



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΝΑΥΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Ανάπτυξη σκελετικού μηχανισμού καύσης μειγμάτων μεθανίου-  
υδρογόνου με χρήση της μεθόδου παραγόμενης εντροπίας**

**Αναστάσιος Καλλιέρος**

**Εξεταστική επιτροπή:**

**Επιβλέπων: Α. Καϊκτσίης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

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

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

**Αθήνα, Σεπτέμβριος 2020**

## **Ευχαριστίες**

Η παρούσα διπλωματική εργασία σηματοδοτεί τη λήξη των σπουδών μου στη Σχολή των Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα κ. Α. Καϊκτσή, καθώς και τον κ. Χ. Ε. Φρουζάκη του Ομοσπονδιακού Πολυτεχνείου της Ζυρίχης, για την πολύ καλή συνεργασία μας και την πολύτιμη βοήθειά τους κατά την εκπόνηση της διπλωματικής. Παράλληλα, ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής, την καθηγήτρια κα Μ. Φούντη και τον καθηγητή κ. Γ. Τριανταφύλλου. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τόσο την οικογένειά μου για την υποστήριξή τους όσο και τους συναδέλφους μου στη Σχολή.

## Σύνοψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο την ανάπτυξη ενός σκελετικού χημικού μηχανισμού καύσης μειγμάτων μεθανίου-υδρογόνου με χρήση της μεθόδου παραγόμενης εντροπίας. Ο όρος σκελετικός χαρακτηρίζει τους χημικούς μηχανισμούς οι οποίοι περιλαμβάνουν ένα υποσύνολο των αντιδράσεων και ενώσεων του λεπτομερούς μηχανισμού, διατηρώντας τις ίδιες ειδικές σταθερές των στοιχειωδών αντιδράσεων. Εδώ, ένας σκελετικός μηχανισμός καλείται να μοντελοποιεί με καλή ακρίβεια το φαινόμενο της καύσης για ένα μεγάλο εύρος αρχικών συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας, λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και περιεκτικότητας του καυσίμου μείγματος σε υδρογόνο, αντιπροσωπευτικό των συνθηκών που επικρατούν σε έναν μεγάλο ναυτικό δίχρονο κινητήρα. Στο πλαίσιο της μεθόδου παραγόμενης εντροπίας, η μείωση του λεπτομερούς μηχανισμού γίνεται βάσει της σημαντικότητας της κάθε αντίδρασης ως προς την εντροπία που αυτή παράγει. Στην παρούσα εργασία, γίνεται χρήση του λεπτομερούς μηχανισμού GRI-Mech3.0, ως βάση για την παραγωγή σκελετικών μηχανισμών, ενώ οι αρχικώς παραγόμενοι μηχανισμοί βελτιώνονται περαιτέρω με προσθήκη και άλλων στοιχειωδών αντιδράσεων, οι οποίες προσδιορίζονται με χρήση ανάλυσης ευαισθησίας. Οι τελικά παραχθέντες σκελετικοί μηχανισμοί αξιολογούνται ως προς την απόκλιση των αποτελεσμάτων τους, σε σχέση με αυτά του πλήρους μηχανισμού, για τρία πρότυπα προβλήματα: (i) διάδοση στρωτής φλόγας προανάμιξης, (ii) έναυση ομογενούς μείγματος, και (iii) αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης. Οι υπολογισμοί γίνονται με χρήση του λογισμικού CANTERA, και οι απαραίτητες υπο-ρουτίνες αναπτύσσονται σε γλώσσα Python.

Αναλυτικά, τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα ακόλουθα. Στο πρώτο βήμα της εργασίας, λαμβάνει χώρα αξιολόγηση του χρησιμοποιούμενου λεπτομερούς μηχανισμού, GRI-Mech3.0. Για τα προαναφερθέντα πρότυπα προβλήματα, τα παραχθέντα υπολογιστικά αποτελέσματα συγκρίνονται με πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας, και διαπιστώνεται καλή συμφωνία.

Ακολούθως, εφαρμόζεται η μέθοδος παραγόμενης εντροπίας στο πρότυπο πρόβλημα της έναυσης. Συγκεκριμένα, αρχικά επιλύεται το πρόβλημα, με χρήση του λεπτομερούς μηχανισμού, για διαφορετική σύσταση μείγματος και αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, αντιπροσωπευτικές της λειτουργίας ναυτικών κινητήρων, και η χρονική εξέλιξη των υπολογιζόμενων μεγεθών (θερμοκρασία, κλάσματα μάζας των χημικών ενώσεων) αποθηκεύεται σε δημιουργούμενη βάση δεδομένων. Ακολούθως, ορίζεται ένα όριο σχετιζόμενο με την παραγωγή εντροπίας από μια στοιχειώδη αντίδραση, άνω του οποίου αυτή θα θεωρείται σημαντική, και θα περιλαμβάνεται στον σκελετικό μηχανισμό. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα για το συνολικό εύρος των περιπτώσεων της βάσης δεδομένων, και προσδιορίζονται οι σημαντικές αντιδράσεις, δημιουργώντας τον σκελετικό μηχανισμό. Στη συνέχεια, ο παραχθείς σκελετικός μηχανισμός αξιολογείται ως προς τα τρία πρότυπα προβλήματα, με ποσοτικοποίηση των αποκλίσεων στα αποτελέσματα, σε σχέση με αυτά του πλήρους μηχανισμού, για αντιπροσωπευτικά μείγματα και συνθήκες.

Στο επόμενο βήμα, για τα προβλήματα καθυστέρησης έναυσης και διάδοσης στρωτής φλόγας προανάμιξης, γίνεται ανάλυση ευαισθησίας, ώστε να εμπλουτιστεί ο παραχθείς μηχανισμός με στοιχειώδεις αντιδράσεις οι οποίες, αν και επηρεάζουν τη διεργασία της καύσης, δεν έχουν συμπεριληφθεί, καθώς δεν είχαν επαρκώς υψηλή παραγωγή εντροπίας. Με τη διαδικασία αυτή προέκυψε τελικά ένας σκελετικός μηχανισμός με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις. Σύγκριση των αποτελεσμάτων που αυτός παράγει με τα αποτελέσματα του λεπτομερούς (για τα τρία πρότυπα προβλήματα) καταδεικνύει την πολύ καλή ποιότητά τους, για χαμηλότερο υπολογιστικό κόστος.

Τέλος, εξετάζονται δύο εναλλακτικές προσεγγίσεις της παρούσας μεθοδολογίας, ώστε να διερευνηθεί η επιρροή παραμέτρων όπως το μέγεθος του λεπτομερούς μηχανισμού ή ο τρόπος παραγωγής της βάσης δεδομένων στην ακρίβεια των τελικών αποτελεσμάτων.

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	1
Σύνοψη .....	2
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> : Εισαγωγή.....	5
1.1 Ρύποι από τη ναυτιλία και επίδραση στο περιβάλλον .....	5
1.2 Απλοποίηση Χημικών Μηχανισμών .....	6
1.3 Βιβλιογραφική Επισκόπηση Πειραματικών Δεδομένων και Μεθοδολογίας.....	7
1.4 Περιεχόμενο και Δομή της Διπλωματικής Εργασίας .....	8
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> : Χαρακτηριστικά Φυσικού Αερίου .....	11
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> : Χαρακτηριστικά Υδρογόνου.....	14
Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> : Χημική Κινητική.....	18
4.1 Βασικές Έννοιες.....	18
4.2 Νόμος δράσης μαζών – Νόμος του Arrhenius .....	19
4.3 Βασικές παραδοχές για την απλοποίηση της χημείας .....	20
4.3.1 Παραδοχή Μόνιμης Κατάστασης (Quasi Steady State Assumption).....	21
4.3.2 Παραδοχή Μερικής Ισορροπίας (Partial Equilibrium Assumption).....	21
4.3.3 Αρχή της Λεπτομερούς Ισορροπίας (Principle of Detailed Balance).....	22
Κεφάλαιο 5 <sup>ο</sup> : Αξιολόγηση πλήρους μηχανισμού .....	24
5.1 Μεθοδολογία .....	24
5.2 Πειραματικά δεδομένα καύσης μεθανίου.....	25
5.2.1 Διάδοση στρωτής φλόγας προανάμιξης .....	25
5.2.2 Έναυση ομογενούς μείγματος .....	29
5.2.3 Προφίλ συγκεντρώσεων σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης.....	30
5.3 Αξιολόγηση λεπτομερούς μηχανισμού GRI-Mech3.0 .....	31
5.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων λεπτομερούς χημείας με πειραματικά δεδομένα .....	37
5.4.1 Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης .....	37
5.4.2 Καθυστέρηση έναυσης .....	41
5.4.3 Προφίλ σημαντικών ενώσεων στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης..	47
Κεφάλαιο 6 <sup>ο</sup> : Μέθοδος παραγόμενης εντροπίας: θεωρητικό υπόβαθρο και υπολογιστικά αποτελέσματα.....	59
6.1 Η έννοια της εντροπίας.....	59
6.2 Παραγωγή εντροπίας σε αντιδρόν μείγμα .....	60
6.3 Παραγωγή σκελετικού μηχανισμού με χρήση της μεθόδου παραγόμενης εντροπίας...	63
6.4 Υπολογιστικά αποτελέσματα .....	71
6.4.1 Στρωτή φλόγα προανάμιξης .....	71
6.4.2 Έναυση ομογενούς μείγματος .....	74

6.4.3 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης.....	77
Κεφάλαιο 7° : Ανάλυση ευαισθησίας.....	82
7.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στις ειδικές σταθερές (k).....	83
7.2 Επίδραση της ειδικής σταθεράς στην ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης .....	85
7.3 Αξιολόγηση σκελετικών μηχανισμών .....	90
7.3.1 Στρωτή φλόγα προανάμιξης .....	90
7.3.2 Καθυστέρηση έναυσης .....	93
7.3.3 Προφίλ σημαντικών ενώσεων στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης ..	96
Κεφάλαιο 8° : Εναλλακτικές προσεγγίσεις .....	101
8.1 Σενάριο 1° : Μείωση του λεπτομερούς μηχανισμού NUIG-NGM με βάση το πρόβλημα ανάφλεξης ομογενούς μείγματος.....	101
8.1.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων Σεναρίου 1 .....	105
8.2 Σενάριο 2° : Μείωση του λεπτομερούς μηχανισμού NUIG-NGM με βάση το πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης .....	108
8.2.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων Σεναρίου 2 .....	111
Κεφάλαιο 9° : Συμπεράσματα .....	114
Πηγές.....	115

# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Εισαγωγή

## 1.1 Ρύποι από τη ναυτιλία και επίδραση στο περιβάλλον

Μια από τις σημαντικότερες αλλά και δυσκολότερες προκλήσεις που καλείται να αντιμετωπίσει η ναυτιλία είναι η εύρεση μιας βιώσιμης εναλλακτικής στα καύσιμα ανθρακικού περιεχομένου, και πιο συγκεκριμένα στο βαρύ ναυτιλιακό καύσιμο (Heavy Fuel Oil - HFO), στο οποίο βασιζόταν μέχρι πρότινος. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τον Διεθνή Ναυτιλιακό Οργανισμό (International Maritime Organization - IMO) [1] και την εργασία των Campara et al. [2], η ναυτιλία οφείλεται για το 2-3% της παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα σε παγκόσμιο επίπεδο, 14-31% της παραγωγής οξειδίων του αζώτου και τέλος 4-10% της παγκόσμιας παραγωγής οξειδίων του θείου. Πέρα από τα παραπάνω, οι ναυτιλιακοί ρύποι εμπεριέχουν μονοξείδιο του άνθρακα, άκαυστους υδρογονάνθρακες και σωματίδια άνθρακα (particulate matter), τα οποία επηρεάζουν αρνητικά τόσο το περιβάλλον όσο και την ανθρώπινη υγεία.

Η παραγωγή των παραπάνω επιβλαβών εκπομπών οφείλεται τόσο στην ίδια τη φύση του καυσίμου όσο και στις ατέλειες της διαδικασίας της καύσης. Αναλυτικότερα, το καύσιμο το οποίο χρησιμοποιούταν στην πλειονότητα των ναυτικών μηχανών μέχρι τα τέλη του 2019 (HFO) εμπεριέχει σε μεγάλο ποσοστό θείο, το οποίο κατά την καύση ενώνεται με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο παράγοντας οξείδια του θείου ( $SO_x$ ). Παράλληλα, τα οξείδια του αζώτου ( $NO_x$ ) παράγονται λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης, οι οποίες συμβάλλουν στη διάσπαση του μορίου του αζώτου και την αντίδραση των ατόμων προς οξείδια του αζώτου. Το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) είναι, μαζί με τον νερό, το κύριο προϊόν της καύσης υδρογονανθράκων, και σε αυτό οφείλεται, σε μεγάλο βαθμό, το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα (CO) οφείλεται στην ατελή καύση. Η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα ανά μονάδα μάζας του καυσίμου είναι εντονότερη για μεγάλο λόγο ατόμων άνθρακα προς άτομα υδρογόνου στο μόριο του καυσίμου, γεγονός που χαρακτηρίζει τα ναυτιλιακά καύσιμα, τα οποία είναι μείγματα υδρογονανθράκων. Συγκεκριμένα, το HFO μπορεί να εμπεριέχει ενώσεις με άτομα άνθρακα από 20 έως και 50 στην ανθρακική τους αλυσίδα. Η προσπάθεια για τη μείωση των εκπομπών ρύπων από τη ναυτιλία περιλαμβάνει τη βελτιστοποίηση της διεργασίας της καύσης, τη χρήση τεχνολογιών μετεπεξεργασίας των καυσαερίων, τη χρήση εναλλακτικών καυσίμων, καθώς και τη χρήση εναλλακτικών μορφών ενέργειας, όπως η αιολική και ηλιακή.

Η εκπομπή των παραπάνω ρύπων από τις ναυτικές μηχανές συμβάλλει στην όξυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου, στην παραγωγή φωτοχημικού νέφους και αιθαλομίχλης και στην όξινη βροχή, και επιτείνεται στην περίπτωση της χρήσης μαζούτ (βαρέως καυσίμου). Για την αντιμετώπιση των παραπάνω, ο IMO υιοθέτησε τη σύμβαση της MARPOL το 1973, σύμφωνα με την οποία θεσπίστηκαν αρχικά οι περιοχές SECA (Sulfur Emission Control Areas), θέτοντας ένα άνω όριο στο ποσοστό θείου το οποίο θα μπορούσε να εμπεριέχεται στο ναυτιλιακό καύσιμο. Ο λόγος ήταν ότι οι ρύποι από τα πλοία έχουν, τόσο παγκόσμιο χαρακτήρα, καθώς οφείλονται σε σημαντικό βαθμό για το φαινόμενο του θερμοκηπίου και την αέρια μόλυνση, όσο και τοπικό, μια και το 70% των εκπομπών λαμβάνει χώρα σε περιοχές που απέχουν λιγότερο από 400 χιλιόμετρα από τις ακτές, υποβαθμίζοντας σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα ζωής των περιοχών αυτών. Στις περιοχές ECA περιλαμβάνονται η

Βαλτική Θάλασσα, η Βόρειος Θάλασσα, οι ακτές του Καναδά και των Η.Π.Α., τα λιμάνια της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ενώ η πλέον πρόσφατη προσθήκη περιλαμβάνει συγκεκριμένα λιμάνια της Νότιας Κορέας (βλ. σχετικό άρθρο του Νηογνώμονα DNV-GL [3]).



Εικόνα 1. Περιοχές Ελέγχου των Ρύπων (Emission Control Areas - ECAs) [1].

Από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου του 2015, το ανώτατο όριο περιεκτικότητας θείου στο ναυτιλιακό καύσιμο για το εσωτερικό των περιοχών ECAs είναι 0.1% m/m, ενώ για περιοχές εκτός αυτών το όριο θεσπίστηκε στο 0.5% m/m από 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου του 2020 [1].

## 1.2 Απλοποίηση Χημικών Μηχανισμών

Βάσει όσων ειπώθηκαν παραπάνω, κρίνεται αναγκαία η χρήση κάποιου διαφορετικού καυσίμου το οποίο θα παρουσιάζει πιο φιλική συμπεριφορά προς το περιβάλλον, χωρίς όμως να είναι υποδεέστερο αναφορικά με το ενεργειακό το περιεχόμενο σε σχέση με το ΗFO. Σήμερα, στο πλαίσιο της εισαγωγής των κινητήρων διπλού καυσίμου στα πλοία, το μεθάνιο (κύριο συστατικό του φυσικού αερίου) χρησιμοποιείται ως καύσιμο στη ναυτιλία. Επιπλέον, το υδρογόνο, αναμένεται να χρησιμοποιηθεί κατά τις επόμενες δεκαετίες, τόσο σε εφαρμογές της ξηράς, όσο και στη ναυτιλία. Είναι, συνεπώς, ιδιαίτερα χρήσιμο να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά μιγμάτων μεθανίου και υδρογόνου, τα οποία είναι πιθανό να ενδιαφέρουν τις εφαρμογές πρόωσης πλοίου, ειδικότερα σε μια μεταβατική φάση μετάβασης προς τη χρήση υδρογόνου ως καύσιμο.

Στο πλαίσιο της κατανόησης των φαινομένων ροής και καύσης σε ναυτικούς κινητήρες, γίνεται σήμερα χρήση Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής (Computational Fluid Dynamics – CFD). Για την περιγραφή της χημείας της καύσης, υπάρχουν διαθέσιμοι μηχανισμοί χημικής κινητικής, οι οποίοι περιλαμβάνουν έναν σημαντικά υψηλό αριθμό ενώσεων (έως και εκατοντάδες) και χημικών αντιδράσεων (έως και χιλιάδες). Η χρήση των αυτούσιων μηχανισμών στο πλαίσιο υπολογισμών Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής θα καθιστούσε το υπολογιστικό κόστος απαγορευτικά υψηλό. Έτσι, προκύπτει η αναγκαιότητα για μείωση του μεγέθους ενός μηχανισμού, με κατά το δυνατό διατήρηση της ακρίβειάς του. Μια προσέγγιση στο πλαίσιο της εύρεσης ενός μηχανισμού μειωμένης τάξης είναι η εύρεση ενός σκελετικού μηχανισμού, δηλαδή ενός μηχανισμού που διατηρεί έναν αριθμό μόνο από τις στοιχειώδεις αντιδράσεις του πλήρους μηχανισμού (τις θεωρούμενες σημαντικές αντιδράσεις), παραλείποντας τις υπόλοιπες.

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν διαφορετικές προσεγγίσεις για τη δημιουργία μηχανισμών χημικής κινητικής μειωμένης τάξης. Γενικά, οι μέθοδοι κατηγοριοποιούνται σε χρονικές (timescale based), γραφικές (graph based) και στατιστικές (statistical and optimization analysis) [4]. Στο πρώτο είδος συμπεριλαμβάνονται οι γνωστές προσεγγίσεις της μόνιμης κατάστασης και της μερικής ισορροπίας, όπου χωρίζονται οι ενώσεις (και οι αντίστοιχες αντιδράσεις) ανάλογα με τον χαρακτηριστικό χημικό χρόνο στον οποίο αντιδρούν. Στη δεύτερη κατηγορία, χρησιμοποιούνται γραφήματα, όπου ενώνονται τα στοιχεία και οι αντιδράσεις που δημιουργούνται και καταναλώνονται κατά τη διάρκεια του φαινομένου της καύσης, αποτυπώνοντας έτσι τη σημαντικότητα της κάθε στοιχειώδους αντίδρασης. Στις μεθόδους αυτές ανήκει η μέθοδος 'Path Flux Diagram', στην οποία αποτυπώνεται η διαδρομή που ακολουθεί ο άνθρακας, από το αρχικό καύσιμο στα προϊόντα (CO, CO<sub>2</sub>). Τέλος, η τρίτη κατηγορία εντοπίζει με χρήση στατιστικής ανάλυσης τις αντιδράσεις οι οποίες επηρεάζουν περισσότερο τη συνολική συμπεριφορά του μηχανισμού.

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία θα αξιοποιηθεί η μέθοδος ελάχιστης παραγόμενης εντροπίας, η οποία εισήχθη στην εργασία [4], και θα εφαρμοστεί στη μείωση μηχανισμών για την καύση μειγμάτων μεθανίου – υδρογόνου. Η μέθοδος ανήκει στην τρίτη κατηγορία των παραπάνω μεθόδων μείωσης μηχανισμών χημικής κινητικής. Στη συνέχεια της παρούσας εργασίας θα παρουσιαστεί το θεωρητικό υπόβαθρο της μεθόδου, και θα γίνει εκτενέστερη αναφορά για τη χρήση του μεθανίου και του υδρογόνου ως ναυτιλιακά καύσιμα.

### **1.3 Βιβλιογραφική Επισκόπηση Πειραματικών Δεδομένων και Μεθοδολογίας**

Η ακρίβεια ενός λεπτομερούς μηχανισμού ελέγχεται με βάση την απόδοσή του σε πρότυπα προβλήματα, συγκεκριμένα τη διάδοση στρωτής φλόγας προανάμιξης, την έναυση ομοιογενούς μείγματος, και την καύση σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης [61]. Η απόδοση ποσοτικοποιείται με σύγκριση με πειραματικά δεδομένα. Η αξιολόγηση ενός παραχθέντος σκελετικού μηχανισμού γίνεται με σύγκριση των υπολογιστικών αποτελεσμάτων με αποτελέσματα ενός πιστοποιημένου λεπτομερούς μηχανισμού, καθώς και με σύγκριση απευθείας με πειράματα, σε αντίστοιχες συνθήκες και στοιχειομετρία. Για τα προαναφερθέντα τρία προβλήματα, η σύγκριση αφορά συνήθως σε χαρακτηριστικά μεγέθη, συγκεκριμένα: την ταχύτητα διάδοσης της φλόγας ( $S_L$ ) στο πρόβλημα της διάδοσης στρωτής φλόγας προανάμιξης, την καθυστέρηση έναυσης ( $\tau_{ign}$ ) στο πρόβλημα της έναυσης ομοιογενούς μείγματος, και τέλος τα προφίλ συγκεντρώσεων σημαντικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας στο πρόβλημα του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης.

Ακολούθως, γίνεται μια σύντομη αναφορά σε πειραματικές εργασίες της διεθνούς βιβλιογραφίας που χρησιμοποιήθηκαν για να συγκριθούν τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, καθώς και στις εργασίες που εισήγαγαν τη Μέθοδο Ανάλυσης Εντροπίας στη Χημική Κινητική, η οποία χρησιμοποιείται εδώ.

Πειραματικά δεδομένα για την τιμή της στρωτής ταχύτητας φλόγας για μείγματα μεθανίου - αέρα λήφθηκαν από τις παρακάτω εργασίες: (α) Egoiforou et al. (1989) [5], για συνθήκες άκαυστου που αντιστοιχούν σε θερμοκρασία  $T=300K$ , πίεση από 0.25 έως 4 ατμόσφαιρες, και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ) από 0.60 έως και 1.4, (β) Veloo et al. (2010) [6], με συνθήκες άκαυστου  $T=343K$ , πίεση 1 ατμόσφαιρα, και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα  $\phi=0.70-1.40$ , (γ) Hu et al. (2015) [7], με  $T=300K$ , πίεση 1-20 ατμόσφαιρες και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου αέρα  $\phi=0.65-1.40$ , και (δ) Park et al. (2011) [8], με  $T=298K$ ,  $p=1, 2, 4$



atm και  $\varphi=0.60-1.40$ . Αντίστοιχα, για μείγματα μεθανίου-υδρογόνου αξιοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα (α) της εργασίας του Hermanns (2007) [9], με συνθήκες άκαυστου  $T=300K$ , πίεση 1 atm, τιμές του  $\varphi$  από 0.60 έως 1.40, και περιεκτικότητα υδρογόνου στο μείγμα 10%-40%, και (β) της εργασίας των Yu et al. (1986) [10], με  $\varphi=0.50-1.60$ ,  $T=298K$ ,  $p=0.9862$  atm, και περιεκτικότητα μείγματος σε υδρογόνο 10%-50%.

Πειραματικά δεδομένα για τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης ομογενούς μείγματος μεθανίου-αέρα λήφθηκαν από τις παρακάτω εργασίες: (α) Huang et al. (2006) [11], με εύρος θερμοκρασιών 1000-1350K, πίεση από 16 έως 40 ατμόσφαιρες και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα από 0.70 έως 1.30, (β) Burke et al. (2015) [12], με  $T=600-1600K$ , πίεση 7-41 atm και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου αέρα 0.30-2.0, (γ) Petersen et al. (1996) [13], με  $T=1410-2040K$ , πίεση 9-480 atm και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου αέρα 0.50-4.0, (δ) Seery et al. (1970) [14], με  $T=1080-1772K$ ,  $p=1.73-4.83$  atm και  $\varphi=1-5$ , και (ε) Lifshitz et al. (1971) [15], με  $T=1377-2025K$ ,  $p=2.55-10.65$  atm και  $\varphi=0.5-2$ . Ομοίως, για μείγματα μεθανίου-υδρογόνου, αξιοποιήθηκαν, για το ίδιο πρόβλημα καθυστέρησης έναυσης, οι παρακάτω πηγές: (α) Zhang et al. (2012) [16], με αρχικές συνθήκες που αντιστοιχούν σε θερμοκρασία  $T=1100-2000K$ , πίεση από 0.5 έως 2 atm, και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου αέρα 0.5-2, (β) Huang et al. (2004) [17], με  $T=1000-1300K$ , πίεση 16-40 atm, για στοιχειομετρικά μείγματα, και (γ) Donohoe et al. (2014) [18], με  $T=850-1800K$ , πίεση 1-30 atm, και  $\varphi=0.3-1$ .

Για το πρόβλημα του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για την περίπτωση καύσης μείγματος μεθανίου-αέρα, πειραματικά δεδομένα για το μοριακό κλάσμα σημαντικών ενώσεων ως προς τη θερμοκρασία λειτουργίας λήφθηκαν από τις παρακάτω εργασίες: (α) Dagaut et al. (2008) [19], για θερμοκρασία λειτουργίας από 1080 έως 1220K, πίεση 1 atm και  $\varphi=0.3$ , (β) Cong and Dagaut (2009) [20] για  $T=900-1450K$ , πίεση 1-10 atm και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου αέρα 0.10-1.5. Για μείγματα μεθανίου-υδρογόνου σε αέρα, τα αποτελέσματα λήφθηκαν από την εργασία των Cong and Dagaut (2008) [20], για συνθήκες  $T=800-1300K$ ,  $p=1$  atm και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου αέρα από 0.1 έως 1.5.

Υπολογιστικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας παρουσιάζονται στα κεφάλαια 5 και 6. Στο κεφάλαιο 3 θα γίνει εκτενέστερη αναφορά στα χαρακτηριστικά των μειγμάτων μεθανίου-υδρογόνου, σε σχέση με αυτά του καθαρού μεθανίου, αναφορικά με τις διεργασίες καύσης.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η μέθοδος της Παραγόμενης Εντροπίας (Entropy Production Analysis) για τη δημιουργία σκελετικών μηχανισμών καύσης μειγμάτων μεθανίου και υδρογόνου. Η μέθοδος εισήχθη στο πλαίσιο της δημιουργίας σκελετικών μηχανισμών στην εργασία των Kooshbaghi et al. (2014) [4], όπου λαμβάνεται υπόψη η παραδοχή της λεπτομερούς ισορροπίας (Principle of detailed balance) [21]. Στη μεταγενέστερη εργασία των Acampora et al. (2018) [22] παρουσιάζεται μια γενικότερη θεώρηση, όπου αίρεται η παραπάνω παραδοχή. Σύντομη αναφορά στο θεωρητικό υπόβαθρο των εργασιών [4] και [22] παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 6 της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας.

#### 1.4 Περιεχόμενο και Δομή της Διπλωματικής Εργασίας

Στην παρούσα εργασία παρατίθεται αρχικά κάποιο βασικό υλικό σχετιζόμενο με την καύση μειγμάτων μεθανίου – υδρογόνου, και ακολουθεί η παρουσίαση των αποτελεσμάτων. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται αρχικά τα αποτελέσματα του πλήρους μηχανισμού, και ακολούθως η μεθοδολογία για την παραγωγή του σκελετικού μηχανισμού, και τα αντίστοιχα αποτελέσματα, για τα τρία πρότυπα προβλήματα, τα οποία αναφέρθηκαν στην Ενότητα 1.3, και σύγκριση με αποτελέσματα του πλήρους μηχανισμού και πειραματικά αποτελέσματα.

Ακολουθεί η παρουσίαση αποτελεσμάτων ανάλυσης ευαισθησίας, στο πλαίσιο των οποίων επιτυγχάνεται βελτίωση του παραχθέντος αρχικού σκελετικού μηχανισμού.

Σημειώνεται εδώ ότι ο λεπτομερής μηχανισμός που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία είναι ο GRI-Mech3.0 [23], ο οποίος αποτελείται από 53 ενώσεις και 325 στοιχειώδεις αντιδράσεις. Ο μηχανισμός περιέχει στοιχειώδεις αντιδράσεις για τον σχηματισμό οξειδίων του αζώτου, και έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στη διεθνή βιβλιογραφία για τη μοντελοποίηση της καύσης του φυσικού αερίου [24]. Η αξιολόγησή του γίνεται μέσω σύγκρισης των αποτελεσμάτων για τα τρία πρότυπα προβλήματα που αναφέρθηκαν παραπάνω με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, σε ένα μεγάλο εύρος αρχικών συνθηκών θερμοκρασίας, πίεσης, λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και περιεκτικότητας του καυσίμου μείγματος σε υδρογόνο.

Τα παρόντα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι ο μηχανισμός GRI-Mech3.0 περιγράφει πολύ καλά την καύση μειγμάτων μεθανίου – υδρογόνου, και για τα τρία προαναφερθέντα πρότυπα προβλήματα. Σε επόμενο βήμα, δημιουργείται μια βάση δεδομένων, με στόχο να χρησιμοποιηθεί στην εφαρμογή της μεθόδου Παραγωγής Εντροπίας, στο παρόν πρόβλημα. Η βάση δεδομένων περιέχει (σε διακριτές στήλες), για το πρόβλημα της έναυσης ομογενούς μείγματος, την πίεση, τη θερμοκρασία, και τα αντίστοιχα κλάσματα μάζας όλων των ενώσεων του πλήρους μηχανισμού, στο σημείο της έναυσης. Οι αρχικές συνθήκες που επιλέχθηκαν για τη δημιουργία της ως άνω βάσης δεδομένων έχουν λάβει υπόψη τις επικρατούσες συνθήκες στο εσωτερικό δίχρονου ναυτικού κινητήρα Diesel [25]: θερμοκρασία από 900-2000K, πίεση 1-200 atm, λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα 0.1-2, και, τέλος, περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο 10%-40%. Η βάση αυτή δεδομένων είναι το κύριο εργαλείο για την εφαρμογή της μεθόδου ανάλυσης παραγόμενης εντροπίας, καθώς, με ανάλυση των δεδομένων της, εντοπίζονται οι ενώσεις οι οποίες εμπεριέχονται σε αντιδράσεις οι οποίες παράγουν εντροπία κάτω από ένα τιθέμενο όριο. Οι αντίστοιχες αντιδράσεις, με χρήση συγκεκριμένων κριτηρίων, μπορούν στη συνέχεια να απαλειφθούν από τον πλήρη μηχανισμό.

Σε επόμενο βήμα, γίνεται χρήση ανάλυσης ευαισθησίας [26], για αντιπροσωπευτικές αρχικές συνθήκες, με στόχο τον εντοπισμό ενώσεων οι οποίες, παρόλο που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά του μηχανισμού, απαλείφθηκαν στο προηγούμενο βήμα, καθώς δεν αντιστοιχούσαν σε υψηλά επίπεδα παραγωγής εντροπίας. Το βήμα αυτό έχει ως στόχο τη βελτίωση των ενδιάμεσων αποτελεσμάτων, με στόχο την καλύτερη προσέγγιση των φαινομένων, όπως αυτά αποτυπώνονται στα πειραματικά αποτελέσματα και σε αυτά του πλήρους μηχανισμού. Τελικά, παράγεται ο σκελετικός μηχανισμός καύσης μειγμάτων μεθανίου-υδρογόνου.

Η δομή της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η ακόλουθη: στα κεφάλαια 2 και 3 γίνεται μια σύντομη αναφορά στις ιδιότητες και στις εφαρμογές του μεθανίου και του υδρογόνου, αντίστοιχα. Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται βασικές έννοιες της χημικής κινητικής. Στο κεφάλαιο 5 γίνεται η αξιολόγηση του αναλυτικού χημικού μηχανισμού GRI-Mech3.0, συγκρίνοντας τα αποτελέσματά του με αντίστοιχα της διεθνούς βιβλιογραφίας. Στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο για την εφαρμογή της μεθόδου ανάλυσης παραγόμενης εντροπίας, και η μέθοδος εφαρμόζεται στη μείωση του αναλυτικού μηχανισμού. Έτσι, παράγεται ένας ενδιάμεσος σκελετικός μηχανισμός, και αξιολογείται για τα προαναφερθέντα τρία πρότυπα προβλήματα. Στο κεφάλαιο 7 ακολουθεί η ανάλυση ευαισθησίας, παράγεται ο τελικός σκελετικός μηχανισμός, και αξιολογείται η επίδραση της

ανάλυσης ευαισθησίας στα τελικά αποτελέσματα. Στο κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται δύο εναλλακτικές διερευνήσεις, ώστε να εντοπιστούν η επίδραση του μεγέθους του αρχικού λεπτομερούς μηχανισμού και του τρόπου παραγωγής της βάσης δεδομένων στην απαιτούμενη μεθοδολογία (και στα τελικά αποτελέσματα). Τέλος, στο κεφάλαιο 9 παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα Διπλωματική Εργασία, και γίνονται προτάσεις για μελλοντική εργασία, σε συνέχεια της παρούσας.

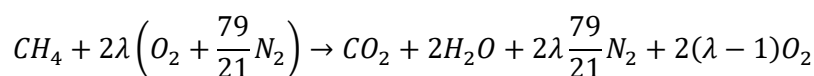
## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Χαρακτηριστικά Φυσικού Αερίου

Το φυσικό αέριο αποτελείται από ένα μείγμα υδρογονανθράκων σχετικά μικρού μήκους ανθρακικής αλυσίδας: μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο. Κατά το μεγαλύτερο ποσοστό εμπεριέχει μεθάνιο, έως και 98% v/v. Στην ανάλυση που ακολουθεί θεωρείται από τα παραπάνω συστατικά μόνο το μεθάνιο, και τα αποτελέσματα της καύσης θεωρούνται αντιπροσωπευτικά της καύσης φυσικού αερίου.

Συστατικό	Μοριακός τύπος	Περιεκτικότητα (% κ.ο.)
Μεθάνιο	CH <sub>4</sub>	70-90
Αιθάνιο, Προπάνιο, Βουτάνιο	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0-20
Υδρογόνο	H <sub>2</sub>	Ιχνη
Διοξείδιο του άνθρακα	CO <sub>2</sub>	0-8
Οξυγόνο	O <sub>2</sub>	0-0.2
Άζωτο	N <sub>2</sub>	0-5
Υδρόθειο	H <sub>2</sub> S	0-5
Ευγενή αέρια	Ar, He, Ne, Xe	Ιχνη

Εικόνα 2. Τυπικά συστατικά του φυσικού αερίου και αντίστοιχες περιεκτικότητες αυτών [27].

Αμελώντας τη διάσπαση των προϊόντων, η συνολική αντίδραση της καύσης του μεθανίου με αέρα είναι ακόλουθη:

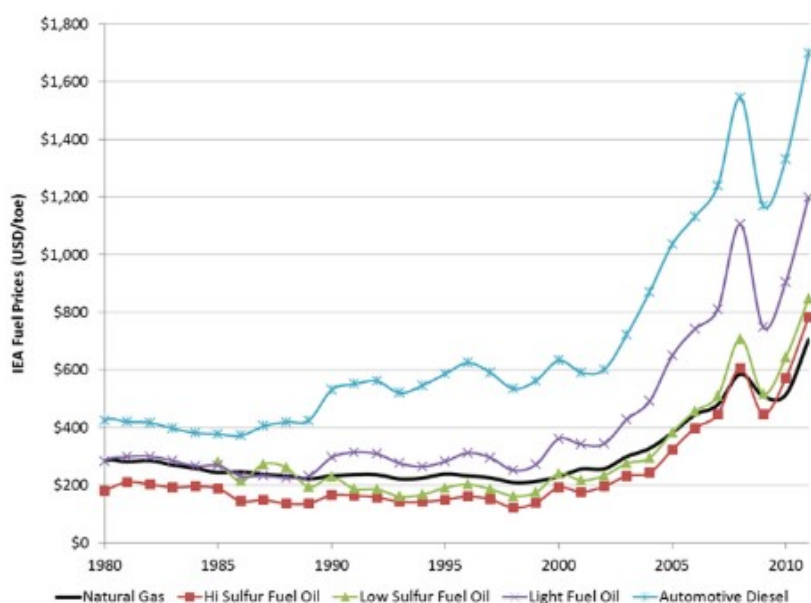


όπου  $\lambda=1/\phi$  ο λόγος αέρα, και  $\phi$  ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα.

Το εύρος της περιεκτικότητας των διάφορων συστατικών μεταβάλλονται ανάλογα με τη χώρα προέλευσης, τον τρόπο εξόρυξης και τη διαδικασία μεταφοράς του από τη χώρα παραγωγής. Σήμερα, το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται σε πληθώρα εφαρμογών, όπως η οικιακή θέρμανση, την πρόωση οικολογικά φιλικών οχημάτων, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, και, τέλος, η παραγωγή καθαρού υδρογόνου.

Σύμφωνα με την κατασκευαστική εταιρία Kongsberg [27] αλλά και τον Νηογνώμονα DNV-GL [3], το φυσικό αέριο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην ναυτιλία. Σήμερα, το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε μηχανές διπλού καυσίμου. Σύμφωνα και με τις παραπάνω πηγές, ο βασικός λόγος χρήσης του φυσικού αερίου ως καύσιμο είναι η χαμηλή παραγωγή επιβλαβών ρύπων. Πιο συγκεκριμένα, η καύση φυσικού αερίου πληροί τις προϋποθέσεις των περιοχών ECA αλλά και του επιπέδου “Tier III” κανονισμών του IMO [1], καθώς παράγονται σχεδόν μηδενικά ποσά οξειδίων του θείου ενώ τα οξείδια του αζώτου μειώνονται κατά 85% (για κινητήρες σχεδιασμένους με βάση την αρχή του “low pressure gas admission”). Παράλληλα, από τις εκπομπές που επηρεάζουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, για το διοξείδιο του άνθρακα, υπάρχει μείωση (σε σχέση με τη χρήση υγρών καυσίμων) έως και κατά 25%, ενώ μειώνονται και τα αιωρούμενα σωματίδια (P.M.) κατά 90-100%. Η εργασία των Thomson et al. (2015) [28] παρουσιάζει τα πλεονεκτήματα του φυσικού αερίου για το περιβάλλον εξετάζοντας τον κύκλο παραγωγής ρύπων σε όλη την ζωή του καυσίμου, από την εξόρυξη μέχρι και τη χρήση. Τα σχετικά αποτελέσματα δείχνουν ότι, με καλή σχεδίαση των αγωγών για μείωση της πιθανότητας διαρροής μεθανίου (CH<sub>4</sub> methane slip)

υπό την μορφή άκαυστου μεθανίου, το φυσικό αέριο παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά από όλα τα άλλα χρησιμοποιούμενα ναυτιλιακά καύσιμα. Ακόμα, από άποψη επιχειρηματικότητας, το φυσικό αέριο έχει αναλογικά χαμηλότερη τιμή από άλλα αντίστοιχα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στην ναυτική βιομηχανία (μετράται σε αντιστοιχία του ενεργειακού περιεχομένου του diesel- Tones oil equivalent) [29]. Επιπλέον, από μηχανολογική σκοπιά, το φυσικό αέριο χαρακτηρίζεται από υψηλό αριθμό οκτανίου, έως και 130 [30], δίνοντας την δυνατότητα στην μηχανή να λειτουργεί με χαμηλό χτύπημα (knocking) σε υψηλούς λόγους συμπίεσης. Επιπροσθέτως, οι μηχανές που χρησιμοποιούν φυσικό αέριο απαιτούν λιγότερη συντήρηση λόγω της απουσίας διάβρωσης από θειούχες ενώσεις, αλλά και χαμηλότερη παραγωγή αιωρούμενων σωματιδίων [31]. Τα προηγούμενα οδηγούν και σε καλύτερο βαθμό ανάκτησης θερμότητας από τα καυσαέρια σε σχέση με μηχανές Diesel.



Εικόνα 3. Ιστορικό τιμές φυσικού αερίου και άλλων ναυτιλιακών καυσίμων [27].

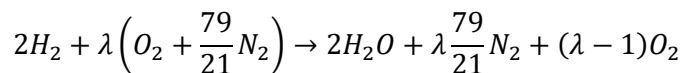
Τα βασικότερα μειονεκτήματα του φυσικού αερίου σχετίζονται με τον τρόπο μεταφοράς και αποθήκευσής του [32]. Αναλυτικότερα, το φυσικό αέριο μπορεί να μεταφερθεί είτε σε αέρια κατάσταση μέσω αγωγών ή σε υγρή, με τη βοήθεια δεξαμεμών σε θερμοκρασία  $-162^{\circ}\text{C}$  και πολύ υψηλή πίεση, δημιουργώντας έτσι συνθήκες έκρηξης. Λόγω των παραπάνω, παρουσιάζονται δυσκολίες, καθώς δεν διαθέτουν όλα τα λιμάνια τις υποδομές ώστε να προμηθεύσουν πλοία με φυσικό αέριο, ενώ απαιτείται μεγάλη προσοχή στον χειρισμό του όταν αυτό μεταφέρεται σε υγρή μορφή. Βέβαια, με καλώς τιθέμενα πρωτόκολλα και κατάλληλη εκπαίδευση και σεμινάρια για όλα τα άτομα τα οποία θα εμπλέκονται στον χειρισμό ή την μεταφορά του φυσικού αερίου, τα ρίσκα αυτά μειώνονται σε αποδεκτό επίπεδο.

Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν κάποια από τα φυσικά χαρακτηριστικά του φυσικού αερίου όσον αφορά στην καύση του. Σύμφωνα με την εργασία των Çeper et al. (2007) [33], το φυσικό αέριο χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλή ταχύτητα στρωτής φλόγας, κάτι που δυσχεραίνει τη χρήση του σε φτωχά μείγματα, για την ακόμα μεγαλύτερη μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου. Παράλληλα, στην περίπτωση κινητήρων “low pressure gas admission”, ο βαθμός απόδοσης είναι μειωμένος σε σχέση με τον κλασικό κινητήρα Diesel,

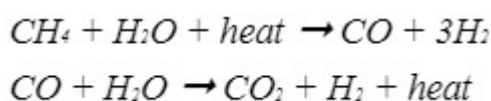
ενώ μπορούν να υπάρξουν σημαντικές διακυμάνσεις από κύκλο σε κύκλο, οι οποίες συνεισφέρουν στην περαιτέρω αύξηση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου. Για τους παραπάνω λόγους, κρίνεται ενδιαφέρουσα η πρόσμιξη του φυσικού αερίου με κάποιο άλλο καύσιμο καλύτερων χαρακτηριστικών, όπως το υδρογόνο, ώστε το φυσικό αέριο να καταστεί μια ακόμα ελκυστικότερη επιλογή για χρήση ως ναυτιλιακό καύσιμο. Στην παρούσα εργασία, μελετάται, μεταξύ άλλων, η επίδραση της προσθήκης υδρογόνου στο μεθάνιο στα χαρακτηριστικά της καύσης. Βασικά χαρακτηριστικά της καύσης του υδρογόνου και των μειγμάτων μεθανίου-υδρογόνου παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

### Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Χαρακτηριστικά Υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι το πλέον διαδεδομένο στοιχείο του σύμπαντος, αποτελώντας το 75% της συνολικής του μάζας. Είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο, μη τοξικό και πολύ εύφλεκτο. Η συνολική αντίδραση της καύσης του με τον αέρα, αμελώντας τη διάσπαση των προϊόντων του, είναι η παρακάτω:



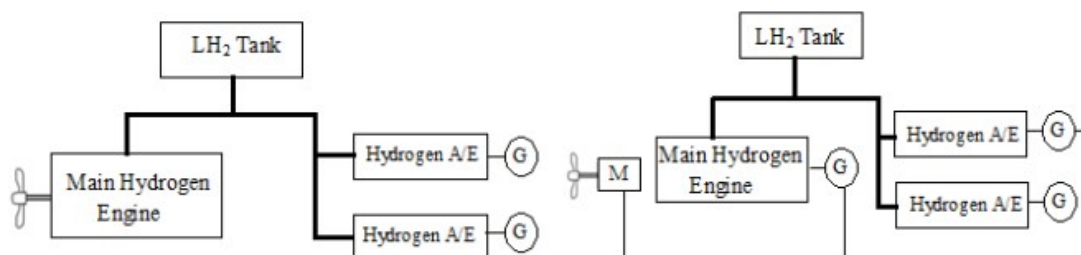
Όπου  $\lambda$  ο λόγος αέρα. Όπως φαίνεται και από την εξίσωση καύσης του υδρογόνου, τα προϊόντα της καύσης είναι το μοριακό οξυγόνο, το μοριακό άζωτο και το νερό, καθιστώντας το, το πλέον οικολογικό καύσιμο για να αντικαταστήσει τους υδρογονάνθρακες. Πέρα από τα ανύπαρκτα βλαβερά προϊόντα στην καύση του υδρογόνου, αυτό μπορεί να παραχθεί και με πλήρως ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Εάν και σήμερα το 96% του υδρογόνου παράγεται από υδρογονάνθρακες, και πιο συγκεκριμένα από το φυσικό αέριο, το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί με τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης νερού, δηλαδή διάσπασή του στα στοιχεία που το αποτελούν, υδρογόνο και οξυγόνο [34]. Συνδυάζοντας την ηλεκτρόλυση με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η αιολική ή η ηλιακή, η παραγωγή του υδρογόνου και η καύση του παράγουν ελάχιστους επιβλαβείς ρύπους για το περιβάλλον. Παράλληλα, το υδρογόνο έχει μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας σε σχέση με άλλα καύσιμα, καθιστώντας το πιο ελκυστική επιλογή από άποψη αποθήκευσης [30]. Επίσης, το υδρογόνο έχει ευρεία όρια αναφλεξιμότητας, δημιουργώντας αναφλέξιμο μείγμα σε ένα μεγάλο εύρος περιεκτικότητας, ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή, καθιστώντας δυνατή και την καύση φτωχών μειγμάτων.



Εικόνα 4. Βήματα παραγωγής υδρογόνου από υδρογονάνθρακες [39].

Βέβαια, λόγω της φύσης, του το υδρογόνο συνοδεύεται από κάποιες βασικές τεχνικές δυσκολίες. Πιο συγκεκριμένα, ένα γραμμάριο υδρογόνου σε συνθήκες δωματίου καταλαμβάνει 12 λίτρα όγκου [35]. Για την αντιμετώπιση αυτού του θέματος, πρέπει είτε να ψυχθεί σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ( $-253^\circ C$ ), ώστε να αποθηκευτεί σε υγρή μορφή, ή να υποστεί πολύ υψηλή συμπίεση (350-700 bar) και να αποθηκευτεί σε αέρια μορφή. Οι ακραίες αυτές συνθήκες απαιτούν αυξημένο λειτουργικό κόστος για τη διατήρησή τους, αλλά και αποτελούν μεγάλο πρόβλημα ασφαλείας, καθώς στις δεξαμενές αποθήκευσης δημιουργούνται εκρηκτικές συνθήκες. Σύμφωνα με την εργασία των Seediek et al. (2015) [36], μια πιθανή λύση είναι η δημιουργία δεσμών (metal hybrid hydrogen storage) ανάμεσα στο υδρογόνο και το μεταλλικό δοχείο μεταφοράς του. Με τον τρόπο αυτόν, δεν απαιτούνται ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για τη μεταφορά του, ενώ μηδενίζεται η πιθανότητα διαρροής του υδρογόνου, σε περίπτωση θραύσης της δεξαμενής, λόγω των ισχυρών δεσμών ανάμεσα στα δύο στοιχεία. Μια άλλη δυσκολία στη χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο είναι η διανομή του στα λιμάνια. Ο βέλτιστος τρόπος να γίνει αυτό είναι σε υγρή μορφή, αποθηκεύοντας το σε κρυογονικές δεξαμενές στο λιμάνι, σε θερμοκρασία 20 K. Μάλιστα, ο νηογνώμονας Bureau Veritas (BV) έχει θεσπίσει μια σειρά οδηγιών πάνω στο συγκεκριμένο θέμα [37]. Τέλος, απαιτείται κατάλληλη μεταβολή των μηχανών εσωτερικής καύσης προκειμένου αυτές να μπορούν να λειτουργήσουν με υδρογόνο ως καύσιμο [38]. Το θέμα αυτό έχει μελετηθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια προσφέροντας διάφορες εναλλακτικές,

π.χ. άμεση έγχυση υδρογόνου στον κύλινδρο, χρήση ηλεκτρικών γεννητριών για την πρόωση του πλοίου ή εκμετάλλευση κυψελών υδρογόνου.. Σύμφωνα με την εργασία του Verhelst (2014) [38], ακόμα και στην περίπτωση άμεσης έγχυσης υδρογόνου στον κύλινδρο, απαιτείται προσοχή στην επιλογή του σπινθηριστήρα, στο σύστημα έγχυσης για αποφυγή διάβρωσής του, στη λίπανση του κινητήρα, στα ελατήρια του εμβόλου και άλλα, ενώ θα πρέπει και το υλικό όλων των στοιχείων του κινητήρα να έχει επιλεγθεί κατάλληλα ώστε να αποφευχθεί η ψαθυροποίηση του κινητήρα λόγω δηλητηρίασής του από το υδρογόνο.

