



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΝΑΥΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ**

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Σύζευξη κώδικα Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής  
με κώδικα Χημικής Κινητικής και εφαρμογές  
σε Δίχρονους Ναυτικούς Κινητήρες Diesel**

**Παντελεήμων Γαλετάκης**

**Εξεταστική Επιτροπή:**

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

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

**Μ. Φούντη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.**

**Αθήνα, Μάιος 2019**

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες .....	4
Σύνοψη.....	5
Προεπισκόπηση Κεφαλαίων.....	6
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> : Εισαγωγή.....	7
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> : Βασικές έννοιες χημικής κινητικής – Πειραματικές διατάξεις .....	8
2.1 Χημική κινητική .....	8
2.2 Μηχανισμοί χημικής κινητικής μειωμένης τάξης .....	10
2.3 Μηχανισμοί χημικής κινητικής επτανίου .....	12
2.4 Περιγραφή πειραματικών διατάξεων πρότυπων προβλημάτων.....	12
2.4.1 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης (Jet Stirred Reactor - JSR) .....	13
2.4.2 Αγωγός κρουστικού κύματος (Shock tube) .....	14
2.4.3 Κυλινδρικός σωλήνας (Cylindrical explosion vessel) .....	14
2.5 Δομή στρωτής φλόγας προανάμιξης, ανάλυση Mallard-Le Chatellier .....	15
2.6 Επίδραση παραμέτρων στην ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης .....	17
2.6.1 Επίδραση της θερμοκρασίας του άκαυστου μίγματος .....	17
2.6.2 Επίδραση της πίεσης και της στοιχειομετρίας .....	18
2.7 Αναλυτική παρουσίαση πειραματικών δεδομένων καύσης επτανίου .....	18
2.7.1 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης: προφίλ συγκέντρωσης .....	18
2.7.2 Χρόνος καθυστέρησης έναυσης.....	19
2.7.3 Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης.....	19
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> : Κώδικας χημικής κινητικής CHEMKIN.....	21
3.1 Αρχεία εισόδου chem.inp, therm.dat, tran.dat .....	22
3.1.1 Αρχείο εισόδου chem.inp.....	22
3.1.2 Αρχείο εισόδου therm.dat.....	23
3.1.3 Αρχείο εισόδου tran.dat.....	24
3.2 Προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας .....	25
3.2.1 Απαιτούμενα δεδομένα εισόδου – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη .....	25
3.2.2 Εξισώσεις διατήρησης .....	26
3.3 Υπολογισμός του χρόνου καθυστέρησης έναυσης.....	27

3.3.1 Απαιτούμενα δεδομένα εισόδου – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη .....	27
3.3.2 Εξισώσεις διατήρησης .....	27
3.4 Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης.....	28
3.4.1 Απαιτούμενα δεδομένα εισόδου – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη .....	28
3.4.2 Εξισώσεις διατήρησης .....	30
Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> : Αποτελέσματα προσομοιώσεων μηχανισμών χημικής κινητικής.....	32
4.1 Προφίλ συγκεντρώσεων .....	32
4.1.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων .....	35
4.2 Χρόνος καθυστέρησης έναυσης.....	36
4.2.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων .....	38
4.3 Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης.....	39
4.3.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων .....	41
4.4 Χρησιμότητα των πρότυπων προβλημάτων στη μελέτη Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής .....	41
Κεφάλαιο 5 <sup>ο</sup> : Κώδικας Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής KIVA-3vr2 .....	43
5.1 Επισκόπηση του κώδικα Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής KIVA-3vr2.....	43
5.2 Όροι πηγής $\dot{Q}^c$ και $\dot{\rho}_m^c$ λόγω χημικών αντιδράσεων.....	45
5.3 Μοντέλο καύσης χημείας ενός βήματος του κώδικα KIVA-3vr2 .....	46
5.3.1 Βιβλιοθήκη καυσίμων και αρχείο εισόδου του κώδικα KIVA-3vr2.....	46
5.4 Ρυθμός Έκλυσης Θερμότητας.....	48
Κεφάλαιο 6 <sup>ο</sup> : Φυσικές διεργασίες και μοντέλα διάσπασης του spray καυσίμου.....	48
6.1 Περιοχές εξέλιξης της ροής του spray, μηχανισμοί διάσπασης.....	48
6.2 Μοντέλο διάσπασης spray καυσίμου του κώδικα KIVA-3vr2.....	49
6.3 Μοντέλο διάσπασης spray καυσίμου CAB.....	50
6.4 Αποτελέσματα του κώδικα KIVA-3vr2 με μοντέλο διάσπασης spray CAB και χημεία ενός βήματος .....	52
6.5 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων .....	56
Κεφάλαιο 7 <sup>ο</sup> : Συζευγμένος Κώδικας Χημικής Κινητικής και Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής KIVA-CHEMKIN.....	57
7.1 Υπολογισμός των όρων πηγής $\dot{Q}^c$ και $\dot{\rho}_m^c$ .....	57
7.2 Αρχείο εισόδου itare5-τροποιώσεις στον κώδικα KIVA-CHEMKIN .....	58
7.2.1 Εργαλείο ανάλυσης μηχανισμών (Mechanism Analyser) του κώδικα CHEMKIN .....	58
7.3 Αποτελέσματα .....	59

7.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων .....	62
7.5 Συζευγμένος κώδικας KIVA-CHEMKIN με επιπλέον τροποποίηση του μοντέλου καύσης .....	63
7.6 Αποτελέσματα .....	63
7.7 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων .....	86
Κεφάλαιο 8 <sup>ο</sup> : Συμπεράσματα – Προτάσεις .....	88
Πηγές.....	90

## Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας τις σπουδές μου στη Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π., θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Λ. Καϊκτσή, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά και την απλόχερη στήριξή του στην επίτευξη των ακαδημαϊκών μου στόχων. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Δ. Καζαγκά, για την άριστη συνεργασία και την ανεκτίμητη βοήθειά του σε όλη την διάρκεια αυτής της προσπάθειας. Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Ξ. Βούβακο, για την πολύτιμη υποστήριξη σε ποικίλα υπολογιστικά και τεχνικά θέματα. Θερμές ευχαριστίες επίσης προς τον Δρ. Κ. Αϊβαλή, για την καθοριστική συμβολή του σε θέματα προγραμματισμού και εκτέλεσης προσομοιώσεων που ανέκυψαν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Χ. Ε. Φρουζάκη του Ομοσπονδιακού Πολυτεχνείου της Ζυρίχης, για την ουσιαστική υποστήριξή του. Θέλω να απευθύνω θερμές ευχαριστίες προς τα άλλα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Γ. Τριανταφύλλου και την Καθηγήτρια κα Μ. Φούντη. Τέλος ευχαριστώ του γονείς μου, για την πολύπλευρη στήριξή τους και τις προσπάθειες που κατέβαλαν για να με μεγαλώσουν σωστά, και να είναι πάντα δίπλα μου.

## Σύνοψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο τη σύζευξη του κώδικα χημικής κινητικής CHEMKIN-II με τον κώδικα Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής KIVA-3vr2, με σκοπό τη διεξαγωγή προσομοιώσεων της ροής και της καύσης σε κύλινδρο μεγάλου δίχρονου βραδύστροφου ναυτικού κινητήρα Diesel με χρήση λεπτομερούς χημείας.

Αρχικά, αξιολογούνται δύο χημικοί μηχανισμοί μειωμένης τάξης για την καύση επτανίου, με χρήση του κώδικα CHEMKIN, σε σχέση με πειραματικά δεδομένα και άλλους τέσσερις, λεπτομερέστερους, μηχανισμούς, σε τρία πρότυπα προβλήματα, συγκεκριμένα: (α) καύση σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (JSR) – τιμές συγκεντρώσεων των βασικών προϊόντων της καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, (β) έναυση ομογενούς μίγματος σε σωλήνα κρούσης (shock tube) – χρόνος καθυστέρησης έναυσης, και (γ) στρωτή φλόγα προανάμιξης – ταχύτητα διάδοσης της φλόγας. Η σύγκριση έγινε για τιμές της πίεσης έως 45 atm. Οι παρατηρηθείσες αποκλίσεις των αποτελεσμάτων με χρήση των δύο μηχανισμών μειωμένης τάξης σε σχέση με τους πλήρεις μηχανισμούς και τα πειραματικά δεδομένα ήταν σημαντικές. Εντούτοις, οι δύο συγκεκριμένοι μηχανισμοί ήταν αυτοί που χρησιμοποιήθηκαν στις παρούσες, πρώτες, προσομοιώσεις με το συζευγμένο υπολογιστικό εργαλείο που αναπτύχθηκε (KIVA-CHEMKIN), ώστε να διατηρηθεί το υπολογιστικό κόστος σε αποδεκτά επίπεδα.

Στο πλαίσιο των προσομοιώσεων Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής, έγινε χρήση του μοντέλου διάσπασης spray καυσίμου CAB. Στην παρούσα εργασία, έγινε αρχικά προσομοίωση της ροής και καύσης σε δίχρονο ναυτικό κινητήρα Diesel στην περιοχή του πλήρους φορτίου με χρήση χημείας ενός βήματος, και διαπιστώθηκαν αποκλίσεις σε σχέση με πειραματικά δεδομένα. Ακολούθως, έγινε χρήση του αναπτυχθέντος συζευγμένου κώδικα (περιγραφή της χημείας με χρήση μηχανισμού μειωμένης τάξης), και διαπιστώθηκε βελτίωση των αποτελεσμάτων (χρονική μεταβολή του ρυθμού έκλυσης θερμότητας και της πίεσης), σε σύγκριση με αυτά της χημείας ενός βήματος. Για την περαιτέρω βελτίωση των αποτελεσμάτων αναφορικά με τον ρυθμό κατανάλωσης του καυσίμου, η χημεία της καύσης τροποποιήθηκε κατάλληλα, με την προσθήκη μίας μονοβηματικής αντίδρασης. Εν προκειμένω, προέκυψε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα αναφορικά με τη χρονική μεταβολή του ρυθμού έκλυσης θερμότητας και της πίεσης. Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με χρήση οπτικοποίησης των πεδίων της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης αντιπροσωπευτικών χημικών ενώσεων.

## Προεπισκόπηση Κεφαλαίων

Στο **Κεφάλαιο 1**, γίνεται αρχικά μια σύντομη αναφορά στη χρήση Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής (Computational Fluid Dynamics - CFD) για την προσομοίωση της λειτουργίας των μηχανών εσωτερικής καύσης. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στις προσπάθειες για χρήση λεπτομερέστερης χημείας στο πλαίσιο των υπολογισμών CFD. Στο **Κεφάλαιο 2**, παρουσιάζονται συνοπτικά βασικές έννοιες της χημικής κινητικής, και παρατίθενται οι χημικοί μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία, καθώς και οι πειραματικές διατάξεις πρότυπων προβλημάτων που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση μηχανισμών χημικής κινητικής. Στο **Κεφάλαιο 3**, γίνεται αναφορά στο υπολογιστικό πρόγραμμα χημικής κινητικής CHEMKIN, και παρουσιάζονται οι εξισώσεις διατήρησης που επιλύονται σε προσομοιώσεις μηδενικής (0-D) και μίας διάστασης (1-D) σε εφαρμογές της καύσης. Στο **Κεφάλαιο 4**, παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα της αξιολόγησης των μηχανισμών χημικής κινητικής, σε πρότυπα προβλήματα, για καύση επτανίου. Στο **Κεφάλαιο 5**, παρουσιάζονται οι διαφορικές εξισώσεις διατήρησης που επιλύονται αριθμητικά στον κώδικα CFD KIVA-3vr2, εστιάζοντας στην ανάλυση των όρων πηγής λόγω των χημικών αντιδράσεων που εμπεριέχονται στις εξισώσεις διατήρησης της μάζας και της ενέργειας. Επίσης, παρουσιάζεται το μοντέλο καύσης με χρήση χημείας ενός βήματος (global reaction model). Στο **Κεφάλαιο 6**, περιγράφεται το μοντέλο διάσπασης spray καυσίμου TAB και οι βελτιώσεις του στο πλαίσιο του μοντέλου CAB, το οποίο και χρησιμοποιήθηκε. Επίσης, παρουσιάζονται και σχολιάζονται αποτελέσματα προσομοίωσης της ροής και καύσης σε δίχρονο ναυτικό κινητήρα Diesel στην περιοχή του πλήρους φορτίου με χρήση χημείας ενός βήματος. Στο **Κεφάλαιο 7**, γίνεται αναφορά στον συζευγμένο κώδικα KIVA-CHEMKIN, και παρουσιάζονται υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση μηχανισμού μειωμένης τάξης. Επίσης, παρουσιάζονται αποτελέσματα με χρήση τροποποιημένης χημείας, στο πλαίσιο της προσθήκης μίας μονοβηματικής αντίδρασης. Τέλος, στο **Κεφάλαιο 8**, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν, και γίνονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα, σε συνέχεια της παρούσας.

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Εισαγωγή

Η μελέτη ροής και καύσης ναυτικών κινητήρων πραγματοποιείται τις τελευταίες δεκαετίες με χρήση εργαλείων Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής (CFD). Η ακριβής αναπαράσταση της αεροθερμοχημείας των ναυτικών κινητήρων είναι ένα σύνθετο φαινόμενο, το οποίο αποτελείται από πολύπλοκες φυσικές διεργασίες των οποίων η ακριβής αναπαράσταση απαιτεί τη μοντελοποίηση των: (α) τύρβης της αέριας φάσης (β) πρωτογενής και δευτερογενής διάσπαση του spray καυσίμου (γ) καύση (δ) αλληλεπίδραση τύρβης και χημείας. Τις προηγούμενες δύο δεκαετίες, η παγκόσμια έρευνα είχε εστιάσει στην ακριβέστερη μοντελοποίηση της τύρβης και της διαδικασίας διάσπασης του spray καυσίμου, σχετικά με μηχανές εσωτερικής καύσης συμπεριλαμβανομένων και των ναυτικών κινητήρων.

Ωστόσο, όσον αφορά στο φαινόμενο της καύσης, η συνήθης πρακτική σχετικά με τη μοντελοποίησή του ήταν η χρήση απλοποιημένης χημείας μέσω της εφαρμογής μίας στοιχειώδους (global) μονοβηματικής αντίδρασης του καυσίμου με το οξυγόνο. Η περιορισμένη αυτή αναπαράσταση των χημικών διεργασιών της καύσης, οδηγεί αναπόφευκτα στην αδυναμία ακριβούς προσέγγισης της πειραματικής καμπύλης του ρυθμού έκλυσης θερμότητας, καθώς και στην αδυναμία αποτύπωσης της χρονικής εξέλιξης σημαντικών προϊόντων της καύσης που συμβάλλουν εν τέλει στο σχηματισμό παραγόμενων ρύπων όπως το  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  και άλλων σημαντικών προϊόντων όπως το εξαμιζόμενο  $\text{H}_2\text{O}$  (water vapor). Για παράδειγμα η απλοποιημένη αναπαράσταση των χημικών διεργασιών αμελεί το σχηματισμό σημαντικών ελευθέρων ριζών όπως η ρίζα φορμυλίου ( $\text{HCO}$ ) που επιδρά στο σχηματισμό του μονοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}$ ).

Επομένως, για την αναλυτική περιγραφή των σημαντικών χημικών διεργασιών απαιτείται η χρήση λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής στους κώδικες CFD. Παρόλα αυτά, η χρήση λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής σε κώδικες CFD είναι απαγορευτική από άποψη υπολογιστικού κόστους. Για αυτό το λόγο, την τελευταία δεκαετία έχουν αναπτυχθεί μηχανισμοί χημικής κινητικής μειωμένης τάξης, δηλαδή μηχανισμοί με περιορισμένο αριθμό χημικών ενώσεων και αντιδράσεων, οι οποίοι αποτυπώνουν ικανοποιητικά τις χημικές διεργασίες και δύναται να χρησιμοποιηθούν από τους κώδικες CFD.

Συνοψίζοντας, η παρούσα μελέτη αποσκοπεί στην δημιουργία ενός συζευγμένου κώδικα Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής και Χημικής Κινητικής που θα επιτρέπει τη χρήση χημικών μηχανισμών μειωμένης τάξης με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της αναλυτικής χημείας στην προσομοίωση των φαινομένων καύσης σε ναυτικούς κινητήρες.



## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Βασικές έννοιες χημικής κινητικής – Πειραματικές διατάξεις

### 2.1 Χημική κινητική

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

Αναλυτικότερα, η ταχύτητα μιας αντίδρασης εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

- 1) Τη φύση των αντιδρώντων
- 2) Τη συγκέντρωση των αντιδρώντων: μεγαλύτερη συγκέντρωση αντιδρώντων επιφέρει αύξηση των συγκρούσεων των αντιδρώντων, με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης
- 3) Την πίεση: αύξηση της πίεσης για αντιδρώντα σε αέρια μορφή, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης και τελικά αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης
- 4) Τη θερμοκρασία των αντιδρώντων: η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης

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

Ο νόμος δράσης των μαζών [1], όπου επιβεβαιώνεται και πειραματικά, αναφέρει ότι η στιγμιαία ταχύτητα μια αντίδρασης ( $R.R$ ) είναι ανάλογη με το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων υψωμένων στους στοιχειομετρικούς συντελεστές τους.

Για παράδειγμα για την παρακάτω στοιχειώδη αντίδραση:



Η ταχύτητα της ανωτέρω αντίδρασης εκφράζεται μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$R.R = k(T)[C]^c [D]^d \quad (2)$$

Όπου  $k(T)$  η ειδική σταθερά της αντίδρασης,  $[C]$  και  $[D]$  οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και  $c$ ,  $d$  οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των αντιδρώντων. Η τιμή της ειδικής σταθεράς της αντίδρασης, ή αλλιώς σταθεράς του Arrhenius, εξαρτάται από τη φύση των αντιδρώντων και από τη θερμοκρασία. Η μονάδα μέτρησης της ειδικής σταθεράς  $k(T)$  αλλάζει σύμφωνα με την τάξη της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, όταν η τάξη της αντίδρασης είναι πρώτου βαθμού, οι μονάδες μέτρησής της ειδικής σταθεράς είναι  $\text{sec}^{-1}$  ενώ

για δευτέρου βαθμού είναι  $\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}$ . Η τάξη της αντίδρασης ως προς ένα συστατικό ισούται με το στοιχειομετρικό συντελεστή του συγκεκριμένου συστατικού στην πλευρά των αντιδρώντων, ενώ ως συνολική τάξη μιας αντίδρασης ορίζεται το άθροισμα των στοιχειομετρικών συντελεστών των αντιδρώντων. Δηλαδή για το συγκεκριμένο παράδειγμα η τάξη της αντίδρασης ως προς το αντιδρών  $C$  είναι  $c$ , ενώ η συνολική τάξη της αντίδρασης είναι  $c+d$ .

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

$$k(T) = A'(T)e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

Όπου  $A'(T)=A \cdot T^b$  είναι το γινόμενο του προεκθετικού παράγοντα με την απόλυτη θερμοκρασία υψωμένη στον εκθέτη  $b$ ,  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης σε  $\text{J/mol}$ ,  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων ίση με  $8.3144621 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ . Οι μονάδες του προεκθετικού παράγοντα  $A$  είναι ίδιες με τις μονάδες της ειδικής σταθεράς  $k$ , και εξαρτώνται από την τάξη της αντίδρασης. Για την ευκολότερη κατανόηση της παραπάνω μαθηματικής σχέσης, θεωρούμε ότι ο παράγοντας  $A$  εκφράζει την συχνότητα των μοριακών συγκρούσεων και ο παράγοντας (Boltzmann)  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$  εκφράζει το ποσοστό των συγκρούσεων των μορίων που διαθέτουν ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  και συνεπώς οδηγούν σε αντίδραση. Τέλος για να πραγματοποιηθεί μία αντίδραση, πρέπει τα άτομα των αντιδρώντων να συγκρουστούν με κατάλληλο προσανατολισμό, ώστε να πραγματοποιηθεί η διάσπαση των αρχικών χημικών ενώσεων που έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων χημικών ενώσεων και την κατ' επέκταση εξέλιξη της χημικής διεργασίας. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι το γεγονός ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία, ενώ αντίθετα ο όρος  $A'$  εκφράζει την εξάρτηση του προεκθετικού παράγοντα από τη θερμοκρασία, δηλαδή με αλλαγή της θερμοκρασίας αλλάζει και ο αριθμός των συνολικών συγκρούσεων που πραγματοποιούνται. Οι τρεις ανεξάρτητοι συντελεστές  $A$ ,  $b$  και  $E_a$  της παραπάνω σχέσης εξαρτώνται μόνο από τη φύση της αντίδρασης και δεν μεταβάλλονται συναρτήσει της συγκέντρωσης ή της θερμοκρασίας. Τέλος, οι τιμές των παραπάνω συντελεστών μπορούν να προσδιοριστούν είτε πραγματοποιώντας πειραματικές μετρήσεις, είτε χρησιμοποιώντας κατάλληλες σχέσεις που υπάρχουν στη βιβλιογραφία.

Πρέπει επιπλέον να τονιστεί ότι, σε κάθε μηχανισμό χημικής κινητικής, κάθε στοιχειώδης αντίδραση συνοδεύεται από τις τρεις χαρακτηριστικές για την εν λόγω αντίδραση παραμέτρους, ήτοι την τιμή του προ-εκθετικού παράγοντα  $A$ , την τιμή του εκθέτη της θερμοκρασίας  $b$  και την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης  $E_a$ . Μέσω αυτών των τριών τιμών, και με χρήση της σχέσης (3), υπολογίζεται η τιμή της ειδικής σταθεράς  $k$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, προκειμένου να προσδιοριστεί η ταχύτητα της κάθε στοιχειώδους αντίδρασης.

Η γενικευμένη μορφή ενός μηχανισμού χημικής κινητικής είναι η εξής [2]:

$$\sum_{j=1}^N v'_{ji} M_j \xleftrightarrow[k_{bi}]{k_{fi}} \sum_{j=1}^N v''_{ji} M_j \quad \text{για } i = 1, 2, \dots, L \quad (4)$$

όπου  $L$  είναι ο συνολικός αριθμός των χημικών αντιδράσεων,  $N$  είναι ο συνολικός αριθμός των χημικών ενώσεων,  $v''_{ji}$  είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού  $M_j$  στην πλευρά των προϊόντων για

την αντίδραση  $i$ ,  $\nu'_{ji}$  είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού  $M_j$  στην πλευρά των αντιδρώντων για την αντίδραση  $i$ ,  $k_{fi}$  είναι η ειδική σταθερά του Arrhenius για την ευθεία αντίδραση  $i$  και  $k_{bi}$  είναι η ειδική σταθερά του Arrhenius για την αντίστροφη αντίδραση  $i$ .

Η σχέση που δίνει το ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης ενός συστατικού  $x$  είναι η ακόλουθη:

$$\frac{d(M_x)}{dt} = [\nu_{xi}'' - \nu_{xi}'] \{k_{fi} \prod_{j=1}^N (M_j)^{\nu'_{ji}} - k_{bi} \prod_{j=1}^N (M_j)^{\nu''_{ji}}\} \quad (5)$$

Όπου  $\prod_{j=1}^N (M_j)^{\nu'_{ji}}$  αποτελεί το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων της αντίδρασης  $i$ , υψωμένο στις δυνάμεις των στοιχειομετρικών τους συντελεστών και  $\prod_{j=1}^N (M_j)^{\nu''_{ji}}$  αποτελεί το γινόμενο των συγκεντρώσεων των προϊόντων της αντίδρασης  $i$ , υψωμένο στις δυνάμεις των στοιχειομετρικών τους συντελεστών.

## 2.2 Μηχανισμοί χημικής κινητικής μειωμένης τάξης

Στις προσομοιώσεις Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής αντιδρώσων ροών για μηχανές εσωτερικής καύσης, η χρήση ενός λεπτομερή μηχανισμού χημικής κινητικής είναι αναγκαία για την ακριβή πρόβλεψη της έναυσης και των πολύπλοκων φαινομένων καύσης. Ωστόσο, οι λεπτομερείς μηχανισμοί χημικής κινητικής αποτελούνται από εκατοντάδες/χιλιάδες χημικές ενώσεις και χημικές αντιδράσεις. Για το λόγο αυτό, η χρήση τους σε κώδικες Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής καθίσταται απαγορευτική από άποψη υπολογιστικού κόστους. Επομένως, τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί χημικοί μηχανισμοί μειωμένης τάξης, οι οποίοι μπορούν να αποτυπώσουν με αρκετά καλή ακρίβεια τα φαινόμενα έναυσης και καύσης και λόγω του πολύ μικρότερου αριθμού χημικών ενώσεων και αντιδράσεων που διαθέτουν, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κώδικες Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής για την προσομοίωση αντιδρώσων ροών [3].

Ένα από τα πιο διαδεδομένα καύσιμα που χρησιμοποιούνται σε δίχρονους και τετράχρονους ναυτικούς κινητήρες είναι το ναυτιλιακό diesel (Marine Diesel Oil). Μια λεπτομερής περιγραφή της σύνθεσης του ναυτιλιακού καυσίμου diesel είναι δύσκολα εφικτή, καθώς περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα υδρογονανθράκων με ανομοιόμορφες θερμοφυσικές ιδιότητες [4]. Για την μοντελοποίηση του ναυτιλιακού καυσίμου diesel σε εφαρμογές CFD μια συνήθης πρακτική που ακολουθείται είναι η προσέγγιση των θερμοφυσικών ιδιοτήτων του με αυτές ενός αντιπροσωπευτικού βαρέως υδρογονάνθρακα (για παράδειγμα δωδεκανίου ( $C_{12}H_{26}$ ), δεκατετρανίου ( $C_{14}H_{30}$ ) ή επτανίου ( $C_7H_{16}$ )). Η προσέγγιση αυτή αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως παραδοχή μονοσυστατικού υγρού [5]. Στην παρούσα διπλωματική εργασία οι προσομοιώσεις Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής που πραγματοποιήθηκαν περιλάμβαναν τους ακόλουθους δύο μηχανισμούς μειωμένης τάξης επτανίου ( $C_7H_{16}$ ):

- Μηχανισμός μειωμένης τάξης επτανίου-ισοοκτανίου, συμπεριλαμβανομένης και της χημείας για την παραγωγή των οξειδίων του αζώτου ( $NO_x$ ), αποτελούμενος από 45 χημικές ενώσεις και 142 χημικές αντιδράσεις [6].

- Μηχανισμός μειωμένης τάξης επτανίου, χωρίς τις αντιδράσεις που αφορούν στην παραγωγή των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ), αποτελούμενος από 29 χημικές ενώσεις και 52 χημικές αντιδράσεις [7].

Για την αξιολόγηση των εν λόγω μηχανισμών πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις μηδενικής (0-D) και μιας διάστασης (1-D) για τρία πρότυπα προβλήματα, τα οποία είναι: (α) προφίλ συγκεντρώσεων των βασικών προϊόντων της καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (Jet Stirred Reactor-JSR), (β) χρόνοι καθυστέρησης έναυσης και (γ) ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης. Τα αποτελέσματα των δύο μηχανισμών μειωμένης τάξης συγκρίθηκαν με πειραματικά δεδομένα που αφορούν σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, όπως επίσης και με τα αποτελέσματα διάφορων λεπτομερών και μειωμένης τάξης μηχανισμών επτανίου. Σημειώνεται ότι το εύρος των συνθηκών πίεσης δεν ανταποκρίνεται πλήρως σε αυτές που επικρατούν σε μεγάλους ναυτικούς κινητήρες, καθώς τέτοιου είδους δεδομένα δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Ωστόσο, χρησιμοποιήθηκαν υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα που αντιστοιχούν σε πιέσεις τάξης μεγέθους μέχρι 45 atm.

## 2.3 Μηχανισμοί χημικής κινητικής επτανίου

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται αναλυτικά όλοι οι μηχανισμοί χημικής κινητικής επτανίου που χρησιμοποιήθηκαν στην διαδικασία αξιολόγησης. Συγκεκριμένα, στον **Πίνακα 1** παρουσιάζονται οι βιβλιογραφικές πηγές από τις οποίες αντλήθηκαν οι μηχανισμοί, η σημειογραφία που ακολουθείται στην παρούσα εργασία για την ονομασία των μηχανισμών, καθώς και ο αριθμός των χημικών ενώσεων και χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν.

Βιβλιογραφική Αναφορά	Ονομασία μηχανισμού	Αριθμός χημικών ενώσεων	Αριθμός χημικών αντιδράσεων
<i>M. Mehl et al.</i> [8]	Mech.1	654	2827
J. Bugler et al. [9]	Mech.2	1268	5336
Y. Ra and R. Reitz [6]	Mech.3	45	142
M. B. Luong et al. [10]	Mech.4	171	861
H. Wang et al. [11]	Mech.5	73	296
A. Patel et al. [7]	Mech.6	29	52

Πίνακας 1: Μηχανισμοί χημικής κινητικής επτανίου

## 2.4 Περιγραφή πειραματικών διατάξεων πρότυπων προβλημάτων

Το πρώτο βήμα της διαδικασίας αξιολόγησης ενός μηχανισμού χημικής κινητικής αναφορικά με την καύση επτανίου, αποτελεί η συγκέντρωση πλήθους έμμεσων πειραματικών δεδομένων για το εν λόγω φαινόμενο καύσης. Ο όρος έμμεσες μετρήσεις αναφέρεται σε πειραματικές μετρήσεις που αφορούν σε: (α) προφίλ συγκεντρώσεων βασικών προϊόντων της καύσης συναρτήσει της θερμοκρασίας σε JSR, (β) σε τιμές του χρόνου καθυστέρησης έναυσης (ignition delay times) και (γ) σε τιμές της ταχύτητας στρωτής φλόγας προανάμιξης (laminar flame speeds). Τα έμμεσα πειραματικά δεδομένα αναφορικά με την καύση επτανίου, συλλέχθηκαν από ορισμένα άρθρα της παγκόσμιας βιβλιογραφίας, τα οποία παρουσιάζονται αναλυτικά στο **Υποκεφάλαιο 2.7**. Στα **Υποκεφάλαια 2.4.1, 2.4.2 και 2.4.3** ακολουθεί σύντομη περιγραφή των πειραματικών διατάξεων μέσω των οποίων προκύπτουν τα προαναφερθέντα πειραματικά δεδομένα.

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

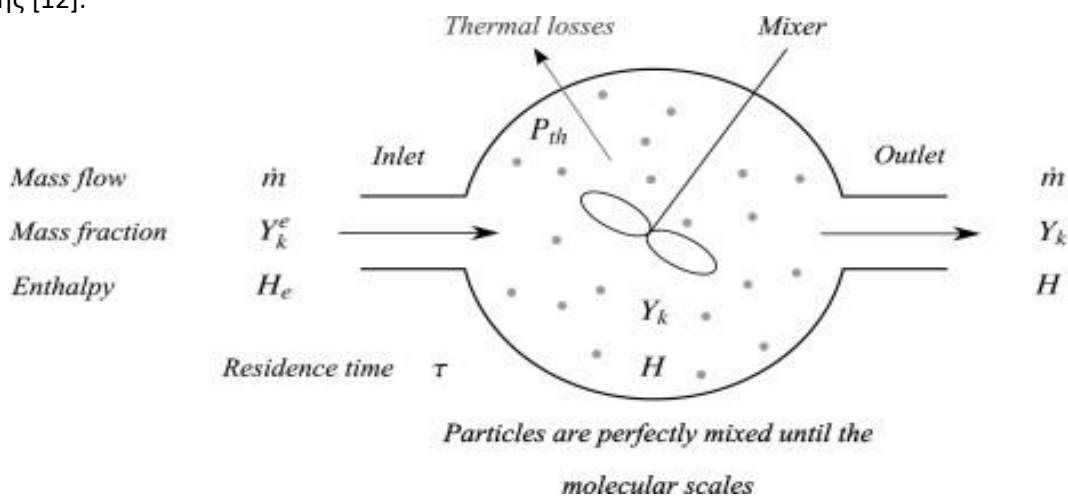
Ο αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης (JSR) αποτελεί μια ιδεατή συσκευή σταθερού όγκου στην οποία δύναται να επιτευχθεί «ακαριαία» πλήρης ανάμιξη των αντιδρώντων χημικών ενώσεων, με αποτέλεσμα η θερμοχημική συμπεριφορά του συστήματος να εξαρτάται αποκλειστικά και μόνο από τον ρυθμό εξέλιξης των χημικών αντιδράσεων (χημική κινητική). Συνεπώς, η διεργασία ανάμιξης των αντιδρώντων συστατικών ολοκληρώνεται πολύ γρηγορότερα συγκριτικά με τη χρονική εξέλιξη των χημικών φαινομένων (μικρός αριθμός Damköhler). Ο αριθμός Damköhler ορίζεται ως εξής:

$$Da = \frac{\tau_{flow}}{\tau_{chem}}$$

Όπου  $\tau_{flow}$  είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος της ροής και  $\tau_{chem}$  είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος χημείας.

Επομένως τα μεγέθη της θερμοκρασίας, της πίεσης και της συγκέντρωσης των διαφόρων συστατικών θεωρούνται σταθερά σε ολόκληρο τον όγκο του αντιδραστήρα. Επισημαίνεται σε αυτό το σημείο ότι η θερμοκρασία, η πίεση και οι συγκεντρώσεις των συστατικών στην έξοδο του αντιδραστήρα δεν διαφέρουν με τις αντίστοιχες τιμές εντός του αντιδραστήρα.

Στην **Εικόνα 1** παρουσιάζεται η απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης [12].

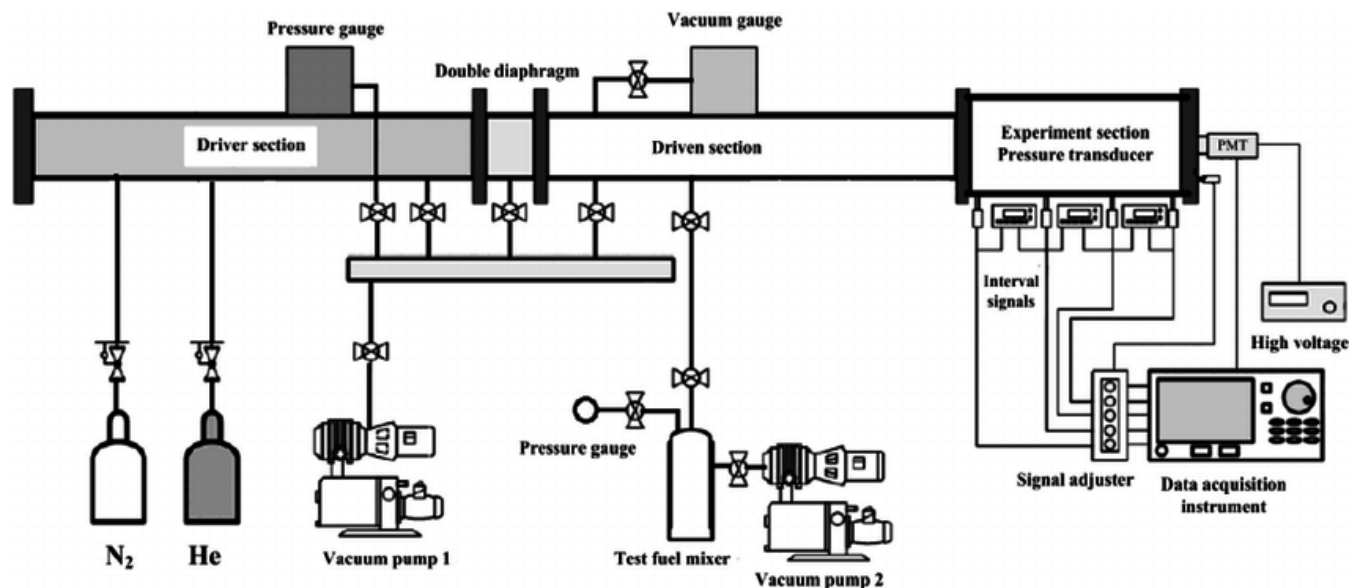


Εικόνα 1: Απεικόνιση αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης [12]

Όπου  $\dot{m}$  είναι η παροχή μάζας (ταυτίζεται με την εκροή),  $Y_k^e$  τα κλάσματα μάζας των χημικών ενώσεων των αντιδρώντων,  $H_e$  η συνολική ενθαλπία των αντιδρώντων,  $Y_k$  τα κλάσματα μάζας των χημικών ενώσεων των προϊόντων και  $H$  η συνολική ενθαλπία των προϊόντων.

## 2.4.2 Αγωγός κρουστικού κύματος (Shock tube)

Η πειραματική διάταξη αγωγού κρουστικού κύματος (shock tube) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης (ignition delay time). Αρχικά, κάποιο αδρανές αέριο εισάγεται στην θέση του οδηγού (driver section) σε υψηλή πίεση. Το καύσιμο εισάγεται στη θέση του οδηγητή (driven section) στην επιθυμητή στοιχειομετρία με ατμοσφαιρικό αέρα. Η διαδικασία της μέτρησης του χρόνου καθυστέρησης έναυσης ξεκινάει όταν το καύσιμο αναμιχθεί πλήρως με το οξειδωτικό μέσο. Η θέση του οδηγού και η θέση του οδηγητή χωρίζονται με ένα αλουμινένιο διάφραγμα. Όταν το διάφραγμα αυτό σπάσει, ένα κρουστικό κύμα διαδίδεται στο μίγμα καυσίμου-αέρα με αποτέλεσμα την ακαριαία αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας. Ως χρόνος καθυστέρησης έναυσης υπολογίζεται ο χρόνος από την διάδοση του κρουστικού κύματος μέχρι τον μέγιστο ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας ή μέχρι την μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης κάποιας ελεύθερης ρίζας (π.χ. OH) που καταδεικνύει ότι έχει πραγματοποιηθεί η έναυση. Στην **Εικόνα 2** φαίνεται μία τέτοια διάταξη. [13]

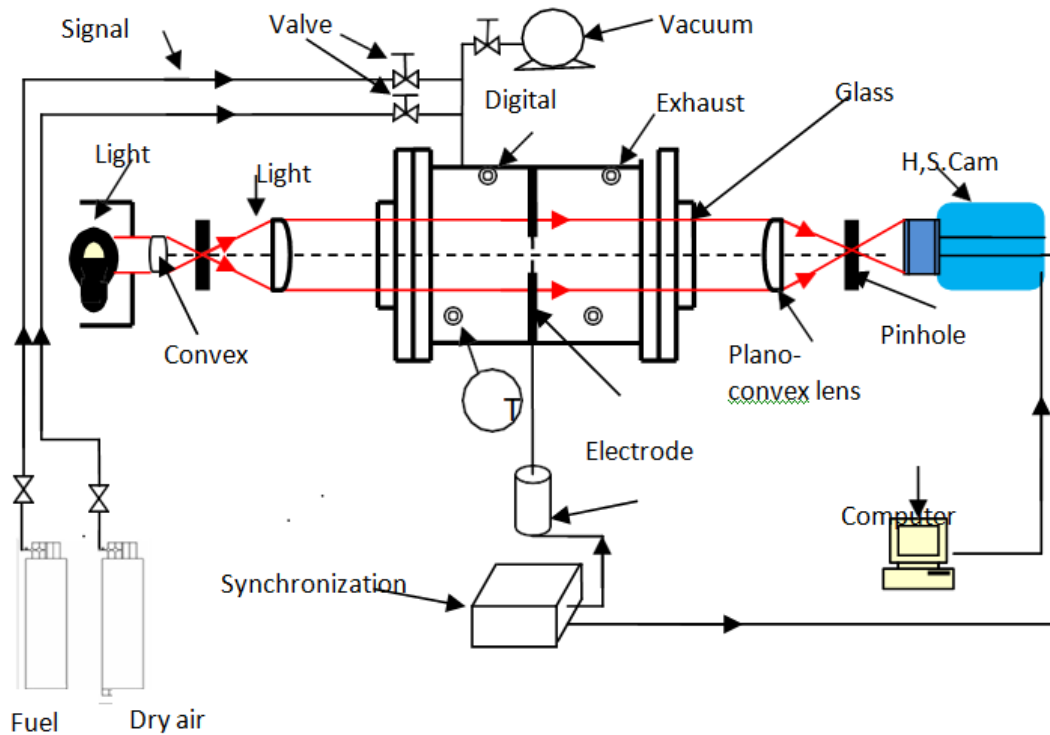


Εικόνα 2: Απεικόνιση της διάταξης αγωγού κρουστικού κύματος [13]

## 2.4.3 Κυλινδρικός σωλήνας (Cylindrical explosion vessel)

Η χρήση της πειραματικής διάταξης του κυλινδρικού σωλήνα χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ταχύτητας στρωτής φλόγας προανάμιξης. Αρχικά, ο αέρας και το καύσιμο εισάγονται στο σωλήνα με την κατάλληλη στοιχειομετρία. Στη συνέχεια, το καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο παραμένουν στον κυλινδρικό σωλήνα για κάποιο χρονικό διάστημα ούτως ώστε να επιτευχθεί η πλήρης ανάμιξή τους. Ακολούθως, γίνεται η έναυση και το μέτωπο της φλόγας διαδίδεται προς το ανοιχτό άκρο του σωλήνα. Η μέτρηση της ταχύτητας γίνεται με μεθόδους οπτικής απεικόνισης. Το συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιείται αρκετές φορές για κάθε διαφορετική συνθήκη που μελετάται και ως τελική τιμή

λαμβάνεται ο μέσος όρος των μετρήσεων. Σημαντική προϋπόθεση για τη διάδοση της φλόγας είναι ότι ο σωλήνας θα πρέπει να διαθέτει διάμετρο μεγαλύτερη από τη διάμετρο ψύξης (quenching distance). Στην **Εικόνα 3** φαίνεται η αντίστοιχη πειραματική διάταξη.



