



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

Ανάλυση Πολλαπλών Κλιμάκων Ανάφλεξης Υδρογονανθράκων

Δημήτρης Μ. Μανιάς



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

Ανάλυση Πολλαπλών Κλιμάκων Ανάφλεξης Υδρογονανθράκων

Διδακτορική Διατριβή
του
Δημήτρη Μ. Μανιά

Επιβλέπων: Δημήτρης Α. Γκούσης
Καθηγητής Khalifa University

Αθήνα, Ιούλιος 2020

**ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΚΛΙΜΑΚΩΝ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ
ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ του

ΔΗΜΗΤΡΗ Μ. ΜΑΝΙΑ

Επιτροπές:

Τριμελής Συμβουλευτική

1. Γκούσης Δ. (Επιβλέπων),
Καθ. Khalifa Univ. UAE

2. Θεοτόκογλου Ε.,
Καθ. ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ

3. Μαστοράκος Ε.,
Καθ. Cambridge Univ. UK

Επταμελής Εξεταστική

1. Γκούσης Δ.,
Καθ. Khalifa Univ. UAE

2. Θεοτόκογλου Ε.,
Καθ. ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ

3. Μαστοράκος Ε.,
Καθ. Cambridge Univ. UK


4. Καϊκτοής Λ.,
Καθ. ΣΝΜΜ ΕΜΠ

5. Καρέλλας Σ.,
Καθ. ΣΜΜ ΕΜΠ

6. Μπουντουβής Α.,
Καθ. ΣΧΜ ΕΜΠ

7. Παπανικολάου Β.,
Καθ. ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ

Υπογραφή



*Στη Ναταλία, η οποία δε σταμάτησε
ποτέ να κνηγάει τα όνειρά της*

Τα πνευματικά δικαιώματα των εικόνων που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του εξώφυλλου ανήκουν στον Andreas Berntsson, από τον οποίο ο συγγραφέας αποποιείται κάθε δικαίωματος πνευματικής ιδιοκτησίας.

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

(Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

Ευχαριστίες

Η προκείμενη διατριβή αποτελεί το επιστέγασμα μιας πολύχρονης προσπάθειας και σηματοδοτεί το τέλος της εκπαίδευσής μου σε ανώτατο επίπεδο, η οποία δε θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί χωρίς τη συμβολή κάποιων ανθρώπων, εντός και εκτός της ακαδημαϊκής κοινότητας, τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Δημήτρη Γκούση, που μου πρότεινε το θέμα και δέχτηκε να επιβλέπει την εκπόνηση της διατριβής. Θα ήθελα να τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε να αναλάβω καθήκοντα υποψήφιου διδάκτορα και να του εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για την ευκαιρία που μου έδωσε να διευρύνω τους ορίζοντές μου και να δω ότι, παρά την κρίση και τις δυσκολίες που αντιμετωπίζει η εκπαίδευση, όπως και κάθε άλλος τομέας στην Ελλάδα του σήμερα, υπάρχει δυνατότητα για αξιόλογη έρευνα. Μέσα σε δύσκολες συνθήκες εργασίας, η σωστή και συνεχόμενη καθοδήγησή του, η επιστημονική του κατάρτιση, το επίπεδο της εργασίας του και η ποιότητά του ως άνθρωπο, αποτέλεσαν έμπνευση για μένα, μου έδωσαν το απαραίτητο κίνητρο και μου επέτρεψαν να αντεπεξέλθω στις απαιτήσεις του διδακτορικού έργου, ενώ η εκπαίδευση που μου παρείχε για την προσέγγιση και μελέτη ενός ερευνητικού αντικειμένου και το πλούσιο βιογραφικό που με βοήθησε να αναπτύξω με βοθηθεί ώστε να συνεχίσω τη σταδιοδρομία μου ως ερευνητής. Τέλος, τον ευχαριστώ για τη συμπαράσταση, τις συμβουλές και την καθοδήγησή του σε προσωπικό επίπεδο, ως άλλος μέντορας, και για τις αναμνήσεις που θα κρατήσω από τις στιγμές που ζήσαμε, αλλά και για την ευκαιρία που μου έδωσε να ταξιδέψω τον κόσμο. Τον εκτιμώ ως άνθρωπο πρώτα και μετά ως επιστήμονα και εύχομαι για την περαιτέρω συνεργασία μας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Ευστάθιο Θεοτόκογλου, και κ. Επαμεινώνδα Μαστοράκο, που αποτέλεσαν μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής μου επιτροπής και με συνόδευσαν κατά τη διάρκεια του διδακτορικού μου έργου με τις απαραίτητες συμβουλές τους. Επιπλέον, ευχαριστώ και τους καθηγητές κ. Ανδρέα Μπουντουβή, κ. Λάμπρο Καϊκτοή, κ. Σωτήρη Καρέλλα και κ. Βασίλη Παπανικολάου που δέχθηκαν να συμμετάσχουν στην εξέταση της παρούσας διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τους τρεις συνυποψήφιους διδάκτορες και φίλους μου, με τους οποίους περάσαμε όμορφες στιγμές μέσα και έξω από το χώρο εργασίας, για την αλληλεγγύη και την άριστη επαγγελματική συνεργασία μας. Ευχαριστώ το Δημήτρη Μαρή για την υποστήριξη, τις συμβουλές και την παρέα που μου παρείχε στο πρώτο μέρος των διδακτορικών σπουδών μου. Ευχαριστώ θερμά το Δημήτρη Πατσατζή, πολλά υποσχόμενο ερευνητή, για τις συζητήσεις που κάναμε, προσωπικού και επαγγελματικού περιεχομένου, τη βοήθεια σε ερευνητικό επίπεδο που μου παρείχε, την αλληλεγγύη και την αληθινή φιλία του. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον, καθηγητή πλέον, Ευστάθιο Τίγκα για τη φιλία του, την άριστη συνεργασία μας, την καθοδήγηση και τις συμβουλές που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια, την υποστήριξη, την οργάνωση και την επιμονή του για συνεχή βελτίωση και εξέλιξη, πράγματα που αποτελούν πρότυπο για μένα. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δημήτρη Διαμαντή για τον κώδικα που μου παρείχε εξ αρχής, πάνω στον οποίο στηρίχθηκε ολόκληρη η διδακτορική μου διατριβή.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους πιο ξεχωριστούς ανθρώπους της ζωής μου· τους γονείς μου, Μηνά και Γεωργία, και τις αδερφές μου, Βασιλική και Ευτυχία, για τη συνεχόμενη και αμερόληπτη βοήθεια και συμπαράσταση που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια. Τους ευχαριστώ για την άνευ όρων αγάπη και φροντίδα που μου προσέφεραν, τις συμβουλές, την οικονομική, αλλά και κάθε είδους στήριξη και ασφάλεια που μου παρείχαν, προκειμένου να ολοκληρώσω απρόσκοπτα το διδακτορικό μου έργο. Ένα αργοπορημένο ευχαριστώ θέλω να δώσω στον θείο μου, Άγγελο, ο οποίος, αν και δε βρίσκεται πλέον κοντά, με βοήθησε στην αρχή αυτού του ταξιδιού και μαζί με τον πατέρα μου με συμβούλεψαν ότι δεν είναι ποτέ αργά να συνεχίσει κάποιος την εκπαίδευσή του και με εμπύχωσαν να ξεκινήσω το διδακτορικό.

Ένα ξεχωριστό και ιδιαίτερο ευχαριστώ θέλω να δώσω στη Ναταλία, για τη συντροφιά, τη συμπαράσταση, την κατανόηση, την ανοχή, την υπομονή, τη στήριξη και την αγάπη που τόσο απλόχερα και ανιδιοτελώς μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια, σε οποιαδήποτε δυσκολία και αν εμφανίστηκε. Μαζί μοιραστήκαμε όμορφες και άσχημες στιγμές, γελάσαμε, ονειρευτήκαμε, φοβηθήκαμε και μεγαλώσαμε. Χωρίς αυτή, η ζωή μου θα είχε άλλη δυναμική. Για το λόγο αυτό, η παρούσα εργασία της αφιερώνεται, με την ευχή να μη σταματήσει να σχεδιάζει τον κόσμο όπως τον είχε ονειρευτεί.

“Success isn’t a result of spontaneous combustion. You must set yourself on fire.”
–Arnold H. Glasow

Περίληψη

Η ολοένα αυξανόμενη ανάγκη για ενέργεια σε συνδυασμό με τα περιορισμένα αποθέματα πετρελαίου, επιβάλλουν την εξονυχιστική μελέτη και το λεπτομερή σχεδιασμό των μηχανών εσωτερικής καύσης, οι οποίες έχουν και, όπως όλα δείχνουν, θα συνεχίσουν να έχουν για τις επόμενες δεκαετίες, πολύ σημαντικό ρόλο στον τομέα των μεταφορών. Για το λόγο αυτό, η κυρίαρχη πρόκληση που πρέπει να αντιμετωπιστεί είναι η αύξηση της απόδοσης των κινητήρων. Στα πλαίσια αυτού του σκοπού, γίνεται συστηματική μελέτη για τη μείωση της κατανάλωσης του καυσίμου, με το σχεδιασμό των μοντέρνων κινητήρων να επιβάλλει λειτουργίες σε ακραίες συνθήκες καύσης, όπως πολύ υψηλές πιέσεις, φτωχά μίγματα και χαμηλές θερμοκρασίες. Διάφορες τεχνολογικές λύσεις έχουν προταθεί προς αυτήν την κατεύθυνση, με κυριότερη και σημαντικότερη ίσως, την τεχνολογία που βασίζεται στη χημική κινητική με την καύση ομογενούς μίγματος με συμπίεση (HCCI).

Η συγκεκριμένη διατριβή διερευνά την ανάπτυξη μεθοδολογίας για την κατανόηση των κυρίαρχων διεργασιών στην ανάφλεξη μιγμάτων υδρογονανθράκων για τον έλεγχο των διαφόρων χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων τους, όπως το χρόνος αυτανάφλεξης, την παραγωγή ρύπων ή την εκδήλωση έκρηξης, με σκοπό τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας κινητήρων που σχεδιάζονται με την HCCI τεχνολογία. Η ανάλυση επικεντρώνεται στον έλεγχο του χρόνου ανάφλεξης με χρήση πρόσθετων, καθώς ο χρόνος ανάφλεξης αποτελεί βασικό μέγεθος στο σχεδιασμό ενός κινητήρα εσωτερική καύσης και η χρήση πρόσθετων για τον έλεγχό του βρίσκει εφαρμογή σε τεχνολογίες κινητήρων που βασίζονται στη χημική κινητική, όπως η HCCI. Για το σκοπό αυτό, τα αλγοριθμικά εργαλεία της υπολογιστικής μεθόδου ιδιόμορφων διαταραχών *Computational Singular Perturbation (CSP)* χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη τεσσάρων προβλημάτων ισόχωρης αδιαβατικής ομοιογενούς αυτανάφλεξης, η οποία μοντελοποιεί την τεχνολογία HCCI, σε μίγματα μεθανίου και κανονικού επτανίου με τον αέρα.

Ξεκινώντας από το μεθάνιο, το οποίο αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου και τον στοιχειώδη υδρογονάνθρακα, στη χημεία της ανάφλεξης του οποίου καταλήγει η χημεία ανάφλεξης κάθε υδρογονάνθρακα, αναλύεται η κυρίαρχη δυναμική της χημικής κινητικής της αυτανάφλεξης του με τον αέρα. Η αναγνώριση των κυρίαρχων αντιδράσεων που προωθούν ή αντιτίθενται της αυτανάφλεξης του μεθανίου παρείχε τη φυσική εικόνα για την κατανόηση του μηχανισμού που διέπει την αυτανάφλεξη, η οποία αποτέλεσε οδηγό για τη μελέτη της ανάφλεξης πιο πολύπλοκων υδρογονανθράκων. Το κανονικό επτάνιο επιλέχθηκε ως πολύπλοκο καύσιμο μελέτης, διότι χρησιμοποιείται ως συστατικό στη βενζίνη, αποτελεί υποκατάστατο καύσιμο ντίζελ, ενώ χρησιμοποιείται στην έρευνα της τεχνολογίας HCCI καθώς έχει παρατηρηθεί ότι υπό συνθήκες σχετίζεται με την εκδήλωση έκρηξης στους κινητήρες. Συνεπώς, η καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού που διέπει την ανάφλεξη του κανονικού επτανίου είναι σημαντική για την πραγματοποίηση των πιθανών πλεονεκτημάτων των κινητήρων HCCI. Η ανάπτυξη μεθοδολογίας για την επιλογή πιθανών πρόσθετων στο αρχικό μίγμα έδειξε ότι η προσθήκη CH_2O και H_2O_2 έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης στα μίγματα μεθανίου, ενώ η χρήση αυτών υποδεικνύεται ότι μπορεί να έχει αντίστοιχη επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης κάθε άλλου

υδρογονάνθρακα, καθώς η σημαντικότητα της αντίδρασης $H_2O_2(+M) \rightarrow OH + OH(+M)$ για την ανάφλεξη αναγνωρίστηκε σε όλους τους μηχανισμούς που χρησιμοποιήθηκαν, σε κάθε ένα από τα καύσιμα, σε όλες τις διαφορετικές αρχικές συνθήκες. Περαιτέρω,δείχθηκε ότι καθώς εξελίσσεται η διαδικασία της αυτανάφλεξης, εξελίσσεται επίσης η φύση των χημικών ειδών και των αντιδράσεων που προωθούν την ανάφλεξη. Τέλος αναγνωρίστηκε ο μηχανισμός με τον οποίο εκδηλώνεται και επιδρά η έκρηξη και το παραγόμενο κρουστικό κύμα στο θάλαμο καύσης σε μίγμα επτανίου/αέρα.

Η συγκεκριμένη έρευνα συνδυάζει τρία διαφορετικά πεδία εξειδίκευσης: (i) τα εφαρμοσμένα μαθηματικά, (ii) την καύση και τη (iii) χημική κινητική. Η ανάγκη χρησιμοποίησης του τομέα των εφαρμοσμένων μαθηματικών αναδεικνύεται από το ευρύ φάσμα χρονοκλιμάκων που χαρακτηρίζει τη δυναμική των φυσικών διεργασιών που μελετώνται. Τα πεδία της καύσης και χημικής κινητικής σχετίζονται εγγενώς με το θέμα της διατριβής, δεδομένου ότι κεντρικά ζητήματα της ανάλυσης είναι (i) οι συνθήκες διαμόρφωσης και λειτουργίας της διαδικασίας αυτανάφλεξης των καυσίμων που εξετάζονται και (ii) οι μηχανισμοί χημικής κινητικής που χρησιμοποιούνται.

Η έρευνα αυτή έχει μεγάλη συμβολή στην περιβαλλοντική βιωσιμότητα, στοχεύοντας στον καθορισμό αξιόπιστης ανάφλεξης. Ειδικότερα, (i) ορίζονται οι βασικές αρχές για την αποδοτική χρήση των καυσίμων και (ii) επιτρέπει την ανάπτυξη μεθοδολογιών για την καθαρή και αποδοτική χρήση των καυσίμων στις υπάρχουσες μηχανές. Τα αποτελέσματα της έρευνας μπορούν να οδηγήσουν σε διεργασίες καύσης που θα μειώσουν τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου και θα επιβραδύνει το ρυθμό χρήσης των ορυκτών πόρων. Επιπλέον ο προσδιορισμός των βασικών αρχών καύσης μέσω των εργαλείων αυτών δίνει τη δυνατότητα παρέμβασης στο σχεδιασμό και μοντελοποίησης νέων κινητήρων.

Η μέθοδος που αναπτύσσεται στην παρούσα διατριβή, τόσο για τη μελέτη των κυρίων αρχών διαδικασιών, όσο και για τη συστηματική επιλογή πρόσθετων στα μίγματα, έχει αλγοριθμικό χαρακτήρα και, συνεπώς, δεν εμποδίζεται από το μέγεθος, το είδος ή την πολυπλοκότητα του μαθηματικού μοντέλου που διέπει τη φυσική διαδικασία υπό μελέτη. Ως αποτέλεσμα, αν και η μελέτη πραγματοποιείται για δεδομένα καύσιμα, μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς σε οποιοδήποτε άλλο καύσιμο.

Λέξεις κλειδιά Ανάλυση Πολλαπλών Κλιμάκων, Computational Singular Perturbation, CSP, Αυτανάφλεξη Μεθανίου/αέρα, Αυτανάφλεξη Επτανίου/αέρα, Πρόσθετα Καυσίμου, Κρουστική Καύση, Έκρηξη, Χημική Κινητική.

Abstract

The growing need for energy in conjunction with the limited oil reserves, requires thorough study and detailed design of internal combustion engines, which have and, as it turns out, will continue to have a dominant role in the transport sector for decades to come. To this end, the main challenge to be addressed is to increase engine efficiency. For this reason, systematic studies are being carried out in order to reduce fuel consumption, with the design of modern engines imposing operation in extreme combustion conditions, such as very high pressures, lean mixes and low temperatures. Various technological solutions have been proposed in this respect, the most important of which being the technology based on chemical kinetics, named Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI).

This dissertation explores the development of a methodology for understanding the dominant processes associated with the ignition phenomena of hydrocarbon mixtures for the control of their various intrinsic characteristics and properties, with a view to optimizing the operation of internal combustion engines (e.g. auto-ignition time, pollutant production, explosions, etc.). In particular, ignition time is a key factor in the internal combustion engines design and the use of additives for its control is applicable to chemical kinetics-based engine technologies such as HCCI. To this end, the algorithmic tools derived from the *Computational Singular Perturbation (CSP)* methodology were used in order to investigate various auto-ignition problems of methane and n-heptane mixtures with air. This study focuses on four problems of homogeneous adiabatic auto-ignition, which simulate HCCI engine technology.

Starting with methane, which is the main component of natural gas and the elementary hydrocarbon, in the chemistry of which every hydrocarbon ends, the dynamics of the dominant chemical kinetics is analyzed for its autoignition with air. The identification of the dominant reactions that promote or oppose methane autoignition provided a physical insight for understanding the mechanism that governs autoignition and was used as a guide for studying the autoignition mechanism of more complex hydrocarbons. n-heptane was selected as a complex fuel of study, because it is a gasoline component, it is used as a surrogate diesel fuel and it is commonly used in the HCCI technology research, since it has been observed that, under certain conditions, to be associated with engine explosions. Therefore, a better understanding of the n-heptane ignition mechanism is important for the realization of the potential benefits of HCCI engines. The development of a systematic methodology for selecting potential additives that have a significant effect on the ignition delay time when added in the initial mixture has shown that adding CH_2O and H_2O_2 significantly reduce the ignition delay time of methane mixtures and their use is indicated to have a similar effect on the ignition delay time of any other hydrocarbon, since the importance of the reaction $H_2O_2(+M) \rightarrow OH + OH(+M)$ for ignition was identified in all the mechanisms used, in each of the fuels, under all the different initial conditions. Furthermore, it was shown that as the autoignition process evolves, the nature of the chemical species and the reactions promoting ignition also evolves. Finally, the mechanism by which the explosion and the produced knock develop and affect the combustion chamber of a n-heptane/air mixture, was identified.

This work combines three different fields of specialization: (i) applied mathematics, (ii)

combustion and (iii) chemical kinetics. The need to use applied mathematics is highlighted by the wide range of time scales characterizing the dynamics of the physical processes being studied. The fields of combustion and chemical kinetics are inherently related to the dissertation subject, since the main issues of the analysis are (i) the configuration and operating conditions of the auto-ignition process of the fuels under consideration and (ii) the chemical kinetics mechanisms used.

This study makes a major contribution to the environmental sustainability, aiming to establish reliable ignition. In particular, (i) the basic principles for the efficient use of fuels are defined and (ii) the study allows for the development of methodologies for the clean and efficient use of fuels in existing engines. The results of this research can lead to combustion processes that reduce exhaust gas emissions and slow the rate of use of mineral resources. Moreover, the identification of the basic principles of combustion enables interference in the design and modeling of new internal combustion engines.

The method developed in this thesis, both for the study of dominant processes and for the systematic selection of additives in mixtures, is algorithmic in nature and therefore not obstructed by the size, type or complexity of the mathematical model governing the physical process under consideration. As a result, although the study is performed for a given fuel, it can be successfully applied to any other fuel.

keywords Multiscale Analysis, Computational Singular Perturbation, CSP, Methane/air autoignition, nheptane/air autoignition, additives, Knock, Detonation, Chemical Kinetics.

Δημοσιεύσεις στη πλαίσια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής

Δημοσιεύσεις σε Έγκριτα Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά

- J6 “Algorithmic Analysis of Chemical Dynamics of the Autoignition of $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2/\text{air}$ mixtures”, A.T. Khalil, D.M. Manias, E.-A. Tingas, D.C. Kyritsis and D.A. Goussis, **Energies**, 12(23): 4422, 2019.
- J5 “Topological and chemical characteristics of turbulent flames at MILD conditions”, D.M. Manias, E.-A. Tingas, Y. Minamoto and H.G. Im, **Combustion and Flame**, 208: 86-98, 2019.
- J4 “Investigation of the turbulent flame structure and topology at different Karlovitz numbers using the tangential stretching rate index.”, D.M. Manias, E.-A. Tingas, F.E. Hernández Pérez, R.M. Galassi, P.P. Ciottoli, H.G. Im and M. Valorani, **Combustion and Flame**, 200: 155-167, 2019.
- J3 “ CH_4/air homogeneous autoignition: A comparison of two chemical kinetics mechanisms”, E.-A. Tingas, D.M. Manias, M. Sarathy and D.A. Goussis, **Fuel**, 223: 74-85, 2018.
- J2 “The mechanism by which CH_2O and H_2O_2 additives affect the autoignition of CH_4/air mixtures”, D.M. Manias, E.-A. Tingas, C.E. Frouzakis, K. Boulouchos and D.A. Goussis, **Combustion and Flame**, 164:111-125, 2016.
- J1 “Algorithmic identification of the reactions related to the initial development of the time scale that characterizes CH_4/air autoignition”, D.M. Manias, D.J. Diamantis and D.A. Goussis, **J. Energy Engineering**, 141:C4014015, 2015.

Δημοσιεύσεις σε Κεφάλαια Βιβλίων

- B1 “Computational Singular Perturbation Method and Tangential Stretching Rate Analysis of Large Scale Simulations of Reactive Flows: Feature Tracking, Time Scale Characterization, and Cause/Effect Identification. Part 1 and Part 2”, M. Valorani, F. Creta, P.P. Ciottoli, R.M. Galassi, D.A. Goussis, H.N.Najm, S.Paolucci, H.G.Im, E.-A. Tingas, D.M. Manias, A. Parente, Z. Li and T. Grenga, in **DNS data analysis for turbulent combustion**, H. Pitsch and A. Attili Ed., Springer International Publishing, 2020.

Δημοσιεύσεις σε Πρακτικά Διεθνών Συνεδρίων

- C7 “Unravelling the chemical and transport characteristics of turbulent MILD combustion”, D.M. Manias, E.-A. Tingas, Y. Minamoto and H.G. Im. **7th International Workshop on Model Reduction in Reactive Flow (IWMRRF)**, Trondheim, Norway, 2019.

- C6 “Dynamics Analysis of a Turbulent Methane Flame in MILD Combustion Conditions”, D.M. Manias, E.-A. Tingas, H.G. Im and Y. Minamoto, **2019 AIAA Scitech Forum**, 1731, San Diego, CA, USA, 2019.
- C5 “Analysis of Turbulent Combustion DNS Using Computational Singular Perturbation”, D.M. Manias, A. Sow, W. Song, E.-A. Tingas, F.E. Henrández Pérez, H.G. Im and D. Goussis, **12th International ERCOFTAC Symposium on Engineering Turbulence Modelling and Measurements**, Montpellier, France, September 2018.
- C4 “The Identification of Turbulent Flame Topologies Using Computational Singular Perturbation”, D.M. Manias, E.-A. Tingas, F.E. Henrández Pérez and H.G. Im, **7th European Conference on Computational Fluid Dynamics**, Glasgow, Scotland, June 2018.
- C3 “Analysis of Hydrogen/Air Turbulent Premixed Flames at Different Karlovitz Numbers Using Computational Singular Perturbation”, D.M. Manias, E.-A. Tingas, F.E. Henrández Pérez, H.G. Im, R.M. Galassi, P.P. Ciottoli and M. Valorani, **2018 AIAA Aerospace Sciences Meeting**, 0364, Kissimmee, FL, USA, January 2018.
- C2 “Algorithmic identification of the reactions that support or oppose the development of explosive modes in n-heptane/air autoignition”, D.M. Manias, E.-A. Tingas and D.A. Goussis, **7th European Combustion Meeting**, Budapest, Hungary, March 2015.
- C1 “The initiation of methane/air autoignition: the important chemical components for various initial conditions”, D.M. Manias and D.A. Goussis, in **Journal of Physics: Conference Series**, 574 (1), Madrid, Spain, August 2014.

Δημοσιεύσεις σε Επιστημονικά Περιοδικά: υπό προετοιμασία

- P1 “Asymptotic analysis of knock development in a n-heptane/air flow”, D.M. Manias, T. Zhang, Y. Ju and D.A. Goussis, υπό προετοιμασία.
- P2 “NH₃ and CH₄ autoignition: A dynamics comparison analysis”, D.M. Manias, D. Patsatzis, D.C. Kyritsis and D.A. Goussis, υπό προετοιμασία.
- P3 “Rich autoignition of methanol/air mixtures”, S. Rabbani, D.C. Kyritsis, D.A. Goussis and D.M. Manias, υπό προετοιμασία.
- P4 “Improving autoignition dynamics using additives; the case of rich methanol/air mixtures”, S. Rabbani, D.C. Kyritsis, D.A. Goussis and D.M. Manias, υπό προετοιμασία.
- P5 “The effect of H₂O₂, HO₂ and CH₄ addition to the chemical dynamics of NH₃/air mixtures”, D.M. Manias, D. Patsatzis, D.C. Kyritsis and D.A. Goussis, υπό προετοιμασία.
- P6 “Dynamical analysis of autoignition development at super knock simulation”, D.M. Manias, A. Sow, H.G. Im and D.A. Goussis, υπό προετοιμασία.

Αναφορές στο [Scopus](#) Αναφορές στο [Google Scholar](#)

Παραθέσεις: 76
h-index: 5

Παραθέσεις: 78
h-index: 5

Ιούλιος 2020

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	i
Περίληψη	v
Abstract	vii
Δημοσιεύσεις	ix
1 Εισαγωγή	1
1.1 Προκλήσεις του 21 ^{ου} αιώνα	1
1.2 Μηχανές εσωτερικής καύσης	3
1.3 Βελτιστοποίηση της απόδοσης	4
1.3.1 Η τεχνολογία HCCI	4
1.3.2 Χρήση πρόσθετων	5
1.3.3 Μετάβαση σε έκρηξη και κρουστική καύση	6
1.4 Δύσκαμπτα συστήματα και χρονοκλίμακες	7
1.5 Σκοπός της Διατριβής	9
2 Θεωρία καύσης	13
2.1 Καύση με μία ματιά	13
2.1.1 Σημαντικές διαχωρίσεις φαινομένων καύσης	14
2.1.2 Υπολογιστική δυναμική των ρευστών	15
2.2 Μαθηματικά της καύσης	16
2.3 Μαθηματικό μοντέλο αυτανάφλεξης	19
3 Η μέθοδος CSP και τα αλγοριθμικά εργαλεία της	21
3.1 Εισαγωγή	21
3.2 Υπολογιστική θεωρία ιδιόμορφων διαταραχών	23
3.3 Τα διαγνωστικά εργαλεία της CSP	27
3.3.1 CSP Timescale Participation Index	28
3.3.2 CSP Amplitude Participation Index	29
3.3.3 CSP Pointer	29
4 Ανάλυση της δυναμικής αυτανάφλεξης μεθανίου	31
4.1 Εισαγωγή	31
4.2 Η γρήγορη και αργή δυναμική	33
4.3 Ανάλυση της εκρηκτικής συνιστώσας	34
4.4 Σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία	38
4.4.1 Σχηματισμός CH ₃	39
4.4.2 Σχηματισμός CH ₂ O και CH ₃ O	40

4.4.3	Σχηματισμός HCO	42
4.4.4	Σχηματισμός CO	43
4.4.5	Σχηματισμός C ₂ H ₆	43
4.5	Συμπεράσματα	44
5	Μελέτη χρήσης πρόσθετων για τη βελτίωση της αυτανάφλεξης μεθανίου	47
5.1	Εισαγωγή	47
5.2	Διαγνωστικά για την περίπτωση αναφοράς	49
5.3	Η προσθήκη CH ₂ O και H ₂ O ₂ στο μίγμα	54
5.4	Η έναρξη της αυτανάφλεξης	60
5.5	Χρόνοι ανάφλεξης	70
5.6	Συμπεράσματα	71
6	Ανάλυση αυτανάφλεξης κανονικού επτανίου	73
6.1	Εισαγωγή	73
6.2	Δυναμική αυτανάφλεξης μίγματος επτανίου/αέρα	74
6.3	Δυναμική της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας	76
6.4	Συμπεράσματα	79
7	Ανάλυση ανάφλεξης κανονικού επτανίου με μετάβαση σε έκρηξη	81
7.1	Εισαγωγή	81
7.2	Η διαδικασία της ανάφλεξης	83
7.3	Η εκρηκτική δυναμική που διέπει την ανάφλεξη	86
7.4	Η σύζευξη μεταξύ $\tau_{e,f}$, T και p στην ανάφλεξη	91
7.5	Διαγνωστικά κατά μήκος των δύο μονοπατιών ανάφλεξης	92
7.6	Μετάβαση από την ανάφλεξη στην έκρηξη	100
7.6.1	Χωρική περιγραφή	100
7.6.2	Το μονοπάτι μετά την ανάφλεξη	104
7.6.3	Το μονοπάτι μετά την αιφνίδια ανάφλεξη	109
7.7	Συμπεράσματα	112
8	Γενικά συμπεράσματα	115
9	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	121
	Βιβλιογραφία	123
	Παράρτημα	α'
A	Εξαγωγή Καταστατικών εξισώσεων	α'
B	Παράδειγμα χρήσης των CSP εργαλείων	θ'
Γ	Σύσταση μίγματος με την προσθήκη CH ₂ O και H ₂ O ₂	ιδ'

Κατάλογος σχημάτων

1.1	Η εξέλιξη της ζήτησης και προσφοράς ενέργειας με εκτίμηση μέχρι το 2040. Πηγή: Exxon Mobil 2019 Outlook for Energy [1].	1
1.2	Μερίδια της παγκόσμιας κατανάλωσης (α') ανά κατηγορία καυσίμου και (β') του πετρελαίου για το έτος 2016. Πηγή: Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας [2].	2
1.3	Κατηγορίες κινητήρων εσωτερικής καύσης. Πηγή: algbiochem.ntua.gr	3
1.4	Κατεστραμμένα τμήματα του κινητήρα εξαιτίας της υπερ-κρουστικής καύσης: (α') σπασμένο ηλεκτρόδιο σπινθήρα, (β') λιωμένη βαλβίδα εξαγωγής και (γ') σπασμένος δακτύλιος εμβόλου [3].	7
1.5	Τυπικές χρονοκλίμακες μιας αντιδρώσας ροής [4].	8
4.1	Οι αρχικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που μελετώνται, και η σχετική τους θέση σε σχέση με το διάγραμμα του ορίου έκρηξης για το μεθάνιο [5, 6]; Οι δείκτες A, B και T δηλώνουν θερμοκρασία ακριβώς κάτω (B), ακριβώς πάνω (A) και πολύ παραπάνω (T) από το όριο έκρηξης.	32
4.2	Η εξέλιξη ως προς τον ανηγμένο χρόνο των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών κατά τη διάρκεια του αρχικού σταδίου της αυτανάφλεξης μίγματος CH_4 /αέρα. Συνεχόμενες γραμμές: Η S περίπτωση ($T_o = 1100$ K και $p_o = 5$ atm), Διακεκομμένες γραμμές: Η L περίπτωση ($T_o = 675$ K και $p_o = 20$ atm). Το t_{ign} αναπαριστά το χρόνο ανάφλεξης.	33
4.3	Η εξέλιξη ως προς τον ανηγμένο χρόνο των εκρηκτικών χρονοκλιμάκων $\tau_{e,f}$ και $\tau_{e,s}$ που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της αυτανάφλεξης μίγματος CH_4 /αέρα. (Πάνω) η S περίπτωση ($T_o = 1100$ K και $p_o = 5$ atm), (Κάτω) η L περίπτωση ($T_o = 675$ K and $p_o = 20$ atm). Το t_{ign} υποδηλώνει το χρόνο ανάφλεξης. Οι μαύρες τελείες υποδηλώνουν το χρονικό σημείο όπου οι δύο εκρηκτικές χρονοκλίμακες συμπίπτουν.	34
4.4	Η εξέλιξη των πιο σημαντικών TPI της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$ ακριβώς μετά την έναρξη της διεργασίας της αυτανάφλεξης. (α') $p_o = 5$ atm, $T_o = 1100$ K, (β') $p_o = 10$ atm, $T_o = 800$ K, (γ') $p_o = 15$ atm, $T_o = 700$ K.	38
5.1	Η εξέλιξη των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών y_i και της θερμοκρασίας T (K): $p_0 = 4$ MPa, $T_0 = 900$ K και $\phi = 1$	50
5.2	(α') Η χρονική εξέλιξη των αναπτυσσόμενων εκρηκτικών (συνεχόμενες/κόκκινες γραμμές) και αποσβενυμένων (διακεκομμένες/μαύρες γραμμές) χρονοκλίμακες τ_i ($i=1, \dots, 49$) και της θερμοκρασίας T (με κουκκίδες/μπλε γραμμή): $p_0 = 4$ MPa, $T_0 = 900$ K και $\phi = 1$. (β') Μεγέθυνση της περιόδου γύρω από την περιοχή της ανάφλεξης: Το τετράγωνο υποδεικνύει το σημείο όπου οι γρήγορη και αργή εκρηκτική χρονοκλίμακα συμπίπτουν.	50

- 5.3 Τα επτά σημεία στο χρόνο, $P_1 \dots P_7$, όπου τα CSP διαγνωστικά συλλέχθηκαν. Συνεχόμενη/κόκκινη γραμμή: η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα, με κουκκίδες/μπλε γραμμή: η θερμοκρασία. Το τετράγωνο υποδεικνύει το σημείο όπου οι γρήγορη και αργή εκρηκτική χρονοκλίμακα συμπίπτουν. 51
- 5.4 Η εξέλιξη του $\tau_{e,f}$ για τις *no-additive*, 1%-CH₂O και 1%-H₂O₂ περιπτώσεις: $p_0 = 4$ MPa, $T_0 = 900$ K και $\phi = 1$. Οι τελείες υποδεικνύουν τα σημεία όπου το $\tau_{e,f}$ λαμβάνει την ελάχιστη τιμή του. 55
- 5.5 Η εξέλιξη του $\tau_{e,f}$ για τις *χωρίς πρόσθετο*, 1%-CH₂O και 1%-H₂O₂ περιπτώσεις: $p_0 = 4$ MPa, $T_0 = 900$ K και $\phi = 1$. Η πλήρης Ιακωβιανή κατασκευάζεται στη βάση των εξισώσεων των ειδών και της θερμοκρασίας, Εξ. (2.12α') και Εξ. (2.12β'), ενώ η μερική Ιακωβιανή κατασκευάζεται στη βάση μόνο των εξισώσεων των ειδών, Εξ. (2.12α'). Οι τελείες υποδεικνύουν τα σημεία όπου το t/t_{gin} είναι 0.0, 0.33 και 0.66. 56
- 5.6 Τα κλάσματα μάζας των OH, HO₂, CH₃, CH₃O₂ και CH₂O ειδών για τις *no-additive* (συνεχόμενες γραμμές) και με πρόσθετα (διακεκομμένες γραμμές) περιπτώσεις: $p_0 = 4$ MPa, $T_0 = 900$ K και $\phi = 1$. (α'): Η περίπτωση του 1%-CH₂O, (β'): η περίπτωση του 1%-H₂O₂. 59
- 5.7 Η εξέλιξη του ρυθμού R^{129f} στις *no-additive*, 1%-CH₂O και 1%-H₂O₂ περιπτώσεις: $p_0 = 4$ MPa, $T_0 = 900$ K και $\phi = 1$ 59
- 5.8 Η αρχική εξέλιξη της θερμοκρασίας στις *no-additive*, 1%-CH₂O και 1%-H₂O₂ περιπτώσεις: $p_0 = 4$ MPa, $T_0 = 900$ K και $\phi = 1$ 60
- 5.9 Η *no-additive* περίπτωση: Η αρχική εξέλιξη της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$ [s] (α'), τα μεγαλύτερα στοιχεία $D_n^{e,f}$ του CSP Pointer της Εξ. (3.16) (β'), οι μεγαλύτεροι όροι $d_k^{e,f}$ [s⁻¹] της εξίσωσης του πλάτους για την εκρηκτική συνιστώσα στις Εξ. (3.3),(3.15), (γ',δ'), το μονοπάτι αντίδρασης που δημιουργείται από τις αντιδράσεις με τις μεγαλύτερες τιμές $d_k^{e,f}$ s (ε'), οι μεγαλύτεροι όροι c_k^e [s⁻¹] της εξίσωσης της ιδιοτιμής για την εκρηκτική συνιστώσα στις Εξ. (3.13),(3.14) (στ'), και οι μεγαλύτεροι ρυθμοί αντίδρασης R^k [moles/cm³s] (ζ',η'). 62
- 5.10 Η 1%-CH₂O περίπτωση: Η αρχική εξέλιξη της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$ [s] (α'), τα μεγαλύτερα στοιχεία $D_n^{e,f}$ του CSP Pointer της Εξ. (3.16) (β'), οι μεγαλύτεροι όροι $d_k^{e,f}$ [s⁻¹] της εξίσωσης του πλάτους για την εκρηκτική συνιστώσα στην Εξ. (3.3),(3.15) (γ',δ'), το μονοπάτι αντίδρασης που δημιουργείται από τις αντιδράσεις με τις μεγαλύτερες τιμές $d_k^{e,f}$ s (ε'), οι μεγαλύτεροι όροι c_k^e [s⁻¹] της εξίσωσης της ιδιοτιμής για την εκρηκτική συνιστώσα στην Εξ. (3.3),(3.15) (στ'), και οι μεγαλύτεροι ρυθμοί αντίδρασης R^k [moles/cm³s] (ζ',η'). 64
- 5.11 Η 1%-H₂O₂ περίπτωση: Η αρχική εξέλιξη της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$ [s] (α'), τα μεγαλύτερα στοιχεία $D_n^{e,f}$ του CSP Pointer της Εξ. (3.16) (β'), οι μεγαλύτεροι όροι $d_k^{e,f}$ [s⁻¹] της εξίσωσης του πλάτους για την εκρηκτική συνιστώσα στις Εξ. (3.3),(3.15) (γ'), οι μεγαλύτεροι όροι c_k^e [s⁻¹] της εξίσωσης της ιδιοτιμής για την εκρηκτική συνιστώσα στις Εξ. (3.3),(3.15) (δ'), μία σχηματική προσέγγιση του μονοπατιού των αντιδράσεων με τις μεγαλύτερες τιμές $d_k^{e,f}$ s (ε') και οι μεγαλύτεροι ρυθμοί αντίδρασης R^k [moles/cm³s] (στ'). 65

5.12	H 1%-H ₂ O ₂ περίπτωση: η μετέπειτα εξέλιξη της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$ (α'), τα μεγαλύτερα στοιχεία $D_n^{e,f}$ του CSP Pointer της Εξ. (3.16) (β'), οι μεγαλύτεροι όροι $d_k^{e,f}$ της εξίσωσης του πλάτους για την εκρηκτική συνιστώσα στην Εξ. (3.15) (γ'), οι μεγαλύτεροι όροι c_k^e [s ⁻¹] της εξίσωσης της ιδιοτιμής για την εκρηκτική συνιστώσα στην Εξ. (3.14) (δ').	67
6.1	Χρόνοι ανάφλεξης ως συνάρτηση της αρχικής πίεσης p_0 για τις αρχικές θερμοκρασίες $T_0 = 800, 900$ και 1000 K. Η μαύρη βούλα δείχνει την περίπτωση που θα αναλυθεί στο παρόν κεφάλαιο.	75
6.2	Η εξέλιξη των αναπτυσσόμενων εκρηκτικών χρονοκλιμάκων (κόκκινη γραμμή) και της θερμοκρασίας (μαύρη γραμμή) ως συνάρτηση του χρόνου: $P_0 = 30$ atm, $T_0 = 800$ K και $\phi = 1$	75
6.3	Οι αντιδράσεις με τις μεγαλύτερες τιμές TPI στα τέσσερα χαρακτηριστικά σημεία της ανάλυσης. (α') $P_1: t = 0$, (β') $P_2: t = 4.9 \times 10^{-4}$, (γ') $P_3: t = 6.4 \times 10^{-4}$ και (δ') $P_4: t = 7.96 \times 10^{-4}$	76
6.4	Οι μεταβλητές με τις μεγαλύτερες τιμές CSP Pointer στα τέσσερα χαρακτηριστικά σημεία της ανάλυσης. (α') $P_1: t = 0$, (β') $P_2: t = 4.9 \times 10^{-4}$, (γ') $P_3: t = 6.4 \times 10^{-4}$ και (δ') $P_4: t = 7.96 \times 10^{-4}$	77
6.5	Η χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας και των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών κατά τη διαδικασία της ομοιογενούς αυτοανάφλεξης. Οι ομάδες των κλασμάτων μάζας των ειδών επιλέχθηκαν σύμφωνα με τα αποτελέσματα των TPI και CSP Pointer και αντιπροσωπεύουν όλα τα στάδια της διεργασίας. $p_0 = 30$ atm, $T_0 = 800$ K and $\phi = 1$	78
7.1	Σχηματική απεικόνιση της διάδοσης του μετώπου της φλόγας σε έναν κλειστό μονοδιάστατο θάλαμο καύσης μήκους L και οι αρχικές συνθήκες του προβλήματος [7].	83
7.2	Τα χωρικά προφίλ της θερμοκρασίας (α') και πίεσης (β') για διάφορα χρονικά σημεία, μαζί με τις διακεκομμένες γραμμές που υποδεικνύουν τα σημεία $x_0 = 0.125$ cm (μπλε) και $x_1 = 1.025$ cm (κόκκινο), στα οποία έγινε η ανάλυση. Τα στιγμιότυπα αυτά αναφέρονται στις χρονικές στιγμές $t=10$ (1), 931 (2), 933 (3), 936 (4), 941 (5), 942 (6), 943 (7), 944 (8), 945 (9), 946 (10), 947 (11), 948 (12) και 950 (13) μ s.	84
7.3	Η χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας και πίεσης στο $x_0 = 0.125$ cm (α') και στο $x_1 = 1.025$ cm (β').	85
7.4	Η χρονική εξέλιξη των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών του σημείου x_0 (συνεχόμενες γραμμές) και x_1 (διακεκομμένες γραμμές).	86
7.5	Η χρονική εξέλιξη των αναπτυσσόμενων χρονοκλιμάκων τ_i ($i=1, \dots, 165$) και της θερμοκρασίας (μπλε) για το σημείο $x_0 = 0.125$ cm (αριστερά) και το $x_1 = 1.025$ cm (δεξιά). Οι γκρι/κόκκινες γραμμές υποδηλώνουν της αποσβετικές/εκρηκτικές χρονοκλίμακες. (α') και (β'): η συνολική διεργασία, (γ')-(η'): η εξέλιξη κατά τη διάρκεια των διαφόρων σταδίων της διαδικασίας ανάφλεξης.	87
7.6	Η χρονική εξέλιξη της γρήγορης $\tau_{e,f}$ και αργής $\tau_{e,s}$ εκρηκτικής χρονοκλίμακας για το $x_0 = 0.125$ cm (α') και το $x_1 = 1.025$ cm (β'). Οι πράσινες κάθετες διακεκομμένες γραμμές και βούλες υποδηλώνουν επιλεγμένα σημεία στα οποία τα CSP διαγνωστικά ελήφθησαν και που θα συζητηθούν στην Παράγραφο 7.5.	89

7.7	Σχηματική αναπαράσταση των προφίλ των εκρηκτικών χρονοκλιμάκων των δύο σημείων (βλ. Σχήμα 7.6). Το Δt_i δηλώνει τη διάρκεια καθεμιάς από τις πέντε περιόδους.	89
7.8	Η εξέλιξη των αναπτυσσόμενων εκρηκτικών χρονοκλιμάκων ως προς τον ανηγμένο χρόνο (t/t_{ign}). Η πλήρης Ιακωβιανή κατασκευάζεται στη βάση των εξισώσεων των ειδών και της θερμοκρασίας, Εξ. (2.12α') και Εξ. (2.12β'), ενώ η μερική Ιακωβιανή κατασκευάζεται στη βάση μόνο των εξισώσεων των ειδών, Εξ. (2.12α'). (α'): $x_0 = 0.125$ cm, (β'): $x_1 = 1.025$ cm.	90
7.9	Η εξέλιξη των $\tau_{e,f}$, T και p ως προς τον ανηγμένο χρόνο (t/t_{ign}) κατά μήκος των δύο μονοπατιών. (α'): Μονοπάτι 0 ($x_0 = 0.125$ cm), (β'): μονοπάτι 1 ($x_1 = 1.025$ cm).	91
7.10	Τα τρία επιπλέον σημεία, P_{7a} , P_{7b} και P_{7c} , στο $x_1 = 1.025$ cm, όπου τα CSP διαγνωστικά αξιολογήθηκαν προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η ξαφνική επιτάχυνση του $\tau_{e,f}$ (βλ. Πίνακα 7.7 για τα διαγνωστικά).	98
7.11	Η χρονική εξέλιξη των κλασμάτων μάζας των παραγόμενων ριζικών χημικών ειδών ως προς τον ανηγμένο χρόνο για το σημείο x_0 (συνεχόμενες γραμμές) και το x_1 (διακεκομμένες γραμμές).	100
7.12	Τα χωρικά προφίλ της θερμοκρασίας και πίεσης κοντά στο αριστερό τοίχωμα, για διάφορα σημεία στο χρόνο μεταξύ της ανάφλεξης και της μετάβασης σε έκρηξη.	101
7.13	Τα στιγμιότυπα της θερμοκρασίας και πίεσης στο $t = 945$ μ s.	102
7.14	Στιγμιότυπα της θερμοκρασίας σε τέσσερις διαδοχικές χρονικές στιγμές.	102
7.15	Στιγμιότυπα των κλασμάτων μάζας των CO ₂ (α'), CO (β'), H ₂ O (γ') and OH (δ'), σε τέσσερις διαδοχικές χρονικές στιγμές.	103
7.16	Τα προφίλ των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών στο $x_0 = 0.125$ cm, κατά τη διάρκεια της ανάφλεξης και της μετάβασης σε έκρηξη.	105
7.17	(α'): Οι συνιστώσες 163 και 164 που χαρακτηρίζουν την αργή δυναμική, κατά τη διάρκεια της ανάφλεξης (P_6 , P_7 and P_8) και κατά τη διάρκεια της μετάβασης σε έκρηξη (P_9 , P_{10} και P_{11}) στο $x_0 = 0.125$ cm. (β'): Η θέσεις των επιπλέον σημείων P_9 , P_{10} και P_{11} στα προφίλ της θερμοκρασίας και πίεσης, όπου ελήφθησαν επιπλέον διαγνωστικά.	105
7.18	Η εξέλιξη των ρυθμών αντίδρασης των σημαντικότερων αντιδράσεων που αναγνωρίζονται από τα TPI και API, κατά τη διάρκεια της ανάφλεξης (α') και κατά τη διάρκεια της περιόδου μεταξύ ανάφλεξης και έκρηξης (β') στο $x_0 = 0.125$ cm. Συνεχόμενες/διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν τις μπροστά/αντίστροφες κατευθύνσεις της κάθε αντίδρασης.	108
7.19	Τα προφίλ των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών του $x_1 = 1.025$ cm, κατά τη διάρκεια λίγο πριν και μετά την έκρηξη.	109
7.20	(α'): Η χρονοκλίμακα της συνιστώσας 164 που χαρακτηρίζει την αργή δυναμική, κατά τη διάρκεια της αιφνίδιας ανάφλεξης (P_7 and P_8) και κατόπιν αυτής (P_9 , P_{10} και P_{11}) στο $x_1 = 1.025$ cm. (β'): Η θέσεις των επιπλέον σημείων P_9 , P_{10} και P_{11} στα προφίλ της θερμοκρασίας και πίεσης, όπου ελήφθησαν επιπλέον διαγνωστικά.	110

Κατάλογος πινάκων

4.1	Οι τιμές των διάφορων αρχικών συνθηκών T_0 και p_0 που μελετώνται, μαζί με τους αντίστοιχους χρόνους ανάφλεξης t_{ign} και το μέγεθος της γρηγορότερης εκρηκτικής χρονοκλίμακας τ_e στο $t = 0$. Οι δείκτες περιγράφονται στο Σχήμα 4.1.	33
4.2	Αντιδράσεις με τις μεγαλύτερες τιμές R^k , $e_k R^k$ (Εξ. (2.12β')), TPI και API στο $t = 0$	35
4.3	Οι μη μηδενικοί ρυθμοί R^k και οι όροι $e_k R^k$ του δεξιού μέρους της Εξ. (2.12β') στο $t = 0$	35
4.4	Οι μεγαλύτερες τιμές των API και TPI στο $t=0$. (Μόνο τιμές μεγαλύτερες του 0.05 λαμβάνονται υπόψιν.)	36
5.1	Οι αντιδράσεις που επηρεάζουν τη δυναμική της αυτανάφλεξης μίγματος $CH_4/αέρα$	51
5.2	Οι μεγαλύτερες τιμές TPI και Pointer για τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα, για την περίπτωση $p_0 = 4 \text{ MPa}$, $T_0 = 900\text{K}$, $\phi = 1$: οι αριθμοί στις παρενθέσεις δηλώνουν δύναμη του δέκα. Αντιδράσεις που περιλαμβάνουν H/O χημεία επισημαίνονται με έντονους αριθμούς.	53
5.3	Η επί τις εκατό αλλαγή του χρόνου ανάφλεξης t_{ign} στις οκτώ περιπτώσεις όπου ο αριθμός των mole του καυσίμου αποτελείται από 99% μεθάνιο και 1% από διάφορα σταθερά ενδιάμεσα είδη, ως προς το χρόνο ανάφλεξης της περίπτωσης καθαρού καυσίμου: $p_0 = 4 \text{ MPa}$, $T_0 = 900\text{K}$, $\phi = 1$	54
5.4	Οι τιμές των TPI και Pointer στα τέσσερα σημεία κατά μήκος της εκρηκτικής περιόδου για τις <i>no-additive</i> , 1%- CH_2O και 1%- H_2O_2 περιπτώσεις: $p_0 = 4 \text{ MPa}$, $T_0 = 900 \text{ K}$ και $\phi = 1$. Οι αριθμοί στις παρενθέσεις δηλώνουν δύναμη του δέκα.	57
5.5	Οι χρόνοι ανάφλεξης t_{ign} στην <i>no-additive</i> περίπτωση και η ποσοστιαία αλλαγή του t_{ign} στις 1%- CH_2O και 1%- H_2O_2 περιπτώσεις, ως συνάρτηση των T_0 , ϕ και p_0 . Οι αριθμοί στις παρενθέσεις δηλώνουν δύναμη του δέκα	70
5.6	Οι χρόνοι ανάφλεξης t_{ign} για διαφορετικούς βαθμούς προσθήκης CH_2O και H_2O_2 στο αρχικό μίγμα: $T_0 = 900 \text{ K}$, $p_0 = 4 \text{ atm}$, $\phi = 1$. Οι αριθμοί στις παρενθέσεις δηλώνουν δύναμη του δέκα	70
7.1	Η διάρκεια των πέντε περιόδων του εκρηκτικού σταδίου για το x_0 ($\Delta t_i(x_0)$) και το x_1 ($\Delta t_i(x_1)$) και οι διαφορές τους.	90
7.2	Οι αντιδράσεις με την πιο σημαντική επίδραση στη δυναμική της ανάφλεξης.	93
7.3	Οι μεγαλύτεροι ρυθμοί αντίδρασης των μπροστά και αντίστροφων κατευθύνσεων των σημαντικότερων αντιδράσεων που εμφανίζονται στα οκτώ σημεία της ανάλυσης των δύο περιπτώσεων. Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδηλώνουν δύναμη του δέκα.	94

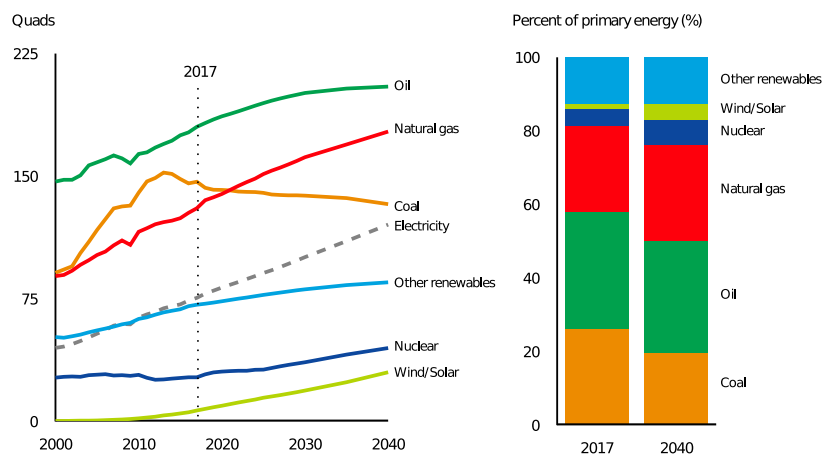
7.4	Οι μεγαλύτερες τιμές TPI για τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα για το σημείο $x_0 = 0.125$ cm και το $x_1 = 1.025$ cm. Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδηλώνουν δύναμη του δέκα.	95
7.5	Οι μεγαλύτερες τιμές API για τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα για το σημείο $x_0 = 0.125$ cm και το $x_1 = 1.025$ cm. Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδηλώνουν δύναμη του δέκα.	96
7.6	Οι μεγαλύτερες τιμές του CSP Pointer για την γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα για το σημείο $x_0 = 0.125$ cm και το $x_1 = 1.025$ cm. Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδηλώνουν δύναμη του δέκα.	97
7.7	Οι μεγαλύτερες τιμές TPI, API και CSP Pointer για τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα του μονοπατιού 1 ($x_1 = 1.025$ cm), για τα τρία επιπλέον σημεία, $\bar{t}_{7a} = 0.99987$, $\bar{t}_{7b} = 0.99995$ and $\bar{t}_{7c} = 0.99997$ (βλ. Σχήμα 7.10). Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδηλώνουν δύναμη του δέκα.	99
7.8	Οι μεγαλύτερες τιμές του συνολικού CSP Pointer για την αργή δυναμική στα σημεία P_9 , P_{10} και P_{11} για το $x_0 = 0.125$ cm. Μόνο τιμές μεγαλύτερες του 5% εμφανίζονται. Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδηλώνουν δύναμη του δέκα. . . .	106
7.9	Οι μεγαλύτερες τιμές TPI για την αργή δυναμική στα σημεία P_9 , P_{10} και P_{11} για το $x_0 = 0.125$ cm. Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδηλώνουν δύναμη του δέκα.107	107
7.10	Οι μεγαλύτερες τιμές των CSP Pointer και TPI για την αργή δυναμική που χαρακτηρίζεται από τη συνιστώσα 164 στα σημεία P_9 , P_{10} και P_{11} στο $x_1 = 1.025$ cm. Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδεικνύουν δύναμη του δέκα.	111

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Προκλήσεις του 21^{ου} αιώνα

Σήμερα, οι ανάγκες του ανθρώπου για ενέργεια καλύπτονται κυρίως από υγρά και αέρια συμβατικά καύσιμα, τα οποία προέρχονται από τη μετατροπή του αργού πετρελαίου με ή χωρίς επεξεργασία, όπως το φυσικό αέριο, αλλά και από την ηλεκτρική ενέργεια, η οποία σε σημαντικό μεγάλο ποσοστό προέρχεται από τη μετατροπή των λιγνιτών και των άλλων στερεών καυσίμων. Αν και γίνονται συστηματικές προσπάθειες πολλών κρατών, ερευνητικών ιδρυμάτων αλλά και εταιρειών για την εξεύρεση και αξιοποίηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο θα εξακολουθήσουν για πολλά χρόνια ακόμη να είναι οι κυρίαρχοι του παγκόσμιου ενεργειακού εφοδιασμού, μιας που τα βεβαιωμένα αποθέματα των υδρογονανθράκων είναι μεγάλα ακόμα και αν ληφθούν υπόψη οι αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες του πλανήτη.



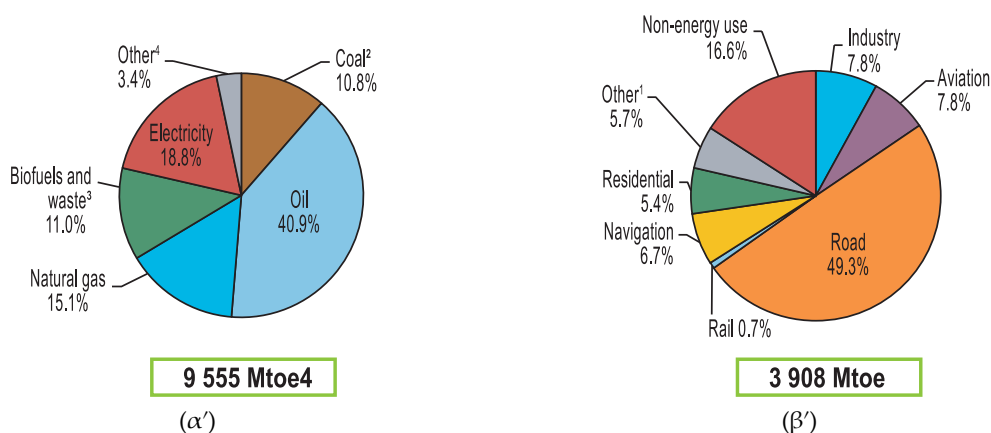
Σχήμα 1.1: Η εξέλιξη της ζήτησης και προσφοράς ενέργειας με εκτίμηση μέχρι το 2040. Πηγή: Exxon Mobil 2019 Outlook for Energy [1].

Παρά τη συνεχή αύξηση της κατανάλωσης, τα αποθέματα πετρελαίου έχουν αυξηθεί λόγω της ανακάλυψης νέων κοιτασμάτων και βελτίωσης των τεχνικών ανάκτησης [8]. Παρ' όλ' αυτά, υπολογίζεται ότι τα αποθέματα πετρελαίου επαρκούν με τους σημερινούς ρυθμούς κατανάλωσης για τα επόμενα 55 περίπου χρόνια, παρ' ότι για το φυσικό αέριο τα αποθέματα εκτιμάται ότι για τους ίδιους ρυθμούς κατανάλωσης επαρκούν για 200 χρόνια [1]. Εκτιμώντας ότι ο παγκόσμιος πληθυσμός μέχρι τότε θα έχει αυξηθεί σημαντικά, η αντίστοιχη βιομηχανοποίηση θα είναι πολύ μεγαλύτερη και περισσότερο εξαρτημένη

από το πετρέλαιο. Συνεπώς, τα περιορισμένα αποθέματα πετρελαίου σε συνδυασμό με την ολοένα αυξανόμενη ανάγκη για ενέργεια, εγείρουν προκλήσεις για τα επόμενα χρόνια.

Οι εκτιμήσεις δείχνουν ότι η ανάγκη για πετρέλαιο θα συνεχίσει να παίζει κυρίαρχο ρόλο για την κάλυψη του συνόλου των ενεργειακών αναγκών, με τη μεγαλύτερο μερίδιο ζήτησης να προέρχεται από τον τομέα των μεταφορών και την ανάγκη για πρώτες ύλες στη βιομηχανία χημικών [1]. Σύμφωνα με το Σχήμα 1.1 η γενικότερη εικόνα δείχνει πως η χρήση γαιάνθρακα θα παραμείνει σημαντική σε μέρη του αναπτυσσόμενου κόσμου, αλλά εκτιμάται ότι θα πέσει κάτω από το 20%, καθώς στην Κίνα και τα κράτη που ανήκουν στον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ) το σύνολο των ενεργειακών αναγκών στρέφεται προς καύσιμα χαμηλότερης περιεκτικότητας σε άνθρακα, όπως είναι το φυσικό αέριο, η πυρηνική και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της ζήτησης του φυσικού αερίου υπολογίζεται να αυξηθεί περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο είδος, φτάνοντας μέχρι το ένα τέταρτο της συνολικής ζήτησης. Η ζήτηση για πυρηνική και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας εμφανίζει ισχυρή αύξηση, με το μερίδιό τους να υπολογίζεται ότι θα φτάσει στο 40% της αύξησης της προσφοράς ενέργειας για την κάλυψη της αύξησης της ζήτησης, ενώ ο ηλεκτρισμός, παρ' ότι η ανάγκη για ηλεκτρική ενέργεια μεγαλώνει τρεις φορές γρηγορότερα από το σύνολο όλων των άλλων πηγών, θεωρείται ότι αποτελεί φορέα ενέργειας και όχι πηγή ενέργειας.

Αυτή τη στιγμή, σύμφωνα με την τελευταία έκθεση του Διεθνούς Οργανισμού Ενέργειας [2], το πετρέλαιο μαζί με το φυσικό αέριο και τα βιοκαύσιμα αποτελούν περίπου το 67% της παγκόσμιας κατανάλωσης καυσίμου (Σχήμα 1.2α'), ενώ συγκεκριμένα περίπου το 65% κατανάλωσης αργού πετρελαίου απορροφάται στον τομέα των μεταφορών (Σχήμα 1.2β'), στον οποίο οι κινητήρες εσωτερικής καύσης έχουν και, όπως όλα δείχνουν, θα συνεχίσουν να έχουν για τις επόμενες δεκαετίες, κυρίαρχο ρόλο.

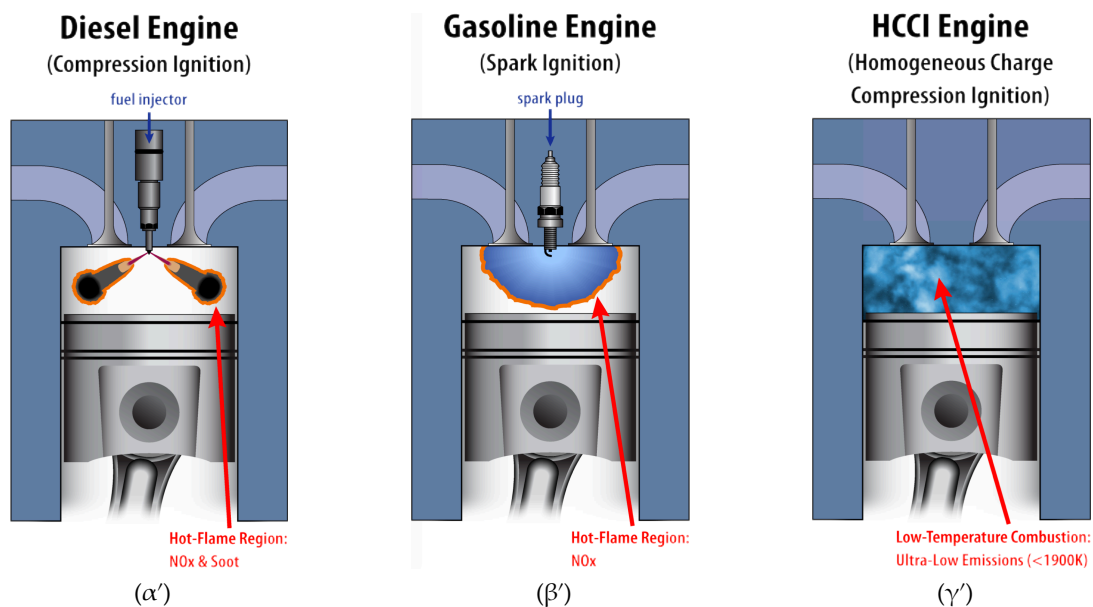


Σχήμα 1.2: Μερίδια της παγκόσμιας κατανάλωσης (α') ανά κατηγορία καυσίμου και (β') του πετρελαίου για το έτος 2016. Πηγή: Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας [2].

Μέσα στο πλαίσιο που τίθεται από τις ανωτέρω ανησυχίες, αναζητούνται λύσεις σε εναλλακτικά καύσιμα και σε εναλλακτικές τεχνολογίες καύσης με σκοπό να επιτευχθεί βελτιστοποίηση της απόδοσης των κινητήρων και μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων.

1.2 Μηχανές εσωτερικής καύσης

Ο όρος *Μηχανή Εσωτερικής Καύσης* (ΜΕΚ) αναφέρεται, συχνά, σε έναν κινητήρα του οποίου η καύση είναι διακεκομμένη, όπως είναι οι πιο γνωστοί τετράχρονοι και δίχρονοι κινητήρες, μαζί με άλλες παραλλαγές αυτών. Οι κινητήρες εσωτερικής καύσης χρησιμοποιούνται, λόγω της υψηλής τους απόδοσης και ευκολίας, σαν πηγή ισχύος για κάθε είδους μέσου μεταφοράς και μέχρι στιγμής αποτελούν την κύρια πηγή ενέργειας στο τομέα των μεταφορών. Η ενέργεια αυτή παράγεται με την κατανάλωση μεγάλης ποσότητας καυσίμου μέσω της καύσης, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα να γίνονται εκπομπές ρύπων, όπως τα οξειδία του αζώτου (NOx), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και άλλοι άκαυστοι υδρογονάνθρακες (UHC) [9]. Ταυτόχρονα, γίνεται εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), αέριο το οποίο συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς και εκπομπή άλλων αιωρούμενων σωματιδίων (Particulate Matter, PM) [10] τα οποία είναι επικίνδυνα για την υγεία του ανθρώπου. Επίσης, δεδομένου ότι ο αριθμός των αυτοκινήτων αυξάνεται εκθετικά λόγω της ταχείας ανάπτυξης του πληθυσμού, οι νομοθεσίες ένταμι των εκπομπών γίνονται επίσης πιο αυστηρές [11].



Σχήμα 1.3: Κατηγορίες κινητήρων εσωτερικής καύσης. Πηγή: algotbiochem.ntua.gr.

Μέχρι σήμερα έχουν σχεδιαστεί και κατασκευαστεί πολλά είδη ΜΕΚ, καθένα με διαφορετικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Οι κύριες κατηγορίες συμβατικών ΜΕΚ χωρίζονται με βάση τον τρόπο μετατροπής της θερμικής ενέργειας σε μηχανικό έργο. Ανάλογα με τον τρόπο που γίνεται η έναυση μέσα στον κύλινδρο, δηλαδή είτε με θέρμανση του καυσίμου είτε με σπινθήρα, διακρίνονται αντίστοιχα σε κινητήρες ντίζελ και σε βενζινοκινητήρες. Η πρώτη κατηγορία χρησιμοποιεί τεχνολογία ανάφλεξης μέσω συμπίεσης (Compression Ignition, CI) (Σχήμα 1.3α'), ενώ η δεύτερη χρησιμοποιεί την τεχνολογία ανάφλεξης μέσω σπινθήρα (Spark Ignition, SI) (Σχήμα 1.3β'). Όλοι οι κινητήρες CI χρησιμοποιούν είτε άμεση είτε έμμεση έγχυση καυσίμου, ενώ οι κινητήρες SI μπορεί να χρησιμοποιήσουν καρμπιατέρ ή άμεση έγχυση καυσίμου.

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα που έχει ένας κινητήρας ντίζελ έναντι ενός βενζινοκινητήρα είναι ότι η οικονομία καυσίμου είναι μεγαλύτερη, επειδή μπορεί να λειτουργήσει χωρίς ποσοτική ρύθμιση του φορτίου (unthrottled) σε όλο το εύρος φορτίου (load). Ο κινητήρας ντίζελ έχει μέγιστη απόδοση περίπου στο 50% και αποδόσεις πάνω από 40% σχεδόν στις περισσότερες περιπτώσεις ταχύτητας και φορτίου. Από την άλλη, ένας βενζινοκινητήρας έχει καλύτερη χρήση του αέρα σε πλήρες φορτίο, η οποία προκύπτει από τη χρήση ομοιογενούς φόρτισης. Όμως οι μέγιστες αποδόσεις φτάνουν περί τα 30%, με τα ποσοστά αυτά να πέφτουν πολύ καθώς μειώνεται το φορτίο [12]. Ως εκ τούτου, αν μπορούσε να σχεδιαστεί ένας κινητήρας που να μπορεί να λειτουργήσει χωρίς βαλβίδα σε ελαφρύ φορτίο, αλλά με ομοιογενή καύση σε πλήρες φορτίο, θα είχε τα πλεονεκτήματα και των δύο τύπων κινητήρων [13].

1.3 Βελτιστοποίηση της απόδοσης

Μέχρι στιγμής, μία αρκετά μεγάλη μερίδα επιστημόνων, ερευνητών, μηχανικών και ακαδημαϊκών έχει θέση ως κύριο στόχο τη εξεύρεση λύσεων για την ελαχιστοποίηση των εκπαιρόμενων ρύπων και αποτελεσματική χρήση της ενέργειας. Ήδη, τις τελευταίες δύο δεκαετίες, πολλές αυτοκινητοβιομηχανίες παρήγαγαν σύγχρονα αυτοκίνητα, κυρίως για να αυξήσουν την οικονομία καυσίμου, να ελαχιστοποιήσουν τις εκπομπές ρύπων και να χρησιμοποιήσουν διαφορετικά εναλλακτικά καύσιμα. Οι περισσότερες από τις υπάρχουσες στρατηγικές μπορεί να τοποθετηθούν στην κατηγορία της προ-αναμεμιγμένης, χαμηλής θερμοκρασίας καύσης (Low Temperature Combustion, LTC). Χαμηλή θερμοκρασία καύσης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του αζώτου, λόγω του ότι οι αντιδράσεις που το δημιουργούν έχουν υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης. [14]. Επιπροσθέτως, επιτυγχάνοντας μεγάλους χρόνους ανάφλεξης, διατίθεται επαρκής χρόνος για ανάμειξη του μίγματος πριν την έναρξη της καύσης. Συνεπώς, οι περιοχές του θαλάμου με πλούσιο μίγμα μειώνονται και ο σχηματισμός αιθάλης εμποδίζεται [15]. Προς αυτή την κατεύθυνση, προκειμένου να μειωθούν τα NOx και ο σχηματισμός αιθάλης στον θάλαμο καύσης, διατηρώντας παράλληλα υψηλή θερμική απόδοση, έχουν προταθεί πολλές νέες μέθοδοι καύσης ανάφλεξης με συμπίεση, πέραν των συμβατικών μεθόδων. Μία από τις απλούστερες προηγμένες μεθόδους καύσης για την επίτευξη χαμηλών εκπομπών ρύπων σε μια MEK που πρότειναν ερευνητές και μηχανικοί είναι η τεχνολογία Ανάφλεξης Ομοιογενούς Μίγματος με Συμπίεση (Homogeneous Charge Compression Ignition, HCCI) (Σχήμα 1.3γ').

1.3.1 Η τεχνολογία HCCI

Σύμφωνα με αυτή την τεχνολογία ένα μίγμα καυσίμου/αέρα εισάγεται στο θάλαμο καύσης και συμπιέζεται. Κατόπιν, γίνεται αυτανάφλεξη στο σημείο όπου οι θερμοδυναμικές και ρευστομηχανικές συνθήκες είναι οι ιδανικότερες [16]. Πιο συγκεκριμένα, το προ-αναμεμιγμένο καύσιμο συμπιέζεται μέχρι να αυτανάφλεγεί, τυπικά ταυτόχρονα σε πολλαπλά σημεία μέσα στο θάλαμο καύσης. Χαρακτηρίζεται από κατανεμημένες αντιδράσεις που συμβαίνουν γρήγορα, χωρίς να εμφανίζεται κάποιο μέτωπο φλόγας υψηλής θερμοκρασίας, όπως στους βενζινοκινητήρες, ή οι περιορισμοί του ρυθμού μίξης των κινητήρων ντίζελ [17].

Κάτω από ορισμένες περιπτώσεις, αυτή η τεχνολογία μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα τετράχρονο κινητήρα με ομαλή και ομοιόμορφη καύση. Η καύση σε αυτή την περίπτωση μπορεί να επιτευχθεί κάτω από συνθήκες πολύ φτωχού και σε μεγάλο βαθμό αραιωμένου μίγματος, με λειτουργία χωρίς ποσοτική ρύθμιση του φορτίου, δίνοντας έτσι την οι-

κονομία καυσίμου, όπως ο κινητήρας ντίζελ, επιτρέποντας πλήρες φορτίο με ομοιογενή καύση, δίνοντας έτσι ισχύ συγκρίσιμη με εκείνη ενός βενζινοκινητήρα [13]. Επίσης, οι κινητήρες HCCI μπορούν να λειτουργήσουν κάνοντας χρήση ενός μεγάλου εύρους καυσίμων [18, 19]. Ήδη ο πρώτος κινητήρας που χρησιμοποιεί αυτήν την τεχνολογία έχει βγει σε μαζική παραγωγή [20]. Σε αντίθεση με τις συμβατικές μηχανές καύσης, ο κινητήρας HCCI προσφέρει μειωμένη κατανάλωση καυσίμου, με καθαρότερη καύση και χαμηλές εκπομπές ρύπων και ειδικά των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου NO_x [21, 22], οι οποίες με περαιτέρω χρήση καταλυτών ή τεχνικών ανακύκλωσης των καυσαερίων (exhaust gas recirculation, EGR) γίνονται σχεδόν αμελητέες [23, 24].

Από την άλλη, η τεχνολογία HCCI έχει ορισμένα μειονεκτήματα, όπως υψηλά επίπεδα άκαυστων υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα, καθώς και εμφάνιση κρουστικής καύσης, υπό ορισμένες συνθήκες λειτουργίας [25]. Όσον αφορά τις εκπομπές, οι κινητήρες ντίζελ παράγουν υψηλότερα NO_x και σωματίδια ή αιθάλη, τα οποία απαιτούν κατάλληλες στρατηγικές ελέγχου λόγω των αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία και το περιβάλλον, οι οποίες μπορούν να επιλυθούν με τη χρήση κινητήρων καύσης HCCI [26]. Δεδομένου ότι ο κινητήρας HCCI λειτουργεί σε φτωχά μίγματα, οι μέγιστες θερμοκρασίες είναι πολύ χαμηλότερες από τον ντίζελ και τον βενζινοκινητήρα. Οι χαμηλές θερμοκρασίες μειώνουν το σχηματισμό NO_x . Ωστόσο, οι χαμηλές θερμοκρασίες οδηγούν επίσης σε ατελή καύση καυσίμου, ιδίως κοντά στα τοιχώματα του θαλάμου καύσης. Αυτό οδηγεί σε υψηλές εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογονανθράκων [27].

Επιπροσθέτως στα παραπάνω, η τεχνολογία αυτή αδυνατεί στον άμεσο έλεγχο της καύσης, το οποίο αποτελεί και ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματά της. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ανάφλεξη να στηρίζεται επί το πλείστον στη χημική κινητική, ενώ εξαρτάται άμεσα από το τί καύσιμο χρησιμοποιείται. Ως μία προσπάθεια ελέγχου της ανάφλεξης και του ρυθμού καύσης, με σκοπό να επεκταθεί το όριο λειτουργίας των κινητήρων HCCI σε ένα ευρύ φάσμα φορτίων, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα μέσα, όπως μεταβλητή θερμοκρασία εισόδου, μεταβλητός λόγω συμπίεσης και άμεση έγχυση καυσίμου [27]. Μία πολλά υποσχόμενη μέθοδος για τον έλεγχο της καύσης φαίνεται να είναι η χρήση εναλλακτικών καυσίμων και μιγμάτων καυσίμων, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά και τις συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα, όπως π.χ. ο λόγος συμπίεσης [16]. Η βασική ιδέα είναι ότι τα καύσιμα με διαφορετικές τάσεις αυτανάφλεξης μπορούν να αναμιχθούν σε ποικίλες αναλογίες και να ρυθμίσουν το χρόνο ανάφλεξης σε διαφορετικές περιοχές φορτίου. Με τη χρήση αυτής της μεθόδου, το προκύπτον μίγμα καυσίμων μπορεί να παρέχει τα μέσα για τον έλεγχο της ανάφλεξης HCCI σε ένα μεγαλύτερο εύρος από κείνο που παρέχεται από τα μεμονωμένα καθαρά καύσιμα [28].

1.3.2 Χρήση πρόσθετων

Ως αποτέλεσμα των προηγούμενων, είναι επιθυμητό να υπάρχει η ικανότητα λειτουργίας με μίγματα καυσίμων που καλύπτουν το φάσμα από καθαρή βενζίνη μέχρι καθαρό καύσιμο ντίζελ, ανάλογα με το εύρος λειτουργίας. Συνεπώς, μια τεχνική προτείνει την έγχυση καυσίμου με υψηλή αντιδραστικότητα σε καύσιμο χαμηλής αντιδραστικότητας. Αυτή την τεχνική χρησιμοποιεί η τεχνολογία ανάφλεξης συμπίεσης μέσω ελέγχου της αντιδραστικότητας (reactivity-controlled compression-ignition, RCCI), η οποία ανήκει στην γενικότερη κατηγορία των μηχανών HCCI και βασίζεται στην ορθή ρύθμιση του καυσίμου μέσω προσθήκης χημικών ειδών (species) που μπορούν να επηρεάσουν με δραστικό τρόπο την δυναμική του μίγματος [29, 30].

Πιο συγκεκριμένα, είναι μία τεχνολογία καύσης που χρησιμοποιεί ανάμειξη καυσίμου με τουλάχιστον δύο καύσιμα διαφορετικής αντιδραστικότητας με σκοπό την βελτιστοποίηση της φάσης, της διάρκειας και του μεγέθους της καύσης. Η διαδικασία που

εμπλέκεται στο RCCI περιλαμβάνει την εισαγωγή καυσίμου χαμηλής αντιδραστικότητας στο θάλαμο καύσης για τη δημιουργία ενός καλά αναμεμιγμένου μίγματος από χαμηλής αντιδραστικότητας καύσιμο, αέρα και πιθανών ανακυκλωμένων αερίων (EGR). Κατόπιν, το καύσιμο υψηλής αντιδραστικότητας εγχέεται πριν από την ανάφλεξη του προαναμεμιγμένου καυσίμου με τη χρήση απλών ή πολλαπλών εγχύσεων απευθείας στο θάλαμο καύσης.[15]. Η ιδέα του RCCI έχει αποδειχθεί ότι παρέχει καλύτερο έλεγχο της καύσης σε σύγκριση με άλλες στρατηγικές, ενώ έχουν μετρηθεί υψηλές θερμοκτικές αποδόσεις που πλησιάζουν το 60% [15], ενώ η χρήση πρόσθετου στο μίγμα είναι ελάχιστη.

1.3.3 Μετάβαση σε έκρηξη και κρουστική καύση

Και οι δύο τεχνικές, HCCI και RCCI, βασίζονται στην αυτανάφλεξη (autoignition) κατά την οποία η χημική κινητική παίζει τον κυρίαρχο ρόλο, ενώ για το λόγο ότι το μίγμα αναφλέγεται ταυτόχρονα σε πολλά σημεία στο θάλαμο καύσης, είναι απαραίτητο η προκύπτουσα αιφνίδια καύση να γίνεται ελεγχόμενα, ειδικότερα στις περιοχές υψηλού φορτίου. Οι τυπικές συνθήκες λειτουργίας αυτών των κινητήρων υψηλής απόδοσης απαιτούν μεγάλη αναλογία συμπίεσης και προ-ανάμιξη καυσίμου/αέρα. Αυτός ο λόγος συμπίεσης είναι περιορισμένος, όμως, λόγω μιας ιδιαίτερης μορφής καύσης, γνωστής και ως κρουστική καύση (knock), όπου υπό συνθήκες μπορεί να προκύψει από την εκδήλωση έκρηξης (detonation) μέσα στο θάλαμο καύσης. Έχουν γίνει πολλές έρευνες και πειράματα πάνω στους μηχανισμούς καύσης στην προσπάθεια να υπολογιστεί η θερμοκρασία αυτανάφλεξης καυσίμων, ώστε να βρεθεί η πραγματική αιτία αυτής της ανώμαλης καύσης των κινητήρων.

Κατά της διάρκεια ενός τέτοιου φαινομένου, καθώς το μέτωπο φλόγας του προαναμεμιγμένου καυσίμου διαδίδεται στο θάλαμο, το άκαυστο μέρος του συμπιέζεται σταδιακά, με αποτέλεσμα, υπό κατάλληλες συνθήκες, να αυξάνεται η θερμοκρασία του σε σημείο προανάφλεξης (pre-ignition) πριν φτάσει σε αυτό η φλόγα και το καταναλώσει. Η πίεση αυξάνεται τοπικά, ενώ στον υπόλοιπο χώρο είναι μικρότερη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός κύματος πίεσης. Το άκαυστο μίγμα αμέσως πίσω από το κύμα πίεσης μπορεί να συμπιεστεί για να αντιδράσει γρήγορα και, με τη σειρά του, να ενισχύσει περαιτέρω το κύμα πίεσης, το οποίο διανύει το θάλαμο καύσης με υπερηχητική ταχύτητα. Όταν αυτού του είδους η καύση πραγματοποιείται, το καύσιμο υφίσταται ταχεία απελευθέρωση μεγάλου μέρους της χημικής του ενέργειας μέσω θερμότητας και, εάν υπάρχει σύζευξη μεταξύ του κύματος πίεσης και της αυτανάφλεξης τοπικά, μπορεί να προκαλέσει πολύ υψηλές τοπικές πιέσεις (έκρηξη) και τη διάδοση υπερηχητική κυμάτων πίεσης σε ολόκληρο το θάλαμο καύσης [3, 31]. Κατόπιν το κύμα πίεσης μεταδίδεται εμπρός και πίσω μέσα στο θάλαμο καύσης, καθώς ανακλάται στα τοιχώματα με αποτέλεσμα να ακούγεται υψηλής συχνότητας ήχος σαν κρούση μετάλλων, ο λεγόμενος χτύπος, (εξού και το όνομα κρουστική καύση).

Γενικά, έχει γίνει αποδεκτό ότι η κρουστική καύση προκαλείται από την αυτανάφλεξη ή προ-ανάφλεξη του άκαυστου καυσίμου και αν συνδυαστεί με την έκρηξη, η έντασή της μπορεί να αυξηθεί σημαντικά, κάτι που ονομάζεται ως υπερ-κρουστική καύση (super knock) και, όταν το φαινόμενο είναι εκτενές, μπορεί να προκαλέσει σοβαρές βλάβες στα μέρη του κινητήρα (βλ. Σχήμα 1.4). Παρότι το φαινόμενο παρατηρήθηκε πρώτη φορά και περιγράφηκε τη δεκαετία του 1920, ο σχηματισμός της έκρηξης και ένας εφικτός τρόπος αναστολής της παραμένει ένα δύσκολο θέμα, διότι, μέχρι στιγμής, δεν έχει διερευνηθεί επαρκώς και λεπτομερώς και πολλές πτυχές σχετικά με τον μηχανισμό παραγωγής του είναι ακόμα ασαφείς [32]. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι ο σχηματισμός έκρηξης προκαλείται από τη σύζευξη μεταξύ της ανάφλεξης και των κρουστικών κυμάτων, κάτι το οποίο απαιτεί διεξοδική γνώση σε διαδικασίες ανάφλεξης και σύζευξης ανάφλεξης-πίεσης [31].



(α')



(β')



(γ')

Σχήμα 1.4: Κατεστραμμένα τμήματα του κινητήρα εξαιτίας της υπερ-κρουστικής καύσης: (α') σπασμένο ηλεκτρόδιο σπινθήρα, (β') λιωμένη βαλβίδα εξαγωγής και (γ') σπασμένος δακτύλιος εμβόλου [3].

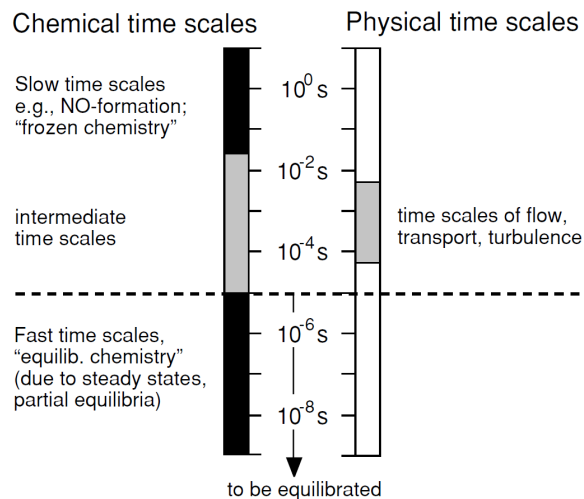
Όσον αφορά την ανάφλεξη, οι κύριες χημικές διεργασίες έχουν απλά αναλυθεί στη βάση του ολικού χρόνου ανάφλεξης και των στοιχειωδών ρυθμών των αντιδράσεων. Μέχρι στιγμής καμιά προσπάθεια δεν έχει γίνει για την αναγνώριση και μελέτη των συνιστωσών εκείνων του συστήματος που προκαλούν την ανάφλεξη, αλλά και των χημικών ειδών και αντιδράσεων που σχετίζονται με αυτήν.

1.4 Δύσκαμπτα συστήματα και χρονοκλίμακες

Τα προβλήματα ανάφλεξης που πραγματεύεται η εν λόγω διατριβή, όπως και όλα τα προβλήματα καύσης, εμπίπτουν στην γενικότερη κατηγορία των δύσκαμπτων (stiff) δυναμικών συστημάτων, τα οποία είναι ιδιαίτερα διαδεδομένα στην περιγραφή φυσικών και μηχανικών διεργασιών, όπως οι βιολογικές διεργασίες, οι ροές αντιδρώντων αερίων ή αντιδρώσες ροές (reacting flow) κ.α. Στα συστήματα αυτά, οι χρονοκλίμακες των διαφόρων διεργασιών καλύπτουν διάφορες τάξεις μεγέθους και για αυτό συχνά αποκαλούνται συστήματα πολλαπλών χρονοκλιμάκων (multi-scale systems). Συγκεκριμένα, σε μια αντιδρώσα ροή, οι πολλές στοιχειώδεις αντιδράσεις και διεργασίες της καύσης έχουν πολύ διαφορετικούς ρυθμούς αντίδρασης (χρονοκλίμακες): η παραγωγή και η κατανάλωση κάθε χημικού είδους συνδέεται με μια συγκεκριμένη χρονοκλίμακα, ενώ, αντίστοιχα οι φυσικές διεργασίες, όπως η διάχυση και η μεταφορά, συνδέονται με άλλες χρονοκλίμακες. Οι χημικές αντιδράσεις μπορούν να καλύψουν το εύρος από 10^{-15} s έως περισσότερο από 10^2 s. Από την άλλη, οι χρονοκλίμακες των φυσικών διεργασιών, όπως η μοριακή μεταφορά, καλύπτουν πολύ μικρότερο εύρος [33].

Το Σχήμα 1.5 δείχνει το ευρύ φάσμα των φυσικών και χημικών χρονοκλιμάκων που υπάρχουν τυπικά σε μια αντιδρώσα ροή, με τις χημικές χρονοκλίμακες να καλύπτουν ένα πολύ μεγαλύτερο φάσμα από τις φυσικές και, συνεπώς, να οδηγούν σε ένα μεγάλο και δύσκαμπτο σύστημα. Η μεγάλη αυτή διακύμανση των χρονοκλιμάκων έχει σοβαρές συνέπειες για την αριθμητική λύση των Συστημάτων Διαφορικών Εξισώσεων (ΣΔΕ) που περιγράφουν το σύστημα. Οι ιδιοτιμές της Ιακωβιανής (Jacobian) του συστήματος συσχετίζονται με τις χρονοκλίμακες στη δυναμική του συστήματος και ο λόγος μεταξύ της μεγαλύτερης και της μικρότερης σε μέγεθος αρνητικής ιδιοτιμής της Ιακωβιανής μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βαθμός δυσκαμψίας [4].

Η δυναμική ενός τέτοιου συστήματος καθορίζεται από τις γρήγορες χρονοκλίμακες για μικρά χρονικά διαστήματα, ενώ η αργές χρονοκλίμακες κυριαρχούν για τα μεγαλύτερα. Η δυσκαμψία δημιουργείται από τις γρήγορες χρονοκλίμακες όταν αυτές είναι πολύ



Σχήμα 1.5: Τυπικές χρονοκλίμακες μιας αντιδρώσας ροής [4].

πιο γρήγορες από τις υπόλοιπες και έχουν αποσβετικό χαρακτήρα. Είναι δηλαδή γρήγορες χρονοκλίμακες που δημιουργούνται από συνιστώσες του όρου χημείας, οι οποίες τείνουν να οδηγήσουν το σύστημα στην ισορροπία και για αυτό οι χρονοκλίμακες ονομάζονται αποσβετικές (dissipative). Όταν εκδηλώνεται η δυναμική των αργών χρονοκλιμάκων, οι γρήγορες χρονοκλίμακες δεν αποσβένουν τελείως, αλλά συνυπάρχουν και επιβάλλονται στο σύστημα, "περιορίζοντας" έτσι την εξέλιξή του: Οι συνιστώσες που δημιουργούν αυτές τις χρονοκλίμακες αντιστοιχούν σε χημικές διεργασίες οι οποίες ισορροπούν πολύ γρήγορα, έτσι ώστε η δημιουργούμενη ισορροπία αναγκάζει το σύστημα να εξελιχθεί σε έναν χώρο χαμηλότερης διάστασης, γνωστό ως *Αργή Αναλλοίωτη Πολλαπλότητα*, AAI (Slow Invariant Manifold, SIM), πάνω στον οποίο το σύστημα οδηγείται από συνιστώσες που σχετίζονται με τις αργές χρονοκλίμακες που χαρακτηρίζουν της εξέλιξή του. Μια ενδιαφέρουσα περίπτωση είναι εκείνη όπου κάποιες από τις αργές χαρακτηριστικές χρονοκλίμακες είναι *εκρηκτικού* χαρακτήρα. Δηλαδή οι συνιστώσες που τη δημιουργούν τείνουν να οδηγήσουν το σύστημα μακριά από την ισορροπία. Τέτοια περίπτωση εμφανίζεται σε διεργασίες αυτανάφλεξης, ακόμα και σε φλόγες [34–39].