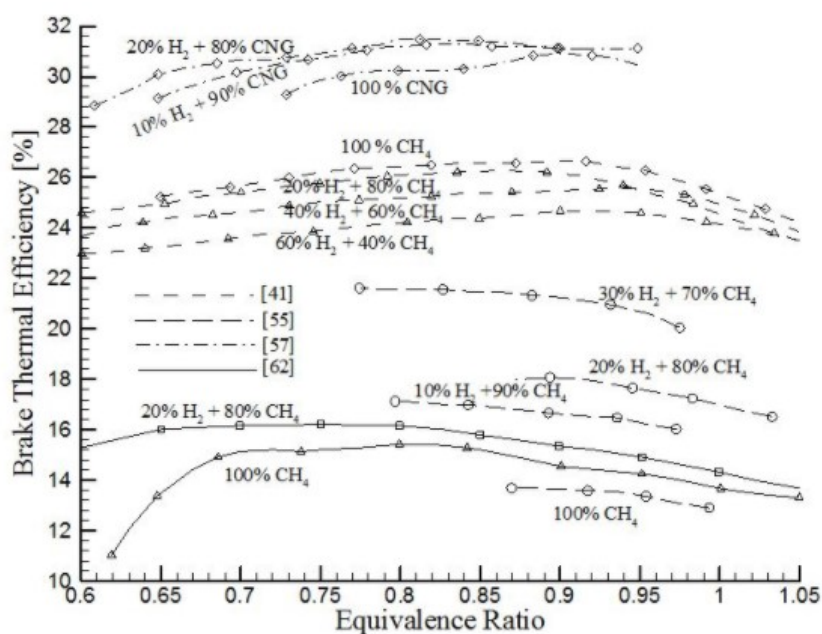


Εικόνα 5. Σχηματική απεικόνιση κύριων μηχανών πλοίου με χρήση υδρογόνου ως καύσιμο [38].

Στη συνέχεια θα παρουσιαστεί μια βιβλιογραφική επισκόπηση σχετικά με τις ιδιότητες του μείγματος υδρογόνου-μεθανίου που το καθιστούν τόσο καλή επιλογή ως ναυτιλιακό καύσιμο πρόωσης. Σύμφωνα με την εργασία των Karim et al. (1996) [39], προσθήκη υδρογόνου σε μεθάνιο οδηγεί σε μείωση της καθυστέρησης έναυσης και αύξηση της ταχύτητας στρωτής φλόγας. Ως αποτέλεσμα, σταθεροποιείται η διαδικασία της καύσης, κυρίως σε φτωχά μείγματα. Με τον τρόπο αυτόν, λύνεται ένα από τα βασικά μειονεκτήματα της χρήσης φυσικού αερίου ως καύσιμο, δηλαδή η χαμηλή ταχύτητα στρωτής φλόγας. Συμπληρωματικά, η εργασία των Ilba et al. (2006) [40] κατέδειξε ότι προσθήκη υδρογόνου στο καύσιμο μείγμα οδηγεί σε διεύρυνση των ορίων αναφλεξιμότητας, καθιστώντας δυνατή την καύση φτωχών μειγμάτων στο εσωτερικό του κινητήρα. Όσον αφορά στους επιβλαβείς ρύπους, η εργασία των Shudo et al. (2000) [41] δείχνει ότι, κατά την καύση μειγμάτων μεθανίου και υδρογόνου, μειώνονται οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες και το μονοξειδίο του άνθρακα στα καυσαέρια, με ταυτόχρονη μικρή αύξηση στην παραγωγή των οξειδίων του αζώτου λόγω των υψηλότερων θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στον κύλινδρο. Ακόμα, διαπιστώθηκε αύξηση του θερμικού βαθμού απόδοσης λόγω της υψηλότερης στρωτής ταχύτητας φλόγας. Για την αντιμετώπιση αυτής της αύξησης στα οξειδία του αζώτου, οι Raman et al. [42] προτείνουν λειτουργία του κινητήρα σε φτωχό μείγμα, ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία στον κύλινδρο σε χαμηλότερα επίπεδα. Η τεχνική αυτή καθίσταται δυνατή για μείγματα μεθανίου-υδρογόνου εξαιτίας της αύξησης της ταχύτητας στρωτής φλόγας και σταθεροποίηση της καύσης ακόμα και σε φτωχά μείγματα. Βέβαια, από την άλλη, η εργασία των Hoekstra et al. (1995) [43] κατέδειξε μείωση των παραγόμενων οξειδίων του αζώτου για μείγματα που περιείχαν μέχρι και 30% υδρογόνο. Πέρα από θεωρητικές μελέτες, έχει διεξαχθεί και πληθώρα πειραματικών, οι οποίες εξετάζουν τη συμπεριφορά μειγμάτων μεθανίου-υδρογόνου στο εσωτερικό πειραματικών διατάξεων. Αναλυτικότερα, η εργασία των Raman et al. [42] δείχνει ότι η χρήση μείγματος μεθανίου υδρογόνου σε οκτακύλινδρο κινητήρα με σπινθηριστή που λειτουργεί σε φτωχές συνθήκες οδηγεί σε μείωση των παραγόμενων οξειδίων του αζώτου έως και 20%, αλλά και σε μικρή αύξηση των άκαυστων υδρογονανθράκων. Οι Ma and Wang [44] μελέτησαν ομοίως μείγματα μεθανίου - υδρογόνου σε κινητήρα με σπινθηριστή, και κατέληξαν ότι τα όρια αναφλεξιμότητας του καυσίμου μείγματος αυξάνονταν με αύξηση της περιεκτικότητας σε υδρογόνο. Τα αποτελέσματα αυτά



επιβεβαιώθηκαν περεταίρω και από τους Schefer et al. (2002) [45], οι οποίοι παρατήρησαν διεύρυνση του φτωχού ορίου σταθερότητας μείγματος μεθανίου υδρογόνου, με ταυτόχρονη μείωση στην παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα, και σταθερή παραγωγή όσον αφορά στα οξείδια του αζώτου. Η εργασία των Wang et al. (2007) [46] κατέδειξε πειραματικά ότι, με την αύξηση της περιεκτικότητας του καυσίμου μείγματος σε υδρογόνο, αυξάνει ο θερμοκός βαθμός απόδοσης, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται και αύξηση των παραγόμενων οξειδίων του αζώτου. Στην εργασία εξάγεται το συμπέρασμα ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα του μείγματος υδρογόνου – μεθανίου σε υδρογόνο είναι 20%, ώστε να υπάρχει συμβιβασμός ανάμεσα στην απόδοση της μηχανής και τους παραγόμενους ρύπους. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώθηκαν και από την εργασία των Genovese et al. (2011) [47], όπου συγκρίθηκε η απόδοση της μηχανής και οι παραγόμενοι ρύποι για χρήση φυσικού αερίου και μείγματος αυτού με το υδρογόνο, σε δημοτικά λεωφορεία. Η ανάλυση κατέδειξε ότι με αύξηση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε υδρογόνο, υπάρχει αύξηση της θερμικής απόδοσης της μηχανής, αλλά και των παραγόμενων οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ). Από την άλλη, η εργασία των Sierens and Rossel (1999) [48] έδειξε ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το φορτίο της μηχανής.



Εικόνα 6. Βαθμός απόδοσης μονοκύλινδρης πειραματικής μηχανής συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου - αέρα, για διαφορετικά μείγματα μεθανίου - υδρογόνου [39].

Συμπερασματικά, η χρήση του υδρογόνου ως στοιχείο πρόσμιξης με το φυσικό αέριο ανοίγει νέους ορίζοντες στη ναυτική βιομηχανία. Γενικότερα, η καύση γίνεται πιο σταθερή και με λιγότερες διακυμάνσεις από κύκλο σε κύκλο, ενώ με κατάλληλο χρονισμό της έγχυσης και φτωχό μείγμα, μειώνονται οι εκπεμπόμενοι ρύποι. Προκειμένου να διερευνηθούν λοιπόν όλα τα ζητήματα σε βάθος, είναι ιδιαίτερα χρήσιμη η χρήση Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής, με στόχο την εύρεση των κατάλληλων παραμέτρων για τον έλεγχο της καύσης (χρονισμός βαλβίδων, περιεκτικότητα μείγματος σε υδρογόνο, βελτιστοποίηση των παραγόμενων ρύπων σε διαφορετικά φορτία της μηχανής, κ.λπ.). Βέβαια, όπως για κάθε νέα τεχνολογία,

απαιτείται προσεχτικός σχεδιασμός και θέσπιση κανονισμών για την ομαλή και ασφαλή λειτουργία των κινητήρων.

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>: Χημική Κινητική

### 4.1 Βασικές Έννοιες

Χημική κινητική ονομάζεται ο κλάδος της χημείας ο οποίος ασχολείται με την ποιοτική και ποσοτική περιγραφή της χημείας μιας αντίδρασης, δηλαδή την ταχύτητα (τον ρυθμό) με την οποία αυτή εξελίσσεται, την επίδραση των συνθηκών στον ρυθμό της αντίδρασης, καθώς και την ανάπτυξη λεπτομερών μηχανισμών για την περιγραφή ενός χημικού φαινομένου στην πληρότητά του. Το υλικό που ακολουθεί έχει ως κύρια πηγή το βιβλίο «Θεωρία Καύσης» [49].

Λεπτομερής μηχανισμός ονομάζεται ένα σύνολο στοιχειωδών αντιδράσεων οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη μοντελοποίηση ενός χημικού φαινομένου. Προκειμένου ο χρησιμοποιούμενος μηχανισμός να αναπαράγει τα αποτελέσματα της πραγματικής χημείας, μπορεί να χρειάζεται να περιέχει έναν πολύ μεγάλο αριθμό ενώσεων και στοιχειωδών χημικών αντιδράσεων. Στοιχειώδης χημική αντίδραση είναι η αντίδραση η οποία περιγράφεται από τη χημική εξίσωση ακριβώς με τον ίδιο τρόπο που εξελίσσεται σε μοριακό επίπεδο. Σημειώνεται ότι ο αναλυτικός μηχανισμός δεν είναι απλά ένα (τυχαίο) σύνολο στοιχειωδών αντιδράσεων, αλλά αποτελείται από επιμέρους μηχανισμούς. Αυτό σημαίνει πως ένα υποσύνολο των συνολικών αντιδράσεων μοντελοποιεί μια συγκεκριμένη, πιο απλή, χημική διεργασία. Για την παραγωγή ενός λεπτομερούς μηχανισμού καύσης απαιτείται ο ακριβής προσδιορισμός των εμπλεκόμενων σε αυτόν στοιχειωδών αντιδράσεων (ή επιμέρους μηχανισμών), αλλά και η βασική πληροφορία για τον προσδιορισμό του ρυθμού της αντίδρασης (της ταχύτητας, με την οποία εξελίσσεται η κάθε αντίδραση), η οποία δίδεται με τις παραμέτρους της ειδικής σταθεράς της αντίδρασης. Η παραγωγή ενός λεπτομερούς μηχανισμού αποτελεί μια εξαιρετικά δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό εξέλιξης μιας αντίδρασης:

- Φύση αντιδρώντων και χημική διεργασία (π.χ. καύση, εξουδετέρωση κλπ)
- Φυσική κατάσταση (στερεό, υγρό, αέριο): σε περίπτωση που τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση, η αντίδραση έχει τον μέγιστο ρυθμό εξέλιξης. Αν όμως αυτά βρίσκονται σε διαφορετική φάση, η αντίδραση περιορίζεται στην επιφάνεια επαφής των αντιδρώντων φασών, και συνεπώς απαιτείται η μεγιστοποίηση της επιφάνειας αυτής (μεγαλύτερο εμβαδό αντιδρώντων στον όγκο της αντιδρώσας περιοχής).
- Συγκέντρωση αντιδρώντων: καθώς οι αντιδράσεις εξαρτώνται από τη συχνότητα σύγκρουσης των αντιδρώντων μορίων ή ιόντων, αύξηση της συγκέντρωσης (δηλαδή της ποσότητας αντιδρώντων ενώσεων στον όγκο αντίδρασης) συνεπάγεται αύξηση των συγκρούσεων, και κατ' επέκταση του ρυθμού της αντίδρασης.
- Θερμοκρασία: με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται το ενεργειακό περιεχόμενο των αντιδρώντων, άρα και η ταχύτητα της κίνησης των μορίων τους. Ως αποτέλεσμα, αυξάνεται η σφοδρότητα των συγκρούσεών τους, και η απελευθερωμένη ενέργεια ξεπερνά το κατώτατο κατώφλι προκειμένου να λάβει χώρα η αντίδραση, το οποίο συνιστά την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης ( $E_a$ ).
- Καταλύτες: ουσίες οι οποίες αυξάνουν την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, προσφέροντας έναν διαφορετικό μηχανισμό με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης,

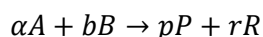
μένοντας σε σημαντικό βαθμό χημικά αμετάβλητες κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, τόσο στη μάζα όσο και στη χημική τους σύσταση.

- Πίεση: η αύξηση της πίεσης ενός αερίου οδηγεί σε αύξηση του συνολικού αριθμού συγκρούσεων που λαμβάνουν χώρα και ως αποτέλεσμα του ρυθμού που εξελίσσεται η αντίδραση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση των αντιδρώντων είναι ευθέως ανάλογη με τη μερική τους πίεση, άρα αύξηση της πίεσης μεταφράζεται σε αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων.
- Ακτινοβολία: επηρεάζει συγκεκριμένες αντιδράσεις, αυξάνοντας τον ρυθμό τους.

Προκειμένου να γίνει πιο αντιληπτό από ποιους παράγοντες επηρεάζεται η ταχύτητα μιας αντίδρασης, θα παρουσιαστεί στη συνέχεια ο νόμος δράσης των μαζών καθώς και ο νόμος του Arrhenius.

#### 4.2 Νόμος δράσης μαζών – Νόμος του Arrhenius

Σύμφωνα με τον νόμο δράσης μαζών, ο στιγμιαίος ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης είναι ανάλογος του γινομένου των αντίστοιχων γραμμομοριακών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων υψωμένων στους στοιχειομετρικούς συντελεστές των αντιδρώντων, και μιας σταθεράς αναλογίας,  $k_f$ , η οποία ονομάζεται είναι η ειδική σταθερά της αντίδρασης, και η μαθηματική της έκφραση έχει προταθεί από τον Arrhenius. Για την παρακάτω υποθετική αντίδραση:



θα ισχύει σύμφωνα με τα παραπάνω ότι ο ρυθμός μεταβολής του προϊόντος R θα είναι ανάλογος της παρακάτω ποσότητας:

$$\frac{dR}{dt} \sim [A]^a [B]^b$$

και ο ρυθμός της αντίδρασης (Reaction Rate) θα ισούται με:

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

Στις παραπάνω εκφράσεις τα [A] και [B] είναι οι στιγμιαίες συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, και k είναι η αντίστοιχη τιμή της ειδικής σταθεράς. Η ειδική σταθερά αυτή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία και τη φύση των αντιδρώντων, και η ακριβής της έκφραση προσδιορίζεται μέσω πειραματικών δοκιμών. Σημειώνεται ότι, επειδή στην παραπάνω έκφραση έχουμε συγκεντρώσεις, και κατ' επέκταση τη μερική πίεση των αντιδρώντων, η σχέση δεν είναι εφαρμόσιμη στην περίπτωση αντιδρώντων σε στερεή φάση, καθώς η επίδρασή τους στην ταχύτητα της αντίδρασης είναι μέσω της επιφάνειας επαφής με τα υπόλοιπα αντιδρώντα. Οι μονάδες της ειδικής δεν είναι μοναδικές, αλλά εξαρτώνται από την τάξη της στοιχειώδους αντίδρασης.

Η τάξη της αντίδρασης ως προς ένα αντιδρών ισούται με τον στοιχειομετρικό συντελεστή του συγκεκριμένου αντιδρώντος, ενώ η συνολική τάξη της αντίδρασης ισούται με το άθροισμα όλων των στοιχειομετρικών συντελεστών των αντιδρώντων. Στο παραπάνω παράδειγμα, η τάξη αντίδρασης ως προς το A είναι a (και αντίστοιχα ως προς το B, b) ενώ η συνολική τάξη της αντίδρασης είναι a+b.

Γενικεύοντας την παραπάνω σχέση για μια αντίδραση με περισσότερα αντιδρώντα ή/και προϊόντα, έχουμε την παρακάτω έκφραση για τον ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης μιας ένωσης,  $M_i$ :

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

Σε αυτή την έκφραση,  $v_i''$  είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής της ένωσης  $M_i$  στα προϊόντα και  $v_i'$  αντίστοιχα στα αντιδρώντα,  $k$  είναι η ειδική σταθερά της αντίδρασης και  $\prod_{j=1}^n (M_j)^{v_j'}$  το γινόμενο των συγκεντρώσεων των  $n$  αντιδρώντων υψωμένων στους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές.

Ο Arrhenius, στην προσπάθεια του να παρουσιάσει μια μαθηματική έκφραση της ειδικής σταθεράς, έλαβε υπόψη τους ακόλουθους παράγοντες που καθορίζουν τον ρυθμό της στοιχειώδους αντίδρασης:

- Την ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία σχετίζεται με την ενέργεια των δεσμών των αντιδρώντων, και κατά συνέπεια την απαιτούμενη κινητική ενέργεια των συγκρούμενων μορίων.
- Τον προσανατολισμό κατά τη σύγκρουση των μορίων των αντιδρώντων (στερεοχημεία).

Με βάση τα παραπάνω, ο Arrhenius εισήγαγε την πρώτη από τις ακόλουθες εκφράσεις για την ειδική σταθερά, η οποία ακολούθως τροποποιήθηκε ως προς τον προεκθετικό παράγοντα, με την προσθήκη του όρου της θερμοκρασίας:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} = A'T^n e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

όπου  $E_a$  συμβολίζει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης,  $T$  την απόλυτη θερμοκρασία, και  $R$  τη γενική σταθερά των αερίων, με τιμή 8.314462 J/(mol K). Οι ανεξάρτητοι συντελεστές  $A'$  και  $n$  εξαρτώνται αποκλειστικά από τη φύση της αντίδρασης, και προσδιορίζονται είτε πειραματικά είτε θεωρητικά-υπολογιστικά. Θεωρώντας ότι ο πρώτος όρος ( $A'T^n$ ) είναι αντιπροσωπευτικός της συχνότητας και του προσανατολισμού των συγκρούσεων (συγκρούσεις ανά δευτερόλεπτο) και ο δεύτερος (εκθετικός) όρος ( $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ ) αντιπροσωπεύει την πιθανότητα να είναι μια σύγκρουση επιτυχής, δηλαδή να έχει ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης, η σταθερά  $k$  μπορεί να χαρακτηριστεί ως αντιπροσωπευτική της συχνότητας των επιτυχημένων συγκρούσεων.

### 4.3 Βασικές παραδοχές για την απλοποίηση της χημείας

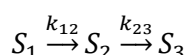
Στο πλαίσιο των διεργασιών καύσης, υπάρχουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά, τα οποία επιτρέπουν την απλοποίηση των λεπτομερών μηχανισμών, και την ευχερέστερη ολοκλήρωση στον χρόνο. Τρία κύρια χαρακτηριστικά στο παραπάνω πλαίσιο είναι τα ακόλουθα:

- Παρουσία ελευθέρων ριζών, οι οποίες είναι ενώσεις υψηλής δραστηριότητας, και συνεπώς μικρής διάρκειας ζωής (Παραδοχή Μόνιμης Κατάστασης).
- Παρουσία ενός επιμέρους συνόλου αντιδράσεων οι οποίες τείνουν να φτάσουν σε κατάσταση ισορροπίας ταχύτερα από τις υπόλοιπες (Παραδοχή Μερικής Ισορροπίας).

- Η θεώρηση ότι όλες οι στοιχειώδεις αντιδράσεις είναι σε ισορροπία με τις αντίστροφές τους όταν το συνολικό σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας. (Αρχή λεπτομερούς ισορροπίας - Principle of detailed balance).

### 4.3.1 Παραδοχή Μόνιμης Κατάστασης (Quasi Steady State Assumption)

Σύμφωνα με την παραπάνω παραδοχή, θεωρούμε ότι οι ελεύθερες ρίζες καταναλώνονται άμεσα με τη δημιουργία τους, λόγω της υψηλής τους δραστηριότητας. Έτσι, μπορεί να γίνει η παραδοχή ότι η συγκέντρωσή τους παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια του συνολικού φαινομένου, το οποίο εξελίσσεται με σημαντικά πιο αργούς ρυθμούς. Η παραδοχή μπορεί προφανώς να διατυπωθεί ισοδύναμα ότι ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των ελευθέρων ριζών είναι μηδενικός, γεγονός που μπορεί να απλοποιήσει σημαντικά έναν χημικό μηχανισμό. Ως παράδειγμα, μπορεί να θεωρηθεί το ακόλουθο πρότυπο πρόβλημα:



όπου  $k_{12}$  και  $k_{23}$  οι ειδικές σταθερές των δύο αντιδράσεων, και  $S_2$  ενδιάμεσο προϊόν το οποίο καταναλώνεται άμεσα με τη δημιουργία του (ελεύθερη ρίζα). Σύμφωνα με τον νόμο δράσης των μαζών, ο ρυθμός μεταβολής της καθεμίας ένωσης μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

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

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

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

Έχοντας υποθέσει ότι η ένωση  $S_2$  είναι ελεύθερη ρίζα, εφαρμόζουμε την παραδοχή της μόνιμης κατάστασης για αυτήν, δηλ. ότι ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσής της είναι ίσος με μηδέν. Έτσι, μπορούμε τελικά να εκφράσουμε τον ρυθμό μεταβολής της ένωσης  $S_3$  ως εξής:

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

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

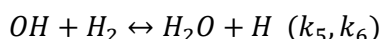
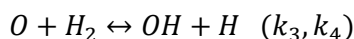
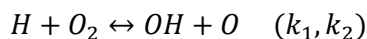
Το παραπάνω παράδειγμα καταδεικνύει ότι η αργή αντίδραση (διάσπαση του αρχικού αντιδρώντος) καθορίζει την ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης.

### 4.3.2 Παραδοχή Μερικής Ισορροπίας (Partial Equilibrium Assumption)

Η παραδοχή της μερικής ισορροπίας βασίζεται στην ύπαρξη διαφορετικών χρονικών κλιμάκων που χαρακτηρίζουν τους επιμέρους μηχανισμούς εντός του πλήρους. Πιο συγκεκριμένα, λόγω του υψηλότερου ρυθμού αντίδρασης ενός συνόλου αντιδράσεων, αυτές περατώνονται νωρίτερα από τον υπόλοιπο μηχανισμό, φτάνοντας σε μια κατάσταση ισορροπίας. Η παραδοχή αυτή χρησιμοποιείται για την απλοποίηση λεπτομερών χημικών μηχανισμών, αλλά και για τον υπολογισμό συγκεντρώσεων ελευθέρων ριζών που είναι δύσκολο να μετρηθούν πειραματικά. Παρακάτω παρουσιάζεται η εφαρμογή της αρχής στον

επιμέρους μηχανισμό υδρογόνου-οξυγόνου, ο οποίος είναι πολύ σημαντικός στην καύση υδρογονανθράκων.

Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι, κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες, το σύνολο των αντιδράσεων του συστήματος υδρογόνο-οξυγόνο χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλές τιμές των ειδικών σταθερών, και κατά συνέπεια έρχεται σε ισορροπία πολύ νωρίτερα σε σχέση με τις υπόλοιπες στοιχειώδεις αντιδράσεις. Οι στοιχειώδεις αντιδράσεις του συγκεκριμένου επιμέρους συστήματος είναι οι παρακάτω:



Καθώς το παραπάνω επιμέρους έχει φτάσει σε ισορροπία, ως προς όλες τις αμφίδρομες αντιδράσεις του, θα ισχύει:

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

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

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

Λύνοντας το παραπάνω σύστημα ως προς τη συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών  $[H]$ ,  $[O]$ ,  $[OH]$  προκύπτουν οι παρακάτω εκφράσεις:

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

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

$$[OH] = \left( \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} [O_2] [H_2] \right)^{\frac{1}{2}}$$

Όπως φαίνεται, έχουμε εκφράσει τις συγκεντρώσεις των ελευθέρων ριζών, που είναι δύσκολο να μετρηθούν πειραματικά, ως προς τις συγκεντρώσεις άλλων πιο σταθερών ενώσεων, πιο εύκολων να μετρηθούν απλοποιώντας αρκετά το συγκεκριμένο πρόβλημα.

### 4.3.3 Αρχή της Λεπτομερούς Ισορροπίας (Principle of Detailed Balance)

Σύμφωνα με την Αρχή της Λεπτομερούς Ισορροπίας, σε κάθε στοιχειώδη αντίδραση αντιστοιχεί μια αντίστροφη. Σε κατάσταση ισορροπίας του συστήματος στο οποίο οι αντιδράσεις ανήκουν, οι ρυθμοί των δύο αντιδράσεων θα είναι ίδιοι, διατηρώντας το σύστημα σε ισορροπία. Η αρχή αυτή συνδυάζεται και με εκείνη της μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας (principle of microscopic reversibility), σύμφωνα με την οποία κάθε μοριακή διεργασία και η αντίστροφή της λαμβάνουν χώρα με τον ίδιο ρυθμό όταν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία. Οι ειδικές σταθερές των δύο αντιδράσεων συνδέονται με τη σταθερά ισορροπίας:

$$K_c = \frac{k^+}{k^-}$$

όπου  $k^+$  και  $k^-$  οι ειδικές σταθερές της προς τα εμπρός και της αντίστροφης αντίδρασης, και  $K_c$  η σταθερά ισορροπίας.

Η αρχή της λεπτομερούς ισορροπίας εισήχθη στην χημική κινητική από τον R. Wegscheider [50]. Σύμφωνα με την αρχή, για κάθε αντίδραση (r) με ειδική σταθερά  $k_r^+ = k_r$  και ρυθμό αντίδρασης  $\omega_r^+ = \omega_r$  υφίσταται σημείο ισορροπίας όπου θα ισχύει  $\omega_r^+ = \omega_r^-$  με  $\omega_r^-$  τον ρυθμό αντίδρασης της αντίστροφης διεργασίας.

Παράλληλα, ο Boltzmann [51] απέδειξε τη σημαντικότητα της θεώρησης αυτής, καθώς, στην πορεία προς την παραπάνω ισορροπία, η εντροπία ενός συστήματος αυξάνεται συνεχώς, έχει δηλαδή θετικό ρυθμό παραγωγής. Η εργασία των Janbozorgi et al. (2013) [21] απέδειξε με εις άτοπο επαγωγή ότι παραβίαση της αρχής αυτής δημιουργεί μια πηγή/καταβόθρα εντοπίας κάτι το οποίο όμως δεν υποστηρίζεται από τα χρησιμοποιούμενα μαθηματικά.

Η αρχή της λεπτομερούς ισορροπίας αξιοποιείται στην παρούσα εργασία για την απλοποίηση και εφαρμογή της μεθόδου παραγόμενης εντροπίας. Για την περίπτωση που η αρχή δεν ισχύει (π.χ. για μη-αντιστρεπτές αντιδράσεις όπου δεν θα υφίσταται ρυθμός ή ειδική σταθερά για την αντίστροφη αντίδραση) η εργασία των Acampora et al. (2018) αναλύει τον τρόπο εφαρμογής της μεθόδου.

Όπως θα φανεί και στη συνέχεια της παρούσας εργασίας, η αρχή της λεπτομερούς ισορροπίας απλοποιεί την ανάλυση, καθώς επιτρέπει να εκφράσουμε τη χημική συγγένεια (chemical affinity) ως προς τις ειδικές σταθερές της προς τα εμπρός και της αντίστροφης αντίδρασης, αντί μιας αρκετά πιο πολύπλοκης υπολογιστικά έκφρασης. Η σημαντικότητα της παραπάνω απλοποίησης θα αναδειχθεί στο κεφάλαιο 6, με περαιτέρω ανάλυση του σχετικού θεωρητικού υπόβαθρου.



## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>: Αξιολόγηση πλήρους μηχανισμού

### 5.1 Μεθοδολογία

Στο παρόν κεφάλαιο, θα γίνει αξιολόγηση του μηχανισμού GRI-Mech3.0, συγκρίνοντας τα αριθμητικά αποτελέσματα για διάφορες συνθήκες με έμμεσα πειραματικά αποτελέσματα. Μια μέτρηση λέγεται έμμεση όταν προκύπτει από την άμεση μέτρηση άλλων φυσικών μεγεθών που συνδέονται με το ζητούμενο μέγεθος με μια μαθηματική σχέση [52]. Στόχος είναι ναδειχθεί ότι ο λεπτομερής μηχανισμός που επιλέχθηκε δίνει ακριβή αποτελέσματα ως προς τα προαναφερθέντα τρία πρότυπα προβλήματα, σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών θερμοκρασίας, πίεσης, λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα και περιεκτικότητας του καυσίμου σε υδρογόνο, αντιπροσωπευτικών αυτών που επικρατούν στο εσωτερικό ενός ναυτικού κινητήρα. Ακολουθώς, περιγράφονται αναλυτικότερα τα βήματα της αξιολόγησης:

- Το πρώτο βήμα είναι η συγκέντρωση έμμεσων πειραματικών μετρήσεων για τα προβλήματα της διάδοσης στρωτής φλόγας προανάμιξης, της έναυσης ομογενούς μείγματος και του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, για όλο το ζητούμενο εύρος συνθηκών. Τα πειραματικά δεδομένα συλλέχθηκαν από εργασίες της διεθνούς βιβλιογραφίας που έχουν αναφερθεί στο κεφάλαιο 1.
- Μετά τη συγκέντρωση των πειραματικών δεδομένων, ακολουθεί προσομοίωση των τριών προβλημάτων με χρήση του λογισμικού CANTERA (<https://cantera.org/>). Το λογισμικό έχει αναπτυχθεί στη γλώσσα προγραμματισμού Python, και, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, αναπτύχθηκαν υπό-ρουτίνες στην ίδια γλώσσα. Παρακάτω, θα δοθούν λεπτομέρειες τόσο για την πειραματική διάταξη του κάθε προβλήματος, όσο και για τον τρόπο υπολογισμού των δεδομένων από το συνολικό αναπτυχθέν υπολογιστικό εργαλείο.
- Τέλος, στο τρίτο βήμα, αναλύονται τα υπολογιστικά αποτελέσματα, και συγκρίνονται με τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας. Η σύγκριση θα καταδείξει μια πολύ καλή συμφωνία των αποτελεσμάτων με χρήση του μηχανισμού GRI-Mech3.0 με τα πειραματικά αποτελέσματα.

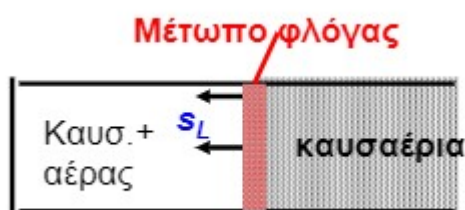
Σχετικά με τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, σημειώνεται ότι είναι ένας βελτιστοποιημένος μηχανισμός, ο οποίος χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση της καύσης του φυσικού αερίου, συμπεριλαμβάνοντας τον σχηματισμό οξειδίων του αζώτου αλλά και την οξείδωσή τους λόγω αντίδρασης με ελεύθερες ρίζες υδρογονανθράκων [53] (reburn chemistry). Η βελτιστοποίηση αυτή συνίσταται σε κατάλληλη μεταβολή των συντελεστών  $A$ ,  $n$  και  $E_a$  της ειδικής σταθεράς της αντίδρασης, οι οποίοι έχουν αναφερθεί στο κεφάλαιο 4, ώστε το προκύπτον μοντέλο να περιγράφει με καλή ακρίβεια ένα σύνολο πειραματικών αποτελεσμάτων τα οποία είναι αντιπροσωπευτικά της καύσης του φυσικού αερίου. Σημειώνεται ότι, καθώς το φυσικό αέριο εμπεριέχει και μικρά ποσοστά προπανίου, η ένωση αυτή περιλαμβάνεται στον λεπτομερή μηχανισμό, προκειμένου τα αποτελέσματα να είναι όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτικά. Συνολικά, ο μηχανισμός περιέχει 53 ενώσεις και 325 στοιχειώδεις αντιδράσεις. Καθώς ο μηχανισμός είναι σχετικά μικρός σε σύγκριση με άλλους που περιγράφουν την καύση φυσικού αερίου, για λόγους πληρότητας, η μέθοδος της ανάλυσης παραγόμενης εντροπίας θα επεκταθεί και σε υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση του λεπτομερούς μηχανισμού NUIG-

NGM. Ο εν λόγω μηχανισμός αναπτύχθηκε από το Πανεπιστήμιο του Galway, και περιλαμβάνει 293 ενώσεις και 1593 αντιδράσεις.

## 5.2 Πειραματικά δεδομένα καύσης μεθανίου

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η αξιολόγηση του μηχανισμού θα γίνει σε σχέση με τα τρία πρότυπα προβλήματα: διάδοση στρωτής φλόγας προανάμιξης, έναυση ομογενούς μείγματος και αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης. Αναλυτικότερα, θεωρείται ότι η συμφωνία των υπολογιστικών αποτελεσμάτων ενός μηχανισμού με πειράματα, για τα προαναφερθέντα πρότυπα προβλήματα, αποτελεί αναγκαία και ικανή συνθήκη ώστε ο αξιολογούμενος μηχανισμός να περιγράφει με ακρίβεια στην ολότητα του το φαινόμενο της καύσης. Στη συνέχεια θα παρουσιαστεί μια σύντομη περιγραφή της πειραματικής διάταξης για κάθε πρότυπο πρόβλημα, καθώς και η δόμηση του κάθε προβλήματος με χρήση του λογισμικού CANTERA.

### 5.2.1 Διάδοση στρωτής φλόγας προανάμιξης



Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση κύματος καύσης σε αγωγό σταθερής διατομής.

της καύσης, η φλόγα ονομάζεται αδιαβατική. Γενικά, σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμοκρασία περιβάλλοντος, δεν παρατηρείται αυτανάφλεξη του μείγματος (και διάδοση της φλόγας). Αν όμως το μείγμα βρίσκεται εντός προκαθορισμένων ορίων στοιχειομετρίας (όρια αναφλεξιμότητας), και εισάγουμε στην διάταξη μια πηγή θερμότητας, παράγεται ένα κύμα καύσης.

Σημειώνεται ότι, σε ένα πρότυπο πρόβλημα διάδοσης φλόγας σε αγωγό σταθερής διατομής, εάν και τα δύο άκρα του αγωγού είναι ανοιχτά, παρατηρείται η διάδοση ενός υποηχητικού κύματος καύσης (υποηχητική φλόγα). Η δομή της φλόγας είναι ιδιαίτερα λεπτή, και χαρακτηρίζεται από φαινόμενα διάχυσης θερμότητας και μάζας, κυρίως από την περιοχή του καμένου προς την περιοχή του άκαυστου μείγματος. Στην περίπτωση αυτή (υποηχητική φλόγα) ορίζεται ως ταχύτητα της στρωτής φλόγας προανάμιξης η σχετική ταχύτητα του άκαυστου μείγματος ως προς τη φλόγα, και συμβολίζεται συνήθως με  $S_L$ .

Μια εκτίμηση των παραμέτρων από τις οποίες εξαρτάται η ταχύτητα της στρωτής φλόγας προανάμιξης προκύπτει με χρήση της ανάλυσης των Mallard και Le Chatellier. Οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα μετατρέποντας το άκαυστο μείγμα σε καμένο γίνονται στο εσωτερικό της φλόγας, πάχους  $\delta_L$ . Η συνολική περιοχή της φλόγας χωρίζεται σε δύο ζώνες, τη ζώνη της προθέρμανσης και τη ζώνη της αντίδρασης. Στην πρώτη ζώνη, το μείγμα θερμαίνεται από την αρχική θερμοκρασία του άκαυστου μείγματος μέχρι μια θερμοκρασία έναυσης ( $T_i$ ). Στη ζώνη της αντίδρασης λαμβάνει χώρα η έκλυση θερμότητας,

καταναλώνεται το καύσιμο, και η θερμοκρασία αυξάνεται περαιτέρω, μέχρι την τελική θερμοκρασία του καμένου (θερμοκρασία ισορροπίας,  $T_f$ ).

Εφαρμόζοντας την αρχή διατήρησης της ενέργειας στη ζώνη της προθέρμανσης, θεωρούμε ότι η διαφορά στη θερμική ισχύ ανάμεσα στην έξοδο και στην είσοδο οφείλεται στη θερμική ισχύ που μεταφέρεται με αγωγιμότητα από τη ζώνη της αντίδρασης. Θεωρώντας επίσης ότι η κατανομή της θερμοκρασίας στη ζώνη της αντίδρασης είναι γραμμική, απλοποιείται η διατύπωση του Νόμου του Fourier για την αγωγιμότητα, και η εξίσωση διατήρησης της ενέργειας μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\dot{m}c_p(T_i - T_0) = \frac{\lambda}{\delta}(T_f - T_i)A$$

όπου  $\dot{m}$  [kg/s] είναι η παροχή του άκαυστου μίγματος,  $c_p$  [J/KgK] η ειδική θερμοχωρητικότητα του υπό σταθερή πίεση,  $T_0$  η αρχική θερμοκρασία του,  $\lambda$  [W/mK] ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας,  $\delta$  το πάχος της ζώνης της αντίδρασης και  $A$  το εμβαδό της διατομής της διεπιφάνειας των δύο ζωνών της φλόγας (επιφάνεια του αγωγού). Η παροχή του μείγματος είναι:

$$\dot{m} = \rho u_1 A = \rho S_L A$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις και λύνοντας ως προς τη στρωτή ταχύτητα φλόγας λαμβάνουμε την παρακάτω έκφραση:

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

Προκειμένου να μπορέσει να εισαχθεί και ο ρυθμός της αντίδρασης στην παραπάνω έκφραση, και καθώς η συνολική παροχή του άκαυστου μίγματος είναι ίση με αυτή που συμμετέχει στη συνολική αντίδραση, εκφράζουμε την παροχή ως εξής:

$$\dot{m} = \rho u_1 A = \rho S_L A = \dot{\omega} \delta A \Rightarrow \delta = \frac{\rho S_L}{\dot{\omega}}$$

με  $\dot{\omega}$  [kg/m<sup>3</sup>s] να αντιστοιχεί στον ρυθμό της συνολικής αντίδρασης. Συνεπώς, η τελική έκφραση για την ταχύτητα της στρωτής φλόγας παίρνει τη μορφή:

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

όπου  $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p}$  είναι ο συντελεστής θερμικής διαχυτότητας του μείγματος.

Τέλος, για το πάχος της ζώνης της αντίδρασης,  $\delta$ , ισχύει:

$$\delta \sim \alpha / S_L$$

Αν είναι γνωστή η κατανομή της θερμοκρασίας, ισχύει η ακόλουθη εκτίμηση για το πάχος της φλόγας:

$$\delta_F = \frac{T_f - T_0}{\left[\frac{dT}{dx}\right]_{max}}$$

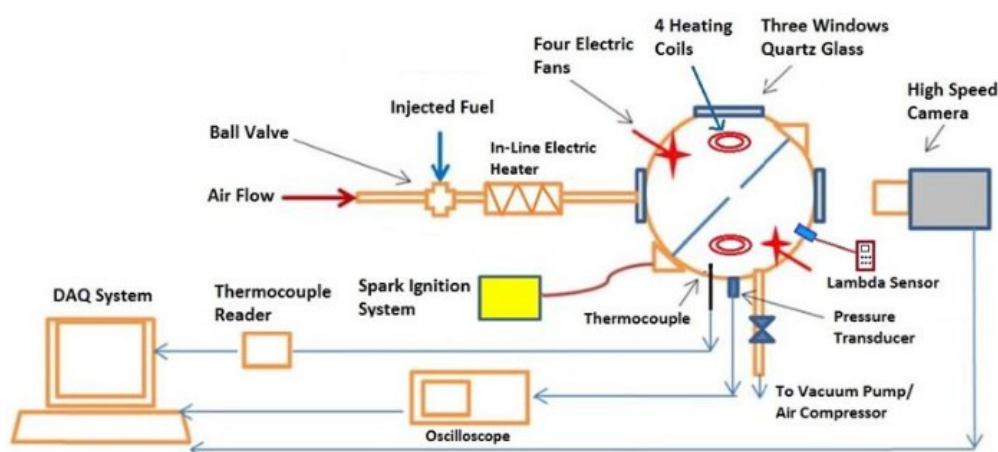
Η στρωτή φλόγα προανάμιξης επηρεάζεται από τη θερμοκρασία του άκαυστου μίγματος καθώς με αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνεται η συνολική αντίδραση (σημαντική αύξηση του  $\omega$ ), ενώ υπάρχει παράλληλη αύξηση του συντελεστή θερμικής διαχυτότητας και μείωση της πυκνότητας.

Σε σχέση με την εξάρτηση από την πίεση, προκύπτει από το αποτέλεσμα της ανάλυσης Mallard και Le Chatellier:

$$S_L \sim p^{\frac{n-2}{2}}$$

όπου  $n$  είναι η τάξη της συνολικής αντίδρασης. Τέλος, μεγάλη επίδραση στην ταχύτητα έχει και η στοιχειομετρία του μίγματος (αύξηση του  $T_f$  και υψηλές τιμές του  $\omega$  στην περιοχή του στοιχειομετρικού μείγματος). Στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας, θα γίνει εμβάθυνση αναφορικά με παραμέτρους που επηρεάζουν την ταχύτητα της στρωτής φλόγας προανάμιξης.

Έχοντας παρουσιάσει συνοπτικά βασικά στοιχεία της στρωτής φλόγας προανάμιξης, δίνονται παρακάτω κάποια στοιχεία από πειραματικές εργασίες της βιβλιογραφίας για πειραματικό προσδιορισμό της. Σε ένα σημαντικό τμήμα των εργασιών αυτών, η μέτρηση αυτή γίνεται με χρήση σφαιρικού δοχείου κατάλληλα εξοπλισμένου για να λάβει μετρήσεις (π.χ., Egolfopoulos et al. (1989) [5]). Οι μετρήσεις αυτές μπορούν να γίνουν είτε θεωρώντας σταθερή πίεση (Constant Pressure Method) ή σταθερό όγκο (Constant Volume Method).



Εικόνα 8. Πειραματική διάταξη μέτρησης στρωτής φλόγας προανάμιξης [45].

Μια τυπική πειραματική διάταξη μέτρησης του  $S_L$  με χρήση σφαιρικού δοχείου παρουσιάζεται στην Εικόνα 8. Το δοχείο είναι εξοπλισμένο με εσωτερικώς τοποθετημένους ηλεκτρικούς θερμαντήρες για τη θέρμανση του άκαυστου μίγματος, με παράθυρα για τη

λήψη φωτογραφιών, πιεζοκρυστάλους για τη μέτρηση της πίεσης, αισθητήρες  $\lambda$  για τη μέτρηση της περιεκτικότητας της συσκευής σε  $O_2$ , πτερύγια για τη βέλτιστη ανάμιξη του μίγματος, και σπινθηριστή για την έναυσή του. Εναλλακτικά, μπορεί το δοχείο να έχει κυλινδρικό σχήμα, αντί για σφαιρικό. Οι αρχές που διέπουν τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας παραμένουν οι ίδιες.

Στη μέθοδο σταθερής πίεσης χρησιμοποιούνται φλόγες με μικρή ακτίνα (της τάξης του 1-2 εκατοστά) έτσι ώστε η αύξηση της πίεσης να παραμένει μικρή. Αποτελέσματα εξάγονται με λήψη φωτογραφιών του μετώπου της φλόγας, ενώ αυτή διαδίδεται. Έτσι, υπολογίζεται ο ρυθμός αύξησης της ακτίνας της ( $R_f$ ) σφαιρικής φλόγας και στην συνέχεια η φαινόμενη ταχύτητα διάδοσης. Αναλυτικότερα σύμφωνα με την εργασία των Faghiih et al. (2016) [54] θα ισχύει:

$$R_f = R_f(t)$$

Η απόλυτη φαινόμενη ταχύτητα της φλόγας είναι:

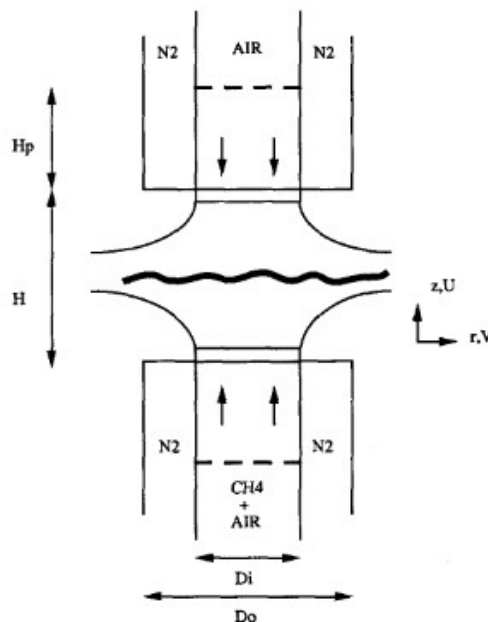
$$S_b = \frac{dR_f(t)}{dt}$$

και τελικά η στρωτή ταχύτητα φλόγας θα είναι ίση με:

$$S_u^0 = \sigma S_b$$

όπου  $\sigma = \frac{\rho_b}{\rho_u}$  οι πυκνότητες του καμένου και του άκαυστου μίγματος, αντίστοιχα.

Η παραπάνω περιγραφόμενη μέθοδος είναι κατάλληλη για τη μέτρηση της στρωτής ταχύτητας φλόγας σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Εναλλακτικά, σε πιο ήπιες αρχικές συνθήκες μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος counterflow opposed jet όπου το οξειδωτικό και το καύσιμο ενώνονται σε ένα επίπεδο δημιουργώντας το μέτωπο της φλόγας [55], [56].

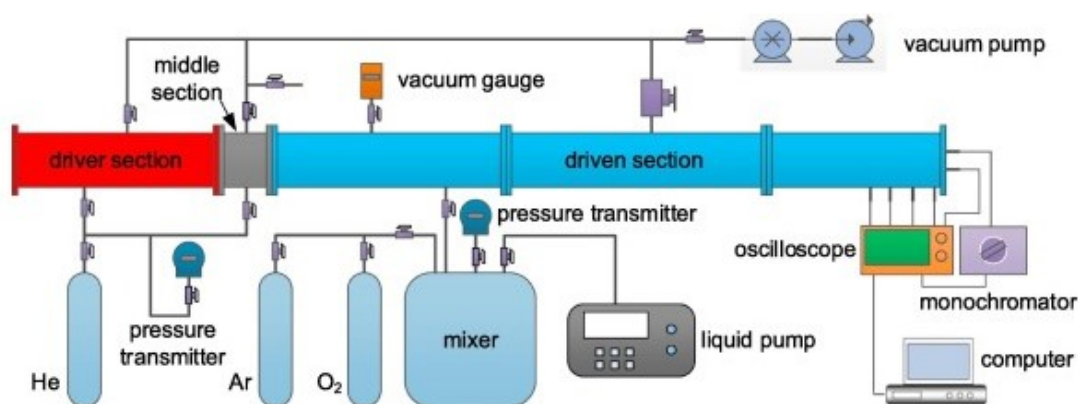


Εικόνα 9. Διάταξη μεθόδου αντίθετων ακροφυσίων. [56]

Για τον υπολογισμό της ταχύτητας στρωτής φλόγας προανάμιξης, το λογισμικό CANTERA επιλύει αριθμητικά τις διαφορικές εξισώσεις διατήρησης ένα μονοδιάστατο πρόβλημα, σε αντιστοιχία με το πρότυπο πρόβλημα διάδοσης φλόγας σε αδιαβατικό σωλήνα σταθερής διατομής [57]. Πιο συγκεκριμένα, το πρόγραμμα που συντάχθηκε έκανε μια αρχική προσέγγιση για την τιμή της στρωτής ταχύτητας φλόγας με έναν μικρό αριθμό σημείων στο χρησιμοποιούμενο πλέγμα. Στην συνέχεια αύξανε τα σημεία του πλέγματος μέχρι το σημείο που μια αύξηση δεν προκαλούσε περεταίρω αλλαγές στην υπολογιζόμενη τιμή του μεγέθους. Η διαδικασία επαναλαμβανόταν μέχρι να καλυφθεί όλο το εύρος των τιμών λόγω ισοδυναμίας καυσίμου αέρα για τις αρχικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και περιεκτικότητας καυσίμου σε υδρογόνο που έχει επιλέξει ο χρήστης.

### 5.2.2 Έναυση ομογενούς μείγματος

Για τη μελέτη της έναυσης ομογενούς μείγματος, μια από τις πιο γνωστές χρησιμοποιούμενες πειραματικές διατάξεις είναι ο αγωγός κρουστικού κύματος.

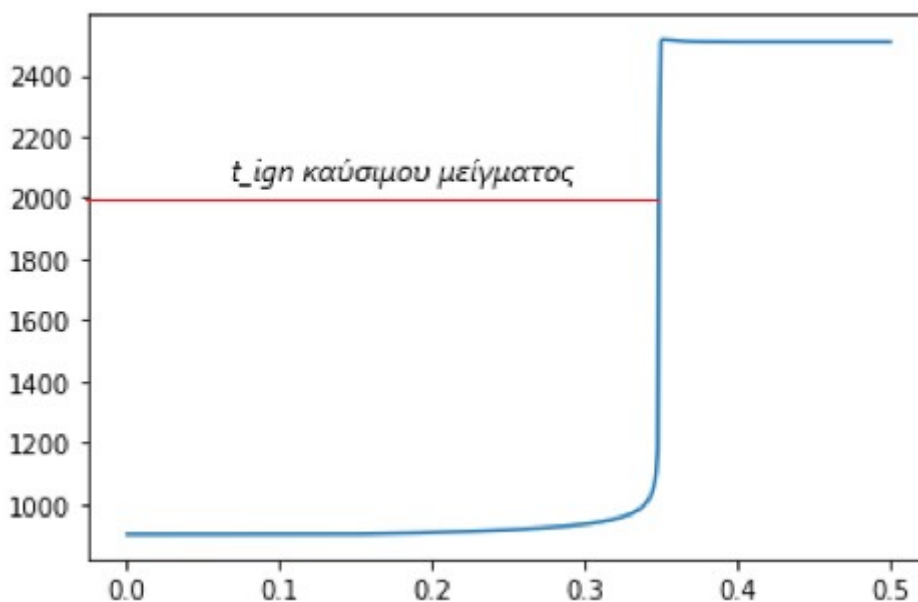


Εικόνα 10. Πειραματική διάταξη αγωγού κρουστικού κύματος [16].