Εικόνα 3: Πειραματική διάταξη κυλινδρικού σωλήνα [14]

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

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

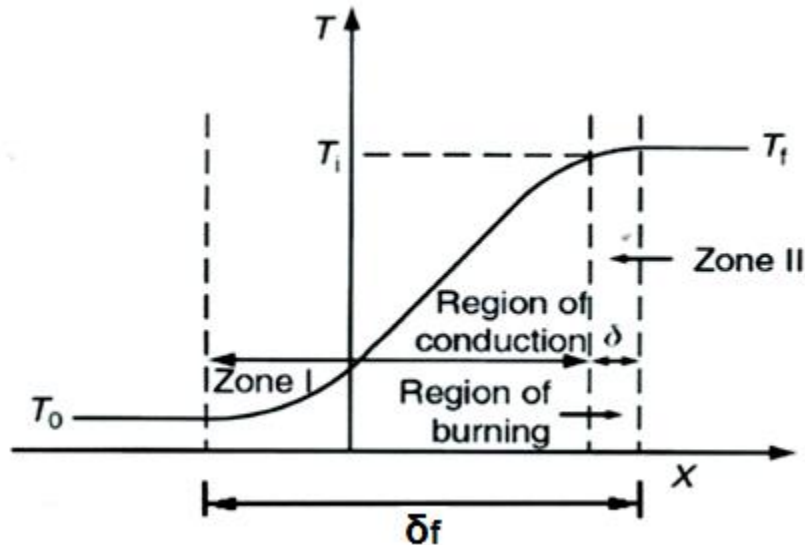
Ως οξειδωτικό μέσο στην καύση χρησιμοποιείται κυρίως ο ατμοσφαιρικός αέρας (δηλ. 21%  $O_2$ , 79%  $N_2$ ). Για να μπορεί να πραγματοποιηθεί η καύση, θα πρέπει ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα να είναι εντός συγκεκριμένων ορίων που ονομάζονται όρια αναφλεξιμότητας. Για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, τα όρια αναφλεξιμότητας ορίζονται ως οι δύο οριακές τιμές της στοιχειομετρίας εντός των οποίων μπορεί να πραγματοποιηθεί η καύση του μίγματος.

Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης ορίζεται η σχετική ταχύτητα του μετώπου της φλόγας ως προς το άκαυστο μίγμα και συμβολίζεται με  $S_L$ . Η τιμή της ταχύτητας στρωτής φλόγας δεν εξαρτάται από τη



ροή, αλλά από τις συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και τη στοιχειομετρία. Η φλόγα σταθεροποιείται αν η ταχύτητα του μίγματος ισούται με τη στρωτή ταχύτητα φλόγας.

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



Εικόνα 4: Κατανομή της θερμοκρασίας κατά μήκος της στρωτής φλόγας προανάμιξης [14]

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

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

$$\dot{m}c_p(T_i - T_0) = \lambda \left[ \frac{(T_f - T_i)}{\delta} \right] A_1 \quad (6)$$

Όπου  $\dot{m}$  η παροχή μάζας του άκαυστου μίγματος σε kg/s,  $c_p$  η ειδική θερμοχωρητικότητα του μίγματος υπό σταθερή πίεση σε J/Kg·K,  $T_0$  η αρχική θερμοκρασία του μίγματος σε Kelvin,  $\lambda$  ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας (thermal conductivity) σε W/m·K και  $A_1$  το εμβαδόν της διεπιφάνειας μεταξύ των δύο ζωνών σε  $m^2$ .

Η παροχή μάζας ισούται με:

$$\dot{m} = \rho u A_1 = \rho S_L A_1 \quad (7)$$

Όπου  $\rho$  η πυκνότητα του μίγματος σε  $\text{kg/m}^3$  και  $u=S_L$  η σχετική ταχύτητα του άκαυστου μίγματος ως προς το μέτωπο της φλόγας σε  $\text{m/s}$ . Έτσι, η σχέση (6) παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$S_L = \left[ \lambda \frac{T_i - T_f}{\rho c_p (T_i - T_0)} \right] \frac{1}{\delta} \quad (8)$$

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

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

Όπου  $\dot{\omega}$  ο ρυθμός της αντίδρασης σε  $\text{kg/m}^3 \cdot \text{s}$

Επομένως, η σχέση (8) παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$S_L = \left\{ \left[ \lambda \frac{T_i - T_f}{\rho c_p (T_i - T_0)} \right] \frac{\dot{\omega}}{\rho} \right\}^{1/2} \sim \left( \alpha \frac{\dot{\omega}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (10)$$

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

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι:

$$\delta \sim \frac{\alpha}{S_L} \quad (11)$$

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

## 2.6 Επίδραση παραμέτρων στην ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης

### 2.6.1 Επίδραση της θερμοκρασίας του άκαυστου μίγματος

Η ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας του άκαυστου μίγματος. Η τάση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι, με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η πυκνότητα, αυξάνεται η ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης και με βάση την σχέση (10) προκύπτει ότι η στρωτή ταχύτητα φλόγας αυξάνεται. Η στρωτή ταχύτητα φλόγας γίνεται μέγιστη όταν η αδιαβατική θερμοκρασία φλόγας  $T_F$  γίνεται μέγιστη, καθώς είναι ανάλογη (σχέση 10) του ρυθμού της αντίδρασης.

## 2.6.2 Επίδραση της πίεσης και της στοιχειομετρίας

Η εξάρτηση της ταχύτητας στρωτής φλόγας προανάμιξης από την πίεση προκύπτει με βάση τη σχέση (10). Για τα αέρια, ισχύει ότι  $\alpha \sim 1/p$ ,  $\dot{\omega} \sim p^n$  και  $\rho \sim p$ , οπότε προκύπτει ότι:

$$S_L \sim p^{\frac{n-2}{2}} \quad (12)$$

Όπου  $n$  η τάξη της αντίδρασης.

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

Για καύσιμα μίγματα υδρογονανθράκων, η μέγιστη αδιαβατική θερμοκρασία εμφανίζεται για στοιχειομετρικά ή ελαφρώς πλούσια μίγματα. Επομένως, για τιμές του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα κοντά στη μονάδα προκύπτουν μέγιστες τιμές για την ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης.

## 2.7 Αναλυτική παρουσίαση πειραματικών δεδομένων καύσης επτανίου

Όπως αναφέρθηκε και στο **Υποκεφάλαιο 2.4**, το πρώτο βήμα της διαδικασίας αξιολόγησης μηχανισμών χημικής κινητικής αναφορικά με την καύση επτανίου, αποτελεί η συλλογή πλήθους πειραματικών δεδομένων σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Τα εν λόγω πειραματικά δεδομένα, για κάθε ένα από τα τρία διαφορετικά είδη μετρήσεων, συλλέχθηκαν από άρθρα της διεθνούς βιβλιογραφίας τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω. Τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν είναι όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτικά όσον αφορά στη λειτουργία ναυτικών κινητήρων.

### 2.7.1 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης: προφίλ συγκέντρωσης

Τα πειραματικά δεδομένα για τις τιμές συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την καύση επτανίου σε αντιδραστήρα JSR όγκου  $35\text{cm}^3$ , συλλέχθηκαν από την εργασία των P. Dagaut et al. [15]. Στο συγκεκριμένο άρθρο δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις για τις συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων επτανίου ( $\text{nC}_7\text{H}_{16}$ ), διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και μονοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι συνθήκες των πειραματικών μετρήσεων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2**.

Πίεση (atm)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα $\Phi$	Εύρος θερμοκρασίας (K)	Χρόνος Παραμονής (sec)	Αραιωτικό	Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (Mole Fractions)
10	0.3	580 - 1000	1	Αέρας	0.001 $\text{nC}_7\text{H}_{16}$ , 0.03666 $\text{O}_2$ , 0.96234 $\text{N}_2$
10	1.0	580 - 1000	1	Αέρας	0.001 $\text{nC}_7\text{H}_{16}$ , 0.011 $\text{O}_2$ , 0.988 $\text{N}_2$

Πίνακας 2: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων [15]

## 2.7.2 Χρόνος καθυστέρησης έναυσης

Τα πειραματικά δεδομένα για τις τιμές του χρόνου καθυστέρησης έναυσης (ignition delay time) κατά την καύση επτανίου συλλέχθηκαν από τρία διαφορετικά άρθρα της διεθνούς βιβλιογραφίας. Στο πρώτο άρθρο δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις για τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση επτανίου για τις συνθήκες που φαίνονται στον **Πίνακα 3** και προέρχονται από την εργασία των K.Zhang et al. [9]

Πίεση (bar)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ	Εύρος θερμοκρασίας (K)	Αραιωτικό	Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (Mole Fractions)
20	1.0	700 - 1450	Αέρας	0.01873 nC <sub>7</sub> H <sub>16</sub> , 0.20606 O <sub>2</sub> , 0.77521 N <sub>2</sub>

Πίνακας 3: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων [9]

Στο δεύτερο άρθρο που αναφέρεται στην εργασία των M. Hartmann et al. [16], δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις για τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση επτανίου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον **Πίνακα 4**.

Πίεση (bar)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ	Εύρος θερμοκρασίας (K)	Αραιωτικό	Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (Mole Fractions)
40	0.5	670 - 1250	Αέρας	0.00946 nC <sub>7</sub> H <sub>16</sub> , 0.20801 O <sub>2</sub> , 0.78253 N <sub>2</sub>
40	1.0	670 - 1250	Αέρας	0.01873 nC <sub>7</sub> H <sub>16</sub> , 0.20606 O <sub>2</sub> , 0.77521 N <sub>2</sub>

Πίνακας 4: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων [16]

Στο τρίτο και τελευταίο άρθρο των H. P. S. Shen et al. [17] δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις για τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση επτανίου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον **Πίνακα 5**.

Πίεση (atm)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα Φ	Εύρος θερμοκρασίας (K)	Αραιωτικό	Συγκεντρώσεις Αντιδρώντων (Mole Fractions)
45	0.25	750 - 1250	Αέρας	0.00475 nC <sub>7</sub> H <sub>16</sub> , 0.209 O <sub>2</sub> , 0.78625 N <sub>2</sub>

Πίνακας 5: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων [17]

## 2.7.3 Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης

Τα πειραματικά δεδομένα για τις τιμές της ταχύτητας στρωτής φλόγας προανάμιξης κατά την καύση επτανίου συλλέχθηκαν από δύο διαφορετικά άρθρα της διεθνούς βιβλιογραφίας. Στο πρώτο άρθρο που αναφέρεται στην εργασία των P. Dirrenberger et al. [18] δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις για την ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης κατά την καύση επτανίου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον **Πίνακα 6**.

Πίεση (atm)	Θερμοκρασία εισόδου (K)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα
1	398	0.60 - 1.4

Πίνακας 6: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων [18]

Στο δεύτερο άρθρο που αναφέρεται στην εργασία των A. P. Kelley et al. [19] δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις για την ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης κατά την καύση επτανίου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 7.

Πίεση (atm)	Θερμοκρασία εισόδου (K)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα
2	353	0.7 - 1.30
5	353	0.7 - 1.10
10	353	0.6-0.80

Πίνακας 7: Συνθήκες πειραματικών δεδομένων [19]

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Κώδικας χημικής κινητικής CHEMKIN

Ο κώδικας CHEMKIN είναι ένας πολύ καλά δομημένος κώδικας [20], ο οποίος χρησιμοποιείται για πλήθος εφαρμογών χημικής κινητικής. Αρχικά, πριν από οποιαδήποτε διαδικασία προσομοίωσης, εκτελείται η διαδικασία της προ-επεξεργασίας (Pre-Processing). Κατά τη διαδικασία αυτή πραγματοποιείται η εισαγωγή του μηχανισμού μέσω του αρχείου εισόδου chem.inp, το οποίο περιέχει όλες τις στοιχειώδεις αντιδράσεις που συνθέτουν τον μηχανισμό, όπως επίσης και τους συντελεστές  $A$ ,  $b$ ,  $E_a$  για τον υπολογισμό της ειδικής σταθεράς  $k$  για κάθε μια στοιχειώδη αντίδραση. Επίσης, γίνεται η εισαγωγή των συντελεστών των πολυωνύμων NASA μέσω του αρχείου εισόδου therm.dat. Τα πολυώνυμα NASA χρησιμοποιούνται από τον κώδικα CHEMKIN για τον υπολογισμό των θερμοχημικών ιδιοτήτων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα: α) της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, β) της ενθαλπίας και γ) της εντροπίας και σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Τα πολυώνυμα NASA δίνονται ως ακολούθως (εγχειρίδιο CHEMKIN [21]):

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (13)$$

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

$$\frac{S}{R} = a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \quad (15)$$

όπου:

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

$H$ : η ενθαλπία σε J/mol

$S$ : η εντροπία σε J/mol·K

$R$ : η παγκόσμια σταθερά των αερίων 8.3144621 J/mol·K

Η εύρεση των συντελεστών των πολυωνύμων NASA μπορεί να γίνει μέσω βάσεων δεδομένων παραμέτρων χημικής κινητικής. Μια διαδεδομένη βάση δεδομένων, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας, είναι αυτή του Burcat [22]. Η συγκεκριμένη βάση δεδομένων παρέχει τους συντελεστές των πολυωνύμων NASA σε μορφή CHEMKIN (CHEMKIN format). Η εύρεση των τιμών των θερμοχημικών ιδιοτήτων είναι απαραίτητη, επειδή χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της αδιαβατικής θερμοκρασίας φλόγας, της έκλυσης θερμότητας όπως επίσης και της σταθεράς της χημικής ισορροπίας.

Τέλος, στο στάδιο της προ-επεξεργασίας πραγματοποιείται η εισαγωγή των παραμέτρων μοριακής δυναμικής των χημικών στοιχείων και ενώσεων που εμπεριέχονται σε ένα μηχανισμό χημικής κινητικής μέσω του αρχείου tran.dat. Οι παράμετροι μοριακής δυναμικής, χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των συντελεστών μεταφοράς (ιξώδες, συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας και συντελεστής διάχυσης).

Οι εν λόγω συντελεστές υπεισέρχονται στις εξισώσεις διατήρησης και η εύρεση τους είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό της στρωτής φλόγας προανάμιξης.

### 3.1 Αρχεία εισόδου chem.inp, therm.dat, tran.dat

Τα αρχεία εισόδου πρέπει να είναι σε μορφή συμβατή με το πρόγραμμα CHEMKIN. Κατά συνέπεια ακολουθείται ένας προκαθορισμένος τρόπος γραφής, απαραίτητος προκειμένου να διαβάζονται σωστά από το πρόγραμμα. Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικά τμήματα των αρχείων εισόδου καθώς και μια σύντομη περιγραφή για κάθε ένα από αυτά.

#### 3.1.1 Αρχείο εισόδου chem.inp

```
ELEMENTS
h c o n
END

SPECIES
nc7h16
o2
n2
co2
h2o
.
.
.

REACTIONS
nc7h16+o2=c7h15-2+ho2          1.50E+14    0.0    37904.0
ic8h18+h=c8h17+h2             1.75E+08    2.0    7760.0
ic8h18+oh=c8h17+h2o           6.94E+07    1.8     278.2
.
.
.
```

Εικόνα 5: Τμήμα αρχείου εισόδου chem.inp

Σύμφωνα με το εγχειρίδιο του προγράμματος CHEMKIN [23] το αρχείο εισόδου chem.inp θα πρέπει να ξεκινάει με την λέξη ELEMENTS κάτω από την οποία θα πρέπει να αναγράφονται τα θεμελιώδη χημικά στοιχεία από τα οποία απαρτίζονται οι χημικές ενώσεις του μηχανισμού. Έπειτα πρέπει να υπάρχει η λέξη SPECIES κάτω από την οποία πρέπει να αναγράφονται όλες οι χημικές ενώσεις του μηχανισμού και τέλος κάτω από την λέξη REACTIONS πρέπει να αναγράφονται οι στοιχειώδεις αντιδράσεις του χημικού μηχανισμού. Δίπλα από κάθε αντίδραση θα πρέπει να αναγράφονται τρεις στήλες. Η πρώτη αφορά στον προεκθετικό παράγοντα A, η δεύτερη αφορά τον εκθέτη της θερμοκρασίας b και η τρίτη την ενέργεια ενεργοποίησης E<sub>a</sub>. Όπως προαναφέρθηκε και στην εισαγωγή του **Κεφαλαίου 3**, με αυτές τις τρεις παραμέτρους υπολογίζεται η ειδική σταθερά k συναρτήσει της θερμοκρασίας της κάθε στοιχειώδους αντίδρασης του χημικού μηχανισμού.

### 3.1.2 Αρχείο εισόδου therm.dat

```
thermo all
300.000 1000.000 5000.000
h          -therm h1          g          300.0          5000.0 1000.0          1
2.50104422e0          0.0e0          0.0e0          0.0e0          0.0e0          2
2.54747466e4 -4.65341317e-1 2.50104422e0          0.0e0          0.0e0          3
|          |          0.0e0          0.0e0          2.54747466e4 -4.65341317e-1          4
h2          121286 h2          g          300.0          5000.0 1000.0          1
2.991423e0          7.000644e-4 -5.633829e-8 -9.231578e-12 1.582752e-15          2
-8.35034e2          -1.35511e0          3.298124e0          8.249442e-4 -8.143015e-7          3
-9.475434e-11 4.134872e-13 -1.012521e3 -3.294094e0          4
```

Εικόνα 6: Τμήμα αρχείου εισόδου therm.dat

Στον **Πίνακα 8** περιγράφεται ο τρόπος γραφής του συγκεκριμένου αρχείου εισόδου καθώς και η μορφή (Format) των στοιχείων που εμπεριέχει, σύμφωνα με το εγχειρίδιο CHEMKIN thermodynamic properties [21]. Τονίζεται πως τα δεδομένα για κάθε χημικό στοιχείο και χημική ένωση που εμπεριέχονται στο μηχανισμό αναγράφονται αυστηρά ανά τέσσερις σειρές.

Γραμμή	Περιγραφή	Μορφή (Format)	Στήλη
1	Όνομα χημικού στοιχείου	A18	1 έως 18
	Ημερομηνία (αν υπάρχει ή σχόλια)	A6	19 έως 24
	Σύμβολο και αριθμός στοιχείων που περιέχονται σε κάθε χημική ένωση	4(A2,I3)	25 έως 44
	Φάση χημικής ένωσης (αέρια, στερεή, υγρή)	A1	45
	Χαμηλό θερμοκρασιακό όριο	E10.0	46 έως 55
	Υψηλό θερμοκρασιακό όριο	E10.0	56 έως 65
	Κοινή θερμοκρασία (εάν χρειάζεται)	E8.0	66 έως 73
	Επιπρόσθετο σύμβολο	A2,I3	74 έως 78
	Αριθμός γραμμής	I1	80
2	Συντελεστές $\alpha_1$ έως $\alpha_5$ των πολυωνύμων για το θερμοκρασιακό εύρος των υψηλών θερμοκρασιών (πέντε σε κάθε γραμμή αυστηρά)	5(E15.8)	1 έως 75



	Αριθμός γραμμής	l1	80
3	Συντελεστές $\alpha_6$ και $\alpha_7$ των πολυωνύμων για το θερμοκρασιακό εύρος των υψηλών θερμοκρασιών και συντελεστές $\alpha_1$ , $\alpha_2$ και $\alpha_3$ για το θερμοκρασιακό εύρος των χαμηλών θερμοκρασιών	5(E15.8)	1 έως 75
	Αριθμός γραμμής	l1	80
4	Συντελεστές $\alpha_4$ έως $\alpha_7$ των πολυωνύμων για το θερμοκρασιακό εύρος των χαμηλών θερμοκρασιών	4(E15.8)	1 έως 60
	Αριθμός γραμμής	l1	80

Πίνακας 8: Επεξήγησή αρχείου εισόδου therm.dat [21]

### 3.1.3 Αρχείο εισόδου tran.dat

nc7h16	2	459.600	6.253	0.000	0.000	1.000
o2	1	107.400	3.458	0.000	1.600	3.800
n2	1	97.530	3.621	0.000	1.760	4.000
co2	1	244.000	3.763	0.000	2.650	2.100
h2o	2	572.400	2.605	1.844	0.000	4.000

Εικόνα 7: Απόσπασμα αρχείου εισόδου tran.dat

Σύμφωνα με το εγχειρίδιο CHEMKIN transport properties [24] οι πρώτες 16 στήλες κάθε γραμμής είναι δεσμευμένες για το όνομα κάθε χημικού στοιχείου, ενώ από την δέκατη έβδομη στήλη έως την ογδοηκοστή πρέπει να εμπεριέχονται οι παράμετροι μοριακής δυναμικής κάθε χημικού στοιχείου και χημικής ένωσης με την εξής σειρά:

1. Μετά το όνομα του χημικού στοιχείου/ένωσης πρέπει πρώτα να αναγράφεται μία εκ των τιμών 0,1 ή 2. Το 0 υποδηλώνει ότι το μόριο της ένωσης είναι μονατομικό, το 1 υποδηλώνει ότι έχει γραμμική γεωμετρική διαμόρφωση και τέλος το 2 υποδηλώνει ότι το μόριο έχει μη-γραμμική γεωμετρική διαμόρφωση
2. Μετά πρέπει να αναγράφεται η παράμετρος Lennard-Jones  $\epsilon/k_B$  σε Kelvin
3. Μετά πρέπει να αναγράφεται η διάμετρος σύγκρουσης Lennard-Jones (αλλιώς δυναμικό Lennard-Jones) σε Angstroms
4. Μετά πρέπει να αναγράφεται η ροπή διπόλου  $\mu$  σε Debye ( $10^{-18}\text{cm}^3/2\text{erg}^{1/2}$ )
5. Μετά πρέπει να αναγράφεται η ικανότητα δημιουργίας διπόλου (polarizability)  $\alpha$  σε κυβικά Angstroms
6. Τέλος πρέπει να αναγράφεται ο αριθμός στρεπτικών συγκρούσεων (rotational relaxation collision number)  $Z_{\text{rot}}$  στους 298K

### 3.2 Προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας

#### 3.2.1 Απαιτούμενα δεδομένα εισόδου – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι προσομοιώσεις της καύσης επτανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (Perfectly Stirred Reactor) με το πρόγραμμα CHEMKIN, πρέπει να εισαχθούν στο CHEMKIN τα δεδομένα εισόδου της συγκεκριμένης προσομοίωσης. Ειδικότερα, απαιτείται η εισαγωγή των παρακάτω δεδομένων:

- ο τρόπος επίλυσης: σταθερή θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του φαινομένου (Fixed Gas Temperature)
- ο χρόνος παραμονής (residence time)
- το εύρος των θερμοκρασιών
- η πίεση
- ο όγκος του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης
- οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, δηλαδή των  $nC_7H_{16}$ ,  $O_2$  και  $N_2$

Επιπλέον, απαιτείται η εισαγωγή των αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη (solver) για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν οι προκαθορισμένες από το πρόγραμμα παράμετροι του επιλύτη, οι οποίες και είχαν σαν αποτέλεσμα την παραγωγή υπολογιστικών αποτελεσμάτων που απέκλιναν πολύ από τα πειραματικά δεδομένα. Στη συνέχεια, ακολουθώντας τις οδηγίες του εγχειριδίου του προγράμματος CHEMKIN από την εταιρεία ANSYS [25] και με πλήθος δοκιμών, εντοπίστηκε ένα σύνολο παραμέτρων με το οποίο τα αριθμητικά αποτελέσματα θεωρήθηκαν αξιόπιστα. Οι τιμές των παραμέτρων του επιλύτη που τελικά χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.

<b>BASIC SOLVER</b>	
ABSOLUTE TOLERANCE	1.0E-16
RELATIVE TOLERANCE	1.0E-8
ABSOLUTE TOLERANCE FOR PSEDO TIMESTEPPING	1.0E-8
RELATIVE TOLERANCE FOR PSEDO TIMESTEPPING	1.0E-8

<b>ADVANCED SOLVER</b>	
PSEUDO TIME STEPS (FIXED TEMPRATURE)	
NUMBER OF TIME STEPS	100.0
INITIAL SIZE OF TIME STEP	1.0E-6 SEC
MINIMUM PSEUDO TIME STEP	1.0E-10 SEC
MAXIMUM PSEUDO TIME STEP	0.0001 SEC
NUMBER TIME STEPS BEFORE INCREASING	25
TIME STEP INCREMENT FACTOR	2.0
TIME STEP DECREMENT FACTOR	2.0
NUMBER OF ITERATIONS BEFORE UPDATING JACOBIAN	20
NUMBER OF TRANSIENT ITERATIONS BEFORE UPDATING JACOBIAN	20

NUMBER OF INITIAL PSEUDO TIMESTEPS	0
MINIMUM BOUNDS ON SPECIES FRACTIONS	-1.0E-12

Πίνακας 9: Τιμές των αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη για προσομοιώσεις καύσης επτανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης

### 3.2.2 Εξισώσεις διατήρησης

Οι εξισώσεις διατήρησης οι οποίες επιλύονται σε κάθε προσομοίωση για το πρότυπο πρόβλημα JSR [25], είναι οι εξής:

**Εξίσωση διατήρησης της μάζας:**

$$\frac{d}{dt}(\rho V)^{(j)} = \sum_{y=1}^{N_{inlet(j)}} \dot{m}_y^{*(j)} + \sum_{r=1}^{N_{PSR}} \dot{m}^{(r)} R_{rj} - \dot{m}^{(j)} \quad j = 1, N_{PSR} \quad (16)$$

**Χρόνος Παραμονής (Residence Time):**

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

Ο παρονομαστής εκφράζει την εισροή μάζας

**Εξίσωση διατήρησης μάζας της χημικής ένωσης k (αμελούνται οι όροι διάχυσης):**

$$(\rho V)^{(j)} \frac{dY_k^{(j)}}{dt} = \sum_{y=1}^{N_{inlet(j)}} \dot{m}_y^{*(j)} Y_{k,y}^* - \dot{m}^{(j)} Y_k + \sum_{r=1}^{N_{PSR}} \dot{m}^{(r)} R_{rj} Y_k^{(r)} + (\dot{\omega}_k V)^{(j)} W_k \quad j = 1, N_{PSR} \quad (18)$$

Όπου:

$j$ : ο αριθμός του αντιδραστήρα

$\rho$ : η πυκνότητα του μείγματος

$V$ : ο όγκος του αντιδραστήρα

$\dot{m}_y^{*(j)}$ : η παροχή μάζας στην είσοδο  $y$  του αντιδραστήρα  $j$  και  $\dot{m}$  είναι η εκροή μάζας στην έξοδο του (θεωρούμε ότι έχουμε μια έξοδο)

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

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

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

$Y_k$ : το κλάσμα μάζας της  $k$ -οστής χημικής ένωσης στην έξοδο του αντιδραστήρα (θεωρούμε ότι έχουμε μια έξοδο)

$Y_{k,y}^*$ : το κλάσμα μάζας της  $k$ -οστής χημικής ένωσης στην είσοδο  $y$

$W_k$ : το μοριακό βάρος της  $k$ -οστής χημικής ένωσης

$\dot{\omega}_k$ : ο καθαρός μοριακός ρυθμός παραγωγής της  $k$ -οστής χημικής ένωσης (molar production rate)

Τα αποτελέσματα των εν λόγω προσομοιώσεων παρουσιάζονται στο **Κεφάλαιο 4**.

### 3.3 Υπολογισμός του χρόνου καθυστέρησης έναυσης

#### 3.3.1 Απαιτούμενα δεδομένα εισόδου – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι προσομοιώσεις για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης, εισάγονται στο CHEMKIN τα ακόλουθα δεδομένα:

- Παραδοχές: σταθερή πίεση σε όλη τη διεργασία και επίλυση της εξίσωσης ενέργειας
- Χρόνος ολοκλήρωσης της προσομοίωσης: 3 δευτερόλεπτα επαρκής για να έχει πραγματοποιηθεί η έναυση
- Αρχική θερμοκρασία των αντιδρώντων
- Αρχική πίεση των αντιδρώντων
- Όγκος του αντιδραστήρα:  $1.0 \text{ cm}^3$  σύμφωνα με το εγχειρίδιο του προγράμματος
- Οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, δηλαδή των  $\text{nC}_7\text{H}_{16}$ ,  $\text{O}_2$  και  $\text{N}_2$

Για τις συγκεκριμένες προσομοιώσεις, χρησιμοποιήθηκαν οι προκαθορισμένες αριθμητικές παράμετροι του επιλύτη (default solver) του κώδικα CHEMKIN, εφόσον με δοκιμές προέκυψε ότι οι προκαθορισμένες τιμές παράγουν αξιόπιστα αποτελέσματα.

#### 3.3.2 Εξισώσεις διατήρησης

Οι εξισώσεις διατήρησης οι οποίες επιλύονται σε κάθε προσομοίωση για το πρότυπο πρόβλημα του χρόνου καθυστέρησης έναυσης είναι η σχέση (18), καθώς κι η ακόλουθη εξίσωση ενέργειας:

$$\frac{dU_{sys}^{(j)}}{dt} = \sum_{y=1}^{N_{inlet}^{(j)}} \dot{m}_y^{*(j)} \sum_{k=1}^{K_g} (Y_{k,y}^* h_{k,y}^*) - \left( \dot{m} \sum_{k=1}^{K_g} Y_k h_k \right)^{(j)} - Q_{loss}^{(j)} + Q_{source}^{(j)} - P \frac{dV}{dt} \quad (19)$$

Όπου:

$U_{sys}$ : η συνολική εσωτερική ενέργεια του συστήματος

$K_g$ : ο συνολικός αριθμός των χημικών ενώσεων σε αέρια φάση

$Q_{loss}$ : η καθαρή ροή θερμότητας που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα

$Q_{source}$ : ο ρυθμός με τον οποίο προσδίδεται ενέργεια στο αέριο μέσα στον αντιδραστήρα

Τονίζεται ότι στην εξίσωση διατήρησής της ενέργειας **δεν έχουμε όρους διάχυσης (diffusion terms)** καθώς το μοντέλο προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκε στον κώδικα CHEMKIN για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση επτανίου ήταν ένας κλειστός ομογενής αντιδραστήρας ασυνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης (closed homogeneous batch reactor). Ο εν λόγω αντιδραστήρας, ορίζεται ως κλειστός και ασυνεχούς λειτουργίας καθώς τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης παραμένουν στον αντιδραστήρα χωρίς να υπάρχει η οποιαδήποτε εκροή ή εισροή μάζας. Σε έναν τέτοιο αντιδραστήρα, οι συνθήκες της αντίδρασης (συγκέντρωση, θερμοκρασία και πίεση των αντιδρώντων) είναι δυνατό να μεταβάλλονται με το χρόνο, που σημαίνει ότι η λειτουργία του αντιδραστήρα είναι δυναμική. Επιπλέον, με τον όρο ομογενής εννοείται ότι στο συγκεκριμένο αντιδραστήρα τα αντιδρώντα και προϊόντα της αντίδρασης σχηματίζουν μία και μόνο ομογενή φάση, ενώ ο εν λόγω αντιδραστήρας ορίζεται και ως πλήρους ανάμιξης αφού διαθέτει σύστημα διαρκούς ανάμιξης με αποτέλεσμα το μίγμα να αναμιγνύεται συνεχώς και η συγκέντρωση των αντιδρώντων όπως και η θερμοκρασία να είναι ανεξάρτητες της θέσης στον αντιδραστήρα.

Τα αποτελέσματα των εν λόγω προσομοιώσεων παρουσιάζονται στο **Κεφάλαιο 4**.

### 3.4 Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης

#### 3.4.1 Απαιτούμενα δεδομένα εισόδου – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη

Ως μοντέλο προσομοίωσης για τον υπολογισμό της ταχύτητας στρωτής φλόγας προανάμιξης χρησιμοποιήθηκε ένας κυλινδρικός σωλήνας σταθερής διατομής με ανοικτά τα δύο άκρα του προς το περιβάλλον, στο ένα από τα οποία έχει τοποθετηθεί μία πηγή θερμότητας.

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η συγκεκριμένη προσομοίωση καύσης επτανίου, πρέπει να εισαχθούν στο CHEMKIN τα ακόλουθα δεδομένα:

- Παραδοχή: Ισοβαρής καύση
- Η θερμοκρασία του άκαυστου μίγματος
- Η πίεση στην οποία θα γίνει η προσομοίωση
- οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων ενώσεων, δηλαδή των  $nC_7H_{16}$ ,  $O_2$  και  $N_2$

- Η παροχή μάζας ανά μονάδα επιφάνειας στην είσοδο η οποία σε όλες τις προσομοιώσεις ορίστηκε ίση με  $0.04 \text{ g/cm}^2\text{-sec}$

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι αυτού του τύπου οι προσομοιώσεις με τους **αναλυτικούς χημικούς μηχανισμούς** Mech.1 (654 species) & Mech.2 (1268 species) ήταν αδύνατο να πραγματοποιηθούν, καθώς ήταν απαγορευτικές από άποψη υπολογιστικού κόστους. Συνεπώς, οι προσομοιώσεις για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας έγιναν μόνο για τους μηχανισμούς χημικής κινητικής μειωμένης τάξης Mech.3 έως και Mech.6.

Επιπροσθέτως, επισημαίνεται ότι οι μηχανισμοί χημικής κινητικής Mech.3 (45 species) και Mech.6 (29 species) δεν διέθεταν αρχείο εισόδου μοριακής δυναμικής tran.dat, κατά συνέπεια τα αρχεία δημιουργήθηκαν λαμβάνοντας τις παραμέτρους μοριακής δυναμικής για κάθε χημική ένωση των μηχανισμών από τα αντίστοιχα αρχεία διάφορων μηχανισμών χημικής κινητικής.

Στις προσομοιώσεις επιλέχθηκε ο αυτόματος υπολογισμός της κατανομής της θερμοκρασίας συναρτήσει της απόστασης. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε πλήθος δοκιμών με διαφορετικές παραμέτρους επιλύτη, προκειμένου να εντοπιστεί ένα σύνολο με το οποίο τα αριθμητικά αποτελέσματα που προκύπτουν να είναι αξιόπιστα. Ένα ενδεικτικό σύνολο των αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης δίνεται στον **Πίνακα 16**.

BASIC SOLVER	
ABSOLUTE TOLERANCE	1.0E-11
RELATIVE TOLERANCE	1.0E-8
ABSOLUTE TOLERANCE FOR PSEUDO TIMESTEPPING	1.0E-10
RELATIVE TOLERANCE FOR PSEUDO TIMESTEPPING	1.0E-8

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

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

Πίνακας 10: Τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη του κώδικα CHEMKIN για τις προσομοιώσεις καύσης επτανίου για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης

### 3.4.2 Εξισώσεις διατήρησης

Οι εξισώσεις διατήρησης οι οποίες επιλύονται σε κάθε προσομοίωση για το πρότυπο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης [26], είναι οι εξής:

**Εξίσωση συνέχειας:**

$$\dot{m} = \rho u A_1 = \text{const} \quad (20)$$

**Εξίσωση διατήρησης της ενέργειας:**

$$C_p \dot{m} \frac{dT}{dx} + A_1 \sum_{k=1}^N \dot{\omega}_k h_k W_k + A_1 \sum_{k=1}^N \rho Y_k V_k c_{p,k} \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \lambda A_1 \frac{dT}{dx} \right) \quad k = 1, \dots, N \quad (21)$$

**Εξίσωση διατήρησης της μάζας των χημικών ενώσεων:**

$$\dot{m} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A_1 Y_k V_k) = A_1 \dot{\omega}_k W_k \quad k = 1, \dots, N \quad (22)$$

**Καταστατική εξίσωση :**

$$\rho = \frac{p \bar{W}}{RT} \quad (23)$$

Όπου :

$x$ : η χωρική συντεταγμένη σε ένα καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων σε m

$\dot{m}$ : η παροχή μάζας σε kg/s

$T$ : η θερμοκρασία σε K

$Y_k$ : το κλάσμα μάζας της ένωσης  $k$

$P$ : η πίεση (σταθερή σε όλη τη διεργασία) σε Pa

$u$ : η ταχύτητα της φλόγας σε m/s

$\rho$ : η πυκνότητα του μίγματος σε  $\text{kg/m}^3$

$W_k$ : το μοριακό βάρος της ένωσης  $k$

$\bar{W}$ : το μέσο μοριακό βάρος του μίγματος

$\lambda$ : ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του μίγματος σε  $\text{W/m}\cdot\text{K}$

$c_p$ : η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του μίγματος σε  $\text{J/kg}\cdot\text{K}$

$$\text{όπου } c_p = \sum_{k=1}^N Y_k c_{p,k}$$

$c_{p,k}$ : η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση της χημικής ένωσης  $k$  σε  $\text{J/kg}\cdot\text{K}$

$\dot{\omega}_k$ : ο μοριακός ρυθμός παραγωγής της χημικής ένωσης  $k$  ανά μονάδα όγκου σε  $\text{moles/m}^3\cdot\text{s}$

$h_k$ : η ειδική ενθαλπία της χημικής ένωσης  $k$  σε  $\text{J/kg}\cdot\text{K}$

$V_k$ : η ταχύτητα διάχυσης της χημικής ένωσης  $k$  σε  $\text{m/s}$

$A_I$ : το εμβαδόν της θεωρούμενης διατομής σε  $\text{m}^2$

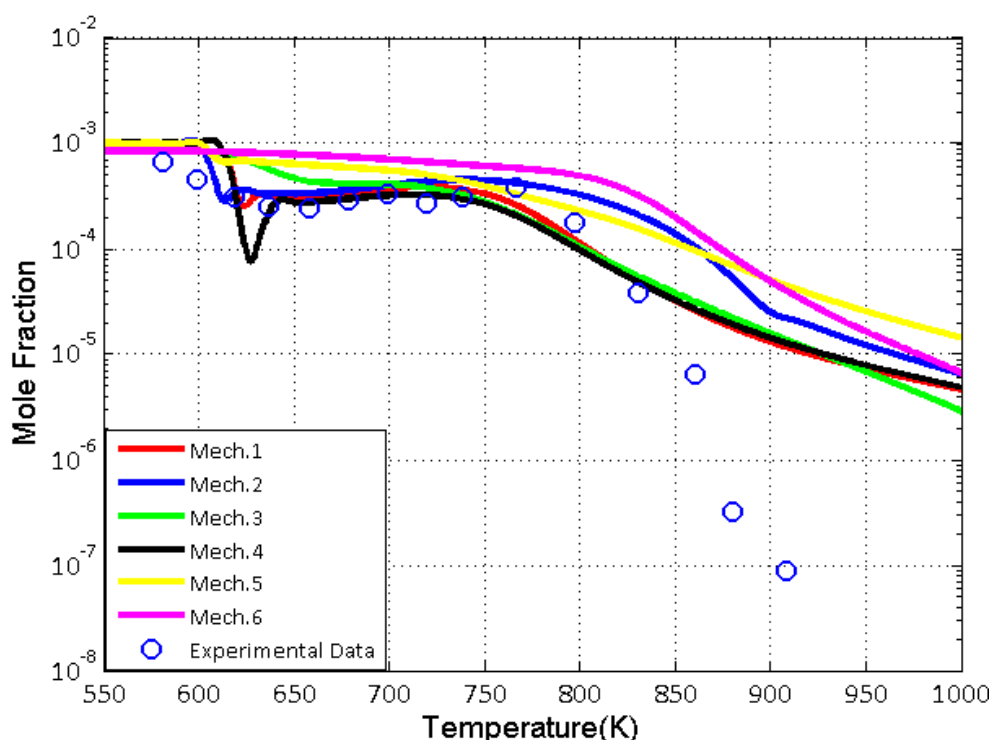
Τα αποτελέσματα των εν λόγω προσομοιώσεων παρουσιάζονται στο **Κεφάλαιο 4**.