Στο παρελθόν, η αναγνώριση των αντιδράσεων που είναι υπεύθυνες για την δημιουργία των εκρηκτικών χρονοκλιμάκων ήταν εφικτή με την εφαρμογή παραδοσιακών ασυμπτωτικών τεχνικών, μόνο στην περίπτωση όπου οι μηχανισμοί χημικής κινητικής ήταν αρκετά απλοί [40, 41]. Μειωμένοι μηχανισμοί χημικής κινητικής τότε μπορούσαν να κατασκευαστούν και η χαρακτηριστική *εκρηκτική* χρονοκλίμακα ήταν δυνατόν να αναγνωριστεί. Μέσω αυτής της διαδικασίας, ήταν εφικτό να αποκτηθεί σημαντική φυσική κατανόηση των κυρίαρχων διεργασιών. Παρ' όλα αυτά, οι παραδοσιακές τεχνικές δεν μπορούν να χειριστούν μηχανισμούς μεγάλης διάστασης και πολυπλοκότητας που χρησιμοποιούνται σήμερα. Ως αποτέλεσμα, αλγοριθμικές μεθοδολογίες που μπορούν να διεκπεραιώσουν ανάλυση ιδιόμορφων διαταραχών έχουν αναπτυχθεί για αυτό το σκοπό [42]. Μειωμένοι μηχανισμοί είναι τώρα εφικτό να δημιουργηθούν αλγοριθμικά, ώστε οι αντιδράσεις που είναι υπεύθυνες για την δημιουργία των εκρηκτικών χρονοκλιμάκων μπορούν αναγνωριστούν με απλά αλγοριθμικά εργαλεία [43, 44]. Η CSP μέθοδος είναι μία τέτοια αλγοριθμική μέθοδος η οποία αναπτύχθηκε από τους Lam και Goussis στο τέλος της δεκαετίας του 1980 για τη μελέτη αντιδρώσων ροών [45–49], η εγκυρότητα της οποίας έχει ελεγχθεί ένα μεγάλο πλήθος προβλημάτων που σχετίζονται με καύση και βιολογικά προβλήματα. Λόγω της αλγοριθμικής φύσης της, μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλα και πολύπλοκα συ-

στήματα, ενώ λόγω του πλήθους των πληροφοριών που παρέχει για τη δυναμική και την ευκολία να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε μαθηματικό μοντέλο πολλαπλών χρονοκλιμάκων (δύσκαμπτο), είναι επιτακτική η χρήση της για την ανάλυση της δυναμικής προβλημάτων αντιδροσών ροών.

1.5 Σκοπός της Διατριβής

Στην παρούσα διατριβή εφαρμόζονται τα αλγοριθμικά εργαλεία [50] της Υπολογιστικής Μεθόδου Ιδιόμορφων Διαταραχών (Computational Singular Perturbation, CSP) για την ασυμπτωτική ανάλυση των χαρακτηριστικών εκρηκτικών χρονοκλιμάκων περίπλοκων μαθηματικών μοντέλων και την απόκτηση σχετικής κατανόησης των φυσικών φαινομένων. Κύριος στόχος είναι να αναπτυχθεί μεθοδολογία για την κατανόηση των κυρίαρχων διεργασιών που συσχετίζονται με την ανάφλεξη μιγμάτων υδρογονανθράκων σε προβλήματα που μοντελοποιούν την τεχνολογία HCCI. Μέσω της μεθοδολογίας αυτής γίνεται εφικτή η κατανόηση και ο τελικός έλεγχος κάποιων από τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των κινητήρων που σχεδιάζονται με την HCCI τεχνολογία, ώστε να βελτιστοποιηθεί η λειτουργία τους. Η συγκεκριμένη διατριβή επικεντρώνεται στην χαρτογράφηση των κυρίαρχων χημικών μονοπατιών και των ποσοτήτων που σχετίζονται περισσότερο με την ανάφλεξη μεθανίου και επτανίου, καθώς και στη διαδικασία βέλτιστης επιλογής πρόσθετων για τον έλεγχο του χρόνου ανάφλεξης. Ο χρόνος ανάφλεξης αποτελεί βασικό μέγεθος στο σχεδιασμό ενός κινητήρα εσωτερική καύσης και η χρήση πρόσθετων για τον έλεγχο του βρίσκει εφαρμογή σε τεχνολογίες κινητήρων που βασίζονται στη χημική κινητική, όπως η HCCI. Περαιτέρω, τα επίπεδα παραγωγής ρύπων ή η έκρηξη είναι ποσότητες που μπορούν να ελεγχθούν μέσω της αναγνώρισης της κύριας χημικής κινητικής που σχετίζεται με την εκδήλωσή τους.

Τα προβλήματα που μελετώνται αφορούν μίγματα μεθανίου (CH_4) και κανονικού επτανίου (n-heptane, nC_7H_{16}) με τον αέρα. Το μεθάνιο αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, το οποίο θεωρείται περιβαλλοντικά καθαρό καύσιμο, μιας που κατά την καύση του εκλύει πολύ μικρές ποσότητες στερεών σωματιδίων, ενώ λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητάς του σε άνθρακα παράγει λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας και συνεπώς η χρήση του μειώνει τις εκπομπές CO_2 . Συνεπώς, η χρήση του ως κύριο καύσιμο σε MEK γίνεται ολοένα και πιο δημοφιλής. Κατά συνέπεια, η μελέτη της δυναμικής του μεθανίου παρέχει χρήσιμες πληροφορίες, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ανάπτυξη σύγχρονων τεχνολογιών MEK. Επιπροσθέτως, το μεθάνιο αποτελεί τον στοιχειώδη υδρογονάνθρακα, στη χημεία της ανάφλεξης του οποίου καταλήγει η χημεία της ανάφλεξης οποιουδήποτε άλλου υδρογονάνθρακα [5]. Συνεπώς, η κατανόηση του μηχανισμού που διέπει την αυτανάφλεξη του μίγματος μεθανίου/αέρα μπορεί να αποτελέσει οδηγό για τη μελέτη του μηχανισμού αυτανάφλεξης οποιουδήποτε υδρογονάνθρακα.

Το κανονικό επτάνιο χρησιμοποιείται ως συστατικό στη βενζίνη και αποτελεί ένα πρωτογενές καύσιμο αναφοράς για την ταξινόμηση οκτανίων σε MEK. Παρ' όλ' αυτά, η βενζίνη, όπως και τα καύσιμα απόσταξης, έχουν ένα ευρύ φάσμα συστατικών υδρογονανθράκων, τα οποία ποικίλουν με το δείγμα. Για το λόγο αυτό, τα υποκατάστατα καύσιμα (surrogate fuels) με πρότυπες συνθέσεις όπως το κανονικό επτάνιο και ισο-οκτάνιο χρησιμοποιούνται συχνότερα σε λεπτομερή μοντέλα καύσης. Επιπροσθέτως, το κανονικό επτάνιο σχετίζεται με την έρευνα της τεχνολογίας HCCI, διότι είναι υποκατάστατο ντίζελ. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της καύσης κανονικού επτανίου είναι η αρνητική συμπεριφορά του συντελεστή θερμοκρασίας (Negative Temperature Coefficient, NTC), όπου, ενώ καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας καύσης η κατανάλωση καυσίμου αυξάνεται με τη

θερμοκρασία, στην περιοχή NTC η κατανάλωση καυσίμου μειώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Ως αποτέλεσμα αυτής της περιοχής NTC, συμβαίνουν δύο αναφλέξεις υπό ορισμένες συνθήκες. Το καύσιμο κανονικού επτανίου χρησιμοποιείται επίσης για να μελετήσει το φαινόμενο της κρουστικής καύσης, μιας που έχει βρεθεί ότι προκαλείται από το ίδιο φαινόμενο (NTC) στην ανάφλεξη HCCI. Η καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού που διέπει την ανάφλεξη του κανονικού επτανίου είναι σημαντική για την πραγματοποίηση των πιθανών πλεονεκτημάτων των κινητήρων HCCI.

Η μεθοδολογία που αναπτύσσεται αποσκοπεί (i) στην ταυτοποίηση των αντιδράσεων και των χημικών ειδών στο εκάστοτε υπό εξέταση μηχανισμό, τα οποία ελέγχουν τα δυναμικά χαρακτηριστικά της αυτανάφλεξης, (ii) στην ταυτοποίηση των χημικών ειδών που είναι είτε ενδιάμεσες ενώσεις καύσης, ή άλλες οξυγονούχες χημικές ενώσεις που μπορούν να επηρεάσουν τα χαρακτηριστικά της δυναμικής της ανάφλεξης προς επιθυμητά αποτελέσματα, (iii) στον καθορισμό χημικών ειδών τα οποία μπορούν να αποτελέσουν πιθανά πρόσθετα στην αυτανάφλεξη προ-αναμεμιγμένου μίγματος και (iv) στον καθορισμό των σημαντικότερων ειδών και διεργασιών (είτε χημικής κινητικής είτε μεταφοράς) που συσχετίζονται με την εκδήλωση έκρηξης.

Για την επίτευξη αυτού του σκοπού, αρχικά, θα αναλυθεί μέσω των εργαλείων της CSP η συμπεριφορά των εκρηκτικών συνιστωσών που κυριαρχούν στο σύστημα του μηχανισμού αυτανάφλεξης μίγματος μεθανίου/αέρα. Στη συνέχεια, θα ανιχνευθούν οι κυρίαρχες αντιδράσεις και χημικά είδη που σχετίζονται με την εκρηκτική γρήγορη συνιστώσα που οδηγεί το σύστημα. Έχοντας κατανοήσει τον τρόπο με τον οποίο οι εκρηκτικές συνιστώσες επηρεάζουν το σύστημα, να αναγνωριστούν τα χημικά είδη που μπορούν να αποτελέσουν πιθανά πρόσθετα στην αυτανάφλεξη του μίγματος μεθανίου/αέρα. Στη συνέχεια, θα μελετηθεί η NTC συμπεριφορά του προβλήματος αυτανάφλεξης μίγματος κανονικού επτανίου/αέρα ως προς την εκρηκτική δυναμική και θα αναλυθούν οι αντιδράσεις και τα χημικά είδη που σχετίζονται με τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα του συστήματος. Τέλος, αφού θα έχει κατανοηθεί η κυρίαρχη δυναμική που οφείλεται στη χημική κινητική, θα μελετηθεί μία περίπτωση κρουστικής καύσης μίγματος κανονικού επτανίου/αέρα, όπου θα αναλυθεί ο τρόπος με τον οποίο η χημική κινητική σχετίζεται με την έκρηξη και θα ανιχνευθούν οι διεργασίες εκείνες που επηρεάζουν τη δυναμική του συστήματος.

Αναλυτικά, η παρουσίαση των θεμάτων που πραγματεύεται η διατριβή, θα ακολουθήσει την ακόλουθη δομή:

- Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται συνοπτικά βασικές αρχές από τη θεωρία της καύσης, οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν στην παρούσα διατριβή και γίνεται περιγραφή του μαθηματικού μοντέλου που περιγράφει τα προβλήματα αυτανάφλεξης.
- Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζονται αναλυτικά η μέθοδος CSP και τα διαγνωστικά της εργαλεία που θα χρησιμοποιηθούν.
- Στο Κεφάλαιο 4 παρέχεται μία λεπτομερής ανάλυση της εκρηκτικής δυναμικής στοιχειομετρικού μίγματος CH_4 /αέρα για διάφορες αρχικές συνθήκες και προσδιορίζονται οι κύριες διεργασίες στη αρχή της εξέλιξης του φαινομένου.
- Στο Κεφάλαιο 5 εξετάζεται η χρήση πρόσθετων σε μίγμα CH_4 /αέρα, με σκοπό τον έλεγχο του χρόνου ανάφλεξης και την ανάλυση της επίδρασης των πρόσθετων στη συνολική δυναμική. Επίσης εξετάζεται ο μηχανισμός με τον οποίο η προσθήκη CH_2O και H_2O_2 επηρεάζουν τη δυναμική αυτανάφλεξης σε μίγμα CH_4 /αέρα.
- Στο Κεφάλαιο 6 παρέχεται μία λεπτομερής ανάλυση της εκρηκτικής δυναμικής στοιχειομετρικού μίγματος nC_7H_{16} /αέρα εν μέσω της NTC συμπεριφοράς, όπου προσδιο-

ρίζονται οι κύριες διεργασίες στην ανάφλεξη διπλού σταδίου (two-stage ignition).

- Στο Κεφάλαιο 7 παρέχεται μία λεπτομερής ανάλυση της εκρηκτικής δυναμικής φτωχού μίγματος nC_7H_{16} /αέρα που υφίσταται έκρηξη και προσδιορίζονται οι κύριες διεργασίες χημικής κινητικής οι οποίες σχετίζονται με την εκδήλωση του φαινομένου, μέσω των οποίων εκφράζεται η σύζευξη μεταξύ των αναπτυσσόμενων πεδίων πίεσης.
- Στα Κεφάλαια 8 και 9 συζητούνται τα συμπεράσματα που αποκομίζονται από τη μελέτη αυτή, καθώς επίσης και προτάσεις για μελλοντική έρευνα πάνω στα αντικείμενα που αναλύθηκαν.

Κεφάλαιο 2

Θεωρία καύσης

“Η καύση είναι η πιο σημαντική αντίδραση σε ολόκληρη την ανθρωπότητα. Η ύπαρξη όλων των ανθρώπων και των ζώων εξαρτάται από την καύση και τις πηγές ενέργειάς της. Η πρώτη πραγματική πρόοδος της ανθρωπότητας που αποτέλεσε τη διαφοροποίηση και εξέλιξη από τη μέχρι τότε “ανθρωπομορφική” ζωή του, εξαρτήθηκε από τον έλεγχο της φωτιάς ή, της καύσης, γενικότερα. Με πολλούς τρόπους, η περαιτέρω εξέλιξή μας εξαρτάται από όλο και πιο έξυπνη και αποτελεσματική διαχείριση της καύσης. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε για να δημιουργήσει μία τρεμάμενη φλόγα και λατρεύτηκε ως ο “Θεός Φωτιά”. Περαιτέρω εμπειρία και γνώση οδήγησαν σε πιο αποτελεσματικές χρήσεις της καύσης, ως πηγή θερμότητας και, σχετικά πρόσφατα, ως πηγή ισχύος στους κινητήρες εσωτερικής καύσης.”¹

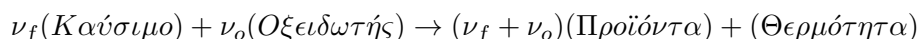
Παρότι η περίπτωση της τρεμάμενης φλόγας είναι γνωστή από τα αρχαία χρόνια, ακόμα μελετάμε την καύση στο σύνολό της και προσπαθούμε να καταλάβουμε τους μηχανισμούς που τη διέπουν. Γενικά, η καύση είναι ένα περίπλοκο φαινόμενο του οποίου η μοντελοποίηση περιλαμβάνει ολόκληρο το φάσμα των δυσκολιών που σχετίζονται με τυρβώδη ροές, μεταφορά θερμότητας και μάζας, χημικές αντιδράσεις και πολλές άλλες πολύπλοκες διαδικασίες, οι οποίες περιπλέκονται περαιτέρω, εξαιτίας ενός μεγάλου αριθμού στοιχειωδών χημικών αντιδράσεων και της πολυδιάστατης και χρονικά εξαρτώμενης φύσης της ροής. Η αριθμητική προσομοίωση μιας διαδικασίας καύσης πρέπει να είναι σε θέση να προβλέψει τη ροή, τη θερμοκρασία, τις προκύπτουσες συγκεντρώσεις των ειδών και τις εκπομπές. Οι διεργασίες καύσης διέπονται από βασικές εξισώσεις μεταφοράς για ροή ρευστού και μεταφορά θερμότητας με πρόσθετα μοντέλα χημείας καύσης, μεταφοράς θερμότητας από ακτινοβολία και άλλες σημαντικές διεργασίες. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται συνοπτικά ένα περίγραμμα των βασικών εξισώσεων. Το υλικό που παρουσιάζεται σε αυτό το κεφάλαιο είναι πολύ εισαγωγικό. Λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με τη φυσική και τα αριθμητικά στοιχεία της καύσης μπορούν να βρεθούν στις αναφορές [4, 5, 52–54]

2.1 Καύση με μία ματιά

Η καύση έχει χρησιμοποιηθεί για περισσότερο από ένα εκατομμύριο χρόνια και είναι ίσως η παλαιότερη τεχνολογία της ανθρωπότητας [4]. Είναι μια αυτοσυντηρούμενη εξώ-

¹Τμήμα της εισαγωγής του 1^{ου} συμποσίου καύσης του 1928 [51].

θερμη χημική αντίδραση μεταξύ καυσίμου και οξειδωτή. Στην πιο απλή του μορφή, μπορεί να περιγραφεί ως μία ολική αντίδραση μονού βήματος:



όπου ν_f και ν_o , είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές του καυσίμου και του οξειδωτή, αντίστοιχα.

Ωστόσο, δεν είναι μόνο μία χημική αντίδραση, αλλά πολλές χημικές αντιδράσεις και διάφορα ενδιάμεσα χημικά είδη. Όλες αυτές οι αντιδράσεις έχουν το δικό τους ρυθμό αντίδρασης (reaction rate), κάθε ένας από τους οποίους είναι μη γραμμική συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης των ειδών. Αυτή η ομάδα αντιδράσεων, αν και συμβαίνει σχεδόν ταυτόχρονα, χωρίζεται, όπως θα δειχθεί αργότερα, από ένα ευρύ φάσμα χρονοκλιμάκων (time scales). Από μαθηματικής άποψης, αυτό συνεπάγεται ότι για να επιτευχθεί μια αριθμητική λύση της διαδικασίας καύσης πρέπει να λυθεί ένα πολύ μεγάλο και δύσκαμπτο (stiff) σύστημα εξισώσεων, το οποίο αποτελεί πρόκληση. Λόγω της πολυπλοκότητας και της εξαιρετικά μη-γραμμικής φύσης των εξισώσεων που διέπουν τα προβλήματα καύσης, γίνονται ταξινομήσεις και κατηγοριοποιήσεις των φαινομένων καύσης, ενώ εισάγονται, σχεδόν πάντοτε, απλουστεύσεις.

2.1.1 Σημαντικές διαχωρίσεις φαινομένων καύσης

Προαναμεμιγμένη και μη-προαναμεμιγμένη καύση

Αυτή είναι πιθανότατα η πιο σημαντική ταξινόμηση των φαινομένων καύσης. Γενικά, τα συστήματα καύσης αποτελούνται, συχνά, από δύο αντιδρώντα: το καύσιμο και τον οξειδωτή. Τα δύο αυτά αντιδρώντα πρέπει να έρθουν σε επαφή και να αναμιχθούν σε μοριακό επίπεδο, πριν η αντίδραση λάβει χώρα. Ως εκ τούτου, οι μηχανισμοί ανάμειξης αποτελούν ουσιώδη στοιχεία, τα οποία επηρεάζουν την καύση. Η απαίτηση της ικανότητας ανάμειξης συνεπάγεται, επίσης, ότι τουλάχιστον ένα από τα αντιδρώντα θα πρέπει να βρίσκεται είτε στην αέρια κατάσταση, είτε στην υγρή, προκειμένου τα μόριά του να μπορούν "εξαπλωθούν" γύρω από τα μόρια του άλλου αντιδρώντος.

Λόγω της σημασίας της ικανότητας μοριακής ανάμειξης, τα συστήματα καύσης συμπεριφέρονται εντελώς διαφορετικά, ανάλογα με το αν τα αντιδρώντα είναι αρχικά αναμεμιγμένα ή όχι. Σε ένα προαναμεμιγμένο (premixed) σύστημα, τα αντιδρώντα είναι ήδη καλά αναμεμιγμένα σε μοριακό επίπεδο προτού η αντίδραση αρχίσει και η πρόοδος της αντίδρασης δεν εξαρτάται από τη διαδικασία ανάμειξης. Ωστόσο, σε ένα μη-προαναμεμιγμένο (non-premixed) σύστημα τα αντιδρώντα είναι αρχικά διαχωρισμένα και ενώνονται, μέσω της μοριακής διαδικασίας της διάχυσης και της χύδην (bulk) κίνησης αγωγιμότητας, σε μία κοινή περιοχή όπου λαμβάνει μέρος ανάμειξη και στη συνέχεια αντίδραση. Η περίπτωση της μη προαναμεμιγμένης καύσης είναι επίσης γνωστή ως καύση διάχυσης, διότι η μετακίνηση μέσω διάχυσης είναι απαραίτητη για την πραγματοποίηση της ανάμειξης των αντιδρώντων στο μοριακό επίπεδο.

Είναι σημαντικό να αναγνωριστεί ότι με το να καλείται ένα μη-προαναμεμιγμένο σύστημα, διαχυτικό, δεν συνεπάγεται ότι ένα προαναμεμιγμένο σύστημα, είναι μη - διαχυτικό. Η λέξη "διαχυτικό" υποδεικνύει μόνο την ανάγκη να έρθουν τα αντιδρώντα σε επαφή, μέσω αυτού του μηχανισμού μετακίνησης. Σε ένα προαναμεμιγμένο σύστημα, η διάχυση επίσης χρειάζεται για να μεταφέρει μίγμα προς -και τη θερμική ενέργεια και τα προϊόντα καύσης μακριά από -την περιοχή αντίδρασης, όπου τα αντιδρώντα καταναλώνονται και η θερμική ενέργεια και τα προϊόντα παράγονται.

2.1.2 Υπολογιστική δυναμική των ρευστών

Η θεωρία έχει επηρεάσει πολύ την επιστήμη της καύσης και θα συνεχίζει να παίζει σημαντικό ρόλο στο εγγύς μέλλον. Οι πρόσφατες προόδους στις πειραματικές μεθόδους, αλλά και στις υπολογιστικές ικανότητες, συμπεριλαμβανομένου της πρόσβασης σε υπολογιστές και τις δυνατότητες των αριθμητικών εργαλείων, παρέχουν στους επιστήμονες που μελετάνε την καύση επαρκείς πληροφορίες, οι οποίες χρειάζονται κατανόηση και ερμηνεία. Ουσιαστική κατανόηση επιτυγχάνεται με την κατασκευή απλοποιημένων μοντέλων, τα οποία διατηρούν τα κύρια χαρακτηριστικά των φαινομένων που εξετάζονται, και την αναζήτηση λύσεων, είτε αναλυτικά, είτε αριθμητικά, κατά τρόπο που καθιστά εμφανείς τις φυσικές αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν στις διάφορες περιοχές του πεδίου ροής και τις συνέπειες που αυτές έχουν στη συνολική διαδικασία.

Ο σκοπός είναι να χρησιμοποιηθούν μοντέλα που να μπορούν να χειριστούν τις μη γραμμικές εξισώσεις που προκύπτουν από τα παραπάνω προβλήματα. Οι πιο απλές μέθοδοι αναπτύσσονται κάνοντας χρήση αριθμητικών προσεγγίσεων των όρων των παραγώνων των μερικών διαφορικών εξισώσεων που προκύπτουν και διέπουν τα προβλήματα αυτά. Άμεση αριθμητική επίλυση των μερικών διαφορικών εξισώσεων της μηχανικής των ρευστών συνιστά το πεδίο της Υπολογιστικής Δυναμικής των ρευστών (*Computational Fluid Dynamics, CFD*). Η υπολογιστική δυναμική των ρευστών είναι το πιο δυνατό εργαλείο που, μαζί με τα πειράματα και τη θεωρία, μπορεί να παράξει πληροφορίες πολλαπλών κλιμάκων, οι οποίες δεν μπορούν να επιτευχθούν με καμία άλλη τεχνική. Υπάρχουν αρκετές πιθανές τεχνικές επίλυσης με CFD μεθόδους, οπότε, πρέπει να γίνει επιλογή της κατάλληλης τεχνικής που πρόκειται να εφαρμοστεί στην εκάστοτε έρευνα.

Η υπολογιστική δυναμική των ρευστών αποτελεί κλάδο της μηχανικής των ρευστών, ο οποίος χρησιμοποιεί αριθμητικές μεθόδους και αλγόριθμους για να επιλύσει και να αναλύσει προβλήματα που εμπειριέχουν ροές ρευστών. Υπολογιστές χρησιμοποιούνται για να εκτελέσουν τους υπολογισμούς που χρειάζονται για να προσομοιώσουν την αλληλεπίδραση των ρευστών και αερίων με επιφάνειες, οι οποίες ορίζονται ως συνοριακές συνθήκες. Λόγω της φύσης των προβλημάτων χρίζεται αναγκαία η χρήση υπερυπολογιστών υψηλής ταχύτητας (*High Performance Computers, HPC*), ώστε να επιτευχθούν καλύτερες λύσεις.

Οι προσομοιώσεις μέσω CFD επιτρέπουν στους ερευνητές να κατανοήσουν της συμπεριφοράς της ροής και να ποσοτικοποιήσουν σημαντικές παραμέτρους ροής. Οι προσομοιώσεις μέσω CFD έχουν γίνει ένα πολύτιμο εργαλείο στο να βοηθήσουν τόσο στην ανάλυση, όσο και το σχεδιασμό των συστημάτων των ρευστών. Είναι σημαντικό να πούμε ότι η ακρίβεια των CFD προσομοιώσεων εξαρτάται σοβαρά από τις υποθέσεις που έχουν γίνει. Σε γενικές γραμμές, όσο λιγότερο περιοριστικές είναι οι υποθέσεις, τόσο πιο ακριβή θα είναι τα αποτελέσματα. Ωστόσο, οι υποθέσεις μπορούν να συνεισφέρουν σημαντική μείωση στο χρόνο που θα καταναλωθεί, χωρίς απώλεια της ακρίβειας της λύσης.

Η θεμελιώδης βάση όλων, σχεδόν, των CFD προβλημάτων είναι οι Navier-Stokes [5, 53, 54] εξισώσεις, οι οποίες καθορίζουν κάθε μονοφασική (αέριο ή υγρό, αλλά όχι και τα δύο) ροή ρευστού. Αυτές οι εξισώσεις μπορούν να απλοποιηθούν αν αμελήσουμε όρους που περιγράφουν συμπεριφορές ιξώδους, ώστε να δώσουν τις εξισώσεις Euler. Περαιτέρω απλοποίηση μπορεί να γίνει αν αμελήσουμε και τους όρους τύρβης, ώστε να πάρουμε τις εξισώσεις δυναμικού, ενώ για μικρές διαταραχές σε υπερηχητικές και υποηχητικές ροές, αυτές οι εξισώσεις μπορούν να γραμμικοποιηθούν και να δώσουν τις γραμμικοποιημένες εξισώσεις δυναμικού. Τέλος, για τα προβλήματα αυτανάφλεξης ομοιογενούς μίγματος και μηδενικής διάστασης οι εξισώσεις απλοποιούνται στον όρο χημείας [5] (βλ. Παράγραφο 2.3 και Παράρτημα Α).

2.2 Μαθηματικά της καύσης

Καταστατικές Εξισώσεις

Το έργο της αριθμητικής μοντελοποίησης αρχίζει με τον προσδιορισμό των καταστατικών εξισώσεων διατήρησης που απαιτούνται για την περιγραφή μιας αντιδρώσας ροής (reacting flow). Ένα μη-αντιδρών πεδίο ροής μπορεί να περιγραφεί μαθηματικά με τη διατήρηση της μάζας, της ορμής και της ενέργειας ή της ενθαλπίας (βλ. Παράρτημα Α). Για μια αντιδρώσα ροή, εκτός από τις εξισώσεις διατήρησης, απαιτείται και η διατήρηση των χημικών ειδών.

Η διατήρηση της μάζας μπορεί να εκφραστεί από την εξίσωση συνέχειας:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (2.1)$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα και $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3)^T$ είναι το διάνυσμα της ταχύτητας του μίγματος.

Η διατήρηση της ορμής εκφράζεται από τις εξισώσεις Navier-Stokes:

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla p - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho \mathbf{g}, \quad (2.2)$$

όπου p είναι η υδροστατική πίεση, $\boldsymbol{\tau}$ ο τανιστής τάσης και \mathbf{g} η επιτάχυνση λόγω βαρύτητας.

Χρησιμοποιώντας την υπόθεση του Stokes, ο τανιστής τάσης για ένα νευτωνικό υγρό μπορεί να εκφραστεί ως εκφράστηκε ως

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu \left(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{I} \right), \quad (2.3)$$

όπου μ είναι το δυναμικό ιξώδες του μίγματος, \mathbf{I} ο μοναδιαίος τανυστής και ο δείκτης T υποδεικνύει την αναστροφή πίνακα. Η διατήρηση της ενέργειας με όρους της ειδικής ενθαλπίας (specific enthalpy) h μπορεί να περιγραφεί:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} h) = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \boldsymbol{\tau} : (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \frac{Dp}{Dt}, \quad (2.4)$$

όπου το \mathbf{q} υποδηλώνει τη ροή θερμότητας και δεν λαμβάνονται υπόψη οι ογκομετρικές πηγές θερμότητας. Ο δεύτερος και τρίτος όρος στο δεξί μέρος της εξίσωσης αντιπροσωπεύει την παραγωγή ενθαλπίας λόγω των ιξωδών επιδράσεων και των διακυμάνσεων της πίεσης. Η διατήρηση των ειδών δίνεται από εξισώσεις μεταφοράς για κάθε ένα από τα κλάσματα μάζας (mass fractions) των ειδών. Τα κλάσματα μάζας των ειδών ορίζονται ως $Y_i = \rho_i / \rho$, όπου ρ_i είναι η πυκνότητα μάζας του i -είδους και $\rho = \sum_{i=1}^N \rho_i$ είναι η πυκνότητα του μίγματος που αποτελείται από N χημικά είδη. Οι εξισώσεις διατήρησης για τα κλάσματα μάζας του i -είδους, Y_i , ($i = 1, \dots, N$) δίνονται

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_i Y_i) = \dot{\omega}_i, \quad (2.5)$$

όπου $\dot{\omega}_i$ είναι ο όρος χημείας και \mathbf{v}_i είναι η ειδική ταχύτητα του i -είδους. Ο όρος χημείας $\dot{\omega}_i$ του i -είδους ορίζεται ως ο ρυθμός μαζικής παραγωγής (ή κατανάλωσης) μέσω χημικών αντιδράσεων ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα χρόνου. Δεδομένου ότι η μάζα διατηρείται, ακόμη και σε ένα σύστημα αντίδρασης, ισχύει

$$\sum_{i=1}^N \dot{\omega}_i = 0.$$

Περαιτέρω, η ταχύτητα διάχυσης \mathbf{V}_i του i -είδους μπορεί να οριστεί έτσι ώστε

$$\mathbf{V}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}. \quad (2.6)$$

Με την εισαγωγή αυτής της ταχύτητας διάχυσης του είδους, η εξίσωση διατήρησης των ειδών μπορεί να γραφεί στην πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μορφή διάχυσης-μεταφοράς

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_i) = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{V}_i Y_i) + \dot{\omega}_i. \quad (2.7)$$

Όμως, το σύστημα των εξισώσεων (2.1)-(2.4) και (2.7) δεν είναι ακόμη κλειστό και πρέπει να συμπληρωθεί με τη θερμοιδρομετρική και θερμική καταστατική εξίσωση. Η θερμοιδρομετρική καταστατική εξίσωση δίνεται

$$h = \sum_{i=1}^N Y_i h_i, \quad h_i = h_{f,i}^0 + h_s = h_{f,i}^0 + \int_{T_{ref}}^T c_{p,i}(T') dT', \quad (2.8)$$

όπου η ενθαλπία h ορίζεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και των κλασμάτων μάζας των ειδών, υποθέτοντας συμπεριφορά ιδανικού αερίου και αποτελείται από το άθροισμα της ενθαλπίας σχηματισμού (enthalpy of formation), $h_{f,i}^0$ και της αισθητής ενθαλπίας (sensible enthalpy), h_s . Η ειδική θερμοχωρητικότητα του i -είδους, $c_{p,i}$, συνήθως δίνεται σε πίνακες υπό πολυωνυμική μορφή. Η ειδική θερμοχωρητικότητα ενός μίγματος αερίων υπό σταθερή πίεση ορίζεται

$$c_p = \sum_{i=1}^N Y_i c_{p,i}.$$

Για ένα ιδανικό αέριο η θερμική καταστατική εξίσωση δίνεται

$$\rho = \frac{p \bar{M}}{\mathcal{R} T}, \quad (2.9)$$

όπου \mathcal{R} είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και το \bar{M} είναι η μέση μοριακή μάζα που ορίζεται από τη σχέση

$$\bar{M} = \left(\sum_{i=1}^N \frac{Y_i}{M_i} \right)^{-1},$$

όπου M_i είναι η μοριακή μάζα του i -είδους.

Για την πλήρη μαθηματική περιγραφή μιας αντιδρώσας ροής, πρέπει να λυθεί το παραπάνω σύστημα εξισώσεων, που αποτελείται από την εξίσωση συνέχειας, τις εξισώσεις Navier-Stokes, τις N εξισώσεις διατήρησης των ειδών και τις δύο καταστατικές εξισώσεις. Γενικά, αυτό το σύστημα των $N + 7$ εξισώσεων είναι επαρκές για να περιγράψει την εξέλιξη των $N + 7$ μεταβλητών: ρ , \mathbf{v} , p , h , T και τα κλάσματα μάζας των N ειδών.

Χημική Κινητική

Η χημική κινητική (chemical kinetics) μελετά ποσοτικά τους ρυθμούς των χημικών αντιδράσεων και τους παράγοντες που τους επηρεάζουν. Επίσης, ασχολείται και με την ερμηνεία των εμπειρικών νόμων της χημικής κινητικής σε σχέση με προτεινόμενες βιβλιοθήκες χημικής κινητικής ή μηχανισμούς χημικών αντιδράσεων (reaction mechanisms). Οι χημικές αντιδράσεις, γενικά, θεωρούνται με όρους μονομοριακών ή διμοριακών αντιδράσεων μεταξύ των αντιδρώντων ειδών και εξαρτώνται από τις πιο σημαντικές συνθήκες του συστήματος όπως η συγκέντρωση των αντιδρώντων ειδών, η θερμοκρασία, πίεση κ.α. Μια σειρά από μη-γραμμικές, πρώτης τάξης, συνήθεις διαφορικές εξισώσεις περιγράφουν το ρυθμό των αλλαγών που οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ειδών. Καμία χωρική βαθμίδα ή παράγωγος δεν είναι παρούσες σε αυτές τις εξισώσεις. Στην παρούσα διατριβή, οι χημικές αντιδράσεις θεωρούνται αντιδράσεις ενός βήματος μεταξύ δύο ή και περισσότερων χημικών ειδών. Μία τέτοια χημική αντίδραση μπορεί να γραφεί ως



όπου ν_i' και ν_i'' είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των αντιδράσεων και των προϊόντων, αντίστοιχα, M_i είναι το κάθε χημικό είδος και N ο συνολικός αριθμός των ειδών. Εάν ένα είδος M_i δεν εμφανίζεται στα αντιδρώντα, το αντίστοιχο ν_i' τίθεται ίσο με μηδέν και αντίστοιχος για τα προϊόντα.

Για την ανωτέρω αντίδραση, ο ρυθμός μεταβολής της μοριακής συγκέντρωσης, $[X_i]$ (μολ ανά μολάδα όγκου), για το i -είδος, βάσει του φαινομενολογικού νόμου Δράσης των Μαζών [5], γράφεται

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \dot{\omega}_i = (\nu_i'' - \nu_i')\omega, \quad (2.11)$$

όπου το $\dot{\omega}_i$ είναι ο ρυθμός μεταβολής της γραμμομοριακής συγκέντρωσης των συστατικών της αντίδρασης, ενώ το ω ορίζεται ως ο ρυθμός χημικής αντίδρασης [5, 55] και είναι ανεξάρτητος των ειδών και ανάλογος του γινομένου των συγκεντρώσεων αυτών:

$$\omega = k \prod_{j=1}^N c_j^{\nu_j'}$$

Η σταθερά k λέγεται ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης (specific reaction rate constant) και δίνει την εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία. Το k εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία και, συνήθως, οι ρυθμοί αντίδρασης αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας, μίας που η ταχύτητα της κάθε αντίδρασης θεωρείται ότι υπακούει έναν νόμο Arrhenius [5, 55]:

$$k = AT^b e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

όπου ο όρος E_a καλείται ενέργεια ενεργοποίησης και AT^b είναι ο παράγοντας συχνότητας των μοριακών συγκρούσεων, με A να είναι μια προ-εκθετική σταθερά, ενώ ο εκθέτης b μεταβάλλεται από 0 έως 1.

Η θερμοκρασία υπολογίζεται από την εξίσωση ενέργειας μαζί με την εξίσωση Arrhenius για χημική κινητική. Όταν οι χημικές αντιδράσεις απελευθερώνουν ή απορροφούν μια μεγάλη ποσότητα ενέργειας, η κινητική της αντίδρασης είναι έντονα συνδεδεμένη με συναγωγή μέσω πίεσης και πυκνότητας. Αυτές οι εξόχως ενδόθερμες ή εξώθερμες αντιδράσεις

δημιουργούν μια ισχυρή σύνδεση μεταξύ της χημείας και της δυναμικής των ρευστών. Η παραγωγή και η κατανάλωση κάθε χημικού είδους συνδέεται με μια συγκεκριμένη χρονοκλίμακα (βλ. Κεφ. 1.4). Επιπλέον, τα είδη εξαρτώνται το ένα από το άλλο με μη γραμμικό τρόπο. Η επίλυση μιας αντιδρώσας ροής με λεπτομερή χημεία είναι συνεπώς εξαιρετικά δαπανηρή για πρακτικά πολύπλοκα προβλήματα καύσης.

2.3 Μαθηματικό μοντέλο αυτανάφλεξης

Το μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την αυτανάφλεξη μίγματος καυσίμου/αέρα μπορεί να περιγραφεί μόνο από τις εξισώσεις διατήρησης των ειδών, Εξ. (2.5), και ενέργειας, Εξ. (2.4), της παραγράφου 2.2. Έστω ένας λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής, αποτελούμενο από N χημικά είδη και K αμφίδρομες στοιχειώδεις αντιδράσεις. Επειδή οι εμπρός (forward) και η αντίστροφες (backward) αντιδράσεις ορίζονται ξεχωριστά, τότε θεωρείται ότι ο εν λόγω μηχανισμός αποτελείται από $2K$ μονόδρομες αντιδράσεις, οι οποίες μελετώνται ξεχωριστά.

Θεωρώντας ότι το μίγμα είναι ομοιογενές (σταθερή πυκνότητα), ότι ο υπολογιστικός χώρος είναι μηδενικής διάστασης (οι χωρικές μεταβολές των ποσοτήτων είναι μηδενικές), ότι η διεργασία της αυτανάφλεξης εξελίσσεται υπό σταθερό όγκο (ισόχωρη) και χωρίς ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον (αδιαβατική), το σύστημα των εξισώσεων (2.5) και (2.4) απλοποιείται στον όρο χημείας (βλ. Παράρτημα Α)

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \frac{1}{\rho} \mathbf{W} \cdot \sum_{k=1}^{2K} \mathbf{S}_k R^k \quad (2.12\alpha')$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho c_v} (-\mathbf{h}_c \cdot \mathbf{W} + \mathcal{R}T\mathbf{U}) \cdot \sum_{k=1}^{2K} \mathbf{S}_k R^k \quad (2.12\beta')$$

όπου $\mathbf{y} = [y_1, \dots, y_N]^T$ το N -διάστατο διάνυσμα στήλη που περιέχει τα κλάσματα μάζας των ειδών, ρ η πυκνότητα του μίγματος, \mathbf{W} ένας $N \times N$ διαγώνιος πίνακας με τα μοριακά βάρη των ειδών στη διαγώνιο, T η θερμοκρασία, c_v η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, \mathbf{h}_c το N -διάστατο διάνυσμα γραμμή που περιέχει τις απόλυτες ενθαλπίες των ειδών, \mathcal{R} η γενική σταθερά των αερίων και $\mathbf{U} = [1, 1, \dots, 1]$ ένα N -διάστασης διάνυσμα γραμμή [5, 55]. Τα \mathbf{S}_k και R^k αντιπροσωπεύουν το στοιχειομετρικό N -διάστατο διάνυσμα στήλη και το ρυθμό αντίδρασης, αντίστοιχα, της k μονόδρομης αντίδρασης.

Κεφάλαιο 3

Η μέθοδος CSP και τα αλγοριθμικά εργαλεία της

3.1 Εισαγωγή

Θεωρία ιδιόμορφων διαταραχών

Η δυνατότητα μελέτης συστημάτων πολλαπλών χρονοκλιμάκων, δηλαδή δύσκαμπτων, δόθηκε πρώτη φορά μέσω της *Θεωρίας Ιδιόμορφων Διαταραχών* (Singular Perturbation Theory, SPT) [56], αποτελώντας μια ασυμπτωτική προσέγγιση για τέτοιου είδους προβλήματα.

Αν και η πρώτη προσέγγιση επίλυσης δύσκαμπτων συστημάτων ξεκίνησε από τον Poincare στα τέλη του 19ου αιώνα, η θεωρία έγινε σημαντικά πιο αποδεκτή με την θεμελίωση της στη δεκαετία του 1950 από τους Tikhonov και Levinson [57, 58], οι οποίοι εισήγαγαν την κανονική μορφή (normal form) της SPT στην προσπάθειά τους να συστηματικοποιήσουν τις διάφορες τεχνικές που υπήρχαν μέχρι τότε. Η εφαρμογή της SPT και η εύρεση της κανονικής μορφής ενός συστήματος N διάστασης απαιτεί (i) την κατάλληλη αδιαστατοποίηση του μοντέλου και την αναγνώριση των αδιάστατων μεταβλητών, (ii) την αναγνώριση του αριθμού M των γρήγορων χρονοκλιμάκων του συστήματος, (iii) τον καθορισμό των M “γρήγορων” μεταβλητών, δηλαδή αυτών που σχετίζονται με τις γρήγορες χρονοκλίμακες και (iv) την εύρεση μιας μικρής παραμέτρου ϵ , η οποία είναι ενδεικτική του χάσματος μεταξύ των γρήγορων και των αργών χρονοκλιμάκων.

Υπολογιστικά, μόνο σχετικά απλά και μικρής διάστασης τέτοιου είδους προβλήματα μπορούν να αντιμετωπιστούν, ενώ η εφαρμογή της σε ρεαλιστικά προβλήματα είναι ουσιαστικά αδύνατη, μιας και η ικανοποίηση όλων των παραπάνω απαιτήσεων αποτελεί όλο και δυσκολότερο έργο για τον ερευνητή όσο το σύστημα προς μελέτη γίνεται πιο πολύπλοκο με περισσότερες διαστάσεις και ισχυρότερη μη-γραμμικότητα [44, 59].

Γεωμετρική θεωρία ιδιόμορφων διαταραχών

Προκειμένου να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα, ύστερα από εκτεταμένη έρευνα, προτάθηκε τη δεκαετία του 1970 η *Γεωμετρική Θεωρία Ιδιόμορφων Διαταραχών* (Geometric Singular Perturbation Theory, GSPT) [60–62] που ουσιαστικά αποτελεί τη γεωμετρική προσέγγιση της SPT. Η GSPT προσεγγίζει τα δύσκαμπτα προβλήματα γεωμετρικά με το να μελετάει ασυμπτωτικά τα δυναμικά χαρακτηριστικά των *γεωμετρικών δομών* στο χώρο των φάσεων (phase space). Η γεωμετρική δομή περιγράφει το διαχωρισμό του εφαπτομενικού χώρου (tangent space, TS) σε *γρήγορο* και *αργό* υπόχωρο.

Πιο συγκεκριμένα, για ένα N -διάστατο σύστημα ΣΔΕ, η επιτυχής εφαρμογή της GSPT βασίζεται στην ύπαρξη M γρήγορων χρονοκλίμακων και τη δυνατότητα διαχωρισμού τους από τις $N - M$ αργές. Αυτές οι γρήγορες χρονοκλίμακες θεωρούνται ότι είναι πολύ πιο γρήγορες από τις υπόλοιπες και έχουν αποσβετικό (dissipative) χαρακτήρα: παράγονται δηλαδή από συνιστώσες του συστήματος, οι οποίες τείνουν να οδηγήσουν το σύστημα σε ισορροπία. Όταν οι συνιστώσες που περιγράφονται από αυτές τις M γρήγορες αποσβετικές χρονοκλίμακες δράσουν, τότε δημιουργούνται ισορροπίες στο σύστημα, οι οποίες εισάγονται ως περιορισμοί (constraints) στη μετέπειτα εξέλιξη του συστήματος και εκφράζονται ως μία γεωμετρική δομή μέσα στο χώρο των φάσεων. Η γεωμετρική δομή είναι ουσιαστικά μια επιφάνεια $N - M$ διάστασης, η οποία έλκει όλες τις τροχές της λύσης που βρίσκονται στη γειτονική περιοχή μέσα στο N -διάστατο χώρο. Η έλξη αυτή γίνεται υπό τη δράση των γρήγορων συνιστωσών, η δυναμική των οποίων εξαναγκάζει την εξέλιξη των τροχιών πάνω στην επιφάνεια. Η εξέλιξη του, μη-δύσκαμπτου πλέον, συστήματος πάνω στην επιφάνεια (η οποία ορίζεται από την ισορροπία των γρήγορων συνιστωσών) καθορίζεται από την δυναμική των αργών συνιστωσών [63, 64].

Κάθε τέτοια επιφάνεια ονομάζεται κανονικά υπερβολική Αργή Αναλλοίωτη Πολλαπλότητα, ΑΑΠ (normally hyperbolic Slow Invariant Manifold, SIM) και βασικό αντικείμενο μελέτης της GSPT είναι (i) η αναγνώριση της δομής τους και (ii) την ανάλυση της δυναμικής που αναπτύσσεται πάνω σε αυτές [61, 64]. Η δομή μιας ΑΑΠ περιγράφεται από έναν αριθμό αλγεβρικών εξισώσεων, γραμμικά ανεξάρτητων μεταξύ τους, οι οποίες προκύπτουν όταν η προβολή του διανυσματικού πεδίου του συστήματος κατά μήκος των γρήγορων κατευθύνσεων γίνει αμελητέα. Ως γρήγορες κατευθύνσεις ορίζονται οι κατευθύνσεις εκείνες που εφάπτονται των (γρήγορων) τροχιών, όταν οι τελευταίες βρίσκονται κάτω από την επίδραση της ΑΑΠ. Όλες αυτές οι κατευθύνσεις που εφάπτονται των γρήγορων τροχιών καθορίζουν το γρήγορο υπόχωρο του εφαπτομενικού χώρου. Η δυναμική που αναπτύσσεται πάνω σε μία ΑΑΠ περιγράφεται από ένα ΣΔΕ, το οποίο κατασκευάζεται από την προβολή του διανυσματικού πεδίου πάνω στην ΑΑΠ. Επειδή η ΑΑΠ εφάπτεται των αργών κατευθύνσεων, οι οποίες ορίζουν τον αργό υπόχωρο του εφαπτομενικού χώρου, το σύστημα των ΣΔΕ καλείται αργό σύστημα [45]. Το αργό σύστημα είναι απαλλαγμένο από τις γρήγορες χρονοκλίμακες και η αργή εξέλιξη του πάνω στην ΑΑΠ καθορίζεται από τις αργές χρονοκλίμακες.

Η δομή της ΑΑΠ και το αργό σύστημα αποτελούν το απλοποιημένο μοντέλο και η κατασκευή του καθίσταται δυνατή από το σαφή καθορισμό του γρήγορου και του αργού υπόχωρου του εφαπτομενικού χώρου. Τα απλοποιημένα αυτά μαθηματικά μοντέλα είναι ιδιαίτερα χρήσιμα, διότι περιγράφουν τη μακρόχρονη εξέλιξη του συστήματος, όταν δηλαδή οι τροχιές της λύσης έχουν καταλήξει πάνω στην ΑΑΠ, παρέχοντας ικανοποιητική ακρίβεια, ενώ δεν παρουσιάζουν αριθμητικά προβλήματα λόγω δυσκαμψίας. Η μειωμένη τάξη τους τα κάνει σχετικά απλά, κάτι που είναι είναι πολύ χρήσιμο σε συστήματα πολλών μεταβλητών. Επιπλέον, παρέχουν τη δυνατότητα φυσικής κατανόησης του προβλήματος, εφόσον επιτρέπουν την αναγνώριση τόσο των συνιστωσών του προβλήματος που βρίσκονται σε ισορροπία όσο και αυτών που καθορίζουν τη μακρόχρονη εξέλιξη του συστήματος [45, 46].

Η GSPA χρησιμοποιεί εργαλεία που προέρχονται από την παραδοσιακή SPT για την ανάλυση της δυναμικής των δύσκαμπτων μοντέλων και την κατασκευή απλοποιημένων μοντέλων. Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές που κάνουν χρήση τέτοιων εργαλείων και παράγουν απλοποιημένα μοντέλα είναι η Προσέγγιση Οικονομίας Μόνιμης Κατάστασης (Quasi Steady State Approximation, QSSA), σύμφωνα με την οποία γίνεται η υπόθεση ότι ο συνολικός ρυθμός μεταβολής μίας χημικής ένωσης είναι αμελητέος σε σχέση με το ρυθμό παραγωγής και κατανάλωσης της και η Προσέγγιση Μερικής Ισορροπίας (Partial Equilibrium Approximation, PEA), όπου θεωρείται ότι ο εμπρός (forward) και αντίστροφος (backward)

ρυθμός μίας αντίδρασης είναι σε μερική ισορροπία, όντας κατά πολύ μεγαλύτεροι από τους ρυθμούς όλων των άλλων αντιδράσεων [65–68].

Ωστόσο, πέραν της ευκολίας που προσφέρουν στην κατασκευή απλοποιημένων μοντέλων, η εφαρμογή τους περιορίζεται, διότι βασίζεται σε συγκεκριμένες παραδοχές, την εμπειρία του ερευνητή και με την ακρίβεια των αποτελεσμάτων να μην είναι εγγυημένη [69], ενώ δεν μπορούν να χειριστούν μεγάλα και πολύπλοκα μαθηματικά μοντέλα, διότι η εφαρμογή τους γίνεται πιο δυσχερής και αναποτελεσματική όσο αυξάνει το μέγεθος του μαθηματικού μοντέλου. Συνεπώς, το αυξανόμενο μέγεθος και η αυξανόμενη πολυπλοκότητα των μη γραμμικών μαθηματικών μοντέλων που προτείνονται τα τελευταία χρόνια κάνει τη χρήση των εργαλείων αυτών δύσκολη, αναποτελεσματική και επίπονη διαδικασία [69–72]. Είναι επιτακτική η χρήση μαθηματικών μεθόδων αλγοριθμικού χαρακτήρα, οι οποίες να παρέχουν τα κατάλληλα εργαλεία για την αναγνώριση της γρήγορης/αργής δυναμικής και, συνεπώς, την κατασκευή των απλοποιημένων μοντέλων, ανεξαρτήτου διάστασης ή πολυπλοκότητας, και να μην απαιτούν από τον ερευνητή άλλη πληροφορία εκτός από το μαθηματικό μοντέλο που πρόκειται να μελετηθεί.

Αρκετές τέτοιες αλγοριθμικές μεθοδολογίες έχουν δημιουργηθεί για την παραγωγή του απλοποιημένου μοντέλου [42, 45, 65, 73–82], οι οποίες βασίζονται, άμεσα ή έμμεσα, στη θεώρηση της GSPT [83–85] αναπαράγοντας επιτυχώς τα αποτελέσματα της παραδοσιακής SPT, παρέχοντας πρώτης τάξης ακρίβεια ή ανώτερων τάξεων διορθώσεις [44, 86, 87] και, λόγω του αλγοριθμικού τους χαρακτήρα δεν έχουν περιορισμό στο μέγεθος, στο είδος και στην πολυπλοκότητα των μαθηματικών μοντέλων που μπορούν να χειριστούν.

3.2 Υπολογιστική θεωρία ιδιόμορφων διαταραχών

Μία αλγοριθμικής μέθοδος που εξετάζει την αργή/γρήγορη δυναμική δύσκαμπτων συστημάτων που βασίζεται στη θεώρηση GSPT είναι η *Υπολογιστική μέθοδος Ιδιόμορφων Διαταραχών* (*Computational Singular Perturbation, CSP*), η οποία αναπτύχθηκε στο τέλος της δεκαετίας του 1980 για τη μελέτη αντιδρωσών ροών [45–49] και αποτελεί την πρώτη αλγοριθμική μέθοδο για την κατασκευή των διανυσμάτων βάσης που παράγουν τον εφαιπτομενικό χώρο.

Η μέθοδος CSP είναι η μόνη αλγοριθμική μέθοδος που ταυτόχρονα (i) αναγνωρίζει τη διάσταση του αργού και γρήγορου υπόχωρου (διάσταση της ΑΑΠ), (ii) αναγνωρίζει τις γρήγορες και αργές συνιστώσες (μεταβλητές και αντιδράσεις) του συστήματος, (iii) αναγνωρίζει τις ισορροπίες που δημιουργούνται από την δράση των γρήγορων χρονοκλιμάκων μεταξύ των αντιδράσεων, (iv) αναγνωρίζει τις αντιδράσεις που είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία των γρήγορων και αργών χρονοκλιμάκων, (v) επιτρέπει την κατασκευή του απλοποιημένου μοντέλου που περιγράφει την αργή εξέλιξη του συστήματος, υπό τους περιορισμούς που δημιουργούνται (δηλαδή πάνω στην ΑΑΠ), (vi) αναγνωρίζει τις αντιδράσεις που ρυθμίζουν την αργή εξέλιξη του συστήματος πάνω στην ΑΑΠ, (vii) επιτρέπει ανώτερης τάξης ακρίβεια, (viii) αναγνωρίζει τις αντιδράσεις που μπορεί να προκαλέσουν των εκφυλισμό της ΑΑΠ και (ix) παρέχει τα κατάλληλα εργαλεία για τη φυσική κατανόηση του προβλήματος, ανεξαρτήτως μεγέθους και πολυπλοκότητας, χωρίς να απαιτεί πληροφορίες άλλες πέραν του μαθηματικού μοντέλου [45, 48, 88–91].

Λόγω της αλγοριθμικής φύσης της, μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλα και πολύπλοκα συστήματα, ενώ λόγω του πλήθους των πληροφοριών που παρέχει για τη δυναμική και την ευκολία να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε μαθηματικό μοντέλο πολλαπλών χρονοκλιμάκων (δύσκαμπτο) της επιτρέπουν να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση διαφορετικών φυσικών προβλημάτων όπως αντιδρώσες ροές [17, 37, 38, 43, 45, 47, 48, 50, 92, 92–106], βιολογικά συστήματα [88, 89, 107–110], θεωρητικά δυναμικά συστήματα [91, 111], την υπολογι-

στική μηχανική [44], την ατμοσφαιρική επιστήμη [112] και σε μοντέλα φαρμακοκινητικής [90, 113].

Η ανάλυση της δυναμικής ενός συστήματος πολλαπλών χρονοκλιμάκων με τη μέθοδο CSP είναι εφικτή εφόσον το σύστημα έρθει σε μία γενικευμένη μορφή. Κατόπιν, αφού έχουν υπολογιστεί τα διανύσματα βάσης που ορίζουν το γρήγορο και αργό υπόχωρο, βάζει των παραδοχών της μεθόδου, το μειωμένο μοντέλο μπορεί να κατασκευαστεί εύκολα όταν η δράση των γρήγορων αποσβετικών χρονοκλιμάκων έχει εξασθενήσει. Το σύστημα των διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν τη μεταβολή των N ειδών και της θερμοκρασίας, Εξ. (2.12), μπορεί να γραφεί ως ένα σύστημα $(N + 1)$ διάστασης

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ T \end{pmatrix} = \frac{d\mathbf{z}}{dt} = \mathbf{g}(\mathbf{z}) = \sum_{k=1}^{2K} \hat{\mathbf{S}}_k R^k, \quad (3.1)$$

όπου το $\mathbf{z} \in \mathbb{R}^{N+1}$ είναι το γενικευμένο διάνυσμα των μεταβλητών του συστήματος που αποτελείται από τα N κλάσματα μάζας και τη θερμοκρασία, $\mathbf{g}(\mathbf{z}) : \mathbb{R}^{N+1} \rightarrow \mathbb{R}^{N+1}$ ορίζεται το γενικευμένο μη γραμμικό διανυσματικό πεδίο $N + 1$ διάστασης, το οποίο μπορεί να γραφεί ως άθροισμα $2K$ συνιστωσών, οι οποίες αντιστοιχούν στις $2K$ μονόδρομες αντιδράσεις του μηχανισμού χημικής κινητικής [93, 96]. Το $\hat{\mathbf{S}}_k$ αντιπροσωπεύει το γενικευμένο στοιχειομετρικό διάνυσμα στήλη $(N + 1)$ διάστασης της k μονόδρομης αντίδρασης, ενώ R^k παραμένει ο ρυθμός της k -αντίδρασης.

Το σύστημα στον εφαπτομενικό χώρο

Σύμφωνα με τη CSP, το διανυσματικό πεδίο $\mathbf{g}(\mathbf{z})$ της Εξ. (3.1) μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός των CSP διανυσμάτων βάσης \mathbf{a}_n που ορίζουν το γρήγορο και τον αργό υπόχωρο του εφαπτομενικού χώρου:

$$\frac{d\mathbf{z}}{dt} = \mathbf{g}(\mathbf{z}) = \sum_{n=1}^{N+1-E} \mathbf{a}_n f^n \quad (3.2)$$

όπου E είναι ο αριθμός των στοιχείων που χρησιμοποιεί ο μηχανισμός¹, οι χρονοκλιμακές μεταβολής των οποίων αγγίζουν ασυμπτωτικά το άπειρο και, συνεπώς, εξαιρούνται από την ανάλυση. Έτσι, το διανυσματικό πεδίο αναλύεται σε $(N + 1 - E)$ CSP συνιστώσες (modes), κάθε μία από τις οποίες ορίζεται ως το γινόμενο $\mathbf{a}_n f^n$, με \mathbf{a}_n να είναι το CSP διάνυσμα βάσης και f^n το σχετικό πλάτος της. Για τον υπολογισμό των διανυσμάτων βάσης, γίνεται χρήση των ιδιοδιανυσμάτων της Ιακωβιανής, \mathbf{J} , του \mathbf{g} ως μια πρώτη τάξης ακρίβειας (leading order) παραδοχή, ενώ οι τιμές των Ιακωβιανών του συστήματος υπολογίζονται στη βάση αναλυτικών εκφράσεων. Τα πλάτη των CSP συνιστωσών υπολογίζονται με χρήση του δυϊκών των \mathbf{a}_n διανυσμάτων βάσης, \mathbf{b}^n :

$$f^n = \mathbf{b}^n \cdot \mathbf{g}(\mathbf{z}) = \sum_{k=1}^{2K} \left(\mathbf{b}^n \cdot \hat{\mathbf{S}}_k \right) R^k = d_1^n + \dots + d_{2K}^n \quad (3.3)$$

όπου \mathbf{b}^n είναι διανύσματα γραμμές, διάστασης $(N + 1)$. Ως δυϊκά των \mathbf{a}_n , ισχύει η σχέση ορθοκανονικότητας, έτσι ώστε $\mathbf{b}^i \cdot \mathbf{a}_j = \delta_{ij}$ [45, 48, 59]. Τα πλάτη από $f^{N+1-E+1}$ έως f^{N+1} , ως προηγούμενος, αντιπροσωπεύουν τη διατήρηση των E στοιχείων και τίθενται εξ ορισμού

¹Σημειώνεται ότι λόγω της διατήρησης των E ειδών στα στοιχειομετρικά διανύσματα \mathbf{S}_k , τα $(N + 1)$ διάστασης διανύσματα \mathbf{z} και $\mathbf{g}(\mathbf{z})$ εξελίσσονται σε ένα υπόχωρο $(N + 1 - E)$ διάστασης.

μηδενικά. Τα μη μηδενικά πλάτη f^n ($1 \leq n \leq N+1-E$) θεωρούνται θετικά, μιας που αντιπροσωπεύουν το μέγεθος της συνιστώσας προς την αντίστοιχη κατεύθυνση. Τυχόν αρνητικό πλάτος τίθεται θετικό τροποποιώντας κατάλληλα το πρόσημο του διανύσματος \mathbf{b}^n (και, ως συνέπεια, το πρόσημο του \mathbf{a}_n , προκειμένου να διατηρηθεί η ορθογωνιότητα). Αντίστοιχα με την Εξ. (3.1), κάθε πλάτος f^n μπορεί να γραφεί ως άθροισμα $2K$ συνιστωσών, d_k^n , $k = 1, \dots, 2K$, οι οποίες αντιστοιχούν στις $2K$ μονόδρομες αντιδράσεις του μηχανισμού.

Κάθε μία από τις CSP συνιστώσες συνδέεται με διεργασίες, το χρονικό πλαίσιο δράσης των οποίων περιγράφεται από μία χρονοκλίμακα. Κάθε χρονοκλίμακα του συστήματος της Εξ. (3.2) προσεγγίζονται από το αντίστροφο modulo της αντίστοιχης μη μηδενικής ιδιοτιμής λ_n της Ιακωβιανής $\mathbf{J} = \nabla \mathbf{g}$:

$$\tau_n = \frac{1}{|\lambda_n|} = \frac{1}{\sqrt{\text{Re}(\lambda_n)^2 + \text{Im}(\lambda_n)^2}}, \quad n = 1, \dots, N+1-E \quad (3.4)$$

Για την περίπτωση όπου το πραγματικό πραγματικό μέρος της λ_n είναι θετικό, η σχετική χρονοκλίμακα τ_n καλείται *εκρηκτική*, καθώς σχετίζεται με συνιστώσες του συστήματος που τείνουν να οδηγήσουν το σύστημα μακριά από την ισορροπία. Για την αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή το πραγματικό μέρος της λ_n είναι αρνητικό αλλά και πολύ μεγαλύτερο από το φανταστικό της μέρος ($\text{Re}(\lambda_n) < 0$ και $|\text{Im}(\lambda_n)| \ll |\text{Re}(\lambda_n)|$), η σχετική χρονοκλίμακα τ_n καλείται *αποσβετική*, καθώς σχετίζεται με συνιστώσες του συστήματος που τείνουν να οδηγήσουν το σύστημα προς την ισορροπία.

Αποσύζευξη του εφαπτομενικού χώρου

Προκειμένου να είναι εφικτή η εφαρμογή της CSP σε ένα σύστημα πολλαπλών χρονοκλιμάκων, η μέθοδος απαιτεί την ύπαρξη γρήγορων χρονοκλιμάκων αποσβετικού χαρακτήρα, οι οποίες να είναι πολύ πιο γρήγορες από τις υπόλοιπες και το χάσμα μεταξύ της μεγαλύτερης από τις γρήγορες και της μικρότερης από τις αργές να είναι επαρκές. Υποθέτοντας ότι το σύστημα χαρακτηρίζεται από M γρήγορες χρονοκλίμακες, οι οποίες είναι πολύ πιο γρήγορες από τις υπόλοιπες και είναι αποσβετικού χαρακτήρα ²

$$0 < \tau_1 < \dots < \tau_M \ll \tau_{M+1} < \dots < \tau_{N'},$$

τότε το χάσμα ορίζεται ως

$$\epsilon = \frac{\tau_M}{\tau_{M+1}} \ll 1, \quad (3.5)$$

το οποίο εξ' ορισμού είναι μικρότερο της μονάδας και το μέγεθός του υποδηλώνει την τάξη του λόγου μεταξύ των γρήγορων και αργών χρονοκλιμάκων. Όταν το ϵ είναι πολύ μικρότερο της μονάδας (το χάσμα μεταξύ των γρήγορων και των αργών χρονοκλιμάκων είναι μεγάλο), τότε το σύστημα της Εξ. (3.2) χωρίζεται σε δύο κύριες συνιστώσες, οι οποίες αποτελούν το γρήγορο και τον αργό υπόχωρο του εφαπτομενικού χώρου. Ο γρήγορος υπόχωρος χαρακτηρίζεται από τις M γρήγορες αποσβετικές χρονοκλίμακες και, συνεπώς, είναι διάστασης M , ενώ ο αργός υπόχωρος είναι διάστασης $(N' - M)$. Ο γρήγορος υπόχωρος κατασκευάζεται από τα πρώτα M διανύσματα βάσης \mathbf{a}_i ($i = 1, \dots, M$), $(N+1)$ διάστασης διανύσματα στήλης της Εξ. (3.2), ενώ ο αργός από τα υπόλοιπα $N' - M$ διανύσματα βάσης \mathbf{a}_j ($j = 1, \dots, N' - M$), επίσης $(N+1)$ διάστασης διανύσματα στήλης.

Τα διανύσματα \mathbf{a}_i και \mathbf{a}_j μπορούν να συμπυκνωθούν και εκφραστούν ως πίνακες $((N+1) \times M)$ και $((N+1) \times (N' - M))$ διάστασης, αντίστοιχα:

² Χάριν ευκολίας, το σύμβολο $N' = N+1-E$ θα χρησιμοποιείται στη συνέχεια για τη δήλωση του συνολικού αριθμού των ενεργών συνιστωσών του συστήματος.

$$\mathbf{a}_M = \left[\begin{array}{c} \left[\mathbf{a}_1 \right] \\ \left[\mathbf{a}_2 \right] \\ \dots \\ \left[\mathbf{a}_M \right] \end{array} \right]_{((N+1) \times M)}$$

$$\mathbf{a}_{N'-M} = \left[\begin{array}{c} \left[\mathbf{a}_{M+1} \right] \\ \left[\mathbf{a}_{M+2} \right] \\ \dots \\ \left[\mathbf{a}_{N'} \right] \end{array} \right]_{((N+1) \times (N'-M))}$$

ή αλλιώς

$$\mathbf{a}_M = [\mathbf{a}_1 \quad \mathbf{a}_2 \quad \dots \quad \mathbf{a}_M] \quad \mathbf{a}_{N'-M} = [\mathbf{a}_{M+1} \quad \mathbf{a}_{M+2} \quad \dots \quad \mathbf{a}_{N'}]. \quad (3.6)$$

Αντίστοιχα, τα δυϊκά διανύσματα βάσης των \mathbf{a}_i και \mathbf{a}_j , \mathbf{b}^i και \mathbf{b}^j , $(N+1)$ διάστασης διανύσματα γραμμές, μπορούν να εκφραστούν:

$$\mathbf{b}^M = \left[\begin{array}{c} \left[\mathbf{b}^1 \right] \\ \left[\mathbf{b}^2 \right] \\ \vdots \\ \left[\mathbf{b}^M \right] \end{array} \right]_{(M \times (N+1))}$$

$$\mathbf{b}^{N'-M} = \left[\begin{array}{c} \left[\mathbf{b}^{M+1} \right] \\ \left[\mathbf{b}^{M+2} \right] \\ \vdots \\ \left[\mathbf{b}^{N'} \right] \end{array} \right]_{((N'-M) \times (N+1))}$$

ή αλλιώς

$$\mathbf{b}^M = [\mathbf{b}^1 \quad \mathbf{b}^2 \quad \dots \quad \mathbf{b}^M]^T \quad \mathbf{b}^{N'-M} = [\mathbf{b}^{M+1} \quad \mathbf{b}^{M+2} \quad \dots \quad \mathbf{b}^{N'}]^T, \quad (3.7)$$

με τις σχέσεις ορθοκανονικότητας να επεκτείνονται στις σχέσεις πινάκων:

$$\mathbf{b}^M \mathbf{a}_M = \mathbf{I}_M^M, \quad \mathbf{b}^{N'-M} \mathbf{a}_{N'-M} = \mathbf{I}_{N'-M}^{N'-M}, \quad \mathbf{b}^M \mathbf{a}_{N'-M} = \mathbf{0}_{N'-M}^M, \quad (3.8\alpha')$$

$$\mathbf{b}^{N'-M} \mathbf{a}_M = \mathbf{0}_M^{N'-M}, \quad \mathbf{a}_M \mathbf{b}^M + \mathbf{a}_{N'-M} \mathbf{b}^{N'-M} = \mathbf{I}_N^N, \quad (3.8\beta')$$

όπου \mathbf{I}_q^p και $\mathbf{0}_q^p$ είναι ο μοναδιαίος και ο μηδενικός πίνακας, αντίστοιχα, διάστασης $(p \times q)$.

Είναι προφανές ότι οι σχέσεις καθετότητας μεταξύ των διανυσμάτων βάσης του γρήγορου και του αργού υπόχωρου σχετίζεται στις σχέσεις τους με τα δυϊκά διανύσματα βάσης: Τα διανύσματα βάσης \mathbf{a}_M του γρήγορου υπόχωρου είναι κάθετα στα δυϊκά διανύσματα βάσης $\mathbf{b}^{N'-M}$ του αργού, ενώ τα διανύσματα βάσης $\mathbf{a}_{N'-M}$ του αργού υπόχωρου είναι κάθετα στα δυϊκά διανύσματα βάσης \mathbf{a}_M του γρήγορου.

Η αποσύζευξη του εφαπτομενικού χώρου είναι δυνατή με χρήση των διανυσμάτων \mathbf{a}_M και $\mathbf{a}_{N'-M}$, αντίστοιχα, μέσω των οποίων το διανυσματικό πεδίο \mathbf{g} της Εξ.(3.2) χωρίζεται σε μία γρήγορη, \mathbf{g}_f , και μία αργή, \mathbf{g}_s , συνιστώσα στον γρήγορο και αργό υπόχωρο, αντίστοιχα [44, 45, 48, 87, 114, 115]:

$$\frac{d\mathbf{z}}{dt} = \mathbf{g}(\mathbf{z}) = \mathbf{g}_f(\mathbf{z}) + \mathbf{g}_s(\mathbf{z}) = \mathbf{a}_M \mathbf{f}^M + \mathbf{a}_{N'-M} \mathbf{f}^{N'-M} \quad (3.9)$$

όπου \mathbf{f}^M και $\mathbf{f}^{N'-M}$ είναι τα διανύσματα του γρήγορου και αργού πλάτους, διάστασης M και $(N-M)$, αντίστοιχα, τα οποία ορίζονται ομοίως όπως στις Εξ. (3.6) και (3.7):

$$\mathbf{f}^M = [f^1 \quad f^2 \quad \dots \quad f^M]^T \quad \mathbf{f}^{N'-M} = [f^{M+1} \quad f^{M+2} \quad \dots \quad f^{N'}]^T \quad (3.10)$$

Το μειωμένο μοντέλο

Όταν οι M γρήγορες χρονοκλίμακες που επηρεάζουν αρχικά την εξέλιξη του συστήματος κατά μήκος των γρήγορων κατευθύνσεων δράσουν και εξασθενήσουν (αποσβέσουν), οι τροχιές της λύσης έχουν ήδη οδηγηθεί υπό την επίδραση των πρώτων πάνω στην ΑΑΠ και εξελίσσονται κατά μήκος των αργών κατευθύνσεων (που παράγουν την ΑΑΠ). Η ΑΑΠ είναι ο γεωμετρικός τόπος των σημείων του εφαπτομενικού χώρου διάστασης $(N' - M)$ στον οποίο το διανυσματικό πεδίο είναι παράλληλο και συνεπώς, όπως ορίστηκε στην προηγούμενη παράγραφο, θεωρείται ότι η συνιστώσα του διανυσματικού πεδίου του συστήματος στο γρήγορο υπόχωρο γίνεται αμελητέα. Μέσω της αποσύζευξης του εφαπτομενικού χώρου που εκφράζεται από την Εξ. (3.9) τα M γρήγορα πλάτη \mathbf{f}^M αποκτούν αμελητέες τιμές και το σύστημα εκφράζεται βάσει της αργής συνιστώσας \mathbf{g}_s [45, 48, 59]:

$$\mathbf{f}^M = \mathbf{b}^M \cdot \mathbf{g} \approx \mathbf{0}^M \quad (3.11\alpha')$$

$$\frac{d\mathbf{z}}{dt} \approx \mathbf{g}_s = \mathbf{a}_{N'-M} \mathbf{f}^{N'-M} = \sum_{n=M+1}^{N'} \mathbf{a}_n f^n \quad (3.11\beta')$$

Οι Εξ. (3.11) αποτελούν το μοντέλο μειωμένης τάξης ή μειωμένο μοντέλο: Το σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων M διάστασης της Εξ. (3.11α') ορίζει τη χαμηλής διάστασης επιφάνεια της ΑΑΠ στο χώρο των φάσεων, πάνω στην οποία η λύση εξελίσσεται αργά υπό την επίδραση των αργών χρονοκλιμάκων [45, 48, 115]. Το ΣΔΕ $(N + 1)$ διάστασης περιγράφει την αργή εξέλιξη του συστήματος πάνω στην ΑΑΠ [42, 114, 116]. Το σύστημα αυτό είναι απαλλαγμένο από τις M γρήγορες χρονοκλίμακες και η δυναμική του χαρακτηρίζεται από τη γρηγορότερη από τις αργές χρονοκλίμακες, όταν η λύση εξελίσσεται αρκετά μακριά από τα όρια της ΑΑΠ [91, 111]. Τονίζεται ότι ο προσδιορισμός της χαρακτηριστικής αργής χρονοκλίμακας τ_{M+1} είναι εφικτός από τη διαθεσιμότητα του μειωμένου μοντέλου.

Από όλες τις συνιστώσες του συστήματος, ιδιαίτερης σημασίας αποτελεί η ύπαρξη εκρηκτικής συνιστώσας, η οποία συνδέεται με αργή χρονοκλίμακα και τείνει να οδηγήσει το σύστημα μακριά από την ισορροπία. Τέτοιου είδους εκρηκτικές συνιστώσες έχει παρατηρηθεί να αναπτύσσονται σε ομοιογενή συστήματα και, ειδικά σε προβλήματα ανάφλεξης που δεν υπάρχουν διεργασίες μεταφοράς, η επίδραση των εκρηκτικών χρονοκλιμάκων γίνεται σημαντική και χαρακτηρίζει την ανάφλεξη. Για την ανάπτυξη του εκρηκτικού χαρακτήρα τους συνεισφέρουν συνήθως πολλές αντιδράσεις, με άλλες να τον ευνοούν και άλλες να αντιτίθεται σε αυτόν. Η ανάλυση αυτών των συνιστωσών, συμπεριλαμβανομένης και της εκρηκτικής, γίνεται με τη βοήθεια διαφόρων μαθηματικών εργαλείων, τα οποία έχουν προκύψει από την γενικότερη θεώρηση της μεθόδου. Τονίζεται ότι η μελέτη της εκρηκτικής χρονοκλίμακας έχει νόημα μόνο όταν είναι η χαρακτηριστική του συστήματος, εφόσον αυτή αναγνωριστεί. Δηλαδή είτε όταν βρίσκεται ανάμεσα στις πιο γρήγορες από τις αργές ή όταν έχει κυρίαρχο πλάτος.

3.3 Τα διαγνωστικά εργαλεία της CSP

Δεδομένης της διαθεσιμότητας ενός μειωμένου μοντέλου είναι δυνατή η κατασκευή αλγοριθμικών εργαλείων για την λήψη χρήσιμων πληροφοριών για την ανάλυση της δυναμικής και την φυσική κατανόηση των βασικών διεργασιών που λαμβάνουν μέρος στα προβλήματα πολλαπλών χρονοκλιμάκων. Σε ένα τέτοιο δυναμικό σύστημα, παρεχομένων των διανυσμάτων βάσης της CSP, η χρήση των εργαλείων επιτρέπει την αναγνώριση (i) της διάστασης του γρήγορου και αργού υπόχωρου, (ii) των γρήγορων και αργών

μεταβλητών και αντιδράσεων του συστήματος, (iii) των ισορροπιών που δημιουργούνται από την δράση των γρήγορων χρονοκλιμάκων μεταξύ των αντιδράσεων, (iv) των αντιδράσεων που είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία των γρήγορων και αργών χρονοκλιμάκων και (v) των αντιδράσεων που ρυθμίζουν την αργή εξέλιξη του συστήματος πάνω στην ΑΑΠ [45, 48, 88–90].

Ως μιας ικανοποιητικής ακρίβειας προσέγγισης των διανυσμάτων βάσης της CSP, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, γίνεται χρήση των ιδιοδιανυσμάτων της Ιακωβιανής, \mathbf{J} , του \mathbf{g} . Ορίζοντας το δεξί και αριστερό n -ιδιοδιάνυσμα στήλη και γραμμή, αντίστοιχα, της Ιακωβιανής ως α_n και β^n , κάθε n -ιδιοτιμή υπολογίζεται [33, 45]:

$$\lambda_n = \beta^n \cdot \mathbf{J} \cdot \alpha_n \quad (3.12)$$

Περαιτέρω, χρησιμοποιώντας τον ορισμό του διανυσματικού πεδίου \mathbf{g} της Εξ. (3.1) και θεωρώντας την περίπτωση όπου η ιδιοτιμή είναι πραγματική (η επέκταση για την περίπτωση συζυγών μιγαδικών ιδιοτιμών είναι ανάλογη [88]), η τελευταία μπορεί να εκφραστεί ως άθροισμα $2K$ όρων

$$\lambda_n = \beta^n \cdot \sum_{k=1}^{2K} \nabla (\hat{\mathbf{S}}_k R^k) \cdot \alpha_n = c_1^n + \dots + c_{2K}^n \quad (3.13)$$

όπου $n = 1, \dots, N+1$, $k = 1, \dots, 2K$, $\nabla = (\partial/\partial z_1, \dots, \partial/\partial z_{N+1})$ και σύμφωνα με την Εξ. (3.1) $\mathbf{J} = \nabla(\hat{\mathbf{S}}_1 R^1) + \dots + \nabla(\hat{\mathbf{S}}_{2K} R^{2K})$ [43, 93]. Κάθε όρος c_k^n εκφράζει τη συνεισφορά της k -αντίδρασης στην n -ιδιοτιμή και, κατ'επέκταση (Εξ. (3.4)), στην αντίστοιχη χρονοκλίμακα. Κάθε όρος από αυτούς μπορεί να είναι θετικός ή αρνητικός. Εάν μία ιδιοτιμή είναι αρνητική (αποσβετική αντίστοιχη χρονοκλίμακα), τότε το μέγεθος του αθροίσματος των αρνητικών όρων είναι μεγαλύτερο από το εκείνο των θετικών, ενώ κάθε όρος με αρνητική (θετική) τιμή συνεισφέρει (αντιτίθεται) στον αποσβετικό χαρακτήρα της αντίστοιχης χρονοκλίμακας. Αντίστοιχα, εάν μία ιδιοτιμή είναι θετική (εκρηκτική αντίστοιχη χρονοκλίμακα), τότε το μέγεθος του αθροίσματος των θετικών όρων είναι μεγαλύτερο από το εκείνο των αρνητικών, ενώ κάθε όρος με θετική (αρνητική) τιμή συνεισφέρει (αντιτίθεται) στον εκρηκτικό χαρακτήρα της αντίστοιχης χρονοκλίμακας.

3.3.1 CSP Timescale Participation Index

Από την Εξ. (3.13) μπορεί να εισαχθεί η έννοια του Δείκτη Συνεισφοράς στη Χρονοκλίμακα ή αλλιώς *Time scale Participation Index* (TPI):

$$J_k^n = \frac{c_k^n}{|c_1^n| + \dots + |c_{2K}^n|} \quad (3.14)$$

όπου $n = 1, \dots, N'$, $k = 1, \dots, 2K$, ενώ εξ ορισμού [43, 93] $\sum_{k=1}^{2K} |J_k^n| = 1$. Το J_k^n μετράει τη σχετική συνεισφορά της k -αντίδρασης στη n -ιδιοτιμή λ_n και κατ'επέκταση, στη χρονοκλίμακα τ_n . Θετικό J_k^n δείχνει ότι η k -αντίδραση συνεισφέρει στον εκρηκτικό χαρακτήρα της n -οστής χρονοκλίμακας τ_n , ενώ αρνητικό J_k^n δείχνει ότι η k -αντίδραση συνεισφέρει στον αποσβετικό χαρακτήρα της n -οστής χρονοκλίμακας. Ως συνέπεια του ορισμού των όρων c_k^n , όταν οι θετικοί όροι υπερτερούν των αρνητικών, τότε η n -χρονοκλίμακα είναι εκρηκτική, ενώ όταν οι αρνητικοί όροι υπερτερούν των θετικών, τότε η n -χρονοκλίμακα είναι αποσβετική.

Επιπροσθέτως, θεωρώντας το μέγεθος του αθροίσματος όλων των θετικών και αρνητικών J_k^n ως \sum_+ και \sum_- , όπου $\sum_+ - \sum_- = 1$ [93], μπορεί να οριστεί η σχετική δράση των

αντιδράσεων που προωθούν τον εκρηκτικό χαρακτήρα της τ_n (Σ_+^n) και εκείνων που προωθούν τον αποσβεστικό χαρακτήρα, (Σ_-^n). Για παράδειγμα, για μία εκρηκτική χρονοκλίμακα ισχύει $\Sigma_+^n > -\Sigma_-^n$.

3.3.2 CSP Amplitude Participation Index

Το κατά πόσο μία CSP συνιστώσα δρα κατά μήκος της αντίστοιχης κατεύθυνσης περιγράφεται από το μέγεθος του πλάτους f^n . Δεδομένης της έκφρασης του πλάτους f^n της n -συνιστώσας στην Εξ. (3.3) το πλάτος μπορεί να γραφεί ως άθροισμα $2K$ όρων, d_k^n , κάθε ένας από τους οποίους να υποδηλώνει τη συνεισφορά της k -διεργασίας στο πλάτος f^n .

Για την περίπτωση όπου το σύστημα χαρακτηρίζεται μόνο από τη χημική κινητική, όπως τα προβλήματα αυτανάφλεξης, οι όροι d_k^n δίνονται από την Εξ. (3.3) $d_k^n = (\mathbf{b}^n \cdot \hat{\mathbf{S}}_k) R^k$ ($k = 1, 2K$). Τότε, η σχετική συνεισφορά κάθε μίας από τις $2K$ αντιδράσεις στο μέγεθος του πλάτους f^n μπορεί να εκτιμηθεί από το Δείκτη Συνεισφοράς στο Πλάτος ή αλλιώς *Amplitude Participation Index* (API):

$$P_k^n = \frac{d_k^n}{|d_1^n| + \dots + |d_{2K}^n|} \quad (3.15)$$

όπου $n = 1, \dots, N'$ και $k = 1, \dots, 2K$, ενώ εξ ορισμού $\sum_{k=1}^{2K} |P_k^n| = 1$ [37, 38, 47, 48, 92, 93, 96, 97].

Δεδομένου ότι εξ ορισμού κάθε πλάτος f^n θεωρείται θετικό, θετική τιμή του P_k^n υποδηλώνει ότι η k -αντίδραση τείνει να ενδυναμώσει τον αντίκτυπο της n -συνιστώσας στην εξέλιξη του συστήματος, ενώ αρνητική τιμή υποδηλώνει ότι η k -αντίδραση τείνει να τον αποδυναμώσει. Στην περίπτωση αποσβεσμένης συνιστώσας ισχύει $f^m \approx 0$ ($m = 1, M$) (βλ. Εξ. (3.11α')), $P_1^m + \dots + P_{2K}^m \approx 0$. Συνεπώς, μία σχετικά μεγάλη τιμή του P_k^n υποδεικνύει μεγάλη συνεισφορά από την k -αντίδραση (i) στις αλληλοαναιρέσεις (cancellations) μεταξύ διαφόρων όρων στην έκφραση της Εξ. (3.11α') και (ii) στην m -συνιστώσα της ΑΑΠ, η εξέλιξη της οποίας χαρακτηρίζεται από την m γρήγορη χρονοκλίμακα, τ_m .

3.3.3 CSP Pointer

Οι μεταβλητές (κλάσματα μάζας ή θερμοκρασία) με τη μεγαλύτερη συσχέτιση και επίδραση στην m γρήγορη χρονοκλίμακα αναγνωρίζονται με τη βοήθεια του *CSP Pointer* (Po):

$$\mathbf{D}^m = \text{diag}[\mathbf{a}_m \mathbf{b}^m] = [a_m^1 b_1^m, \dots, a_m^{N+1} b_{N+1}^m] \quad (3.16)$$

όπου, λόγω ορθογωνιότητας, $a_m^1 b_1^m + \dots + a_m^{N+1} b_{N+1}^m = 1$, ($m = 1, \dots, M$) [47, 48, 96]. Μεγάλη τιμή του $a_m^j b_j^m$ ($j = 1, \dots, N$) υποδηλώνει ισχυρή σχέση μεταξύ της j -μεταβλητής και της m -συνιστώσας και, κατ' επέκταση της αντίστοιχης χρονοκλίμακας τ_m .

Τα διαγνωστικά εργαλεία της CSP μεθόδου έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς σε ένα μεγάλο πλήθος προβλημάτων αντιδρασών ροών, προκειμένου να αναγνωρισθεί και κατανοηθεί η κυρίαρχη στο σύστημα δυναμική [17, 37, 38, 43, 45, 47, 48, 50, 88, 89, 92, 92, 93, 93–105]. Τέλος, τα διαγνωστικά εργαλεία της CSP έχουν υιοθετηθεί από τη μεθοδολογία Chemical Explosive Mode Analysis (CEMA) στην πρωτότυπη ή τροποποιημένη τους μορφή [36, 39, 101, 117, 118].

Στα επόμενα κεφάλαια τα διαγνωστικά εργαλεία της CSP θα χρησιμοποιηθούν προκειμένου να μελετηθούν οι εκρηκτικές συνιστώσες που αναπτύσσονται στη διαδικασία της αυτανάφλεξης μιγμάτων μεθανίου και φυσικού επτανίου με τον αέρα.

Κεφάλαιο 4

Ανάλυση της δυναμικής αυτανάφλεξης μεθανίου

4.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, οι νέες τεχνολογίες ΜΕΚ σε χαμηλές θερμοκρασίες κινούνται προς σχεδιασμούς που δίνουν έμφαση στον έλεγχο του χρόνου της καύσης μέσω της χημείας, προκειμένου να αυξηθεί η αποδοτικότητα και να μειωθούν οι εκπομπές [119–121]. Προσεγγίσεις όπως ΗCCI ή RCCI βασίζονται στην αυτανάφλεξη, κατά την οποία η χημική κινητική παίζει τον κυρίαρχο ρόλο. Στην ΗCCI τεχνολογία, το μίγμα καυσίμου/αέρα και πιθανών ανακυκλωμένων προϊόντων συμπιέζεται μέχρι να αυτανάφλεγει, συνήθως ταυτόχρονα σε πολλαπλές θέσεις στο θάλαμο καύσης. Η ανάφλεξη αυτού του είδους χαρακτηρίζεται από κατανεμημένες αντιδράσεις που εμφανίζονται γρήγορα χωρίς να εντοπίζεται κάποιο μέτωπο φλόγας όπως σε έναν κινητήρα ανάφλεξης με σπινθήρα ή οι περιορισμοί στο ρυθμού ανάμειξης που εμφανίζει ένας κινητήρας ντίζελ [122]. Το βασικό εμπόδιο στην πραγματοποίηση του πιθανού οφέλους από αυτές τις τεχνολογίες είναι η ικανότητα βελτιστοποίησης του χρόνου ανάφλεξης και του ρυθμού καύσης. Για την ΗCCI τεχνολογία, οι μέθοδοι που έχουν προταθεί μπορούν να διακριθούν σε εκείνες που στοχεύουν στον έλεγχο του ιστορικού υψηλής θερμοκρασίας του μίγματος (π.χ. μεταβολή των ιδιοτήτων του καυσίμου, ανακύκλωση των καυσαερίων, ανάμιξη καυσίμου και πρόσθετα) (βλ. [123]).

Σε αυτό το κεφάλαιο, σαν αρχική μελέτη, θα αναγνωριστούν οι αντιδράσεις οι οποίες προωθούν ή αντιτίθενται της εκκίνησης αυτανάφλεξης ομοιογενών μιγμάτων μεθανίου/αέρα, για ένα μεγάλο εύρος αρχικών συνθηκών εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο CSP. Συγκεκριμένα, θα μελετηθεί το πρόβλημα της αυτανάφλεξης ενός ομοιογενούς μίγματος μεθανίου/αέρα. Η ανάφλεξης μεθανίου έχει μελετηθεί πολύ καλά και τα κυρία χημικά μονοπάτια έχουν αναγνωριστεί [5, 6, 124, 125]. Στο παρόν κεφάλαιο, η ανάλυση θα περιοριστεί στην έναρξη της διαδικασίας, διότι η έμφαση δίνεται στην επίδραση των αρχικών συνθηκών στη δυναμική. Για το λόγο αυτό, οι αντιδράσεις που είναι υπεύθυνες για την αρχική δημιουργία και εξέλιξη των εκρηκτικών χρονοκλιμάκων που χαρακτηρίζουν την αυτανάφλεξη ενός ομοιογενποιημένου στοιχειομετρικού μίγματος μεθανίου/αέρα θα αναγνωριστούν αλγοριθμικά. Η ανάλυση θα γίνει σε ένα μεγάλο εύρος αρχικών θερμοκρασιών και πιέσεων, κάτω και πάνω από το όριο έκρηξης του μεθανίου και τα αποτελέσματα θα συγκριθούν με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, αναλυτικά.

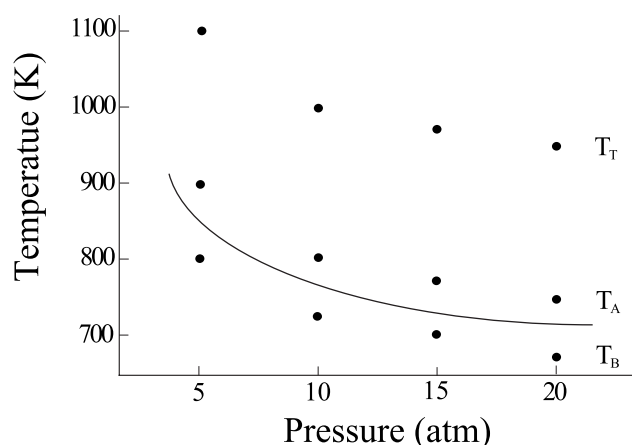
Στα πλαίσια της ανάλυσης, τα αλγοριθμικά εργαλεία TPI και API θα εφαρμοστούν προκειμένου να μελετηθούν οι εκρηκτικές συνιστώσες που αναπτύσσονται κατά την εκκίνηση της ανάφλεξης του μίγματος. Το TPI θα αναγνωρίσει τις αντιδράσεις η οποίες συ-

νεισφέρουν στην εξέλιξη της εκρηκτικής χρονοκλίμακας, τ_e , η οποία θέτει το χρονικό πλαίσιο δράσης της εκρηκτική συνιστώσας. Σε αντίθεση, το API θα αναγνωρίσει τις αντιδράσεις που συνεισφέρουν στο πλάτος της εκρηκτικής συνιστώσας, f^e , το οποίο καθορίζει το μέγεθος της αλλαγής στην σύσταση του μίγματος και στη θερμοκρασία λόγω της δράσης της εκρηκτικής συνιστώσας. Τα αποτελέσματα παρέχουν κάποια επιπρόσθετα στοιχεία όσον αφορά τη σημαντικότητα κάποιων αντιδράσεων στην έναρξη της διεργασίας, οι οποίες γενικά θεωρούνται ότι ενεργοποιούνται σε δεύτερο χρόνο. Τέλος, αναγνωρίζεται ο μεγάλος ρόλος των αντιδράσεων $CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O + O$ (σε υψηλές θερμοκρασίες), $CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + OH$ (σε χαμηλές θερμοκρασίες) και $CH_2O + O_2 \rightarrow HCO + HO_2$ (σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες).