Στη θέση του οδηγού τμήματος (driver section) τοποθετείται αδρανές αέριο σε υψηλή πίεση, ενώ στη θέση του οδηγούμενου τμήματος (driven section) υπάρχει το καύσιμο μείγμα, σε επιθυμητή στοιχειομετρία και συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Οι δύο αυτές θέσεις χωρίζονται με ένα αλουμινένιο διάφραγμα. Αφού το καύσιμο αναμειχθεί πλήρως με το οξειδωτικό μέσο, σπάει το διάφραγμα και ξεκινάει να διαδίδεται στον σωλήνα ένα κρουστικό κύμα πίεσης. Ως χρόνος καθυστέρησης έναυσης ορίζεται ο χρόνος ανάμεσα στην εκκίνηση διάδοσης του κρουστικού κύματος και τη μεγιστοποίηση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας, πίεσης ή της συγκέντρωσης κάποιας ελεύθερης ρίζας, συνήθως της ρίζας OH.

Στην προσομοίωση του προβλήματος αυτού με χρήση του λογισμικού CANTERA, επιλέχθηκε ως κριτήριο η μεγιστοποίηση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας. Αναλυτικότερα, για να μοντελοποιήσουμε το πρότυπο πρόβλημα, αναπτύχθηκαν υπορουτίνες σε γλώσσα Python, και ορίστηκε αντιδραστήρας σταθερής πίεσης, ο οποίος περιέχει το καύσιμο μείγμα. Σε αυτό το πλαίσιο, καθορίζονται οι αρχικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας, η περιεκτικότητα του μείγματος υδρογόνο-μεθάνιο σε υδρογόνο, και ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Στη συνέχεια, ορίζεται ένα χρονικό διάστημα ( $t_{final}$ ) που θα διαρκέσει η προσομοίωση καύσης στον αντιδραστήρα και ένα χρονικό βήμα, ανά το οποίο θα καταχωρούνται σε ένα αρχείο εξόδου τιμές της θερμοκρασίας, της πίεσης και του κλάσματος μάζας όλων των ενώσεων του μηχανισμού.

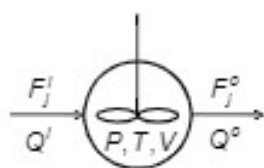
Από τα αποτελέσματα, μπορεί να εντοπιστεί η χρονική στιγμή του μέγιστου ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας, η οποία ισοδυναμεί με το σημείο έναυσης, και συνεπώς προσδιορίζεται ο χρόνος καθυστέρησης έναυσης ( $t_{ign}$ ).



Εικόνα 11. Τυπικό διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα σταθερής πίεσης. Το κόκκινο ευθύγραμμο τμήμα συμβολίζει το απαραίτητο χρονικό διάστημα για να παρατηρηθεί μέγιστος ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας.

Η μεταβολή του χρόνου καθυστέρησης έναυσης συναρτίζεται της αρχικής θερμοκρασίας παρουσιάζεται συνήθως, για λόγους ευκρίνειας, σε διάγραμμα με το  $t_{ign}$  σε λογαριθμική κλίμακα και ως ανεξάρτητη μεταβλητή το αντίστροφο της θερμοκρασίας.

### 5.2.3 Προφίλ συγκεντρώσεων σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης



Εικόνα 12. Σχέδιο αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης.

Η μέτρηση των προφίλ συγκεντρώσεων ως προς τη θερμοκρασία ή κάποια άλλη παράμετρο γίνεται με χρήση αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (Jet stirred reactor) [58]. Η βασική αρχή λειτουργίας του αντιδραστήρα είναι η πολύ καλή ανάμειξη της αέριας φάσης των αντιδρώντων δημιουργώντας έτσι ένα ομοιογενές μείγμα στο εσωτερικό του. Η ανάμειξη αυτή επιτυγχάνεται με χρήση κατάλληλων ακροφυσίων τα οποία προκαλούν πτώση πίεσης, χωρίς να επηρεάζεται η λειτουργία του αντιδραστήρα. Θεωρώντας το πρόβλημα ως μόνιμης κατάστασης, με σταθερή πίεση και θερμοκρασία, ο αντιδραστήρας μπορεί να μοντελοποιηθεί ως ένα σύστημα διατήρησης μάζας. Στον αντιδραστήρα μετράται η συγκέντρωση συγκεκριμένων σημαντικών ενώσεων στην έξοδο του, για διαφορετικά σημεία λειτουργίας. Τα αντιδρώντα έχουν διαλυθεί μέσα σε αδρανές αέριο και έχουν θερμανθεί χωρίς όμως να ξεκινάει φλόγα (πυρόλυση). Για τους λόγους αυτούς, ο αντιδραστήρας μοντελοποιείται στο λογισμικό CANTERA ως Perfectly Stirred Reactor (PSR).

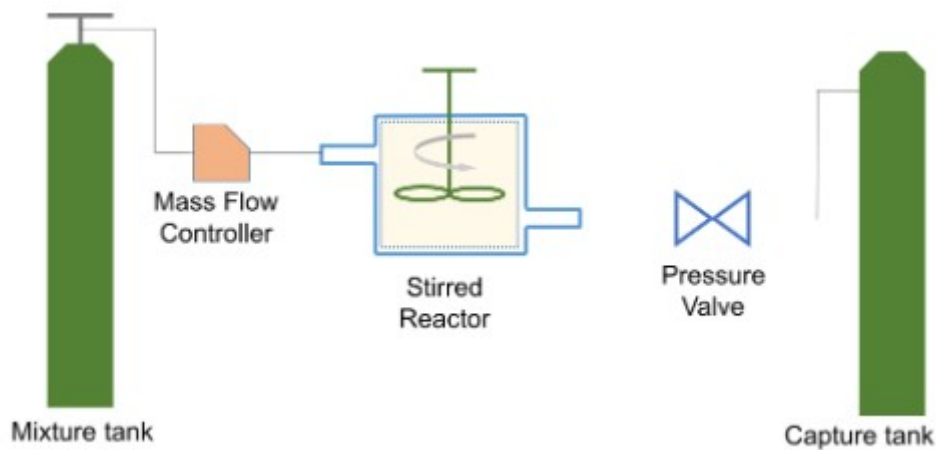
Μια από τις βασικότερες παραμέτρους του αντιδραστήρα είναι ο μέσος χρόνος παραμονής των αντιδρώντων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ο οποίος ορίζεται ως εξής:



$$\tau = \frac{V}{Q}$$

όπου  $V$  ο όγκος του αντιδραστήρα και  $Q$  η παροχή των αντιδρώντων στο εσωτερικό του.

Ορίζοντας τον αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης στο CANTERA να περιέχει το καύσιμο σε συγκεκριμένη στοιχειομετρία και πίεση για διάφορες θερμοκρασίες, και τον χρόνο παραμονής των αντιδρώντων στο εσωτερικό του, λαμβάνουμε ως αποτέλεσμα τη ζητούμενη εξάρτηση (προφίλ) των μοριακών κλασμάτων των ενώσεων ως προς τη θερμοκρασία. Σημειώνεται πως, πέρα από τον αντιδραστήρα, πρέπει να ορίσουμε και ένα σύνολο άλλων στοιχείων έτσι ώστε να δημιουργήσουμε τον αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης.



Εικόνα 13. Σύνολο στοιχείων που πρέπει να οριστούν στο πρόγραμμα CANTERA για τη δημιουργία μοντέλου αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (<https://cantera.org/>).

Τα απαραίτητα περιφερειακά συστήματα είναι τα ακόλουθα [59]:

- Mass flow controller: Τοποθετείται πριν τον αντιδραστήρα και είναι υπεύθυνο για την εισαγωγή του καυσίμου μείγματος σε αυτόν.
- Reservoir: Ομοίως, τοποθετείται πριν τον αντιδραστήρα, και εμπεριέχει το καύσιμο μείγμα σε κατάλληλη στοιχειομετρία και συνθήκες.
- Pressure valve: Βρίσκεται μετά τον αντιδραστήρα, και χρησιμοποιείται προκειμένου να διατηρεί την πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα εντός αποδεκτών ορίων. Το όριο στο οποίο η αύξηση της πίεσης κρίνεται με αποδεκτή τίθεται από τον χρήστη.
- Capture tank (reservoir #2): Τοποθετείται μετά τον αντιδραστήρα, και χρησιμοποιείται για της εκροής του αντιδραστήρα.

### 5.3 Αξιολόγηση λεπτομερούς μηχανισμού GRI-Mech3.0

Παραπάνω έχουμε παραθέσει στοιχεία για τα ακόλουθα:

- Τον αναλυτικό μηχανισμό χημικής κινητικής GRI-Mech3.0



- Τα τρία πρότυπα προβλήματα που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ακρίβειας ενός λεπτομερούς μηχανισμού (διάδοση στρωτής φλόγας, έναυση ομογενούς μείγματος, αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης), με αναφορά στις αντίστοιχες πειραματικές διατάξεις.
- Στο λογισμικό CANTERA και τη χρήση του στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

Στη συνέχεια, παρατίθενται κατάλληλα σε Πίνακες τα βασικά δεδομένα (συνθήκες) από πειραματικές εργασίες της βιβλιογραφίας που θα χρησιμοποιηθούν για σύγκριση με τα υπολογιστικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Τα δεδομένα αυτά περιλαμβάνουν τις αρχικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας, λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ) και περιεκτικότητας του καυσίμου μείγματος σε υδρογόνο.

### 1) Διάδοση στρωτής φλόγας προανάμιξης: ταχύτητα διάδοσης φλόγας

Όπως έχει αναφερθεί, τα πειραματικά δεδομένα για την ταχύτητα στρωτή φλόγας λήφθηκαν από έξι εργασίες της βιβλιογραφίας, τέσσερις για καύσιμο μείγμα καθαρού μεθανίου με ατμοσφαιρικό αέρα και δύο για μείγμα μεθανίου-υδρογόνου-ατμοσφαιρικού αέρα.

Στο άρθρο των Egolfopoulos et al. (1989) [5] οι αρχικές συνθήκες που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

**Πίνακας 1.** Αρχικές συνθήκες πειραματικών δεδομένων της εργασίας Egolfopoulos et al. (1989) [5], για καύσιμο μείγμα μεθανίου-αέρα

Πίεση εισόδου (atm)	Θερμοκρασία εισόδου (K)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα
0.25	298	0.65-1.40
0.50		0.60-1.50
1.00		0.50-1.50
2.00		0.50-1.50
3.00		0.50-1.50

Το δεύτερο άρθρο το οποίο αξιοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν αυτό των Hu et al. (2015) [7] (Πίνακας 2).

**Πίνακας 2.** Αρχικές συνθήκες πειραματικών δεδομένων της εργασίας Hu et al. (2015) [7], για καύσιμο μείγμα μεθανίου-αέρα

Πίεση εισόδου (atm)	Θερμοκρασία εισόδου (K)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα
0.9869	300,343,373,400,443	0.60-1.40
1.9738	300	
4.9346	300,373	
9.8692	300	
19.7385	300	

Η τρίτη εργασία είναι αυτή των Veloo et al. (2010) [6], η οποία δρα συμπληρωματικά με την προηγούμενη, καθώς δίνει ένα δεύτερο σετ σχετικών πειραματικών δεδομένων (Πίνακας 3).

**Πίνακας 3.** Αρχικές συνθήκες πειραματικών δεδομένων της εργασίας Veloo et al. (2010) [6], για καύσιμο μείγμα μεθανίου-αέρα

Πίεση εισόδου (atm)	Θερμοκρασία εισόδου (K)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα
1	343	0.70-1.40

Τέλος, η εργασία των Park et al. (2011) [8] παρουσιάζει πειραματικές μετρήσεις της στρωτής ταχύτητας φλόγας (Πίνακας 4).

**Πίνακας 4.** Αρχικές συνθήκες πειραματικών δεδομένων της εργασίας Park et al. (2011) [8], για καύσιμο μείγμα μεθανίου-αέρα

Πίεση εισόδου (atm)	Θερμοκρασία εισόδου (K)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα
1,2,4	298	0.60-1.40

Όσον αφορά στα πειραματικά δεδομένα για μείγματα μεθανίου-υδρογόνου, αυτά λήφθηκαν από την εργασία του Hermanns (Eindhoven University) (2007) [9]. Στην εργασία ο συγγραφέας ορίζει ως ποσοστό περιεκτικότητας του καυσίμου σε υδρογόνο την παρακάτω έκφραση, η οποία για ευκολία στη συνέχεια της εργασίας θα αναγράφεται ως  $s$ : ποσοστό καυσίμου μείγματος σε υδρογόνο. Οι αρχικές συνθήκες για τις οποίες διεξήχθησαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

$$R_{H_2} = \frac{X_{H_2}}{X_{H_2} + X_{CH_4}} \cdot 100\%.$$

**Πίνακας 5.** Αρχικές συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν της εργασίας Hermanns et al. (2007) [9], για καύσιμο μείγμα μεθανίου-υδρογόνου-αέρα

Πίεση εισόδου (atm)	Θερμοκρασία εισόδου (K)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα	Περιεκτικότητα μείγματος σε υδρογόνο (s)
1	298	0.60-1.50	0.1,0.2,0.3,0.4

Η εργασία των Yu et al.(1986) [10] παρουσιάζει πειραματικές μετρήσεις για τις αρχικές συνθήκες του Πίνακα 6.

**Πίνακας 6.** Αρχικές συνθήκες της εργασίας Yu et al. (1986) [10], για καύσιμο μείγμα μεθανίου-υδρογόνου-αέρα

Πίεση εισόδου (atm)	Θερμοκρασία εισόδου (K)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα	Περιεκτικότητα μείγματος σε υδρογόνο (s)
0.9862	298	0.50-1.60	0.1,0.2,0.3,0.4,0.5

## 2) Ισοβαρής καύση: χρόνος καθυστέρησης έναυσης

Όπως αναφέρθηκε, για το συγκεκριμένο πρόβλημα έχουν ληφθεί πειραματικά δεδομένα από πέντε εργασίες της βιβλιογραφίας για καύσιμο καθαρό μεθάνιο και τρεις για μείγμα μεθανίου-υδρογόνου.

Το πρώτο άρθρο είναι των Huang et al. (2004) [17], και οι αντίστοιχες αρχικές συνθήκες παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7. Αρχικές συνθήκες της εργασίας Huang et al. (2004) [17], για καύσιμο μείγμα μεθανίου-αέρα

Μοριακό Κλάσμα	Πίεση (atm)	Εύρος θερμοκρασίας (K)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα
0.095CH <sub>4</sub> ,0.192O <sub>2</sub> , 0.715 N <sub>2</sub>	16,23,30,40	1000-1333	0.7
0.068CH <sub>4</sub> ,0.196O <sub>2</sub> , 0.736 N <sub>2</sub>	16,30,40	1000-1388	1
0.120CH <sub>4</sub> ,0.185O <sub>2</sub> , 0.695 N <sub>2</sub>	30	1000-1388	1.3

Το δεύτερο σετ αρχικών συνθηκών λήφθηκε από την εργασία των Burke et al. (2015) [12]. Οι αρχικές συνθήκες του πειράματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8. Αρχικές συνθήκες της εργασίας Burke et al. (2015) [12], για καύσιμο μείγμα μεθανίου-αέρα

Μοριακό Κλάσμα	Αραιωτικό (N <sub>2</sub> )	Πίεση (atm)	Εύρος Θερμοκρασίας (K)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα
0.03055CH <sub>4</sub> ,0.20367O <sub>2</sub>	0.76578	10,25,44	1000-1500	0.3
0.04990CH <sub>4</sub> ,0.19960O <sub>2</sub>	0.7505	10,25,44	1000-1500	0.5
0.09506CH <sub>4</sub> ,0.19011O <sub>2</sub>	0.71483	10,25	900-1500	1
0.17361CH <sub>4</sub> ,0.17361O <sub>2</sub>	0.65278	10,25	900-1500	2

Το επόμενο άρθρο από το οποίο λήφθηκαν πειραματικά δεδομένα για την καύση μεθανίου, με εκτενή δεδομένα, είναι αυτό των Petersen et al. (1996) [13]. Οι αρχικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9. Αρχικές συνθήκες της εργασίας Petersen et al. (1996) [13], για καύσιμο μείγμα μεθανίου-αέρα

Πίεση (atm)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα (φ)	Εύρος θερμοκρασιών (K)	Αραιωτικό	Molar Fraction
40	3.0	900 - 1600	Αργόν (Ar)	0.2 CH <sub>4</sub> , 0.133 O <sub>2</sub> , 0.667 Ar
50	0.4	900 - 1600	Αργόν (Ar)	0.038 CH <sub>4</sub> , 0.192 O <sub>2</sub> , 0.77 Ar
55	3.0	900 - 1600	Αργόν (Ar)	0.273 CH <sub>4</sub> , 0.182 O <sub>2</sub> , 0.545 Ar
65	3.0	900 - 1600	Αργόν (Ar)	0.273 CH <sub>4</sub> , 0.182 O <sub>2</sub> , 0.545 Ar
85	3.0	900 - 1600	Αργόν (Ar)	0.2 CH <sub>4</sub> , 0.133 O <sub>2</sub> , 0.667 Ar
100	0.4	900 - 1600	Αργόν (Ar)	0.038 CH <sub>4</sub> , 0.192 O <sub>2</sub> , 0.77 Ar
115	3.0	900 - 1600	Αργόν (Ar)	0.2 CH <sub>4</sub> , 0.133 O <sub>2</sub> , 0.667 Ar
130	3.0	900 - 1600	Αργόν (Ar)	0.273 CH <sub>4</sub> , 0.182 O <sub>2</sub> , 0.545 Ar
150	0.4	900 - 1600	Αργόν (Ar)	0.038 CH <sub>4</sub> , 0.192 O <sub>2</sub> , 0.77 Ar
170	3.0	900 - 1600	Αργόν (Ar)	0.2 CH <sub>4</sub> , 0.133 O <sub>2</sub> , 0.667 Ar
260	3.0	900 - 1600	Αργόν (Ar)	0.2 CH <sub>4</sub> , 0.133 O <sub>2</sub> , 0.667 Ar
40	3.0	900 - 1600	Άζωτο (N <sub>2</sub> )	0.2 CH <sub>4</sub> , 0.133 O <sub>2</sub> , 0.667 N <sub>2</sub>
55	3.0	900 - 1600	Άζωτο (N <sub>2</sub> )	0.273 CH <sub>4</sub> , 0.182 O <sub>2</sub> , 0.545 N <sub>2</sub>
75	3.0	900 - 1600	Άζωτο (N <sub>2</sub> )	0.2 CH <sub>4</sub> , 0.133 O <sub>2</sub> , 0.667 N <sub>2</sub>
85	3.0	900 - 1600	Άζωτο (N <sub>2</sub> )	0.273 CH <sub>4</sub> , 0.182 O <sub>2</sub> , 0.545 N <sub>2</sub>
85	3.0	900 - 1600	Άζωτο (N <sub>2</sub> )	0.2 CH <sub>4</sub> , 0.133 O <sub>2</sub> , 0.667 N <sub>2</sub>
115	3.0	900 - 1600	Άζωτο (N <sub>2</sub> )	0.2 CH <sub>4</sub> , 0.133 O <sub>2</sub> , 0.667 N <sub>2</sub>
130	3.0	900 - 1600	Άζωτο (N <sub>2</sub> )	0.273 CH <sub>4</sub> , 0.182 O <sub>2</sub> , 0.545 N <sub>2</sub>

				N2
180	3.0	900 - 1600	Άζωτο (N2)	0.273CH4,0.182O2,0.545N2
15	6.0	900 - 1600	Ήλιο (He)	0.5 CH4,0.167O2,0.333HE
55	6.0	900 - 1600	Ήλιο (He)	0.5 CH4,0.167O2,0.333HE
70	6.0	900 - 1600	Ήλιο (He)	0.5 CH4,0.167O2,0.333HE
90	6.0	900 - 1600	Ήλιο (He)	0.5 CH4,0.167O2,0.333HE

Συμπληρωματικά με τις παραπάνω εργασίες χρησιμοποιήθηκαν αυτές των Seery et al. (1970) [14] και Lifshitz et al. (1971) [15], για τις αρχικές συνθήκες του Πίνακα 10:

**Πίνακας 10. Αρχικές συνθήκες των εργασιών Seery et al. (1970) [14] και Lifshitz et al. (1971) [15], για καύσιμο μείγμα μεθανίου-αέρα**

Πίεση εισόδου (atm)	Θερμοκρασία εισόδου (K)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα	Βιβλιογραφική αναφορά
2.55-10.65	1377-2025	0.5-2	Lifshitz et al.
1.73-4.83	1080-1772	1-5	Seery et al.

Τα πειραματικά δεδομένα για την καθυστέρηση έναυσης μείγματος μεθανίου-υδρογόνου λήφθηκαν από τις παρακάτω εργασίες.

Η πρώτη εργασία είναι των Zhang et al. (2012) [16], με αρχικές συνθήκες αυτές του Πίνακα 10.

**Πίνακας 11. Αρχικές συνθήκες της εργασίας Zhang et al. (2012) [16], για καύσιμο μείγμα μεθανίου-υδρογόνου-αέρα**

Μοριακό Κλάσμα (%)	Αραιωτικό (%)	Πίεση (atm)	Εύρος Θερμοκρασίας	Ποσοστό περιεκτικότητας σε υδρογόνο (s)
0.931CH <sub>4</sub> ,0.233H <sub>2</sub> ,3.956O <sub>2</sub>	94.88Ar	4.936	1250-1818	20%
0.837CH <sub>4</sub> ,0.558H <sub>2</sub> ,3.907O <sub>2</sub>	94.698Ar	9.8692	1000-1538	40%
0.697CH <sub>4</sub> ,1.046H <sub>2</sub> ,3.834O <sub>2</sub>	94.423Ar	19.7385	1000-1538	60%

Η δεύτερη είναι η εργασία των Huang et al. (2004) [17], με αρχικές συνθήκες αυτές του Πίνακα 11.

**Πίνακας 12. Αρχικές συνθήκες της εργασίας Huang et al. (2004) [17], για καύσιμο μείγμα μεθανίου-υδρογόνου-αέρα**

Μοριακό Κλάσμα (%)	Αραιωτικό (%)	Πίεση (atm)	Εύρος Θερμοκρασίας	Ποσοστό περιεκτικότητας σε υδρογόνο (s)
9CH <sub>4</sub> ,1.6H <sub>2</sub> ,18.8O <sub>2</sub>	70.6N <sub>2</sub>	16	1000-1333	15%
8.2CH <sub>4</sub> ,4.2H <sub>2</sub> ,18.4O <sub>2</sub>	69.2N <sub>2</sub>	40		35%

Ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα για τις παραπάνω αρχικές συνθήκες είναι φ=1 (στοιχειομετρικό μείγμα).

Η τελευταία πειραματική εργασία που εδώ αξιοποιήθηκε είναι αυτή των Donohoe et al. (2014) [18]. Οι αρχικές συνθήκες των πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 12.

Πίνακας 13. Αρχικές συνθήκες της εργασίας Donohoe et al. (2014) [18], για καύσιμο μείγμα μεθανίου-υδρογόνου-αέρα

Μοριακό Κλάσμα	Πίεση (atm)	Εύρος θερμοκρασιών (K)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ )	Ποσοστό περιεκτικότητας σε υδρογόνο (s)
0.0348CH <sub>4</sub> ,0.0523H <sub>2</sub> ,0.1917O <sub>2</sub>	1	1000-1450	0.5	60%
0.0416CH <sub>4</sub> ,0.1663H <sub>2</sub> ,0.1662O <sub>2</sub>	10		1	80%
0.0367CH <sub>4</sub> ,0.0158H <sub>2</sub> ,0.1990O <sub>2</sub>	30		0.5	30%
0.0131CH <sub>4</sub> ,0.0524H <sub>2</sub> ,0.1962O <sub>2</sub>			0.3	80%

Σημειώνεται ότι στην παραπάνω εργασία, τα δύο τελευταία μείγματα καυσίμου εμπεριέχουν φυσικό αέριο με παρουσία υδρογονανθράκων μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας.

### 3) Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης: προφίλ σημαντικών ενώσεων ως προς τη θερμοκρασία

Το πρώτο άρθρο της διεθνούς βιβλιογραφίας το οποίο αξιοποιείται για τη συλλογή πειραματικών δεδομένων για τα προφίλ σημαντικών ενώσεων ως προς τη θερμοκρασία σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης είναι αυτό των Cong et al. (2008) [19], για καύση μεθανίου. Οι αρχικές συνθήκες των πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 14. Αρχικές συνθήκες της εργασίας Cong et al. (2008) [19], για καύσιμο μείγμα μεθανίου-αέρα

Πίεση (atm)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ )	Εύρος θερμοκρασιών (K)	Αραιωτικό	Μοριακό Κλάσμα
1	0.1	1000-1200	Άζωτο N <sub>2</sub>	0.01CH <sub>4</sub> ,0.2O <sub>2</sub> ,0.79N <sub>2</sub>
1	0.6	1080-1300	Άζωτο N <sub>2</sub>	0.01CH <sub>4</sub> ,0.03333O <sub>2</sub> ,0.95667N <sub>2</sub>
1	1.5	1250-1450	Άζωτο N <sub>2</sub>	0.01CH <sub>4</sub> ,0.01333O <sub>2</sub> ,0.97667N <sub>2</sub>
10	0.1	900-1150	Άζωτο N <sub>2</sub>	0.01CH <sub>4</sub> ,0.2O <sub>2</sub> ,0.79N <sub>2</sub>
10	0.6	950-1230	Άζωτο N <sub>2</sub>	0.01CH <sub>4</sub> ,0.03333O <sub>2</sub> ,0.9567N <sub>2</sub>
10	1.0	1000-1300	Άζωτο N <sub>2</sub>	0.01CH <sub>4</sub> ,0.02O <sub>2</sub> ,0.97N <sub>2</sub>
10	1.5	1100-1250	Άζωτο N <sub>2</sub>	0.01CH <sub>4</sub> ,0.01333O <sub>2</sub> ,0.97667N <sub>2</sub>

Σημειώνεται ότι ο χρόνος παραμονής των αντιδρώντων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα είναι ίσος με 120ms για πίεση εισαγωγής 1 atm, και 250ms για πίεση εισαγωγής 10 atm.

Στο ίδιο άρθρο, οι συγγραφείς εξετάζουν και την προσθήκη υδρογόνου στο καύσιμο μείγμα, συνεπώς αυτό αποτελεί πολύ καλή πηγή, καθώς καλύπτει και τις δύο περιπτώσεις καυσίμου μείγματος που εξετάζουμε στην παρούσα εργασία.

Η δεύτερη εργασία επί του θέματος είναι αυτή των Cong and Dagaut (2009) [20], στην οποία εξετάζονται τα προφίλ που προκύπτουν με την εφαρμογή των παρακάτω αρχικών συνθηκών:

Πίνακας 15. Αρχικές συνθήκες της εργασίας Cong and Dagaut (2009) [20], για καύσιμο μείγμα μεθανίου-αέρα

Πίεση (atm)	Λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ )	Εύρος θερμοκρασιών (K)	Αραιωτικό	Μοριακό Κλάσμα
1	0.3	1000-1200	Άζωτο N <sub>2</sub>	0.01CH <sub>4</sub> ,0.0667O <sub>2</sub> ,0.9233N <sub>2</sub>
10	0.3	900-1200	Άζωτο N <sub>2</sub>	0.01CH <sub>4</sub> ,0.0667O <sub>2</sub> ,0.9233N <sub>2</sub>

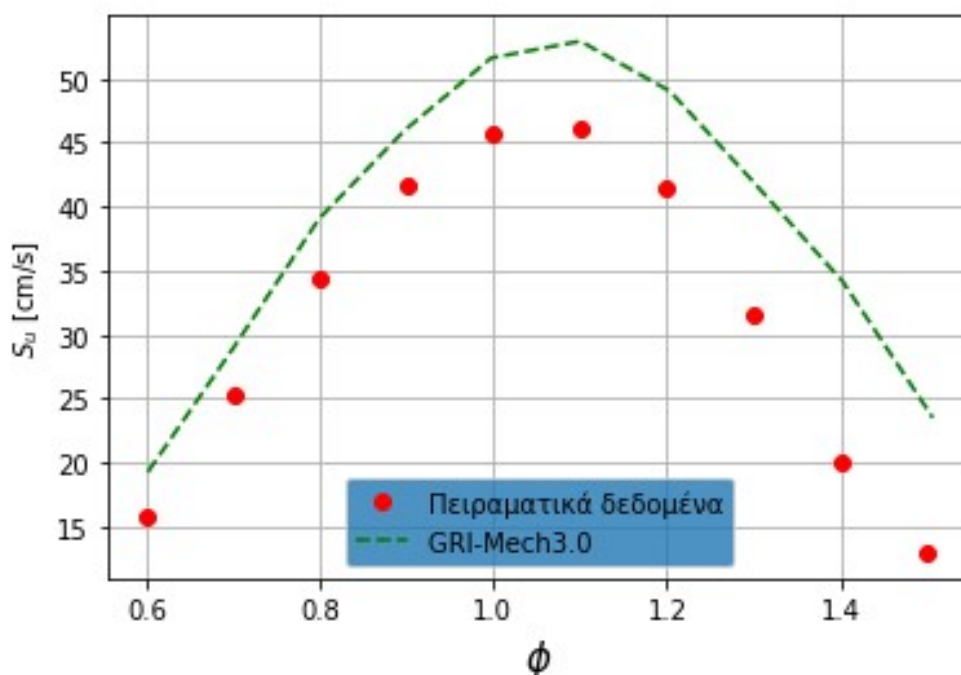
Ακολούθως, θα γίνει σύγκριση των παραπάνω έμμεσων πειραματικών δεδομένων με υπολογιστικά αποτελέσματα με βάση τον λεπτομερή μηχανισμό GRI-Mech3.0, για τα τρία πρότυπα προβλήματα, ώστε να αξιολογηθεί ο μηχανισμός, σε ένα σημαντικό εύρος συνθηκών λειτουργίας και σύστασης του καυσίμου μείγματος, και να πιστοποιηθεί η καταλληλότητά του για περαιτέρω μείωση με χρήση της μεθόδου ανάλυσης παραγόμενης εντροπίας.

## 5.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων λεπτομερούς χημείας με πειραματικά δεδομένα

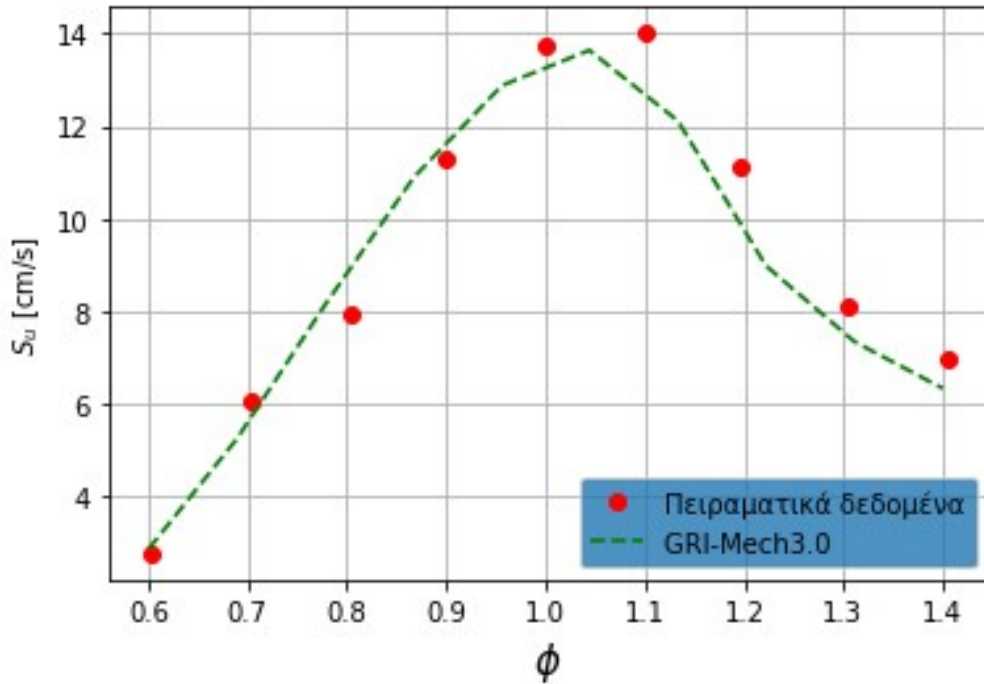
Στην παρούσα ενότητα συγκρίνονται υπολογιστικά αποτελέσματα, με χρήση του μηχανισμού GRI-Mech3.0, με πειραματικά δεδομένα. Στο πλαίσιο αυτό παρουσιάζονται σχετικά διαγράμματα, για καύσιμο μεθάνιο, καθώς και μείγμα μεθανίου-υδρογόνου.

### 5.4.1 Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης

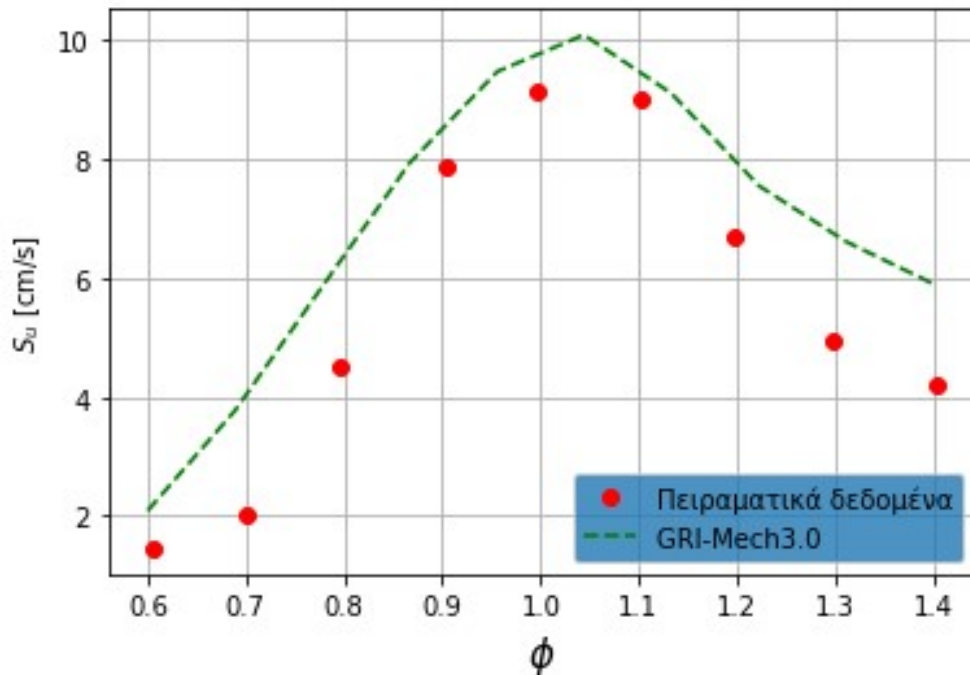
#### 5.4.1.1 Καύσιμο: Μεθάνιο ( $CH_4$ )



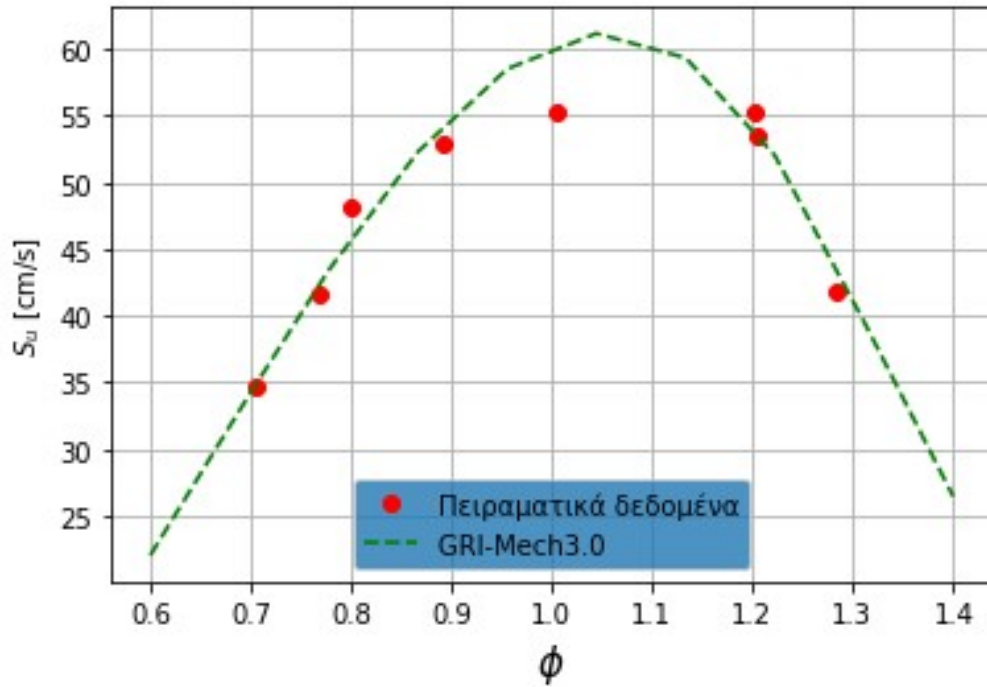
Εικόνα 14. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=0.5$  atm και θερμοκρασία άκανστου μίγματος  $T_u=298$  K. Υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση του μηχανισμού GRI-Mech3.0 και πειραματικά δεδομένα της εργασίας Egolfopoulos et al. (1989) [5].



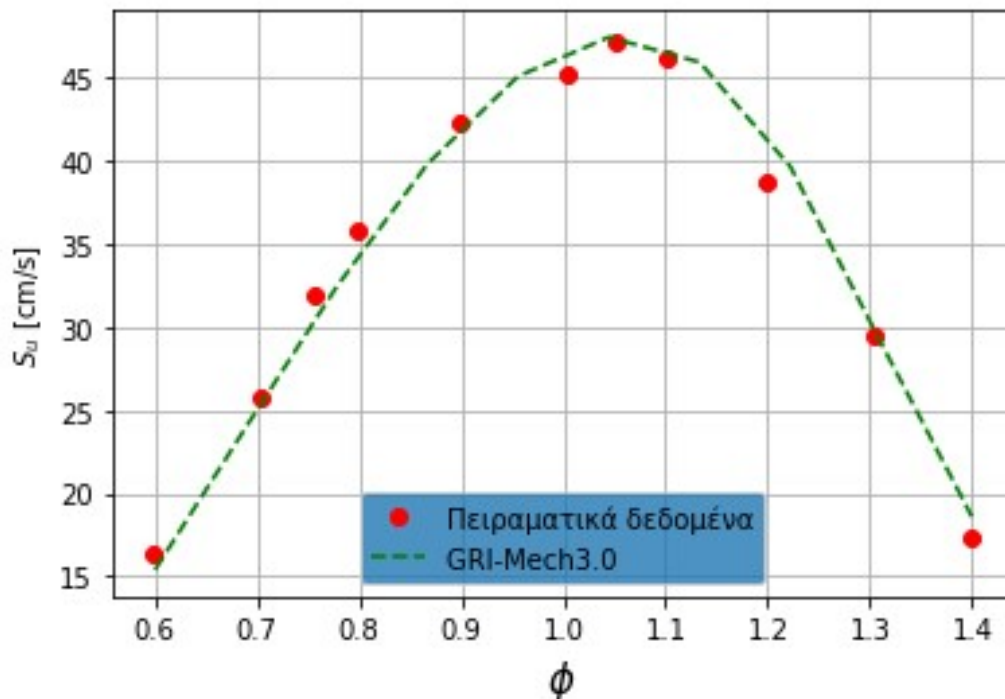
Εικόνα 15. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=9.8692$  atm και θερμοκρασία άκαστου μίγματος  $T_u=300$ K. Υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση του μηχανισμού GRI-Mech3.0 και πειραματικά δεδομένα της εργασίας Hu et al. (2015) [7].



Εικόνα 16. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=19.7385$  atm και θερμοκρασία άκαστου μίγματος  $T_u=300$ K. Υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση του μηχανισμού GRI-Mech3.0 και πειραματικά δεδομένα της εργασίας Hu et al. (2015) [7].



Εικόνα 17. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=0.9869$  atm και θερμοκρασία άκανστου μίγματος  $T_u = 400$  K . Υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση του μηχανισμού GRI-Mech3.0 και πειραματικά δεδομένα της εργασίας Hu et al. (2015) [7].



Εικόνα 18. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=0.9869$  atm και θερμοκρασία άκανστου μίγματος  $T_u = 343$  K . Υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση του μηχανισμού GRI-Mech3.0 και πειραματικά δεδομένα της εργασίας Hu et al. (2015) [7].

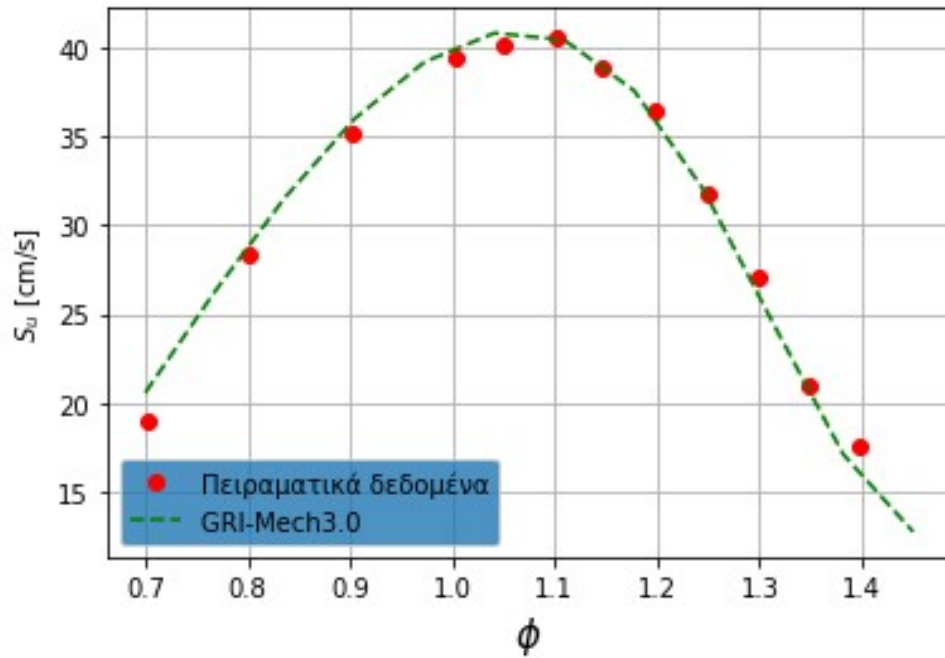


#### 5.4.1.2 Καύσιμο: Μείγμα μεθανίου ( $CH_4$ ) και υδρογόνου ( $H_2$ )

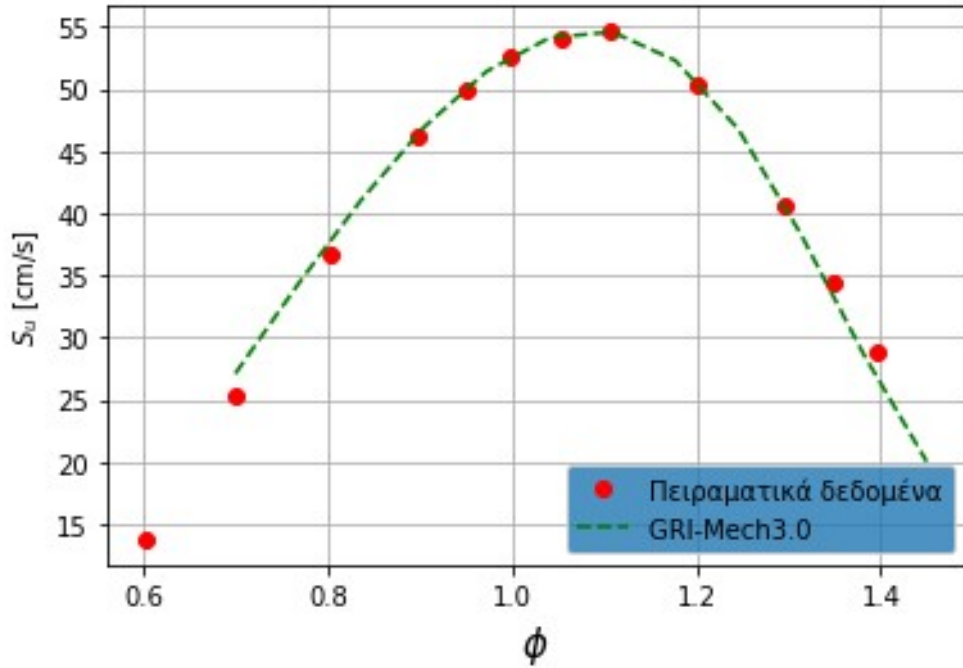
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η περιεκτικότητα του μείγματος σε υδρογόνο δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\mathcal{R}_{H_2} = \frac{X_{H_2}}{X_{H_2} + X_{CH_4}} \cdot 100\%.$$

και στα διαγράμματα που ακολουθούν θα συμβολίζεται με το λατινικό γράμμα  $s$ .



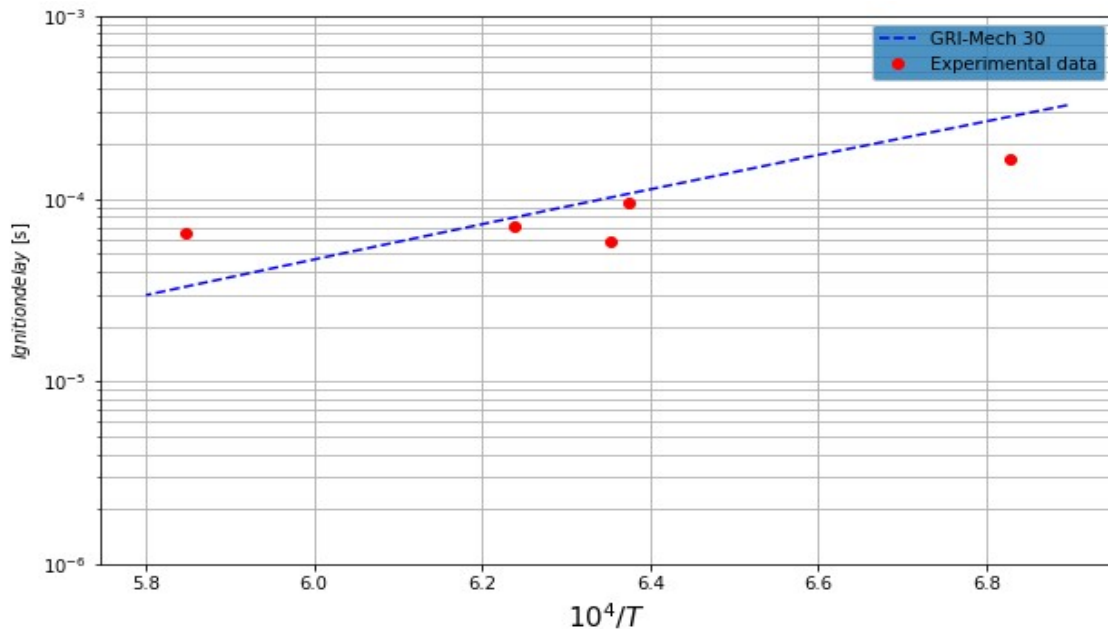
Εικόνα 19. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=1$  atm, θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u = 300$ K και περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο ίση με  $s=0.1$  (10%). Υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση του μηχανισμού GRI-Mech3.0 και πειραματικά δεδομένα της εργασίας του Hermans (2007) [9].



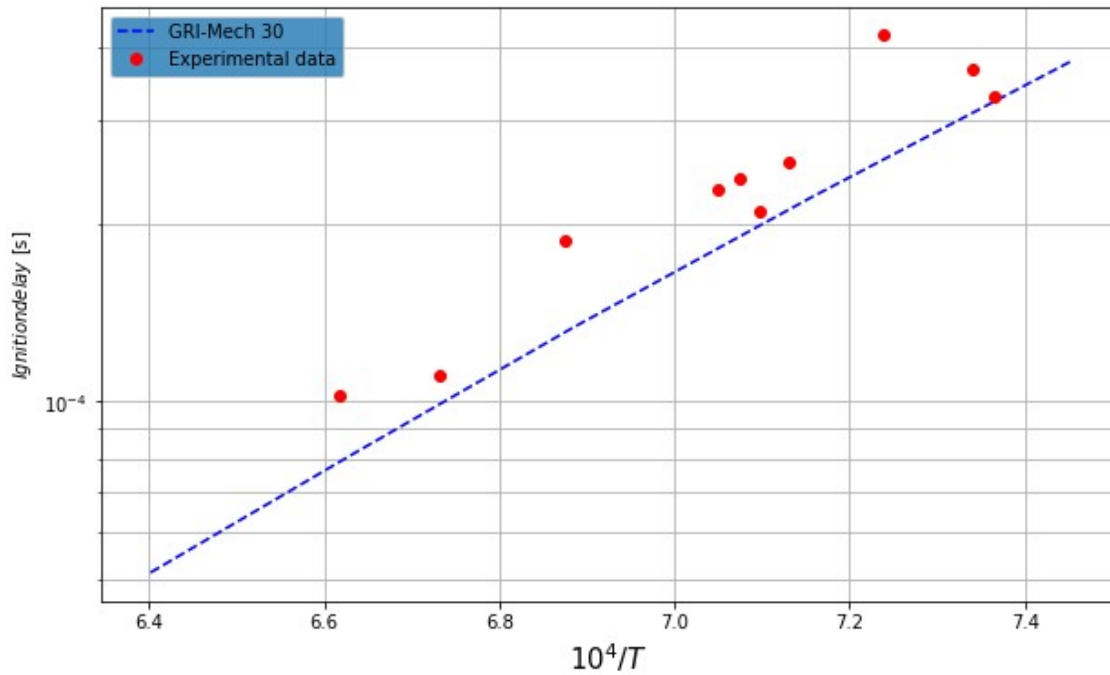
Εικόνα 20. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ), για  $P=1$  atm , θερμοκρασία άκαυστου μίγματος  $T_u = 300$ K και περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο ίση με  $s=0.4$  (40%) . Υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση του μηχανισμού GRI-Mech3.0 και πειραματικά δεδομένα της εργασίας του Hermanns (2007) [9].