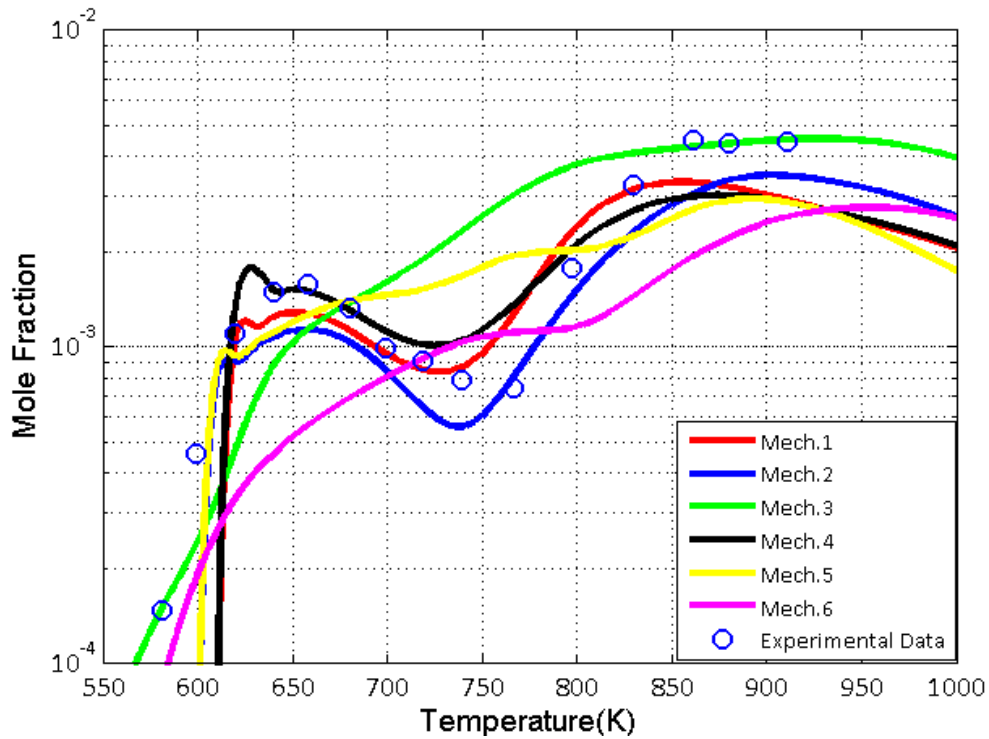
## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>: Αποτελέσματα προσομοιώσεων μηχανισμών χημικής κινητικής

### 4.1 Προφίλ συγκεντρώσεων

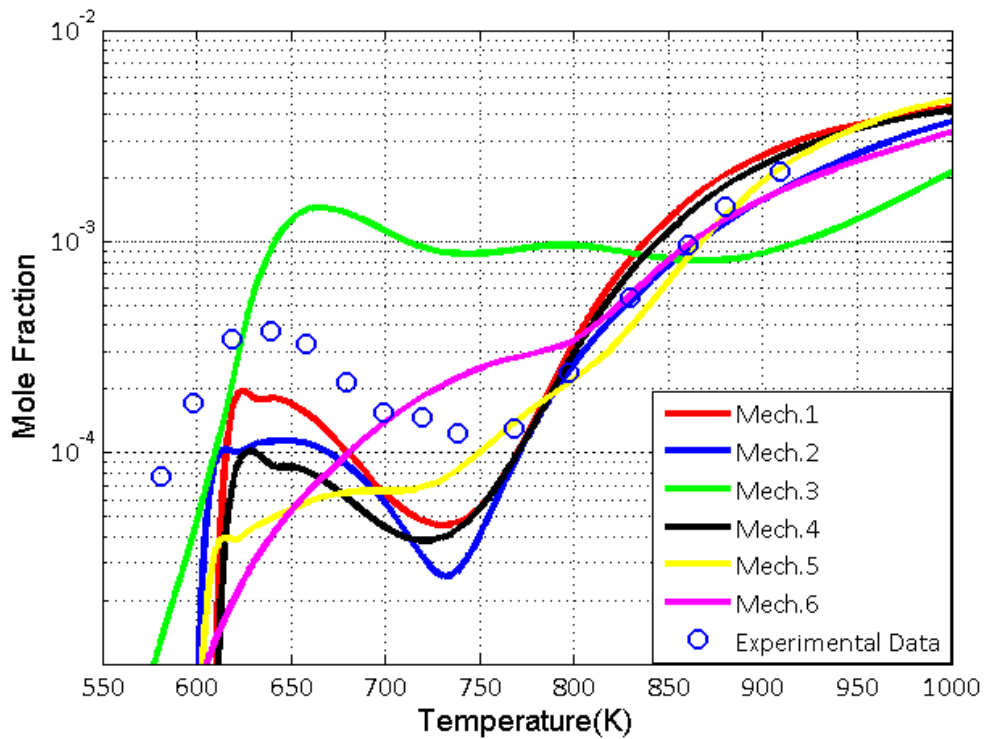
Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τον υπολογισμό των προφίλ συγκέντρωσης κατά την καύση επτανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμειξης (JSR) για τους χημικούς μηχανισμούς που χρησιμοποιήθηκαν (βλ. Πίνακα 1) δίδονται παρακάτω.



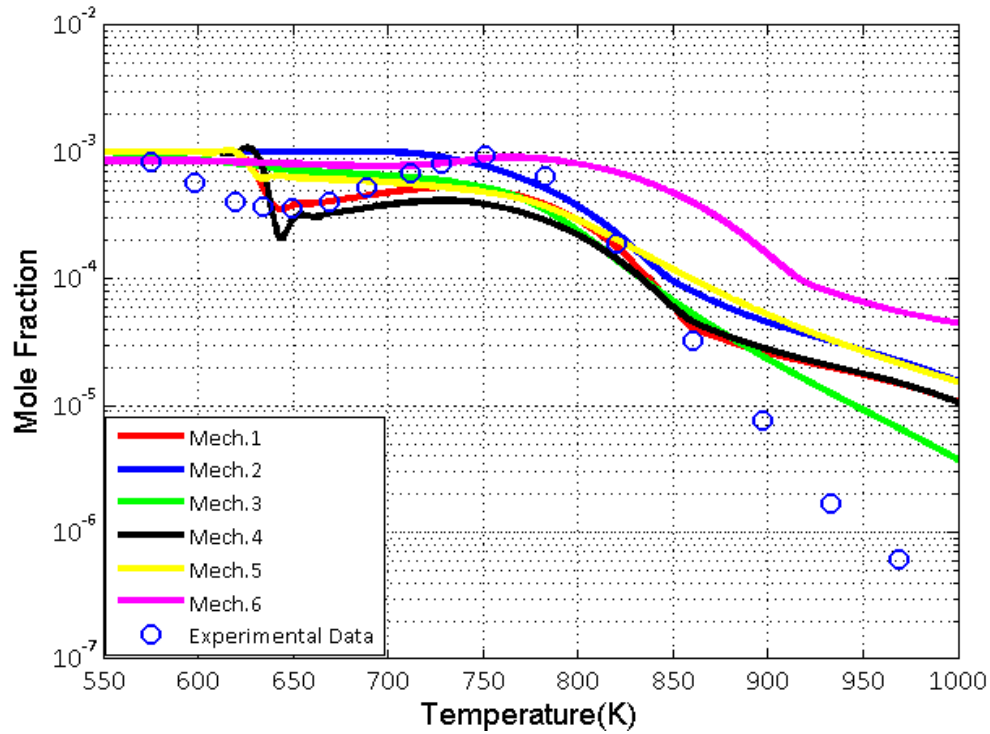
Διάγραμμα 1: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης  $nC_7H_{16}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση επτανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμειξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=0.3$ . Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.1%  $nC_7H_{16}$ , 3.666%  $O_2$ , 96.234%  $N_2$ . Πειραματικά δεδομένα [14]



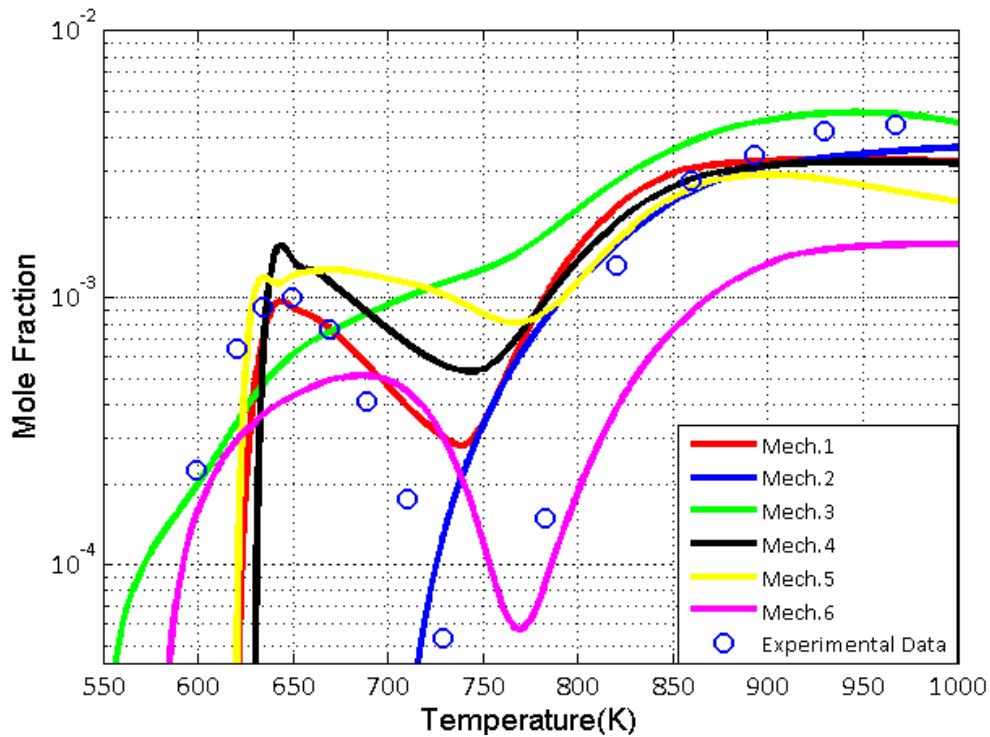
Διάγραμμα 2: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση επτανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=0.3$ . Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.1%  $nC_7H_{16}$ , 3.666%  $O_2$ , 96.234%  $N_2$ . Πειραματικά δεδομένα [14]



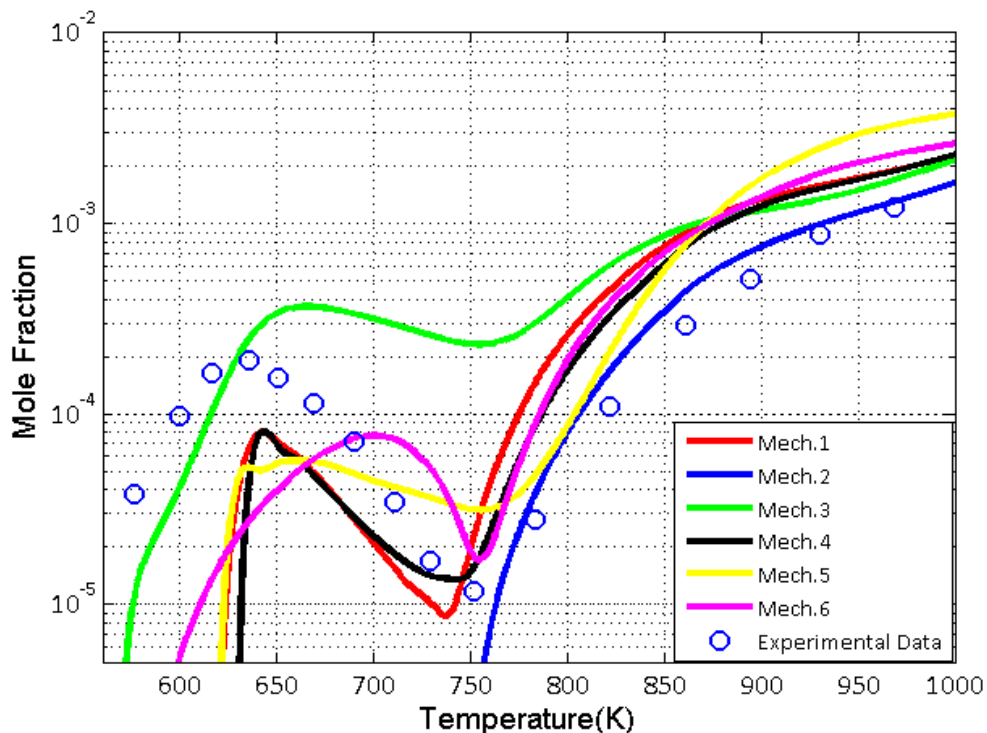
Διάγραμμα 3: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO<sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση επτανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=0.3$ . Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.1%  $nC_7H_{16}$ , 3.666%  $O_2$ , 96.234%  $N_2$ . Πειραματικά δεδομένα [14]



Διάγραμμα 4: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης  $nC_7H_{16}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση επτανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=1.0$ . Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.1%  $nC_7H_{16}$ , 1.1%  $O_2$ , 98.8%  $N_2$ . Πειραματικά δεδομένα [14]



Διάγραμμα 5: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης CO συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση επτανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10$  atm και  $\Phi=1.0$ . Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.1%  $nC_7H_{16}$ , 1.1%  $O_2$ , 98.8%  $N_2$ . Πειραματικά δεδομένα [14]



Διάγραμμα 6: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης  $\text{CO}_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση επτανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες  $P=10 \text{ atm}$  και  $\Phi=1.0$ . Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.1%  $\text{nC}_7\text{H}_{16}$ , 1.1%  $\text{O}_2$ , 98.8%  $\text{N}_2$ . Πειραματικά δεδομένα [14]

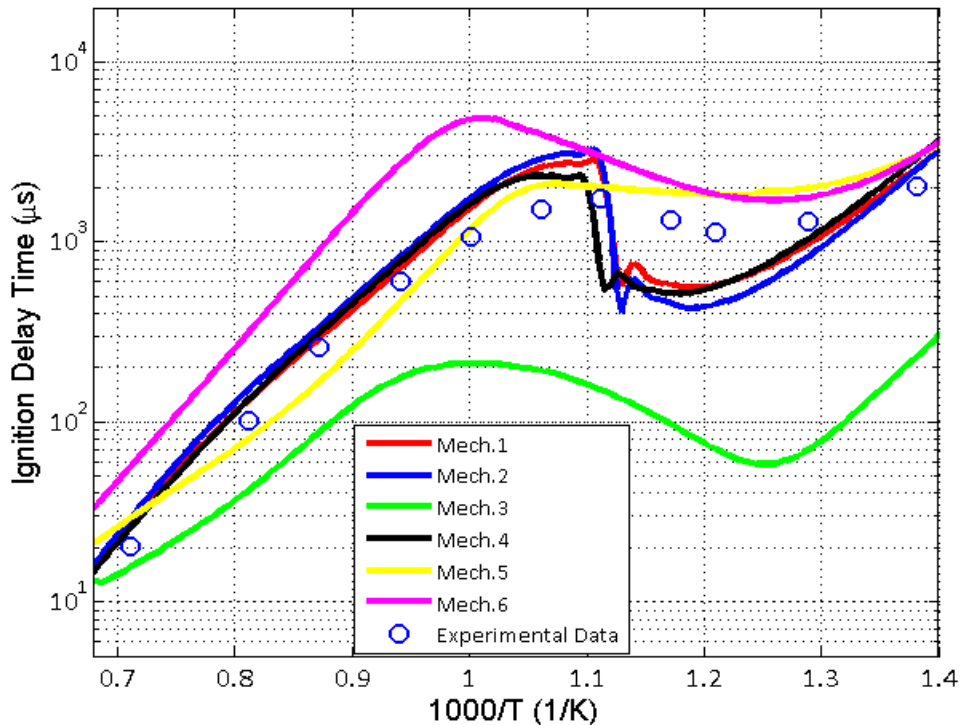
#### 4.1.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Όπως προκύπτει από τα **Διαγράμματα 1** και **4** (συνθήκες πίεσης  $P=10 \text{ atm}$  και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα  $\Phi=0.3$  και  $1.0$  αντίστοιχα) όλοι οι μηχανισμοί χημικής κινητικής επτανίου αδυνατούν να προσεγγίσουν τα πειραματικά δεδομένα, όσο αφορά στην κατανάλωση του επτανίου ( $\text{nC}_7\text{H}_{16}$ ), στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών (από 850 έως 1000 K). Σχετικά με την παραγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) από το **Διάγραμμα 2** (συνθήκες πίεσης  $P=10 \text{ atm}$  και  $\Phi=0.3$ ) διαπιστώνεται ότι, οι λεπτομερείς μηχανισμοί Mech.1, Mech.2 εμφανίζουν καλή συμπεριφορά σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος (550 έως 1000 K), ενώ ο μηχανισμός μειωμένης τάξης Mech.3 προσεγγίζει τα πειραματικά δεδομένα πολύ καλά στην περιοχή άνω των 830 K και αποκλίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, ο μηχανισμός μειωμένης τάξης Mech.6 παρουσιάζει αποκλίνουσα συμπεριφορά σχεδόν σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Στο **Διάγραμμα 5** που αφορά επίσης στην παραγωγή του CO σε συνθήκες πίεσης  $P=10 \text{ atm}$  και λόγου καυσίμου αέρα  $\Phi=1.0$ , παρατηρείται ότι όλοι οι μηχανισμοί εκτός του μηχανισμού μειωμένης τάξης Mech.6 προσεγγίζουν πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών (από 800 K έως 1000 K). Στην περιοχή θερμοκρασιών από 700 έως 800 K παρατηρείται απόκλιση όλων των μηχανισμών από τα πειραματικά δεδομένα. Σχετικά με την παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), παρατηρείται από το **Διάγραμμα 3** (συνθήκες πίεσης  $P=10 \text{ atm}$  και  $\Phi=0.3$ ) ότι ο μηχανισμός μειωμένης τάξης Mech.3 έχει αποκλίνουσα συμπεριφορά από τα πειραματικά δεδομένα σε

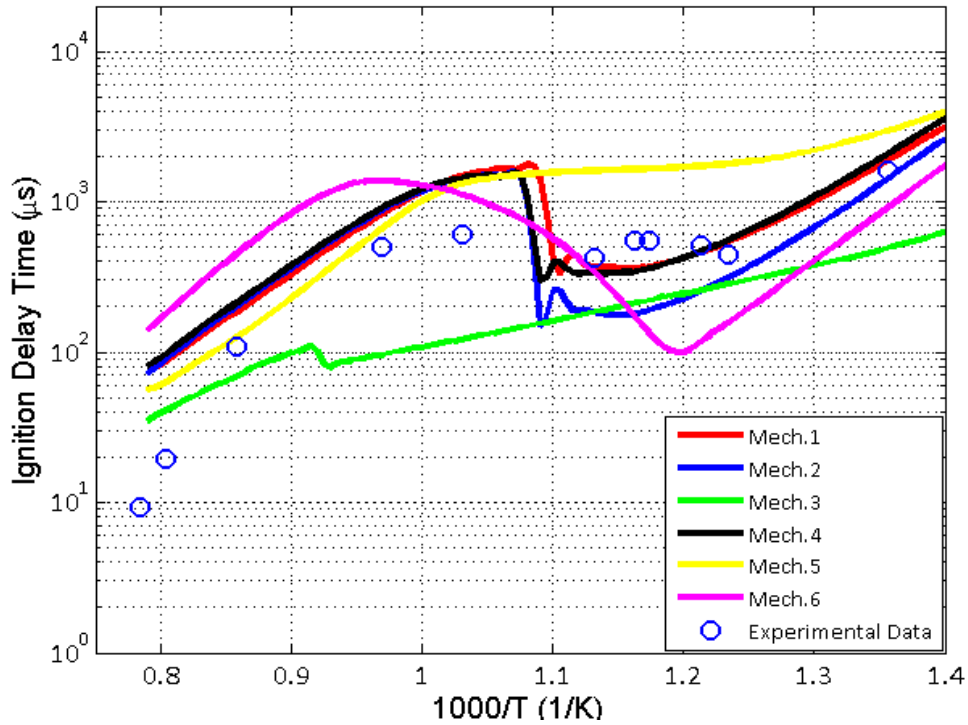
όλο το θερμοκρασιακό πεδίο (550-1000 K). Για θερμοκρασίες στην περιοχή μεταξύ 800 έως 1000 K όλοι οι υπόλοιποι μηχανισμοί έχουν πολύ καλή συμπεριφορά, ενώ για θερμοκρασίες από 550 έως 800 K διαφαίνεται η αδυναμία των μηχανισμών να προσεγγίσουν τα πειραματικά δεδομένα. Τέλος, στο **Διάγραμμα 6** που αφορά επίσης στην παραγωγή CO<sub>2</sub>, σε συνθήκες πίεσης P=10 atm και Φ=1.0, καταδεικνύεται ότι ο λεπτομερής μηχανισμός Mech.2 για θερμοκρασίες από 750 έως 1000 K έχει την καλύτερη συμπεριφορά, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες τόσο ο συγκεκριμένος μηχανισμός όσο και οι υπόλοιποι αποκλίνουν από τα πειραματικά δεδομένα με τον λεπτομερή μηχανισμό Mech.2 να εμφανίζει την μεγαλύτερη απόκλιση.

#### 4.2 Χρόνος καθυστέρησης έναυσης

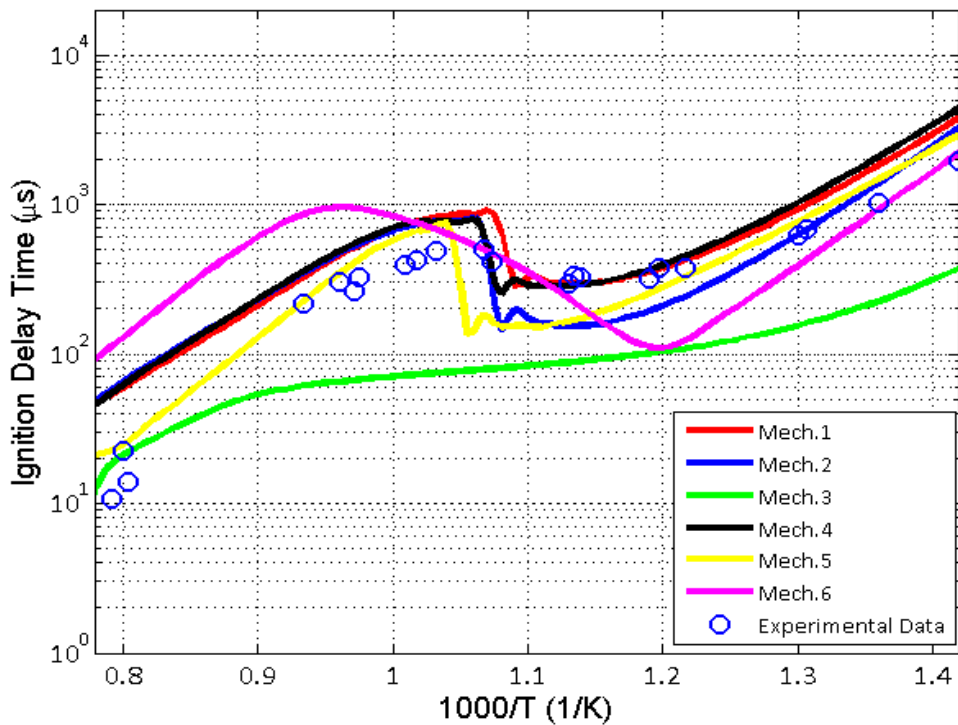
Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης για καύση επτανίου σε σωλήνα κρούσης (shock tube) για τους χημικούς μηχανισμούς που χρησιμοποιήθηκαν (βλ. **Πίνακα 1**) δίδονται παρακάτω.



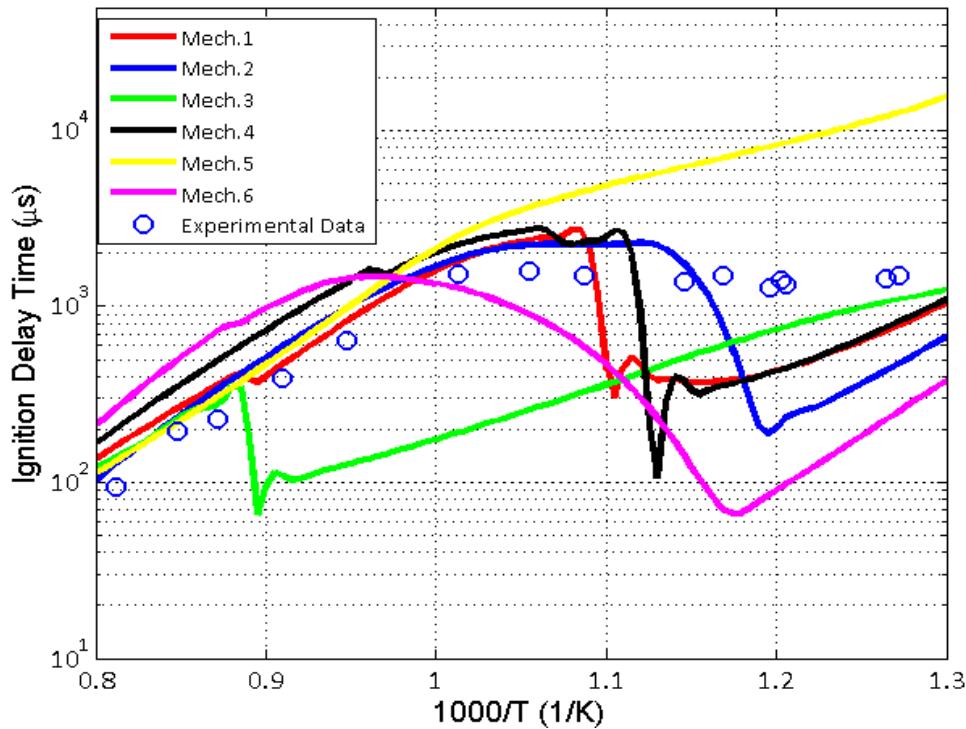
**Διάγραμμα 7:** Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, για καύση επτανίου σε συνθήκες P=20 bar και Φ=1.0. Κατ' όγκο σύσταση μίγματος αντιδρώντων: 1.873% nC<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, 20.606% O<sub>2</sub>, 77.521% N<sub>2</sub>. Πειραματικά δεδομένα [8]



Διάγραμμα 8: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, για καύση επτανίου σε συνθήκες P=40 bar και Φ=0.5. Κατ' όγκο σύσταση μίγματος αντιδρώντων: 0.946% nC<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, 20.801% O<sub>2</sub>, 78.253% N<sub>2</sub>. Πειραματικά δεδομένα [15]



Διάγραμμα 9: Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, για καύση επτανίου σε συνθήκες P=40 bar και Φ=1.0. Κατ' όγκο σύσταση μίγματος αντιδρώντων: 1.873% nC<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, 20.606% O<sub>2</sub>, 77.521% N<sub>2</sub>. Πειραματικά δεδομένα [15]



**Διάγραμμα 10:** Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μίγματος, για καύση επτανίου σε συνθήκες  $P=45 \text{ atm}$  και  $\Phi=0.25$ . Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.475%  $nC_7H_{16}$ , 20.9%  $O_2$ , 78.625%  $N_2$ . Πειραματικά δεδομένα [16]

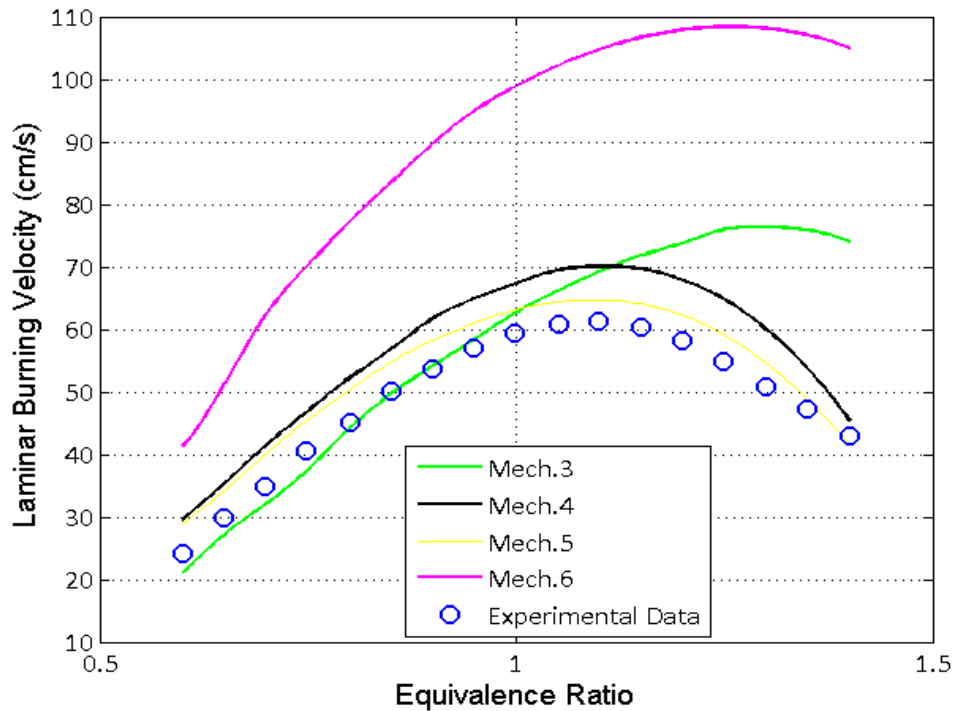
#### 4.2.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Από τα ανωτέρω διαγράμματα είναι δυνατό να εξάγουμε κάποια σημαντικά συμπεράσματα, για την συμπεριφορά των μηχανισμών χημικής κινητικής όσον αφορά στον χρόνο καθυστέρησης έναυσης. Συγκεκριμένα από το **Διάγραμμα 7** που αναφέρεται σε συνθήκες πίεσης  $P=20 \text{ bar}$  και  $\Phi=1.0$ , παρατηρείται ότι όλοι οι χημικοί μηχανισμοί εκτός των χημικών μηχανισμών μειωμένης τάξης Mech.3 και Mech.6 προσεγγίζουν τα πειραματικά δεδομένα με καλή ακρίβεια σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Στο **Διάγραμμα 8** που αντιστοιχεί σε συνθήκες πίεσης  $P=40 \text{ bar}$  και  $\Phi=0.5$ , διαπιστώνεται η αδυναμία όλων των μηχανισμών να αναπαράγουν τα πειραματικά δεδομένα στο θερμοκρασιακό εύρος από 1150 μέχρι 1300 K. Ακολούθως, στο ίδιο **Διάγραμμα** παρατηρείται ότι ο λεπτομερής μηχανισμός Mech.1 έχει πολύ καλή συμπεριφορά στο υπόλοιπο θερμοκρασιακό πεδίο (700 έως 1150 K). Οι μηχανισμοί μειωμένης τάξης Mech.3 και Mech.6 εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις συγκριτικά πειραματικά δεδομένα σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Η ίδια συμπεριφορά των μηχανισμών χημικής κινητικής που παρατηρήθηκε για συνθήκες πίεσης  $P=40 \text{ bar}$  και  $\Phi=0.5$  (βλ. **Διάγραμμα 8**) διατηρείται και σε συνθήκες  $P=40 \text{ bar}$  και  $\Phi=1.0$ , (βλ. **Διάγραμμα 9**). Στο **Διάγραμμα 10** που αντιστοιχεί σε συνθήκες πίεσης  $P=45 \text{ atm}$  και  $\Phi=0.25$  παρατηρείται ότι οι λεπτομερείς μηχανισμοί Mech.1 και Mech.2 έχουν πολύ καλή συμπεριφορά στην θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 900 και 1250 K. Ενώ για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 900 K όλοι οι μηχανισμοί αδυνατούν να προσεγγίσουν τα πειραματικά δεδομένα. Τέλος, αναφέρεται

ότι ο μηχανισμός μειωμένης τάξης Mech.3 εμφανίζει καλή συμπεριφορά στο θερμοκρασιακό εύρος από 1150 έως 1250 K, ενώ ο μηχανισμός μειωμένης τάξης Mech.6 αποκλίνει από τα πειραματικά δεδομένα σε όλο το πεδίο θερμοκρασιών.

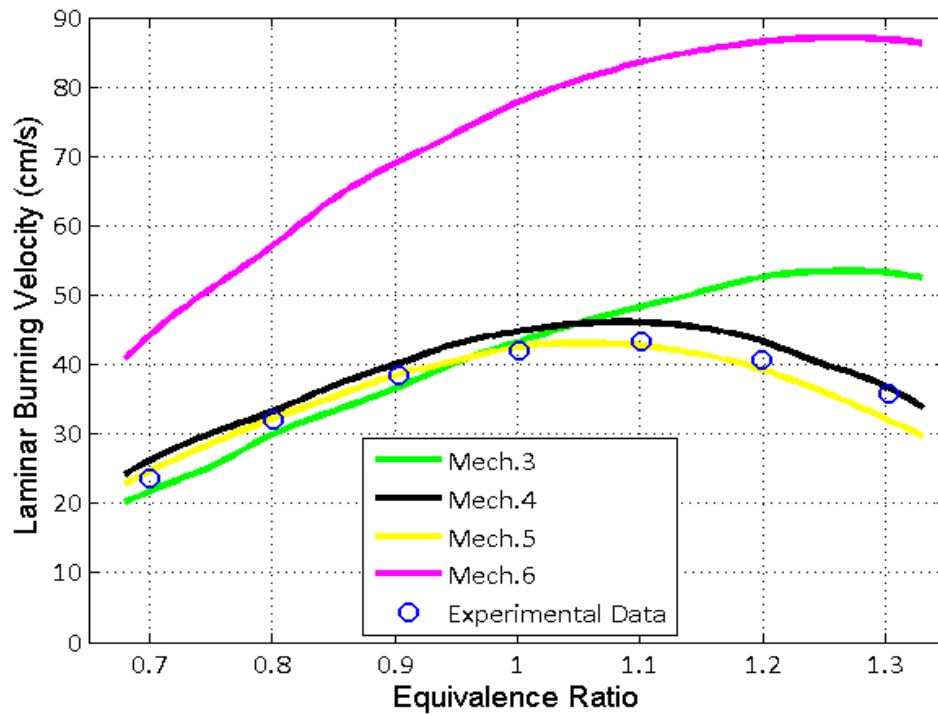
#### 4.3 Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τον υπολογισμό της ταχύτητας στρωτής φλόγας προανάμιξης καύσης επτανίου για τους χημικούς μηχανισμούς Mech. 3-6 παρουσιάζονται παρακάτω.

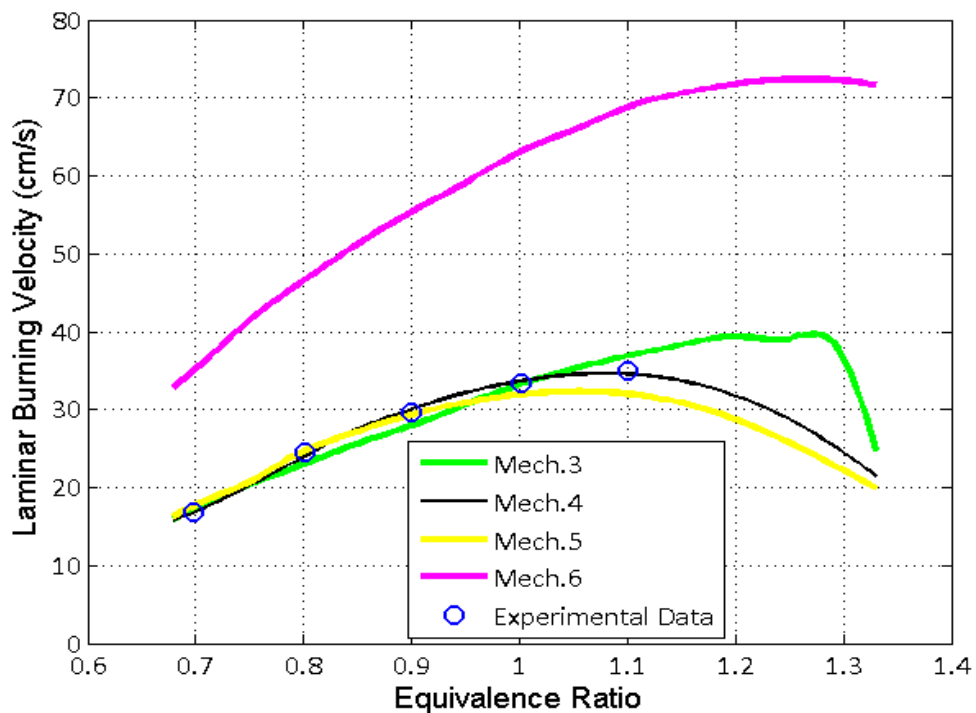


Διάγραμμα 11: Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα του μίγματος, για καύση επτανίου σε συνθήκες  $P=1 \text{ atm}$  και  $T_0=398 \text{ K}$ . Πειραματικά δεδομένα [17].

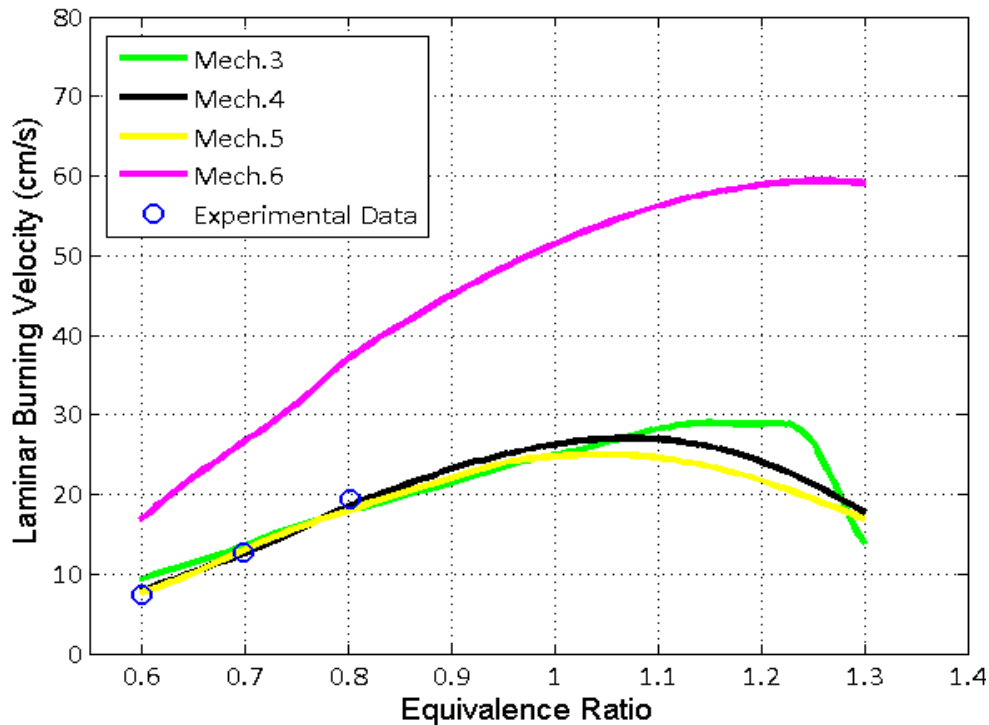




Διάγραμμα 12: Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου αέρα του μίγματος, για καύση επτανίου σε συνθήκες  $P=2$  atm και  $T_u=353$  K. Πειραματικά δεδομένα [18].



