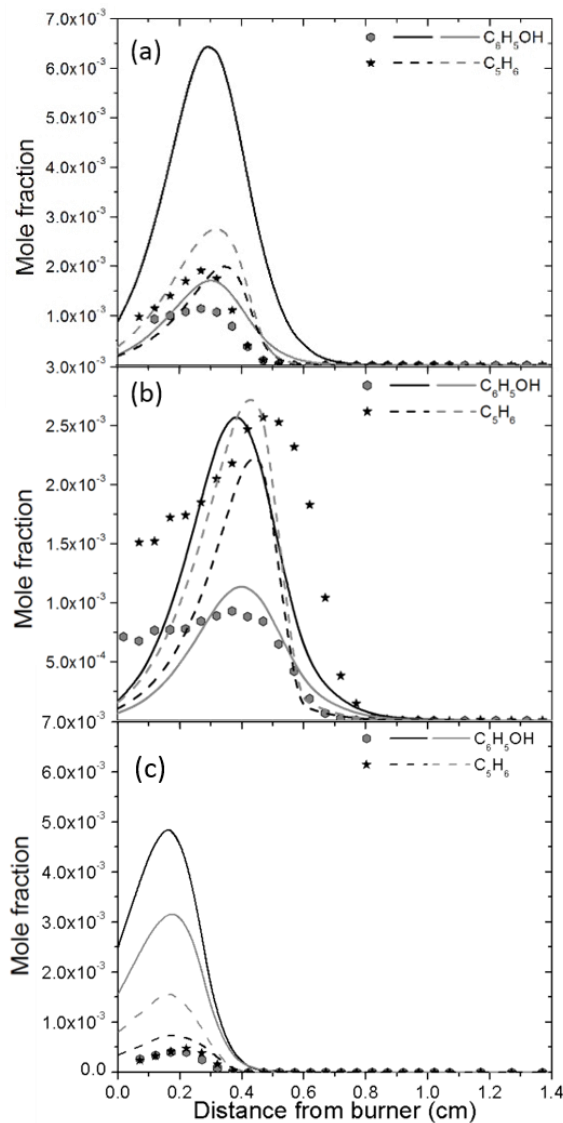
Οι αντιδράσεις ριζών φαινυλίου με οξυγόνο παίζουν πάρα πολύ σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό αιθάλης. Η σχετική χημεία έχει μελετηθεί ενδελεχώς από Tokmakov *et al.* (2005). Στις υψηλές θερμοκρασίες φαίνεται είτε να σχηματίζει φαινόξυ η να αντιδρά με χημικά είδη nC_2H_2 οδηγώντας στη δημιουργία αρωματικών. Αυτές είναι οι δυο διαδρομές που ρυθμίζουν τον σχηματισμό αιθάλης. Στην πρώτη περίπτωση θα σχηματίσει κυκλοπενταδιένιο. Η οξείδωση του φαινυλίου περιέχει επίσης χημικές οδούς που σχηματίζουν τις όρθο και πάρα –βένζοκουινόνες ($o-C_6H_4O_2$ / $p-C_6H_4O_2$).

Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες η πιο επικρατής αντίδραση είναι εκείνη που σχηματίζει τη ρίζα φαινολικού περοξειδίου ($C_6H_5O_2$), ενώ άλλες μελέτες (Fadden *et al.* 2000) έχουν υποδείξει και εναλλακτικές όπως αντιδράσεις που σχηματίζουν είτε κυκλοπενταδιενυλ είτε πυρανύλ. (C_5H_5O)

Επί της ουσίας η σημαντικότερη αστοχία του μηχανισμού έγκειται στην αδυναμία να προβλέψει τα επίπεδα φαινόλης. Αυτό με τη σειρά του σχετίζεται με αβεβαιότητες στις αντιδράσεις που αναφέρθηκαν πρωτίτερα. Η διανομή της αντίδρασης $C_6H_5+O_2$ για τον σχηματισμό προϊόντων έχει μελετηθεί και από Vourliotakis *et al.* (2011), προτείνοντας τέσσερις πιθανές διαδρομές:



Για τις αντιδράσεις R2 και R3 το μοντέλο στη τρέχουσα κατάσταση του υιοθετεί τους ρυθμούς αντιδράσεις που προτείνονται από το έργο του Frank *et al.* (1994), στο οποίο ο προσδιορισμός τους έγινε πειραματικά με χρήση Shock Tube, ενώ απορρίφθηκε η αντίδραση που οδηγεί στο p - $C_6H_4O_2$. Στην περίπτωση που συμπεριληφθούν οι αντιδράσεις R6 και R7, η ρίζα φαινολίου τροφοδοτείται κυρίως στα χημικά είδη C_5 βελτιώνοντας τη συμφωνία μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών συγκεντρώσεων φαινολίου. Η βελτίωση μπορεί να παρατηρηθεί από την σύγκριση των γκρι (ενημερωμένος μηχανισμός) και των μαύρων (προηγούμενος μηχανισμός) γραμμών στην εικόνα 4.8.

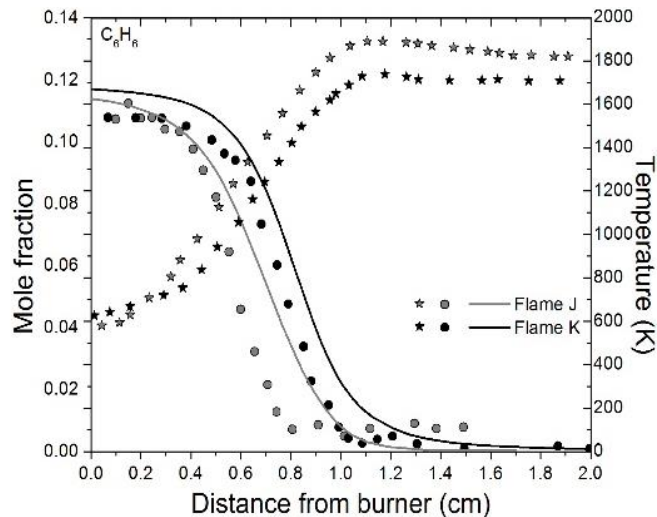


Εικόνα 4.8 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) C_6H_5OH και C_5H_6 στις φλόγες F (a), L (b), D(c). Οι γκρι γραμμές αντιστοιχούν στο μηχανισμό με τις αλλαγές

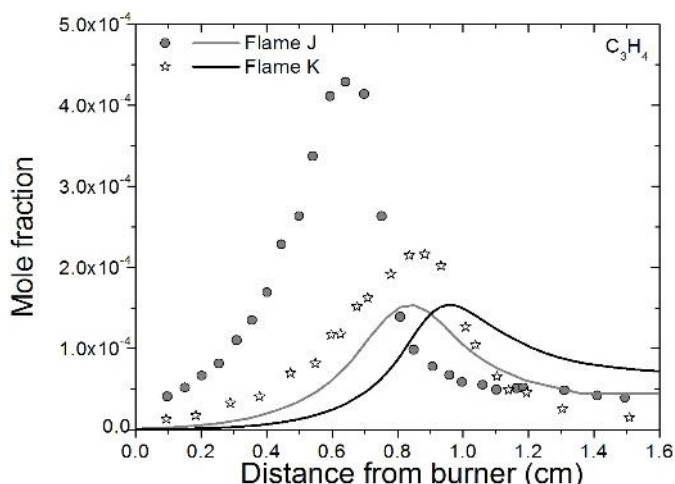
Παρά την βελτίωση που παρατηρείται διοχετεύοντας τις αντιδράσεις σε είδη C_5 με λόγο (7:1), το αντίθετο παρατηρείται στις φλόγες χαμηλότερου λόγου ισοδυναμίας καυσίμου αέρα, επομένως δεν μπορούν να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα για την περάτωση αλλαγών στο μηχανισμό. Θεωρητική μελέτη (από Tanaka *et al.*, 2012), αναγνώρισε την ανάγκη για τον υπολογισμό της χημικής οδού άμεσης δημιουργίας C_5H_5 , βοηθώντας στο πιο ακριβή προσδιορισμό των διακλαδώσεων της αντίδρασης $C_6H_5+O_2$.

4.3.2 Επίδραση της αραίωσης μίγματος

Η πληθώρα πειραματικών δεδομένων φλογών που διατίθενται στη βιβλιογραφία καθιστούν δυνατό να ποσοτικοποιηθούν πειραματικές αβεβαιότητες και να αξιολογηθεί η επίδραση τους στη μοντελοποίηση. Οι εικόνες 4.9-4.10 απεικονίζουν τη θερμοκρασία και συγκεντρώσεις χημικών ειδών από δύο φλόγες σχεδόν ίδιες (J και K) – με μόνη διαφορά στο θερμοκρασιακό προφίλ. Αυτό όμως δεν αρκεί για να εξηγήσει την (περισσότερο από διπλάσια) διαφορά στα βασικά ενδιάμεσα χημικά είδη (π.χ. C_3H_4) που απεικονίζεται στην εικόνα 4.10. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην πειραματική αβεβαιότητα, ωστόσο περιπλέκει τις προσπάθειες μοντελοποίησης.



Εικόνα 4.9 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) C_6H_6



Εικόνα 4.10 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) C_3H_4

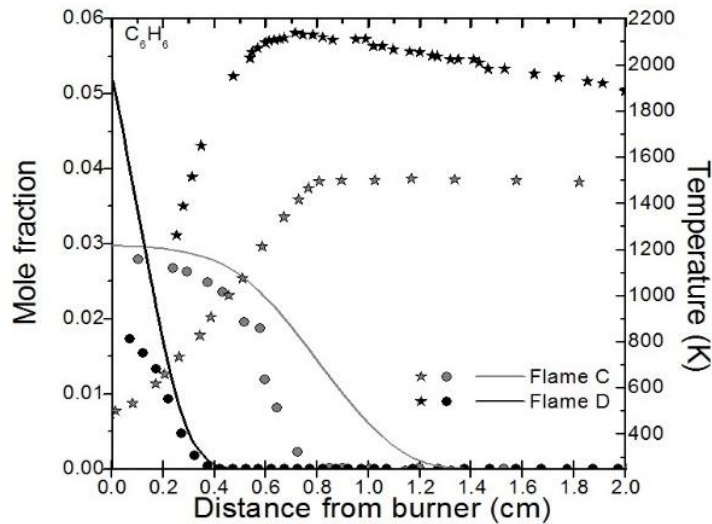
Οι επιπτώσεις των διαφορετικών επιπέδων αραίωσης μπορούν να αναλυθούν εξετάζοντας τις φλόγες C και D, τα οποία διαφέρουν ως προς τα επίπεδα αραίωσης με χρήση Ar. Σε ορισμένες αντιδράσεις είναι απαραίτητη η συμμετοχή ενός τρίτου οργανισμού για να προχωρήσει η αντίδραση. Αυτό είναι κοινό σε αντιδράσεις ανασυνδυασμού. Οι αντιδράσεις αυτές εξαρτώνται από τα χημικά είδη που βρίσκονται διαθέσιμα στο σύστημα (Πίνακας 4.2). Μεταβάλλοντας έτσι το διάλυμα μπορεί να επηρεάσει τη διαθεσιμότητα των ειδών και τους ρυθμούς αυτών των αντιδράσεων. Επιπλέον, η χρήση αραίωσης αλλάζει σημαντικά τη συνολική θερμοχωρητικότητα του μίγματος. Αυτό οδηγεί σε σημαντικές διαφορές θερμοκρασίας και αντιστοίχως στους ρυθμούς κατανάλωσης του καυσίμου. Επηρεάζονται επίσης και τα σημαντικά χημικά είδη(σε αναλογία κοντά στην αναλογία αραίωσης), δεδομένου ότι τα επίπεδα τους ρυθμίζονται από αντιδράσεις που εξαρτώνται από την πίεση του συστήματος, των οποίων οι ρυθμοί εξαρτώνται από την αραίωση. Από την άλλη πλευρά σταθερά ενδιάμεσα χημικά είδη δεν πλήττονται σοβαρά.

Πίνακας 4.2 Αντιδράσεις με τρίτο οργανισμό

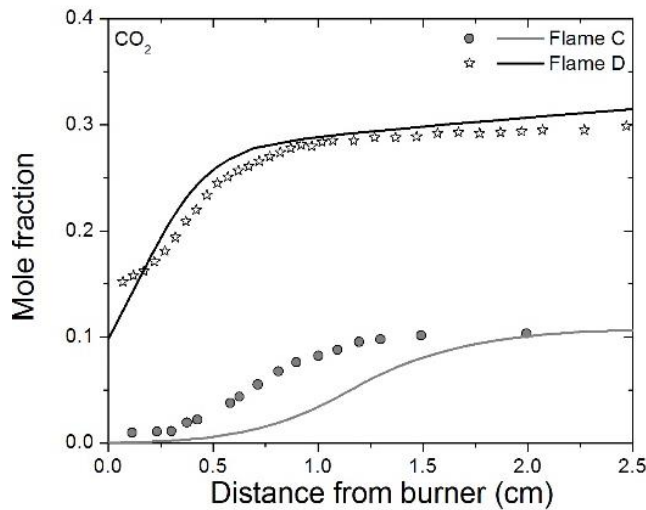
Αντίδραση	Μόρια που εμπλέκονται στις αντιδράσεις
$O_2 + H + M = HO_2 + M$	$H_2O/20.00/ O_2/2.50/ CO/2.00/ CO_2/5.00/ H_2/3.00/$
$H_2O_2 + M = OH + OH + M$	$H_2O/12.00/ CO/1.90/ CO_2/3.80/ H_2/2.50/$
$H + H + M = H_2 + M$	$H_2O/0.00/ H_2/0.00/ CO_2/0.00/$

Η εικόνα 4.11 δείχνει ότι η φλόγα D η οποία έχει σχεδόν το διπλάσιο του ποσού του αργού ως αραιωτικό (77% vs 35%) έναντι της φλόγας C έχει ένα σημαντικά υψηλότερο προφίλ θερμοκρασίας. Αυτό επιβάλλει την βραδύτερη κατανάλωση καυσίμου. Συνεπώς υπάρχει μια

μεγάλη αύξηση στη συγκέντρωση CO₂, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.12, αυξάνοντας αντιστοίχως τη διαθεσιμότητα του ως τρίτου οργανισμού για τις αντίστοιχες αντιδράσεις.



Εικόνα 4.11 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) C₆H₆ species data.



Εικόνα 4.12 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογιστικών αποτελεσμάτων (γραμμές) CO₂

4.4 Σημαντικά ευρήματα

Εξετάστηκαν πιθανές μετατροπές στο μηχανισμό C₁-C₆.NTUA.HMCS και συγκεκριμένα στη χημεία των C₆ ειδών με σκοπό την βελτίωση του. Η μελέτη έδειξε κάποια σημαντικά στοιχεία σχετικά με τις αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό αιθάλης και σε ποιες συνθήκες αυτές ευνοούνται. Η ενσωμάτωση των αντιδράσεων της ρίζας φαινυλίου με οξυγόνο που οδηγούν στην παραγωγή

ρίζας κυκλοπενταδιενύλ και πυρανύλ στον μηχανισμό βελτιώνουν την προβλεπόμενη συγκέντρωση φαινόλιου. Αυτό δικαιολογείται από τον μειωμένο σχηματισμό ορθοκουινονών (ο-C₆H₄O₂) και φαινόξυ που περιέχουν ήδη οξυγόνο και μπορούν πιο ευκολά να αντιδράσουν προκειμένου να σχηματίσουν περίσσεια φαινόλιου. Παρά τη βελτίωση που παρατηρήθηκε οι τροποποιήσεις δεν υιοθετήθηκαν καθώς επηρέαζαν αρνητικά τις φλόγες με λόγο ισοδυναμίας καυσίμου αέρα χαμηλότερο της μονάδας. Επίσης εντοπίστηκε η αδυναμία του μηχανισμού αλλά και άλλων από τη βιβλιογραφία να αναπαράξουν τα μετρητικά προφίλ συγκέντρωσης C₁ και C₂ στο τέλος της φλόγας, κάτι που πιθανώς σχετίζεται με την παρουσία ενός μοντέλου για τον σχηματισμό αιθάλης.

Κεφάλαιο 5. Ανάπτυξη μηχανισμών εξανίου με χρήση αλγορίθμου αυτοματοποιημένης ανάπτυξης

5.1 Σύνοψη

Στο παρόν κεφάλαιο διερευνάται η χημεία οξειδωσης του εξανίου. Το εξάνιο είναι ένα από τα μεγάλα παραφινικά καύσιμα που χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατα εμπορικών καυσίμων. Στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιείται ένας αλγόριθμος αυτοματοποιημένης ανάπτυξης μοντέλων χημική κινητικής για τη δημιουργία ενός μηχανισμού εξανίου αξιοποιώντας τον ήδη υπάρχον μηχανισμό και ένα μηχανισμό από τη βιβλιογραφία ως βάση. Η μελέτη αποσκοπεί στο: α) να μελετήσει την επίδραση της χημείας των κατώτερων χημικών ειδών στην απόδοση ενός μηχανισμού για μεγάλα χημικά ήδη, β) την ανάπτυξη και ολοκλήρωση ενός αλγορίθμου αυτοματοποιημένης ανάπτυξη μηχανισμών και γ) την περαιτέρω ανάπτυξη και ενίσχυση του μηχανισμού C₁-C₆.NTUA.HMCS. Σε αυτά τα πλαίσια πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση στα είδη των αντιδράσεων που περιγράφουν την οξειδωση των αλκανίων. Η διαδικασία ανάπτυξης ενός μηχανισμού χημικής κινητική με τη χρήση του αυτοματοποιημένου αλγορίθμου επαναλήφθηκε για δύο μηχανισμούς ενώ καταγράφηκε κάθε βήμα. Επίσης έγινε συλλογή βιβλιογραφικών δεδομένων από πειραματικές εγκαταστάσεις ως στόχοι επαλήθευσης. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι παρά το γεγονός πως ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία, ο μηχανισμός που παρήχθη ήταν διαφορετικός στις δύο περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Γενικώς και οι δύο μηχανισμοί παρουσιάζουν καλή απόδοση συγκριτικά με τα πειραματικά δεδομένα, αμφότεροι ωστόσο αποτυγχάνουν να αναπαράξουν την συμπεριφορά των μετρήσεων στη μέση θερμοκρασία, εκεί δηλαδή που παρατηρείται το φαινόμενο NTC.

5.2 Πλαίσιο και ιστορικό αλγορίθμων αυτοματοποιημένης ανάπτυξης

Μεγάλη έμφαση έχει δοθεί στην έρευνα της χημείας βιομηχανικών καυσίμων, στο πλαίσιο της συνεχούς προσπάθειας για επίτευξη καλύτερης απόδοσης από τις διεργασίες καύσης τους. Πολλές από αυτές τις έρευνες επικεντρώθηκαν στην θέσπιση τύπων αντιδράσεων που περιγράφουν την καύση τέτοιων καυσίμων. Εκμεταλλευόμενοι αυτό πολλοί ερευνητές στο παρελθόν (Chevalier *et al.* 1992, Ranzi *et al.* 1995, Warth *et al.* 2000, Van Geem *et al.* 2006, Hilbig *et al.* 2011) επικεντρώθηκαν στην ανάπτυξη αλγορίθμο που κάνοντας χρήση αυτών των κανόνων και τύπων θα μπορούσαν αυτομάτως να παράξουν ένα μοντέλο χημικής κινητικής. Μια

συνοπτική αναφορά πάνω σε αυτά τα μοντέλα και τους αλγόριθμους δίνεται από τον Van de Vijver *et al.* (2015). Στην παρούσα έρευνα αναπτύσσεται και χρησιμοποιείται ένας τέτοιος αλγόριθμος για την παραγωγή δύο μηχανισμών εξανίου. Η συγκεκριμένη έρευνα υπάγεται στο γενικότερο πλαίσιο της περαιτέρω ανάπτυξης του μοντέλου χημικής κινητικής C₁-C₆. Ταυτόχρονα γίνεται χρήση ενός μηχανισμού από την βιβλιογραφία, παράγοντας έναν εναλλακτικό μηχανισμό για λόγους σύγκρισης. Ο σκοπός στην προκειμένη περίπτωση είναι διττός: Ολοκλήρωση του αλγορίθμου ανανεώνοντας επί της ουσίας τους τύπους αντιδράσεων που χρησιμοποιούνται καθώς και τους ανάλογους συντελεστές, καθώς και επίσης η αξιολόγηση της επίδρασης χαμηλότερων υδρογονανθράκων στη χημεία μεγαλύτερων.