Συνθήκες του προβλήματος

Θεωρείται η περίπτωση της ομοιογενούς αδιαβατικής αυτανάφλεξης στοιχειομετρικού προαναμεμιγμένου μίγματος CH_4 /αέρα υπό σταθερό όγκο, το σύστημα που την περιγράφει δίνεται από τις Εξ. (2.12) της παραγράφου 2.3. Ο μηχανισμός χημικής κινητικής που θα χρησιμοποιηθεί αποτελείται από $N = 36$ χημικά είδη, $E = 5$ στοιχεία (O , H , C , N και Ar) και $K = 219$ στοιχειώδεις αντιδράσεις. Ο μηχανισμός αυτός προέκυψε από το μηχανισμός GRI3.0 ($N = 53$ είδη, $E = 5$ στοιχεία και $K = 325$ στοιχειώδεις αντιδράσεις) παραλείποντας τις αντιδράσεις που περιγράφουν τη χημεία αζώτου [126].

Επίσης, θεωρούνται τέσσερις διαφορετικές τιμές για την αρχική πίεση, p_0 . Για κάθε μία από τις διαφορετικές αρχικές πιέσεις, τρεις διαφορετικές τιμές αρχικών θερμοκρασιών θεωρούνται κοντά στο όριο έκρηξης [5, 6]: μία ακριβώς κάτω από το όριο, μία ακριβώς πάνω και μία αρκετά μακριά. Η θέση ως προς το όριο έκρηξης των αρχικών αυτών συνθηκών παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1, ενώ ο Πίνακας 4.1 περιγράφει τις τιμές των αρχικών συνθηκών, μαζί με τους χρόνους ανάφλεξης, t_{ign} , για κάθε περίπτωση. Είναι εμφανές ότι ο χρόνος ανάφλεξης μειώνεται με (i) αύξηση της αρχικής θερμοκρασίας και (ii) μείωση της αρχικής πίεσης.



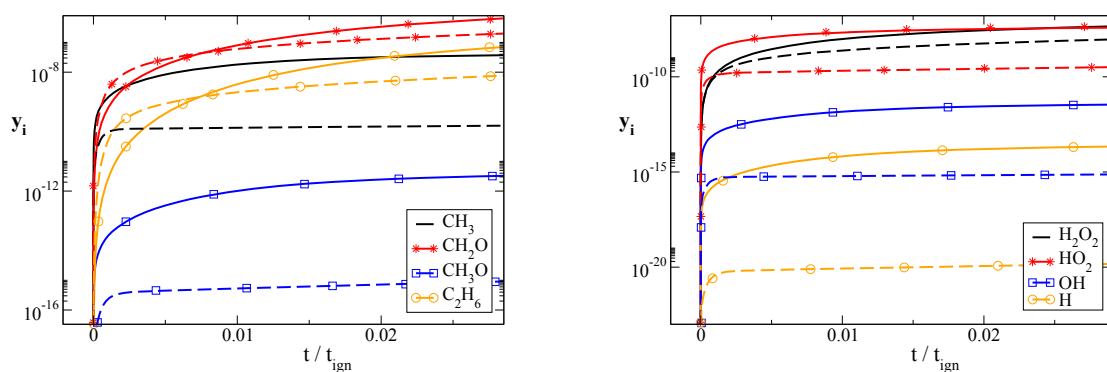
Σχήμα 4.1: Οι αρχικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που μελετώνται, και η σχετική τους θέση σε σχέση με το διάγραμμα του ορίου έκρηξης για το μεθάνιο [5, 6]; Οι δείκτες A, B και T δηλώνουν θερμοκρασία ακριβώς κάτω (B), ακριβώς πάνω (A) και πολύ παραπάνω (T) από το όριο έκρηξης.

Πίνακας 4.1: Οι τιμές των διάφορων αρχικών συνθηκών T_o και p_o που μελετώνται, μαζί με τους αντίστοιχους χρόνους ανάφλεξης t_{ign} και το μέγεθος της γρηγορότερης εκρηκτικής χρονοκλίμακας τ_e στο $t = 0$. Οι δείκτες περιγράφονται στο Σχήμα 4.1.

	5 atm	10 atm	15 atm	20 atm
	$T_o / t_{ign} / \tau_e$			
	1100 K	1000 K	975 K	950 K
T_T	0.0370 s	0.0798 s	0.0819 s	0.1009 s
	1.11(-3) s	2.40(-3) s	2.58(-3) s	3.37(-3) s
	900 K	800 K	775 K	750 K
T_A	1.187 s	8.315 s	12.94 s	24.30 s
	5.19(-2) s	3.66 s	10.04 s	36.31 s
	800 K	725 K	700 K	675 K
T_B	15.75 s	111.4 s	224.5 s	571.2 s
	6.97 s	5.02(2) s	1.08(5) s	2.07(6) s

4.2 Η γρήγορη και αργή δυναμική

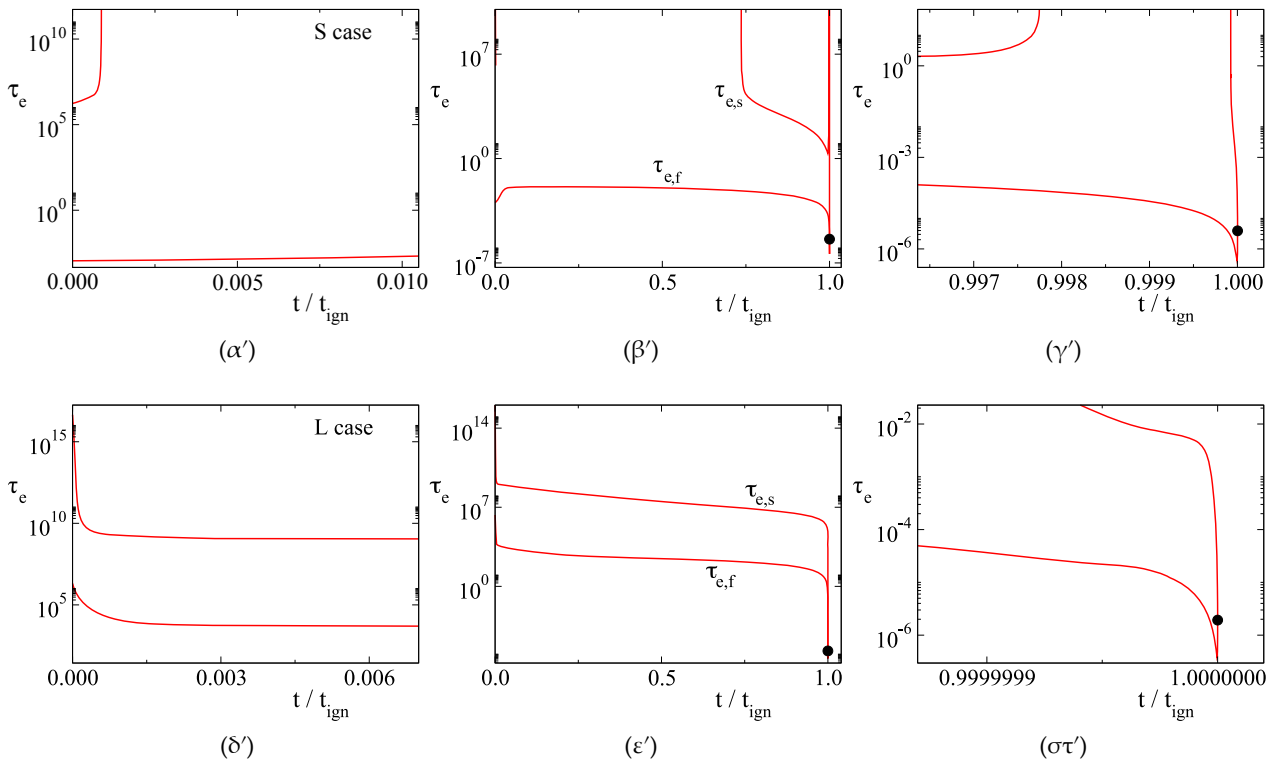
Στο Σχήμα 4.2 απεικονίζονται τα προφίλ των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών για τις περιπτώσεις ($T_o = 1100$ K, $p_o = 5$ atm) και ($T_o = 675$ K, $p_o = 20$ atm), οι οποίες δίνουν το μικρότερο και μεγαλύτερο, αντίστοιχα, χρόνο ανάφλεξης t_{ign} , όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.2. Στη βάση των μικρότερων και μεγαλύτερων t_{ign} , αυτές οι δύο περιπτώσεις θα αναφέρονται στα επόμενα ως περιπτώσεις S (Shortest) και L (Longest). Μόνο η αρχική εξέλιξη των κλασμάτων μάζας φαίνεται, μιας που η ανάλυση επικεντρώνεται στην έναρξη της διαδικασίας της αυτανάφλεξης. Γενικά, το Σχήμα 4.2 δείχνει ότι τα κλάσματα μάζας των συγκεκριμένων ειδών έχουν μεγαλύτερες τιμές στην S περίπτωση, σε σχέση με εκείνα της L περίπτωσης, εκτός των CH_2O και C_2H_6 στο αρχικό στάδιο της διεργασίας (όπως και όλα τα C_2 και C_3 είδη, τα οποία δε φαίνονται στο σχήμα).



Σχήμα 4.2: Η εξέλιξη ως προς τον ανηγμένο χρόνο των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών κατά τη διάρκεια του αρχικού σταδίου της αυτανάφλεξης μίγματος $CH_4/αέρα$. Συνεχόμενες γραμμές: Η S περίπτωση ($T_o = 1100$ K και $p_o = 5$ atm), Διακεκομμένες γραμμές: Η L περίπτωση ($T_o = 675$ K και $p_o = 20$ atm). Το t_{ign} αναπαριστά το χρόνο ανάφλεξης.

Το Σχήμα 4.3 δείχνει τις εκρηκτικές χρονοκλίμακες που αναπτύσσονται κατά τη διάρ-

κεια της αυτανάφλεξης. Φαίνεται ότι τέτοιου είδους χρονοκλίμακες αναπτύσσονται, μία γρήγορη, $\tau_{e,f}$, και μία αργή, $\tau_{e,s}$, από την αρχή της διεργασίας μέχρι τη στιγμή της αυτανάφλεξης [50]. Και στις δύο περιπτώσεις S και L, δύο εκρηκτικές χρονοκλίμακες αναπτύσσονται (i) στην αρχή της διεργασίας (Σχήμα 4.3α', 4.3δ') και (ii) στο τέλος, κοντά στο t_{ign} , όπου οι δύο χρονοκλίμακες συμπίπτουν και κατόπιν εξαφανίζονται (οι χρονοκλίμακες χάνουν τον εκρηκτικό χαρακτήρα τους και αποκτούν αποσβετικό χαρακτήρα) (Σχήματα 4.3γ', 4.3στ'). Και στις δύο περιπτώσεις, η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα αναπτύσσεται καθ'όλη τη διάρκεια της περιόδου ανάφλεξης, σε αντίθεση με την αργή εκρηκτική χρονοκλίμακα, η οποία στην L περίπτωση εξαφανίζεται κατά τη διάρκεια της ενδιάμεσης περιόδου (Σχήμα 4.3β'), ενώ είναι παρούσα παντού στην L περίπτωση, όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.3δ' - 4.3στ'. Μόνο η δυναμική της αργής εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$ θα μελετηθεί, μιας που είναι αυτή που χαρακτηρίζει την αυτανάφλεξη. Επίσης, μιας που η ανάλυση επικεντρώνεται στην έναρξη της φυσικής διεργασίας, θα αναγνωριστούν μόνο οι αντιδράσεις που προωθούν ή αντιτίθενται την εξέλιξη της εκρηκτικής χρονοκλίμακας στο αρχικό χρονικό σημείο $t = 0$.



Σχήμα 4.3: Η εξέλιξη ως προς τον ανηγμένο χρόνο των εκρηκτικών χρονοκλιμάκων $\tau_{e,f}$ και $\tau_{e,s}$ που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της αυτανάφλεξης μίγματος $CH_4/αέρα$. (Πάνω) η S περίπτωση ($T_o = 1100$ K και $p_o = 5$ atm), (Κάτω) η L περίπτωση ($T_o = 675$ K and $p_o = 20$ atm). Το t_{ign} υποδηλώνει το χρόνο ανάφλεξης. Οι μαύρες τελείες υποδηλώνουν το χρονικό σημείο όπου οι δύο εκρηκτικές χρονοκλίμακες συμπίπτουν.

4.3 Ανάλυση της εκρηκτικής συνιστώσας

Οι αντιδράσεις οι οποίες σχετίζονται στο $t = 0$ είτε με (i) μη μηδενικούς ρυθμούς R^k , ή (ii) μη μηδενικούς όρους $e_k R^k = 1/\rho c_v (-\mathbf{h}_c \cdot \mathbf{W} + \mathcal{R}T\mathbf{U}) \cdot \mathbf{S}_k R^k$ του δεξιού μέρους της

Πίνακας 4.2: Αντιδράσεις με τις μεγαλύτερες τιμές R^k , $e_k R^k$ (Εξ. (2.12β')), TPI και API στο $t = 0$.

1b	$2O(+M) \leftarrow O_2(+M)$	118b	$HO_2 + CH_3 \leftarrow O_2 + CH_4$
32f	$O_2 + CH_2O \rightarrow HO_2 + HCO$	119f	$CH_3 + HO_2 \rightarrow OH + CH_3O$
52b	$H + CH_3(+M) \leftarrow CH_4(+M)$	155f	$CH_3 + O_2 \rightarrow O + CH_3O$
85b	$2OH(+M) \leftarrow H_2O_2(+M)$	156f	$CH_3 + O_2 \rightarrow OH + CH_2O$
98f	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	157b	$CH_3 + H_2O_2 \leftarrow HO_2 + CH_4$
115f	$2HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O_2$	158f	$2CH_3(+M) \rightarrow C_2H_6(+M)$

Εξ. (2.12β'), ή (iii) τις μεγαλύτερες τιμές των TPI ή API, δηλαδή που παρέχουν σημαντική συνεισφορά στη δημιουργία της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας, $\tau_{e,f}$, εμφανίζονται στον Πίνακα 4.2. Κάποιες από αυτές είναι αντιδράσεις έναρξης (initiating reactions) (π.χ., 1b, 52b, 118b), ενώ κάποιες άλλες είναι αντιδράσεις διακλάδωσης αλυσίδας (chain branching) (π.χ., 155f), αντιδράσεις συνέχισης αλυσίδας (chain carrying/propagating) (π.χ., 32f, 156f) ή αντιδράσεις που είναι γνωστές για το ότι καθυστερούν την εξέλιξη της ολικής αντίδρασης (π.χ., 115f, 158f).

Ο Πίνακας 4.3 περιέχει τους μη μηδενικούς ρυθμούς R^k και όρους $e_k R^k$ της Εξ. (2.12β') στο $t = 0$, για τις δώδεκα περιπτώσεις αρχικών συνθηκών (T_o , p_o) του Πίνακα 4.2. Είναι φυσικό μόνο αντιδράσεις έναρξης να εμφανίζονται σε αυτό το χρονικό σημείο. Σύμφωνα με τις τιμές των όρων $e_k R^k$ του Πίνακα 4.2, όλες οι αντιδράσεις φαίνεται να συνεισφέρουν στη μείωση της θερμοκρασίας. Σε όλες τις περιπτώσεις αρχικών συνθηκών, η αντίδραση 118b : $HO_2 + CH_3 \leftarrow O_2 + CH_4$ έχει το μεγαλύτερο ρυθμό, ακολουθεί ο ρυθμός της αντίδρασης 52b : $H + CH_3(+M) \leftarrow CH_4(+M)$, ενώ ο ρυθμός της αντίδρασης

Πίνακας 4.3: Οι μη μηδενικοί ρυθμοί R^k και οι όροι $e_k R^k$ του δεξιού μέρους της Εξ. (2.12β') στο $t = 0$.

	5 atm	10 atm	15 atm	20 atm
R^k				
T_T	118b : 1.92(-5)	118b : 3.18(-6)	118b : 2.36(-6)	118b : 1.49(-6)
	52b : 2.90(-8)	52b : 3.82(-10)	52b : 1.19(-10)	52b : 3.30(-11)
	1b : 0.31(-14)	1b : 3.32(-17)	1b : 1.13(-17)	1b : 3.16(-18)
T_A	118b : 7.45(-8)	118b : 3.20(-9)	118b : 1.57(-9)	118b : 6.36(-10)
	52b : 1.01(-12)	52b : 1.00(-15)	52b : 1.38(-16)	52b : 1.57(-17)
	1b : 2.70(-20)	1b : 1.67(-23)	1b : 2.39(-24)	1b : 2.60(-25)
T_B	118b : 1.60(-9)	118b : 8.88(-11)	118b : 3.40(-11)	118b : 1.04(-11)
	52b : 7.94(-16)	52b : 1.21(-18)	52b : 1.01(-19)	52b : 6.66(-21)
	1b : 8.35(-24)	1b : 8.91(-27)	1b : 7.54(-28)	1b : 4.57(-29)
$e_k R^k$				
T_T	118b : -4.25(0)	118b : -7.24(-1)	118b : -5.41(-1)	118b : -3.46(-1)
	52b : -1.20(-2)	52b : -1.62(-4)	52b : -5.11(-5)	52b : -1.42(-5)
	1b : -1.46(-9)	1b : -1.59(-11)	1b : -5.45(-12)	1b : -1.54(-12)
T_A	118b : -1.76(-2)	118b : -7.87(-4)	118b : -3.91(-4)	118b : -1.60(-4)
	52b : -4.45(-7)	52b : -4.58(-10)	52b : -6.41(-11)	52b : -7.34(-12)
	1b : -1.32(-14)	1b : -8.61(-18)	1b : -1.25(-18)	1b : -1.37(-19)
T_B	118b : -3.93(-4)	118b : -2.26(-5)	118b : -8.71(-6)	118b : -2.70(-6)
	52b : -3.64(-10)	52b : -5.73(-13)	52b : -4.86(-14)	52b : -3.23(-15)
	1b : -4.30(-18)	1b : -4.75(-21)	1b : -4.06(-22)	1b : -2.49(-23)

1b : $2O(+M) \leftarrow O_2(+M)$ είναι αμελητέος. Ως αποτέλεσμα, η αντίδραση που συνεισφέρει περισσότερο στην αύξηση της θερμοκρασίας, σε όλες τις δώδεκα περιπτώσεις, βρίσκεται ότι είναι η αντίδραση 118b, ακολουθούμενη από την αντίδραση 52b, ενώ η συνεισφορά της αντίδρασης 1b είναι αμελητέα. Παρόλ'αυτά, η διαφορά στις συνεισφορές των αντιδράσεων 118b και 52b μειώνεται σημαντικά καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, ενώ μείωση της πίεσης έχει αντίστοιχο, αλλά ασθενέστερο αποτέλεσμα.

Οι μεγαλύτερες τιμές των API και TPI στο $t = 0$ για τα δώδεκα σετ αρχικών συνθηκών (T_o, p_o) φαίνονται στον Πίνακα 4.4. Σε κάποιες περιπτώσεις, το εύρος των τιμών των API και TPI παραμένει ίδιο για ένα μικρό χρονικό διάστημα μετά το $t = 0$ [50]. Ως αποτέλεσμα, τα συμπεράσματα που θα βγουν σε αυτή την ανάλυση είναι έγκυρα και για χρόνους μετά το $t = 0$, κάτι το οποίο θα μελετηθεί λεπτομερώς αργότερα.

Θεωρώντας τα αποτελέσματα του API στο $t = 0$ του Πίνακα 4.4, το πλάτος $f^{e,f}$ της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας δημιουργείται μόνο από την αντίδραση 118b, για όλες τις δώδεκα περιπτώσεις αρχικών συνθηκών. Αυτό το αποτέλεσμα είναι λογικό, δεδομένου του μεγέθους του ρυθμού της αντίδρασης έναρξης 118b, για όλες τις περιπτώσεις, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.4: Οι μεγαλύτερες τιμές των API και TPI στο $t=0$. (Μόνο τιμές μεγαλύτερες του 0.05 λαμβάνονται υπόψιν.)

	5 atm	10 atm	15 atm	20 atm
API				
T_T	118b : +1.00	118b : +1.00	118b : +1.00	118b : +1.00
T_A	118b : +1.00	118b : +1.00	118b : +1.00	118b : +1.00
T_B	118b : +1.00	118b : +1.00	118b : +1.00	118b : +1.00
TPI				
T_T	155f: +0.60	155f: +0.53	155f: +0.50	155f: +0.45
	157b: +0.12	157b: +0.13	158f: -0.14	158f: -0.20
	32f: +0.07	158f: -0.10	157b: +0.12	157b: +0.10
	156f: +0.06	32f: +0.07	85b: +0.08	85b: +0.08
		85b: +0.07	32f: +0.07	32f: +0.08
T_A	155f: +0.33	158f: -0.34	158f: -0.34	158f: -0.34
	158f: -0.31	156f: +0.29	156f: +0.31	156f: +0.32
	32f: +0.11	32f: +0.26	32f: +0.25	32f: +0.22
	156f: +0.10	155f: +0.05		
	157b: +0.06			
T_B	158f: -0.34	158f: -0.36	158f: -0.38	158f: -0.28
	156f: +0.29	156f: +0.35	156f: +0.37	156f: +0.28
	32f: +0.26	32f: +0.15	157b: +0.09	118b: +0.24
	155f: +0.05	157b: +0.07	115f: -0.08	157b: +0.09
	115f: -0.05	118b: +0.05	115f: -0.08	

Η περίπτωση των TPI είναι λίγο περισσότερο πολύπλοκη, καθώς η θερμοκρασία και, σε λιγότερο βαθμό, η πίεση επηρεάζουν τα αποτελέσματα. Στον Πίνακα 4.4 είναι εμφανές ότι για αρχική θερμοκρασία $T_o \geq 900$ K, η αντίδραση που συνεισφέρει περισσότερο στη δημιουργία της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$ είναι η αντίδραση 155f : $CH_3 + O_2 \rightarrow O + CH_3O$, με τη βοήθεια κυρίως της αντίδρασης 157b : $CH_3 + H_2O_2 \leftarrow HO_2 + CH_4$. Σε αντίθεση, για αρχική θερμοκρασία $T_o < 900$ K, η αντίδραση που συνεισφέρει περισσότερο

στο $\tau_{e,f}$ είναι η αντίδραση 156f : $CH_3 + O_2 \rightarrow OH + CH_2O$. Μία επιπλέον αντίδραση που συνεισφέρει στην περίπτωση $T_o \geq 725$ K είναι η αντίδραση 32f : $O_2 + CH_2O \rightarrow HO_2 + HCO$, η δράση της οποίας εντείνεται στις περιπτώσεις όπου 900 K $\geq T_o \geq 725$ K. Η σημαντική συνεισφορά της αντίδρασης 118b ($HO_2 + CH_3 \leftarrow O_2 + CH_4$) για τις περιπτώσεις των δύο χαμηλότερων αρχικών θερμοκρασιών είναι επίσης αξιοσημείωτη. Σε όλες τις περιπτώσεις, η αντίδραση που αντιτίθενται περισσότερο στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ είναι η αντίδραση 158f : $2CH_3(+M) \rightarrow C_2H_6(+M)$, η δράση της οποίας είναι πιο έντονη σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Η αυξημένη δράση της C_2 χημείας στις χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες είναι ένας από τους λόγους για τους μεγάλους χρόνους ανάφλεξης που εμφανίζονται σε αυτές τις περιπτώσεις, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1 [5, 50].

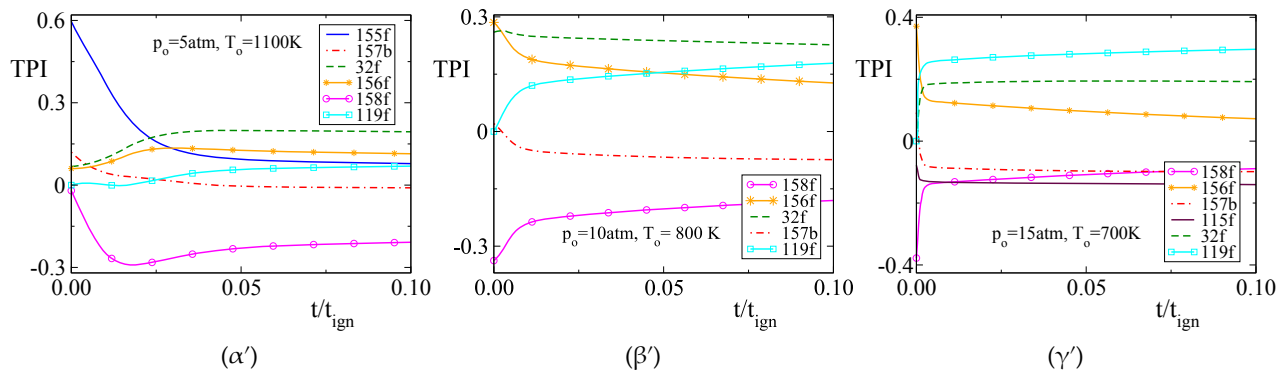
Όσον αφορά τη συνεισφορά της $O-H$ χημείας στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$, τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.4 υποδεικνύουν ότι η αντίδραση 85b : $2OH(+M) \leftarrow H_2O_2(+M)$, η οποία δημιουργεί OH έχει μικρή θετική επίδραση στις υψηλές αρχικές θερμοκρασίες, ενώ η αντίδραση 115f : $2HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O_2$, η οποία καταναλώνει HO_2 , έχει μικρή αρνητική επίδραση στις αρνητικές. Δεδομένου ότι κοντά στο $t = 0$ οι δύο μεγαλύτεροι ρυθμοί σχετίζονται με την κατανάλωση του καυσίμου, δηλαδή τις αντιδράσεις 98f : $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$ και 157b : $CH_3 + H_2O_2 \leftarrow HO_2 + CH_4$, τα αποτελέσματα αυτά είναι λογικά.

Υπενθυμίζοντας ότι το πλάτος $f^{e,f}$ παρέχει έναν τρόπο μέτρησης της επιρροής της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας και ότι το μέγεθος της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$ θέτει το χρονικό πλαίσιο της δράσης της συνιστώσας, τα ευρήματα των Πινάκων 4.3 και 4.4 προτείνουν τα ακόλουθα: Για όλες τις δώδεκα περιπτώσεις, το πλάτος $f^{e,f}$ στο $t = 0$ κατασκευάζεται αποκλειστικά από την αντίδραση 118b, την οξειδωση δηλαδή του καυσίμου. Σε αντίθεση, η γρηγορότερη εκρηκτική χρονοκλίμακα $\tau_{e,f}$ στο $t = 0$ δημιουργείται κυρίως από το ρυθμό οξειδωσης (i) του CH_3 μέσω των αντιδράσεων 155f (δημιουργία CH_3O) όταν το T_o είναι υψηλό και 156f (δημιουργία CH_2O) όταν το T_o είναι χαμηλό και (ii) του CH_2O (δημιουργία HCO) μέσω της αντίδρασης 32f, που ισχύει μόνο στις περιπτώσεις για ενδιάμεσα T_o . Λόγω της μεγαλύτερης ενέργειας ενεργοποίησης, η αντίδραση 155f κυριαρχεί σε μεγάλες τιμές του T_o , όπου το t_{ign} είναι μικρό. Σε αντίθεση, λόγω της μικρής ενέργειας ενεργοποίησης, η αντίδραση 156f κυριαρχεί σε μικρές τιμές του T_o , όπου το t_{ign} είναι μεγάλο. Οι αντιδράσεις 157b και 118b που δημιουργούν CH_3 βοηθούν τη δράση των αντιδράσεων 155f και 156f, οι οποίες καταναλώνουν το CH_3 , με την αντίδραση 157b να είναι πιο ενεργή σε μεγάλες θερμοκρασίες και η 118b σε χαμηλές. Η αντίθετη επίδραση της αντίδρασης 158f βασίζεται στη μείωση των διαθέσιμων ελεύθερων ριζών (radicals) του CH_3 μέσω του μονοπατιού $CH_3 \rightarrow CH_2O \rightarrow HCO$, το οποίο είναι γνωστό ότι είναι ταχύτερο από το αντίστοιχο της C_2 -χημείας (βλ. Παράγραφο).

Το εύρος της εγκυρότητας των αποτελεσμάτων μέσω της CSP ανάλυσης στο $t = 0$ μπορεί να εκτιμηθεί με την εξέταση της εξέλιξης των πιο σημαντικών TPI για ένα μικρό χρονικό διάστημα μετά την έναρξη της διεργασίας της αυτανάφλεξης. Στο Σχήμα 4.4 εμφανίζεται η εξέλιξη των μεγαλύτερων TPI για τις τρεις ενδεικτικές περιπτώσεις, οι οποίες αντιστοιχούν στις αρχικές συνθήκες ($p_o = 5$ atm, $T_o = 1100$ K), ($p_o = 10$ atm, $T_o = 800$ K) και ($p_o = 15$ atm, $T_o = 700$ K). Ένα γενικό συμπέρασμα είναι ότι το φυσικό φαινόμενο που αναπτύσσεται στο $t = 0$ διαρκεί περισσότερο όσο το T_o αυξάνεται. Ένα άλλο σημαντικό συμπέρασμα είναι ότι η επίδραση της αντίδρασης 158f, η οποία αντιτίθεται περισσότερο της εξέλιξης του $\tau_{e,f}$, τείνει να αυξηθεί/μειωθεί αρχικά με το χρόνο όταν το T_o είναι υψηλό/χαμηλό. Σε σύγκριση με τη μειωμένη επίδραση της αντίδρασης 155f, η οποία αποτελεί το σημαντικότερο υποστηρικτική του $\tau_{e,f}$ σε υψηλά T_o , η αυξημένη επίδραση της αντίδρασης 158f εξηγεί την αρχική επιβράδυνση της $\tau_{e,f}$, η οποία εμφανίζεται στο Σχήμα 4.3β'. Από την άλλη, όταν το T_o είναι χαμηλό, η εξασθένιση της αντίδρασης 158f, σε συνδυασμό με την αυξανόμενη επίδραση της αντίδρασης 119f, η οποία προωθεί την εξέλιξη του $\tau_{e,f}$, δικαιολογεί

την αρχική επιτάχυνση του $\tau_{e,f}$, κάτι που φαίνεται στο Σχήμα 4.3ε'.

Επιπροσθέτως, το Σχήμα 4.4 προτείνει ότι η αντίδραση 157b, η οποία καταναλώνει HO_2 και στο $t = 0$ φαίνεται να είναι ένας από τους πιο σημαντικούς υποστηρικτές του $\tau_{e,f}$, φαίνεται ότι αντιτίθεται της εξέλιξης της ανάφλεξης με την πάροδο του χρόνου. Αυτή η συμπεριφορά γίνεται πιο εμφανής όσο το T_o μειώνεται, ενώ μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψιν την αυξανόμενη επίδραση της αντίδρασης 119f, η οποία επίσης καταναλώνει HO_2 , στην προώθηση του $\tau_{e,f}$ καθώς το σύστημα αρχίζει να εξελίσσεται με το χρόνο. Προφανώς, η αντίδραση 157b στερεί το HO_2 αντιδρών από τη σχετικά πιο ισχυρή αντίδραση 119f, με αποτέλεσμα η επίδραση της πρώτης να φαίνεται ότι επιβραδύνει το $\tau_{e,f}$.



Σχήμα 4.4: Η εξέλιξη των πιο σημαντικών TPI της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$ ακριβώς μετά την έναρξη της διεργασίας της αυτανάφλεξης. (α') $p_o = 5\text{atm}$, $T_o = 1100\text{K}$, (β') $p_o = 10\text{atm}$, $T_o = 800\text{K}$, (γ') $p_o = 15\text{atm}$, $T_o = 700\text{K}$.

Τα αποτελέσματα της CSP ανάλυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση της παραγωγής του CH_2O , η παρουσία του οποίου στο μίγμα είναι σημαντική και χρήσιμη για τη λήψη διαγνωστικών σε πειράματα λέιζερ [127–129]. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στον Πίνακα 4.4 και στο Σχήμα 4.4 υποδεικνύουν ότι οι αντιδράσεις που δημιουργούν ή καταναλώνουν CH_2O και σχετίζονται με το $\tau_{e,f}$ είναι οι 32f και 156f, ενώ και οι δύο προωθούν την εξέλιξη του $\tau_{e,f}$. Οι δύο αυτές αντιδράσεις φαίνεται να ασκούν τη μεγαλύτερη επίδραση στο $\tau_{e,f}$ σε σχετικά χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες, όπου η επίδραση της αντίδρασης 156f, η οποία παράγει CH_2O , είναι μεγαλύτερη από εκείνη της αντίδρασης 32f, η οποία καταναλώνει το CH_2O . Σε αντίθεση, για υψηλές αρχικές θερμοκρασίες, η κατάσταση αντιστρέφεται. Πιο συγκεκριμένα, η επίδραση της αντίδρασης 156f είναι ασθενέστερη σε σχέση με την αντίστοιχη της αντίδρασης 32f. Το χαρακτηριστικό αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με το προφίλ του κλάσματος μάζας του CH_2O που φαίνεται στο Σχήμα 4.2, το οποίο δείχνει ότι όταν η αυτανάφλεξη ξεκινάει το κλάσμα μάζας του CH_2O είναι μεγαλύτερο όταν το T_o είναι χαμηλό.

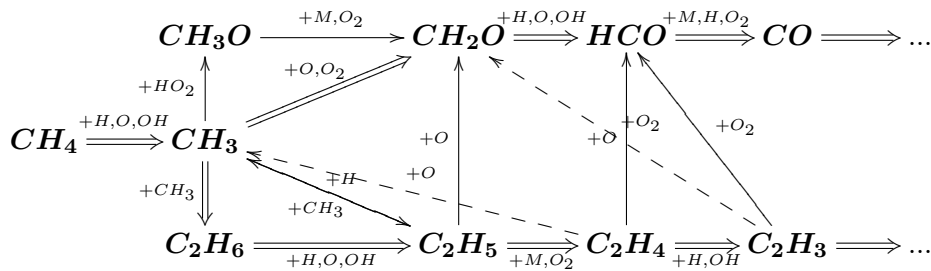
4.4 Σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία

Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία της κάυσης του μεθανίου [5, 6, 124, 125], το κυρίαρχο αρχικό βήμα στην οξειδωση του μεθανίου είναι η αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου, το οποίο περιγράφεται κυρίως από τις εξής αντιδράσεις:





Οι αντιδράσεις αυτές έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.4. Σύμφωνα με τον Law [5], οι δύο αυτές αντιδράσεις διαχωρίζονται ως κυρίαρχες αντιδράσεις έναρξης σε χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας καύση, αντίστοιχα. Ο Westbrook [124] επίσης αναφέρει, ότι οι αντιδράσεις (118b) και (52b) είναι οι κύριες αντιδράσεις έναρξης, αλλά δεν καθίστανται ικανές για να διαχωρίσουν την καύση σε χαμηλής ή υψηλής θερμοκρασίας. Είναι γνωστό ότι υπάρχουν δύο κύρια μονοπάτια οξειδωσης, σχεδόν παράλληλα, στο σύστημα του μεθανίου: ένα μέσω της άμεσης οξειδωσης των ελεύθερων ριζών μεθυλίου CH_3 σε CH_3O ή/και σε φορμαλδεΰδη CH_2O και ένα μέσω του επανασηματισμού μεθυλίου ακολουθούμενου από την οξείδωση του αιθανίου C_2H_6 .



Κύρια μονοπάτια αντίδρασης στην καύση μεθανίου [5, 125].

Εδώ λαμβάνεται υπόψιν μόνο τα μονοπάτια μέχρι το σχηματισμό του CO , μίας που μόνο το αρχικό στάδιο της διεργασίας οξειδωσης του μεθανίου μελετάται. Τα βήματα που ακολουθούν τη δημιουργία του CO θεωρούνται ως αντιδράσεις τερματισμού αλυσίδας και, συνεπώς, αυτές οι αντιδράσεις δεν είναι αντιδράσεις που σχετίζονται με την έναρξη της οξειδωσης μεθανίου.

4.4.1 Σχηματισμός CH_3

Μηχανισμός χαμηλής θερμοκρασίας

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, το μεθάνιο αντιδρά αργά με το μοριακό οξυγόνο [6]. Η αντίδραση (118b) είναι αντίδραση έναρξης, η οποία κυριαρχεί σε θερμοκρασίες κάτω των 900 K [6, 125] και είναι κυρίως υπεύθυνη για τη δημιουργία του μεθυλίου CH_3 . Ο διαχωρισμός αυτός των 900 K δίνει το όριο μεταξύ της καύσης χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας (Σχήμα 4.1).

Ο Law [5] προτείνει ότι οι αντιδράσεις που ακολουθούν μετά την αντίδραση (118b) είναι οι



και



Η αντίδραση (157b) ανφέρεται επίσης και ως ένας άλλος τρόπος αφαίρεσης ατόμου υδρογόνου από το CH_4 προς τη δημιουργία CH_3 [6, 124].

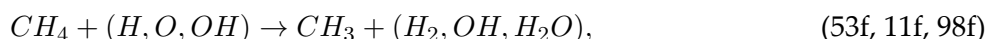
Από την άλλη, θεωρείται ότι δεν υπάρχει διαχωρισμός του H_2O_2 σε ρίζες υδροξυλίου OH σε χαμηλές θερμοκρασίες [6, 130]. Η διάσπαση του H_2O_2 μέσω της αντίδρασης (85b) δε γίνεται αποδοτική μέχρι η θερμοκρασία του μίγματος να φτάσει περίπου τους 900 K, ενώ προτείνεται ότι το υδροξύλιο HO αντιδρά με το CH_4 και σχηματίζει CH_3 [125] μέσω της αντίδρασης



Η ίδια αντίδραση προτείνεται και από τον Glassman [6], όπου το HO θεωρείται ότι παράγεται από την αντίδραση (156f) (βλ. επόμενη παράγραφο).

Μηχανισμός υψηλής θερμοκρασίας

Σε αυτήν την περίπτωση, η αντίδραση (52b) είναι η κυρίαρχη αντίδραση έναρξης η οποία σχηματίζει CH_3 [5, 6, 124, 125]. Με την παρουσία ατόμων υδρογόνου H σε υψηλές θερμοκρασίες, ενεργοποιούνται οι ενδόθερμες αντιδράσεις διακλάδωσης (branching) και συνέχισης (propagating) αλυσίδας $H_2 - O_2$ χημείας, όπου η δημιουργία των εξαιρετικά αντιδραστικών ριζών OH , O και H λαμβάνει μέρος [6, 125]. Αυτές οι ρίζες, μαζί με το HO_2 , το οποίο δημιουργείται όταν το εύρος των αρχικών θερμοκρασιών επιτρέπει στην αντίδραση (118b) να εκκινήσει την ανάφλεξη, αφαιρούν υδρογόνο από το καύσιμο μέσω των αντιδράσεων



οι οποίες, μαζί με την αντίδραση



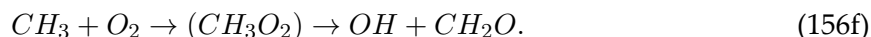
θεωρούνται ότι παίζουν ανασταλτικό ρόλο στην ανάφλεξη, επειδή η αντίδραση (53f) ανταγωνίζεται την αντίδραση διακλάδωσης (38f) για την κατανάλωση H και μετατρέπει τα ενεργά άτομα H στις λιγότερο δραστικές ρίζες CH_3 [5]. Επιπλέον, ο ρυθμός οξειδωσης για το μεθάνιο αυξάνεται ταχύτατα, όχι μόνο εξαιτίας της αντίδρασης (38f), αλλά και λόγω της αντίδρασης [125]



4.4.2 Σχηματισμός CH_2O και CH_3O

Μηχανισμός χαμηλής θερμοκρασίας

Σύμφωνα με τον Glassman [6], μετά την αντίδραση έναρξης (118b) οι ρίζες μεθυλίου CH_3 αντιδρούν περαιτέρω με το μοριακό οξυγόνο O_2 μέσω της αντίδρασης



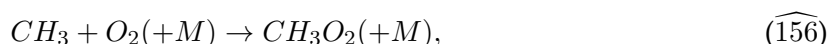
Σε χαμηλές θερμοκρασίες, το στάδιο ισορροπίας μέσω της αντίδρασης (156f) μετατοπίζεται έντονα προς το σχηματισμό της ρίζας CH_3O_2 , επιτρέποντας το σχηματισμό φορμαλδεΐδης C_2O και υδροξυλίου HO . Επίσης, σε θερμοκρασίες της τάξης των 1000 K και άνω το στάδιο ισορροπίας στην αντίδραση (156f) μετατοπίζεται έντονα προς τα αντιδρώντα, έτσι ώστε να μην μπορεί να προχωρήσει η ολική αντίδραση σχηματισμού φορμαλδεΐδης CH_2O και υδροξυλίου HO . Παράλληλα, η ρίζα μεθυλίου CH_3 που παράγεται μέσω

της αντίδρασης (118b) ακολούθως αντιδρά με το μοριακό οξυγόνο μέσω της αντίδρασης (156f), η οποία δηλώνεται ως αντίδραση συνέχισης αλυσίδας, αλλά, επίσης, και μέσω της αντίδρασης διακλάδωσης αλυσίδας



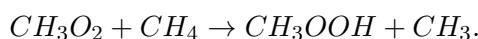
Τα αποτελέσματα της CSP ανάλυσης δείχνουν ότι η αντίδραση (155f) δεν παίζει μεγάλο ρόλο, μέχρι κοντά στο εκρηκτικό όριο, όπου μαζί με την αντίδραση (157b) διέπουν την διαδικασία ανάφλεξης (Πίνακας 4.4). Επίσης, βρέθηκε ότι η αντίδραση (156f) έχει μεγάλη επιρροή σε χαμηλές προς μεσαίες θερμοκρασίες, όπως έχει ήδη αναφερθεί [6].

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, μετά την αντίδραση (118b), η ρίζα μεθυλίου CH_3 αρχικά ενώνεται με οξυγόνο και σχηματίζουν τη ρίζα CH_3O_2 μέσω της αντίδρασης [125]

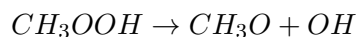


η οποία αποτελεί το σύνθετο μεταστάδιο (metastable) της αντίδρασης (156f) [6]. Επίσης, ο σχηματισμός του CH_3O_2 και οι κατόπιν αντιδράσεις με αυτό το χημικό είδος είναι πιο σημαντικές κάτω από τους 1000 K, ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες, η ισορροπία αυτής της αντίδρασης μετατοπίζεται προς τα αντιδρώντα, με το CH_3O_2 να μην είναι πια θερμοκίμα σταθερό [6].

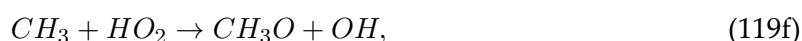
Μετά την αντίδραση $(\widehat{156})$ η συνέχεια της κύριας αλυσίδας μπορεί να συνεχιστεί από την αντίδραση [125]



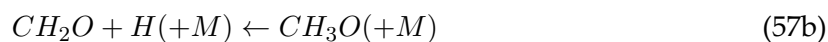
Το υπεροξειδίο του μεθυλίου CH_3OOH που σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης αυτής είναι ασταθές και διασπάται στη μεθόξυ-ρίζα CH_3O και σε υδροξύλιο OH ,



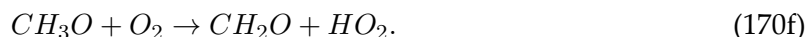
Η μεθόξυ-ρίζα CH_3O μπορεί να αντιδράσει περαιτέρω προς το σχηματισμό φορμαλδεΐδης CH_2O ή μεθανόλης CH_3OH . Η ακολουθία της αντίδρασης $(\widehat{156})$ μέσω της τελευταίας θεωρείται ισχυρά ως αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας. Περαιτέρω, κοντά στην ανάφλεξη, η αντίδραση



γίνεται το κύριο βήμα της οξειδωσης των CH_3 και CH_3O ριζών, τα οποία παράγονται από τις αντιδράσεις (155f) και (119f), και θεωρείται υψηλής δραστηριότητας, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό φορμαλδεΐδης μέσω των αντιδράσεων



και



Μηχανισμός υψηλής θερμοκρασίας

Στις υψηλές θερμοκρασίες η οξειδωση του CH_3 σε CH_2O είναι ταχεία. Η ανάφλεξη είναι πολύ ευαίσθητη στις αντιδράσεις μεταξύ CH_3 και O_2 , και συγκεκριμένα στο μονοπάτι που οδηγεί στη μεθόξυ-ρίζα CH_3O . Αυτό το βήμα είναι μέρος της ακολουθίας των αντιδράσεων διακλάδωσης αλυσίδας (155f) και (57b) [125]. Επίσης, σε υψηλές θερμοκρασίες

διευκολύνεται η θερμική διάσπαση της μεθόξυ-ρίζας CH_3O , με αποτέλεσμα οι άλλες αντιδράσεις που καταναλώνουν CH_3O δεν είναι πλέον ανταγωνιστικές [125]. Η φορμαλδεΐδη CH_2O μπορεί επίσης να σχηματιστεί απευθείας από την αντίδραση συνέχισης αλυσίδας (156f), σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που βρέθηκαν μέσω της μεθόδου CSP, όπου η αντίδραση αυτή βρέθηκε να είναι σημαντική μόνο στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών.

Έχει υποτεθεί ότι σε υψηλές θερμοκρασίες, η αντίδραση (155f) θα μπορούσε να είναι η κύρια πορεία καταστροφής των ριζών μεθυλίου [6, 131]. Τα αποτελέσματα της CSP μπορούν επιβεβαιώνουν αυτή την υπόθεση. Η αντίδραση (156f) μπορεί να έχει μόνο μικρή συνεισφορά σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η αντίδραση (155f) είναι η επικρατέστερη. Επίσης, για υψηλές θερμοκρασίες οι κύριοι προαγωγοί της ανάφλεξης είναι η αντίδραση (155f) [124, 130], κάτι το οποίο είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της CSP, και η αντίδραση (119f), η οποία βρέθηκε από την CSP σε μεταγενέστερο στάδιο και χαρακτηρίζεται ως αντίδραση συνέχισης της αλυσίδας [6]. Επειδή δεν είναι ξεκάθαρο πότε οι αντιδράσεις (119f), (57b) και (170f) μπορούν να χρησιμοποιηθούν και να θεωρούνται ως σημαντικές, θεωρείται ότι οι ίδιες αντιδράσεις συμβαίνουν ταυτόχρονα τόσο σε ανάφλεξη χαμηλών όσο και σε υψηλών θερμοκρασιών [5].

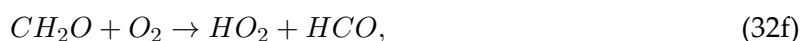
4.4.3 Σχηματισμός HCO

Μηχανισμός χαμηλής θερμοκρασίας

Κατά τη διάρκεια αυτού του βήματος, τα προϊόντα της αντίδρασης (156f), φορμαλδεΐδη CH_2O και υδροξύλιο OH αντιδρούν μεταξύ τους μέσω της αντίδρασης

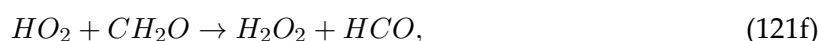


παράγοντας την εξαιρετικά αντιδραστική ρίζα της αλδεΐδης HCO . Ομοίως, η φορμαλδεΐδη CH_2O που αντιδρά με το OH στην αντίδραση (101f), έχει δημιουργηθεί μέσω των αντιδράσεων (57b) και (170f) και αντιδρά επίσης με το μοριακό οξυγόνο O_2 μέσω της [5]



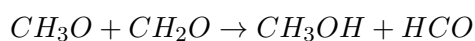
επίσης παράγοντας HCO .

Το προϊόν την αντίδρασης (118b), η ρίζα του υπεροξειδίου HO_2 , επίσης παραγόμενο από τις αντιδράσεις (168f) και (32f), αντιδρά με τη φορμαλδεΐδη CH_2O μέσω της αντίδρασης



ενώ καταναλώνεται από τις αντιδράσεις (157b) και (119f).

Τέλος, όταν η θερμοκρασία είναι πολύ χαμηλή για τη μεθόξυ-ρίζα CH_3O να διασπαστεί θερμικά, η τελευταία μπορεί να αντιδράσει μέσα από έναν αριθμό αντιδράσεων αφαιρέσεως ατόμων υδρογόνου μέχρι να σχηματίσει μεθανόλη. Τέτοιες αντιδράσεις συμπεριλαμβάνουν αντίδραση με τη φορμαλδεΐδη [125]



όπου δημιουργείται HCO , επίσης.

Μηχανισμός υψηλής θερμοκρασίας

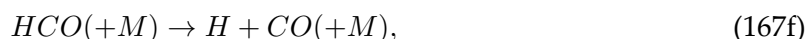
Το HCO γενικά θεωρείται ότι παράγεται κυρίως μέσω των αντιδράσεων [6]



οι οποίες μπορούν να συγκριθούν με την αντίδραση (32f). Τα ΤΡΙ αποτελέσματα του Πίνακα 4.4 δείχνουν, σε αντίθεση με τις αναφορές [5, 124, 125] και σε συμφωνία με την αναφορά [6], ότι η αντίδραση (32f) είναι μεγάλης σημασίας, ακολουθώντας τις αντιδράσεις (155f), (156f), (157b) και (158f), στις πιο πολλές περιπτώσεις, τόσο για καύση υψηλών όσο και χαμηλών θερμοκρασιών. Η αντίδραση (32f) παράγει ρίζες υπεροξειδίου HO_2 , το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως μέσω της αντίδρασης (157b) για την παραγωγή CH_3 , με αποτέλεσμα η όλη διαδικασία οξειδωσης μέσω αυτού του μονοπατιού να ξεκινάει από την αρχή.

4.4.4 Σχηματισμός CO

Η αλδεΐδη HCO αντιδρά για να παράξει μονοξείδιο του άνθρακα CO μέσω της αντίδρασης [5]



αλλά, επίσης, και με το μοριακό οξυγόνο, και για τις δύο περιπτώσεις θερμοκρασιών [6], μέσω της αντίδρασης



4.4.5 Σχηματισμός C_2H_6

Μηχανισμός χαμηλής θερμοκρασίας

Όσον αφορά το εναλλακτικό μονοπάτι οξειδωσης μέσω της δημιουργίας αιθανίου, σε χαμηλές θερμοκρασίες οι αντιδράσεις του CH_3 με μοριακό ή ατομικό οξυγόνο είναι λιγότερο ανταγωνιστικές και, κάτω από αυτές τις συνθήκες, δύο ρίζες CH_3 μπορεί να επανασυντηθούν και να τροφοδοτήσουν τη συγκέντρωση C_2 -υδρογονανθράκων μέσω των αντιδράσεων [125]



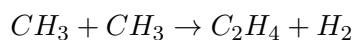
και



Οι C_2 -υδατάνθρακες κατόπιν οξειδώνονται μέσω μίας ομάδας αντιδράσεων, των οποίων η δυναμική δεν είναι τόσο κατανοητή όσο των C_1 -αντιδράσεων. Μέρος αυτής της οξειδωσης μπορεί να γίνει μέσω ενός αριθμού αντιδράσεων αφαίρεσης ατομικού υδρογόνου, οι οποίες μετατρέπουν το αιθάνιο C_2H_6 σε ακετυλένιο C_2H_2 .

Τα ΤΡΙ αποτελέσματα του Πίνακα 4.4 δείχνουν ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες τον κυρίαρχο ρόλο στην έναρξη της ανάφλεξης παίζει η αντίδραση (158f), η οποία βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [124], βάσει της οποίας οι τελευταίοι μηχανισμοί χρησιμοποιούν ως ολική αντίδραση μετά την έναρξη την αντίδραση (156f). Συνεπώς, η αντίδραση (156f) μπορεί να μην είναι στοιχειώδης αντίδραση, αλλά μάλλον ένα βολικό μοντέλο για

την προσομοίωση της οξειδωσης του μεθυλενίου. Με αυτόν τον τρόπο, καθιερώνεται η επανασύσταση του CH_3 σε C_2H_6 μέσω της αντίδρασης (158f) καθιερώνεται ως ένας σημαντικός συντελεστής στην κατανάλωση του CH_3 . Επιπροσθέτως, μαζί με τις αντιδράσεις (158f) και (159f), η αντίδραση



θεωρείται επίσης σημαντική στην κατανάλωση του CH_3 .

Μηχανισμός υψηλής θερμοκρασίας

Σε αυτήν την περίπτωση, η αντίδραση (156f) μπορεί να δράσει σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που εξηγεί για πιο λόγο η οξειδωση του μεθανίου είναι αργή σε σχέση με εκείνη άλλων υδρογονανθράκων και για ποιο λόγο διαπιστώνονται σημαντικές συγκεντρώσεις αιθανίου κατά τη διαδικασία οξειδωσης μεθανίου [6]. Σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου οι διεργασίες κατανάλωσης μεθυλενίου είναι σχετικά αργές, η συγκέντρωση μεθυλενίου αυξάνεται και αιθάνιο δημιουργείται μέσω της απλής επανασύνθεσης της αντίδρασης (158f), κάτι το οποίο έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της παρούσας ανάλυσης μόνο για υψηλές θερμοκρασίες. Ο Πίνακας 4.4 δείχνει ότι η επίδραση της αντίδρασης (158f) εξαφανίζεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και επανεμφανίζεται όταν τόσο η θερμοκρασία όσο και η πίεση είναι υψηλές.

4.5 Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας ανάλυσης ήταν να προσδιοριστούν οι αντιδράσεις που καθορίζουν το μέγεθος της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας που χαρακτηρίζει την αυτανάφλεξη ομοιογενών αδιαβατικών στοιχειομετρικών μίγμάτων CH_4 /αέρα κατά την έναρξη της διαδικασίας, θεωρώντας ένα ευρύ φάσμα αρχικών θερμοκρασιών και πιέσεων.

Αν και σε όλες τις περιπτώσεις βρέθηκε ότι η αντίδραση 118b : $HO_2 + CH_3 \leftarrow O_2 + CH_4$ είναι υπεύθυνη για την έναρξη της ανάφλεξης, το χρονικό πλαίσιο εντός του οποίου εκδηλώνεται η επίδραση αυτής της αντίδρασης καθορίζεται κυρίως από τις τέσσερις αντιδράσεις 155f : $CH_3 + O_2 \rightarrow O + CH_3O$, 156f : $CH_3 + O_2 \rightarrow OH + CH_2O$, 32f : $O_2 + CH_2O \rightarrow HO_2 + HCO$ και 158f : $2CH_3(+M) \rightarrow C_2H_6(+M)$. Οι πρώτες τρεις από τις τέσσερις αυτές αντιδράσεις βρέθηκαν ότι ευνοούν την επιτάχυνση της διαδικασίας, ενώ η τέταρτη αντίδραση ευνοεί την επιβράδυνσή της. Τα ευρήματα αυτά βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με την καθιερωμένη κατανόηση της εξέλιξης της διαδικασίας. Δηλαδή ότι το κύριο μονοπάτι για την αυτανάφλεξη του μίγματος CH_4 /αέρα ακολουθεί το μονοπάτι $CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2O \rightarrow HCO \rightarrow CO \rightarrow CO_2$, όπου (i) το τμήμα $CH_3 \rightarrow CH_2O$ μπορεί να γίνει είτε κατευθείαν είτε μέσω της εξαιρετικά δραστηκής ρίζας CH_3O και ότι (ii) ένα τμήμα του CH_3 θα εκτραπεί προς το πιο αργό μονοπάτι οξειδωσης μέσω της C_2 -χημείας [5, 6, 124, 125].

Φυσικά, η κυριαρχία της αντίδρασης 118b κατά την έναρξη της διαδικασίας της αυτανάφλεξης δεν είναι έκπληξη. Αυτό που είναι ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι οι αντιδράσεις 155f, 156f, 32f και 158f έχουν καθοριστικό ρόλο στην αρχή της διαδικασίας για τον προσδιορισμό της χαρακτηριστικής χρονοκλίμακας, αν και η τρέχουσα αντίληψη είναι ότι η δράση αυτών των αντιδράσεων εκδηλώνεται σε μεταγενέστερο χρόνο [5, 6, 124, 125].

Στην περίπτωση ενός στοιχειομετρικού μίγματος σε συνθήκες $p_o = 50\text{atm}$ και $T_o = 1100\text{K}$ αποδείχθηκε ότι οι αντιδράσεις που αρχικά προωθούν την παραγωγή της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$ είναι κυρίως η 155f και ως δευτερεύουσες οι 32f και

156*f*, ενώ το σχετικό πλάτος $f^{e,f}$ παράγεται κυρίως από την αντίδραση 118*b* [50]. Η συνεισφορά αυτών των αντιδράσεων βρέθηκε ότι κυριαρχεί μέχρι περίπου το ένα έκτο του χρόνου ανάφλεξης. Κατόπιν, και κατά τη διάρκεια του υπόλοιπου χρόνου σχεδόν μέχρι την ανάφλεξη, η αντίδραση που συνεισφέρει περισσότερο στην δημιουργία των $\tau_{e,f}$ και $f^{e,f}$ είναι η αντίδραση 119*f* : $HO_2 + CH_3 \rightarrow OH + CH_3O$, ενώ εκείνη που αντιτίθεται κυρίως είναι η αντίδραση 158*f*. Παρόμοια χαρακτηριστικά εντοπίστηκαν επίσης στις περιπτώσεις ($p_o = 5\text{atm}$, $T_o = 1100\text{K}$), ($p_o = 10\text{atm}$, $T_o = 800\text{K}$) και ($p_o = 15\text{atm}$, $T_o = 700\text{K}$) που εξετάστηκαν εδώ. Ειδικότερα, αποδείχθηκε ότι η χρονική περίοδος κατά την οποία τα συμπεράσματα που επιτεύχθηκαν μέσω της CSP ανάλυσης στο $t = 0$ είναι έγκυρα αυξάνεται, καθώς το T_o αυξάνεται.

Ο μηχανισμός μέσω του οποίου εκκινεί η γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα, σε αυτή την περίπτωση, έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα ευρήματα που αναφέρονται εδώ, τα οποία αναγνώρισαν τις διάφορες μορφές που μπορεί να πάρει η πρώτη κατά την έναρξη της διαδικασίας της αυτανάφλεξης, λαμβάνοντας υπόψιν διάφορες αρχικές θερμοκρασίες και πιέσεις. Ως επέκταση αυτής της μελέτης είναι να διερευνηθεί η επίδραση διαφορετικών συνθέσεων του αρχικού μίγματος μέσω της προσθήκης διαφόρων ειδών, προκειμένου να γίνει έλεγχος της αυτανάφλεξης όσον αφορά τη μελέτη της δυναμικής και τη μείωση του χρόνου ανάφλεξης. Στο επόμενο κεφάλαιο, προτείνεται μία συστηματική μεθοδολογία για την επιλογή των πιθανών πρόσθετων στο αρχικό μίγμα με επιλογή από τα ενδιάμεσα είδη, η οποία βασίζεται στη χρήση των αλγοριθμικών εργαλείων της CSP.

Κεφάλαιο 5

Μελέτη χρήσης πρόσθετων για τη βελτίωση της αυτανάφλεξης μεθανίου

5.1 Εισαγωγή

Αντίστοιχα με την τεχνολογία HCCI, η RCCI βασίζεται στην αυτανάφλεξη, με τη χημική κινητική να διέπει την όλη διαδικασία. Πιο συγκεκριμένα, το RCCI βασίζεται στην ανάμιξη ενός αναμειγμένου φορτίου καυσίμου, αέρα και ανακυκλωμένων προϊόντων χαμηλότερης αντιδραστικότητας με καύσιμο υψηλότερης αντιδραστικότητας που εισάγεται μέσω πολλαπλών ψεκασμών, με σκοπό τον έλεγχο της συνολικής αντιδραστικότητας του καυσίμου στο θάλαμο καύσης [15]. Αυτού του είδους η τεχνολογία είναι πολλά υποσχόμενη για σημαντικά βελτιωμένη απόδοση και μειωμένες εκπομπές ρύπων, χωρίς την ανάγκη για μετέπειτα επεξεργασία.

Τα βασικά εμπόδια στην πραγματοποίηση του πιθανού οφέλους από αυτή την τεχνολογία είναι η ικανότητα βελτιστοποίησης του χρόνου ανάφλεξης και του ποσοστού καύσης. Για την HCCI τεχνολογία, οι μέθοδοι που έχουν προταθεί μπορούν να διακριθούν σε εκείνες που στοχεύουν στον έλεγχο του ιστορικού υψηλής θερμοκρασίας του μίγματος (π.χ. χρόνος ψεκασμού, μεταβλητή αναλογία συμπίεσης, μεταβλητό συγχρονισμό βαλβίδων και διαμόρφωση αέρα εισαγωγής) και εκείνων που μεταβάλλουν την τάση για αυτανάφλεξη του μίγματος (π.χ. μεταβολή των ιδιοτήτων του καυσίμου, ανακύκλωση των καυσαερίων, ανάμιξη καυσίμου και χρήση πρόσθετων) [123].

Η αποτελεσματικότητα της ανάμειξης δύο ή περισσότερων καυσίμων στον έλεγχο της διεργασίας εξετάστηκε σε πολυάριθμες πειραματικές και αριθμητικές μελέτες (όπως περιγράφεται στις [27, 120, 121] και στις αναφορές τους). Έχοντας ως κίνητρο την κατανόηση της σπουδαιότητας της φορμαλδεΐδης (CH_2O) ως ενδιάμεσο κατά τη διάρκεια της απελευθέρωσης θερμότητας σε χαμηλή θερμοκρασία, ο Yamaya και οι συνεργάτες του [132] ενέχυσαν CH_2O στο σωλήνα εισαγωγής ενός μονοκύλινδρου αερόψυκτου κινητήρα ανάφλεξης με συμπίεση, όπου το κύριο καύσιμο ήταν μίγματα μεθανίου και κανονικού βουτανίου. Η προσθήκη φορμαλδεΐδης οδήγησε σε σταθερούς χρόνους ανάφλεξης, οι οποίοι μπορούσαν να ελεγχθούν από την ποσότητα που εγχύθηκε, ανεξάρτητα από την αναλογία μεθανίου προς βουτάνιο, ενώ η περιοχή λειτουργίας μπορούσε να επεκταθεί σε συνθήκες πλούσιες σε μεθάνιο και βουτάνιο. Χρησιμοποιώντας μηχανή ταχείας συμπίεσης, ο Tanaka και οι συνεργάτες του καθόρισαν τον χρόνο ανάφλεξης και την τάση για χτύπημα (knock) για ένα μεγάλο αριθμό καυσίμων παραφινικής (paraffinic), κυκλικής παραφινικής, ολεφινικής (olefinic), κυκλικής ολεφινικής και αρωματικής δομής και την επίδραση της προσθήκης 2-ethylhexyl-nitrate ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_3$) και di-tertiary-butyl-peroxide ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$) [133]. Βρέθηκε ότι τα πρόσθετα μείωσαν σημαντικά τον χρόνο ανάφλεξης χωρίς να επηρεάσουν

τον ρυθμό καύσης. Ο Lü και οι συνεργάτες του [134] διερεύνησαν πειραματικά την επίδραση της έγχυσης αναστολέων καύσης (μεθανόλη (CH_3OH), αιθανόλη ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ισοπροπανόλη ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) και methyl tert-butyl ether ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$)) στην ανάφλεξη με συμπίεση ομοιογενούς φορτίου του κανονικού-επτανίου σε πρωτότυπο κινητήρα, όπου η αιθανόλη βρέθηκε ως η πιο αποτελεσματική όσον αφορά το εύρος λειτουργίας, τη θερμική απόδοση και τις εκπομπές. Η αποτελεσματικότητα αυξήθηκε με την εγχυμένη ποσότητα μέχρι το σημείο όπου η υπερβολική επιβράδυνση της ανάφλεξης είχε ως αποτέλεσμα αυξημένες εκπομπές υδρογονανθράκων και CO και μειωμένη θερμική απόδοση.

Λόγω της υψηλής αναλογίας H/C και του αριθμού οκτανίων, της εξαιρετικής αντοχής στο χτύπημα (knock) και των χαμηλών εκπομπών, το φυσικό αέριο είναι ένα πολλά υποσχόμενο καύσιμο που δεν προέρχεται από το πετρέλαιο. Ωστόσο, λόγω της συμπαγούς σταθερής μοριακής δομής του μεθανίου, παρουσιάζει μακρύ χρόνο ανάφλεξης, χαμηλή ταχύτητα φλόγας, χαμηλή αναφλεξιμότητα (ignitability) και περιορισμένο εύρος ορίων ευφλεκτότητας (flammability). Η προσθήκη περισσότερων αντιδρώντων μορίων για την προώθηση της ανάφλεξης και της απόδοσης της καύσης έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον. Ο Golobitchev και οι συνεργάτες του [135] έδειξαν αριθμητικά την προωθητική επίδραση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) στην αυτανάφλεξη μιγμάτων μεθανίου. Ο Hammond και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν το μηχανισμό χημικής κινητικής GRI-Mech 3.0 για να μελετήσουν το δυναμικό άμεσης έγχυσης ενός υδατικού διαλύματος που περιέχει από 0.5% έως 8% H_2O_2 σε έναν HCCI κινητήρα καύσης μεθανίου [136]. Διαπιστώθηκε ότι έγχυση σε πρώιμο χρόνο και σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις H_2O_2 μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της φάσης καύσης, χωρίς να επηρεαστούν οι εκπομπές και οι μέγιστες πιέσεις εντός του κυλίνδρου. Εκτός από το H_2O_2 , θεωρήθηκαν και άλλοι προαγωγοί (H_2 , όζον (O_3) και διμεθυλαιθέρας (DME, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)) σε ομοιογενείς αντιδραστήρες σταθερού όγκου και σε μια βόμβα όπου ο DME εγχύθηκε σε υγρή μορφή. Η ογκομετρική προσθήκη H_2O_2 ή όζοντος σε λιγότερο από 5% βρέθηκε ότι μειώνει σημαντικά το χρόνο ανάφλεξης, ενώ ο DME ήταν αποτελεσματικός στις συνθήκες Ντίτζελ [137]. Επιπροσθέτως, πέραν της θέρμανσης εισαγωγής και του EGR, ο Flowers και οι συνεργάτες του [138] διερεύνησαν αριθμητικά την ικανότητα της προσθήκης DME να ελέγξει το χρόνο ανάφλεξης σε έναν HCCI κινητήρα φυσικού αερίου και την επίδραση στην απόδοση, την πίεση και τις εκπομπές NO_x . Υπό τις δεδομένες συνθήκες και ανάλογα με το φορτίο, χρειάστηκαν προσθήκες από 30% έως 50% DME, οι οποίες θα ήταν πρακτικά υψηλές για ολόκληρη την περιοχή και ο DME προτάθηκε ως καταλληλότερο πρόσθετο για την επίτευξη ταχείας εκκίνησης. Ο Morsy και οι συνεργάτες του μελέτησαν αριθμητικά την επίδραση της προσθήκης DME, φορμαλδεϋδης και H_2O_2 σε μεθάνιο σε συνθήκες HCCI, οι οποίες μοντελοποιήθηκαν για έναν αδιαβητικό αντιδραστήρα σταθερής πίεσης [139] ή για αντιδραστήρα μεταβλητού όγκου [140]. Το H_2O_2 βρέθηκε ότι είναι το πιο αποτελεσματικό, ακολουθούμενο από τα CH_2O και DME για τη μείωση του χρόνου ανάφλεξης και τη σημαντική μείωση της θερμοκρασίας για την οποία το μίγμα θα μπορούσε να αυτανάφλεγει. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας για τον προσδιορισμό των σημαντικών αντιδράσεων και του ρόλου των πρόσθετων ως πηγές ριζικών ειδών [139].

Πιο πρόσφατα, ο Dai και οι συνεργάτες του [141] μελέτησαν αριθμητικά την ενισχυτική επίδραση του υδρογόνου και του DME στην ανάφλεξη μεθανίου σε ατμοσφαιρική πίεση και σε υψηλή θερμοκρασία. Εκτός από ομοιογενείς συνθήκες (αντιδραστήρας σταθερής πίεσης), το αποτέλεσμα της μεταφοράς εξετάστηκε σε 1D διάταξη αντιδιαμετρικής φλόγας τζετ. Ανάλογα με το λόγο ανάμειξης, οι διάφορες τάσεις που εντοπίστηκαν στην ομοιογενή περίπτωση και η ανάλυση ευαισθησίας και μονοπατιών αντίδρασης υπέδειξαν τις σημαντικές αντιδράσεις για τις διαφορετικές διαδρομές παραγωγής ριζικών ειδών. Στην περίπτωση μη-προαναμεμιγμένου μίγματος, τα μίγματα μεθανίου/υδρογόνου αναφλέ-

γονταν πολύ γρηγορότερα από ό,τι στην ομοιογενή περίπτωση και ήταν πιο ευαίσθητα στο ρυθμό παραμόρφωσης. Από την άλλη πλευρά, επηρεασμένος από τις επιδράσεις της διάχυσης, ο χρόνος ανάφλεξης μιγμάτων μεθανίου/DME αυξήθηκε σημαντικά και ήταν πολύ ευαίσθητος στο ρυθμό παραμόρφωσης. Η επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου εξετάστηκε επίσης και για άλλα καύσιμα. Η περίπτωση των ορίων ανάφλεξης φτωχών μιγμάτων κηροζίνης διερευνήθηκε πειραματικά σε βιομηχανικό θάλαμο καύσης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, με τη χρήση τροποποιημένου αναφλεκτήρα για την έγχυση μικρών ποσοτήτων υγρού H_2O_2 (έως $10.8 \mu L/s$) [142]. Μετρήθηκε μείωση κατά περισσότερο από 10% του ελάχιστου, μέγιστου και μέσου χρόνου ανάφλεξης, τα οποία αποδόθηκαν στην επίδραση της χημείας. 2D άμεσες αριθμητικές προσομοιώσεις (direct numerical simulations, DNS) της ογκομετρικής θερμοκίνησης σε συνθήκες HCCI προσδιόρισαν την επίδραση κινητικής στη μείωση του χρόνου ανάφλεξης και του αυξημένης έκλυσης θερμότητας σε φτωχό μίγμα DME/αέρα με προσθήκη H_2O_2 [143].

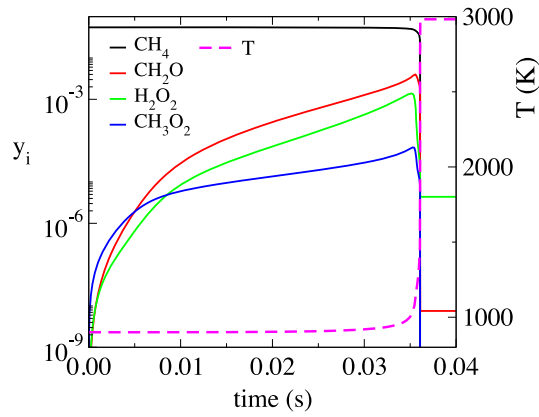
Είναι προφανές ότι, ενόψει των νέων τεχνολογιών και καυσίμων κινητήρων, πρέπει να κατανοηθεί ο τρόπος με τον οποίο προσδιορίζονται και στη συνέχεια ενσωματώνονται στα καύσιμα τα κατάλληλα συστατικά, προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη συμπεριφορά καύσης. Οι τρέχουσες προσπάθειες βασίζονται στην προσέγγιση δοκιμών και σφαλμάτων για τη χρήση διαφόρων μειγμάτων. Στο παρόν κεφάλαιο, προτείνεται μια μεθοδολογία που βασίζεται στα εργαλεία που παρέχονται από τη CSP μέθοδο για τον προσδιορισμό των υποψήφιων πρόσθετων ειδών, προκειμένου να ενισχυθεί η αυτανάφλεξη ενός στοιχειομετρικού μίγματος μεθανίου/αέρα. Η ανάλυση συνεχίζει την εργασία του προηγούμενου κεφαλαίου, όπου εντοπίστηκαν οι αντιδράσεις που ευθύνονται για την αυτανάφλεξη ομοιογενούς μίγματος CH_4 /αέρα, καθώς και άλλων εργασιών πάνω στην αυτανάφλεξη μιγμάτων H_2 , DME και εθανόλης με τον αέρα [50, 93, 99], σε εργασία όπου εντοπίστηκαν οι σημαντικές αντιδράσεις στις φλόγες CH_4 /αέρα και $n-C_7H_{16}$ /αέρα [37, 92] και σε άλλες που αναλύθηκαν τα οριακά φαινόμενα φλόγας [97, 101].

Η αδιαβατική αυτανάφλεξη ενός ομοιογενούς στοιχειομετρικού μίγματος μεθανίου/αέρα θεωρείται υπό σταθερό όγκο. Ο χημικός κινητικός μηχανισμός που χρησιμοποιείται εδώ είναι αυτός που αναπτύχθηκε από τον Burke και τους συνεργάτες του [144], ο οποίος αποτελείται από $N = 113$ είδη, $E = 6$ στοιχεία (O , H , C , N , He και Ar) και $K = 710$ αναστρέψιμες στοιχειώδεις αντιδράσεις. Ο μηχανισμός αυτός επικυρώθηκε σε ευρύ φάσμα συνθηκών σχετικών με το περιβάλλον αεριοστροβίλου (τζετ) ($T=600-1600$ K, $p=7-41$ atm, $\phi=0.3, 0.5, 1.0$ και 2.0 σε μίγματα "αέρα"). Στη συνέχεια, θα οριστεί μια περίπτωση αναφοράς και θα αναλυθεί πλήρως με τα αλγοριθμικά εργαλεία της CSP. Οι αντιδράσεις και τα είδη που προωθούν ή αντιτίθενται στην αυτανάφλεξη θα αναγνωριστούν. Κατόπιν, αυτά τα αποτελέσματα θα αποτελέσουν, μεταξύ των διαφόρων ενδιάμεσων, τη βάση για την επιλογή των πρόσθετων που μπορούν να ελέγξουν το χρόνο ανάφλεξης. Η επίδραση των επιλεγέντων πρόσθετων θα εξεταστεί σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών λειτουργίας.

5.2 Διαγνωστικά για την περίπτωση αναφοράς

Αρχικά, η αυτανάφλεξη ενός στοιχειομετρικού μίγματος μεθανίου/αέρα σταθερού όγκου με αρχική πίεση και θερμοκρασία $p_0 = 4$ MPa και $T_0 = 900$ K, αντίστοιχα, θα αποτελέσει την περίπτωση αναφοράς, η μαθηματική περιγραφή της οποίας δίνεται από τις Εξ. (2.12) και η οποία θα αναλυθεί πρώτα λεπτομερώς.

Η εξέλιξη των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών και της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα. 5.1: Στην αρχή της διαδικασίας παρατηρείται μεγάλη συσσώρευση του CH_3O_2 , η οποία αντικαθίσταται γρήγορα από εκείνη των CH_2O και H_2O_2 . Ο χρόνος ανάφλεξης καταγράφεται ως $t_{ign} = 0.0361$ s, μετρώντας την περίοδο από την έναρξη της

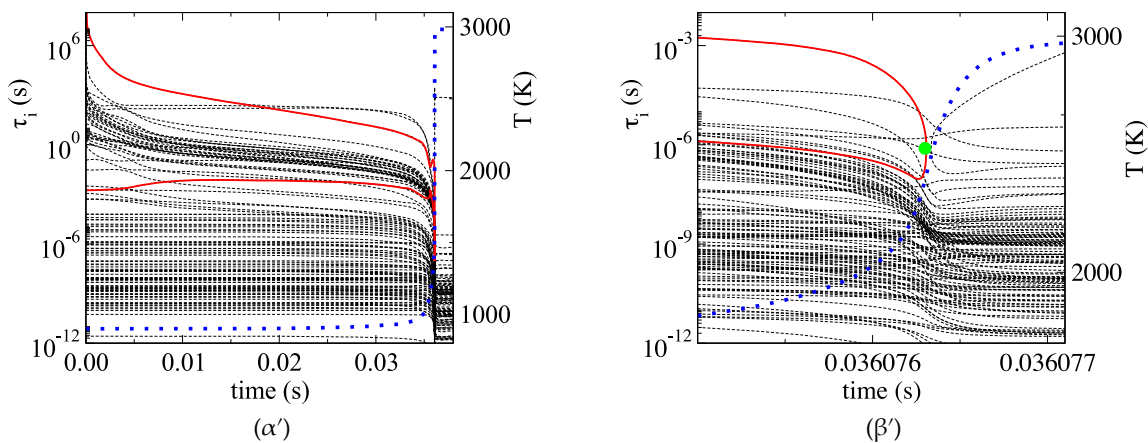


Σχήμα 5.1: Η εξέλιξη των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών y_i και της θερμοκρασίας T (K): $p_0 = 4$ MPa, $T_0 = 900$ K και $\phi = 1$.

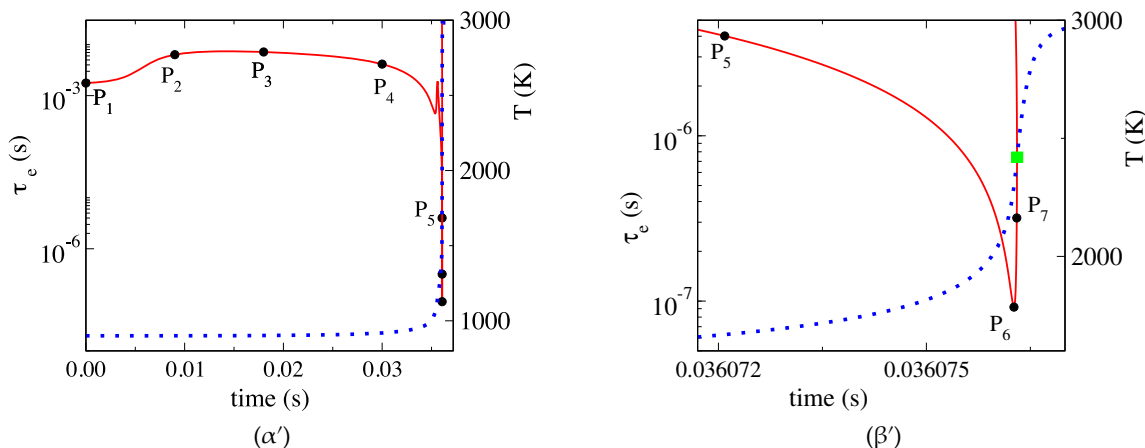
διαδικασίας μέχρι την χρονική στιγμή της μέγιστης κλίσης της θερμοκρασίας.

Η κατανομή των χρονοκλιμάκων τ_i ($i=1, \dots, N-E+1$) που σχετίζονται με τη διεργασία εμφανίζεται στο Σχήμα. 5.2. Παρατηρούνται δύο εκρηκτικές χρονοκλίμακες να αναπτύσσονται από την αρχή της διεργασίας μέχρι το σημείο όπου η θερμοκρασία βρίσκεται στο μέσον της απότομης αύξησής της. Αυτή η περίοδος θα ονομάζεται ως το εκρηκτικό στάδιο (explosive stage) [50, 93]. Επειδή η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα, $\tau_{e,f}$, είναι πολύ γρηγορότερη από την αργή, κατά τη διάρκεια του εκρηκτικού σταδίου, είναι σαφώς αυτή που χαρακτηρίζει τη δυναμική [93].

Οι λεπτομέρειες της εξέλιξης του $\tau_{e,f}$, που εμφανίζεται στο Σχήμα. 5.3, δείχνουν ότι αρχικά το $\tau_{e,f}$ επιβραδύνει (από το P_1 στο P_2) και στη συνέχεια επιταχύνει με πολύ αργό ρυθμό (από το P_2 στο P_4). Όπως δείχνουν τα Σχήματα 5.2α' και 5.3α', καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της περιόδου (P_1 έως P_4), η οποία αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του εκρηκτικού σταδίου, το μέγεθος του $\tau_{e,f}$ δεν αλλάζει σημαντικά. Ωστόσο, το Σχήμα. 5.3β' δείχνει ότι μετά το σημείο P_4 , το $\tau_{e,f}$ υφίσταται ταχεία επιτάχυνση και, στη συνέχεια, μια ακόμα τα-



Σχήμα 5.2: (α') Η χρονική εξέλιξη των αναπτυσσόμενων εκρηκτικών (συνεχόμενες/κόκκινες γραμμές) και αποσβενυμένων (διακεκομμένες/μαύρες γραμμές) χρονοκλίμακες τ_i ($i=1, \dots, 49$) και της θερμοκρασίας T (με κουκκίδες/μπλε γραμμή): $p_0 = 4$ MPa, $T_0 = 900$ K και $\phi = 1$. (β') Μεγέθυνση της περιόδου γύρω από την περιοχή της ανάφλεξης: Το τετράγωνο υποδεικνύει το σημείο όπου οι γρήγορη και αργή εκρηκτική χρονοκλίμακα συμπίπτουν.



Σχήμα 5.3: Τα επτά σημεία στο χρόνο, $P_1 \dots P_7$, όπου τα CSP διαγνωστικά συλλέχθηκαν. Συνεχόμενη/κόκκινη γραμμή: η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα, με κουκκίδες/μπλε γραμμή: η θερμοκρασία. Το τετράγωνο υποδεικνύει το σημείο όπου οι γρήγορη και αργή εκρηκτική χρονοκλίμακα συμπίπτουν..

χύτερη επιβράδυνση που οδηγεί πάνω στην αργή εκρηκτική χρονοκλίμακα, η οποία επίσης επιταχύνει γρήγορα στο τελευταίο μέρος του εκρηκτικού σταδίου. Αυτό το χαρακτηριστικό εμφανίζεται επίσης στην αυτανάφλεξη μιγμάτων H_2 , κανονικού επτανίου, DME και EToh/αέρα [50, 93, 99, 100, 145].

Οι αντιδράσεις που επηρεάζουν τη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ και οι μεταβλητές που σχετίζονται περισσότερο με αυτήν τη χρονοκλίμακα αναγνωρίστηκαν χρησιμοποιώντας τα αλγοριθμικά εργαλεία TPI και Po σε επτά ενδεικτικά σημεία P_1 έως P_7 κατά μήκος του εκρηκτικού σταδίου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα. 5.3, η θέση αυτών των επτά σημείων είναι αντιπροσωπευτική όλων των σημαντικών αλλαγών στο προφίλ του $\tau_{e,f}$. Μόνο επτά αντιδράσεις αναγνωρίστηκαν από το TPI με σχετική συνεισφορά $|J_k^{e,f}| \geq 0.10$, ενώ επιπλέον είκοσι αντιδράσεις αναγνωρίστηκαν με σχετική συνεισφορά $0.10 > |J_k^{e,f}| \geq 0.04$, ($k = 1, \dots, 142$),

Πίνακας 5.1: Οι αντιδράσεις που επηρεάζουν τη δυναμική της αυτανάφλεξης μίγματος CH_4 /αέρα.

1	$H + O_2 \leftrightarrow O + OH$	91f	$CH_3O (+M) \rightarrow CH_2O + H (+M)$
2	$O + H_2 \leftrightarrow H + OH$	92f	$CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$
3	$OH + H_2 \leftrightarrow H + H_2O$	127f	$CH_3 + H (+M) \rightarrow CH_4 (+M)$
8f	$H + OH (+M) \rightarrow H_2O (+M)$	128	$CH_4 + H \leftrightarrow CH_3 + H_2$
9f	$H + O_2 (+M) \rightarrow HO_2 (+M)$	129f	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$
15f	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	131	$CH_4 + HO_2 \leftrightarrow CH_3 + H_2O_2$
16f	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	145f	$CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3O + OH$
17f	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	146	$CH_3 + HO_2 \leftrightarrow CH_4 + O_2$
18f	$H_2O_2 (+H_2O) \rightarrow OH + OH (+H_2O)$	149f	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + OH$
19f	$H_2O_2 (+M) \rightarrow OH + OH (+M)$	150	$CH_3 + O_2 (+M) \leftrightarrow CH_3O_2 (+M)$
23f	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	151f	$CH_3O_2 + CH_2O \rightarrow CH_3O_2H + HCO$
24f	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	152f	$CH_3O_2 + CH_4 \rightarrow CH_3 + CH_3O_2H$
27	$CO + OH \leftrightarrow CO_2 + H$	154f	$CH_3O_2 + CH_3 \rightarrow CH_3O + CH_3O$
31f	$HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$	155f	$CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3O_2H + O_2$
39f	$CH_2O + O_2 \rightarrow HCO + HO_2$	160f	$CH_3O_2 + OH \rightarrow CH_3OH + O_2$
72f	$CH_2O + OH \rightarrow HCO + H_2O$	161f	$CH_3O_2H \rightarrow CH_3O + OH$
75f	$CH_2O + CH_3 \rightarrow HCO + CH_4$	189f	$CH_3 + CH_3 (+M) \rightarrow C_2H_6 (+M)$
76f	$CH_2O + HO_2 \rightarrow HCO + H_2O_2$	302f	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$

σε τουλάχιστον ένα από αυτά τα σημεία. Αυτές οι αντιδράσεις αναγράφονται στον Πίνακα 5.1, ενώ οι αντίστοιχες τιμές TPI $J_k^{e,f}$ παρατίθενται στον Πίνακα 5.2. Οι αντιδράσεις (16, 17) και (23, 24) είναι διπλές με διαφορετικές σταθερές των ρυθμών αντίδρασης, που αντιπροσωπεύουν τις περιοχές υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας, αντίστοιχα. Παρακάτω, αυτά τα ζεύγη θα θεωρηθούν ως μία αντίδραση και θα υποδηλωθούν ως αντιδράσεις 16/17 και 23/24. Ο πίνακας 5.2 περιλαμβάνει επίσης τη άθροιση όλων των θετικών και όλων των αρνητικών $J_k^{e,f}$ όρων που σημειώνονται ως $\Sigma_+^{e,f}$ και $\Sigma_-^{e,f}$ ($\Sigma_+^{e,f} - \Sigma_-^{e,f} = 1$), αντίστοιχα, και τα οποία αξιολογούν τη σχετική εκρηκτική και αποσβένουσα δραστηριότητα στη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα [93]. Τέλος, ο Πίνακας 5.2 εμφανίζει σε κάθε σημείο την τιμή του $\tau_{e,f}$ και των μεταβλητών που εμφανίζουν τις μεγαλύτερες τιμές του δείκτη Pointer.

Η εικόνα που προκύπτει από τα δεδομένα που εμφανίζονται στον Πίνακα 5.2, σχετικά με τις αντιδράσεις που προωθούν ή αντιτίθενται στην ανάπτυξη του $\tau_{e,f}$, μπορεί να συνοψιστεί ως εξής. Στην έναρξη της διαδικασίας (P₁), ο Πίνακας 5.2 δείχνει ότι το $\tau_{e,f}$ προωθείται κυρίως από την αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 152f ($\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$) που καταναλώνει CH_3O_2 και -σε μικρότερο βαθμό- από την αντίδραση συνέχισης αλυσίδας 131f ($\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) που καταναλώνει HO_2 και την αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 19f ($\text{H}_2\text{O}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{OH} + \text{OH} (+\text{M})$) που καταναλώνει H_2O_2 .

Καθώς ο χρόνος εξελίσσεται (P₂), ο κύριος υποστηρικτής του $\tau_{e,f}$ είναι πλέον η αντίδραση 19f, με τις αντιδράσεις 131f και 152f να παρέχουν επίσης σημαντικές συνεισφορές. Μικρότερη συνεισφορά παρέχεται από την αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 151f ($\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{HCO}$) που καταναλώνει CH_3O_2 . Η σημαντικότερη παρεμπόδιση στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ τώρα αναπτύσσεται από το την αντίδραση 16/17f ($\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$) που μετατρέπει HO_2 σε H_2O_2 , η οποία προφανώς είναι η αιτία για την επιβράδυνση στο αρχικό μέρος του εκρηκτικού σταδίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα. 5.3. Πρόσθετη παρεμπόδιση προκαλείται από την αντίδραση 154f ($\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$), καθώς στερεί από την αντίδραση 152f το αντιδρών, και με την αντίδραση τερματισμού αλυσίδας 146f ($\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$). Οι δύο κατευθύνσεις της αντίδρασης 150 παρέχουν ίσες αλλά αντίθετες συνεισφορές: την κατεύθυνση παραγωγής/κατανάλωσης CH_3O_2 , οι οποία προωθεί/αντιτίθεται στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$.

Πιο μακροπρόθεσμα (P₃ και P₄), η αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 19f που καταναλώνει H_2O_2 συνεχίζει να παρέχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$, ενώ η δεύτερη σημαντικότερη συνεισφορά παρέχεται τώρα από την αντίδραση διακλάδωσης 151f που καταναλώνει CH_3O_2 και CH_2O . Μικρές συνεισφορές παρέχονται από (i) τις αντιδράσεις 131f και 76f ($\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$), οι οποίες σχετίζονται με τη διάσπαση των CH_4 και CH_2O από το HO_2 (οι οποίες παράγουν αμφότερες το αντιδρών H_2O_2 της αντίδρασης 19f) και ii) την ισχυρά εξώθερμη αντίδραση 129f ($\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) που καταναλώνει το CH_4 . Όπως και στο σημείο P₂, η μέγιστη παρεμπόδιση στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ προέρχεται από την αντίδραση 16/17f, με μικρότερες συνεισφορές από τις αντιδράσεις 146f και 72f. Αυτές οι τρεις αντιτιθέμενες στο $\tau_{e,f}$ αντιδράσεις καταναλώνουν τα αντιδρώντα των αντιδράσεων προώθησης του $\tau_{e,f}$ 151f, 131f και 72f και παράγουν σχετικά πιο σταθερά είδη.

Το σημείο P₄ σηματοδοτεί την ανάπτυξη ενός σημαντικού χαρακτηριστικού στη δυναμική της διαδικασίας. Σε όλα τα προηγούμενα σημεία, οι κύριες αναγνωρίσεις του δείκτη Po ήταν μόνο κλάσματα μάζας ειδών, καθώς οι μεταβλητές σχετίζονταν περισσότερο με την εκρηκτική συνιστώσα, δηλαδή, το κλάσμα μάζας των CH_3O_2 και HO_2 στο σημείο P₁ και των H_2O_2 και CH_2O στα σημεία P₂ και P₃. Στο σημείο P₄, η θερμοκρασία αναγνωρίζεται για πρώτη φορά σε ίσο ποσοστό με το κλάσμα μάζας των H_2O_2 και CH_2O . Αυτό το χαρακτηριστικό υποδεικνύει ότι το P₄ ανήκει στην περίοδο μετάβασης από τη χημική

Πίνακας 5.2: Οι μεγαλύτερες τιμές TPI και Pointer για τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα, για την περίπτωση $p_0 = 4 \text{ MPa}$, $T_0 = 900\text{K}$, $\phi = 1$: οι αριθμοί στις παρενθέσεις δηλώνουν δύναμη του δέκα. Αντιδράσεις που περιλαμβάνουν H/O χημεία επισημαίνονται με έντονους αριθμούς.