Διάγραμμα 13: Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου αέρα του μίγματος, για καύση επτανίου σε συνθήκες  $P=5$  atm και  $T_u=353$  K. Πειραματικά δεδομένα [18].



Διάγραμμα 14: Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου αέρα του μίγματος, για καύση επτανίου σε συνθήκες  $P=10 \text{ atm}$  και  $T_u=353 \text{ K}$ . Πειραματικά δεδομένα [18].

#### 4.3.1 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Από τα **Διαγράμματα 11-14** παρατηρείται ότι σε όλο το εύρος των πειραματικών δεδομένων (πίεση  $P=1-10 \text{ atm}$ ,  $T_u=353, 398 \text{ K}$  και  $\Phi=0.6-1.3$ ) οι μηχανισμοί Mech.4 και Mech.5 εμφανίζουν πολύ καλή συμπεριφορά. Αντιθέτως, ο μηχανισμός μειωμένης τάξης Mech.6 αποκλίνει σημαντικά από τα πειραματικά δεδομένα. Τέλος ο μηχανισμός μειωμένης τάξης Mech.3 προσεγγίζει πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα για  $\Phi$  από 0.6 έως 1.0, ενώ για μεγαλύτερα  $\Phi$  αποκλίνει. Σημειώνεται ότι, για πίεση  $P=10 \text{ atm}$  και  $T_u=353 \text{ K}$  δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για  $\Phi>1.0$ , ωστόσο ο μηχανισμός Mech.3 αποκλίνει από τα αριθμητικά αποτελέσματα του μηχανισμού Mech.5 για  $\Phi>1.0$ . Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη ότι και για τις συγκεκριμένες συνθήκες ο μηχανισμός Mech.3 θα αποκλίνει από το πραγματικό φαινόμενο.

#### 4.4 Χρησιμότητα των πρότυπων προβλημάτων στη μελέτη Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής

Στον κώδικα Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής (CFD) KIVA-3vr2 που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, για την μοντελοποίηση της καύσης γίνεται η παραδοχή ότι κάθε υπολογιστικό κελί αποτελεί έναν αντιδραστήρα πλήρους ανάμειξης. Ειδικότερα, γίνεται διαχωρισμός των όρων διάχυσης και συναγωγής που εμπεριέχονται στις εξισώσεις διατήρησης από τους όρους πηγής λόγω χημικών αντιδράσεων. Συνεπώς, τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις προσομοιώσεις με το υπολογιστικό πρόγραμμα CHEMKIN για το πρότυπο πρόβλημα της καύσης επτανίου σε αντιδραστήρα πλήρους

ανάμειξης και της καθυστέρησης έναυσης μπορούν να αποτελέσουν ενδείξεις για τα αποτελέσματα που αναμένονται από τον συζευγμένο κώδικα CFD που χρησιμοποιεί τον συγκεκριμένο χημικό μηχανισμό.

Στην παρούσα μελέτη, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις με το υπολογιστικό πρόγραμμα CHEMKIN για το πρότυπο πρόβλημα της καύσης επτανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμειξης, ανέδειξαν τις αδυναμίες των μηχανισμών χημικής κινητικής μειωμένης τάξης **Mech.3 και Mech.6 που χρησιμοποιούνται στον συζευγμένο κώδικα**. Συγκεκριμένα, οι ανωτέρω μηχανισμοί για συνθήκες πίεσης  $P=10$  atm και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα  $\Phi=0.3$  &  $1.0$ , στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών ( $T > 850$  K) υποεκτιμούν την κατανάλωση επτανίου. Περεταίρω, όσον αφορά στο πρότυπο πρόβλημα του χρόνου καθυστέρησης έναυσης, οι μηχανισμοί μειωμένης τάξης Mech.3 και Mech.6 υπολογίζουν μικρότερο χρόνο καθυστέρησης έναυσης σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα σε συνθήκες πίεσης ( $P=40$  bar &  $45$  atm) και  $\Phi$  ( $0.5$  &  $1.0$  και  $0.25$  αντίστοιχα) στην περιοχή έναυσης των Ναυτικών Κινητήρων ( $\approx 850$  K), δηλαδή τη στιγμή της έγχυσης στις 2 μοίρες μετά το ΑΝΣ.

Σημειώνεται ότι, η συμπεριφορά των μηχανισμών μειωμένης τάξης Mech.3 και Mech.6 στις **συνθήκες των πειραματικών δεδομένων που ευρέθησαν** όσον αφορά στα τρία πρότυπα προβλήματα, **αποτελούν ενδείξεις της συμπεριφοράς των μηχανισμών αυτών στον συζευγμένο κώδικα Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής KIVA-CHEMKIN**, καθώς οι συνθήκες που επικρατούν στο θάλαμο καύσης μεγάλων ναυτικών κινητήρων κατά τη διάρκεια της καύσης είναι διαφορετικές. Συγκεκριμένα, κατά την διάρκεια της καύσης οι συνθήκες πίεσης μπορούν να ανέλθουν έως και  $150$  bar, το θερμοκρασιακό πεδίο εμφανίζει τεράστιες διακυμάνσεις, καθώς ορισμένα σημεία έχουν τοπικές θερμοκρασίες που αγγίζουν τους  $2700$  K. Τέλος, υπάρχουν τοπικές περιοχές φτωχού και πλούσιου μείγματος (φλόγα διάχυσης).

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup> : Κώδικας Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής KIVA-3vr2

### 5.1 Επισκόπηση του κώδικα Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής KIVA-3vr2

Ο κώδικας Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής KIVA-3vr2 [27] αποτελεί μια εξελιγμένη έκδοση του κώδικα KIVA ο οποίος δημιουργήθηκε το 1985. Ο κώδικας επιλύει αριθμητικά τις εξισώσεις διατήρησης της συμπιεστής τυρβώδους αντιδρώσας ροής στο πεδίο του χώρου και του χρόνου. Επιπλέον, μέσω επιμέρους φυσικών μοντέλων λαμβάνονται υπόψιν διεργασίες όπως η διάσπαση της δέσμης καυσίμου και η μεταφορά θερμότητας λόγω αγωγής (conduction) και συναγωγής (convection).

Οι εξισώσεις διατήρησης σε διαφορική μορφή είναι οι ακόλουθες [28]:

**Εξίσωση διατήρησης μάζας κάθε χημικής ένωσης  $m$ :**

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{u}) = \nabla \cdot \left[ \rho D \nabla \left( \frac{\rho_m}{\rho} \right) \right] + \rho_m \dot{c} + \rho \dot{s} \delta_{m1} \quad (24)$$

Όπου  $\rho_m$  είναι η πυκνότητα της χημικής ένωσης  $m$ ,  $\rho$  είναι η πυκνότητα του μείγματος και  $\mathbf{u}$  το διάνυσμα της ταχύτητας του ρευστού. Η σταθερά διάχυσης μάζας  $D$  ορίζεται στη σχέση (38), ενώ ο υπολογισμός του όρου πηγής  $\rho_m \dot{c}$  λόγω των χημικών αντιδράσεων επεξηγείται στο **Υποκεφάλαιο 5.3**. Ο τρόπος υπολογισμού του όρου πηγής  $\rho \dot{s}$  λόγω του εγχεόμενου spray καυσίμου επεξηγείται αναλυτικά στο εγχειρίδιο του κώδικα KIVA [28]. Ο όρος  $\delta_{m1}$  είναι η συνάρτηση Dirac και όταν παίρνει την τιμή ένα αναφέρεται στο καύσιμο, ενώ όταν παίρνει την τιμή μηδέν αναφέρεται στις υπόλοιπες χημικές ενώσεις.

Με βάση την σχέση (24) προκύπτει η **εξίσωση της συνέχειας**:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = \rho \dot{s} \quad (25)$$

**Εξίσωση διατήρησης της ορμής:**

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\frac{1}{\alpha^2} \nabla p - A_o \nabla \left( \frac{2}{3} \rho k \right) + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{F}^s + \rho \mathbf{g} \quad (26)$$

Όπου  $p$  είναι η πίεση του ρευστού. Η αδιάστατη τιμή  $\alpha$  αποτελεί παράμετρο της μεθόδου Pressure Gradient Scaling (PGS) [28]. Σύμφωνα με τις οδηγίες του εγχειριδίου του κώδικα KIVA [28] σε εφαρμογές κινητήρων η παράμετρος  $\alpha$  παίρνει την τιμή 1. Η ποσότητα  $A_o$  λαμβάνει την τιμή 0 στην περίπτωση στρωτής ροής και 1 στην περίπτωση τυρβώδους. Ο κώδικας KIVA για την μοντελοποίηση της τύρβης χρησιμοποιεί το μοντέλο  $k$ - $\epsilon$  [27]. Με  $\mathbf{F}^s$  συμβολίζεται ο ανά μονάδα όγκου ρυθμός πρόσδοσης ορμής λόγω του spray καυσίμου [28]. Η επιτάχυνση της βαρύτητας θεωρείται σταθερή και συμβολίζεται με τον όρο  $\mathbf{g}$ .

Τέλος με  $\boldsymbol{\sigma}$  συμβολίζεται ο τανιστής των συνεκτικών τάσεων

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (27)$$

ο οποίος υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\sigma = \mu[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] + \lambda \nabla \cdot \mathbf{u} \mathbf{I} \quad (28)$$

Με  $\mathbf{I}$  συμβολίζεται ο μοναδιαίος πίνακας και με τον δείκτη  $T$  υποδηλώνεται ο ανάστροφος του πίνακα της κλίσης της ταχύτητας  $(\nabla \mathbf{u})$ .

Συνδέοντας τις διατμητικές τάσεις λόγω συνεκτικότητας με τις κλίσεις των ταχυτήτων (velocity gradients) και αντικαθιστώντας στη σχέση (27), προκύπτει ο τανιστής των τάσεων  $\sigma$  στην παρακάτω μορφή:

$$\sigma = \mu \cdot \left\{ \begin{array}{ccc} 2 \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} & 2 \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \\ \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} & 2 \frac{\partial w}{\partial z} \end{array} \right\} + \lambda \cdot \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \end{array} \right\} \quad (29)$$

Με  $\mu$  συμβολίζεται το δυναμικό ιξώδες του ρευστού το οποίο υπολογίζεται με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$\mu = (1 - A_o)\rho v_o + \mu_{air} + A_o c_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (30)$$

Ο δεύτερος συντελεστής ιξώδους  $\lambda$  (second viscosity coefficient) του ρευστού συνδέεται με το δυναμικό ιξώδες μέσω της ακόλουθης σχέσης (θεώρηση Stokes):

$$\lambda = -\frac{2}{3}\mu \quad (\text{τυρβώδης ροή}) \quad (31)$$

Η σταθερά διαχυτότητας  $v_o$  αποτελεί παράμετρο εισόδου του κώδικα KIVA και η εμπειρική σταθερά  $c_\mu$  λαμβάνει την τιμή 0.09.

Το ιξώδες του αέρα  $\mu_{air}$  δίδεται από τη σχέση:

$$\mu_{air} = \frac{A_1 T^{\frac{3}{2}}}{T + A_2} \quad (32)$$

Όπου  $A_1$  και  $A_2$  είναι σταθερές.

Η σταθερά διάχυσης μάζας  $D$  δίδεται από τη σχέση:

$$D = \frac{\mu}{\rho S c} \quad (33)$$

Ο αδιάστατος αριθμός Schmidt αποτελεί παράμετρο εισόδου του κώδικα KIVA και εκφράζει το λόγο του κινηματικού ιξώδους προς το συντελεστή διάχυσης μάζας:

$$S c = \frac{\nu}{D} \quad (34)$$

### Εξίσωση διατήρησης της ενέργειας:

$$\frac{\vartheta(\rho I)}{\vartheta t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} I) = -p \nabla \cdot \mathbf{u} + (1 - A_o) \sigma : \nabla \cdot \mathbf{u} - \nabla \cdot \mathbf{J} + A_o \rho \varepsilon + \dot{Q}^c + \dot{Q}^s \quad (35)$$

Όπου με  $I$  συμβολίζεται η ειδική εσωτερική ενέργεια του ρευστού, χωρίς να λαμβάνεται υπόψιν η συνεισφορά της θερμότητας από κάθε στοιχειώδη αντίδραση. Το διάνυσμα της ροής θερμότητας  $\mathbf{J}$  προκύπτει ως άθροισμα της μεταφοράς θερμότητας λόγω αγωγής και της μεταφοράς θερμότητας λόγω της διάχυσης μάζας των χημικών ενώσεων (κάθε χημική ένωση  $m$  έχει ενθαλπία  $h_m$ ).

Ο αναλυτικός τρόπος υπολογισμού του όρου πηγής  $\dot{Q}^s$  λόγω του spray καυσίμου επεξηγείται αναλυτικά στο εγχειρίδιο του κώδικα KIVA [28].

Το μοντέλο τύρβης  $k$ - $\varepsilon$  εμπεριέχει δύο μερικές διαφορικές εξισώσεις για την κινητική ενέργεια της τύρβης και τον ρυθμό σκέδασης της τύρβης αντίστοιχα και είναι απαραίτητες για το «κλείσιμο» του συστήματος των εξισώσεων διατήρησης [28].

Οι όροι πηγής  $\dot{Q}^c$  και  $\rho_m \dot{c}$  που προκύπτουν λόγω των χημικών αντιδράσεων καθώς και ο τρόπος υπολογισμού τους επεξηγούνται στο επόμενο κεφάλαιο.

### **5.2 Όροι πηγής $\dot{Q}^c$ και $\rho_m \dot{c}$ λόγω χημικών αντιδράσεων**

Μια χημική αντίδραση μπορεί να γραφεί στην παρακάτω γενικευμένη μορφή:

$$\sum_m a_{mr} X_m \leftrightarrow \sum_m b_{mr} X_m \quad (36)$$

Όπου με  $X_m$  συμβολίζεται η χημική ένωση  $m$  και με  $a_{mr}$  και  $b_{mr}$  συμβολίζονται οι στοιχειομετρικοί συντελεστές της χημικής ένωσης  $m$  στην μεριά των αντιδρώντων και προϊόντων αντίστοιχα για την αντίδραση  $r$ .

Ο ρυθμός της αντίδρασης  $r$  (reaction rate  $\dot{\omega}_r$ ) υπολογίζεται ως εξής:

$$\dot{\omega}_r = k_{fr} \prod_m \left( \frac{\rho_m}{W_m} \right)^{\alpha_{mr}} - k_{br} \prod_m \left( \frac{\rho_m}{W_m} \right)^{b_{mr}} \quad (37)$$

Όπου  $W_m$  είναι το μοριακό βάρος της χημικής ένωσης  $m$ .

Οι σταθερές της αντίδρασης  $r$ ,  $k_{fr}$  (ειδική σταθερά της ευθείας αντίδρασης) και  $k_{br}$  (ειδική σταθερά της αντίστροφης αντίδρασης) υπολογίζονται με βάση τις παρακάτω σχέσεις (σχέση Arrhenius):

$$k_{fr} = A_{fr} T^{\zeta_{fr}} \exp\left(-\frac{E_{fr}}{T}\right) \quad (38)$$

$$k_{br} = A_{br} T^{\zeta_{br}} \exp\left(-\frac{E_{br}}{T}\right) \quad (39)$$

Έχοντας προσδιορίσει το ρυθμό της αντίδρασης,  $\dot{\omega}_r$ , οι όροι πηγής στην εξίσωση διατήρησης μάζας (24) και διατήρησης της ενέργειας (35),  $\dot{\rho}_m^c$ ,  $\dot{Q}^c$ , υπολογίζονται ως εξής:

$$\dot{\rho}_m^c = W_m \sum_r (b_{mr} - a_{mr}) \dot{\omega}_r \quad (40)$$

$$\dot{Q}^c = W_m \sum_r Q_r \dot{\omega}_r \quad (41)$$

Όπου  $Q_r$  είναι η αρνητική θερμότητα της αντίδρασης στους 0 K.

$$Q_r = \sum_r (a_{mr} - b_{mr}) (\Delta h_f^o)_m \quad (42)$$

και  $(\Delta h_f^o)_m$  είναι η ενθαλπία σχηματισμού της χημικής ένωσης m στους 0 K

Οι δύο ανωτέρω όροι πηγής υπολογίζονται από το μοντέλο καύσης του κώδικα KIVA.

### 5.3 Μοντέλο καύσης χημείας ενός βήματος του κώδικα KIVA-3vr2

Στον κώδικα KIVA-3vr2 το φαινόμενο της καύσης ενός υδρογονάνθρακα με το οξυγόνο μοντελοποιείται μέσω μίας μονοβηματικής αντίδρασης χημικής κινητικής (global reaction) και έξι αντιδράσεων χημικής ισορροπίας. Επιπλέον, η παραγωγή των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) πραγματοποιείται μέσω τριών αντιδράσεων χημικής κινητικής (μηχανισμός Zeldovich) [1].

Για κάθε μία από τις 4 αντιδράσεις χημικής κινητικής υπολογίζεται η στιγμιαία ταχύτητα (reaction rate  $\dot{\omega}_r$ ) σε κάθε κελί για ένα συγκεκριμένο χρονικό βήμα. Έχοντας προσδιορίσει την ταχύτητα της κάθε αντίδρασης, μέσω των σχέσεων (40) και (41) υπολογίζονται οι επιμέρους όροι πηγής  $\dot{\rho}_m^c$  και  $\dot{Q}^c$ . Εν συνεχεία αθροίζοντας τους επιμέρους όρους πηγής κάθε αντίδρασης προκύπτει ο συνολικός όρος πηγής της εξίσωσης της συνέχειας ( $\dot{\rho}_m^c$ ), καθώς και ο συνολικός όρος πηγής της εξίσωσης της ενέργειας ( $\dot{Q}^c$ ) κάθε κελιού. Οι γνωστοί πλέον όροι πηγής  $\dot{\rho}_m^c$ ,  $\dot{Q}^c$  (συνολικοί κάθε κελιού) αντικαθίστανται στις σχέσεις (25) και (34) των εξισώσεων διατήρησης και γίνεται ο υπολογισμός της πίεσης, της θερμοκρασίας και της ταχύτητας του ρευστού σε κάθε υπολογιστικό κελί. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για κάθε υπολογιστικό κελί του πλέγματος και κατά συνέπεια προκύπτει για κάθε χρονικό βήμα το πεδίο πιέσεων, θερμοκρασίας και ταχυτήτων του ρευστού.

#### 5.3.1 Βιβλιοθήκη καυσίμων και αρχείο εισόδου του κώδικα KIVA-3vr2

Ο κώδικας KIVA διαθέτει μια βιβλιοθήκη καυσίμων, η οποία περιέχει τις θερμοφυσικές ιδιότητές τους (π.χ. τάση ατμών και ενθαλπία σχηματισμού). Για το λόγο αυτό, οι θερμοφυσικές ιδιότητες δεν περιλαμβάνονται στο αρχείο εισόδου του κώδικα (itape5).

Το αρχείο εισόδου του κώδικα (itape5) περιλαμβάνει όλες τις παραμέτρους της σταθεράς του Arrhenius (A, b, E<sub>a</sub>) για κάθε μία από τις 4 αντιδράσεις χημικής κινητικής καθώς και τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των χημικών ενώσεων που συμμετέχουν σε αυτές. Στο αρχείο εισόδου εμπεριέχονται επίσης και τα μοριακά βάρη των υπολοίπων χημικών ενώσεων καθώς και οι ενθαλπίες σχηματισμού στους 0 K.

Η αισθητές ενθαλπίες των χημικών ενώσεων (εξαιρείται του καύσιμου) εμπεριέχονται στον κύριο κώδικα με διακριτοποίηση ανά 100 K έως την θερμοκρασία των 5000 K.

Οι χημικές ενώσεις που συμμετέχουν στις 4 αντιδράσεις χημικής κινητικής και στις 6 αντιδράσεις χημικής ισορροπίας φαίνονται στο παρακάτω τμήμα του αρχείου εισόδου:

```

nsp      12
c7hl6
o2      mw2      32.000      htf2      0.0
n2      mw3      28.016      htf3      0.0
co2     mw4      44.011      htf4     -93.965
h2o     mw5      18.016      htf5     -57.103
h       mw6       1.008      htf6     51.631
h2      mw7       2.016      htf7      0.0
o       mw8      16.000      htf8     58.989
n       mw9      14.008      htf9    112.520
oh      mw10     17.008      htf10     9.289
co      mw11     28.011      htf11    -27.200
no      mw12     30.008      htf12     21.456

```

Εικόνα 8: Απόσπασμα από το αρχείο εισόδου itape5

Στο παρακάτω τμήμα του αρχείου εισόδου (itape5) παρουσιάζονται για την πρώτη αντίδραση χημικής κινητικής (αντίδραση καυσίμου με το οξυγόνο) οι παράμετροί της σταθεράς του Arrhenius, οι στοιχειομετρικοί συντελεστές και οι εκθέτες των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων:

```

nrk      4
cfl      3.0000e11  efl      1.5780e+4  zfl      0.0
cbl      0.0      ebl      0.0      zbl      0.0
aml      1      11      0      0      0      0      0      0      0      0
bml      0      0      0      7      8      0      0      0      0      0
ael      0.250      1.500      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
          0.000      0.000      0.000      0.000
bel      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
          0.000      0.000      0.000      0.000

```

Εικόνα 9: Απόσπασμα από το αρχείο εισόδου itape5



## 5.4 Ρυθμός Έκλυσης Θερμότητας

Ο υπολογισμός του βασικού ολικού θερμοδυναμικού μεγέθους του ρυθμού έκλυσης θερμότητας υπολογίζεται με βάση την ακόλουθη αδιαστατοποιημένη σχέση:

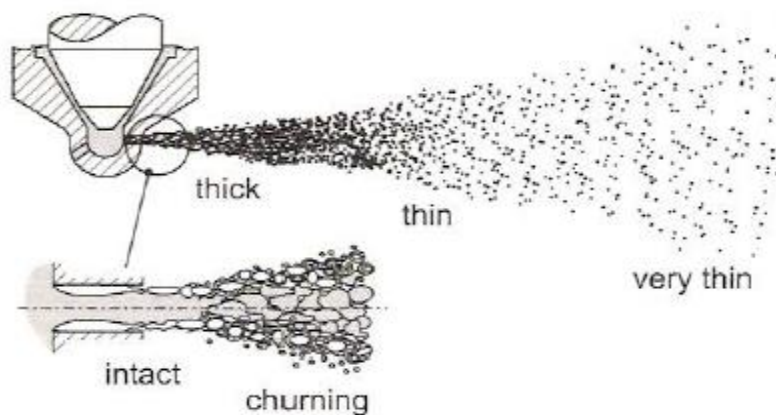
$$ROHR = \frac{d(Q_{chem})}{d(CA)} \cdot \frac{100}{Q_{chem,tot}} \quad (43)$$

Η ποσότητα  $Q_{chem}$  αποτελεί την εκλύμενη θερμότητα από τις χημικές αντιδράσεις σε κάθε χρονικό βήμα και προκύπτει ως το άθροισμα των όρων πηγής  $Q^c$  για όλα τα κελιά του υπολογιστικού πλέγματος. Ο όρος  $Q_{chem,tot}$  ορίζεται ως το γινόμενο της συνολικής μάζας του καυσίμου που εγχύεται σε ένα πλήρες κύκλο του κινητήρα επί την κατώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου. Μια ενδεικτική τιμή της κατώτερης θερμογόνου δύναμης για το επτάνιο είναι  $LHV=44566 \text{ J/g}$ , η οποία και χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία.

## Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup> : Φυσικές διεργασίες και μοντέλα διάσπασης του spray καυσίμου

### 6.1 Περιοχές εξέλιξης της ροής του spray, μηχανισμοί διάσπασης

Μια τυπική ροή spray καυσίμου σε ακροφύσιο εγχυτήρα, απεικονίζεται στην **Εικόνα 10** [29]. Όταν ο άθικτος πυρήνας του υγρού καυσίμου (intact core) εγκαταλείπει την οπή του ακροφυσίου, διασπάται σε επιμέρους υγρούς πυρήνες (churning flow) και κατόπιν σε σταγονίδια. Αυτή η περιοχή του spray αναφέρεται ως πυκνή (thick region) και εκεί ο λόγος της υγρής μάζας προς την συνολική είναι αρκετά μεγάλος. Μετά την πυκνή περιοχή, λόγω του κωνικού σχήματος του spray και της ατμοποίησης των σταγονιδίων η μέση απόστασή τους μεγαλώνει. Αποτέλεσμα είναι, ο χώρος που καταλαμβάνει η αέρια φάση να μεγαλώνει σε σχέση με την υγρή. Έτσι δημιουργείται μια νέα περιοχή του spray που αναφέρεται ως λεπτή (thin region). Μετά την λεπτή περιοχή υπάρχει και μία τελευταία περιοχή όπου υπερिσχύει η αέρια φάση και αναφέρεται ως πολύ λεπτή (very thin).

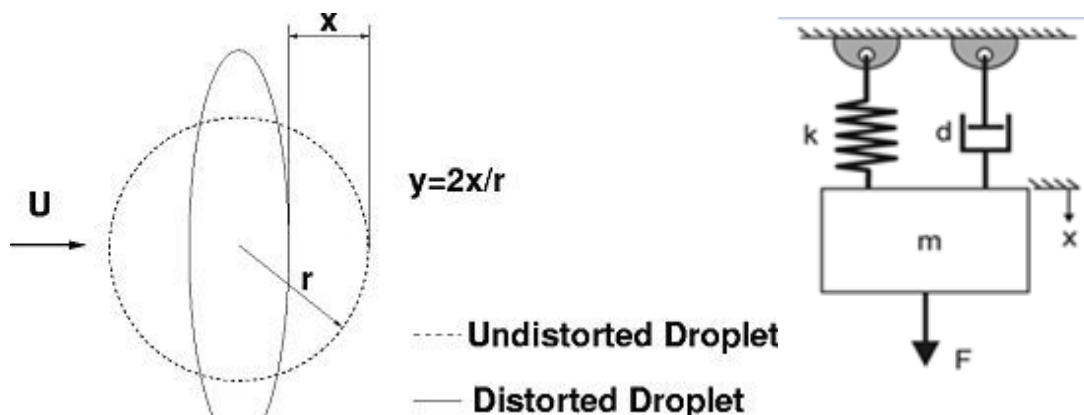


Εικόνα 10: Απεικόνιση των τριών διαφορετικών περιοχών, που περιγράφει τη ροή ενός spray [29]

Σε εγχυτήρες υψηλής πίεσης η διάσπαση του υγρού πυρήνα του καυσίμου σε επιμέρους πυρήνες και σταγονίδια αρχίζει πολύ κοντά στην οπή του ακροφυσίου, με συνέπεια η επίδρασή του στην αέρια φάση κατά μήκος όλης της ροής του spray να είναι πολύ μικρή, σε σχέση με την αντίστοιχη των επιμέρους υγρών διάσπαρτων πυρήνων και σταγονιδίων. Η παρατήρηση αυτή έχει οδηγήσει στην υιοθέτηση δύο διαφορετικών μηχανισμών διάσπασης του υγρού πυρήνα καυσίμου σε επιμέρους πυρήνες και σταγονίδια [29]. Ο πρώτος μηχανισμός διάσπασης αφορά στην πυκνή περιοχή (thick region) και αναφέρεται ως πρωτογενής (primary breakup). Η περαιτέρω διάσπαση των σταγονιδίων σε ακόμη μικρότερα περιγράφεται από τον δεύτερο μηχανισμό, ο οποίος αναφέρεται ως δευτερογενής μηχανισμός διάσπασης (secondary breakup). Τονίζεται ότι η δευτερογενής διάσπαση ξεκινά στο τέλος της πυκνής περιοχής, ενώ λαμβάνει χώρα και στη λεπτή (thin region) και πολύ λεπτή περιοχή (very thin region).

## 6.2 Μοντέλο διάσπασης spray καυσίμου του κώδικα KIVA-3vr2

Στον κώδικα KIVA-3vr2 για την μοντελοποίηση της διάσπασης του spray καυσίμου χρησιμοποιείται το μοντέλο TAB (Taylor Analogy Breakup) [30]. Το συγκεκριμένο μοντέλο χρησιμοποιείται ευρύτατα για την περιγραφή του φαινομένου της δευτερογενούς διάσπασης του spray καυσίμου σε εφαρμογές μηχανών εσωτερικής καύσης. Πιο συγκεκριμένα το μοντέλο αυτό βασίζεται στην αναλογία μεταξύ μιας ταλαντούμενης σταγόνας που διεισδύει σε ένα περιβάλλον αερίου και ενός εξαναγκασμένου συστήματος ταλάντωσης μάζας-ελατηρίου με απόσβεση.



Εικόνα 11: Αναλογία μεταξύ της παραμορφωμένης σταγόνας καυσίμου και του συστήματος εξαναγκασμένης ταλάντωσης μάζας-ελατηρίου με απόσβεση [29]

Η συνήθης διαφορική εξίσωση που διέπει το εξαναγκασμένο σύστημα ταλάντωσης μάζας-ελατηρίου με απόσβεση είναι η εξής:

$$\ddot{x} + \frac{d}{m} \cdot \dot{x} + \frac{k}{m} \cdot x = \frac{F}{m} \quad (44)$$

Στην περίπτωση της ταλαντούμενης σταγόνας ισχύει κατ' αντιστοιχία η ανωτέρω σχέση, όπου εν προκειμένω ο όρος της δύναμης προκύπτει από την αεροδυναμική αλληλεπίδραση της σταγόνας του καυσίμου με το περιβάλλον αέριο, ο όρος απόσβεσης οφείλεται στην συνεκτικότητα του υγρού καυσίμου και ο όρος επαναφοράς οφείλεται στην επιφανειακή τάση του. Η παραμόρφωση της σταγόνας περιγράφεται από την παράμετρο παραμόρφωσης  $\gamma=2x/r$ , όπου το  $x$  συμβολίζει την απόκλιση της σταγόνας από τον πυρήνα της στην κατάσταση ισορροπίας και το  $r$  συμβολίζει την ακτίνα της σταγόνας.

Η εξίσωση παραμόρφωσης της σταγόνας δίδεται από την παρακάτω συνήθη διαφορική εξίσωση:

$$\ddot{y} + \frac{5\mu_l}{\rho_l r^2} \dot{y} + \frac{8\sigma}{\rho_l r^3} y = \frac{2\rho_g |U^2|}{3\rho_l r^2} \quad (45)$$

Όπου με  $\rho_l$  συμβολίζεται η πυκνότητα, με  $\mu$  το δυναμικό ιξώδες και με  $\sigma$  η επιφανειακή τάση του καυσίμου.  $U$  είναι η σχετική ταχύτητα μεταξύ της σταγόνας του καυσίμου και του αέρα και  $\rho_g$  είναι η πυκνότητα του περιβάλλοντος αερίου. Απαραίτητη συνθήκη για να έχουμε διάσπαση της σταγόνας σε επιμέρους, είναι η παράμετρος παραμόρφωσης να είναι μεγαλύτερη του 1 ή ο αριθμός Weber να είναι μεγαλύτερος του  $We_{crit}=6$  (για μη συνεκτικό ρευστό). Ο αριθμός Weber εκφράζει τον λόγο των αεροδυναμικών τάσεων προς τις επιφανειακές και ορίζεται ως:

$$We = \frac{\rho_g r U^2}{\sigma} \quad (46)$$

### 6.3 Μοντέλο διάσπασης spray καυσίμου CAB

Με βάση ερευνητικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί από την παρούσα ερευνητική ομάδα του τομέα Ναυτικής Μηχανολογίας της σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, έχει διαπιστωθεί ότι η χρήση του μοντέλου TAB σε ναυτικούς κινητήρες σχετίζεται με τον υψηλό ρυθμό εξάτμισης του καυσίμου και τον μικρό χρόνο καθυστέρησης έναυσης, γεγονότα που οδηγούν σε υψηλό ρυθμό έκλυσης θερμότητας (Rate of Heat Release) και κατά συνέπεια σε υψηλές πιέσεις σε σχέση με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα. Ως εκ τούτου, στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιείται ένα βελτιωμένο μοντέλο διάσπασης spray καυσίμου (Cascade Atomization and Drop Breakup) [31], [32]. Το μοντέλο CAB βασίζεται στην ίδια θεώρηση με το μοντέλο TAB ως προς το κριτήριο διάσπασης των σταγόνων του spray και τον τρόπο υπολογισμού της παραμόρφωσης τους, ωστόσο λόγω ορισμένων διαφοροποιήσεων που θα αναφερθούν στη συνέχεια, η αναπαράσταση της δευτερογενούς διάσπασης (secondary breakup) των σταγόνων του spray είναι πλέον πιο ακριβής. Επίσης το συγκεκριμένο μοντέλο διάσπασης **λαμβάνει επιτυχώς υπόψη την επίδραση του φαινομένου της πρωτογενούς διάσπασης του spray του καυσίμου** (Primary Breakup), που λαμβάνει χώρα στο ακροφύσιο του εγχυτήρα, στη διάσταση των αρχικά εγχέομενων σταγόνων του spray καυσίμου. Η εφαρμογή του συγκεκριμένου μοντέλου στον κώδικα KIVA-3vr2 περιγράφεται εκτενώς στην εργασία των Χ. Vouvakos et al. [32], ωστόσο για λόγους πληρότητας παρατίθενται οι βασικές διαφορές του μοντέλου CAB έναντι του TAB καθώς και ορισμένες σημαντικές σχέσεις για τον υπολογισμό κάποιων κρίσιμων μεγεθών που περιλαμβάνονται στο μοντέλο.

Στο μοντέλο CAB οι **αρχικά εγχεόμενες σταγόνες χαρακτηρίζονται από μια συνάρτηση κατανομής (Initial Droplet Size Distribution) της αρχικής διάστασής τους (δηλαδή της ακτίνας τους)**, προκειμένου να ληφθεί υπόψη η περιοχή του jet stripping που αφορά στην εξέλιξη της ροής του spray κοντά στην έξοδο των εγχυτήρων.

Επιπλέον, προκειμένου να αποτυπωθεί σωστά η διάρκεια ζωής των αρχικών σταγόνων του spray γίνεται η παραδοχή ότι οι αρχικές σταγόνες διαθέτουν μία **κατάλληλη αρνητική ταχύτητα παραμόρφωσης**, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερους χρόνους όσον αφορά στην πρώτη διάσπαση των σταγόνων αυτών. Με τον τρόπο αυτό, προσεγγίζεται κατάλληλα ο διασπασμένος υγρός πυρήνας του spray του καυσίμου (fragmented liquid core) που δημιουργείται στην έξοδο των εγχυτήρων [32]. Τέλος, σε αντίθεση με το μοντέλο TAB το μοντέλο CAB συμπεριλαμβάνει και την περιοχή της καταστροφικής δευτερογενούς διάσπασης του spray (catastrophic secondary breakup).

Συγκεκριμένα, για τις **αρχικές** σταγόνες του spray του καυσίμου, η συνάρτηση κατανομής της **αρχικής** τους ακτίνας (Initial Droplet Size Distribution) είναι:

$$f(r) = \frac{n+1}{r_0} \cdot \left(\frac{r}{r_0}\right)^n \quad (47)$$

Όπου  $n$  είναι μια σταθερά του μοντέλου,  $r$  είναι η ακτίνα των αρχικών σταγόνων και  $r_0$  είναι η ακτίνα της οπής του εγχυτήρα. Η χρήση της συγκεκριμένης κατανομής έχει ως αποτέλεσμα ότι οι αρχικές σταγόνες του spray δεν έχουν όλες αρχική διάμετρο ίση με την οπή του εγχυτήρα όπως συνέβαινε στο μοντέλο TAB.

Οι διαστάσεις και ο αριθμός των σταγονιδίων που προκύπτουν έπειτα από μία διάσπαση, συνδέονται με τον χρόνο διάσπασής τους μέσω της σταθεράς του μοντέλου  $K_{bu}$  [31].

Μέσω αυτής της σταθεράς αναλογίας λαμβάνονται υπόψη οι εξής τρεις περιοχές/μηχανισμοί διάσπασης γνωστές ως: bag, stripping και catastrophic.

Έχοντας προσδιορίσει την συχνότητα της ταλαντούμενης σταγόνας μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$\omega^2 = \frac{8\sigma}{\rho_l r^3} - \frac{25\mu_l^2}{4\rho_l^2 r^4} \quad (48)$$

η σταθερά αναλογίας  $K_{bu}$  μπορεί πλέον να υπολογιστεί μέσω της σχέσης:

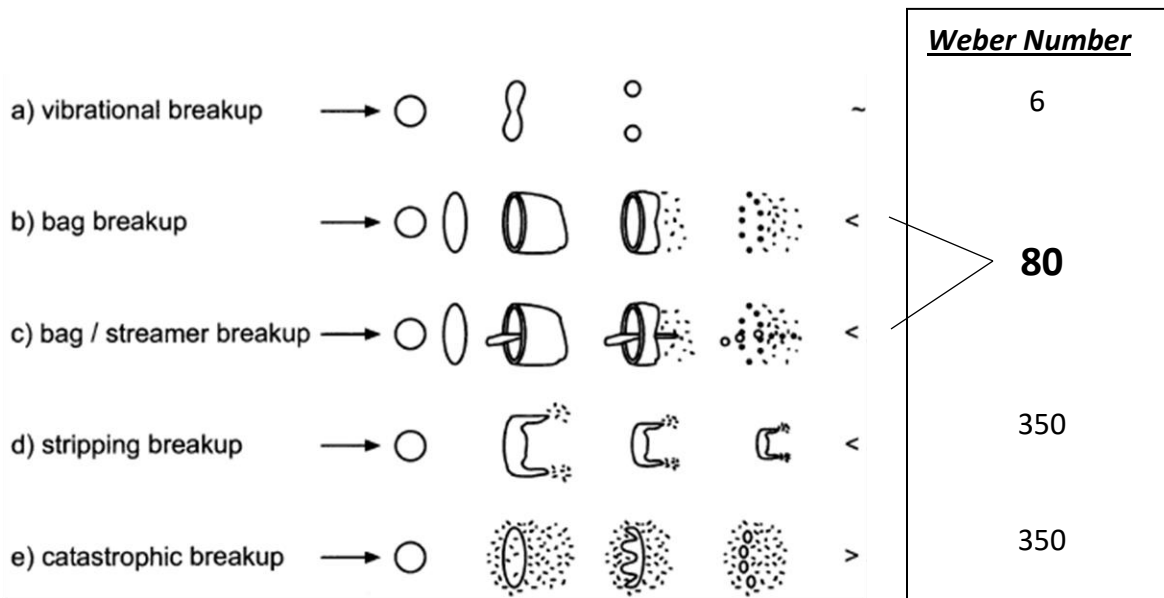
$$K_{bu} = \begin{cases} k_1 \omega, & \text{αν } We \leq We_{b,s} \text{ (bag breakup)} \\ k_2 \omega \sqrt{We}, & \text{αν } We_{b,s} < We < We_{s,c} \text{ (stripping breakup)} \\ k_3 \omega We^{3/4}, & \text{αν } We > We_{s,c} \text{ (catastrophic breakup)} \end{cases} \quad (49)$$

όπου,  $k_1$ ,  $k_2$  και  $k_3$  είναι σταθερές του μοντέλου,  $We$  είναι ο αριθμός Weber της σταγόνας πριν την διάσπαση,  $We_{b,s}$  είναι ο αριθμός μετάβασης Weber μεταξύ των περιοχών διάσπασης bag και stripping και  $We_{s,c}$  είναι ο αριθμός μετάβασης Weber μεταξύ των περιοχών διάσπασης stripping και catastrophic. Οι σταθερές  $k_1$ ,  $k_2$  και  $k_3$  έχουν προκύψει από πειραματικές μετρήσεις, και η μετάβαση από τη μία

περιοχή διάσπασης στην άλλη θεωρείται συνεχής. Συνεπώς προκειμένου να καθοριστούν πλήρως τα όρια των τριών περιοχών απαιτείται μόνο η τιμή της σταθεράς  $k_1$ .

Σημειώνεται ότι στο μοντέλο TAB ο τρόπος υπολογισμού της ακτίνας των σταγονιδίων μετά από μία διάσπαση [30] οδηγούσε σε υποεκτίμηση των διαστάσεων των παραγόμενων σταγόνων συγκριτικά με τα πειραματικά δεδομένα για εφαρμογές κινητήρων Diesel [33]. Με το μοντέλο CAB η αδυναμία της πλήρους αναπαράστασης του φυσικού φαινομένου βελτιώθηκε σημαντικά.