5.3 Διαδικασία δημιουργίας

Η παρούσα παράγραφος περιγράφει πως λειτουργεί ο αλγόριθμος αυτοματοποιημένης ανάπτυξης μηχανισμών. Ο αλγόριθμος μπορεί να παράξει μηχανισμούς για την οξειδωση αλκανίων και αλκενίων διαφορετικών μεγεθών.

5.3.1 Εισαγωγή μορίων στον αλγόριθμο

Τα μόρια των χημικών ενώσεων παρουσιάζονται ως μαθηματικά γραφήματα με κόμβους που ενώνονται μεταξύ τους με διαφορετικά είδη δεσμών. Τα χημικά ήδη αυτά αποθηκεύονται σε μία βάση δεδομένων (CouchDB) ενώ η μοναδικότητά τους εξασφαλίζεται μέσω του αλγορίθμου NAUTY (Mc Kay 1981). Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες δεν παράγονται από τον αλγόριθμο. Αντι αυτού παράγεται ένα αρχείο το οποίο χρησιμοποιείται ως είσοδος για έναν άλλον αλγόριθμο που έχει αναπτυχθεί από Gao *et al.* (2015). Αυτό εφαρμόζεται μονάχα σε χημικές ενώσεις που παράγονται και προκύπτουν από τον αλγόριθμο. Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των χημικών ειδών που βρίσκονται στο μηχανισμό που χρησιμοποιείται ως βάση δεν μετατρέπονται προκειμένου να διατηρηθεί η ακεραιότητα του αρχικού μηχανισμού. Οι αντιδράσεις αναπαρίστανται ως λίστες από συνδέσεις μεταξύ προϊόντων και αντιδρώντων σε συνδυασμό με τους αντίστοιχους συντελεστές των αντιδράσεων.

5.3.2 Οικογένειες αντιδράσεων

Οι χημικές αντιδράσεις και οι αντίστοιχοι συντελεστές επιλέγονται από την βιβλιογραφία όπως έχουν αποθηκευτεί στην βάση δεδομένων του αλγορίθμου. Ο αλγόριθμος καλεί αυτές τις αντιδράσεις και αυτομάτως τις επιβάλλει σε όλα τα χημικά είδη. Στη συνέχεια ο αλγόριθμος ελέγχει ότι τα χημικά είδη δεν βρίσκονται στο μηχανισμό που έχει χρησιμοποιηθεί ως βάση, ότι

μπορούν να υποβληθούν στις εν λόγω αντιδράσεις, και ότι δεν παράγεται κάποια αντίδραση εις διπλούν. Σε περίπτωση που αυτές συνθήκες ικανοποιούνται, τότε οι αντίστοιχες αντιδράσεις παράγονται από τον αλγόριθμο. Εάν από αυτή τη διαδικασία προκύψουν νέα χημικά είδη ο αλγόριθμος πρέπει να επαναυποβάλλει οικογένειες αντιδράσεων που εφαρμόστηκαν νωρίτερα προκειμένου να εξασφαλίζεται ότι εφαρμόζονται και στα νέα είδη. Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης εφαρμόστηκαν 29 διαφορετικοί τύποι αντιδράσεων οι οποίοι βρίσκονται πινακοποιημένοι μαζί με τις αντίστοιχες αναφορές στον πίνακα 5.1 και 5.2.

Πίνακας 5.1 Αντιδράσεις για την χημεία υψηλής(1-9) και χαμηλής(10-29) θερμοκρασίας

A/A.	Περιγραφή	Πηγή
1	Μοριακή διάσπαση του καυσίμου	1, 2
2	Αφαίρεση υδρογόνου από το καύσιμο μέσω H, OH, O, CH ₃ , HO ₂ , CH ₃ O, O ₂ , C ₂ H ₅ , C ₂ H ₃ , CH ₃ O ₂ , RO ₂	1,2,3,4,5,6,7,8,9, 10,11,12,13
3	Διάσπαση αλκυλικών ριζών	1,13,10
4	Αλκυλικές ρίζες + O ₂ (Δεν χρησιμοποιήθηκε)	1
5	Ισομερισμός ριζών αλκυλίου	1,13
6	Αφαίρεση υδρογόνου από ολεφίνες μέσω H, OH, O, CH ₃ , HO ₂ , CH ₃ O, O ₂ , C ₂ H ₅ , C ₂ H ₃ , CH ₃ O ₂ , RO ₂	1,2,3,4,5,6,7,8,9, 10,11,12,13
7	Αντιδράσεις ολεφινών με ρίζες	14,15
8	Διάσπαση ριζών αλκενυλίου	14
9	Διάσπαση ολεφινών	1,2,14
10	Αντιδράσεις ριζών αλκυλίου με O ₂	1, 13, 26
11	Αντιδράσεις ριζών αλκυλίου με ρίζες περοξυδίου του αλκυλίου	1, 17, 18
12	Ισομερισμός ριζών περοξυδίου του αλκυλίου	1, 13
13	Ρίζες περοξυδίου του αλκυλίου + HO ₂	1,17
14	Ρίζες περοξυδίου του αλκυλίου + H ₂ O ₂	1, 13,19
15	Ρίζες περοξυδίου του αλκυλίου + CH ₃ O ₂	1, 17
16	Ρίζες περοξυδίου του αλκυλίου + Ρίζες περοξυδίου του αλκυλίου	1, 13
17	RO ₂ H = Ro + OH	1, 13, 20
18	Διάσπαση ριζών Αλκυλικών οξέων	1, 17
19	Σχηματισμούς κυκλικών αιθέρων QOOH=QO+OH	1, 13
20	QOOH = Ολεφίνες + HO ₂	1, 13, 22
21	QOOH = Ολεφίνες + Καρβυλίου + OH	1, 13, 23
22	Αντιδράσεις O ₂ το QOOH	1, 13, 16
23	Ισομερισμός O ₂ QOOH και σχηματισμός κετοϋδροϋπεροξειδίου and OH	1, 13
24	Διάσπαση κετοϋδροϋπεροξειδίου και σχηματισμός οξυγονούχων ριζών και OH	1, 13
25	Κυκλικοί αιθέρες (QO) και OH/HO ₂	1, 13
26	Μοριακή διάσπαση αλδεύδων	21
27	Διάσπαση αλδευδικών ριζών	21, various
28	Διάσπαση κετονικών ριζών	24
29	Διάσπαση κετονών	21

¹ Ahmed *et al.* 2007, Tsang 1989, ² Tsang *et al.* 1988, ³ Westbrook *et al.* 1984, ⁴ Tsang 1988, ⁵ Droege and Tully 1986, ⁶ Michael *et al.* 1983, ⁷ Edelson and Allara 1980, ⁸ Baldwin *et al.* 1976, ⁹ Walker 1975, ¹⁰ Allara and Shaw 1980, ¹¹ Sundaram and Froment 1978, ¹² Walker 1989, ¹³ Curran *et al.* 1998, ¹⁴ Mehl *et al.* 2008, ¹⁵ Schenk *et al.* 2013
²⁶ Benson 1988, ¹⁷ Curran *et al.* 2002, ¹⁸ Keiffer *et al.* 1988, ¹⁹ Tsang and Hampson 1986, ²⁰ Baulch *et al.* 1994, ²¹ Pelucchi *et al.* 2015, ²² Chen and Bozzelli 2000, ²³ Pollard 1977, ²⁴ Westbrook *et al.* 2009

5.4 Περιγραφή εναλλακτικού μηχανισμού βάσης

Ο μηχανισμός που χρησιμοποιήθηκε μαζί με τον C₁-C₆.NTUA.HMCS είναι αυτός που έχει αναπτυχθεί από το εργαστήριο θερμοδυναμικής του Brandenburgische Technische Universitaet (BTU) όπως αυτός δημοσιεύθηκε από τον Moshhammer *et al.* (2015). Το μοντέλο βασίζεται στο μηχανισμό του Hoyermann *et al.* (2004), ενώ έχει προσφάτως ανανεωθεί περιγράφοντας την καύση των ισομέρων του βουτανίου από Oswald *et al.* (2011), και του βουτενίου από Schenk *et al.* (2013). Παρά το γεγονός ότι δύο μηχανισμοί παρουσιάζουν ομοιότητες στο εύρος που χημικών ειδών που καλύπτουν έχουν επαληθευθεί για διαφορετικές συνθήκες και καύσιμα. Ο μηχανισμός του BTU έχει κυρίως επαλήθευση για C₃-C₄ καύσιμα ενώ ο C₁-C₆.NTUA.HMCS για C₁-C₂.

5.5 Διάφορες μεταξύ των αναπτυγμένων μοντέλων

Ο πρώτος τύπος αντιδράσεων που εφαρμόζεται από τον αλγόριθμο αφορά στην μοριακή διάσπαση του καυσίμου και παράγει έξι αντιδράσεις. Δεδομένου ότι αυτές οι αντιδράσεις περιέχουν μόνο το καύσιμο στην μεριά των αντιδρώντων είναι κοινές και στους δύο μηχανισμούς. Ωστόσο όπως αναφέρθηκε νωρίτερα ο μηχανισμός του BTU περιέχει ήδη ισομερή του βουτανίου και του βουτενίου με αποτέλεσμα να μην παράγεται κάποιο νέο είδος στην παρούσα φάση. Το αντίθετο συμβαίνει στον C₁-C₆.NTUA.HMCS όπου δημιουργείται ένα νέο χημικό είδος, η ισομερής ρίζα βουτυλίου (C₄H₉-R1).

Κάνοντας έναν έλεγχο σε αντιστοίχους μηχανισμούς εξανίου στην βιβλιογραφία φαίνεται πως οι ίδιες ακριβώς αντιδράσεις υιοθετούνται και από τον πλέον επαληθευμένο μηχανισμό του Zhang *et al.* (2015).

Ο δεύτερος τύπος αντιδράσεων περιλαμβάνει αντιδράσεις αφαίρεσης υδρογόνου από το καύσιμο που οδηγούν στον σχηματισμό τριών ισομέρων της ρίζας εξυλίου (C₆H₁₃). Τα ισομερή αυτά προκύπτουν έπειτα από αντιδράσεις με ρίζες όπως το μεθύλιο (CH₃), αιθύλιο (C₂H₅), OH και CH₃O₂. Το τελευταίο χημικό είδος δεν βρίσκεται στο μηχανισμό C₁-C₆.NTUA.HMCS, επομένως δεν παράγονται οι αντίστοιχες αντιδράσεις. Στον μηχανισμό του BTU προκύπτει ένα νέο χημικό είδος το CH₃O₂H.

Ακολουθεί ο τύπος αντιδράσεων τρία που περιγράφει την διάσπαση των ριζών αλκυλίου. Μεταξύ αυτών βρίσκονται και αντιδράσεις που περιγράφουν την διάσπαση της ρίζας βουτυλίου

(C₄H₉-R1) που προέκυψε από την εφαρμογή του τύπου αντιδράσεων 1. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργηθούν τρεις επιπρόσθετες αντιδράσεις στο μηχανισμό C₁-C₆.NTUA.HMCS.

Στη συνέχεια έπειτα από την εφαρμογή του τύπου αντιδράσεων 5 προκύπτουν δύο νέες αντιδράσεις για τη ρίζα βουτυλίου (C₄H₉-R1) που οδηγούν στον σχηματισμό ενός ισομερούς της.

Ο τύπος αντιδράσεων 3 εφαρμόζεται εκ νέου προκειμένου να παράξει αντιδράσεις που θα καταναλώσουν αυτό το καινούργιο ισομερές δημιουργώντας νέα χημικά είδη όπως τις ισομερείς ολεφίνες C₄H₈-D1/2. Οι εν λόγω αντιδράσεις δεν παράγονται στο μηχανισμό του BTU μιας και όπως προαναφέρθηκε το κομμάτι της χημείας που περιλαμβάνει C₄ υδρογονάνθρακες έχει ήδη μελετηθεί.

Έπειτα απ' αυτό ακολουθούν αντιδράσεις αφαίρεσης υδρογόνου από τις ολεφίνες (τύπος 6) αφού αντιδράσουν με ρίζες. Σε συνέχεια των προηγούμενων ο αλγόριθμος παράγει αντιδράσεις για τα νέα χημικά είδη ολεφινών που προέκυψαν πρωτίτερα οδηγώντας το σχηματισμό τριών διαφορετικών ριζών C₄H₇ εκ των οποίων οι δύο ισομερίζονται. Ο μηχανισμός του BTU περιλαμβάνει και αντιδράσεις με το χημικό είδος CH₃O₂.

Ο τύπος αντιδράσεων 7 παράγει αντιδράσεις ριζών με ολεφίνες παράγοντας έτσι τις επιπρόσθετες αντιδράσεις για το μηχανισμό C₁-C₆.NTUA.HMCS για τις ολεφίνες που προέκυψαν νωρίτερα.

Έπειτα από εφαρμογή των αντιδράσεων τύπου 8 για την μοριακή διάσπαση των ριζών αλκενυλίου προκύπτουν τρεις αντιδράσεις που περιγράφουν την κατανάλωση του χημικού είδους C₄H₇ στο μηχανισμό C₁-C₆.NTUA.HMCS. Οι ρίζες αυτές διοχετεύονται σε διάφορα χημικά είδη που περιέχουν από έναν έως έξι υδρογονάνθρακες. Ο αλγόριθμος εντοπίζει αυτά τα χημικά είδη στη βάση δεδομένων και ουσιαστικά καλεί τις αντίστοιχες αντιδράσεις. Ο μηχανισμός C₁-C₆.NTUA.HMCS περιλαμβάνει το χημικό είδος C₃H₅ το οποίο προσφέρει ένα επιπρόσθετο μονοπάτι για την κατανάλωση των ριζών ολεφινών.

Η διάσπαση των ολεφινών (τύπος αντίδρασης 9) παράγει τέσσερις αντιδράσεις για τα ισομερή του βουτανίου τα οποία ουσιαστικά δίνουν προϊόντα που υπάρχουν ήδη στο μηχανισμό βάσης. Επίσης παράγεται μία χημική οδός για την κατανάλωση του χημικού είδους C₅H₈-D1D3.

Οι τύποι αντιδράσεων 8 και 9 εφαρμόζονται ξανά ώστε να εξασφαλιστεί ότι καταναλώνονται όλα τα χημικά είδη που προέκυψαν κατά την διαδικασία εφαρμογής των προηγούμενων τύπων

αντιδράσεων. Κατά τη διαδικασία αυτή δεν προκύπτει κάποια διαφορά στους μηχανισμούς. Αντιστοίχως δεν παρατηρούνται διαφορές και όταν εφαρμόζονται οι τύποι αντιδράσεων 10,11,13 και 14,16,17,19,20,22,23,24,25,28,29. Ο τύπος αντίδρασης 15 δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο μηχανισμό C₁-C₆.NTUA.HMCS μιας και η αντίστοιχη ρίζα δεν υπάρχει στο μηχανισμό.

Ο τύπος αντιδράσεων 21 παράγει αντιδράσεις για την θερμική διάσπαση των ριζών αλκυλικούπεροξειδίου οι οποίες προκύπτουν έπειτα από την εφαρμογή των αντιδράσεων 11 και 12. Οι ίδιες αντιδράσεις παράγονται και στους δυο μηχανισμούς με τη μόνη διαφορά να είναι ότι το χημικό είδος προπανάλ βρίσκεται ήδη στο μηχανισμό C₁-C₆.NTUA.HMCS.

Στη συνέχεια ο τύπος αντιδράσεις 26 παράγει τέσσερα επιπρόσθετα μονοπάτια για την κατανάλωση του προπανάλ στο μηχανισμό BTU. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή τριών C₃H₅O₁ ισομερών. Ο μηχανισμός C₁-C₆.NTUA.HMCS περιλαμβάνει μόνο ένα από αυτά τα ισομερή συγκεκριμένα το C₂H₄CHO.

Αντιδράσεις κατανάλωσης αυτών των τριών ισομερών παράγονται έπειτα από εφαρμογή του τύπου αντιδράσεων 27.

Συνολικά η διαδικασία παραγωγής του μηχανισμού προσθέτει 117 νέα χημικά ήδη και 556 νέες αντιδράσεις στο μηχανισμό C₁-C₆.NTUA.HMCS ενώ αντίστοιχα 108 και 539 στο μηχανισμό BTU. Όπως γίνεται φανερό από την παραπάνω παράγραφο οι κυρίες διαφορές εστιάζονται στην απουσία χημείας C₄ υδρογονανθράκων στο μηχανισμό του C₁-C₆.NTUA.HMCS.

5.6 Απόδοση του μηχανισμού έναντι πειραματικών δεδομένων

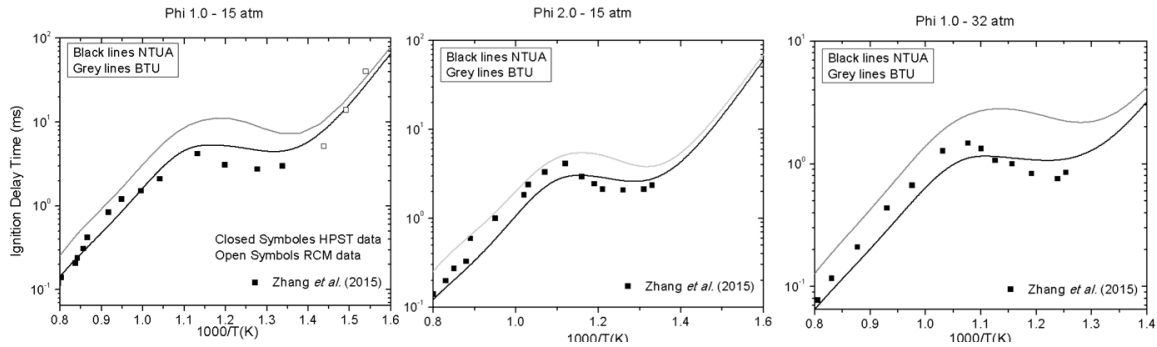
Οι μηχανισμοί που αναπτύχθηκαν επαληθεύτηκαν αξιοποιώντας πειραματικά δεδομένα μεταξύ των οποίων χρόνους καθυστέρησης ανάφλεξης, συγκέντρωσης χημικών ειδών από αντιδραστήρες και ταχύτητες φλόγας. Η πληθώρα πειραματικών δεδομένων επιτρέπει την σύγκριση των μηχανισμών σε ένα εύρος συνθηκών. Οι πειραματικές συνθήκες και τα μετρούμενα μεγέθη βρίσκονται στον πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.2 Βιβλιογραφικά πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιούνται για την επικύρωση των μηχανισμών

Πηγή	Πίεση	Θερμοκρασία	Phi	Συσκευή/ Μετρούμενο μέγεθος
Zhang <i>et al.</i> (2015)	15atm	627-1365K	1.0/2.0	HPST/RCM
Zhang <i>et al.</i> (2015)	32atm	800-1365K	1.0	HPST
Zhang <i>et al.</i> (2015)	10atm	530-1160K	0.5/1.0/2.0	JSR
Davis and Law (1998) / Coronel <i>et al.</i> (2013)	1atm	298K	0.75-1.7	Flame Speed Data
Coronel <i>et al.</i> (2013)	0.5bar	353K	0.75-1.7	Flame Speed Data
Ji <i>et al.</i> (2010) / Kelley <i>et al.</i> (2011)	1atm	353K	0.75-1.7	Flame Speed Data
Kelley <i>et al.</i> (2011)	2/5/10atm	353K	0.75-1.7	Flame Speed Data

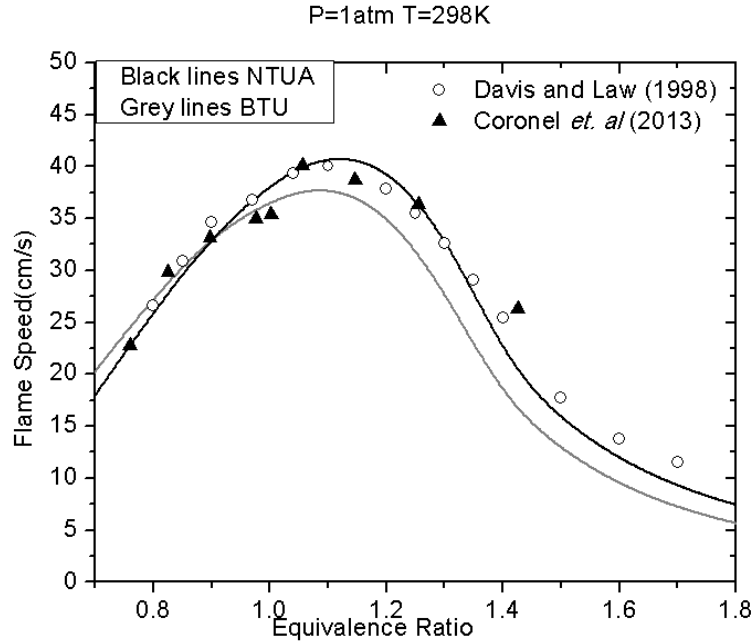
5.6.1 Συγκριτική αξιολόγηση

Όλοι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν κάνοντας χρήση του λογισμικού LOGEresearch 1.10. Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης και των υπολογιστικών απεικονίζεται στην εικόνα 5.1. Οι μετρήσεις περιλαμβάνουν μίγματα με λόγο ισοδυναμίας καυσίμου αέρα 1 ($\varphi=1$) στις 15 και στις 32 ατμόσφαιρες αντίστοιχα, ενώ υπάρχουν και μετρήσεις στις 15 ατμόσφαιρες για λόγο ισοδυναμίας καυσίμου αέρα 2 ($\varphi=2$). Σε όλες τις τρεις περιπτώσεις η απόδοση των μηχανισμών είναι παρόμοια. Ο μηχανισμός του BTU προβλέπει μεγαλύτερους χρόνους καθυστέρησης ανάφλεξης σε σχέση με αυτούς που μετρήθηκαν. Αυτό παρατηρείται σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Εν αντιθέσει ο μηχανισμός C₁-C₆.NTUA.HMCS προβλέπει μικρότερο χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης στις υψηλές θερμοκρασίες, ωστόσο πηγαίνοντας σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και πιο συγκεκριμένα στο σημείο που παρατηρείται η παραφινική συμπεριφορά του εξανίου δηλαδή το NTC, τα προβλεπόμενα μεγέθη αυξάνουν. Μετρήσεις σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες υπάρχουν μόνο στην στοιχειομετρική περίπτωση στις 15 ατμόσφαιρες. Η απόδοση και των δύο μηχανισμών είναι αρκετά ικανοποιητική. Παρατηρείται ότι οι μηχανισμοί έχουν διαφορετική συμπεριφορά στις υψηλές θερμοκρασίες ενώ σχεδόν ταυτίζονται στις χαμηλές. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες οι τύποι αντίδραση που επιβάλλονται από τον αλγόριθμο (10 – 29) δεν γέννησαν διαφορές στους δύο μηχανισμούς.