P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7
$t_1=0.0(0)\text{s}$	$t_2=9.0(-3)\text{s}$	$t_3=1.8(-2)\text{s}$	$t_4=3.0(-2)\text{s}$	$t_5=3.60721(-2)\text{s}$	$t_7=3.60762(-2)\text{s}$	$t_8=3.60763(-2)\text{s}$
$\tau_{e,f}=1.76(-3)\text{s}$	$\tau_{e,f}=6.33(-3)\text{s}$	$\tau_{e,f}=7.15(-3)\text{s}$	$\tau_{e,f}=4.14(-3)\text{s}$	$\tau_{e,f}=4.02(-6)\text{s}$	$\tau_{e,f}=9.19(-8)\text{s}$	$\tau_{e,f}=3.18(-7)\text{s}$
TPI						
152f : +0.73	19f : +0.18	19f : +0.20	19f : +0.21	1f : +0.15	1f : +0.28	1f : +0.21
131f : +0.14	131f : +0.15	151f : +0.12	151f : +0.09	128f : -0.06	3f : +0.09	27f : +0.14
19f : +0.08	152f : +0.13	16/17f : -0.10	129f : +0.07	145f : +0.05	3b : -0.07	8f : -0.12
	16/17f : -0.12	131f : +0.08	16/17f : -0.07	129f : -0.05	27f : +0.06	1b : -0.08
	151f : +0.06	76f : +0.06	76f : +0.07	302f : +0.04	8f : -0.05	27b : -0.05
	154f : -0.05	152f : +0.05	72f : -0.05	146f : -0.04	9f : -0.05	3b : -0.05
	150f : +0.05	146f : -0.05	146f : -0.05	189f : -0.04		3f : +0.04
	150b : -0.05	150f : +0.04	131f : +0.04			2f : +0.04
	146f : -0.04	150b : -0.04				2b : -0.04
		154f : -0.04				
		155f : +0.04				
$\sum_{+}^{e,f} = 0.98$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.65$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.67$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.64$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.58$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.59$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.54$
$\sum_{-}^{e,f} = -0.02$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.35$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.33$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.36$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.42$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.41$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.46$
Po						
CH ₃ O ₂ : +0.75	H ₂ O ₂ : +0.60	H ₂ O ₂ : +0.55	H ₂ O ₂ : +0.40	T : +0.81	T : +0.79	T : +3.63
HO ₂ : +0.14	CH ₂ O : +0.19	CH ₂ O : +0.31	T : +0.37	CH ₄ : +0.14	O ₂ : -0.31	O ₂ : -1.40
H ₂ O ₂ : +0.08	CH ₃ O ₂ : +0.12	T : +0.07	CH ₂ O : +0.18	H ₂ : +0.11	OH : 0.30	CO ₂ : -1.10
	HO ₂ : +0.06	CH ₃ O ₂ : +0.03		O ₂ : -0.09	H : +0.18	OH : +0.69
					CH ₄ : +0.17	H ₂ : -0.41

στη θερμοκή διαφυγή (runaway) [17, 36, 93, 117]. Προφανώς, τα σημεία P_5 έως P_7 ανήκουν στην περίοδο θερμοκή διαφυγής, στο οποίο λαμβάνει χώρα το πρώτο μισό της απότομης αύξησης της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα. 5.3.

Κατά τη διάρκεια αυτού του τελευταίου μέρους του εκρηκτικού σταδίου (από το P_5 στο P_7), η αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 1f ($\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$) παρέχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά για τη δημιουργία του $\tau_{e,f}$. Νωρίς σε αυτό το μέρος (P_5), όταν η επιτάχυνση της διαδικασίας δεν είναι τόσο έντονη όσο αργότερα, η δράση της αντίδρασης 1f ενισχύεται κυρίως από τις αντιδράσεις συνέχισης αλυσίδας 145f ($\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$) και 302f ($\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$) που καταναλώνουν CH_3 και C_2H_4 , ενώ αντιτίθεται από τις αντιδράσεις 128f ($\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$) και 129f ($\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$), οι οποίες καταναλώνουν CH_4 και τις αντιδράσεις 146f και 189f ($\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$). Τρεις από αυτές τις τέσσερις αντιτιθέμενες αντιδράσεις (128f, 129f και 146f) καταναλώνουν H, OH και HO_2 , τα οποία είναι αντιδρώντα των μείζονων αντιδράσεων προώθησης (1f, 145f και 302f). Η τέταρτη αντιτιθέμενη αντίδραση 189f μετατρέπει τα CH_3 σε C_2H_6 , μια διαδικασία που είναι γνωστό ότι ευνοεί τους μεγαλύτερους χρόνους ανάφλεξης [50, 99]. Καθώς η απότομη επιτάχυνση του $\tau_{e,f}$ ξεκινά μετά το σημείο P_5 , ο αντίκτυπος της αντίδρασης 1f εντείνεται, φτάνοντας το μέγιστο στο σημείο P_6 , όπου το $\tau_{e,f}$ επιτυγχάνει την ελάχιστη τιμή του. Η δράση της αντίδρασης 1f υποβοηθείται κυρίως από εκείνη της αντίδρασης συνέχισης αλυσίδας 3f ($\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$) και της αντίδρασης 27f ($\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$) που μετατρέπει CO σε CO_2 , αμφότερες εκ των οποίων είναι έντονα εξώθερμες. Η κύρια παρεμπόδιση του $\tau_{e,f}$ προέρχεται από (i) την αντίδραση τερματισμού αλυσίδας 8f ($\text{H} + \text{OH} (+\text{M}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (+\text{M})$), η οποία καταναλώνει τα αντιδρώντα των πιο σημαντικών αντιδράσεων προώθησης 1f και 3f και (ii) τις αντίθετες κατευθύνσεις των αντιδράσεων προώθησης 1f, 3f και 27f.

Τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στον Πίνακα 5.2 υποδεικνύουν ότι καθώς ο χρόνος προχωρά η επίδραση της χημείας υδρογόνου αυξάνεται, η οποία γίνεται κυρίαρχη στο τελικό μέρος του εκρηκτικού σταδίου, κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιείται η θερμική διαφυγή. Επιπλέον, ο έλεγχος των τιμών των $\Sigma_+^{e,f}$ και $\Sigma_-^{e,f}$ αποκαλύπτει ότι κατά τη διάρκεια του μεγαλύτερου μέρους της περιόδου χημικής διαφυγής, η σχετική εκρηκτική δραστηριότητα εντός της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας παραμένει πρακτικά σταθερή, ενώ στην περίοδο της θερμικής διαφυγής αποδυναμώνεται σημαντικά.

Με ενδιαφέρον να εντοπιστούν πιθανά πρόσθετα στο αρχικό μίγμα από το σύνολο των ενδιάμεσων παραγόμενων ειδών που ενδέχεται να έχουν σημαντική επίδραση στην τροποποίηση του $\tau_{e,f}$, η βέλτιστη επιλογή είναι να αναζητηθούν είδη που σχετίζονται περισσότερο με την εκρηκτική συνιστώσα κατά το μεγαλύτερο μέρος του εκρηκτικού σταδίου και, κατά προτίμηση, στην περίοδο της χημικής διαφυγής, κατά τη διάρκεια της οποίας εντείνεται η εκρηκτική δραστηριότητα. Για τις συνθήκες που εξετάζονται εδώ, τα σταθερά είδη CH_2O και H_2O_2 φαίνονται ιδανικοί υποψήφιοι, καθώς υποδεικνύονται από το CSP Pointer με συνέπεια κατά το μεγαλύτερο μέρος του εκρηκτικού σταδίου, δηλαδή, από το αρχικό μέρος της περιόδου της χημικής διαφυγής (μπροστά από το P_2) έως το αρχικό μέρος της περιόδου θερμικής διαφυγής (μετά το P_4).

5.3 Η προσθήκη CH_2O και H_2O_2 στο μίγμα

Σε σύγκριση με την περίπτωση καυσίμου μονού συστατικού, η παρουσία μικρού ποσοστού ενός πρόσθετου στην αρχική σύνθεση καυσίμου μπορεί να επηρεάσει το σύνολο των αντιδράσεων που δημιουργούν το $\tau_{e,f}$ με δύο διαφορετικούς τρόπους. Ειδικότερα, με την παρουσία ενός πρόσθετου, αυτό το σύνολο αντιδράσεων μπορεί:

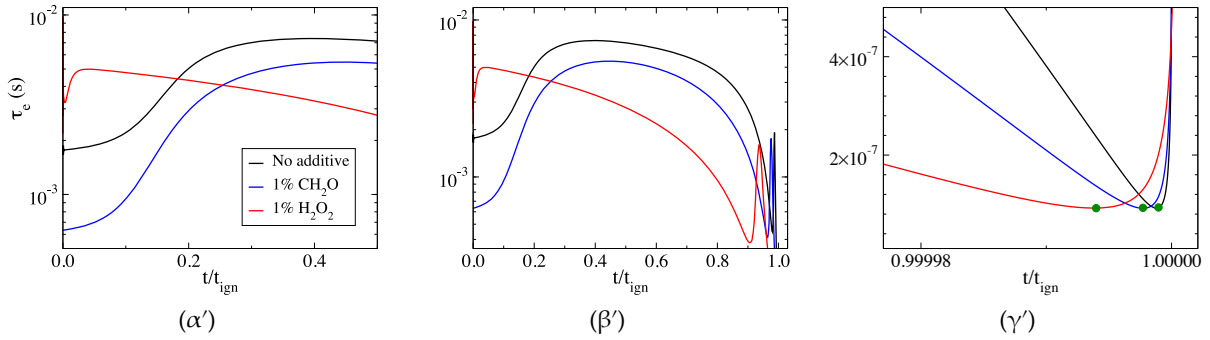
- i) να παραμείνει αμετάβλητο, με το ποσό που συνεισφέρουν οι διάφορες αντιδράσεις του συνόλου αυτού στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ απλώς να προσαρμόζεται ή
- ii) να τροποποιείται, συμπεριλαμβάνοντας αντιδράσεις που δεν συνέβαλαν στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ στην περίπτωση του καθαρού καυσίμου, οι οποίες τώρα ενεργοποιούνται λόγω της παρουσίας του πρόσθετου.

Τα θέματα αυτά θα εξεταστούν στη συνέχεια, πρώτον εξετάζοντας τα στοιχειομετρικά μίγματα στις αρχικές συνθήκες $p_0 = 4 \text{ MPa}$ και $T_0 = 900\text{K}$, στις οποίες ο αριθμός των καυσίμων αποτελείται από το 99% μεθάνιο και κατά 1% καθενός από τα σταθερά ενδιάμεσα είδη CH_2O , H_2O_2 , H_2 , HCCOH , C_3H_8 , C_2H_6 , C_2H_4 και C_2H_2 . Στο Παράρτημα Γ περιγράφεται αναλυτικά ο καθορισμός της αρχικής σύνθεσης του μείγματος.

Στον Πίνακα 5.3 φαίνεται ότι η μεγαλύτερη αλλαγή στο t_{ign} προκαλείται από τα πρόσθετα CH_2O και H_2O_2 , τα οποία βρέθηκαν στην προηγούμενη ενότητα να σχετίζονται

Πίνακας 5.3: Η επί τις εκατό αλλαγή του χρόνου ανάφλεξης t_{ign} στις οκτώ περιπτώσεις όπου ο αριθμός των mole του καυσίμου αποτελείται από 99% μεθάνιο και 1% από διάφορα σταθερά ενδιάμεσα είδη, ως προς το χρόνο ανάφλεξης της περίπτωσης καθαρού καυσίμου : $p_0 = 4 \text{ MPa}$, $T_0 = 900\text{K}$, $\phi = 1$.

additive	% change of t_{ign}	additive	% change of t_{ign}
CH_2O	-47.4 %	H_2O_2	-80.6 %
C_2H_2	-33.9 %	C_3H_8	-7.2 %
C_2H_4	-0.8 %	HCCOH	0.3 %
C_2H_6	-1.1 %	H_2	-2.0 %



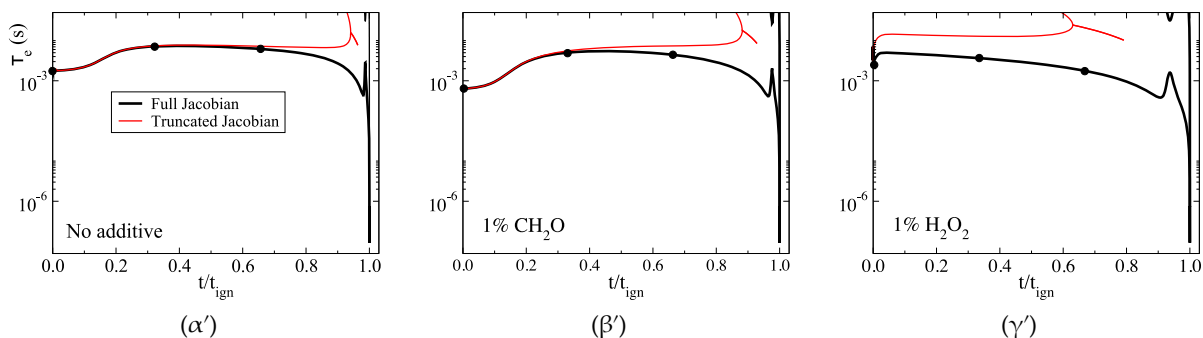
Σχήμα 5.4: Η εξέλιξη του $\tau_{e,f}$ για τις *no-additive*, 1%- CH_2O και 1%- H_2O_2 περιπτώσεις: $p_0 = 4 \text{ MPa}$, $T_0 = 900 \text{ K}$ και $\phi = 1$. Οι τελείες υποδεικνύουν τα σημεία όπου το $\tau_{e,f}$ λαμβάνει την ελάχιστη τιμή του.

περισσότερο με τη γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα $\tau_{e,f}$, καθώς υποδείχθηκαν ισχυρά από το CSP Pointer κατά τη διάρκεια της μεγαλύτερης περιόδου του εκρηκτικού σταδίου. Το πρόσθετο C_2H_2 προκάλεσε σημαντική αλλαγή, αλλά όχι τόσο μεγάλη όσο τα δύο είδη που αναγνωρίστηκαν από το CSP Pointer. Τέλος, τα πρόσθετα C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , HCCOH and H_2 προκάλεσαν μικρές αλλαγές.

Η δραστική επιρροή των CH_2O και H_2O_2 στο $\tau_{e,f}$ διερευνήθηκε επίσης λεπτομερώς. Στο Σχήμα 5.4 εμφανίζεται η εξέλιξη του $\tau_{e,f}$ που δημιουργείται στην περίπτωση χωρίς πρόσθετο (*no-add*) και στο περιπτώσεις προσθήκης 1%- CH_2O και 1%- H_2O_2 , ως συνάρτηση του αδιάστατου χρόνου t/t_{ign} , όπου t_{ign} υποδηλώνει το χρόνο ανάφλεξης για κάθε εξεταζόμενη περίπτωση. Το Σχήμα 5.4β' δείχνει ότι η περίπτωση προσθήκης 1%- H_2O_2 δημιουργεί τη γρηγορότερη χρονοκλίμακα $\tau_{e,f}$ στο μεγαλύτερο μέρος του εκρηκτικού σταδίου, αν και στην αρχή της διαδικασίας παράγει την πιο αργή. Η περίπτωση προσθήκης 1%- CH_2O δημιουργεί αρχικά την ταχύτερη χρονοκλίμακα $\tau_{e,f}$, αλλά τη δεύτερη ταχύτερη στο μεγαλύτερο μέρος του εκρηκτικού σταδίου. Επιπλέον, το Σχήμα 5.4γ' δείχνει ότι η ελάχιστη τιμή του $\tau_{e,f}$ είναι σχεδόν η ίδια και στις τρεις περιπτώσεις που εξετάζονται. Θα αποδειχθεί αργότερα ότι το χαρακτηριστικό αυτό συσχετίζεται απόλυτα με το αξιοσημείωτο γεγονός ότι σε αυτό το σημείο το σύνολο των αντιδράσεων που συμβάλλουν στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ είναι παρόμοιο και στις τρεις περιπτώσεις. Αν και μια πιο λεπτομερής συζήτηση για την έναρξη της διαδικασίας στις τρεις υπό εξέταση περιπτώσεις θα παρουσιαστεί στην Ενότητα 5.4 που ακολουθεί, αξίζει να τονιστεί εδώ ότι, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.4, το τμήμα στο οποίο το $\tau_{e,f}$ αρχικά αυξάνεται (δηλ. η διαδικασία αυτανάφλεξης επιβραδύνεται) είναι πολύ μεγαλύτερο στις περιπτώσεις *no-add* και 1%- CH_2O , σε σχέση με την περίπτωση του 1%- H_2O_2 και αντιστοιχεί περίπου στο 30% του εκρηκτικού σταδίου.

Η φύση της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας που αναπτύσσεται στις τρεις περιπτώσεις που εξετάζονται σε αυτήν την ενότητα μπορεί να διερευνηθεί περαιτέρω αξιολογώντας την εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία. Οι χρονοκλίμακες $\tau_{e,f}$ που εμφανίζονται στο Σχήμα 5.4, υπολογίστηκαν από τις ιδιοτιμές της $(N + 1) \times (N + 1)$ Ιακωβιανής του διανυσματικού πεδίου της Εξ. (3.2), που περιλαμβάνει το σύστημα των εξισώσεων μεταβολής των ειδών Εξ. (2.12α') και την εξίσωση μεταβολής της θερμοκρασίας Εξ. (2.12β'). Επομένως, αυτά τα $\tau_{e,f}$ s είναι συναρτήσεις όλων των ειδών και της θερμοκρασίας. Για να ερευνηθεί η εξάρτηση του $\tau_{e,f}$ από τη θερμοκρασία, υπολογίστηκαν επίσης οι εκρηκτικές χρονοκλίμακες βάσει της $N \times N$ Ιακωβιανής που προκύπτει μόνο από το σύστημα εξισώσεων μεταβολής των ειδών Εξ. (2.12α') και συγκρίθηκαν με εκείνες που υπολογίστηκαν με βάση την πλήρη Ιακωβιανή¹. Προφανώς, όταν το $\tau_{e,f}$ προσεγγίζεται με αρκετή ακρίβεια με τη

¹Σχηματική αναπαράσταση της $(N + 1) \times (N + 1)$ -διάστατης Ιακωβιανής του συστήματος. Οι μαύρες



Σχήμα 5.5: Η εξέλιξη του $\tau_{e,f}$ για τις χωρίς πρόσθετο, 1%-CH₂O και 1%-H₂O₂ περιπτώσεις: $p_0 = 4$ MPa, $T_0 = 900$ K και $\phi = 1$. Η πλήρης Ιακωβιανή κατασκευάζεται στη βάση των εξισώσεων των ειδών και της θερμοκρασίας, Εξ. (2.12α') και Εξ. (2.12β'), ενώ η μερική Ιακωβιανή κατασκευάζεται στη βάση μόνο των εξισώσεων των ειδών, Εξ. (2.12α'). Οι τελείες υποδεικνύουν τα σημεία όπου το t/t_{ign} είναι 0.0, 0.33 και 0.66.

δεύτερη προσέγγιση, τότε η εξάρτησή του από τη θερμοκρασία είναι ασθενής. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι γνωστό ως χημική διαφυγή και αναπτύσσεται στο πρώτο μέρος του εκρηκτικού σταδίου [17, 36, 93]. Αντίθετα, όταν η δεύτερη προσέγγιση δεν παρέχει καλή προσέγγιση του $\tau_{e,f}$, τότε η εξάρτησή του από τη θερμοκρασία είναι ισχυρή. Αυτό το χαρακτηριστικό αναπτύσσεται στο τελευταίο τμήμα του εκρηκτικού σταδίου και είναι γνωστό ως θερμική διαφυγή [17, 36, 93].

Τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στο Σχήμα 5.5 υποδεικνύουν σαφώς ότι η χημική διαφυγή καταλαμβάνει ένα πολύ μεγάλο τμήμα του εκρηκτικού σταδίου στην *no-add* περίπτωση. Αυτό το τμήμα συρρικνώνεται κυρίως στην περίπτωση του 1%-CH₂O και είναι πρακτικά ανύπαρκτο στην περίπτωση του 1%-H₂O₂. Με άλλα λόγια, η διαδικασία αυτανάφλεξης εισέρχεται σχεδόν αμέσως στη θερμική διαφυγή στην περίπτωση του 1%-H₂O₂ και σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα μετά την έναρξή της στην περίπτωση του 1%-CH₂O, σε αντίθεση με την *no-add* περίπτωση, στην οποία δεν πραγματοποιείται η θερμική διαφυγή παρά στο τελευταίο μέρος του εκρηκτικού σταδίου. Επομένως, το τμήμα του εκρηκτικού σταδίου που καταλαμβάνεται από τη χημική ή θερμική διαφυγή παρέχει μια πρώτη εξήγηση σχετικά με την επίδραση των δύο πρόσθετων στην τιμή του χρόνου ανάφλεξης t_{ign} .

Περισσότερες πληροφορίες μπορούν να ληφθούν συγκρίνοντας τις αντιδράσεις που δημιουργούν το $\tau_{e,f}$ στις τρεις περιπτώσεις που εξετάζονται εδώ. Η σύγκριση θα πραγματοποιηθεί σε τέσσερις χρονικές στιγμές κατά τη διάρκεια του εκρηκτικού σταδίου ($0 \leq t \leq t_{ign}$), δηλαδή στα σημεία όπου $t/t_{ign} = 0, 0.33, 0.66$ και τη στιγμή που το $\tau_{e,f}$ επιτυγχάνει την ελάχιστη τιμή του, η οποία είναι πολύ κοντά στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου. Αυτά

κουκίδες υποδεικνύουν στοιχεία που προκύπτουν από τους όρους των εξισώσεων μεταβολής των ειδών (Εξ. (2.12α')) και σχετίζονται με μεταβολή ως προς τα τελευταία, ενώ οι κόκκινες υποδηλώνουν στοιχεία που προκύπτουν από τους όρους μεταβολής της εξίσωσης μεταβολής της θερμοκρασίας (Εξ. (2.12β')) ή με στοιχεία που σχετίζονται με μεταβολή ως προς αυτήν.

$$J = \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial \mathbf{z}} = \left(\begin{array}{cccc|c} \bullet & \bullet & \dots & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \dots & \bullet & \bullet \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \bullet & \bullet & \dots & \bullet & \bullet \\ \hline \bullet & \bullet & \dots & \bullet & \bullet \end{array} \right)$$

Για τον υπολογισμό της πλήρους Ιακωβιανής χρησιμοποιούνται όλα τα στοιχεία που αντιστοιχούν στις μαύρες και κόκκινες κουκίδες, ενώ για τον υπολογισμό της μερικής Ιακωβιανής, μόνο τα στοιχεία που αντιστοιχούν στις μαύρες κουκίδες λαμβάνονται υπόψη.

Πίνακας 5.4: Οι τιμές των TPI και Pointer στα τέσσερα σημεία κατά μήκος της εκρηκτικής περιόδου για τις *no-additive*, 1%-CH₂O και 1%-H₂O₂ περιπτώσεις: $p_0 = 4 \text{ MPa}$, $T_0 = 900 \text{ K}$ και $\phi = 1$. Οι αριθμοί στις παρενθέσεις δηλώνουν δύναμη του δέκα.

	$t/t_{ign} = 0.0$		$t/t_{ign} = 0.33$		$t/t_{ign} = 0.66$		$\min \tau_{e,f}$	
	$\tau_{e,f}=1.77(-3) \text{ s}$		$\tau_{e,f}=7.23(-3) \text{ s}$		$\tau_{e,f}=6.17(-3) \text{ s}$		$\tau_{e,f}=9.19(-8) \text{ s}$	
	TPI	Po	TPI	Po	TPI	Po	TPI	Po
<i>no-additive</i>	152f : +0.73	CH ₃ O ₂ : +0.75	19f : +0.19	H ₂ O ₂ : +0.58	19f : +0.21	H ₂ O ₂ : +0.52	1f : +0.28	T : +0.79
	131f : +0.14	HO ₂ : +0.14	131f : +0.12	CH ₂ O : +0.27	151f : +0.11	CH ₂ O : +0.28	3f : +0.09	O ₂ : -0.31
	19f : +0.08	H ₂ O ₂ : +0.08	16/17f : -0.12	CH ₃ O ₂ : +0.07	16/17f : -0.08	T : +0.14	3b : -0.07	OH : +0.30
			152f : +0.10		76f : +0.07		27f : +0.06	H : +0.18
			151f : +0.09		131f : +0.06		8f : -0.05	CH ₄ : +0.17
			150f : +0.05		129f : +0.04		9f : -0.05	O : +0.10
			150b : -0.05		146f : -0.04		15f : -0.03	H ₂ : -0.10
			154f : -0.05		150f : +0.04		2f : +0.03	
			146f : -0.05		150b : -0.04			
1%-CH ₂ O	$\tau_{e,f}=6.32(-4) \text{ s}$		$\tau_{e,f}=5.03(-3) \text{ s}$		$\tau_{e,f}=4.46(-3) \text{ s}$		$\tau_{e,f}=9.18(-8) \text{ s}$	
	TPI	Po	TPI	Po	TPI	Po	TPI	Po
	151f : +0.27	CH ₃ O ₂ : +0.43	19f : +0.19	H ₂ O ₂ : +0.70	19f : +0.22	H ₂ O ₂ : +0.43	1f : +0.28	T : +0.48
	131f : +0.17	HO ₂ : +0.35	151f : +0.12	CH ₂ O : +0.13	151f : +0.09	T : +0.38	3f : +0.09	O ₂ : -0.30
	19f : +0.12	H ₂ O ₂ : +0.16	16/17f : -0.09	T : +0.09	129f : +0.08	CH ₂ O : +0.15	3b : -0.07	OH : +0.30
	76f : +0.09		76f : +0.07		76f : +0.07		27f : +0.06	H : +0.18
	152f : +0.09		150f : +0.06		16/17f : -0.06		8f : -0.05	CH ₄ : +0.17
			150b : -0.06		72f : -0.05		9f : -0.05	O : +0.10
			154f : -0.06		146f : -0.04		15f : -0.03	H ₂ : -0.10
			129f : +0.05		131f : +0.04		2f : +0.03	
		131f : +0.05		150f : +0.03				
		72f : -0.04		150b : -0.03				
1%-H ₂ O ₂	$\tau_{e,f}=2.18(-3) \text{ s}$		$\tau_{e,f}=3.69(-3) \text{ s}$		$\tau_{e,f}=1.82(-3) \text{ s}$		$\tau_{e,f}=9.21(-8) \text{ s}$	
	TPI	Po	TPI	Po	TPI	Po	TPI	Po
	152f : +0.39	CH ₃ O ₂ : +0.56	19f : +0.26	T : +0.67	19f : +0.25	T : +0.81	1f : +0.28	T : +0.78
	131f : +0.16	HO ₂ : +0.32	129f : +0.08	H ₂ O ₂ : +0.15	129f : +0.10	CH ₂ O : +0.08	3f : +0.09	OH : +0.30
	131b : -0.13	T : +0.10	151f : +0.07	CH ₂ O : +0.15	76f : +0.06	H ₂ O ₂ : +0.07	3b : -0.07	O ₂ : -0.29
	150f : +0.11		16/17f : -0.06		146f : -0.06		27f : +0.06	H : +0.17
	150b : -0.11		76f : +0.05		16/17f : -0.05		9f : -0.05	CH ₄ : +0.16
			72f : -0.05		151f : +0.05		8f : -0.05	O : +0.10
			146f : -0.04		72f : -0.04		15f : -0.03	H ₂ : -0.10
			155f : +0.04		131f : +0.03		2f : +0.03	

τα σημεία επισημαίνονται με κουκκίδες στα Σχήματα 5.4 και 5.5. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 5.4, όπου παρουσιάζονται οι μεγαλύτερες τιμές των TPI και Po στα τέσσερα χρονικά σημεία που παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Φαίνεται ότι η δημιουργία του $\tau_{e,f}$ στις τρεις εξεταζόμενες περιπτώσεις (πρώτη στήλη στον Πίνακα 5.4) οφείλεται αρχικά σε τρία διαφορετικά σύνολα αντιδράσεων. Ωστόσο, όταν το $\tau_{e,f}$ επιτυγχάνει την ελάχιστη τιμή του στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου, το σύνολο των αντιδράσεων που συμβάλλουν στη δημιουργία του είναι εξαιρετικά παρόμοιο και στις τρεις εξεταζόμενες περιπτώσεις (τελευταία στήλη στον Πίνακα 5.4).

Συγκεκριμένα, ο Πίνακας 5.4 δείχνει ότι στην *no-add* περίπτωση οι υποδεικνυόμενες από το CSP Pointer μεταβλητές στο $t = 0$ είναι τα κλάσματα μάζας των CH₃O₂, HO₂ και H₂O₂. Αυτά τα είδη είναι αντιδρώντα στις αντιδράσεις 152f, 131f και 19f, που συνεισφέρουν τα μέγιστα στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ σε αυτό το σημείο. Στην περίπτωση του 1%-CH₂O, ο Πίνακας 5.4 δείχνει ότι στα $t = 0$ οι υποδεικνυόμενες από το CSP Pointer μεταβλητές είναι

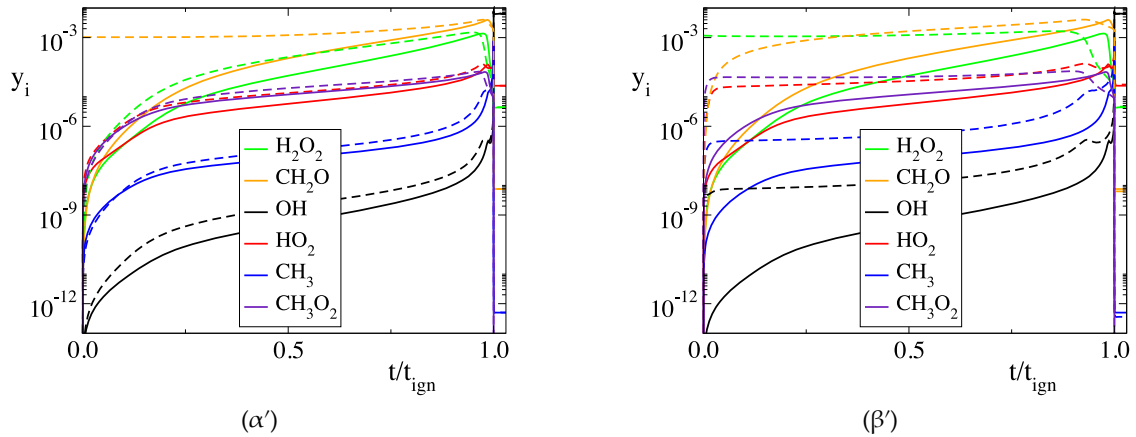
οι ίδιες όπως στην *no-add* περίπτωση. Δηλαδή, τα κλάσματα μάζας των CH_3O_2 , HO_2 και H_2O_2 , τα οποία είναι αντιδρώντα στις αντιδράσεις 151f, 131f, 19f, 76f και 152f που δημιουργούν το $\tau_{e,f}$. Τέλος, στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 ο Πίνακας 5.4 δείχνει ότι στο $t = 0$ οι υποδεικνυόμενες μεταβλητές είναι τα κλάσματα μάζας των CH_3O_2 και HO_2 και η θερμοκρασία. Αυτά τα δύο είδη είναι αντιδρώντα των αντιδράσεων 152f και 131f, που, μαζί με τα ισχυρά εξώθερμη αντίδραση 150f ($\text{CH}_3 + \text{O}_2 (+\text{M}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 (+\text{M})$), δημιουργούν το $\tau_{e,f}$.

Τα ευρήματα που παρατίθενται στην πρώτη στήλη του Πίνακα 5.4 εξηγούν γιατί το $\tau_{e,f}$ είναι το συντομότερο στην περίπτωση του 1%- CH_2O και το πιο αργό στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 στο $t = 0$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.4α'. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του 1%- CH_2O , η δράση των αντιδράσεων 76f και 151f προς τη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ ενισχύει την παρόμοια δράση των αντιδράσεων 152f, 131f και 19f στο $t = 0$, που είναι οι μόνοι μεγάλοι προωθητές του $\tau_{e,f}$ στην *no-add* περίπτωση. Ως αποτέλεσμα, η έναρξη της διαδικασίας είναι ταχύτερη στην περίπτωση του 1%- CH_2O , σε σχέση με την *no-add* περίπτωση. Αντίθετα, στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 , η δημιουργία του $\tau_{e,f}$ στο $t = 0$ εμποδίζεται από αντίδραση 131b και η καθαρή συνεισφορά της αντίδρασης 150 είναι μηδενική, καθώς οι δύο κατευθύνσεις της παρέχουν αντίθετες συνεισφορές. Δηλαδή $c_{150f}^{e,f} + c_{150b}^{e,f} \approx 0$. Ως αποτέλεσμα, η έναρξη της διαδικασίας είναι πιο αργή στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 , σε σχέση με την *no-add* περίπτωση.

Η μετάβαση από τα τρία διαφορετικά σύνολα αντιδράσεων που παράγουν το $\tau_{e,f}$ στην αρχή της διαδικασίας προς το ενιαίο σύνολο αντιδράσεων χημείας υδρογόνου που δημιουργούν το $\tau_{e,f}$ στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.4 για τις τρεις εξεταζόμενες περιπτώσεις, έχει ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά. Πρώτα απ' όλα, η αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 19f παρέχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στο $\tau_{e,f}$ κατά τη διάρκεια αυτής της μεταβατικής περιόδου και στις τρεις περιπτώσεις. Σε σχέση με την *no-add* περίπτωση, η επίπτωση αυτής της αντίδρασης είναι ελαφρώς μεγαλύτερη στην περίπτωση του 1%- CH_2O και σημαντικά μεγαλύτερη στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 . Οι αντιδράσεις 129f και 131f που διασπών το καύσιμο συμβάλλουν επίσης στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της μεταβατικής περιόδου. Αυτή η επίπτωση της αντίδρασης 129f αυξάνεται στην περίπτωση του 1%- CH_2O και ακόμη περισσότερο στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 , ενώ η επίπτωση της αντίδρασης 131f ακολουθεί την αντίθετη τάση. Μία σταθερή συνεισφορά στο $\tau_{e,f}$ κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου παρέχεται επίσης από τις αντιδράσεις 151f και 76f που καταναλώνουν CH_2O . Η κύρια παρεμπόδιση στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ κατά τη μεταβατική περίοδο οφείλεται στην αντίδραση τερματισμού αλυσίδας 16/17f και στις τρεις εξεταζόμενες περιπτώσεις, η επίπτωση των οποίων μειώνεται στην περίπτωση του 1%- CH_2O και ακόμη περισσότερο στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 . Πρόσθετη παρεμπόδιση προέρχεται από τις αντιδράσεις 146f, 154f και 72f. Τέλος, οι συνεισφορές των δύο κατευθύνσεων της αντίδρασης 150, οι οποίες ακυρώνουν η μία την άλλη, καθίστανται λιγότερο σημαντικές στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 .

Ποιοτικά, η μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ της *no-add* περίπτωσης και της περίπτωσης των δύο πρόσθετων σχετίζεται με την επίδραση της ισχυρά εξώθερμης αντίδρασης συνένχισης αλυσίδας 129f, η επίπτωση της οποίας ως προς τη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ αυξάνεται στην περίπτωση του 1%- CH_2O και ακόμη περισσότερο στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 . Η μεγάλη μείωση του t_{ign} στην περίπτωση του 1%- CH_2O και της ακόμα μεγαλύτερης στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 , σε σχέση με την *no-add* περίπτωση, σχετίζεται κυρίως με αυτή την επίδραση της αντίδρασης 129f. Πρόσθετοι παράγοντες για τη μείωση του $\tau_{e,f}$ είναι η αυξανόμενη επίδραση προώθησης της αντίδρασης 19f και τη φθίνουσας επίδρασης παρεμπόδισης της αντίδρασης 16/17f.

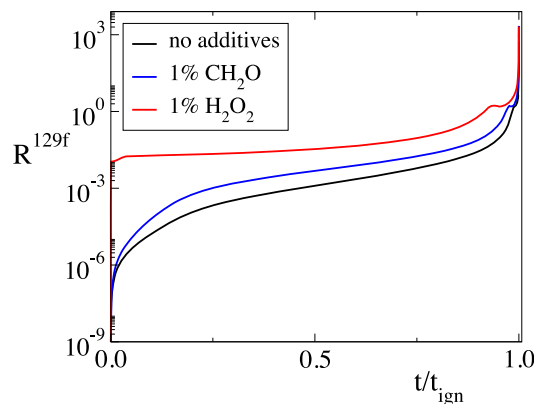
Η προηγούμενη εξέλιξη της περιόδου θερμικής διαφυγής στις περιπτώσεις των 1%- CH_2O και 1%- H_2O_2 , όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.5, αποδίδεται κυρίως στην επίδραση της



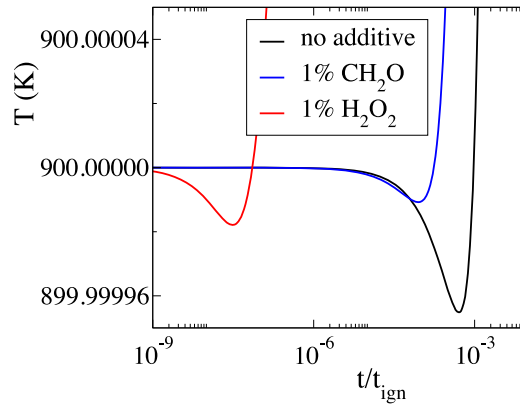
Σχήμα 5.6: Τα κλάσματα μάζας των OH , HO_2 , CH_3 , CH_3O_2 και CH_2O ειδών για τις *no-additive* (συνεχόμενες γραμμές) και με πρόσθετα (διακεκομμένες γραμμές) περιπτώσεις: $p_0 = 4$ MPa, $T_0 = 900$ K και $\phi = 1$. (α'): Η περίπτωση του 1%- CH_2O , (β'): η περίπτωση του 1%- H_2O_2 .

ισχυρά εξώθερμης αντίδρασης 129f στο $\tau_{e,f}$ που οδηγεί σε μεγαλύτερη και συντομότερη συσσώρευση ενδιάμεσων ειδών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.6. Όπως θα συζητηθεί λεπτομερέστερα στη συνέχεια, αυτή η επιρροή εκδηλώνεται πολύ νωρίτερα στις περιπτώσεις των 1%- CH_2O και 1%- H_2O_2 , σε σχέση με την περίπτωση χωρίς πρόσθετο. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.7, η αύξηση του ρυθμού αυτής της αντίδρασης δεν είναι μόνο μεγαλύτερη στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 , αλλά εκδηλώνεται επίσης νωρίτερα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στο Σχήμα 5.5, όπου αποδεικνύεται ότι η θερμική διαφυγή συμβαίνει ταχύτερα στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 , σε σχέση με την περίπτωση του 1%- CH_2O . Η αυξημένη δραστηριότητα της αντίδρασης 129f στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 , σε σχέση με αυτής του 1%- CH_2O , κατά τη διάρκεια του εκρηκτικού σταδίου, οφείλεται στη μεγαλύτερη συσσώρευση του αντιδρώντος της OH στην πρώτη περίπτωση (βλ. Σχήμα 5.6).

Εκτός από τη μεγαλύτερη συσσώρευση OH στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 , το Σχήμα 5.6 δείχνει επίσης μεγαλύτερη συσσώρευση CH_3 , HO_2 και CH_3O_2 σε όλο το εκρηκτικό στάδιο. Επιπλέον, το Σχήμα 5.6 δείχνει ότι το επίπεδο του H_2O_2 στην περίπτωση του 1%- CH_2O δεν αυξάνεται τόσο γρήγορα όσο το CH_2O στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 . Δεδομένου ότι τα H_2O_2 , CH_2O , CH_3O_2 και HO_2 είναι τα πιο υποδεικνυόμενα είδη κατά το εκρηκτικό στά-



Σχήμα 5.7: Η εξέλιξη του ρυθμού R^{129f} στις *no-additive*, 1%- CH_2O και 1%- H_2O_2 περιπτώσεις: $p_0 = 4$ MPa, $T_0 = 900$ K και $\phi = 1$.



Σχήμα 5.8: Η αρχική εξέλιξη της θερμοκρασίας στις *no-additive*, 1%-CH₂O και 1%-H₂O₂ περιπτώσεις: $p_0 = 4$ MPa, $T_0 = 900$ K και $\phi = 1$.

διο, τα ευρήματα αυτά παρέχουν πρόσθετη επικύρωση των συμπερασμάτων που βγήκαν από την ανάλυση των CSP διαγνωστικών.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να επισημανθεί η αλλαγή της επιρροής των αντιδράσεων υψηλής ενέργειας ενεργοποίησης 155f και 156f που καταναλώνουν CH₃ στις περιπτώσεις *no-add* και 1%-H₂O₂. Έχει αποδειχθεί στο παρελθόν ότι αυτές οι δύο αντιδράσεις αποτελούν σημαντικούς υποστηρικτές της δημιουργίας του $\tau_{e,f}$ στο $t = 0$ και στις δύο περιπτώσεις. Αυτή η επίδραση σχετίζεται με την κατανάλωση του υποδεικνυόμενου από το CSP Pointer είδους CH₃ στην *no-add* περίπτωση (στην οποία η θερμοκρασία δεν περιλαμβάνεται στις υποδεικνυόμενες μεταβλητές) και με την εξέλιξη της θερμοκρασίας (επίσης υποδεικνυόμενη) στην περίπτωση 1%-H₂O₂ (στην οποία το CH₃ δεν συγκαταλέγεται μεταξύ των υποδεικνυόμενων ειδών) (πρώτη στήλη στον Πίνακα 5.4).

Μια τέτοια μεταβολή της επιρροής των αντιδράσεων 155f και 156f συμφωνεί πλήρως με τη φυσική κατάσταση που εμφανίζεται στο $t = 0$ στις δύο περιπτώσεις. Συγκεκριμένα, στην *no-add* περίπτωση ο Πίνακας 5.4 δείχνει ότι στο $t = 0$ το κλάσμα μάζας του CH₃ είναι η πιο ισχυρά υποδεικνυόμενη μεταβλητή, ενώ στο Σχήμα 5.8 φαίνεται ότι η διαδικασία είναι αρχικά ισοθερμική, έτσι ώστε η θερμοκρασία εύλογα να απουσιάζει από τις υποδεικνυόμενες από το Pointer μεταβλητές, καθώς δεν μπορεί να μεταβάλει τη δυναμική της διαδικασίας. Από την άλλη πλευρά, στην περίπτωση του 1%-H₂O₂ το CH₃ υποδεικνύεται από μια αποσβετική χρονοκλίμακα, η οποία είναι πολύ ταχύτερη από την εκρηκτική χρονοκλίμακα $\tau_{e,f}$ και χαρακτηρίζει τη δημιουργία ισορροπίας μεταξύ αντιδράσεων που παράγουν και καταναλώνουν CH₃. Αυτό το χαρακτηριστικό εκδηλώνεται σαφώς στο Σχήμα 5.6, όπου φαίνεται ότι η αύξηση του κλάσματος μάζας του CH₃ στην αρχή της διεργασίας είναι πολύ ταχύτερη στην υπόθεση του 1%-H₂O₂ σε σχέση με την υπόθεση χωρίς πρόσθετο. Όσον αφορά τη θερμοκρασία, το Σχήμα 5.8 δείχνει ότι η διεργασία είναι πολύ λιγότερο ισοθερμική στην περίπτωση του 1%-H₂O₂ σε σχέση με την περίπτωση χωρίς πρόσθετο, έτσι ώστε η μεταβλητή αυτή να συγκαταλέγεται εύλογα μεταξύ των υποδεικνυόμενων μόνο στην περίπτωση αυτή.

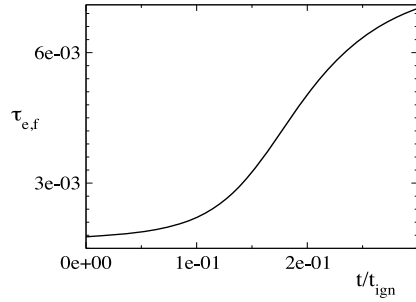
5.4 Η έναρξη της αυτανάφλεξης

Οι διάφορες διαδρομές που ακολουθεί η διαδικασία της αυτανάφλεξης από την έναρξη της διαδικασίας έως το τέλος του εκρηκτικού σταδίου, όπου η δυναμική χαρακτηρίζεται

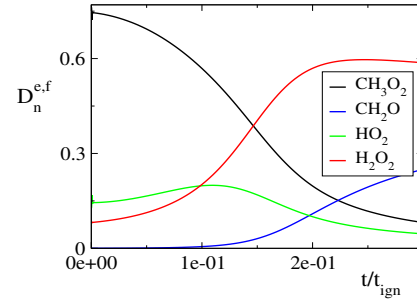
από παρόμοια στοιχεία της χημείας υδρογόνου και στις τρεις περιπτώσεις που εξετάζονται εδώ, μπορούν να διερευνηθούν περαιτέρω, εξετάζοντας την έναρξή τους. Η συγκεκριμένη έρευνα θα βασιστεί στην αρχική χρονική εξέλιξη i) της χρονοκλίμακας της εκρηκτικής συνιστώσας $\tau_{e,f}$, ii) των μεγαλύτερων στοιχείων του CSP Pointer $D_n^{e,f}$, το οποίο προσδιορίζει τις μεταβλητές που σχετίζονται περισσότερο με τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα (βλ. Εξ. (3.16)), iii) τους μεγαλύτερους όρους $d_k^{e,f}$, το άθροισμα των οποίων παράγει το εύρος της $f^{e,f}$ (βλ. Εξ. (3.15)), (vi) οι μεγαλύτεροι όροι $c_k^{e,f}$, το άθροισμα των οποίων παράγει την ιδιοτιμή της $\lambda_{e,f}$ (βλ. Εξ. (3.14)) και (v) τους μεγαλύτερους ρυθμούς R^k των 2K μονόδρομων στοιχειωδών αντιδράσεων. Εδώ, το “ e, f ” αναφέρεται στη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα, $k = 1, \dots, 2K$ αναφέρεται στις 2K μονόδρομες αντιδράσεις και $n = 1, \dots, N + 1$ αναφέρεται στις $N + 1$ μεταβλητές, δηλαδή, τα κλάσματα μάζας και τη θερμοκρασία.

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της έναρξης της αυτανάφλεξης στην *no-add* περίπτωση απεικονίζονται στο Σχήμα 5.9. Σύμφωνα με τα Σχήματα 5.4 και 5.5, φαίνεται ότι το $\tau_{e,f}$ αρχικά αυξάνεται. Δηλαδή, η εκρηκτική συνιστώσα επιβραδύνεται. Το CSP Pointer $D_n^{e,f}$ ($n=1, \dots, N+1$, βλ. Εξ. (3.16) στο Σχήμα 5.9β’ δείχνει ότι η μεταβλητή που σχετίζεται περισσότερο με την εκρηκτική συνιστώσα είναι αρχικά το κλάσμα μάζας του CH_3O_2 . Ωστόσο, καθώς η διαδικασία αρχίζει να εξελίσσεται, η σχέση της με το $\tau_{e,f}$ μειώνεται, ενώ η σχέση του κλάσματος μάζας των H_2O_2 και CH_2O αυξάνεται. Φαίνεται επίσης ότι το κλάσμα μάζας του HO_2 εμφανίζει μικρότερη σχέση με την εκρηκτική συνιστώσα, καθ’ όλη την αρχική περίοδο. Οι τιμές των όρων $d_k^{e,f}$ στα Σχήματα 5.9γ’ και 5.9δ’ που παράγουν το πλάτος της γρήγορης συνιστώσας $f^{e,f}$ ($k=1, \dots, 2K$, βλ. Εξ. (3.15), δείχνουν ότι η επίδραση της συνιστώσας σχετίζεται αρχικά με την αντίδραση έναρξης 146b ($\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \leftarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$), η οποία παράγει CH_3 και HO_2 . Καθώς εξελίσσεται η διαδικασία, οι τιμές των $d_k^{e,f}$ δείχνουν ότι οι αντιδράσεις 152f και 131f που καταναλώνουν CH_3O_2 και HO_2 και διαλύουν το καύσιμο ενισχύουν τη δράση της αντίδρασης έναρξης 146b αυξάνοντας τον αντίκτυπο της εκρηκτικής συνιστώσας. Πρόσθετη συμβολή στην μεγάλη επίδραση της εκρηκτικής συνιστώσας παρέχεται από τις αντιδράσεις 19f και 150f που καταναλώνουν H_2O_2 και CH_3 . Αρχικά, δεν υπάρχει καμία σημαντική παρεμπόδιση στην επίδραση της εκρηκτικής συνιστώσας, ενώ λίγο μετά την έναρξη της διαδικασίας οι αντιδράσεις 150b και 154b ($\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3 \leftarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$) που καταναλώνουν CH_3O_2 τείνουν να μειώσουν την επίδραση. Μια ενδιαφέρουσα συμπεριφορά παρουσιάζεται από τις δύο κατευθύνσεις αντίδρασης 150, οι συνεισφορές των οποίων αλληλοακυρώνονται μετά από σύντομο χρονικό διάστημα από την έναρξη. Ισχύει δηλαδή, $d_{150f}^{e,f} + d_{150b}^{e,f} \approx 0$.

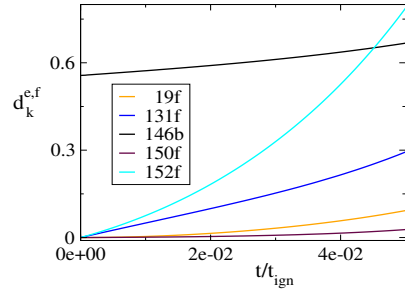
Το Σχήμα 5.9ε’ περιλαμβάνει μια σχηματική αναπαράσταση της διαδρομής αντίδρασης που δημιουργείται από τις αντιδράσεις που συμβάλλουν στη δημιουργία του $f^{e,f}$ κατά την έναρξη της διεργασίας, η οποία δείχνει ότι τα είδη που προσδιορίζονται από το CSP Pointer (εμφανίζονται με μπλε χρώμα) είναι αντιδρώντα ή/και προϊόντα των αντιδράσεων που συμμετέχουν στο μονοπάτι. Το μονοπάτι αντίδρασης δείχνει ότι η δράση της εκρηκτικής συνιστώσας αρχίζει με την αντίδραση έναρξης 146b και προχωρά με τις αντιδράσεις παραγωγής H_2O_2 και CH_3O_2 131f και 150f. Σχετικά με τις αντιδράσεις που συμβάλλουν περισσότερο στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ και εκθέτουν τις μεγαλύτερες τιμές των όρων $c_k^{e,f}$ ($k=1, \dots, 2K$, βλ. Εξ. (3.14), το Σχήμα 5.9στ’ δείχνει ότι κατά την έναρξη της διεργασίας η κύρια συνεισφορά προέρχεται από την αντίδραση 152f που καταναλώνει το υποδεικνυόμενο από το CSP Pointer είδος CH_3O_2 , ενώ μικρές συνεισφορές παρέχονται από τις αντιδράσεις 131f και 19f που καταναλώνουν τα άλλα υποδεικνυόμενα είδη HO_2 και H_2O_2 . Μικρότερες συνεισφορές παρέχονται από τις αντιδράσεις κατανάλωσης CH_2O 151f και 76f, ενώ η αντίδραση που αντιτίθεται περισσότερο στην παραγωγή του $\tau_{e,f}$ είναι η αντίδραση HO_2 -προς- H_2 16/17f. Από τη χρονική εξέλιξη των όρων $c_k^{e,f}$, φαίνεται ότι επιβράδυνση της εκρηκτικής



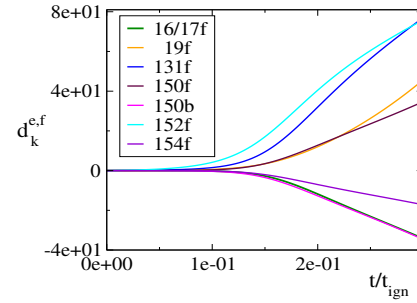
(α')



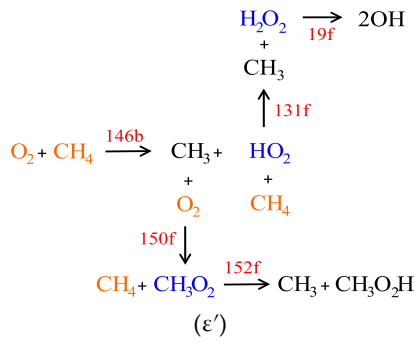
(β')



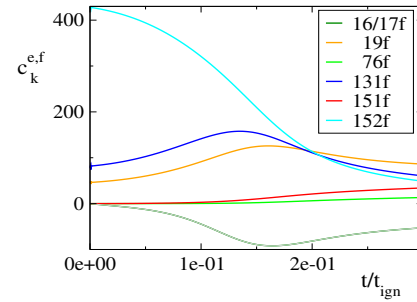
(γ')



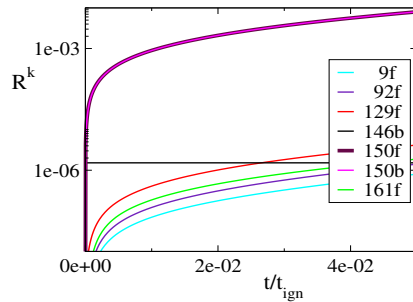
(δ')



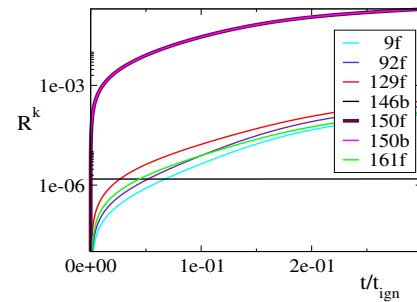
(ε')



(στ')



(ζ')



(η')

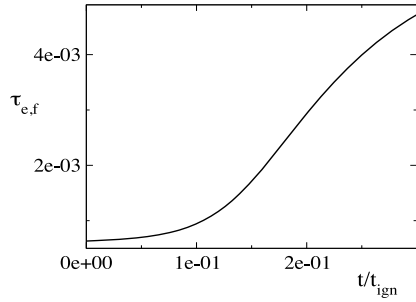
Σχήμα 5.9: Η *no-additive* περίπτωση: Η αρχική εξέλιξη της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$ [s] (α'), τα μεγαλύτερα στοιχεία $D_n^{e,f}$ του CSP Pointer της Εξ. (3.16) (β'), οι μεγαλύτεροι όροι $d_k^{e,f}$ [s⁻¹] της εξίσωσης του πλάτους για την εκρηκτική συνιστώσα στις Εξ. (3.3),(3.15), (γ',δ'), το μονοπάτι αντίδρασης που δημιουργείται από τις αντιδράσεις με τις μεγαλύτερες τιμές $d_k^{e,f}$ (ε'), οι μεγαλύτεροι όροι $c_k^{e,f}$ [s⁻¹] της εξίσωσης της ιδιοτιμής για την εκρηκτική συνιστώσα στις Εξ. (3.13),(3.14) (στ'), και οι μεγαλύτεροι ρυθμοί αντίδρασης R^k [moles/cm³s] (ζ',η').

συνιστώσας οφείλεται κυρίως στη μειωμένη συνεισφορά της αντίδρασης προώθησης 152f ($\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$).

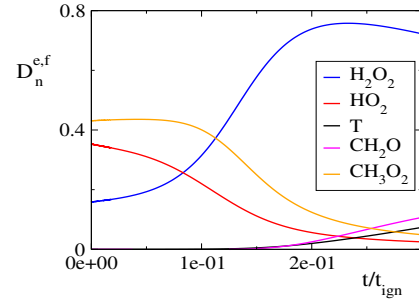
Όπως δείχνουν τα Σχήματα 5.9ζ' και 5.9η', οι αντιδράσεις που εμφανίζουν τους μεγαλύτερους ρυθμούς αντίδρασης κατά το αρχικό μέρος της αυτανάφλεξης στην *no-add* περίπτωση είναι οι 150f, 150b, 129f, 161f, 92f ($\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$) και 9f ($\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{HO}_2 (+\text{M})$), παράλληλα με την αντίδραση 146b, η οποία εμφανίζει ένα από τα μεγαλύτερα ποσοστά μόνο στην αρχή της διαδικασίας. Από αυτές τις επτά αντιδράσεις, μόνο οι αντιδράσεις 146b, 150f και 150b εμφανίζουν μη αμελητέα τιμή $d_k^{e,f}$, ενώ καμία από αυτές δεν εμφανίζει μη αμελητέα τιμή $c_k^{e,f}$. Προφανώς, το επίπεδο δραστηριότητας μιας συγκεκριμένης αντίδρασης δεν σχετίζεται με το ρόλο της στην εκρηκτική συνιστώσα.

Στην περίπτωση του 1%- CH_2O , το Σχήμα 5.10α' δείχνει ότι το $\tau_{e,f}$ επιβραδύνεται κατά το αρχικό στάδιο της διαδικασίας αυτανάφλεξης, όπως στην *no-add* περίπτωση. Η εξέλιξη των δεικτών D_e, f_n (βλ. Εξ. (3.16) στο Σχήμα 5.10β' υποδηλώνει ότι η μεταβλητή που τονίζεται αρχικά κατά το μεγαλύτερο μέρος είναι το κλάσμα μάζας του CH_3O_2 , ακολουθούμενο από τα κλάσματα HO_2 και H_2O_2 , όπως στην *no-add* περίπτωση. Καθώς η διαδικασία αρχίζει να εξελίσσεται, η συσχέτιση των CH_3O_2 και HO_2 με την εκρηκτική συνιστώσα μειώνεται, ενώ η αντίστοιχη του H_2O_2 και -σε μικρότερο βαθμό- του CH_2O αυξάνεται, όπως και στην *no-add* περίπτωση. Ωστόσο, σε αντίθεση με την προηγούμενη περίπτωση, τώρα η θερμοκρασία αρχίζει να παρουσιάζει μη αμελητέα συσχέτιση με την εκρηκτική συνιστώσα, η οποία αυξάνεται με το χρόνο. Ο αντίκτυπος της εκρηκτικής συνιστώσας στο σύστημα προωθείται αρχικά τις αντιδράσεις εκκίνησης 39f ($\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$) και 146b που καταναλώνουν CH_2O και CH_4 , αντίστοιχα. Αργότερα, οι αντιδράσεις κατανάλωσης CH_2O και CH_4 , 151f, 131f και 76f, συνεισφέρουν στον αντίκτυπο της συνιστώσας, με τη βοήθεια των αντιδράσεων κατανάλωσης H_2O_2 και CH_3 , 19f και 150f, όπως προτείνεται από την εξέλιξη των μεγαλύτερων $d_k^{e,f}$ s (βλ. Εξ. (3.15) στα Σχήματα 5.10γ' και 5.10δ'. Η κύρια παρεμπόδιση της δράσης της εκρηκτικής συνιστώσας παρέχεται από η αντίδραση κατανάλωσης CH_3O_2 150b, μαζί με την HO_2 -προς- H_2O_2 αντίδραση 16/17f. Ομοίως με την *no-add* περίπτωση, οι συνεισφορές των δύο κατευθύνσεων της αντίδρασης 150 σχεδόν αλληλοακυρώνονται, αυτή τη φορά από την αρχή της διαδικασίας. Δηλαδή ισχύει $d_{150f}^{e,f} + d_{150b}^{e,f} \approx 0$.

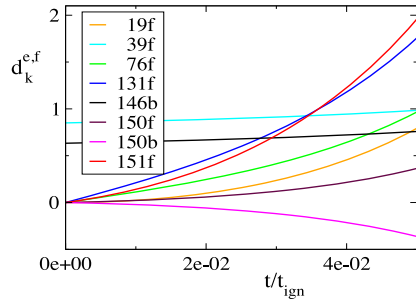
Η διαδρομή αντίδρασης που δημιουργείται από τις αντιδράσεις που συμβάλλουν περισσότερο στο πλάτος της εκρηκτικής συνιστώσας $f^{e,f}$ στην αρχή δείχνει ότι η συνιστώσα ξεκινά με τις αντιδράσεις έναρξης 146b και 39f που καταναλώνουν CH_4 και CH_2O και συνεχίζει με τις αντιδράσεις 131f και 76f (το HO_2 αντιδρά με το CH_4 και το CH_2O για να παράξουν το H_2O_2 , το οποίο υποδεικνύεται από το CSP Pointer) και 150f (η οποία παράγει το υποδεικνυόμενο CH_3O_2), όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10ε'. Τα αντιδρώντα ή/και τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων αφορούν τα είδη, των οποίων τα κλάσματα μάζας αναγνωρίζονται από το CSP Pointer $D_n^{e,f}$ (και εμφανίζονται με μπλε χρώμα), όπως και στην *no-add* περίπτωση. Η εξέλιξη των μεγαλύτερων $c_k^{e,f}$ (βλ. Εξ. 3.14) δείχνουν ότι αρχικά η δημιουργία του $\tau_{e,f}$ σχετίζεται κυρίως με τις αντιδράσεις 151f και 131f που καταναλώνουν τα υποδεικνυόμενα είδη CH_3O_2 και HO_2 . Μικρότερες συνεισφορές παρέχονται από την αντίδραση κατανάλωσης H_2O_2 19f, την αντίδραση κατανάλωσης CH_2O 76f και την εξαιρετικά εξώθερμη αντίδραση 150f. Όπως και με το πλάτος $f^{e,f}$, η αντίδραση που αντιτίθεται στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ είναι η αντίδραση 16/17f που καταναλώνει το υποδεικνυόμενο είδος HO_2 και η σημαντικά ενδοθερμική αντίδραση 150b. Περιέργως, οι συνεισφορές των δύο κατευθύνσεων της αντίδρασης 150 αλληλοακυρώνονται. Δηλαδή, ισχύει $c_{150f}^{e,f} + c_{150b}^{e,f} \approx 0$. Οι εμφανιζόμενες στο Σχήμα 5.10στ' τιμές των μεγαλύτερων $c_k^{e,f}$ υποδεικνύουν ότι η επιβράδυνση κατά την έναρξη της διαδικασίας της αυτανάφλεξης οφείλεται κυρίως στη μείωση της προωθητικής επιρροής των αντιδράσεων 151f ($\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{HCO}$) και



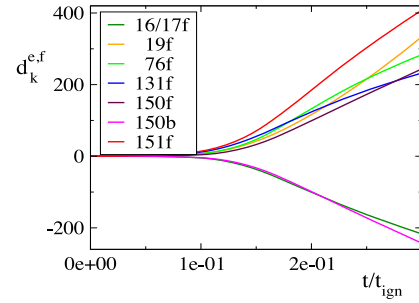
(α')



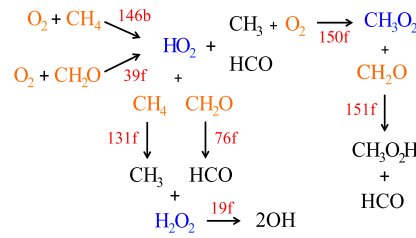
(β')



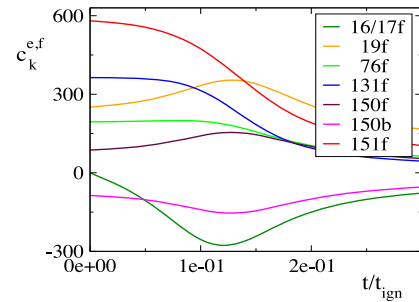
(γ')



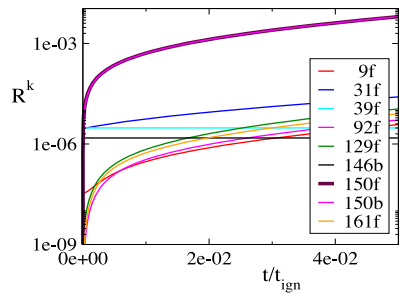
(δ')



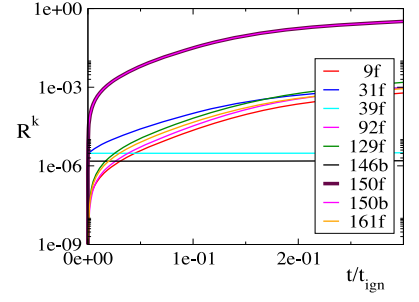
(ε')



(σ')



(ζ')

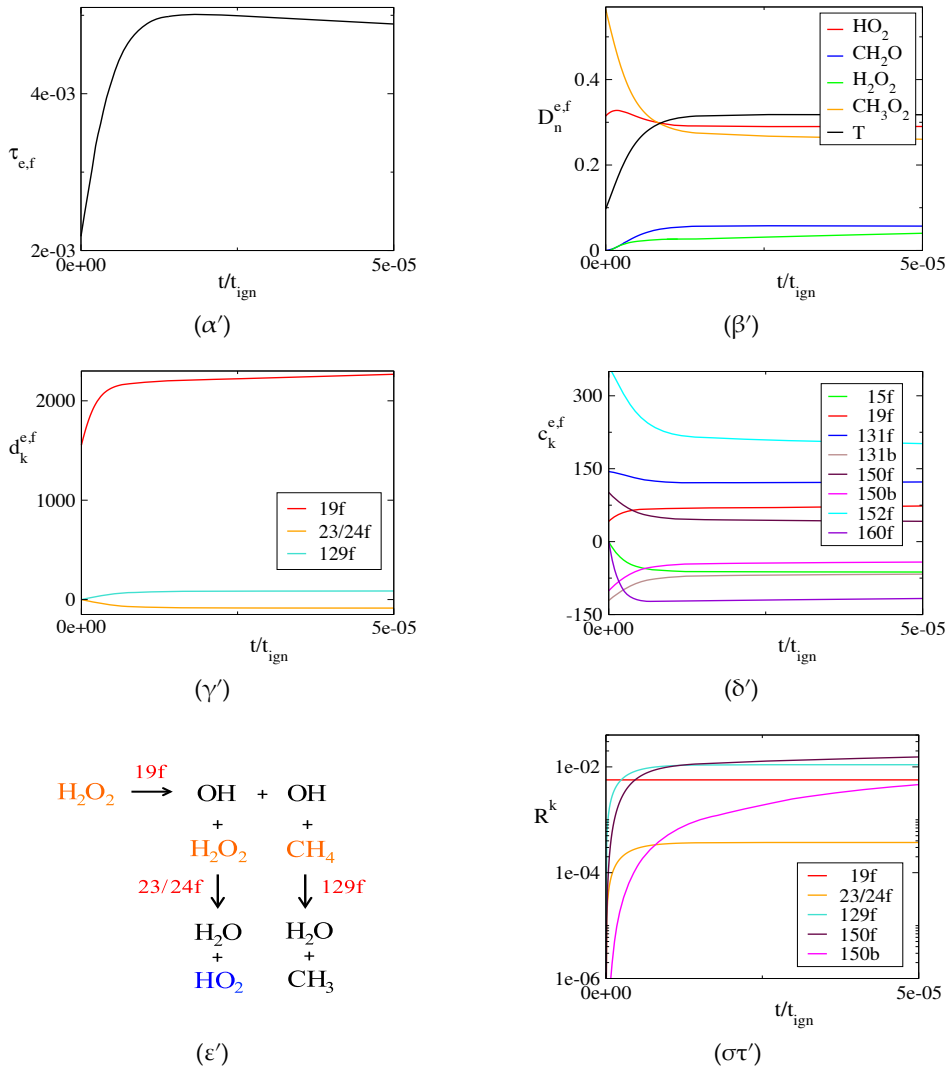


(η')

Σχήμα 5.10: Η 1%-CH₂O περίπτωση: Η αρχική εξέλιξη της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$ [s] (α'), τα μεγαλύτερα στοιχεία $D_n^{e,f}$ του CSP Pointer της Εξ. (3.16) (β'), οι μεγαλύτεροι όροι $d_k^{e,f}$ [s⁻¹] της εξίσωσης του πλάτους για την εκρηκτική συνιστώσα στην Εξ. (3.3),(3.15) (γ',δ'), το μονοπάτι αντίδρασης που δημιουργείται από τις αντιδράσεις με τις μεγαλύτερες τιμές $d_k^{e,f}$ (ε'), οι μεγαλύτεροι όροι $c_k^{e,f}$ [s⁻¹] της εξίσωσης της ιδιοτιμής για την εκρηκτική συνιστώσα στην Εξ. (3.3),(3.15) (σ'), και οι μεγαλύτεροι ρυθμοί αντίδρασης R^k [moles/cm³s] (ζ',η').

131f ($\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$).

Τα Σχήματα 5.10ζ' και 5.10η' δείχνουν επίσης ότι από τις εννέα αντιδράσεις που εμφανίζουν τους μεγαλύτερους ρυθμούς αντίδρασης, μόνο οι αντιδράσεις 146b, 39f, 150f και 150b συνεισφέρουν στο πλάτος και στη χρονοκλίμακα της εκρηκτικής συνιστώσας. Συγκεκριμένα, οι αντιδράσεις έναρξης 146b και 39f εμφανίζουν μεγάλες τιμές $d_k^{e,f}$ στην αρχή της διεργασίας, ενώ οι αντιδράσεις 150f και 150b εμφανίζουν μεγάλες τιμές $d_k^{e,f}$ αμέσως μετά την έναρξη της διεργασίας και μεγάλες τιμές $c_k^{e,f}$ σε όλο το αρχικό μέρος.



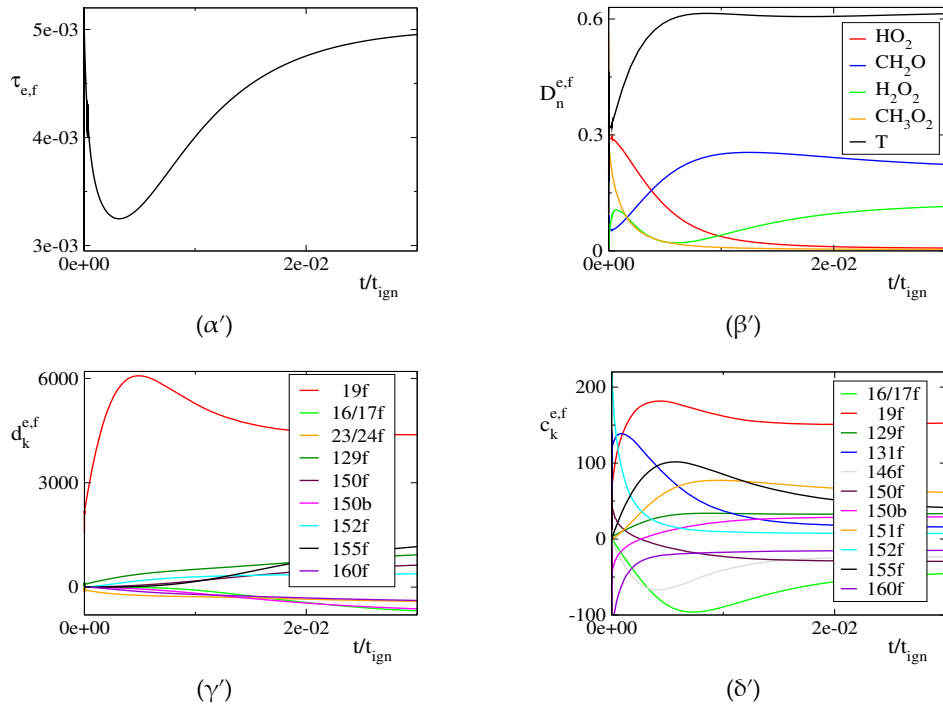
Σχήμα 5.11: H 1%-H₂O₂ περίπτωση: Η αρχική εξέλιξη της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$ [s] (α'), τα μεγαλύτερη στοιχεία $D_n^{e,f}$ του CSP Pointer της Εξ. (3.16) (β'), οι μεγαλύτεροι όροι $d_k^{e,f}$ [s⁻¹] της εξίσωσης του πλάτους για την εκρηκτική συνιστώσα στις Εξ. (3.3),(3.15) (γ'), οι μεγαλύτεροι όροι $c_k^{e,f}$ [s⁻¹] της εξίσωσης της ιδιοτιμής για την εκρηκτική συνιστώσα στις Εξ. (3.3),(3.15) (δ'), μία σχηματική προσέγγιση του μονοπατιού των αντιδράσεων με τις μεγαλύτερες τιμές $d_k^{e,f}$ (ε') και οι μεγαλύτεροι ρυθμοί αντίδρασης R^k [moles/cm³s] (στ').

Τα Σχήματα 5.11 και 5.12 δείχνουν ότι στην περίπτωση του 1%-H₂O₂, η αρχική συμπεριφορά του $\tau_{e,f}$ είναι διαφορετική από τις δύο περιπτώσεις που εξετάστηκαν προηγουμένως. Αποδεικνύεται ότι, κατά την έναρξη της διαδικασίας της αυτανάφλεξης, η εκρηκτική συνιστώσα αρχικά επιβραδύνει ($0 < t < 1.1 \times 10^{-5}$ s) και στη συνέχεια επιταχύνει

($1.1 \times 10^{-5} < t < 3.1 \times 10^{-3}$ s) και στη συνέχεια επιβραδύνεται ξανά. Οι λεπτομέρειες της μετάβασης από την αρχική επιβράδυνση στην ακόλουθη επιτάχυνση εμφανίζονται στο Σχήμα 5.11, ενώ εκείνες από την επιτάχυνση έως την επιβράδυνση που ακολουθεί εμφανίζονται στο Σχήμα 5.12.

Το Σχήμα 5.11β' δείχνει ότι καθ' όλη τη διάρκεια της πολύ σύντομης αρχικής περιόδου της περίπτωσης του 1%-H₂O₂, στην οποία το $\tau_{e,f}$ επιβραδύνει πολύ γρήγορα και στη συνέχεια επιταχύνει πολύ αργά, υπάρχουν τρεις κυρίως υποδεικνυόμενες μεταβλητές. Δηλαδή, το κλάσμα μάζας των CH₃O₂ και HO₂ και η θερμοκρασία, τα οποία εμφανίζουν το μεγαλύτερο $D_n^{e,f}$ s. Λιγότερο υποδεικνυόμενες μεταβλητές είναι τα κλάσματα μάζας των CH₂O και H₂O₂. Από την εξέλιξη των μεγαλύτερων τιμών των $d_k^{e,f}$ του Σχήματος 5.11γ' φαίνεται ότι η επίπτωση της εκρηκτικής συνιστώσας καθορίζεται κυρίως από την αντίδραση κατανάλωσης H₂O₂ 19f. Μια μικρή συνεισφορά παρέχεται από την σημαντικά εξώθερμη αντίδραση 129f. Η παρεμπόδιση προέρχεται από την αντίδραση κατανάλωσης H₂O₂ 23/24f, η οποία στερεί το H₂O₂ από την αντίδραση 19f. Όπως φαίνεται από τη διαδρομή αντίδρασης που σχετίζεται με τη δραστηριότητα εντός της εκρηκτικής συνιστώσας (Σχήμα 5.11ε'), η διαδικασία ξεκινά με την αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 19f και προχωρά με τις αντιδράσεις 23/24f και 129f. Η αντίδραση 23/24f περιλαμβάνει HO₂ και η αντίδραση 129f είναι έντονα εξώθερμη. Ως αποτέλεσμα, τόσο το κλάσμα μάζας του HO₂ όσο και η θερμοκρασία αποτελούν μεταβλητές υποδεικνυόμενες από το CSP Pointer. Το Σχήμα 5.11δ' υποδηλώνει ότι μεγάλος αριθμός αντιδράσεων προωθούν ή αντιτίθενται στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$. Δηλαδή, σχετίζονται με τις μεγαλύτερες τιμές $c_k^{e,f}$ s. Οι μεγαλύτερες συνεισφορές προώθησης προέρχονται από τις αντιδράσεις 152f και 131f, οι οποίες περιλαμβάνουν τη διάσπαση του καυσίμου με τα πιο ισχυρά υποδεικνυόμενα είδη CH₃O₂ και HO₂. Οι επόμενες μεγαλύτερες συνεισφορές προέρχονται από την αντίδραση 19f και την πιο εξώθερμη αντίδραση 150f. Η αντίδραση 19f καταναλώνει το υποδεικνυόμενο H₂O₂, ενώ τα αντιδρώντα της αντίδρασης 150f δεν υποδείχθηκαν από το CSP Pointer, αλλά ο ρυθμός R^{150f} περιλαμβάνει την υποδεικνυόμενη μεταβλητή της θερμοκρασίας. Η μεγάλη τιμή του $c_{150f}^{e,f}$ σχετίζεται επομένως με τη μεγάλη τιμή του $D_T^{e,f}$ σε αυτό το αρχικό στάδιο. Η μεγάλη παρεμπόδιση στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ προέρχεται από την αντίδραση 160f, που μειώνει την ποσότητα των CH₃O₂ που διατίθενται για την πλέον αντίδραση προώθησης 152f. Η πρόσθετη παρεμπόδιση προέρχεται από τις αντιδράσεις 131b και 150b, οι οποίες ενεργούν ενάντια στις κατευθύνσεις προώθησης των 131f και 150f. Μια ακόμη παρεμπόδιση προέρχεται από την αντίδραση τερματισμού αλυσίδας 15f (HO₂ + OH → H₂O + O₂), η οποία μειώνει την ποσότητα των HO₂ που διατίθεται για την αντίδραση προώθησης 131f που καταναλώνει καύσιμο. Όπως στην περίπτωση του 1%-CH₂O, οι συνεισφορές των δύο κατευθύνσεων της αντίδρασης 150 αλληλοακυρώνονται. Δηλαδή, ισχύει $c_{150f}^{e,f} + c_{150b}^{e,f} \approx 0$. Η εξέλιξη των $c_k^{e,f}$ στο Σχήμα 5.11δ' υποδηλώνει ότι η αρχική επιβράδυνση της εκρηκτικής συνιστώσας στην αρχή της διαδικασίας στην περίπτωση του 1%-H₂O₂ οφείλεται κυρίως στη μείωση της δράσης της αντίδρασης προώθησης 152f (CH₃O₂ + CH₄ → CH₃ + CH₃O₂H) και στην αυξανόμενη δράση της αντίδρασης παρεμπόδισης 160f (CH₃O₂ + OH → CH₃OH + O₂). Το σχήμα 5.11στ' δείχνει τις αντιδράσεις που εμφανίζουν τους πέντε μεγαλύτερους ρυθμούς και που συμβάλλουν στο πλάτος και τη χρονοκλίμακα της εκρηκτικής συνιστώσας. Οι αντιδράσεις 19f, 23/24f και 129f συμβάλλουν στο πλάτος και οι αντιδράσεις 19f, 150f και 150b συμβάλλουν στη χρονοκλίμακα.

Τα χαρακτηριστικά στην έναρξη της αρχικής περιόδου στην περίπτωση του 1%-H₂O₂ που εμφανίζονται στο Σχήμα 5.11 ακολουθούνται από εκείνα που εμφανίζονται στο Σχήμα 5.12 που χαρακτηρίζουν την περίοδο λήξης, στην οποία το $\tau_{e,f}$ πρώτα επιταχύνει και στη συνέχεια επιβραδύνει. Φαίνεται ότι οι υποδεικνυόμενες από το CSP Pointer μεταβλητές εί-



Σχήμα 5.12: H 1%-H₂O₂ περίπτωση: η μετέπειτα εξέλιξη της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$ (α'), τα μεγαλύτερα στοιχεία $D_n^{e,f}$ του CSP Pointer της Εξ. (3.16) (β'), οι μεγαλύτεροι όροι $d_k^{e,f}$ της εξίσωσης του πλάτους για την εκρηκτική συνιστώσα στην Εξ. (3.15) (γ'), οι μεγαλύτεροι όροι $c_k^{e,f}$ [s⁻¹] της εξίσωσης της ιδιοτιμής για την εκρηκτική συνιστώσα στην Εξ. (3.14) (δ').

ναι παρόμοιες με εκείνες της αρχικής περιόδου. Δηλαδή, τα κλάσματα μάζας των CH₂O, H₂O₂, HO₂ και CH₃O₂ και η θερμοκρασία. Ωστόσο, η πλέον υποδεικνυόμενη μεταβλητή τώρα είναι σαφώς η θερμοκρασία, ενώ η σχέση των HO₂ και CH₃O₂ με την εκρηκτική η συνιστώσα μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, όπως υποδεικνύεται με τις ταχύτατα μειούμενες τιμές των $D_{HO_2}^{e,f}$ και $D_{CH_3O_2}^{e,f}$. Οι μεγαλύτερες τιμές $d_k^{e,f}$ που εμφανίζονται στο Σχήμα. 5.12γ' υποδεικνύουν ότι η επίδραση της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας στο σύστημα καθορίζεται κυρίως από την αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 19f που καταναλώνει H₂O₂. Μικρές θετικές συνεισφορές παρέχονται από τις αντιδράσεις διάλυσης του καυσίμου 129f και 152f και από την αντίδραση κατανάλωσης CH₃O₂ 155f. Η κύρια παρεμπόδιση προέρχεται από την αντίδραση κατανάλωσης CH₃O₂ 160f, την αντίδραση τερματισμού αλυσίδας 16/17f και την H₂O₂-προς-HO₂ αντίδραση 23/24f. Οι δύο κατευθύνσεις της αντίδρασης 150 συνεισφέρουν στο πλάτος της εκρηκτικής συνιστώσας $f^{e,f}$. Ωστόσο, η καθαρή συνεισφορά τους είναι αμελητέα, δεδομένου ότι η προώθηση της αντίδρασης 150f ακυρώνει την αντίθετη συνεισφορά του 150b, δηλαδή, $d_{150f}^{e,f} + d_{150b}^{e,f} \approx 0$. Οι μεγαλύτερες τιμές του $c_k^{e,f}$ υποδεικνύουν ότι το $\tau_{e,f}$ παράγεται κυρίως από την αντίδραση 19f, που καταναλώνει το υποδεικνυόμενο είδος H₂O₂, ενώ πρόσθετες συνεισφορές παρέχονται από τις αντιδράσεις 131f, 151f, 152f και 155f που καταναλώνουν τα άλλα υποδεικνυόμενα είδη H₂O₂, CH₂O και CH₃O₂ και από την εξαιρετικά εξώθερμη αντίδραση 129f. Η κύρια παρεμπόδιση προέρχεται από τις αντιδράσεις τερματισμού αλυσίδας 146f και 16/17f και την αντίδραση κατανάλωσης του CH₃O₂ 160f. Όπως με τις τιμές του $d_k^{e,f}$, οι δύο κατευθύνσεις της αντίδρασης 150 παρέχουν μη αμελητέες, αλλά αντιτιθέμενες συνεισφορές στο $\tau_{e,f}$, δηλαδή, $c_{150f}^{e,f} + c_{150b}^{e,f} \approx 0$.

Η σχέση της θερμοκρασίας, η οποία είναι η πιο σημαντικά υποδεικνυόμενη μεταβλητή κατά την περίοδο αυτή, με την εκρηκτική συνιστώσα καθορίζεται με τη δράση των αντιδράσεων 19f, 129f, 150 και 155f. Αυτές οι αντιδράσεις είναι μεταξύ εκείνων που συμβάλλουν στο ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας, από τις οποίες, οι αντιδράσεις 129f, 150 και 155f θετικά και η αντίδραση 19f αρνητικά. Τα αντιδρώντα των αντιδράσεων 129f και 150f δεν υποδεικνύονται, ενώ τα αντιδρώντα των αντιδράσεων 19f (H_2O_2), 150b (CH_3O_2) και 155f (CH_3O_2 και HO_2) παρουσιάζουν αδύναμη σχέση με την εκρηκτική συνιστώσα, δηλαδή, παράγουν μικρές τιμές του $D_n^{e,f}$. Επομένως, οι σχετικές υψηλές τιμές των $c_n^{e,f}$ που εμφανίζονται από όλες αυτές τις αντιδράσεις συσχετίζονται με μεγάλο $D_T^{e,f}$.

Η εξέλιξη των $c_k^{e,f}$ του Σχήματος 5.12δ' υποδηλώνει ότι η επιτάχυνση της εκρηκτικής συνιστώσας που εμφανίζεται κατά το πρώτο μέρος της περιόδου που εμφανίζεται στο Σχήμα 5.12α' οφείλεται κυρίως στη δράση προώθησης των αντιδράσεων 19f ($\text{H}_2\text{O}_2 (+M) \rightarrow \text{OH} + \text{OH} (+M)$), 131f ($\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) και 155f ($\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$). Η επιβράδυνση που ακολουθεί οφείλεται κυρίως στη μείωση του αντίκτυπου όλων των αντιδράσεων προώθησης και στην ενίσχυση της αντίθετης δράσης της αντίδρασης 16/17f ($\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$).

Οι τρεις διαδικασίες εκκίνησης που εμφανίζονται στα Σχήματα 5.9-5.12 διαθέτουν ορισμένα κοινά και ορισμένα διακριτά χαρακτηριστικά:

1. Ένας μεγάλος ρυθμός αντίδρασης R^k ($k=1, \dots, 2K$) δεν σημαίνει απαραίτητα ότι η k -αντίδραση συμβάλλει στο μέγεθος του $\tau_{e,f}$ ή του $f^{e,f}$. Για παράδειγμα, οι δύο κατευθύνσεις της αντίδρασης 150, οι οποίες επιτυγχάνουν πολύ γρήγορα τους μεγαλύτερους ρυθμούς αντίδρασης στην *no-add* περίπτωση, δε συμμετέχουν στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$, αν και συμμετέχουν στη δημιουργία του $f^{e,f}$. Από την άλλη πλευρά, η αντίδραση 129f που εμφανίζει το δεύτερο μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης δεν συμβάλλει σε καμία από τις δύο αυτές ποσότητες. Επίσης, στην περίπτωση του 1%- CH_2O , οι δύο κατευθύνσεις της αντίδρασης 150 που επιτυγχάνουν το μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης συμβάλλουν σημαντικά τόσο στο $f^{e,f}$ όσο και στο $\tau_{e,f}$. Ωστόσο, η αντίδραση 31f που εμφανίζει το δεύτερο μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης δεν συνεισφέρει στο $f^{e,f}$ ή $\tau_{e,f}$. Από την άλλη πλευρά, αντίδραση 151f που συνεισφέρει σημαντικά τόσο στο $f^{e,f}$ όσο και στο $\tau_{e,f}$ δεν παρουσιάζει ρυθμό αντίδρασης μεταξύ των μεγαλύτερων. Τέλος, στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 και οι πέντε αντιδράσεις που εμφανίζουν τους μεγαλύτερους ρυθμούς αντίδρασης συνεισφέρουν στο $f^{e,f}$ ή/και στο $\tau_{e,f}$. Ωστόσο, ο ρυθμός αντίδρασης 152f που παρέχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στο $\tau_{e,f}$ δεν είναι μεταξύ των πέντε μεγαλύτερων.
2. Όταν οι υποδεικνυόμενες από το CSP Pointer μεταβλητές είναι κλάσματα μάζας, τα σχετικά είδη μπορεί να είναι είτε αντιδρώντα, είτε προϊόντα αντιδράσεων που σχετίζονται με τη δημιουργία του $f^{e,f}$ που καθορίζουν την επίδραση της εκρηκτικής συνιστώσας στο σύστημα, ενώ είναι πάντα αντιδρώντα των αντιδράσεων που σχετίζονται με τη δημιουργία του $\tau_{e,f}$, το οποίο ορίζει το χρονικό πλαίσιο της δράσης της εκρηκτικής συνιστώσας. Στην περίπτωση που η θερμοκρασία είναι η υποδεικνυόμενη μεταβλητή, η δημιουργία του $\tau_{e,f}$ προωθείται από αντιδράσεις που συμβάλλουν σημαντικά στο ρυθμό της διακύμανσης της θερμοκρασίας.
3. Η έναρξη των τριών περιπτώσεων που εξετάζονται εδώ κυριαρχείται από τρία διαφορετικά σύνολα αντιδράσεων: Κυρίως την αντίδραση 146b ($\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \leftarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$) στην *no-add* περίπτωση, τις αντιδράσεις 39f ($\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$) και 146b στην περίπτωση του 1%- CH_2O και την αντίδραση 19f ($\text{H}_2\text{O}_2 (+M) \rightarrow \text{OH} + \text{OH} (+M)$) στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 . Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζεται στους μεγαλύτερους

όρους $d_k^{e,f}$ στο $t = 0$, το άθροισμα των οποίων δημιουργεί το πλάτος $f^{e,f}$. Ωστόσο, η χρονοκλίμακα που χαρακτηρίζει τη δράση της εκρηκτικής συνιστώσας σε αυτό το χρονικό σημείο δημιουργείται από διαφορετικά σύνολα αντιδράσεων: Κυρίως από την αντίδραση 152f ($\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$) στην *no-add* περίπτωση, τις αντιδράσεις 151f ($\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{HCO}$), 131f ($\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) και 19f ($\text{H}_2\text{O}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{OH} + \text{OH} (+\text{M})$) στην περίπτωση του 1%- CH_2O και οι αντιδράσεις 152f, 131 και 150 ($\text{CH}_3 + \text{O}_2 (+\text{M}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 (+\text{M})$) στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 . Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζεται στους μεγαλύτερους όρους των $c_k^{e,f}$, το άθροισμα των οποίων παράγει την ποσότητα $1/\tau_{e,f}$ (Εξ.(3.13), (3.4)). Οι διαφορές στο σύνολο των αντιδράσεων που κυριάρχησαν στην έναρξη της διαδικασίας και η δημιουργία του $\tau_{e,f}$ στις τρεις υπό εξέταση περιπτώσεις αντικατοπτρίστηκαν στο σύνολο των υποδεικνυόμενων μεταβλητών: Το κλάσμα μάζας του CH_3O_2 στην *no-add* περίπτωση, τα κλάσματα μάζας των CH_3O_2 , H_2O_2 και HO_2 στην περίπτωση του 1%- CH_2O και τα κλάσματα μάζας των CH_3O_2 και HO_2 και η θερμοκρασία στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 .