Σε ένα spray καυσίμου diesel υψηλής πίεσης, οι σταγόνες χαρακτηρίζονται από ένα μεγάλο εύρος ταχυτήτων, άρα και αριθμών Weber. Συνεπώς, κατά τη διάρκεια του φυσικού φαινομένου αναμένεται να λάβουν χώρα όλοι οι παρακάτω μηχανισμοί δευτερογενούς διάσπασης.



Εικόνα 12: Μηχανισμοί δευτερογενούς διάσπασης του spray, συναρτήσει του αριθμού Weber, όπως παρουσιάζονται στην εργασία του F. X. Tanner [29] και του G. Stiesch [31]

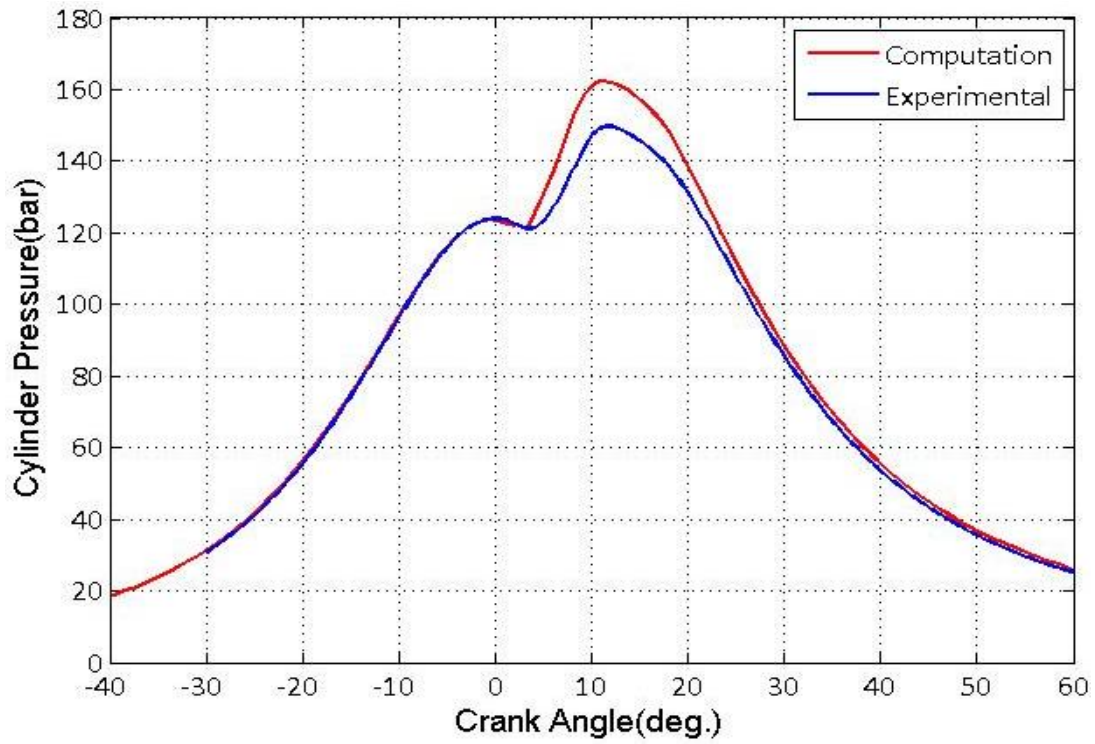
#### 6.4 Αποτελέσματα του κώδικα KIVA-3vr2 με μοντέλο διάσπασης spray CAB και χημεία ενός βήματος

Στο παρόν Υποκεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων της ροής και της καύσης στο πλήρες φορτίο, του δίχρονου ναυτικού κινητήρα RT-flex58T-B της κατασκευάστριας εταιρείας Winterthur Gas & Diesel, τα χαρακτηριστικά του οποίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 11. Οι συγκεκριμένες προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν με έναν τροποποιημένο κώδικα KIVA-3vr2 στον οποίο περιλαμβάνεται το μοντέλο διάσπασης spray CAB. Επίσης, ο εν λόγω κώδικας χρησιμοποιεί το μοντέλο καύσης χημείας ενός βήματος (global reaction combustion). Σκοπός των προσομοιώσεων αυτών ήταν αφενός η όσο το δυνατόν καλύτερη αποτύπωση του φαινομένου διάσπασης του spray καυσίμου και αφετέρου η ανάδειξη της επίδρασης του μοντέλου καύσης αναλυτικής χημείας (βλ. Κεφάλαιο 7) που εμπεριέχει ο συζευγμένος κώδικας KIVA-CHEMKIN στα ολικά θερμοδυναμικά μεγέθη και στην παραγωγή των προϊόντων της καύσης.

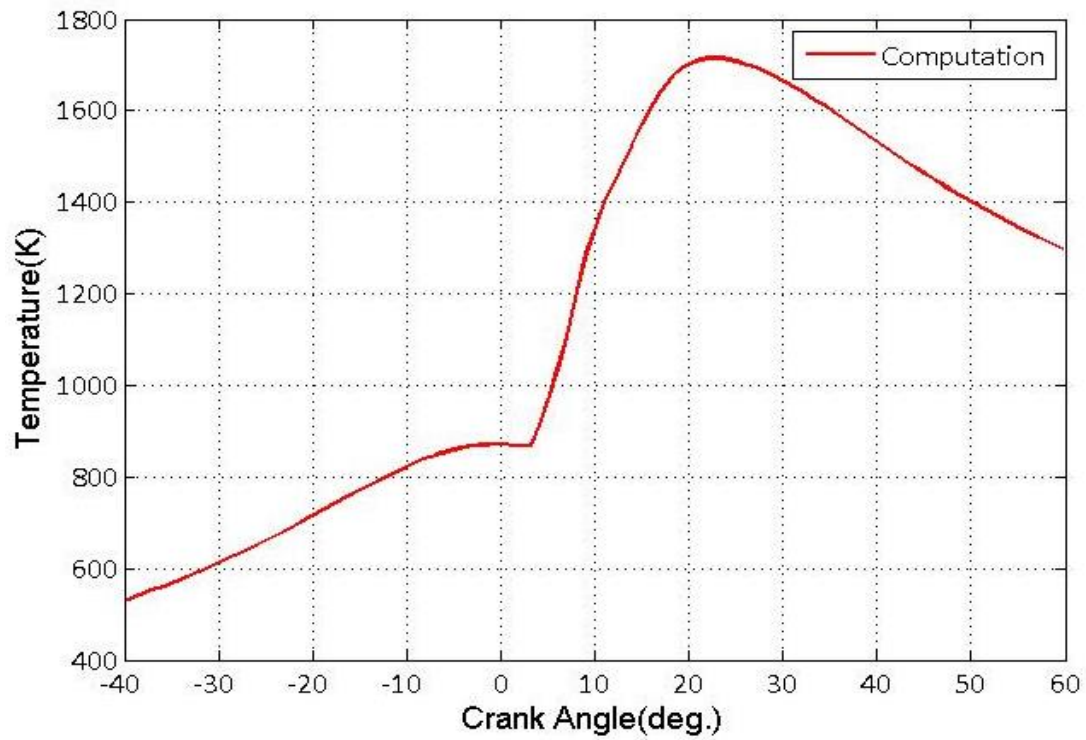
ΤΥΠΟΣ	RT-flex58T-B
ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΕΜΒΟΛΟΥ	580mm
ΔΙΑΔΡΟΜΗ ΕΜΒΟΛΟΥ	2416mm
ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ	105RPM
ΜΕΣΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΕΜΒΟΛΟΥ	8.46m/s
ΕΝΑΡΞΗ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ (από ΑΝΣ)	-96°
ΠΕΡΑΣ ΕΚΤΟΝΩΣΗΣ (από ΑΝΣ)	120°
ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΓΧΥΣΗΣ	Common Rail System
ΑΡΙΘΜΟΣ ΕΓΧΥΤΗΡΩΝ	3
ΕΝΑΡΞΗ ΕΓΧΥΣΗΣ	2°
ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΕΓΧΥΣΗΣ	15.2°
ΜΕΣΗ ΕΝΔΕΙΚΝΥΜΕΝΗ ΠΙΕΣΗ	19bar
ΜΑΖΑ ΕΓΧΕΟΜΕΝΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	60.1g
ΣΥΝΟΛΙΚΟΣ ΛΟΓΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ-ΑΕΡΑ $\Phi_{tot}$	0.511

Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά του δίχρονου βραδύστροφου ναυτικού κινητήρα Diesel RT-flex58T-B

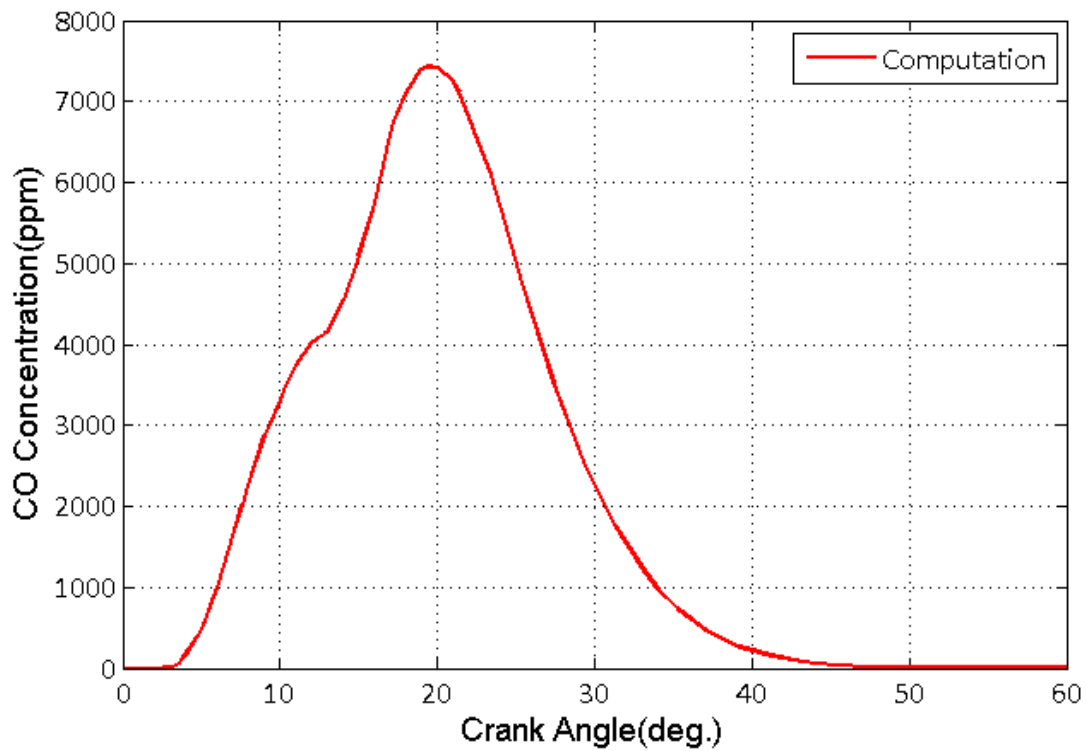
Παρακάτω παρατίθενται τα αριθμητικά αποτελέσματα όσον αφορά στο διάγραμμα πίεσης συναρτήσει της γωνίας στροφάλου, το διάγραμμα της θερμοκρασίας συναρτήσει της γωνίας στροφάλου, το διάγραμμα της συγκέντρωσης των εκπομπών του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>) συναρτήσει της γωνίας στροφάλου και το διάγραμμα του ρυθμού έκλυσης θερμότητας συναρτήσει της γωνίας στροφάλου. Στα **Διαγράμματα 15, 19** που αφορούν στην χρονική ιστορία της πίεσης και του ρυθμού έκλυσης θερμότητας περιλαμβάνονται οι αντίστοιχες πειραματικές καμπύλες, ενώ στο **Διάγραμμα 18** που αφορά στην συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου εμπεριέχεται η πειραματική τιμή της τελικής συγκέντρωσης αυτών.



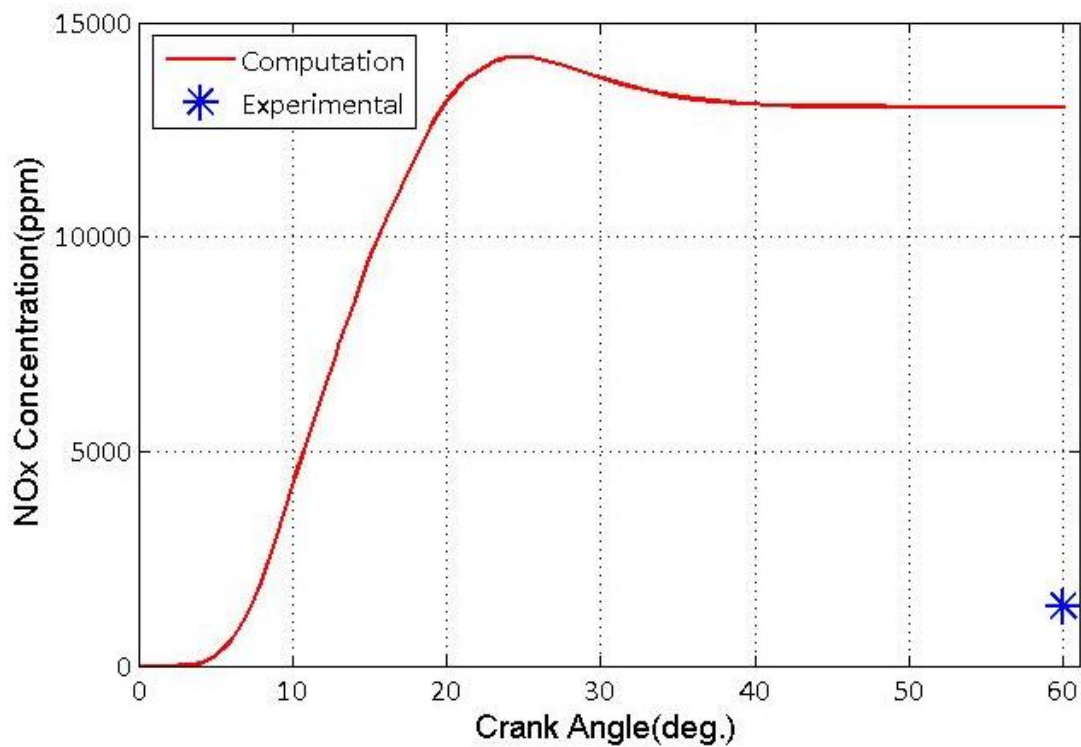
Διάγραμμα 15: Πειραματική και υπολογισθείσα καμπύλη πίεσης συναρτήσει της γωνίας στροφάλου



Διάγραμμα 16: Υπολογισθείσα καμπύλη θερμοκρασίας συναρτήσει της γωνίας στροφάλου

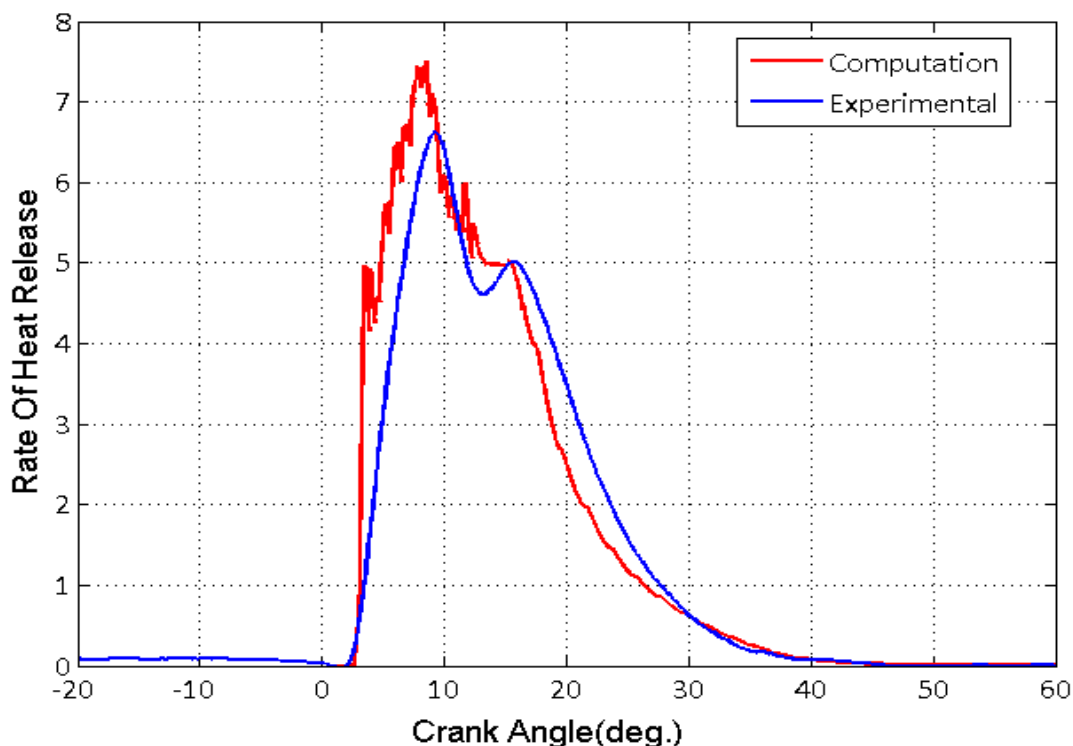


Διάγραμμα 17: Υπολογισθείσα καμπύλη συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) συναρτήσει της γωνίας στροφάλου



Διάγραμμα 18: Υπολογισθείσα καμπύλη συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>) συναρτήσει της γωνίας στροφάλου. Συμπεριλαμβάνεται η πειραματική τιμή της τελικής συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου.





Διάγραμμα 19: Πειραματική και υπολογισθείσα καμπύλη ρυθμού έκλυσης θερμότητας συναρτήσει της γωνίας στροφάλου

## 6.5 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Στο **Διάγραμμα 15** που αφορά στην χρονική ιστορία της πίεσης παρατηρείται ότι, τα αριθμητικά αποτελέσματα που προέκυψαν με χρήση του τροποποιημένου κώδικα KIVA-3vr2 αποκλίνουν από τα αντίστοιχα πειραματικά. Επίσης στο **Διάγραμμα 18** αποτυπώνεται η αδυναμία αναπαραγωγής των τελικών επιπέδων συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου, καθώς η αριθμητική τιμή αποκλίνει από την αντίστοιχη πειραματική κατά μια τάξη μεγέθους. Σημειώνεται ότι στον τροποποιημένο κώδικα KIVA-3vr2 ο υπολογισμός των οξειδίων του αζώτου πραγματοποιείται με βάση των μηχανισμό Zeldovich, ο οποίος περιέχει μόνο τρεις στοιχειώδεις αντιδράσεις. Τέλος, στο **Διάγραμμα 19** παρατηρείται ότι τα αριθμητικά αποτελέσματα που αφορούν στον ρυθμό έκλυσης θερμότητας υπερεκτιμούν τα αντίστοιχα πειραματικά στην περιοχή από 2 έως 17 μοίρες γωνίας στροφάλου, ενώ υποεκτιμούν τις πειραματικές τιμές στην περιοχή από 17 έως 30 μοίρες γωνίας στροφάλου. Επίσης, υπάρχει και διαφορά μεταξύ της πειραματικής και της υπολογισθείσας τιμής που αφορά στον χρόνο καθυστέρησης έναυσης. Η τιμή της διαφοράς είναι ίση με 0.7 μοίρες γωνίας στροφάλου.

Στο επόμενο **Κεφάλαιο** παρουσιάζεται ο συζευγμένος κώδικας KIVA-CHEMKIN, καθώς και τα αριθμητικά αποτελέσματα που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς χημικής κινητικής μειωμένης τάξης Mech. 3 και Mech. 6 (βλ. **Πίνακα 1**). Τα αριθμητικά αποτελέσματα της χρονικής ιστορίας της πίεσης και του ρυθμού έκλυσης θερμότητας συγκρίνονται με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάστηκαν στο παρόν **Κεφάλαιο**. Επίσης, η τελική αριθμητική τιμή της εκπομπής των οξειδίων του αζώτου συγκρίνεται με την αντίστοιχη πειραματική (βλ. **Διάγραμμα 18**).

## Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>: Συζευγμένος Κώδικας Χημικής Κινητικής και Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής KIVA-CHEMKIN

### 7.1 Υπολογισμός των όρων πηγής $\dot{Q}^c$ και $\dot{\rho}_m^c$

Οι όροι πηγής,  $\dot{\rho}_m^c$  και  $\dot{Q}^c$ , που εμπεριέχονται στην εξίσωση της συνέχειας και της ενέργειας αντίστοιχα υπολογίζονται μέσω των σχέσεων (40) και (41) όπως έχει αναφερθεί και στο **Υποκεφάλαιο 5.2**. Οι συγκεκριμένοι όροι μπορούν να υπολογιστούν και με βάση τις παρακάτω ισοδύναμες σχέσεις [34]:

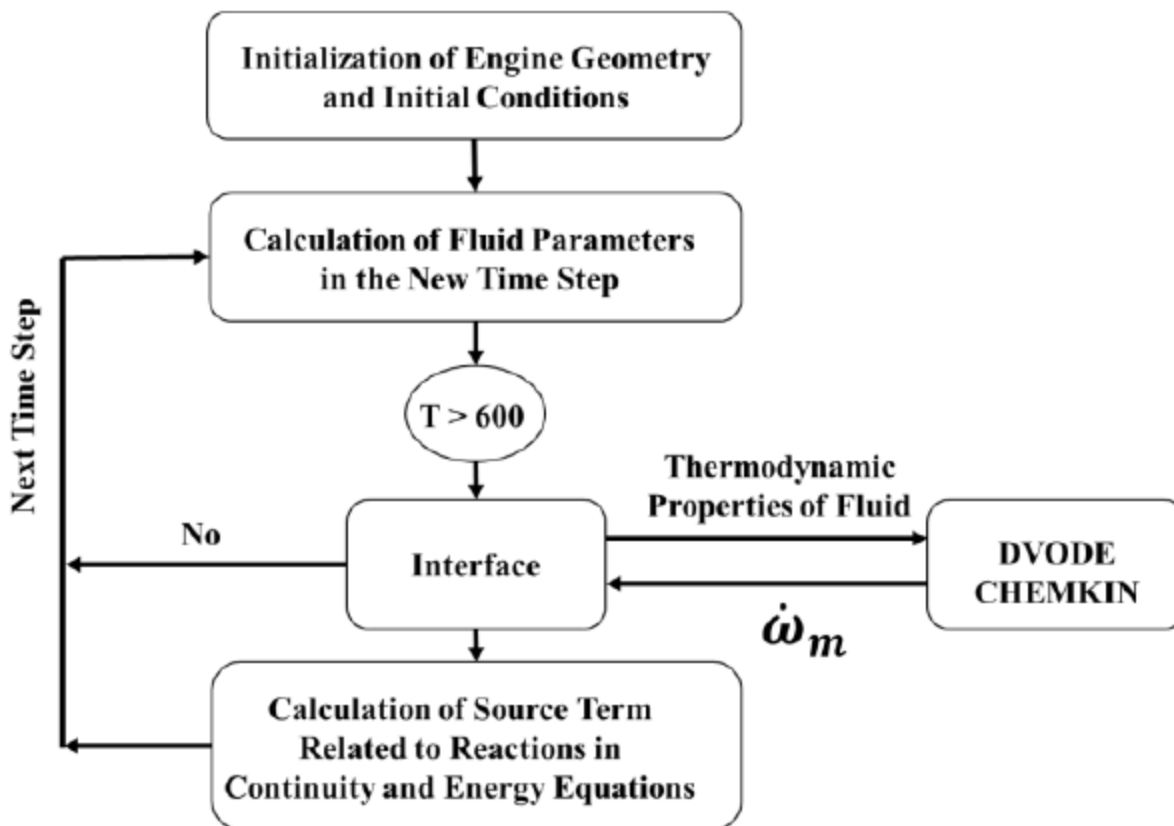
$$\dot{\rho}_m^c = \dot{\omega}_m W_m \quad (50)$$

$$\dot{Q}^c = -\sum_m (\Delta h_f^o)_m \dot{\omega}_m \quad (51)$$

Για τον υπολογισμό των όρων πηγής απαιτείται ο υπολογισμός των μοριακών ρυθμών παραγωγής (molar production rates  $\dot{\omega}_m$ ) των χημικών ενώσεων του μηχανισμού χημικής κινητικής. Στο συζευγμένο κώδικα που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας, ο υπολογισμός των ρυθμών παραγωγής των χημικών ενώσεων επιτυγχάνεται μέσω του κώδικα χημικής κινητικής CHEMKIN-II που ενσωματώθηκε στον κώδικα KIVA-3vr2. Συγκεκριμένα, ο κώδικας KIVA-3vr2 τροφοδοτεί την τροποποιημένη υπορουτίνα χημείας (chem.f), η οποία έχει εμπλουτιστεί κατάλληλα με επιμέρους υπορουτίνες του κώδικα CHEMKIN, με τις ακόλουθες ιδιότητες της αντιδρώσας ροής: (α) την πίεση, (β) την θερμοκρασία και (γ) τις συγκεντρώσεις όλων των χημικών ενώσεων για κάθε υπολογιστικό κελί σε κάθε χρονικό βήμα. Στη συνέχεια, σε κάθε χρονικό βήμα και για κάθε υπολογιστικό κελί επιλύεται από την υπορουτίνα DVODE [35] του κώδικα CHEMKIN ένα σύστημα Μ συνήθων διαφορικών εξισώσεων με άγνωστες μεταβλητές τους μοριακούς ρυθμούς παραγωγής των Μ χημικών ενώσεων που εμπεριέχονται στο μηχανισμό χημικής κινητικής. Σημειώνεται ότι για τη σωστή επίλυση των συνήθων διαφορικών εξισώσεων από τον επιλύτη DVODE το χρονικό βήμα επίλυσης γίνεται επαρκώς μικρό και διάφορο από χρονικό βήμα της ροής του κώδικα KIVA-3vr2 ( $\tau_{chem} < \tau_{flow}$ ).

Στο συζευγμένο κώδικα KIVA-CHEMKIN το στάδιο της προεπεξεργασίας (pre-processing) των μηχανισμών χημικής κινητικής που αναλύθηκε στην εισαγωγή του **Κεφαλαίου 3** πραγματοποιείται μέσω της υπορουτίνας skinterp.f του κώδικα CHEMKIN. Συγκεκριμένα, η εν λόγω υπορουτίνα δέχεται ως αρχεία εισόδου τα αρχεία chem.inp και therm.dat και επιστρέφει ως έξοδο το αρχείο chem.bin σε δυαδική μορφή. Αυτό το δυαδικό αρχείο εμπεριέχει σημαντικές πληροφορίες του μηχανισμού χημικής κινητικής, όπως οι θερμοχημικές ιδιότητες (δηλαδή ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, ενθαλπία και εντροπία) συναρτήσεως της θερμοκρασίας, και αποτελεί ένα **επιπλέον αρχείο εισόδου** του συζευγμένου κώδικα KIVA-CHEMKIN. Συνολικά από το συγκεκριμένο αρχείο αντλούνται όλες οι σημαντικές πληροφορίες του μηχανισμού χημικής κινητικής που απαιτούνται από τις υπορουτίνες του κώδικα CHEMKIN.

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του συζευγμένου κώδικα KIVA-CHEMKIN:



Εικόνα 13: Διάγραμμα ροής του συζευγμένου κώδικα KIVA-CHEMKIN [36]

Μια από τις πλέον σημαντικές δυνατότητες που παρέχει ο συζευγμένος κώδικας KIVA-CHEMKIN που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι η δυνατότητα χρήσης οποιουδήποτε μηχανισμού χημικής κινητικής που διατηρεί το υπολογιστικό κόστος στα αποδεκτά όρια.

## 7.2 Αρχείο εισόδου itape5-τροποιώσεις στον κώδικα KIVA-CHEMKIN

Για την σωστή λειτουργία του συζευγμένου κώδικα KIVA-CHEMKIN πραγματοποιήθηκαν κάποιες περαιτέρω τροποποιήσεις. Συγκεκριμένα, για κάθε μηχανισμό χημικής κινητικής το αρχείο εισόδου του κώδικα itape5 πρέπει προσαρμόζεται κατάλληλα, ούτως ώστε να συμπεριλαμβάνει τα μοριακά βάρη και τις ενθαλπίες σχηματισμού στους 0 K όλων των χημικών ενώσεων που εμπεριέχονται στο μηχανισμό. Τέλος, στον κύριο κώδικα εισάγονται οι αισθητές ενθαλπίες όλων των χημικών ενώσεων του εκάστοτε μηχανισμού συναρτήσει της θερμοκρασίας με διακριτοποίηση ανά 100 K.

### 7.2.1 Εργαλείο ανάλυσης μηχανισμών (Mechanism Analyser) του κώδικα CHEMKIN

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο **Υποκεφάλαιο**, είναι απαραίτητος ο υπολογισμός του μοριακού βάρους, της ενθαλπίας σχηματισμού και της αισθητής ενθαλπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας όλων των χημικών ενώσεων του εκάστοτε μηχανισμού. Ο υπολογισμός αυτός πραγματοποιείται πολύ εύκολα

μέσω του εργαλείου Mechanism Analyser του κώδικα CHEMKIN, χωρίς να απαιτείται η αναζήτηση των τιμών αυτών σε βάσεις δεδομένων, διαδικασία εξαιρετικά χρονοβόρα.

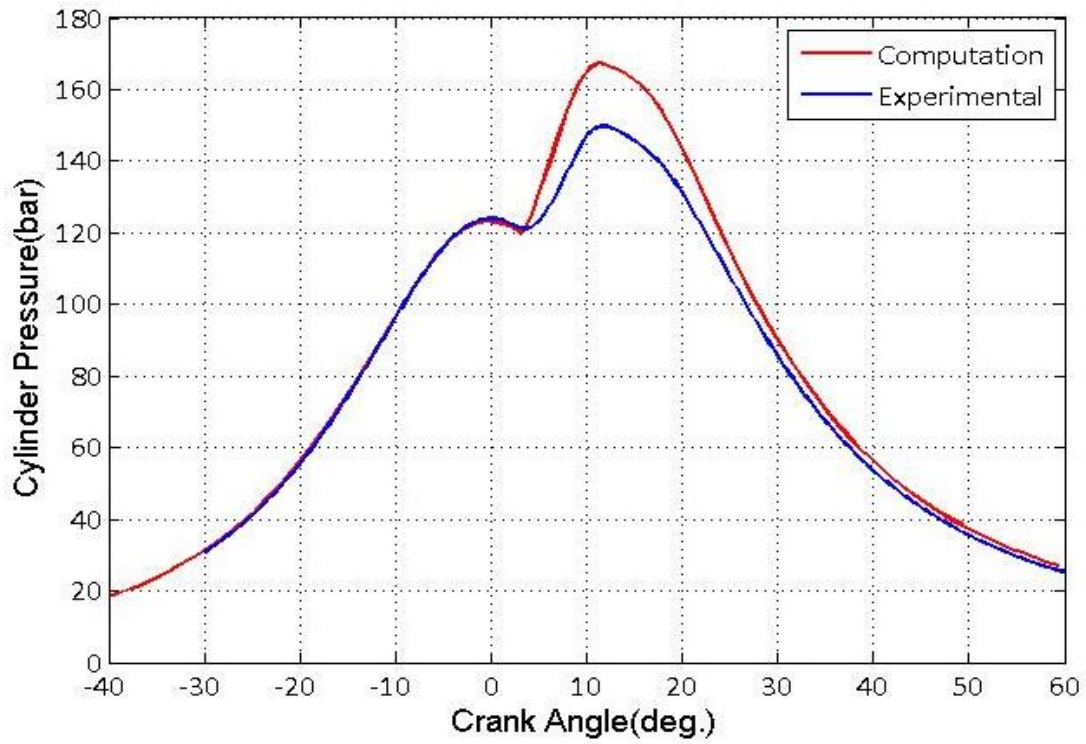
Παρακάτω παρουσιάζεται ενδεικτικά ένα τμήμα του αρχείου εισόδου itape5 στο οποίο φαίνονται τα μοριακά βάρη και οι ενθαλπίες σχηματισμού των χημικών ενώσεων του μηχανισμού Mech.6 (βλ. **Πίνακα 1**)

nsp	29			
c7h16				
o2	mw2	31.999	htf2	0.000
n2	mw3	28.013	htf3	0.000
co2	mw4	44.010	htf4	-94.056
h2o	mw5	18.015	htf5	-57.801
co	mw6	28.011	htf6	-26.42
h2	mw7	2.016	htf7	0.00
oh	mw8	17.007	htf8	9.32
h2o2	mw9	34.015	htf9	-32.53
ho2	mw10	33.007	htf10	2.50
h	mw11	1.008	htf11	52.10
o	mw12	15.999	htf12	59.56
ch3o	mw13	31.034	htf13	3.90
ch2o	mw14	30.026	htf14	-27.70
hco	mw15	29.019	htf15	10.40
ch2	mw16	14.027	htf16	92.49
ch3	mw17	15.035	htf17	34.82
ch4	mw18	16.043	htf18	-17.90
c2h3	mw19	27.046	htf19	68.42
c2h4	mw20	28.054	htf20	12.54
c2h5	mw21	29.062	htf21	28.02
c3h4	mw22	40.065	htf22	45.63
c3h5	mw23	41.073	htf23	40.39
c3h6	mw24	42.081	htf24	4.65
c3h7	mw25	43.089	htf25	24.02
c7h15-2	mw26	99.198	htf26	1.30
c7h15o2	mw27	131.2	htf27	-31.65
c7ket12	mw28	146.19	htf28	-84.96
c5h11co	mw29	99.154	htf29	-22.39

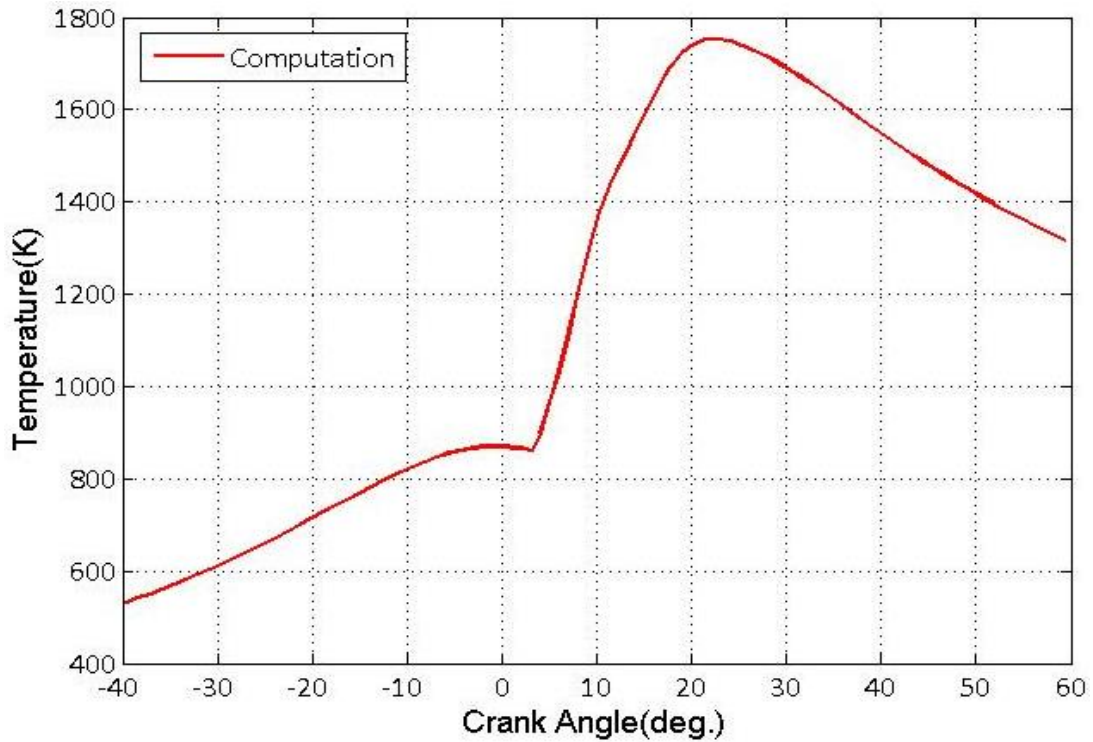
Εικόνα 14: Τμήμα του αρχείου εισόδου itape5

### 7.3 Αποτελέσματα

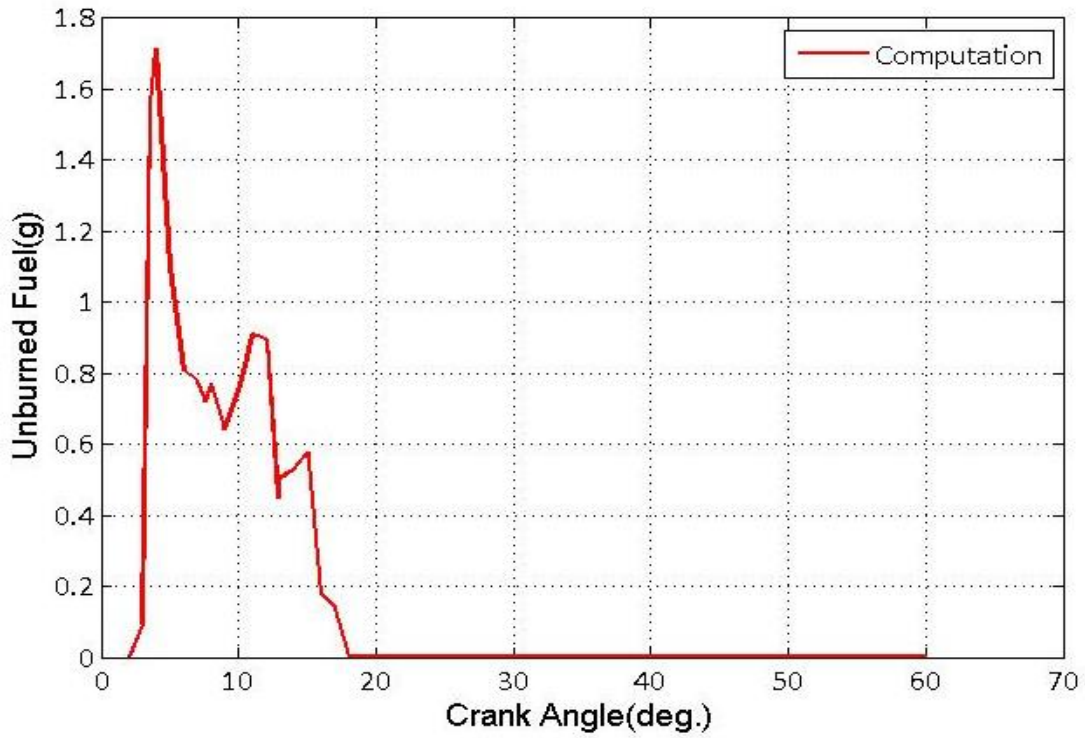
Στο παρόν **Υποκεφάλαιο** παρουσιάζονται τα αριθμητικά αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν με βάση τον συζευγμένο κώδικα KIVA-CHEMKIN, συμπεριλαμβανομένου και του μοντέλου διάσπασης CAB, χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό μειωμένης τάξης Mech. 6 (βλ. **Πίνακα 1**) για τον δίχρονο ναυτικό κινητήρα RT-flex58T-B. Συγκεκριμένα, παρατίθενται τα **Διαγράμματα** της πίεσης, της θερμοκρασίας, του ρυθμού έκλυσης θερμότητας και της συσσωρευμένης ποσότητας του άκαυστου καυσίμου στο θάλαμο καύσης συναρτήσει της γωνίας στρόφαλου.