## 5.4.2 Καθυστέρηση έναυσης

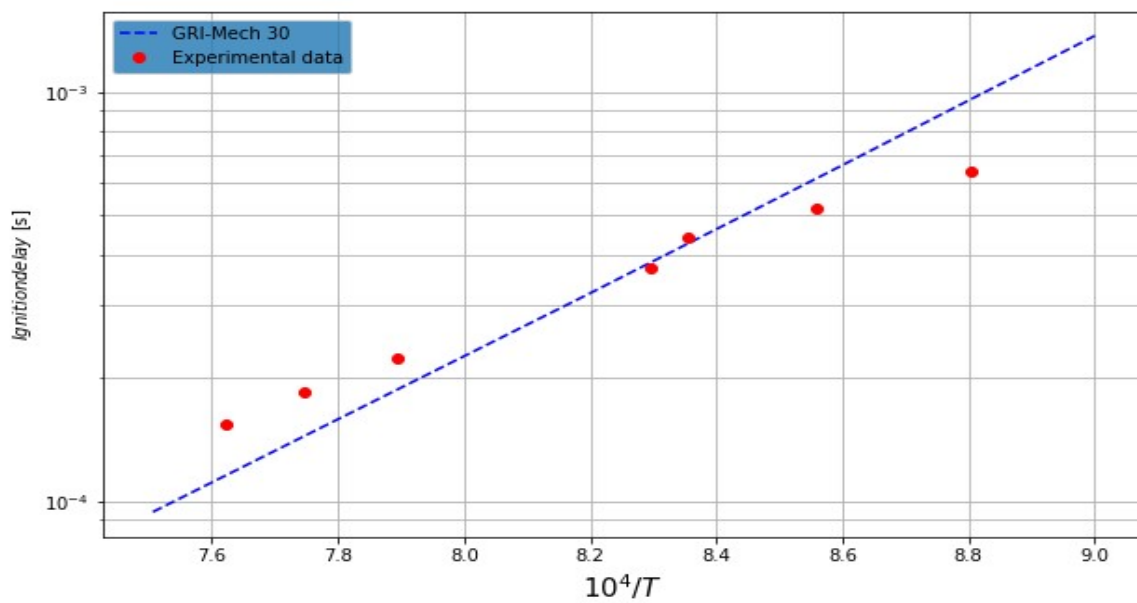
### 5.4.2.1 Καύσιμο: Μεθάνιο ( $CH_4$ )



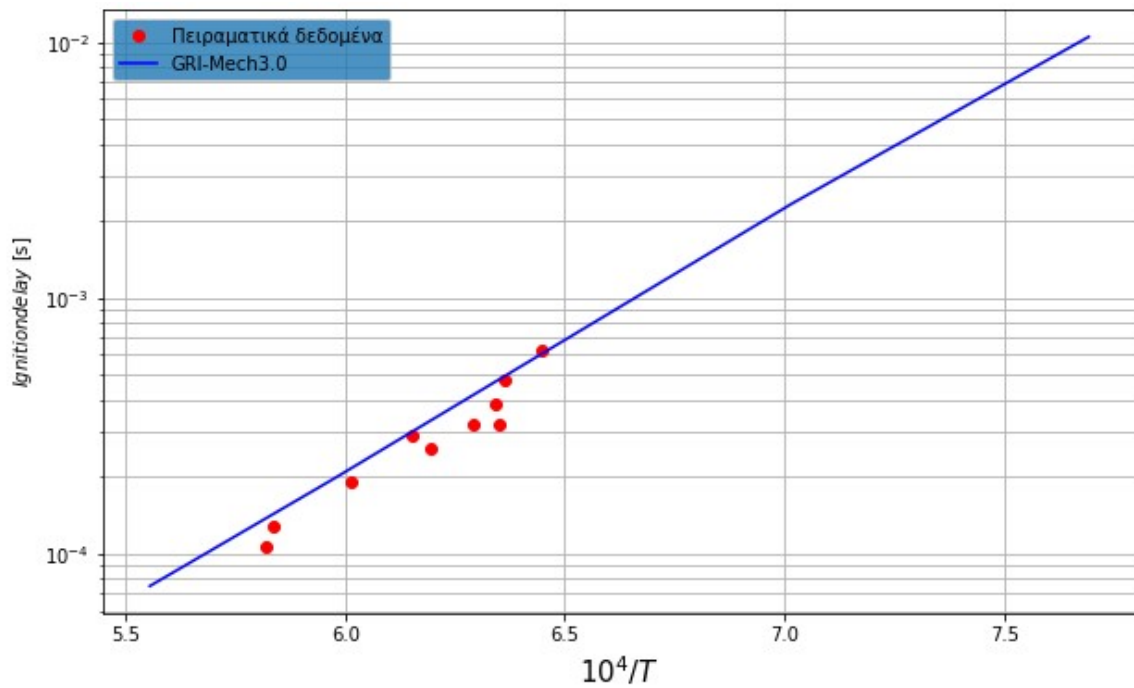
Εικόνα 21. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, συγκρίνοντάς τον με πειραματικά δεδομένα της εργασίας των Burke et al (2015) [12] για αρχικές συνθήκες  $P=9.22$  atm και  $\phi=1.0$ . Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



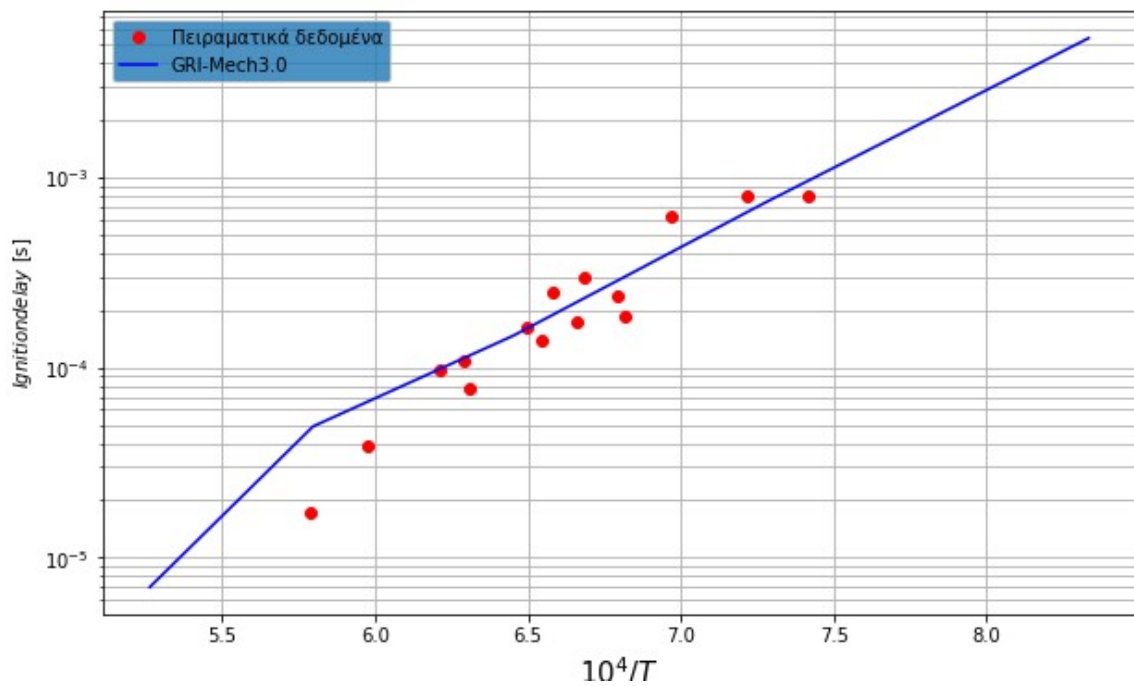
Εικόνα 22. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, συγκρίνοντάς τον με πειραματικά δεδομένα της εργασίας Petersen et al. (1996) [13] για αρχικές συνθήκες  $P=40$  atm και  $\phi=3.0$ . Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



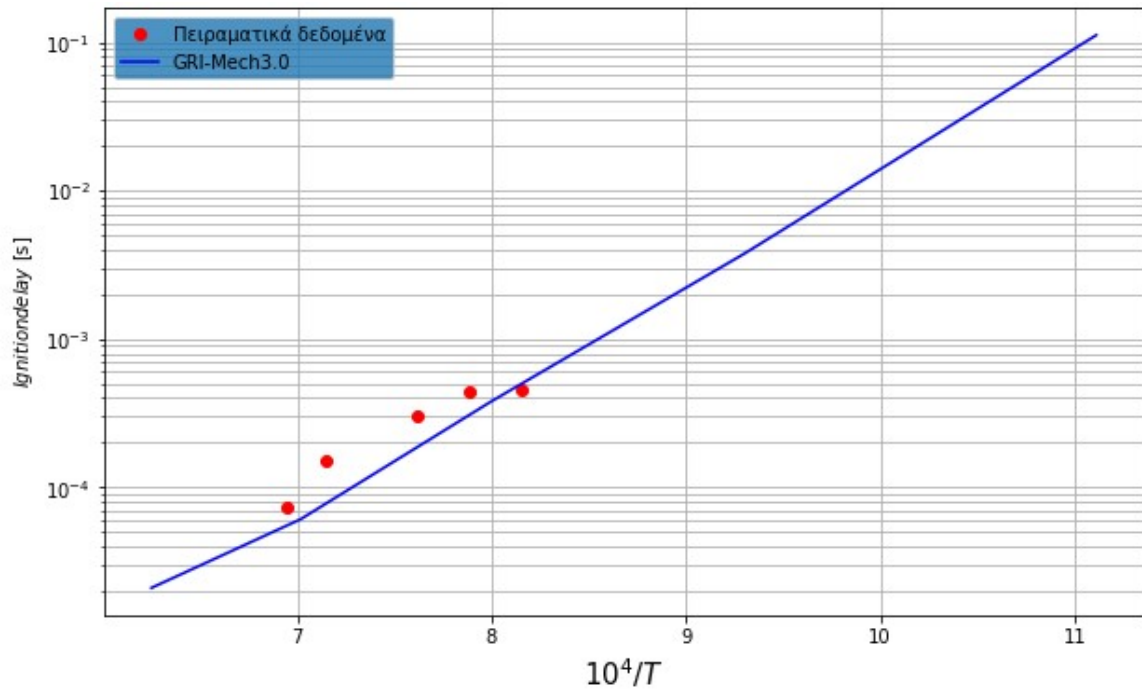
Εικόνα 23. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, συγκρίνοντάς τον με πειραματικά δεδομένα της εργασίας Petersen et al. (1996) [13] για αρχικές συνθήκες  $P=100$  atm και  $\phi=0.4$ . Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



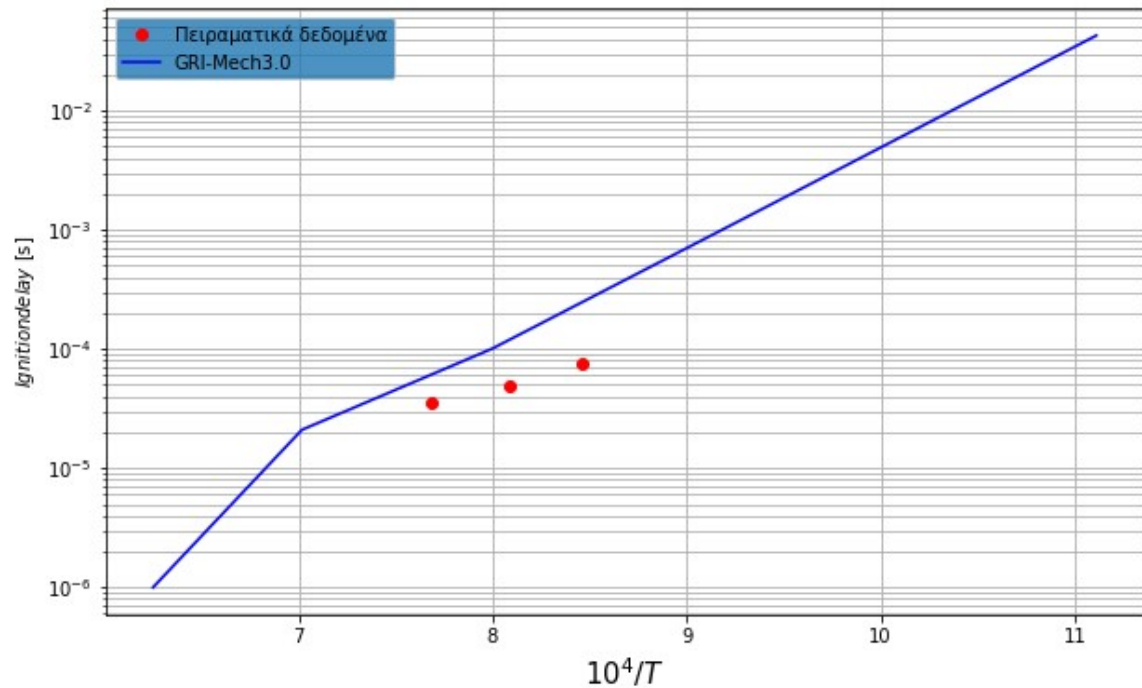
Εικόνα 24. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, συγκρίνοντάς τον με πειραματικά δεδομένα της εργασίας Seery et al. (1970) [14] για αρχικές συνθήκες  $P=1.82\text{atm}$  και  $\phi=2$ . Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



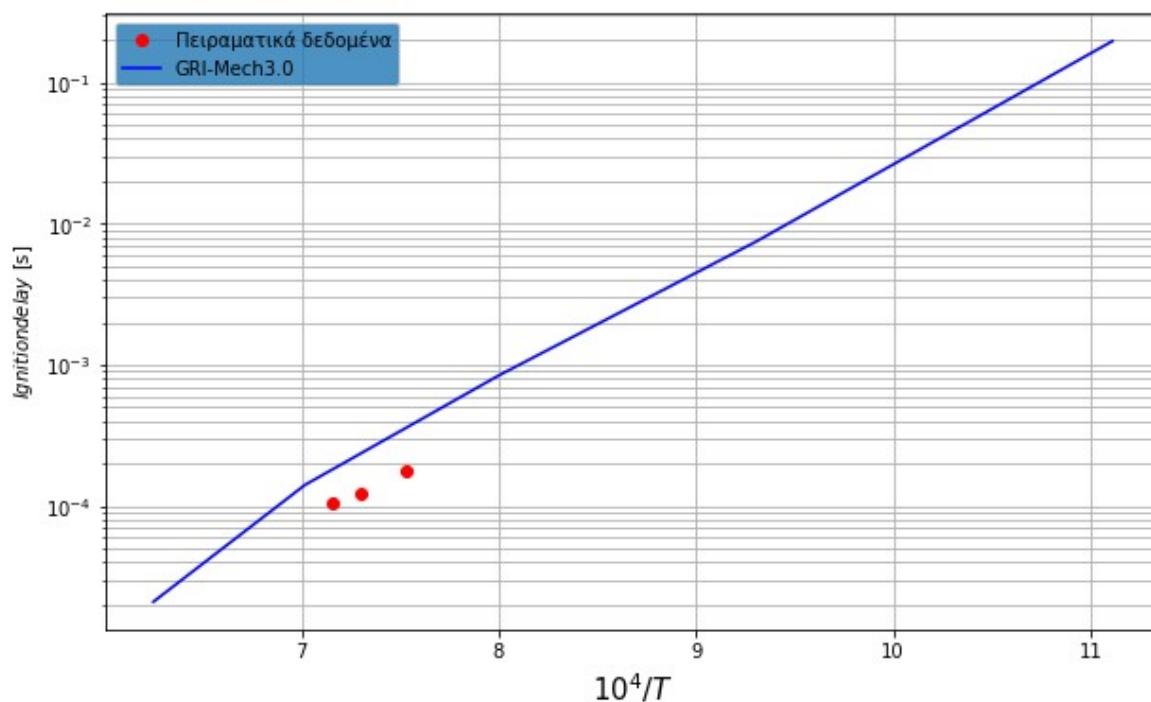
Εικόνα 25. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, συγκρίνοντάς τον με πειραματικά δεδομένα της εργασίας Seery et al. (1970) [14] για αρχικές συνθήκες  $P=4\text{atm}$  και  $\phi=0.1$ . Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



Εικόνα 26. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, συγκρίνοντάς τον με πειραματικά δεδομένα της εργασίας Petersen et al. (1996) [13] για αρχικές συνθήκες  $P=85 \text{ atm}$  και  $\phi=3$ . Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

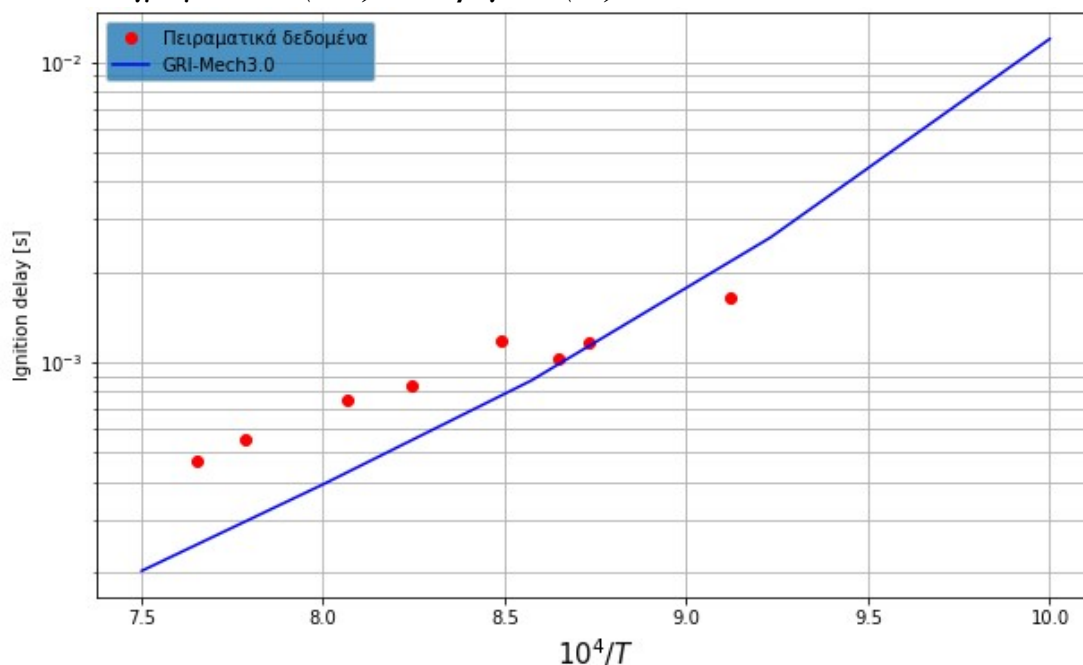


Εικόνα 27. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, συγκρίνοντάς τον με πειραματικά δεδομένα της εργασίας Petersen et al. (1996) [13] για αρχικές συνθήκες  $P=260 \text{ atm}$  και  $\phi=3$ . Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

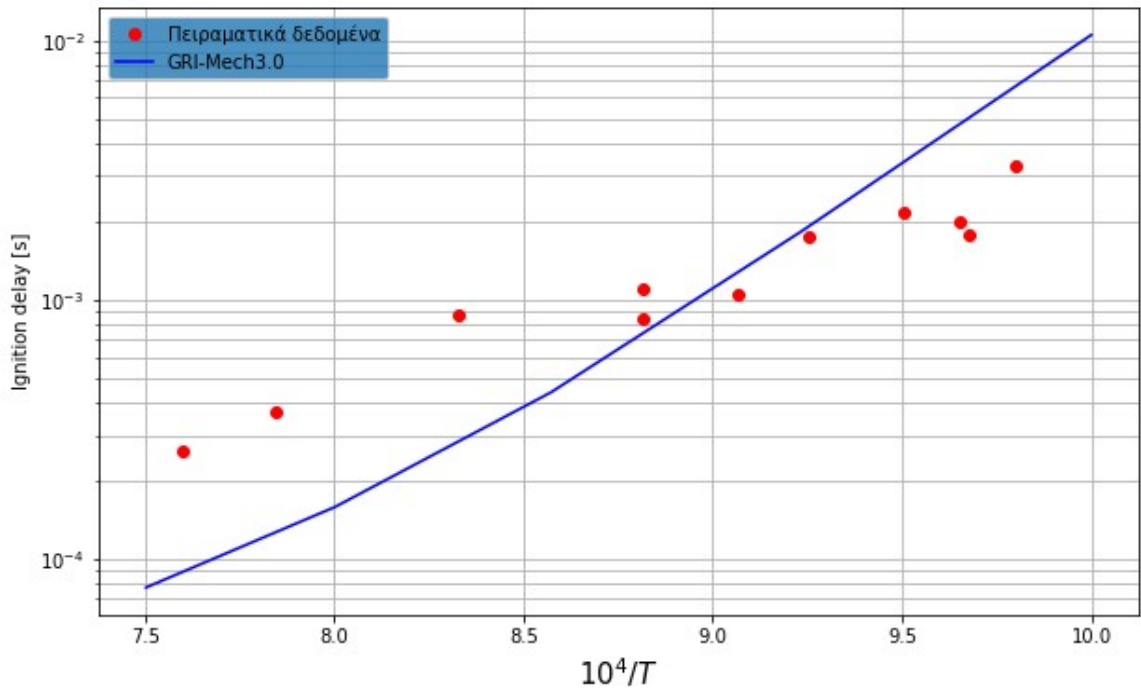


Εικόνα 28. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, συγκρίνοντάς τον με πειραματικά δεδομένα της εργασίας Petersen et al. (1996) [13] για αρχικές συνθήκες  $P=70$  atm και  $\phi=6$ . Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

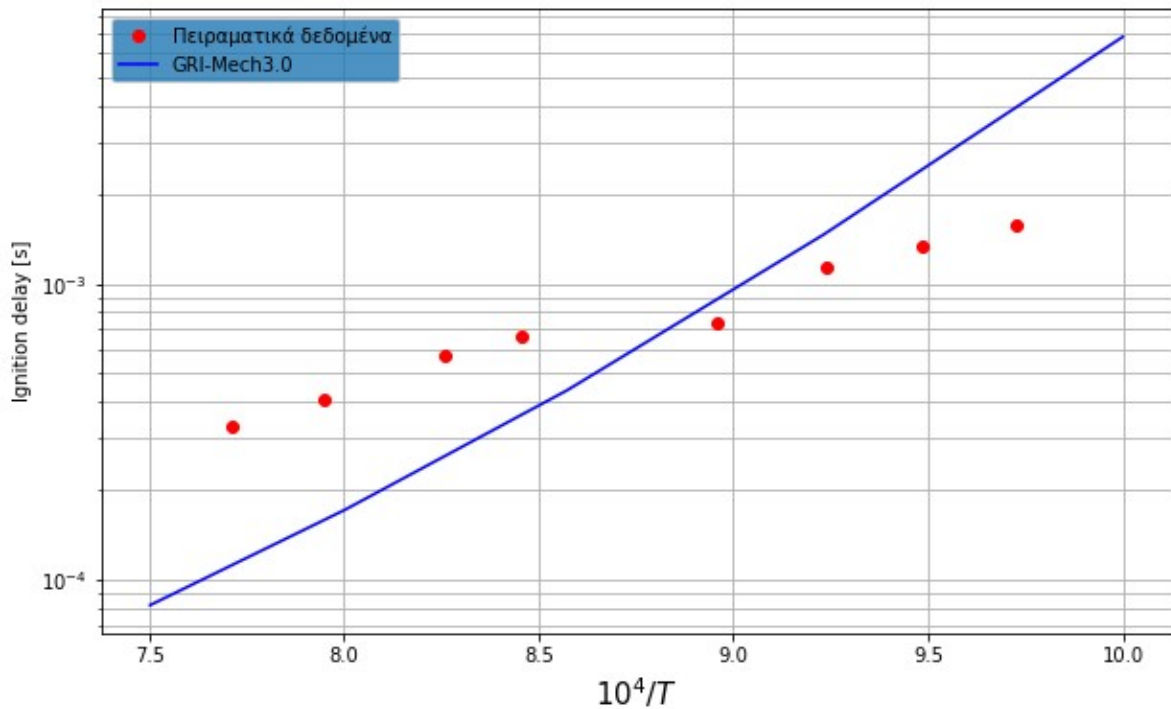
#### 5.4.2.2 Μείγμα μεθανίου ( $CH_4$ ) και υδρογόνου ( $H_2$ )



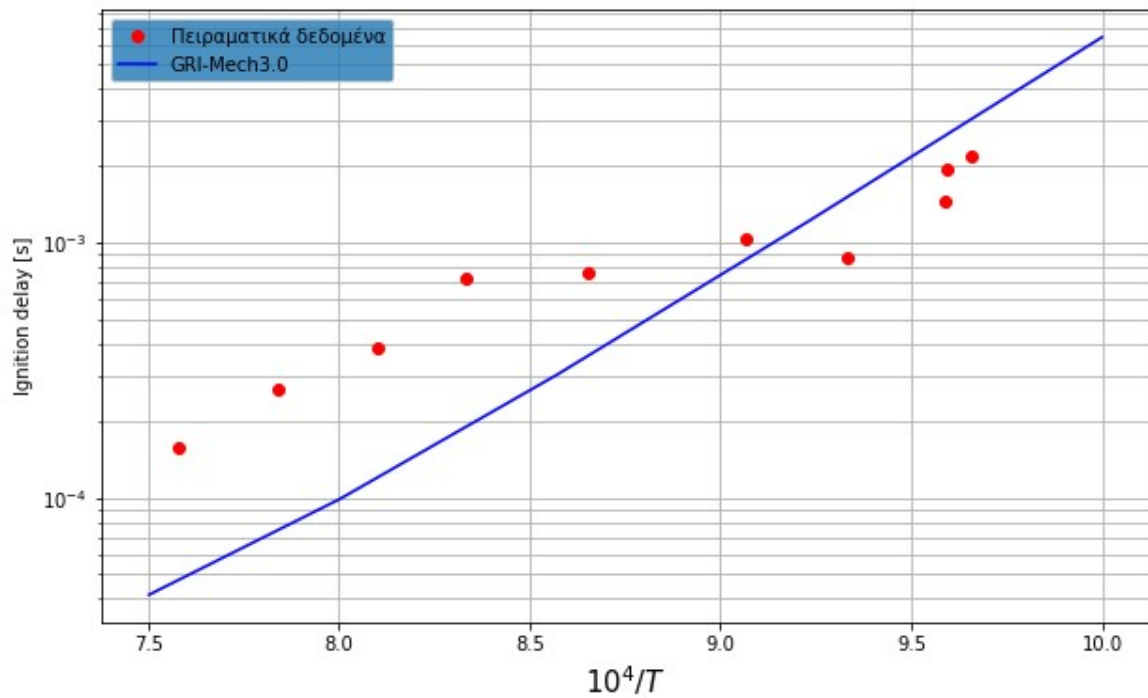
Εικόνα 29. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, συγκρίνοντάς τον με πειραματικά δεδομένα της εργασίας Huang et al. (2004) [11] για αρχικές συνθήκες  $P=16$  atm,  $\phi=1$  και  $s=0.15$  (15%). Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



Εικόνα 30. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, συγκρίνοντάς τον με πειραματικά δεδομένα της εργασίας Huang et al. (2004) [11] για αρχικές συνθήκες  $P=16\text{atm}$ ,  $\phi=1$  και  $s=0.35$  (35%). Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



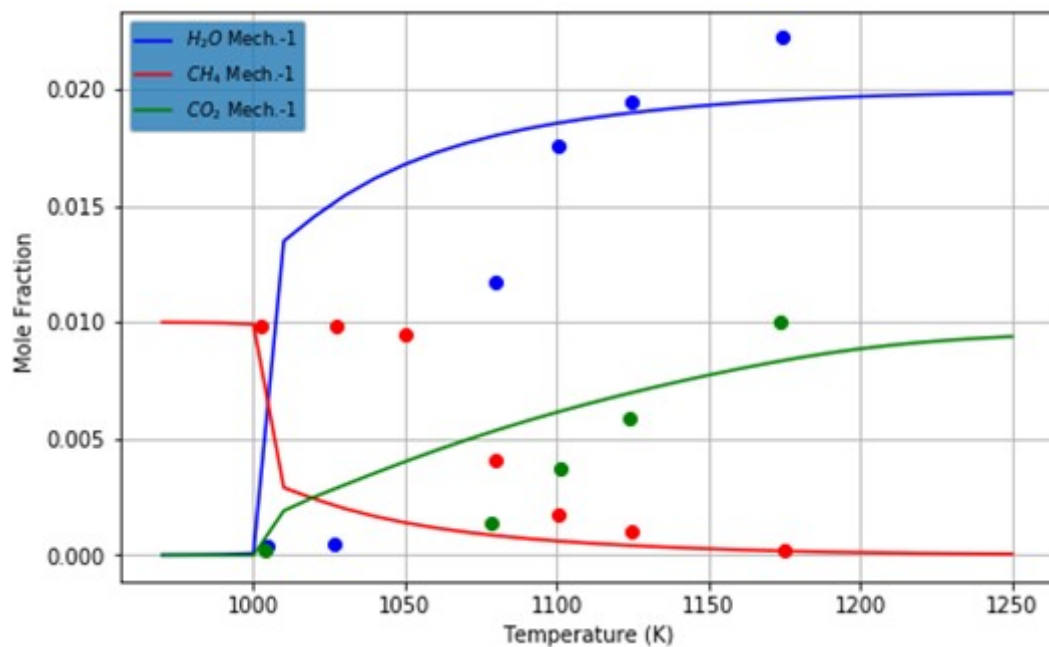
Εικόνα 31. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, συγκρίνοντάς τον με πειραματικά δεδομένα της εργασίας Huang et al. (2004) [11] για αρχικές συνθήκες  $P=40\text{atm}$ ,  $\phi=1$  και  $s=0.15$  (15%). Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



Εικόνα 32. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, συγκρίνοντάς τον με πειραματικά δεδομένα της εργασίας Huang et al. (2004) [11] για αρχικές συνθήκες  $P=40\text{atm}$ ,  $\phi=1$  και  $s=0.35$  (35%). Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

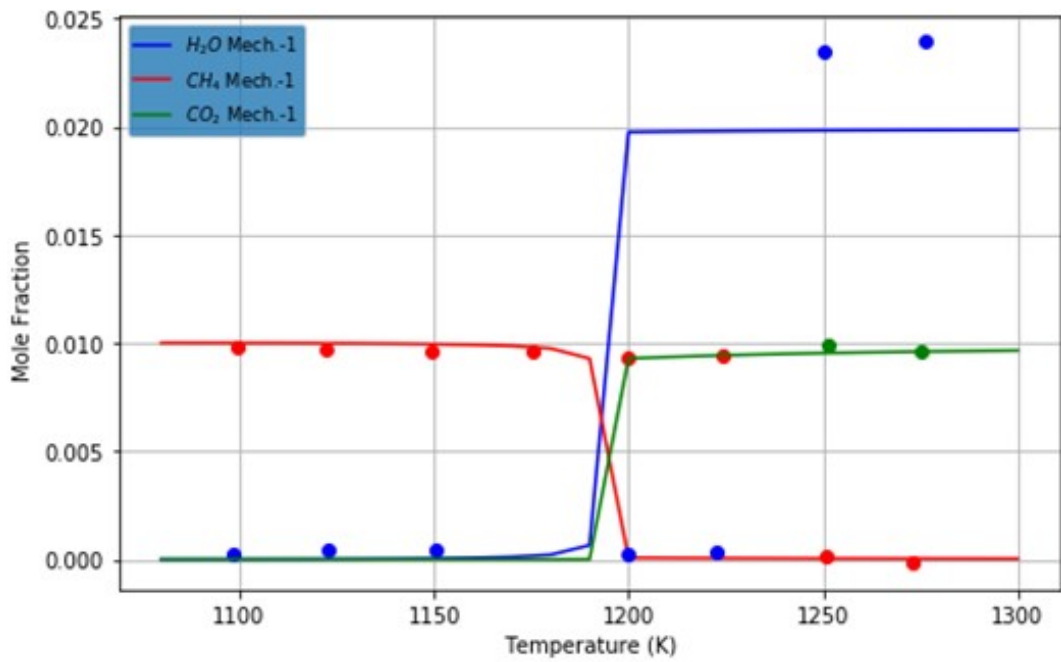
### 5.4.3 Προφίλ σημαντικών ενώσεων στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης

#### 5.4.3.1 Καύσιμο: Μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ )

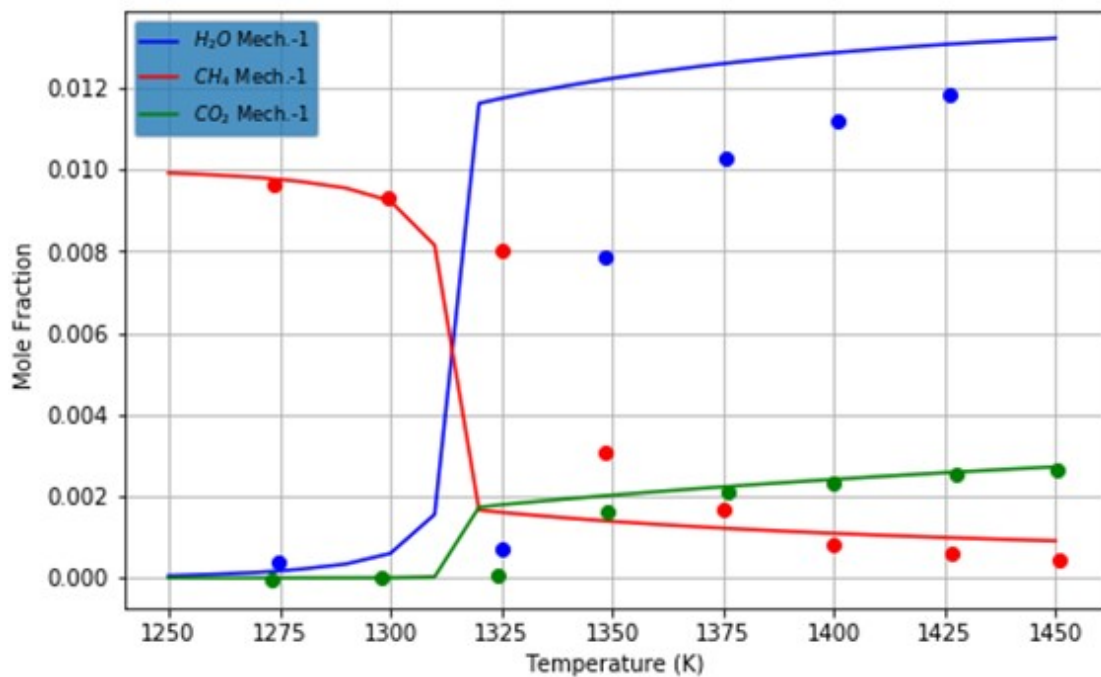


Εικόνα 33. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=0.1$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong et al. (2008) [19].

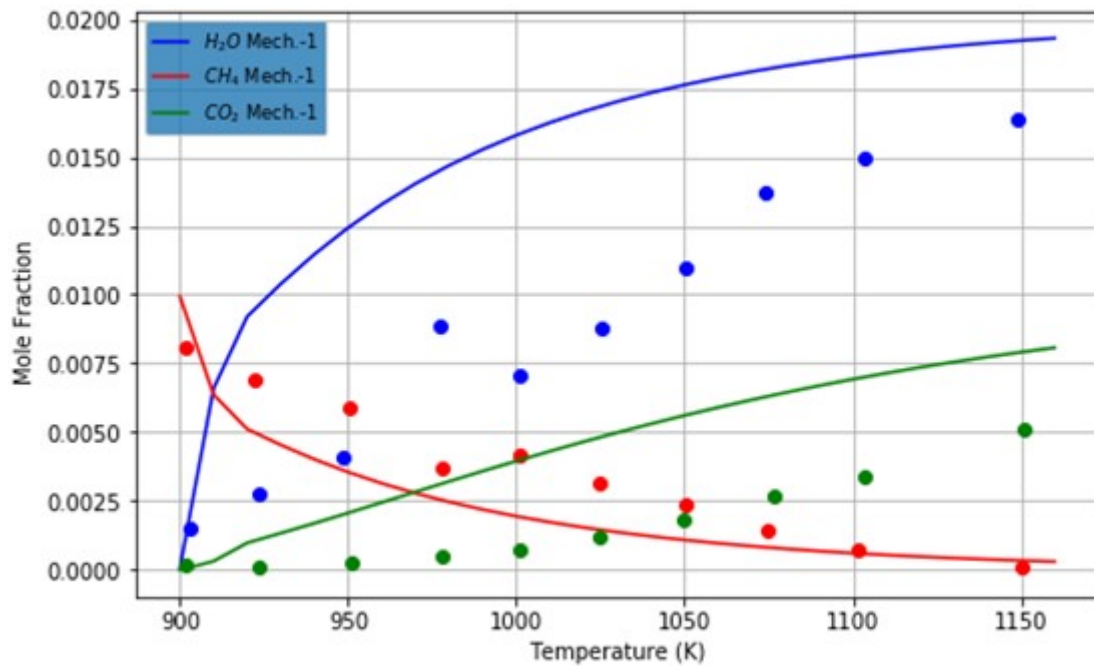




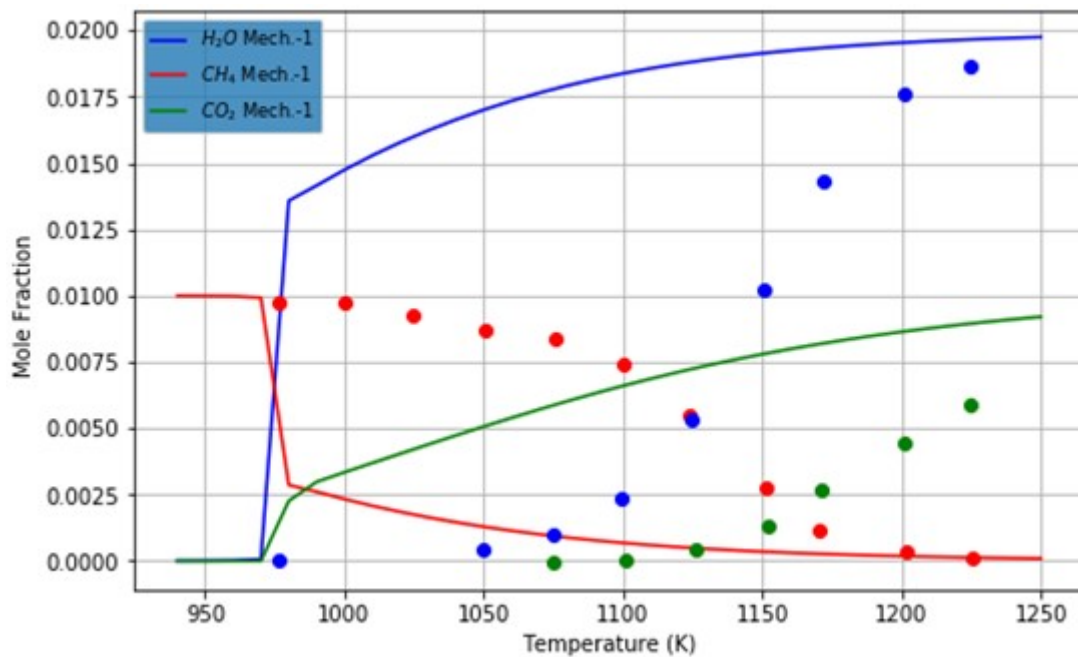
Εικόνα 34. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου (CH<sub>4</sub>), νερού (H<sub>2</sub>O) και διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες P=1atm και φ=0.6 για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong et al. (2008) [19].



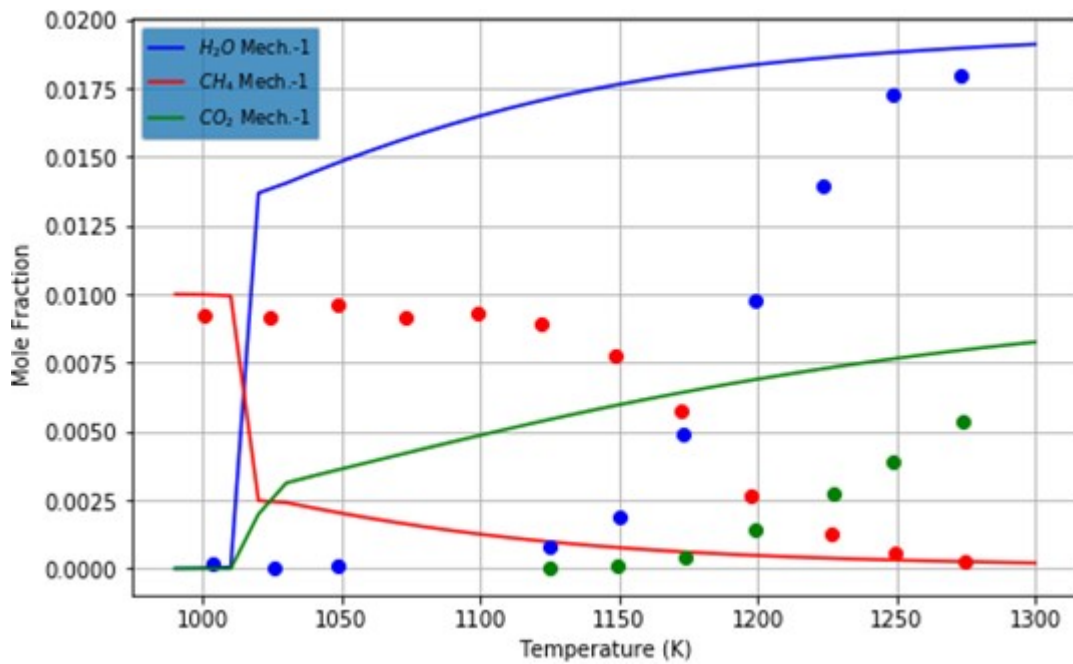
Εικόνα 35. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου (CH<sub>4</sub>), νερού (H<sub>2</sub>O) και διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες P=1atm και φ=1.5 για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong et al. (2008) [19].



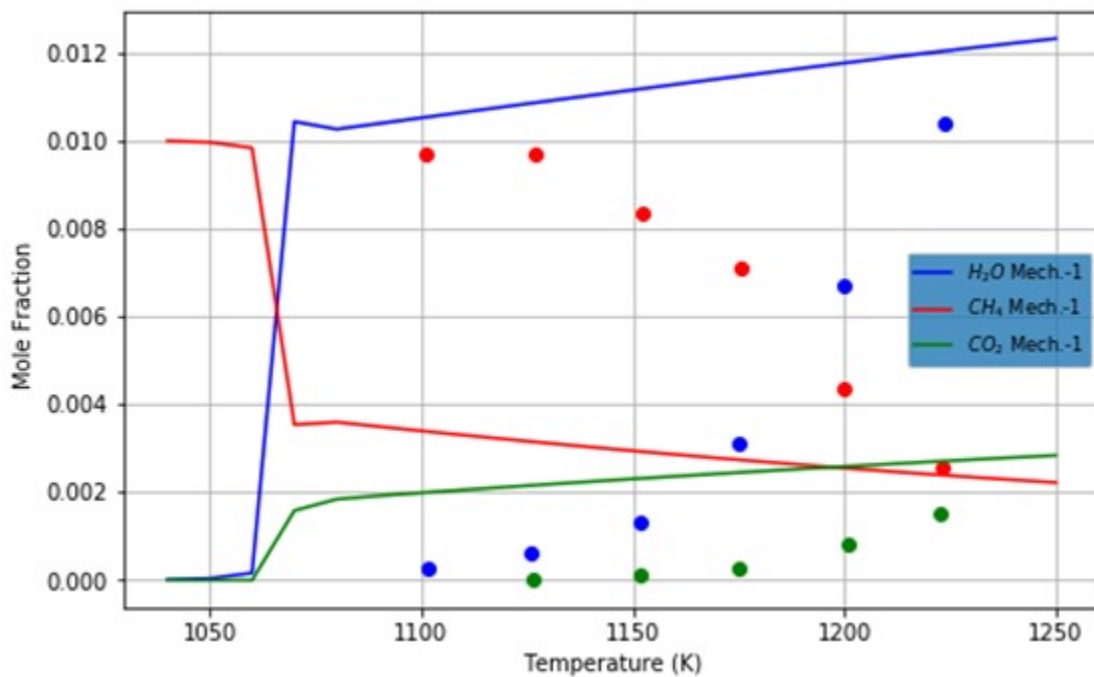
Εικόνα 36. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=10\text{atm}$  και  $\phi=0.1$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong et al. (2008) [19].



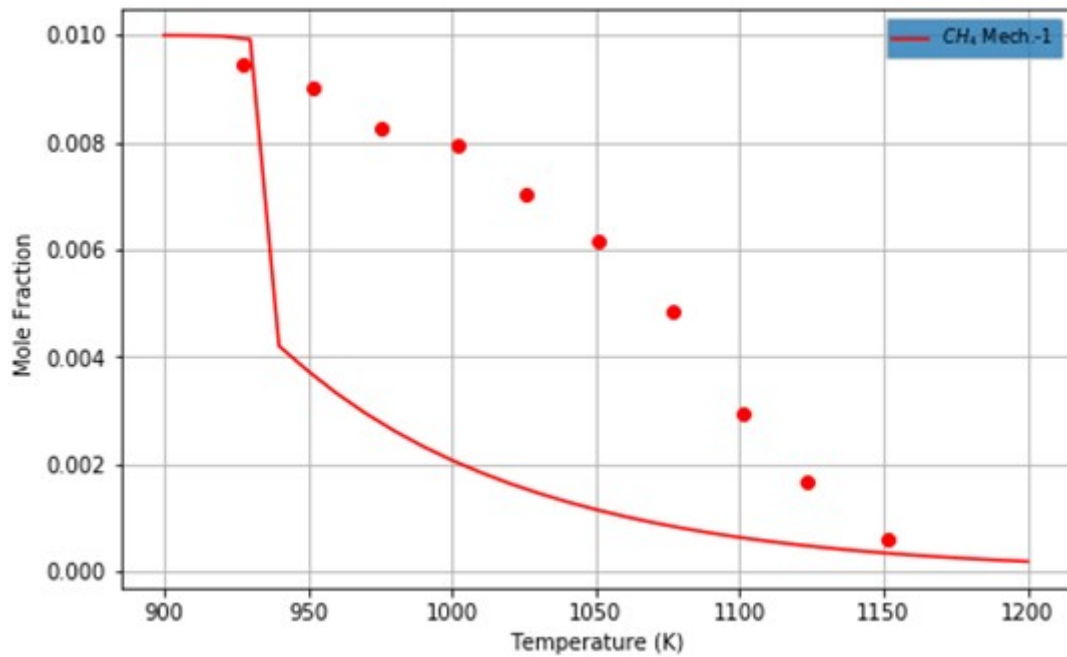
Εικόνα 37. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=10\text{atm}$  και  $\phi=0.6$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong et al. (2008) [19].



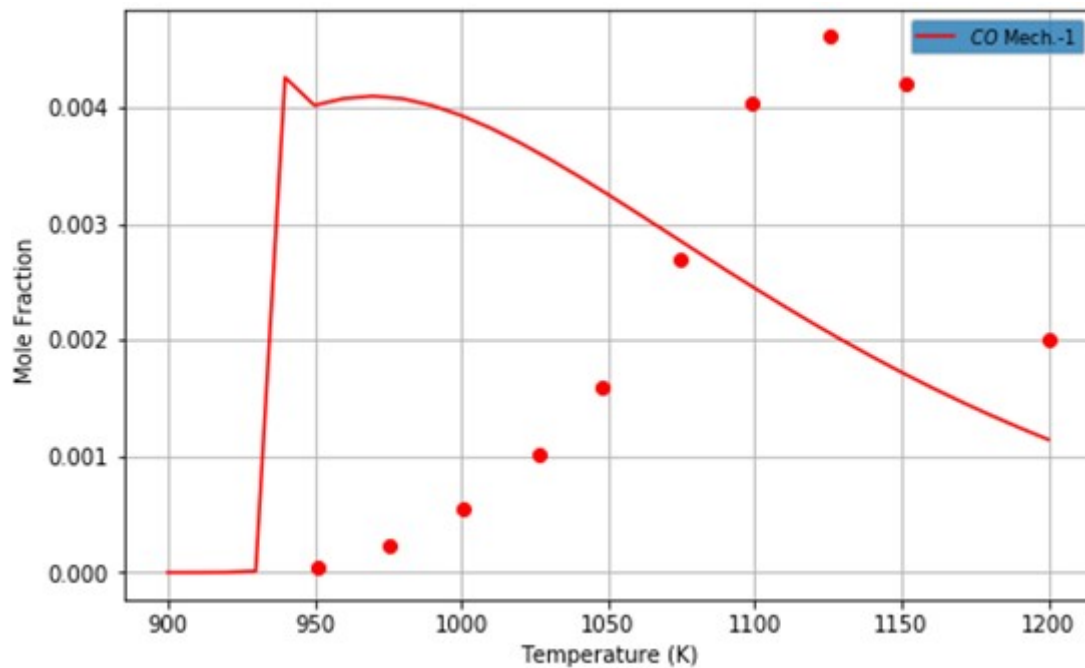
Εικόνα 38. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμειξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=10\text{atm}$  και  $\phi=1.0$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong et al. (2008) [19].