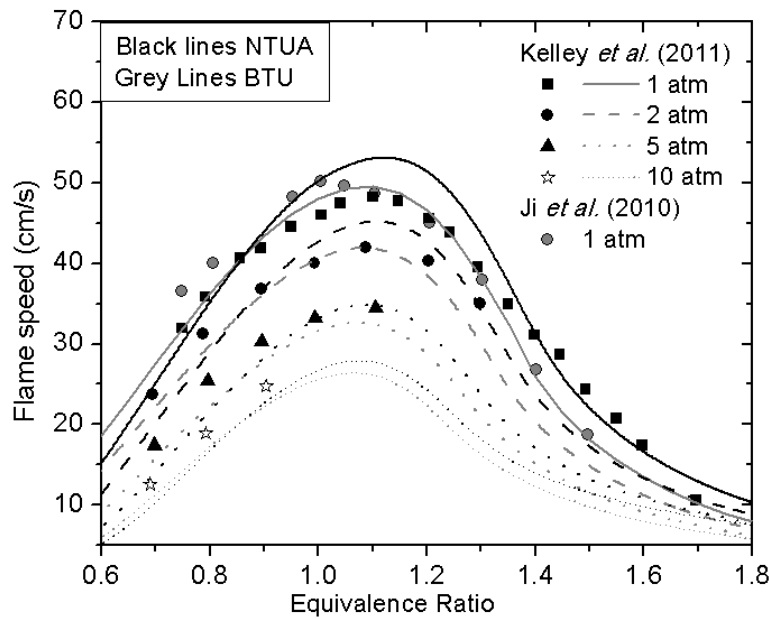


Εικόνα 5.1 Απόδοση του μηχανισμού έναντι πειραματικών δεδομένων χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης

Στη συνέχεια γίνεται σύγκριση με δεδομένα ταχύτητας φλόγας από την βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στις εικόνες 5.2 – 5.4. Η συμφωνία και των δύο μοντέλων είναι αρκετά ικανοποιητική. Η εικόνα 5,2 δείχνει ότι και οι δύο μηχανισμοί έχουν εξαιρετική απόδοση στα φτωχά μνήματα ενώ παρατηρείται πως για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου αέρα μεγαλύτερους του 1.3 οι μηχανισμοί αναπαράγουν μεγαλύτερα μεγέθη από τα μετρημένα. Η εικόνα 5.3 δείχνει τις ταχύτητες φλόγας για μία υψηλότερη θερμοκρασία (353K) για τέσσερις διαφορετικές πιέσεις (1,2,5,10) ατμόσφαιρες. Ο μηχανισμός C₁-C₆.NTUA.HMCS είναι σε συμφωνία με τις μετρήσεις από τον Kelley *et al.* (2011) για πλούσια μίγματα και σε συμφωνία με τις μετρήσεις του Ji *et al.* (2010) για φτωχά μνήματα. Το αντίθετο παρατηρείται και το μηχανισμό BTU. Για τις μετρήσεις σε υψηλότερες πιέσεις που απεικονίζεται στην εικόνα 5.3 ο μηχανισμός του BTU παρουσιάζει εξαιρετική συμφωνία με τα πειραματικά ενώ ο μηχανισμός C₁-C₆.NTUA.HMCS προβλέπει ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές.

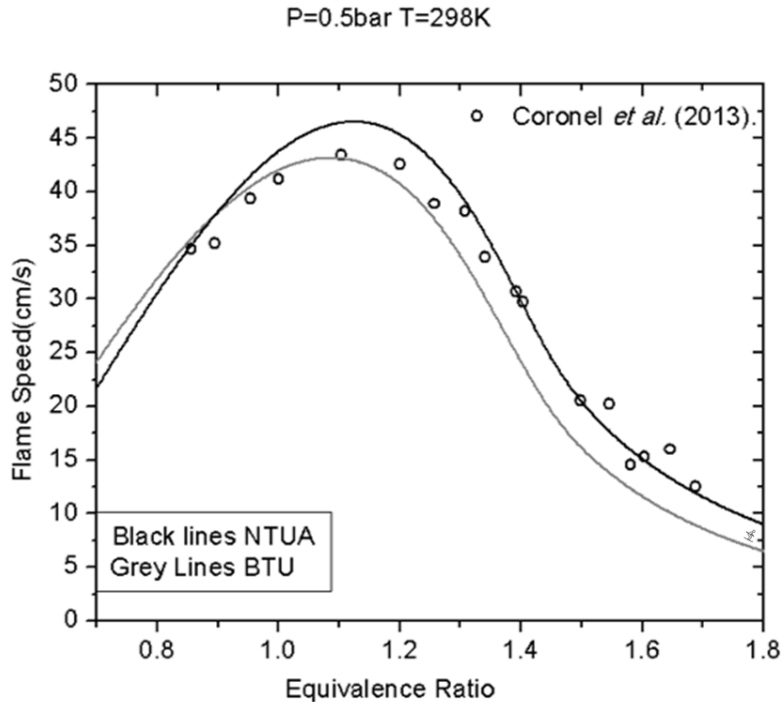


Εικόνα 5.2 Απόδοση του μηχανισμού έναντι πειραματικών δεδομένων ταχυτήτων φλόγας σε $P=1atm$, $T=298K$



Εικόνα 5.3 Απόδοση του μηχανισμού έναντι πειραματικών δεδομένων ταχυτήτων φλόγας σε $T=353K$ για διάφορες πιέσεις

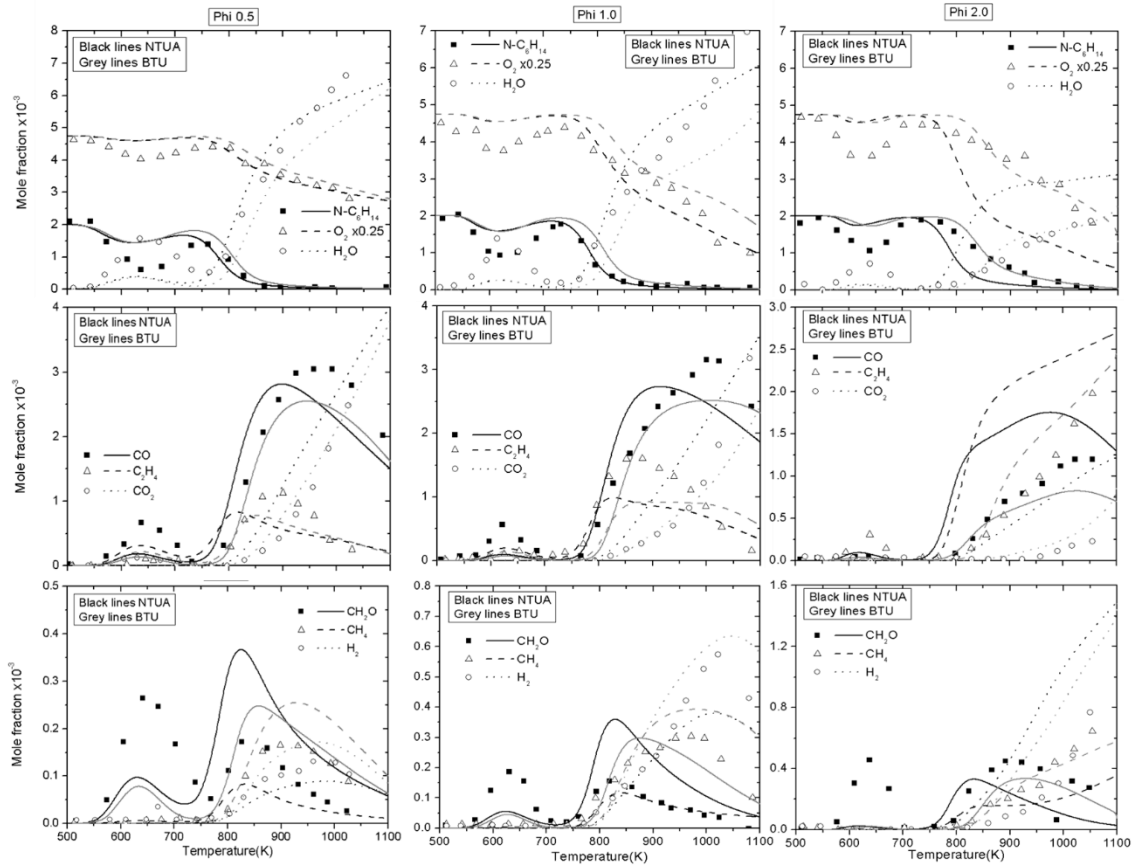
Μετρήσεις για 50kPa και τα αντίστοιχα αποτελέσματα των υπολογισμών απεικονίζονται στην εικόνα 5.4. Η συμφωνία είναι ικανοποιητική για όλους τους λόγους καύσιμου αέρα.



Εικόνα 5.4 Απόδοση του μηχανισμού έναντι πειραματικών δεδομένων ταχυτήτων φλόγας σε P=0.5bar, T=298K

Προχωρώντας στη σύγκριση πειραματικών δεδομένων για την συγκέντρωση χημικών ειδών, παρατηρείται ότι οι μηχανισμοί αναπαράγουν επιτυχώς τα σημαντικότερα χημικά ήδη, ωστόσο το ίδιο δε συμβαίνει με μικρότερους C_2 υδρογονάνθρακες. Το μείζον πρόβλημα παρατηρείται στην ανικανότητα των μοντέλων να αναπαράξουν το εύρος του φαινομένου NTC σε όλα τα χημικά είδη. Και οι δύο μηχανισμοί επιτυγχάνουν να περιγράψουν την κατανάλωση του καυσίμου για όλες τις αναλογίες καυσίμου αέρα όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην εικόνα 5.5. Ο μηχανισμός BTU δείχνει μία πιο αργή κατανάλωση καυσίμου έπειτα από το NTC δηλαδή κοντά στις θερμοκρασίες 750 K. Αυτό μπορεί να συσχετιστεί με τις μετρήσεις χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης όπου ο μηχανισμός BTU ήταν γενικότερα πιο αργός με αυτό να γίνεται πιο εμφανές στην περιοχή κοντά στις θερμοκρασίες 750K. Όσο αυξάνει ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου αέρα ο μηχανισμός του BTU μειώνει το κενό και την απόκλιση με τις μετρήσεις για χημικά είδη όπως το νερό (H_2O) και το οξυγόνο (O_2), αποδίδοντας καλύτερα αποτελέσματα. Το ίδιο μπορεί να παρατηρηθεί και για τα προφίλ μονοξειδίου του άνθρακα (CO) όπου για $\phi = 0.5/1.0$ και οι δύο μηχανισμοί αναπαράγουν τα πειραματικά δεδομένα επιτυχώς, με τη γνωστή ωστόσο αδυναμία τους στο NTC. Στην περίπτωση όπου έχουμε πλούσιο μίγμα ο μηχανισμός C_1-C_6 .NTUA.HMCS προβλέπει αισθητά μεγαλύτερα ποσοστά συγκέντρωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) από την άλλη αναπαράγεται επιτυχώς από το μηχανισμό του BTU

για $\phi=0.5/1.0$. Οι συγκεντρώσεις χημικών ειδών όπως η φορμαλδεΐδη (CH_2O), το μεθάνιο (CH_4) και το υδρογόνο (H) απεικονίζονται στην τελευταία σειρά της εικόνας 5.5. Παρατηρώντας τα προκύπτει ότι ο μηχανισμός $\text{C}_1\text{-C}_6\text{.NTUA.HMCS}$ προβλέπει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις για το πρώτο ενώ αντίστοιχα μικρότερη συγκέντρωση για το δεύτερο, πάντα σε σύγκριση με τις μετρήσεις. Υπολογισμοί με το μηχανισμό του BTU για το μεθάνιο (CH_4) και το υδρογόνο δείχνει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα.



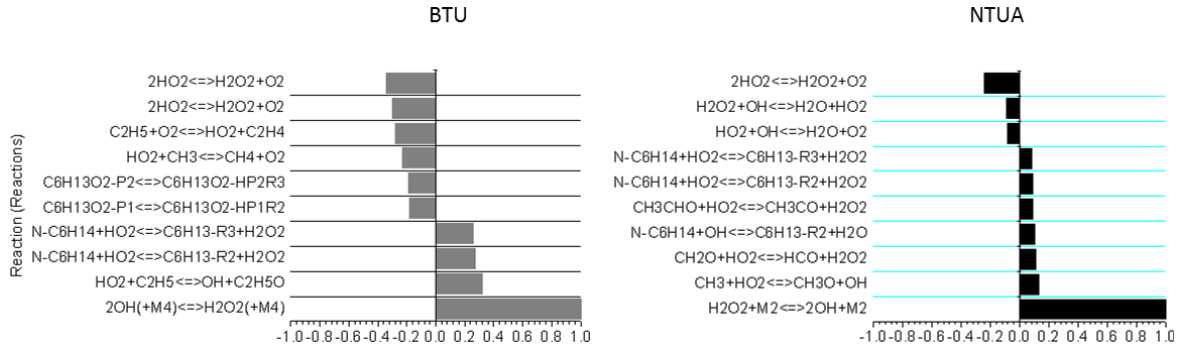
Εικόνα 5.5 Απόδοση του μηχανισμού έναντι πειραματικών μετρήσεων συγκέντρωσης χημικών ειδών από αντιδραστήρα συνεχούς ανάμιξης για πλούσια και φτωχά μίγματα

Αμφότεροι μηχανισμοί παρουσιάζουν αδυναμίες στην περιοχή του NTC. Αυτές συσχετίζονται κατά πάσα πιθανότητα με την χημεία των χαμηλότερων θερμοκρασιών. Μία σύντομη σύγκριση του μηχανισμού, συνεπώς των αντιδράσεων αλλά και των αντίστοιχων συντελεστών των αντιδράσεων για αυτές τις θερμοκρασίες, με ένα μηχανισμό από την βιβλιογραφία (Zhang *et al.* 2015) που έχει προσφάτως επαληθευθεί έναντι πειραματικών δεδομένων για την οξείδωση εξανίου με ικανοποιητικά αποτελέσματα, έδειξε σημαντικές διαφορές. Για παράδειγμα, αντιδράσεις οξείδωσης όπου μόρια οξυγόνου προσκολλούνται σε ρίζες εξυλίου (C_6H_{13})

σχηματίζοντας ($C_6H_{13}O_2$) είναι ίδιες με αυτές που έχουν υιοθετηθεί στην παρούσα μελέτη, ωστόσο εν προκειμένω δεν είναι θερμοκρασιακά ανεξάρτητες. Ανάλυση των αντιδράσεων του Zhang *et al.* (2015) έδειξε ότι ο ρυθμός των εν λόγω αντιδράσεων είναι δύο με τρεις φορές πιο γρήγορος.

5.7 Ανάλυσή ευαισθησίας

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας έδειξαν ότι και για τους δύο μηχανισμούς στη θερμοκρασία των 800K η παραγωγή ριζών υδροξυλίου (OH) ελέγχεται από αντιδράσεις H_2O_2 με τρίτο σώμα. ($H_2O_2 + (M) \rightleftharpoons 2OH + (M)$ (R1)). Στο μηχανισμό C_1-C_6 .NTUA.HMCS υπάρχουν και δευτερεύοντα χημικά μονοπάτια τα οποία περιέχουν την συμμετοχή χημικών ειδών όπως η φορμαλδεΐδη, οι ρίζες μεθυλίου κ.λπ. Στο μηχανισμό BTU αντιθέτως οι αντιδράσεις μεθυλίου σχηματίζουν μεθανίου και φαίνονται να καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου. Οι αντιδράσεις αφαίρεσης υδρογόνου από το εξάνιο που δημιουργήθηκαν από τον αλγόριθμο αποτελούν επίσης πηγές H_2O_2 πιο σημαντικές ωστόσο, στο μηχανισμό του BTU. Αναλυτική λίστα των αντιδράσεων που οφείλονται για την δημιουργία ριζών υδροξυλίου βρίσκονται στην εικόνα 5.6. Ανεβαίνοντας θερμοκρασία οι αντιδράσεις φορμαλδεΐδης και της ρίζας μεθυλίου με HO_2 και O_2 που πρωτίτερα ήταν σημαντικές μόνο στο μηχανισμό C_1-C_6 .NTUA.HMCS αυξάνουν σε σημασία στο μηχανισμό BTU. Τα κύρια μονοπάτια παραμένουν τα ίδια. Στους 1200K οι ρίζες μεθυλίου οφείλονται κυρίως για την παραγωγή OH, ενώ στο μηχανισμό C_1-C_6 .NTUA.HMCS το κομμάτι της χημείας H/O καθώς και αντιδράσεις ριζών βουταδιενίου ((RS-C₄H₇-D1R3) με νερό, που έχουνε παραχθεί από τον αλγόριθμο ρυθμίζουν την παραγωγή. Στους 1400K οι αντιδράσεις αφαίρεσης υδρογόνου από το καύσιμο δεν είναι πια σημαντικές, αντιθέτως αντιδράσεις πρόσθεσης ριζών βινυλίου (C_2H_3) με HO_2 και C_3H_4 με O_2 αντίστοιχα ρυθμίζουν την παραγωγή OH. Τα χημικά μονοπάτια είναι κοινά και στους δύο μηχανισμούς, ωστόσο με διαφορετική σημασία. Η πρόβλεψη μικρότερου χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης από το μηχανισμό C_1-C_6 .NTUA.HMCS μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη περισσότερων μονοπατιών για το σχηματισμό υδροξυλίου. Επιπροσθέτως μία σύντομη ανάλυση των χημικών οδών που αναφερθήκαν νωρίτερα έδειξε ότι ο μηχανισμός βάσης του C_1-C_6 .NTUA.HMCS υιοθετεί γρηγορότερους ρυθμούς αντίδρασης συγκριτικά με εκείνον του BTU.