4. Εκτός από την πολύ σύντομη περίοδο κατά την έναρξη της διαδικασίας στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 , και οι τρεις περιπτώσεις που εξετάστηκαν παρουσίασαν επιβράδυνση της εκρηκτικής συνιστώσας (αύξηση της τιμής του $\tau_{e,f}$) κατά την αρχική περίοδο του εκρηκτικού σταδίου (βλ. Σχήματα 5.4 και 5.5. Αυτή η επιβράδυνση κυριάρχησε από τη μειούμενη επίδραση της αντίδρασης προώθησης 152f στην *no-add* περίπτωση, τη μειούμενη επίδραση των αντιδράσεων προώθησης 151f και 131f στην περίπτωση του 1%- CH_2O και τη μειούμενη επίδραση της αντίδρασης προώθησης 152f, μαζί με την αυξανόμενη επίδραση της αντίδρασης παρεμπόδισης 160f στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 .
5. Μια αξιολόγηση της δραστηριότητας που προκύπτει από τις αντιδράσεις που προωθούν ή αντιτίθενται στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$, όπως μετράται από τις τιμές των σχετικών τιμών των $c_k^{e,f}$, αποκαλύπτει ορισμένες βασικές διαφορές στην έναρξη της διαδικασίας της αυτανάφλεξης, οι οποίες καθορίζουν την εξέλιξή της σε μεταγενέστερο χρόνο. Η αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 19f καθορίζει την κυρίαρχη επίδρασή της στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ στο αρχικό στάδιο της διαδικασίας αυτανάφλεξης, και στις τρεις υπό εξέταση περιπτώσεις. Ωστόσο, η επίδρασή της είναι πιο ενισχυμένη στις περιπτώσεις των δύο πρόσθετων και εδραιώνεται πολύ νωρίτερα στην υπόθεση 1%- H_2O_2 . Σχετική με την επίδραση της αντίδρασης 19f είναι εκείνη της ισχυρά εξώθερμης αντίδρασης 129f, η οποία παρουσιάζεται ενισχυμένη στην περίπτωση του 1%- CH_2O . Στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 εμφανίζεται ακόμα πιο ενισχυμένη και εκδηλώνεται πολύ νωρίτερα. Η αντίδραση 16/17f είναι αρχικά αυτή που αντιτίθεται περισσότερο στη δημιουργία $\tau_{e,f}$ και στις τρεις περιπτώσεις. Ωστόσο, η επίδρασή της μειώνεται καθώς εξελίσσεται η διαδικασία, με αυτή τη μείωση να γίνεται πολύ πιο γρήγορα στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 . Αυτά τα χαρακτηριστικά που εντοπίστηκαν νωρίς στο εκρηκτικό στάδιο μέσω των διαγνωστικών εργαλείων της CSP που εμφανίζονται στα Σχήματα 5.9-5.12, σχετίζονται τέλεια με αυτά που εμφανίζονται στο κύριο μέρος του εκρηκτικού σταδίου, όπως εμφανίστηκαν στον Πίνακα 5.4, που εξηγεί το λόγο για τη μικρότερη τιμή του t_{ign} της περίπτωσης του 1%- H_2O_2 μέσω της πρωτύτης ανάπτυξης της περιόδου της θερμικής διαφύγης.

Πίνακας 5.5: Οι χρόνοι ανάφλεξης t_{ign} στην *no-additive* περίπτωση και η ποσοστιαία αλλαγή του t_{ign} στις 1%-CH₂O και 1%-H₂O₂ περιπτώσεις, ως συνάρτηση των T_0 , ϕ και p_0 . Οι αριθμοί στις παρενθέσεις δηλώνουν δύναμη του δέκα

p_0 (MPa)	T_0 (K)	ϕ	t_{ign} (s) when <i>no-additive</i>	% change of t_{ign} due to	
				1%-CH ₂ O	1%-H ₂ O ₂
4	700	1	1.35 (+1)	-62 %	-81 %
4	800	1	3.95 (-1)	-57 %	-81 %
4	900	1	3.61 (-2)	-47 %	-81 %
4	1000	1	7.33 (-3)	-36 %	-74 %
4	1100	1	3.32 (-3)	-32 %	-62 %
4	900	0.5	5.56 (-2)	-44 %	-77 %
4	900	0.7	4.49 (-2)	-46 %	-79 %
4	900	1	3.61 (-2)	-47 %	-81 %
4	900	1.25	3.16 (-2)	-48 %	-81 %
4	900	1.5	2.85 (-2)	-49 %	-82 %
2	900	1	7.54 (-2)	-47 %	-81 %
4	900	1	3.61 (-2)	-47 %	-81 %
7	900	1	2.09 (-2)	-47 %	-79 %
10	900	1	1.50 (-2)	-47 %	-78 %

5.5 Χρόνοι ανάφλεξης

Η επιρροή των πρόσθετων CH₂O και H₂O₂ στο χρόνο ανάφλεξης t_{ign} , όπως εκδηλώθηκε στην περίπτωση $T_0 = 900\text{K}$, $\phi = 1$ και $p_0 = 4 \text{ MPa}$, παραμένει ίδια σε ένα ευρύ φάσμα τιμών p_0 , T_0 και ϕ . Αυτό φαίνεται στον Πίνακα 5.5, ο οποίος εμφανίζει (i) τους χρόνους ανάφλεξης t_{ign} στην *no-add* περίπτωση και (ii) την ποσοστιαία μείωση των t_{ign} στις περιπτώσεις των 1%-CH₂O και 1%-H₂O₂, για διάφορες τιμές των αρχικών συνθηκών p_0 , T_0 και ϕ . Φαίνεται ότι και οι δύο πρόσθετες ουσίες ποσοστού 1% προκαλούν πολύ μεγάλες αλλαγές στην τιμή του χρόνου ανάφλεξης. Πιο συγκεκριμένα, ο Πίνακας 5.5 δείχνει ότι η ποσοστιαία μείωση των t_{ign} αυξάνεται με μείωση της αρχικής θερμοκρασίας T_0 , με αύξηση του ϕ ή μείωση της αρχικής πίεσης p_0 . Αυτές οι αλλαγές γίνονται πιο έντονες με την αλλαγή των

Πίνακας 5.6: Οι χρόνοι ανάφλεξης t_{ign} για διαφορετικούς βαθμούς προσθήκης CH₂O και H₂O₂ στο αρχικό μίγμα: $T_0 = 900 \text{ K}$, $p_0 = 4 \text{ atm}$, $\phi = 1$. Οι αριθμοί στις παρενθέσεις δηλώνουν δύναμη του δέκα

% addition of CH ₂ O / H ₂ O ₂	t_{ign} (s)			
	CH ₂ O		H ₂ O ₂	
	$\phi = 0.5$		$\phi = 1.0$	
0.0 %	5.56(-2)		3.61(-2)	
0.1 %	4.98(-2)	2.85(-2)	3.20(-2)	1.80(-2)
0.3 %	4.25(-2)	2.05(-2)	2.69(-2)	1.24(-2)
0.5 %	3.79(-2)	1.70(-2)	2.37(-2)	9.93(-3)
1.0 %	3.10(-2)	1.26(-2)	1.90(-2)	7.01(-3)
1.5 %	2.70(-2)	1.04(-2)	1.63(-2)	5.56(-3)
2.0 %	2.42(-2)	8.98(-3)	1.45(-2)	4.67(-3)
2.5 %	2.22(-2)	7.97(-3)	1.32(-2)	4.05(-3)
3.0 %	2.06(-2)	7.21(-3)	1.21(-2)	3.59(-3)

T_0 και ϕ παρά με την αλλαγή του p_0 . Προφανώς, ο ρόλος των πρόσθετων στην πρωτύτερη ανάπτυξη της περιόδου θερμικής διαφυγής είναι πιο έντονος όταν η αρχική θερμοκρασία είναι χαμηλή ή όταν το μίγμα είναι φτωχό. Σχετικά με την επίδραση των δύο πρόσθετων, ο Πίνακας 5.5 δείχνει ότι η επίδραση του H_2O_2 είναι πάντα ισχυρότερη από εκείνη του CH_2O σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις. Αυτή η δυνατότητα συμφωνεί απόλυτα με το γεγονός ότι το H_2O_2 είναι πιο ισχυρά υποδεικνυόμενο από το CSP Pointer απ'ότι το CH_2O σε όλο το εκρηκτικό στάδιο (βλ. Πίνακα 5.2).

Η επίπτωση του ποσοστού των CH_2O ή H_2O_2 που προστέθηκαν στο αρχικό μίγμα για τη μείωση των t_{ign} εμφανίζεται στον Πίνακα 5.6. Φαίνεται ότι ακόμη και πολύ μικρά ποσά μπορούν να προκαλέσουν σημαντική αλλαγή στα t_{ign} . Φαίνεται επίσης ότι το t_{ign} συνεχίζει να μειώνεται καθώς αυξάνεται η αρχική ποσότητα αυτών των πρόσθετων. Ωστόσο, ο ρυθμός μείωσης των t_{ign} μειώνεται καθώς αυξάνεται η ποσότητα των CH_2O ή H_2O_2 στο αρχικό μίγμα.

5.6 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό, ο μηχανισμός με τον οποίο η προσθήκη μικρής ποσότητας CH_2O και H_2O_2 στην αρχική σύνθεση μιγμάτων CH_4 /αέρα μειώνει σημαντικά το χρόνο ανάφλεξης t_{ign} διερευνήθηκε, αναλύοντας την εκρηκτική γρήγορη χρονοκλίμακα που χαρακτηρίζει την εξέλιξη της διαδικασίας της αυτανάφλεξης. Λαμβάνοντας υπόψιν την περίπτωση αρχικών συνθηκών $T_0 = 900\text{ K}$, $p_0 = 4\text{ atm}$ και $\phi = 1$, δείχθηκε ότι και στις τρεις περιπτώσεις που θεωρήθηκαν η ανάπτυξη της εκρηκτικής συνιστώσας προωθείται από τις αντιδράσεις 19f ($H_2O_2 (+M) \rightarrow OH + OH (+M)$) και 151f ($CH_3O_2 + CH_2O \rightarrow CH_3O_2H + HCO$), ενώ παρεμποδίζεται από την αντίδραση 16/17f ($HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$). Στις περιπτώσεις της 1%- CH_2O και 1%- H_2O_2 προσθήκης, πρόσθετη συνεισφορά προώθησης της εκρηκτικής συνιστώσας δόθηκε από τις αντιδράσεις 76f ($CH_2O + HO_2 \rightarrow HCO + H_2O_2$) και 129f ($CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$). Δείχθηκε επίσης ότι στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 , η δράση προώθησης της αντίδρασης συνέχισης αλυσίδας 19f που παράγει OH και της εξώθερμης αντίδρασης διάσπασης του καυσίμου 129f ενισχύθηκε και εκδηλώθηκε πολύ νωρίτερα. Ο αυξημένος αντίκτυπος της αντίδρασης 129f ήταν η κύρια αιτία για την πρωτύτερη ανάπτυξη της περιόδου θερμικής διαφυγής στην περίπτωση του 1%- H_2O_2 .

Η προσθήκη των CH_2O ή H_2O_2 πρόσθετων στο αρχικό μίγμα αποδείχθηκε ότι δεν έχει καμία επίδραση στο σύνολο των αντιδράσεων που παράγουν τη εκρηκτική χρονοκλίμακα $\tau_{e,f}$ στο τελικό μέρος του εκρηκτικού σταδίου. Αυτό είναι το στάδιο όπου το $\tau_{e,f}$ γίνεται ελάχιστο, η χημεία υδρογόνου που λαμβάνει χώρα κυριαρχεί πλήρως τη δυναμική της διαδικασίας και η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται.

Η επίδραση των προσθέτων CH_2O ή H_2O_2 στη σημαντική μείωση του χρόνου ανάφλεξης φάνηκε να διατηρείται σε ένα ευρύ φάσμα αρχικών θερμοκρασιών και πιέσεων και στοιχειομετρίας. Η επίδραση αυτή δείχθηκε να γίνεται ισχυρότερη καθώς το ποσοστό των πρόσθετων στο αρχικό μίγμα αυξανόταν.

Η παρούσα λεπτομερής ανάλυση της γρηγορότερης εκρηκτικής συνιστώσας που αναπτύσσεται κατά την αυτανάφλεξη μίγματος CH_4 /αέρα με ή χωρίς τα πρόσθετα επιτρέπεται μόνο όταν αποσβαίνουν όλες οι γρήγορες συνιστώσες του συστήματος, έτσι ώστε η διαδικασία να οδηγείται από όρους του συστήματος που σχετίζονται με τις πιο αργές χρονοκλίμακες. Μεταξύ αυτών, βρίσκεται και η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα. Αυτό το χαρακτηριστικό έχει ήδη αναφερθεί σε αρκετές εργασίες [50, 93, 99, 145, 146], όπου δεν έχει αξιοποιηθεί. Το νέο θέμα που εξετάστηκε εδώ είναι η δυνατότητα επιλογής προσθέτων από τα σταθερά ενδιάμεσα είδη που αναγνωρίστηκαν ως εκείνα που σχετίζονται περισσότερο με τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα. Δείχθηκε ότι η επιλογή αυτή παρέχει βέλ-

τιστες επιλογές πρόσθετων, υπό την έννοια ότι η παρουσία τους στο αρχικό μίγμα προκάλεσε τη μεγαλύτερη μεταβολή στην τιμή του χρόνου ανάφλεξης t_{ign} . Αυτός ο τύπος ανάλυσης μπορεί να επεκταθεί στη διερεύνηση της επίδρασης άλλων ουσιών στο αρχικό μίγμα καυσίμου/αέρα (όπως διαφορετικά υποκατάστατα καύσιμα που μπορούν να σχεδιαστούν για να ταιριάζουν με τις φυσικοχημικές ιδιότητες της βενζίνης [147]). Μπορεί επίσης να επεκταθεί στη διερεύνηση της επίδρασης των προσθέτων σε άλλες CSP συνιστώσες που ελέγχουν την αργή εξέλιξη της διεργασίας, όπως οι αποσβετικές συνιστώσες της περιοχής ανασυνδυασμού (recombination) που σχετίζεται με την παραγωγή ρύπων. Η χρήση του CSP Pointer, ως δείκτη πιθανών προσθέτων στο αρχικό μίγμα από την ομάδα των ενδιάμεσων ειδών, έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε προηγούμενες εργασίες του μηχανισμού [17, 102, 104, 148]. Αυτό το εργαλείο αποδείχθηκε ως το πιο επιτυχημένο όταν χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια της περιόδου χημικής διαφυγής, όπου η εκρηκτική δραστηριότητα διέπεται από τη χημεία.

Κεφάλαιο 6

Ανάλυση αυτανάφλεξης κανονικού επτανίου

6.1 Εισαγωγή

Οι πρόσφατες ανησυχίες για την ενεργειακή βιωσιμότητα απαιτούν την ανάγκη ανάπτυξης προηγμένων τεχνολογιών κινητήρων για την επίτευξη βελτιωμένης ενεργειακής απόδοσης μετατροπής και μειωμένων εκπομπών. Οι τεχνολογίες αυτές περιλαμβάνουν κινητήρες τεχνολογίας HCCI καθώς και κινητήρες καύσης χαμηλής θερμοκρασίας (LTC) [149–151]. Δυστυχώς, οι δυσκολίες όσον αφορά την καύση και τον έλεγχο των εκπομπών σε αυτούς τους προηγμένους κινητήρες εξακολουθούν να αποτελούν μείζονα πρόκληση. Σε θερμοκρασίες κάτω των 1500 K, οι αυξημένες εκπομπές CO μειώνουν την απόδοση του κινητήρα. Αντιθέτως, για θερμοκρασίες άνω των 1800 K, οι κινητήρες HCCI περιορίζονται από εκπομπές NOx και κρουστικά (knock) φαινόμενα [152]. Επομένως, ο έλεγχος των διεργασιών καύσης, όπως η ανάφλεξη και η μετάδοση φλόγας, είναι κρίσιμης σημασίας για την αποτελεσματική ανάπτυξη του κινητήρα. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, έχουν αναπτυχθεί οι τεχνικές καύσης HCCI με υποβοήθηση σπινθήρα (spark assisted HCCI, SAHCCI), καθώς και οι τεχνικές διαστρωμάτωσης θερμοκρασίας και συγκέντρωσης [153, 154]. Ωστόσο, είναι ευρέως αποδεκτό ότι η καύση HCCI ελέγχεται από τη χημική κινητική και ότι η δομή των μορίων καυσίμου και οι χημικές ιδιότητες παίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της καύσης HCCI.

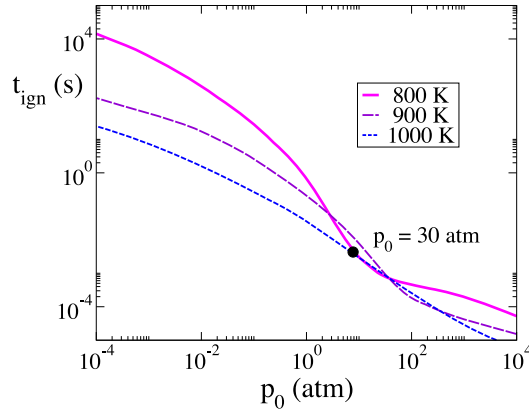
Έχουν διεξαχθεί ορισμένες μελέτες για την κατανόηση της ανάφλεξης και της διάδοσης της φλόγας στην καύση HCCI στις οποίες έχουν παρατηρηθεί διάφοροι τρόποι καύσης, όπως αυθόρμητη ανάφλεξη, αποσύνθεση φλόγας και έκρηξη. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αρχική διαστρωμάτωση της θερμοκρασίας ή/και των ειδών παίζουν σημαντικό ρόλο στην επίδραση των τρόπων καύσης. Η διαδικασία καύσης επηρεάζεται έντονα από την πολυπλοκότητα της χημείας χαμηλής θερμοκρασίας και τη διακύμανση των ιδιοτήτων μεταφοράς, ιδίως κοντά στην περιοχή του αρνητικού συντελεστή θερμοκρασίας (negative temperature coefficient, NTC). Επιπλέον, πολλά πρακτικά καύσιμα κινητήρων εμφανίζουν φαινόμενα ανάφλεξης δύο σταδίων (two stage) [154, 155]. Η ανάφλεξη δύο σταδίων στην κατάσταση χαμηλής θερμοκρασίας (LTI) και η ανάφλεξη στην περιοχή NTC στην κατάσταση υψηλής θερμοκρασίας (HTI) διαδραματίζουν κυρίαρχο ρόλο στην επίδραση των τρόπων καύσης και στη μετάβαση στην αυτανάφλεξη. Δυστυχώς, ελάχιστες μελέτες έχουν διεξαχθεί για να κατανοηθεί ο μηχανισμός μετάβασης στη φλόγα που περιλαμβάνει μεγάλα καύσιμα υδρογονανθράκων και λόγω της πολυπλοκότητας των μεγάλων μηχανισμών χημικής κινητικής για καύσιμα μεγάλων υδρογονανθράκων, η δυναμική της φλόγας κοντά στην περιοχή NTC στις συνθήκες HCCI δεν έχει γίνει πλήρως

κατανοητή. Το κανονικό επτάνιο είναι ένα καύσιμο μεγάλων υδρογονανθράκων, το οποίο αποτελεί πρωτογενές καύσιμο αναφοράς για την ταξινόμηση οκτανίου σε κινητήρες εσωτερικής καύσης και έχει αριθμό κετανίου 56, το οποίο χρησιμοποιείται συχνά ως υποκατάστατο καύσιμο για την ανάφλεξη σε κινητήρα ντίζελ. Το κανονικό επτάνιο μπορεί να λειτουργήσει εύκολα σε μηχανή HCCI, αλλά αναφλέγεται πολύ απότομα και η φάση καύσης είναι χρονικά υπερβολική. Περιορισμένη λόγω της πρώιμης ανάφλεξης και της κρουστικής καύσης σε υψηλότερους λόγους ισοδυναμίας καυσίμου/αέρα, η περιοχή λειτουργίας του HCCI με καθαρό επτάνιο είναι εξαιρετικά μικρή. Επομένως, για το κανονικό επτάνιο, η κατανόηση των περιοχών καύσης σε συνθήκες κοντά σε συνθήκες HCCI που αφορούν την NTC χημεία, όπου παρουσιάζεται ανάφλεξη δύο σταδίων είναι σημαντική.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλυθεί αλγοριθμικά η δυναμική της διεργασίας της αδιαβατικής αυτανάφλεξης δύο σταδίων ενός ομοιογενούς μίγματος κανονικού επτανίου/αέρα υπό σταθερό όγκο, με τη CSP μέθοδο [45, 46]. Όπως και στα συστήματα των προηγούμενων κεφαλαίων, η γρήγορη δυναμική αυτού του συστήματος εξαντλείται γρήγορα, ενώ η αργή δυναμική χαρακτηρίζεται από χρονοκλίμακες εκρηκτικού χαρακτήρα. Δηλαδή, οι συνιστώσες του συστήματος που παράγουν αυτές τις χρονοκλίμακες τείνουν να απομακρύνουν το σύστημα από την ισορροπία. Το σύστημα αυτό μελετήθηκε εκτενώς από διάφορους ερευνητές [145, 156, 157]. Στις μελέτες αυτές, δόθηκε έμφαση στον εντοπισμό των αντιδράσεων που επηρεάζουν την επίπτωση των συνιστωσών που σχετίζονται με τις εκρηκτικές χρονοκλίμακες. Εδώ, μια αρχική μελέτη θα γίνει σε μηχανισμό χημικής κινητικής κανονικού επτανίου για την αυτανάφλεξη ομοιογενούς μίγματος με τον αέρα σε συνθήκες που ανήκουν στην περιοχή του αρνητικού συντελεστή θερμοκρασίας, κάνοντας χρήση των αλγοριθμικών εργαλείων της CSP. Μέσω αυτών των εργαλείων, οι αντιδράσεις που προωθούν ή αντιτίθενται στη δημιουργία της εκρηκτικής χρονοκλίμακας που χαρακτηρίζει την αυτανάφλεξη, το μέγεθος της οποίας προσεγγίζει το t_{ign} ($t_{ign} \approx O(\tau_{e,f})$) και τα είδη που σχετίζονται με αυτήν θα αναγνωριστούν. Θα αποδειχθεί ότι καθώς εξελίσσεται η διαδικασία της αυτανάφλεξης, εξελίσσεται επίσης η φύση των αντιδράσεων που ευθύνονται για τη δημιουργία της χαρακτηριστικής εκρηκτικής χρονοκλίμακας, ξεκινώντας από τις αντιδράσεις ισομερισμού και καταλήγοντας σε αντιδράσεις που σχετίζονται με τη χημεία υδρογόνου. Μια προκαταρκτική ανάλυση αυτού του συστήματος παρουσιάστηκε στην αναφορά [100]. Ο μηχανισμός χημικής κινητικής που χρησιμοποιείται εδώ αναπτύχθηκε από τον Curran και τους συνεργάτες του [155, 158], ο οποίος αποτελείται από $N = 654$ χημικά είδη, $E = 6$ στοιχεία (C , H , N , O , Ar και He) και $K = 2827$ στοιχειώδεις αμφίδρομες αντιδράσεις.

6.2 Δυναμική αυτανάφλεξης μίγματος επτανίου/αέρα

Αρχικά, μια σειρά από προσομοιώσεις έγιναν για διάφορα σετ αρχικών θερμοκρασιών και πιέσεων, προκειμένου να βρεθούν οι αρχικές συνθήκες κάτω από τις οποίες το σύστημα βρίσκεται στην περιοχή αρνητικού συντελεστή θερμοκρασίας και να επιλεγούν εκείνες στις οποίες το φαινόμενο είναι πιο εμφανές. Για κάθε σετ αρχικών συνθηκών, το σύστημα των εξισώσεων που περιγράφεται από τις Εξ. (2.12) επιλύθηκε και οι αντίστοιχοι χρόνοι ανάφλεξης καταμετρήθηκαν και παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1. Όπως ήταν αναμενόμενο, το NTC φαινόμενο είναι πιο εμφανές στην περίπτωση της χαμηλής θερμοκρασίας και συγκεκριμένα για $T_0=800K$ με την αυτανάφλεξη δύο σταδίων να πραγματοποιείται στην περιοχή μεταξύ 1 και 100 atm. Μια εκτενής ανάλυση της δυναμικής της ανάφλεξης δύο σταδίων του κανονικού επτανίου για μειωμένους μηχανισμούς σε αυτήν την περιοχή διεξήχθη στην εργασία [159]. Η περίπτωση που θα μελετηθεί στο παρόν κε-

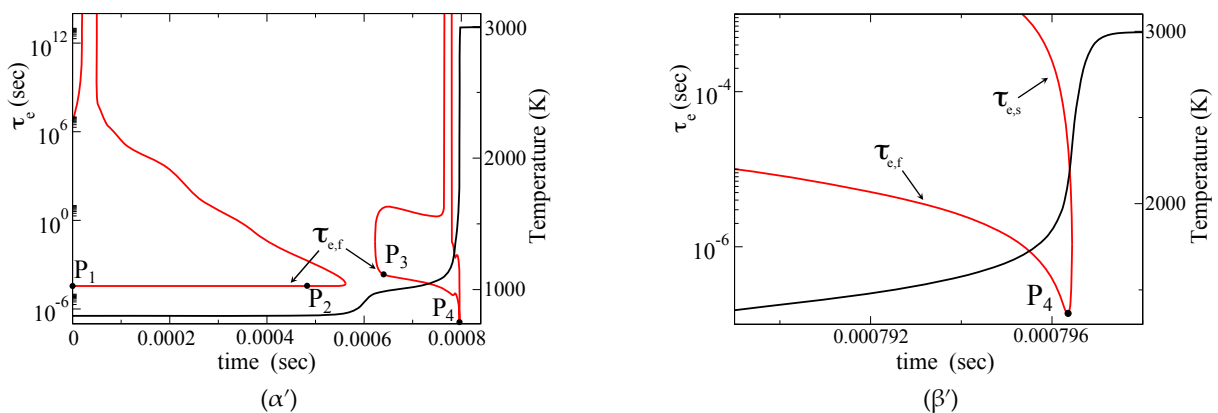


Σχήμα 6.1: Χρόνοι ανάφλεξης ως συνάρτηση της αρχικής πίεσης p_0 για τις αρχικές θερμοκρασίες $T_0 = 800, 900$ και 1000 K. Η μαύρη βούλα δείχνει την περίπτωση που θα αναλυθεί στο παρόν κεφάλαιο.

φάλαιο θα γίνει για το σετ αρχικών συνθηκών $p_0 = 30$ atm και $T_0 = 800$ K.

Οι εκρηκτικές χρονοκλίμακες που αναπτύσσονται κατά την αυτανάφλεξη ενός στοιχειομετρικού μίγματος κανονικού επτανίου/αέρα εμφανίζονται στο Σχήμα 6.2 μαζί με το προφίλ της θερμοκρασίας, με κόκκινο και μαύρο χρώμα, αντίστοιχα. Είναι εμφανές ότι οι εκρηκτικές χρονοκλίμακες (μία γρήγορη και μία αργή) εμφανίζονται από την αρχή της διεργασίας μέχρι το σημείο όπου η θερμοκρασία υφίσταται μεγάλη αύξηση. Αυτή η περίοδος θα αναφέρεται ως το *εκρηκτικό στάδιο* (βλ. Κεφάλαια 4 και 5). Επιπλέον, η ταχύτερη από τις εκρηκτικές χρονοκλίμακες δηλώνεται ως $\tau_{e,f}$ και η πιο αργή δηλώνεται ως $\tau_{e,s}$. Σύμφωνα με το Σχήμα 6.2, και στις δύο μεταπηδήσεις της θερμοκρασίας οι δύο εκρηκτικές χρονοκλίμακες συγκλίνουν η μία στην άλλη στην αρχή κάθε άλματος της θερμοκρασίας. Και στις δύο περιπτώσεις, η σύγκλιση των δύο χρονοκλιμάκων ακολουθεί την ένωσή τους σε χρονοκλίμακες που χαρακτηρίζουν μιγαδικό ζευγάρι ιδιοτιμών, καθώς μετατρέπονται γρήγορα σε αργές και χάνουν τον εκρηκτικό χαρακτήρα τους.

Πιο αναλυτικά, για το πρώτο στάδιο της αύξησης της θερμοκρασίας, ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό που παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.2α' είναι ότι από την αρχή της διαδικασίας, το $\tau_{e,f}$ είναι σχεδόν σταθερό, ενώ το $\tau_{e,s}$ χάνει γρήγορα τον εκρηκτικό χαρακτήρα του και τον ανακτά αμέσως μετά, επιταχύνοντας συνεχώς με σταθερό ρυθμό μέχρι το χρονικό



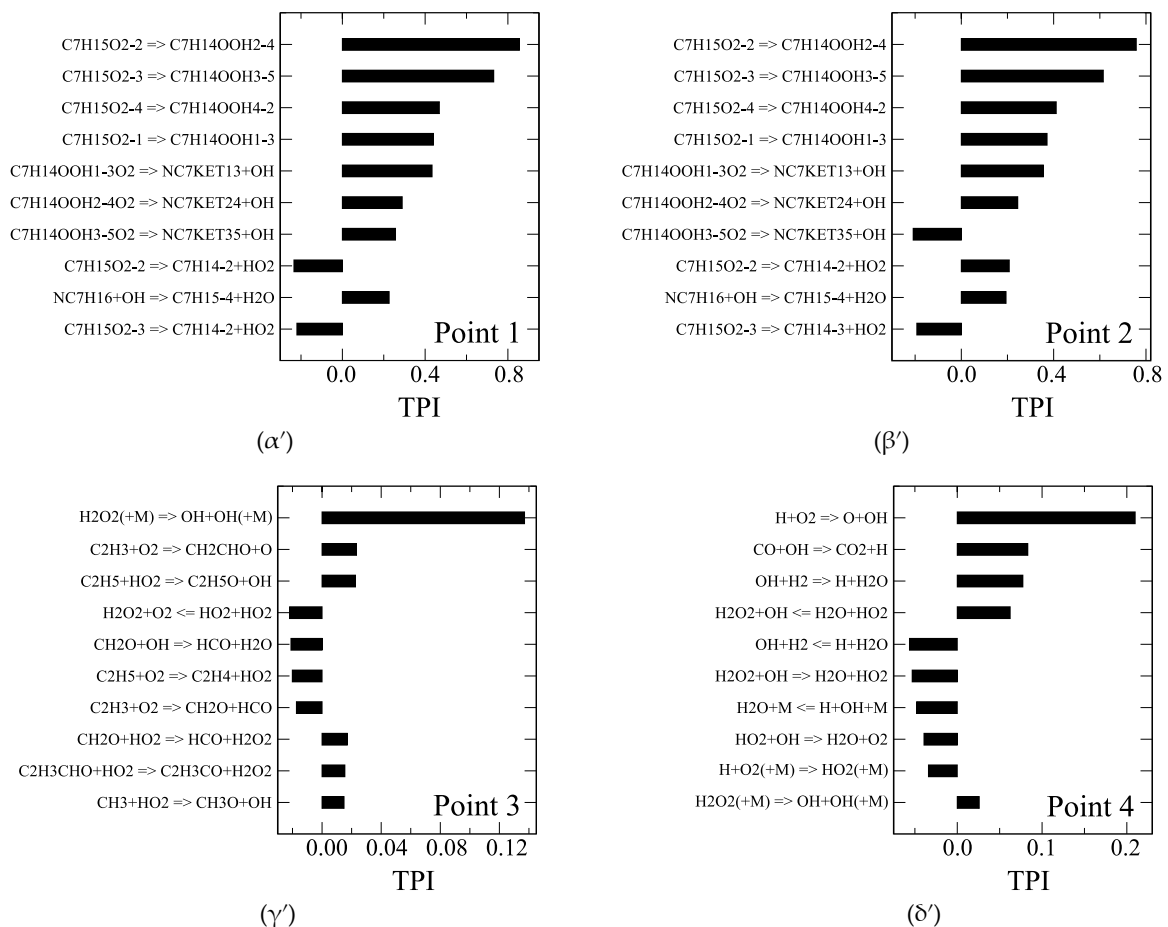
Σχήμα 6.2: Η εξέλιξη των αναπτυσσόμενων εκρηκτικών χρονοκλιμάκων (κόκκινη γραμμή) και της θερμοκρασίας (μαύρη γραμμή) ως συνάρτηση του χρόνου: $P_0 = 30$ atm, $T_0 = 800$ K και $\phi = 1$.

σημείο που τελικά συναντά το $\tau_{e,f}$ στο $t = 0.00056$ s. Μόλις συναντηθούν, τόσο το $\tau_{e,f}$ όσο και το $\tau_{e,s}$ συνεχίζουν να συνυπάρχουν για μια σύντομη περίοδο. Το Σχήμα 6.2α' δείχνει ότι το σημείο όπου τα $\tau_{e,f}$ και $\tau_{e,s}$ συναντώνται και εξαφανίζονται βρίσκεται στην αρχή του πρώτου σταδίου της αυτανάφλεξης.

Στη συνέχεια, οι δύο εκρηκτικές χρονοκλίμακες επανεμφανίζονται στο $t = 0.00063$ s. Η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα $\tau_{e,f}$ συνεχίζει να επιταχύνει και στη συνέχεια επιβραδύνει γρήγορα στο δρόμο της συνάντησης για δεύτερη φορά με την αργή εκρηκτική χρονοκλίμακα $\tau_{e,s}$ στο $t = 0.00079$ s. Ξανά, σύντομα αφότου τα $\tau_{e,f}$ και $\tau_{e,s}$ συναντώνται, εξαφανίζονται. Το Σχήμα 6.2β' δείχνει ότι αυτό το σημείο βρίσκεται τώρα στην αρχή του δεύτερου σταδίου της αυτανάφλεξης.

6.3 Δυναμική της γρήγορης εκρηκτικής συνιστώσας

Εδώ, θα συζητηθεί η προέλευση του $\tau_{e,f}$, καθώς είναι η χρονοκλίμακα που χαρακτηρίζει τη διαδικασία. Στη συνέχεια, θα παρουσιαστούν οι τιμές των σχετικών TPI και P_0 για το $\tau_{e,f}$ σε τέσσερα σημεία κατά τη διαδικασία αυτανάφλεξης, που υποδεικνύονται από μαύρες βούλες στο Σχήμα 6.2α' πριν από τα δύο άλματα, προκειμένου να αποσαφηνιστούν οι εκρηκτικοί μηχανισμοί σε κάθε άλμα θερμοκρασίας. Αυτά τα σημεία (P_1, P_2, P_3, P_4)



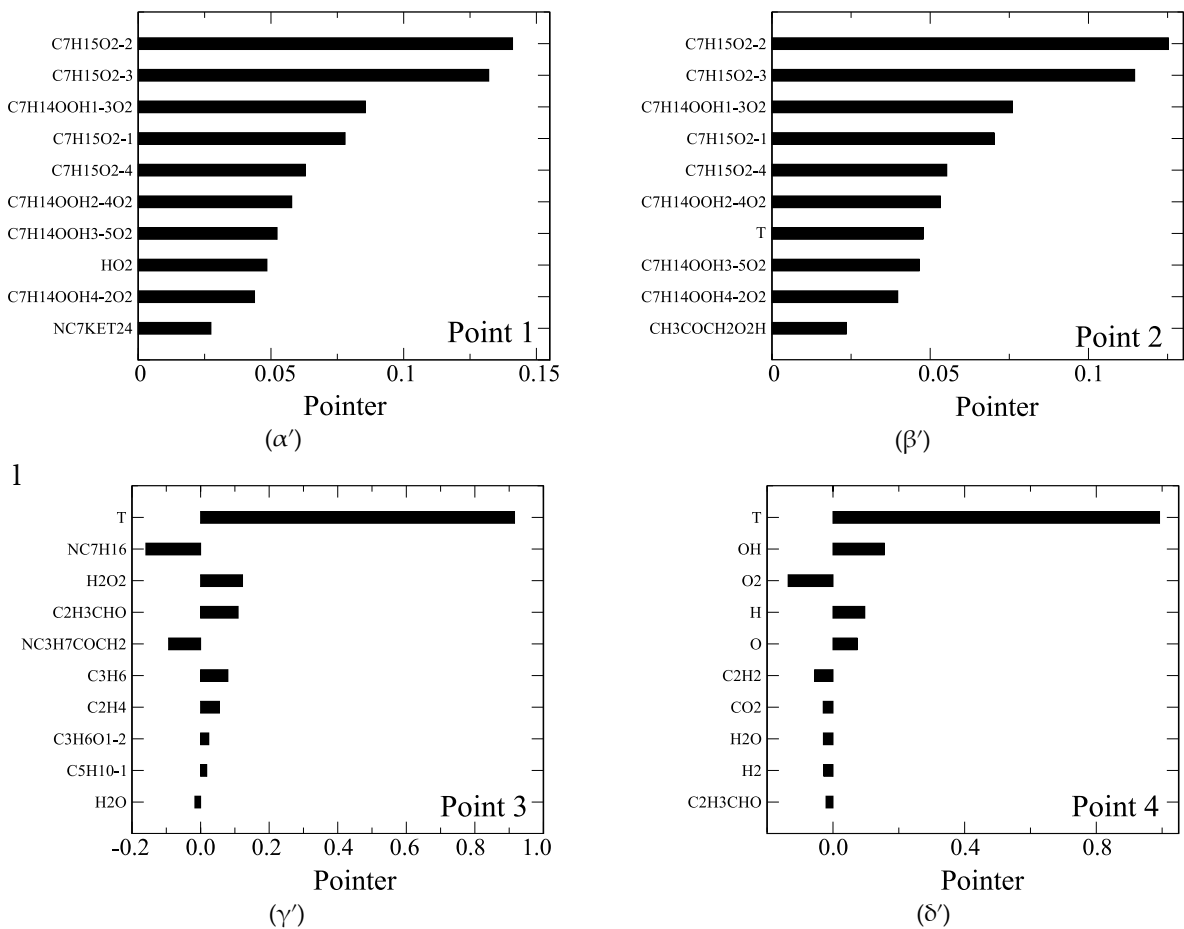
Σχήμα 6.3: Οι αντιδράσεις με τις μεγαλύτερες τιμές TPI στα τέσσερα χαρακτηριστικά σημεία της ανάλυσης. (α') $P_1: t = 0$, (β') $P_2: t = 4.9 \times 10^{-4}$, (γ') $P_3: t = 6.4 \times 10^{-4}$ και (δ') $P_4: t = 7.96 \times 10^{-4}$.

αναφέρονται σε τέσσερα βασικά σημεία της διαδικασίας: Το σημείο εκκίνησης της διαδικασίας, το σημείο του πρώτου άλματος της θερμοκρασίας κοντά στην πρώτη εξαφάνιση του $\tau_{e,f}$, το σημείο επανεμφάνισης του $\tau_{e,f}$ και το σημείο όπου το $\tau_{e,f}$ είναι το ταχύτερο ακριβώς πριν το τέλος του εκρηκτικού σταδίου.

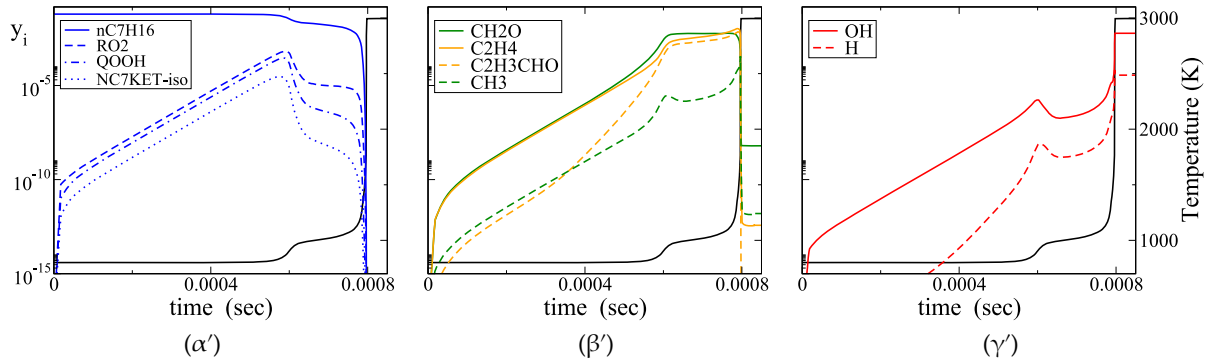
Οι αντιδράσεις με τις μεγαλύτερες τιμές TPI για τη δημιουργία του $\tau_{e,f}$, καθώς και τα είδη/μεταβλητές με τη μεγαλύτερη τιμή Po στα σημεία P_1 - P_4 , εμφανίζονται στα Σχήματα 6.3 και 6.4, αντίστοιχα.

Στο $t = 0$ (P_1), το Σχήμα 6.3α' δείχνει ότι οι κύριοι συντελεστές στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ είναι (i) αντιδράσεις ενδομοριακού ισομερισμού RO_2 σε $QOOH$ (όπου το R υποδηλώνει ομάδες C_nH_{2n+1} και το Q υποδηλώνει ομάδες C_nH_{2n}) (ii) αντιδράσεις υπεροξυαλκυλοϋδροπεροξειδίων ($QOOH - O_2$) που σχηματίζουν κετοϋπεροξειδία και OH, το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με την εργασία [100]. Αυτό το τελευταίο βήμα είναι ιδιαίτερα σημαντικό, επειδή ξεκινά την προετοιμασία συγκέντρωσης της ομάδας των OH, η οποία θα είναι πολύ σημαντική για τη δυναμική αργότερα (βλ. Σχήμα. 6.5γ').

Οι αντιδράσεις που αντιτίθενται στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ στο $t = 0$ είναι αντιδράσεις διαχωρισμού των RO_2 που οδηγούν στο σχηματισμό Q και HO_2 . Επιπλέον, το CSP Pointer στο Σχήμα 6.4α' αναγνωρίζει τα RO_2 και $QOOH$ είδη ως εκείνα που σχετίζονται κυρίως με την ανάπτυξη του $\tau_{e,f}$, το οποίο είναι λογικό, λαμβάνοντας υπόψιν ότι όλα τους εμπλέ-



Σχήμα 6.4: Οι μεταβλητές με τις μεγαλύτερες τιμές CSP Pointer στα τέσσερα χαρακτηριστικά σημεία της ανάλυσης. (α') $P_1: t = 0$, (β') $P_2: t = 4.9 \times 10^{-4}$, (γ') $P_3: t = 6.4 \times 10^{-4}$ και (δ') $P_4: t = 7.96 \times 10^{-4}$.



Σχήμα 6.5: Η χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας και των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών κατά τη διαδικασία της ομοιογενούς αυτοανάφλεξης. Οι ομάδες των κλασμάτων μάζας των ειδών επιλέχθηκαν σύμφωνα με τα αποτελέσματα των TPI και CSP Pointer και αντιπροσωπεύουν όλα τα στάδια της διεργασίας. $p_0 = 30 \text{ atm}$, $T_0 = 800 \text{ K}$ and $\phi = 1$.

κονται ως αντιδρώντα στις αντιδράσεις με το μεγαλύτερο TPI. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν πλήρως με την εξέλιξη των κλασμάτων μάζας των ισομερών του επτανίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.5α'.

Καθώς εξελίσσεται η διαδικασία της αυτανάφλεξης, οι αντιδράσεις που συμβάλλουν περισσότερο στην παραγωγή του $\tau_{e,f}$ διατηρούν σχεδόν σταθερές τιμές TPI μέχρι την έναρξη του πρώτου σταδίου (Σχήματα 6.3β' και 6.4β'). Αυτό αναμένεται μιας που το $\tau_{e,f}$ παραμένει σχεδόν σταθερό κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Σε αυτό το πρώτο στάδιο, η χημεία επτανίου κυριαρχεί, μέχρι την πρώτη αύξηση θερμοκρασίας, όπου αυτά τα μεγαλύτερα μόρια διασπώνται στα μικρότερα μόρια της C_1 - C_3 χημείας (Σχήμα. 6.5β').

Κατά την έναρξη του δεύτερου σταδίου, όπου τα $\tau_{e,f}$ και $\tau_{e,s}$ επανεμφανίζονται, από τα δεδομένα της CSP για το σημείο P_3 στο σχήμα 6.3γ', υποδεικνύεται ότι το $\tau_{e,f}$ χαρακτηρίζεται κυρίως από την αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας $H_2O_2(+M) \rightarrow OH+OH(+M)$, μέσω της οποίας το υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 αποσυντίθεται στην άκρως αντιδραστική ρίζα του υδροξυλίου OH , συμβάλλοντας έτσι σημαντικά στη δημιουργία της αναγκαίας συγκέντρωσης των ριζικών, όπως αναφέρεται παραπάνω. Η δράση αυτής της αντίδρασης υποβοηθείται από μερικές αντιδράσεις C_1 - C_3 χημείας (Σχήμα 6.5β') που έχουν ως αποτέλεσμα είτε το σχηματισμό OH/H_2O_2 (Fig. 6.5γ') είτε ασταθών ριζικών. Καθώς στο σημείο P_3 η θερμοκρασία έχει ήδη αυξηθεί κατά 200 K και συνεχίζει να αυξάνεται, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι αυτό το σημείο βρίσκεται στην περιοχή θερμικής διαφυγής. Ως αποτέλεσμα, είναι απολύτως λογικό το γεγονός ότι το CSP Pointer υποδεικνύει τη θερμοκρασία ως την κύρια μεταβλητή που σχετίζεται κυρίως με το $\tau_{e,f}$ (Σχήμα. 6.4γ').

Όπως φαίνεται στο Σχήμα. 6.2β', η επιτάχυνση του $\tau_{e,f}$ σταματά στο σημείο P_4 , όπου το $\tau_{e,f}$ φτάνει την ελάχιστη τιμή του. Από εκείνο το σημείο και μετά, ξεκινά μια απότομη επιβράδυνση έως ότου συναντήσει το $\tau_{e,s}$ αμέσως μετά. Και τα δύο αποτελέσματα στα Σχήματα. 6.3δ' και 6.4β' και τα προφίλ των κλασμάτων μάζας των ειδών στο Σχήμα 6.5γ' υποδεικνύουν ότι η H_2/O_2 χημεία κυριαρχεί πλέον στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ με τη μετατροπή CO -προς- CO_2 να παρέχει μια μικρή συνεισφορά. Η αντίδραση που συνεισφέρει περισσότερο στο $\tau_{e,f}$ είναι η αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας $H + O_2 \rightarrow O + OH$. Αυτή η αντίδραση είναι ιδιαίτερα ενδόθερμη, γεγονός που εξηγεί το λόγο για τον οποίο δε δρα γρήγορα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι επόμενες δύο αντιδράσεις με το μεγαλύτερο TPI είναι η $OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$ και η $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$, οι οποίες είναι και οι δύο εξαιρετικά εξώθερμες. Εκτός από τη θερμοκρασία, το CSP Pointer στο σημείο P_4 , υποδεικνύει είδη που εμπλέκονται ως αντιδρώντα στις πιο σημαντικές αντιδράσεις για την ανάπτυξη του $\tau_{e,f}$.

6.4 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο έγινε αλγοριθμική ασυμπτωτική ανάλυση για να προσδιοριστούν οι αντιδράσεις που προωθούν ή αντιτίθενται στη δημιουργία της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας που χαρακτηρίζει την ομοιογενή αδιαβατική αυτανάφλεξη ενός στοιχειομετρικού μίγματος κανονικού επτανίου/αέρα υπό σταθερό όγκο, για αρχικές συνθήκες $p_0 = 30 \text{ atm}$ και $T_0 = 800 \text{ K}$, οι οποίες έχουν σημασία σε πρακτικές μηχανές.

Για τη διεργασία της αυτανάφλεξης δύο σταδίων, αποδείχθηκε ότι καθώς εξελίσσεται η διεργασία, εξελίσσεται επίσης η φύση των αντιδράσεων που σχετίζονται με τη χαρακτηριστική εκρηκτική χρονοκλίμακα. Δείχθηκε ότι κατά την περίοδο που οδηγεί στο πρώτο στάδιο ανάφλεξης, οι αντιδράσεις που προωθούν την $\tau_{e,f}$ είναι αντιδράσεις ισομερισμού του επτανίου, όπως αντιδράσεις ενδομοριακού ισομερισμού των RO_2 σε ισομερή $QOOH$ και αντιδράσεις υπεροξυαλκυλοϋδροπεροξειδίων ($QOOH - O_2$) που σχηματίζουν κετουπεροξειδία (όπου το R υποδηλώνει ομάδες C_nH_{2n+1} και το Q υποδηλώνει ομάδες C_nH_{2n}).

Ακριβώς μετά το πρώτο στάδιο, το $\tau_{e,f}$ παράγεται κυρίως από την αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας $H_2O_2(+M) \rightarrow OH+OH(+M)$. Όπως αναμενόταν, η θερμοκρασία αρχίζει να υποδεικνύεται από το CSP Pointer ως η κυρίαρχη μεταβλητή για τη συνιστώσα που σχετίζεται με το $\tau_{e,f}$.

Το δεύτερο στάδιο χαρακτηρίζεται από αντιδράσεις που σχετίζονται με τη χημεία υδρογόνου. Η αντίδραση που συνεισφέρει περισσότερο στο $\tau_{e,f}$ είναι η αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας $H+O_2 \rightarrow O+OH$, ενώ οι εξαιρετικά εξώθερμες αντιδράσεις $OH+H_2 \rightarrow H+H_2O$ και $CO+OH \rightarrow CO_2+H$ ακολουθούν σε μικρότερο βαθμό.

Οι αντιδράσεις που σχετίζονται με την εξέλιξη της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας σε κάθε στάδιο συμφωνούν με τα αποτελέσματα της υπάρχουσας βιβλιογραφίας. Μια λογική επέκταση αυτής της εργασίας είναι να ερευνηθεί η επίδραση των διαφόρων αρχικών θερμοκρασιών, πιέσεων και σύνθεσης μίγματος. Επιπλέον, θα ήταν ενδιαφέρον να διερευνηθούν οι επιπτώσεις διαφόρων πρόσθετων στο αρχικό μίγμα.

Στο επόμενο κεφάλαιο, το πρόβλημα μιας μονοδιάστατης διεργασίας ανάφλεξης που εξελίσσεται σε έκρηξη θα αναλυθεί με χρήση των αλγοριθμικών εργαλείων της CSP σε μίγμα κανονικού επτανίου/αέρα που σχηματίζεται από διαστρωμάτωση της σύστασης. Έχοντας αναγνωρίσει τις κύριες διεργασίες που είναι υπεύθυνες για την αυτανάφλεξη του επτανίου, θα μελετηθεί η προέλευση και ο ρόλος των εκρηκτικών συνιστωσών που αναπτύσσονται σε αυτού του είδους τα συστήματα, ενώ θα αναγνωριστούν οι κύριες διεργασίες που οδηγούν στην ανάφλεξη, τη μετάβαση στην έκρηξη και την κρουστική καύση.

Κεφάλαιο 7

Ανάλυση ανάφλεξης κανονικού επτανίου με μετάβαση σε έκρηξη

7.1 Εισαγωγή

Όπως ήδη αναφέρθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, η αυξανόμενη ανάγκη για κινητήρες με μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση και φιλικούς προς το περιβάλλον έχουν οδηγήσει σε σχέδια κινητήρων με υψηλή ενεργειακή απόδοση και χαμηλές εκπομπές ρύπων. Προς αυτήν την κατεύθυνση, οι πιο σημαντικές τεχνολογικές λύσεις που έχουν προταθεί βασίζονται στη χημική κινητική, όπως οι HCCI [133, 160] και RCCI [161] κινητήρες. Οι τυπικές συνθήκες λειτουργίας αυτών των κινητήρων υψηλών επιδόσεων απαιτούν μεγάλο λόγο συμπίεσης και προανάμιξη του μίγματος καυσίμου/αέρα, ενώ, σε τόσο ακραίες συνθήκες καύσης υπάρχουν περιπτώσεις με ανωμαλίες στη λειτουργία των κινητήρων. Υπάρχει περίπτωση πριν την κανονική ανάφλεξη, το άκαυστο μίγμα να συμπιεστεί και, λόγω μεγάλης πίεσης και θερμοκρασίας, να προκληθεί προανάφλεξη, η οποία με τη σειρά της, μπορεί υπό συνθήκες να οδηγήσει στην εκδήλωση έκρηξης (detonation). Κατόπιν, η έκρηξη παράγει ένα κρουστικό κύμα το οποίο αναπτύσσεται και διαδίδεται στο θάλαμο καύσης. Καθώς αντανακλάται στα τοιχώματα του θαλάμου καύσης προκαλείται χτύπος (knock) στον κινητήρα, ενώ το είδος της αιφνίδιας ανάφλεξης που αυτό προκαλεί καθώς κινείται εμπρός πίσω στο θάλαμο καύσης ονομάζεται κρουστική καύση. Η κρουστική καύση αποτελεί τον κύριο παράγοντα που περιορίζει την αποτελεσματικότητά των κινητήρων. Γενικά, έχει γίνει αποδεκτό ότι ο χτύπος προκαλείται από την αιφνίδια ανάφλεξη του άκαυστου καυσίμου και, σε συνδυασμό με συνεχόμενες εκρήξεις, η έντασή του μπορεί να αυξηθεί σημαντικά -το λεγόμενο superknock- και μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ζημιές στα μεταλλικά μέρη του κινητήρα. Ωστόσο, μέχρι στιγμής η αναγνώριση των συνθηκών εκδήλωσης της έκρηξης και ένας εφικτός τρόπος αναστολής της εξακολουθεί να αποτελεί πρόκληση.

Η πρώτη αξιολογή θεωρητική έρευνα για την εκδήλωση της έκρηξης διεξήχθη από τον Zeldovich [162], ο οποίος διερεύνησε τα αποτελέσματα της κατανομής της θερμοκρασίας (θερμό σημείο) σε διάφορες λειτουργίες διάδοσης της φλόγας, συμπεριλαμβανομένης της κατάκαυσης (deflagration), της αυθόρμητης ανάφλεξης (spontaneous ignition) και της έκρηξης. Περισσότερες μαθηματικές μελέτες έχουν γίνει από τους He και Clavin [163] και Ju και Law [164] που μελέτησαν τις επιδράσεις της ορμής, της καμπυλότητας του κύματος και της θερμικής απώλειας στη μετάδοση της έκρηξης. Οι Gu και Bradley [165] διερεύνησαν περαιτέρω τα όρια μεταξύ διαφορετικών τρόπων καύσης (κατάκαυσης, αυθόρμητη ανάφλεξη κλπ) υπολογιστικά και χρησιμοποίησαν δύο αδιάστατες παραμέτρους, την ταχύτητα του κύματος ανάφλεξης και το χρόνο απελευθέρωσης θερμότητας. Χρησιμοποίησαν

μοντέλο χημείας μονού βήματος και αναλυτικό μηχανισμό χημικής κινητικής αντίστοιχα για το άκαυστο μίγμα καυσίμου/αέρα. Πιο πρόσφατα, με την ταχεία ανάπτυξη του μεγέθους και της ακρίβειας των μηχανισμών χημικής κινητικής και της υπολογιστικής ισχύος, μελετώνται πολύπλοκα καύσιμα υδρογονανθράκων με χρήση λεπτομερών μηχανισμών. Ο Ju και οι συνεργάτες του [166, 167] κατέληξαν ότι η εκδήλωση έκρηξης επηρεάζεται τόσο από τη χημεία χαμηλής θερμοκρασίας (LTC) όσο και τη χωρική διαβάθμιση της συγκέντρωσης καυσίμου. Οι Dai, Chen και οι συνεργάτες τους [168] μελέτησαν την επίδραση της διαβάθμισης της θερμοκρασίας και πιο συγκεκριμένα, την επίδραση του ψυχρού σημείου στο χώρο για αρχικές συνθήκες στην περιοχή αρνητικού συντελεστή θερμοκρασίας (NTC) στην πρόκληση έκρηξη και επαλήθευσαν την επίδραση της χημείας χαμηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας μίγματα διμεθυλεθέρα με τον αέρα. Οι Zhang [7], Qi [169], Sun [167] και οι συνεργάτες τους διερεύνησαν το αποτέλεσμα της διαστρωμάτωσης της σύστασης του καυσίμου στην ταλάντωση της πίεσης και την εκδήλωση έκρηξης. Εκτός από τις θεωρητικές και αριθμητικές εργασίες, ο Ishihara και οι συνεργάτες του [170] επαλήθευσαν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των βασικών κρουστικών κυμάτων και των εκρήξεων. Ο Wang και οι συνεργάτες του [171] παρατήρησαν την αυτανάφλεξη και την μετέπειτα μετάβαση σε έκρηξη για υψηλή θερμοκρασία και πίεση, χρησιμοποιώντας μια συσκευή ταχείας συμπίεσης.

Σε αυτές τις εργασίες που μελετήθηκε η επίδραση των αρχικών ανομοιογενειών της θερμοκρασίας και της σύστασης του μίγματος, έγινε γνωστό ότι η εκδήλωση έκρηξης οφείλεται βασικά στη σύζευξη μεταξύ της ανάφλεξης και των κυμάτων πίεσης που η ανάφλεξη προκαλεί, κάτι το οποίο απαιτεί καλή γνώση του μηχανισμού της ανάφλεξης καθώς και των διεργασιών σύζευξης μεταξύ ανάφλεξης και πίεσης. Προς αυτήν την κατεύθυνση, η ανάλυση μιγμάτων H_2 /αέρα ή παρόμοιων καυσίμων μικρών μορίων προτιμάται, λόγω μικρού μεγέθους του μηχανισμού. Όμως η επιλογή καυσίμων μικρών μορίων αποκλείει τη δυνατότητα μελέτης άλλων φαινομένων, όπως η χημεία χαμηλής θερμοκρασίας. Αυτού του είδους η χημεία είναι πολύ σημαντική για καύσιμα μεγάλων υδρογονανθράκων, όπως το κανονικό επτάνιο, το οποίο είναι το κύριο είδος πρωτογενούς καυσίμου αναφοράς (PRF) [172–178]. Η αυξανόμενη ταχνογνωσία πάνω στη χημεία χαμηλών θερμοκρασιών και των ψυχρών φλογών, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ολοένα και περισσότερες χημικές διεργασίες που σχετίζονται με χημεία χαμηλής θερμοκρασίας συνδέονται με την εκδήλωση έκρηξης, συμπεριλαμβανομένων των διεργασιών που σχετίζονται με το φαινόμενο NTC [166, 168] και την ανάφλεξη δύο σταδίων [166, 167]. Σε όλες οι μελέτες δεν έχουν γίνει προσπάθειες για την αναγνώριση και τη μελέτη των αντιδράσεων και των συσχετιζόμενων χημικών ειδών που σχετίζονται με την εμφάνιση της έκρηξης. Τα βασικά χημικά μονοπάτια για την έκρηξη και η διαφορά μεταξύ των περιπτώσεων έκρηξης ή μη παραμένουν ανοιχτό πρόβλημα.

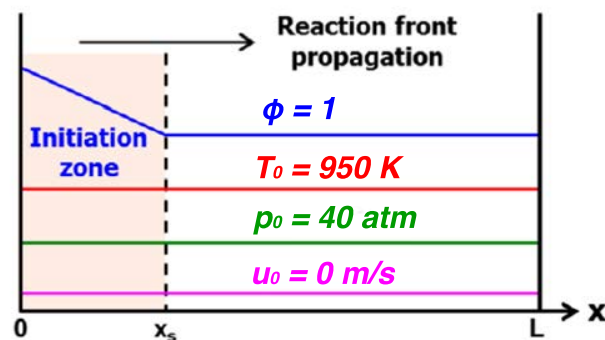
Το παρόν κεφάλαιο πραγματεύεται μια εκτενή έρευνα της επίδρασης της χημικής κινητικής σε σύστημα ανάφλεξης μίγματος κανονικού επτανίου/αέρα που σχηματίζεται με διαστρωμάτωση της σύστασής του και το οποίο εξελίσσεται σε έκρηξη. Πιο συγκεκριμένα, αναλύεται η φυσική διεργασία ανάφλεξης/έκρηξης στην περιοχή κοντά στο τοίχωμα ενός μονοδιάστατου θαλάμου καύσης σταθερού όγκου. Κοντά στο τοίχωμα, το μίγμα έχει την πιο πλούσια σύσταση καυσίμου και ως αποτέλεσμα το μίγμα αναφλέγεται εκεί. Η ανάφλεξη αυτή ακολούθως εξελίσσεται σε έκρηξη καθώς το παραγόμενο μέτωπο φλόγας κινείται προς το εσωτερικό του θαλάμου. Θα χρησιμοποιηθούν τα CSP εργαλεία για τη διερεύνηση της προέλευσης και του ρόλου των εκρηκτικών συνιστωσών που αναπτύσσονται στο σύστημα. Θα αναγνωριστούν οι κύριες διεργασίες που οδηγούν στην ανάφλεξη, τη μετάβαση στην έκρηξη και την κρουστική καύση. Πιο συγκεκριμένα, οι αντιδράσεις που προωθούν ή αντιτίθενται στην ανάπτυξη της ανάφλεξης και τα είδη που σχετίζονται πε-

ρισσότερο με αυτήν θα αναγνωριστούν σε δύο σημεία, χαρακτηριστικά των περιοχών που υφίστανται διαφορετικού είδους καύσης· ενός σημείου στην περιοχή του αριστερού τοιχώματος που υφίσταται ανάφλεξη πρώτα και ενός σημείου στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης που υφίσταται αιφνίδια ανάφλεξη λόγω του παραγόμενου κρουστικού κύματος. Θα δειχθεί ότι η χρονοκλίμακα που χαρακτηρίζει τη δράση αυτών των ισχυρών αντιδράσεων στην περιοχή που οδηγείται σε ανάφλεξη και έπειτα σε έκρηξη έχει γρηγορότερη εξέλιξη από εκείνη στην περιοχή που οδηγεί σε κρουστική καύση. Δηλαδή, η δυναμική της διαδικασίας της πρώτης ανάφλεξης στο τοίχωμα εκφράζεται νωρίτερα απ' ό,τι η δυναμική στο σημείο αιφνίδιας ανάφλεξης. Ωστόσο, η δυναμική στο σημείο όπου εκδηλώνεται η αιφνίδια ανάφλεξη είναι πολύ ταχύτερη απ' ό,τι στο σημείο όπου γίνεται η πρώτη ανάφλεξη. Κατόπιν, θα μελετηθεί η δυναμική μετά την ανάφλεξη και θα αναγνωριστεί ο μηχανισμός με τον οποίο το παραγόμενο κρουστικό κύμα επηρεάζει το μίγμα των προϊόντων καύσης στις δύο περιοχές. Κύριος στόχος της μελέτης αυτής είναι να κατανοηθεί ο μηχανισμός ο οποίος τροφοδοτεί την έκρηξη και το παραγόμενο κρουστικό κύμα, με σκοπό τον προσδιορισμό τρόπων πρόληψης της δημιουργίας της κρουστικής καύσης. Η ανάλυση αυτή μπορεί να βοηθήσει στην καλύτερη περιγραφή του μηχανισμού που συσχετίζεται με την ανάφλεξη και την έκρηξη και έχει κρίσιμη σημασία για τον προσδιορισμό του βασικού μηχανισμού τερματισμού αλυσίδας στις εκρήξεις.

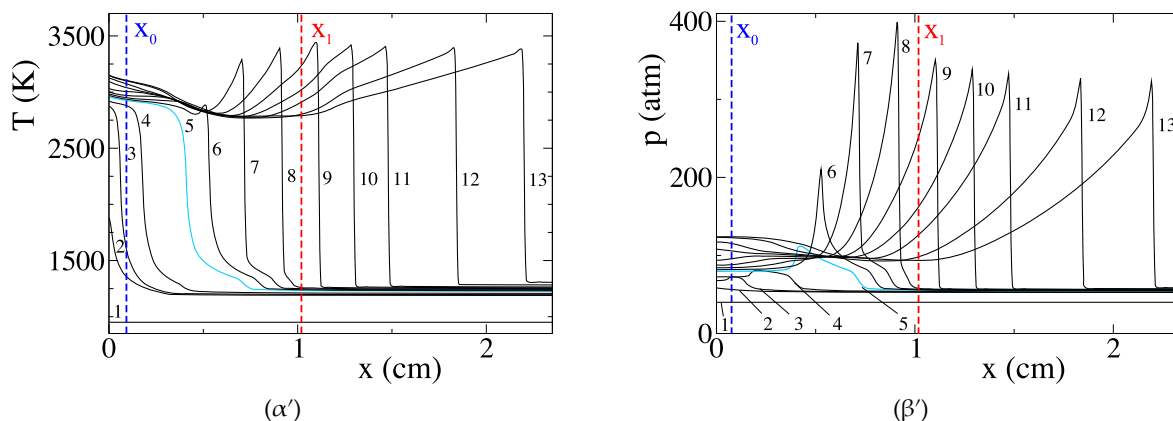
7.2 Η διαδικασία της ανάφλεξης

Στην ανάλυση αυτή θα εξεταστεί το πρόβλημα μιας μονοδιάστατης διαδικασίας ανάφλεξης και έκρηξης σε θάλαμο καύσης σταθερού όγκου με διαβάθμιση της αρχικής συγκέντρωσης στο αριστερό σύνορο του χώρου. Το μέγεθος του χωρικού πεδίου έχει μήκος 3 cm λόγω ανάγκης ικανοποιητικής διακριτοποίησης για την προσομοίωση της έκρηξης, καθώς αυτή εκδηλώνεται πολύ κοντά στο αριστερό τοίχος. Και στις δύο πλευρές χρησιμοποιούνται ανακλαστικές συνοριακές συνθήκες. Ο μηχανισμός χημικής κινητής που χρησιμοποιείται αποτελεί έναν σκελετικό (skeletal) μηχανισμό κανονικού επτανίου, αποτελούμενο από $N = 170$ χημικά είδη, $E = 6$ στοιχεία (C , H , N , O , Ar και He) και $K = 962$ στοιχειώδεις αμφίδρομες αντιδράσεις [179].

Οι αρχικές συνθήκες πάνω στις οποίες θα γίνει η ανάλυση είναι $p_0 = 40 \text{ atm}$ και $T_0 = 950 \text{ K}$ για να αντιπροσωπεύουν μια τυπική συνθήκη λειτουργίας ενός κινητήρα βενζίνης. Το αρχικό μίγμα είναι στοιχειομετρικό, εκτός από μία αύξηση της συγκέντρωσης καυσίμου που δημιουργείται στο αριστερό σύνορο στο σημείο $x_s = 3 \text{ mm}$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.1, για να μιμείται μίγμα καυσίμου με διαστρωμάτωση της στοιχειομετρίας κο-



Σχήμα 7.1: Σχηματική απεικόνιση της διάδοσης του μετώπου της φλόγας σε έναν κλειστό μονοδιάστατο θάλαμο καύσης μήκους L και οι αρχικές συνθήκες του προβλήματος [7].

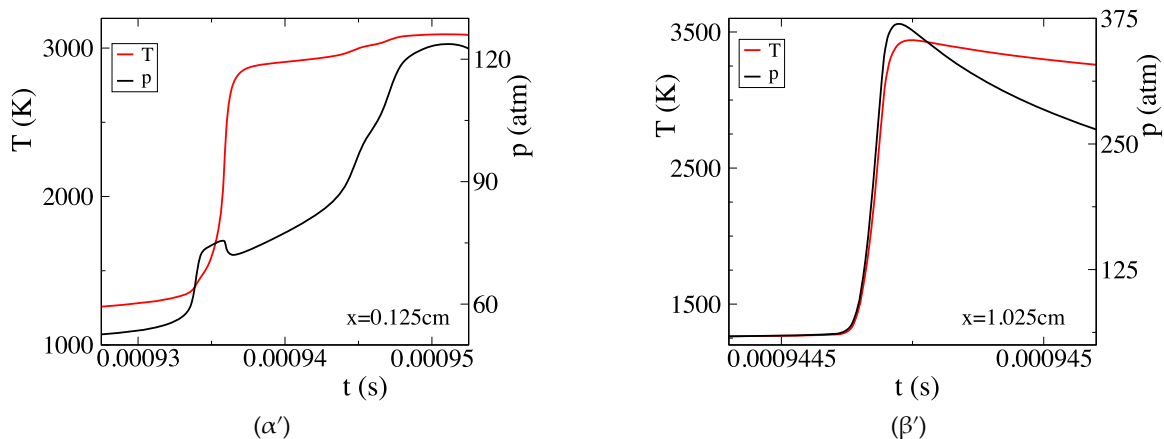


Σχήμα 7.2: Τα χωρικά προφίλ της θερμοκρασίας (α') και πίεσης (β') για διάφορα χρονικά σημεία, μαζί με τις διακεκομμένες γραμμές που υποδεικνύουν τα σημεία $x_0 = 0.125$ cm (μπλε) και $x_1 = 1.025$ cm (κόκκινο), στα οποία έγινε η ανάλυση. Τα στιγμιότυπα αυτά αναφέρονται στις χρονικές στιγμές $t=10$ (1), 931 (2), 933 (3), 936 (4), 941 (5), 942 (6), 943 (7), 944 (8), 945 (9), 946 (10), 947 (11), 948 (12) και 950 (13) μ s.

ντά στο τοίχωμα. Αριστερά από το x_s , η συγκέντρωση αυξάνεται γραμμικά ($\phi|_{x=0} = 1.1$, $\phi|_{x>x_s} = 1.0$ και για $0 < x < x_s$, $\phi(x) = 1.1 - 0.1x/x_s$). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε δεδομένα τα οποία παρασχέθηκαν από το πανεπιστήμιο του Princeton, από την ομάδα του καθηγητή Yiguang Ju [7]. Βάση της παρεχόμενης λύσης¹, ο όρος της χημικής κινητικής αναπαράχθηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι εφικτή η εφαρμογή των CSP εργαλείων (βλ. Παράρτημα Α και Παράγραφο 3.2).

Το Σχήμα 7.2 εμφανίζει 13 χωρικά προφίλ θερμοκρασίας και πίεσης, τα οποία αναφέρονται στα χρονικά σημεία $t=10$, 931, 933, 936, 941, 942, 944, 945, 946, 947, 948 και 950 μ s, αντίστοιχα. Πρόκειται για αντιπροσωπευτικά στιγμιότυπα από την περίοδο που πραγματοποιείται η αρχική ανάφλεξη στην πλούσια σε καύσιμο περιοχή, την εκδήλωση της έκρηξης και τη διάδοση ενός ισχυρού μετώπου πίεσης από την έκρηξη το οποίο μετακινείται προς την περιοχή όπου δεν έχει γίνει ακόμα ανάφλεξη. Σύμφωνα με το Σχήμα 7.2, αρχικά μία ανάφλεξη λαμβάνει μέρος πρώτα στο αριστερό τοίχωμα όπου το μίγμα είναι πιο πλούσιο, όπως δείχνουν τα προφίλ 2-3. Κατόπιν, δημιουργείται διπλή φλόγα, δηλαδή φλόγα με δύο μέτωπα· ένα κύριο υψηλής θερμοκρασίας και ένα χαμηλής θερμοκρασίας που προπορεύεται. Τα δύο μέτωπα κινούνται προς το εσωτερικό του θαλάμου καύσης στα δεξιά με το μέτωπο χαμηλής θερμοκρασίας να απομακρύνεται από το κύριο μέτωπο. Ενδεικτικό του διπλού μετώπου φλόγας είναι το προφίλ 5 της θερμοκρασίας στο Σχήμα 7.2α'

¹ Η διεξαγωγή της προσομοίωσης έγινε ως εξής: Λόγω του μεγάλου μεγέθους του μηχανισμού χημικής κινητικής εφαρμόστηκε η Correlated Dynamic Adaptive Chemistry and Transport μέθοδος, (CO-DACT) [180, 181], σε συνδυασμό με τη Hybrid Multi-Timescale μέθοδο (HMTS) [182]. Συγκεκριμένα, οι σχετικοί μειωμένοι μηχανισμοί και οι σχετικές ιδιότητες της μεταφοράς υπολογίστηκαν με δυναμικό τρόπο, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο CO-DACT. Στη συνέχεια, η μέθοδος HMTS χρησιμοποιήθηκε για την ενσωμάτωση των χημικών αντιδράσεων με βάση τους τοπικά μειωμένους μηχανισμούς. Για να διατηρηθεί μια ικανοποιητική χωρική ανάλυση, διεξήχθη μια δυναμικά προσαρμοζόμενη βελτιστοποίηση πολλαπλών επιπέδων της διακριτοποίησης χρησιμοποιώντας τον κώδικα της προσαρμοζόμενης προσομοίωσης ασταθών αντιδρασιών ροών (Adaptive Simulation of Unsteady Reactive Flow, ASURF+) [183, 184]. Το μικρότερο πλέγμα σε αυτή τη μελέτη είναι 8 μ m και το αντίστοιχο χρονικό βήμα ολοκλήρωσης είναι 0.8 ns. Για την επίτευξη υπολογιστικής πιστότητας υψηλής ανάλυσης και για την καταγραφή της απότομης ασυνέχειας στο μέτωπο της έκρηξης, χρησιμοποιήθηκε ένα σταθμισμένο μη-ταλαντωτικό σχήμα (Weighted Essentially Non-Oscillatory, WENO) [185, 186] για την ολοκλήρωση των ροών μεταφοράς. Εφαρμόστηκαν ανακλαστικές και μηδενικής κλίσης οριακές συνθήκες, για την ταχύτητα και όλες τις άλλες βαθμωτές μεταβλητές, αντίστοιχα. Η ενσωμάτωση του κώδικα ASURF+ με τα HMTS/CO-DACT και WENO σχήματα έχει επικυρωθεί εκτεταμένα σε διάφορες μελέτες [167, 180, 187, 188].

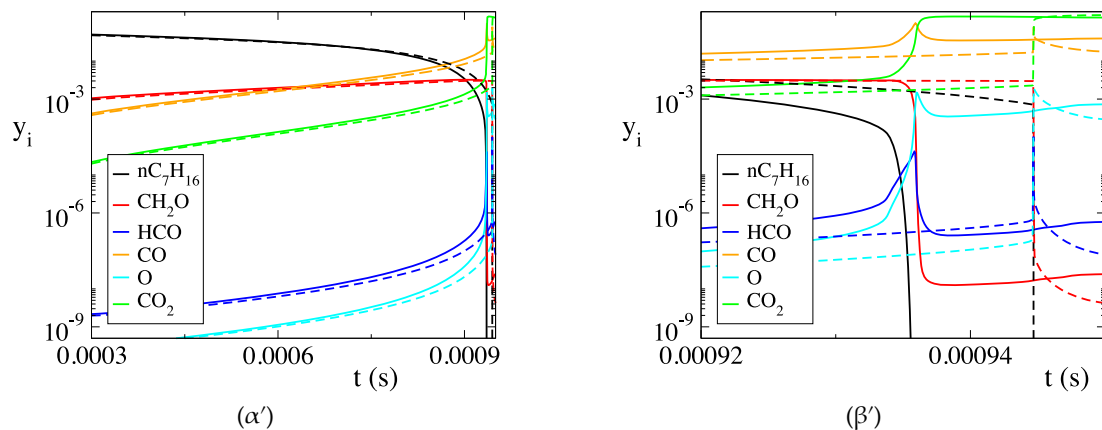


Σχήμα 7.3: Η χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας και πίεσης στο $x_0 = 0.125 \text{ cm}$ (α') και στο $x_1 = 1.025 \text{ cm}$ (β').

που εμφανίζεται με γαλάζιο χρώμα. Είναι εμφανές ότι η θερμοκρασία στο δεξί μέρος του σχήματος παραμένει σταθερή, ως θερμοκρασία του ομοιογενούς άκαυστου μίγματος, ενώ το προπορευόμενο μέτωπο της φλόγας χαμηλής θερμοκρασίας εμφανίζεται γύρω από το σημείο $x = 0.75 \text{ cm}$ ως μια μικρή αύξηση της θερμοκρασίας. Το κύριο μέτωπο της φλόγας για το προφίλ 5 εμφανίζεται κοντά στο σημείο $x = 0.45 \text{ cm}$. Κάθε ένα από τα δύο μέτωπα συνδέεται με μία αύξηση της πίεσης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.2β' για το προφίλ 5.

Η σύγκριση των προφίλ 5 και 6-8 μεταξύ της θερμοκρασίας και πίεσης στο Σχήμα 7.2 αποκαλύπτει ότι η πίεση του κύριου μετώπου της φλόγας αρχίζει να αυξάνεται υπερβολικά. Αυτό γίνεται εμφανές από το προφίλ 5 της πίεσης που αρχίζει να εμφανίζει μια μεγάλη κορυφή, ενώ το αντίστοιχο προφίλ της θερμοκρασίας δεν εμφανίζει κορυφή. Με το χρόνο, καθώς το άκαυστο μίγμα συμπιέζεται, το κύριο μέτωπο της φλόγας επιταχύνει μέχρις ότου συναντήσει το προπορευόμενο μέτωπο φλόγας χαμηλής θερμοκρασίας (προφίλ 6 - 8), του οποίου η απόσταση από το κύριο μέτωπο είχε μεγαλώσει κατά τη διάρκεια της περιόδου μεταξύ των προφίλ 3 - 6. Όταν τα δύο μέτωπα συναντηθούν, σχηματίζουν ένα ενιαίο μέτωπο το οποίο εξελίσσεται σε έκρηξη, καθώς τα δύο αντίστοιχα πεδία πίεσης συζεύγνυνται σε ένα ενιαίο κάπου μεταξύ των προφίλ 8 και 9, με την τιμή του να ξεπερνάει τις 400 atm. Καθώς αναπτύσσεται η έκρηξη, δημιουργεί ένα ισχυρό κύμα πίεσης, το οποίο κινείται προς τα δεξιά, ενώ μικρή αύξηση της πίεσης παρατηρείται ότι κατευθύνεται προς τα αριστερά. Όλα τα επόμενα προφίλ (9 - 13) της πίεσης όσο και της θερμοκρασίας που παρουσιάζουν απότομες κορυφές εκφράζουν τη διάδοση αυτού του κρουστικού κύματος στις περιοχές του άκαυστου μίγματος στοιχειομετρικής σύστασης (προς τα δεξιά), όπου λαμβάνει χώρα αιφνίδια ανάφλεξη. Το κύμα αυτό όταν φτάσει στο δεξί τοίχωμα θα ανακλαστεί προς τα πίσω, μέχρι να συναντήσει στο αριστερό τοίχωμα και να ανακλαστεί προς την αντίθετη κατεύθυνση. Αυτή η παλινδρομική κίνηση κρούσης στα τοιχώματα ονομάζεται χτύπος και το είδος της αιφνίδιας ανάφλεξης που αυτό προκαλεί καθώς κινείται εμπρός πίσω στο θάλαμο καύσης ονομάζεται κρουστική καύση. Όσον αφορά το κύμα που κινείται προς τα αριστερά, αυτό είναι πολύ μικρότερης έντασης και θα συζητηθεί αναλυτικά στη συνέχεια.

Στα επόμενα κεφάλαια, τα CSP εργαλεία θα χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση της χρονικής εξέλιξης της διαδικασίας της ανάφλεξης σε δύο χωρικά σημεία (βλ. Σχήμα 7.2) που υφίστανται διαφορετικού τύπου ανάφλεξη, των οποίων τα χρονικά προφίλ της πίεσης και θερμοκρασίας φαίνονται στο Σχήμα 7.3. Το πρώτο σημείο της ανάλυσης βρίσκεται στο $x_0 = 0.125 \text{ cm}$, κοντά στο αριστερό τοίχωμα όπου το μίγμα υφίσταται ανάφλεξη και η διπλή φλόγα μόλις αρχίζει να σχηματίζεται (Σχήμα 7.3α') και το δεύτερο στο $x_1 = 1.025 \text{ cm}$, το



Σχήμα 7.4: Η χρονική εξέλιξη των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών του σημείου x_0 (συνεχόμενες γραμμές) και x_1 (διακεκομμένες γραμμές).

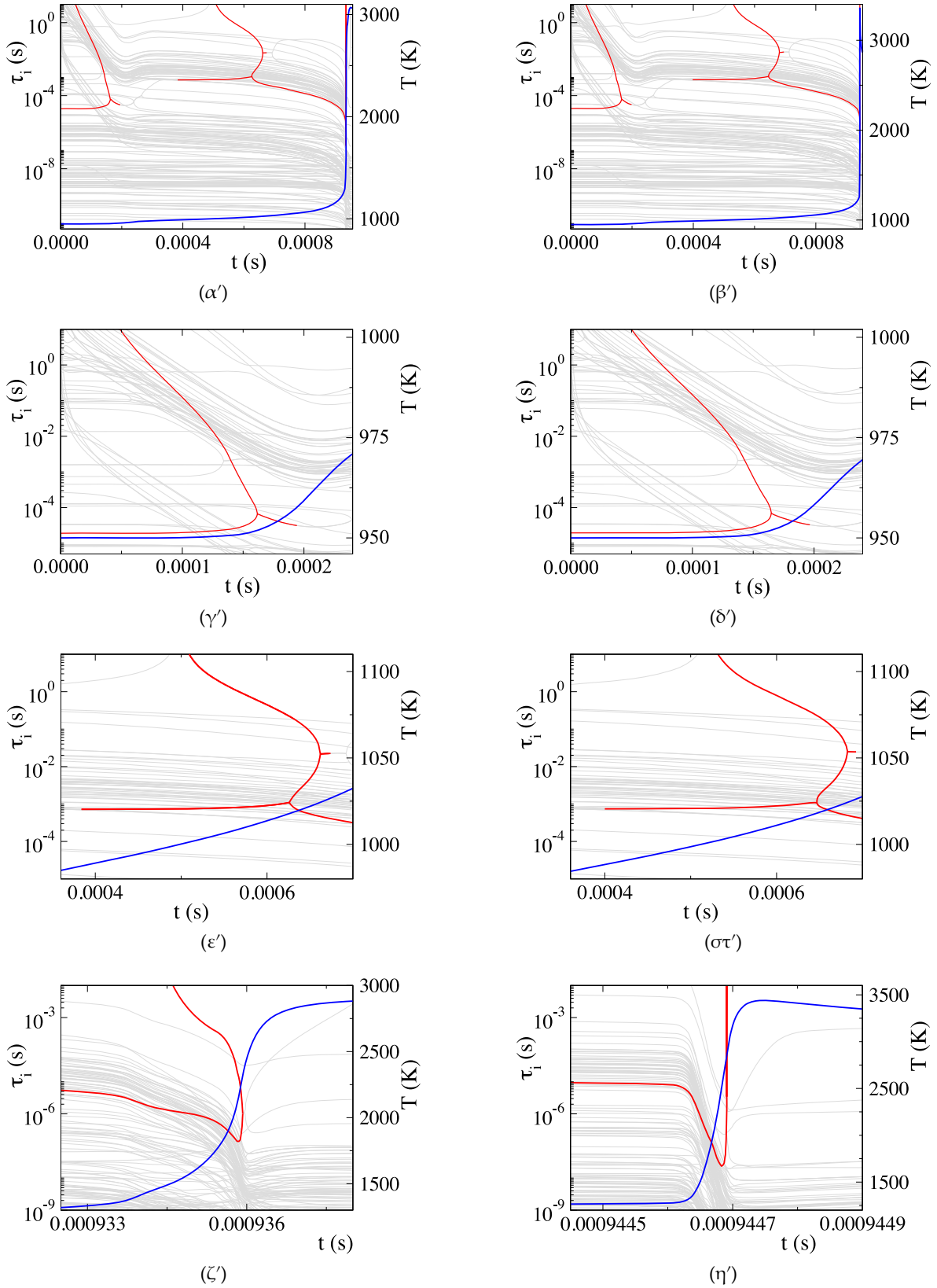
οποίο υφίσταται αιφνίδια ανάφλεξη υπό την επίδραση του κρουστικού κύματος αμέσως μόλις τα δύο μέτωπα της φλόγας έχουν ενωθεί σε ένα ενιαίο (Σχήμα 7.3β'). Αρχικά, θα παρουσιαστεί η επικρατούσα δυναμική κάθε σημείου όπως εξελίσσεται στο χρόνο και στη συνέχεια θα συζητηθούν τα CSP διαγνωστικά.

7.3 Η εκρηκτική δυναμική που διέπει την ανάφλεξη

Τα χρονικά προφίλ των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών για κάθε ένα από τα δύο σημεία απεικονίζονται στο Σχήμα 7.4. Ενώ κατά το μεγαλύτερο μέρος της διεργασίας η εξέλιξη των κλασμάτων μάζας έχουν παρόμοια συμπεριφορά για τα δύο σημεία, στο τελευταίο στάδιο πριν την ανάφλεξη, είναι εμφανής η απόκλιση των δύο, τόσο ως προς το χρόνο μεταβολής, όσο και στις τελικές τιμές. Στο x_0 , στο οποίο η ανάφλεξη γίνεται πρώτα, η εξέλιξη των ειδών γίνεται με σταδιακό τρόπο, σε χρονικό πλαίσιο χαρακτηριστικό της ανάφλεξης κανονικού επτανίου (βλ. Κεφάλαιο 6), ενώ στην ανάφλεξη που ακολουθεί στο x_1 η μεταβολή γίνεται με πολύ πιο απότομο και έντονο τρόπο. Η διαφορά αυτή των προφίλ των δύο σημείων υποδηλώνει ότι κάθε μία από τις περιπτώσεις χαρακτηρίζεται από διαφορετική δυναμική. Ως αρχικό βήμα για τη μελέτη της δυναμικής είναι να υπολογιστούν οι χρονοκλίμακες του συστήματος και να μελετηθούν τα διαφορετικά χαρακτηριστικά της κάθε περίπτωσης.

Η χρονική εξέλιξη των χρονοκλιμάκων που ορίζονται από τον όρο χημικής κινητικής, $\mathbf{g}(\mathbf{z})$, ο οποίος αποτελείται από 164 εξισώσεις διατήρησης των χημικών ειδών και της εξίσωσης διατήρησης της θερμοκρασίας, εμφανίζεται στο Σχήμα 7.5 για το x_0 (7.5α') και το x_1 (7.5β'). Οι γκρι/κόκκινες γραμμές αναφέρονται σε αποσβετικές/εκρηκτικές χρονοκλίμακες και η μπλε στη θερμοκρασία. Και στις δύο περιπτώσεις, φαίνεται ότι οι εκρηκτικές χρονοκλίμακες αναπτύσσονται από την αρχή της διαδικασίας μέχρι την περίοδο κατά την οποία η θερμοκρασία υφίσταται την τελική απότομη αύξηση. Αυτή η περίοδος που ονομάζεται ως το εκρηκτικό στάδιο συμπίπτει πρακτικά με το χρόνο ανάφλεξης (βλ. Κεφάλαια 4, 5 και 6). Όπως σε όλες τις περιπτώσεις των προηγούμενων κεφαλαίων, η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα $\tau_{e,f}$ είναι αυτή που χαρακτηρίζει τη δυναμική σε αυτό το στάδιο.

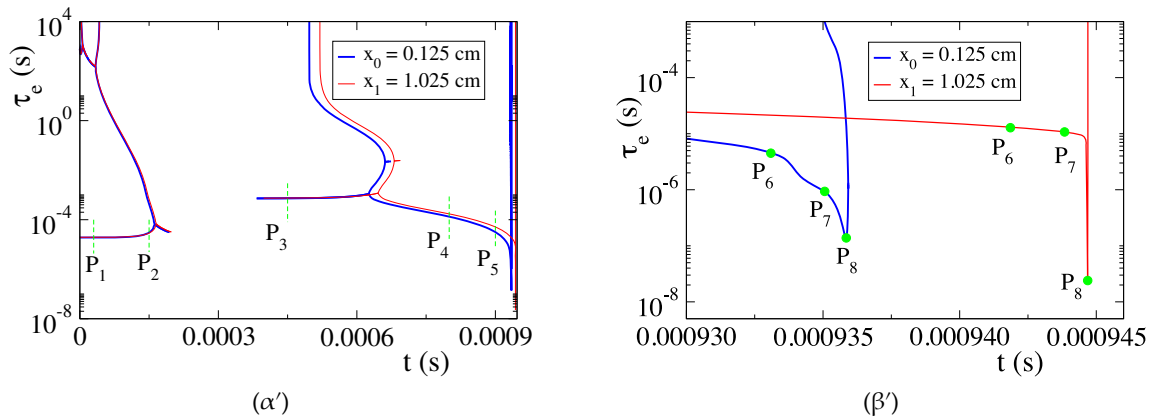
Οι λεπτομέρειες των προφίλ των αναπτυσσόμενων εκρηκτικών χρονοκλιμάκων των δύο σημείων που εμφανίζονται στο Σχήμα 7.5 υποδεικνύουν ότι το σύστημα υφίσταται ανάφλεξη δύο σταδίων, καθώς η χαρακτηριστική δυναμική της ανάφλεξης των δύο σταδίων που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 6 αντικατοπτρίζεται στην εξέλιξη των χρονοκλιμά-



Σχήμα 7.5: Η χρονική εξέλιξη των αναπτυσσόμενων χρονοκλιμάκων τ_i ($i=1, \dots, 165$) και της θερμοκρασίας (μπλε) για το σημείο $x_0 = 0.125$ cm (αριστερά) και το $x_1 = 1.025$ cm (δεξιά). Οι γκρι/κόκκινες γραμμές υποδηλώνουν της αποσβετικές/εκρηκτικές χρονοκλίμακες. (α') και (β'): η συνολική διεργασία, (γ')-(η'): η εξέλιξη κατά τη διάρκεια των διαφόρων σταδίων της διαδικασίας ανάφλεξης.