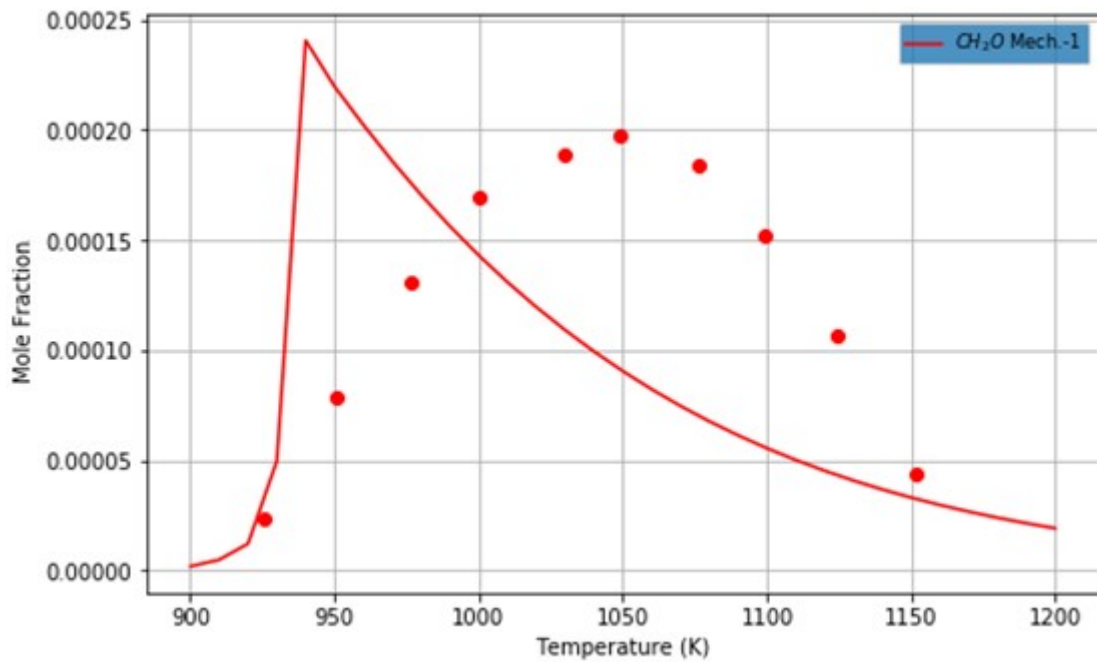
Εικόνα 39. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμειξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=10\text{atm}$  και  $\phi=1.5$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong et al. (2008) [19].



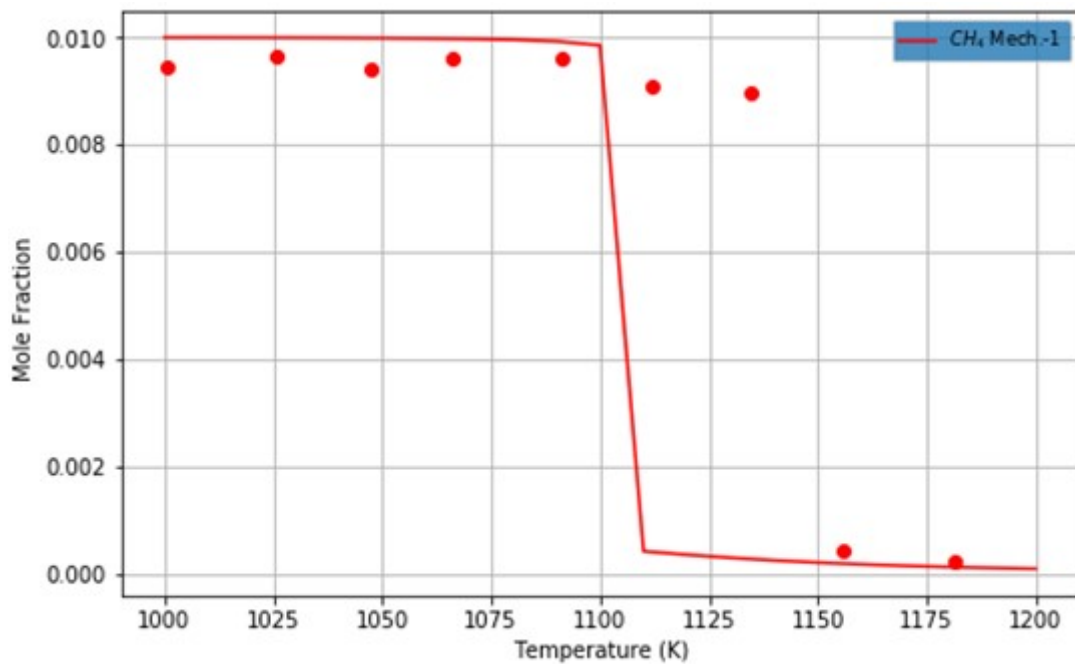
Εικόνα 40. Προφίλ μοριακού κλάσματος μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) ως προς τη θερμοκρασία για μείγμα καυσίμου μεθανίου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=10\text{atm}$  και  $\phi=0.3$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong and Dagaut (2009) [23].



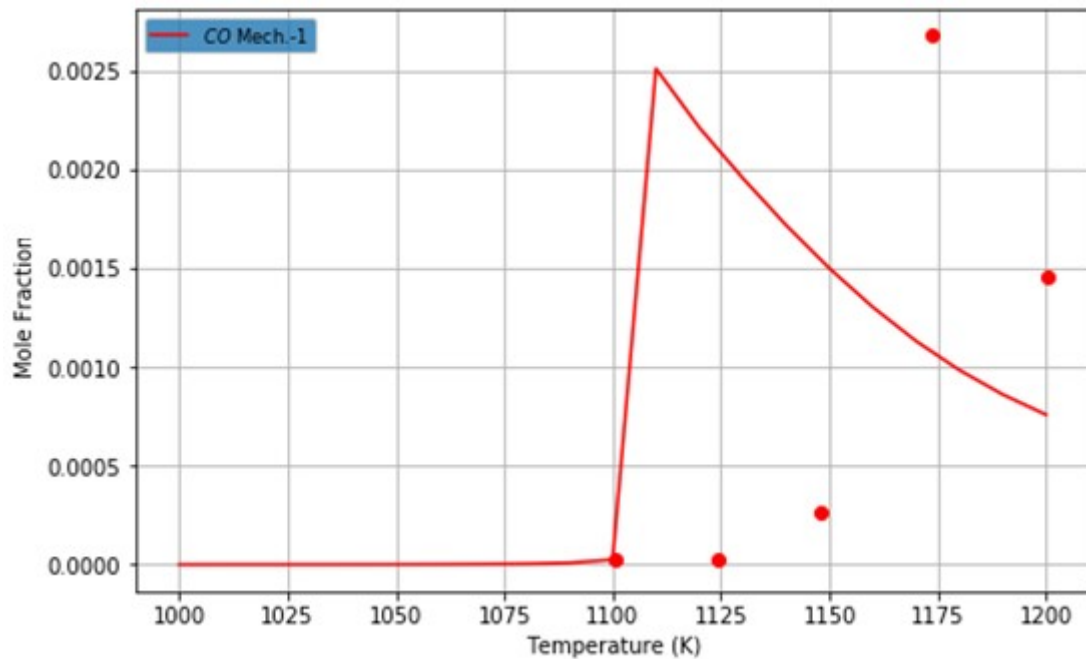
Εικόνα 41. Προφίλ μοριακού κλάσματος μονοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) ως προς τη θερμοκρασία για μείγμα καυσίμου μεθανίου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=10\text{atm}$  και  $\phi=0.3$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong and Dagaut (2009) [23].



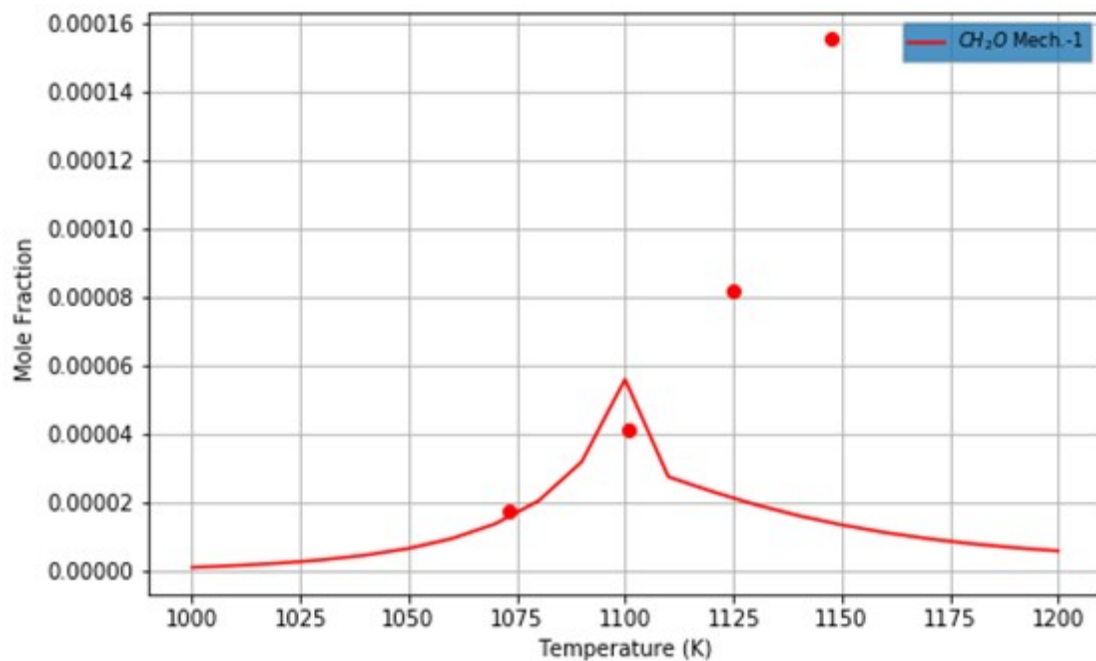
Εικόνα 42. Προφίλ μοριακού κλάσματος για την ένωση  $\text{CH}_2\text{O}$  ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=10\text{atm}$  και  $\phi=0.3$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong and Dagaut (2009) [23].



Εικόνα 43. Προφίλ μοριακού κλάσματος για το μεθάνιο  $\text{CH}_4$  ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=0.3$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong and Dagaut (2009) [23].



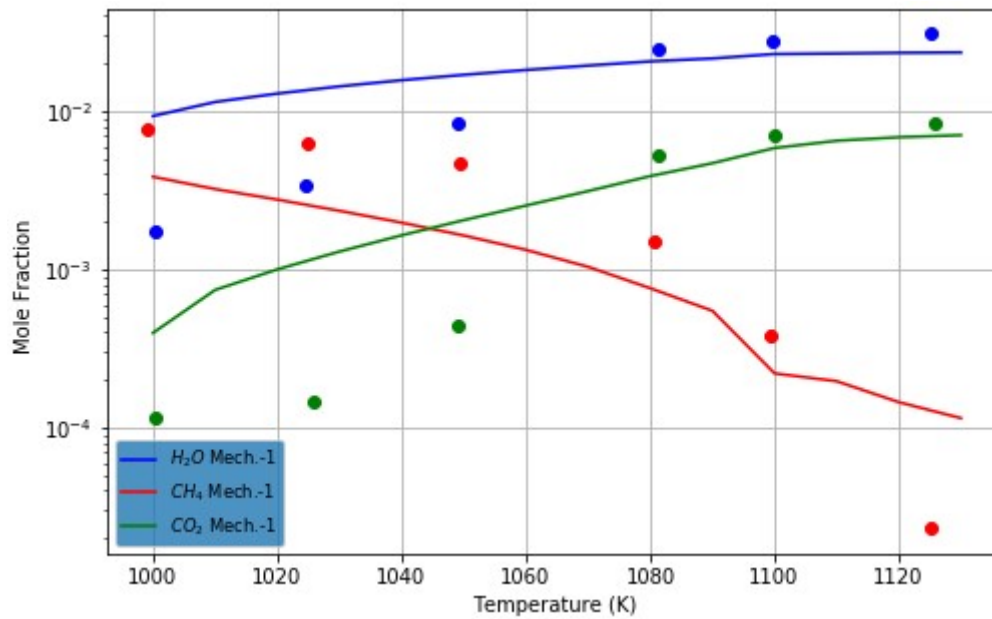
Εικόνα 44. Προφίλ μοριακού κλάσματος για το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=0.3$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong and Dagaut (2009) [23].



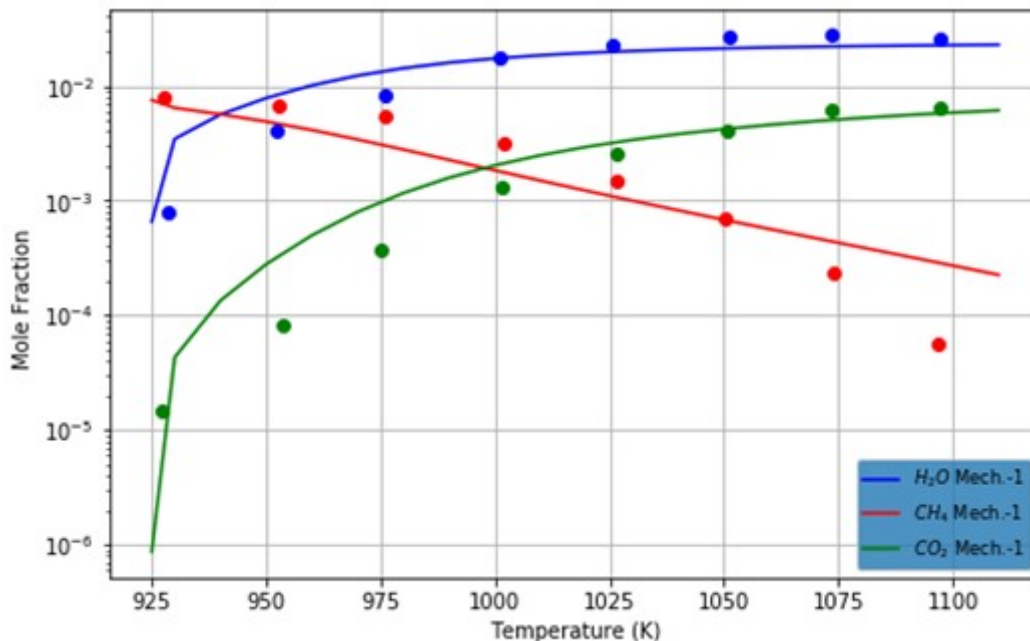
Εικόνα 45. Προφίλ μοριακής συγκέντρωσης για την ένωση  $\text{CH}_2\text{O}$  ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=0.3$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong and Dagaut (2009) [23].



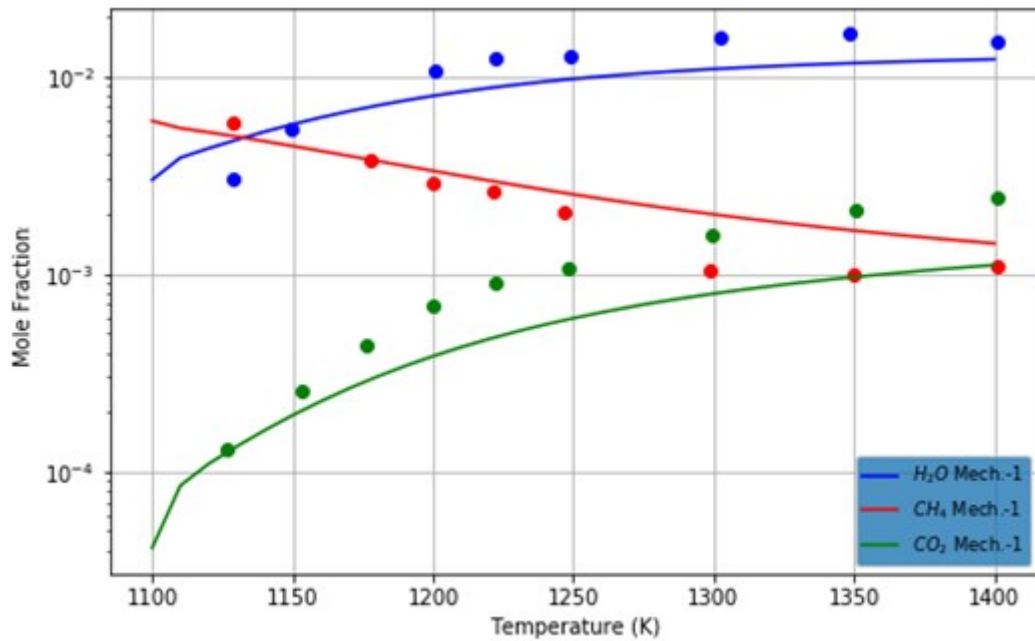
### 5.4.3.2 Μείγμα μεθανίου ( $CH_4$ ) και υδρογόνου ( $H_2$ )



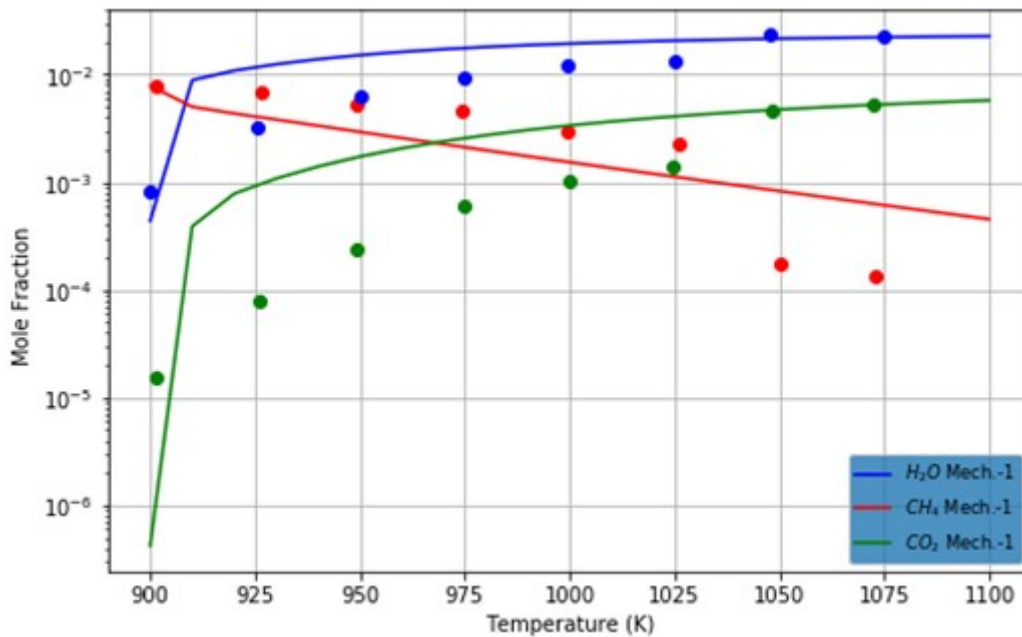
Εικόνα 46. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $CH_4$ ), νερού ( $H_2O$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για χρήση μείγματος καυσίμου μεθανίου-υδρογόνου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=0.6$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Η σύσταση του μείγματος στην είσοδο είναι:  $0.8\%CH_4, 0.8\%H_2, 2.666\%O_2, 95.734\%N_2$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong et al. (2008) [19].



Εικόνα 47. μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $CH_4$ ), νερού ( $H_2O$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για χρήση μείγματος καυσίμου μεθανίου-υδρογόνου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=0.1$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Η σύσταση του μείγματος στην είσοδο είναι:  $0.8\%CH_4, 0.8\%H_2, 16\%O_2, 82.4\%N_2$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong et al. (2008) [19].

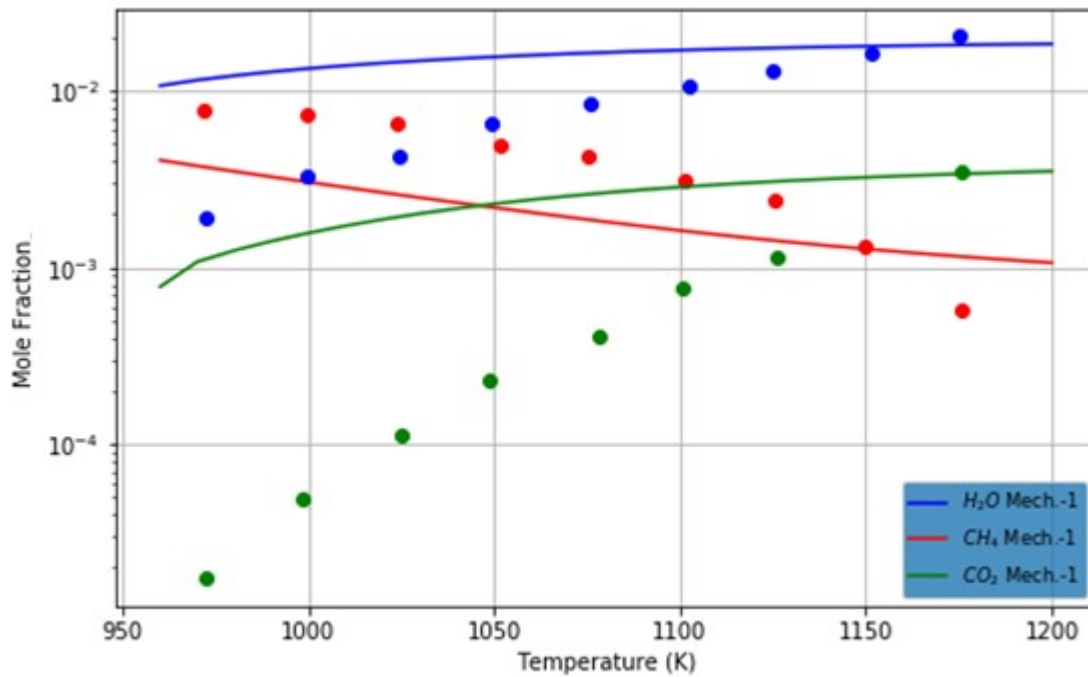


Εικόνα 48. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για χρήση μείγματος καυσίμου μεθανίου-υδρογόνου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=1.5$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Η σύσταση του μείγματος στην είσοδο είναι:  $0.8\%\text{CH}_4, 0.8\%\text{H}_2, 1.066\%\text{O}_2, 97.334\%\text{N}_2$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong et al. (2008) [19].

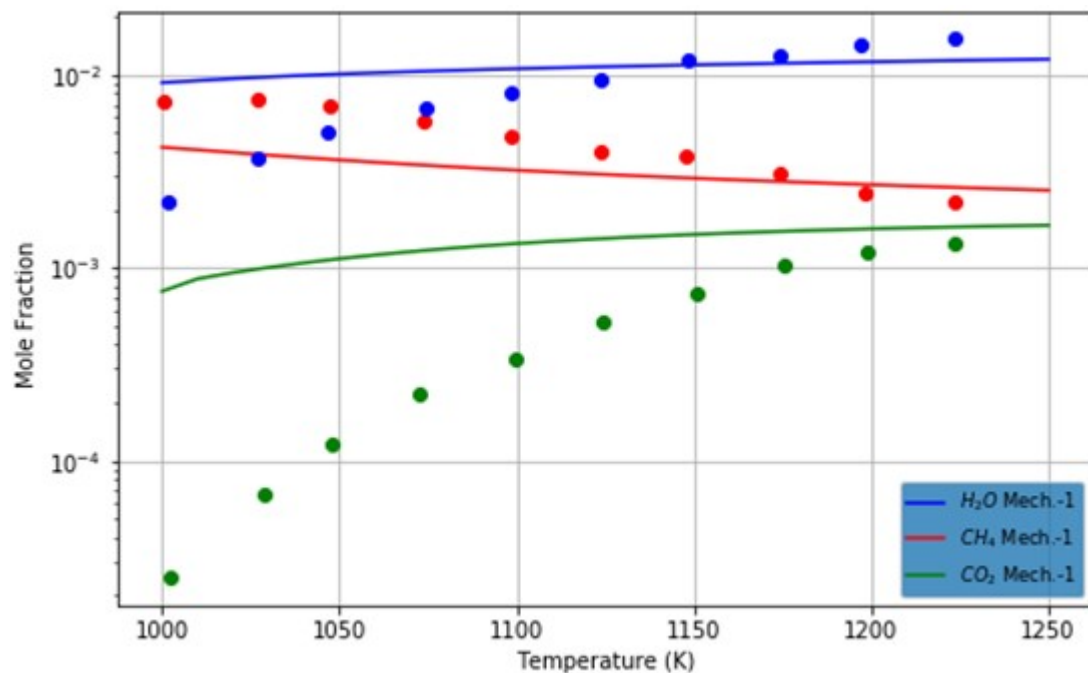


Εικόνα 49. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για χρήση μείγματος καυσίμου μεθανίου-υδρογόνου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=10\text{atm}$  και  $\phi=0.1$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Η σύσταση του μείγματος στην είσοδο είναι:  $0.8\%\text{CH}_4, 0.8\%\text{H}_2, 16\%\text{O}_2, 82.4\%\text{N}_2$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong et al. (2008) [19].





Εικόνα 50. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για χρήση μείγματος καυσίμου μεθανίου-υδρογόνου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=10\text{atm}$  και  $\phi=1.0$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Η σύσταση του μείγματος στην είσοδο είναι:  $0.8\%\text{CH}_4, 0.8\%\text{H}_2, 1.6\%\text{O}_2, 96.8\%\text{N}_2$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong et al. (2008) [19].



Εικόνα 51. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για χρήση μείγματος καυσίμου μεθανίου-υδρογόνου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=10\text{atm}$  και  $\phi=1.5$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0. Η σύσταση του μείγματος στην είσοδο είναι:  $0.8\%\text{CH}_4, 0.8\%\text{H}_2, 1.066\%\text{O}_2, 97.344\%\text{N}_2$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία Cong et al. (2008) [19].

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα 15-52, αυτά αποτυπώνουν το συνολικό εύρος των συνθηκών λειτουργίας ένας ναυτικός κινητήρας. Όσον αφορά στον λεπτομερή μηχανισμό GRI-Mech3.0, αυτός παράγει πολύ κοντινά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα κυρίως για τα προβλήματα της ομογενούς έναυσης και της διάδοσης στρωτής φλόγας προανάμιξης, ενώ παρουσιάζει αποκλίσεις για τα προφίλ σημαντικών ενώσεων στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο μικρό συνολικό μέγεθος του μηχανισμού, καθώς είναι μεν ικανός να αναπαράγει τα πειραματικά δεδομένα στα δύο προβλήματα, αλλά όχι στο πρόβλημα του αντιδραστήρα (για κάποιες από τις συνθήκες λειτουργίας).

Τα παρόντα αποτελέσματα επαληθεύουν ότι, για το πρόβλημα της διάδοσης στρωτής φλόγας, η μέγιστη τιμή της ταχύτητας προκύπτει για μείγμα εγγύς της στοιχειομετρικής αναλογίας. Επίσης, επαληθεύεται και σε πρακτικό επίπεδο η επίδραση της θερμοκρασίας (αύξηση της οποίας παράγει ταχύτερη φλόγα προανάμιξης), και της πίεσης (μείωση της ταχύτητας). Επιπλέον, είναι σαφής η επίδραση της προσθήκης υδρογόνου στο καύσιμο μείγμα: Αναλυτικότερα παρατηρείται αύξηση της ταχύτητας της φλόγας, η οποία οφείλεται τόσο στη μείωση του αριθμού Lewis του μείγματος όσο και στην αύξηση της συγκέντρωσης των παραγόμενων ελευθέρων ριζών. Η μείωση του αριθμού Lewis οδηγεί στην κυριαρχία της διάχυσης μάζας προς τη ζώνη της προθέρμανσης, αυξάνοντας ταυτόχρονα και τον ρυθμό καύσης του μείγματος. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ελευθέρων ριζών οφείλεται στην προώθηση των παρακάτω αντιδράσεων διακλάδωσης (chain branching):

- $H+O_2 \leftrightarrow OH+O$
- $H_2+O_2 \leftrightarrow OH+OH$
- $H+O_2 \leftrightarrow OH+O$

Συγκεκριμένα, οι ελεύθερες ρίζες των οποίων οι συγκεντρώσεις αυξάνονται είναι του υδρογόνου (H), του οξυγόνου (O) και του υδροξυλίου (OH), οι οποίες οδηγούν σε αύξηση του ρυθμού αντίδρασης και κατ' επέκταση της ταχύτητας της στρωτής φλόγας προανάμιξης. Τα παραπάνω συνάδουν με τις εργασίες των Schefer et al. (2002) [45] και Messaoudani et al. (2020) [60].

Σχετικά με το πρόβλημα της έναυσης, τα παρουσιάζόμενα διαγράμματα επαληθεύουν ότι αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης οδηγεί σε μείωση του χρόνου καθυστέρησης έναυσης. Παράλληλα, για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν στο πρόβλημα της στρωτής φλόγας προανάμιξης, προσθήκη υδρογόνου οδηγεί σε μείωση της καθυστέρησης έναυσης.

Σχετικά με το πρόβλημα του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, τα αποτελέσματα δεικνύουν ότι, στο εύρος της στοιχειομετρίας που εξετάστηκε, αύξηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα οδηγεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες εκκίνησης της καύσης. Την παρατήρηση αυτή επαληθεύει και η εργασία των Fokas et al. [61]. Ακόμα η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε πιο ομαλή μεταβολή των σημαντικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Όπως είναι αναμενόμενο, η συγκέντρωση του μεθανίου μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ των κύριων προϊόντων της καύσης (νερό και διοξείδιο του άνθρακα) αυξάνεται, ενώ με αύξηση του φ μειώνεται η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα (λόγω έλλειψης οξυγόνου). Με βάση τη βιβλιογραφία αλλά και τα παρόντα διαγράμματα 15-52, προσθήκη υδρογόνου στο καύσιμο μείγμα οδηγεί σε περισσότερο έντονη κατανάλωση του μεθανίου, αλλά και μείωση της θερμοκρασίας καύσης του κατά περίπου 100-250K. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, προσθήκη υδρογόνου στο μείγμα οδηγεί σε μείωση του παραγόμενου μονοξειδίου του άνθρακα (CO),

καθώς αυτό οδηγείται προς πλήρη οξείδωση και παραγωγή CO<sub>2</sub>, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης των ελευθέρων ριζών OH. Στο συγκεκριμένο πρότυπο πρόβλημα του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, οι αποκλίσεις μπορούν να αποδοθούν στον μικρό αριθμό ενώσεων που εμπεριέχει ο χρησιμοποιούμενος λεπτομερής μηχανισμός GRI-Mech3.0. Οι αποκλίσεις σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα αυξάνονται με αύξηση της πίεσης.

## Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup> : Μέθοδος παραγόμενης εντροπίας: Θεωρητικό υπόβαθρο και υπολογιστικά αποτελέσματα

Η χρησιμοποιούμενη, για την παραγωγή ενός σκελετικού μηχανισμού, μέθοδος της παραγόμενης εντροπίας κάνει αποκλειστική χρήση της παραγωγής εντροπίας από καθεμία στοιχειώδη αντίδραση, αγνοώντας την παραγωγή/κατανάλωση ενώσεων κατά την εξέλιξη του φαινομένου της καύσης.

### 6.1 Η έννοια της εντροπίας

Η εντροπία είναι ένα εκτατικό θερμοδυναμικό μέγεθος. Η ειδική (ανά μονάδα μάζας) εντροπία έχει στο σύστημα SI μονάδες J/kgK. Η συνολική εντροπία ενός συστήματος εξαρτάται, προφανώς, από τη μάζα που αυτό περικλείει.

Στη στατιστική μηχανική, η εντροπία περιγράφει το σύνολο των μικρό-καταστάσεων που μπορεί να βρεθεί ένα σύστημα σε μια συγκεκριμένη μακροκατάσταση. Ως μικροκατάσταση ορίζεται η ακριβής κβαντική περιγραφή του συστήματος, ενώ ως μακροκατάσταση τα συνολικά θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά του (π.χ. όγκος, ενέργεια κλπ.). Σε κάθε μακροκατάσταση αντιστοιχεί ένας αριθμός προσιτών μικροκαταστάσεων,  $\Omega$ . Οι μικροκαταστάσεις δεν είναι ισοπίθανες μεταξύ τους, εκτός εάν το θερμοδυναμικό σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία. Βάσει των παραπάνω, η εντροπία ορίζεται ως:

$$S = k_B \ln \Omega$$

όπου  $k_B$  είναι η σταθερά του Boltzmann. Όπως είναι λογικό, κάθε σύστημα θα χαρακτηρίζεται από έναν πολύ μεγάλο αριθμό προσιτών μικρό-καταστάσεων. Για παράδειγμα, η εντροπία ενός τέλει αερίου είναι ανάλογη του συνολικού αριθμού μορίων που εμπεριέχονται σε αυτό. Η εντροπία εκφράζει το μέτρο της τάξης σε ένα σύστημα, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι τόσο περισσότερες είναι και οι προσιτές μικροκαταστάσεις που μπορεί να βρεθεί το σύστημα, συνεπώς απαιτούνται περισσότερες πληροφορίες για τον ακριβή προσδιορισμό του συστήματος. Αυτό ισοδυναμεί με το ότι το σύστημα βρίσκεται σε αταξία [62].

Σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο της Θερμοδυναμικής, η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος ποτέ δεν μειώνεται με την πάροδο του χρόνου [63]. Αυτό συνάδει με το γεγονός ότι το σύστημα προσπαθεί να φτάσει σε μια κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, δηλαδή να έχει τη μέγιστη δυνατή εντροπία. Από τον παραπάνω νόμο, απορρέουν τα ακόλουθα:

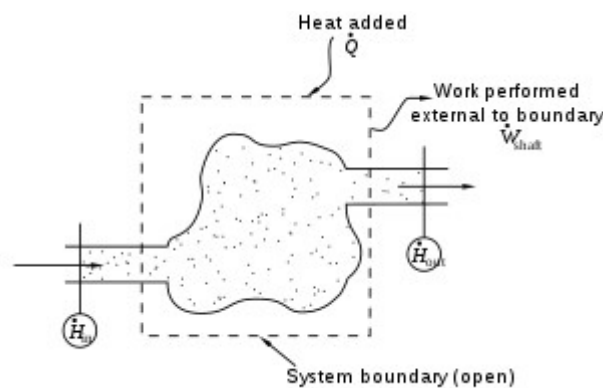
- Η θερμότητα μπορεί να μεταφερθεί μόνο από το πιο θερμό σώμα στο πιο κρύο. Για να γίνει το αντίστροφο απαιτείται η εφαρμογή έργου.
- Είναι αδύνατη η δημιουργία ενός συστήματος αέναης κίνησης.

Στη Χημική Θερμοδυναμική, η έννοια της εντροπίας χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση των αλλαγών ενός κλειστού συστήματος, και για την πρόβλεψη του αποτελέσματος μιας αντίδρασης. Για παράδειγμα μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το κατά πόσο μια αντίδραση έχει φτάσει σε ισορροπία ανάλογα με το αν έχει μεγιστοποιηθεί η τιμή της εντροπίας ή όχι. Εφαρμόζοντας τον δεύτερο νόμο της Θερμοδυναμικής, διαπιστώνουμε ότι η εντροπία αυξάνεται κατά τη διάρκεια μιας αυτόματης (αφ' εαυτής) χημικής αντίδρασης.

Για ανοικτό σύστημα όπως το απλό σύστημα της Εικόνας 52 (πρακτικό παράδειγμα: ο κύλινδρος μιας μηχανής εσωτερικής καύσης, όπου λαμβάνει χώρα είσοδος αέρα και καυσίμου και έξοδος καυσαερίων), παρουσιάζεται η ακόλουθη σχέση υπολογισμού του ρυθμού μεταβολής της εντροπίας, ο οποίος μπορεί να έχει είτε θετικό είτε αρνητικό πρόσημο.

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{k=1}^K M_k \dot{S}_k + \frac{\dot{Q}}{T} + S_{gen}$$

Ο πρώτος όρος στο δεξιό μέρος είναι ο συνολικός ρυθμός μεταβολής της εντροπίας λόγω ανταλλαγής μάζας με το περιβάλλον ( $\dot{S}_k$  είναι η εντροπία ανά μονάδα μάζας κάθε ροής), ο δεύτερος όρος αναφέρεται στον ρυθμό μεταβολής της εντροπίας λόγω ανταλλαγής θερμότητας με το περιβάλλον, και ο τελευταίος όρος είναι ο ρυθμός παραγωγής εντροπίας στο εσωτερικό του συστήματος [64].



Εικόνα 52. Σχηματική απεικόνιση ενός ανοικτού συστήματος [64].

Γενικά η εντροπία είναι μια αρκετά δυσνόητη έννοια, η οποία βρίσκει εφαρμογή σε πληθώρα πεδίων (κβαντική φυσική, information theory, κλπ).

## 6.2 Παραγωγή εντροπίας σε αντιδρών μείγμα

Η θεωρία που ακολουθεί για τη μέθοδο της παραγόμενης εντροπίας σε αντιδρώντα συστήματα λήφθηκε από τις εργασίες των Kooshkbaghi et al. (2014) [4] και Acampora et al. (2018) [22]. Η δεύτερη εργασία παρουσιάζει μια γενικότερη μέθοδο για την εφαρμογή της μεθόδου μείωσης λεπτομερούς μηχανισμού, στην οποία δεν είναι απαραίτητο να ισχύει η αρχή της λεπτομερούς ισορροπίας.

Όπως έχει αναφερθεί, σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, για ένα ανοικτό σύστημα ο συνολικός ρυθμός μεταβολής εντροπίας επιμερίζεται σε δύο τμήματα. Το πρώτο αναφέρεται στον ρυθμό μεταβολής της λόγω διεργασιών στο εσωτερικό του συστήματος ( $d_i S$ ) και το δεύτερο στον ρυθμό μεταβολής στα όρια με το περιβάλλον (π.χ. είσοδος μάζας στο ανοικτό μας σύστημα) ( $d_e S$ ).

$$dS = d_e S + d_i S \quad (1)$$

Ουσιαστικά, η σχέση αυτή είναι η γενικότερη έκφραση της αμέσως προηγούμενης.

Παράλληλα, είναι γνωστό από τη Θερμοδυναμική ότι η εντροπία είναι συνάρτηση της συνολικής εσωτερικής ενέργειας του συστήματος ( $U$ ), του όγκου του ( $V$ ) και της χημικής ενέργειας που είναι αποθηκευμένη στους δεσμούς των ενώσεων που εμπεριέχονται στο σύστημα ( $n_k, k=1 \div N_s$ , οι ενώσεις στο εσωτερικό του συστήματος).

$$S=S(U, V, n_1, \dots, n_k).$$

Το διαφορικό της έκφρασης αυτής ως προς τον χρόνο γράφεται με την παρακάτω μορφή:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, n_j} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, n_j} dV + \sum_{k=1}^{N_s} \left(\frac{\partial S}{\partial n_k}\right)_{U, n_j \neq k, V} dn_k \quad (2)$$

Προκειμένου να γίνει η έκφραση (2) πιο εύχρηστη, αντικαθίστανται τα μερικά διαφορικά της με τις γνωστές σχέσεις που εμπεριέχουν την απόλυτη θερμοκρασία, την πίεση και το χημικό δυναμικό (chemical potential). Χημικό δυναμικό μιας ένωσης είναι η ενέργεια που ελευθερώνεται ή απορροφάται λόγω αλλαγής του αριθμού μορίων της. Για ένα μείγμα ενώσεων, το χημικό δυναμικό ορίζεται ως ο ρυθμός μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας στο εσωτερικό του συστήματος ως προς τη μεταβολή του αριθμού ατόμων ή μορίων που προστίθενται στο σύστημα. Βάσει των παραπάνω:

$$\begin{aligned} \text{➤ } T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_j} \\ \text{➤ } P &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_j} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, n_j} \\ \text{➤ } \mu_k &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{V, n_j \neq n_k, S} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_k}\right)_{V, n_j \neq n_k, U} \end{aligned}$$

όπου  $\mu_k$  αντιστοιχεί στο χημικό δυναμικό του συστήματος.

Αξιοποιώντας τις παραπάνω εκφράσεις, η σχέση (2) γίνεται:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{N_s} \mu_k dn_k \quad (3)$$

Παράλληλα, λόγω του ανοικτού συστήματος η μεταβολή στον αριθμό των moles μιας ένωσης ( $dn_k$ ) μπορεί να οφείλεται είτε στην ανταλλαγή μάζας με το περιβάλλον ή σε κάποια χημική αντίδραση στο εσωτερικό του συστήματος. Για τον παραπάνω λόγο, χωρίζεται η μεταβολή των moles σε δύο συνιστώσες, μια η οποία οφείλεται στην ανταλλαγή μάζας με το περιβάλλον ( $d_i n_k$ ) και μια δεύτερη που οφείλεται στην περάτωση κάποιας χημικής διεργασίας στο εσωτερικό του θερμοδυναμικού μας συστήματος ( $d_e n_k$ ):

$$dn_k = d_i n_k + d_e n_k \quad (4)$$

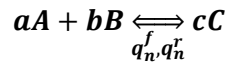
Έχοντας ήδη επιμερίσει την παραγωγή εντροπίας σε δύο τμήματα, συνδυάζοντας τις σχέσεις (1), (3) και (4) λαμβάνονται οι παρακάτω εκφράσεις για τη μεταβολή της εντροπίας ενός ανοικτού συστήματος (π.χ. κύλινδρος μιας ναυτικής μηχανής):

$$d_e S = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{N_s} \mu_k d_e n_k$$

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^{N_s} \mu_k d_i n_k \quad (5)$$

Από τις παραπάνω δύο σχέσεις, η πρώτη περιγράφει τον ρυθμό μεταβολής της εντροπίας λόγω ανταλλαγής μάζας και ενέργειας του συστήματος με το περιβάλλον, και η δεύτερη τη μεταβολή εντροπίας λόγω χημικών αντιδράσεων στο εσωτερικό του όγκου ελέγχου. Στο πλαίσιο των εφαρμογών Χημικής Κινητικής, ενδιαφέρον παρουσιάζει η δεύτερη συνιστώσα του ρυθμού μεταβολής της εντροπίας.

Στη συνέχεια, εφαρμόζεται ο νόμος δράσης μαζών για τον υπολογισμό του ρυθμού μεταβολής των moles της ένωσης  $k$  (έστω  $C$  στο παρακάτω παράδειγμα) στον όγκο ελέγχου. Έστω ότι για την αντίδραση  $\mathbf{n}$  ισχύει:



όπου,  $a, b, c$  οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των ενώσεων  $A, B, C$  αντίστοιχα,  $q_n^f$  η ειδική σταθερά της αντίδρασης προς τα εμπρός, και  $q_n^r$  η ειδική σταθερά της αντίστροφης αντίδρασης. Για τον υπολογισμό του ρυθμού μεταβολής της ένωσης  $C$ :

$$\frac{dC}{dt} = (c - 0)q_n^f[A]^a[B]^b - (0 - c)q_n^r[C]^c$$

Γενικεύοντας την παραπάνω έκφραση ώστε να συμπεριλαμβάνονται όλες οι αντιδράσεις στις οποίες εμφανίζεται η ένωση  $k$ :

$$\frac{d_i n_k}{dt} = V \sum_{n=1}^{N_r} \mu_k (v_{kn}^P - v_{kn}^R) (q_n^f - q_n^r)$$

όπου  $N_r$  είναι ο συνολικός αριθμός αντιδράσεων στις οποίες παράγεται ή καταναλώνεται η ένωση  $k$ , και  $v_{kn}^P, v_{kn}^R$  οι στοιχειομετρικοί συντελεστές της ένωσης αυτής στην αντίδραση  $n$ , στην πλευρά των προϊόντων και αντιδρώντων, αντίστοιχα.

Εισάγοντας την παραπάνω έκφραση στη σχέση (5), προκύπτει η αναλυτική έκφραση του ρυθμού μεταβολής της εντροπίας στο εσωτερικό του θερμοδυναμικού συστήματος ως προς τα χημικά χαρακτηριστικά του μείγματος που αυτό εμπεριέχει:

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{V}{T} \sum_{n=1}^{N_s} \sum_{k=1}^{N_r} \mu_k (v_{kn}^P - v_{kn}^R) (q_n^f - q_n^r)$$

Στην τελευταία σχέση, σημειώνεται ότι η παρακάτω ποσότητα αναπαριστά τη χημική συγγένεια της ένωσης  $k$  της αντίδρασης  $\mathbf{n}$ :

$$\alpha_n = -\sum_{k=1}^{N_s} \mu_k (v_{kn}^P - v_{kn}^R)$$

Η χημική συγγένεια (chemical affinity) εκφράζει την τάση διαφορετικών χημικών ενώσεων να ενώνονται και να σχηματίζουν χημικές ενώσεις. Στη γενικότερη μορφή της, η χημική συγγένεια εκφράζεται με την παρακάτω σχέση:

$$a_n = - \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T}$$

όπου με  $G$  συμβολίζεται η ελεύθερη ενθαλπία Gibbs της αντίδρασης  $n$ .

Η βασική υπόθεση στην οποία βασίζεται η παρουσιαζόμενη μέθοδος της παραγόμενης εντροπίας είναι ότι ισχύει η αρχή της λεπτομερούς ισορροπίας (Principle of detailed balance), η οποία έχει αναλυθεί στο κεφάλαιο 4. Η συγκεκριμένη αρχή απλοποιεί την έκφραση της χημικής συγγένειας, και την εκφράζει ως προς τις ειδικές σταθερές της στοιχειώδους αντίδρασης προς τα εμπρός, και της αντίστροφης:

$$a_n = RT \ln \left( \frac{q_n^f}{q_n^r} \right)$$

Τελικά, ο ρυθμός μεταβολής της εντροπίας γράφεται ως:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{V}{T} \sum_{n=1}^{N_s} \alpha_n (q_n^f - q_n^r)$$

και η *σχετική συνεισφορά* της κάθε αντίδρασης στην παραγόμενη εντροπία δίνεται από τη σχέση:

$$r_n = \left( \frac{d_i S}{dt} \right)^{-1} \left[ R (q_n^f - q_n^r) \ln \left( \frac{q_n^f}{q_n^r} \right) \right] = \frac{\ln \left( \frac{q_n^f}{q_n^r} \right) (q_n^f - q_n^r)}{\sum_{n=1}^{N_r} \ln \left( \frac{q_n^f}{q_n^r} \right) (q_n^f - q_n^r)}$$

Σημειώνεται ότι στη χημική ισορροπία  $r_n(t) = 0$ .

### 6.3 Παραγωγή σκελετικού μηχανισμού με χρήση της μεθόδου παραγόμενης εντροπίας

Σύμφωνα με την προηγούμενη ενότητα, όταν ισχύει η αρχή της λεπτομερούς ισορροπίας, μια αντίδραση θα κρίνεται σημαντική όταν επαληθεύει την αναλυτική ανίσωση:

$$r_n = \frac{d_i S_n / dt}{d_i S / dt} = \frac{\ln \left( \frac{q_n^f}{q_n^r} \right) (q_n^f - q_n^r)}{\sum_{n=1}^{N_r} \ln \left( \frac{q_n^f}{q_n^r} \right) (q_n^f - q_n^r)} > \epsilon$$

Βέβαια, η αρχή της λεπτομερούς ισορροπίας δεν ισχύει για όλους τους λεπτομερείς μηχανισμούς, κυρίως για μηχανισμούς που μοντελοποιούν την καύση πιο περίπλοκων καυσίμων. Η αρχή αυτή είναι στην πράξη μη εφαρμόσιμη όταν:

- ο μηχανισμός εμπεριέχει μη-αντιστρεπτές αντιδράσεις, συνεπώς μια ειδική σταθερά θα έχει μηδενική τιμή ( $q_n = 0$ )



- προκύπτουν μικρές αρνητικές τιμές συγκεντρώσεων λόγω αριθμητικών σφαλμάτων ( $q_{f_n}$  ή  $q_{r_n} < 0$ ).

Στην παρούσα εργασία, όταν εντοπίζονται αρνητικές τιμές για τις ειδικές σταθερές κάποιων αντιδράσεων, η τιμή τους τίθεται ίση με έναν πολύ μικρό θετικό αριθμό. Η τιμή που επιλέχθηκε εδώ ήταν  $10^{-300}$ .

Προκειμένου να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό, στην εργασία των Acampora et al. (2018) [22] η σχετική συνεισφορά της κάθε αντίδρασης ορίζεται με διαφορετικό τρόπο:

$$r_n = \frac{|\alpha_n(q_{f_n} - q_{r_n})|}{\sum_{n=1}^{N_r} |\alpha_n(q_{f_n} - q_{r_n})|}$$

Στο παρόν κεφάλαιο, η εφαρμογή της μεθόδου της παραγόμενης εντροπίας στην έναυση ομογενών μειγμάτων μεθανίου-υδρογόνου παρουσία αέρα στηρίζεται στις εργασίες των Kooshbaghi et al. (2014) [4] και Acampora et al. (2018) [22], και περιλαμβάνει τα ακόλουθα τέσσερα βήματα:

- Επίλυση ενός πρότυπου προβλήματος (π.χ., ισοβαρής έναυση ομογενούς μείγματος) και αποθήκευση αποτελεσμάτων (όπως η θερμοκρασία και τα μοριακά κλάσματα) μέχρι την ισορροπία, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, σε βάση δεδομένων.
- Στη συνέχεια, αναγνωρίζονται οι αντιδράσεις οι οποίες κρίνονται ως σημαντικές, δηλαδή αυτές για τις οποίες θα ισχύει ότι η σχετική τους συνεισφορά ( $r_n$ ) είναι μεγαλύτερη ενός ορίου,  $\epsilon$ , ο οποίο ορίζει ο χρήστης. Σημειώνεται ότι, για κάθε στοιχειώδη αντίδραση, ο υπολογισμός της τιμής  $r_n$  γίνεται για τη συνολική εξέλιξη του φαινομένου σε συγκεκριμένες αρχικές συνθήκες (T,p,φ,s). Στην παρούσα εργασία, εάν μια αντίδραση πληροί την ανισότητα  $r_n > \epsilon$ , για τουλάχιστον μία από τις θεωρούμενες αρχικές συνθήκες (T,p,φ,s), θεωρείται σημαντική. Σημειώνεται ότι το μέγεθος  $r_n$  αντιστοιχεί συνολικά στη διάρκεια του φαινομένου.
- Ακολούθως, αναγνωρίζονται οι ενώσεις οι οποίες συμμετέχουν στις σημαντικές αντιδράσεις που έχουν εντοπιστεί στο παραπάνω βήμα. Για να κριθεί μια ένωση ως σημαντική, θα πρέπει να συμμετέχει σε τουλάχιστον μία σημαντική αντίδραση.