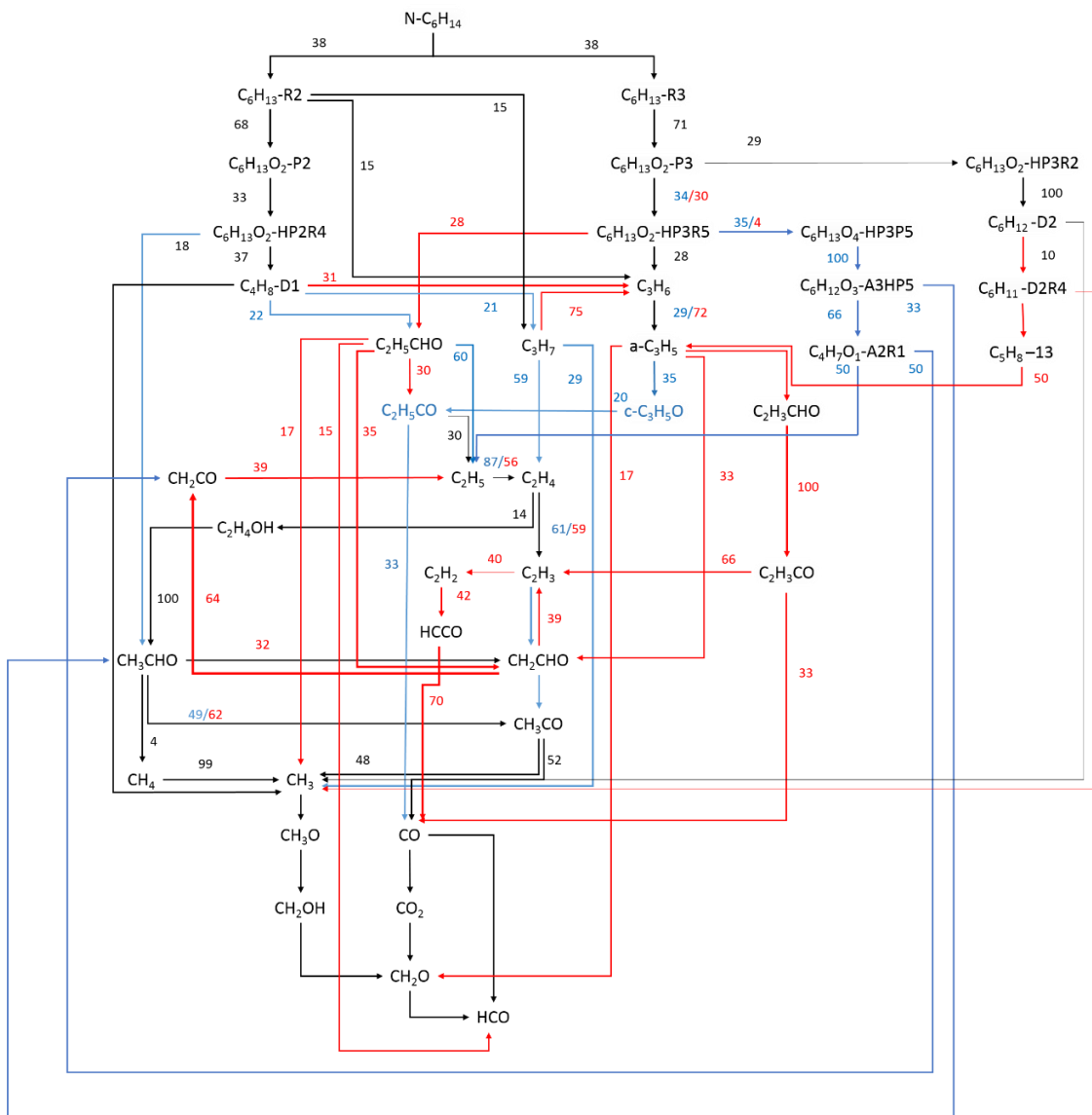
Εικόνα 5.6 Ανάλυση ευαισθησίας για χρόνους καθυστέρησης ανάφλεξης σε $P=15\text{bar}$, $T=800\text{K}$, $\Phi=1.0$

5.8 Ροική ανάλυση

Οι διαφορές μεταξύ των δύο μηχανισμών δόθηκαν λεπτομερώς στην αντίστοιχη παράγραφο όπου περιγράφεται η διαδικασία ανάπτυξης των μηχανισμών μέσω της χρήσης του αλγορίθμου. Η ροική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε έδωσε τη δυνατότητα να οπτικοποιηθεί η διεργασία της καύσης του εξανίου και πιο συγκεκριμένα να φανούν τα ενδιαμέσα χημικά είδη και οι χημικές οδοί που ακολουθούνται. Επίσης γίνεται φανερή η επίδραση που έχουν χημικά είδη των μηχανισμών βάσης στην γενικότερη διεργασία της καύσης. Όπως είναι λογικό και οι δύο μηχανισμοί υιοθετούν αρχικά τα ίδια μονοπάτια, εκ των οποίων παράγονται ισομερή ρίζες αλκυλίων ($C_6H_{13}-R2/R3$). Ακολουθούν αντιδράσεις οξυγόνου με αυτές τις ρίζες, σχηματίζοντας ρίζες $C_6H_{13}O_2-P2/P3$. Στη συνέχεια ακολουθεί μετάθεση ενός υδρογόνου στην μεριά του οξυγόνου σχηματίζοντας τρία ισομερή των ριζών $C_6H_{13}O_4-HP2R4/HP3R5/HP3R2$. Αυτές με τη σειρά τους παράγουν ολεφίνες C_3, C_4, C_6 , δηλαδή προπένιο, βουτένιο και εξένιο, ενώ στο μηχανισμό $C_1-C_6.NTUA.HMCS$ συνεχείς προσθέσεις μοριακού οξυγόνου στο ισομερές της ρίζας $C_6H_{13}O_4-HP3R5$ οδηγούν στον σχηματισμό του $C_6H_{13}O_4-HP3P5$. Η εν λόγω χημική οδός είναι μικρότερης σημασίας στο μηχανισμό BTU.

Όπως ειπώθηκε νωρίτερα το βουτένιο είναι ένα νέο χημικό είδος στο μηχανισμό $C_1-C_6.NTUA.HMCS$ το οποίο παράγεται από τον αλγόριθμο ως προϊόν της κατανάλωσης της ρίζας βουτυλίου. Η κατανάλωση του γι' αυτό το λόγο περιγράφεται από αντιδράσεις που προκύπτουν από την χρήση του αλγόριθμου και οι οποίες το διοχετεύουν στην παραγωγή C_2H_5CHO ενός χημικού είδους το οποίο δεν υπάρχει στο μηχανισμό BTU. Γίνεται επομένως αντιληπτό ότι το συγκεκριμένο χημικό είδος έχει διαφορετικές χημικές οδούς κατανάλωσης αλλά και δημιουργίας στους δύο μηχανισμούς. Αυτό φαίνεται και από την παρατήρηση της εικόνας 5.7. Στο μηχανισμό BTU το εξένιο αρχικά σπάει σε C_5H_8-13 το οποίο βρίσκεται στον αντίστοιχο μηχανισμό βάσης και

έπειτα στο C_3H_5 . Και στους δύο μηχανισμούς το C_3H_7 θα προσφέρει ένα επιπρόσθετο μονοπάτι κατανάλωσης στη ρίζα αλκυλίου ($C_6H_{13}-R_2$). Στο μηχανισμό C_1-C_6 .NTUA.HMCS αυτό θα σπάσει σε μικρότερα χημικά ήδη C_1/C_2 . Στο μηχανισμό BTU από την άλλη θα σχηματίσει προπένιο έπειτα από αντιδράσεις αφαίρεσης υδρογόνου. Και οι δύο μηχανισμοί φαίνονται να υιοθετούν κοινές χημικές οδούς για το C_3H_7 επομένως οι εν λόγω διαφορές μπορούν να αποδοθούν σε διαφορετικές θερμότητες σχηματισμού των εν λόγω χημικών ενώσεων στον εκάστοτε μηχανισμό βάσης. Σε αυτό το σημείο η διεργασία της καύσης ρυθμίζεται πλήρως από το μηχανισμό βάσης. Συγκεκριμένα στο μηχανισμό του C_1-C_6 .NTUA.HMCS το C_2H_5CHO σχηματίζει C_2H_5CO το οποίο με τη σειρά του σπάει σε μικρότερα C_2 χημικά είδη όπως το αιθύλιο, το αιθυλένιο και το βινύλιο. Στο μηχανισμό BTU σχηματίζει μεθύλιο HCO και CH_2CHO . Παρά το γεγονός ότι οι αντιδράσεις αφαίρεσης υδρογόνου από το προπένιο σχηματίζοντας $\alpha-C_3H_5$ σηματοδοτούν την εκκίνηση ενός εναλλακτικού μονοπατιού οξείδωσης σε αμφοτέρους μηχανισμούς, στη συνέχεια διαφοροποιούνται. Στο μηχανισμό the C_1-C_6 .NTUA.HMCS θα σχηματιστεί οξείδιο του προπυλενίου ($c-C_3H_5O$) έπειτα θα ισομεριστεί ακολουθώντας το μονοπάτι που περιεγράφηκε πριν. Εν αντιθέσει, στο μηχανισμό BTU το $\alpha-C_3H_5$ σχηματίζει C_2H_3CHO . Το τελευταίο θα σπάσει σχηματίζοντας ρίζες βινυλίου, ενεργοποιώντας ουσιαστικά το κομμάτι της χημείας που περιγράφει χημικά ήδη με δύο άνθρακες.



Εικόνα 5.7 Ροική ανάλυση χρησιμοποιώντας και τους δυο μηχανισμούς που προέκυψαν από τη χρήση του αλγορίθμου. Οι κόκκινες γραμμές αντιστοιχούν στο μηχανισμό BTU, οι μπλέ στον $C_1-C_6.NTUA.HMCS$ mechanism, οι μαύρες γραμμές είναι κοινές

5.9 Σημαντικά ευρήματα

Το παρόν κεφάλαιο περιέγραψε την διαδικασία ανάπτυξης δύο μοντέλων χημικής κινητικής για την οξείδωση εξανίου αξιοποιώντας και βελτιώνοντας έναν αλγόριθμο αυτοματοποιημένης παραγωγής τέτοιων μοντέλων. Στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν δύο μηχανισμοί ως μηχανισμοί βάσης. Με τον τρόπο αυτό μελετήθηκε η επίδραση χαμηλότερων χημικών ειδών στην οξείδωσή μεγαλύτερο υδρογονανθράκων. Πιο συγκεκριμένα φάνηκε ότι τα χημικά είδη που βρίσκονται στους μηχανισμούς βάσης επηρεάζουν περισσότερο τις αντιδράσεις μοριακής διάσπασης του καυσίμου και των ριζών αλκενυλίου μιας και τα προϊόντα τέτοιων αντιδράσεων

περιέχουν υδρογονάνθρακες C_{n-1} , C_{n-2} , C_{n-3} , C_{n-4} . Στην περίπτωση που χρειαστεί ο αλγόριθμος θα παράξει τα αντίστοιχα χημικά είδη προκειμένου να διοχετεύσει εκεί την μοριακή διάσπαση του καυσίμου μιας και η αντίστοιχη χημεία είναι γνωστή. Ωστόσο το ίδιο δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί στις περιπτώσεις των ριζών αλκενυλίου μιας και ουσιαστικά διοχετεύεται σε ακόμα μικρότερα χημικά είδη των οποίων η χημεία δεν περιγράφεται από τους τύπους αντιδράσεων που επιβάλλονται- δηλαδή δεν είναι γνωστή στον αλγόριθμο. Αυτό αντικατοπτρίζεται και στην αντίστοιχη ροική ανάλυση.

Συγκριτική μελέτη μεταξύ των υπολογιστικών αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς και των πειραματικών δεδομένων, έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα δείχνοντας ότι τέτοιοι αλγόριθμοι μπορούν να αξιοποιηθούν, προκειμένου να παράξουν μεγάλους μηχανισμούς χημικής κινητικής για καύσιμα ενδιαφέροντος. Αποκλίσεις παρατηρήθηκαν στο μέσο θερμοκρασιακό εύρος και χρήζουν αντιμετώπισης στην περίπτωση που γίνεται προσομοίωση με σκοπό την πρόβλεψη συγκεντρώσεων.

Κεφάλαιο 6. Πειραματικές μετρήσεις χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης μιγμάτων τολουολίου και επτανίου

6.1 Σύνοψη

Το παρόν κεφάλαιο περιγράφει την πειραματική διερεύνηση μιγμάτων τολουολίου και επτανίου ως προς τον χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε φτωχά πλούσια και στοιχειομετρικά μίγματα ($\phi=0.5/1.0/2.0$) σε πιέσεις 10 και 30 bar για ένα θερμοκρασιακό εύρος από 650 έως 1450K. Τα μίγματα που μετρήθηκαν περιείχαν υψηλό ποσοστό τολουολίου (50/75/90 αντίστοιχα). Σκοπός της διερεύνησης ήταν η ανάκτηση δεδομένων σε ένα εύρος συνθηκών που δεν καλύπτεται από τη βιβλιογραφία με αποτελέσματα να δημιουργείται ένα γνωστικό κενό όσον αφορά την συμπεριφορά του τολουολίου στην οξείδωση του σε αυτές τις συνθήκες. Γίνεται επίσης ερμηνεία και συσχετισμός της επίδρασης των διαφορετικών συνθηκών επί των αποτελεσμάτων. Λόγω της απουσίας των σχετικών ειδών από το μηχανισμό C_1-C_6 .NTUA.HMCS αξιοποιήθηκε ένας μηχανισμός για την οξείδωση καυσίμων αναφοράς από τη βιβλιογραφία για την αναπαραγωγή των δεδομένων, καθώς και για την πραγματοποίηση ροϊκής αναλύσης. Ο σχετικός μηχανισμός του επτανίου επαληθεύεται και βελτιώνεται.

6.2 Πλαίσιο

Η μελέτη βιομηχανικών καυσίμων απλοποιείται με τη χρήση σχετικών υποκατάστατων. Τα πιο συνήθη υποκατάστατα είναι τα λεγόμενα πρωτογενή καύσιμα αναφοράς. Αυτά επί της ουσίας είναι μίγματά ισοοκτανίου και επτανίου που σηματοδοτούν τα 100 και τα 0 οκτάνια στην σχετική κλίμακα αντίστοιχα. Με την σχετική πρόοδο στις μηχανές εσωτερικής καύσης και την ανάπτυξη κινητήρων που λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες τα συγκεκριμένα μίγματα απεδείχθησαν ανίκανα να αναπαράγουν την συμπεριφορά των πραγματικών καυσίμων σε αυτές τις συνθήκες. Αυτό ουσιαστικά οδήγησε στην ανάπτυξη νέων κριτηρίων όσον αφορά τη συμπεριφορά των καυσίμων και πιο συγκεκριμένα στην αξιολόγηση της ευαισθησίας του καυσίμου, δηλαδή τη διαφορά μεταξύ του αριθμού RON και MON. Προκειμένου να αποδοθεί καλύτερα αυτή η συμπεριφορά προστέθηκε στα μίγματα των υποκατάστατων καυσίμων και τολουόλιο (Morgan *et al.* 2010), το απλούστερο αρωματικό είδος με ένα μεθύλιο στην περιφέρεια του, δημιουργώντας έτσι τα λεγόμενα καύσιμα αναφοράς με τολουόλιο. Το

τολουόλιο έχει χρησιμοποιηθεί πολλές φορές ως μέτρο αποφυγής του φαινομένου της κρουστικής καύσης λόγω του ότι παρουσιάζει πολύ ψηλό αριθμό οκτανίου, ενώ έχει ερευνηθεί στο παρελθόν από μία πληθώρα μελετητών. Μία αναλυτική λίστα με τις σχετικές μελέτες έχει δοθεί από τον Metcalfe *et al.* (2011). Ο Dagaut *et al.* (2002) και ο Brezinsky *et al.* (1984) μέτρησαν συγκεντρώσεις χημικών ειδών σε ατμοσφαιρικές συνθήκες για μίγματα φτωχά και πλούσια σε αναλογία καυσίμου αέρα, σε αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης και εμβολικής ροής αντίστοιχα. Οι συγκεκριμένες μελέτες χρησιμοποιήθηκαν για επαλήθευση στην ανάπτυξη των μοντέλων χημικής κινητικής από τον Emdee *et al.* (1992) και τον Dagaut *et al.* (2002). Στη συνέχεια ο Burcat *et al.* (1986) μέτρησε χρόνους καθυστέρησης ανάφλεξης σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 1400K και για πιέσεις από 1.95 έως 8.85 ατμόσφαιρες. Ο Davidson *et al.* (2005) επέκτεινε τα συγκεκριμένα πειραματικά και για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 900K.

Χρόνοι καθυστέρησης ανάφλεξης μετρήθηκαν επίσης και σε Rapid Compression Machines (RCM). Ο Roubaud *et al.* (2000) μέτρησε σε θερμοκρασίες μεταξύ 600 και 900 K και σε πιέσεις μεγαλύτερες των 14 atm. Οι Mittal and Sung (2007) μέτρησαν φτωχά και πλούσια μίγματα σε πιέσεις μεταξύ 25 και 45 bar και θερμοκρασίες μεταξύ 920 και 1100K. Στα μοντέλα που αναφέρθηκαν νωρίτερα προστέθηκε ένας ακόμη μηχανισμός από τους Lindstedt and Maurice (1996) αξιοποιώντας μια πληθώρα μελετών με πειραματικά δεδομένα από καυστήρες αντίθετης ροής, αντιδραστήρες και Shock Tube. Τα εν λόγω μοντέλα έγιναν αντικείμενα μελέτης και συνεχούς ανάπτυξης από μεταγενέστερες έρευνες των Sivaramakrishnan *et al.* (2004), Klotz *et al.* (1998), Da Costa *et al.* (2003) και πιο πρόσφατα του Yuan *et al.* (2015a, b).

Το τολουόλιο έχει επίσης μελετηθεί ως μέρος μιγμάτων. Ο Vanhove *et al.* (2006) εξέτασε στοιχειομετρικά μίγματα τολουολίου/επτανίου και τολουολίου/ισοοκτανίου με αναλογία 1:1 σε και πιέσεις 4 και 12 bar μετρώντας μέχρι θερμοκρασίες 650K. Ο Herzler *et al.* (2007) αύξησε το ποσοστό τολουολίου στα μίγματα που μέτρησε σε 72 % έναντι 28 επτανίου. Οι μετρήσεις του περιλάμβαναν μίγματα φτωχά και στοιχειομετρικά σε διάφορες πιέσεις, προσφέροντας έξι διαφορετικά σετ δεδομένων στο ενδιάμεσο θερμοκρασιακό εύρος. Ο Andrae *et al.* (2007) χρησιμοποίησε αυτή τη δουλειά ώστε να επαληθεύσει ένα μοντέλο τολουολίου/επτανίου σε μία συνοδευτική μελέτη. Επιπροσθέτως ο Hartmann *et al.* (2011) μέτρησε μίγματα τολουολίου/ισοοκτανίου καθώς και τολουολίου επτανίου με περιεκτικότητα 10 προς 90 και 40 προς 60 % αντίστοιχα σε Shock Tube στα 40 bar και για λόγους καυσίμου αέρα 0.5 και 1

αντίστοιχα. Πιο πρόσφατα ο Zhang *et al.* (2017) μέτρησε μίγματα τολουόλιου με διμεθυλαιθέρα σε διάφορες αναλογίες.

Παρά την συστηματική προσπάθεια και το μεγάλο εύρος μελετών οι ακριβείς μετρήσεις τολουόλιου παραμένουν ένα ενδιαφέρον αντικείμενο προς μελέτη. Αυτό σχετίζεται με την χαμηλή πίεση ατμών του, που απαιτεί οι πειραματικές εγκαταστάσεις να βρίσκονται συνεχώς σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς και με την ιδιότητα του να παράγει αρωματικούς υδρογονάνθρακες και αιθάλη. Στην παρούσα μελέτη το τολουόλιο αναμειγνύεται με επτάνιο προκειμένου να αυξηθεί η αναφλεξιμότητα του και να διευρυνθεί το εύρος στο οποίο υπάρχουν πειραματικά δεδομένα.

Πιο συγκεκριμένα έγιναν μετρήσεις με περιεκτικότητα 50, 75, 90 % σε τολουόλιο σε φτωχά ($\varphi=0.5$), πλούσια ($\varphi=1.0$), και στοιχειομετρικά μίγματα ($\varphi=2.0$) σε θερμοκρασίες 10 και 30 bar για ένα θερμοκρασιακό εύρος 650-1450K. Αναλυτικά οι συνθήκες δίνονται στον πίνακα 6.1. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις εγκαταστάσεις του εθνικού Πανεπιστημίου της Ιρλανδίας στο Γκάλγουεϊ και αξιοποιήθηκαν για την βελτίωση της απόδοσης ενός μοντέλου χημικής κινητικής από τον Zhang *et al.* (2017) για την καύση καυσίμων αναφοράς με τολουόλιο (TRF).