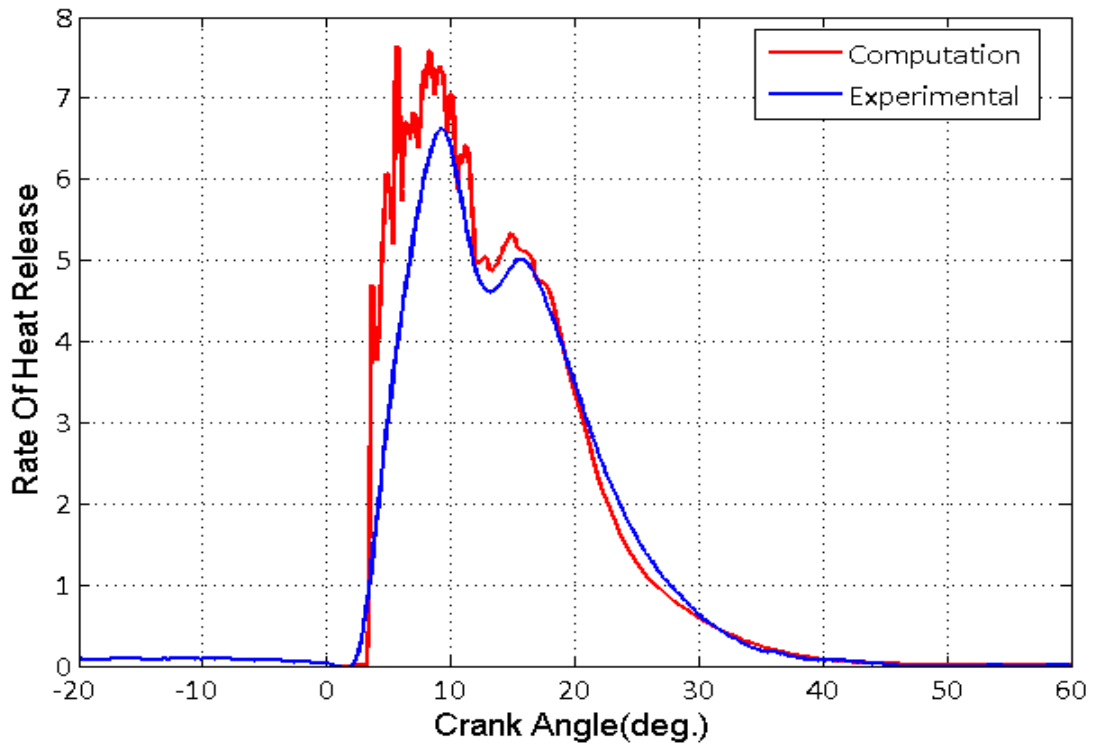
Διάγραμμα 20: Πειραματική και υπολογισθείσα καμπύλη πίεσης συναρτήσει της γωνίας στροφάλου



Διάγραμμα 21: Υπολογισθείσα καμπύλη θερμοκρασίας συναρτήσει της γωνίας στροφάλου



Διάγραμμα 22: Υπολογισθείσα καμπύλη της συσσωρευμένης ποσότητας άκαυστου καυσίμου συναρτήσει της γωνίας στροφάλου



Διάγραμμα 23: Πειραματική και υπολογισθείσα καμπύλη ρυθμού έκλυσης θερμότητας συναρτήσει της γωνίας στροφάλου

## 7.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Αρχικά στο **Διάγραμμα 23** παρατηρείται απόκλιση των αριθμητικών αποτελεσμάτων σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα, όσον αφορά στον ρυθμό έκλυσης θερμότητας στην περιοχή από 2 έως 17 μοίρες γωνίας στροφάλου, ενώ διαπιστώνεται καλύτερη προσέγγιση τους στην περιοχή μετά τις 17 μοίρες συγκριτικά με τα αριθμητικά αποτελέσματα του κώδικα KIVA-3vr2 (χημεία ενός βήματος, βλ. **Διάγραμμα 19**). Η απόκλιση που παρατηρείται στο πρώτο διάστημα, έχει ως αποτέλεσμα την ίδια αποκλίνουσα συμπεριφορά στην εν λόγω περιοχή αναφορικά με τη χρονική ιστορία της πίεσης (βλ. **Διάγραμμα 20**). Αίτιο της ανωτέρω απόκλισης είναι η συμπεριφορά του χημικού μηχανισμού μειωμένης τάξης Mech.6 που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες προσομοιώσεις.

Σημειώνεται ότι εν γένει στον κώδικα KIVA γίνεται διαχωρισμός των όρων διάχυσης και συναγωγής από τους όρους πηγής λόγω των χημικών αντιδράσεων [34], [36], [37] συνεπώς κάθε υπολογιστικό κελί μπορεί να θεωρηθεί ως ένας αντιδραστήρας πλήρους ανάμειξης σταθερού όγκου (JSR). Από τις προσομοιώσεις καύσης επτανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμειξης με το κώδικα CHEMKIN (**Κεφάλαιο 4**) διαπιστώθηκε ότι ο χημικός μηχανισμός μειωμένης τάξης Mech.6 υπερεκτιμά το προφίλ συγκέντρωσης του επτανίου (δηλαδή υποεκτιμά την κατανάλωσή του) σε συνθήκες πίεσης 10 bar, θερμοκρασίας άνω των 850K και λόγου καυσίμου-αέρα 0.3 & 1 (**Διαγράμματα 1 και 4**). Η συγκεκριμένη συμπεριφορά αποτυπώνεται στο **Διάγραμμα 23**, καθώς το καύσιμο δεν καταναλώνεται με σωστό ρυθμό με αποτέλεσμα να συσσωρεύεται και να καίγεται έντονα σε μεταγενέστερες γωνίες στροφάλου. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι για τις συνθήκες που επικρατούν στο θάλαμο καύσης ενός ναυτικού κατά τη διάρκεια της έναυσης και της καύσης δεν υπάρχουν αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις καύσης επτανίου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμειξης που να πιστοποιούν την εσφαλμένη κατανάλωση του καυσίμου σε αυτές τις συνθήκες. Ωστόσο, από τις εν λόγω προσομοιώσεις προκύπτει ότι η αποκλίνουσα συμπεριφορά του μηχανισμού Mech.6 διατηρείται και στις υψηλότερες πιέσεις.

Στα **Διαγράμματα 22 και 23** παρατηρείται επιπλέον, αργοπορία έναυσης της τάξης των 1.2 μοιρών γωνίας στροφάλου σε σχέση με την πειραματική τιμή του χρόνου καθυστέρησης έναυσης (περίπου 0.1 μοίρες γωνίας στροφάλου μετά την έγχυση). Η αποκλίνουσα συμπεριφορά οφείλεται στον μηχανισμό Mech.6. Συγκεκριμένα ο μηχανισμός Mech.6 σε συνθήκες υψηλής πίεσης (τη στιγμή της έγχυσης) αδυνατεί να προβλέψει σωστά τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης. Σύμφωνα με το **Διάγραμμα 8** (βλ. **Κεφάλαιο 4**) για συνθήκες πίεσης 40 bar και  $\Phi=0.5$  ο συγκεκριμένος μηχανισμός υποεκτιμά το χρόνο καθυστέρησης έναυσης (δηλαδή δείχνει προπορεία έναυσης σε σχέση με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα). Σημειώνεται ότι, για τις συνθήκες που επικρατούν στο θάλαμο καύσης ενός ναυτικού κινητήρα τη στιγμή της έγχυσης δεν υπάρχουν αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις του χρόνου καθυστέρησης του επτανίου σε σωλήνα κρούσης (shock tube) που να αντιστοιχούν σε αυτές τις συνθήκες, συνεπώς δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα του φαινομένου της έναυσης. Ωστόσο, από τα **Διαγράμματα 22 και 23** παρατηρείται η αντίστροφη συμπεριφορά όσον αφορά στον χρόνο καθυστέρησης έναυσης (1.2<sup>ο</sup> γωνίας στροφάλου). Συγκεκριμένα στο **Διάγραμμα 22** ενυπάρχει ένα μέγιστο της συσσώρευσης άκαυστου καυσίμου στο θάλαμο καύσης στην περιοχή από 2<sup>ο</sup> (αρχή της έγχυσης) έως τις 3.2<sup>ο</sup>. Αυτό εντείνει την συσσώρευση του καυσίμου στο υπολογιστικό πεδίο για το χρονικό διάστημα των 1.2 μοιρών γωνίας στροφάλου, μέχρι δηλαδή την στιγμή της έναυσης στην εν λόγω

προσομοίωση. Η ανακολουθία της συμπεριφοράς του μηχανισμού χημικής κινητικής Mech.6 όσον αφορά στον χρόνο καθυστέρησης έναυσης μεταξύ προσομοιώσεων μηδενικής διάστασης (0-D) και Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής οφείλεται, αφενός στην έλλειψη πειραματικών δεδομένων στις συνθήκες καύσης ναυτικών κινητήρων και αφετέρου στην πολυπλοκότητα του συνδυασμού των μοντέλων που εμπεριέχονται στους κώδικες Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής.

Προκειμένου να διορθωθεί το φαινόμενο της εσφαλμένης συσσώρευσης καυσίμου πραγματοποιήθηκαν περεταίρω τροποποιήσεις στην υπορουτίνα chem.f του συζευγμένου κώδικα KIVA-CHEMKIN.

## 7.5 Συζευγμένος κώδικας KIVA-CHEMKIN με επιπλέον τροποποίηση του μοντέλου καύσης

Με βάση την ανάλυση που προηγήθηκε στο **Υποκεφάλαιο 7.5**, προκειμένου αντισταθμιστεί η εσφαλμένη συσσώρευση καυσίμου στο κάθε υπολογιστικό κελί, εισήχθη στην υπορουτίνα της χημείας chem.f του συζευγμένου κώδικα KIVA-CHEMKIN μια στοιχειώδης μονοβηματική αντίδραση (global reaction) του καυσίμου με το οξυγόνο πριν την εφαρμογή των υπορουτινών της βιβλιοθήκης του CHEMKIN. Λόγω της συγκεκριμένης μονοβηματικής αντίδρασης (ταχύτητα της αντίδρασης) μειώνεται η συγκέντρωση του καυσίμου, δηλαδή διορθώνεται ο ρυθμός κατανάλωσης του καυσίμου στο κάθε κελί.

Τα αριθμητικά αποτελέσματα των προσομοιώσεων χρησιμοποιώντας δύο μηχανισμούς χημικής κινητικής μειωμένης τάξης, συγκεκριμένα τους, Mech.3 και Mech.6 συγκλίνουν με τα πειραματικά δεδομένα όσον αφορά στην χρονική ιστορία της πίεσης. Σχετικά με το ρυθμό έκλυσης θερμότητας, με χρήση του μηχανισμού Mech.3 τα αριθμητικά αποτελέσματα είναι σε εξαιρετική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.

## 7.6 Αποτελέσματα

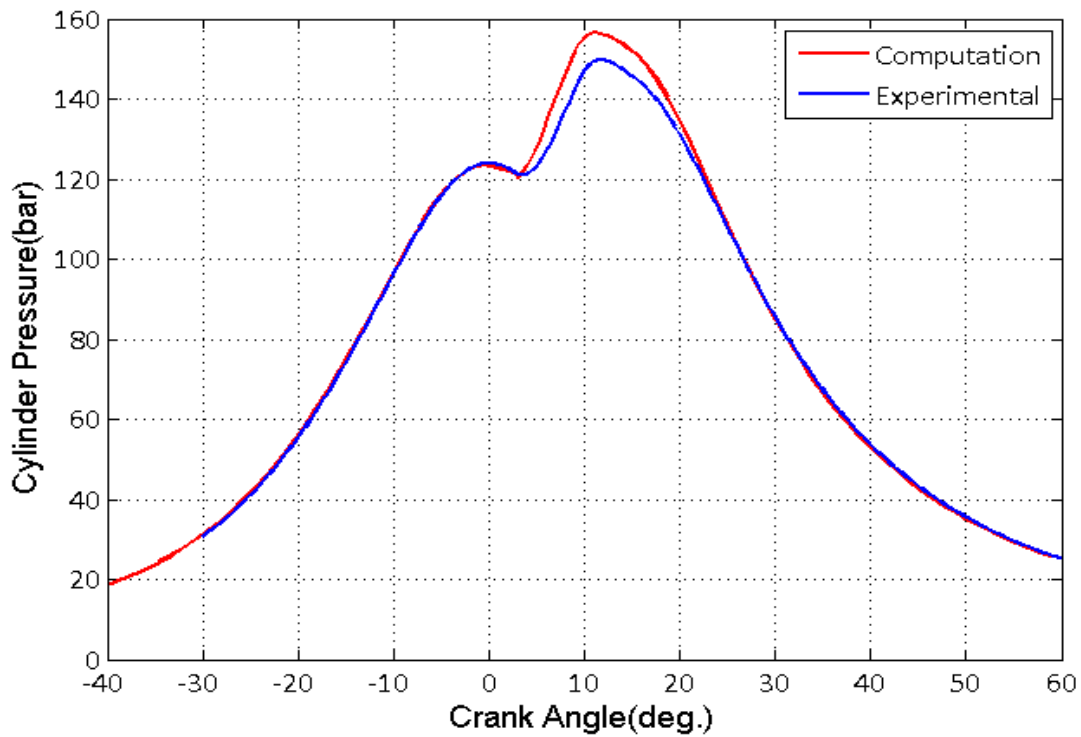
Στο παρόν Υποκεφάλαιο παρουσιάζονται τα αριθμητικά αποτελέσματα, χρησιμοποιώντας τον συζευγμένο κώδικα KIVA-CHEMKIN με την τελική τροποποίηση στην υπορουτίνα χημείας chem.f και το βελτιωμένο μοντέλο διάσπασης του spray καυσίμου CAB. Προκειμένου να παραχθούν τα εν λόγω αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν οι μηχανισμοί χημικής κινητικής μειωμένης τάξης Mech.3 και Mech.6 (βλ. **Πίνακα 1**).

Παρακάτω παρατίθενται τα αριθμητικά αποτελέσματα όσον αφορά στο διάγραμμα πίεσης συναρτήσει της γωνίας στροφάλου, το διάγραμμα της θερμοκρασίας συναρτήσει της γωνίας στροφάλου, το διάγραμμα του ρυθμού έκλυσης θερμότητας συναρτήσει της γωνίας στροφάλου, το διάγραμμα της συγκέντρωσης των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) και του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), συναρτήσει της γωνίας στροφάλου. Επίσης, παρατίθενται τα διαγράμματα συγκέντρωσης της χρονικής ιστορίας ορισμένων σημαντικών χημικών ενώσεων όπως είναι: α) το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), β) το μεθύλιο ( $\text{CH}_3$ ), γ) η ρίζα φορμυλίου ( $\text{HCO}$ ) και δ) η φορμαλδεΐδη ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), παρέχοντας σημαντικές πληροφορίες για τις διαδρομές που ακολουθεί ένας υδρογονάνθρακας (επτάνιο) κατά την καύση του. Σημειώνεται ότι η δυνατότητα αναπαραγωγής της χρονικής ιστορίας των συγκεκριμένων χημικών ενώσεων οφείλεται στον συζευγμένο κώδικα KIVA-CHEMKIN που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία. Επιπλέον,

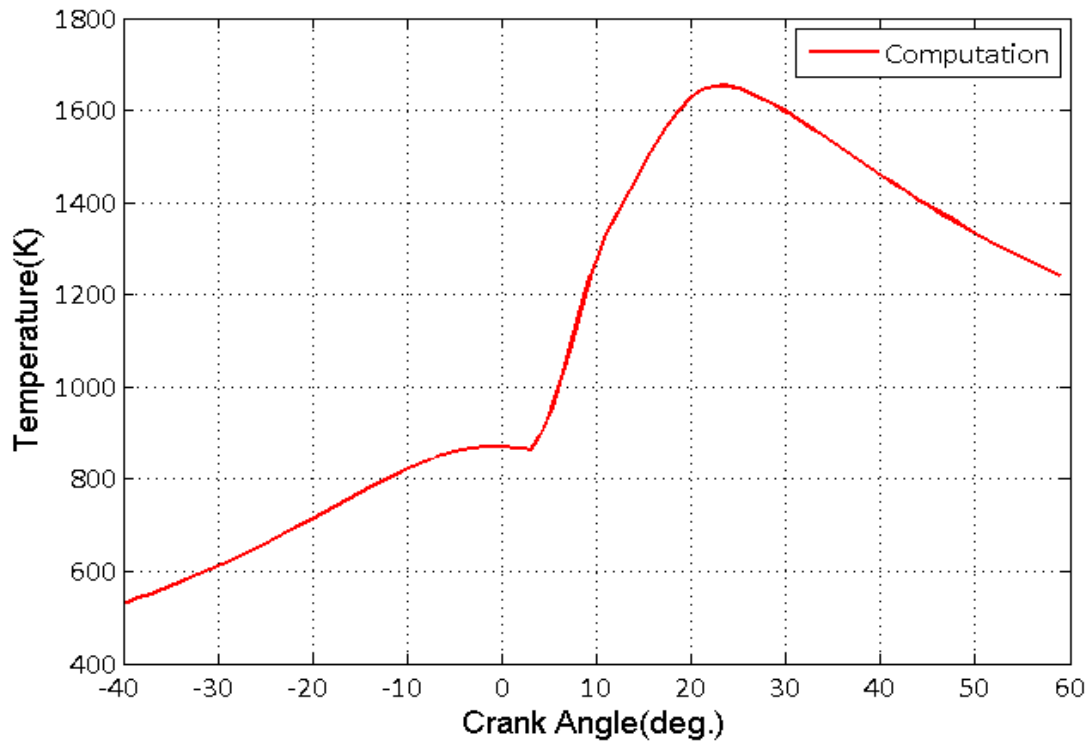


στα **Διαγράμματα 24,33 & 26,35** που αφορούν στην χρονική ιστορία της πίεσης και του ρυθμού έκλυσης θερμότητας περιλαμβάνονται οι αντίστοιχες πειραματικές καμπύλες, ενώ στο **Διάγραμμα 27** που αφορά στην συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου εμπεριέχεται η πειραματική τιμή της τελικής συγκέντρωσης αυτών.

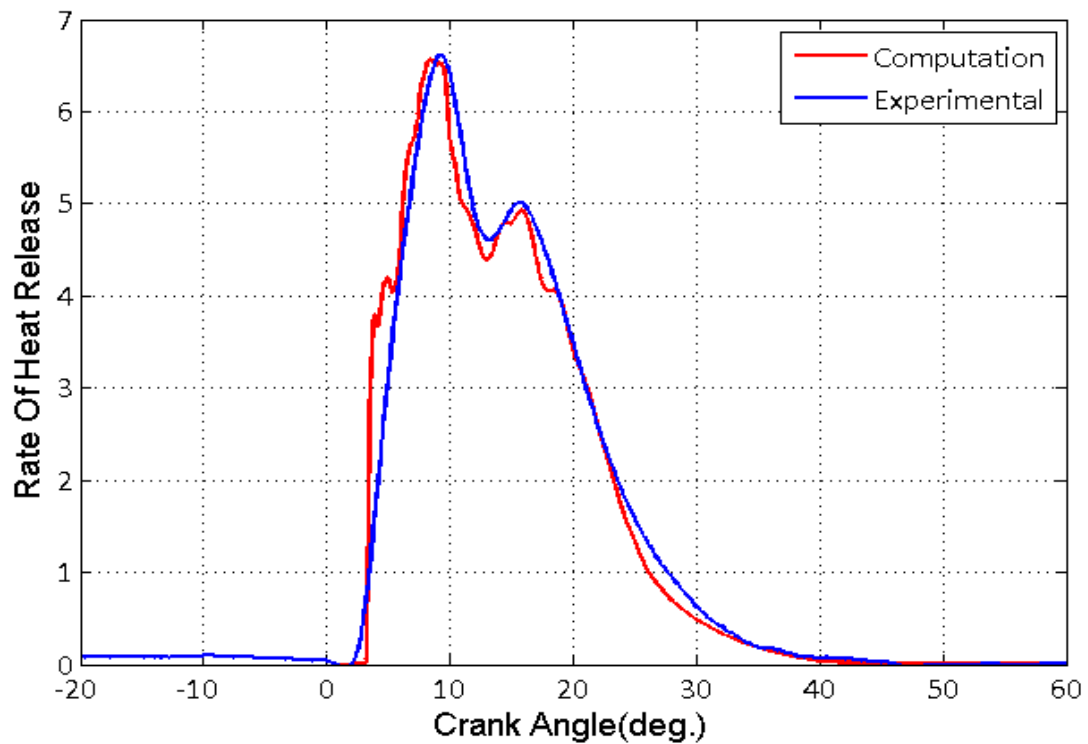
**Αποτελέσματα προσομοίωσης με το μηχανισμό χημικής κινητικής μειωμένης τάξης Mech.3 (45 χημικές ενώσεις και 142 αντιδράσεις):**



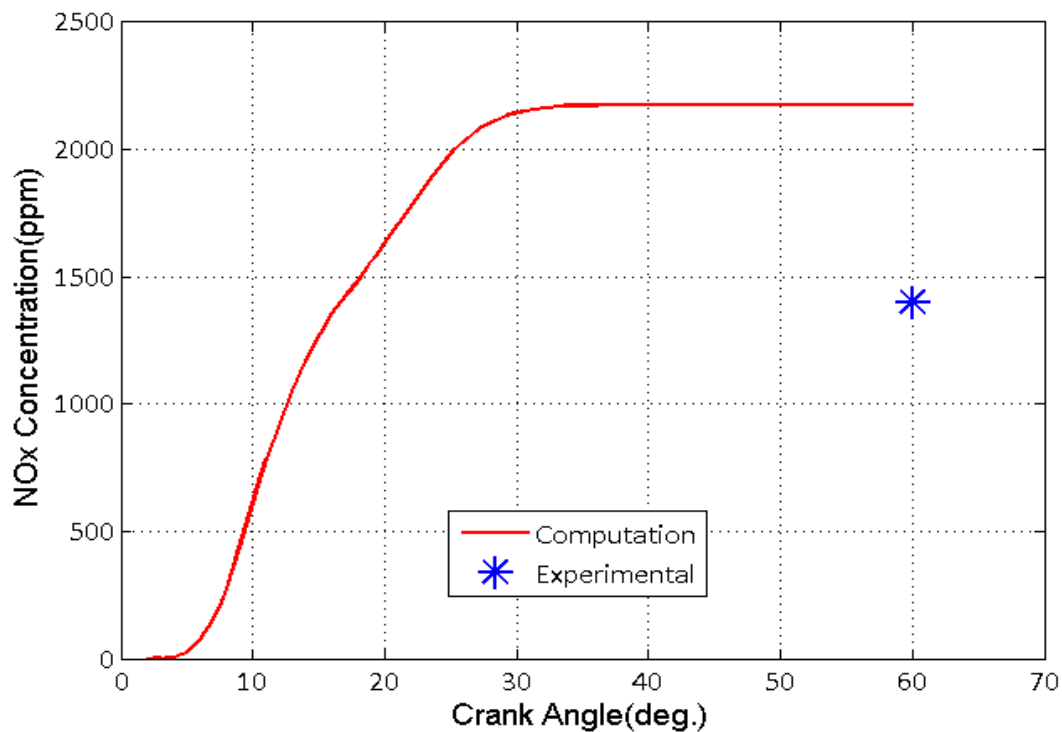
**Διάγραμμα 24:** Πειραματική και υπολογισθείσα καμπύλη πίεσης συναρτήσει της γωνίας στροφάλου



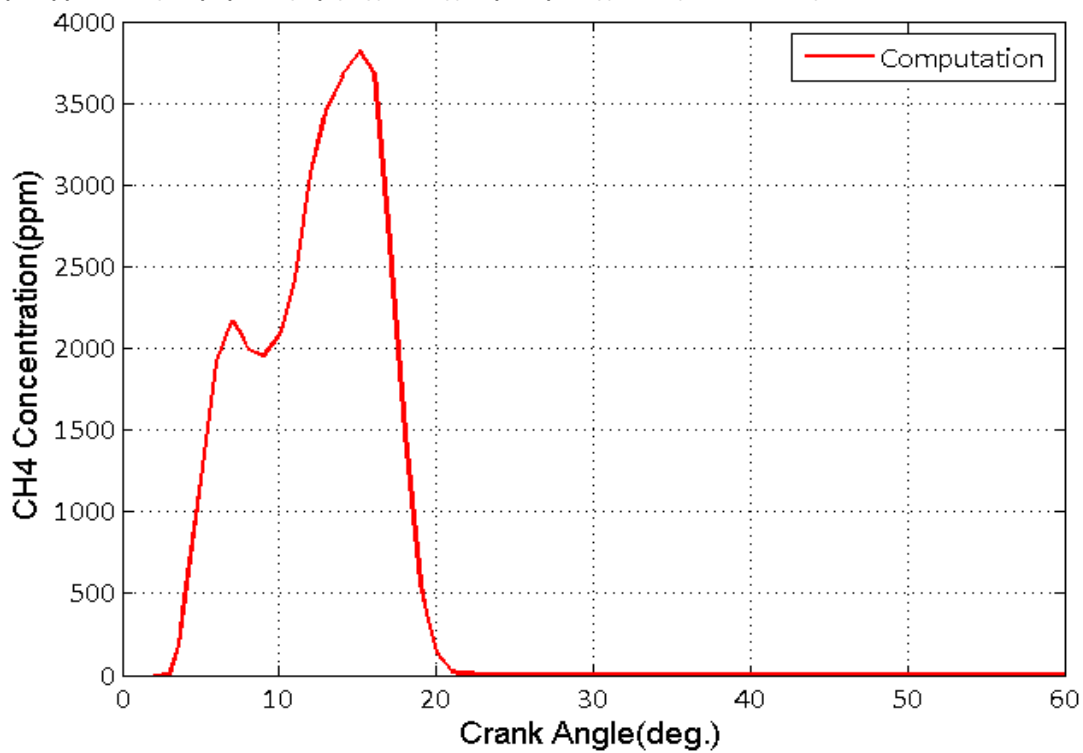
Διάγραμμα 25: Υπολογισθείσα καμπύλη θερμοκρασίας συναρτήσει της γωνίας στρόφαλου



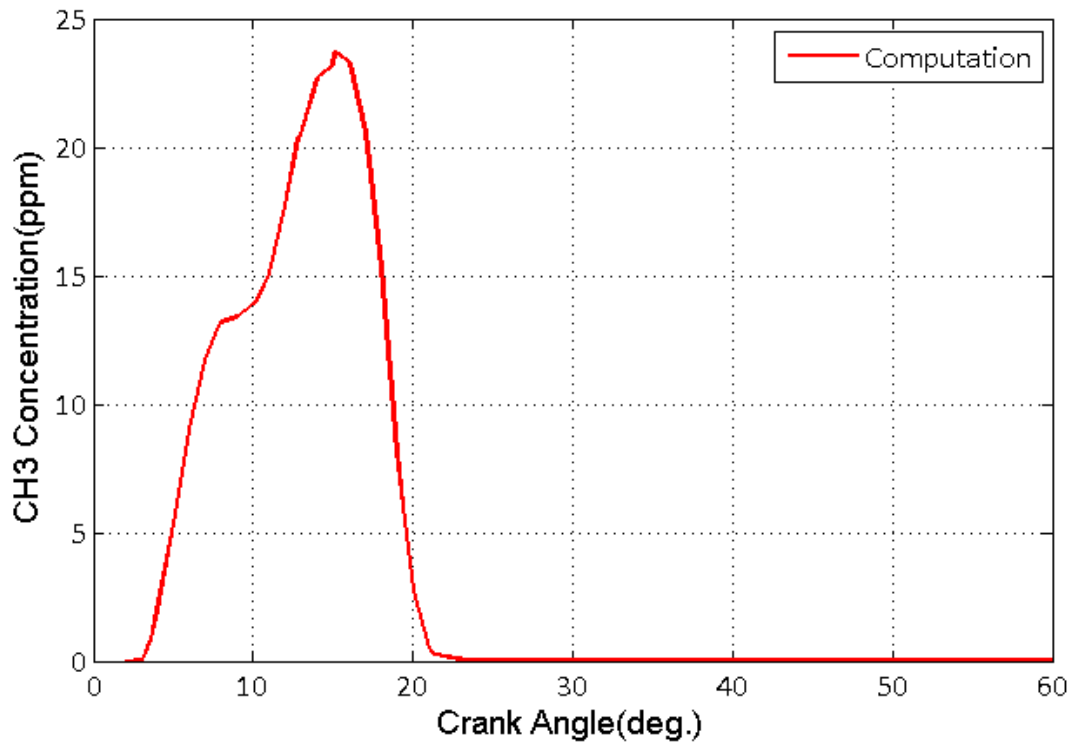
Διάγραμμα 26: Πειραματική και υπολογισθείσα καμπύλη ρυθμού έκλυσης θερμότητας συναρτήσει της γωνίας στρόφαλου



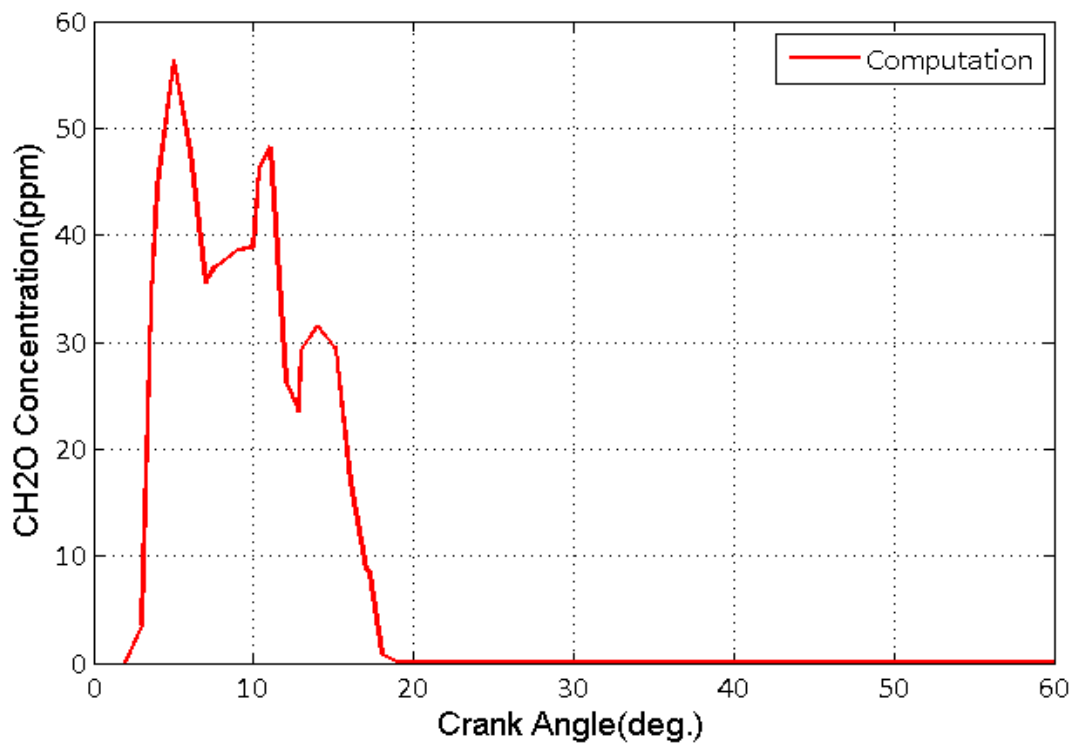
Διάγραμμα 27: Υπολογισθείσα καμπύλη συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) συναρτήσει της γωνίας στροφάλου. Συμπεριλαμβάνεται η πειραματική τιμή της τελικής συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου.



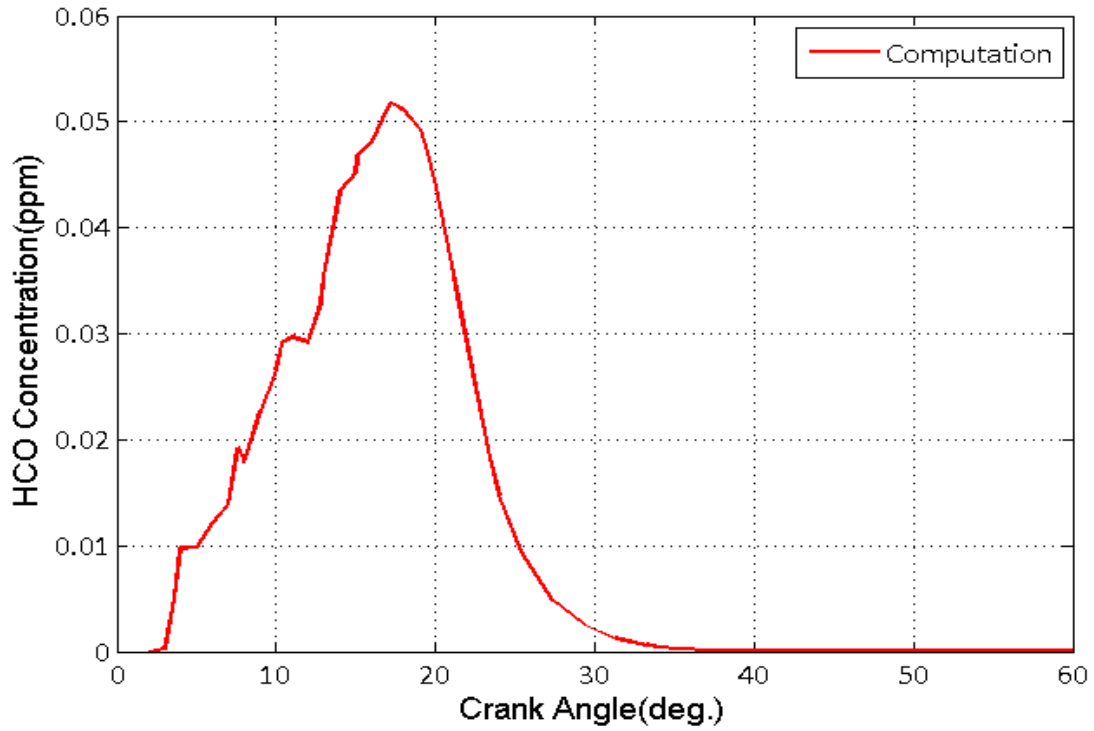
Διάγραμμα 28: Υπολογισθείσα καμπύλη συγκέντρωσης του μεθανίου  $\text{CH}_4$  συναρτήσει της γωνίας στροφάλου



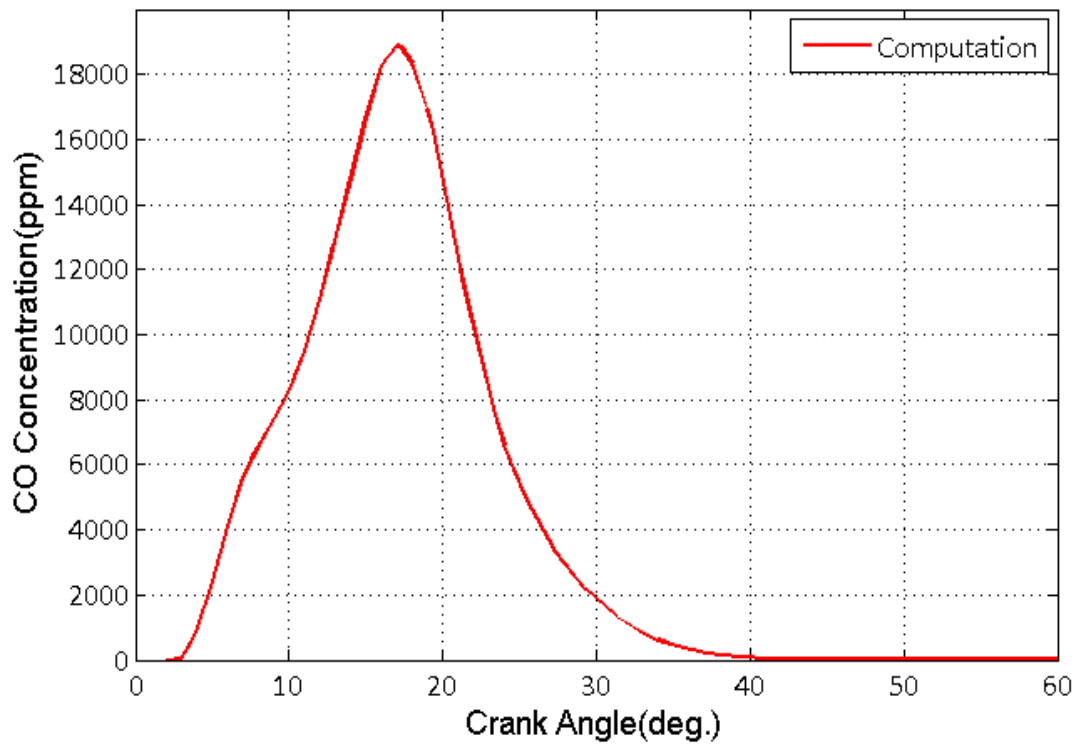
Διάγραμμα 29: Υπολογισθείσα καμπύλη συγκέντρωσης της ρίζας μεθυλίου (CH<sub>3</sub>) συναρτήσει της γωνίας στροφάλου



Διάγραμμα 30: Υπολογισθείσα καμπύλη συγκέντρωσης της φορμαλδεΐδης (CH<sub>2</sub>O) συναρτήσει της γωνίας στροφάλου

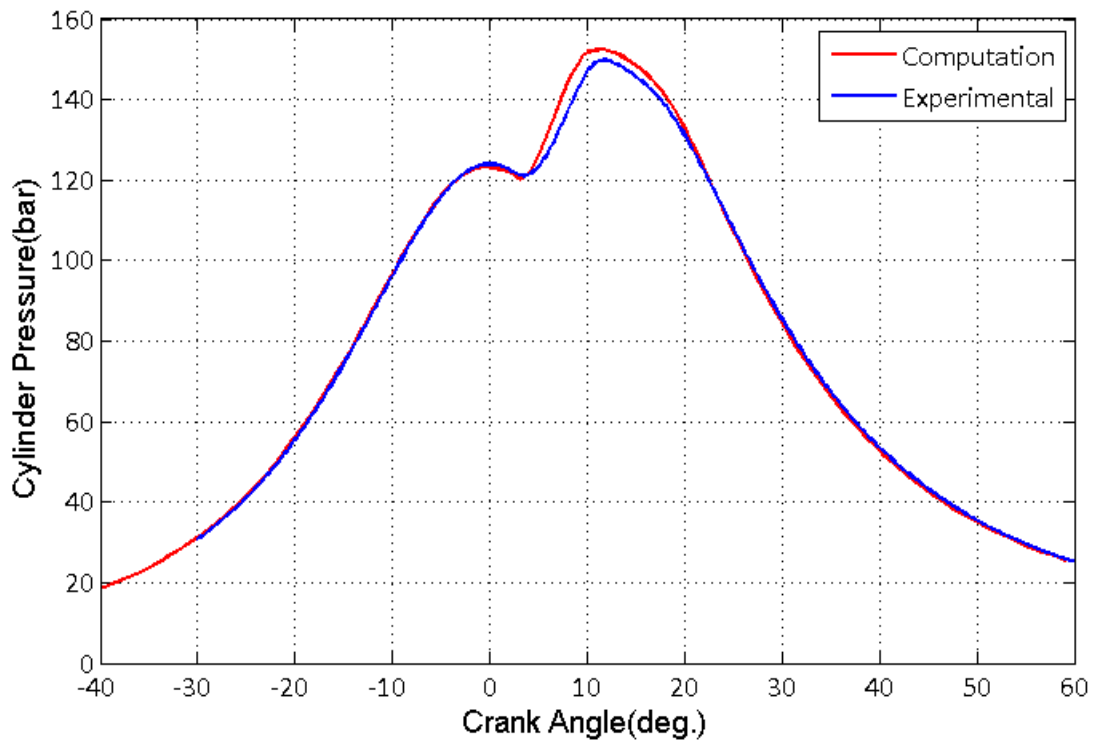


Διάγραμμα 31: Υπολογισθείσα καμπύλη συγκέντρωσης της ρίζας φορμυλίου (HCO) συναρτήσει της γωνίας στροφάλου