κων. Η εξέλιξη αυτή μπορεί να ταξινομηθεί σε πέντε περιόδους, των οποίων η σχηματική αναπαράσταση παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.7:

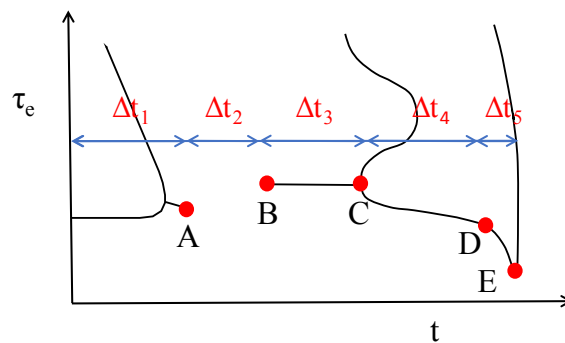
- 1^η περίοδος: Αποτελεί το πρώτο στάδιο ανάφλεξης. Η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα $\tau_{e,f}$ εμφανίζεται από την έναρξη της διαδικασίας μέχρι περίπου το χρονικό σημείο $t = 0.000162$ s (Σχήματα 7.5γ', 7.5δ'), όπου συναντά μια πιο αργή εκρηκτική χρονοκλίμακα. Όταν οι δύο αυτές χρονοκλίμακες συναντιούνται, συμπίπτουν και εξελίσσονται ταυτόχρονα, περιγράφοντας ένα ζεύγος συζυγών μιγαδικών ιδιοτιμών (με θετικό πραγματικό μέρος) και στη συνέχεια εξαφανίζονται στο $t = 0.000194$ s για το x_0 και στο $t = 0.000198$ s για το x_1 . Κατά τη διάρκεια αυτής της 1^{ης} περιόδου, το $\tau_{e,f}$ και η θερμοκρασία είναι σχεδόν σταθερές, ενώ δεν υπάρχουν διαφορές του $\tau_{e,f}$ μεταξύ των δύο σημείων.
- 2^η περίοδος: Από το τέλος της 1^{ης} περιόδου έως και το σημείο γύρω από το $t = 0.0004$ s περίπου δεν υφίσταται εκρηκτική χρονοκλίμακα στη δυναμική του συστήματος. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου η θερμοκρασία υφίσταται μέτρια αύξηση ως αποτέλεσμα του πρώτου σταδίου ανάφλεξης (Σχήματα 7.5γ', 7.5δ'), το οποίο αναφέρεται στη διεργασία ισομερισμού (βλ. Παράγραφο 6.3).
- 3^η περίοδος: Η έναρξη του δεύτερου σταδίου ανάφλεξης. Η εκρηκτική συνιστώσα επανεμφανίζεται πρώτα στο $t = 0.0003840$ s για το x_0 (Σχήμα 7.5ε') και αμέσως μετά στο $t = 0.00041$ s για το x_1 (Σχήμα 7.5στ'), ως ένα δεύτερο ζεύγος συζυγών μιγαδικών ιδιοτιμών (με θετικό πραγματικό μέρος). Η τιμή των $\tau_{e,f}$ είναι ουσιαστικά η ίδια και για τις δύο περιπτώσεις. Καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της περιόδου, η οποία λήγει στο $t = 0.0006266$ s για το x_0 και στο $t = 0.0006473$ s για το x_1 , το $\tau_{e,f}$ είναι πρακτικά σταθερό και η θερμοκρασία συνεχίζει να αυξάνεται με περίπου τον ίδιο ρυθμό όπως κατά τη διάρκεια της 2^{ης} περιόδου.
- 4^η περίοδος: Από το $t = 0.0006266$ s για το x_0 και το $t = 0.0006473$ s για το x_1 , το $\tau_{e,f}$ παράγεται από μια πραγματική ιδιοτιμή και υφίσταται σταδιακή μείωση, η οποία δηλώνει επιτάχυνση της διαδικασίας. Αυτή η περίοδος λήγει στο σημείο όπου ο ρυθμός μείωσης του $\tau_{e,f}$ αυξάνεται ξαφνικά, στο $t = 0.009371$ s για το x_0 και το $t = 0.0094461$ s για το x_1 , καθώς μετράται από τη μεγαλύτερη τιμή του ρυθμού $d\tau_{e,f}/dt$. Το σημείο αυτό ανήκει στην περίοδο κατά την οποία η θερμοκρασία αρχίζει να παρουσιάζει απότομη αύξηση.
- 5^η περίοδος: Καθώς η θερμοκρασία συνεχίζει να αυξάνεται, η μείωση του $\tau_{e,f}$ γίνεται πιο απότομη (Σχήματα 7.5ζ', 7.5η'), με αυτό το χαρακτηριστικό να είναι πολύ πιο έντονο στο x_1 . Αυτή η απότομη μείωση του $\tau_{e,f}$ συνεχίζεται μέχρι να φτάσει μια ελάχιστη τιμή στο $t = 0.0093585$ s για το x_0 και στο $t = 0.0094468$ s για το x_1 , μετά το οποίο παρουσιάζει μια ακόμη μεγαλύτερη και απότομη αύξηση. Αυτή η αύξηση σταματάει όταν το $\tau_{e,f}$ συγχωνεύεται με την αργή εκρηκτική χρονοκλίμακα $\tau_{e,s}$ και στη συνέχεια εξαφανίζονται στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου, υποδηλώνοντας το τέλος του δεύτερου σταδίου ανάφλεξης. Αξίζει να σημειωθεί ότι i) η μεγαλύτερη και πιο απότομη μείωση του $\tau_{e,f}$ και η μεγαλύτερη και πιο απότομη αύξηση της θερμοκρασίας εκδηλώνονται στο x_1 , ενώ ii) και στις δύο περιπτώσεις, τα $\tau_{e,f}$ φτάνουν στην ελάχιστη τιμή τους και στη συνέχεια εξαφανίζονται αμέσως πριν από το χρονικό σημείο όπου η αύξηση της θερμοκρασίας αρχίζει να επιβραδύνεται. Και στις δύο περιπτώσεις, το χρονικό σημείο κατά το οποίο το $\tau_{e,f}$ λαμβάνει την ελάχιστη τιμή του συμπίπτει με το χρόνο ανάφλεξης.



Σχήμα 7.6: Η χρονική εξέλιξη της γρήγορης $\tau_{e,f}$ και αργής $\tau_{e,s}$ εκρηκτικής χρονοκλίμακας για το $x_0 = 0.125$ cm (α') και το $x_1 = 1.025$ cm (β'). Οι πράσινες κάθετες διακεκομμένες γραμμές και βούλες υποδηλώνουν επιλεγμένα σημεία στα οποία τα CSP διαγνωστικά ελήφθησαν και που θα συζητηθούν στην Παράγραφο 7.5.

Αυτά τα χαρακτηριστικά επισημαίνονται στο Σχήμα 7.6, όπου συγκρίνεται η χρονική εξέλιξη του $\tau_{e,f}$ στα δύο σημεία. Η ανάφλεξη πραγματοποιείται πρώτα στο x_0 , όπως υποδεικνύεται με την πρότερη εμφάνιση της ελάχιστης τιμής του αντίστοιχου $\tau_{e,f}$. Η ανάφλεξη εκδηλώνεται στο x_0 σταδιακά, ενώ στο x_1 απότομα. Η διαφορά στην ένταση της ανάφλεξης συσχετίζεται απόλυτα με τη διαφορά στις ελάχιστες τιμές των $\tau_{e,f}$ που εκδηλώνεται προς το τέλος του εκρηκτικού σταδίου. Αυτές οι ελάχιστες τιμές είναι $\tau_{e,f} = 1.338 \times 10^{-7}$ για το x_0 και $\tau_{e,f} = 2.265 \times 10^{-8}$ για το x_1 , δηλαδή, η πιο έντονη χημική δραστηριότητα είναι περίπου 10 φορές ταχύτερη στο x_1 από ό,τι στο x_0 .

Η διαφορά στην ένταση της ανάφλεξης των δύο σημείων αντικατοπτρίζεται επίσης στη διάρκεια των πέντε περιόδων του εκρηκτικού σταδίου, οι οποίες εμφανίζονται σχηματικά στο Σχήμα 7.7. Η διάρκεια κάθε περιόδου στα δύο σημεία, $\Delta t_i(x_0)$ και $\Delta t_i(x_1)$ ($i=1, \dots, 5$), αντίστοιχα, εμφανίζεται στον Πίνακα 7.1, μαζί με την ποσοστιαία διαφορά τους $(\Delta t_i(x_1) - \Delta t_i(x_0)) / \Delta t_i(x_0)$. Φαίνεται ότι οι τρεις πρώτες περιόδους είναι λίγο μικρότερες στο x_0 , ενώ η τέταρτη περίοδος είναι λίγο μικρότερη στο x_1 . Ωστόσο, υπάρχει αξιοσημείωτη διαφορά στη διάρκεια της τελευταίας πέμπτης περιόδου του εκρηκτικού σταδίου, όπου το $\tau_{e,f}$ επιταχύνει με πολύ μεγάλο ρυθμό, ο οποίος φαίνεται να είναι 96,6% συντομότερος στο x_1 . Οι διαφορές στη διάρκεια των τριών πρώτων περιόδων, οι οποίες καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος της διαδικασίας της ανάφλεξης, οδηγούν στην πρόβλεψη ότι η ανάφλεξη στο x_1 θα εκδηλωθεί πολύ αργότερα από ό,τι στο x_0 .



Σχήμα 7.7: Σχηματική αναπαράσταση των προφίλ των εκρηκτικών χρονοκλιμάκων των δύο σημείων (βλ. Σχήμα 7.6). Το Δt_i δηλώνει τη διάρκεια καθεμιάς από τις πέντε περιόδους.

Ωστόσο, οι διαφορές στη διάρκεια της 4^{ης} και -ειδικά- της 5^{ης} περιόδου ακυρώνουν αυ-
τήν την πρόβλεψη, έτσι ώστε η ανάφλεξη στο x_1 εκδηλώνεται νωρίτερα από το αναμενό-
μενο και με πολύ πιο έντονο τρόπο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.6. Όπως αναφέρθηκε νωρί-
τερα στην Ενότητα 7.2, αυτό το χαρακτηριστικό οφείλεται στο γεγονός ότι η ανάφλεξη στο
 x_1 προκαλείται από την ενέργεια του ενισχυμένου μετώπου πίεσης και όχι από την εκλυό-
μενη ενέργεια των χημικών αντιδράσεων, όπως γίνεται στην περίπτωση του x_0 . Αυτό το
χαρακτηριστικό θα εξεταστεί λεπτομερώς στις ενότητες που ακολουθούν.

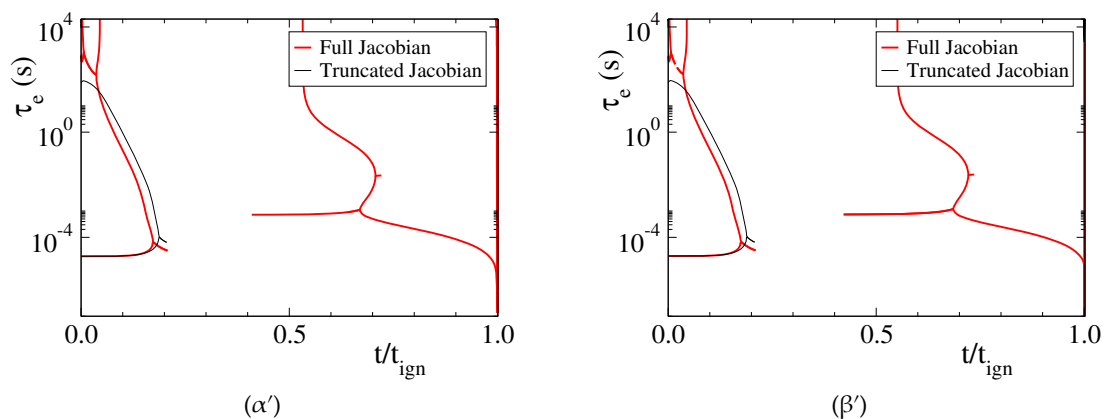
Πίνακας 7.1: Η διάρκεια των πέντε περιόδων του εκρηκτικού σταδίου για το x_0 ($\Delta t_i(x_0)$) και το x_1
($\Delta t_i(x_1)$) και οι διαφορές τους.

Period	$\Delta t_i(x_0)$ (ms)	$\Delta t_i(x_1)$ (ms)	$(\Delta t_i(x_1) - \Delta t_i(x_0))/\Delta t_i(x_0)$
1 st	0.1940	0.19800	2.1%
2 nd	0.1900	0.20198	6.3%
3 rd	0.2426	0.24736	2.0%
4 th	0.3071	0.29728	-3.2%
5 th	0.0021	0.00007	-96.6%

Χημική και θερμική διαφυγή

Μια πρώτη αξιολόγηση σχετικά με τη φύση των πέντε περιόδων του εκρηκτικού στα-
δίου μπορεί να ληφθεί με την εξέταση της εξάρτησης του $\tau_{e,f}$ από τη θερμοκρασία. Για
να προσδιοριστεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην εξέλιξη του $\tau_{e,f}$, η τιμή του υπολογί-
στηκε από την $N \times N$ Ιακωβιανή που προκύπτει μόνο από το σύστημα εξισώσεων μετα-
βολής των ειδών Εξ. (2.12α'), στην οποία η συνεισφορά της θερμοκρασίας παραλείφθηκε
(μερική Ιακωβική) (βλ. Παράγραφο 5.3), και συγκρίθηκε στη συνέχεια με την τιμή που υπο-
λογίστηκε από την πλήρη Ιακωβιανή. Η περίοδος κατά την οποία οι δύο τιμές του $\tau_{e,f}$ είναι
αρκετά κοντά καθορίζει την περίοδο της χημικής διαφυγής, ενώ η περίοδος κατά την οποία
οι δύο τιμές διαφέρουν σημαντικά καθορίζει την περίοδο της θερμικής διαφυγής [17, 93, 99].

Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στο Σχήμα 7.8, όπου ο χρόνος κανονικοποιείται ως
προς το χρόνο ανάφλεξης t_{ign} για ευκολία. Σε αντιστοιχία με το πρόβλημα του κεφα-
λαίου 6, είναι εμφανές ότι η εξάρτηση του $\tau_{e,f}$ από τη θερμοκρασία είναι πολύ ασθενής



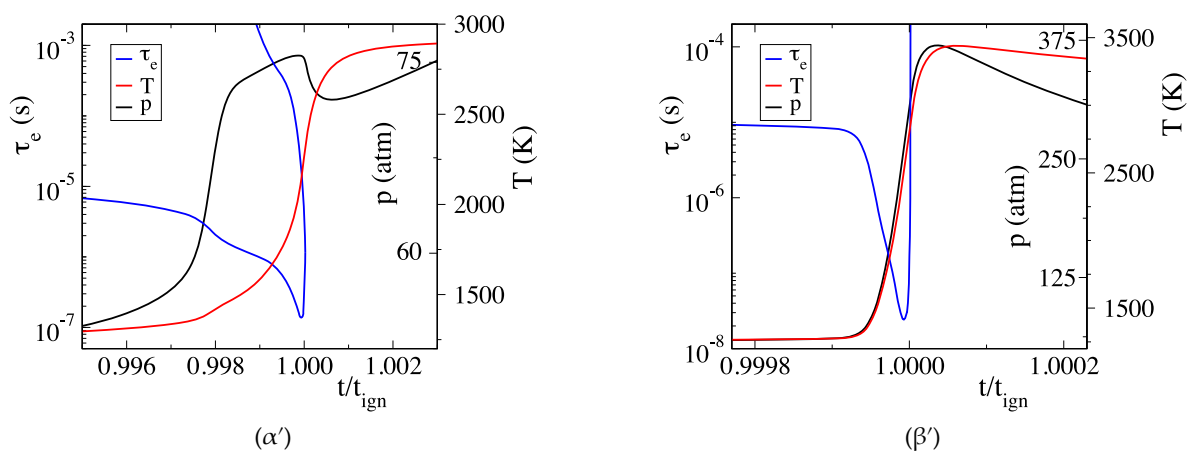
Σχήμα 7.8: Η εξέλιξη των αναπτυσσόμενων εκρηκτικών χρονοκλιμάκων ως προς τον ανηγμένο
χρόνο (t/t_{ign}). Η πλήρης Ιακωβιανή κατασκευάζεται στη βάση των εξισώσεων των ειδών και της
θερμοκρασίας, Εξ. (2.12α') και Εξ. (2.12β'), ενώ η μερική Ιακωβιανή κατασκευάζεται στη βάση μόνο
των εξισώσεων των ειδών, Εξ. (2.12α'). (α'): $x_0 = 0.125$ cm, (β'): $x_1 = 1.025$ cm.

στην 1^η περίοδο του εκρηκτικού σταδίου, δεδομένου ότι τόσο η πλήρης όσο και η μερική Ιακωβιανή παράγουν σχεδόν τα ίδια $\tau_{e,f}$ και στις δύο περιπτώσεις. Ωστόσο, υπάρχει πολύ ισχυρή εξάρτηση στις τελευταίες τρεις περιόδους, καθώς η μερική Ιακωβιανή δεν παράγει εκρηκτική χρονοκλίμακα εκεί. Αυτό επαληθεύει ότι η πρώτη περίοδος που αναφέρεται στο πρώτο στάδιο ανάφλεξης βρίσκεται υπό καθεστώς χημικής διαφυγής, ενώ οι τελευταίες τρεις περιόδους στο δεύτερο στάδιο ανάφλεξης σχετίζονται με τη θερμική διαφυγή. Η δεύτερη περίοδος θεωρείται ότι ανήκει στο καθεστώς της θερμικής διαφυγής, καθώς, παρότι καμία εκρηκτική χρονοκλίμακα δεν αναπτύσσεται κατά τη διάρκειά της, η αύξηση της θερμοκρασίας μαρτυρεί ότι το σύστημα εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία.

7.4 Η σύζευξη μεταξύ $\tau_{e,f}$, T και p στην ανάφλεξη

Οι διαφορές στο μηχανισμό ανάφλεξης των σημείων x_0 και x_1 αντανακλώνται στον τρόπο με τον οποίο η εξέλιξη της θερμοκρασίας και της πίεσης συμπίπτουν με την εξέλιξη της εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$. Το Σχήμα 7.9 εμφανίζει τα προφίλ του $\tau_{e,f}$, της θερμοκρασίας και της πίεσης των δύο σημείων ως προς τον ανηγμένο χρόνο ($t/t_{ign} = \bar{t}$) για την πολύ μικρή περίοδο κατά την οποία εκδηλώνεται η ανάφλεξη.

Στο Σχήμα 7.9α' είναι εμφανές το πέρασμα του διπλού μετώπου της φλόγας από το x_0 , το οποίο περιγράφηκε στην Παράγραφο 7.2. Αρχικά η δράση του προπορευόμενου μετώπου της φλόγας χαμηλής θερμοκρασίας εμφανίζεται στο $\bar{t} = 0.998$ και εκδηλώνεται με μία μικρή αύξηση της θερμοκρασίας και το πεδίο της πίεσης να αναβαίνει στις 72 atm. Η εκρηκτική χρονοκλίμακα $\tau_{e,f}$ σε αυτό το στάδιο βρίσκεται υπό απότομη επιτάχυνση. Κατόπιν, ο ρυθμός αύξησης της πίεσης πέφτει, καθώς το προπορευόμενο μέτωπο της φλόγας διαδίδεται, ενώ σύντομα η αύξηση της θερμοκρασίας γίνεται με μεγαλύτερο ρυθμό, οδηγώντας στην τελική ανάφλεξη του σημείου στο $\bar{t} = 1$, κάνοντας έτσι εμφανή την ύπαρξη του κυρίως μετώπου της φλόγας. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου το $\tau_{e,f}$ επιταχύνει με πιο γρήγορο ρυθμό μέχρις ότου να φτάσει στην ελάχιστη τιμή του 1.3×10^{-7} s. Η ανάφλεξη στο x_0 προκαλεί αύξηση θερμοκρασίας άνω των 2800 K και πίεσης στις 75 atm. Καθώς η φλόγα κινείται προς τα δεξιά και απομακρύνεται, η πίεση στο σημείο πέφτει ($\bar{t} > 1$), ενώ η θερμοκρασία παραμένει υψηλή. Η τιμή της πίεσης στην ανάφλεξη είναι αρκετά χαμηλότερη σε σύγκριση με την τιμή που θα είχε ένα αντίστοιχο μίγμα ομοιογενούς αυτανάφλεξης (περίπου 120 atm) σε ίδιες αρχικές συνθήκες και σύσταση με αυτές του x_0 . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ανάφλεξη εκτονώνεται προς το εσωτερικό του θαλάμου καύσης.



Σχήμα 7.9: Η εξέλιξη των $\tau_{e,f}$, T και p ως προς τον ανηγμένο χρόνο (t/t_{ign}) κατά μήκος των δύο μονοπατιών. (α'): Μονοπάτι 0 ($x_0 = 0.125$ cm), (β'): μονοπάτι 1 ($x_1 = 1.025$ cm).

Η δυναμική στο x_1 έχει διαφορετική εικόνα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.9β'. Καθώς στο σημείο επιδρά το ενιαίο μέτωπο φλόγας, η αύξηση της πίεσης συμπίπτει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε σχέση με το x_0 που η αύξηση της πίεσης είναι βαθμιαία, στο x_1 η έντονη αύξηση της πίεσης γίνεται απότομα, με το προφίλ της θερμοκρασίας να ακολουθεί την ίδια εξέλιξη. Αντίστοιχο προφίλ ακολουθεί και η εξέλιξη του $\tau_{e,f}$ το οποίο υφίσταται μία απότομη επιτάχυνση μέχρις ότου να φτάσει στην ελάχιστη τιμή του 2.4×10^{-8} s, υποδηλώνοντας ότι η δυναμική που λαμβάνει μέρος εκεί είναι πιο γρήγορη, σχεδόν μία τάξη μικρότερη απ'ότι στην περίπτωση του x_0 .

Το Σχήμα 7.9 δείχνει επίσης ότι η έντονη εκρηκτική χημική δραστηριότητα (ελάχιστο $\tau_{e,f}$) στο x_0 εκδηλώνεται στο σημείο όπου αρχίζει να υποχωρεί η αύξηση της πίεσης, ενώ στο x_1 εκδηλώνεται σε σημείο όπου η αύξηση της πίεσης συνεχίζει να υφίσταται. Η αύξηση της θερμοκρασίας εξακολουθεί να υπάρχει σε αυτό το σημείο και στις δύο περιπτώσεις. Επιπλέον, φαίνεται ότι καθώς η τελική ανάφλεξη προσεγγίζεται στο x_0 , ο αρχικός απότομος ρυθμός μείωσης του $\tau_{e,f}$ συσχετίζεται με τον απότομο ρυθμό αύξησης της πίεσης p , μειούμενος όταν η αύξηση της πίεσης υποχωρεί και επανέρχεται όταν η θερμοκρασία αρχίζει να σημειώνει απότομη άνοδο. Επομένως, φαίνεται ότι η επιτάχυνση της διεργασίας εκεί, καθώς εκδηλώνεται από τη μείωση του $\tau_{e,f}$, οφείλεται αρχικά στην αύξηση της πίεσης του πρώτου κύματος και στη συνέχεια στην αύξηση της θερμοκρασίας του κυρίως μετώπου. Ουσιαστικά, και σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, το προπορευόμενο μέτωπο χαμηλής θερμοκρασίας επιταχύνει τις χημικές διεργασίες και δρα ως διαδικασία προθέρμανσης και συμπίεσης για να λάβει μέρος η κύρια ανάφλεξη του δεύτερου μετώπου. Παρόμοιο συμπέρασμα δεν μπορεί να εξαχθεί για το x_1 , καθώς η απότομη αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας και η απότομη μείωση του $\tau_{e,f}$ αρχίζουν να εκδηλώνονται ταυτόχρονα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στο Σχήμα 7.9, η συγκέντρωση των ριζικών ειδών που δημιουργείται στο x_0 από το προπορευόμενο μέτωπο ανάφλεξης είναι αρκετή για να ενεργοποιήσει τις αντιδράσεις παραγωγής θερμότητας που ευθύνονται για την απότομη άνοδο της θερμοκρασίας που οδηγεί κύριο μέτωπο. Αντίθετα, συγκέντρωση των ριζικών ειδών στο x_1 δεν επαρκεί για την ενεργοποίηση ενός τέτοιου μηχανισμού επειδή η ανάφλεξη σε αυτήν την περίπτωση δεν οφείλεται σε αντιδράσεις παραγωγής θερμότητας, αλλά στη δράση του μετώπου της αυξανόμενης πίεσης.

7.5 Διαγνωστικά κατά μήκος των δύο μονοπατιών ανάφλεξης

Η δράση των χημικών αντιδράσεων στην επίδραση της διαδικασίας της ανάφλεξης αναλύθηκε με βάση τα CSP διαγνωστικά εργαλεία. Συγκεκριμένα, αναγνωρίστηκαν i) οι αντιδράσεις που υποστηρίζουν ή αντιτίθενται στον εκρηκτικό χαρακτήρα της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας $\tau_{e,f}$, ii) οι αντιδράσεις που συμβάλλουν στο μέγεθος του πλάτους $f^{e,f}$ της σχετικής εκρηκτικής συνιστώσας $\mathbf{a}_{e,f} f^{e,f}$ και (iii) τα είδη που σχετίζονται περισσότερο με το $\tau_{e,f}$, στα δύο σημεία. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε αρχικά σε οκτώ ενδεικτικά χρονικά σημεία κατά μήκος του εκρηκτικού σταδίου. Πιο συγκεκριμένα, τα διαγνωστικά ελήφθησαν στα σημεία $\bar{t} = t/t_{ign} = 0.03, 0.15, 0.45, 0.8, 0.997, 0.9991$ και στο χρονικό σημείο όπου το $\tau_{e,f}$ λαμβάνει την ελάχιστη τιμή του, η οποία είναι κοντά στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου. Αυτά τα σημεία εμφανίζονται με κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές και κουκκίδες στο Σχήμα 7.6 ως P_1 μέχρι P_8 . Η επιλογή αυτών των σημείων βασίστηκε στην επιθυμία να εξεταστεί η δυναμική κατά μήκος των δύο μονοπατιών σε σχετικά παρόμοια στάδια στο εκρηκτικό στάδιο (P_1 μέχρι P_7) και στο σημείο όπου εκδηλώνεται η πιο έντονη χημική δραστηριότητα (P_8). Και στις δύο εξεταζόμενες περιπτώσεις, τα P_1 και P_2 βρίσκονται στην 1^η περίοδο, το P_3 βρίσκεται στην 3^η περίοδο και τα P_4 και P_5 βρίσκονται

Πίνακας 7.2: Οι αντιδράσεις με την πιο σημαντική επίδραση στη δυναμική της ανάφλεξης.

1	$H + O_2 \leftrightarrow O + OH$	143	$C_2H_5 + O_2 \leftrightarrow C_2H_5O_2$
2	$O + H_2 \leftrightarrow H + OH$	149f	$C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$
3	$OH + H_2 \leftrightarrow H + H_2O$	179f	$HCCO + OH \rightarrow H_2 + CO + CO$
4	$O + H_2O \leftrightarrow OH + OH$	188f	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$
8	$H + OH (+M) \leftrightarrow H_2O (+M)$	193b	$C_2H_2 + H (+M) \leftarrow C_2H_3 (+M)$
9f	$H + O_2 (+M) \rightarrow HO_2 (+M)$	194f	$C_2H_3 + O_2 \rightarrow HCO + CH_2O$
13f	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	196f	$C_2H_3 + O_2 \rightarrow O + CH_2HCO$
14f	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	275f	$C_3H_{5.a} + H (+M) \rightarrow C_3H_6 (+M)$
16f	$H_2O_2 (+M) \rightarrow OH + OH (+M)$	280f	$C_3H_6 + OH \rightarrow C_3H_{5.a} + H_2O$
21f	$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$	302f	$C_3H_{5.a} + HO_2 \rightarrow C_3H_5O + OH$
25	$CO + OH \leftrightarrow CO_2 + H$	348	$nC_3H_7 + O_2 \leftrightarrow nC_3H_7O_2$
26f	$HCO (+M) \rightarrow H + CO (+M)$	380b	$C_4H_{8.1} + O_2 \leftarrow C_4H_{7.1.3} + HO_2$
27f	$HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$	384f	$C_4H_{8.1} + OH \rightarrow C_4H_{7.1.3} + H_2O$
38f	$CH_2O + H \rightarrow HCO + H_2$	392b	$C_4H_6 + H \leftarrow C_4H_{7.1.3}$
40f	$CH_2O + OH \rightarrow HCO + H_2O$	597f	$C_7H_{15.2} \rightarrow pC_4H_9 + C_3H_6$
42f	$CH_2O + HO_2 \rightarrow HCO + H_2O_2$	598f	$C_7H_{15.3} \rightarrow C_4H_{8.1} + nC_3H_7$
47f	$CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3O + OH$	607	$C_7H_{15}O_{2.1} \leftrightarrow C_7H_{15.1} + O_2$
49f	$CH_3 + H (+M) \rightarrow CH_4 (+M)$	608	$C_7H_{15}O_{2.2} \leftrightarrow C_7H_{15.2} + O_2$
53f	$CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_4 + O_2$	609	$C_7H_{15}O_{2.3} \leftrightarrow C_7H_{15.3} + O_2$
57	$CH_3 + O_2 (+M) \leftrightarrow CH_3O_2 (+M)$	610	$C_7H_{15}O_{2.4} \leftrightarrow C_7H_{15.4} + O_2$
68b	$CH_2OH + H \leftarrow CH_3 + OH$	628f	$C_7H_{15}O_{2.2} \rightarrow C_7H_{14}OOH_{.2.4}$
88f	$CH_3 + OH \rightarrow CH_2(s) + H_2O$	629f	$C_7H_{15}O_{2.3} \rightarrow C_7H_{14}OOH_{.3.5}$
96f	$CH_2 + O_2 \rightarrow HCO + OH$	657	$C_7H_{14}OOH_{.2.4}O_2 \leftrightarrow C_7H_{14}OOH_{.2.4} + O_2$
98b	$CH_2 + CO (+M) \leftarrow CH_2CO (+M)$	661f	$C_7H_{14}OOH_{.2.4}O_2 \rightarrow nC_7ket24 + OH$
138f	$C_2H_5 + HO_2 \rightarrow C_2H_5O + OH$	662f	$C_7H_{14}OOH_{.3.5}O_2 \rightarrow nC_7ket35 + OH$

στην 4^η περίοδο. Στην περίπτωση του x_0 , τα σημεία P₆ μέχρι P₈ βρίσκονται στην 5^η περίοδο, ενώ στην περίπτωση του x_1 , τα σημεία P₆ και P₇ βρίσκονται στην 4^η περίοδο και το P₈ βρίσκεται στην 5^η. Για μελλοντική αναφορά, οι αντιδράσεις που εμφανίζουν τις μεγαλύτερες τιμές των ρυθμών αντίδρασης και εκείνες που συνεισφέρουν περισσότερο στο $\tau_{e,f}$ ή/και στο $f^{e,f}$ κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ανάφλεξης παρατίθενται στον Πίνακα 7.2, ενώ, οι δείκτες “f” και “b” θα αναφέρονται στις μπροστά και αντίστροφες, αντίστοιχα, κατευθύνσεις των αντιδράσεων.

Οι αντιδράσεις που εμφανίζουν τις δέκα μεγαλύτερες τιμές των ρυθμών αντίδρασης στα σημεία P₁ έως P₈ παρατίθενται στον Πίνακα 7.3. Φαίνεται ότι υπάρχει αξιοσημείωτη ομοιότητα μεταξύ των δύο περιπτώσεων που εξετάζονται στα σημεία P₁ έως P₅, τα οποία ανήκουν στην 1^η, 3^η και 4^η περίοδο. Η μεγαλύτερη χημική δραστηριότητα σε αυτά τα πέντε σημεία σχετίζεται με τις δύο κατευθύνσεις των αντιδράσεων ισομερισμού 608, 609 και 607 και των αντιδράσεων διάσπασης των CH₃ και nC₃H₇, 57 και 348. Οι τρεις πρώτες κυριαρχούν στα σημεία που ανήκουν στην 1^η και 3^η περίοδο (P₁ έως P₄) και οι δύο τελευταίες κυριαρχούν στα σημεία που ανήκουν στην 4^η περίοδο (P₄ και P₅). Γενικά, οι ρυθμοί στο x_0 είναι κάπως μεγαλύτεροι απ’ότι εκείνων του x_1 , σε συμφωνία με την ταχύτερη ανάφλεξη του πρώτου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.6.

Οι αντιδράσεις που αναφέρονται στην H/O-χημεία περιλαμβάνονται για πρώτη φορά μεταξύ εκείνων που εκδηλώνουν τη μεγαλύτερη δραστηριότητα στο P₆: Οι $H \rightarrow HO_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow OH$ αντιδράσεις 9f, 14f και 16f εμφανίζονται εκεί και στις δύο περιπτώσεις. Στο P₇, η σημαντικότερη αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 1f εμφανίζεται για πρώτη φορά, μόνο στο x_0 . Τέλος, στο σημείο P₈ οι αντιδράσεις 2f, 3f και 3b προστίθενται μεταξύ των δέκα αντιδράσεων που εμφανίζουν τους μεγαλύτερους ρυθμούς και στις δύο περιπτώσεις. Παρόλο που τα σημεία P₆ και P₇ ανήκουν σε διαφορετικές περιόδους (στην 5^η περίοδο για το x_0 , ενώ στην 4^η για το x_1), το σύνολο των αντιδράσεων που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη δραστηριότητα δεν διαφέρει πολύ. Στο P₆, οι αντιδράσεις που παρουσιάζουν τους 9 μεγαλύτερους

Πίνακας 7.3: Οι μεγαλύτεροι ρυθμοί αντίδρασης των μπροστά και αντίστροφων κατευθύνσεων των σημαντικότερων αντιδράσεων που εμφανίζονται στα οκτώ σημεία της ανάλυσης των δύο περιπτώσεων. Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδηλώνουν δύναμη του δέκα.

$\bar{t}_{1,2} = 0.03/0.15$	$\bar{t}_3 = 0.45$	$\bar{t}_4 = 0.80$	$\bar{t}_5 = 0.90$	$\bar{t}_6 = 0.997$	$\bar{t}_7 = 0.9991$	$\bar{t}_8 = \tau_{e,fmin}$
$x_0 = 0.125 \text{ cm}$						
608b: 7.42(-3)/3.00(0)	608b: 7.64(0)	57f: 1.44(1)	57f: 2.53(1)	57f: 9.49(1)	57f: 2.46(2)	3f: 5.09(3)
608f: 7.30(-3)/2.97(0)	608f: 7.57(0)	57b: 1.43(1)	57b: 2.51(1)	57b: 9.46(1)	57b: 2.45(2)	1f: 4.13(3)
609b: 6.94(-3)/2.80(0)	609b: 7.04(0)	348f: 1.15(1)	348f: 1.59(1)	27f: 2.82(1)	27f: 2.26(2)	3b: 3.30(3)
609f: 6.84(-3)/2.76(0)	609f: 6.97(0)	348b: 1.13(1)	348b: 1.56(1)	348f: 2.39(1)	26f: 2.21(2)	26f: 2.39(3)
607b: 3.26(-3)/1.34(0)	57f: 5.75(0)	608b: 7.75(0)	608b: 6.08(0)	348b: 2.36(1)	9f: 1.45(2)	25f: 1.69(3)
607f: 3.21(-3)/1.32(0)	57b: 5.71(0)	608f: 7.69(0)	608f: 6.04(0)	40f: 1.43(1)	40f: 1.30(2)	9f: 1.19(3)
57f: 2.29(-3)/1.19(0)	348f: 5.43(0)	609b: 7.05(0)	609b: 5.53(0)	16f: 1.42(1)	16f: 1.01(2)	2f: 1.04(3)
57b: 2.25(-3)/1.18(0)	348b: 5.28(0)	609f: 6.99(0)	609f: 5.50(0)	9f: 1.23(1)	1f: 9.77(1)	179f: 7.77(2)
610b: 2.21(-3)/8.89(-1)	607b: 3.28(0)	607b: 3.40(0)	143f: 3.86(0)	14f: 1.13(1)	348f: 9.19(1)	88f: 6.51(2)
610f: 2.16(-3)/8.67(-1)	607f: 3.25(0)	607f: 3.37(0)	143b: 3.85(0)	26f: 7.37(0)	348b: 9.10(1)	38f: 6.43(2)
$x_1 = 1.025 \text{ cm}$						
608b: 6.94(-3)/2.61(0)	608b: 7.17(0)	57f: 1.31(1)	57f: 2.22(1)	57f: 6.70(1)	57f: 7.35(1)	1f: 4.11(4)
608f: 6.83(-3)/2.57(0)	608f: 7.10(0)	57b: 1.30(1)	57b: 2.21(1)	57b: 6.67(1)	57b: 7.32(1)	3f: 4.07(4)
609b: 6.50(-3)/2.44(0)	609b: 6.61(0)	348f: 1.02(1)	348f: 1.43(1)	348f: 1.82(1)	348f: 1.93(1)	26f: 3.38(4)
609f: 6.39(-3)/2.41(0)	609f: 6.55(0)	348b: 9.98(0)	348b: 1.39(1)	348b: 1.79(1)	348b: 1.90(1)	3b: 2.78(4)
607b: 3.06(-3)/1.17(0)	57f: 5.49(0)	608b: 7.34(0)	608b: 6.20(0)	27f: 9.12(0)	27f: 1.12(1)	9f: 1.32(4)
607f: 3.00(-3)/1.15(0)	57b: 5.44(0)	608f: 7.29(0)	608f: 6.16(0)	16f: 5.72(0)	16f: 6.80(0)	25f: 9.96(3)
57f: 2.20(-3)/1.08(0)	348f: 4.99(0)	609b: 6.69(0)	609b: 5.63(0)	40f: 4.89(0)	40f: 5.94(0)	2f: 9.89(4)
57b: 2.16(-3)/1.07(0)	348b: 4.85(0)	609f: 6.63(0)	609f: 5.60(0)	9f: 3.90(0)	9f: 4.86(0)	193b: 9.15(4)
610b: 2.07(-3)/7.73(-1)	607b: 3.09(0)	607b: 3.22(0)	143f: 3.55(0)	14f: 3.88(0)	14f: 4.73(0)	188f: 7.70(3)
610f: 2.02(-3)/7.54(-1)	607f: 3.05(0)	607f: 3.19(0)	143b: 3.53(0)	143f: 3.39(0)	143f: 3.40(0)	179f: 7.55(3)

ρυθμούς είναι ίδιες και στα δύο μονοπάτια, ενώ στο P_7 διαφέρουν μόνο κατά δύο. Δηλαδή, η H/O αντίδραση 1f και η C/H/O αντίδραση 26f στο x_0 και οι C/H/O αντιδράσεις 348f και 348b στο x_1 . Δεδομένου ότι η αντίδραση 348 περιλαμβάνει το βαρύ nC_3H_7 , ενώ η αντίδραση 26f περιλαμβάνει το ελαφρύτερο HCO, το αποτέλεσμα στο P_7 είναι άλλη μια εκδήλωση ότι η ανάφλεξη στο x_0 προχωρά ταχύτερα από ό,τι στο x_1 . Αυτό αποδεικνύεται επίσης από τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στον πίνακα 7.3 στο P_8 , όπου η C-χημεία είναι πιο έντονη στο x_1 (π.χ. οι αντιδράσεις 188f, 193b και 185 που περιλαμβάνουν C₂-χημεία).

Για την ανάλυση της εκρηκτικής δυναμικής, τα διαγνωστικά εργαλεία της CSP εφαρμόστηκαν στα οκτώ σημεία στο χρόνο που αναφέρθηκαν νωρίτερα και για τις δύο περιπτώσεις, τα αποτελέσματα των οποίων εμφανίζονται στους Πίνακες 7.4, 7.5 και 7.6. Κατά τη διάρκεια της πρώτης περιόδου (σημεία P_1 και P_2), τόσο το TPI όσο και το API αναγνωρίζον το ίδιο σύνολο αντιδράσεων να συνεισφέρουν στην εκρηκτική δυναμική και για τις δύο περιπτώσεις, καθώς όλο το άκαυστο μίγμα βρίσκεται υπό την επίδραση των ίδιων αρχικών συνθηκών. Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 6, όλες οι αντιδράσεις εκφράζουν αντιδράσεις ισομερισμού που παίζουν παρόμοιο ρόλο με κάθε τμήμα της εκρηκτικής συνιστώσας. Συγκεκριμένα, ο Πίνακας 7.4 δείχνει ότι οι κύριοι συνεισφορείς στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ είναι οι αντιδράσεις 628f και 629f, οι οποίες είναι αντιδράσεις ενδομοριακού ισομερισμού RO_2 προς $QOOH$ (όπου τα R, Q υποδηλώνουν ομάδες C_nH_{2n+1} και C_nH_{2n} , αντίστοιχα) και η αντίδραση που μετατρέπει R σε RO_2 , 608b. Σημειωτέον ότι η αντίδραση 608b εμφανίζει το μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης σε αυτό το στάδιο, σύμφωνα με τον Πίνακα 7.3. Μικρότερη συνεισφορά προέρχεται από την αντίδραση 661f, μια αντίδραση υπεροξυαλκυλοϋδροπεροξειδίων ($QOOH - O_2$) που σχηματίζουν κετούπεροξειδία και OH, σε συμφωνία με τις εργασίες [100, 189] (βλ. Παράγραφο 6.3). Αυτό το τελευταίο βήμα είναι ιδιαίτερα σημαντικό, επειδή ξεκινά τη συγκέντρωση των ριζικών OH, η οποία

Πίνακας 7.4: Οι μεγαλύτερες τιμές ΤΠΙ για τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα για το σημείο $x_0 = 0.125$ cm και το $x_1 = 1.025$ cm. Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδηλώνουν δύναμη του δέκα.

$\bar{t}_{1,2} = 0.03/0.15$	$\bar{t}_3 = 0.45$	$\bar{t}_4 = 0.80$	$\bar{t}_5 = 0.90$	$\bar{t}_6 = 0.997$	$\bar{t}_7 = 0.9991$	$\bar{t}_8 = \tau_{e,f,min}$
$x_0 = 0.125$ cm						
$\lambda = 5.25(4)/4.01(4)$	$\lambda = 1.67(2)$ $\pm 1.37(3)i$	$\lambda = 4.74(3)$	$\lambda = 1.18(4)$	$\lambda = 2.19(5)$	$\lambda = 1.08(6)$	$\lambda = 7.48(6)$
628f : +0.052/+0.048	16f : +0.209	16f : +0.167	16f : +0.172	1f : +0.078	1f : +0.167	1f : +0.294
629f : +0.048/+0.042	661f : -0.027	384f : -0.036	384f : -0.044	16f : +0.065	275f : -0.052	3f : +0.071
608b : +0.038/+0.038	628f : -0.025	280f : +0.032	188f : +0.039	196f : +0.061	188f : +0.046	25f : +0.070
597f : -0.038/-0.038	384f : -0.022	14f : -0.032	280f : +0.035	13f : -0.060	13f : -0.045	8f : -0.066
608f : -0.038/-0.038	662f : -0.022	188f : +0.027	21f : -0.031	188f : +0.055	196f : +0.044	3b : -0.057
661f : +0.036/+0.034	608b : -0.022	21f : -0.027	14f : -0.027	194f : -0.043	47f : +0.022	9f : -0.029
657b : +0.034/+0.033	608f : +0.021	138f : +0.018	196f : +0.027	302f : +0.038	26f : +0.021	2f : +0.027
609b : +0.034/+0.032	14f : -0.021	196f : +0.018	302f : +0.023	392b : +0.032	189f : +0.019	13f : -0.023
609f : -0.034/-0.032	597f : -0.021	380b : -0.018	194f : -0.022	47f : +0.026	3f : +0.018	1b : -0.022
657f : -0.033/-0.032	657b : -0.021	53f : -0.017	392b : +0.022	275f : -0.024	179f : -0.017	49f : -0.015
$\sum_{+}^{e,f} = +0.57/+0.54$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.51$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.58$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.62$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.61$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.58$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.61$
$\sum_{-}^{e,f} = -0.43/-0.46$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.49$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.42$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.38$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.39$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.42$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.39$
$x_1 = 1.025$ cm						
$\lambda = 5.14(4)/4.00(4)$	$\lambda = 1.10(2)$ $\pm 1.34(3)i$	$\lambda = 3.97(3)$	$\lambda = 9.50(3)$	$\lambda = 7.64(4)$	$\lambda = 9.33(4)$	$\lambda = 4.15(7)$
628f : +0.052/+0.048	16f : +0.209	16f : +0.161	16f : +0.171	16f : +0.102	16f : +0.096	1f : +0.260
629f : +0.048/+0.042	661f : -0.028	384f : -0.035	384f : -0.043	188f : +0.055	196f : +0.056	3f : +0.066
597f : -0.038/-0.039	628f : -0.025	280f : +0.032	188f : +0.037	196f : +0.054	1f : +0.055	8f : -0.065
608b : +0.038/+0.038	622f : -0.023	14f : -0.031	280f : +0.036	392b : +0.052	188f : +0.055	25f : +0.058
608f : -0.038/-0.038	384f : -0.022	21f : -0.026	21f : -0.031	1f : +0.050	13f : -0.051	3b : -0.055
661f : +0.036/+0.034	608b : -0.022	188f : +0.026	14f : -0.028	13f : -0.048	392b : +0.049	1b : -0.023
609b : +0.034/+0.033	608f : +0.022	380b : -0.018	196f : +0.026	194f : -0.041	194f : -0.042	13f : -0.017
657b : +0.034/+0.033	657b : -0.022	196f : +0.018	302f : +0.022	302f : +0.036	302f : +0.037	68b : +0.016
609f : -0.034/-0.032	657f : +0.021	138f : +0.017	194f : -0.021	21f : -0.028	21f : -0.027	98b : +0.015
657f : -0.033/-0.032	597f : -0.020	53f : -0.017	380b : -0.020	47f : +0.025	47f : +0.025	25f : -0.015
$\sum_{+}^{e,f} = +0.57/+0.54$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.50$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.58$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.62$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.63$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.63$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.62$
$\sum_{-}^{e,f} = -0.43/+0.46$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.50$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.42$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.38$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.37$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.37$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.38$

θα είναι πολύ σημαντική για τη δυναμική σε μεταγενέστερο χρόνο (βλ. διαγνωστικά στα σημεία P₃-P₆). Οι αντιδράσεις που αντιτίθενται στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ σε αυτό το στάδιο είναι ο διαχωρισμός των ομάδων Q σε C₃ και C₄ είδη και η μπροστά κατεύθυνση της αντίδρασης 608, που είναι αντίδραση διάσπασης των RO₂ προς το σχηματισμό R και O₂.

Για την πρώτη περίοδο, ο Πίνακας 7.5 δείχνει ότι οι ίδιες ακριβώς αντιδράσεις όπως στο ΤΠΙ αναγνωρίζονται ότι συνεισφέρουν περισσότερο στο $f^{e,f}$ με παρόμοια δράση· οι αντιδράσεις που προωθούν (αντιτίθενται) τη δράση του $\tau_{e,f}$ τείνουν να αυξήσουν (μειώσουν) το $f^{e,f}$. Επιπλέον, το CSP Pointer αναγνωρίζει τα ισομερή των RO₂, μαζί με τα HO₂ και CH₃O₂ ως εκείνα που σχετίζονται κυρίως με την ανάπτυξη του $\tau_{e,f}$. Τα ισομερή των RO₂, τα οποία σχετίζονται περισσότερο με την εκρηκτική συνιστώσα, συμμετέχουν ως αντιδρώντα στις αντιδράσεις με το μεγαλύτερο ΤΠΙ.

Καθώς εξελίσσεται η διαδικασία, η συνεισφορά των αντιδράσεων ισομερισμού μειώνεται και μεταβάλλεται σε χημεία που σχετίζεται με το OH, η οποία συνεισφέρει περισσότερο στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$. Πιο συγκεκριμένα, κατά την έναρξη της 3^{ης} περιόδου, όπου τα $\tau_{e,f}$ και $\tau_{e,s}$ επανεμφανίζονται ως ζεύγος συζυγών μιγαδικών ιδιοτιμών, αποδεικνύεται από τα CSP δεδομένα στα σημεία P₃-P₅ ότι το $\tau_{e,f}$ χαρακτηρίζεται κυρίως από την αντί-

Πίνακας 7.5: Οι μεγαλύτερες τιμές API για τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα για το σημείο $x_0 = 0.125$ cm και το $x_1 = 1.025$ cm. Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδηλώνουν δύναμη του δέκα.

$\bar{t}_{1,2} = 0.03/0.15$	$\bar{t}_3 = 0.45$	$\bar{t}_4 = 0.80$	$\bar{t}_5 = 0.90$	$\bar{t}_6 = 0.997$	$\bar{t}_7 = 0.9991$	$\bar{t}_8 = \tau_{e,f,min}$
$x_0 = 0.125$ cm						
628f : +0.050/+0.049	16f : +0.093	16f : +0.159	16f : +0.189	16f : +0.082	1f : +0.116	1f : +0.261
629f : +0.046/+0.044	628f : +0.032	14f : -0.034	384f : -0.043	196f : +0.058	13f : -0.057	3f : +0.051
608b : +0.037/+0.039	597f : -0.032	384f : -0.031	21f : -0.038	1f : +0.056	188f : +0.054	25f : +0.050
597f : -0.037/-0.039	608b : +0.032	21f : -0.029	280f : +0.033	188f : +0.054	196f : +0.054	9f : -0.049
608f : -0.037/-0.038	608f : -0.032	280f : +0.025	14f : -0.031	13f : -0.052	302f : +0.042	3b : -0.033
661f : +0.034/+0.035	14f : -0.028	149f : -0.021	188f : +0.030	302f : +0.046	275f : -0.038	49f : -0.031
657b : +0.033/+0.035	629f : +0.023	57f : +0.019	302f : +0.023	194f : -0.043	47f : +0.028	8f : -0.031
609b : +0.033/+0.033	609b : +0.023	57b : -0.019	380b : -0.021	392b : +0.032	194f : -0.019	13f : -0.026
609f : -0.032/-0.033	609f : -0.022	42f : +0.018	196f : +0.021	47f : +0.028	16f : +0.019	26f : +0.021
657f : -0.032/-0.033	598f : -0.022	138f : +0.017	42f : -0.020	21f : -0.027	280f : -0.018	96f : +0.017
$x_1 = 1.025$ cm						
628f : +0.050/+0.049	16f : +0.091	16f : +0.151	16f : +0.186	16f : +0.124	16f : +0.117	1f : +0.220
629f : +0.046/+0.044	628f : +0.033	14f : -0.033	384f : -0.041	188f : +0.051	188f : +0.052	3f : +0.039
608b : +0.037/+0.039	597f : -0.032	384f : -0.029	21f : -0.038	196f : +0.047	196f : +0.049	25f : +0.033
597f : -0.037/-0.039	608b : +0.032	21f : -0.029	280f : +0.033	392b : +0.041	13f : -0.041	8f : -0.030
608f : -0.037/-0.039	608f : -0.032	280f : +0.025	14f : -0.031	302f : +0.040	302f : +0.041	3b : -0.026
661f : +0.034/+0.035	14f : -0.028	149f : -0.020	188f : +0.027	13f : -0.039	392b : +0.041	9f : -0.023
657b : +0.033/+0.034	629f : +0.023	57f : +0.019	302f : +0.021	194f : -0.038	194f : -0.039	13f : -0.033
609b : +0.033/+0.033	609b : +0.023	57b : -0.019	380b : -0.021	21f : -0.036	1f : +0.037	275f : -0.022
609f : -0.033/-0.033	609f : -0.023	42f : +0.017	42f : +0.019	1f : +0.034	21f : -0.035	196f : +0.022
657f : -0.032/-0.033	598f : -0.022	597f : -0.016	196f : +0.019	380b : -0.032	380b : -0.031	98b : +0.018

δραση διακλάδωσης αλυσίδας 16f, μέσω της οποίας το υπεροξειδίο του υδρογόνου H_2O_2 αποσυντίθεται στις άκρως αντιδραστικές ρίζες υδροξυλίου OH, συμβάλλοντας έτσι σημαντικά στη δημιουργία της απαραίτητης συγκέντρωσης ριζικών, όπως αναφέρεται παραπάνω. Η ίδια αντίδραση εμφανίζεται στον Πίνακα 7.5 ως εκείνη που συνεισφέρει περισσότερο στο πλάτος $f^{e,f}$ και τείνει να αυξήσει το μέγεθός του. Σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα, το μέγεθος του ρυθμού μιας αντίδρασης δεν σχετίζεται απαραίτητα με τη συνεισφορά του στο $\tau_{e,f}$ ή στο $f^{e,f}$, δηλαδή με την εκρηκτική δυναμική. Ειδικότερα, αν και η συνεισφορά της αντίδρασης 57f, στον Πίνακα 7.3 αποδίδει τους μεγαλύτερους ρυθμούς, η αντίδραση 16f βρέθηκε να συνεισφέρει τα μέγιστα τόσο στον εκρηκτικό χαρακτήρα του $\tau_{e,f}$ όσο και στην αύξηση του πλάτους $f^{e,f}$. Για το x_0 , η περίοδος από το σημείο P_5 μέχρι το P_6 χαρακτηρίζει τη δυναμική της δημιουργίας του πρώτου μετώπου φλόγας χαμηλής θερμοκρασίας, στην οποία η αντίδραση 16f είναι υψίστης σημασίας, καθώς μέσω αυτής εκφράζεται η προετοιμασία του μίγματος με τη συμπίεση και την παραγωγή ριζικών. Η δράση της αντίδρασης 16f ενισχύεται από τις αντιδράσεις 188f και 280f, όπου το αιθιλένιο και το προπένιο αντιδρούν με το OH για να παράγουν H_2O . Αυτές οι αντιδράσεις προωθούν το $\tau_{e,f}$ και αυξάνουν το $f^{e,f}$. Από την άλλη πλευρά, η κύρια αντίθεση του $\tau_{e,f}$ προέρχεται από τις αντιδράσεις 384f και 21f που καταναλώνουν OH και παράγουν H_2O και την αντίδραση τερματισμού αλυσίδας 14f. Επιπλέον, και οι τρεις αντιδράσεις τείνουν να μειώνουν το μέγεθος του $f^{e,f}$.

Οι αντιδράσεις που συνεισφέρουν περισσότερο στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$ διατηρούν παρόμοιες τιμές TPI μέχρι το σημείο όπου το $\tau_{e,f}$ ξεκινά μια απότομη επιτάχυνση (5^{η} περίοδος), προς το τέλος του εκρηκτικού σταδίου. Αυτό αναμένεται από το γεγονός ότι το μέγεθος του $\tau_{e,f}$ παραμένει σχεδόν ίδιο κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου (3^{η} και 4^{η} περίοδος στο Σχήμα 7.7). Επιπλέον, τα αποτελέσματα στον Πίνακα 7.4 επαληθεύουν ότι η

Πίνακας 7.6: Οι μεγαλύτερες τιμές του CSP Pointer για την γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα για το σημείο $x_0 = 0.125$ cm και το $x_1 = 1.025$ cm. Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδηλώνουν δύναμη του δέκα.

$\bar{t}_{1,2} = 0.03/0.15$	$\bar{t}_3 = 0.45$	$\bar{t}_4 = 0.80$	$\bar{t}_5 = 0.90$	$\bar{t}_6 = 0.997$	$\bar{t}_7 = 0.9991$	$\bar{t}_8 = \tau_{f,e_{min}}$
$x_0 = 0.125$ cm						
HO ₂ : +0.29/0.19	T : +0.56	T : +1.13	T : +1.11	T : +0.97	T : +1.16	T : +0.84
CH ₃ O ₂ : +0.14/0.16	nC ₇ H ₁₆ : +0.50	H ₂ O ₂ : -0.24	H ₂ O ₂ : -0.23	H ₂ O ₂ : -0.06	O ₂ : -0.07	O ₂ : -0.30
C ₇ H ₁₅ O _{2.2} : +0.11/0.13	H ₂ O ₂ : +0.17	C ₂ H ₃ CHO : +0.07			C ₂ H ₄ : -0.06	OH : +0.20
C ₇ H ₁₅ O _{2.3} : +0.11/0.12	C ₃ H ₆ : -0.14	nC ₇ H ₁₆ : -0.07				H : +0.16
C ₇ H ₁₅ O _{2.1} : +0.07/0.08	CH ₂ O : -0.10					O : +0.09
	C ₄ H _{8.1} : +0.08					H ₂ O : -0.06
$x_1 = 1.025$ cm						
HO ₂ : +0.30/0.20	T : +0.56	T : +1.16	T : +1.11	T : +1.00	T : +0.99	T : +1.27
CH ₃ O ₂ : +0.14/0.16	nC ₇ H ₁₆ : +0.50	H ₂ O ₂ : -0.26	H ₂ O ₂ : -0.23	H ₂ O ₂ : -0.11	H ₂ O ₂ : -0.10	O ₂ : -0.35
C ₇ H ₁₅ O _{2.2} : +0.11/0.13	H ₂ O ₂ : +0.19	nC ₇ H ₁₆ : -0.10				OH : +0.19
C ₇ H ₁₅ O _{2.3} : +0.11/0.12	C ₃ H ₆ : -0.13	C ₂ H ₃ CHO : +0.08				H ₂ O : -0.11
C ₇ H ₁₅ O _{2.1} : +0.07/0.08	CH ₂ O : -0.11					H : +0.11
	C ₄ H _{8.1} : +0.08					O : +0.09

διάρκεια της 4^{ης} περιόδου στο x_1 διαρκεί πολύ περισσότερο από ό,τι στο x_0 , όπως αναφέρεται στις προηγούμενες ενότητες, καθώς στο x_1 η δράση του συνόλου των αντιδράσεων που περιγράφηκαν προηγουμένως ότι συνεισφέρουν στο $\tau_{e,f}$ διαρκεί περισσότερο (σημεία P₃-P₇) από ό,τι στο x_0 . Επιπλέον, δεδομένου ότι από το σημείο P₃ η θερμοκρασία έχει ήδη αυξηθεί κατά περίπου 500 K και συνεχίζει να αυξάνεται, μπορεί να επαληθευτεί ότι, όπως αναφέρεται σε προηγούμενη παράγραφο, όλα αυτά τα σημεία βρίσκονται στην περιοχή θερμοκτικής διαφυγής. Ως αποτέλεσμα, είναι απολύτως λογικό το γεγονός ότι το CSP Pointer αναγνώρισε τη θερμοκρασία ως την κυρίαρχη μεταβλητή που σχετίζεται κυρίως με το $\tau_{e,f}$. Επιπλέον, το CSP Pointer αναγνωρίζει το H₂O₂, αντιδρών στην πιο σημαντική αντίδραση, 16f, να σχετίζεται με το $\tau_{e,f}$, επίσης.

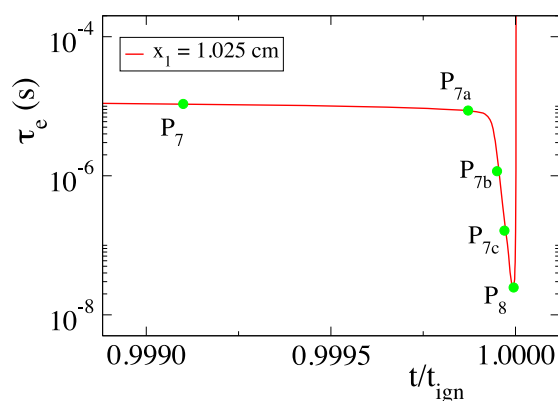
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.6, τα σημεία P₆-P₈ αναφέρονται στην τελευταία περίοδο κατά την οποία η απότομη επιτάχυνση του $\tau_{e,f}$ λαμβάνει χώρα μέχρι το σημείο P₈, όπου και λαμβάνει την ελάχιστη τιμή του λίγο πριν την ανάφλεξη. Για το x_0 , το οποίο βρίσκεται υπό την επίδραση του πρώτου μετώπου της φλόγας χαμηλής θερμοκρασίας σε αυτό το σημείο, τα αποτελέσματα από τον Πίνακα 7.4 υποδεικνύουν ότι η χημεία υδρογόνου κυριαρχεί στην παραγωγή του $\tau_{e,f}$, με τη χημεία άνθρακα να συνεισφέρει όλο και λιγότερο και τη μετατροπή CO σε CO₂ να παρέχει μόνο μια μικρή συνεισφορά στο τέλος της διεργασίας. Για το x_1 , η τελευταία περίοδος δεν αρχίζει παρά μόνο πολύ κοντά στο σημείο P₈, όπου η ίδια χημεία όπως στο μονοπάτι συνεισφέρει στη δημιουργία του $\tau_{e,f}$. Και στις δύο περιπτώσεις, η αντίδραση που συνεισφέρει περισσότερο στο $\tau_{e,f}$ είναι η αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 1f: $H + O_2 \rightarrow O + OH$. Η συνεισφορά της αυξάνεται με το χρόνο μέχρι το σημείο όπου το $\tau_{e,f}$ φτάνει την ελάχιστη τιμή του, όπου και λαμβάνει τη μέγιστη συνεισφορά, ενώ η συνεισφορά των αντιδράσεων 188f και 196f πέφτει. Επιπλέον, η αντίδραση 1f είναι εξαιρετικά ενδόθερμη, γεγονός που εξηγεί το λόγο για τον οποίο δεν εμφανίζεται να δρα γρήγορα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι δύο επόμενες αντιδράσεις που προωθούν τον εκρηκτικό χαρακτήρα και στις δύο περιπτώσεις είναι οι αντιδράσεις 3f: $OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$ και 25f: $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$, οι οποίες είναι και οι δύο εξαιρετικά εξώθερμες.

Δεδομένου ότι το χρονικό πλαίσιο δράσης της εκρηκτικής συνιστώσας και στις δύο περιπτώσεις ορίζεται κυρίως από τις ίδιες διεργασίες, ο Πίνακας 7.5 εμφανίζει την ίδια συμπεριφορά σχετικά με τις διεργασίες που επηρεάζουν την επίπτωση της εκρηκτικής συνιστώσας

στην εξέλιξη του συστήματος. Σε αυτή την τελευταία περίοδο, το πλάτος $f^{e,f}$ της εκρηκτικής συνιστώσας τόσο στο x_0 όσο και στο x_1 επηρεάζεται κυρίως από το ίδιο σετ χημικών αντιδράσεων που παράγει τη χρονοκλίμακα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.4. Η μεγαλύτερη συνεισφορά για αύξηση προέρχεται από την αντίδραση 16f. Πρόσθετη συνεισφορά προέρχεται από τις αντιδράσεις χημείας των C_2 - C_3 ειδών, αλλά εξαφανίζεται καθώς η διαδικασία της ανάφλεξης κινείται προς το τέλος της. Τέλος, εκτός από τη θερμοκρασία, το CSP Pointer του Πίνακα 7.6 αναγνωρίζει τα είδη που εμπλέκονται ως αντιδρώντα στις σημαντικές αντιδράσεις για την ανάπτυξη του $\tau_{e,f}$, δηλαδή στις 16f και 1f.

Το σημείο της αιφνίδιας ανάφλεξης

Για την καλύτερη κατανόηση της δυναμικής του $\tau_{e,f}$ στο x_1 , κατά την 5^η περίοδο, τα CSP διαγνωστικά ελήφθησαν σε τρία επιπλέον σημεία μεταξύ P_7 και P_8 . Αυτά τα σημεία εμφανίζονται στο Σχήμα 7.10, όπου φαίνεται ότι εκδηλώνεται μια αιφνίδια επιτάχυνση της διαδικασίας αντίδρασης μεταξύ των σημείων P_{7a} και P_{7b} . Τα CSP διαγνωστικά για τα τρία αυτά σημεία παρατίθενται στον Πίνακα 7.7 μαζί με εκείνα των σημείων P_7 και P_8 για λόγους συνοχής.



Σχήμα 7.10: Τα τρία επιπλέον σημεία, P_{7a} , P_{7b} και P_{7c} , στο $x_1 = 1.025$ cm, όπου τα CSP διαγνωστικά αξιολογήθηκαν προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η ξαφνική επιτάχυνση του $\tau_{e,f}$ (βλ. Πίνακα 7.7 για τα διαγνωστικά).

Ξεκινώντας από το σημείο P_7 προς το σημείο P_{7a} (βλ. Σχήμα 7.10), η μεγαλύτερη συνεισφορά προς το $\tau_{e,f}$ προέρχεται από την αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας 16f που παράγει OH, με πρόσθετες συνεισφορές να προέρχονται από τις αντιδράσεις μεταφοράς αλυσίδας 188f και 196f· η αντίδραση 188f παράγει τη ρίζα C_2H_3 , ενώ η 196f μετατρέπει το C_2H_3 σε CH_2HCO . Σύμφωνα με τον Πίνακα 7.7, η αντίδραση έναρξης 1f συμβάλλει επίσης στον εκρηκτικό χαρακτήρα του $\tau_{e,f}$, σε μικρότερο βαθμό σε σύγκριση με την αντίδραση 16f. Η κύρια αντίθεση προέρχεται από την αντίδραση τερματισμού αλυσίδας 13f που καταναλώνει το OH. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, η μεταβλητή που σχετίζεται περισσότερο με το $\tau_{e,f}$ είναι η θερμοκρασία, υποδεικνύοντας ότι αυτή η περίοδος ανήκει στην περίοδο θερμικής διαφυγής [93]. Αυτό το αποτέλεσμα προκύπτει επίσης από το Σχήμα 7.8, όπου η ισχυρή εξάρτηση της εξέλιξης του $\tau_{e,f}$ από τη θερμοκρασία εκδηλώνεται εμφανώς. Μια μικρή συσχέτιση με το $\tau_{e,f}$ εκδηλώνεται σε αυτήν την περίοδο από το κλάσμα μάζας του H_2O_2 .

Αμέσως μετά το σημείο P_{7a} , το $\tau_{e,f}$ αρχίζει να επιταχύνει με την αντίδραση 1f να γίνεται ο κύριος παράγοντας του $\tau_{e,f}$ και την κυριαρχία του να αυξάνεται σταδιακά, ορίζοντας το χρονικό πλαίσιο δράσης της εκρηκτικής συνιστώσας, ενώ η συνεισφορά των αντιδράσεων 16f, 13f, 188f και 196f σταδιακά να μειώνεται. Αυτή η τάση συνεχίζεται καθ' όλη τη διάρκεια

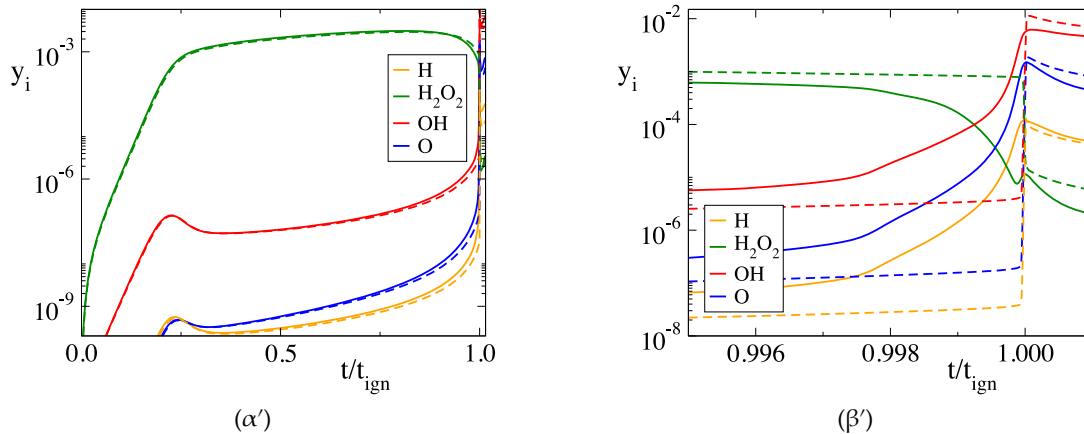
Πίνακας 7.7: Οι μεγαλύτερες τιμές TPI, API και CSP Pointer για τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα του μονοπατιού 1 ($x_1 = 1.025$ cm), για τα τρία επιπλέον σημεία, $\bar{t}_{7a} = 0.99987$, $\bar{t}_{7b} = 0.99995$ and $\bar{t}_{7c} = 0.99997$ (βλ. Σχήμα 7.10). Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδηλώνουν δύναμη του δέκα.

$\bar{t}_7 = 0.99991$	$\bar{t}_{7a} = 0.99987$	$\bar{t}_{7b} = 0.99995$	$\bar{t}_{7c} = 0.99997$	$\bar{t}_8 = \tau_{f,e,min}$
$\lambda = 9.33(4)$	$\lambda = 1.16(5)$	$\lambda = 4.80(5)$	$\lambda = 4.31(6)$	$\lambda = 4.15(7)$
TPI				
16f: +0.096	16f: +0.091	1f: +0.086	1f: +0.159	1f: +0.260
196f: +0.056	1f: +0.058	16f: +0.064	275f: -0.056	3f: +0.066
1f: +0.055	196f: +0.057	13f: -0.058	188f: +0.037	8f: -0.065
188f: +0.055	188f: +0.055	196f: +0.056	196f: +0.034	25f: +0.058
13f: -0.051	13f: -0.053	188f: +0.055	13f: -0.028	3b: -0.055
392b: +0.049	392b: +0.046	302f: +0.047	26f: +0.023	1b: -0.023
194f: -0.042	194f: -0.042	194f: -0.037	302f: +0.021	13f: -0.017
302f: +0.037	302f: +0.038	47f: +0.026	3f: +0.020	68b: +0.016
21f: -0.027	21f: -0.027	275f: +0.024	208f: -0.018	98b: +0.015
47f: +0.025	47f: +0.025	9f: -0.022	49f: -0.018	25f: -0.015
$\sum_+^{e,f} = +0.63$	$\sum_+^{e,f} = +0.63$	$\sum_+^{e,f} = +0.62$	$\sum_+^{e,f} = +0.60$	$\sum_+^{e,f} = +0.62$
$\sum_-^{e,f} = -0.37$	$\sum_-^{e,f} = -0.37$	$\sum_-^{e,f} = -0.38$	$\sum_-^{e,f} = -0.40$	$\sum_-^{e,f} = -0.38$
API				
16f: +0.117	16f: +0.117	16f: +0.110	1f: +0.123	1f: +0.220
188f: +0.052	188f: +0.053	1f: +0.068	188f: +0.052	3f: +0.039
196f: +0.049	196f: +0.050	196f: +0.067	196f: +0.048	25f: +0.033
13f: -0.041	13f: -0.043	188f: +0.065	13f: -0.043	8f: -0.030
302f: +0.041	302f: +0.041	194f: -0.048	275f: -0.034	3b: -0.026
392b: +0.041	392b: +0.040	21f: -0.046	16f: +0.032	9f: -0.023
194f: -0.039	194f: -0.040	13f: -0.045	302f: +0.027	13f: -0.033
1f: +0.037	1f: +0.040	302f: +0.030	280f: -0.026	275f: -0.022
21f: -0.035	21f: -0.036	9f: -0.026	9f: -0.023	196f: +0.022
380b: -0.031	380b: -0.029	392b: +0.022	21f: -0.021	98b: +0.018
Po				
T: +0.99	T: +0.98	T: +0.97	T: +1.08	T: +1.27
H ₂ O ₂ : -0.10	H ₂ O ₂ : -0.10	H ₂ O ₂ : -0.11	O ₂ : -0.07	O ₂ : -0.35
			H ₂ : +0.06	OH: +0.19
				H ₂ O: -0.11
				H: +0.11
				O: +0.09

της απότομης επιτάχυνσης του $\tau_{e,f}$ (P_{7a} έως P₈). Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, η θερμοκρασία παραμένει η μεταβλητή που σχετίζεται μακράν περισσότερο με το $\tau_{e,f}$.

Κοντά στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου, όπου το $\tau_{e,f}$ επιτυγχάνει την ελάχιστη τιμή του, η αντίδραση 1f είναι μακράν ο μεγαλύτερος παράγοντας του $\tau_{e,f}$, ακολουθούμενη από την μπροστά κατεύθυνση της αντίδρασης 3. Επιπροσθέτως, η αντίδραση 25f που μετατρέπει CO σε CO₂ συνεισφέρει θετικά στο $\tau_{e,f}$. Η κύρια αντίθεση τώρα προέρχεται από την αντίδραση τερματισμού αλυσίδας 8f που καταναλώνει OH και την αντίδραση 3b που καταναλώνει H. Η θερμοκρασία εξακολουθεί να είναι η μεταβλητή που σχετίζεται περισσότερο με το $\tau_{e,f}$.

Είναι εμφανές ότι το σύνολο των αντιδράσεων που παράγουν στην εκρηκτική χρονοκλίμακα στο x_1 , κατά τη διάρκεια της απότομης επιτάχυνσής της και λίγο πριν το τέλος της διαδικασίας της ανάφλεξης ταυτίζεται με εκείνο στο x_0 , κατά τη διάρκεια του οποίου η διαδικασία λαμβάνει μέρος με λιγότερο έντονο τρόπο. Το γεγονός ότι το σημείο x_1 βρισκε-



Σχήμα 7.11: Η χρονική εξέλιξη των κλασμάτων μάζας των παραγόμενων ριζικών χημικών ειδών ως προς τον ανηγμένο χρόνο για το σημείο x_0 (συνεχόμενες γραμμές) και το x_1 (διακεκομμένες γραμμές).

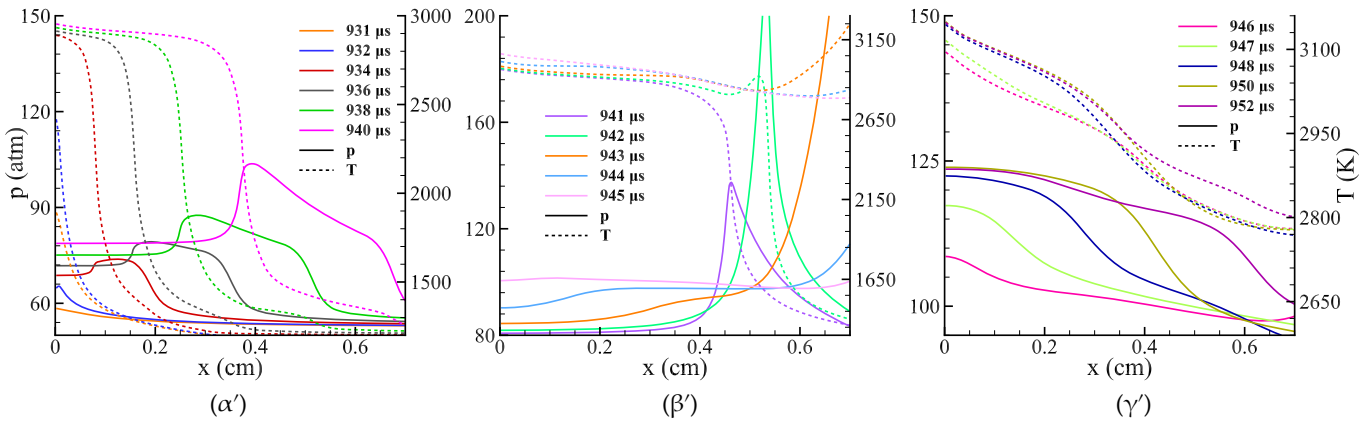
ται υπό την επίδραση του απότομου κύματος πίεσης, το οποίο συμπιέζει την περιοχή γύρω από το x_1 και εξαναγκάζει το μίγμα να αναφλεγεί προτού δημιουργηθούν οι συνθήκες αυτανάφλεξης με επάρκεια ριζικών ενώσεων, όπως στην περίπτωση του x_0 , επαληθεύεται από τα αποτελέσματα των CSP διαγνωστικών. Ο ισχυρισμός της μη επάρκειας ριζικών ενώσεων της στιγμής της ανάφλεξης του σημείου x_1 θεμελιώνεται στην παράγραφο που ακολουθεί.

Η σημαντικότερη διαφορά στη χημική κινητική που αναγνωρίζεται μεταξύ της κυρίαρχης δυναμικής των δύο σημείων έγκειται στο γεγονός ότι στο x_0 το προπορευόμενο μέτωπο χαμηλής θερμοκρασίας της φλόγας που ξεκινάει να δημιουργείται ενισχύεται από τη δράση της αντίδρασης 16f, η οποία παράγει τα απαραίτητα OH, αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ριζικών στο σύστημα και επιταχύνοντας την ανάφλεξη. Στο Σχήμα 7.11β' που φαίνεται η εξέλιξη των παραγόμενων ριζικών ειδών ως προς τον ανηγμένο χρόνο είναι εμφανής η γρήγορη μετατροπή του H_2O_2 σε OH μέσω της αντίδρασης 16f σε όλη τη διάρκεια της 4^{ης} και 5^{ης} περιόδου. Δηλαδή, παρ' ό,τι το Σχήμα 7.11α' δείχνει ότι με το πέρας της 1^{ης} περιόδου του ισομερισμού του καυσίμου με την παράλληλη παραγωγή ριζικών ειδών, τα κλάσματα μάζας του H_2O_2 αλλά και των άλλων ριζικών βρίσκονται σε παρόμοια επίπεδα, στο x_0 η δράση της συμπίεσης του πρώτου μετώπου φλόγας επιτρέπει την αύξηση της συγκέντρωσης ριζικών σε επίπεδα ικανά για να ενεργοποιηθούν οι αντιδράσεις παραγωγής θερμότητας που ευθύνονται για την απότομη τελική άνοδο της θερμοκρασίας. Σημειώνεται ότι, προς το τέλος της διεργασίας, το σημείο όπου η μείωση του κλάσματος μάζας του H_2O_2 σταματάει πριν την ανάφλεξη υποδηλώνει το σημείο όπου οι εξώθερμες αντιδράσεις χημείας υδρογόνου, όπως η αντίδραση 1f, γίνονται πλέον οι πιο σημαντικές (βλ. Παράγραφο 7.4).

7.6 Μετάβαση από την ανάφλεξη στην έκρηξη

7.6.1 Χωρική περιγραφή

Το φαινόμενο της μετάβασης από την ανάφλεξη στην έκρηξη μπορεί να φανεί πολύ καθαρά και από τη χωρική περιγραφή των ποσοτήτων, όπου είναι πιο εμφανής η εξέλιξη

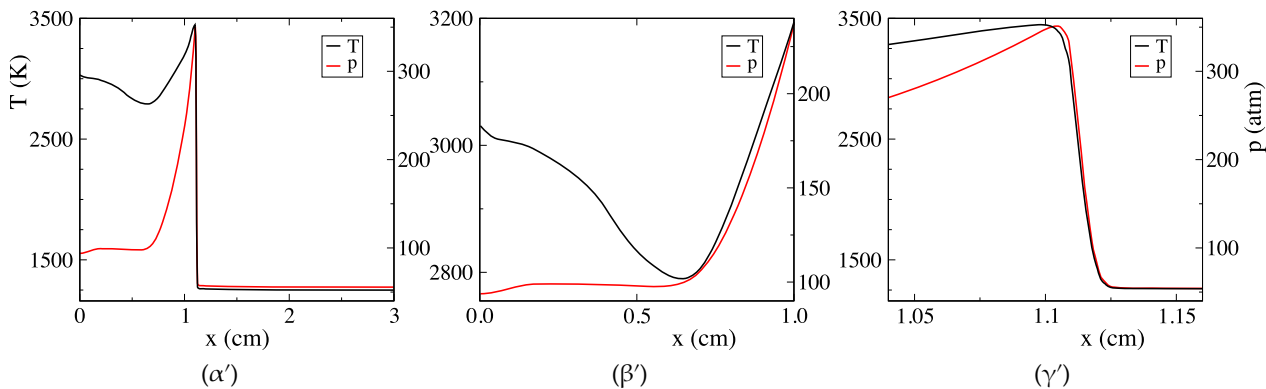


Σχήμα 7.12: Τα χωρικά προφίλ της θερμοκρασίας και πίεσης κοντά στο αριστερό τοίχωμα, για διάφορα σημεία στο χρόνο μεταξύ της ανάφλεξης και της μετάβασης σε έκρηξη.

του φαινομένου. Το Σχήμα 7.12 δείχνει την εξέλιξη των χρονικών προφίλ της θερμοκρασίας (διακεκομμένες γραμμές) και της πίεσης (συνεχείς γραμμές) στην περιοχή μεταξύ των σημείων x_0 και x_1 κατά μήκος του υπολογιστικού χώρου. Τα συγκεκριμένα στιγμιότυπα αναφέρονται σε διάφορες χρονικές στιγμές από τον χρόνο $t = 931 \mu\text{s}$, λίγο πριν η ανάφλεξη του σημείου x_0 να λάβει χώρα, έως το χρόνο $t = 952 \mu\text{s}$, όπου η έκρηξη έχει εμφανιστεί και το κύμα πίεσης κινείται προς το δεξί άκρο του υπολογιστικού χώρου.

Αρχικά, στο χρόνο $t = 931 \mu\text{s}$, όπου ήδη η θερμοκρασία στο x_0 έχει αρχίσει να αυξάνεται σημαντικά, η πίεση παραμένει σε σχετικά χαμηλά επίπεδα. Στα επόμενα χρονικά βήματα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.12α', το σημείο κοντά στο αριστερό τοίχωμα υφίσταται ανάφλεξη που εκφράζεται από την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας, ως αποτέλεσμα της πλούσιας στοιχειομετρίας στην περιοχή εκείνη. Ως αποτέλεσμα της ανάφλεξης, μαζί με την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας δημιουργείται μία αντίστοιχη μικρή αύξηση της πίεσης. Καθώς ένα μέτωπο φλόγας αρχίζει να αναπτύσσεται προς το εσωτερικό του θαλάμου και το άκαυστο μίγμα, ένα πεδίο πίεσης αρχίζει να σχηματίζεται από την τοπική αύξηση ($t = 932 \mu\text{s}$). Όπως περιγράφηκε και στην παράγραφο 7.2, καθώς το επτάνιο σχετίζεται με την ανάφλεξη διπλού σταδίου (βλ. Κεφάλαιο 6), το ενιαίο μέτωπο φλόγας χωρίζεται σχεδόν άμεσα ($t = 934 \mu\text{s}$) σε ένα κύριο μέτωπο υψηλής θερμοκρασίας και ένα μικρό μέτωπο χαμηλής θερμοκρασίας, το οποίο προηγείται του κυρίου μετώπου, δηλαδή σε διπλή φλόγα. Καθώς το προπορευόμενο μέτωπο χαμηλής θερμοκρασίας απομακρύνεται από το κύριο μέτωπο της φλόγας, το πεδίο της πίεσης διευρύνεται, όπως φαίνεται και στα στιγμιότυπα $t = 934 - 938 \mu\text{s}$, ώστε κάθε μέτωπο να συσχετίζεται με ξεχωριστή τιμή αύξησης της πίεσης. Παρότι το κύριο μέτωπο της φλόγας αποκτά σταθερή τιμή θερμοκρασίας, η αντίστοιχη πίεση γίνεται όλο και μεγαλύτερη σε τιμή, καθώς το πεδίο πίεσης του μετώπου χαμηλής θερμοκρασίας συμπιέζει το μίγμα, επιταχύνοντας τις χημικές διεργασίες και δρα ως διαδικασία προθέρμανσης και συμπίεσης για την κύρια φλόγα.

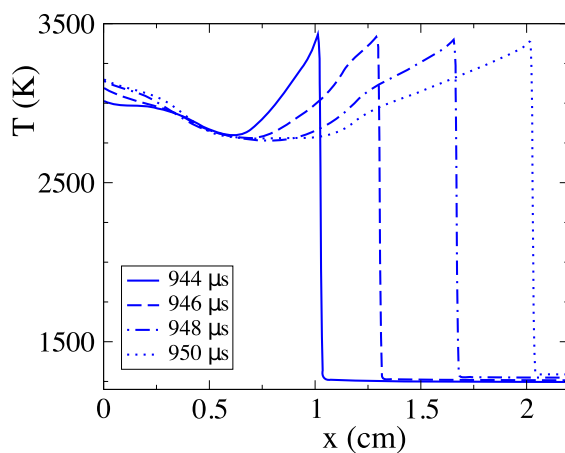
Όσο η διπλή φλόγα κινείται προς τα δεξιά, το άκαυστο μίγμα συμπιέζεται περισσότερο, με τη μεγαλύτερη συμπίεση να προέρχεται από το κύριο μέτωπο. Η πίεση του κυρίου μετώπου αυξάνεται σημαντικά με το χρόνο. Σύμφωνα με το Σχήμα 7.12β', κάπου μεταξύ των χρονικών σημείων $t = 941 \mu\text{s}$ και $t = 942 \mu\text{s}$, περίπου στο $x = 0.5 \text{ cm}$, η αύξηση της πίεσης στο κύριο μέτωπο της φλόγας σχηματίζει κορυφή τοπικά με την τιμή της να ξεπερνάει τις 200 atm. Αποτέλεσμα αυτού είναι ο εξαναγκασμός του μίγματος να αναφλεγεί πολύ πιο έντονα, με αλλαγή στην καμπυλότητα του κυρίου μετώπου της φλόγας και με μεγάλες θερμοκρασίες. Με αυτόν τον τρόπο προκαλείται επιτάχυνση του κυρίου μετώπου φλόγας προς το προπορευόμενο μέτωπο χαμηλής θερμοκρασίας. Η επιτάχυνση του κυρίως μετώ-



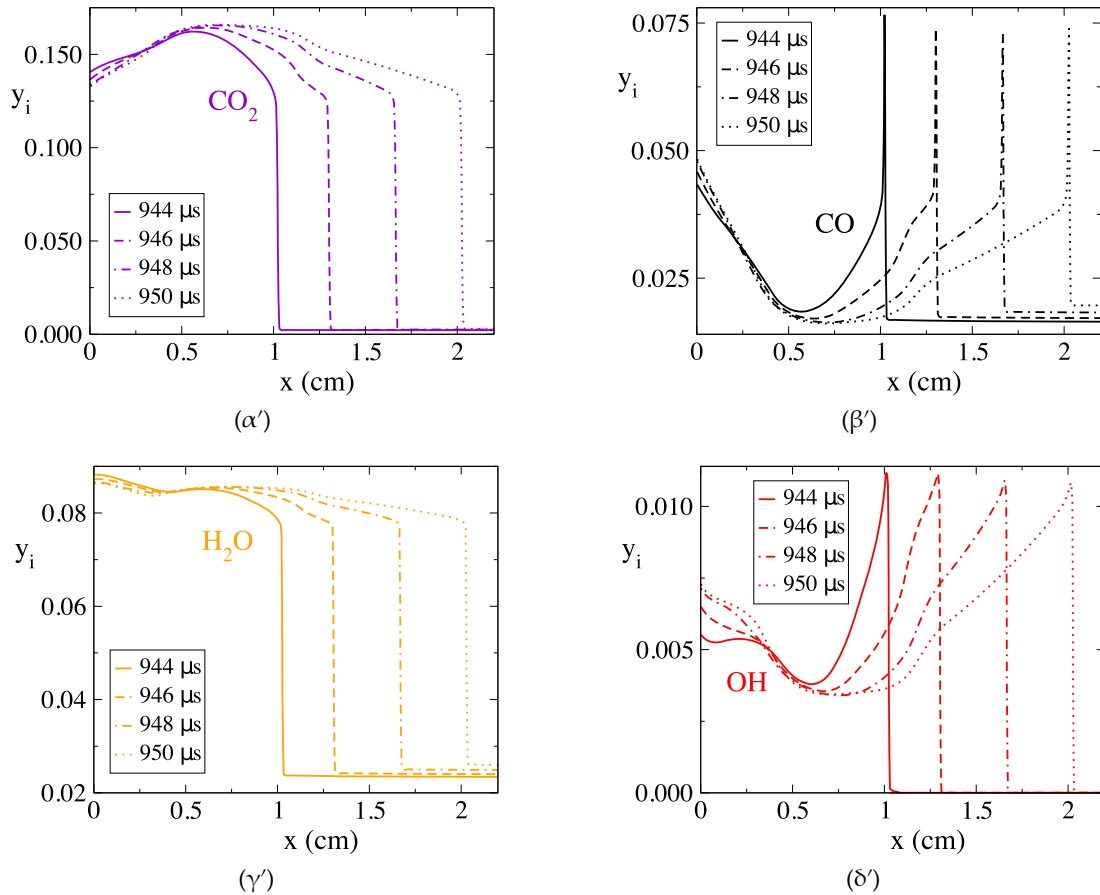
Σχήμα 7.13: Τα στιγμιότυπα της θερμοκρασίας και πίεσης στο $t = 944 \mu\text{s}$.

που δικαιολογείται και από τα CSP διαγνωστικά της προηγούμενης παραγράφου, καθώς, σύμφωνα με τους Πίνακες 7.4 και 7.5 για το x_0 βρέθηκε ότι η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα που χαρακτηρίζει τη δυναμική στο κύριο μέτωπο παράγεται από αντιδράσεις χημείας υδρογόνου και είναι πιο γρήγορη από τη δυναμική που εισάγεται από την αντίστοιχη χρονοκλίμακα του πρώτου μετώπου χαμηλής θερμοκρασίας (βλ. Σχήμα 7.9α'), η οποία παράγεται από τις αντιδράσεις παραγωγής ριζικών ενώσεων.

Καθώς το επιταχυνόμενο κύριο μέτωπο κινείται προς το προπορευόμενο μέτωπο χαμηλής θερμοκρασίας, προκαλείται περαιτέρω αύξηση της πίεσης, μέχρι το σημείο όπου γίνεται σύζευξη μεταξύ των δύο μετώπων της φλόγας, όπου το πεδίο της πίεσης γίνεται ενιαίο. Εκείνη τη στιγμή, η σύζευξη μεταξύ των δύο πεδίων πίεσης εκφράζεται με μία υπερβολική αύξηση της τιμής της πίεσης, πάνω από 400 atm, όπως φαίνεται στα προφίλ 8 - 9 του Σχήματος 7.2, γεγονός που υποδηλώνει την έκρηξη του μίγματος. Παράλληλα, παρατηρείται ότι ένα μικρό κύμα πίεσης δημιουργείται με κατεύθυνση προς το αριστερό τοίχωμα. Από το σημείο αυτό και μετά, το ενιαίο κρουστικό κύμα προπορεύεται του μετώπου της ενιαίας πλέον φλόγας και προκαλεί την αιφνίδια ανάφλεξη του άκαυστου μίγματος καθώς κινείται προς τα δεξιά. Η ανάφλεξη αυτού του είδους, η οποία περιγράφηκε από τη δυναμική τους σημείου x_1 , στην προηγούμενη παράγραφο, γίνεται με πολύ απότομο τρόπο και προκαλεί μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασίας της φλόγας, σε σύγκριση με τη φλόγα πριν το σημείο της έκρηξης, όπως περιγράφεται από τη δυναμική του σημείου x_0 .



Σχήμα 7.14: Στιγμιότυπα της θερμοκρασίας σε τέσσερις διαδοχικές χρονικές στιγμές.



Σχήμα 7.15: Στιγμιότυπα των κλασμάτων μάζας των CO_2 (α'), CO (β'), H_2O (γ') and OH (δ'), σε τέσσερις διαδοχικές χρονικές στιγμές.

Τα στιγμιότυπα της θερμοκρασίας και της πίεσης από αυτό το σημείο και μετά έχουν το προφίλ του Σχήματος 7.13, όπως ενδεικτικά φαίνεται για το χρονικό σημείο $t = 944 \mu\text{s}$. Στο σημείο αυτό έχει λάβει μέρος η έκρηξη και το κύμα της πίεσης μόλις έχει περάσει το σημείο x_1 . Από τα στιγμιότυπα αυτά, είναι εμφανές ότι μετά την παρέλευση του κρουστικού κύματος η πίεση στη μεριά του καμένου μίγματος κατεβαίνει σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, παρά το γεγονός ότι η περιοχή αυτή έχει αναφλεγεί και η θερμοκρασία έχει φτάσει σε υψηλές τιμές (Σχήμα 7.13α'). Κοντά στο αριστερό τοίχωμα, παρατηρείται η πίεση να έχει ακόμα πιο μικρή τιμή, όπως και την περίπτωση του σημείου x_0 . Σύμφωνα με τα Σχήματα 7.13β' και 7.13γ', κοντά και αμέσως μετά το μέτωπο, το προφίλ της πίεσης προηγείται του προφίλ της θερμοκρασίας, γεγονός που υποδεικνύει ότι η ανάφλεξη σε αυτό το χρόνο οδηγείται από το κρουστικό κύμα. Τα Σχήματα 7.13α' και 7.13β' δείχνουν ότι η θερμοκρασία μειώνεται όσο αυξάνεται η απόσταση από το αριστερό τοίχωμα, μέχρι το σημείο περίπου $x = 0.5$ cm, μετά το οποίο παρατηρείται πάλι αύξηση. Σύμφωνα με το σχήμα 7.14 φαίνεται ότι αυτό συμβαίνει για όλους τους επόμενους χρόνους. Επιπλέον το σχήμα δείχνει ότι αριστερά του $x = 0.5$ cm η θερμοκρασία αυξάνεται με το χρόνο, ενώ προς τα δεξιά μειώνεται. Στην περιοχή του σημείου αυτού η θερμοκρασία παραμένει σταθερή στην τιμή 2750 K. Η δυναμική του σημείου x_0 είναι ενδεικτική της περιοχής αριστερά του σημείου $x = 0.5$ cm.