Πίνακας 6.1 Μίγματα που μετρήθηκαν

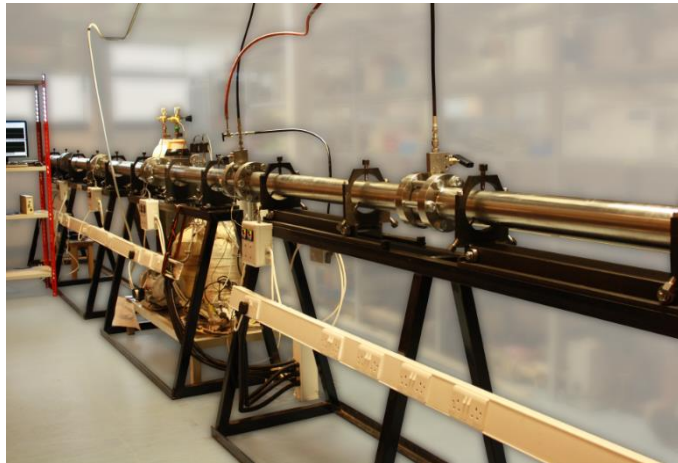
Μίγμα	Mix No.	Τολουόλιο	Επτάνιο	O ₂	Αραίωση	Φ
50%Tol/50 n-hept	1	0.010	0.010	0.206	0.774	1
	2	0.005	0.005	0.208	0.782	0.5
	3	0.020	0.020	0.202	0.758	2
75%Tol/25 n-hept	4	0.016	0.005	0.205	0.773	1
	5	0.008	0.003	0.208	0.781	0.5
	6	0.032	0.011	0.201	0.757	2
90%Tol/10 n-hept	7	0.020	0.002	0.205	0.772	1
	8	0.010	0.001	0.208	0.781	0.5
	9	0.039	0.004	0.201	0.756	2

6.3 Πειραματικές διατάξεις

6.3.1 Κρουστικός σωλήνας υψηλής πίεσης (High Pressure Shock Tube)

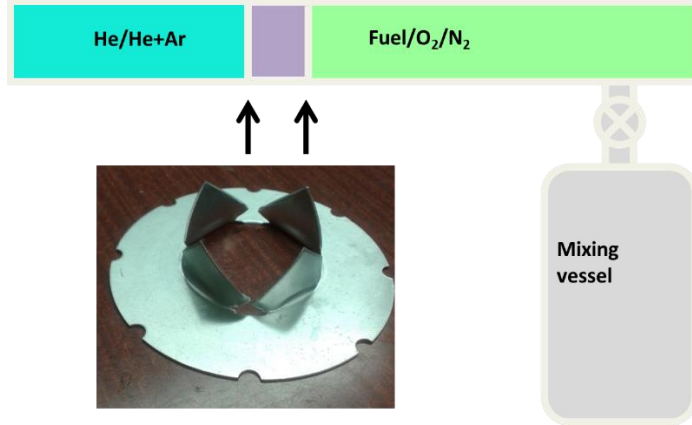
Ο τρόπος λειτουργίας του High Pressure Shock Tube (HPST) έχει περιγράψει αναλυτικά προηγουμένως από τον Nakamura *et al.* (2014) και μόνο μία πολύ σύντομη περιγραφή δίνεται στα πλαίσια της τρέχουσας εργασίας. Ο σωλήνας αποτελείται πρακτικά από δύο διαφορετικά

τμήματα. Το πρώτο τμήμα που ονομάζεται και οδηγούμενο είναι εκείνο στο οποίο γίνεται εισαγωγή του μίγματος. Στο υπόλοιπο τμήμα γίνεται εισαγωγή του μίγματος αδρανούς αερίων, δηλαδή ηλίου και αζώτου. Μια σχηματική απεικόνιση δίνεται στην εικόνα 6.1. Τα δύο αυτά κομμάτια έχουν μήκος 5,73 και 3 m αντίστοιχα και χωρίζονται από ένα ακόμα τμήμα μήκους 3 cm που έχει στις άκρες του δύο διαφράγματα αλουμινίου. Τα διαφράγματα αυτά, τα οποία απεικονίζονται στην εικόνα 6.2 είναι χαραγμένα σε σχήμα σταυρού πριν την περάτωση κάθε πειράματος.



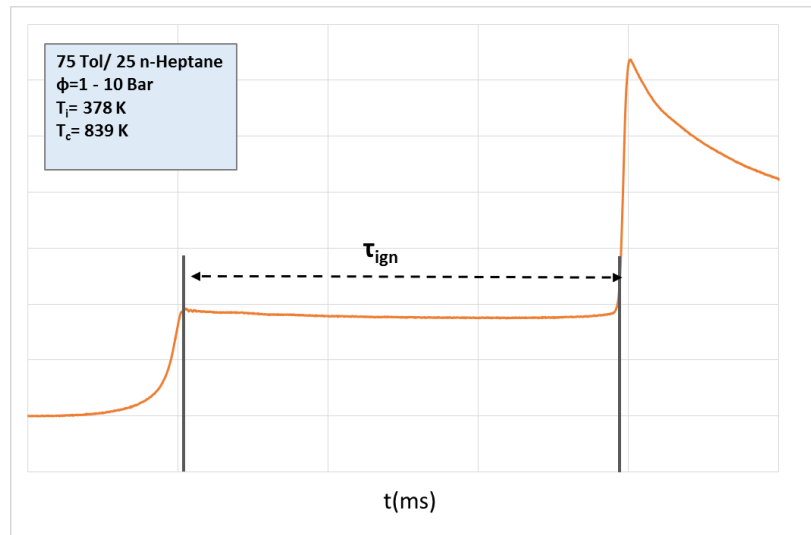
Εικόνα 6.1 Εικόνα του High Pressure Shock Tube (HPST) στο National University of Galway Ireland

Αφού γίνει εισαγωγή του μίγματος στην οδηγούμενη μεριά γίνεται εισαγωγή του αδρανούς αερίου στην μεριά οδηγό και την μεσαία μεριά. Στο μεσαίο κομμάτι του σωλήνα γίνεται εισαγωγή αδρανών αερίων με πίεση περίπου μισή από την συνολική πίεση που εισάγεται στο τμήμα οδηγό. Αφού ολοκληρωθεί αυτή η διαδικασία και κάθε τμήμα του σωλήνα βρίσκεται στην τελική πίεση, απελευθερώνεται το περιεχόμενο του μεσαίου τμήματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο να είναι μεγάλη προκαλώντας το σπάσιμο των διαφραγμάτων. Τα αδρανή αέρια υψηλής πίεσης εκτονώνονται προς το τμήμα όπου βρίσκεται το μίγμα του καυσίμου δημιουργώντας ένα κρουστικό κύμα το οποίο ζεσταίνει και συμπιέζει το μίγμα του καυσίμου. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται συμπίεση και θέρμανση του μίγματος του καυσίμου στις συνθήκες που επιθυμούμε. Το μίγμα αυτό στη συνέχεια αυταναφλέγεται με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία έκρηξη μέσα στο σωλήνα η οποία καταγράφεται από αισθητήρες πίεσης. Ουσιαστικά ο χρόνος καθυστέρησης ανάφλεξης προκύπτει ως η χρονική διαφορά από τη στιγμή που έγινε το κρουστικό κύμα και τη στιγμή αυτανάφλεξης.

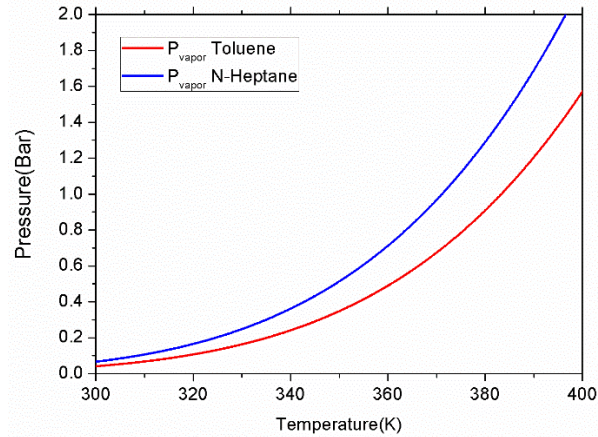


Εικόνα 6.2 Σχήμα της εγκατάστασης του High Pressure Shock Tube

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως ένα από τα προβλήματα του τολουολίου είναι η χαμηλή πίεση ατμών του. Για το λόγο αυτό ήταν απαραίτητη η εγκατάσταση ενός μηχανισμού θέρμανσης όλης της πειραματικής εγκατάστασης καθώς και των σχετικών δοχείων που περιείχαν το καύσιμο. Προκειμένου να γίνει εκτίμηση της θερμοκρασίας στην οποία έπρεπε να γίνει θέρμανση χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση ατμών του Antoine Poisson για την πίεση ατμών. Οι σχετικές παράμετροι λήφθηκαν από το βιβλίο του Poling “The properties of Gases and Liquids. Οι μετρήσεις περιλάμβαναν θερμοκρασίες από 800 έως 1400K.



Εικόνα 6.3 Ορισμός χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης -Ignition Delay Time (Real pressure trace)



Εικόνα 6.4 Καμπύλη πίεσης ατμών βάσει της εξίσωσης Antoine Poisson

6.3.2 Μηχανή απότομης συμπίεσης (Rapid Compression Machine)

Το Rapid Compression Machine (RCM) που αξιοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι το πρωτότυπο που κατασκευάστηκε στην Shell (Affleck *et al.* 1969) και αργότερα δόθηκε στο NUIG (Brett *et al.* 2001). Ο τρόπος λειτουργίας του είναι ο εξής: Δύο πιστόνια που βρίσκονται αντίθετα το ένα προς το άλλο κινούνται προς το κέντρο συμπιέζοντας ογκομετρικά το μίγμα αέρα καυσίμου. Στο τέλος της συμπίεσης (16 ms) τα πιστόνια ασφαλίζονται στη θέση αυτή ώστε να διατηρηθεί σταθερός ο όγκος του θαλάμου καύσης, επιτρέποντας του να λειτουργήσει ως αντιδραστήρας σταθερού όγκου. Η κίνηση των πιστονιών ελέγχεται πνευματικά ενώ μια άλλη υποδοχή με υδραυλικό λάδι η οποία περιβάλλει τον άξονα των πιστονιών χρησιμοποιείται για να τα σταθεροποιήσει στη θέση τους. Τα πιστόνια που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη περίπτωση έχουν σκαλιστή κεφαλή οδηγώντας έτσι στην μείωση της τύρβης που σε άλλες περιπτώσεις θα εμφανιζόταν πάνω στο οριακό στρώμα, προσφέροντας έτσι ομοιογένεια στο μίγμα. Η γεωμετρία του χαράγματός των πιστονιών είναι μία διαφοροποιημένη έκδοση εκείνου που προτάθηκε από τον Würmel *et al.* (2005). Η θέση των πιστονιών ελέγχεται από δύο αισθητήρες θέσης γραμμικής επαγωγής τύπου Positek P100, οι οποίοι βρίσκονται μέσα στο κενό της ατράκτου. Η πίεση μέσα στον αντιδραστήρα ελέγχεται και μετριέται με τη χρήση ενός Kistler 6045a που βρίσκεται τοποθετημένος στο τοίχωμα του αντιδραστήρα. Ένας Kistler 5018 χρησιμοποιείται για την άμβλυση του σήματος πίεσης, ενώ ένας παλμογράφος τύπου Sigma 90 καταγράφει την μεταβολή της πίεσης με συχνότητα 20 kHz και 12 bit ανάλυση. Τα σήματα πίεσης που καταγράφηκαν φιλτράρονται από ένα φίλτρο χαμηλής διέλευσης με συχνότητα 3 kHz. Ο χρόνος καθυστέρησης ανάφλεξης ορίζεται ως η χρονική διαφορά μετά το τέλος συμπίεσης και της μεγίστης αύξησης πίεσης λόγω των χημικών αντιδράσεων. Οι επιθυμητές θερμοκρασίες στο

τέλος της συμπίεσης ρυθμίζονται με την εναλλαγή της αρχικής θερμοκρασίας του θαλάμου αντίδρασης. Αυτό επιτυγχάνεται με την εγκατάσταση ενός ηλεκτρικού συστήματος θέρμανσης το οποίο έχει βελτιστοποιηθεί προκειμένου να ελαχιστοποιείται η στρωμάτωση στο θάλαμο καύσης. Πιο αναλυτική περιγραφή του συστήματος θέρμανσης δίνεται από τον Darcy *et al.* (2014). Η μέγιστη αρχική θερμοκρασία ανέρχεται στους 105C, προκειμένου να αποφευχθεί ζημιά και αλλοίωση των στεγανωτικών δακτυλίων της πειραματικής εγκαταστάτης. Το άζωτο χρησιμοποιήθηκε ως αποκλειστικός διαλύτης για τις μετρήσεις χαμηλής θερμοκρασίας (650–830 K) ενώ στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες (830–1000K) προστέθηκε ως διαλύτης το αργό. Με αυτό τον τρόπο επιτεύχθηκε σύζευξη των δεδομένων του HPST με εκείνα του RCM. Σε όλες τις μετρήσεις η απόκλιση από την επιθυμητή πίεση διατηρήθηκε χαμηλότερη του 1%. Η προμήθεια του επτανίου έγινε από την TCI UK και είχε καθαρότητα 99%, ενώ το τολουόλιο από την by Sigma Aldrich και είχε καθαρότητα 99,9%. Τα καύσιμα αναμείχθηκαν κατά μάζα σε ζυγαριά ακριβείας. Το άζωτο, το αργό και το οξυγόνο παρασχέθηκαν από την BOC Ireland.



Εικόνα 6.5 Απεικόνιση του Rapid Compression Machine (RCM) στο National University of Galway in Ireland

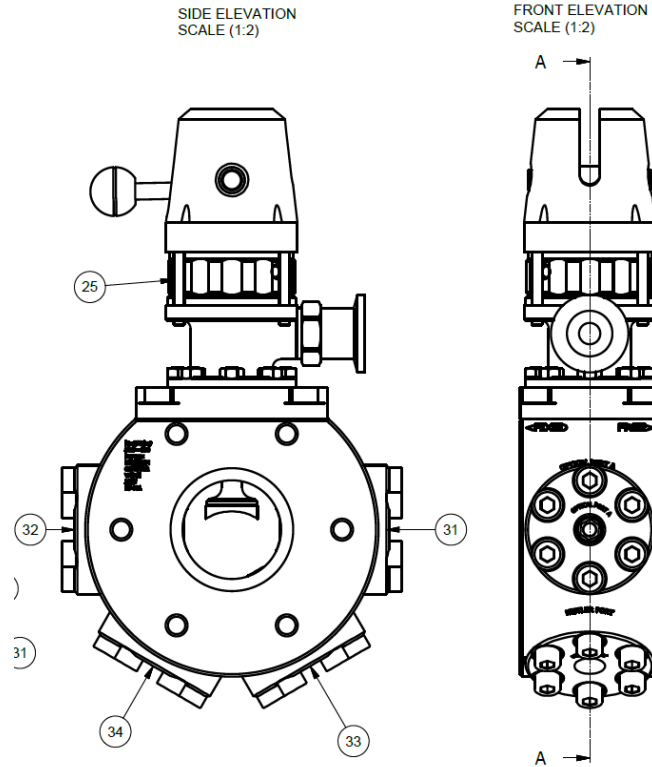
6.3.3 Πειραματικές δυσκολίες

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα ένα από τα σημαντικά ζητήματα που προκύπτουν κατά την μέτρηση του τολουολίου σε πειραματικές εγκαταστάσεις σχετίζονται με την ιδιότητα του να σχηματίζει αρωματικούς υδρογονάνθρακες και αιθάλη. Με άλλα λόγια παράγει ρύπους που παραμένουν στον θάλαμο καύσης επιδρώντας ουσιαστικά στις συνθήκες που επικρατούν και επηρεάζοντας την αξιοπιστία των μετρήσεων. Κατά τις μετρήσεις τολουολίου που πραγματοποίησαν ο Mittal and Sung (2007) ανέφεραν την ύπαρξη μιας πρόωρης ελευθέρωσης θερμότητας και μιας πρώιμης αυτανάφλεξης. Αντίστοιχα προβλήματα παρατηρήθηκαν και από τον Zhang *et al.*

(2017). Στην τελευταία περίπτωση το συγκεκριμένο πρόβλημα αντιμετωπίστηκε με την περάτωση τριών διαδοχικών πειραμάτων με χρήση καθαρού οξυγόνου. Με αυτό τον τρόπο επιτεύχθηκε ο καθαρισμός του θαλάμου καύσης από τους ρύπους εξασφαλίζοντας επαναληπτικότητα. Ένα αντίστοιχο πρόβλημα παρατηρήθηκε και στην παρούσα εργασία για τις μετρήσεις των μειγμάτων με λόγο καυσίμου αέρα δύο ($\varphi=2$) και για τα μίγματα με περιεκτικότητα 90% τολουόλιο. Πιο συγκεκριμένα κατά την περάτωση των μετρήσεων το μετρούμενο μέγεθος δηλαδή ο χρόνος καθυστέρησης ανάφλεξης αυξανόταν για κάθε επαναλαμβανόμενη τιμή. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί πως για κάθε μέτρηση λαμβανόταν τρία διαδοχικά πειράματα προκειμένου να αποκλεισθεί η περίπτωση λάθους. Η μέθοδος που αναφέρθηκε από τον ζαγκ με τη χρήση οξυγόνου δοκιμάστηκε χωρίς επιτυχία. Λόγω της χαμηλής πίεσης ατμών του μίγματος δημιουργήθηκαν αμφιβολίες για το κατά πόσο το σύστημα θέρμανσης επαρκεί προκειμένου να διατηρήσει το μίγμα καυσίμου σε θερμοκρασία ατμών. Προκειμένου να εξασφαλιστεί πως τα μίγματα διατηρούνται σε αέρια μορφή αξιοποιήθηκαν οι οπτικές δίοδοι που βρίσκονταν στο θάλαμο καύσης. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις απορρόφησης με χρήση λέιζερ. Η διαδικασία των μετρήσεων και ο συσχετισμός συγκέντρωσης καυσίμου με την αντίστοιχη απορρόφηση έχει περιγράψει αναλυτικά από τον Banyon *et al.* (2018). Η συγκεκριμένη διαδικασία εκμεταλλεύεται την δραστηριότητα των γενικών μοριακών κραδασμών υδρογόνου άνθρακα που παράγουν ζώνες απορρόφησης κοντά στα 3.39 μm (3.2 – 3.6cm) και μπορούν γι' αυτό το λόγο να αξιοποιηθούν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης. Γραμμικά πολωμένο (500:1) μονοχρωματικό φως στα 3.39 μm (2950cm) παράγεται από ένα λέιζερ Ηλίου-Νέου ισχύος 2 mW και περνάει μέσα από τις οπτικές διόδους του θαλάμου καύσης, ενώ ένας αισθητήρας μετράει το ποσοστό απορρόφησης. Η απορρόφηση προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας το νόμο *Beer-Lambert*.

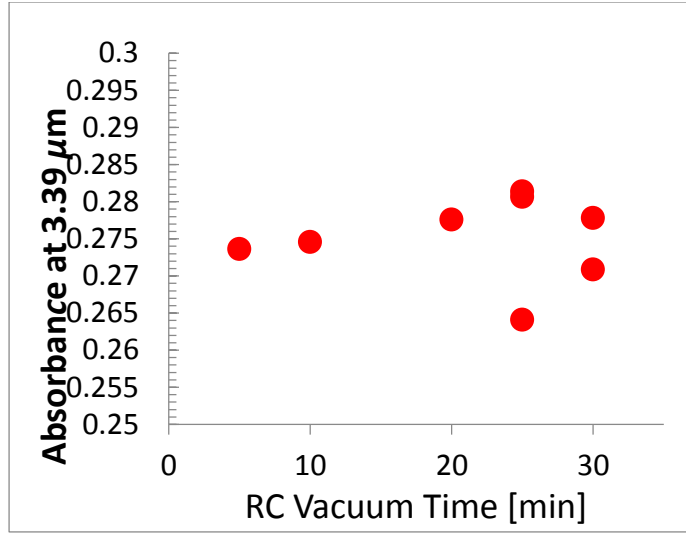
$$A = \log_{10} \left[\frac{I_0}{I} \right]$$

Το I σημαίνει ένταση φωτός ενώ το I_0 ένταση φωτός όταν δεν υπάρχει αέριο στο θάλαμο. Η μεθοδολογία που πραγματοποιήθηκε: ήταν η εξής το καύσιμο εισήχθη στο θάλαμο καύσης πραγματοποιήθηκε μία μέτρηση απορρόφησης και στη συνέχεια μία μέτρηση χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης. Η συγκεκριμένη διαδικασία επαναληφθεί διατηρώντας την ποσότητα καυσίμου σταθερή.