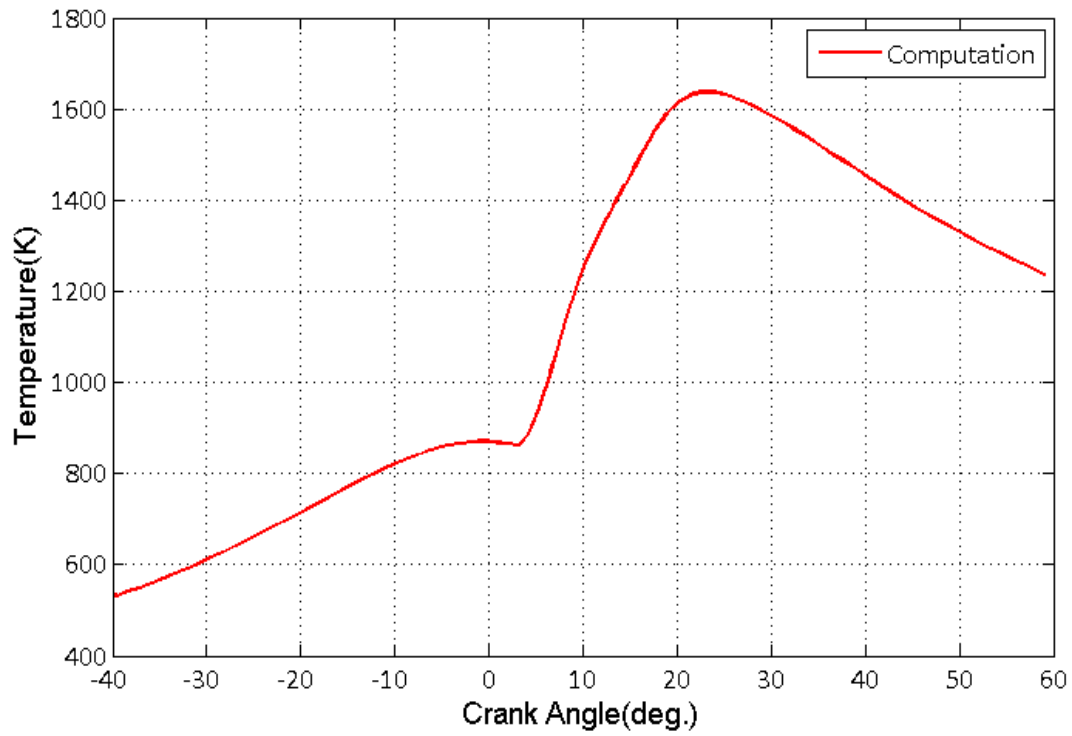


Διάγραμμα 32: Υπολογισθείσα καμπύλη συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) συναρτήσει της γωνίας στροφάλου

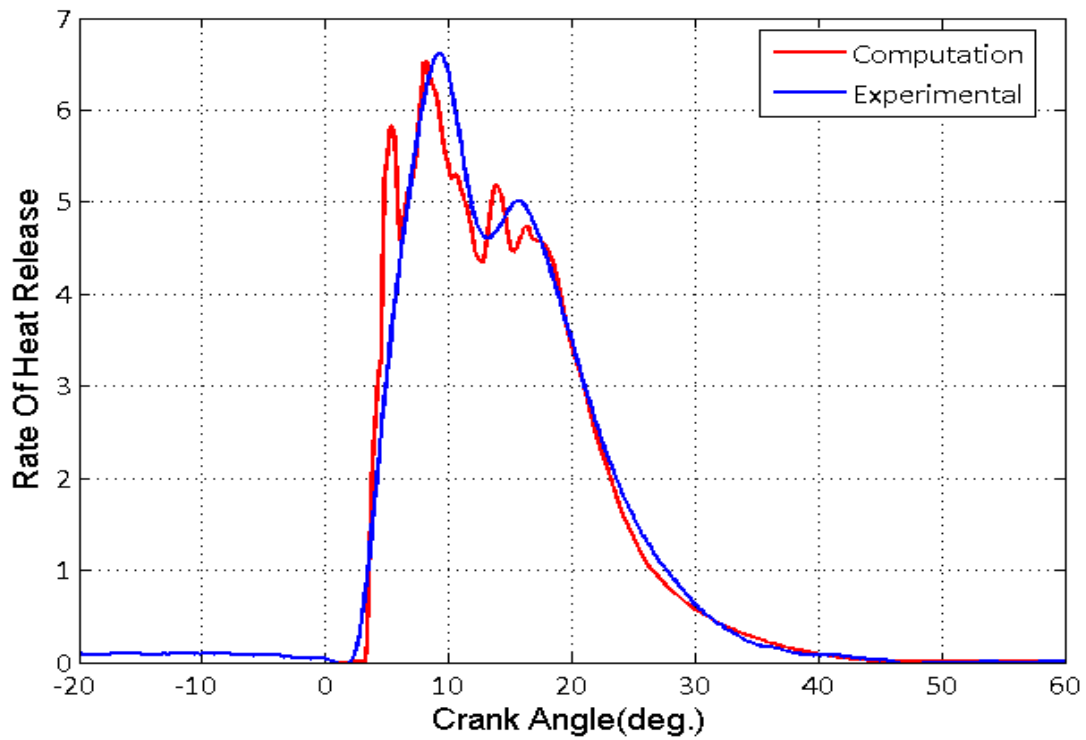
Αποτελέσματα προσομοίωσης με το μηχανισμό χημικής κινητικής μειωμένης τάξης Mech.6 (29 χημικές ενώσεις και 52 αντιδράσεις):



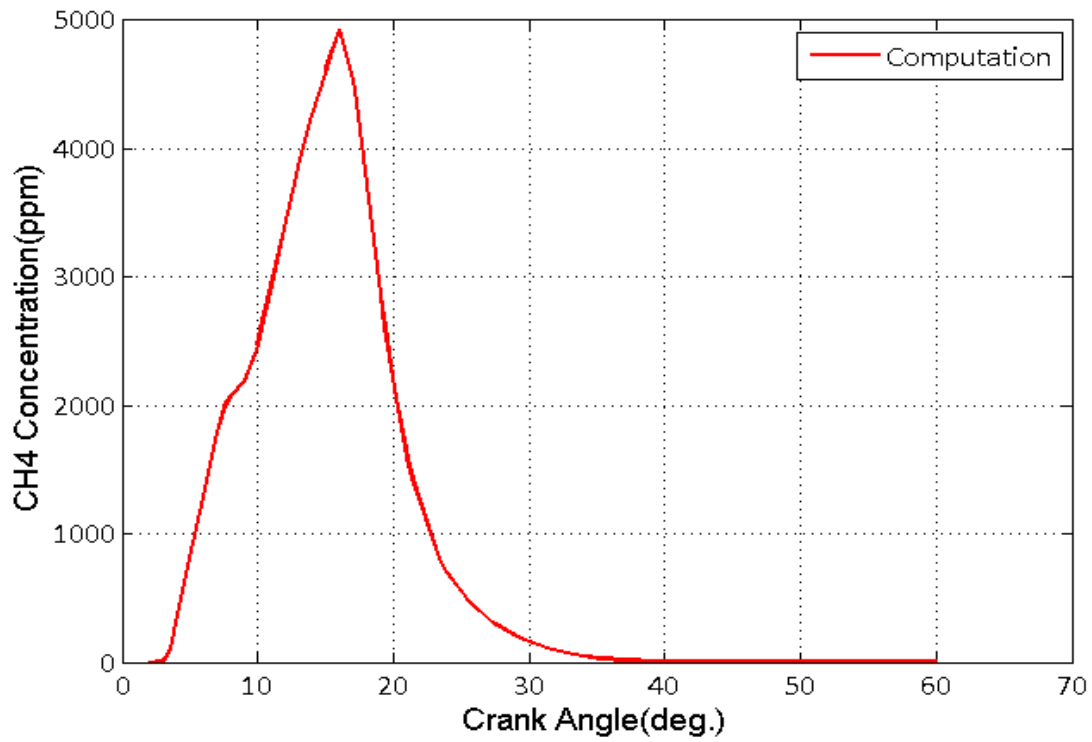
Διάγραμμα 33: Πειραματική και υπολογισθείσα καμπύλη πίεσης συναρτήσει της γωνίας στροφάλου



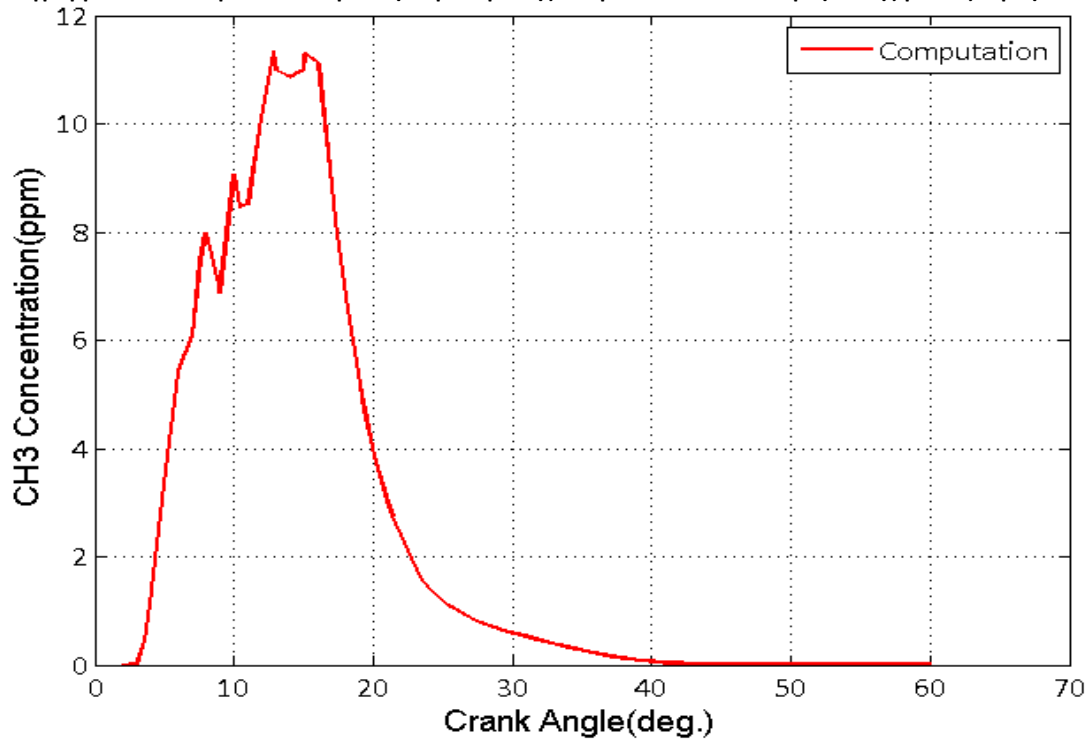
Διάγραμμα 34: Υπολογισθείσα καμπύλη θερμοκρασίας συναρτήσει της γωνίας στροφάλου



Διάγραμμα 35: Πειραματική και υπολογισθείσα καμπύλη ρυθμού έκλυσης θερμότητας συναρτήσει της γωνίας στροφάλου

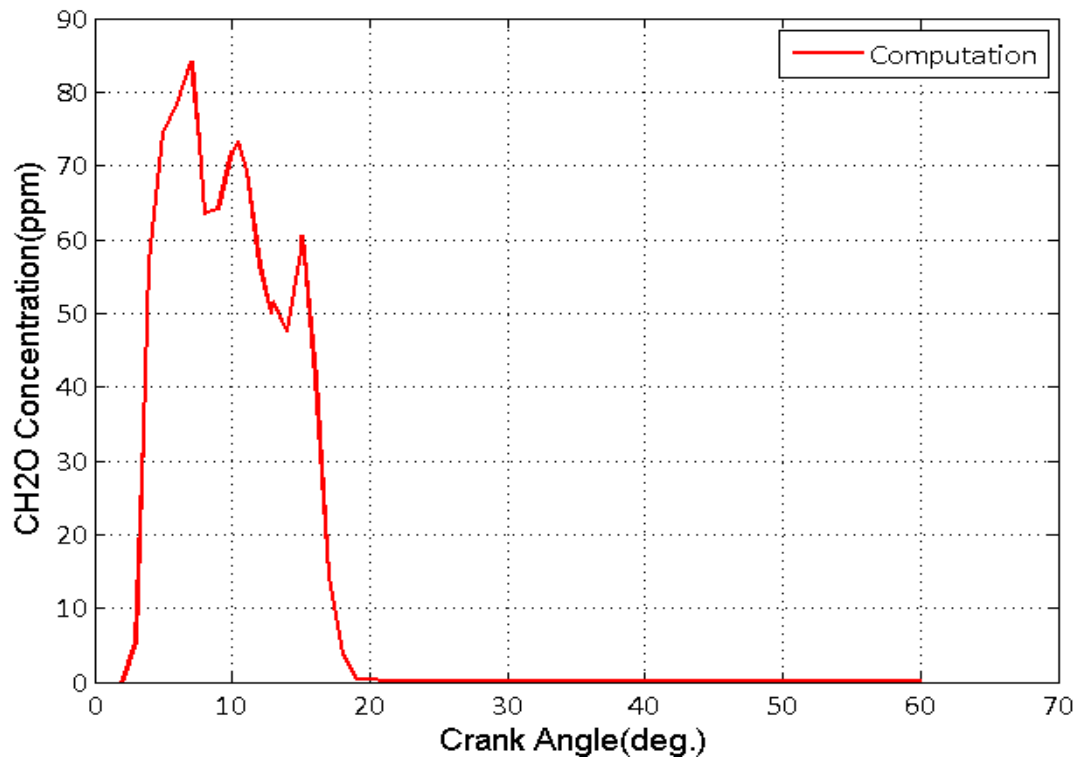


Διάγραμμα 36: Υπολογισθείσα καμπύλη συγκέντρωσης του μεθανίου CH<sub>4</sub> συναρτήσει της γωνίας στροφάλου

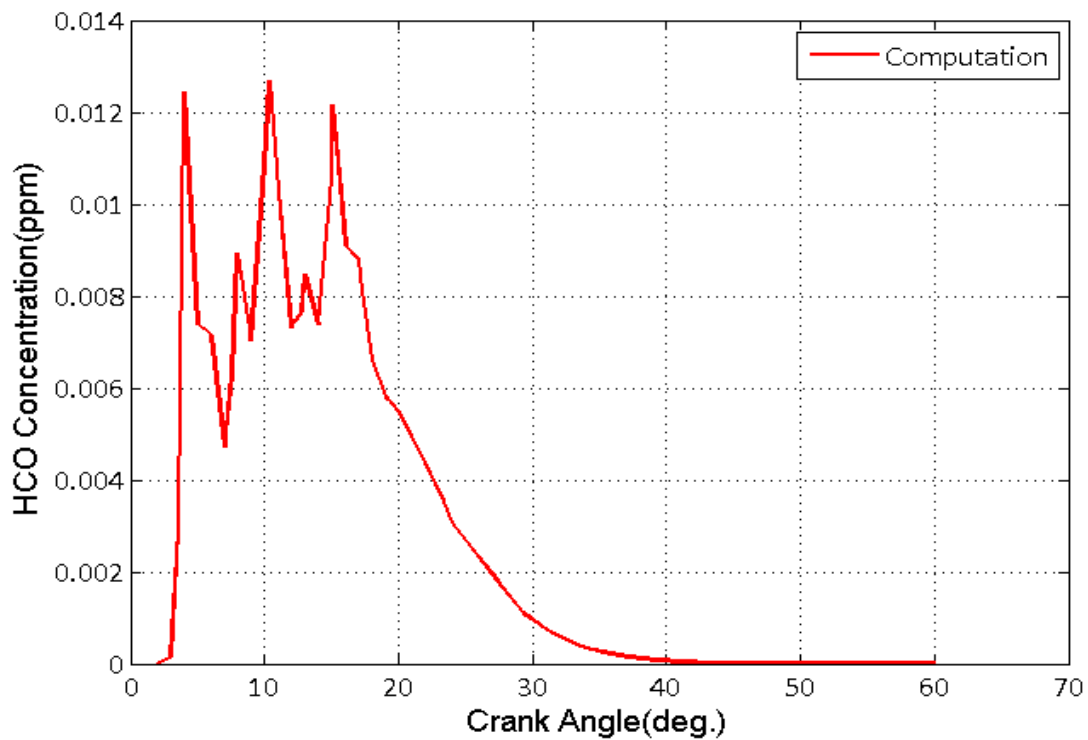


Διάγραμμα 37: Υπολογισθείσα καμπύλη συγκέντρωσης της ρίζας μεθυλίου (CH<sub>3</sub>) συναρτήσει της γωνίας στροφάλου

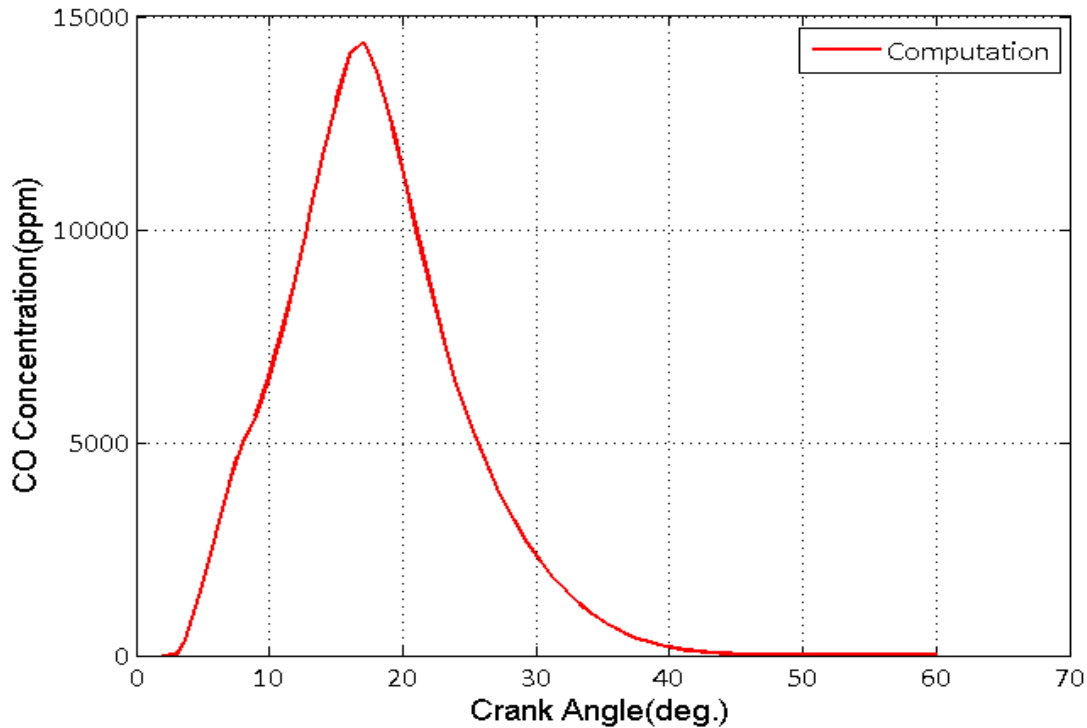




Διάγραμμα 38: Υπολογισθείσα καμπύλη συγκέντρωσης της φορμαλδεΐδης (CH<sub>2</sub>O) συναρτήσει της γωνίας στροφάλου

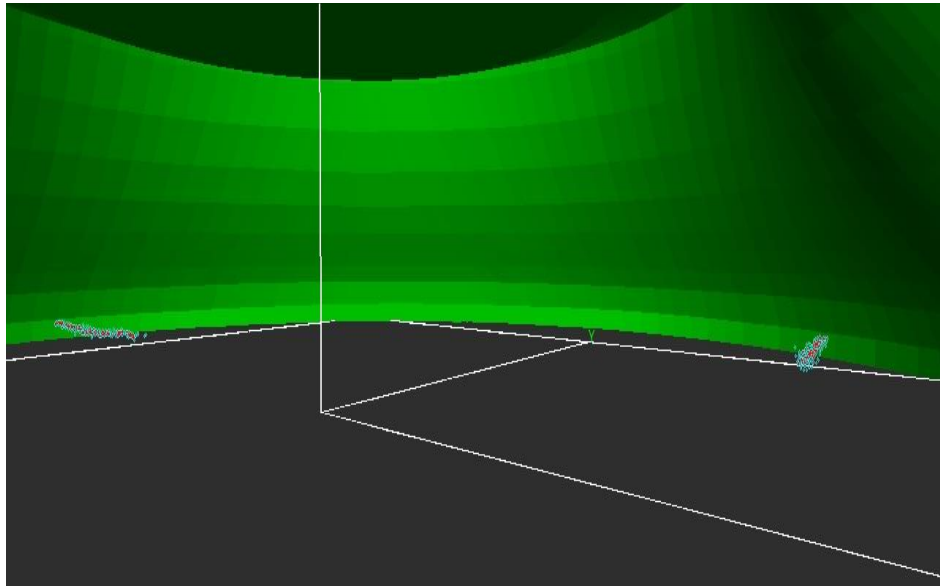


Διάγραμμα 39: Υπολογισθείσα καμπύλη συγκέντρωσης της ρίζας φορμυλίου (HCO) συναρτήσει της γωνίας στροφάλου



**Διάγραμμα 40:** Υπολογισθείσα καμπύλη συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) συναρτήσει της γωνίας στροφάλου

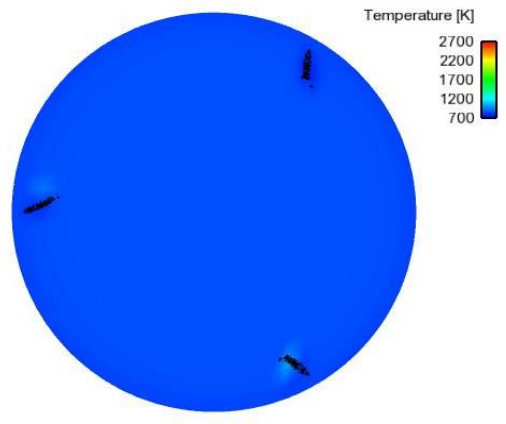
Παρακάτω παρουσιάζονται οι ισοϋψείς καμπύλες της θερμοκρασίας, του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου αέρα και της συγκέντρωσης των OH, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> σε ppm σε επιλεγμένες χρονικές στιγμές σε ένα οριζόντιο επίπεδο κοντά στο ύψος των τριών εγχυτήρων που διαθέτει (βλ. **Εικόνα 15**) ο ναυτικός κινητήρας. Οι εν λόγω καμπύλες έχουν δημιουργηθεί με βάση τις προσομοιώσεις που εκτελέστηκαν με τον συζευγμένο κώδικα KIVA-CHEMKIN χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Mech.3 και Mech.6. Σημειώνεται ότι ο μηχανισμός Mech.3 συμπεριλαμβάνει και αντιδράσεις για τον σχηματισμό των NO<sub>x</sub>. Τέλος αναφέρεται ότι οι ισοϋψείς καμπύλες προέκυψαν μέσω του προγράμματος οπτικοποίησης EnSight.



Εικόνα 15: Οριζόντιο επίπεδο αναφοράς κοντά στο ύψος των εγχυτήρων (φαίνονται οι δύο εκ των τριών) στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης, με το πρόγραμμα οπτικοποίησης EnSight

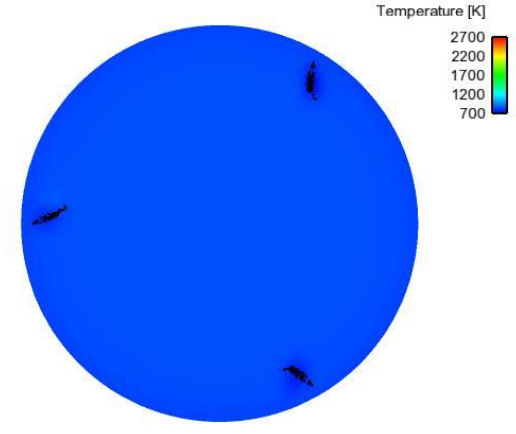
**Mech.3**

3°CA

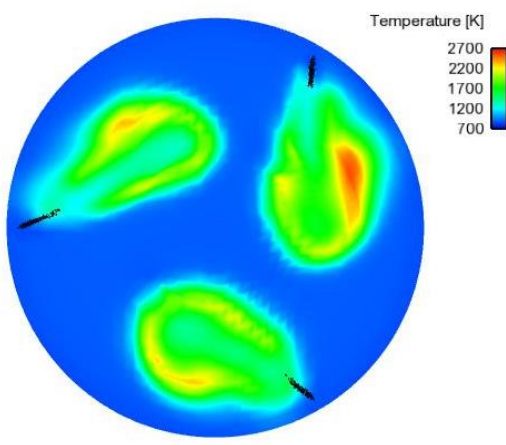


**Mech.6**

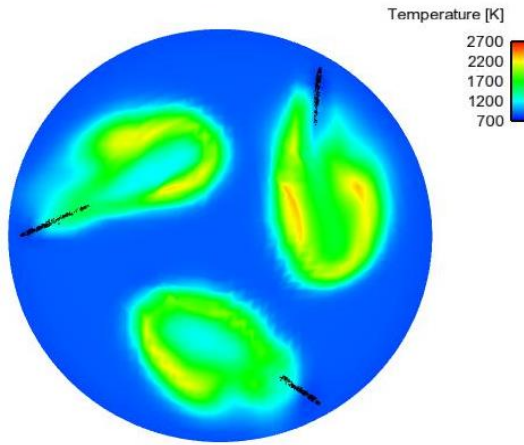
3°CA



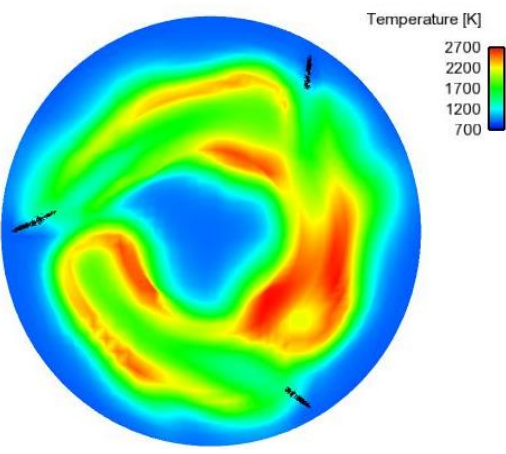
6°CA



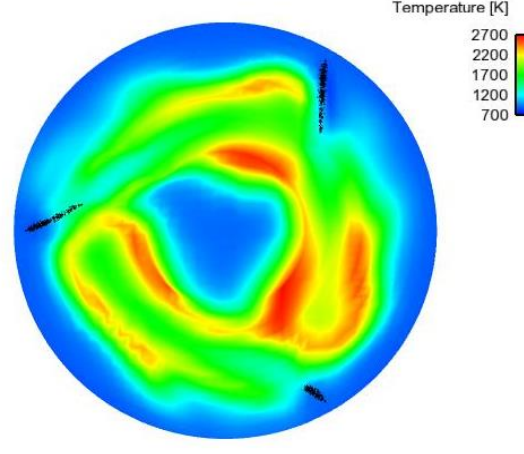
6°CA

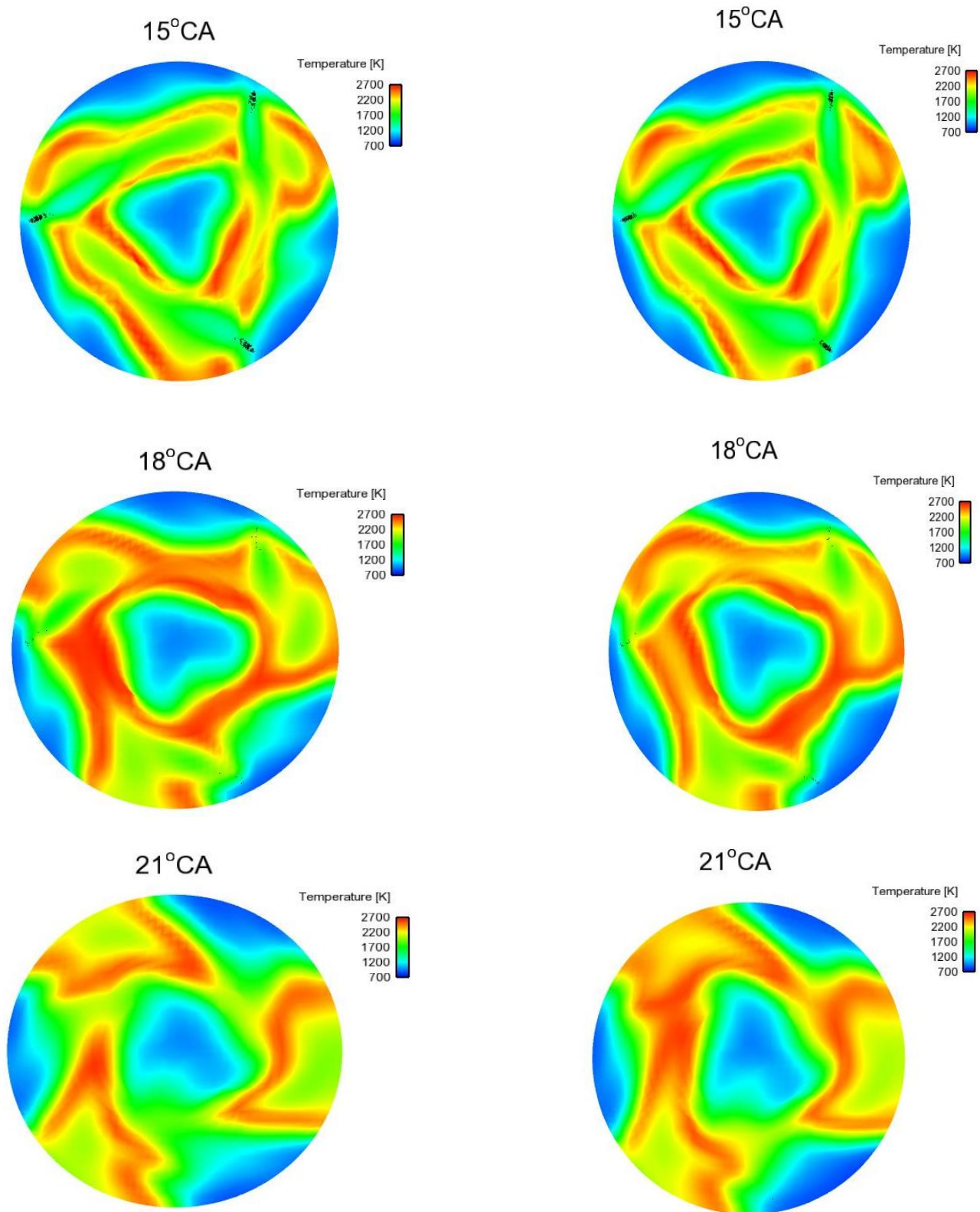


9°CA



9°CA

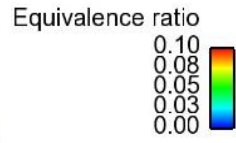
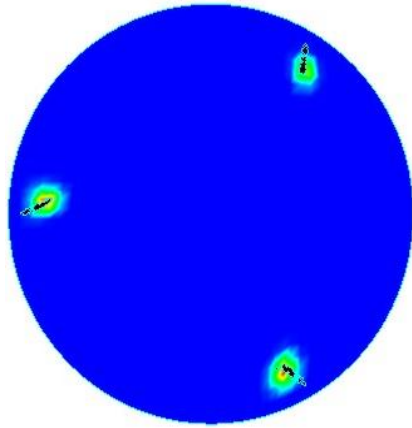




Εικόνα 16: Ισοϋφείς καμπύλες θερμοκρασίας όπως προέκυψαν από τις προσομοιώσεις με τον συζευγμένο κώδικα με χρήση των μηχανισμών Mech.3 & Mech.6. Για την οπτικοποίηση θεωρήθηκε ένα οριζόντιο επίπεδο κοντά στο ύψος των εγχυτήρων σε επιλεγμένες χρονικές στιγμές

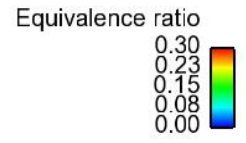
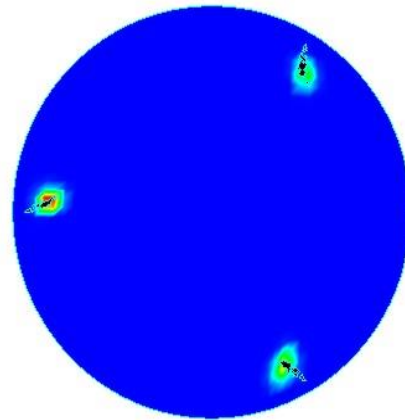
*Mech.3*

3°CA

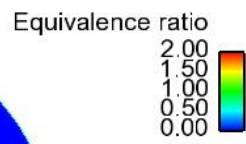
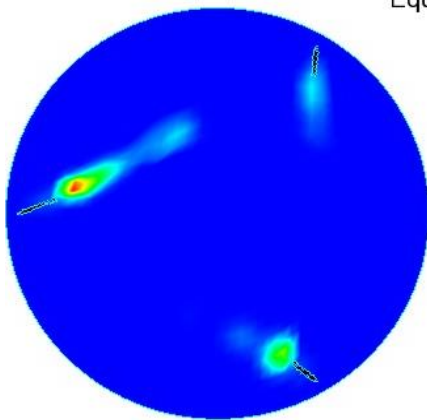


*Mech.6*

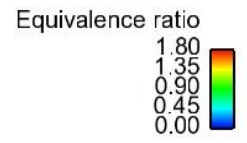
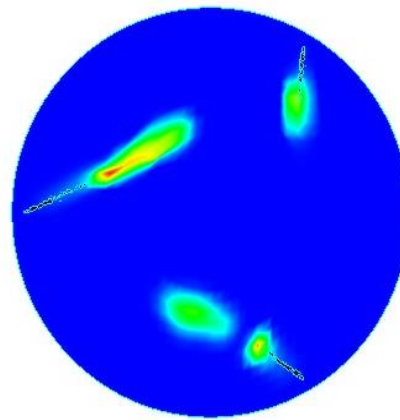
3°CA



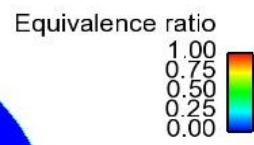
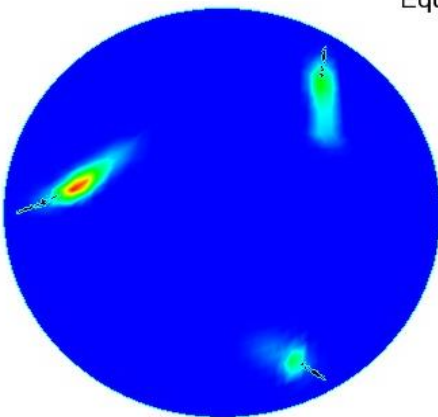
6°CA



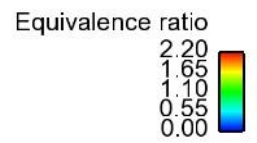
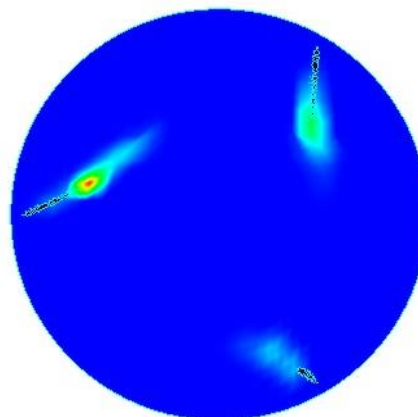
6°CA

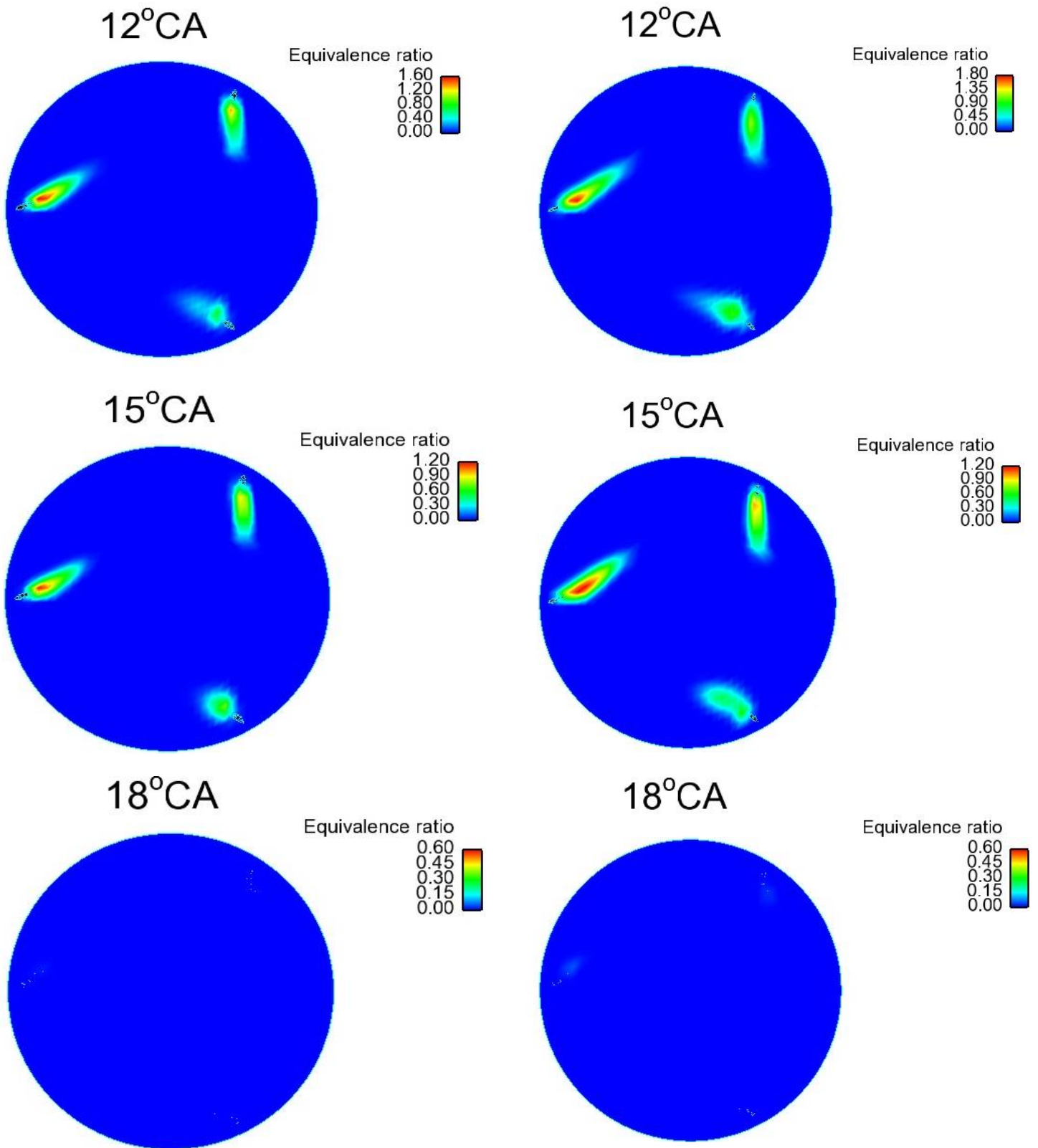


9°CA



9°CA

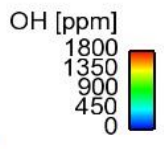
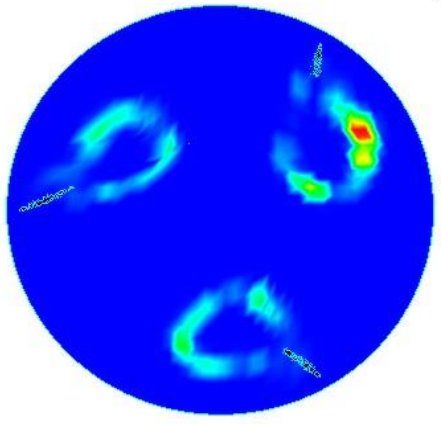




Εικόνα 17: Ισοϋφείς καμπύλες λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα όπως προέκυψαν από τις προσομοιώσεις με τον συζευγμένο κώδικα με χρήση των μηχανισμών Mech.3 & Mech.6. Για την οπτικοποίηση θεωρήθηκε ένα οριζόντιο επίπεδο κοντά στο ύψος των εγχυτήρων σε επιλεγμένες χρονικές στιγμές

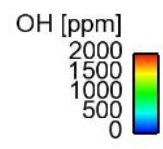
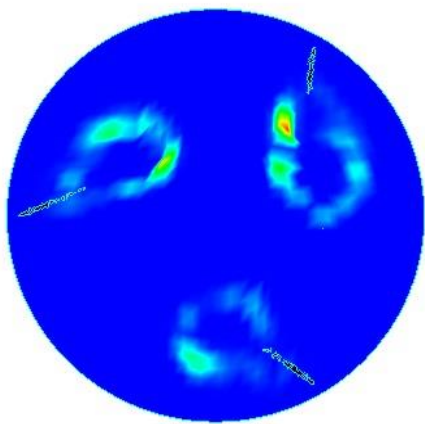
Mech.3