Όπως και με την περίπτωση της θερμοκρασίας, τα χωρικά προφίλ σημαντικών χημικών ειδών που υπολογίστηκαν για τις τέσσερις διαδοχικές χρονικές στιγμές και παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.15 δείχνουν ότι η αλλαγή της συμπεριφοράς των προφίλ αριστερά και

δεξιά από το σημείο $x = 0.5$ cm εμφανίζεται και στις άλλες μεταβλητές του συστήματος. Παρατηρείται μία αντιστροφή συμπεριφορά των τεσσάρων ειδών κοντά στο αριστερό τοίχωμα ως προς την αναμενόμενη εξέλιξη μετά την ανάφλεξη, με μεγαλύτερη αλλαγή να παρουσιάζεται στο προφίλ του ΟΗ. Πιο συγκεκριμένα, τα κλάσματα μάζας των τελικών προϊόντων (CO_2 και H_2O) δείχνουν να μειώνονται, ενώ εκείνα των ριζικών ειδών (ΟΗ και CO) δείχνουν να αυξάνονται. Δεξιά της έκρηξης, τα προφίλ παραμένουν σταθερά κατά μήκος του χωρικού πεδίου. Ομοίως με το προφίλ της θερμοκρασίας, στην περιοχή του σημείου $x = 0.5$ cm εμφανίζεται μία σταθερή τιμή για κάθε είδος. Το κρίσιμο αυτό σημείο βρίσκεται κοντά στο σημείο στο οποίο άλλαξε η στοιχειομετρία του αρχικού μίγματος².

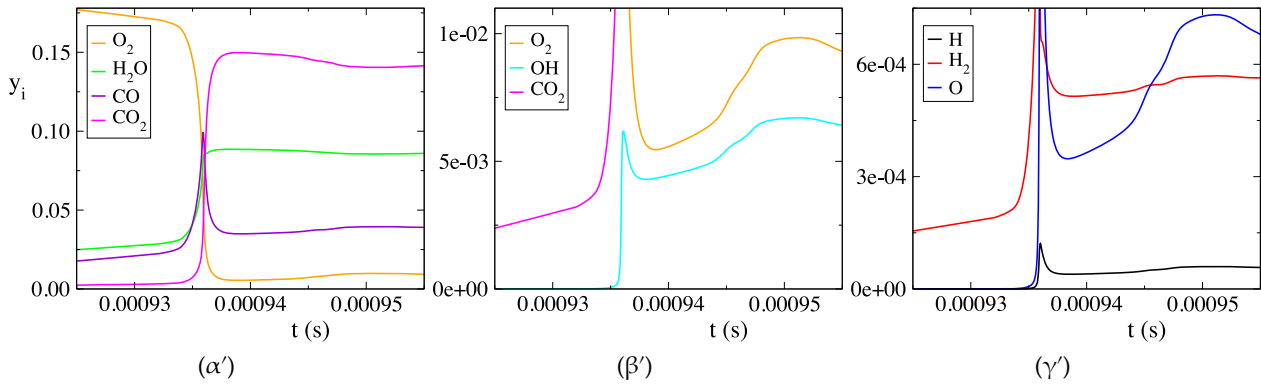
Για τους χρόνους αυτούς, το Σχήμα 7.12 μπορεί να δώσει μία εικόνα του φαινομένου που παρατηρείται στη γειτονιά του x_0 μετά την ανάφλεξη του. Αρχικά, γύρω από το σημείο x_0 , η πίεση που οφειλόταν στην αυτανάφλεξη του αριστερού τοιχώματος παραμένει σε χαμηλά σχετικά επίπεδα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.3α' για τους χρόνους μέχρι και το $t = 944$ μs . Κατά τη διάρκεια της απότομης αύξησης της πίεσης στο κύριο μέτωπο της φλόγας μεταξύ $t = 942$ και $t = 943$ μs (Σχήμα 7.12β') ακριβώς πριν την έκρηξη από τη σύζευξη μεταξύ των δύο ειδών πίεσης, το κύμα πίεσης που δημιουργείται κινείται και προς τις δύο κατευθύνσεις, με αποτέλεσμα το κομμάτι που κινείται προς τα δεξιά να εξελίσσεται σε έκρηξη, ενώ το κομμάτι που κινείται προς και αντανακλάται στο αριστερό τοίχωμα να προκαλεί την περαιτέρω αύξηση της πίεσης γύρω από την περιοχή του x_0 για τους χρόνους μετά το $t = 944$ μs . Αυτό είναι εμφανές στα Σχήματα 7.12β' και 7.12γ', όπου φαίνεται η στιγμή που το κύμα πίεσης αντανακλάται στο αριστερό τοίχωμα και επιστρέφει προς το δεξιά, με αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας.

Στις επόμενες ενότητες θα διερευνηθεί η λόγος για τον οποίο τα σημεία σε αυτή την περιοχή υφίστανται αυτή η συμπεριφορά, ενώ δεξιά του $x = 0.5$ cm, μετά την εκδήλωση της έκρηξης, το σύστημα έχει διαφορετική συμπεριφορά. Η δυναμική του σημείου x_0 μετά την ανάφλεξη θα αναλυθεί με τα CSP εργαλεία, προκειμένου να αναγνωριστεί ο μηχανισμός μέσα από τον οποίο εκφράζεται αυτή η ανάποδη συμπεριφορά, ενώ τα αποτελέσματα μπορούν να επεκταθούν σε όλα τα σημεία του αρχικά πλούσιου μίγματος που έχουν παρόμοια συμπεριφορά μέχρι το σημείο όπου εκδηλώθηκε η έκρηξη, γύρω στο $x = 0.5$ cm. Μετά το σημείο αυτό η δυναμική αλλάζει και περιγράφεται από εκείνη του σημείου x_1 , η δυναμική του οποίου θα διερευνηθεί επίσης.

7.6.2 Το μονοπάτι μετά την ανάφλεξη

Η απροσδόκητη συμπεριφορά της δυναμικής στη γειτονιά του x_0 μετά την ανάφλεξη δείχνει ότι αντί το σύστημα οδηγείται σε σταθερή κατάσταση, υφίσταται περαιτέρω εξέλιξη. Η διαφορά των προφίλ στο Σχήμα 7.15 παρουσιάζεται και στην χρονική εξέλιξη των κλασμάτων μάζας των χημικών ειδών που αναγνωρίστηκαν από το CSP Pointer να σχετίζονται περισσότερο με τις αργές ενεργές CSP συνιστώσες. Όπως θα αναφερθεί στη συνέχεια, τα χημικά αυτά είδη είναι τα O_2 , H_2 , CO, CO_2 , H_2O , O, H και ΟΗ. Σύμφωνα με το Σχήμα 7.16, τα σημαντικά αυτά για την εξέλιξη του αργού συστήματος χημικά είδη παρουσιάζουν σημαντική μεταβολή μετά την ανάφλεξη στο σημείο x_0 που λαμβάνει χώρα στο $t = 935.85$ μs , όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7.17β'. Ειδικότερα, υπάρχει σημαντική αύξηση του κλάσματος μάζας του CO, συνοδευόμενη από αντίστοιχη μείωση του CO_2 . Επιπλέον, τα κλάσματα μάζας των O_2 , O και ΟΗ αυξάνονται σημαντικά, ενώ το κλάσμα μάζας του H_2O μειώνεται. Αυτές οι διεργασίες δεν αναμένονται στην περίπτωση μιας κανονικής αυ-

²Υπενθυμίζεται ότι το αρχικό μίγμα είναι στοιχειομετρικό, εκτός από μία αύξηση της συγκέντρωσης καυσίμου που δημιουργείται στο αριστερό σύνορο στο σημείο $x_s = 0.3$ cm, για να μιμείται μίγμα καυσίμου με διαστρωμάτωση της στοιχειομετρίας κοντά στο τοίχωμα. Αριστερά από το x_s , η συγκέντρωση αυξάνεται γραμμικά μέχρι το τοίχωμα όπου λαμβάνει την τιμή $\phi(0) = 1.1$ (βλ. Παράγραφο 7.2 και Σχήμα 7.1).

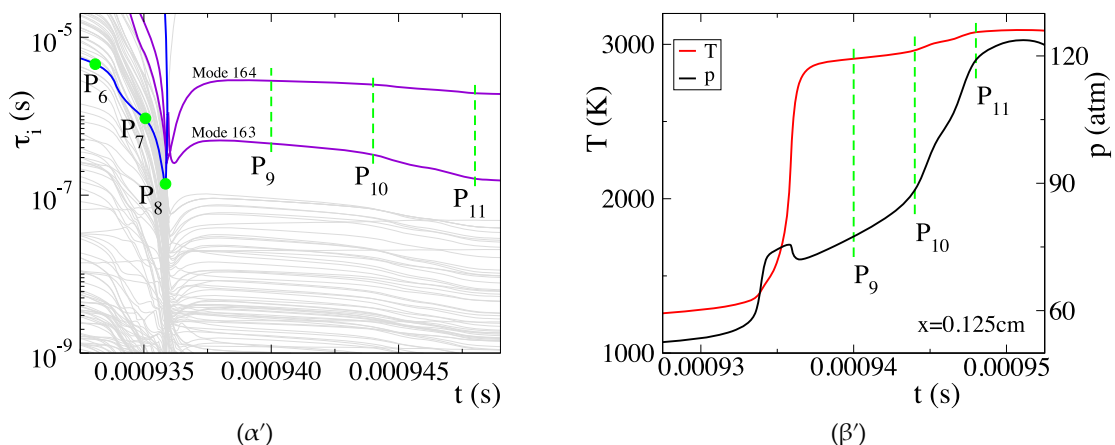


Σχήμα 7.16: Τα προφίλ των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών στο $x_0 = 0.125$ cm, κατά τη διάρκεια της ανάφλεξης και της μετάβασης σε έκρηξη.

τανάφλεξης και υποδεικνύουν μια αντίστροφη συμπεριφορά.

Για μια καλύτερη εικόνα της δυναμικής του συστήματος στο x_0 , κατά τη διάρκεια της περιόδου μετά την ανάφλεξη, όπου έχουν εξαντληθεί οι γρήγορες συνιστώσες, η δυναμική των συνιστωσών που χαρακτηρίζουν το αργό σύστημα αναλύθηκε με τα CSP εργαλεία, σε τρία χρονικά σημεία, $P_9 = 940$ μ s, $P_{10} = 944$ μ s και $P_{11} = 948$ μ s, όπως φαίνονται στο Σχήμα 7.17. Από τις συνολικά 165 CSP συνιστώσες του συστήματος (βλ. Κεφάλαιο 3) οι ενεργές συνιστώσες του αργού συστήματος βρέθηκαν να είναι οι τρεις τελευταίες (συνιστώσες 163 έως 165) για τα σημεία P_9 και P_{10} και οι δύο τελευταίες (συνιστώσες 164 και 165) για το σημείο P_{11} . Από αυτές τις συνιστώσες τα CSP διαγνωστικά εργαλεία εφαρμόστηκαν μόνο στις συνιστώσες 163 και 164, δεδομένου ότι η χρονοκλίμακα της συνιστώσας 165 είναι πολύ μεγάλη και το πλάτος της είναι ελάχιστο σε σχέση με αυτό των 163 και 164, επομένως μπορεί να θεωρηθεί ανενεργή ως παγωμένη συνιστώσα (frozen mode).

Για την ανάλυση της δυναμικής του αργού συστήματος, το συνολικό CSP Pointer του αργού συστήματος χρησιμοποιήθηκε για να αναγνωριστούν τα είδη που έχουν τη μεγαλύτερη επιρροή στις αργές χρονοκλίμακες, ενώ το TPI χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να προσδιοριστούν οι αντιδράσεις που καθορίζουν την ταχύτητα που χαρακτηρίζει την εξέλιξη του αργού συστήματος.



Σχήμα 7.17: (α'): Οι συνιστώσες 163 και 164 που χαρακτηρίζουν την αργή δυναμική, κατά τη διάρκεια της ανάφλεξης (P_6 , P_7 and P_8) και κατά τη διάρκεια της μετάβασης σε έκρηξη (P_9 , P_{10} και P_{11}) στο $x_0 = 0.125$ cm. (β'): Η θέσεις των επιπλέον σημείων P_9 , P_{10} και P_{11} στα προφίλ της θερμοκρασίας και πίεσης, όπου ελήφθησαν επιπλέον διαγνωστικά.

Πίνακας 7.8: Οι μεγαλύτερες τιμές του συνολικού CSP Pointer για την αργή δυναμική στα σημεία P₉, P₁₀ και P₁₁ για το x₀ = 0.125 cm. Μόνο τιμές μεγαλύτερες του 5% εμφανίζονται. Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδηλώνουν δύναμη του δέκα.

P _{0slow}		
P ₉	P ₁₀	P ₁₁
O ₂ : +0.22	O ₂ : +0.21	O ₂ : +0.33
T : +0.19	T : +0.19	T : +0.32
OH : +0.18	OH : +0.17	CO : +0.23
CO : +0.12	CO : +0.13	CO ₂ : +0.10
H ₂ : +0.08	H ₂ : +0.09	
H : +0.08	H : +0.08	
O : +0.06	O : +0.06	
CO ₂ : +0.05	CO ₂ : +0.05	

Τα είδη που αναγνωρίστηκαν από το συνολικό CSP Pointer του αργού συστήματος ως υψίστης σημασίας στο αργό σύστημα εμφανίζονται στον Πίνακα 7.8. Είναι εμφανές ότι το O₂ σχετίζεται περισσότερο με το αργό σύστημα, ενώ η θερμοκρασία και το υδροξύλιο να ακολουθούν σε σημαντικό ποσοστό. Με την πάροδο του χρόνου, το ποσοστό της συσχέτισης του αργού συστήματος με το O₂ μειώνεται μέχρι το σημείο όπου η θερμοκρασία αποκτά παρόμοια συνεισφορά, ενώ η συσχέτιση με το OH μειώνεται στο χρόνο. Το CO ακολουθεί σε μικρότερο βαθμό, αυξάνοντας τη σχέση του με την αργή δυναμική στο χρόνο. Τέλος, το μοριακό υδρογόνο μαζί με το ατομικό υδρογόνο και οξυγόνο συμπληρώνουν επί το πλείστον τα αργά είδη, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα συσχετίζεται ελάχιστα. Το γεγονός ότι ριζικές ενώσεις εμφανίζονται ως σημαντικές στο αργό σύστημα, μετά δηλαδή την ανάφλεξη του μίγματος, υποδηλώνει ότι η δραστηριότητα του μίγματος είναι ακόμα ενεργή, όπως περιγράφεται και από το Σχήμα 7.16, όπου τα κλάσματα μάζας των συγκεκριμένων ριζικών ενώσεων υφίστανται μια περαιτέρω αύξηση, επιτρέποντας το σύστημα να εξελιχθεί περισσότερο και τη θερμοκρασία να ανέβει σε ακόμα υψηλότερες τιμές. Τονίζεται ότι στο τελευταίο σημείο P₁₁, η συνιστώσα 163 έχει εξασθενήσει και μόνο η ενεργή συνιστώσα 164 περιγράφει το αργό σύστημα, της οποίας το CSP Pointer συσχετίζει μόνο τα CO και CO₂ ως δευτερεύουσες μεταβλητές, μετά το O₂ και τη θερμοκρασία. Και οι τέσσερις μεταβλητές υφίστανται ακόμα σημαντική αντίστροφη μεταβολή.

Η αναγνώριση των κύριων αντιδράσεων που διέπουν την αργή δυναμική σε αυτό το στάδιο της διαδικασίας από το TPI θα δώσει μια περιγραφή του μηχανισμού ο οποίος περιγράφει τη μη άμεση έκβαση του συστήματος σε σταθερή κατάσταση. Ο Πίνακας 7.9 εμφανίζει τις 10 αντιδράσεις με τις μεγαλύτερες τιμές TPI για την αργή δυναμική. Για όλα τα σημεία P₉, P₁₀ και P₁₁, το TPI αναγνωρίζει ότι οι μπροστά και αντίστροφες κατευθύνσεις των αντιδράσεων 1-4 και 8 (χημεία υδρογόνου) και 25 (χημεία CO) σχετίζονται περισσότερο με την αργή δυναμική. Πιο συγκεκριμένα, στην αρχή της αύξησης της πίεσης, στο σημείο P₉, το TPI αναγνωρίζει την αντίδραση 1f ως τον κύριο παράγοντα της αργής χρονοκλίμακας που αντιστοιχεί στη συνιστώσα 164, η οποία έχει και το μεγαλύτερο πλάτος, γεγονός που σημαίνει ότι η επίπτωση της δράσης της στο αργό σύστημα είναι πολύ σημαντική. Η αντίδραση 1f που καταναλώνει O₂ και παράγει τα O και OH ριζικά είναι ενδόθερμη αντίδραση, ενώ το αντιδρών της O₂ αναγνωρίζεται από το CSP Pointer περισσότερο. Δεύτερη σε συνεισφορά έρχεται η αντίδραση 25f που μετατρέπει το CO σε CO₂ καταναλώνοντας OH και το H που παράγει η αντίδραση 1f. Η αντίδραση 25f έχει σημαντική συμβολή στον αποσβετικό χαρακτήρα του τ₁₆₄, ενώ ως εξώθερμη συνεισφέρει στην περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας που παρατηρείται. Επιπλέον, η αντίστροφη και εμπρός κατεύθυνση της αντίδρασης 8 που μετατρέπει το H₂O σε H και OH και αντίστροφα, συνεισφέρει στο τ₁₆₄,

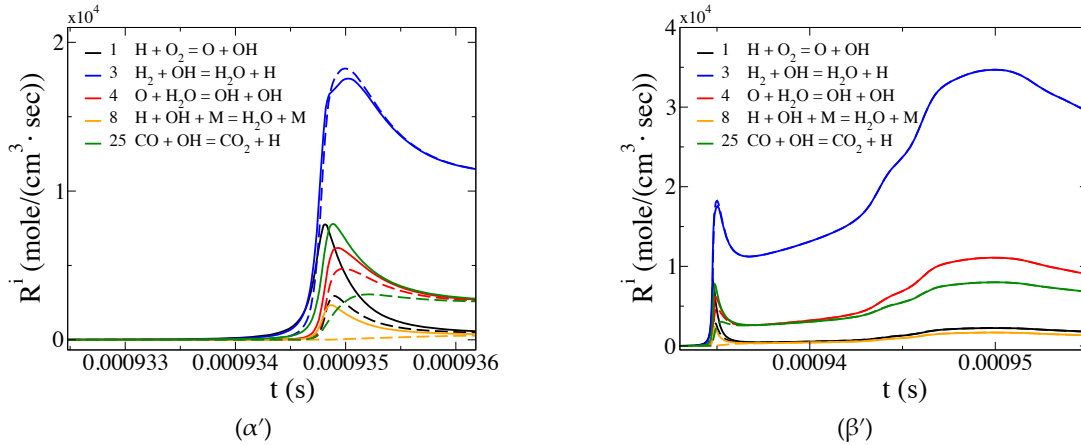
Πίνακας 7.9: Οι μεγαλύτερες τιμές TPI για την αργή δυναμική στα σημεία P_9 , P_{10} και P_{11} για το $x_0 = 0.125$ cm. Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδηλώνουν δύναμη του δέκα.

P_9		P_{10}		P_{11}
mode 164	mode 163	mode 164	mode 163	mode 164
$\lambda = -2.22(6)$	$\lambda = -1.10(7)$	$\lambda = -2.73(6)$	$\lambda = -1.33(7)$	$\lambda = -4.435(6)$
$f = 3.15(6)$	$f = 7.11(5)$	$f = 5.14(6)$	$f = 1.17(6)$	$f = 9.12(6)$
TPI				
1f: -0.273	25b: -0.171	1f: -0.278	25b: -0.171	1f: -0.290
25f: -0.149	3f: -0.148	25f: -0.156	8f: -0.151	25f: -0.176
8b: -0.133	8f: -0.146	8b: -0.145	3f: -0.148	8b: -0.171
8f: -0.121	3b: +0.134	8f: -0.120	3b: +0.133	8f: -0.114
1b: +0.108	1b: -0.127	1b: +0.103	1b: -0.125	1b: +0.090
25b: +0.037	25f: +0.086	4f: -0.032	25f: +0.082	2f: -0.025
4f: -0.035	1f: +0.046	2f: -0.029	1f: +0.048	4f: -0.022
2f: -0.030	4b: -0.044	25b: +0.026	4b: -0.043	9f: -0.021
2b: +0.024	4f: +0.041	2b: +0.022	4f: +0.039	2b: +0.028
4b: +0.023	8b: -0.022	9f: -0.019	8b: -0.025	9b: +0.010
$\sum_{+}^{e,f} = +0.31$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.21$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.31$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.19$	$\sum_{+}^{e,f} = +0.13$
$\sum_{-}^{e,f} = -0.69$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.79$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.69$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.81$	$\sum_{-}^{e,f} = -0.87$

με τις δύο κατευθύνσεις της να προωθούν τον αρνητικό χαρακτήρα της χρονοκλίμακας. Τέλος, ακόμη συνεισφορά αναγνωρίζεται από τις αντιδράσεις 2f και 4f και οι δύο από τις οποίες να συνεισφέρουν στην αύξηση των ριζικών καθώς παράγουν OH και H καταναλώνοντας τα σταθερά H_2 και H_2O . Από την άλλη, οι αντίστροφες κατευθύνσεις των τελευταίων αντιδράσεων αναγνωρίζονται επίσης από το TPI και αντιτίθενται στον αποσβετικό χαρακτήρα της συνιστώσας.

Αν και η αποσβετική συνιστώσα 163 έχει μικρότερο πλάτος στο αργό σύστημα, η επίδρασή της, η οποία είναι ενεργή μέχρι και το σημείο P_{10} , είναι εξίσου σημαντική, καθώς το χρονικό πλαίσιο δράσης της είναι μικρότερο από το αντίστοιχο της 164 και η δυναμική που περιγράφει είναι πιο γρήγορη κατά μία τάξη από αυτήν της 164. Συνεπώς, η δράση της στο σύστημα επηρεάζει σημαντικά την αργή δυναμική και οι αντιδράσεις που τη δημιουργούν δίνουν την απαραίτητη φυσική εικόνα του μηχανισμού που λαμβάνει μέρος στο διάστημα αυτό (μέχρι πριν το P_{11}). Η αντίδραση που παράγει κυρίως τη χρονοκλίμακα 163 είναι η αντίστροφη κατεύθυνση της αντίδρασης 25, η οποία διασπά το CO_2 σε CO, αυξάνοντας τη συγκέντρωση CO στο εναπομείναν μίγμα, όπως περιγράφεται και στο Σχήμα 7.16. Λιγότερο ποσοστιαία συνεισφορά, αλλά εξίσου σημαντική, έρχεται από τις δύο κατευθύνσεις της αντίδρασης 3, η οποία μετατρέπει το μοριακό υδρογόνο σε νερό, με την παράλληλη μετατροπή OH σε H και αντίστροφα. Τέλος, και οι δύο κατευθύνσεις της αντίδρασης 8 συνεισφέρουν στη χρονοκλίμακα 163 με αντίστοιχο τρόπο όπως στη χρονοκλίμακα 164. Οι συνεισφορές των συγκεκριμένων αντιδράσεων παραμένουν στα ίδια σχετικά επίπεδα μέχρις ότου η συνιστώσα 163 εξασθενίσει (σημείο P_{11}).

Υπολογίζοντας την καθαρή συνεισφορά των αντιδράσεων του Πίνακα 7.9 προσθαφαιρώντας τις συνεισφορές των μπροστά και αντίστροφων κατευθύνσεων, αποδεικνύεται ότι και για τις δύο συνιστώσες της αργής δυναμικής υπάρχουν κάποιες συγκεκριμένες αντιδράσεις που επηρεάζουν τη μεταβολή των μεταβλητών του αργού συστήματος σημαντικά. Οι αντιδράσεις 8, 1 και 25, είναι αυτές που επικρατούν και συμβάλλουν στη δυναμική του αργού συστήματος. Ειδικά, η αντίδραση 8 είναι εκείνη που τόσο η μπροστά όσο και η αντίστροφη κατεύθυνσή της συνεισφέρει με τον ίδιο τρόπο και με το μεγαλύτερο ποσοστό και στις δύο συνιστώσες. Τα διαγνωστικά επισημαίνουν ότι η αντίδραση 8 καθορίζει την τα-



Σχήμα 7.18: Η εξέλιξη των ρυθμών αντίδρασης των σημαντικότερων αντιδράσεων που αναγνωρίζονται από τα TPI και API, κατά τη διάρκεια της ανάφλεξης (α') και κατά τη διάρκεια της περιόδου μεταξύ ανάφλεξης και έκρηξης (β') στο $x_0 = 0.125$ cm. Συνεχόμενες/διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν τις μπροστά/αντίστροφες κατευθύνσεις της κάθε αντίδρασης.

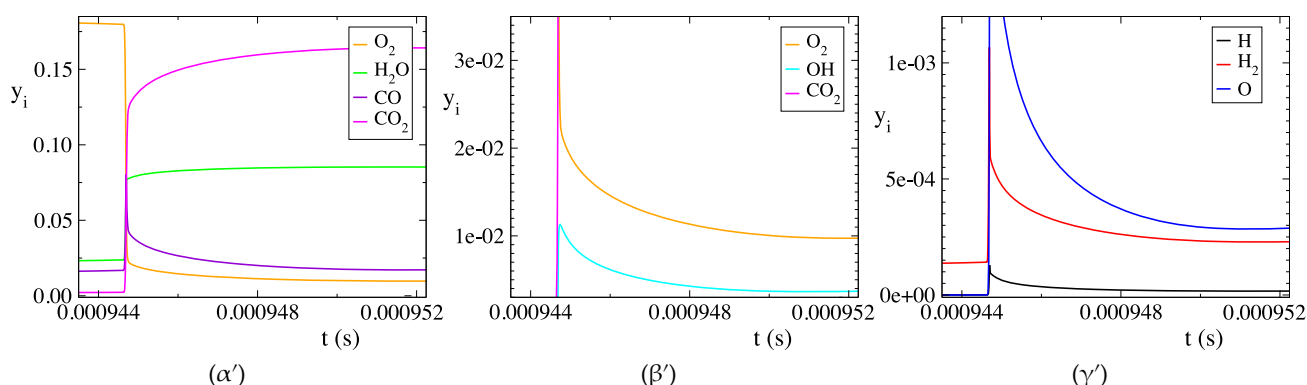
χύτητα της κύριας διεργασίας που είναι η μετατροπή CO σε CO₂ και αντίστροφα. Η αντίδραση 8, ως αντίδραση τρίτου σώματος, είναι ενδεικτική του ρόλου της πίεσης σε αυτό το στάδιο και συνεπώς εξηγεί ότι οι αλλαγές στη δυναμική του συστήματος συνδέονται άμεσα με την επίδραση του κύματος πίεσης της έκρηξης. Όταν το πεδίο της πίεσης φτάσει στη μέγιστη τιμή του ($t = 950$ μ s), τότε η χημεία υδρογόνου παύει να χαρακτηρίζει το αργό σύστημα. Σημειώνεται ότι οι αντιδράσεις 8, 1 και 25 εντοπίστηκαν και από τα δύο CSP εργαλεία TPI και API να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο και στη γρήγορη δυναμική του συστήματος κοντά στο τέλος του εκρηκτικού σταδίου (βλ. Πίνακες 7.4 και 7.5).

Η χρονική εξέλιξη των ρυθμών αντίδρασης των μπροστά και αντίστροφων κατευθύνσεων των σημαντικότερων αντιδράσεων που εντοπίστηκαν τόσο από τα TPI και API πριν από την ανάφλεξη ($P_1 - P_8$), όσο και μετά ($P_9 - P_{11}$) απεικονίζονται στη Σχήμα 7.18. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι αντιδράσεις που σχετίζονται με τη δυναμική κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου είναι κυρίως αντιδράσεις μεταξύ των H₂O και OH/H, καθώς και μεταξύ των CO και CO₂. Γενικά, το προφίλ των ρυθμών αντίδρασης ακολουθεί το προφίλ πίεσης. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7.18 α' , ξεκινώντας από την ανάφλεξη, η αντίδραση 3: $\text{OH} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$, έχει μακράν τις μεγαλύτερες τιμές ρυθμών αντίδρασης, των οποίων και οι δύο κατευθύνσεις δεν υπερβαίνουν την τιμή των $18000 \frac{\text{mole}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$, ακολουθούμενο από τους ρυθμούς των μπροστά κατευθύνσεων των αντιδράσεων 25, 1 και 4, με τιμές που εκτείνονται μεταξύ 6000 και $8000 \frac{\text{mole}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$. Σε σύγκριση με την περίπτωση μιας ομοιογενούς αυτανάφλεξης, το μέγεθος των ρυθμών αντίδρασης στο x_0 φτάνει το μισό της αναμενόμενης τιμής. Ωστόσο, οι τιμές αυτές είναι αρκετές για την αύξηση της θερμοκρασίας στους 2700 K, κοντά δηλαδή στην τελική θερμοκρασία της ομοιογενούς αυτανάφλεξης (3100 K) υπό τις ίδιες αρχικές συνθήκες, παρά το γεγονός ότι η αύξηση της πίεσης είναι πολύ μικρότερη εδώ από την αντίστοιχη της ομοιογενούς αυτανάφλεξης, δηλαδή (130 atm). Συγκεκριμένα, κατά την πρώτη ανάφλεξη, η αύξηση της πίεσης κατά 75 atm ενεργοποιεί αντιδράσεις που οδηγούν σε τέτοια τιμή θερμοκρασίας στην οποία, στην περίπτωση ομοιογενούς αυτανάφλεξης, θα προκαλούνταν από τιμή πίεσης περίπου στις 140 atm.

Μετά την ανάφλεξη ($t_{ign} = 934.7$ μ s), σύμφωνα με το Σχήμα 7.17 β' , η πίεση πέφτει στις 72 atm στο $t = 935.3$ μ s, προκαλώντας παρόμοια πτώση σε όλους τους ρυθμούς. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, η θερμοκρασία συνεχίζει να αυξάνεται πριν ακόμα προκληθεί η νέα αύξηση της πίεσης από αντανακλώμενο κύμα στις 123 atm. Οι ρυθμοί της

μπροστά και αντίστροφης κατεύθυνσης της αντίδρασης 3 αυξάνονται σημαντικά με την αύξηση της πίεσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.18β', και επιτυγχάνουν μέγιστη τιμή κοντά στην τιμή που θα έφταναν σε μία περίπτωση ομοιογενούς αυτανάφλεξης παρόμοιας στοιχειομετρίας και παρόμοιων αρχικών συνθηκών. Παρά το γεγονός ότι οι ρυθμοί αντίδρασης των υπολοίπων σημαντικών αντιδράσεων αυξάνονται, αλλά σε χαμηλότερη τιμή από την αναμενόμενη τιμή σε μια ομοιογενή αυτανάφλεξη, η επίδρασή όλων στο σύστημα δεν είναι εμφανής. Αυτό διότι η δυναμική των αντιδράσεων αυτών είναι πιο γρήγορη από αυτή που εισάγει το κύμα πίεσης και συνεπώς έχουν έρθει σε ισορροπία.

7.6.3 Το μονοπάτι μετά την αιφνίδια ανάφλεξη

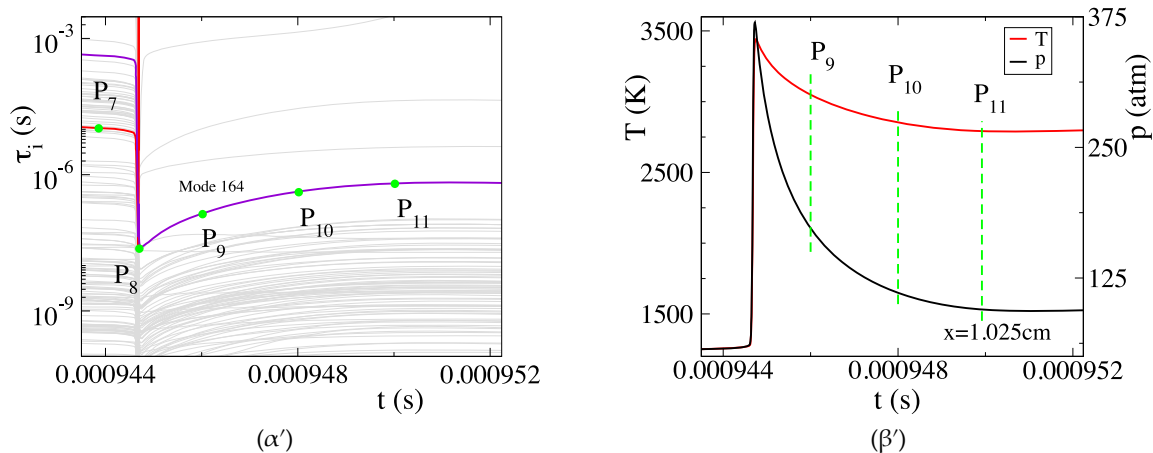


Σχήμα 7.19: Τα προφίλ των κλασμάτων μάζας επιλεγμένων ειδών του $x_1 = 1.025$ cm, κατά τη διάρκεια λίγο πριν και μετά την έκρηξη.

Σε σύγκριση με τη δυναμική του συστήματος μετά την ανάφλεξη του x_0 , η αργή δυναμική του x_1 μετά την αιφνίδια ανάφλεξη εμφανίζει κάποιες ποιοτικές διαφορές. Στο Σχήμα 7.19 φαίνεται η χρονική εξέλιξη των προφίλ επιλεγμένων χημικών ειδών στο x_1 αντίστοιχων με εκείνων του Σχήματος 7.16 του x_0 . Σε αντίθεση με το x_0 , η μετάβαση στην ισορροπία μετά την ανάφλεξη, δείχνει ότι συμβαίνει σταδιακά με ομαλό τρόπο και σε σύντομο χρονικό διάστημα. Οι ισορροπίες δημιουργούνται μεταξύ των αντιδράσεων για όλα τα είδη, καθώς όλες οι χρονοκλίμακες είναι αποσβεστικού χαρακτήρα και οι συγκεντρώσεις όλως των ειδών φτάνουν σε αναμενόμενα στάδια: Οι συγκεντρώσεις όλων των ριζικών, του οξειδωτή και του καυσίμου μειώνονται ενώ οι συγκεντρώσεις των τελικών προϊόντων αυξάνονται.

Προκειμένου να αναλυθεί η δυναμική που οδηγεί το αργό σύστημα μετά την εκδήλωση της έκρηξης, επιπλέον διαγνωστικά ελήφθησαν σε τρία σημεία, αντιπροσωπευτικά της εξέλιξης μετά την αιφνίδια ανάφλεξη στο x_1 , όμοια με την περίπτωση του x_0 . Τα τρία σημεία εμφανίζονται στο Σχήμα 7.20 ως πράσινες βούλες και γραμμές στα προφίλ των αναπτυσσόμενων χρονοκλιμάκων (Σχήμα 7.20α') και της θερμοκρασίας και της πίεσης (Σχήμα 7.20β'). Για τη συγκεκριμένη περίπτωση, βρέθηκε ότι η εξέλιξη της αργής δυναμικής χαρακτηρίζεται μόνο από τη συνιστώσα 164 του συστήματος, η χρονοκλίμακα της οποίας θέτει το χρονικό πλαίσιο της δράσης της αργής δυναμικής. Για να βρεθούν οι αντιδράσεις που συνεισφέρουν στην παραγωγή της συνιστώσας αυτής, καθώς και οι αργές μεταβλητές που σχετίζονται με αυτήν, χρησιμοποιήθηκαν τα TPI και CSP Pointer εργαλεία, αντίστοιχα, οι μέγιστες τιμές των οποίων εμφανίζονται στον Πίνακα 7.10

Αμέσως μετά την ανάφλεξη (P_9), το CSP Pointer αναγνωρίζει παντού το CO και CO₂ ως τις πιο σημαντικές μεταβλητές. Η αντίδραση που συνεισφέρει περισσότερο στη δημιουργία της χαρακτηριστικής χρονοκλίμακας είναι η αντίδραση 25f, η οποία μετατρέπει το μονοξείδιο του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα, ενώ τόσο η μπροστά όσο και η αντίθετη



Σχήμα 7.20: (α'): Η χρονοκλίμακα της συνιστώσας 164 που χαρακτηρίζει την αργή δυναμική, κατά τη διάρκεια της αιφνίδιας ανάφλεξης (P_7 and P_8) και κατόπιν αυτής (P_9 , P_{10} και P_{11}) στο $x_1 = 1.025$ cm. (β'): Η θέσεις των επιπλέον σημείων P_9 , P_{10} και P_{11} στα προφίλ της θερμοκρασίας και πίεσης, όπου ελήφθησαν επιπλέον διαγνωστικά.

κατεύθυνση της αντίδρασης προωθούν τον αποσβετικό χαρακτήρα της. Η αντίδραση 25f σε αυτό το στάδιο καθορίζει την ταχύτητα μετατροπής CO σε CO₂. Κατόπιν, η αντίδραση 1f που διασπά το υπόλοιπο μοριακό οξυγόνο σε ριζικά είδη συνεισφέρει σε εξίσου σημαντικό βαθμό. Η συνεισφορά της στον αποσβετικό χαρακτήρα μειώνεται από την αντίθετη κατεύθυνση, 1b. Τέλος, σημαντική συνεισφορά υπάρχει και από τις δύο κατευθύνσεις της αντίδρασης 8. Καθώς το σύστημα εξελίσσεται προς την ισορροπία, οι αντιδράσεις υδρογόνου παίζουν πιο πολύ ρόλο στη δυναμική. Πιο συγκεκριμένα, η επίδραση των αντιδράσεων 1f και των δύο κατευθύνσεων της αντίδρασης 8 γίνεται η κυρίαρχη αθροιστικά, προωθώντας τον αποσβετικό χαρακτήρα της χαρακτηριστικής χρονοκλίμακας. Η αντίδραση 25f συνεχίζει να συνεισφέρει κατά μέγιστο βαθμό, με την αντίστροφη κατεύθυνσή της όμως να αντισταθμίζεται της δράσης της, με αποτέλεσμα το συνολικό ποσοστό της χημείας άνθρακα (μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα σε διοξείδιο) να μειώνεται.

Με την πάροδο του χρόνου η αντίδραση 25 της χημείας του άνθρακα χάνει τη σημαντική συνεισφορά προς στην ενίσχυση του αποσβετικού χαρακτήρα της χαρακτηριστικής συνιστώσας και τη θέση της παίρνει η αντίδραση 8f που δημιουργεί H₂O, η οποία, αν και έχει μειούμενη συνεισφορά, ο ρυθμός μείωσης είναι μικρότερος απ' ό,τι στην αντίδραση 25f. Τότε, η αντίδραση 8 καθορίζει την ταχύτητα μετατροπής CO προς CO₂. Είναι εμφανές ότι στο x_1 η χημεία που περιγράφει η χαρακτηριστική συνιστώσα 164 είναι ίδια με τη χημεία της ίδιας συνιστώσας στο σημείο x_0 . Πέρα από την αναγνώριση των οξειδίων του άνθρακα, όπως και στην περίπτωση του x_0 , η θερμοκρασία αναγνωρίζεται ότι συσχετίζεται με τη χαρακτηριστική συνιστώσα, γεγονός αναμενόμενο, μιας που το σύστημα βρίσκεται στη διαδικασία μετάβασης στην ισορροπία μετά από την απότομη έκλυση θερμότητας της ανάφλεξης. Κατόπιν, το μοριακό οξυγόνο αναγνωρίζεται να συσχετίζεται σε σημαντικό βαθμό με τη χαρακτηριστική συνιστώσα, ως αντιδρών της αντίδρασης 1f.

Τα διαγνωστικά στο x_1 τονίζουν τις σημαντικές διαφορές που υπάρχουν σε σύγκριση με το x_0 και δίνουν τη δυνατότητα ποσοτικοποίησης αυτών. Αρχικά, αναγνωρίζεται το ίδιο σετ αντιδράσεων να συνεισφέρει στην αργή δυναμική και στις δύο περιπτώσεις, με τη διαφορά ότι στη μία περίπτωση οι συνεισφορές των ίδιων αντιδράσεων παρουσιάζουν αντίθετες συμπεριφορές. Πιο συγκεκριμένα, η συνεισφορά της αντίδρασης 1f/1b αναγνωρίστηκε ότι αυξάνεται/μειώνεται με το χρόνο στο x_0 , ενώ στο x_1 μειώνεται/αυξάνεται. Και

Πίνακας 7.10: Οι μεγαλύτερες τιμές των CSP Pointer και TPI για την αργή δυναμική που χαρακτηρίζεται από τη συνιστώσα 164 στα σημεία P_9 , P_{10} και P_{11} στο $x_1 = 1.025$ cm. Οι αριθμοί σε παρένθεση υποδεικνύουν δύναμη του δέκα.

P_9		P_{10}		P_{11}	
$\lambda = -7.22(6)$		$\lambda = -2.37(6)$		$\lambda = -1.55(6)$	
$f = 3.59(7)$		$f = 1.85(7)$		$f = 7.97(6)$	
Po	TPI	Po	TPI	Po	TPI
CO : +0.37	25f: -0.279	CO : +0.39	25f: -0.261	CO : +0.39	25f: -0.242
T : +0.28	1f: -0.243	T : +0.27	1f: -0.234	T : +0.27	1f: -0.218
O ₂ : +0.23	8b: -0.168	O ₂ : +0.24	8b: -0.125	O ₂ : +0.24	8f: -0.119
CO ₂ : +0.11	8f: -0.082	CO ₂ : +0.08	8f: -0.115	CO ₂ : +0.07	8b: -0.113
	25b: -0.047		1b: +0.069		25b: +0.084
	4b: -0.035		25b: +0.061		1b: +0.075
	9f: -0.027		9f: -0.025		4f: -0.024
	1b: +0.022		2f: -0.021		9f: -0.023
	4f: +0.012		4f: -0.017		2f: -0.021
	2f: -0.012		2b: +0.016		2b: +0.017
	$\sum_{+}^{e,f} = +0.06$		$\sum_{+}^{e,f} = +0.16$		$\sum_{+}^{e,f} = +0.20$
	$\sum_{-}^{e,f} = -0.94$		$\sum_{-}^{e,f} = -0.84$		$\sum_{-}^{e,f} = -0.80$

στις δύο περιπτώσεις, η αντίδραση 1f/1b τείνει να αυξήσει/μειώσει τον αποσβετικό χαρακτήρα της χρονοκλίμακας. Σημαντική διαφορά είναι ότι ενώ και στις δύο περιπτώσεις η αρνητική συνεισφορά της αντίδρασης 25f αυξάνεται με το χρόνο, στο x_0 η αντίθετη συνεισφορά της αντίδρασης 25b μειώνεται, με αποτέλεσμα η δράση της 25f να μην εμποδίζεται, ενώ στο x_1 η συνεισφορά της 25b να αυξάνεται, προκαλώντας έτσι μείωση της δράσης της 25f. Κατά παρόμοιο τρόπο, η σχετική συνεισφορά της αντίδρασης 8b/8f βρέθηκε ότι αυξάνεται/μειώνεται με το χρόνο, στο x_0 , ενώ στο x_1 συμβαίνει το αντίθετο.

Η πιο σημαντική διαφορά μεταξύ της δυναμικής των δύο σημείων έγκειται στο γεγονός ότι στο x_0 , μετά την ανάφλεξη, οι συνθήκες χαμηλής πίεσης που επικρατούν σε αυτή την περιοχή, λόγω της καταστολής της ανάφλεξης από το αριστερό τοίχωμα, επιτρέπουν τη διατήρηση άκαυστων υδρογονανθράκων. Επειδή η περιοχή κοντά στο αριστερό τοίχωμα είναι περιοχή πλούσιου αρχικού μίγματος, μετά την πρώτη ανάφλεξη υπάρχει σημαντικός αριθμός μεγάλων ενδιάμεσων άκαυστων ενώσεων, τα οποία με την αύξηση της πίεσης δρουν μέσω στην αντίδρασης 8b ως τρίτο σώμα, αυξάνοντας τη συχνότητα των ενδομοριακών συγκρούσεων, κάτι που στην περίπτωση του x_1 δεν υφίσταται, καθώς το μίγμα εκεί είναι στοιχειομετρικό. Συνεπώς, η αντίδραση 8b καθίσταται ως η αντίδραση με τη σημαντικότερη επίδραση στο μίγμα των προϊόντων στην περιοχή του x_0 καθώς μέσω αυτής κυρίως εκφράζεται η “αντίστροφη” συμπεριφορά του συστήματος υπό την επίδραση του κρουστικού κύματος. Η πιο ακριβής περιγραφή της δυναμικής που εισάγει το κύμα πίεσης στο σύστημα είναι εφικτή να γίνει αν συνυπολογιστούν οι όροι μεταφοράς που συνδέονται με την αύξηση της πίεσης. Σε αυτήν την ανάλυση, τέτοιοι όροι δε λήφθηκαν υπόψη.

7.7 Συμπεράσματα

Το πρόβλημα μιας μονοδιάστατης διεργασίας ανάφλεξης μίγματος κανονικού επτανίου και αέρα που σχηματίζεται από διαστρωμάτωση της σύστασης του αρχικού μίγματος και εξελίσσεται σε έκρηξη και στη συνέχεια σε ανάπτυξη κρουστικής καύσης μελετήθηκε σε αυτό το κεφάλαιο με χρήση των αλγοριθμικών εργαλείων της CSP. Μελετήθηκε η γρήγορη και η αργή δυναμική του συστήματος σε δύο σημεία στο χώρο, τα οποία εξελίσσονται κάτω από διαφορετική δυναμική και βρέθηκε ο μηχανισμός που εκκινεί την έκρηξη.

Αρχικά, η ανάφλεξη λαμβάνει χώρα στο αριστερό τοίχωμα του υπολογιστικού χώρου, όπου το μίγμα είναι πιο πλούσιο. Ένα μέτωπο φλόγας αναπτύσσεται κατόπιν, το οποίο διαδίδεται προς το άκαυστο μίγμα. Σύντομα, η φλόγα χωρίζεται σε διπλή φλόγα, η οποία αποτελείται από δύο μέτωπα, ένα κύριο υψηλής θερμοκρασίας και ένα χαμηλής θερμοκρασίας που προηγείται του κυρίου. Εξαιτίας της δράσης προθέρμανσης και συμπίεσης του μετώπου χαμηλής θερμοκρασίας που προηγείται, το κύριο μέτωπο της φλόγας αρχίζει να επιταχύνει μέχρι το σημείο που γίνεται σύζευξη των δύο πεδίων πίεσης που αναπτύσσονται στα δύο μέτωπα φλόγας. Τότε εκδηλώνεται έκρηξη στο μίγμα, η οποία δημιουργεί κρουστικό κύμα το οποίο αναφλέγει αιφνίδια το άκαυστο μίγμα. Η ανάλυση έγινε σε δύο σημεία που υφίστανται διαφορετική ανάφλεξη. Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκε ένα σημείο στην περιοχή της ανάφλεξης τους πλούσιου μίγματος, x_0 , και ένα στην περιοχή που δέχεται το κύμα πίεσης της έκρηξης, x_1 . Και για τα δύο σημεία αναλύθηκε η προέλευση και ο ρόλος των εκρηκτικών συνιστωσών που αναπτύσσονται στο σύστημα, καθώς και η δυναμική της αργής χαρακτηριστικής χρονοκλίμακας. Δείχτηκε ότι η χαρακτηριστική χρονοκλίμακα της διαδικασίας έχει γρηγορότερη εξέλιξη στην περιοχή πριν αναπτυχθεί η έκρηξη από εκείνη στην περιοχή που χαρακτηρίζεται από κρουστική καύση. Ως αποτέλεσμα, η ανάφλεξη γίνεται πρώτη σε αυτόν τον χώρο. Η ανάφλεξη στο υπόλοιπο χωρικό πεδίο συμβαίνει αργότερα, αλλά είναι πολύ πιο έντονη και το πεδίο πίεσης έχει πολύ πιο έντονη επιρροή. Δηλαδή, η δυναμική της συνολικής διαδικασίας στην πρώτη περίπτωση είναι ταχύτερη απ' ό,τι στη δεύτερη περίπτωση, αλλά η δυναμική ακριβώς στο σημείο όπου εκδηλώνεται η αιφνίδια ανάφλεξη είναι πολύ ταχύτερη απ' ό,τι στο σημείο όπου γίνεται η πρώτη ανάφλεξη.

Και για τα δύο σημεία στο χώρο, αναγνωρίστηκαν οι κυρίαρχες αντιδράσεις που συνεισφέρουν ή εμποδίζουν στην παραγωγή της χαρακτηριστικής εκρηκτικής χρονοκλίμακας, η οποία οδηγεί το σύστημα στην ανάφλεξη, καθώς και τις μεταβλητές που σχετίζονται περισσότερο με την εκρηκτική χρονοκλίμακα. Και στις δύο περιπτώσεις, η διεργασία της αντίδρασης χωρίστηκε σε πέντε στάδια. Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου βρέθηκε ότι αντιδράσεις ισομερισμού είναι εκείνες που σχετίζονται με την εκρηκτική χρονοκλίμακα, ενώ δεν υπάρχουν διαφορές στις χαρακτηριστικές χρονικές κλίμακες μεταξύ των δύο περιπτώσεων. Συνεπώς, η διαδικασία της αντίδρασης βρέθηκε ότι εξελίσσεται με την ίδια ταχύτητα στο πρώτο στάδιο. Κατά τη διάρκεια του δεύτερου, τρίτου και τετάρτου σταδίου εκδηλώνονται οι πρώτες διαφορές, με τη χημεία των ενδιάμεσων ειδών να κυριαρχεί και στις δύο περιπτώσεις. Τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στους πίνακες των CSP διαγνωστικών δείχνουν ότι το πέμπτο στάδιο, το οποίο σχετίζεται με τη χημεία υδρογόνου έρχεται νωρίτερα στην περίπτωση του x_0 , ενώ καθυστερεί στην περίπτωση του x_1 , ενώ η έκφραση του πέμπτου σταδίου έχει μεγαλύτερη ένταση στην περίπτωση του x_1 απ' ό,τι στην περίπτωση του x_0 .

Η μελέτη της χωρικής περιγραφής του φαινομένου έδειξε ότι η επιτάχυνση του κυρίου μετώπου της φλόγας προς την εκδήλωση της έκρηξης οφείλεται στο γεγονός ότι η γρή-

γορη εκρηκτική χρονοκλίμακα που χαρακτηρίζει τη δυναμική του παράγεται από αντιδράσεις χημείας υδρογόνου και είναι πιο γρήγορη από τη δυναμική που εισάγεται από την αντίστοιχη χρονοκλίμακα του πρώτου μετώπου χαμηλής θερμοκρασίας, η οποία παράγεται από αντιδράσεις παραγωγής ριζικών ενώσεων. Επίσης, δείχθηκε ότι η εκτόνωση της ανάφλεξης στην περιοχή του πλούσιου αρχικού μίγματος εμποδίζεται από το αριστερό τοίχωμα. Ως αποτέλεσμα, στην περιοχή αυτή, το μίγμα μετά την ανάφλεξη να μην καταλήγει άμεσα σε ισορροπία, αλλά να επηρεάζεται από το μέρος του παραγόμενου κύματος πίεσης της έκρηξης που διαδίδεται προς και αντανακλάται στο αριστερό τοίχωμα.

Για το λόγο αυτό, μελετήθηκαν οι αργές μεταβλητές στα πλαίσια της αργής εξέλιξης του συστήματος, και αναγνωρίστηκαν οι κυρίαρχες αντιδράσεις που σχετίζονται με τη χαρακτηριστική αποσβετική χρονοκλίμακα μετά την ανάφλεξη για κάθε σημείο. Και στις δύο περιπτώσεις βρέθηκε ότι το ίδιο σετ αντιδράσεων κυριαρχεί στην αργή δυναμική, με διαφορετικό τρόπο στην κάθε περίπτωση. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του x_0 βρέθηκε ότι μετά την ανάφλεξη, φαίνεται να υπάρχει μια αντίστροφη συμπεριφορά της δυναμικής. Αντί το σύστημα να φτάσει σε σταθερή κατάσταση, βρέθηκε ότι τα χημικά είδη που σχετίζονται με την αργή δυναμική έχουν σημαντική μεταβολή υπό την επίδραση του κύματος πίεσης, ενώ στην περίπτωση του x_1 βρέθηκαν ότι οδηγούνται στην ισορροπία. Σε σχέση με την περίπτωση του x_1 , η οποία βρέθηκε ότι περιγράφει μια τυπική δυναμική ανάφλεξη με ενισχυμένη θερμοχημεία, ο μηχανισμός που προκαλεί την παράξενη συμπεριφορά της περίπτωσης του x_0 οφείλεται σε αντίστροφη δυναμική: το σύστημα οδηγείται από τις αντίστροφες κατευθύνσεις των αντιδράσεων που θα οδηγούσαν στην ισορροπία. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι στο x_0 , μετά την ανάφλεξη, οι συνθήκες χαμηλής πίεσης επιτρέπουν τη διατήρηση σημαντικού αριθμού άκαυστων υδρογονανθράκων, οι οποίοι υπό την επίδραση του κύματος πίεσης δρουν ως τρίτο σώμα στην αντίδραση 8b: $H + OH (+M) \leftarrow H_2O (+M)$, αυξάνοντας τη συχνότητα των ενδομοριακών συγκρούσεων. Η αντίδραση 8b εκκινεί τη διαδικασία αντίστροφης δυναμικής, καθώς παράγει OH και H, τα οποία καταναλώνονται από τις αντιδράσεις 1b: $H + O_2 \leftarrow O + OH$ και 25b: $CO + OH \leftarrow CO_2 + H$, προς το σχηματισμό O_2 και CO, αντίστοιχα.

Στα πλαίσια της χημικής κινητικής, τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής έδειξαν ότι ο έλεγχος του φαινομένου της έκρηξης μπορεί να γίνει εφικτός με την καταστολή ή ενίσχυση των διεργασιών που σχετίζονται σε κάθε στάδιο με την ανάφλεξη. Δεδομένων των αρχικών συνθηκών που προκαλούν στο καύσιμο ανάφλεξη δύο σταδίων και κατ'επέκταση ανάπτυξη διπλής φλόγας στο θάλαμο καύσης, η προσοχή πρέπει να δοθεί στις συνθήκες που προκαλούν τη σύζευξη των δύο μετώπων φλόγας. Προς αυτήν την κατεύθυνση, η απομάκρυνση των δύο μετώπων θα μπορούσε να εμποδίσει την εκδήλωση έκρηξης, είτε με την επιβράδυνση του μετώπου υψηλής θερμοκρασίας ή με την επιτάχυνση του προπορευόμενου μετώπου χαμηλής θερμοκρασίας. Το κύριο μέτωπο υψηλής θερμοκρασίας είναι δύσκολο να ελεγχθεί, καθώς χαρακτηρίζεται από χημεία υδρογόνου. Από την άλλη, το μέτωπο χαμηλής θερμοκρασίας χαρακτηρίζεται από αντιδράσεις παραγωγής ριζικών ενώσεων και πιο συγκεκριμένα από την αντίδραση 16f: $H_2O_2 (+M) \rightarrow OH + OH (+M)$. Μία λύση, συνεπώς, θα ήταν η ενίσχυση της δράσης της στο σύστημα. Αυτό είναι εφικτό είτε μέσω της ενίσχυσης της κατανάλωσης H_2O_2 προς τον γρηγορότερο σχηματισμό OH, είτε με την αύξηση της δράσης του τρίτου σώματος (M). Καθώς η δράση του τρίτου σώματος είναι ενδεικτική της πίεσης, ένας τρόπος ενίσχυσης του M θα μπορούσε να είναι η αύξηση της αρχικής πίεσης σε μεγαλύτερες τιμές.

Κεφάλαιο 8

Γενικά συμπεράσματα

Στην παρούσα διατριβή αναπτύχθηκε μεθοδολογία για την κατανόηση των κυρίαρχων διεργασιών που συσχετίζονται με την αυτανάφλεξη μιγμάτων υδρογονανθράκων, με σκοπό τον έλεγχο των διάφορων χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων των κινητήρων εσωτερικής καύσης προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η λειτουργία τους. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν προβλήματα αυτανάφλεξης μιγμάτων υδρογονανθράκων, υιοθετώντας το μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την αδιαβατική, ισόχωρη αυτανάφλεξη ομογενούς μίγματος καυσίμου/αέρα, η δυναμική του οποίου χαρακτηρίζεται από πολλαπλές κλίμακες, εκ των οποίων οι πιο γρήγορες είναι αποσβεστικού χαρακτήρα. Η μεθοδολογία αυτή βρίσκει εφαρμογή στην τεχνολογία που βασίζεται στη χημική κινητική με την καύση ομογενούς μίγματος με συμπίεση (*Homogeneous Charge Compression Ignition, HCCI*).

Συνοπτικά, ξεκινώντας από τη μελέτη της δυναμικής του μεθανίου, το οποίο αποτελεί τον πιο απλό υδρογονάνθρακα που απαντάται στη φύση και το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, αναγνωρίστηκαν τα κυρίαρχα χημικά μονοπάτια που χαρακτηρίζουν τη διαδικασία της αυτανάφλεξης του. Με αυτό τον τρόπο αποκτήθηκε η κατάλληλη φυσική εικόνα της δυναμικής αυτού του στοιχειώδους υδρογονάνθρακα, στη χημεία της ανάφλεξης του οποίου καταλήγει η χημεία ανάφλεξης όλων των άλλων υδρογονανθράκων. Ως συνέχεια αυτής της ανάλυσης, διερευνήθηκε η διαδικασία επιλογής πρόσθετων που έχουν μεγάλη επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης. Η επιλογή έγινε μεταξύ των σταθερών ενδιάμεσων χημικών ενώσεων, ώστε να είναι εφικτή η πρακτική τους εφαρμογή σε τεχνολογίες καύσης που βασίζονται στη χημική κινητική, όπως η τεχνολογία ανάφλεξης μέσω ελέγχου της αντιδραστικότητας του μίγματος (*Reactivity Controlled Compression Ignition, RCCI*). Η ανάλυση έδειξε ότι η προσθήκη CH_2O και H_2O_2 επιφέρει τη μεγαλύτερη μείωση στο χρόνο ανάφλεξης στα μίγματα μεθανίου, ενώ αντίστοιχη επίδραση μπορεί να επιτευχθεί στο χρόνο ανάφλεξης κάθε άλλου υδρογονάνθρακα, καθώς η αντίδραση $H_2O_2(+M) \rightarrow OH + OH(+M)$ αναγνωρίστηκε ως η πιο σημαντική για την ανάφλεξη σε όλους τους μηχανισμούς που χρησιμοποιήθηκαν.

Επεκτείνοντας την ανάλυση, μελετήθηκε η δυναμική της αυτανάφλεξης του κανονικού επτανίου, το οποίο περιγράφεται από ένα μεγαλύτερο και πιο πολύπλοκο μηχανισμό χημικής κινητικής. Μελετήθηκαν οι κύριες φάσεις της ανάφλεξης δύο σταδίων και αναγνωρίστηκαν τα κυρίαρχα χημικά μονοπάτια. Βρέθηκε ότι κάθε φάση της διαδικασίας της ανάφλεξης χαρακτηρίζεται από διαφορετική θερμοχημεία, ενώ καθώς εξελίσσεται η διαδικασία της ανάφλεξης, εξελίσσεται και η φύση των χημικών ειδών και των αντιδράσεων που προωθούν την ανάφλεξη. Ξεκινώντας από διεργασίες ενδομοριακού ισομερισμού, όλοι οι μηχανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν κατέληξαν στη χημεία μεθανίου, προτού αναχθούν στη χημεία υδρογόνου τη στιγμή της ανάφλεξης. Τέλος αναγνωρίστηκε ο μηχανισμός με τον οποίο εκδηλώνεται και επιδρά η έκρηξη και το παραγόμενο κρουστικό κύμα στο θάλαμο καύσης σε μίγμα επτανίου/αέρα.

Για την αλγοριθμική ανάλυση των εν λόγω προβλημάτων αυτανάφλεξης χρησιμοποιήθηκαν τα μαθηματικά εργαλεία που έχουν αναπτυχθεί στο ευρύτερο πλαίσιο της θεωρίας της υπολογιστικής μεθόδου ιδιόμορφων διαταραχών (*Computational Singular Perturbation, CSP*), η οποία αποτελεί την καλύτερη επιλογή μεταξύ των αλγοριθμικών μεθόδων του είδους, λόγω του ότι είναι η μόνη αλγοριθμική μέθοδος που ταυτόχρονα (i) αναγνωρίζει τη διάσταση του αργού και γρήγορου υπόχωρου (διάσταση της *Αργής Αναλλοιώτης Πολλαπλότητας, ΑΑΠ*), (ii) αναγνωρίζει τις γρήγορες και αργές συνιστώσες (μεταβλητές και αντιδράσεις) του συστήματος, (iii) αναγνωρίζει τις ισορροπίες που δημιουργούνται από την δράση των γρήγορων χρονοκλιμάκων μεταξύ των αντιδράσεων, (iv) αναγνωρίζει τις αντιδράσεις που είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία των γρήγορων και αργών χρονοκλιμάκων, (v) επιτρέπει την κατασκευή του απλοποιημένου μοντέλου που περιγράφει την αργή εξέλιξη του συστήματος, υπό τους περιορισμούς που δημιουργούνται (δηλαδή πάνω στην ΑΑΠ), (vi) αναγνωρίζει τις αντιδράσεις που ρυθμίζουν την αργή εξέλιξη του συστήματος πάνω στην ΑΑΠ, (vii) επιτρέπει ανωτέρας τάξης ακρίβεια, (viii) αναγνωρίζει τις αντιδράσεις που μπορεί να προκαλέσουν τον εκφυλισμό της ΑΑΠ και (ix) παρέχει τα κατάλληλα εργαλεία για τη φυσική κατανόηση του προβλήματος, ανεξαρτήτως μεγέθους και πολυπλοκότητας, χωρίς να απαιτεί πληροφορίες άλλες πέραν του μαθηματικού μοντέλου.

Τα διαγνωστικά εργαλεία της CSP, πέραν της αναγνώρισης των πιο σημαντικών αντιδράσεων στη δυναμική του συστήματος, προσφέρουν τη δυνατότητα αναγνώρισης της επίδρασης των πιο σημαντικών χημικών ειδών στην εκρηκτική δυναμική του συστήματος. Συνεπώς, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα πλαίσια της διερεύνησης της επίδρασης διαφορετικών συνθέσεων του αρχικού μίγματος μέσω της προσθήκης διαφόρων ειδών, προκειμένου να γίνει έλεγχος της αυτανάφλεξης όσον αφορά τη μελέτη της δυναμικής και τη μείωση του χρόνου ανάφλεξης. Βάσει αυτού, προτάθηκε μία συστηματική μεθοδολογία για την επιλογή των πιθανών πρόσθετων στο αρχικό μίγμα, με επιλογή από την ομάδα των ενδιάμεσων ειδών, η οποία βασίζεται στη χρήση των αλγοριθμικών εργαλείων της CSP. Τα ενδιάμεσα αυτά είδη αναγνωρίστηκαν ότι σχετίζονται περισσότερο με τη χαρακτηριστική χρονοκλίμακα η οποία οδηγεί το σύστημα στην αυτανάφλεξη και, ως εκ τούτου, η χρήση τους ως πρόσθετα με σκοπό τον άμεσο έλεγχο του χρόνου ανάφλεξης έγινε δυνατή.

Αναλυτικά, στο πρώτο από τα εν λόγω προβλήματα μελετήθηκε η δυναμική που χαρακτηρίζει την έναρξη της διαδικασίας αυτανάφλεξης στοιχειομετρικού μίγματος μεθανίου/αέρα για ένα ευρύ φάσμα αρχικών θερμοκρασιών και πιέσεων, άνω και κάτω από το όριο ανάφλεξης. Βρέθηκε ότι ενώ η αντίδραση κατανάλωσης του καυσίμου $118b: HO_2 + CH_3 \leftarrow O_2 + CH_4$ είναι η σημαντικότερη κατά το στάδιο της έναρξης της ανάφλεξης, το χρονικό πλαίσιο μέσα στο οποίο αυτή δρα εξαρτάται έμμεσα από τη δράση των αντιδράσεων $155f: CH_3 + O_2 \rightarrow O + CH_3O$ και $157b: CH_3 + H_2O_2 \leftarrow HO_2 + CH_4$ για τις περιπτώσεις υψηλών αρχικών θερμοκρασιών, και από τη δράση των αντιδράσεων $156f: CH_3 + O_2 \rightarrow OH + CH_2O$ και $32f: O_2 + CH_2O \rightarrow HO_2 + HCO$ για τις περιπτώσεις χαμηλών αρχικών θερμοκρασιών. Όλες αυτές οι αντιδράσεις ευνοούν την επιτάχυνση της ανάφλεξης. Το εύρημα αυτό είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον, διότι η μέχρι τώρα υπήρχε η αντίληψη ότι η δράση αυτών των αντιδράσεων εκδηλώνεται σε μεταγενέστερο χρόνο. Παρ' όλα αυτά, η συνεισφορά αυτών των αντιδράσεων βρέθηκε ότι κυριαρχεί από την έναρξη μέχρι περίπου το ένα έκτο του χρόνου ανάφλεξης. Μετά από αυτό το χρόνο και σχεδόν μέχρι την ανάφλεξη, η αντίδραση που συνεισφέρει περισσότερο στην δημιουργία της εκρηκτικής δυναμικής βρέθηκε να είναι η αντίδραση $119f: HO_2 + CH_3 \rightarrow OH + CH_3O$, ενώ εκείνη που αντιτίθεται στη διαδικασία από την εκκίνηση βρέθηκε να είναι η αντίδραση $158f: 2CH_3(+M) \rightarrow C_2H_6(+M)$ σε όλες τις περιπτώσεις. Αυτή η αντίδραση βρέθηκε έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στις περιπτώσεις χαμηλών αρχικών θερμοκρασιών και δικαιολογεί το μεγάλο χρόνο ανάφλε-

ξης που παρατηρήθηκε. Σε όλες τις περιπτώσεις αρχικών συνθηκών εντοπίστηκαν παρόμοια χαρακτηριστικά και αποδείχθηκε ότι η χρονική περίοδος κατά την οποία τα συμπεράσματα που επιτεύχθηκαν μέσω της CSP ανάλυσης κατά την εκκίνηση της διαδικασίας είναι έγκυρες αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής θερμοκρασίας.

Το επόμενο πρόβλημα που μελετήθηκε ήταν η αναζήτηση πιθανών πρόσθετων σε ένα αρχικό μίγμα μεθανίου/αέρα από το σύνολο των ενδιάμεσων παραγόμενων ειδών που ενδέχεται να έχουν σημαντική επίδραση στην τροποποίηση του χρόνου ανάφλεξης. Η βέλτιστη επιλογή ήταν να αναζητηθούν είδη που σχετίζονται περισσότερο με την εκρηκτική συνιστώσα κατά το μεγαλύτερο μέρος του εκρηκτικού σταδίου και, κατά προτίμηση, στην περίοδο της χημικής διαφυγής, κατά τη διάρκεια της οποίας εντείνεται η εκρηκτική δραστηριότητα. Μέσα από ένα σύνολο πιθανών προσθέτων που καθορίστηκαν με τη μεθοδολογία αυτή, επιλέχθηκαν μόνο σταθερές ενώσεις, διότι, αν και τα περισσότερα από τα οποία ήταν ρίζες, η προσθήκη ριζών είναι πρακτικά ανέφικτη. Τα σταθερά είδη CH_2O και H_2O_2 βρέθηκαν ιδανικοί υποψήφιοι, κατά το μεγαλύτερο μέρος του εκρηκτικού σταδίου και, συνεπώς, μελετήθηκε λεπτομερώς ο μηχανισμός με τον οποίο η προσθήκη τους επηρεάζει τη δυναμική του συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, αναλύθηκε με τα CSP εργαλεία η επίδραση των πρόσθετων στη δυναμική της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας που χαρακτηρίζει την εξέλιξη της διαδικασίας της αυτανάφλεξης. Αφότου αναγνωρίστηκαν τα σημαντικά χημικά μονοπάτια για μία περίπτωση αναφοράς, χωρίς πρόσθετα, μελετήθηκε η πιθανή ενίσχυση ή μη αυτών με τη χρήση των πρόσθετων, ενώ βρέθηκε ότι προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας CH_2O και H_2O_2 στην αρχική σύσταση μιγμάτων CH_4 /αέρα μειώνει σημαντικά το χρόνο ανάφλεξης, με αυτή τη μείωση να διατηρείται σε ένα ευρύ φάσμα αρχικών θερμοκρασιών και πιέσεων και στοιχειομετρίας. Η επίδραση αυτή δείχθηκε να γίνεται ισχυρότερη καθώς το ποσοστό των πρόσθετων στο αρχικό μίγμα αυξανόταν. Η προσθήκη των CH_2O ή H_2O_2 πρόσθετων στο αρχικό μίγμα αποδείχθηκε ότι επηρεάζει τις αντιδράσεις που παράγουν την εκρηκτική χρονοκλίμακα στην αρχή της διεργασίας, ενώ δεν έχει καμία επίδραση στο τελικό μέρος του εκρηκτικού σταδίου, όπου η χημεία υδρογόνου κυριαρχεί. Τονίζεται η σημαντικότητα της αντίδρασης $19f: \text{H}_2\text{O}_2 (+M) \rightarrow \text{OH} + \text{OH} (+M)$, η οποία αναγνωρίστηκε ότι συνεισφέρει στην εκρηκτική δυναμική κατά το μεγαλύτερο μέρος του εκρηκτικού σταδίου.

Το νέο θέμα που εξετάστηκε σε αυτήν τη μελέτη είναι η δυνατότητα επιλογής πρόσθετων από τα σταθερά ενδιάμεσα είδη που αναγνωρίστηκαν ως εκείνα που σχετίζονται περισσότερο με τη γρήγορη εκρηκτική συνιστώσα. Δείχθηκε ότι η επιλογή αυτή παρέχει βέλτιστες επιλογές πρόσθετων, υπό την έννοια ότι η παρουσία τους στο αρχικό μίγμα προκάλεσε τη μεγαλύτερη μεταβολή στην τιμή του χρόνου ανάφλεξης. Αυτός ο τύπος ανάλυσης μπορεί να επεκταθεί στη διερεύνηση της επίδρασης άλλων ουσιών στο αρχικό μίγμα καυσίμου/αέρα (όπως διαφορετικά υποκατάστατα καύσιμα που μπορούν να σχεδιαστούν για να ταιριάζουν με τις φυσικοχημικές ιδιότητες της βενζίνης. Μπορεί επίσης να επεκταθεί στη διερεύνηση της επίδρασης των πρόσθετων σε άλλες CSP συνιστώσες που ελέγχουν την αργή εξέλιξη της διεργασίας, όπως οι αποσβετικές συνιστώσες της περιοχής ανασυνδυασμού (recombination) που σχετίζεται με την παραγωγή ρύπων.

Στο τρίτο πρόβλημα, έγινε μία λεπτομερής ανάλυση της εκρηκτικής δυναμικής ενός στοιχειομετρικού μίγματος C_7H_{16} /αέρα εν μέσω της περιοχής αρνητικής σταθεράς θερμοκρασίας (NTC), όπου προσδιορίστηκαν οι κύριες αντιδράσεις που προωθούν ή αντιτίθενται στη δημιουργία της γρήγορης εκρηκτικής χρονοκλίμακας που χαρακτηρίζει την ομοιογενή αδιαβατική αυτανάφλεξη διπλού σταδίου υπό σταθερό όγκο, σε πραγματικές συνθήκες μηχανών εσωτερικής καύσης. Δείχθηκε ότι καθώς εξελίσσεται η διεργασία της ανάφλεξης, εξελίσσεται επίσης και η φύση των αντιδράσεων που σχετίζονται με τη χαρακτηριστική εκρηκτική χρονοκλίμακα. Επίσης, αναγνωρίστηκαν οι αντιδράσεις που προωθούν

την εκρηκτική χρονοκλίμακα κατά την περίοδο που οδηγεί στο πρώτο στάδιο ανάφλεξης και δείχθηκε ότι είναι αντιδράσεις ισομερισμού του επτανίου. Κατόπιν, η αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας $H_2O_2(+M) \rightarrow OH + OH(+M)$ που παράγει τις εξαιρετικά αντιδραστικές ρίζες OH βρέθηκε και σε αυτή την περίπτωση ότι ενισχύει την εκρηκτική φύση του μίγματος, ενώ το δεύτερο στάδιο βρέθηκε ότι χαρακτηρίζεται από αντιδράσεις που σχετίζονται με τη χημεία υδρογόνου.

Έχοντας κατανοήσει τη δυναμική της χημικής κινητικής, με την αναγνώριση των κύριων διεργασιών που είναι υπεύθυνες για την αυτανάφλεξη κανονικού επτανίου σε ομοιογενές μίγμα, η επίδραση της ανομοιογένειας του μίγματος με γραμμική διαστρωμάτωση της σύστασης διερευνήθηκε κατόπιν. Το πρόβλημα που μελετήθηκε αφορά μία χωρικά μονοδιάστατη διεργασία ανάφλεξης μίγματος κανονικού επτανίου και αέρα που εξελίσσεται σε έκρηξη κοντά στα τοιχώματα. Στη συνέχεια αναπτύσσεται κρουστικό κύμα που προκαλεί αιφνίδιες αναφλέξεις στο άκαυστο μίγμα στο εσωτερικό του κινητήρα. Αναλύθηκε η προέλευση και ο ρόλος των εκρηκτικών συνιστωσών που αναπτύσσονται σε δύο σημεία που υφίστανται διαφορετικό τρόπο ανάφλεξης: ενός σημείου που αναφλέγεται κοντά στο τοίχωμα και ενός που υφίσταται αιφνίδια ανάφλεξη υπό την επίδραση του αναπτυσσόμενου κρουστικού κύματος. Βρέθηκε ότι η αρχική ανάφλεξη σχηματίζει φλόγα δύο μετώπων -ενός υψηλής και ενός χαμηλής θερμοκρασίας- και δείχθηκε ότι η γρήγορη εκρηκτική χρονοκλίμακα που χαρακτηρίζει τη δυναμική του κυρίου μετώπου της φλόγας παράγεται από αντιδράσεις χημείας υδρογόνου και είναι πιο γρήγορη από τη δυναμική της αντίστοιχης χρονοκλίμακας του προπορευόμενου μετώπου χαμηλής θερμοκρασίας, η οποία παράγεται από αντιδράσεις παραγωγής ριζικών ενώσεων. Για το λόγο αυτό βρέθηκε ότι το κύριο μέτωπο υψηλής θερμοκρασίας επιταχύνει προς το προπορευόμενο μέτωπο χαμηλής θερμοκρασίας, ενώ αναγνωρίστηκε ότι ο μηχανισμός που εκκινεί την έκρηξη οφείλεται στη σύζευξη μεταξύ των δύο πεδίων πίεσης που αναπτύσσονται στα δύο μέτωπα της φλόγας κατά τη διάρκεια της επιτάχυνσης. Μετά την ανάφλεξη διερευνήθηκε η επίδραση του αναπτυσσόμενου κρουστικού κύματος στις περιοχές των δύο σημείων μελέτης. Βρέθηκε ότι στο σημείο του πλούσιου αρχικού μίγματος το κρουστικό κύμα εκκινεί διεργασίες διάσπασης τελικών χημικών ειδών και παραγωγής ριζικών, εμποδίζοντας το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία άμεσα. Οι κύριες αντιδράσεις σε αυτή την ανάποδη δυναμική αναγνωρίστηκαν και συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες στο σημείο της αιφνίδιας ανάφλεξης.

Ως γενικό συμπέρασμα από τα προηγούμενα, συνάγεται ότι η μελέτη της εκρηκτικής συνιστώσας παρέχει πληροφορίες για την κυρίαρχη δυναμική σε συστήματα ανάφλεξης, οι οποίες είναι χρήσιμες για την πραγματοποίηση των πιθανών πλεονεκτημάτων στο σχεδιασμό κινητήρων που υιοθετούν τεχνολογίες που βασίζονται στη χημική κινητική. Με την αναγνώριση των κύριων διεργασιών που χαρακτηρίζουν την ανάφλεξη καθίσταται δυνατός ο στοχευμένος σχεδιασμός τόσο για μείωση της κατανάλωσης όσο και για αύξηση της απόδοσης των κινητήρων.

Η μεθοδολογία ανάλυσης της δυναμικής και επιλογής πρόσθετων που αναπτύχθηκε κάνοντας χρήση των μαθηματικών εργαλείων της αλγοριθμικής μεθόδου CSP μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην ανάλυση προβλημάτων αυτανάφλεξης, με σκοπό την αναγνώριση της κυρίαρχης δυναμικής και της βέλτιστης επιλογής πρόσθετων, χωρίς να απαιτείται κάποια εμπειρία ή διαίσθηση από τον ερευνητή. Η ανάλυση αυτή μπορεί να διεξαχθεί σε οποιοδήποτε καύσιμο και για οποιαδήποτε αρχική συνθήκη, όσον είναι γνωστό το μαθηματικό μοντέλο και ο μηχανισμός χημικής κινητικής. Μια τέτοια ανάλυση εξαρτάται από τον αρχικό λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής, ενώ η ακρίβεια των αποτελεσμάτων της ανάλυσης μέσω της μεθόδου CSP είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ακρίβεια του λεπτομερούς μηχανισμού. Για τον λόγο αυτόν, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην επιλογή του αρχικού λεπτομερούς μοντέλου.

Όπως δείχθηκε, η ανάλυση δεν περιορίζεται μόνο σε ομογενή συστήματα, των οποίων η χημική κινητική είναι η μοναδική συνιστώσα του προβλήματος, αλλά μπορεί να επεκταθεί και σε προβλήματα όπου υπάρχουν όροι μεταφοράς και διάχυσης, όπως είναι προβλήματα στρωτής προαναμεμιγμένης φλόγας [37, 190, 191] ή και προβλήματα τυρβώδους καύσης [192, 193]. Σε τέτοια προβλήματα είναι δυνατόν οι όροι μεταφοράς να ανταγωνίζονται ή να ενισχύουν τη δράση της εκρηκτικής συνιστώσας, η οποία υπολογίζεται στη βάση της χημικής κινητικής. Ενώ, σε κάθε περίπτωση, μια τέτοια ανάλυση έχει νόημα μόνο όταν οι χρονοκλίμακες που εισάγονται με τους όρους μεταφοράς είναι αρκετά πιο αργές από την αντίστοιχη της γρηγορότερης συνιστώσας του συστήματος που περιγράφει χημικές διεργασίες, ώστε να είναι δυνατός ο διαχωρισμός της δυναμικής του συστήματος σε γρήγορη και αργή.

Η επιτυχής εφαρμογή της CSP μεθόδου στα προβλήματα αυτανάφλεξης βασίζεται στο γεγονός ότι, λόγω της αλγοριθμικής της φύσης, μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλα και πολύπλοκα συστήματα, χωρίς να στηρίζεται στην εμπειρία του ερευνητή ή να περιορίζεται από το μέγεθος, το είδος και την πολυπλοκότητα του μαθηματικού μοντέλου που μπορεί να χειριστεί, ενώ λόγω του πλήθους των πληροφοριών που παρέχει για τη δυναμική και την ευκολία να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε μαθηματικό μοντέλο πολλαπλών χρονοκλιμάκων της επιτρέπουν να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση διαφορετικών φυσικών προβλημάτων όπως τα γενικότερα προβλήματα αντιδρωσών ροών.

Κεφάλαιο 9

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η περαιτέρω αξιοποίηση της τεχνογνωσίας που παράχθηκε από τη μελέτη της εκρηκτικής συνιστώσας σε συστήματα ανάφλεξης στη συγκεκριμένη διατριβή θα μπορούσε να γίνει προς αρκετές διαφορετικές κατευθύνσεις. Αρχικά, η επιτυχής επιλογή πρόσθετου στο αρχικό μίγμα από την ομάδα των ενδιάμεσων ειδών με τη μεγαλύτερη επίδραση στο χρόνο ανάφλεξης με χρήση της μεθόδου CSP θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως οδηγός για τη μελέτη πολλαπλών πρόσθετων, με σκοπό τη μοντελοποίηση και ανάλυση πολυσυστατικών μιγμάτων με πρακτική εφαρμογή σε υποκατάστατα καύσιμα (surrogate fuels). Σημειώνεται ότι ως υποκατάστατο καύσιμο χαρακτηρίζεται ένα μονοσυστατικό ή πολυσυστατικό πρότυπο καύσιμο, του οποίου οι ιδιότητες είναι αντίστοιχες αυτών ενός πραγματικού πολύπλοκου καυσίμου. Για παράδειγμα, όπως ήδη έχει αναφερθεί, μίγματα κανονικού επτανίου και ισο-οκτανίου χρησιμοποιούνται συχνά για τη μελέτη της βενζίνης, λόγω της πρότυπης σύνθεσής τους.

Επιπροσθέτως, η ανάλυση της εκρηκτικής συνιστώσας του συστήματος μέσω της μεθοδολογίας της CSP και η διερεύνηση της επίδρασης των προσθέτων θα μπορούσε να επεκταθεί και σε άλλες CSP συνιστώσες, όπως οι πιο αργές συνιστώσες του συστήματος που ελέγχουν την αργή εξέλιξη της διεργασίας. Τέτοιες είναι οι αποσβετικές συνιστώσες της περιοχής ανασυνδυασμού (recombination), οι οποίες σχετίζονται με την παραγωγή ρύπων. Μία τέτοια προσέγγιση έγινε από τον Skevis και τους συνεργάτες του για τη παραγωγή NOx από ανάφλεξη μεθανίου [194], ενώ θα μπορούσε η προσέγγιση αυτή να επεκταθεί στην ανάλυση διαφορετικών καυσίμων καθώς και διαφορετικών ρύπων. Επίσης, η χρήση πρόσθετων ως τεχνική αραίωσης, όπως προσθήκη νερού στο θάλαμο καύσης ή άλλων ειδών που παρεμποδίζουν τη διαδικασία καύσης [104] ή χρησιμοποίηση των καυσαερίων με ανακυκλοφορία (exhaust gas recirculation), για τη μείωση της τελικής θερμοκρασίας καύσης και, κατ' επέκταση, τη μείωση των εκπομπών NOx, θα μπορούσε να μελετηθεί με τη CSP μέθοδο.

Γενικά, η χρήση της μεθόδου CSP μελετάει τη συμπεριφορά της θερμοχημείας και ειδικά στα προβλήματα αυτανάφλεξης, όπου δεν υπάρχουν φαινόμενα μεταφοράς και η εκρηκτική συνιστώσα είναι η μόνη απαραίτητη για την ανάφλεξη, μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τον προσδιορισμό των κυρίαρχων χημικών διαδικασιών και να συνεισφέρει ουσιαστικά στην φυσική κατανόηση του προβλήματος. Ωστόσο, σε διαχυτικά προβλήματα, όπως οι φλόγες, όπου υπάρχουν φαινόμενα μεταφοράς, είτε διάχυσης (diffusion) είτε συναγωγής (convection), τα οποία είναι αναγκαία για την παροχή των αντιδρώντων στην περιοχή της αντίδρασης, παίζοντας έτσι σημαντικό ρόλο στην ανάφλεξη του συστήματος, παρά τον αποσβετικό χαρακτήρα τους. Συνεπώς, μία πολύ χρήσιμη επέκταση της ανάλυσης που παρουσιάστηκε εδώ είναι η εφαρμογή των CSP εργαλείων σε διαχυτικά συστήματα, συνυπολογίζοντας τους όρους μεταφοράς στις εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταβολή των μεταβλητών, και κατ' επέκταση στην έκφραση των CSP εργα-

λείων. Ως αποτέλεσμα, θα μπορεί να ποσοτικοποιηθεί η επίδραση των όρων μεταφοράς στην εξέλιξη του συστήματος.

Οι χρονοκλίμακες των συστημάτων που μελετήθηκαν ορίζονται στη βάση των χημικών διεργασιών, δηλαδή προσεγγίζονται από το αντίστροφο του μέτρου των ιδιοτιμών της Ιακωβιανής του όρου χημικής κινητικής. Η ανάλυση μέσω της CSP απαιτεί μεταξύ αυτών των γρήγορων χρονοκλιμάκων να βρίσκονται οι πολύ γρήγορες αποσβετικές συνιστώσες του συστήματος (χημεία & μεταφορά), ώστε να είναι εφικτός ο διαχωρισμός της δυναμικής σε γρήγορη και αργή. Σε προβλήματα όπου τα φαινόμενα μεταφοράς γίνονται ακραία, όπως φλόγες υπό συνθήκες με υπερβολικά τυρβώδη ροή (highly turbulent flames), οι χρονοκλίμακες που εισέρχονται στο σύστημα λόγω της ροής και περιγράφουν τα φαινόμενα μεταφοράς γίνονται ολοένα και μικρότερες, με αποτέλεσμα να γίνουν εν δυνάμει ίσες ή μικρότερες με εκείνες των χημικών διεργασιών. Τότε, καθώς οι γρήγορες αυτές χρονοκλίμακες δεν δύναται να αποσβέσουν, ως χρονοκλίμακες του ροϊκού πεδίου, ένα έγκυρο μειωμένο μοντέλο αδυνατεί να κατασκευαστεί και η μέθοδος αποτυγχάνει να αναγνωρίσει με ακρίβεια τις κυρίαρχες διεργασίες (χημικές ή/και διαχυτικές/συναγωγής). Μια λύση του προβλήματος αυτού θα ήταν να διερευνηθεί ένας τρόπος συνυπολογισμού των χρονοκλιμάκων που εισέρχονται εξαιτίας των φαινομένων μεταφοράς στο σύστημα και να αναπροσαρμοστεί η μέθοδος, ώστε οι χρονοκλίμακες που λαμβάνονται υπόψιν να περιγράφουν με ακρίβεια κάθε διεργασία.

Τέλος, όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η χρήση της μεθόδου CSP σε προβλήματα αντιδρώσων ροών εξαρτώνται άμεσα από το μοντέλο του λεπτομερούς χημικού μηχανισμού, με αποτέλεσμα η περιγραφή του ίδιου προβλήματος με διαφορετικούς μηχανισμούς να δίνει διαφορετικά αποτελέσματα της δυναμικής. Ως επακόλουθο, τίθεται το ερώτημα κατά πόσο ένας λεπτομερής μηχανισμός είναι έγκυρος και κατά πόσο τα αποτελέσματα με χρήση αυτού αποκλίνουν από αντίστοιχα πειραματικά. Βάσει αυτού, θα μπορούσε να εφαρμοστεί η μέθοδος CSP για τη βελτίωση λεπτομερών χημικών μηχανισμών, κάνοντας χρήση πειραματικών αποτελεσμάτων σε συνδυασμό με συγκρίσεις μεταξύ παραμέτρων των υπαρχόντων διαφορετικών μηχανισμών. Θα μπορούσε, δηλαδή, να αναπτυχθεί ένας αλγοριθμικός τρόπος υπολογισμού των απαιτούμενων βελτιώσεων του πλήρους μηχανισμού, όπου, με χρήση των εργαλείων της CSP, να προτείνονται αφαιρέσεις/προσθήκες χημικών ειδών ή βελτίωση των στοιχειωδών αντιδράσεων, μέσω της βελτίωσης των παραμέτρων ειδικής σταθεράς του ρυθμού τους. Ήδη έχει γίνει μία πρώτη προσέγγιση προς την κατεύθυνση αυτή [105], σύμφωνα με την οποία η δυνατότητα βελτίωσης λεπτομερών μηχανισμών μπορεί να γίνει εφικτή.

Βιβλιογραφία

- [1] Exxon Mobil. Outlook for energy. Technical report, Exxon Mobil, 2019.
- [2] International Energy Agency. *Key world energy statistics*. International Energy Agency Paris, 2018.
- [3] Zhi Wang, Hui Liu, Tao Song, Yunliang Qi, Xin He, Shijin Shuai, and JianXin Wang. Relationship between super-knock and pre-ignition. *International Journal of Engine Research*, 16(2):166–180, 2015.
- [4] Jürgen Warnatz, Ulrich Maas, and Robert W Dibble. *Physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*. Springer, 4 edition, 2006.
- [5] C. K. Law. *Combustion Physics*. Cambridge University Press, New York, 2006.
- [6] I. Glassman and R. A. Yetter. *Combustion*. Elsevier Science, 2008.
- [7] Tianhan Zhang, Weiqi Sun, and Yiguang Ju. Multi-scale modeling of detonation formation with concentration and temperature gradients in n-heptane/air mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1):1539–1547, 2017.
- [8] David F Morehouse. The intricate puzzle of oil and gas reserves growth. *Natural Gas Monthly*, pages vii–xx, 1997.
- [9] Colin R Ferguson and Allan T Kirkpatrick. *Internal combustion engines: applied thermosciences*. John Wiley & Sons, 2015.
- [10] Horng-Wen Wu, Ren-Hung Wang, Dung-Je Ou, Ying-Chuan Chen, and Teng-yu Chen. Reduction of smoke and nitrogen oxides of a partial hcci engine using premixed gasoline and ethanol with air. *Applied energy*, 88(11):3882–3890, 2011.
- [11] Harisankar Bendu and S Murugan. Homogeneous charge compression ignition (hcci) combustion: Mixture preparation and control strategies in diesel engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38:732–746, 2014.
- [12] Alberto Boretti. Advantages and disadvantages of diesel single and dual-fuel engines. *Frontiers in Mechanical Engineering*, 5:64, 2019.
- [13] Robert H Thring. Homogeneous-charge compression-ignition (hcci) engines. Technical report, SAE Technical paper, 1989.
- [14] Stephen R Turns. *An introduction to combustion, concepts and applications mcgraw-hill*. New York, 1996.
- [15] Rolf D Reitz and Ganesh Duraisamy. Review of high efficiency and clean reactivity controlled compression ignition (rcci) combustion in internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 46:12–71, 2015.