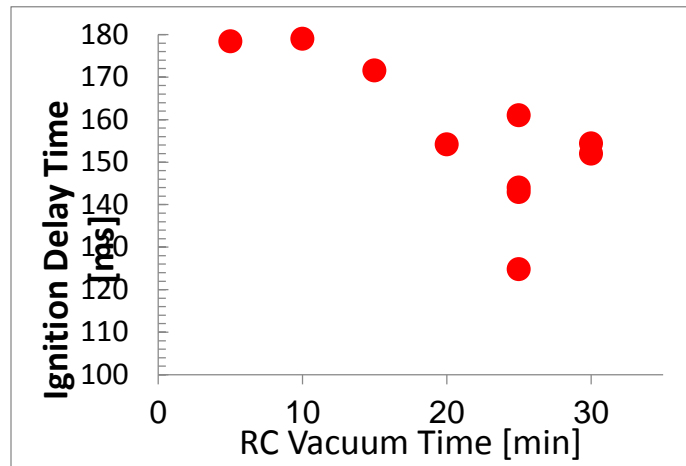


Εικόνα 6.6 Σκαρίφημα του θαλάμου καύσης του RCM

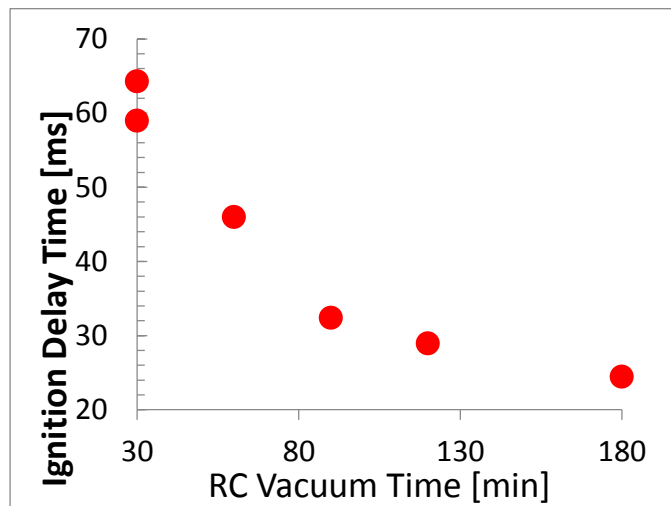
Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην εικόνα 6.7 η απορρόφηση παραμένει σταθερή, με μόνο μικρές αποκλίσεις. Αυτό απέδειξε ότι το καύσιμο μέσα στο θάλαμο καύσης παρέμεινε σταθερό και επομένως δεν υπήρχε πρόβλημα συμπύκνωσης του καυσίμου. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αυξάνοντας το χρόνο αφαίρεσης καυσαερίων από τον θάλαμο καύσης. Παρατηρήθηκε μείωση του χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης με αύξηση του χρόνου αφαίρεσης καυσαερίων. Τα αποτελέσματα αυτά ουσιαστικά συνηγορούν υπέρ της υπόθεσης πως κάποιο είδος ρύπων παραμένει στο θάλαμο καύσης επηρεάζοντας έτσι το χρόνο υστέρηση ανάφλεξης. Προκειμένου να πραγματοποιηθούν αξιόπιστες μετρήσεις θα πρέπει να αυξηθεί σημαντικά ο χρόνος αφαίρεσης καυσαερίων, κάτι τέτοιο ωστόσο κρίθηκε μη συμφέρον.



Εικόνα 6.7 Μετρήσεις απορρόφησης στο RCM



Εικόνα 6.8 Χρόνος καθυστέρησης ανάφλεξης με αύξηση του χρόνου αφαίρεσης καυσαερίων



Εικόνα 6.9 Χρόνος καθυστέρησης ανάφλεξης με αύξηση του χρόνου αφαίρεσης καυσαερίων

6.4 Μηχανισμός χημικής κινητικής

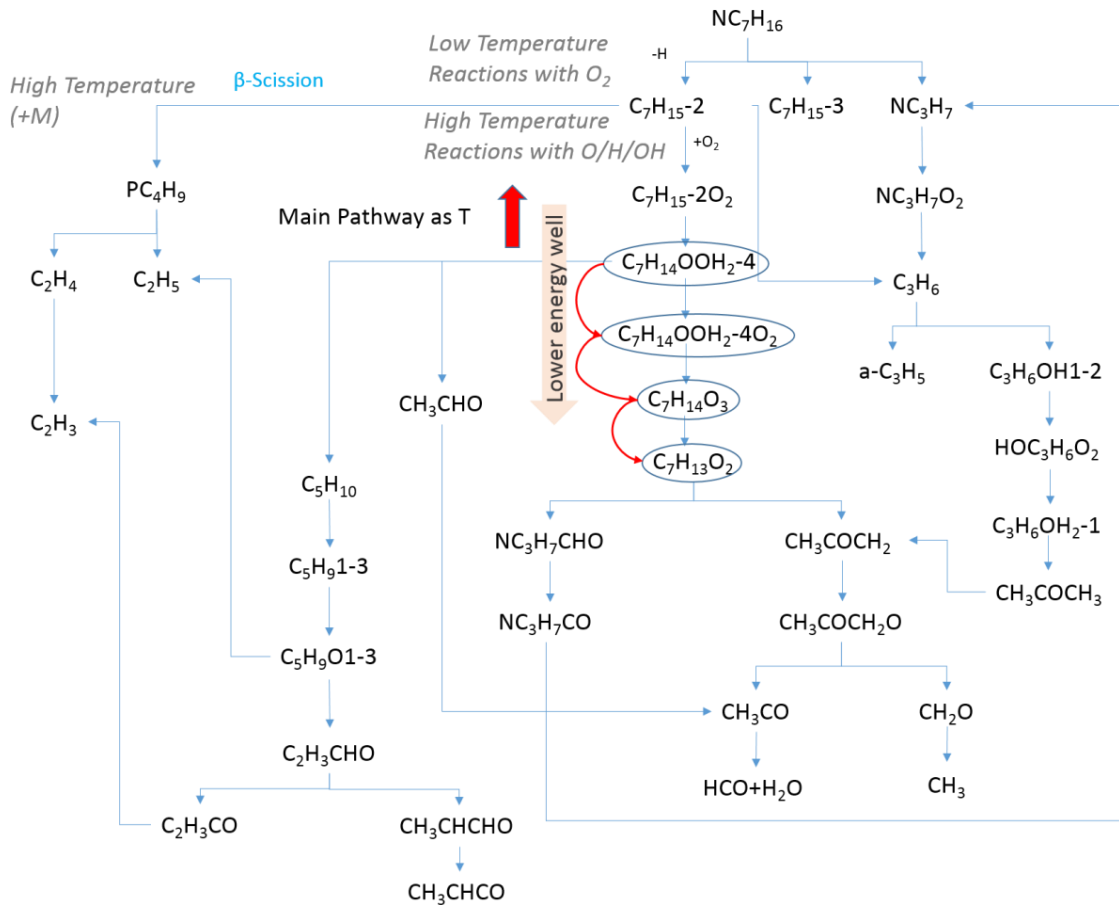
6.4.1 Περιγραφή

Λόγο του ότι ο μηχανισμός C₁-C₆-NTUA.HMCS δεν περιέχει τη χημεία που περιγράφει την οξείδωση μεγαλύτερων αλκανίων όπως το επτανίο, έγινε χρήση ενός μηχανισμού από την βιβλιογραφία. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ένα μοντέλο χημικής κινητικής που έχει αναπτυχθεί από το Lawrence Livermore National Lab (LLNL) και ο οποίος μπορεί να περιγράψει την οξείδωση πρωτογενών καυσίμων αναφοράς με τολουόλιο. Ο μηχανισμός αυτός βασίζεται στο μηχανισμό του επτανίου και τολουολίου του National University of Galway (NUIG), ενώ χρησιμοποιεί ως χημεία βάσης τον μηχανισμό AramcoMech1.3 όπως αναπτύχθηκε από τον Li *et al.* (2017). Μπορεί να περιγράψει με μεγάλη ευκρίνεια την οξείδωση χαμηλότερων υδρογονανθράκων όπως το μεθάνιο, το εξάνιο, το αιθυλένιο, το ακετυλένιο, η φορμαλδεΐδη, η ακεταλδεΐδη, η μεθανόλη, η αιθανόλη και ο διμεθυλαιθέρας. Έχει γίνει επαλήθευση εναντίον πειραματικών δεδομένων από διάφορες πειραματικές εγκαταστάσεις. Ο Bugler *et al.* (2015) πρόσφατα επανεξέτασε το κομμάτι της χημείας C₅ δίνοντας έμφαση κυρίως στην χημεία χαμηλών θερμοκρασιών. Στη συνέχεια ο Zhang *et al.* (2015) εξέτασε την οξείδωση των ισομερών του εξανίου. Ο μηχανισμός στην παρούσα του κατάσταση έχει ληφθεί από μία τελευταία μελέτη από τον Zhang *et al.* (2017) που εξετάζει μίγματα τολουολίου με διμεθυλαιθέρα και περιέχει 1313 χημικά ήδη και 5604 αντιδράσεις. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το Aurora module του CHEMKIN-PRO του και λαμβάνοντας ως δεδομένο σταθερό όγκο. Οι απώλειες θερμότητας στο θάλαμο καύσης ελήφθησαν υπόψη στους υπολογισμούς σύμφωνα με τον τρόπο που αναφέρθηκε από τον Sung *et al.* (2014).

Επτάνιο

Η οξείδωσή του επτανίου έχει απασχολήσει σε σημαντικό βαθμό την επιστημονική κοινότητα και τα βήματα της οξείδωσης του είναι γνωστά. Στις χαμηλές θερμοκρασίες αντιδράσεις με ρίζες υδροξυλίου προκαλούν την αφαίρεση υδρογόνου και το σχηματισμό ισομερών των ριζών επτυλίου (C₇H₁₅). Όσο αυξάνει η θερμοκρασία το μοριακό οξυγόνο αντικαθιστά τις ρίζες υδροξυλίου μέχρι τους 850K σημείο όπου το περισσότερο καύσιμο καταναλώνεται έπειτα από αντιδράσεις με υδρογόνο, οξυγόνο και ρίζες υδροξυλίου. Στις χαμηλές θερμοκρασίες συμμετέχουν σχεδόν όλες οι ρίζες στη διάσπαση του καυσίμου. Σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος τα σημαντικότερα ισομερή που σχηματίζονται είναι εκείνα που έχουν απουσία υδρογόνου στο δεύτερο και στο τρίτο άτομο άνθρακα. Στη συνέχεια οι ρίζες επτυλίου (2-C₇H₁₅) θα αντιδράσουν

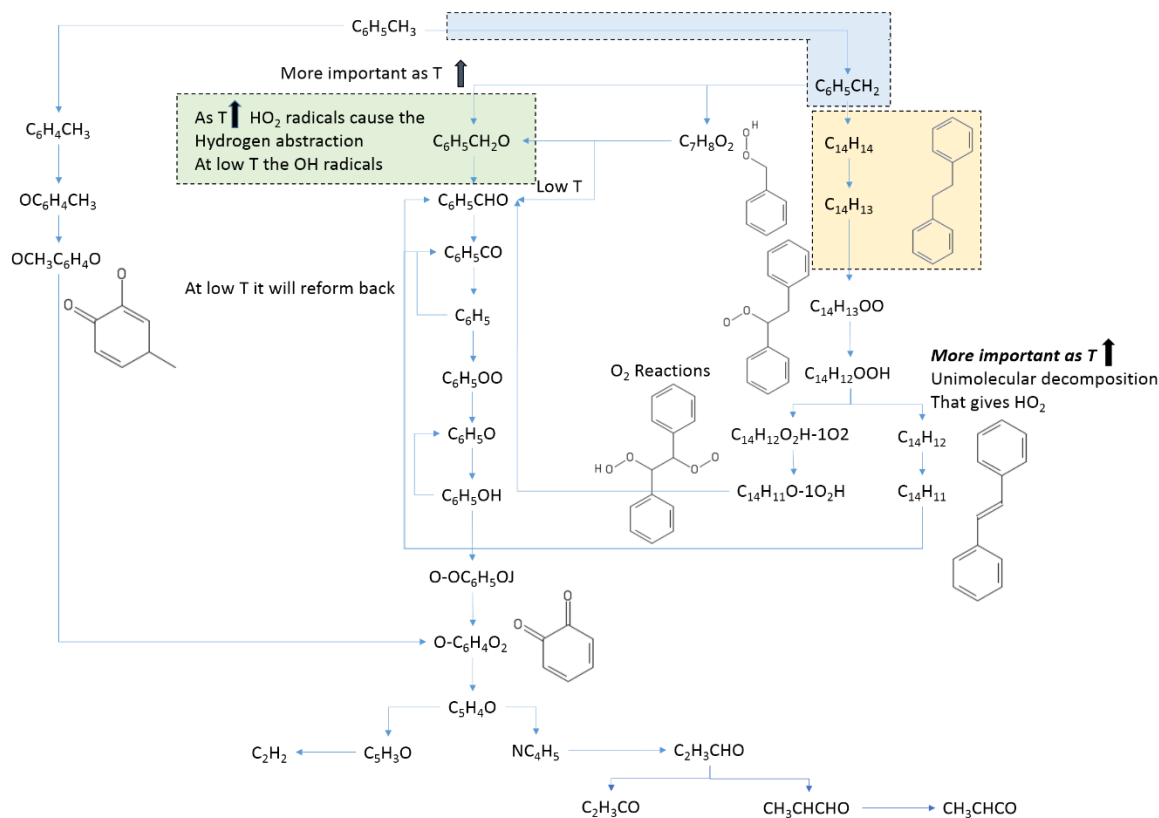
με οξυγόνο προκειμένου να σχηματίσουν ρίζες υπεροξυ-επτυλίου ($C_7H_{15}O_2$). Αυτές με τη σειρά τους θα σχηματίσουν $C_7H_{14}OOH_2-4$ ή $C_7H_{14}-1$. Το πρώτο μονοπάτι είναι το πιο σημαντικό στις χαμηλές και ενδιάμεσες θερμοκρασίες, ενώ το δεύτερο είναι πιο σημαντικό όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Μία ακόμα αντίδραση προσθήκης οξυγόνου θα σχηματίσει $C_7H_{14}OOH_2-4O_2$. Αυτό θα αλλάζει σε θερμοκρασίες άνω των 750K όπου αυτό θα σχηματίσει ακεταλδεύδη και $C_5H_{10}-1$. Σε θερμοκρασίες ανώτερες των 1000K η πρόσθεση οξυγόνου σταματάει να έχει ενεργό ρόλο στο μηχανισμό. Το χημικό είδος $C_7H_{14}OOH_2-4O_2$ θα αντιδράσει με ρίζες υδροξυλίου παράγοντας C_7 -KET24. Αυτές οι συνεχείς προσθέσεις οξυγόνου οδηγούν στον σχηματισμό των παραπάνω οξυγονούχων υδρογονανθράκων που έχουνε πολύ χαμηλή θερμότητα σχηματισμού και είναι γι' αυτό το λόγο πολύ σταθεροί και δύσκολοι να διασπαστούν. Αυτός ουσιαστικά είναι ο μηχανισμός που κρύβεται πίσω από το NTC (Negative Temperature Coefficient) του επτανίου. Ενδεικτικά δίνεται μια σχηματική απεικόνιση της ροικής ανάλυσης του μηχανισμού επτανίου στην εικόνα 6.10.



Εικόνα 6.10 Ροική ανάλυση επτανίου

Τολουόλιο

Η οξείδωση του τολουολίου ξεκινά έπειτα από αντιδράσεις με ρίζες υδροξυλίου που οδηγούν στην αφαίρεση υδρογόνων από το καύσιμο, είτε από το μεθύλιο που βρίσκεται στην περιφέρεια του δαχτυλιδιού είτε από το ίδιο το δαχτυλίδι. Η πρώτη αντίδραση ουσιαστικά μειώνει την αντιδραστικότητα μιας και οδηγεί στο σχηματισμό ρίζας βενζυλίου που είναι πιο σταθερές από το αντίστοιχο ισομερές. Η ρίζα μπορεί στη συνέχεια να αντιδράσει και να σχηματίσει C_2H_5O , $C_7H_8O_2$, $C_6H_5CH_2O$ είτε να επανασυνδιαστεί και να σχηματίσει $C_{14}H_{14}$. Ενώ η τελευταία αντίδραση είναι σημαντική σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, η πρώτη χάνει τη σημασία της όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Το $C_7H_8O_2$ θα διασπαστεί δίνοντας $C_6H_5CH_2O$ το οποίο έπειτα από δύο συνεχόμενες αντιδράσεις αφαίρεσης υδρογόνου θα σχηματίσει C_6H_5CO . Στις χαμηλές θερμοκρασίες αυτό θα αντιδράσει με υδρογόνο ή HO_2 σχηματίζοντας πάλι C_6H_5CHO ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες θα σχηματίσει ρίζες φαινυλίου και μονοξείδιο του άνθρακα. Προσθήκη οξυγόνου στη ρίζα φαινυλίου θα σχηματίσει C_6H_5OO . Έπειτα από το σπάσιμο του δεσμού των δύο οξυγόνων σχηματίζεται φαινόξυ και ατομικό οξυγόνο το οποίο με τη σειρά του θα αφαιρέσει από κάπου υδρογόνο για να σχηματίσει φαινόλη. Στη συνέχεια η φαινόλη αντιδρά για να σχηματίσει αλλά οξυγονούχα χημικά είδη όπως η βενζοκουινόνια, μέχρι να σπάσει τελικά σε χημικά ήδη C_3 , C_4 . Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα η ρίζα βενζυλίου μπορεί να επανασυνδιαστεί σχηματίζοντας $C_{14}H_{14}$. Στο μονοπάτι αυτό αντιστοιχεί περίπου στις 20% της συνολικής κατανάλωσης καυσίμου σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Αφού υποβληθεί σε αντιδράσεις αφαιρέσεις υδρογόνου και πρόσθεσης οξυγόνου, σχηματίζει C_6H_5CHO , του οποίου η διάσπαση έχει περιγραφεί νωρίτερα. Αυτό ουσιαστικά δείχνει πως η αντίδραση επανασυνδιασμού της ρίζας βενζυλίου θα καθυστερήσει την περάτωση της οξείδωσης αφού θα οδηγήσει στον σχηματισμό μεγαλύτερων χημικών ειδών. Μια σχετική απεικόνιση δίνεται στην εικόνα 6.11.



Εικόνα 6.11 Ροική ανάλυση τολουολίου

6.4.2 Ανάλυση ευαισθησίας

Διεξήχθη ανάλυση ευαισθησίας για τους χρόνους καθυστέρησης ανάφλεξης σε αρκετές συνθήκες. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 6.12, (a-c) για το μίγμα τολουολίου/επτανίου 50:50, (d-f) για 75:25 και (g) για 90:10. Ο παράγοντας A κάθε αντίδρασης διπλασιάστηκε και υποδιπλασιάστηκε (k_+ και k_-), οδηγώντας στους διαταραγμένους χρόνους ανάφλεξης (τ_+ και τ_-). Ο συντελεστής ευαισθησίας (S) υπολογίζεται ως:

$$S = \frac{\ln(\tau_+/\tau_-)}{\ln(k_+/k_-)} = \frac{\ln(\tau_+/\tau_-)}{\ln(2/0.5)}$$

Επομένως, θετικός συντελεστής ευαισθησίας δείχνει αρνητική επίδραση επί της αντιδραστικότητας από μια συγκεκριμένη αντίδραση, ενώ ένας αρνητικός συντελεστής ευαισθησίας σημαίνει ότι αυτή η αντίδραση προάγει την αντιδραστικότητα.