Με την παραπάνω διαδικασία, παράγεται, για ορισθείσα τιμή της παραμέτρου  $\epsilon$ , ένας σκελετικός μηχανισμός. Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να μειωθεί περαιτέρω, με μετέπειτα χρήση κάποιας άλλης μεθόδου.

Στην παρούσα εργασία, η παραπάνω διαδικασία υλοποιήθηκε με χρήση της προγραμματιστικής γλώσσας Python και του λογισμικού χημικής κινητικής CANTERA. Αρχικά, αναπτύχθηκε ένα πρόγραμμα για την παραγωγή της βάσης δεδομένων στο πρότυπο πρόβλημα της έναυσης ομογενούς μείγματος σε αντιδραστήρα σταθερής πίεσης. Στη συνέχεια, αναπτύχθηκε δεύτερο πρόγραμμα, το οποίο εντοπίζει τις σημαντικές ενώσεις και αντιδράσεις, και τελικά, ένα τρίτο, το οποίο δημιουργεί από αυτές τον σκελετικό μηχανισμό και τον καταγράφει σε αρχείο μορφής .cti, το οποίο είναι αρχείο εισόδου του λογισμικού CANTERA. Σημειώνεται ότι ένα από τα πλεονεκτήματα της παρούσας μεθοδολογίας είναι η ευκολία στην εφαρμογή της αλλά και το χαμηλό απαιτούμενο υπολογιστικό κόστος.

## Εφαρμογή της μεθόδου στον λεπτομερή μηχανισμό GRI-Mech-3.0

Για την εφαρμογή της μεθόδου της παραγόμενης εντροπίας στη μείωση του λεπτομερούς μηχανισμού GRI-Mech-3.0, δημιουργείται η βάση δεδομένων με την επίλυση του προβλήματος της ισοβαρούς έναυσης, σε διαφορετικές αρχικές συνθήκες ( $p$ ,  $T$ ) και στοιχειομετρία. Καθώς στόχος είναι η δημιουργία ενός σκελετικού μηχανισμού για εφαρμογές ναυτικών κινητήρων, είναι αναγκαίο οι θεωρούμενες αρχικές συνθήκες να αντιστοιχούν σε αυτές που επικρατούν σε έναν κινητήρα.

Στο εσωτερικό του κυλίνδρου, η θερμοκρασία μπορεί να φτάσει μέχρι τάξης 2000K, η μέγιστη πίεση μπορεί να είναι έως 200 atm, ο τοπικός λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα μέχρι τάξης 2. Στην παρούσα εργασία, θεωρήθηκε ως άνω όριο της περιεκτικότητας του καυσίμου σε υδρογόνο το ποσοστό 40%.

Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι, αν και η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να αναπτυχθεί στο εσωτερικό του κινητήρα είναι τάξης 2000K, εδώ η μέγιστη θερμοκρασία που θεωρήθηκε ήταν 1100K. Αυτό έγινε για δύο λόγους. Κατ' αρχάς, όσο αυξάνεται το ενεργειακό περιεχόμενο του μείγματος (π.χ., σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες), ο αριθμός των προκύπτοντων σημαντικών ενώσεων είναι υποσύνολο των σημαντικών ενώσεων σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Αυτό σημαίνει ότι, διατηρώντας τη μέγιστη θερμοκρασία στους 1100 K, προκύπτουν σκελετικοί μηχανισμοί που είναι εφαρμόσιμοι και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο δεύτερος λόγος είναι ότι με αυτόν τον τρόπο το μέγεθος της βάσης είναι μικρότερο, και αυτή ευκολότερα διαχειρίσιμη (χωρίς συμβιβασμό στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τον σκελετικό μηχανισμό).

Για να δημιουργηθεί η βάση, γίνεται μοντελοποίηση του προβλήματος ισοβαρούς έναυσης με χρήση του λογισμικού CANTERA. Πέρα από τις αρχικές συνθήκες, οι δύο άλλοι παράμετροι που είναι σημαντικοί για τους παρόντες υπολογισμούς είναι:

- Ο συνολικός χρόνος ολοκλήρωσης ( $t_{\text{final}}$ ): προκειμένου να είναι το μέγεθος της προκύπτουσας βάσης δεδομένων λογικό, δεν θα πρέπει η ολοκλήρωση να επεκτείνεται πολύ μετά το σημείο της έναυσης (καθώς η σύγκλιση προς τη θερμοδυναμική ισορροπία στα προϊόντα λαμβάνει χώρα σε χαρακτηριστικό χρόνο αισθητά μικρότερο σε σχέση με τον χρόνο της καθυστέρησης έναυσης).
- Το χρονικό διάστημα ( $\Delta t$ ) ανά ο οποίο καταγράφουμε τη λύση στη βάση δεδομένων. Η τιμή του  $\Delta t$  πρέπει να είναι αρκετά μικρή, ώστε τα αποτελέσματα της βάσης να μπορούν να αναλυθούν περαιτέρω, και όχι υπερβολικά μικρή ώστε να αυξάνεται πολύ το μέγεθος της προκύπτουσας βάσης.

Οι παραπάνω τιμές έχουν προφανώς σημαντική εξάρτηση από τις αρχικές συνθήκες και τη σύσταση του καυσίμου μείγματος, και καθορίζονται ανά περίπτωση, λαμβάνοντας υπόψη σχετικές τιμές που ήδη ορίστηκαν ικανοποιητικά για παραπλήσια δεδομένα.

Στο πλαίσιο της επίλυσης του παρόντος προβλήματος, θεωρήθηκαν συνολικά 96 περιπτώσεις, οι οποίες αντιστοιχούν σε αντιπροσωπευτικούς συνδυασμούς μείγματος και αρχικών συνθηκών. Ο πίνακας 16 παρουσιάζει 24 αντιπροσωπευτικές από τις παραπάνω περιπτώσεις, και περιλαμβάνει το συνολικό εύρος συνθηκών ( $p$ ,  $T$ ) που θεωρήθηκε.

**Πίνακας 16. Προσομοίωση ισοβαρούς έναυσης: Αντιπροσωπευτικές αρχικές συνθήκες και τιμές παραμέτρων της προσομοίωσης.**

Περιεκτικότητα μείγματος υδρογόνου, s	Τιμές θερμοκρασίας (T), πίεσης (p) και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ )	Μέγιστος χρόνος προσομοίωσης ( $t_{\text{fina}}$ )	Χρονικό διάστημα καταγραφής της λύσης ( $\Delta t$ )
S=0 (καύσιμο μείγμα καθαρού μεθανίου CH <sub>4</sub> )	T=900K, $\phi=1,1.1,1.5,2$ p=1,3,5,10,15atm	24s	1e-2s
	T=1000K, $\phi=1,1.1,1.5,2$ p=1,3,5,10,15atm	4s	1e-2s
	T=1100K, $\phi=1,1.1,1.5,2$ p=1,3,5,10,15atm	1s	1e-3s
	T=900K, $\phi=0.1,0.5,0.8,0.9$ p=1,3,5,10,15atm	7s	1e-2s
	T=1000K, $\phi=0.1,0.5,0.8,0.9$ p=1,3,5,10,15atm	2s	1e-2s
	T=1100K, $\phi=0.1,0.5,0.8,0.9$ p=1,3,5,10,15atm	0.5s	1e-3s
	T=900K, $\phi=1,1.1,1.5,2$ p=20,30,40,50,60,70,80atm	0.8s	1e-3s
	T=1000K, $\phi=1,1.1,1.5,2$ p=20,30,40,50,60,70,80atm	0.15s	1e-3s
	T=1100K, $\phi=1,1.1,1.5,2$ p=20,30,40,50,60,70,80atm	0.05s	1e-4s
	T=900K, $\phi=0.1,0.5,0.8,0.9$ p=20,30,40,50,60,70,80atm	0.5s	1e-3s
	T=1000K, $\phi=0.1,0.5,0.8,0.9$ p=20,30,40,50,60,70,80atm	0.05s	1e-4s
	T=1100K, $\phi=0.1,0.5,0.8,0.9$ p=20,30,40,50,60,70,80atm	0.01s	1e-4s
	T=900K, $\phi=1,1.1,1.5,2$ p=90,100,110,120,130,140,150atm	0.2s	1e-3s
	T=1000K, $\phi=1,1.1,1.5,2$ p=90,100,110,120,130,140,150atm	0.03s	1e-4s
T=1100K, $\phi=1,1.1,1.5,2$ p=90,100,110,120,130,140,150atm	0.005s	1e-5s	

S=0 (καύσιμο μείγμα καθαρού μεθανίου CH <sub>4</sub> )	T=900K, p=90,100,110,120,130,140,150atm φ=0.1,0.5,0.8,0.9	0.15s	1e-3s
	T=1000K, p=90,100,110,120,130,140,150atm φ=0.1,0.5,0.8,0.9	0.018s	1e-4s
	T=1100K, p=90,100,110,120,130,140,150atm φ=0.1,0.5,0.8,0.9	0.003s	1e-5s
	T=900K, p=160,170,180,190,200atm φ=1,1.1,1.5,2	0.1s	1e-4s
	T=1000K, p=160,170,180,190,200atm φ=1,1.1,1.5,2	0.015s	1e-4s
	T=1100K, p=160,170,180,190,200atm φ=1,1.1,1.5,2	0.003s	1e-5s
	T=900K, p=160,170,180,190,200atm φ=0.1,0.5,0.8,0.9	0.1s	1e-3s
	T=1000K, p=160,170,180,190,200atm φ=0.1,0.5,0.8,0.9	0.01s	1e-4s
	T=1100K, p=160,170,180,190,200atm φ=0.1,0.5,0.8,0.9	0.002s	1e-5s

Έχοντας ορίσει τις παραπάνω αρχικές συνθήκες, προκύπτει, με βάση την αριθμητική επίλυση του προβλήματος, η βάση δεδομένων των αποτελεσμάτων, η οποία, για διαφορετικές χρονικές στιγμές, περιλαμβάνει τις ακόλουθες στήλες:

- Πρώτη στήλη: πίεση
- Δεύτερη στήλη: θερμοκρασία
- Τρίτη έως τελευταία (55<sup>η</sup>) στήλη: τα υπολογιζόμενα μαζικά κλάσματα των 53 ενώσεων του μηχανισμού GRI-Mech-3.0.

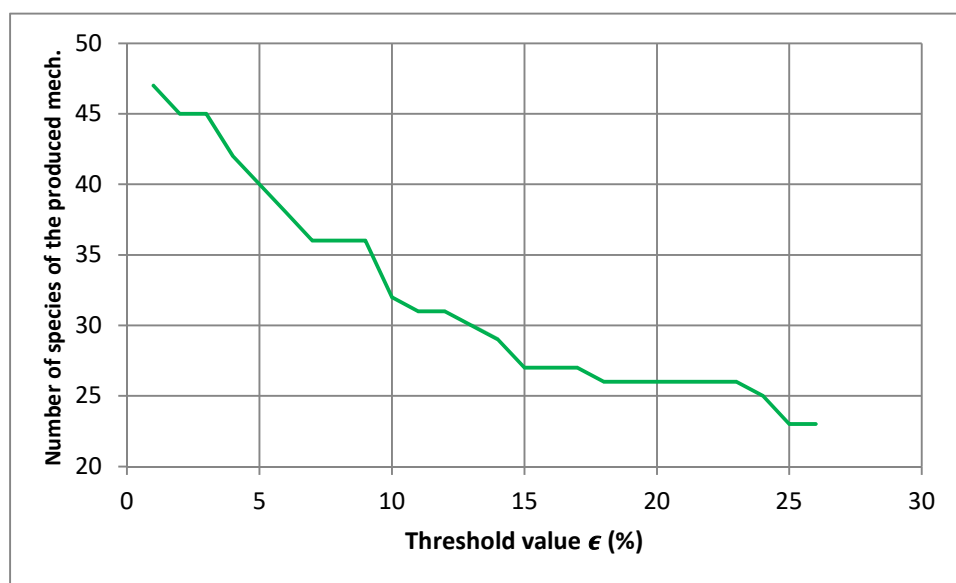
Με βάση τη δημιουργούμενη βάση δεδομένων, εφαρμόζεται η μέθοδος της παραγόμενης εντροπίας, και προσδιορίζονται οι σημαντικές αντιδράσεις και, κατ' επέκταση, οι σημαντικές ενώσεις, δημιουργείται, δηλαδή, ο σκελετικός μηχανισμός. Η εφαρμογή της μεθόδου γίνεται με χρήση αναπτυχθείσας ρουτίνας Python. Υπογραμμίζεται ότι το τελικό αποτέλεσμα (σκελετικός μηχανισμός) εξαρτάται από την επιλογή της παραμέτρου  $\epsilon$ , η οποία καθορίζει εάν μια στοιχειώδης αντίδραση θα θεωρηθεί τελικά σημαντική, δηλαδή θα παραμείνει στον σκελετικό μηχανισμό. Για μεγάλες τιμές του  $\epsilon$ , ο παραγόμενος μηχανισμός περιλαμβάνει μικρό αριθμός αντιδράσεων, ενώ, όταν η τιμή του  $\epsilon$  τείνει προς το μηδέν, αναπαράγεται ο αρχικός μηχανισμός. Συνεπώς, η επιλογή του  $\epsilon$  καθορίζει, για τον σκελετικό μηχανισμό, και τον συμβιβασμό ανάμεσα στην ακρίβεια (χαμηλή τιμή του  $\epsilon$ ) και τη μείωση του υπολογιστικού κόστους (χαμηλή τιμή του  $\epsilon$ ). Στο παρόν πρόβλημα, θεωρήθηκαν τιμές της παραμέτρου  $\epsilon$  μεταξύ 0.001 και 0.25, με 24 ενδιάμεσες τιμές. Έτσι, δημιουργήθηκαν

συνολικά 26 μηχανισμοί, με αριθμό ενώσεων και στοιχειωδών αντιδράσεων που παρουσιάζεται στον πίνακα 17. Η εξάρτηση του αριθμού των ενώσεων του σκελετικού μηχανισμού από την παράμετρο  $\epsilon$  παρουσιάζεται και στην Εικόνα 53.

**Πίνακας 17. Προσομοίωση ισοβαρούς έναυσης: Αριθμός ενώσεων και στοιχειωδών αντιδράσεων των σκελετικών μηχανισμών που προέκυψαν για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $\epsilon$ .**

A/A	Τιμή παραμέτρου $\epsilon$	Αριθμός ενώσεων	Αριθμός αντιδράσεων
1	0.001	47	296
2	0.01096	45	284
3	0.02092	45	284
4	0.03088	42	251
5	0.04084	40	223
6	0.0508	38	207
7	0.06076	36	191
8	0.07072	36	191
9	0.08068	36	191
10	0.09064	32	165
11	0.1006	31	164
12	0.11056	31	164
13	0.12052	30	152
14	0.13048	29	144
15	0.14044	27	127
16	0.1504	27	127
17	0.16036	27	127
18	0.17032	26	118
19	0.18028	26	118
20	0.19024	26	118
21	0.2002	26	118
22	0.21016	26	118
23	0.22012	26	118
24	0.23008	25	109
25	0.24004	23	106
26	0.25	23	106

Η Εικόνα 53 αποτυπώνει τη μείωση του αριθμού των ενώσεων στον σκελετικό μηχανισμό με αύξηση της παραμέτρου  $\epsilon$ , η οποία θα συνοδεύεται από μείωση της αναμενόμενης ακρίβειας των αντίστοιχων αποτελεσμάτων.

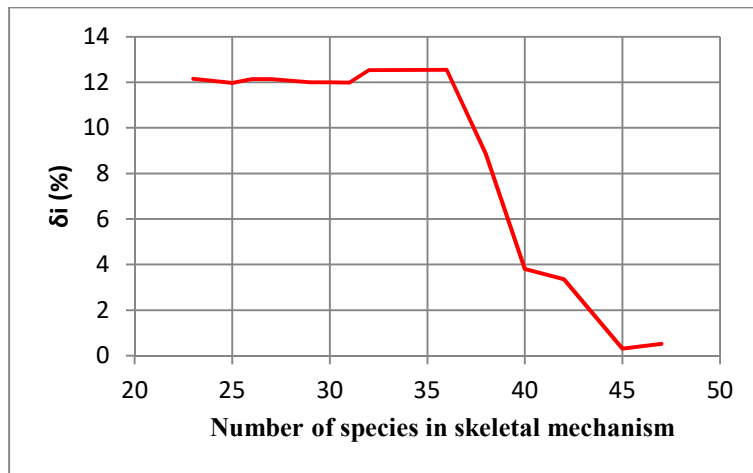


**Εικόνα 53. Προσομοίωση ισοβαρούς έναυσης: Αριθμός ενώσεων των σκελετικών μηχανισμών που προέκυψαν για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $\epsilon$ .**

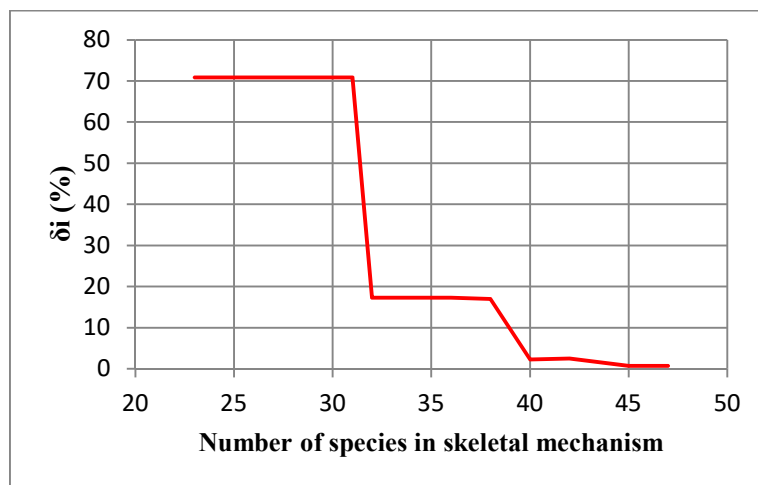
Ακολούθως, ποσοτικοποιείται η απόκλιση των αποτελεσμάτων με χρήση των παραχθέντων σκελετικών μηχανισμών, σε σχέση με τον λεπτομερή μηχανισμό. Αυτό μπορεί να γίνει για ένα από τα προαναφερθέντα τρία πρότυπα προβλήματα. Αρχικά αποτελέσματα κατέδειξαν ότι οι παρατηρούμενες αποκλίσεις είναι μεγαλύτερες και για τα τρία πρότυπα προβλήματα σε συνθήκες υψηλής πίεσης. Συνεπώς, έγινε αναλυτικός χαρακτηρισμός της απόκλισης για τα προβλήματα διάδοσης στρωτής φλόγας προανάμιξης και έναυσης ομοιογενούς μείγματος. Συγκεκριμένα, θεωρήθηκαν περιπτώσεις στην αντιπροσωπευτική (ενδιάμεση) πίεση 10 atm, για θερμοκρασία άκαυστου 300 K, και τιμές του  $\phi$  στο διάστημα  $\phi=0.60-1.40$  για το πρόβλημα διάδοσης στρωτής φλόγας και  $p=40$  atm με  $\phi=3$  για το πρόβλημα ομοιογενούς έναυσης. Για καθεμία από τις περιπτώσεις, υπολογίστηκε η σχετική απόκλιση σε σχέση με την τιμή του λεπτομερούς μηχανισμού, και τελικά υπολογίστηκε η μέση απόκλιση:

$$\delta_i = \frac{1}{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} \frac{F_{Lij}^0 - F_{L-DETj}^0}{F_{L-DETj}^0} * 100$$

όπου  $i$  είναι ο αύξων αριθμός του σκελετικού μηχανισμού θεωρούμενου σκελετικού μηχανισμού,  $j$  αντιστοιχεί στις κάθε θεωρούμενη περίπτωση (διαφορετικού  $\phi$  στην περίπτωση διάδοσης φλόγας προανάμιξης και  $T$  στην περίπτωση ομοιογενούς έναυσης),  $F_{Lij}^0$  η τιμή της υπολογιζόμενης παραμέτρου ( $S_L$  ή  $\tau_{ign}$ ) με χρήση του συγκεκριμένου σκελετικού μηχανισμού, και  $F_{L-DETj}^0$  η αντίστοιχη υπολογιζόμενη τιμή με χρήση του λεπτομερούς μηχανισμού. Ουσιαστικά, η παραπάνω σχέση υπολογίζει το μέσο σχετικό σφάλμα του σκελετικού μηχανισμού ως προς τον λεπτομερή μηχανισμό. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 54 και 55.



Εικόνα 54. Απόκλιση σκελετικών μηχανισμών από τον GRI-Mech3.0 για το πρόβλημα στρωτής ταχύτητας φλόγας σε αρχικές συνθήκες  $T=300\text{K}$ ,  $p=10\text{atm}$  και  $\phi=0.6-1.4$



Εικόνα 55. Απόκλιση σκελετικών μηχανισμών από τον GRI-Mech3.0 για το πρόβλημα έναυσης ομογενούς μείγματος σε αρχικές συνθήκες  $T=1333-1560\text{K}$ ,  $p=40\text{atm}$  και  $\phi=3$

Από την Εικόνα 54 παρατηρείται ότι για μηχανισμούς που περιέχουν από 23-32 ενώσεις η απόκλιση από τον λεπτομερή μηχανισμό είναι περίπου σταθερή, και ίση με 12%. Καθώς ο στόχος είναι η ανάπτυξη του ενός μικρού σκελετικού μηχανισμού με κατά το δυνατόν καλή ακρίβεια, επιλέγουμε τον σκελετικό μηχανισμό που περιέχει 23 ενώσεις και 106 χημικές αντιδράσεις. Τα παραπάνω επαληθεύονται και από την εικόνα 55 όπου παρατηρείται σταθερή απόκλιση για μηχανισμούς με 23-31 ενώσεις. Παράλληλα φαίνεται η μεγάλη απόκλιση των σκελετικών μηχανισμών στο πρόβλημα ομογενούς έναυσης σε υψηλές πιέσεις.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν θα γίνει σύγκριση ανάμεσα στον σκελετικό μηχανισμό που επιλέξαμε και τον λεπτομερή μηχανισμό GRI-Mech3.0 για τα τρία πρότυπα προβλήματα: τη διάδοση στρωτής φλόγας προανάμιξης, την έναυση ομογενούς μείγματος και τον αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης. Παράλληλα, θα γίνεται σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα στις ίδιες συνθήκες.

Για λόγους συντομίας, στις λεζάντες των διαγραμμάτων που ακολουθούν χρησιμοποιείται η ακόλουθη συμβολική ονομασία των μηχανισμών:

GRI-Mech3.0: *Mech.-1*

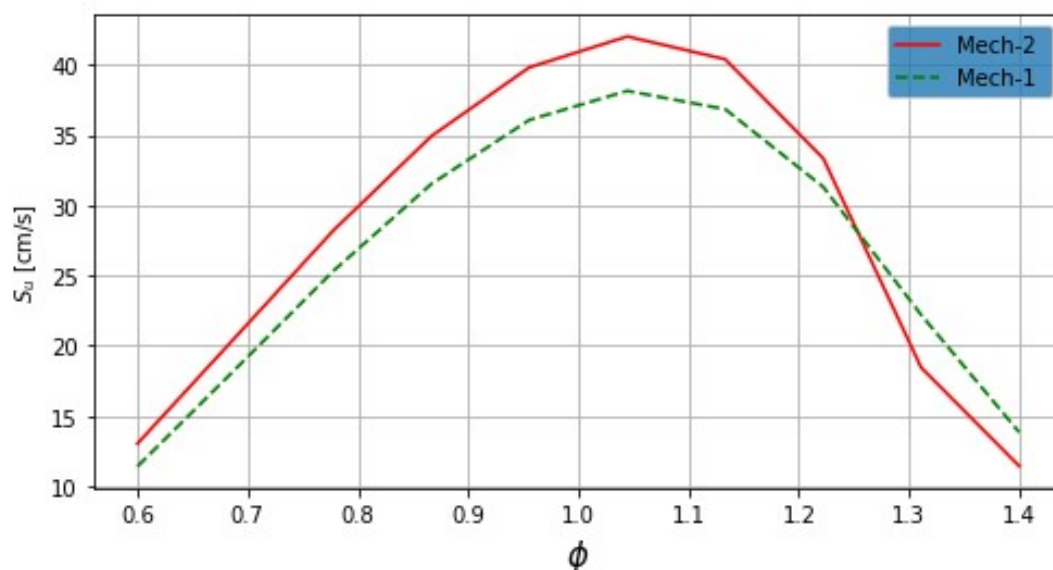
Skel\_23species\_106reactions: *Mech.-2*

## 6.4 Υπολογιστικά αποτελέσματα

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται και συγκρίνονται υπολογιστικά αποτελέσματα, για τα προαναφερθέντα τρία πρότυπα προβλήματα, με χρήση του λεπτομερούς μηχανισμού GRI-Mech3.0 (*Mech.-1*) και του σκελετικού μηχανισμού που προέκυψε με χρήση της μεθόδου της παραγόμενης εντροπίας, για καύση καθαρού μεθανίου και μείγματος μεθανίου- υδρογόνου. Η σύγκριση περιλαμβάνει και χρήση πειραματικών δεδομένων της βιβλιογραφίας.

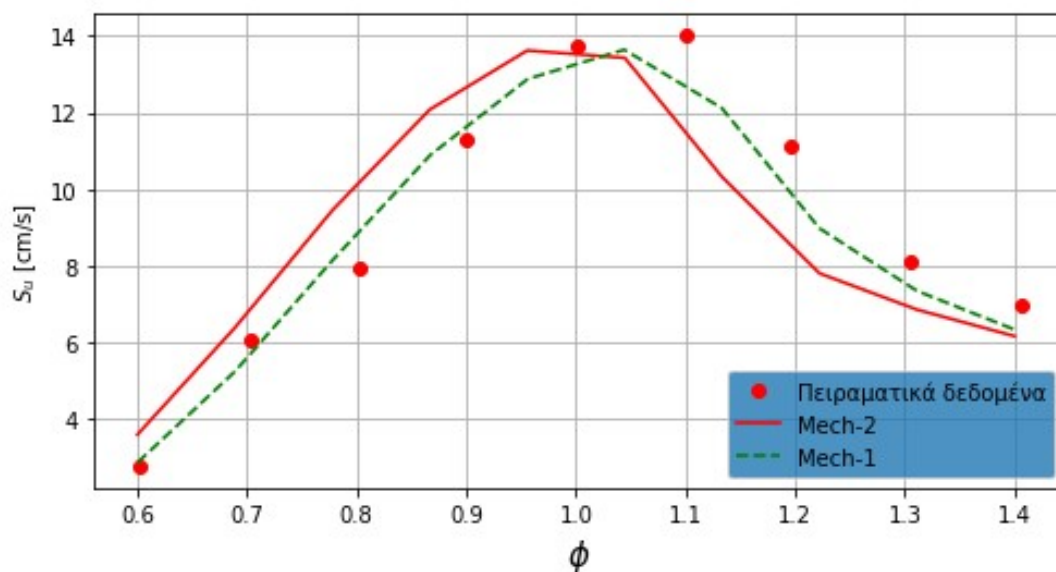
### 6.4.1 Στρωτή φλόγα προανάμιξης

#### 6.4.1.1 Καύσιμο: Μεθάνιο ( $CH_4$ )

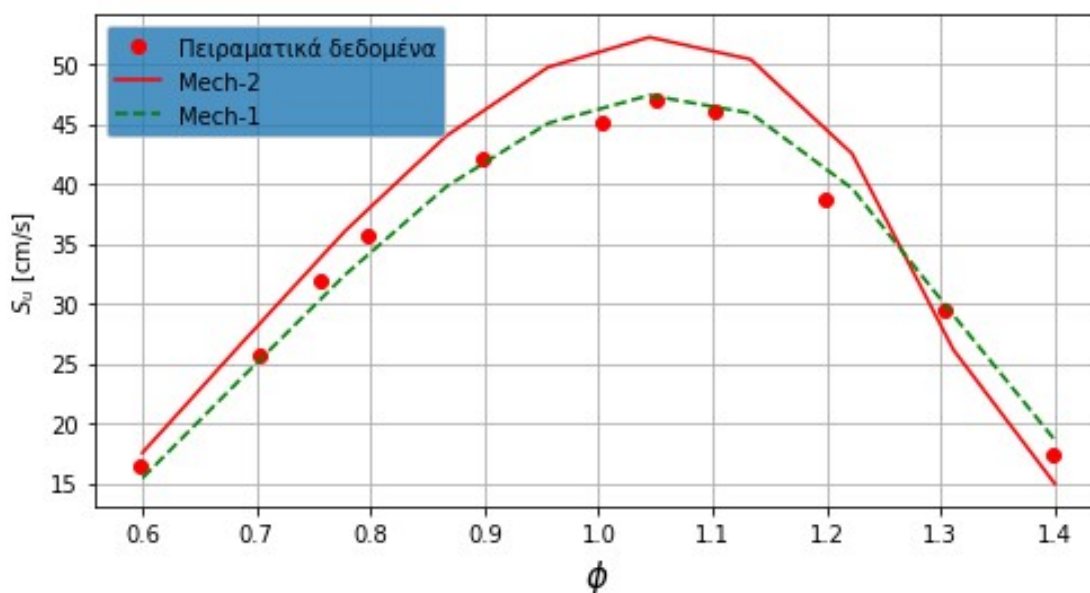


Εικόνα 56. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ) όπως υπολογίστηκε από τον λεπτομερή μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες πίεσης  $p=1\text{atm}$  και θερμοκρασία  $T=300\text{K}$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Park et al.



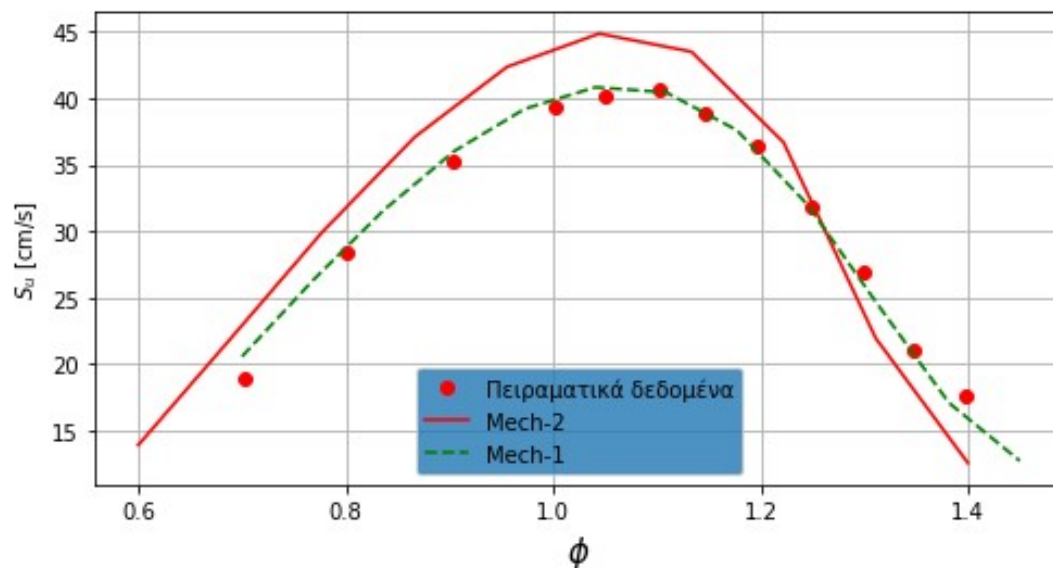


Εικόνα 57. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ) όπως υπολογίστηκε από τον λεπτομερή μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες πίεσης  $p=9.8692\text{atm}$  και θερμοκρασία  $T=300\text{K}$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Hu et al. (2015) [7].

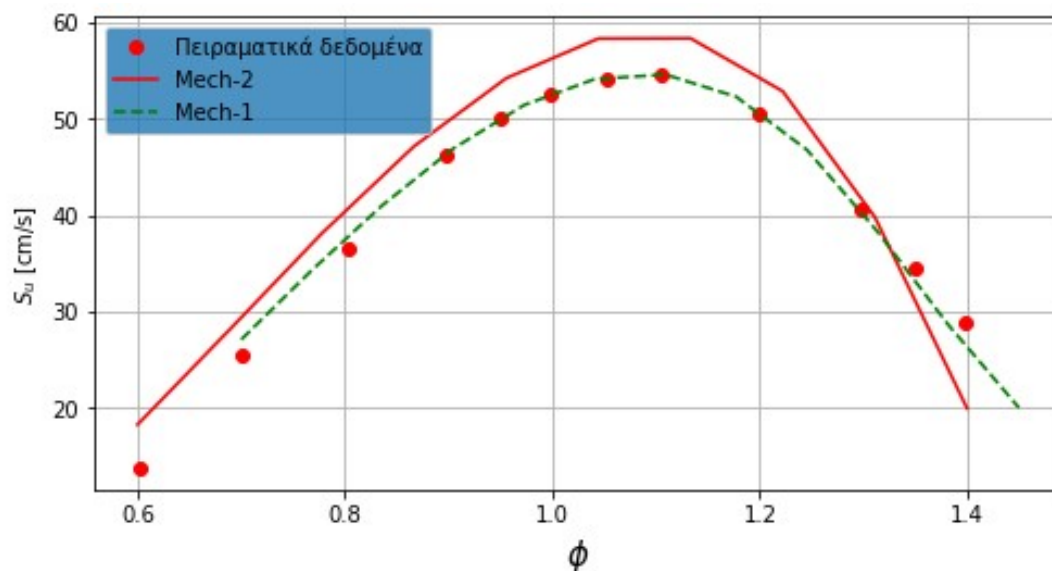


Εικόνα 58. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ) όπως υπολογίστηκε από τον λεπτομερή μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες πίεσης  $p=0.98692\text{atm}$  και θερμοκρασία  $T=343\text{K}$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Hu et al. (2015) [7].

#### 6.4.1.2 Καύσιμο: Μείγμα μεθανίου ( $CH_4$ ) και υδρογόνου ( $H_2$ )



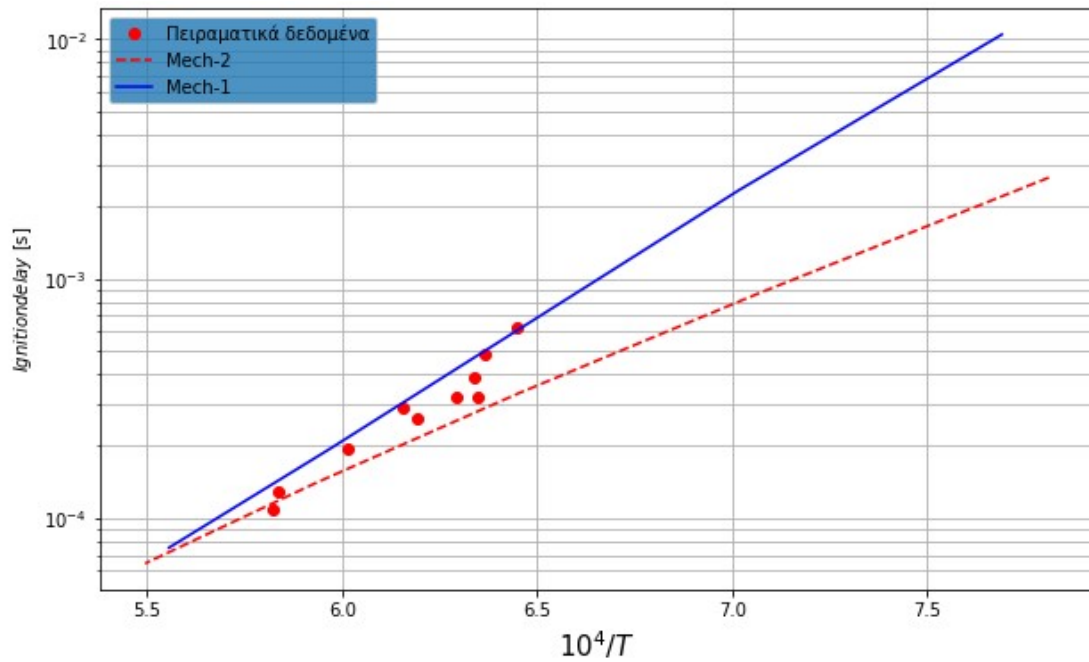
Εικόνα 59. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ) όπως υπολογίστηκε από τον λεπτομερή μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες πίεσης  $p=1\text{atm}$ , θερμοκρασία  $T=300\text{K}$  και περιεκτικότητα καυσίμου σε υδρογόνο ίση με  $s=0.1$  (10%). Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία του Hermanns (2007) [9].



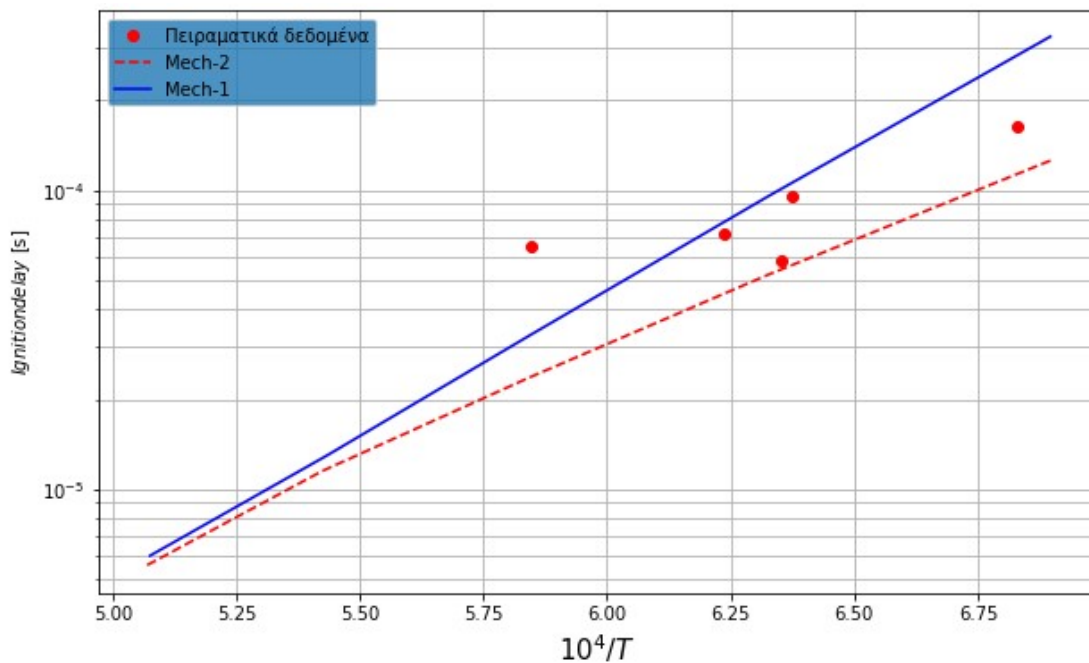
Εικόνα 60. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ) όπως υπολογίστηκε από τον λεπτομερή μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες πίεσης  $p=1\text{atm}$ , θερμοκρασία  $T=300\text{K}$  και περιεκτικότητα καυσίμου σε υδρογόνο ίση με  $s=0.4$  (40%). Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία του Hermanns (2007) [9].

## 6.4.2 Έναυση ομογενούς μείγματος

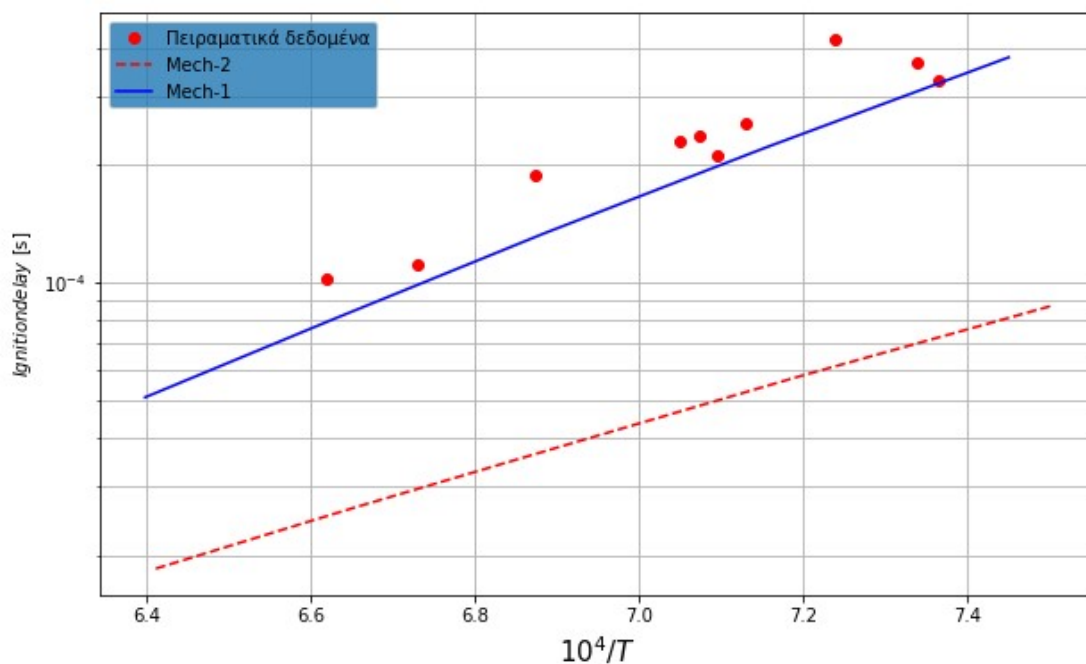
### 6.4.2.1 Καύσιμο: Μεθάνιο ( $CH_4$ )



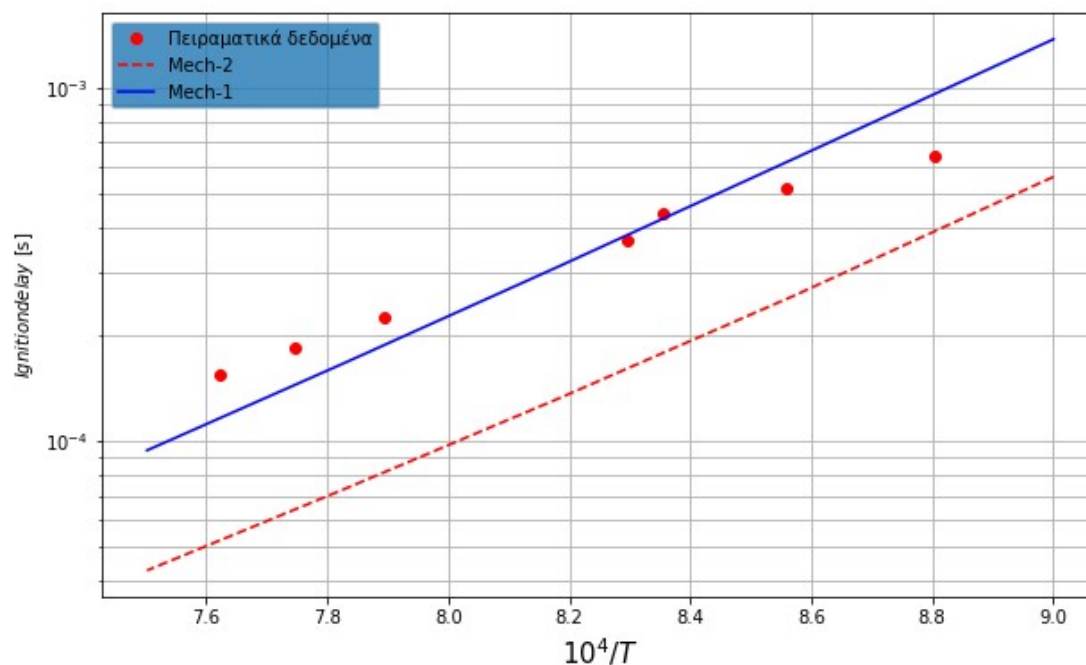
Εικόνα 61. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες  $P=1.82$  atm και  $\phi=2$  με πειραματικά δεδομένα της εργασίας των Seery et al (1970) [14]. Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



Εικόνα 62. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες  $P=9.22$  atm και  $\phi=1$  με πειραματικά δεδομένα της εργασίας των Burke et al (2015) [12]. Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

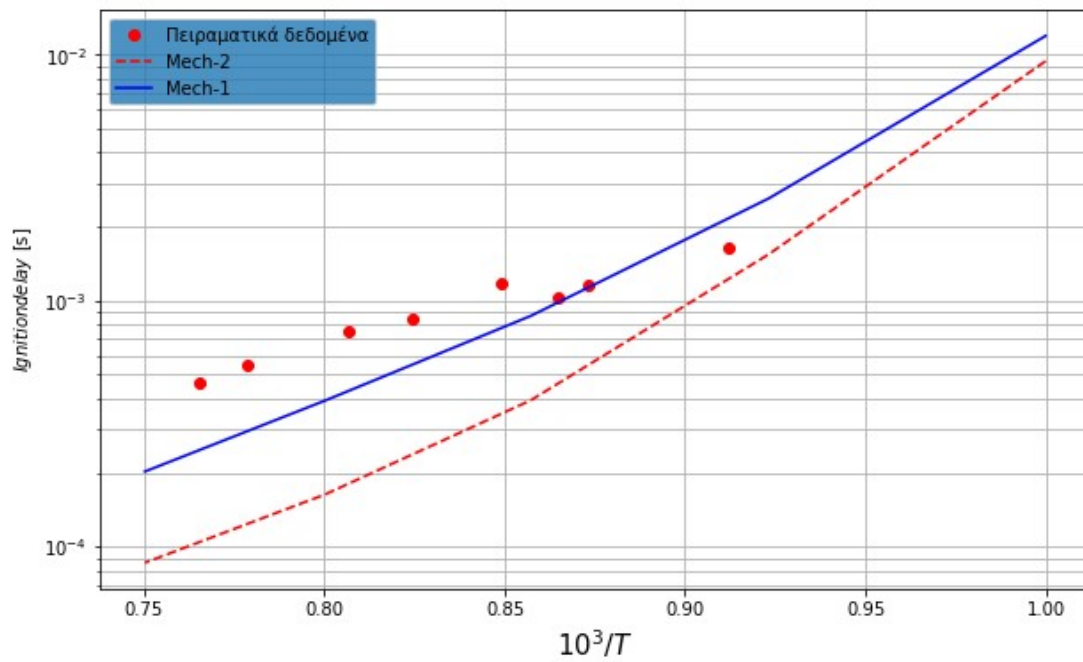


Εικόνα 63. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες  $P=40\text{atm}$  και  $\phi=3$  με πειραματικά δεδομένα της εργασίας των Petersen et al. (1996) [13]. Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

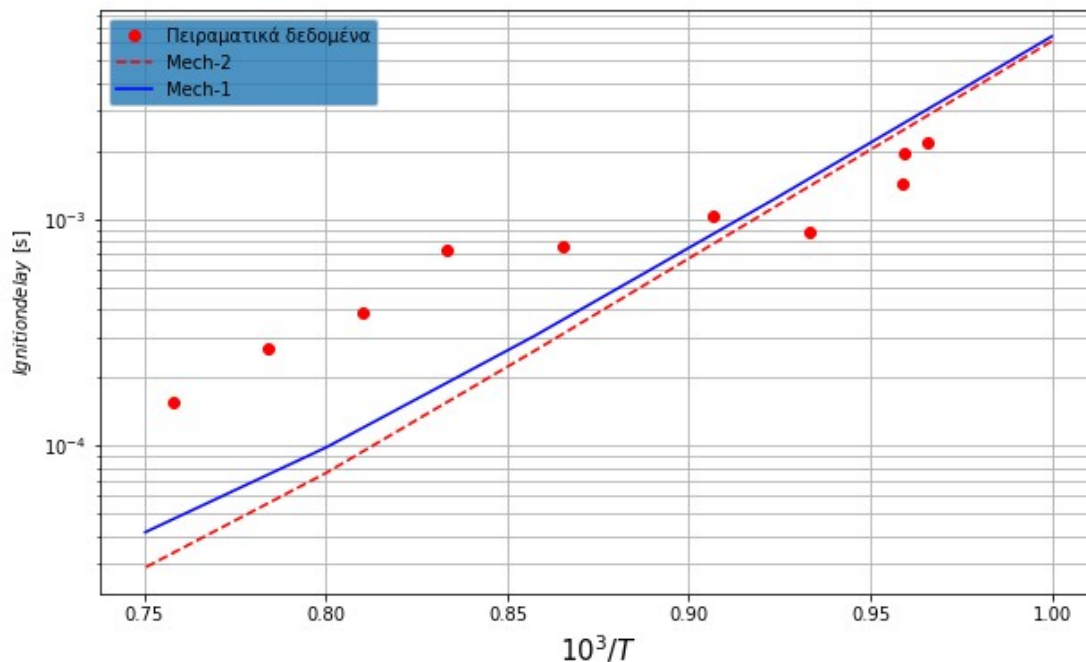


Εικόνα 64. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες  $P=100\text{atm}$  και  $\phi=0.4$  με πειραματικά δεδομένα της εργασίας των Petersen et al. (1996) [13]. Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

#### 6.4.2.2 Καύσιμο: Μείγμα μεθανίου ( $CH_4$ ) και υδρογόνου ( $H_2$ )



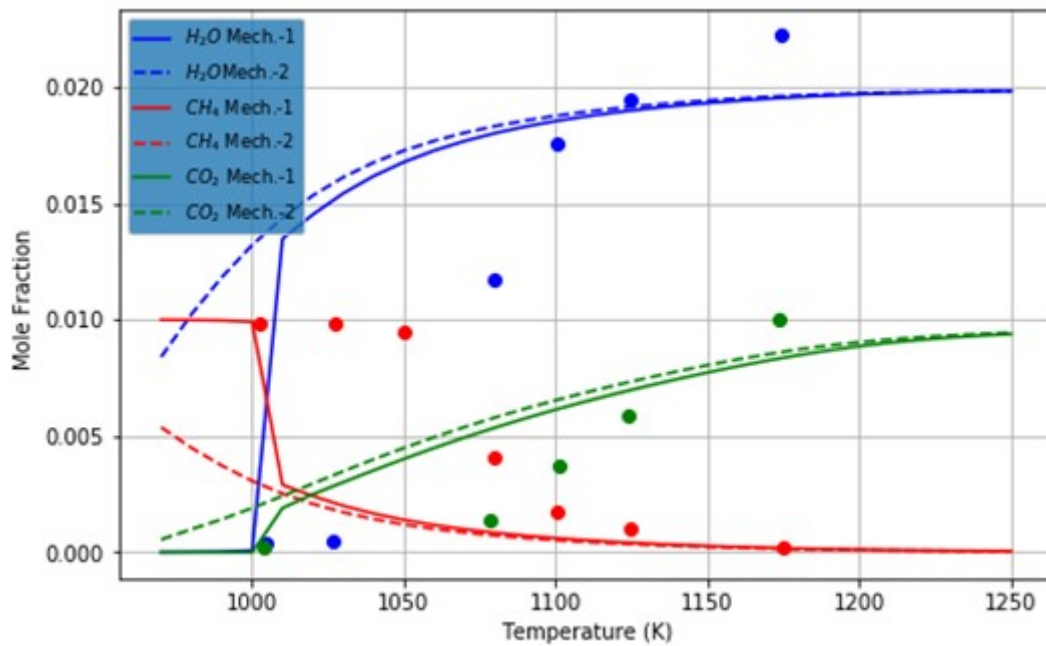
Εικόνα 65. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες  $P=16\text{atm}$ ,  $\phi=1$  και περιεκτικότητα καυσίμου σε υδρογόνο  $s=0.15$  (15%) με πειραματικά δεδομένα της εργασίας των Huang et al. (2004) [11]. Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



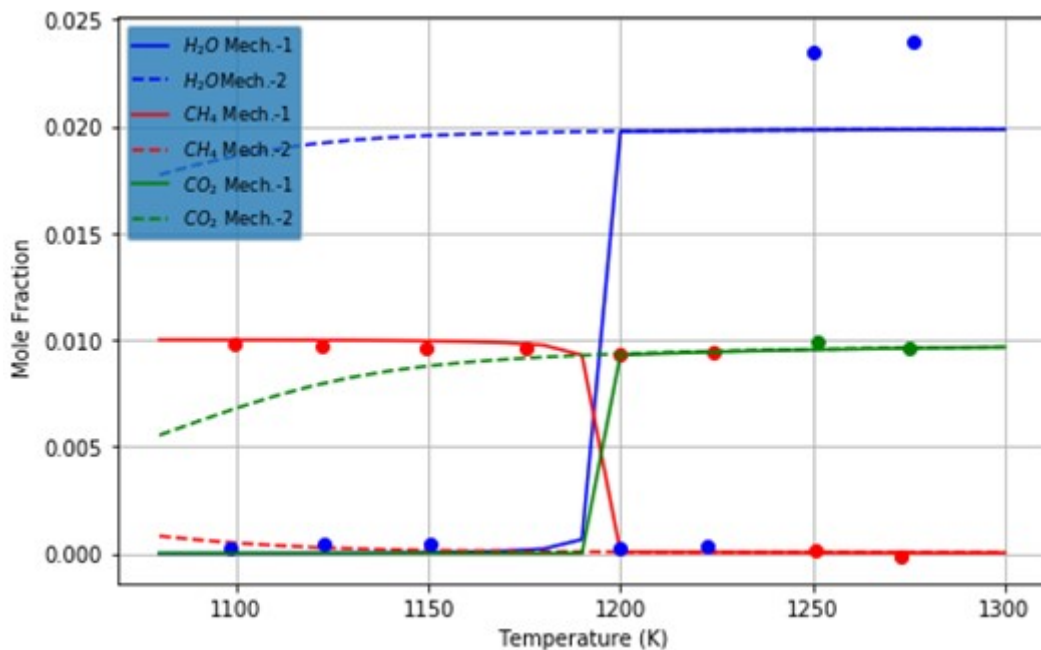
Εικόνα 66. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες  $P=40\text{atm}$ ,  $\phi=1$  και περιεκτικότητα καυσίμου σε υδρογόνο  $s=0.35$  (35%) με πειραματικά δεδομένα της εργασίας των Huang et al. (2004) [11]. Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.