- [16] NP Komninou and CD Rakopoulos. Modeling hcci combustion of biofuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3):1588–1610, 2012.
- [17] Dimitris M Manias, Efstathios Al Tingas, Christos E Frouzakis, Konstantinos Boulouchos, and Dimitris A Goussis. The mechanism by which ch₂o and h₂o₂ additives affect the autoignition of ch₄/air mixtures. *Combustion and Flame*, 164:111–125, 2016.
- [18] J Hunter Mack, Salvador M Aceves, and Robert W Dibble. Demonstrating direct use of wet ethanol in a homogeneous charge compression ignition (hcci) engine. *Energy*, 34(6):782–787, 2009.
- [19] Magnus Christensen, Bengt Johansson, Per Amnéus, and Fabian Mauss. Supercharged homogeneous charge compression ignition. *SAE transactions*, pages 1129–1144, 1998.
- [20] Reiji Okita. Mazda skyactiv-g engine with new boosting technology. In *Advanced Clean Cars Symposium: The Road Ahead*, Air Resources Board, Sacramento, USA, 27th–28th September, 2016.
- [21] J Warnatz, U Maas, and RW Dibble. Combustion: physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation. 2006. *Int. J. Comp. Meth. and Exp. Meas*, 5(1), 2017.
- [22] MM Hasan and MM Rahman. Homogeneous charge compression ignition combustion: Advantages over compression ignition combustion, challenges and solutions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57:282–291, 2016.
- [23] T Karthikeya Sharma, G Amba Prasad Rao, and K Madhu Murthy. Effective reduction of nox emissions of a hcci (homogeneous charge compression ignition) engine by enhanced rate of heat transfer under varying conditions of operation. *Energy*, 93:2102–2115, 2015.
- [24] Ahmad O Hasan, Ahmad Abu-Jrai, H Ala’a, Athanasios Tsolakis, and Hongming Xu. Hc, co and nox emissions reduction efficiency of a prototype catalyst in gasoline bi-mode si/hcci engine. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(2):2410–2416, 2016.
- [25] Song-Chang Kong and Rolf D Reitz. Numerical study of premixed hcci engine combustion and its sensitivity to computational mesh and model uncertainties. *Combustion Theory and Modelling*, 7(2):417–433, 2003.
- [26] Suyin Gan, Hoon Kiat Ng, and Kar Mun Pang. Homogeneous charge compression ignition (hcci) combustion: implementation and effects on pollutants in direct injection diesel engines. *Applied Energy*, 88(3):559–567, 2011.
- [27] Mingfa Yao, Zhaolei Zheng, and Haifeng Liu. Progress and recent trends in homogeneous charge compression ignition (hcci) engines. *Progress in energy and combustion science*, 35(5):398–437, 2009.
- [28] Xingcai Lu, Dong Han, and Zhen Huang. Fuel design and management for the control of advanced compression-ignition combustion modes. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(6):741–783, 2011.
- [29] Yifeng Wu, Reed Hanson, and Rolf D Reitz. Investigation of combustion phasing control strategy during reactivity controlled compression ignition (rcci) multicylinder engine load transitions. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 136(9):091511, 2014.

- [30] Derek A Splitter and Rolf D Reitz. Fuel reactivity effects on the efficiency and operational window of dual-fuel compression ignition engines. *Fuel*, 118:163–175, 2014.
- [31] Hao Yu and Zheng Chen. End-gas autoignition and detonation development in a closed chamber. *Combustion and Flame*, 162(11):4102–4111, 2015.
- [32] Akira Iijima, Shuhei Takahata, Hiroki Kudo, Keito Agui, Masaaki Togawa, Kento Shimizu, Yuki Takamura, Mitsuaki Tanabe, and Hideo Shoji. A study of the mechanism causing pressure waves and knock in an si engine under high-speed and supercharged operation. *International Journal of Automotive Engineering*, 9(1):23–30, 2018.
- [33] Ulrich Maas and Stephen B Pope. Simplifying chemical kinetics: intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. *Combustion and flame*, 88(3-4):239–264, 1992.
- [34] J. C. Lee, H. N. Najm, S. Lefantzi, J. Ray, M. Frenklach, M. Valorani, and D. A. Goussis. On chain branching and its role in homogeneous ignition and premixed flame propagation. In K. J. Bathe, editor, *Computational Fluid and Solid Mechanics*, pages 717–720. Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [35] Andrei Kazakov, Marcos Chaos, Zhenwei Zhao, and Frederick L. Dryer. Computational singular perturbation analysis of two-stage ignition of large hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A*, 110(21):7003–7009, 2006.
- [36] T. Lu, C. S. Yoo, J. H. Chen, and C. K. Law. Three-dimensional direct numerical simulation of a turbulent lifted hydrogen jet flame in heated coflow: a chemical explosive mode analysis. *J. Fluid Mech.*, 652:45–64, 2010.
- [37] Habib N Najm, Mauro Valorani, Dimitris A Goussis, and Jens Prager. Analysis of methane–air edge flame structure. *Combustion Theory and Modelling*, 14(2):257–294, 2010.
- [38] Saurabh Gupta, Hong G Im, and Mauro Valorani. Classification of ignition regimes in HCCI combustion using computational singular perturbation. *Proc. Combust. Inst.*, 33(2): 2991–2999, 2011.
- [39] Ruiqin Shan and Tianfeng Lu. Ignition and extinction in perfectly stirred reactors with detailed chemistry. *Combust. Flame*, 159:2069 – 2076, 2012.
- [40] F. A. Williams. Lectures on applied mathematics in combustion: Past contributions and future problems in laminar and turbulent combustion. *Physica D*, 20(1):21–34, 1986.
- [41] J. Buckmaster. The contribution of asymptotics to combustion. *Physica D*, 20:91–108, 1986.
- [42] Dimitris A Goussis and Ulrich Maas. Model reduction for combustion chemistry. In T. Echehki and N. Mastorakos, editors, *Turbulent Combustion Modeling*, Fluid Mechanics and its Applications, pages 193–220. Springer, 2011.
- [43] D. A. Goussis and G. Skevis. Nitrogen chemistry controlling steps in methane-air premixed flames. In K. J. Bathe, editor, *Computational Fluid and Solid Mechanics*, pages 650–653. Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [44] Dimitris A Goussis and Mauro Valorani. An efficient iterative algorithm for the approximation of the fast and slow dynamics of stiff systems. *Journal of Computational Physics*, 214(1):316–346, 2006.

- [45] SH Lam and DA Goussis. Understanding complex chemical kinetics with computational singular perturbation. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 22, pages 931–941. Elsevier, 1989.
- [46] S. H. Lam and D. A. Goussis. Conventional asymptotics and Computational Singular Perturbation for simplified kinetics modelling. In M. O. Smooke, editor, *Reduced kinetic mechanisms and asymptotic approximations for methane-air flames*, number 384 in Springer Lecture Notes, pages 227–242. Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [47] DA Goussis and SH Lam. A study of homogeneous methanol oxidation kinetics using csp. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 24, pages 113–120. Elsevier, 1992.
- [48] SH Lam and DA Goussis. The csp method for simplifying kinetics. *International journal of chemical kinetics*, 26(4):461–486, 1994.
- [49] A Massias, D Diamantis, E Mastorakos, and DA Goussis. An algorithm for the construction of global reduced mechanisms with csp data. *Combustion and Flame*, 117(4):685–708, 1999.
- [50] Dimitris J Diamantis, Dimitris C Kyritsis, and Dimitris A Goussis. The reactions supporting or opposing the development of explosive modes: Auto-ignition of a homogeneous methane/air mixture. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(1):267–274, 2015.
- [51] SP Burke and TEW Schumann. Diffusion flames. *Industrial & Engineering Chemistry*, 20(10):998–1004, 1928.
- [52] FA Williams. *Combustion theory*, addisonwesley pub. co. Inc., Palo Alto, 1965.
- [53] Thierry Poinso and Denis Veynante. *Theoretical and numerical combustion*. RT Edwards, Inc., 2005.
- [54] RS Cant and Epaminondas Mastorakos. *An introduction to turbulent reacting flows*. Imperial College Press, 2008.
- [55] F. A. Williams. *Combustion Theory*. The Benjamin/Cummings Publ. Co., Menlo Park, CA, 1985.
- [56] Ferdinand Verhulst. *Methods and applications of singular perturbations: boundary layers and multiple timescale dynamics*, volume 50. Springer Science & Business Media, 2005.
- [57] Andrei Tikhonov. On the dependence of the solutions of differential equations on a small parameter. *Matematicheskii sbornik*, 64(2):193–204, 1948.
- [58] Norman Levinson. Perturbations of discontinuous solutions of non-linear systems of differential equations. *Acta Mathematica*, 82(1):71–106, 1950.
- [59] M Hadjinicolaou and Dimitris A Goussis. Asymptotic solution of stiff pdes with the csp method: The reaction diffusion equation. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 20(3): 781–810, 1998.
- [60] Morris W Hirsch, Charles C Pugh, and Michael Shub. Invariant manifolds. *Bulletin of the American Mathematical Society*, 76(5):1015–1019, 1970.
- [61] Neil Fenichel. Geometric singular perturbation theory for ordinary differential equations. *Journal of differential equations*, 31(1):53–98, 1979.

- [62] Christopher KRT Jones. Geometric singular perturbation theory. In *Dynamical systems*, pages 44–118. Springer, 1995.
- [63] K Nipp. Invariant manifolds of singularly perturbed ordinary differential equations. *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik ZAMP*, 36(2):309–320, 1985.
- [64] Tasso J Kaper. Systems theory for singular perturbation problems. *Analyzing multiscale phenomena using singular perturbation methods: American Mathematical Society short course, January 5-6, 1998, Baltimore, Maryland*, 56(56):85, 1999.
- [65] Marc R Roussel and Simon J Fraser. Geometry of the steady-state approximation: Perturbation and accelerated convergence methods. *The Journal of chemical physics*, 93(2):1072–1081, 1990.
- [66] JD Goddard. Consequences of the partial-equilibrium approximation for chemical reaction and transport. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*, 431(1882):271–284, 1990.
- [67] Martin Rein. The partial-equilibrium approximation in reacting flows. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 4(5):873–886, 1992.
- [68] T Turanyi, AS Tomlin, and MJ Pilling. On the error of the quasi-steady-state approximation. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(1):163–172, 1993.
- [69] Edward H Flach and Santiago Schnell. Use and abuse of the quasi-steady-state approximation. *IEE Proceedings-Systems Biology*, 153(4):187–191, 2006.
- [70] Thomas Erneux and Albert Goldbeter. Rescue of the quasi-steady-state approximation in a model for oscillations in an enzymatic cascade. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 67(2):305–320, 2007.
- [71] A Rami Tzafriri and Elazer R Edelman. On the validity of the quasi-steady state approximation of bimolecular reactions in solution. *Journal of theoretical biology*, 233(3):343–350, 2005.
- [72] Dimitris A Goussis. Quasi steady state and partial equilibrium approximations: their relation and their validity. *Combustion Theory and Modelling*, 16(5):869–926, 2012.
- [73] Simon J Fraser. The steady state and equilibrium approximations: A geometrical picture. *The Journal of chemical physics*, 88(8):4732–4738, 1988.
- [74] Ulrich Maas and Stephen B Pope. Implementation of simplified chemical kinetics based on intrinsic low-dimensional manifolds. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 24, pages 103–112. Elsevier, 1992.
- [75] Alexander N Gorban and Iliya V Karlin. Method of invariant manifold for chemical kinetics. *Chemical Engineering Science*, 58(21):4751–4768, 2003.
- [76] C William Gear and Ioannis G Kevrekidis. Constraint-defined manifolds: a legacy code approach to low-dimensional computation. *Journal of Scientific Computing*, 25(1):17–28, 2005.
- [77] Karen Ball, Thomas G. Kurtz, Lea Popovic, and Greg Rempala. Asymptotic analysis of multiscale approximations to reaction networks. *The Annals of Applied Probability*, 16(4): pp. 1925–1961, 2006.

- [78] Marie Nathalie Contou-Carrere and Prodromos Daoutidis. Model reduction and control of multi-scale reaction–convection processes. *Chemical Engineering Science*, 63(15):4012–4025, 2008.
- [79] A. Lovrics, I.Gy. Zsély, A. Csikász-Nagy, J. Zádor, T. Turányi, and B. Novák. Analysis of a budding yeast cell cycle model using the shapes of local sensitivity functions. *International Journal of Chemical Kinetics*, 40(11):710–720, 2008.
- [80] O. Radulescu, A. N. Gorban, A. Zinovyev, and A. Lilienbaum. Robust simplifications of multiscale biochemical networks. *BMC Systems Biology*, 2(1), 2008.
- [81] T. Lovas. Model reduction techniques for chemical mechanisms. In V. Patel, editor, *Chemical kinetics*, pages 79–114. InTech, 2012.
- [82] O. Radulescu, A. N. Gorban, A. Zinovyev, and V. Noel. Reduction of dynamical biochemical reactions networks in computational biology. *Frontiers in Genetics*, 3, 2012.
- [83] Tasso J Kaper. An introduction to geometric methods and dynamical systems theory for singular perturbation problems. In *Proceedings of Symposia in Applied Mathematics*, volume 56, pages 85–132. American Mathematical Society, 1999.
- [84] Geertje Hek. Geometric singular perturbation theory in biological practice. *Journal of Mathematical Biology*, 60(3):347–386, 2010. ISSN 0303-6812.
- [85] Christian Kuehn. *Multiple time scale dynamics*, volume 1. Springer, 2016.
- [86] Antonios Zagaris, Hans G Kaper, and Tasso J Kaper. Fast and slow dynamics for the computational singular perturbation method. *Multiscale Modeling & Simulation*, 2(4):613–638, 2004.
- [87] Antonios Zagaris, Hans G Kaper, and Tasso J Kaper. Two perspectives on reduction of ordinary differential equations. *Mathematische Nachrichten*, 278(12-13):1629–1642, 2005.
- [88] Dimitris A Goussis and Habib N Najm. Model reduction and physical understanding of slowly oscillating processes: the circadian cycle. *Multiscale Modeling & Simulation*, 5(4):1297–1332, 2006.
- [89] Panayotis D Kourdis, Athanasia G Palasantza, and Dimitris A Goussis. Algorithmic asymptotic analysis of the nf- κ b signaling system. *Computers & Mathematics with Applications*, 65(10):1516–1534, 2013.
- [90] Dimitris G Patsatzis, Dimitris T Maris, and Dimitris A Goussis. Asymptotic analysis of a target-mediated drug disposition model: algorithmic and traditional approaches. *Bulletin of mathematical biology*, 78(6):1121–1161, 2016.
- [91] Dimitris T Maris and Dimitris A Goussis. The “hidden” dynamics of the rössler attractor. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 295:66–90, 2015.
- [92] Jens Prager, Habib N Najm, M Valorani, and DA Goussis. Structure of n-heptane/air triple flames in partially-premixed mixing layers. *Combustion and Flame*, 158(11):2128–2144, 2011.
- [93] Dimitris J Diamantis, Epaminondas Mastorakos, and Dimitris A Goussis. H₂/air autoignition: the nature and interaction of the developing explosive modes. *Combustion Theory and Modelling*, 19(3):382–433, 2015.

- [94] C. E. Frouzakis and K. Boulouchos. Analysis and reduction of the CH₄-air mechanism at lean conditions. *Combustion Science and Technology*, 159(1-6):281–303, 2000.
- [95] Dimitris M Manias, Dimitris J Diamantis, and Dimitris A Goussis. Algorithmic identification of the reactions related to the initial development of the time scale that characterizes ch 4/air autoignition. *Journal of Energy Engineering*, 141(2):C4014015, 2014.
- [96] Mauro Valorani, Habib N Najm, and Dimitris A Goussis. Csp analysis of a transient flame-vortex interaction: time scales and manifolds. *Combustion and Flame*, 134(1-2):35–53, 2003.
- [97] Mahdi Kooshkbaghi, Christos E Frouzakis, Konstantinos Boulouchos, and Iliya V Karlin. n-heptane/air combustion in perfectly stirred reactors: Dynamics, bifurcations and dominant reactions at critical conditions. *Combust. Flame*, 162(9):3166–3179, 2015.
- [98] DM Manias and DA Goussis. The initiation of methane/air autoignition: the important chemical components for various initial conditions. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 574, page 012112. IOP Publishing, 2015.
- [99] Efstathios Al Tingas, Dimitrios C Kyritsis, and Dimitris A Goussis. Autoignition dynamics of DME/air and EtOH/air homogeneous mixtures. *Combust. Flame*, 162(9):3263–3276, 2015.
- [100] D Diamantis, D Kyritsis, and Dimitris A Goussis. Two stage ignition of n-heptane: identifying the chemistry setting the explosive time scales. In *2nd Intl. Workshop on Model Reduction in Reacting Flows*, Notre Dame, 2009.
- [101] R. Shan and T. Lu. A bifurcation analysis for limit flame phenomena of DME/air in perfectly stirred reactors. *Combust. Flame*, 161:1716–1723, 2014.
- [102] Efstathios Al Tingas, Dimitrios C Kyritsis, and Dimitris A Goussis. Ignition delay control of DME/air and EtOH/air homogeneous autoignition with the use of various additives. *Fuel*, 169:15–24, 2016.
- [103] Efstathios-Alexandros Tingas, Dimitrios C. Kyritsis, and Dimitris A. Goussis. Comparative investigation of homogeneous autoignition of DME/air and EtOH/air mixtures at low initial temperatures. *Combustion Theory and Modelling*, 21(1):93–119, 2017.
- [104] Efstathios Al Tingas, Dimitrios C Kyritsis, and Dimitris A Goussis. Algorithmic determination of the mechanism through which H₂O-dilution affects autoignition dynamics and NO formation in CH₄/air mixtures. *Fuel*, 183:90–98, 2016.
- [105] Efstathios Al Tingas, Dimitris M Manias, S Mani Sarathy, and Dimitris A Goussis. Ch₄/air homogeneous autoignition: A comparison of two chemical kinetics mechanisms. *Fuel*, 223:74–85, 2018.
- [106] Efstathios-Al. Tingas, Zhandong Wang, S. Mani Sarathy, Hong G. Im, and Dimitris A. Goussis. Chemical kinetic insights into the ignition dynamics of n-hexane. *Combustion and Flame*, 188:28–40, 2018. ISSN 0010-2180.
- [107] Panayotis D Kourdis, Ralf Steuer, and Dimitris A Goussis. Physical understanding of complex multiscale biochemical models via algorithmic simplification: Glycolysis in *saccharomyces cerevisiae*. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 239(18):1798–1817, 2010.

- [108] Panayotis D Kourdis and Dimitris A Goussis. Glycolysis in *saccharomyces cerevisiae*: algorithmic exploration of robustness and origin of oscillations. *Mathematical biosciences*, 243(2):190–214, 2013.
- [109] Asawari Samant, Babatunde A Ogunnaike, and Dionisios G Vlachos. A hybrid multiscale monte carlo algorithm (hymsmc) to cope with disparity in time scales and species populations in intracellular networks. *BMC bioinformatics*, 8(1):175, 2007.
- [110] Irina Surovtsova, Natalia Simus, Katrin Hübner, Sven Sahle, and Ursula Kummer. Simplification of biochemical models: a general approach based on the analysis of the impact of individual species and reactions on the systems dynamics. *BMC systems biology*, 6(1):14, 2012.
- [111] Dimitris A Goussis. The role of slow system dynamics in predicting the degeneracy of slow invariant manifolds: the case of vdp relaxation–oscillations. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 248:16–32, 2013.
- [112] MK Neophytou, DA Goussis, E Mastorakos, and RE Britter. The conceptual development of a simple scale-adaptive reactive pollutant dispersion model. *Atmospheric Environment*, 39(15):2787–2794, 2005.
- [113] Lida I Michalaki and Dimitris A Goussis. Asymptotic analysis of a tmdd model: when a reaction contributes to the destruction of its product. *Journal of mathematical biology*, 77(3):821–855, 2018.
- [114] Antonios Zagaris, Hans G Kaper, and Tasso J Kaper. Analysis of the computational singular perturbation reduction method for chemical kinetics. *Journal of Nonlinear Science*, 14(1):59–91, 2004.
- [115] Hans G Kaper, Tasso J Kaper, and Antonios Zagaris. Geometry of the computational singular perturbation method. *Mathematical modelling of natural phenomena*, 10(3):16–30, 2015.
- [116] T. Turányi and A. S. Tomlin. *Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms*. Springer, Berlin, 2014.
- [117] Tianfeng Lu, Chun S Yoo, Jacqueline H Chen, and Chung K Law. Analysis of a turbulent lifted hydrogen/air jet flame from direct numerical simulation with computational singular perturbation. In *46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. Paper AIAA-2008-1013, 2008.
- [118] Zhaoyu Luo, Chun Sang Yoo, Edward S. Richardson, Jacqueline H. Chen, Chung K. Law, and Tianfeng Lu. Chemical explosive mode analysis for a turbulent lifted ethylene jet flame in highly-heated coflow. *Combust. Flame*, 159(1):265 – 274, 2012.
- [119] W. J. Pitz and C. J. Mueller. Recent progress in the development of diesel surrogate fuels . *Progress Energy and Combustion Science*, 37:330 – 350, 2011.
- [120] G. T. Kalghatgi. Developments in internal combustion engines and implications for combustion science and future transport fuels. *Proc. Combust. Inst.*, 35:101–115, 2015.
- [121] F. L. Dryer. Chemical kinetic and combustion characteristics of transportation fuels. *Proc. Combust. Inst.*, 35:117–144, 2015.

- [122] S. Saxena and I. D. Bedoya. Fundamental phenomena affecting low temperature combustion and HCCI engines, high load limits and strategies for extending these limits. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 39(5):457–488, 2013.
- [123] R. H. Stanglmeier and C. E. Roberts. Homogeneous charge compression ignition (HCCI): Benefits, compromises, and future engine applications. *SAE-1999-01-3682*, 1999.
- [124] C.K. Westbrook and F.L. Dryer. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. *Prog. Energ. Combust.*, 10(1):1 – 57, 1984.
- [125] R. J. Kee, M. E. Coltrin, and P. Glarborg. *Chemically Reacting Flow: Theory and Practice*. Wiley, New Jersey, 2005.
- [126] GRI-Mech 3.0. *GRI-Mech; release 3.0*, 2000. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech.
- [127] H. N. Najm, P. H. Paul, C. J. Mueller, and P. S. Wyckoff. On the adequacy of certain experimental observables as measurements of flame burning rate. *Combustion and Flame*, 113(3):312–332, 1998.
- [128] D. C. Kyritsis, V. S. Santoro, and A. Gomez. The effect of temperature correction on the measured thickness of formaldehyde zones in diffusion flames for 355 nm excitation. *Experiments in Fluids*, 37(5):769–772, 2004.
- [129] S. B. Dworkin, A. M. Schaffer, B. C. Connelly, M. B. Long, M. D. Smooke, M. A. Puccio, B. McAndrew, and J. H. Miller. Measurements and calculations of formaldehyde concentrations in a methane/n₂/air, non-premixed flame: Implications for heat release rate. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1):1311 – 1318, 2009.
- [130] J.M. Simmie. Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels. *Prog. Energ. Combust.*, 29(6):599 – 634, 2003.
- [131] T.A. Brabbs and R.S. Brokaw. Shock tube measurements of specific reaction rates in the branched chain $CH_4 - CO - O_2$ system. *Proc. Combust. Inst.*, 15:893 – 901, 1975.
- [132] Y. Yamaya, M. Furutani, and Y. Ohta. Formaldehyde for the premixed compression-ignition engine -an additive for ignition-timing control. *J. of KONES Int. Combust. Eng.*, 9 (1-2):291–297, 2002.
- [133] S. Tanaka, F. Ayala, Keck J. C., and J. B. Heywood. Two-stage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives. *Combust. Flame*, 132:219–239, 2003.
- [134] X. Lü, L. Libin, Z. Linlin, Y. Hou, C. Huang, and Z. Huang. Experimental study and chemical analysis of n-heptane homogeneous charge compression ignition combustion with port injection of reaction inhibitors. *Combust. Flame*, 149:261–270, 2007.
- [135] V. I Golobitchev, M. L. Pillia, and C. Bruno. Autoignition of methane mixtures - the effect of hydrogen peroxide. *J. Propuls. Power*, 12(4):699–707, 1996.
- [136] Zachary M Hammond, John H Mack, and Robert W Dibble. Effect of hydrogen peroxide addition to methane fueled homogeneous charge compression ignition engines through numerical simulations. *International Journal of Engine Research*, page 1468087414564230, 2014.
- [137] V. I. Golobitchev and J. Chomiak. Evaluation of Ignition Improvers for Methane Autoignition. *Combust. Sci. Techn.*, 135:31–47, 1998.

- [138] D. Flowers, S. Aceves, C.K. Westbrook, J.R. Smith, and R. Dibble. Detailed chemical kinetic simulation of natural gas hcci combustion: Gas composition effects and investigation of control strategies. *J. Eng. Gas Turb. Power*, 123(2):433–439, 2001.
- [139] M. H. Morsy and S. H. Chung. Effect of additives on ignition of methane at homogeneous charge compression ignition engine-like conditions. *J. Automot. Eng. D*, 221:605–619, 2007.
- [140] M. H. Morsy. Ignition control of methane fueled homogeneous charge compression ignition engines using additives. *Fuel*, 86:533–540, 2007.
- [141] P. Dai, C. Zheng, and S. Chen. Ignition of methane with hydrogen and dimethyl ether addition. *Fuel*, 118:1–8, 2014.
- [142] A. Prongidis, A. C. McIntosh, Wilson C. W., and T. Dolmansley. Enhancement of ignition of a gas turbine by the addition of small amounts of H_2O_2 . *Proc. IMechE, Part A: J. Power and Energy*, 226:49–61, 2012.
- [143] H. A. El-Asrag and Y. Ju. Direct numerical simulations of exhaust gas recirculation effect on multistage autoignition in the negative temperature combustion regime for stratified hcci flow conditions by using H_2O_2 addition. *Combustion Theory and Modelling*, 17(2):316–334, 2013.
- [144] Ultan Burke, Kieran P. Somers, Peter O Toole, Chis M. Zinner, Nicolas Marquet, Gilles Bourque, Eric L. Petersen, Wayne K. Metcalfe, Zeynep Serinyel, and Henry J. Curran. An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures. *Combust. Flame*, 162(2):315–330, 2015.
- [145] S. Gupta, H. G. Im, and M. Valorani. Analysis of n-heptane auto-ignition characteristics using computational singular perturbation. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(1): 1125–1133, 2013.
- [146] Mauro Valorani, Samuel Paolucci, Emanuele Martelli, Temistocle Grenga, and Pietro P Ciottoli. Dynamical system analysis of ignition phenomena using the tangential stretching rate concept. *Combust. Flame*, 162(8):2963–2990, 2015.
- [147] A. Ahmed, G. Goteng, V. S. B. Shankar, K. Al-Qurashi, W. L Roberts, and S. M. Sarathy. A computational methodology for formulating gasoline surrogate fuels with accurate physical and chemical kinetic properties. *Fuel*, 143:290–300, 2015.
- [148] Efstathios Al Tingas, Hong G Im, Dimitrios C Kyritsis, and Dimitris A Goussis. The use of CO_2 as an additive for ignition delay and pollutant control in CH_4 /air autoignition. *Fuel*, 211:898–905, 2018.
- [149] Magnus Christensen, Anders Hultqvist, and Bengt Johansson. Demonstrating the multi fuel capability of a homogeneous charge compression ignition engine with variable compression ratio. *SAE transactions*, pages 2099–2113, 1999.
- [150] Yoshinori Iwabuchi, Kenji Kawai, Takeshi Shoji, and Yoshinaka Takeda. Trial of new concept diesel combustion system-premixed compression-ignited combustion. Technical report, SAE Technical Paper, 1999.
- [151] Naoya Kaneko, Hirokazu Ando, Hideyuki Ogawa, and Noboru Miyamoto. Expansion of the operating range with in-cylinder water injection in a premixed charge compression ignition engine. *SAE Transactions*, pages 2309–2315, 2002.

- [152] T Tsurushima. A new skeletal prf kinetic model for hcci combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(2):2835–2841, 2009.
- [153] Magnus Sjöberg, John E Dec, and Nicholas P Cernansky. Potential of thermal stratification and combustion retard for reducing pressure-rise rates in hcci engines, based on multi-zone modeling and experiments. *SAE transactions*, pages 236–251, 2005.
- [154] Wontae Hwang, John E Dec, and Magnus Sjöberg. Fuel stratification for low-load hcci combustion: performance & fuel-plif measurements. Technical report, SAE Technical Paper, 2007.
- [155] Henry J Curran, Paolo Gaffuri, William J Pitz, and Charles K Westbrook. A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation. *Combustion and flame*, 114(1-2): 149–177, 1998.
- [156] Chun Sang Yoo, Tianfeng Lu, Jacqueline H. Chen, and Chung K. Law. Direct numerical simulations of ignition of a lean n-heptane/air mixture with temperature inhomogeneities at constant volume: Parametric study. *Combustion and Flame*, 158(9): 1727 – 1741, 2011. ISSN 0010-2180.
- [157] Ruiqin Shan, Chun Sang Yoo, Jacqueline H. Chen, and Tianfeng Lu. Computational diagnostics for n-heptane flames with chemical explosive mode analysis. *Combustion and Flame*, 159(10):3119 – 3127, 2012.
- [158] Marco Mehl, William J. Pitz, Charles K. Westbrook, and Henry J. Curran. Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions. *Proc. Combust. Inst.*, 33(1):193 – 200, 2011.
- [159] N. Peters, G. Paczko, R. Seiser, and K. Seshadri. Temperature cross-over and non-thermal runaway at two-stage ignition of n-heptane. *Combust. Flame*, 128:38–59, 2002.
- [160] Jan-Ola Olsson, Per Tunestål, and Bengt Johansson. Closed-loop control of an HCCI engine. Technical report, SAE Technical Paper, 2001.
- [161] Sage L Kokjohn, Reed M Hanson, Derek A Splitter, and Rolf D Reitz. Experiments and modeling of dual-fuel HCCI and PCCI combustion using in-cylinder fuel blending. *SAE International Journal of Engines*, 2(2009-01-2647):24–39, 2009.
- [162] Y Zeldovich. Regime classification of an exothermic reaction with nonuniform initial conditions. *Combustion and Flame*, 39(2):211–214, 1980.
- [163] Paul Clavin and Longting He. Theory of cellular detonations in gases. part 1. Stability limits at strong overdrive. *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences-Series IIB-Mechanics*, 329(6):463–471, 2001.
- [164] Yiguang Ju and Chung K Law. Propagation and quenching of detonation waves in particle laden mixtures. *Combustion and Flame*, 129(4):356–364, 2002.
- [165] XJ Gu, DR Emerson, and D Bradley. Modes of reaction front propagation from hot spots. *Combustion and Flame*, 133(1):63–74, 2003.
- [166] Yiguang Ju, Wenting Sun, Michael P Burke, Xiaolong Gou, and Zheng Chen. Multi-timescale modeling of ignition and flame regimes of n-heptane-air mixtures near spark assisted homogeneous charge compression ignition conditions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1):1245–1251, 2011.

- [167] Weiqi Sun, Sang Hee Won, Xiaolong Gou, and Yiguang Ju. Multi-scale modeling of dynamics and ignition to flame transitions of high pressure stratified n-heptane/toluene mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(1):1049–1056, 2015.
- [168] Peng Dai, Chengken Qi, and Zheng Chen. Effects of initial temperature on autoignition and detonation development in dimethyl ether/air mixtures with temperature gradient. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(3):3643–3650, 2017.
- [169] Chengken Qi, Peng Dai, Hao Yu, and Zheng Chen. Different modes of reaction front propagation in n-heptane/air mixture with concentration non-uniformity. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(3):3633–3641, 2017.
- [170] S Ishihara, K Ishii, and H Kataoka. Mechanism of detonation transition from accelerating flames in a channel. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(2):2753–2759, 2017.
- [171] Zhi Wang, Yunliang Qi, Xin He, Jianxin Wang, Shijing Shuai, and Chung K. Law. Analysis of pre-ignition to super-knock: Hotspot-induced deflagration to detonation. *Fuel*, 144: 222–227, 2015.
- [172] Elaine S. Oran and Vadim N. Gamezo. Origins of the deflagration-to-detonation transition in gas-phase combustion. *Combustion and Flame*, 148(1):4–47, 2007.
- [173] Derek Bradley. Autoignitions and detonations in engines and ducts. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 370(1960):689–714, 2012.
- [174] Paul Clavin and Forman A. Williams. Analytical studies of the dynamics of gaseous detonations. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 370(1960):597–624, 2012.
- [175] Elaine S. Oran and Forman A. Williams. The physics, chemistry and dynamics of explosions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 370(1960):534–543, 2012.
- [176] D. A. Kessler, V. N. Gamezo, and E. S. Oran. Gas-phase detonation propagation in mixture composition gradients. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 370(1960):567–596, 2012.
- [177] Hao Yu and Zheng Chen. End-gas autoignition and detonation development in a closed chamber. *Combustion and Flame*, 162(11):4102 – 4111, 2015.
- [178] Jiaying Pan, Haiqiao Wei, Gequn Shu, and Rui Chen. Effect of pressure wave disturbance on auto-ignition mode transition and knocking intensity under enclosed conditions. *Combustion and Flame*, 185:63–74, 2017.
- [179] Stephen Dooley, Sang Hee Won, Joshua Heyne, Tanvir I Farouk, Yiguang Ju, Frederick L Dryer, Kamal Kumar, Xin Hui, Chih-Jen Sung, Haowei Wang, et al. The experimental evaluation of a methodology for surrogate fuel formulation to emulate gas phase combustion kinetic phenomena. *Combustion and Flame*, 159(4):1444–1466, 2012.
- [180] Weiqi Sun, Xiaolong Gou, Hossam A El-Asrag, Zheng Chen, and Yiguang Ju. Multi-timescale and correlated dynamic adaptive chemistry modeling of ignition and flame propagation using a real jet fuel surrogate model. *Combustion and Flame*, 162(4):1530–1539, 2015.

- [181] Yiguang Ju, Joseph K Lefkowitz, Tomoya Wada, Xueliang Yang, Sang Hee Won, and Wenting Sun. Plasma assisted combustion: new combustion technology and kinetic studies. In *53rd AIAA Aerospace Sciences Meeting, 2015*, pages AIAA-2015. American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc, AIAA, 2015.
- [182] Xiaolong Gou, Wenting Sun, Zheng Chen, and Yiguang Ju. A dynamic multi-timescale method for combustion modeling with detailed and reduced chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*, 157(6):1111–1121, 2010.
- [183] Zheng Chen. *Studies on the initiation, propagation, and extinction of premixed flames*. Princeton University, 2009.
- [184] Zheng Chen, Michael P Burke, and Yiguang Ju. Effects of lewis number and ignition energy on the determination of laminar flame speed using propagating spherical flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1):1253–1260, 2009.
- [185] Changqing Hu and Chi-Wang Shu. Weighted essentially non-oscillatory schemes on triangular meshes. *Journal of Computational Physics*, 150(1):97–127, 1999.
- [186] Cheng Wang, Chi-Wang Shu, Wenhui Han, and Jianguo Ning. High resolution weno simulation of 3d detonation waves. *Combustion and Flame*, 160(2):447–462, 2013.
- [187] Michael P Burke, Zheng Chen, Yiguang Ju, and Frederick L Dryer. Effect of cylindrical confinement on the determination of laminar flame speeds using outwardly propagating flames. *Combustion and Flame*, 156(4):771–779, 2009.
- [188] Zheng Chen. On the extraction of laminar flame speed and markstein length from outwardly propagating spherical flames. *Combustion and Flame*, 158(2):291–300, 2011.
- [189] Dimitris M Manias, Efstathios Al Tingas, and Dimitris A Goussis. Algorithmic identification of the reactions that support or oppose the development of explosive modes in n-heptane/air autoignition. In *Proceedings of the European Combustion Meeting*, Budapest, 2015.
- [190] Dimitris A Goussis, Mauro Valorani, Francesco Creta, and Habib N Najm. Reactive and reactive-diffusive time scales in stiff reaction-diffusion systems. *Prog. Comput. Fluid Dy.*, 5(6):316–326, 2005.
- [191] J. Prager, H. N. Najm, M. Valorani, and D. A. Goussis. Structure of n-heptane/air triple flames in partially-premixed mixing layers. *Combustion and Flame*, 158(11):2128–2144, 2011.
- [192] Dimitris M Manias, Efstathios-Al Tingas, Francisco E Hernández Pérez, Riccardo Malpica Galassi, Pietro Paolo Ciottoli, Mauro Valorani, and Hong G Im. Investigation of the turbulent flame structure and topology at different karlovitz numbers using the tangential stretching rate index. *Combustion and Flame*, 200:155–167, 2019.
- [193] Dimitris M Manias, Efstathios-Al Tingas, Yuki Minamoto, and Hong G Im. Topological and chemical characteristics of turbulent flames at mild conditions. *Combustion and Flame*, 208:86–98, 2019.
- [194] G Skevis, A Chrissanthopoulos, DA Goussis, E Mastorakos, MAF Derksen, and Jacobus BW Kok. Numerical investigation of methane combustion under mixed air-steam turbine conditions—flameseek. *Applied thermal engineering*, 24(11-12):1607–1618, 2004.

Παράρτημα

A Εξαγωγή Καταστατικών εξισώσεων

A.1 Εξισώσεις διατήρησης των ειδών και της ορμής

Πολύ συνοπτικά, ξεκινώντας από την εξίσωση διατήρησης της μάζας:

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{v}) = 0 \quad (\text{A.1})$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα του μίγματος και \mathbf{v} το διάνυσμα του πεδίου ταχύτητας, ορίζεται η εξίσωση διατήρησης των χημικών ειδών

$$\begin{aligned} \rho \frac{DY_i}{Dt} = \frac{\partial\rho Y_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{v}) &= -\nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{V}_i) + W_i \dot{\omega}_i \\ &= \underbrace{-\nabla \cdot \mathbf{j}_i}_{\text{Ροή διάχυσης των ειδών}} + \underbrace{\dot{\omega}_i}_{\text{Όρος χημείας}} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

όπου Y_i , \mathbf{V}_i , W_i , $\dot{\omega}_i$ και $\mathbf{j}_i = \rho Y_i \mathbf{V}_i$ είναι το κλάσμα μάζας, η ταχύτητα της μοριακής διάχυσης, το μοριακό βάρος, ο μοριακός ρυθμός αντίδρασης (mole/cm³-sec) και η ροή μάζας λόγω διάχυσης, αντίστοιχα, του i -είδους.

Η εξίσωση διατήρησης της ορμής ορίζεται

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \frac{\partial\rho\mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{v}\mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathbf{T} + \rho \sum_{i=1}^N Y_i \mathbf{f}_i \quad (\text{A.3})$$

όπου \mathbf{f}_i υποδηλώνουν τις δυνάμεις πεδίου (body forces), $\mathbf{T} = [p + (\frac{2}{3}\mu - \kappa)(\nabla \cdot \mathbf{v})] \mathbf{I} - \mu[(\nabla\mathbf{v}) + (\nabla\mathbf{v})^T]$ είναι ο ταυυστής των τάσεων, μ το κανονικό ιξώδες, κ η σταθερά του χύδην ιξώδους και \mathbf{I} ο μοναδιαίος ταυυστής.

A.2 Εξίσωση διατήρησης της ενέργειας

Η μεταβολή της ολικής ενέργειας E_t του συστήματος θεωρείται ότι είναι το άθροισμα της μεταβολής της θερμότητας που προστίθεται στο σύστημα Q και του έργου W που λαμβάνει μέρος μέσα στο σύστημα:

$$\frac{dE_t}{dt} = \frac{dQ}{dt} + \frac{dW}{dt} \quad (\text{A.4})$$

Ρυθμός μεταβολής της ολικής ενέργειας

Η ολική ειδική ενέργεια του συστήματος συμπεριλαμβάνει την εσωτερική, e , την κινητική, $\frac{1}{2}v^2$, και τη δυναμική ενέργεια, $\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}$:

$$\frac{E_t}{m} = e_t = \left(e + \frac{1}{2}v^2 - \mathbf{g} \cdot \mathbf{r} \right) \quad (\text{A.5})$$

Η δυναμική ενέργεια σχετίζεται με την επιτάχυνση της βαρύτητας \mathbf{g} και τη σχετική μετατόπιση \mathbf{r} ενός στοιχείου του ρευστού ως προς κάποιο σημείο αναφοράς. Επιπλέον, η γενική σχέση της ενέργειας μεταξύ του συστήματος και ενός όγκου ελέγχου ορίζεται

$$\left(\frac{dE_t}{dt}\right)_{\text{sys}} = \left[\rho \frac{\partial e_t}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla e_t\right]_{CV} \delta V = \left[\rho \frac{De_t}{Dt}\right]_{CV} \delta V \quad (\text{A.6})$$

Ρυθμός μεταβολής της μετάδοσης της θερμότητας

Θεωρώντας τον όγκο ελέγχου, η θερμότητα διαπερνά τις επιφάνειές του μέσω της αγωγής (conduction) και μέσω της διάχυσης των χημικών ειδών προς και από τον όγκο ελέγχου. Δηλαδή:

$$\frac{dQ}{dt} = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{αγωγή}} + \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{είδη}}$$

Χρησιμοποιώντας το νόμο Fourier για την αγωγή $\mathbf{q}' = -\lambda \nabla T$, η καθαρή θερμότητα που διαπερνά την επιφάνεια A του όγκου ελέγχου μέσω αγωγής περιγράφεται:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{αγωγή}} = - \int_{CS} \mathbf{q}' \cdot \mathbf{n} dA = \int_{CS} \lambda \nabla T \cdot \mathbf{n} dA$$

Η θερμότητα που συσχετίζεται με τη μεταφορά μάζας των ειδών που διαχέονται κατά μήκος της επιφάνειας ελέγχου ορίζεται:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{είδη}} = - \sum_{i=1}^N \int_{CS} h_i \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{n} dA$$

Συνεπώς, ο καθαρός ρυθμός μεταφοράς της θερμότητας είναι:

$$\frac{dQ}{dt} = \int_{CS} \lambda \nabla T \cdot \mathbf{n} dA - \sum_{i=1}^N \int_{CS} h_i \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{n} dA$$

Κάνοντας χρήση του θεωρήματος απόκλισης του Gauss, το επιφανειακό ολοκλήρωμα μπορεί να ξαναγραφεί ως χωρικό, ως εξής:

$$\frac{dQ}{dt} = \int_{CV} (\nabla \cdot \lambda \nabla T) dV - \sum_{i=1}^N \int_{CV} (\nabla \cdot h_i \mathbf{j}_i) dV$$

Θεωρώντας έναν απειροστά μικρό όγκο ελέγχου, τέτοιο ώστε να μην υπάρχει μεταβολή των ολοκληρωμάτων μέσα σε αυτόν, η άνω σχέση γράφεται:

$$\frac{dQ}{dt} = \left(\nabla \cdot (\lambda \nabla T) dV - \sum_{i=1}^N (\nabla \cdot h_i \mathbf{j}_i) dV \right) \delta V \quad (\text{A.7})$$

όπου δV είναι ο ποσοτικός όγκος του διαφορικού όγκου ελέγχου.

Ρυθμός μεταβολής έργου

Γενικά, ο ρυθμός μεταβολής του έργου που λαμβάνει μέρος σε μία επιφάνεια κινούμενη με ταχύτητα \mathbf{v} είναι το άθροισμα του έργου που λαμβάνει μέρος από το σύστημα, W_s , και του έργου λόγω των δυνάμεων πεδίου, W_V ,

$$\frac{dW}{dt} = W_s + W_V = \int_{CS} \hat{\tau} \cdot \mathbf{v} dA + \sum_{i=1}^N \int_{CV} (\mathbf{v} + \mathbf{V}_i)(\rho_i \mathbf{f}_i) dV$$

όπου $\hat{\tau} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{T}$ είναι το διάνυσμα τάσης του ταυνοστή τάσης \mathbf{T} σε ένα σημείο στον όγκο ελέγχου.

Αναγνωρίζοντας ότι $\mathbf{n} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{n}$ και $\mathbf{v} \cdot (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}) = \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{T}^T) = \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{T})$, καθώς ο \mathbf{T} είναι συμμετρικός, η χρήση του θεωρήματος Gauss δίνει:

$$\int_{CS} \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{T}) dA = \int_{CS} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{T}) \cdot \mathbf{n} dA = \int_{CV} \nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{T}) dV$$

Θεωρώντας απειροστά μικρό όγκο ελέγχου, ο ρυθμός του έργου στο διαφορικό όγκο ελέγχου δV λόγω των πεδίων τάσης και ταχύτητας δίνεται:

$$\frac{dW}{dt} = \nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{T}) \delta V + \left[\sum_{i=1}^N (\mathbf{v} + \mathbf{V}_i)(\rho_i \mathbf{f}_i) \right] \delta V \quad (\text{A.8})$$

Χρησιμοποιώντας την Εξ. (A.6), η διατήρηση της ενέργειας της Εξ. (A.4) δίνει:

$$\rho \frac{De_t}{Dt} = \rho \frac{D \left(e + \frac{1}{2} v^2 \right)}{Dt} = \rho \left(\frac{De}{Dt} + \mathbf{v} \cdot \frac{D\mathbf{v}}{Dt} + \mathbf{g} \cdot \mathbf{v} \right) \delta V = \frac{dQ}{dt} + \frac{dW}{dt}$$

και αντικαθιστώντας το δεξί μέρος των Εξ. (A.7) και (A.8):

$$\rho \left(\frac{De}{Dt} + \mathbf{v} \cdot \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \right) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{i=1}^N (\nabla \cdot \rho h_i Y_i \mathbf{V}_i) + \nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{T}) + \sum_{i=1}^N (\mathbf{v} + \mathbf{V}_i)(\rho_i \mathbf{f}_i) \quad (\text{A.9})$$

Στη συνέχεια, ο όρος της δυναμικής ενέργειας $\mathbf{g} \cdot \mathbf{v}$ παραβλέπεται, καθώς η πρώτη σχετίζεται με τις διαμοριακές δυνάμεις και συνεπώς ο όρος $\mathbf{g} \cdot \mathbf{v}$ θεωρείται μηδενικός σε ιδανικά αέρια, όπου οι μόνες μοριακές αλληλεπιδράσεις είναι οι καθαρά ελαστικές συγκρούσεις μεταξύ μορίων. Επομένως, η ενέργεια ενός ιδανικού αερίου είναι το άθροισμα της εσωτερικής και κινητικής ενέργειας.

Χρησιμοποιώντας τη σχέση $\nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{T}) = \mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{T}) + \mathbf{T} : (\nabla \cdot \mathbf{v})$, όπου ο τελεστής ($:$) υποδεικνύει ότι ο ταυνοστής πρέπει να συσταλεί (contracted) δύο φορές, η Εξ. (A.9) μεταγράφεται ως:

$$\begin{aligned} \rho \frac{De}{Dt} + \mathbf{v} \cdot \rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} &= \nabla \cdot (\lambda \nabla T) dV - \sum_{i=1}^N (\nabla \cdot \rho h_i Y_i \mathbf{V}_i) \\ &+ \mathbf{T} : (\nabla \cdot \mathbf{v}) \\ &+ \underbrace{\mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{T}) + \mathbf{v} \cdot \rho \sum_{i=1}^N (Y_i \mathbf{f}_i)}_{= \mathbf{v} \cdot \rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt}} + \rho \sum_{i=1}^N Y_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{V}_i \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\rho \frac{1}{2} \frac{Dv^2}{Dt} = \rho \frac{1}{2} \left(\mathbf{v} \cdot \frac{D\mathbf{v}}{Dt} + \mathbf{v} \cdot \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \right) = \rho \mathbf{v} \cdot \left(\frac{D\mathbf{v}}{Dt} \right) = \mathbf{v} \cdot \underbrace{\left(\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \right)}_{\text{οομή}}$$

και κατά συνέπεια, η εξίσωση της διατήρησης της εσωτερικής ενέργειας παίρνει τη μορφή:

$$\rho \frac{De}{Dt} = \underbrace{\nabla \cdot \lambda \nabla T - \sum_{i=1}^N (\nabla \cdot \rho h_i Y_i \mathbf{V}_i)}_{\text{Ροή θερμότητας} = -\mathbf{q}} + \mathbf{T} : (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \underbrace{\rho \sum_{i=1}^N Y_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{V}_i}_{\text{εξωτερικές δυνάμεις πεδίου}} \quad (\text{A.11})$$

Χρησιμοποιώντας τον παρεκλίνων (deviatoric) τανυστή των τάσεων, $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{T}'$, η θερμοδυναμική πίεση μπορεί να διαχωριστεί από τον όρο $\mathbf{T} : (\nabla \cdot \mathbf{v})$:

$$\begin{aligned} \mathbf{T} : (\nabla \cdot \mathbf{v}) &= \boldsymbol{\tau} : (\nabla \cdot \mathbf{v}) - \mathbf{p} : (\nabla \cdot \mathbf{v}) \\ &= \boldsymbol{\tau} : (\nabla \cdot \mathbf{v}) - p \nabla \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{I}) - p \mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{I}) \\ &= \boldsymbol{\tau} : (\nabla \cdot \mathbf{v}) - p \nabla \cdot \mathbf{v} \\ &= \Phi - p \nabla \cdot \mathbf{v} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

όπου $\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p & & \\ & p & \\ & & p \end{pmatrix} = p \mathbf{I}$ και \mathbf{I} είναι ο μοναδιαίος τανυστής. $\Phi = \boldsymbol{\tau} : (\nabla \cdot \mathbf{v})$ είναι ο όρος σκέδασης λόγω ιξωδών δυνάμεων. Η Εξ. (A.13) γράφεται στην ολική μορφή της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας:

$$\rho \frac{De}{Dt} = \frac{\partial \rho e}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho e \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \Phi - p \nabla \cdot \mathbf{v} + \rho \sum_{i=1}^N Y_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{V}_i \quad (\text{A.13})$$

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό της ειδικής εσωτερικής ενέργειας e , $e = h - p/\rho$, η Εξ. (A.13) γίνεται:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial \left(\rho \left(h - \frac{p}{\rho} \right) \right)}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\rho \left(h - \frac{p}{\rho} \right) \mathbf{v} \right] = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \Phi - p \nabla \cdot \mathbf{v} + \rho \sum_{i=1}^N Y_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{V}_i \\ \Rightarrow &\frac{\partial (\rho h - p)}{\partial t} + \nabla \cdot [(\rho h - p) \mathbf{v}] = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \Phi - p \nabla \cdot \mathbf{v} + \rho \sum_{i=1}^N Y_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{V}_i \\ \Rightarrow &\rho \frac{\partial h}{\partial t} + h \frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho h \mathbf{v}) - \nabla \cdot (p \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \Phi - p \nabla \cdot \mathbf{v} + \rho \sum_{i=1}^N Y_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{V}_i \\ \Rightarrow &\rho \frac{\partial h}{\partial t} + h \frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho h \mathbf{v}) - \cancel{p \nabla \cdot \mathbf{v}} - \mathbf{v} \nabla p = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \Phi - \cancel{p \nabla \cdot \mathbf{v}} + \rho \sum_{i=1}^N Y_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{V}_i \\ \Rightarrow &\underbrace{\rho \frac{\partial h}{\partial t} + h \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho h \mathbf{v})}_{\rho \frac{Dh}{Dt}} - \underbrace{\frac{\partial p}{\partial t} - \mathbf{v} \nabla p}_{\frac{Dp}{Dt}} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \Phi + \rho \sum_{i=1}^N Y_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{V}_i \end{aligned}$$

Συνεπώς, η Εξ. (A.13) γίνεται

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} - \nabla \cdot \mathbf{q} + \Phi + \rho \sum_{i=1}^N Y_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{V}_i \quad (\text{A.14})$$

Γράφοντας την ειδική ενθαλπία ως

$$h = \sum_{i=1}^N Y_i h_i$$

όπου η ενθαλπία h_i είναι το άθροισμα της ενθαλπίας σχηματισμού (enthalpy of formation), $h_{f,i}^0$ και της αισθητής ενθαλπίας (sensible enthalpy), h_s :

$$h_i = h_{f,i}^0 + h_s = h_{f,i}^0 + \int_{T_{ref}}^T c_{p,i} dT \quad (\text{A.15})$$

και T_{ref} είναι μία θερμοκρασία αναφοράς, ο αριστερό μέρος της Εξ. (A.14), γίνεται:

$$\begin{aligned} \rho \frac{Dh}{Dt} &= \rho \frac{D \left(\sum_{i=1}^N Y_i h_i \right)}{Dt} = \rho \sum_{i=1}^N \left(\frac{D(Y_i h_i)}{Dt} \right) \\ &= \rho \sum_{i=1}^N \left(h_i \frac{DY_i}{Dt} + Y_i \frac{Dh_i}{Dt} \right) \end{aligned}$$

Χρησιμοποιώντας τη σχέση $dh_i = c_{p,i} dT$, η οποία προέρχεται από την παραγωγή της Εξ. (A.15), η μεταβολή της ενθαλπίας αναλύεται περαιτέρω:

$$\begin{aligned} \rho \frac{Dh}{Dt} &= \sum_{i=1}^N \left(h_i \underbrace{\rho \frac{DY_i}{Dt}}_{\text{species equation}} \right) + \sum_{i=1}^N \left(\rho Y_i c_{p,i} \frac{DT}{Dt} \right) \\ &= \sum_{i=1}^N h_i (-\nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{V}_i) + h_i \dot{\omega}_i) + \sum_{i=1}^N \left(\rho Y_i c_{p,i} \frac{DT}{Dt} \right) \\ &= -\sum_{i=1}^N (h_i \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{V}_i)) + \sum_{i=1}^N (h_i \dot{\omega}_i) + \sum_{i=1}^N \left(\rho Y_i c_{p,i} \frac{DT}{Dt} \right) \quad (\text{A.16}) \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας την Εξ. (A.16) στην Εξ. (A.14):

$$\sum_{i=1}^N \left(\rho Y_i c_{p,i} \frac{DT}{Dt} \right) = \frac{Dp}{Dt} - \sum_{i=1}^N (h_i \dot{\omega}_i) - \nabla \mathbf{q} + \Phi + \rho \sum_{i=1}^N Y_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{V}_i + \sum_{i=1}^N (h_i \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{V}_i)) \quad (\text{A.17})$$

Επιπροσθέτως, λαμβάνοντας υπόψιν ότι

$$\sum_{i=1}^N (h_i \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{V}_i)) = \sum_{i=1}^N \nabla \cdot (h_i \rho Y_i \mathbf{V}_i) - \sum_{i=1}^N (\rho Y_i \mathbf{V}_i \cdot \nabla h_i)$$

η Εξ. (A.17) γράφεται στη μορφή:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^N \left(\rho Y_i c_{p,i} \frac{DT}{Dt} \right) &= \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \frac{Dp}{Dt} - \sum_{i=1}^N (h_i \dot{\omega}_i) \\
&+ \rho \sum_{i=1}^N Y_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N (\rho c_{p,i} Y_i \mathbf{v}_i \cdot \nabla T) \\
&+ \Phi
\end{aligned} \tag{A.18}$$

όπου $\Phi = \boldsymbol{\tau} : (\nabla \cdot \mathbf{v})$ είναι ο όρος της σκέδασης λόγω ιξωδών δυνάμεων. Η Εξ. (A.18) περιγράφει τη μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μοντελοποίηση προβλημάτων καύσης όπως το πρόβλημα της φλόγας (πρόβλημα σταθερής πίεσης) ή της ανάφλεξης (προβλήματα σταθερής πίεσης ή σταθερού όγκου) με τις ανάλογες παραδοχές και απλοποιήσεις.

Σημείωση: Όταν η βαρύτητα είναι η μόνη δύναμη πεδίου, τότε $\mathbf{f}_i = \mathbf{f}_j = \mathbf{g}$, \mathbf{g} είναι το διάλυμα επιτάχυνσης της βαρύτητας, και δεν υπάρχει καθαρή διάχυση από δύναμη πεδίου. Κατά συνέπεια, $\rho \sum_{i=1}^N Y_i \mathbf{f}_i = \rho \mathbf{g}$. Ωστόσο, συνήθως λαμβάνεται υπόψη ένα απλοποιημένο σύστημα, όπου όλες οι δυνάμεις πεδίου, η μεταφορά θερμότητας από ακτινοβολία και όλες οι μορφές διάχυσης παραμελούνται, εκτός από εκείνες που οφείλονται σε διαβαθμίσεις της συγκέντρωσης. Επίσης, ο συντελεστής μαζικού ιξώδους κ συχνά παραμελείται.

A.3 Καταστατικές εξισώσεις για τη CSP μορφή

Εξίσωση μεταβολής των ειδών:

Ξεκινώντας από την εξίσωση διατήρησης των ειδών, (A.2), αυτή αναλύεται:

$$\begin{aligned}
\rho \frac{DY_i}{Dt} &= \frac{\partial \rho Y_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{v}) = -\nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{V}_i) + \dot{\omega}_i \\
\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} + Y_i \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{v}) &= -\nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{V}_i) + \dot{\omega}_i \\
\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} &= -Y_i \frac{\partial \rho}{\partial t} - \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{v}) - \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{V}_i) + \dot{\omega}_i
\end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας από την εξίσωση διατήρησης της μάζας, τότε

$$\begin{aligned}
\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} &= Y_i \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) - \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{v}) - \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{V}_i) + \dot{\omega}_i \\
&= Y_i \mathbf{v} \cdot \nabla \rho + \cancel{\rho Y_i \nabla \cdot \mathbf{v}} - \cancel{\rho Y_i \nabla \cdot \mathbf{v}} - \mathbf{v} \cdot \nabla (\rho Y_i) - \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{V}_i) + \dot{\omega}_i \\
&= \cancel{Y_i \mathbf{v} \cdot \nabla \rho} - \rho \mathbf{v} \cdot \nabla Y_i - \cancel{Y_i \mathbf{v} \cdot \nabla \rho} - \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{V}_i) + \dot{\omega}_i \\
&= -\rho \mathbf{v} \cdot \nabla Y_i - \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{V}_i) + \dot{\omega}_i
\end{aligned}$$

Συνοπώς, η εξίσωση μεταβολής των ειδών για τη μελέτη μέσω CSP δίνεται από τη σχέση:

$$\boxed{
\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \underbrace{-\mathbf{v} \cdot \nabla Y_i}_{\text{Όρος μεταγωγής}} - \underbrace{\frac{1}{\rho} \nabla \cdot (\rho Y_i \mathbf{V}_i)}_{\text{Όρος διάχυσης}} + \underbrace{\frac{1}{\rho} \dot{\omega}_i}_{\text{Όρος χημείας}}
} \tag{A.19}$$

Εξίσωση μεταβολής της θερμοκρασίας:

Το αριστερό μέρος της εξίσωσης ενέργειας (A.18) μπορεί να αναλυθεί περαιτέρω για την περίπτωση του προβλήματος σταθερού όγκου ως εξής:

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^N \left(\rho Y_i c_{p,i} \frac{DT}{Dt} \right) &= \sum_{i=1}^N \left(\rho Y_i \left(c_{v,i} + \frac{\mathcal{R}}{W_i} \right) \frac{DT}{Dt} \right) \\
 &= \sum_{i=1}^N \left(\rho Y_i c_{v,i} \frac{DT}{Dt} \right) + \sum_{i=1}^N \left(\rho Y_i \frac{\mathcal{R}}{W_i} \frac{DT}{Dt} \right) \\
 &= \rho c_v \frac{DT}{Dt} + \underbrace{\rho \frac{\mathcal{R}}{W} \frac{DT}{Dt}}_{\frac{Dp}{Dt}}
 \end{aligned}$$

Τότε, η Εξ. (A.18) γίνεται:

$$\rho c_v \frac{DT}{Dt} = \rho c_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_{i=1}^N (\rho c_{p,i} Y_i \mathbf{V}_i \cdot \nabla T) + \Phi - \sum_{i=1}^N (h_i \dot{\omega}_i)$$

Συνεπώς, η εξίσωση της μεταβολής της θερμοκρασίας για τη μελέτη μέσω CSP δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \underbrace{-\mathbf{v} \cdot \nabla T}_{\text{Όρος μεταγωγής}} + \underbrace{\frac{1}{\rho c_v} \nabla \cdot \lambda \nabla T}_{\text{Όρος αγωγής}} - \underbrace{\frac{1}{\rho c_v} \sum_{i=1}^N (\rho c_{p,i} Y_i \mathbf{V}_i \cdot \nabla T)}_{\text{Όρος διάχυσης}} + \underbrace{\frac{1}{\rho c_v} \boldsymbol{\tau} : (\nabla \cdot \mathbf{v})}_{\text{Όρος ιξώδους σκέδασης}} - \underbrace{\frac{1}{\rho c_v} \sum_{i=1}^N (h_i \dot{\omega}_i)}_{\text{Όρος χημείας}}$$

(A.20)

A.4 Η περίπτωση της αυτανάφλεξης μηδενικής διάστασης

Στην παρούσα διατριβή μελετώνται προβλήματα αυτανάφλεξης για την ανάλυση των οποίων η εξίσωση της ορμής δε θα ληφθεί υπόψιν και δεν υπάρχει πεδίο ταχυτήτων ($\mathbf{v}=0$). Επίσης, θεωρείται ομοιογένεια του μίγματος, οπότε όλες οι χωρικές παράγωγοι θεωρούνται αμελητέες. Ως αποτέλεσμα αυτών των απλοποιήσεων, το $N + 1$ διάστασης σύστημα των εξισώσεων διατήρησης της μάζας (Εξ. (A.19)) και ενέργειας (Εξ. (A.20)) γράφεται: xxxx

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \dot{\omega}_i, \quad (A.21\alpha')$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{\rho c_v} \sum_{i=1}^N (h_i \dot{\omega}_i) \quad (A.21\beta')$$

Έστω ένας λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής ο οποίος αποτελείται από N χημικά είδη (species) και K στοιχειώδεις αμφίδρομες αντιδράσεις. Υποθέτοντας ότι οι εμπρός (forward) και η αντίστροφες (backward) αντιδράσεις μελετώνται ξεχωριστά, τότε ο εν λόγω μηχανισμός θεωρείται ότι αποτελείται από $2K$ μονόδρομες αντιδράσεις. Στις Εξ. (A.21) ο

όρος χημείας $\dot{\omega}_i$ είναι ο ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης του i -είδους, και αποτελείται το γινόμενο μεταξύ του μοριακού βάρους W_i και του μοριακού ρυθμού αντίδρασης $\dot{\omega}_i$. Αν συμβολιστεί ως S_k^i η στοιχειομετρία του i -είδους σε κάθε k -αντίδραση, και ως R_k^i ο ρυθμός αντίδρασης κάθε k -αντίδρασης που περιέχει το i -είδος (Εξ.(2.11)), για τις συνολικές $2k$ μονόδρομες αντιδράσεις του συστήματος, τότε ο όρος χημείας γράφεται:

$$\dot{\omega}_i = W_i S_k^i R_k^i$$

για όλα τα είδη και χρησιμοποιώντας έντονη γραφή για το συμβολισμό μεταβλητής πίνακα ή διανύσματος:

$$\dot{\mathbf{W}} = \mathbf{W} \cdot \sum_{k=1}^{2K} \mathbf{S}_k R^k \quad (\text{A.22})$$

Τότε το σύστημα των Εξ. (A.21) γράφεται

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \mathbf{W} \cdot \sum_{k=1}^{2K} \mathbf{S}_k R^k \quad (\text{A.23}\alpha')$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{\rho c_v} \mathbf{h} \cdot \mathbf{W} \cdot \sum_{k=1}^{2K} \mathbf{S}_k R^k \quad (\text{A.23}\beta')$$

Μιας που η ανάλυση θα γίνει σε υπόθεση σταθερού όγκου, η χρήση της ειδικής ενέργειας αντικαθιστά την ενθαλπία. Χρησιμοποιώντας τον ορισμό της ενθαλπίας της Εξ. (A.15) για το i -είδος και την υπόθεση ιδανικού αερίου $c_{p,i} = c_{v,i} + \mathcal{R}/W_i$, τότε αποδεικνύεται η σχέση ενθαλπίας-ενέργειας:

$$\begin{aligned} h_i = h_{f,i}^0 + h_s &= h_{f,i}^0 + \int_{T_{ref}}^T c_{p,i} dT \\ &= h_{f,i}^0 + \int_{T_{ref}}^T c_{v,i} dT + \frac{\mathcal{R}}{W_i} \int_{T_{ref}}^T dT \\ &= h_{f,i}^0 + \underbrace{\int_{T_{ref}}^T c_{v,i} dT}_{e_i} - \frac{\mathcal{R}T_{ref}}{W_i} + \frac{\mathcal{R}T}{W_i} \end{aligned}$$

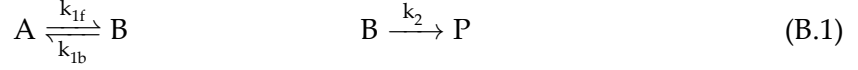
Συνεπώς, με χρήση της ειδικής ενέργειας $e_i = h_i - \frac{\mathcal{R}T}{W_i}$ ή $\mathbf{e} = \mathbf{h} - \mathcal{R}T\mathbf{W}^{-1}$ στη θέση της ειδικής ενθαλπίας της Εξ. (A.23β'), η τελευταία περιγράφει τη θερμομετρική καταστατική εξίσωση που βασίζεται στην υπόθεση του σταθερού όγκου για την περίπτωση ομοιογενούς μίγματος. Τότε το σύστημα καταλήγει στην τελική μορφή του συστήματος των Εξ. (2.12) της παραγράφου 2.3:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{y}}{dt} &= \frac{1}{\rho} \mathbf{W} \cdot \sum_{k=1}^{2K} \mathbf{S}_k R^k \\ \frac{dT}{dt} &= \frac{1}{\rho c_v} (-\mathbf{h}_c \cdot \mathbf{W} + \mathcal{R}T\mathbf{U}) \cdot \sum_{k=1}^{2K} \mathbf{S}_k R^k \end{aligned}$$

όπου $\mathbf{U} = [1, 1, \dots, 1]$ είναι διάνυσμα γραμμή N διάστασης.

B Παράδειγμα χρήσης των CSP εργαλείων

Έστω ένας απλός μηχανισμός χημικής κινητικής, ο οποίος περιέχει τις εξής αντιδράσεις:



όπου τα A και B αντιπροσωπεύουν τα αντιδρώντα χημικά είδη και το P το προϊόν, ενώ τα k_{1f} , k_{1b} και k_2 αντιπροσωπεύουν τις σταθερές των ρυθμών των αντιδράσεων. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός μπορεί να μοντελοποιηθεί από το ακόλουθο ΣΔΕ:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix} k_{1f}x + \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} k_{1b}y + \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \end{bmatrix} k_2y = \mathbf{S}_{1f}R^{1f} + \mathbf{S}_{1b}R^{1b} + \mathbf{S}_2R^2 \quad (\text{B.2})$$

όπου x και y είναι οι συγκεντρώσεις των A και B , αντίστοιχα, τα \mathbf{S}_{1f} και \mathbf{S}_{1b} είναι τα στοιχειομετρικά διάνυσματα της εμπρός και αντίστροφης κατεύθυνσης της πρώτης αντίδρασης, \mathbf{S}_2 το στοιχειομετρικό διάνυσμα της δεύτερης αντίδρασης και R^{1f} , R^{1b} και R^2 είναι οι αντίστοιχοι ρυθμοί. Τέλος θεωρούνται οι ακόλουθες σταθερές των ρυθμών αντίδρασης:

$$k_{1f} = \frac{a}{\epsilon} \quad k_{1b} = \frac{b}{\epsilon} \quad k_2 = k \quad (\text{B.3})$$

όπου $0 < \epsilon \ll 1$. Όπως θα δειχθεί αργότερα, διαφορετικά μεγέθη των a , b και k μπορούν να οδηγήσουν στις παραδοχές είτε της οιωνεί μόνιμης κατάστασης (*Quasi Steady State*, QSSA) είτε της κατάστασης μερικής ισορροπίας (*Partial Equilibrium*, PEA)[5, 55, 72].

Με χρήση της Εξ. (3.13) και αναπτύσσοντας σε δυνάμεις του ϵ , οι δύο ιδιοτιμές της Ιακωβιανής του συστήματος γράφονται:

$$\lambda_1 = c_{1f}^1 + c_{1b}^1 + c_2^1 \quad \lambda_2 = c_{1f}^2 + c_{1b}^2 + c_2^2 \quad (\text{B.4})$$

όπου

$$\begin{aligned} c_{1f}^1 &= -\frac{a}{\epsilon} + \frac{abk}{(a+b)^2} + O(\epsilon) & c_{1b}^1 &= -\frac{b}{\epsilon} - \frac{abk}{(a+b)^2} + O(\epsilon) & c_2^1 &= -\frac{bk}{a+b} + O(\epsilon) \\ c_{1f}^2 &= -\frac{abk}{(a+b)^2} + O(\epsilon) & c_{1b}^2 &= \frac{abk}{(a+b)^2} + O(\epsilon) & c_2^2 &= -\frac{ak}{a+b} + O(\epsilon) \end{aligned}$$

και $c_k^n = \beta^n \cdot \nabla (\mathbf{S}_k R^k) \cdot \alpha_n$ ($n = 1, 2$ και $k = 1f, 1b, 2$). Στην Εξ. (B.4) οι όροι c_k^n αντιπροσωπεύουν τη συνεισφορά των τριών όρων του δεξιού μέρους της Εξ. (B.2) στο λ_n . Σύμφωνα με την Εξ. (3.14), για κάθε μία από τις δύο ιδιοτιμές το Timescale Participation Index (TPI) δίνει:

$$J_{1f}^1 = -\frac{a}{a+b} + O(\epsilon) \quad J_{1b}^1 = -\frac{b}{a+b} + O(\epsilon) \quad J_2^1 = O(\epsilon) \quad (\text{B.5})$$

$$J_{1f}^2 = -\frac{b}{a+3b} + O(\epsilon) \quad J_{1b}^2 = \frac{b}{a+3b} + O(\epsilon) \quad J_2^2 = -\frac{a+b}{a+3b} + O(\epsilon) \quad (\text{B.6})$$

Τα J_{1f}^1 , J_{1b}^1 και J_2^1 της Εξ. (B.5) μετράνε τη σχετική συνεισφορά της εμπρός και αντίθετης κατεύθυνσης της πρώτης αντίδρασης και της μπροστά κατεύθυνσης της δεύτερης αντίδρασης στην πρώτη ιδιοτιμή λ_1 , ενώ τα J_{1f}^2 , J_{1b}^2 και J_2^2 της Εξ. (B.6) μετράνε τις ανάλογες σχετικές συνεισφορές στη δεύτερη ιδιοτιμή λ_2 .

Το σύστημα της Εξ. (B.2) μπορεί να γραφεί στη CSP μορφή:

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{a}_1 f^1 + \mathbf{a}_2 f^2 \quad (\text{B.7})$$

όπου, σύμφωνα με την Εξ. (3.3):

$$\begin{aligned} f^1 &= \mathbf{b}^1 \cdot \mathbf{g} = \mathbf{b}^1 \mathbf{S}_{1f} R^{1f} + \mathbf{b}^1 \mathbf{S}_{1b} R^{1b} + \mathbf{b}^1 \mathbf{S}_2 R^2 = d_{1f}^1 R^{1f} + d_{1b}^1 R^{1b} + d_2^1 R^2 \\ f^2 &= \mathbf{b}^2 \cdot \mathbf{g} = \mathbf{b}^2 \mathbf{S}_{1f} R^{1f} + \mathbf{b}^2 \mathbf{S}_{1b} R^{1b} + \mathbf{b}^2 \mathbf{S}_2 R^2 = d_{1f}^2 R^{1f} + d_{1b}^2 R^{1b} + d_2^2 R^2 \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

και $d_k^n = \mathbf{b}^n \mathbf{S}_k$ ($n = 1, 2$ και $k = 1f, 1b, 2$). Εφαρμόζοντας τον CSP αλγόριθμο ώστε το μειωμένο σύστημα να έχει πρώτης τάξης ακρίβεια και να είναι μη-δύσκαμπτο, η Εξ. (B.8) γίνεται

$$f^1 = \left(-1 - \frac{b}{a}\right) R^{1f} + \left(1 + \frac{b}{a}\right) R^{1b} + \frac{b}{a} R^2 \quad f^2 = -\frac{a}{a+b} R^2 \quad (\text{B.9})$$

Σύμφωνα με την Εξ. (3.15), για το πλάτος κάθε μίας από τις CSP συνιστώσες της Εξ. (B.9), f^1 και f^2 , το Amplitude Participation Index (API) δίνει:

$$P_{1f}^1 = -\frac{ax}{ax+by} + O(\epsilon) \quad P_{1b}^1 = \frac{by}{ax+by} + O(\epsilon) \quad P_2^1 = O(\epsilon) \quad (\text{B.10})$$

$$P_{1f}^2 = 0 \quad P_{1b}^2 = 0 \quad P_2^2 = -1 \quad (\text{B.11})$$

Τα P_{1f}^1 , P_{1b}^1 και P_2^1 της Εξ. (B.10) μετράνε τη σχετική συνεισφορά της μπροστά και αντίστροφης κατεύθυνσης της πρώτης αντίδρασης και της μπροστά κατεύθυνσης της δεύτερης αντίδρασης στο πλάτος της πρώτης CSP συνιστώσας f^1 , ενώ τα P_{1f}^2 , P_{1b}^2 και P_2^2 στην Εξ. (B.11) μετράνε τις ανάλογες σχετικές συνεισφορές στο πλάτος της δεύτερης CSP συνιστώσας f^2 .

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, διαφορετικά μεγέθη των a , b και k μπορούν να οδηγήσουν είτε στην QSSA ή την PEA παραδοχή. Το θέμα αυτό θα διερευνηθεί θεωρώντας τις ακόλουθες τρεις περιπτώσεις: (i) $a = b = k = 1$, (ii) $a = k = 1$, $b = \epsilon$ και (iii) $a = \epsilon$, $b = k = 1$.

B.1 Περίπτωση (i)

Θεωρώντας την περίπτωση (i) $a = b = k = 1$, η Εξ. (B.2) γίνεται:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix} \left(\frac{x-y}{\epsilon} \right) + \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \end{bmatrix} y \quad (\text{B.12})$$

Σύμφωνα με τις Εξ. (3.11), η προσέγγιση της ΑΑΠ με πρώτης τάξης ακρίβεια περιγράφεται από τη σχέση:

$$f^1 = -2R^{1f} + 2R^{1b} + R^2 = O(\epsilon) \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\epsilon}x - \frac{1}{\epsilon}y = \frac{1}{2}y + O(\epsilon) \quad (\text{B.13})$$

Δηλαδή, $R^{1f} \approx R^{1b}$. Το αργό σύστημα που εξελίσσεται πάνω στην ΑΑΠ προσεγγίζεται από τη σχέση:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = a_2 f^2 + O(\epsilon) = - \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \frac{y}{2} + O(\epsilon) \quad (\text{B.14})$$

Η Εξ. (B.13) υποδεικνύει ότι η PEA προσέγγιση για την πρώτη αντίδραση αποτελεί πρώτης τάξης προσέγγιση της ΑΑΠ και του αργού συστήματος της Εξ. (B.14). Συνεπώς, η αργή χρονοκλίμακα τ_2 γίνεται η χαρακτηριστική της κίνησης πάνω στην ΑΑΠ.

Τα API των Εξ. (B.10) και (B.11) για την περίπτωση (i) δίνουν:

$$\begin{aligned} P_{1f}^1 &= -\frac{x}{x+y} + O(\epsilon) & P_{1b}^1 &= \frac{y}{x+y} + O(\epsilon) & P_2^1 &= O(\epsilon) \\ P_{1f}^2 &= 0 & P_{1b}^2 &= 0 & P_2^2 &= -1 \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

επιβεβαιώνοντας ότι η ΑΑΠ που περιγράφεται από τη σχέση $f^1 = 0$ προσεγγίζεται με ακρίβεια πρώτης τάξης από την ισορροπία που δημιουργείται μεταξύ δύο κατευθύνσεων της πρώτης αντίδρασης, $R^{1f} \approx R^{1b}$, και υποδεικνύοντας ότι το πλάτος της αργής συνιστώσας, f^2 , καθορίζεται μόνο από το ρυθμό της δεύτερης αντίδρασης, R^2 . Χρησιμοποιώντας τα ΤΠΙ, οι Εξ. (B.5) και (B.6) δίνουν:

$$\begin{aligned} J_{1f}^1 &= -\frac{1}{2} + O(\epsilon) & J_{1b}^1 &= -\frac{1}{2} + O(\epsilon) & J_2^1 &= O(\epsilon) \\ J_{1f}^2 &= -\frac{1}{4} + O(\epsilon) & J_{1b}^2 &= \frac{1}{4} + O(\epsilon) & J_2^2 &= -\frac{1}{2} + O(\epsilon) \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

Αυτές οι εκφράσεις υποδεικνύουν ότι η γρήγορη χρονοκλίμακα τ_1 παράγεται κυρίως από τις δύο κατευθύνσεις της πρώτης αντίδρασης, ενώ η αργή χρονοκλίμακα τ_2 , η οποία χαρακτηρίζει την κίνηση πάνω στην ΑΑΠ, παράγεται από τις δύο κατευθύνσεις της πρώτης αντίδρασης και από την μπροστά κατεύθυνση της δεύτερης. Παρ'όλα αυτά, οι δύο συνεισφορές από την πρώτη αντίδραση αλληλοαναιρούνται και, συνεπώς, η τ_2 παράγεται μόνο από τη δεύτερη αντίδραση.

B.2 Περίπτωση (ii)

Θεωρώντας, κατόπιν, την περίπτωση (ii) $a = k = 1$, $b = \epsilon$, η Εξ. (B.2) γίνεται:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix} \left(\frac{x}{\epsilon} - y \right) + \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \end{bmatrix} y \quad (\text{B.17})$$

Σύμφωνα με την Εξ. (3.11), η προσεγγίσεις της ΑΑΠ και του αργού συστήματος με πρώτης τάξης ακρίβεια περιγράφονται από τις σχέσεις:

$$f^1 = (-1 - \epsilon) \frac{x}{\epsilon} + (1 + \epsilon) \frac{y}{\epsilon} + \epsilon y = O(\epsilon) \quad \Rightarrow \quad -\frac{x}{\epsilon} + y = O(\epsilon) \quad (\text{B.18})$$

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = a_2 f^2 + O(\epsilon) = \begin{bmatrix} \epsilon \\ 1 \end{bmatrix} (-y) \quad (\text{B.19})$$

Είναι εύκολο να δειχθεί ότι και οι δύο Εξ. (B.18) και (B.19) θα μπορούσαν να προκύψουν με εφαρμογή της QSSA προσέγγισης για την x μεταβλητή. Επιπροσθέτως, η Εξ. (B.18) υποδεικνύει ότι $x = O(\epsilon)$. Τα API και ΤΠΙ για αυτή την περίπτωση δίνουν:

$$\begin{aligned} P_{1f}^1 &= -\frac{\hat{x}}{\hat{x}+y} + O(\epsilon) & P_{1b}^1 &= \frac{y}{\hat{x}+y} + O(\epsilon) & P_2^1 &= O(\epsilon) \\ P_{1f}^2 &= 0 & P_{1b}^2 &= 0 & P_2^2 &= -1 \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

$$J_{1f}^1 = -1 + O(\epsilon) \quad J_{1b}^1 = J_2^1 = O(\epsilon) \quad J_{1f}^2 = J_{1b}^2 = O(\epsilon) \quad J_2^2 = -1 + O(\epsilon) \quad (\text{B.21})$$

όπου $x = \epsilon \hat{x}$, σύμφωνα με την Εξ. (B.18). Αυτές οι εκφράσεις υποδεικνύουν ότι η ΑΑΠ που περιγράφεται από τη σχέση $f^1 = 0$ προσεγγίζεται με πρώτου βαθμού ακρίβεια από την

ισορροπία μεταξύ των δύο κατευθύνσεων της πρώτης αντίδρασης και ότι το πλάτος της αργής συνιστώσας f^2 οφείλεται μόνο στο ρυθμό της δεύτερης αντίδρασης. Επίσης, υποδεικνύουν ότι η γρήγορη χρονοκλίμακα, τ_1 , παράγεται κυρίως από την μπροστά κατεύθυνση της πρώτης αντίδρασης, η οποία καταναλώνει το x , ενώ η αργή χρονοκλίμακα, τ_2 , η οποία χαρακτηρίζει την κίνηση πάνω στην ΑΑΠ, παράγεται από την μπροστά κατεύθυνση της δεύτερης αντίδρασης. Σημειώνεται ότι η ισορροπία μεταξύ των δύο κατευθύνσεων της πρώτης αντίδρασης, $P_{1f}^1 \approx P_{1b}^1$, δε συνεπάγεται την PEA προσέγγιση για την πρώτη αντίδραση, αλλά την QSSA προσέγγιση για τη μεταβλητή x . Αυτό επαληθεύεται από το γεγονός ότι μόνο η μπροστά κατεύθυνση της πρώτης αντίδρασης, η οποία καταναλώνει το x , συνεισφέρει στην τ_1 . Επιπροσθέτως, η εξίσωση που διέπει την εξέλιξη του x γίνεται ιδιάζουσα στο όριο $\epsilon \rightarrow 0$, ενώ η εξίσωση που διέπει την εξέλιξη του y δεν επηρεάζεται από αυτό. Δηλαδή $\epsilon d\hat{x}/dt = -\hat{x} + y$ και $dy/dt = \hat{x} - y - y$.

B.3 Περίπτωση (iii)

Θεωρώντας, τέλος, την περίπτωση (iii) $a = \epsilon$, $b = k = 1$, η Εξ. (B.2) γίνεται:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix} \left(x - \frac{y}{\epsilon} \right) + \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \end{bmatrix} y \quad (\text{B.22})$$

Σύμφωνα με την Εξ. (3.11), η προσεγγίσεις της ΑΑΠ και του αργού συστήματος με πρώτης τάξης ακρίβεια περιγράφονται από τις σχέσεις:

$$f^1 = \left(-1 - \frac{1}{\epsilon} \right) x + \left(1 + \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{y}{\epsilon} + \frac{y}{\epsilon} = O(\epsilon) \Rightarrow -x + \frac{y}{\epsilon} + y = O(\epsilon) \quad (\text{B.23})$$

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = a_2 f^2 + O(\epsilon) = \begin{bmatrix} 1 \\ \epsilon \end{bmatrix} (-y) + O(\epsilon) \quad (\text{B.24})$$

Σε αυτή την περίπτωση, είναι εύκολο να δειχθεί ότι και οι δύο Εξ. (B.23) και (B.24) θα μπορούσαν να προκύψουν με εφαρμογή της QSSA προσέγγισης για τη μεταβλητή y . Επιπροσθέτως, η Εξ. (B.23) υποδεικνύει ότι $y = O(\epsilon)$. Τα API και TPI για την περίπτωση αυτή δίνουν:

$$P_{1f}^1 = -\frac{x}{x + \hat{y}} + O(\epsilon) \quad P_{1b}^1 = \frac{\hat{y}}{x + \hat{y}} + O(\epsilon) \quad P_2^1 = O(\epsilon) \quad (\text{B.25})$$

$$P_{1f}^2 = 0 \quad P_{1b}^2 = 0 \quad P_2^2 = -1$$

$$J_{1f}^1 = O(\epsilon) \quad J_{1b}^1 = -1 + O(\epsilon) \quad J_2^1 = O(\epsilon) \quad (\text{B.26})$$

$$J_{1f}^2 = -\frac{1}{3} + O(\epsilon) \quad J_{1b}^2 = \frac{1}{3} + O(\epsilon) \quad J_2^2 = -\frac{1}{3} + O(\epsilon)$$

όπου $y = \epsilon \hat{y}$, σύμφωνα με την Εξ. (B.25). Όπως και με την προηγούμενη περίπτωση, οι εκφράσεις αυτές υποδεικνύουν ότι η ΑΑΠ που περιγράφεται από τη σχέση $f^1 = 0$ προσεγγίζεται με πρώτου βαθμού ακρίβεια από την ισορροπία μεταξύ των δύο κατευθύνσεων της πρώτης αντίδρασης και ότι το πλάτος της αργής συνιστώσας f^2 οφείλεται μόνο στο ρυθμό της δεύτερης αντίδρασης. Σε αυτήν την περίπτωση, υποδεικνύουν ότι η γρήγορη χρονοκλίμακα, τ_1 , παράγεται κυρίως από την αντίστροφη κατεύθυνση της πρώτης αντίδρασης, η οποία καταναλώνει το y , ενώ η αργή χρονοκλίμακα, τ_2 , η οποία χαρακτηρίζει την κίνηση πάνω στην ΑΑΠ, συνεχίζει να παράγεται από την μπροστά κατεύθυνση της δεύτερης αντίδρασης. Σημειώνεται ότι, όπως και στην περίπτωση (ii), η ισορροπία μεταξύ των

δύο κατευθύνσεων της πρώτης αντίδρασης, $P_{1f}^1 \approx P_{1b}^1$, δε συνεπάγεται την PEA προσέγγιση για την πρώτη αντίδραση. Αντιθέτως, συνεπάγεται την QSSA προσέγγιση για τη μεταβλητή y . Αυτό επαληθεύεται από το γεγονός ότι μόνο η αντίθετη κατεύθυνση της δεύτερης αντίδρασης, η οποία καταναλώνει το y , συνεισφέρει στην τ_1 . Επιπροσθέτως, η εξίσωση που διέπει την εξέλιξη του y γίνεται ιδιάζουσα στο όριο $\epsilon \rightarrow 0$, ενώ η εξίσωση που διέπει την εξέλιξη του x δεν επηρεάζεται από αυτό. Δηλαδή $dx/dt = -x + \hat{y}$ και $\epsilon dy/dt = x - \hat{y} - \epsilon \hat{y}$.

Γ Σύσταση μίγματος με την προσθήκη CH_2O και H_2O_2

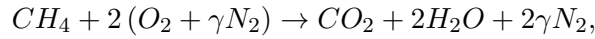
Θεωρώντας την περίπτωση όπου το καύσιμο αποτελείται μόνο από μεθάνιο, χωρίς κάποιο πρόσθετο. Η συνολική μάζα του καυσίμου m_{fuel} δίνεται

$$m_{fuel} = m_{CH_4} = N_{CH_4} W_{CH_4},$$

όπου τα N_{CH_4} και W_{CH_4} υποδηλώνουν τον αριθμό των mole [mol] και το μοριακό βάρος [g/mol], αντίστοιχα, του CH_4 . Η συνολική μάζα του αέρα είναι :

$$m_{air} = m_{O_2} + m_{N_2} = N_{O_2} W_{O_2} + N_{N_2} W_{N_2},$$

όπου $N_{N_2} = \gamma N_{O_2}$, μιας που το $\gamma = 0.79/0.21 = 3.71$ είναι η αναλογία του αζώτου στον αέρα. Στη περίπτωση στοιχειομετρικού μίγματος, η ολική αντίδραση της οξειδωσης του καυσίμου είναι:



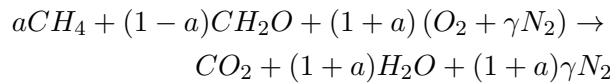
όπου $N_{O_2}/N_{CH_4} = 2$ και $N_{N_2}/N_{CH_4} = 2\gamma$. Τα κλάσματα μάζας των μεθανίου, οξυγόνου και αζώτου στο μίγμα κατόπιν υπολογίζονται από τις εκφράσεις:

$$(Y_{CH_4})_{st} = \left(\frac{W_{CH_4}}{W_{CH_4} + 2W_{O_2} + 2\gamma W_{N_2}} \right)_{st}$$

$$(Y_{O_2})_{st} = (Y_{O_2})_{air} [1 - (Y_{fuel})_{st}]$$

και $(Y_{N_2})_{st} = 1 - (Y_{CH_4})_{st} - (Y_{O_2})_{st}$, όπου $(Y_{O_2})_{air} = m_{O_2}/(m_{O_2} + m_{N_2}) \approx 0.23$ είναι το κλάσμα μάζας του οξυγόνου στον αέρα.

Τώρα, θεωρώντας την περίπτωση όπου το καύσιμο αποτελείται από μεθάνιο και φορμαλδεΰδη (CH_2O), έτσι ώστε ο αριθμός των mole των δύο συστατικών να υπολογίζεται ως $a\%$ και $(1-a)\%$, αντίστοιχα, των συνολικών mole του καυσίμου, τουτέστιν, $N_{CH_2O}/N_{CH_4} = (1-a)/a$. Η ολική στοιχειομετρική αντίδραση της οξειδωσης του καυσίμου γίνεται:



όπου $N_{CH_2O}/N_{CH_4} = (1-a)/a$, $N_{O_2}/N_{CH_4} = (1+a)/a$ και $N_{N_2}/N_{CH_4} = \gamma(1+a)/a$. Τα κλάσματα μάζας των μεθανίου, φορμαλδεΰδης, οξυγόνου και αζώτου τώρα υπολογίζονται από τις εκφράσεις:

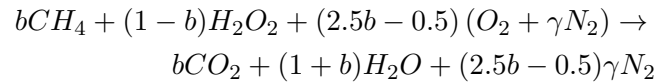
$$(Y_{CH_4})_{st} = \left(\frac{aW_{CH_4}}{aW_{CH_4} + c_1W_{CH_2O} + c_2W_{O_2} + \gamma c_2W_{N_2}} \right)_{st}$$

$$(Y_{CH_2O})_{st} = \left(\frac{c_1W_{CH_2O}}{aW_{CH_4} + c_1W_{CH_2O} + c_2W_{O_2} + \gamma c_2W_{N_2}} \right)_{st}$$

$$(Y_{O_2})_{st} = \left(\frac{c_2W_{O_2}}{aW_{CH_4} + c_1W_{CH_2O} + c_2W_{O_2} + \gamma c_2W_{N_2}} \right)_{st}$$

and $(Y_{N_2})_{st} = 1 - (Y_{CH_4})_{st} - (Y_{CH_2O})_{st} - (Y_{O_2})_{st}$, όπου $c_1 = 1 - a$ και $c_2 = 1 + a$.

Τέλος, θεωρώντας την περίπτωση όπου το καύσιμο αποτελείται από μεθάνιο και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), έτσι ώστε ο αριθμός των mole των δύο συστατικών να υπολογίζεται ως $b\%$ και $(1-b)\%$, αντίστοιχα, των συνολικών mole του καυσίμου, τουτέστιν, $N_{H_2O_2}/N_{CH_4} = (1-b)/b$. Η ολική στοιχειομετρική αντίδραση της οξείδωσης του καυσίμου τώρα γίνεται:



όπου $N_{H_2O_2}/N_{CH_4} = (1-b)/b$, $N_{O_2}/N_{CH_4} = (2.5b-0.5)/b$ και $N_{N_2}/N_{CH_4} = \gamma(2.5b-0.5)/b$. Τα κλάσματα μάζας των μεθανίου, υπεροξειδίου του υδρογόνου, οξυγόνου και αζώτου εδώ υπολογίζονται από τις εκφράσεις:

$$(Y_{CH_4})_{st} = \left(\frac{bW_{CH_4}}{bW_{CH_4} + e_1W_{H_2O_2} + e_2W_{O_2} + \gamma e_2W_{N_2}} \right)_{st}$$

$$(Y_{H_2O_2})_{st} = \left(\frac{e_1W_{H_2O_2}}{bW_{CH_4} + e_1W_{H_2O_2} + e_2W_{O_2} + \gamma e_2W_{N_2}} \right)_{st}$$

$$(Y_{O_2})_{st} = \left(\frac{e_2W_{O_2}}{bW_{CH_4} + e_1W_{H_2O_2} + e_2W_{O_2} + \gamma e_2W_{N_2}} \right)_{st}$$

και $(Y_{N_2})_{st} = 1 - (Y_{CH_4})_{st} - (Y_{H_2O_2})_{st} - (Y_{O_2})_{st}$, όπου $e_1 = 1 - b$ και $e_2 = 2.5b - 0.5$.