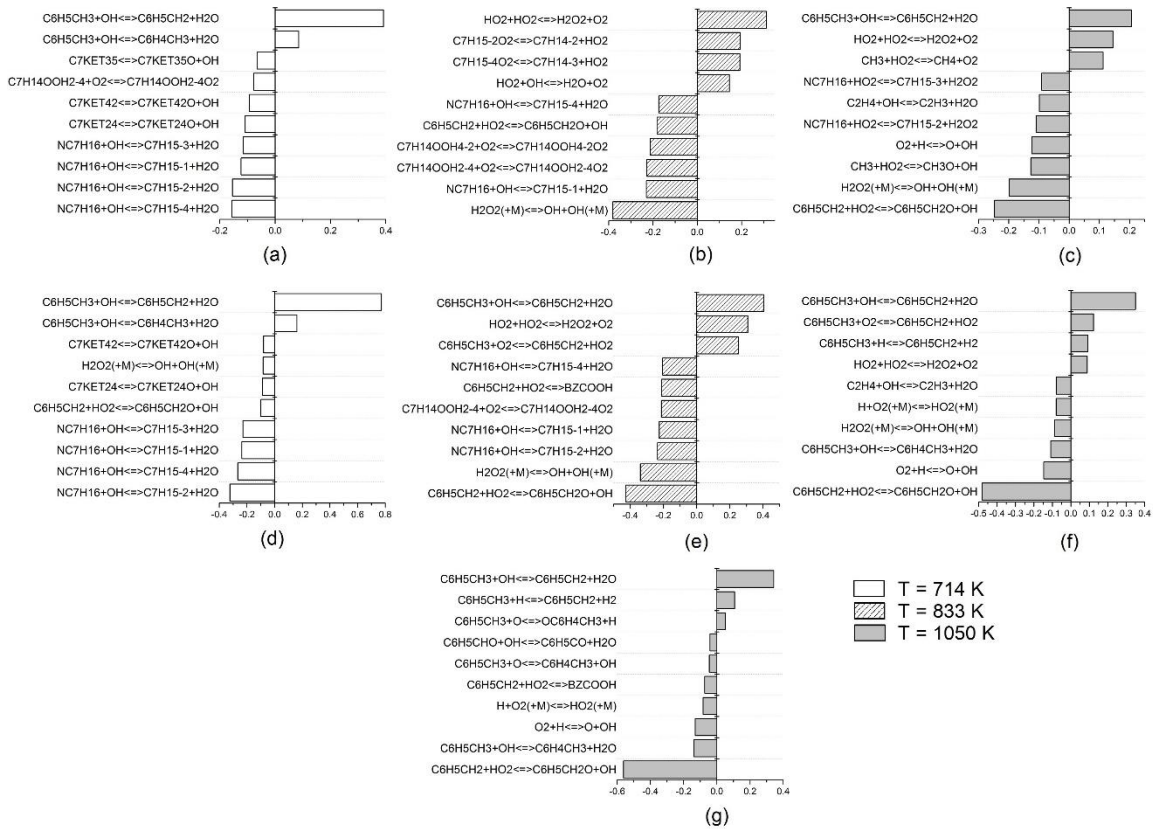
Στην περιοχή θερμοκρασιών των πειραματικών, το επτάνιο είναι περισσότερο δραστικό από το τολουόλιο, ειδικά σε χαμηλές και ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Το επτάνιο έχει μονοπάτια διακλάδωσης χαμηλής θερμοκρασίας (Mehl *et al.* 2018) που παράγουν ρίζες OH. Όλες οι ρίζες επτυλ-περόξυ μπορούν να υποβληθούν σε ενδομοριακή μεταφορά υδρογόνου μέσω

μεταβατικών καταστάσεων χαμηλής ενέργειας και των επακόλουθων αντιδράσεων που τελικά οδηγούν σε διακλάδωση της αλυσίδας. Αυτό έχει επίσης υποδειχθεί από την εμφάνιση αντιδράσεων αφαίρεσης υδρογόνου και αντιδράσεων χαμηλής θερμοκρασίας επτανίου μεταξύ των πλέον σημαντικών αντιδράσεων στην εικόνα 6.12 (a-b), (d-e). Στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες, τα κανάλια πολλαπλασιασμού της αλυσίδας, όπως η συντονισμένη απομάκρυνση του HO_2 , γίνονται πιο ανταγωνιστικά και οδηγούν στη συμπεριφορά αρνητικού συντελεστή θερμοκρασίας (NTC). Αυτές οι αντιδράσεις γίνονται ευαίσθητες όταν η σχετική συγκέντρωση του επτανίου είναι υψηλότερη στο μίγμα καυσίμου, όπως φαίνεται στο εικόνα 6.12 (b). Σε υψηλές θερμοκρασίες, οι αντιδράσεις αφαίρεσης υδρογόνου από τη ρίζα HO_2 ενισχύονται και παράγουν H_2O_2 που αποσυντίθεται σε ρίζες OH . Οι αντιδράσεις αφαίρεσης από το HO_2 έχουν επίσης αρνητικούς συντελεστές ευαισθησίας, αλλά και πάλι μόνο στην υψηλότερη συγκέντρωση επτανίου στο μίγμα καυσίμου (Εικόνα 6.12 (c)).

Γενικά, η χημεία του τολουολίου κυριαρχεί στην αντιδραστικότητα αυτών των μιγμάτων καυσίμου σε όλο το εύρος θερμοκρασιών που φαίνεται στην εικόνα 6.12. Αυτό οφείλεται στο ότι η αντιδραστικότητα των μιγμάτων καυσίμων εξαρτάται όχι μόνο από τη ροή της αντίδρασης που διέρχεται από διαδρομές αλυσιδωτής διακλάδωσης που παράγουν δραστικές ρίζες, αλλά επίσης εξαρτάται από τον λόγο διακλάδωσης των οδών κατανάλωσης για αυτές τις ρίζες. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το τολουόλιο είναι ένας ισχυρός ανταγωνιστής για ρίζες OH παρά το γεγονός ότι είναι πολύ λιγότερο δραστικό από το επτάνιο. Η Εικόνα 6.12 δείχνει τις αντιδράσεις αφαίρεσης υδρογόνου από το τολουόλιο, αναστέλλοντας την αντιδραστικότητα στις περισσότερες συνθήκες, εκτός από την περίπτωση όπου ο λόγος ανάμειξης είναι 1:1, όπου η χημεία του επτανίου είναι πιο σημαντική.

Οι κύριες οδοί αντίδρασης στην οξείδωση του τολουολίου παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.11, η οποία βασίστηκε σε υπολογισμούς για το μίγμα με αναλογία ανάμειξης 50:50, $\phi = 1,0$ σε $P = 10\text{bar}$ και για $T = 690/870/1100 / 1400\text{K}$. Το τολουόλιο δεν διαθέτει διαύλους διακλάδωσης αλυσίδας χαμηλής θερμοκρασίας. Αντιδράσεις αφαίρεσης υδρογόνου από το τολουόλιο συμβαίνουν κυρίως στην βενζυλική θέση παράγοντας βενζύλιο. Το βενζύλιο είναι μια σχετικά σταθερή ρίζα. Ο επανασυνδυασμός του βενζυλίου είναι ένας από τους κυριότερους τρόπους κατανάλωσης σε χαμηλή θερμοκρασία και αναστέλλει σε μεγάλο βαθμό την αντιδραστικότητα. Ένας άλλος διάυλος κατανάλωσης βενζυλίου είναι μέσω των αντιδράσεων με ρίζες HO_2 , είτε μέσω ανασυνδυασμού-αποσύνθεσης είτε χημικά ενεργοποιημένων διαδρομών, οι οποίες παράγουν

ρίζες βενζοξυλίου και ρίζες OH. Οι χημικώς ενεργοποιημένες διαδρομές ενισχύονται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και είναι κυρίως σημαντικές στις τρέχουσες συνθήκες (Εικόνα 6.12 (c), (e-g)). Αυτό εξηγεί επίσης εν μέρει γιατί η χημεία του τολουολίου είναι λιγότερο ευαίσθητη όταν η αναλογία ανάμειξης είναι 1: 1. Οι ρίζες βενζυλίου καταναλώνονται κυρίως στις αντιδράσεις με ρίζες HO₂ που παράγονται σε μεγάλο βαθμό από τη συντονισμένη απομάκρυνση των περοξυδίων του επτυλίου και παράγουν την περισσότερο δραστική ρίζα OH. Συνεπώς, η παραγωγή βενζυλίου έχει λιγότερο ανασταλτική επίδραση στην αντιδραστικότητα για τις συνθήκες που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.12 (b-c). Εντούτοις, η αντίδραση τερματισμού της αλυσίδας των ριζών βενζυλίου και HO₂ που παράγει τολουόλιο και οξυγόνο ενισχύεται επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας και αναστέλλει την αντιδραστικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η αντίδραση ανταγωνίζεται τη διαδικασία διάδοσης της αλυσίδας που παράγει ρίζες OH και συνεπώς έχει θετικό συντελεστή ευαισθησίας. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι αυτή η αντίδραση καθίσταται ευαίσθητη μόνο όταν η παραγωγή βενζυλίων και HO₂ ριζών είναι συγκρίσιμες εντός μιας ορισμένης περιοχής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.12 (e-f).



Εικόνα 6.12 Ανάλυση ευαισθησίας για τους χρόνους καθυστέρησης ανάφλεξης σε διαφορετικές αναλογίες ανάμειξης τολουολίου / επτανίου και θερμοκρασίες. (a-c): αναλογία ανάμειξης 50/50. (d-f) 75/25. (g) 90:10

6.5 Σύγκριση μεταξύ του ενημερωμένου και του προηγούμενου μοντέλου

Οι τροποποιήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο μηχανισμό αξιοποιώντας τα τρέχοντα δεδομένα δεν πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας και συνεπώς δεν περιγράφονται εδώ. Το μοντέλο του επτανίου ενημερώθηκε από τους Mehl *et al.* (2018), ενώ του τολουολίου από τους Kukkadaru *et al.* (2018). Τα μοντέλα κοινοποιήθηκαν στον συγγραφέα έπειτα από προσωπική επικοινωνία στο πλαίσιο της συνεργασίας μεταξύ του ΕΜΠ και του LLNL. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να εκτιμηθεί η απόδοση του τροποποιημένου μηχανισμού έναντι των νέων πειραματικών δεδομένων.

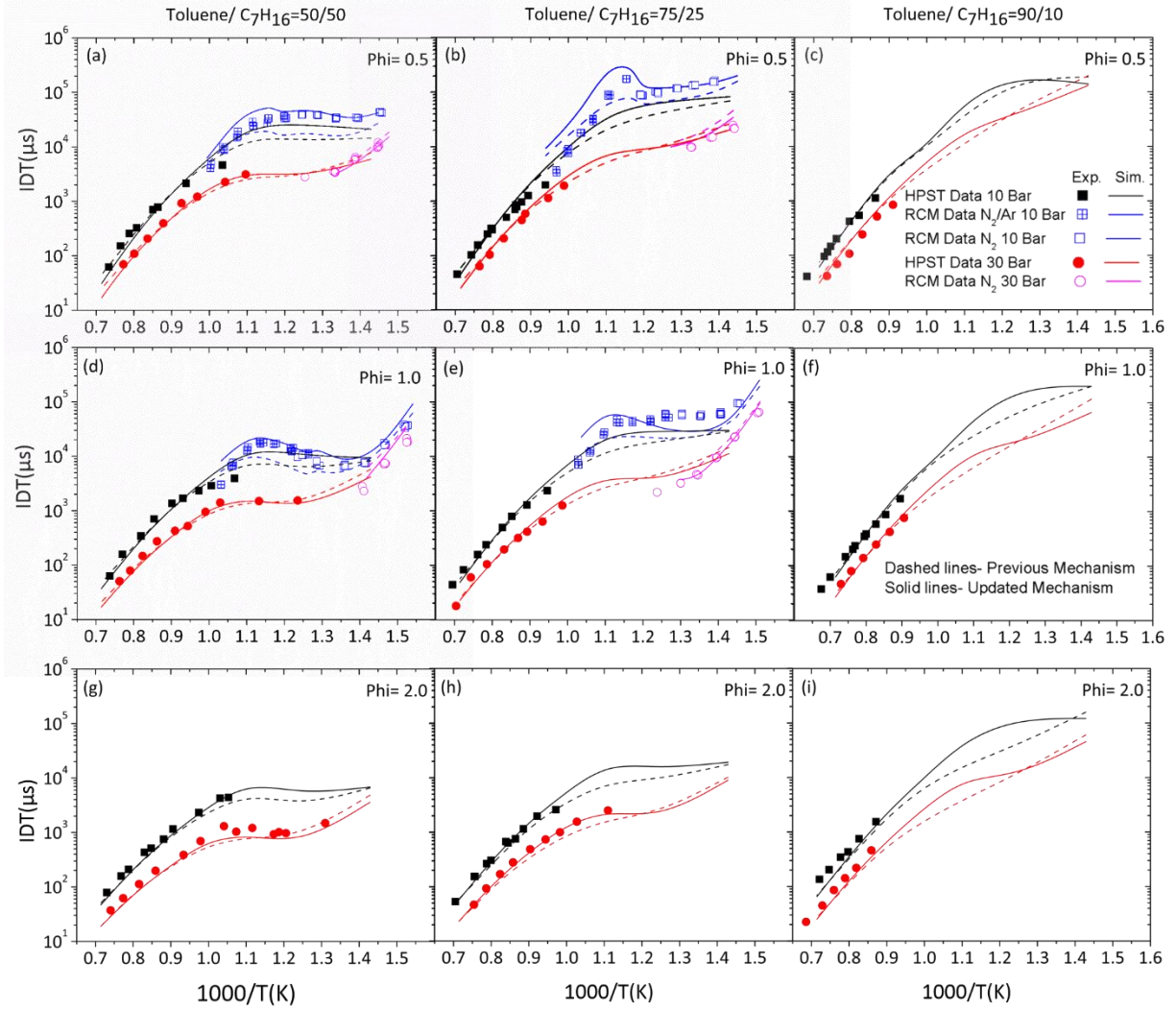
Οι μετρημένοι χρόνοι καθυστέρησης ανάφλεξης για όλες τις συνθήκες απεικονίζονται συλλογικώς στην Εικόνα 6.13 επιτρέποντας τη σύγκριση πολλών διαφορετικών μεταβλητών. Κάθε σειρά περιέχει μετρήσεις για μια συγκεκριμένη αναλογία ισοδυναμίας με αύξουσα τάξη ($\phi = 0,5$ στην πάνω σειρά, $\phi = 1,0$ στη μέση και $\phi = 2,0$ στην κάτω σειρά). Συνεπώς, οι στήλες παρουσιάζουν μετρήσεις για μίγματα αναφορικά με την περιεκτικότητά τους σε τολουόλιο σε αύξουσα σειρά, 50/50 (αριστερά), 75/25 (μεσαία) 90/10 (δεξιά). Εξετάζονται δύο επίπεδα πίεσης (10 και 30 Bar). Τα υπολογιστικά αποτελέσματα περιλαμβάνουν προσομοιώσεις με τον προηγούμενο μηχανισμό LLNL-TRF και το βελτιωμένο. Παρατήρηση της Εικόνας 6.13 (a) δείχνει ότι ο τροποποιημένος μηχανισμός παρουσιάζει βελτιωμένη απόδοση των πειραματικών δεδομένων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ο τροποποιημένος μηχανισμός προβλέπει μικρότερο IDT, σε σύγκριση με τον προηγούμενο μηχανισμό στο καθεστώς χαμηλής θερμοκρασίας, αναπαράγοντας έτσι τα δεδομένα του RCM επιτυχώς. Αυτό είναι πιο εμφανές στα 30 bar. Στις μετρήσεις χαμηλής πίεσης, οι τροποποιήσεις προκαλούν στο μοντέλο να προβλέψει μεγαλύτερο IDT γύρω από την περιοχή αρνητικού συντελεστή θερμοκρασίας (NTC), αποδίδοντας πολύ καλή συμφωνία σε θερμοκρασίες μεταξύ 830 K και 1000 K. Προχωρώντας σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ο τροποποιημένος μηχανισμός προβλέπει ελαφρώς μικρότερα IDT από πριν. Ωστόσο, στα 30 bar οι τροποποιήσεις επιταχύνουν τον μηχανισμό αυξάνοντας τη διαφορά μεταξύ των πειραματικών δεδομένων HPST και των προσομοιώσεων. Η αύξηση της συγκεντρώσεως τολουολίου στο μίγμα με 75% οδηγεί σε μεγαλύτερα IDT, όπως αναμένεται, βλέπε Εικόνα 6.13 (b). Ο τροποποιημένος μηχανισμός εξακολουθεί να προβλέπει μικρότερα IDT από τον προηγούμενο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και να αναπαράγει καλά τα μετρημένα δεδομένα του χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης σε αυτό το καθεστώς. Στην περιοχή NTC, οι ενημερώσεις στο μηχανισμό έχουν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερα IDT χωρίς μεγάλη επίπτωση στη

συνολική συμφωνία με τα πειραματικά, ενώ η πρόβλεψη στο καθεστώς 910 K-1100 K και με τα δύο μοντέλα είναι χαμηλότερη. Μια ελαφρά πτώση στο προβλεπόμενο IDT σε όλο το καθεστώς θερμοκρασίας παρατηρείται επίσης στην περίπτωση των 30 bar με το ενημερωμένο μοντέλο. Η συμφωνία είναι εξίσου βελτιωμένη. Για το μίγμα 90/10 που απεικονίζεται στην εικόνα 6.13 (c), δεν ήταν δυνατό να αποκτήσουμε επαναλαμβανόμενες μετρήσεις κάτω των 1100 K στο RCM και συνεπώς δεν παρουσιάζονται δεδομένα. Το επικαιροποιημένο μοντέλο για τις μετρήσεις HPST συμπεριφέρεται με τον ίδιο τρόπο όπως και στις άλλες περιπτώσεις, προβλέποντας ελαφρώς μικρότερα IDT σε σύγκριση με τον αρχικό μηχανισμό. Αυτό δεν φαίνεται να έχει μεγάλη επίπτωση στη συμφωνία των μετρήσεων των 10 bar, αλλά βελτιώνει τη συμφωνία για 30 bar, εικόνα 6.13 (c). Στην εικόνα 6.13 (d) - (f) παρουσιάζονται οι στοιχειομετρικές μετρήσεις για όλα τα μίγματα. Το επικαιροποιημένο μοντέλο προβλέπει και πάλι βραχύτερα IDT που δείχνουν βελτίωση σε θερμοκρασίες κάτω από 1000 K. Στην περιοχή υψηλής θερμοκρασίας δεν παρατηρείται καμία διαφορά στη συμφωνία. Τόσο ο ενημερωμένος όσο και ο αρχικός μηχανισμός δεν καταγράφουν τη συμπεριφορά NTC του μίγματος 75/25, δίνοντας ένα πολύ σύντομο χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης στα 10 bar. Τα δεδομένα των 30 bar RCM καταγράφονται ικανοποιητικά από το βελτιωμένο μοντέλο. Όπως και στην περίπτωση φτωχών μιγμάτων, το μίγμα 90/10 εμφανίζει μικρή μόνο ευαισθησία στην ενημέρωση του μηχανισμού, Εικόνα 6.13 (f). Όπως περιεγράφηκε προηγουμένως, τα μίγματα 90/10 δεν μετρήθηκαν στο RCM λόγω ζητημάτων επαναληψιμότητας. Το ίδιο πρόβλημα προέκυψε και στις περιπτώσεις με μεγάλο λόγω ισοδυναμίας ($\varphi=2$). Επομένως στις Εικόνες 6.13 (g)-(i) παρουσιάζονται μόνο δεδομένα HPST. Η συμπεριφορά του μηχανισμού ακολουθεί την ίδια τάση που περιεγράφηκε προηγουμένως για το μίγμα 50/50. Για το μίγμα 75/25, τα πειραματικά αποτελέσματα των προηγούμενων περιπτώσεων (φτωχό και στοιχειομετρικό) αναπαράχθηκαν καλύτερα από το ενημερωμένο μοντέλο και στις δύο πιέσεις. Το ίδιο παρατηρείται και για το πλούσιο μίγμα και για τις δύο πιέσεις. Στο μίγμα 90/10, οι τροποποιήσεις του μηχανισμού έχουν αρνητικό αντίκτυπο στη συμφωνία με τα πειραματικά, προβλέποντας ιδιαίτερα χαμηλά IDT.