### 6.4.3 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης

#### 6.4.3.1 Καύσιμο: Μεθάνιο ( $CH_4$ )

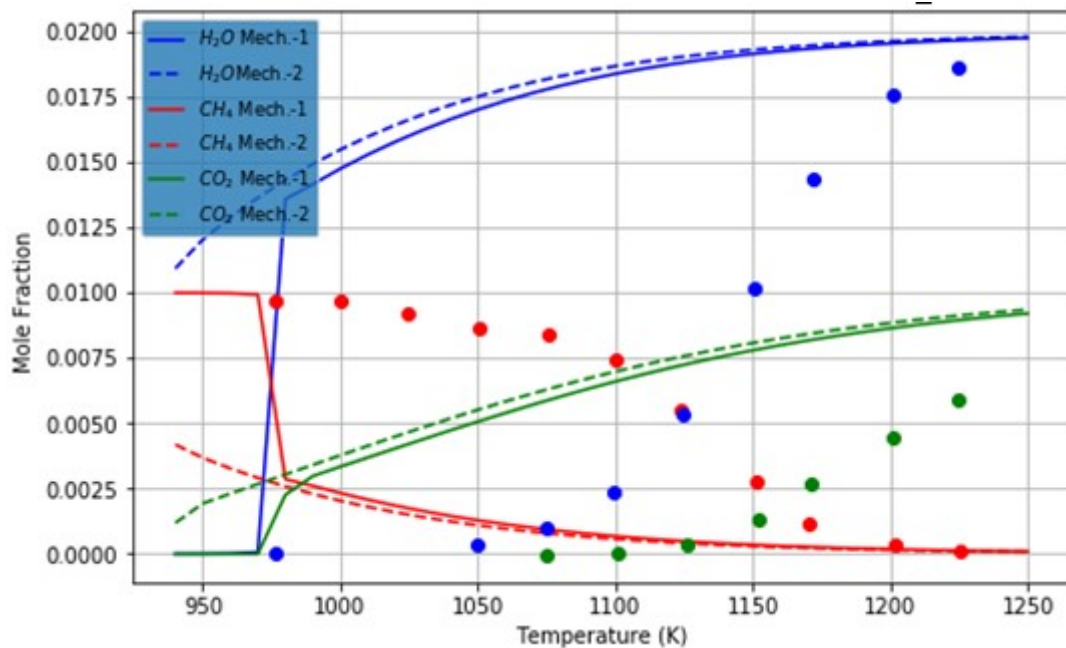


Εικόνα 67. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $CH_4$ ), νερού ( $H_2O$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=0.1$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19].

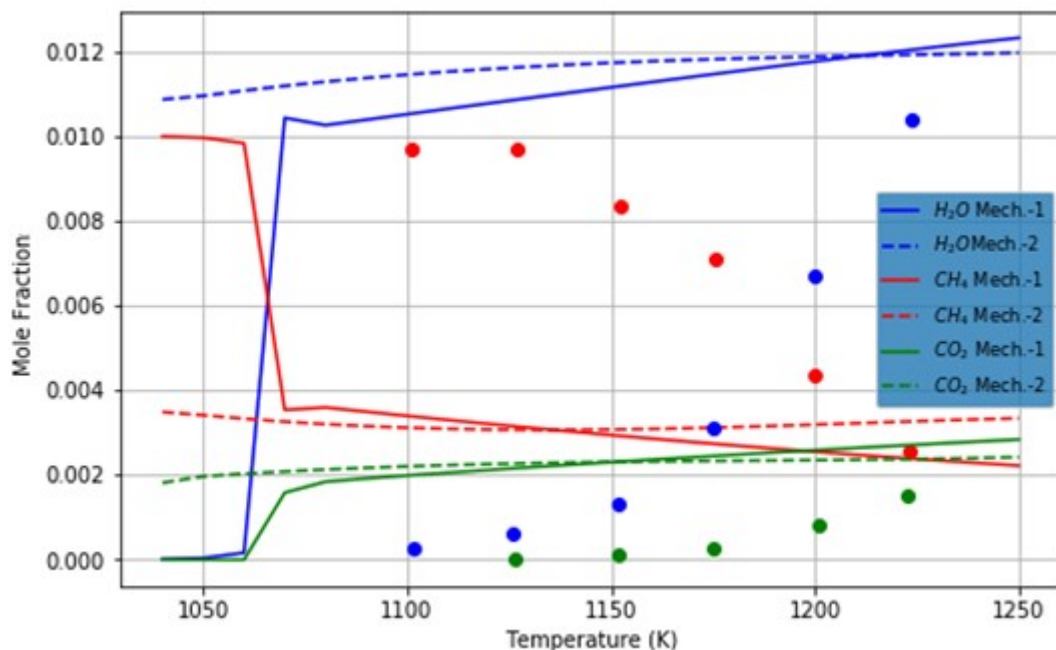


Εικόνα 68. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $CH_4$ ), νερού ( $H_2O$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=0.6$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19].



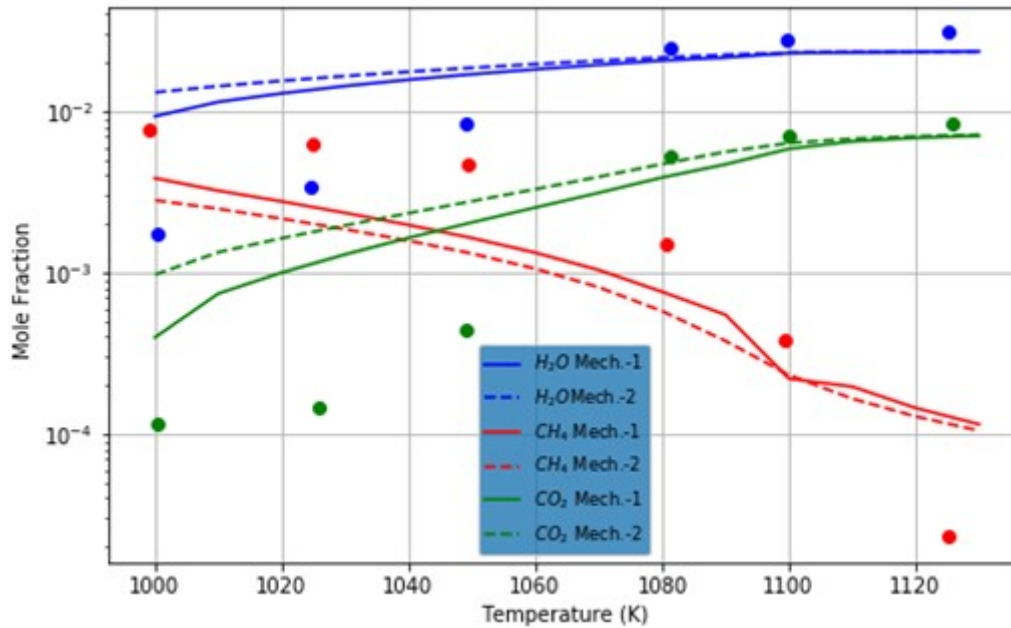


Εικόνα 69. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου (CH<sub>4</sub>), νερού (H<sub>2</sub>O) και διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης P=10atm και φ=0.6 για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19].

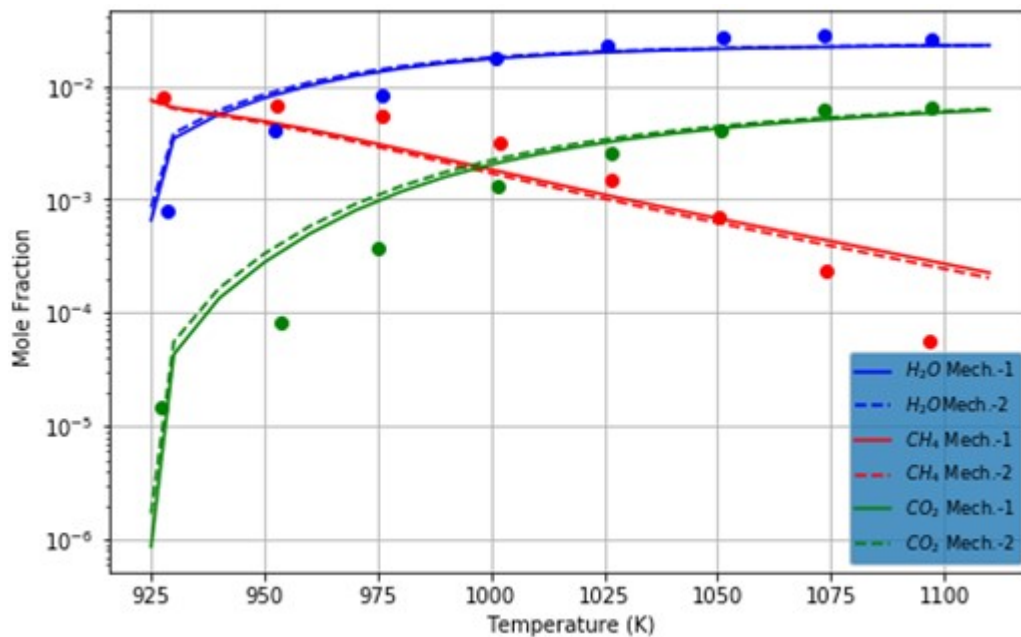


Εικόνα 70. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου (CH<sub>4</sub>), νερού (H<sub>2</sub>O) και διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης P=10atm και φ=1.5 για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19].

### 6.4.3.2 Καύσιμο: Μείγμα μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και υδρογόνου ( $\text{H}_2$ )

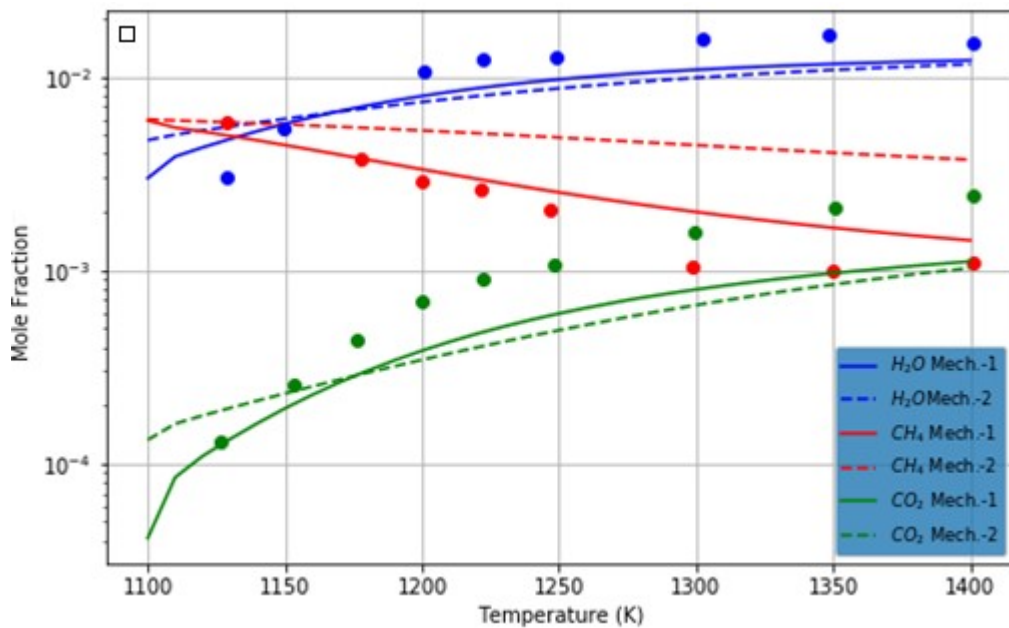


Εικόνα 71. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για μείγμα καυσίμου μεθανίου-υδρογόνου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=0.6$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19]. Η σύσταση του καυσίμου στην είσοδο είναι:  $0.8\%\text{CH}_4, 0.8\%\text{H}_2, 2.666\%\text{O}_2, 95.734\%\text{N}_2$ .

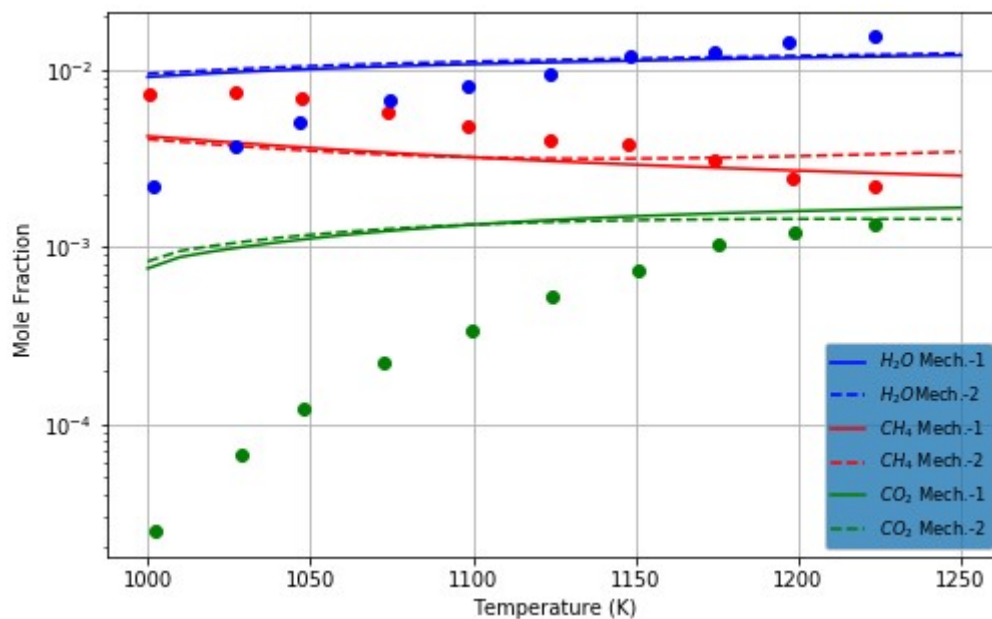


Εικόνα 72. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για μείγμα καυσίμου μεθανίου-υδρογόνου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=0.1$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19]. Η σύσταση του καυσίμου στην είσοδο είναι:  $0.8\%\text{CH}_4, 0.8\%\text{H}_2, 16\%\text{O}_2, 82.4\%\text{N}_2$ .





Εικόνα 73. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για μείγμα καυσίμου μεθανίου-υδρογόνου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=1.5$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19]. Η σύσταση του καυσίμου στην είσοδο είναι:  $0.8\%\text{CH}_4, 0.8\%\text{H}_2, 1.066\%\text{O}_2, 97.344\%\text{N}_2$ .



Εικόνα 74. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για μείγμα καυσίμου μεθανίου-υδρογόνου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=10\text{atm}$  και  $\phi=1.5$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0 και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19]. Η σύσταση του καυσίμου στην είσοδο είναι:  $0.8\%\text{CH}_4, 0.8\%\text{H}_2, 1.066\%\text{O}_2, 97.344\%\text{N}_2$ .

Από τα διαγράμματα 55-73 παρατηρείται ότι, αν και ο σκελετικός μηχανισμός προβλέπει τις ίδιες ποιοτικές τάσεις με αυτές του πλήρους μηχανισμού και των πειραματικών αποτελεσμάτων, οι αποκλίσεις μπορεί να είναι σημαντικές, και είναι απαραίτητη η περαιτέρω βελτίωση του σκελετικού μηχανισμού.

Συγκεκριμένα, σε σύγκριση με τον πλήρη μηχανισμό, ο σκελετικός μηχανισμός κάνει σε όλες τις περιπτώσεις, υπερεκτίμηση της ταχύτητας στρωτής φλόγας για  $\varphi < 1$ , και υποεκτίμηση για  $\varphi > 1$ . Μάλιστα, με αύξηση της πίεσης, η υπερεκτίμηση σε σχέση με τον πλήρη μηχανισμό σταματάει από χαμηλότερες τιμές του  $\varphi$ . Γενικά, οι αποκλίσεις, στο θεωρούμενο εύρος μεταβολής των παραμέτρων, είναι μεγαλύτερες από κάποια επιθυμητά επίπεδα.

Όσον αφορά στο πρόβλημα έναυσης ομογενούς μείγματος, ο σκελετικός μηχανισμός φαίνεται να υποτιμάει την τιμή του χρόνου καθυστέρησης έναυσης, για όλες τις αρχικές συνθήκες που έχουν περιληφθεί στα διαγράμματα 60 έως 65. Οι αποκλίσεις αυτές αυξάνονται με αύξηση της πίεσης, ενώ μειώνονται με μείωση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα.

Τέλος, για το πρόβλημα του αντιδραστήρα πλήρους ανάμειξης, παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις στα προφίλ των μοριακών κλασμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας, μεταξύ του σκελετικού και του πλήρους μηχανισμού. Η μεγαλύτερη απόκλιση παρατηρείται όσον αφορά το σημείο έναυσης του καυσίμου μείγματος. Από το διάγραμμα 67 βλέπουμε ότι βάσει του σκελετικού μηχανισμού παρατηρείται έναυση του μείγματος πριν τους 1000K σε αντίθεση με τον λεπτομερή ο οποίος μοντελοποιεί την έναυση στις συνθήκες αυτές να γίνεται στους 1200K.

Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι στις εργασίες των Acampora et al. (2018) και Kooshkbaghi et al. (2014) τα αντίστοιχα αποτελέσματα στα τρία πρότυπα προβλήματα δεν παρουσιάζουν τόσο σημαντικές αποκλίσεις. Αυτό φαίνεται να οφείλεται στο μεγαλύτερο μέγεθος του λεπτομερούς μηχανισμού. Ο μηχανισμός της εργασίας των Acampora et al. είναι ο 'POLIMI Mechanism', ο οποίος περιλαμβάνει 451 ενώσεις και 17848 αντιδράσεις, ενώ εκείνος της εργασίας των Kooshkbaghi et al. (2014) είναι ο LLNL Mechanism, version 2, με 561 ενώσεις και 2539 αντιδράσεις. Όπως θα δειχθεί και στη συνέχεια, το μέγεθος του λεπτομερούς μηχανισμού επηρεάζει τη χρησιμοποιούμενη μεθοδολογία για τη δημιουργία ενός ακριβούς σκελετικού μηχανισμού.

Λόγω των αποκλίσεων που παρατηρήθηκαν στα παρόντα αποτελέσματα, επιλέγεται να γίνει χρήση ανάλυσης ευαισθησίας, ώστε αυτά να βελτιωθούν με κατά το δυνατόν μικρή αύξηση του αριθμού των ενώσεων του μηχανισμού.

## Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup> : Ανάλυση ευαισθησίας

Ένα από τα πιο χρήσιμα μαθηματικά εργαλεία για τη μελέτη της επιρροής μιας παραμέτρου στη συνολική συμπεριφορά ενός συστήματος είναι η μέθοδος ανάλυσης ευαισθησίας [26]. Η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί εδώ είναι αυτή της τοπικής ανάλυσης ευαισθησίας, η οποία θα αναδείξει τις χημικές αντιδράσεις οι οποίες έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στο μελετούμενο πρόβλημα, για ένα αντιπροσωπευτικό εύρος αρχικών συνθηκών και στοιχειομετρίας. Στο παρόν κεφάλαιο, γίνεται, μέσω της ανάλυσης ευαισθησίας, προσπάθεια να εντοπιστούν σημαντικές στοιχειώδεις αντιδράσεις οι οποίες δεν έχουν συμπεριληφθεί στον αρχικό σκελετικό μηχανισμό, χαρακτηριζόμενες από χαμηλά επίπεδα ανάλυσης εντροπίας.

Η βασική αρχή της τοπικής ανάλυσης ευαισθησίας είναι ο έλεγχος του τρόπου που επηρεάζει μια μικρή διαταραχή της τιμής εισόδου την κατάσταση του συστήματος. Αντιθέτως, η ολική ανάλυση ευαισθησίας (global sensitivity analysis) διερευνά πώς μια μεταβολή της εξόδου μιας συνάρτησης μπορεί να συσχετιστεί με όλες τις παραμέτρους εισόδου της. Μαθηματικά, η τοπική ανάλυση ευαισθησίας μπορεί να αποδοθεί ως εξής:

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = f(\bar{c}, \bar{a}, t)$$

$$\bar{c}(0) = \bar{c}^0 \quad (\text{αρχικές συνθήκες})$$

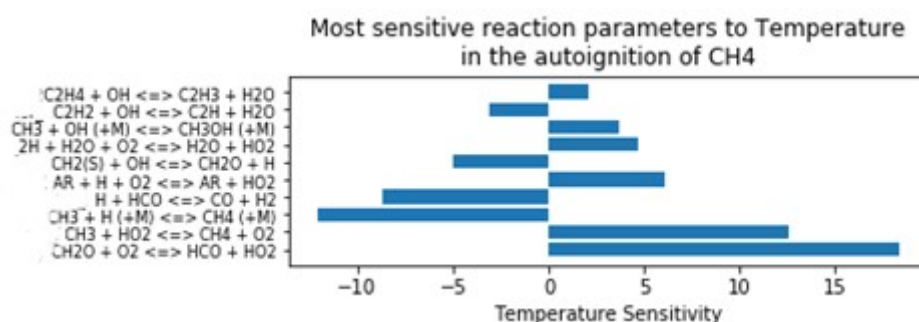
όπου  $\bar{c}$  είναι το διάνυσμα των μοριακών συγκεντρώσεων των ενώσεων του μηχανισμού, ή και κάποιας άλλης εξαρτημένης μεταβλητής,  $\bar{a}$  είναι το διάνυσμα των παραμέτρων του συστήματος, όπως θερμοκρασία, πίεση, ειδικές σταθερές των αντιδράσεων, κλπ, και  $t$  είναι η μεταβλητή ολοκλήρωσης, στην παρούσα περίπτωση ο χρόνος. Στο πλαίσιο της τοπικής ανάλυσης ευαισθησίας, υπολογίζονται οι μερικές παράγωγοι των εξαρτημένων μεταβλητών (μοριακές συγκεντρώσεις) ως προς τις ανεξάρτητες παραμέτρους του συστήματος. Ως αποτέλεσμα, προκύπτει ένας πίνακας, με τιμές των συντελεστών ευαισθησίας (sensitivity coefficients):

$$S = \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{a}} \bar{c}$$

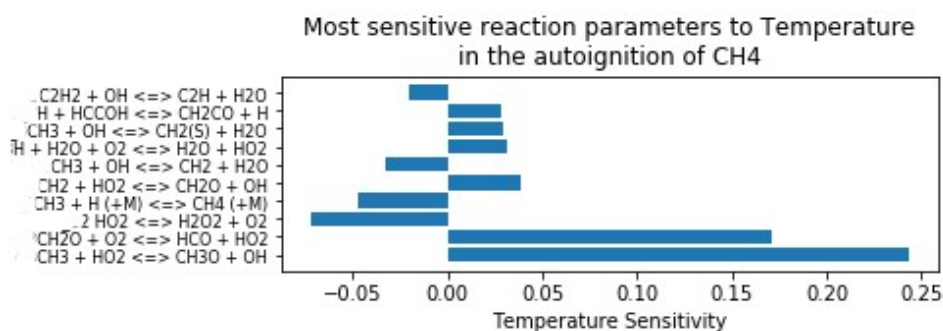
Με εφαρμογή της ανάλυσης ευαισθησίας μπορούν να προκύψουν οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που είναι κάθε φορά περισσότερο σημαντικές. Καθώς ο ρυθμός της κάθε αντίδρασης (Reaction Rate), ο οποίος επηρεάζει την εξέλιξη της θερμοκρασίας, παρουσιάζει μεγάλες και μη-γραμμικές διακυμάνσεις με τη μεταβολή των ειδικών σταθερών, η ανάλυση ευαισθησίας εφαρμόζεται σε πρώτο στάδιο προκειμένου να υπολογιστεί η ευαισθησία της θερμοκρασίας ως προς τον προεκθετικό παράγοντα της ειδικής σταθεράς των στοιχειωδών αντιδράσεων. Στη συνέχεια, η ανάλυση ευαισθησίας θα εφαρμοστεί και για το πρόβλημα της ταχύτητας στρωτής φλόγας, έτσι ώστε να εντοπιστούν οι αντιδράσεις οι οποίες επηρεάζουν περισσότερο την τιμή της ταχύτητας στρωτής φλόγας προανάμιξης, αλλά δεν έχουν συμπεριληφθεί στον αρχικό σκελετικό μηχανισμό, καθώς δεν παρήγαγαν επαρκώς υψηλή εντροπία. Με την προσθήκη αυτών των στοιχειωδών αντιδράσεων, και των αντίστοιχων μη συμπεριληφθέντων στον σκελετικό μηχανισμό ενώσεων, αναμένουμε σημαντική βελτίωση των αποτελεσμάτων. Τέλος, σημειώνεται ότι, στο παρόν στάδιο βελτίωσης του αρχικού σκελετικού μηχανισμού, ο στόχος είναι ο βελτιωμένος μηχανισμός να παρουσιάζει καλύτερη σύγκλιση σε σχέση με τον πλήρη μηχανισμό (GRI-Mech3.0), και όχι με τα πειραματικά αποτελέσματα.

## 7.1 Επίδραση της ειδικής σταθεράς στη θερμοκρασία έναυσης

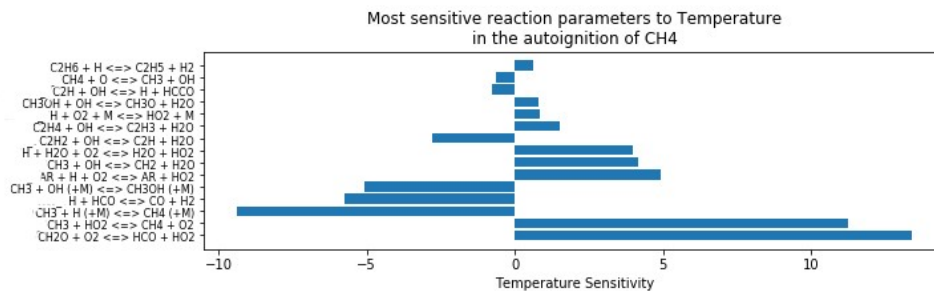
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι ειδικές σταθερές ( $k$ ) παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις με μεταβολή της θερμοκρασίας. Στο σημείο αυτό, υπολογίζονται, για το πρόβλημα της έναυσης, οι τιμές των μερικών παραγώγων της θερμοκρασίας στο σημείο έναυσης ως προς τις ειδικές σταθερές ( $k$ ), και με βάση τα αποτελέσματα χαρακτηρίζεται η σημαντικότητα των στοιχειωδών αντιδράσεων. Στις θεωρούμενες περιπτώσεις, η αρχική τιμή της θερμοκρασίας είναι  $T=1000\text{K}$ , η οποία είναι αντιπροσωπευτική του σημείου έναυσης στα παρόντα προβλήματα, καθώς και σε εφαρμογές ναυτικών κινητήρων. Τα αντιπροσωπευτικά σενάρια που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 18. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα σχετικά με τις σημαντικές αντιδράσεις παρουσιάζονται στις Εικόνες 75 έως 78. Όπως αναφέρθηκε, ο συντελεστής ευαισθησίας στα διαγράμματα αυτά (“Temperature sensitivity”) εκφράζει την ευαισθησία της θερμοκρασίας ως προς τις ειδικές σταθερές των στοιχειωδών αντιδράσεων.



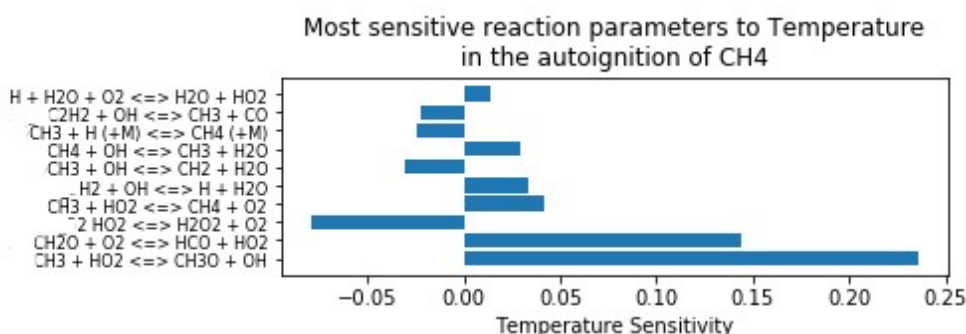
Εικόνα 75. Τιμή του συντελεστή ευαισθησίας για το πρόβλημα καθυστέρησης έναυσης μείγματος μεθανίου-αέρα για αρχικές συνθήκες  $P=1\text{atm}$ ,  $T=1000\text{K}$  και  $\phi=1.256$



Εικόνα 76. Τιμή του συντελεστή ευαισθησίας για το πρόβλημα καθυστέρησης έναυσης μείγματος μεθανίου-αέρα για αρχικές συνθήκες  $P=20\text{atm}$ ,  $T=1000\text{K}$  και  $\phi=1.256$



Εικόνα 77. Τιμή του συντελεστή ευαισθησίας για το πρόβλημα καθυστέρησης έναυσης μείγματος μεθανίου-αέρα για αρχικές συνθήκες P=1atm, T=1000K και φ=0.70



Εικόνα 78. Τιμή συντελεστή ευαισθησίας για το πρόβλημα καθυστέρησης έναυσης μείγματος μεθανίου-αέρα για αρχικές συνθήκες P=20atm, T=1000K και φ=0.70

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στις Εικόνες 75 έως 78 συνοψίζονται στον πίνακα 18 αναφορικά με τις σημαντικές στοιχειώδεις αντιδράσεις που δεν είχαν συμπεριληφθεί στον αρχικό σκελετικό μηχανισμό. Υπενθυμίζεται ότι αυτός προέκυψε για τιμή της σχετικής παραμέτρου  $\epsilon = 0.25$ . Στον πίνακα 19 παρουσιάζονται οι ενώσεις που αντιστοιχούν στις επιπλέον σημαντικές αντιδράσεις και δεν είχαν περιληφθεί στον αρχικό σκελετικό μηχανισμό. Ο πίνακας περιλαμβάνει την αντίστοιχη τιμή της παραμέτρου  $\epsilon$ , δηλ. την τιμή για την οποία οι ενώσεις αυτές θα είχαν συμπεριληφθεί στον αρχικό σκελετικό μηχανισμό. Οι ενώσεις αυτές δεν συνδέονται αναγκαστικά με στοιχειώδεις αντιδράσεις με υψηλά επίπεδα παραγωγής εντροπίας.

Πίνακας 18. Πρόβλημα έναυσης ισοβαρούς μείγματος μεθανίου-αέρα: Αρχικές συνθήκες (τιμές της θερμοκρασίας, της πίεσης και του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα) για τις οποίες υπολογίζονται οι τιμές των συντελεστών ευαισθησίας.

α/α	T (K)	P(atm)	Φ	Επιπλέον σημαντικές αντιδράσεις
Σενάριο 1 <sup>ο</sup>	1000	1	1.256	$C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$
				$C_2H_2 + OH \leftrightarrow C_2H + H_2O$
				$CH_3 + OH + (M) \leftrightarrow CH_3OH + (M)$
Σενάριο 2 <sup>ο</sup>	1000	20	1.256	$C_2H_2 + OH \leftrightarrow C_2H + H_2O$
				$H + HCCOH \leftrightarrow CH_2CO + H$
Σενάριο 3 <sup>ο</sup>	1000	1	0.7	$C_2H_6 + H \leftrightarrow C_2H_5 + H_2$
				$C_2H + OH \leftrightarrow H + HCCO$
				$CH_3OH + OH \leftrightarrow CH_3O + H_2O$
				$C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$
				$C_2H_2 + OH \leftrightarrow C_2H + H_2O$
Σενάριο 4 <sup>ο</sup>	1000	20	0.7	$C_2H_2 + OH \leftrightarrow CH_3 + CO$

Πίνακας 19. Ενώσεις που περιλαμβάνονται στις σημαντικές στοιχειώδεις αντιδράσεις οι οποίες προέκυψαν από την ανάλυση ευαισθησίας στο πρόβλημα της έναυσης μείγματος μεθανίου-αέρα. Οι αντιδράσεις αυτές και οι παρουσιάζόμενες στον πίνακα ενώσεις δεν είχαν περιληφθεί στον αρχικό σκελετικό μηχανισμό.

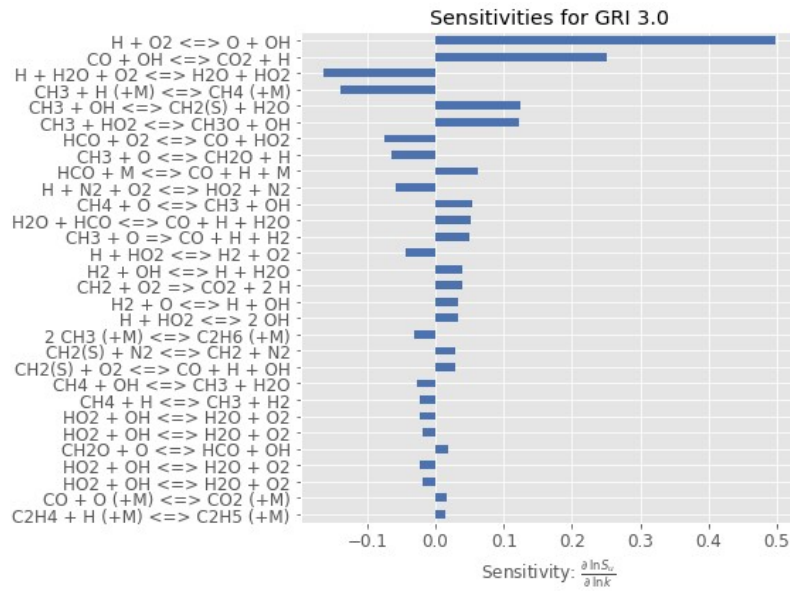
Ενώσεις	Τιμή ορίου $\epsilon$
$C_2H_2$	0.13048
$C_2H_3$	0.02092
$C_2H_4$	0.04084
$C_2H_5$	0.04084
$C_2H_6$	0.09064
HCCOH	0.08068
$CH_2CO$	0.13048
$CH_3OH$	0.02092

## 7.2 Επίδραση της ειδικής σταθεράς στην ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης

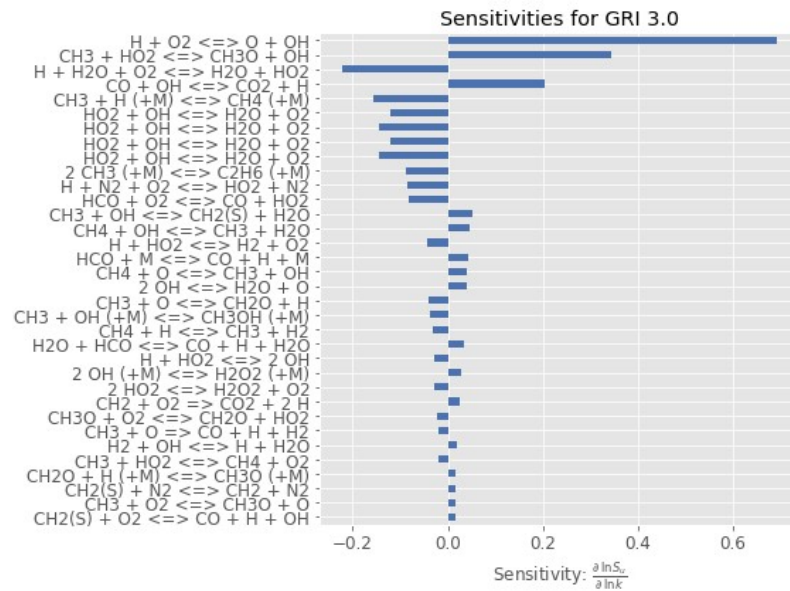
Καθώς στόχος είναι να διατηρηθεί το μέγεθος του μηχανισμού κατά το δυνατόν μικρό, μπορεί να γίνει μια προσπάθεια ώστε να μην συμπεριληφθούν οι επιπλέον ενώσεις που προέκυψαν από την ανάλυση ευαισθησίας της προηγούμενης Ενότητας (πίνακας 19). Προκειμένου να αποφασιστεί ποιες από τις επιπλέον ενώσεις τελικά θα συμπεριληφθούν, δημιουργείται ένας νέος μηχανισμός, ο οποίος περιλαμβάνει το σύνολο των δύο ομάδων ενώσεων που προέκυψαν (από την εφαρμογή της μεθόδου παραγωγής εντροπίας και την παραπάνω ανάλυση ευαισθησίας), και τις αντίστοιχες στοιχειώδεις αντιδράσεις. Ο διευρυμένος αυτός μηχανισμός περιέχει 31 ενώσεις και 159 στοιχειώδεις αντιδράσεις. Η ανάλυση ευαισθησίας γίνεται για το πρόβλημα της διάδοσης στρωτής φλόγας προανάμιξης, και διερευνά την ευαισθησία της ταχύτητας διάδοσης φλόγας στις τιμές της ειδικής σταθεράς των στοιχειωδών αντιδράσεων. Εδώ, εξετάζονται τέσσερα σενάρια, για συνθήκες άκαυστου μείγματος (κάυση μεθανίου σε αέρα) που έχουν αντιστοιχίες με αυτές των σεναρίων της προηγούμενης Ενότητας (Πίνακας 19), αλλά είναι διαφορετικές. Η τιμή του συντελεστή ευαισθησίας υπολογίζεται για φτωχό ( $\phi=0.7$ ) και πλούσιο ( $\phi=1.256$ ) μείγμα, σε χαμηλή ( $p=1\text{atm}$ ) και υψηλή ( $p=10\text{atm}$ ) πίεση. Οι συνθήκες του άκαυστου μείγματος της παρούσας ανάλυσης ευαισθησίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 20.

Πίνακας 20. Πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης μείγματος μεθανίου-αέρα: Τιμές της πίεσης και του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα για τις οποίες υπολογίζονται οι τιμές των συντελεστών ευαισθησίας. Η θεωρούμενη θερμοκρασία του άκαυστου είναι  $T=300\text{ K}$ .

$\alpha/\alpha$	T (K)	P(atm)	$\Phi$
Σενάριο 1 <sup>ο</sup>	300	1	0.7
Σενάριο 2 <sup>ο</sup>	300	10	0.7
Σενάριο 3 <sup>ο</sup>	300	1	1.256
Σενάριο 4 <sup>ο</sup>	300	10	1.256

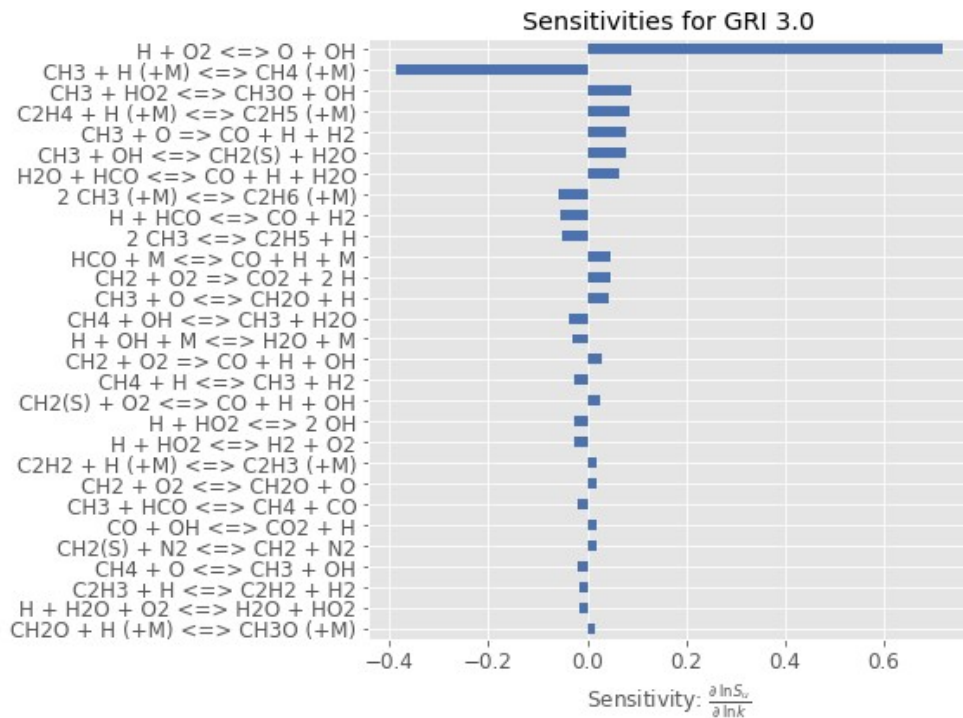


Εικόνα 79. Τιμή συντελεστή ευαισθησίας για το πρόβλημα στρωτής ταχύτητας φλόγας μείγματος μεθανίου-αέρα για αρχικές συνθήκες  $P=1\text{atm}$ ,  $T=300\text{K}$  και  $\phi=0.70$

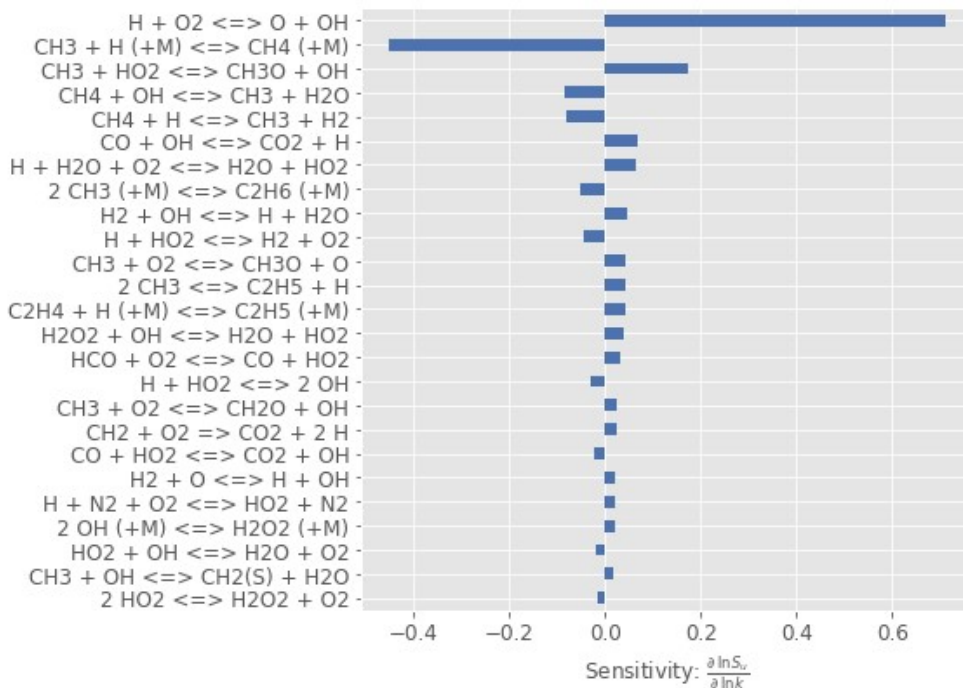


Εικόνα 80. Τιμή συντελεστή ευαισθησίας για το πρόβλημα στρωτής ταχύτητας φλόγας μείγματος μεθανίου-αέρα για αρχικές συνθήκες  $P=10\text{atm}$ ,  $T=300\text{K}$  και  $\phi=0.70$





**Εικόνα 81.** Τιμή συντελεστή ευαισθησίας για το πρόβλημα στρωτής ταχύτητας φλόγας μείγματος μεθανίου-αέρα για αρχικές συνθήκες  $P=1\text{atm}$ ,  $T=300\text{K}$  και  $\phi=1.256$



**Εικόνα 82.** Τιμή συντελεστή ευαισθησίας για το πρόβλημα στρωτής ταχύτητας φλόγας μείγματος μεθανίου-αέρα για αρχικές συνθήκες  $P=10\text{atm}$ ,  $T=300\text{K}$  και  $\phi=1.256$

Με βάση τον συνδυασμό αποδεκτού μεγέθους του τελικού σκελετικού μηχανισμού και αποδεκτής ακρίβειας, επιλέγονται τελικά τρεις επιπλέον στοιχειώδεις αντιδράσεις, οι οποίες χαρακτηρίζονται, για το παρόν πρόβλημα της στρωτής φλόγας προανάμιξης, από μεγάλες τιμές των συντελεστών ευαισθησίας (Εικόνες 79-82). Στις ενώσεις που αντιστοιχούν, προστίθεται και το διοξείδιο του αζώτου, ώστε να υπάρχει καλύτερη απεικόνιση των



παραγόμενων ρύπων σε ένα πραγματικό πρόβλημα, όπως ένας κινητήρας εσωτερικής καύσης. Έτσι, προκύπτει ο νέος σκελετικός μηχανισμός, ο οποίος χαρακτηρίζεται από 27 ενώσεις και 125 στοιχειώδεις αντιδράσεις (πίνακας 21).

Οι ενώσεις που επιλέχθηκαν να προστεθούν στον σκελετικό μηχανισμό είναι οι ακόλουθες:

- $C_2H_5$ : Από την παρούσα ανάλυση ευαισθησίας (Εικόνες 79-82) προκύπτει ότι επηρεάζει την ταχύτητα στρωτής φλόγας, κυρίως σε χαμηλές πιέσεις, για πλούσια και φτωχά μείγματα. Από τις προκύπτουσες στοιχειώδεις αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει, οι πιο σημαντικές είναι αυτές που η παρουσία του καταναλώνει την ελεύθερη ρίζα υδρογόνου (H) ή τη ρίζα του μεθυλίου ( $CH_3$ ), η οποία συμμετέχει σε αντιδράσεις που επιταχύνουν την καύση (παραγωγή ελευθέρων ριζών). Ως αποτέλεσμα, η προσθήκη της ρίζας του αιθυλίου ( $C_2H_5$ ) στον σκελετικό μηχανισμό θα επιβραδύνει την καύση, και αναμένεται να μετακινήσει τα αποτελέσματα σχετικά με την τιμή της ταχύτητας στρωτής φλόγας εγγύτερα στα αποτελέσματα του πλήρους μηχανισμού.
- $C_2H_4$ : Επηρεάζει την ταχύτητα στρωτής φλόγας στα πλούσια μείγματα καυσίμου. Η μόνη σημαντική αντίδραση στην οποία συμμετέχει είναι εκείνη της αντίδρασής της με την ελεύθερη ρίζα υδρογόνου. Ως αποτέλεσμα, επιβραδύνει τη διεργασία της καύσης καθώς καταναλώνει την ελεύθερη ρίζα του υδρογόνου αλλά και παράγει την ένωση  $C_2H_5$  η οποία με την σειρά της καταναλώνει την ρίζα του μεθυλίου.
- $C_2H_6$ : Επηρεάζει την τιμή της ταχύτητας στρωτής φλόγας και τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης, ανεξαρτήτως των αρχικών συνθηκών. Όπως και στην περίπτωση του  $C_2H_5$ , η ένωση αυτή (αιθυλένιο) παράγεται λόγω κατανάλωσης της ρίζας του μεθυλίου ( $CH_3$ ). Ως αποτέλεσμα, η προσθήκη της στον σκελετικό μηχανισμό επιβραδύνει τη διεργασία της καύσης.