5°CA

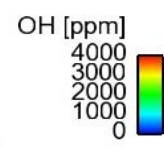
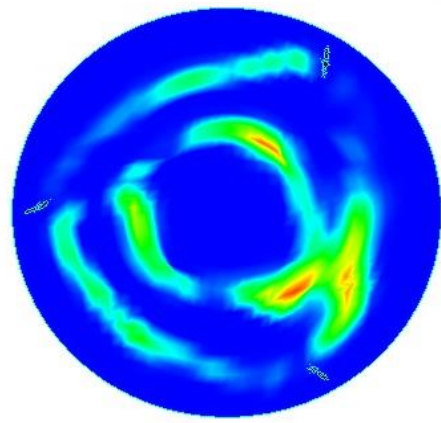


Mech.6

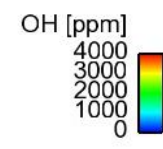
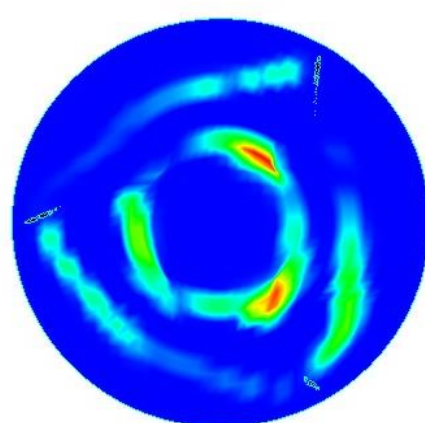
5°CA



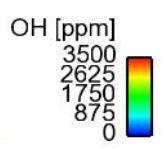
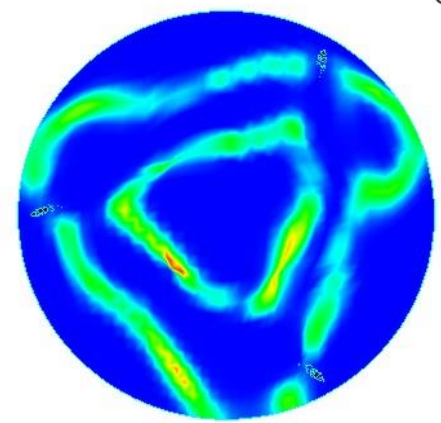
10°CA



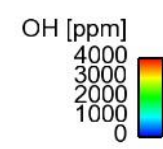
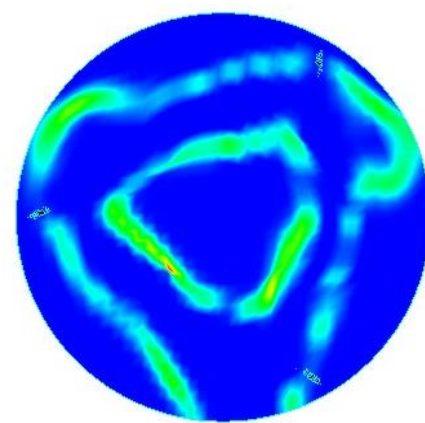
10°CA



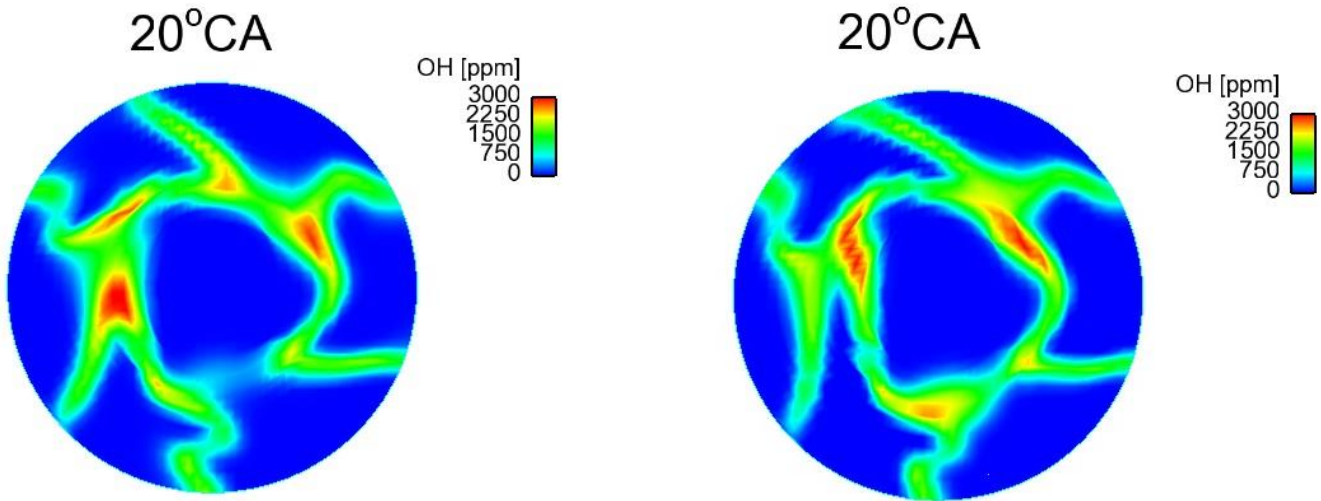
15°CA



15°CA



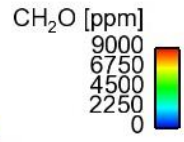
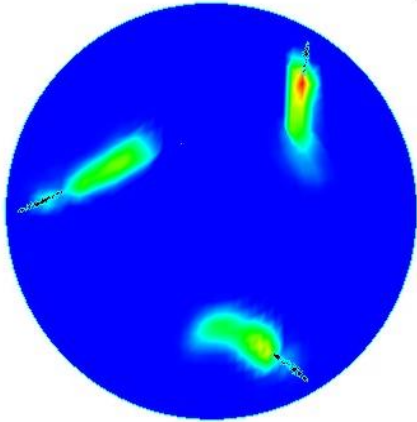




Εικόνα 18: Ισοϋψείς καμπύλες συγκέντρωσης της ρίζας υδροξυλίου (OH) όπως προέκυψαν από τις προσομοιώσεις με τον συζευγμένο κώδικα με χρήση των μηχανισμών Mech.3 & Mech.6. Για την οπτικοποίηση θεωρήθηκε ένα οριζόντιο επίπεδο κοντά στο ύψος των εγχυτήρων σε επιλεγμένες χρονικές στιγμές

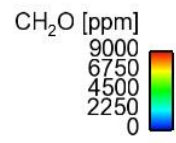
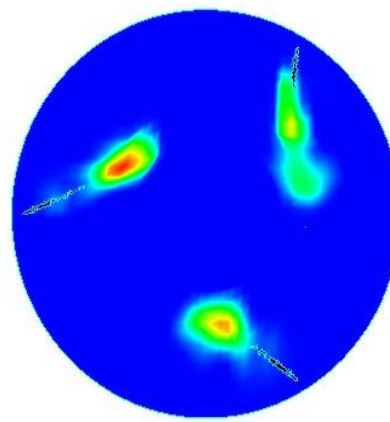
Mech.3

5°CA

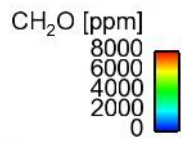
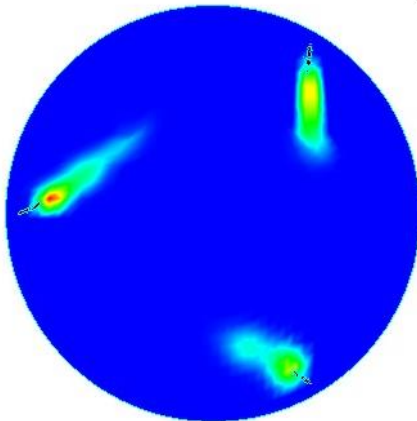


Mech.6

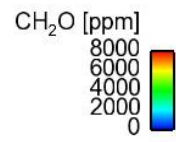
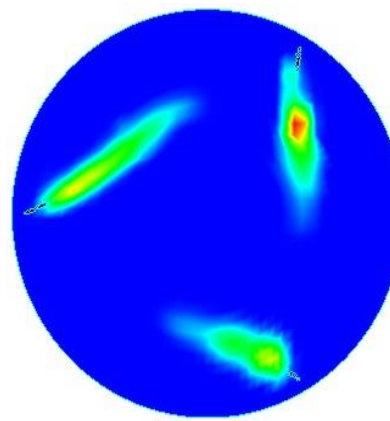
5°CA



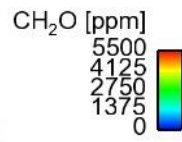
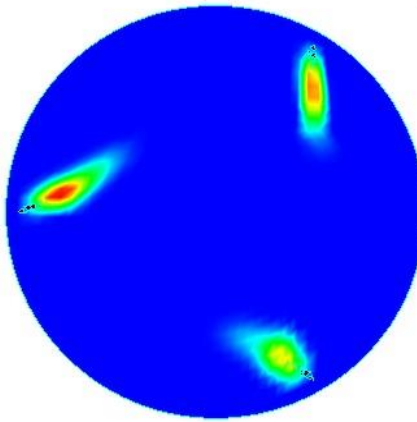
10°CA



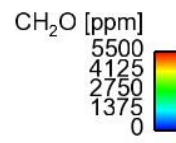
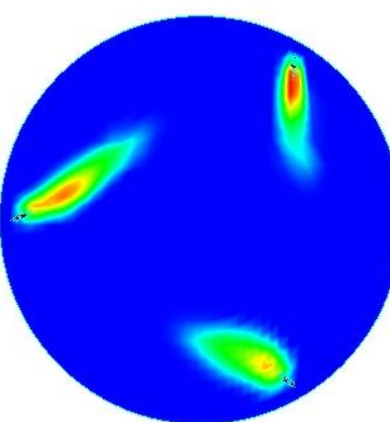
10°CA

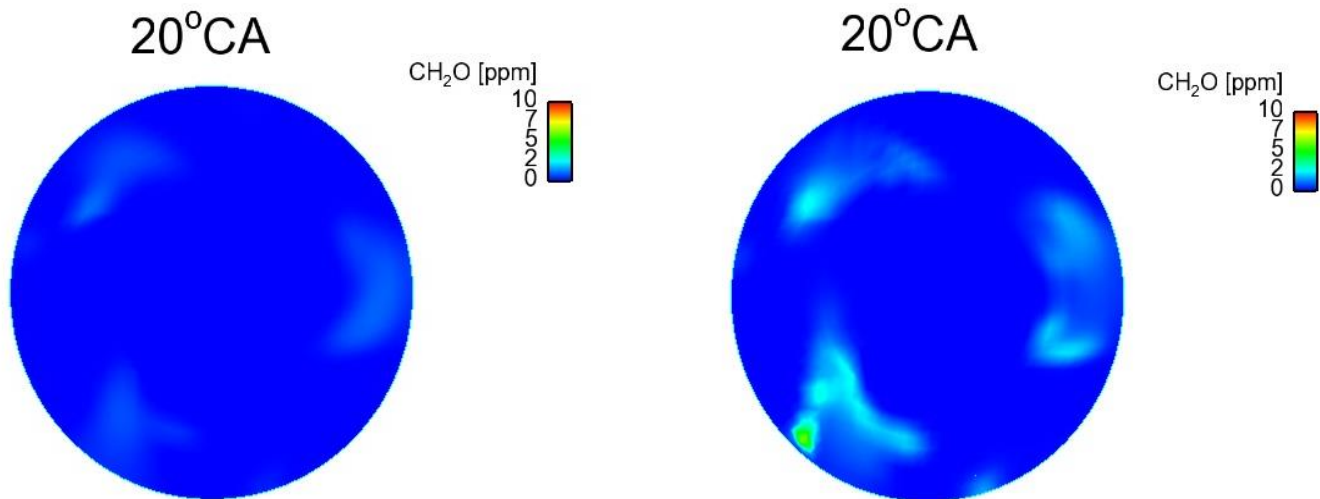


15°CA



15°CA

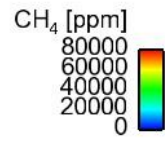
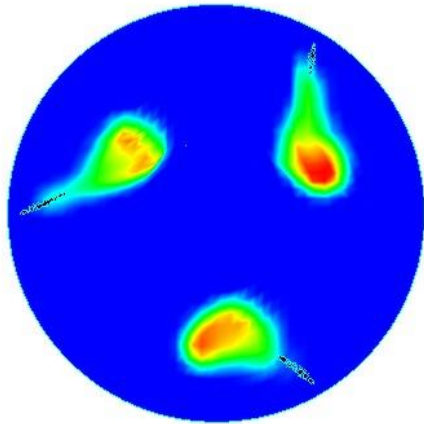




Εικόνα 19: Ισοϋψείς καμπύλες συγκέντρωσης της φορμαλδεΐδης ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) όπως προέκυψαν από τις προσομοιώσεις με τον συζευγμένο κώδικα με χρήση των μηχανισμών Mech.3 & Mech.6. Για την οπτικοποίηση θεωρήθηκε ένα οριζόντιο επίπεδο κοντά στο ύψος των εγχυτήρων σε επιλεγμένες χρονικές στιγμές

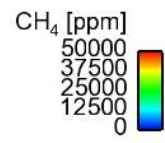
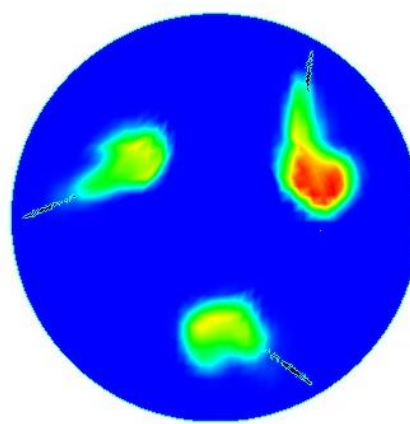
Mech.3

5°CA

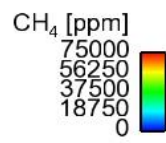
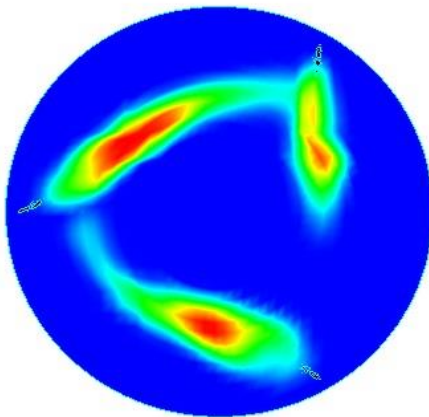


Mech.6

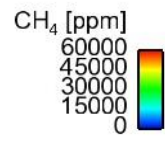
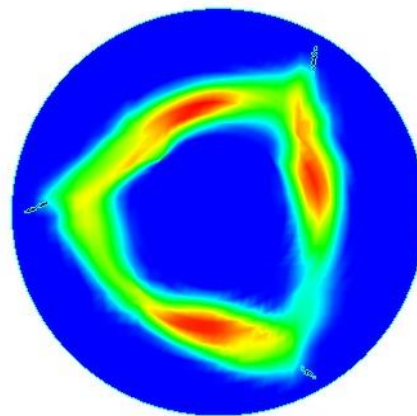
5°CA



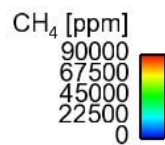
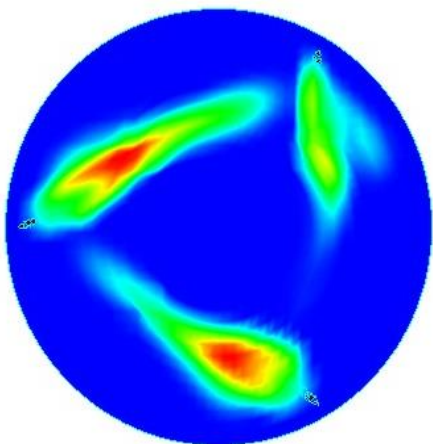
10°CA



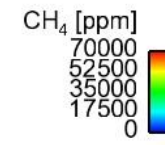
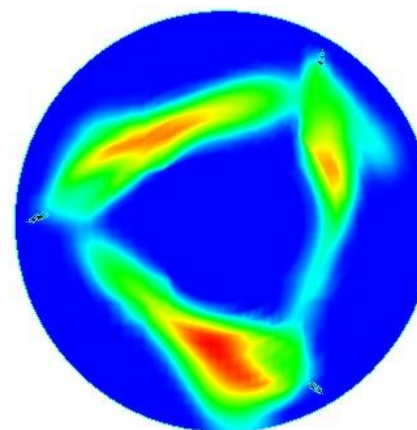
10°CA

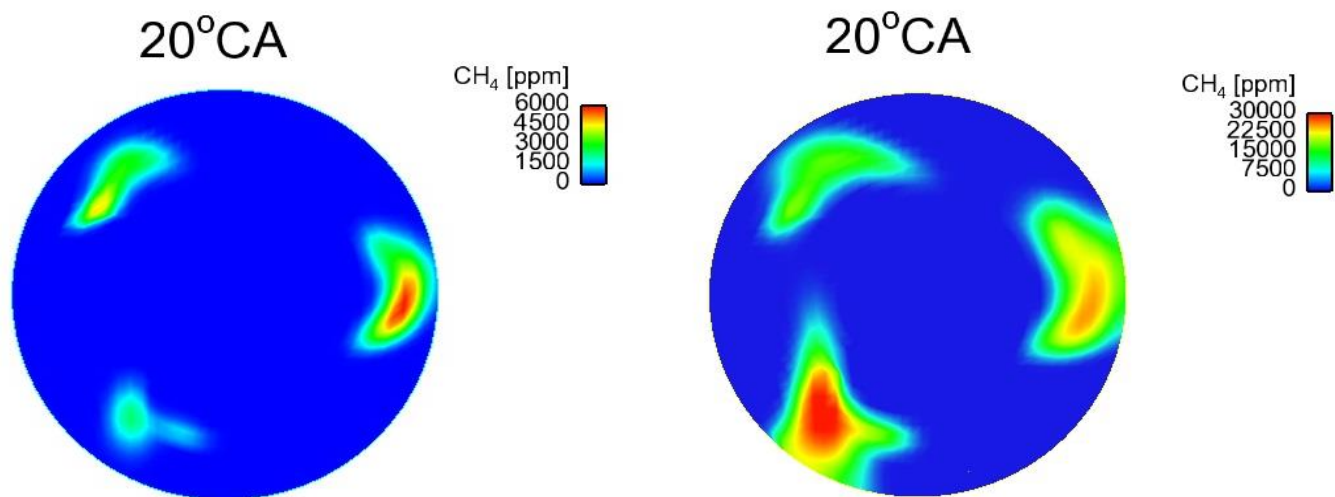


15°CA



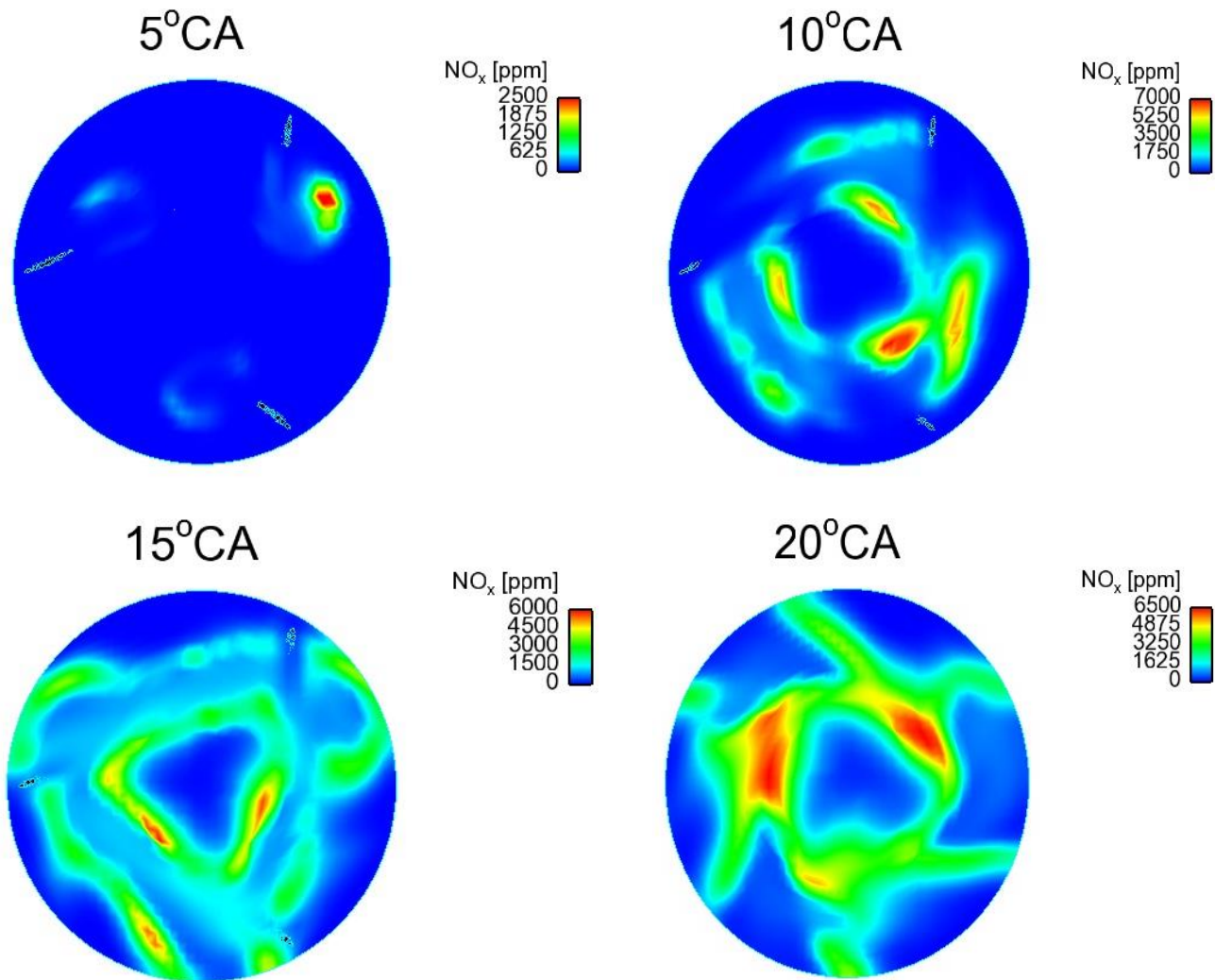
15°CA





Εικόνα 20: Ισοϋψείς καμπύλες συγκέντρωσης του μεθανίου (CH<sub>4</sub>) όπως προέκυψαν από τις προσομοιώσεις με τον συζευγμένο κώδικα με χρήση των μηχανισμών Mech.3 & Mech.6. Για την οπτικοποίηση θεωρήθηκε ένα οριζόντιο επίπεδο κοντά στο ύψος των εγχυτήρων σε επιλεγμένες χρονικές στιγμές

**Mech.3**



Εικόνα 21: Ισοϋψείς καμπύλες συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>) όπως προέκυψαν από τις προσομοιώσεις με τον συζευγμένο κώδικα με χρήση του μηχανισμού Mech.3. Για την οπτικοποίηση θεωρήθηκε ένα οριζόντιο επίπεδο κοντά στο ύψος των εγχυτήρων σε επιλεγμένες χρονικές στιγμές

## 7.7 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Μετά την τροποποίηση που πραγματοποιήθηκε στην υπορουτίνα της χημείας (προσθήκη μονοβηματικής αντίδρασης), τα αριθμητικά αποτελέσματα της πίεσης συναρτήσε της γωνίας στροφάλου με χρήση των δύο μηχανισμών χημικής κινητικής μειωμένης τάξης προσεγγίζουν πολύ καλά τα αντίστοιχα πειραματικά. Συγκεκριμένα, με χρήση του μηχανισμού Mech.3 παρατηρήθηκε μέγιστη απόκλιση της πίεσης περί τα 6 bar, ενώ με χρήση του μηχανισμού Mech.6 παρατηρήθηκε μέγιστη απόκλιση της πίεσης περί τα 2.5 bar.

Σχετικά με τον ρυθμό έκλυσης θερμότητας στην περίπτωση χρήσης του μηχανισμού Mech.3, παρατηρήθηκε εξαιρετική σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα σχεδόν σε όλες τις χρονικές στιγμές. Διαπιστώθηκε ωστόσο μικρή απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα στην περιοχή από 2.0 έως 2.8 μοίρες γωνίας στροφάλου, που οφείλεται στη αδυναμία του μηχανισμού Mech.3 να προσδιορίσει επακριβώς τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης. Συγκεκριμένα, λόγω της μεγαλύτερης καθυστέρησης έναυσης έναντι της πειραματικής (περίπου 0.1 μοίρες), προκύπτει ένα πρώτο τοπικό μέγιστο στην περιοχή μεταξύ 2.0° έως 2.8°. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη συσσώρευση καυσίμου λόγω της υπολογιζόμενης σημαντικής καθυστέρησης έναυσης, με αποτέλεσμα την έντονη καύση αμέσως μετά την έναυση.

Όσον αφορά στον ρυθμό έκλυσης θερμότητας στην περίπτωση χρήσης του μηχανισμού Mech.6, παρατηρήθηκε πολύ καλή σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα σχεδόν σε όλες τις χρονικές στιγμές. Διαπιστώθηκε ωστόσο μικρή απόκλιση με τα πειραματικά δεδομένα στην περιοχή από 2.0 έως 3.2 μοίρες γωνίας στροφάλου. Συγκεκριμένα, λόγω της μεγαλύτερης καθυστέρησης έναυσης που παρατηρείται έναντι της πειραματικής (περίπου 0.1 μοίρες), προκύπτει ένα πρώτο τοπικό μέγιστο στην περιοχή μεταξύ 2.0° έως 3.2°. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη συσσώρευση καυσίμου που προκύπτει λόγω της υπολογιζόμενης καθυστέρησης έναυσης. Σημειώνεται ότι λόγω της μεγαλύτερης τιμής του χρόνου καθυστέρησης έναυσης με τον μηχανισμό Mech.6 σε σχέση με αυτήν του μηχανισμού Mech.3, η τιμή του πρώτου τοπικού ακρότατου είναι αντίστοιχα μεγαλύτερη (βλ. **Διαγράμματα 26 και 35**).

Σχετικά με την τελική συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου, παρατηρήθηκε ότι με χρήση του μηχανισμού Mech.3 προσεγγίζεται πολύ καλύτερα η πειραματική τιμή σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή που προκύπτει με χρήση απλής χημείας (2200 έναντι 12000 ppm, βλ. **Διαγράμματα 27 και 18**). Όσον αφορά στη χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων ορισμένων σημαντικών για τη χημεία της καύσης ενώσεων, συγκεκριμένα του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), του μεθυλίου ( $\text{CH}_3$ ) και της φορμαλδεΐδης ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), αυτή ήταν παρόμοια για τους δύο μηχανισμούς, χαρακτηριζόμενη από τιμές ίδιας τάξης μεγέθους (βλ. **Διαγράμματα 28 & 36, 29 & 37 και 30 & 37**). Αναφορικά με τη ρίζα του φορμυλίου ( $\text{HCO}$ ), τα αποτελέσματα με τον μηχανισμό Mech.3 έναντι του Mech.6 έχουν διαφορετική μορφή (**Διαγράμματα 31 και 39**). Τέλος, οι καμπύλες της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) όπως προκύπτουν και από τους δύο μηχανισμούς έχουν παρόμοια μορφή, ενώ διαφέρουν στη μέγιστη τιμή κατά περίπου 20% (**Διαγράμματα 32 και 40**).

Τα υπολογιστικά αποτελέσματα αναλύθηκαν επίσης με οπτικοποίηση των πεδίων της θερμοκρασίας, του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, καθώς και της συγκέντρωσης OH, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> και NO<sub>x</sub>, σε αντιπροσωπευτικές χρονικές στιγμές. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις **Εικόνες 16** έως **21**). Τα αποτελέσματα πιστοποιούν την παρουσία υψηλής συγκέντρωσης NO<sub>x</sub> και OH σε περιοχές υψηλής θερμοκρασίας. Σημειώνεται, τέλος, ότι τα αποτελέσματα της οπτικοποίησης δεν χαρακτηρίζονται από συμμετρία ανά 120°, όπως αυτή θα αναμένετο με βάση τη συμμετρία της θέσης των τριών εγχυτήρων και το γεγονός ότι αυτοί είναι πανομοιότυποι. Η συγκεκριμένη έλλειψη συμμετρίας οφείλεται εδώ σε αντίστοιχη ασυμμετρία του χρησιμοποιηθέντος υπολογιστικού πλέγματος, και οφείλει να διερευνηθεί περαιτέρω, στο πλαίσιο της δημιουργίας και χρήσης νέου υπολογιστικού πλέγματος.



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

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε η σύζευξη κώδικα χημικής κινητικής (CHEMKIN-II) με κώδικα Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής (KIVA-3vr2), με σκοπό τη διεξαγωγή αριθμητικών προσομοιώσεων της ροής και της καύσης στον δίχρονο ναυτικό κινητήρα Diesel RT-flex58T-B της κατασκευάστριας εταιρείας Winterthur Gas & Diesel, με χρήση αναλυτικής χημείας.

Αρχικά, έγινε συλλογή λεπτομερών και μειωμένων μηχανισμών χημικής κινητικής επτανίου, όπως επίσης και πειραματικών δεδομένων σχετικά με τρία πρότυπα προβλήματα σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Τα παραπάνω αξιοποιήθηκαν στο πλαίσιο προσομοιώσεων σε πρότυπα προβλήματα (καύση σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης), έναυση ομογενούς μίγματος σε σωλήνα κρούσης, ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης, με στόχο την αξιολόγηση των μηχανισμών Mech.3 και Mech.6. Από την αξιολόγηση των μηχανισμών προέκυψε ότι τα αντίστοιχα υπολογιστικά αποτελέσματα χαρακτηρίζονται από μη αμελητέες αποκλίσεις, σε σχέση με πειραματικά δεδομένα.

Σε δεύτερο στάδιο έγινε προσομοίωση της ροής και καύσης σε δίχρονο ναυτικό κινητήρα Diesel για λειτουργία στην περιοχή του πλήρους φορτίου, με χρήση του κώδικα KIVA-3vr2, με το μοντέλο διάσπασης spray CAB. Τα υπολογιστικά αποτελέσματα χαρακτηρίζονται από μη αμελητέες αποκλίσεις, σε σχέση με πειραματικά δεδομένα, αναφορικά με τη χρονική μεταβολή της πίεσης και του ρυθμού έκλυσης θερμότητας, καθώς και την τελική συγκέντρωση NO<sub>x</sub>.

Ακολούθως, έγινε η σύζευξη του κώδικα χημικής κινητικής CHEMKIN-II με τον κώδικα Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής KIVA-3vr2, συμπεριλαμβανομένου του μοντέλου CAB. Έτσι, κατέστη δυνατή η προσομοίωση της καύσης με χρήση λεπτομερούς χημείας, στο πλαίσιο υπολογισμών CFD. Τα αριθμητικά αποτελέσματα προέκυψαν βελτιωμένα σε σχέση με αυτά της χημείας ενός βήματος, εντούτοις με παραμένουσες μη αμελητέες διαφορές σε σχέση με τα προαναφερθέντα πειραματικά δεδομένα. Οι αποκλίσεις μπορούν να αποδοθούν στα χαμηλά επίπεδα του υπολογιζόμενου ρυθμού κατανάλωσης του καυσίμου, καθώς και στην υψηλή τιμή του υπολογιζόμενου χρόνου καθυστέρησης έναυσης. Για την περαιτέρω βελτίωση των αποτελεσμάτων αναφορικά με τον ρυθμό κατανάλωσης του καυσίμου, η χημεία της καύσης τροποποιήθηκε κατάλληλα, με την προσθήκη μίας μονοβηματικής αντίδρασης. Εν προκειμένω, προέκυψε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα αναφορικά με τη χρονική μεταβολή του ρυθμού έκλυσης θερμότητας και της πίεσης. Επιπλέον, σημειώνεται ότι με βάση τα παρόντα αποτελέσματα, ο μηχανισμός μειωμένης τάξης Mech.3 κρίνεται συνολικά ως εν δυνάμει περισσότερο χρήσιμος για εφαρμογές δίχρονων ναυτικών κινητήρων, σε σχέση με τον μηχανισμό Mech.6.

Στο πλαίσιο της μελλοντικής αξιοποίησης του συζευγμένου κώδικα που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία, είναι αναγκαίο να γίνει βελτιστοποίηση μηχανισμών μειωμένης τάξης ανώτερων αλκανίων (π.χ., επτανίου, δωδεκανίου και δεκατετρανίου) σε συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα αντιπροσωπευτικές ναυτικών κινητήρων. Η συγκεκριμένη εργασία είναι αρκετά επίπονη και εμπεριέχει σημαντική αβεβαιότητα, καθώς δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για τα προαναφερθέντα πρότυπα προβλήματα σε αυτές τις συνθήκες. Επιπλέον, κρίνεται αναγκαία η

ανάπτυξη νέων μηχανισμών χημικής κινητικής μειωμένης τάξης για την καύση ανώτερων υδρογονανθράκων, με πληρέστερη αποτύπωση των διαδρομών του άνθρακα. Σε μελλοντικό χρόνο, είναι σημαντική η βελτιστοποίηση λεπτομερέστερων μηχανισμών ανώτερων αλκανίων, και η εφαρμογή τους σε υπολογισμούς CFD, με χρήση παράλληλης επεξεργασίας.

## Πηγές

- [1] I. Glassman and R. A. Yetter, "Combustion", Elsevier, 2008.
- [2] R. T. Stephen, "An Introduction to Combustion", McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering, 2000.
- [3] Z. Luo, "Development of Reduced Chemical Kinetics for Combustion Simulations with Transportation Fuels," 2013.
- [4] <https://www.marquard-bahls.com/en/news-info/glossary/detail/term/marine-diesel-oil-mdo.html>.
- [5] V. Stratsianis, P. Kontoulis, and L. Kaiktsis, "Effects of Fuel Post-Injection on the Performance and Pollutant Emissions of a Large Marine Engine," J. Energy Eng., vol. 142, no. 2, p. E4016001, 2016.
- [6] Y. Ra and R. D. Reitz, "A reduced chemical kinetic model for IC engine combustion simulations with primary reference fuels," Combust. Flame, vol. 155, no. 4, pp. 713–738, 2008.
- [7] A. Patel, S.-C. Kong and R. D. Reitz, "Development and Validation of a Reduced Reaction Mechanism for HCCI Engine Simulations," SAE Tech. Pap. Ser., 2004.
- [8] M. Mehl, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, and H. J. Curran, "Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions," Proc. Combust. Inst., vol. 33, no. 1, pp. 193–200, 2011.
- [9] K. Zhang, C. Banyon, J. Bugler, H. J. Curran, A. Rodriguez, O. Herbinet, F. B.-Leclercb, C. B'Chirc , K. A. Heufer, "An updated experimental and kinetic modeling study of n- heptane oxidation," Combust. Flame, vol. 172, pp. 116–135, 2016.
- [10] M. B. Luong, Z. Luo, T. Lu, S. H. Chung, and C. S. Yoo, "Direct numerical simulations of the ignition of lean primary reference fuel/air mixtures with temperature inhomogeneities," Combust. Flame, vol. 160, no. 10, pp. 2038–2047, 2013.
- [11] H. Wang, M. Yao, and R. D. Reitz, "Development of a reduced primary reference fuel mechanism for internal combustion engine combustion simulations," Energy and Fuels, vol. 27, no. 12, pp. 7843–7853, 2013.
- [12] V. Fichet, M. Kanniche, P. Plion, and O. Gicquel, "A reactor network model for predicting NOx emissions in gas turbines," Fuel, vol. 89, no. 9, pp. 2202–2210, 2010.
- [13] Κολαΐτης Δ., Φούντη Μ., "Θεωρία Καύσης", FountasBooks, 2014.
- [14] Φωκάς Ν, "Ανάπτυξη σκελετικών μηχανισμών Χημικής Κινητικής καύσης μεθανίου για εφαρμογές ναυτικών κινητήρων," Διπλωματική εργασία, Τμήμα Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Ε.Μ.Π. 2017.
- [15] P. Dagaut, M. Reuillon, and M. Cathonnet, "High pressure oxidation of liquid fuels from low to high temperature. 1. n-heptane and iso-octane," Combust. Sci. Technol., vol. 95, no. 1–6, pp. 233–260, 1993.

- [16] M. Hartmann, I. Gushterova, M. Fikri, C. Schulz, R. Schießl, and U. Maas, "Auto-ignition of toluene-doped n-heptane and iso-octane/air mixtures: High-pressure shock-tube experiments and kinetics modeling," *Combust. Flame*, vol. 158, no. 1, pp. 172–178, 2011.
- [17] H. P. S. Shen, J. Vanderover, and M. A. Oehlschlaeger, "A shock tube study of iso-octane ignition at elevated pressures: The influence of diluent gases," *Combust. Flame*, vol. 155, no. 4, pp. 739–755, 2008.
- [18] P. Dirrenberger, P.A. Glaude, R. Bounaceur, H. Le Gall, A. Pires da Cruz, A.A. Konnov, F. Battin-Leclerc, "Laminar burning velocity of gasolines with addition of ethanol," *Fuel*, vol. 115, pp. 162–169, 2014.
- [19] A. P. Kelley, A. J. Smallbone, D. L. Zhu, and C. K. Law, "Laminar flame speeds of C5 to C8 n-alkanes at elevated pressures: Experimental determination, fuel similarity, and stretch sensitivity," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 1, pp. 963–970, 2011.
- [20] Φ. Περδικάρης, "Αξιολόγηση και βελτιστοποίηση μηχανισμών χημικής κινητικής καύσης μεθανίου για συνθήκες ναυτικών κινητήρων," Διπλωματική εργασία, Τμήμα Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Ε.Μ.Π. 2017.
- [21] THERMODYNAMIC DATA CORE UTILITY MANUAL. Reaction Design, 2003.
- [22] <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/BURCAT.THR>.
- [23] CHEMKIN: A SOFTWARE PACKAGE FOR THE ANALYSIS OF GAS-PHASE CHEMICAL AND PLASMA KINETICS. Reaction Design, 2000.
- [24] Transport Core Utility Manual. Reaction Design, 2003.
- [25] Reaction Design Incorporated, ANSYS Chemkin Theory Manual 17.0, no. July. 2015.
- [26] R. J. Kee, J. F. Grcar, M. D. Smooke, J. A. Miller, and E. Meeks, "PREMIX : A FORTRAN Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames," 1998.
- [27] A. A. Amsden, "KIVA-3V: A Block-Structured KIVA Program for Engines with Vertical or Canted Valves," 1997.
- [28] A. A. Amsden, P. J. O'Rourke, and T. D. Butler, "KIVA-II: A Computer Program for Chemically Reactive Flows with Sprays," 1989.
- [29] Gunnar Stiesch, *Modeling Engine Spray and Combustion Processes*. Springer, 2003.
- [30] P. J. O'Rourke and A. A. Amsden, "The Tab Method for Numerical Calculation of Spray Droplet Breakup," *SAE Tech. Pap. Ser.*, vol. 1, 2010.
- [31] F. X. Tanner, "A Cascade Atomization and Drop Breakup Model for the Simulation of High-Pressure Liquid Jets," *SAE Tech. Pap. Ser.*, vol. 1, no. 724, 2010.
- [32] X. Vouvakos, P. Kontoulis, and L. Kaiktsis, "CFD simulations of fuel spray breakup under non-evaporating conditions for marine engine applications."
- [33] F. X. Tanner, "Liquid Jet Atomization and Droplet Breakup Modeling of Non-Evaporating Diesel Fuel

- Sprays,” SAE Tech. Pap. Ser., vol. 1, no. 412, 2010.
- [34] A. Maghbouli, R. K. Saray, S. Shafee, and J. Ghafouri, “Numerical study of combustion and emission characteristics of dual-fuel engines using 3D-CFD models coupled with chemical kinetics,” *Fuel*, vol. 106, pp. 98–105, 2013.
- [35] P. N. Brown, G. D. Byrne, and A. C. Hindmarsh, “VODE, A VARIABLE-COEFFICIENT ODE SOLVER,” *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*.
- [36] A.-H. Kakaee, P. Rahnama, and A. Paykani, “CFD Study of Reactivity Controlled Compression Ignition (RCCI) Combustion in a Heavy-Duty Diesel Engine,” *Period. Polytech. Transp. Eng.*, vol. 43, no. 4, pp. 177–183, 2015.
- [37] A. Zehni and R. K. Saray, “Comparison of late PCCI combustion, performance and emissions of diesel engine for B20 and B100 fuels by KIVA-CHEMKIN coupling,” *Renew. Energy*, vol. 122, pp. 118–130, 2018.