6.6 Σημαντικότερες παρατηρήσεις - Ανάλυση των ευρημάτων

Στην παρούσα παράγραφο παρέχεται μια ερμηνεία των επιπτώσεων της μεταβολής των διαφόρων συνθηκών στις μετρούμενες τιμές. Το τολουόλιο φαίνεται να αναστέλλει την αντιδραστικότητα δεδομένου ότι δεσμεύει ρίζες OH για αντιδράσεις αφαίρεσης υδρογόνου από τη βενζυλική θέση του, οδηγώντας στον σχηματισμό βενζυλίου. Αυτή η επίδραση ακυρώνεται

στο μίγμα 1:1 καθώς η μεγάλη ποσότητα HO_2 που σχηματίζεται από την αποσύνθεση του περοξυδίου του επτυλίου αντιδρά με το βενζύλιο δίδοντας τις περισσότερες δραστικές ρίζες OH . Η μεταβολή της στοιχειομετρίας για το μείγμα 50/50, Εικόνα 6.13 (α), (d), (g), φαίνεται να έχει μικρή επίδραση στις μετρημένες τιμές IDT για τις μετρήσεις των 10 bar. Συγκεκριμένα, οι μετρήσεις παρουσιάζουν χαμηλή ευαισθησία στην στοιχειομετρία πάνω από 1150 K έχοντας κοντινές τιμές. Αυτή η συμπεριφορά είναι λιγότερο έντονη καθώς η πίεση αυξάνεται και μπορεί να παρατηρηθεί σε θερμοκρασίες μόνο άνω των 1250 K. Αντίθετα, αυξάνοντας την συγκέντρωση του τολουολίου στο 75%, ενισχύει αυτή την παρατήρηση όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.13 (b), (e), (h). Παρόμοιες τιμές για τα μετρημένα IDT σε όλες τις αναλογίες ισοδυναμίας παρατηρούνται τώρα πάνω από 1050 K για τις μετρήσεις χαμηλής πίεσης. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται πέρα από αυτά τα κατώτατα όρια, τα φτωχά μίγματα εμφανίζουν τα μεγαλύτερα IDT. Παρατήρηση της Εικόνας 6.13 (c), (f), (i) δίνει ένα άλλο σημαντικό εύρημα σχετικά με τα μίγματα 90/10. Συγκεκριμένα, το IDT για τα φτωχά και τα στοιχειομετρικά μίγματα συμπίπτουν, ενώ τα πλούσια μίγματα έχουν σημαντικά μεγαλύτερα IDT σε χαμηλές πιέσεις. Σε πίεση 30 bar, τα πλούσια μίγματα και τα στοιχειομετρικά μίγματα συμπίπτουν, ενώ το άπαχο φτωχό μίγμα έχει σημαντικά μικρότερα IDT. Αυτό θα μπορούσε να δικαιολογηθεί από την υψηλότερη ποσότητα τολουολίου (οι αναλογίες παραμένουν οι ίδιες αλλά υπάρχει μεγαλύτερη συγκέντρωση καυσίμου και κατά συνέπεια περισσότερο τολουόλιο). Σύγκριση των αποτελεσμάτων όσον αφορά την επίδραση της αλλαγής της σύνθεσης του μίγματος δείχνει αύξηση του IDT με αυξανόμενη περιεκτικότητα τολουολίου. Ωστόσο, αυτή η αύξηση είναι πιο έντονη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και καθώς αυξάνεται ο λόγος ισοδυναμίας. Επιπροσθέτως η αυξημένη περιεκτικότητα τολουολίου φαίνεται να μειώνει την ευαισθησία των μιγμάτων ως προς τη θερμοκρασία δημιουργώντας μια σχεδόν γραμμική συμπεριφορά ειδικά στο καθεστώς υψηλής θερμοκρασίας.



Εικόνα 6.12 Experimentally determined HPST and RCM data versus simulations using the LLNL-TRF mechanism

Κεφάλαιο 7. Καταληκτικές παρατηρήσεις

7.1 Γενική σύνοψη

Η παρούσα εργασία ασχολείται με την υπολογιστική και πειραματική διερεύνηση της χημικής κινητικής των καυσίμων / προσθέτων καυσίμων ή προϊόντων καυσίμων υπό διάφορες συνθήκες. Στην ακόλουθη παράγραφο παρουσιάζονται επιγραμματικά τα κύρια αποτελέσματα της διατριβής, ενώ ο πίνακας 7.1 δίνει επίσης μια σύνοψη:

- Αξιολόγηση του τρόπου με τον οποίο η χημεία χαμηλότερων υδρογονανθράκων επηρεάζει την απόδοση μηχανισμών μεγαλύτερων καυσίμων όπως οι μεγάλοι παραφινικοί υδρογονάνθρακες. Η ανάπτυξη μοντέλων για υποκατάστατα καύσιμα ή καύσιμα που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα δεν πρέπει να περιορίζεται στη δημιουργία αντιδράσεων για την κατανάλωση καυσίμων, αλλά πρέπει να συνοδεύεται και από μια επαληθευμένη και λεπτομερή χημεία βάσης, το κομμάτι δηλαδή που περιγράφει την οξείδωση χημικών ειδών $<C_2$.
- Περαιτέρω ανάπτυξη και βελτίωση ενός μοντέλου χημικής κινητικής για την καύση των C_1 - C_6 υδρογονανθράκων. Το μοντέλο επικυρώθηκε έναντι πειραματικών δεδομένων από θεμελιώδεις πειραματικές εγκαταστάσεις, όπως ιδανικούς αντιδραστήρες, καυστήρες χαμηλής πίεσης κλπ. Πραγματοποιήθηκαν, ροϊκή ανάλυση των αντιδράσεων καθώς και ανάλυση ευαισθησίας παρέχοντας μια εικόνα για τις χημικές οδούς που οφείλονται για την απόδοση του μηχανισμού. Η έρευνα περιλάμβανε την οξείδωση υδρογονανθράκων από C_2 οξυγονούχους μέχρι C_6 υπό ένα ευρύ φάσμα συνθηκών.
- Ενημέρωση ενός αλγορίθμου αυτοματοποιημένης ανάπτυξης μηχανισμών με τύπους αντιδράσεων που περιγράφουν την οξείδωση των αλκανίων. Ο αλγόριθμος χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη δύο μοντέλων εξανίου προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση της βασικής χημείας στην απόδοση τους. Ο αλγόριθμος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ασφαλώς για τη δημιουργία μηχανισμών για μεγάλες παραφίνες δίνοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα, ειδικά για τον χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης και τις μετρήσεις ταχύτητας φλόγας.

- Νέα πειραματικά δεδομένα για χρόνους καθυστέρησης ανάφλεξης λήφθηκαν σε προηγουμένως ανεξερεύνητα καθεστώτα για δυαδικά πρωτογενή καύσιμα αναφοράς τολουολίου/ επτανίου, προσφέροντας στόχους επικύρωσης για την ανάπτυξη μηχανισμού. Τα δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για την επικαιροποίηση ενός μηχανισμού υποκατάστατου καυσίμου αναφοράς με τολουόλιο (TRF). Αξιολογήθηκε η αλληλοεπίδραση μεταξύ των καυσίμων ως προς την αναφλεξιμότητα.

Πίνακας 7.1 Διερευνήσεις που πραγματοποιήθηκαν και έχουν ως αντικείμενο μελέτης την ανάπτυξη μηχανισμού

	Περιγραφή της μελέτης	Κομμάτι της χημείας	Κεφάλαιο της διατριβής	Μηχανισμός	Πειραματικά δεδομένα
1	Συγκριτική αξιολόγηση οξυγονούχων καυσίμων ως προς την δυνατότητα τους να περιορίσουν το σχηματισμό βενζολίου	$C_1-C_2 >$ C_2H_5OH CH_3CHO CH_3COOH	Κεφάλαιο 3	C_1-C_6 . NTUA.HMCS	Μετρήσεις συγκέντρωσης χημικών ειδών από φλόγες προανάμιξης χαμηλής πίεσης, Πηγή: Ανέκδοτα πειραματικά δεδομένα
2	Επανεξέταση του μηχανισμού βενζολίου	C_5-C_6	Κεφάλαιο 4	C_1-C_6 . NTUA.HMCS	Μετρήσεις συγκέντρωσης χημικών ειδών από φλόγες προανάμιξης χαμηλής πίεσης Πηγή: Βιβλιογραφία
3	Ανάπτυξη μοντέλου χημικής κινητικής για την οξείδωση του εξανίου	C_6	Κεφάλαιο 5	C_1-C_6 . NTUA.HMCS	Χρόνοι καθυστέρησης ανάφλεξης, ταχύτητες φλόγας, Μετρήσεις συγκέντρωσης χημικών ειδών από αντιδραστήρες Πηγή: Βιβλιογραφία
4	Επαλήθευση ενός μοντέλου χημικής κινητικής για TRF	C_7	Κεφάλαιο 6	LLNL TRF	Χρόνοι καθυστέρησης ανάφλεξης, Πηγή: Ιδίες μετρήσεις

Για να διερευνηθεί η χημική κινητική των υδρογονανθράκων με πιο ολιστικό τρόπο, η έρευνα ακολούθησε τρεις μεθοδολογικές διαδρομές, δηλαδή, ανάπτυξη μηχανισμού χημικής κινητικής, ανάπτυξη και ενημέρωση ενός αλγορίθμου για την αυτοματοποιημένη ανάπτυξη μηχανισμών και μέτρηση πειραματικών δεδομένων. Αυτά παρουσιάζονται στις ακόλουθες ενότητες:

7.1.1 Ανάπτυξη μηχανισμού

Η διατριβή επικεντρώθηκε κυρίως στην ανάπτυξη και την περαιτέρω ενίσχυση του μηχανισμού C₁-C₆ που περιγράφεται στο κεφάλαιο 2. Η προσέγγιση μοντελοποίησης μπορεί σύντομα να περιγράψει με τα ακόλουθα βήματα:

- Βιβλιογραφική έρευνα σχετικά με τους διαθέσιμους ρυθμούς και τις αντίστοιχες αντιδράσεις της χημείας ενδιαφέροντος όπως προέκυψε έπειτα από μελέτη ευαισθησίας
- Η εφαρμογή αυτών στο μηχανισμό
- Αξιοποίηση αριθμητικών λύσεων για την αναπαραγωγή δεδομένων από πειραματικές διαμορφώσεις εργαστηριακής κλίμακας
- Αξιολόγηση της απόδοσης των εξελιγμένων μοντέλων

Η καύση του αιθυλενίου έπειτα από ανάμιξη του με οξυγονούχα είδη C₂ όπως η αιθανόλη, η ακεταλδεΐδη και το οξικό οξύ, έχει διερευνηθεί χρησιμοποιώντας μη δημοσιευμένα πειραματικά δεδομένα από φλόγες προανάμιξης ($\varphi = 2.2-2.5$) σε χαμηλές πιέσεις. Λεπτομερέστερα, χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα συγκέντρωσης χημικών ειδών από τέσσερις διαφορετικές φλόγες με την ίδια αναλογία C/O. Αυτά περιλάμβαναν μια καθαρή φλόγα αιθυλενίου και άλλες τρεις ντοπαρισμένες με οξυγονούχα, μια για κάθε ένα. Ο λόγος C/O διατηρήθηκε σταθερός καθώς η περιεκτικότητα σε οξυγόνο κάθε καυσίμου ήταν διαφορετική, οπότε ο λόγος ισοδυναμίας δεν μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως χαρακτηριστικό συγκριτικής αξιολόγησης. Προσδιορίστηκε η ικανότητα του κάθε οξυγονούχου να αναστέλλει το σχηματισμό βενζολίου σε σύγκριση με την καθαρή φλόγα. Σημειώνεται ότι το αιθυλένιο χρησιμοποιείται ευρέως σε μελέτες αιθάλης λόγω της αποσύνθεσης του που διοχετεύεται στο σχηματισμό C₆H₆. Ροική ανάλυση της πορείας αντίδρασης έδειξε κοινή οδό σχηματισμού βενζολίου σε όλες τις φλόγες, δηλ. αντίδραση της ρίζας βινυλίου με βινυλακετυλένιο. Τόσο η αιθανόλη όσο και η ακεταλδεΐδη οδήγησαν σε μειωμένα επίπεδα βενζολίου, το οξικό οξύ ωστόσο παρουσίασε αύξηση της συγκέντρωσης. Ο C₁-C₆.NTUA.HMCS απέτυχε να αναπαράξει αυτή την τάση. Η χρησιμοποίηση ενός μοντέλου από τη βιβλιογραφία που έχει επικυρωθεί για τα ίδια είδη από τους Lerplat και Vandooren (2012) συσχετίζει τον αυξημένο σχηματισμό βενζολίου στη φλόγα του οξικού οξέος με τη διαδρομή κατανάλωσής του που περιλάμβανε τον σχηματισμό μεγάλων ποσοτήτων κετενίου (CH₂CO). Η αποσύνθεση του ketene διοχετεύεται σε άλλα είδη C₂, επομένως ακολουθεί μια αντίστροφη πορεία σχηματίζοντας μεγαλύτερους υδρογονάνθρακες.

Αξιοσημείωτα ευρήματα ήταν επίσης οι σημαντικές ποσότητες ακεταλδεΐδης στην φλόγα αιθανόλης. Η αντίστοιχη συγκέντρωση στη φλόγα του οξικού οξέος ήταν μικρότερη. Το επίκεντρο αυτής της μελέτης ήταν η ενσωμάτωση ενός υπο-μηχανισμού οξικού οξέος στον μηχανισμό C₁-C₆ καθώς και η αναθεώρηση της χημείας μικρότερων ειδών, που περιλάμβανε κυρίως τροποποιήσεις στις αντιδράσεις μεταξύ ρίζας μεθυλίου (CH₃), βινυλίου (C₂H₃), αιθανίου (C₂H₆) και προπένιου (C₃H₆).

Η χημεία του βενζολίου επίσης επανεξετάστηκε λόγω του σημαντικού ρόλου του ως αντιπροσωπευτικού των αρωματικών ενώσεων και ως πιθανή οδός για τον σχηματισμό υψηλότερων αρωματικών υδρογονανθράκων. Η έρευνα βασίστηκε σε δεδομένα συγκέντρωσης χημικών ειδών από δώδεκα φλόγες προανάμιξης χαμηλής πίεσης, τα οποία εκτείνονται από φτωχά σε πλούσια ($\phi = 0.7-2.0$) με διαφορετικά επίπεδα αραίωσης και διαφορετικό λόγο C/O. Φανερώνεται η ανταγωνιστική φύση της ρίζας φαινυλίου και φαινόξυ και ο ρόλος της στοιχειομετρίας. Ο σχηματισμός ριζών φαινόξυ είναι η κύρια οδός αποσύνθεσης στις φτωχές φλόγες λόγω της περίσσειας οξυγόνου. Ο σχηματισμός βαρύτερων ειδών όπως το ναφθαλένιο, βασίζεται κυρίως στον ανασυνδυασμό της ρίζας κυκλοπενταδιενύλ. Οι υπερεκτιμήσεις της φαινόλης σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα, που παρατηρήθηκαν με τον αρχικό μηχανισμό, βελτιώθηκαν έπειτα από τη διοχέτευση των αντιδράσεων σε είδη C₅. Η ανάγκη για μελλοντικούς θεωρητικούς υπολογισμούς σε αυτές τις αντιδράσεις που πρότειναν οι Tanaka et al. (2012) επαληθεύεται.

7.1.2 Ανάπτυξη αυτοματοποιημένου μηχανισμού

Ο μηχανισμός χημικής κινητικής για την οξείδωση του εξανίου αναπτύχθηκε από το μηδέν. Χρησιμοποιήθηκε ένας αλγόριθμος αυτοματοποιημένης ανάπτυξης μηχανισμών ο οποίος έλαβε τον C₁-C₆.NTUA.HMCS ως είσοδο. Αυτός θεωρήθηκε ως η χημεία βάσης πάνω στην οποία αναπτύχθηκε ο μηχανισμός. Εκτός από τον C₁-C₆.NTUA.HMCS, χρησιμοποιήθηκε και ένας μηχανισμό από τη βιβλιογραφία για τους σκοπούς της έρευνας. Εν προκειμένω δημιουργήθηκαν δύο μηχανισμοί εξανίου, οι οποίοι επικυρώθηκαν έναντι δεδομένων συγκέντρωσης χημικών ειδών από αντιδραστήρες ανάμιξης, δεδομένα χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης (IDT) από High Pressure Shock Tube (HPST) και Rapid Compression Machine (RCM) καθώς και ταχύτητες φλόγας, σε διάφορες συνθήκες και για λόγους καυσίμου αέρα ($\phi=0.5/1.0/1.5/2.0$). Η μελέτη υπογράμμισε τη σημασία της χημείας των μικρότερων χημικών ειδών στην απόδοση του μηχανισμού. Η συμφωνία μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των προσομοιώσεων ήταν

πολύ ικανοποιητική αποδεικνύοντας ότι ο αλγόριθμος αυτοματοποιημένης ανάπτυξης μηχανισμών είναι ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για την ερευνητική κοινότητα που ασχολείται με την ανάπτυξη μοντέλων χημικής κινητικής.

7.1.3 Μέτρηση δεδομένων χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης

Η έλλειψη διαθέσιμων στόχων επικύρωσης για την οξείδωση του τολουολίου, αντικατοπτρίζεται στην αδυναμία των μοντέλων της βιβλιογραφίας να αναπαράξουν την πραγματική συμπεριφορά του. Ένας από τους στόχους της διατριβής ήταν η μέτρηση νέων δεδομένων χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης για μίγματα επτανίου και τολουολίου. Το επτάνιο χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να ενισχύσει την αντιδραστικότητα του μίγματος επιτρέποντας τη μέτρηση του χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης του τολουολίου στις χαμηλές θερμοκρασίες. Τρεις αναλογίες καυσίμου (συγκέντρωση τολουολίου 50-75-90% κατά mol) μετρήθηκαν τόσο για φτωχά ($\phi = 0,5$) στοιχειομετρικά ($\phi = 1,0$) και πλούσια ($\phi = 2,0$) μίγματα σε δύο πιέσεις, 10 και 30bar. Τα δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για την βελτίωση ενός μηχανισμού για υποκατάστατα καύσιμα αναφοράς με τολουόλιο (TPRF). Τα μίγματα έδειξαν χαμηλή ευαισθησία στις μεταβολές του λόγου ισοδυναμίας σε υψηλές θερμοκρασίες, ειδικά στην περίπτωση των 10bar. Παρόμοιες αλλά μικρότερης έντασης παρατηρήσεις έγιναν και για την περίπτωση των 30bar. Στην ακραία περίπτωση που η περιεκτικότητα τολουολίου ανέρχεται στα 90% (mol), η αναφλεξιμότητα μειώθηκε με την αύξηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου αέρα, επομένως τα φτωχά μίγματα ήταν πιο επιρρεπή σε ανάφλεξη. Αυτή η συμπεριφορά αποδόθηκε στην συνολικά μεγαλύτερη ποσότητα τολουολίου.

Ως τελική παρατήρηση που θέτει αυτό το ερευνητικό έργο σε ένα μεγαλύτερο πλαίσιο, η καύση είναι μια διαδικασία που επηρεάζει σχεδόν όλες τις πτυχές των οικονομικών δραστηριοτήτων. Και παρά την ανάπτυξη νέων εφαρμογών όπως οι ηλεκτρικές μηχανές, είναι απίθανο η ανθρωπότητα να γίνει ανεξάρτητη από τα ορυκτά καύσιμα και επομένως από την καύση, τουλάχιστον στο εγγύς μέλλον. Ωστόσο, η αυξημένη ανάγκη για πιο αποδοτική και καθαρότερη παραγωγή ενέργειας απαιτεί καλύτερη ρύθμιση και βελτιστοποίηση της λειτουργίας των διαδικασιών καύσης. Υπάρχει συνεπώς η ανάγκη να αναπτυχθούν τα αντίστοιχα εργαλεία που θα παρέχουν αυτή την κατανόηση και αυτή η διατριβή συνέβαλε στην κατεύθυνση αυτή.

7.2 Προτάσεις μελλοντικής έρευνας

Με βάση τα ευρήματα της διατριβής μπορούν να προταθούν οι ακόλουθες εργασίες που θα ενισχύσουν το γνωστικό πεδίο:

- Ενσωμάτωση μηχανισμών για την οξείδωση άλλων μικρών οξυγονούχων υδρογονανθράκων που αξιοποιούνται σήμερα σε πρακτικές εφαρμογές, όπως ο Διμεθυλαιθέρας (DME)- ισομερές αιθανόλης.
- Περαιτέρω ρύθμιση και βελτίωση του μηχανισμού εξανίου για την αντιμετώπιση των αποκλίσεων στο καθεστώς μέσης θερμοκρασίας (NTC). Τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα επιτρέπουν την περάτωση μετατροπών και την αξιολόγηση τους.
- Αξιοποίηση της κεκτημένης γνώσης σχετικά με τους αλγόριθμους αυτοματοποιημένης ανάπτυξης μηχανισμών για την περαιτέρω ενίσχυση τους, ώστε να δύναται να παράξουν μηχανισμούς για περισσότερα χημικά είδη. Επίσης εφαρμογή των αλγορίθμων για την ανάπτυξη μοντέλων για βαρύτερα καύσιμα που θα μπορούσαν να σχετίζονται με εφαρμογές κινητήρων, όπως επτάνιο (C_7H_{16}) ή βαρύτερα είδη όπως δεκάνιο ($C_{10}H_{22}$), το οποίο παρουσιάζει ενδιαφέρον για εφαρμογή σε ναυτικούς κινητήρες. Μια προκαταρκτική έρευνα προς αυτή την κατεύθυνση έγινε στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας για το n-δωδεκάνιο ($C_{12}H_{26}$) δείχνοντας πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα.
- Αναθεώρηση του τμήματος $> C_6$ του μηχανισμού και των αντίστοιχων διαδρομών αποσύνθεσης του βενζολίου (C_6H_6).