Από την παρούσα ανάλυση ευαισθησίας επιβεβαιώνεται η σημαντική επιρροή των ελευθέρων ριζών στη διεργασία της καύσης. Συγκεκριμένα, οι ελεύθερες ρίζες είναι δραστικές ενώσεις οι οποίες, αντιδρώντας με το καύσιμο, το διασπούν, επιταχύνοντας έτσι το φαινόμενο της καύσης. Αναλυτικότερα, οι ελεύθερες ρίζες OH, H, O και  $HO_2$  εμφανίζονται στην πλειονότητα των σημαντικών αντιδράσεων, ασχέτως των αρχικών συνθηκών και της στοιχειομετρίας, καθώς η παραγωγή ή κατανάλωσή τους παίζει καταλυτικό ρόλο στην καύση. Λόγω των παραπάνω, η προσθήκη υδρογόνου στο καύσιμο μείγμα αναμένεται να αυξήσει τη συγκέντρωση των παραπάνω ριζών, επιταχύνοντας έτσι την καύση, και συνεπώς αυξάνοντας την τιμή της ταχύτητας στρωτής φλόγας προανάμιξης, και μειώνοντας την καθυστέρηση έναυσης.

Όπως προαναφέρθηκε, στις ενώσεις του τελικού σκελετικού μηχανισμού προστίθεται και το διοξείδιο του αζώτου ( $NO_2$ ), ώστε ο σκελετικός μηχανισμός να περιγράφει επαρκώς τα παραγόμενα οξείδια του αζώτου (τα οποία, για ναυτικούς κινητήρες, είναι αντικείμενο των κανονισμών Διεθνών Οργανισμών, όπως ο IMO). Έτσι, δημιουργείται σκελετικός μηχανισμός με 27 ενώσεις και 125 στοιχειώδεις αντιδράσεις. Στην επόμενη Ενότητα, συγκρίνονται, για τα τρία θεωρούμενα πρότυπα προβλήματα, υπολογιστικά αποτελέσματα των δύο σκελετικών μηχανισμών (αρχικός και διευρυμένος) με αποτελέσματα του πλήρους μηχανισμού GRI-Mech3.0, καθώς και με πειραματικά αποτελέσματα. Για λόγους συντομίας, στις λεζάντες των διαγραμμάτων που ακολουθούν, χρησιμοποιείται η ακόλουθη συμβολική ονομασία των μηχανισμών:

GRI-Mech3.0: *Mech.-1*

Skel\_23species\_106reactions: *Mech.-2* (αρχικός σκελετικός μηχανισμός)

Skel\_27species\_125reactions: *Mech.-3* (διευρυμένος σκελετικός μηχανισμός)

**Πίνακας 21. Ενώσεις που περιέχει ο διευρυμένος σκελετικός μηχανισμός**

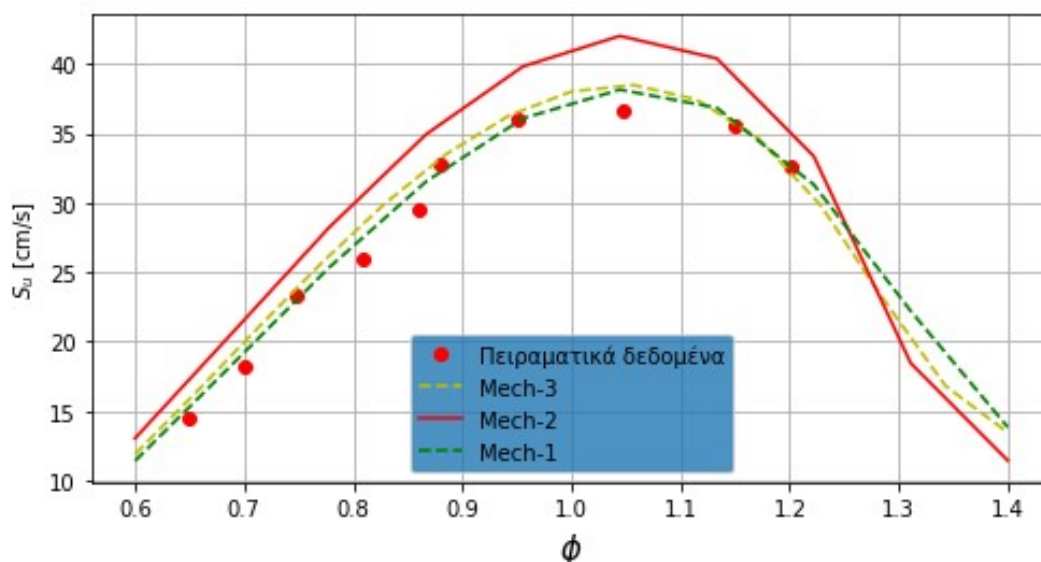
<b>1</b>	H <sub>2</sub>
<b>2</b>	H
<b>3</b>	O
<b>4</b>	O <sub>2</sub>
<b>5</b>	OH
<b>6</b>	H <sub>2</sub> O
<b>7</b>	HO <sub>2</sub>
<b>8</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>9</b>	CH <sub>2</sub>
<b>10</b>	CH <sub>2</sub> (S)
<b>11</b>	CH <sub>3</sub>
<b>12</b>	CH <sub>4</sub>
<b>13</b>	CO
<b>14</b>	CO <sub>2</sub>
<b>15</b>	HCO
<b>16</b>	CH <sub>2</sub> O
<b>17</b>	CH <sub>3</sub> O
<b>18</b>	C <sub>2</sub> H
<b>19</b>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
<b>20</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>21</b>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
<b>22</b>	HCCO
<b>23</b>	N
<b>24</b>	NO
<b>25</b>	N <sub>2</sub> O
<b>26</b>	N <sub>2</sub>
<b>27</b>	NO <sub>2</sub>

### 7.3 Αξιολόγηση σκελετικών μηχανισμών

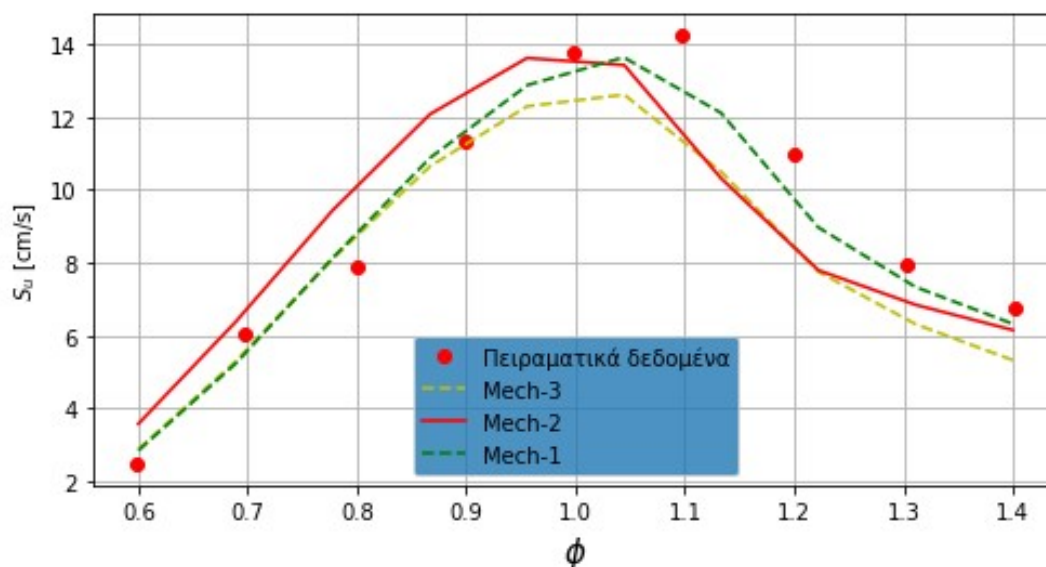
Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο σκελετικών μηχανισμών με αυτά του πλήρους μηχανισμού, καθώς και με πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας, παρουσιάζεται στα διαγράμματα της παρούσας Ενότητας.

#### 7.3.1 Στρωτή φλόγα προανάμιξης

##### 7.3.1.1 Καύσιμο: Μεθάνιο ( $CH_4$ )

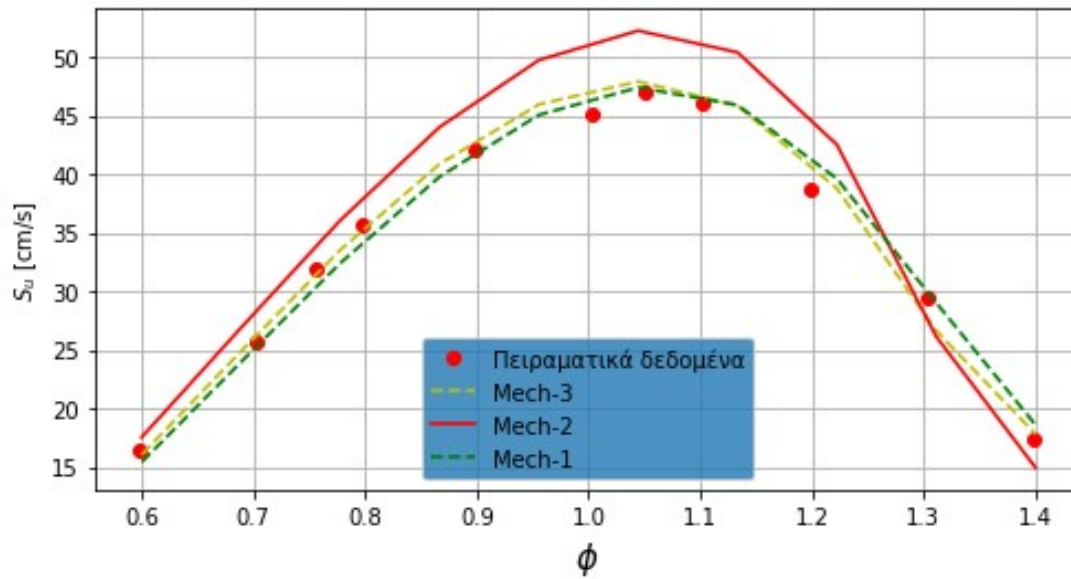


Εικόνα 83. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ) όπως υπολογίστηκε από τον λεπτομερή μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες πίεσης  $p=1\text{atm}$  και θερμοκρασία  $T=300\text{K}$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Park et al.



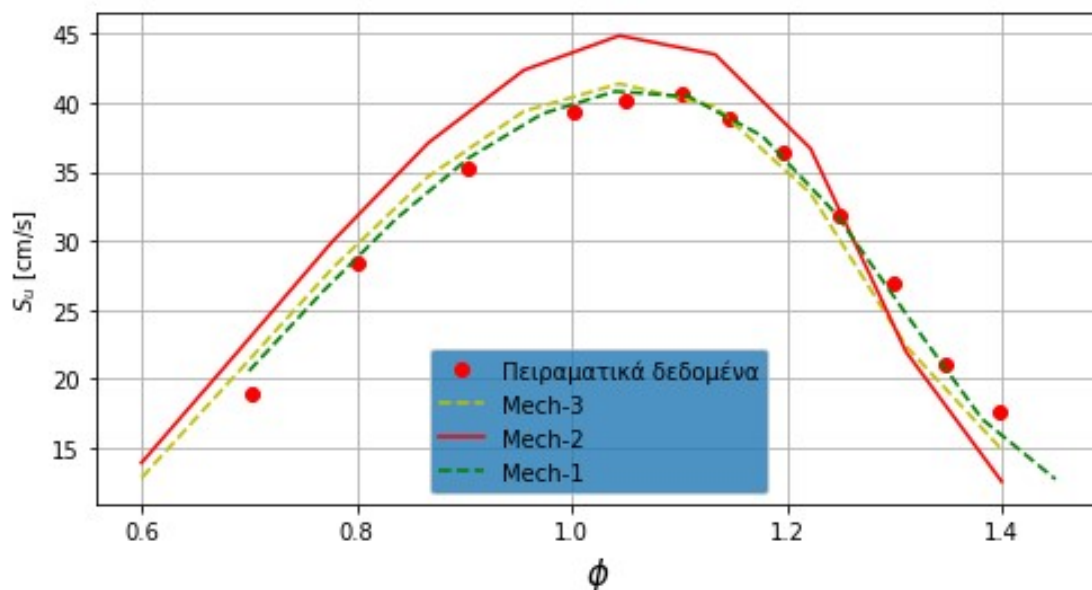
Εικόνα 84. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ) όπως υπολογίστηκε από τον λεπτομερή μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες

πίεσης  $p=9.8692\text{atm}$  και θερμοκρασία  $T=300\text{K}$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Hu et al. (2015) [7].



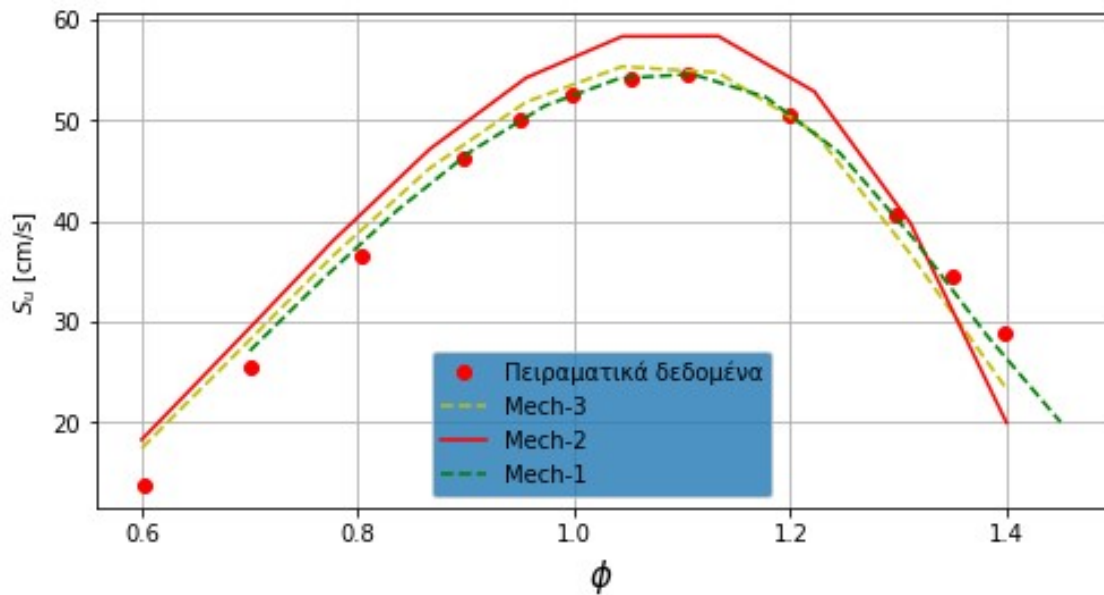
Εικόνα 85. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ) όπως υπολογίστηκε από τον λεπτομερή μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες πίεσης  $p=0.98692\text{atm}$  και θερμοκρασία  $T=343\text{K}$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Hu et al. (2015) [7].

### 7.3.1.2 Καύσιμο: Μείγμα μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και υδρογόνου ( $\text{H}_2$ )



Εικόνα 86. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ) όπως υπολογίστηκε από τον λεπτομερή μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες

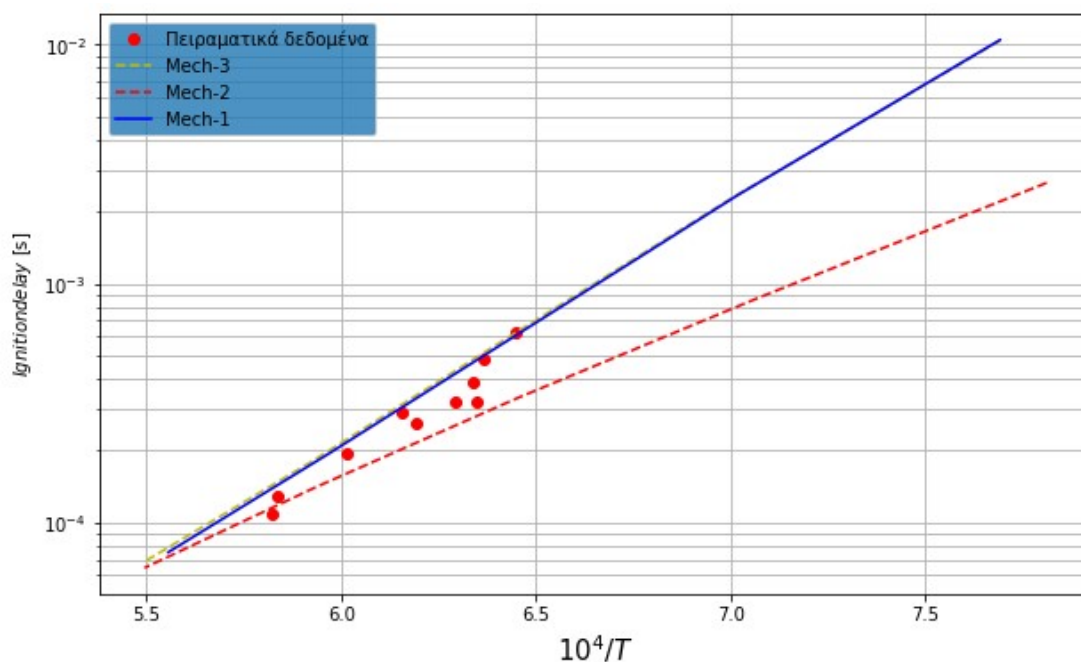
πίεσης  $p=1\text{atm}$ , θερμοκρασία  $T=300\text{K}$  και περιεκτικότητα καυσίμου δε υδρογόνο ίση με  $s=0.1$  (10%). Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία του Hermanns (2007) [9].



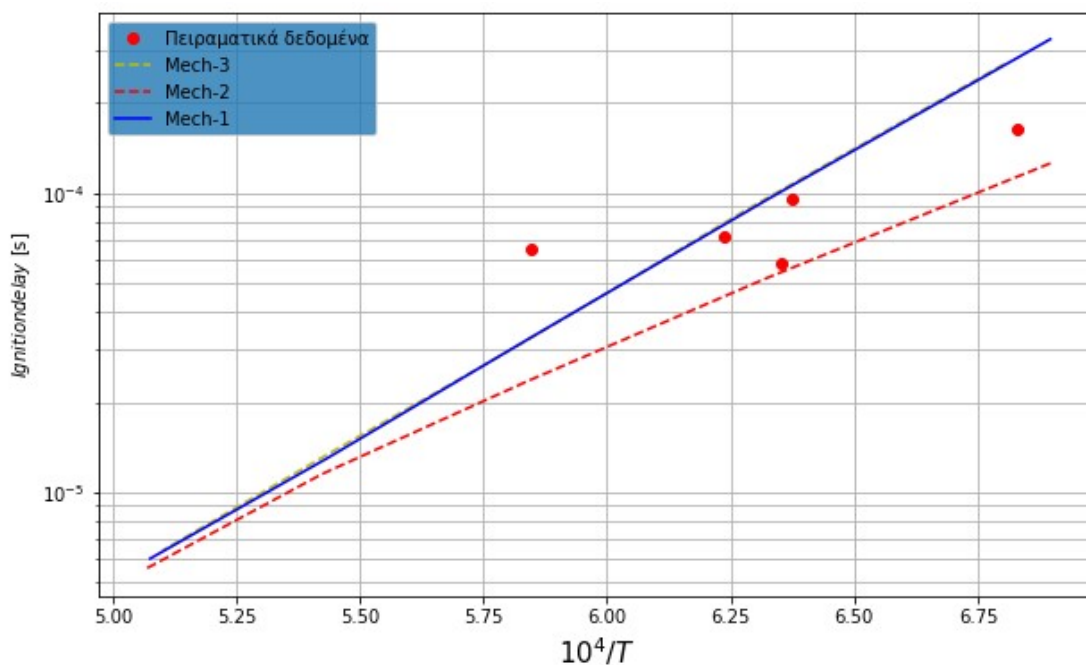
Εικόνα 87. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ) όπως υπολογίστηκε από τον λεπτομερή μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυνμένο σκελετικό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες πίεσης  $p=1\text{atm}$ , θερμοκρασία  $T=300\text{K}$  και περιεκτικότητα καυσίμου δε υδρογόνο ίση με  $s=0.4$  (40%). Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία του Hermanns et al. (2007) [9].

## 7.3.2 Καθυστέρηση έναυσης

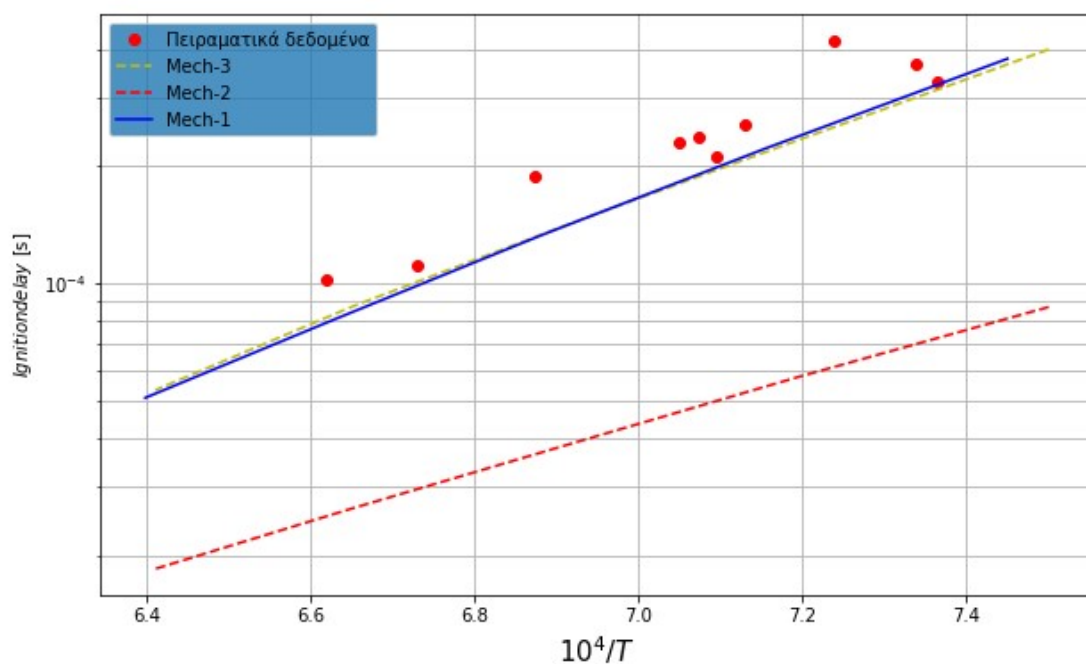
### 7.3.2.1 Καύσιμο: Μεθάνιο ( $CH_4$ )



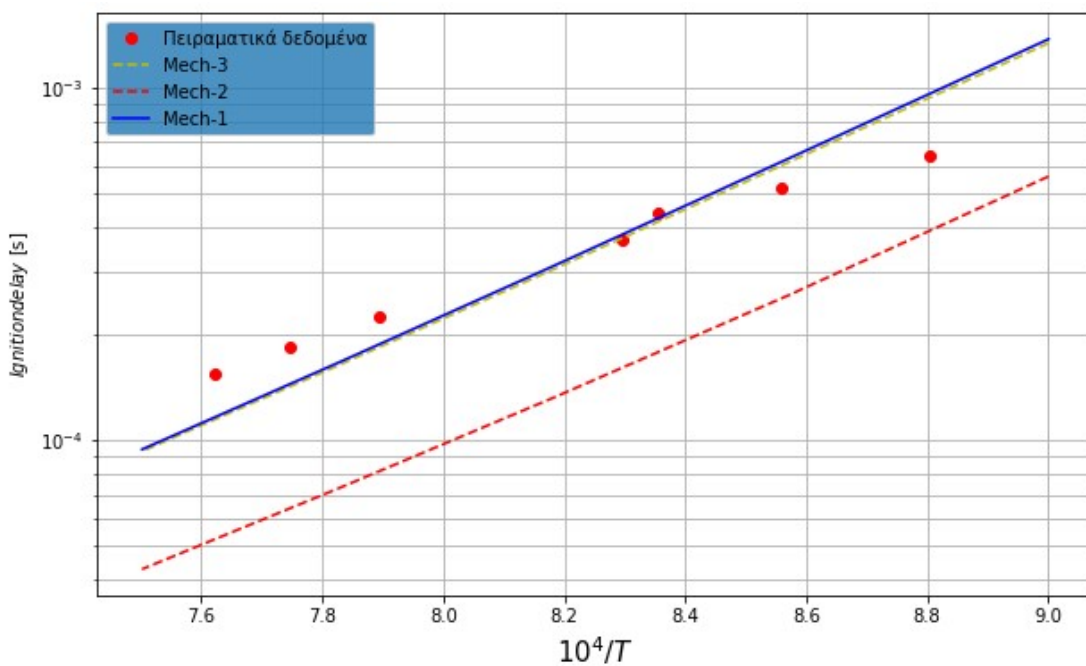
Εικόνα 88. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό μηχανισμό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες  $P=1.82\text{atm}$  και  $\phi=2$ . Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Seery et al. (1970) [14].



Εικόνα 89. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό μηχανισμό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες  $P=9.22\text{atm}$  και  $\phi=1$ . Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Burke et al. (2015) [12].

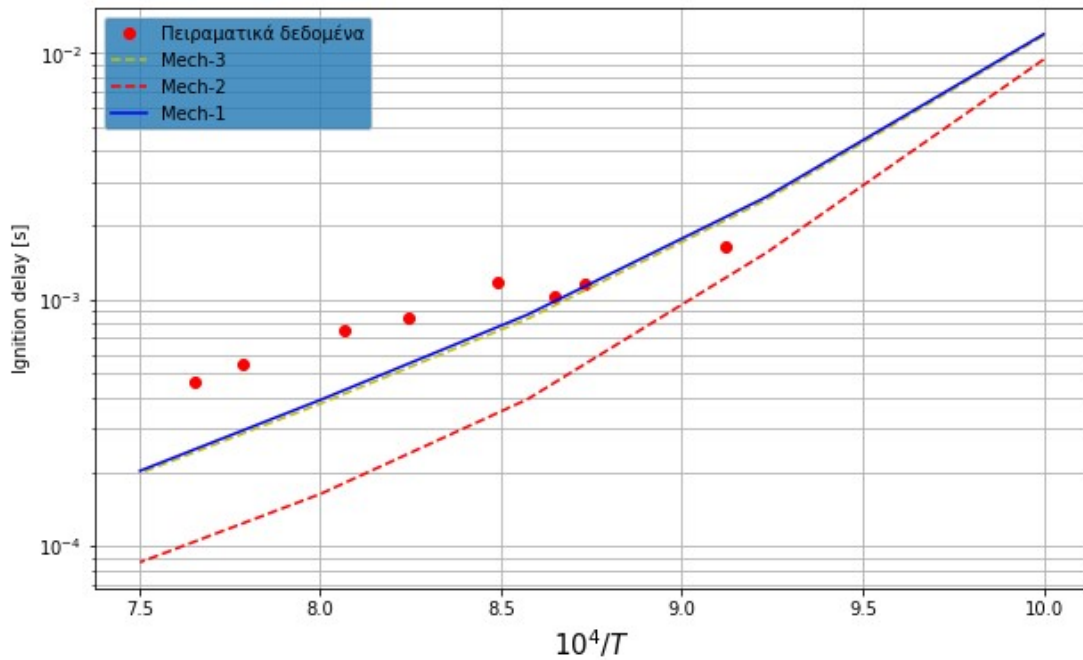


Εικόνα 90. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό μηχανισμό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες  $P=40\text{atm}$  και  $\phi=3$ . Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Petersen et al. (1996) [13].

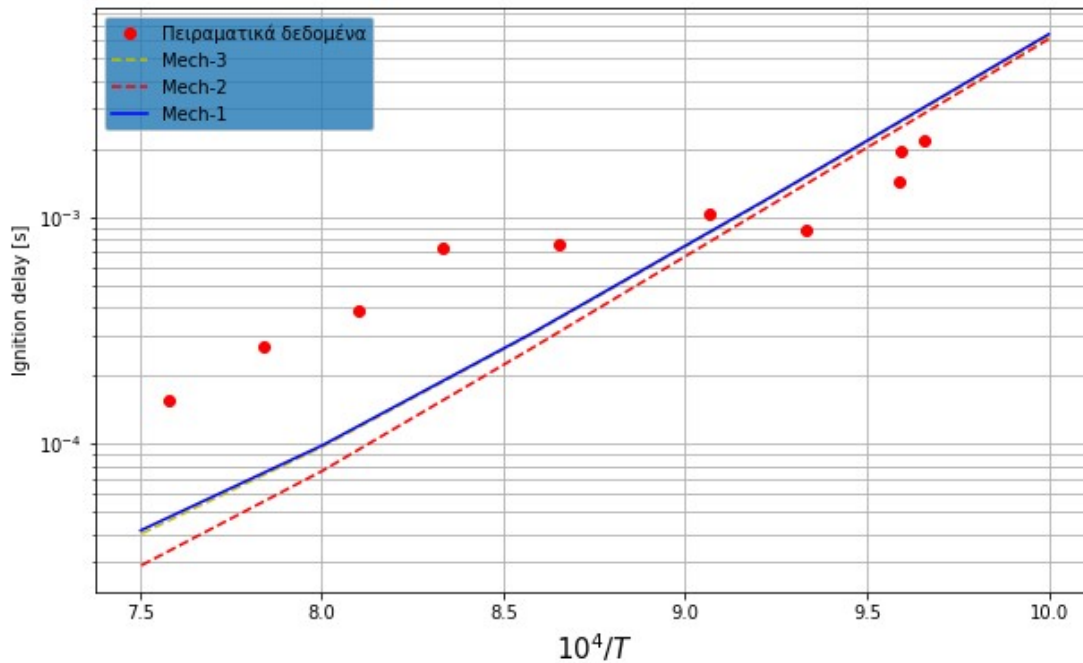


Εικόνα 91. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό μηχανισμό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες  $P=100\text{atm}$  και  $\phi=0.4$ . Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Petersen et al. (1996) [13].

### 7.3.2.2 Καύσιμο: Μείγμα μεθανίου ( $CH_4$ ) και υδρογόνου ( $H_2$ )



Εικόνα 92. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες  $P=16\text{atm}$ ,  $\phi=1$  και περιεκτικότητα καυσίμου σε υδρογόνο  $s=0.15$  (15%). Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Huang et al. (2004) [17].

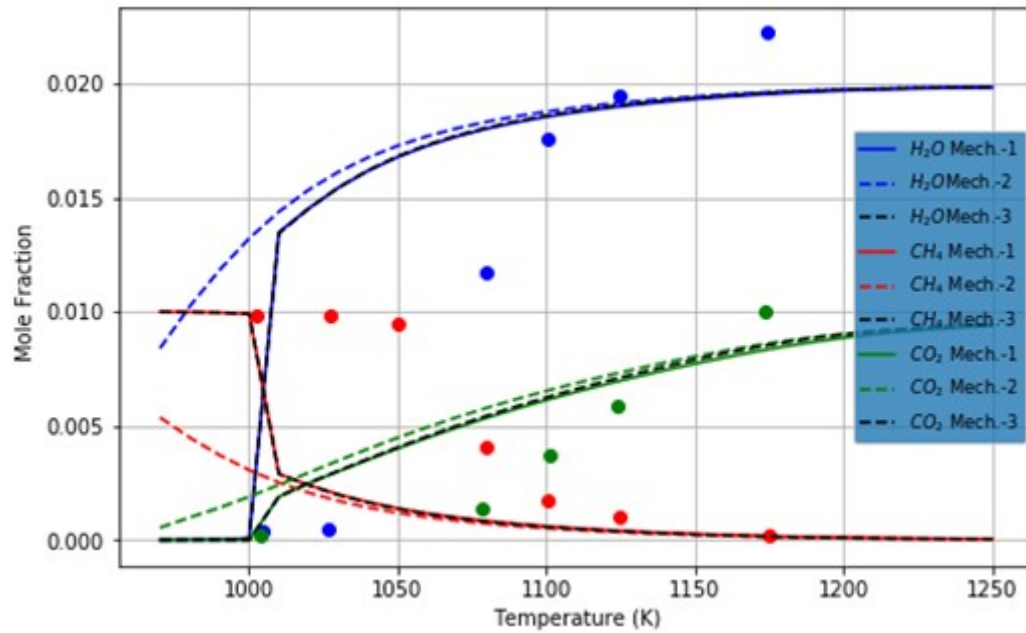


Εικόνα 93. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις για αρχικές συνθήκες  $P=40\text{atm}$ ,  $\phi=1$  και περιεκτικότητα καυσίμου σε υδρογόνο  $s=0.35$  (35%). Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Huang et al. (2004) [17].

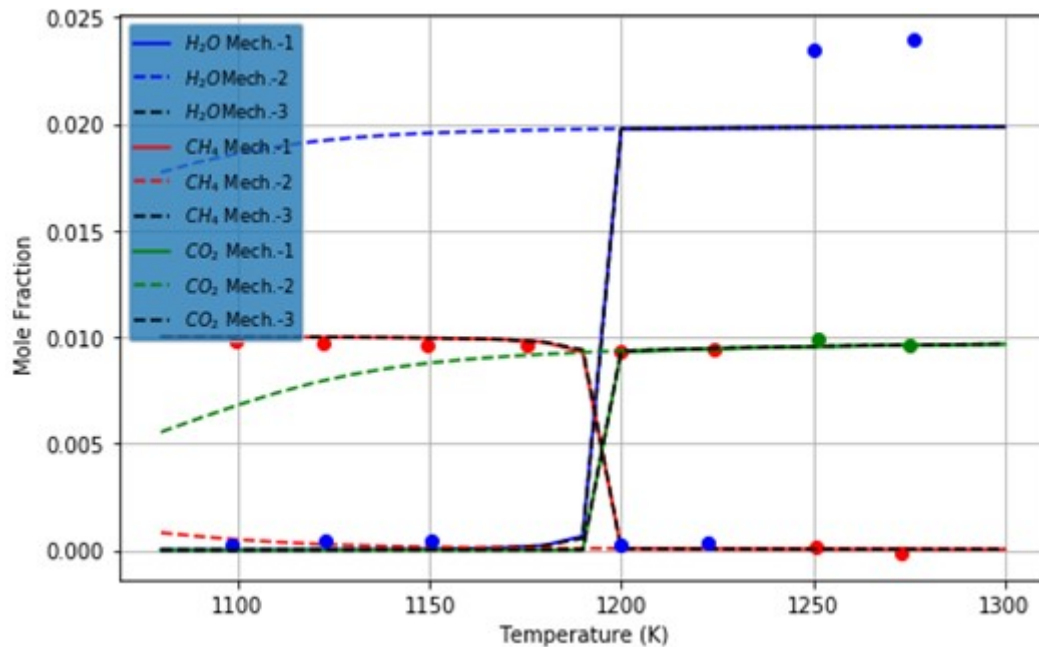


### 7.3.3 Προφίλ σημαντικών ενώσεων στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης

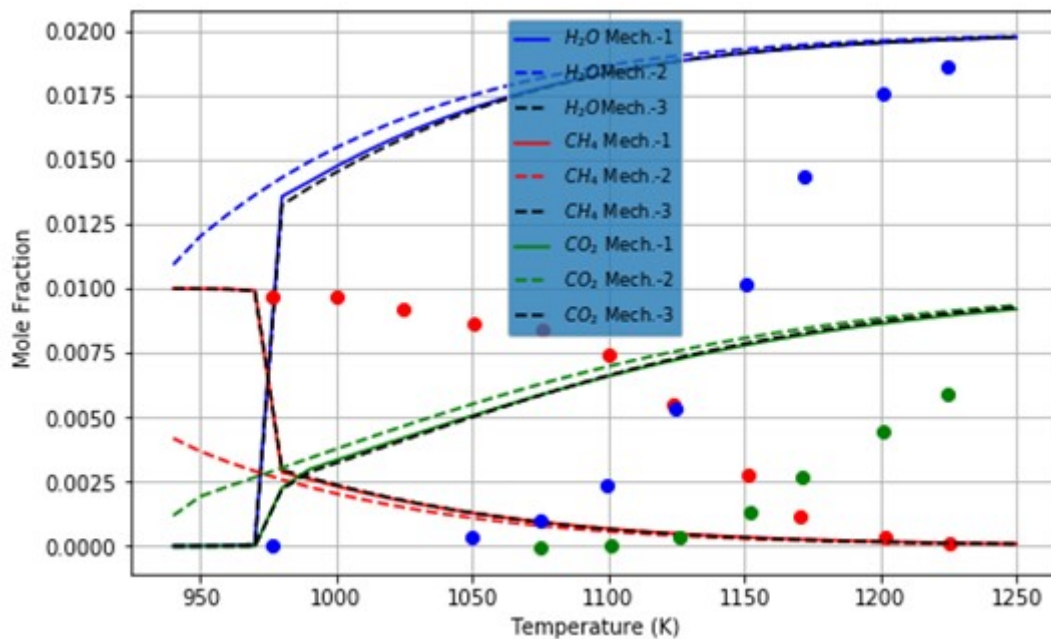
#### 7.3.3.1 Καύσιμο: Μεθάνιο ( $CH_4$ )



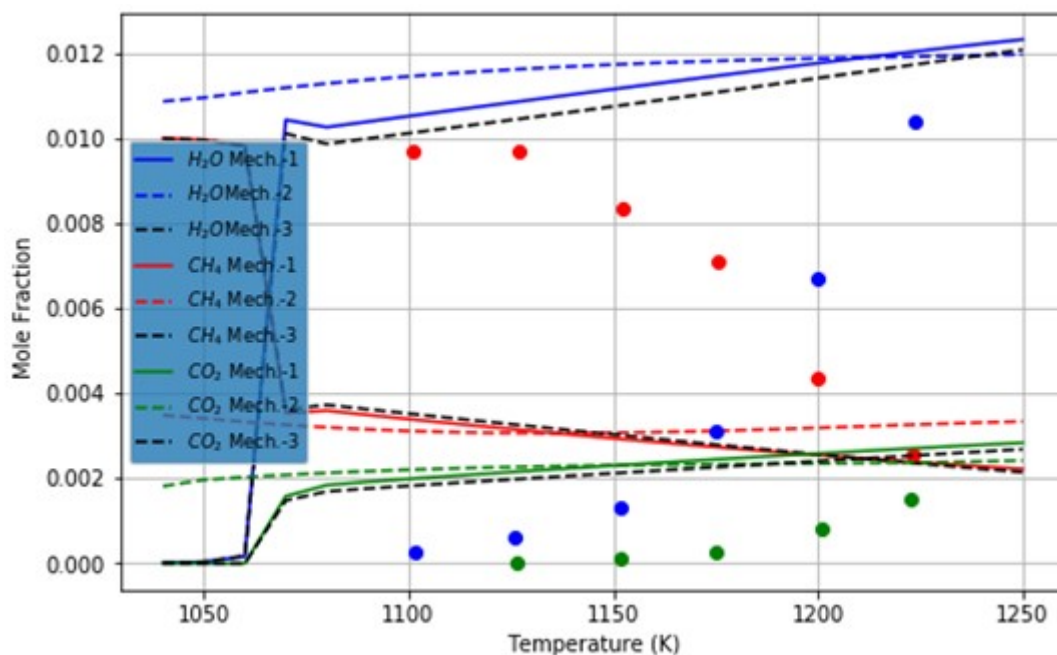
Εικόνα 94. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $CH_4$ ), νερού ( $H_2O$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=0.1$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυνμένο σκελετικό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19].



Εικόνα 95. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $CH_4$ ), νερού ( $H_2O$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=0.6$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυνμένο σκελετικό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19].

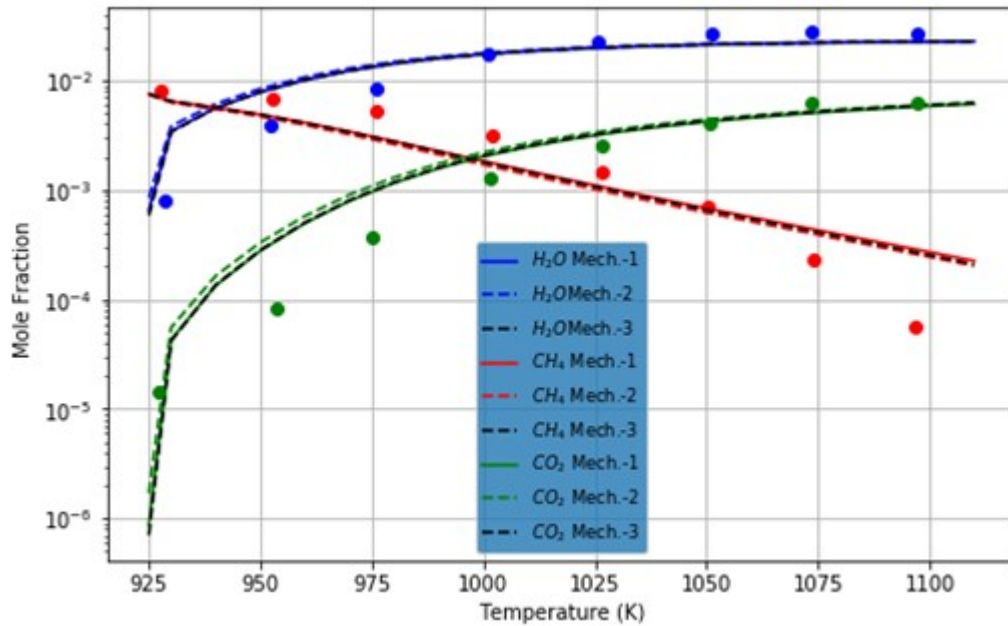


Εικόνα 96. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=10\text{atm}$  και  $\phi=0.6$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19].

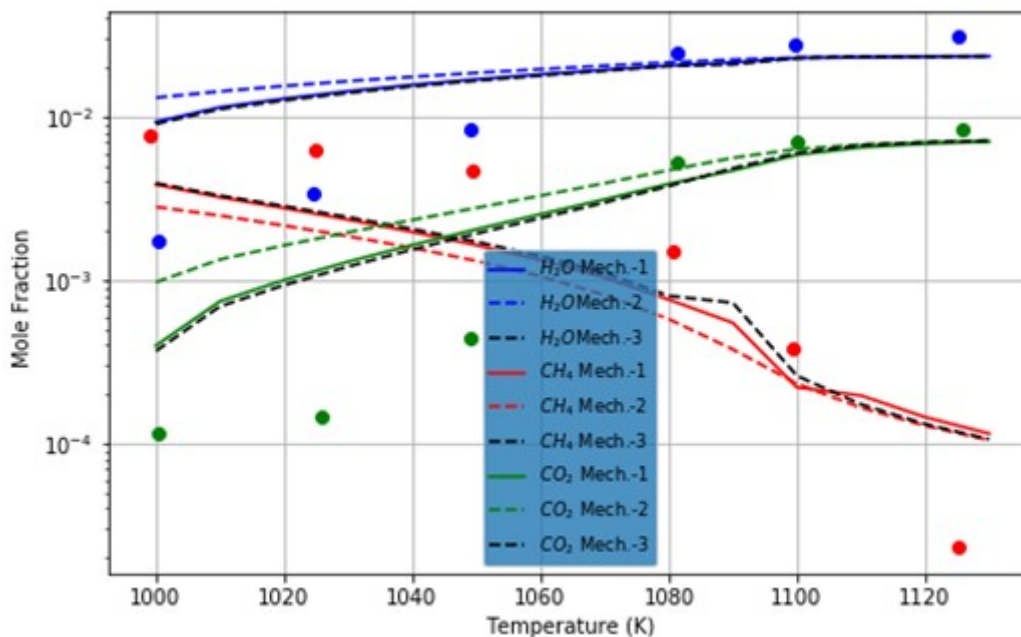


Εικόνα 97. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για καύσιμο: μεθάνιο στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=10\text{atm}$  και  $\phi=1.5$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό μηχανισμό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19].

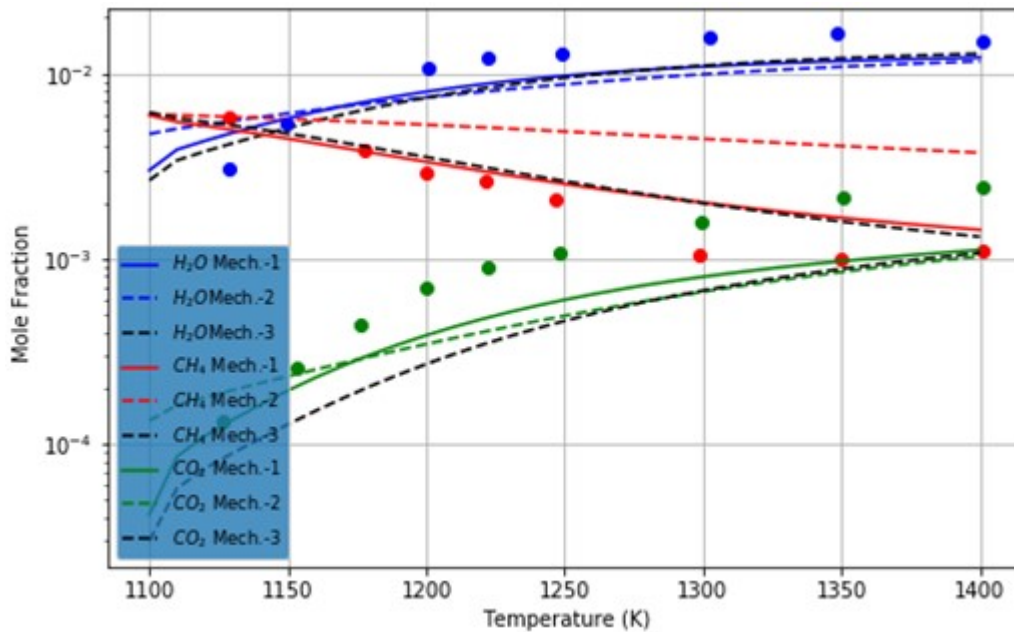
### 7.3.3.2 Καύσιμο: Μείγμα μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και υδρογόνου ( $\text{H}_2$ )



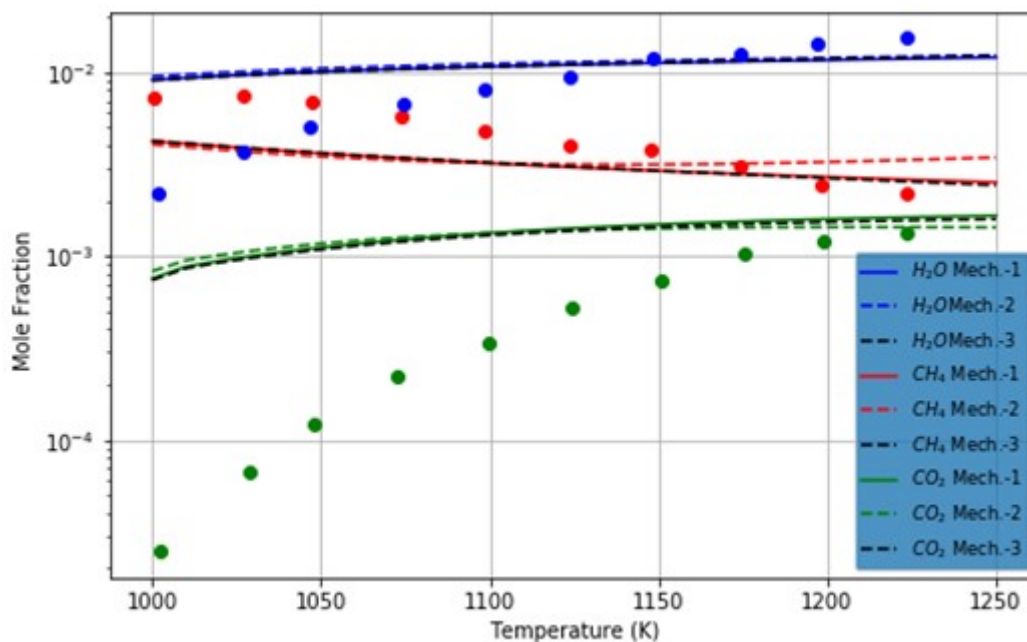
Εικόνα 98. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για μείγμα καυσίμου μεθανίου-υδρογόνου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=0.1$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας. Η σύσταση του καυσίμου στην είσοδο είναι:  $0.8\%\text{CH}_4, 0.8\%\text{H}_2, 16\%\text{O}_2, 82.4\%\text{N}_2$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19].



Εικόνα 99. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για μείγμα καυσίμου μεθανίου-υδρογόνου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=0.6$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας. Η σύσταση του καυσίμου στην είσοδο είναι:  $0.8\%\text{CH}_4, 0.8\%\text{H}_2, 2.666\%\text{O}_2, 95.734\%\text{N}_2$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19].



Εικόνα 100. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για μείγμα καυσίμου μεθανίου-υδρογόνου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=1.5$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας. Η σύσταση του καυσίμου στην είσοδο είναι:  $0.8\%\text{CH}_4, 0.8\%\text{H}_2, 1.066\%\text{O}_2, 97.344\%\text{N}_2$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19].



Εικόνα 101. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς τη θερμοκρασία για μείγμα καυσίμου μεθανίου-υδρογόνου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=10\text{atm}$  και  $\phi=1.5$  για τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, τον διευρυμένο σκελετικό με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις και τον σκελετικό με 23 ενώσεις και 106 αντιδράσεις σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας. Η σύσταση του καυσίμου στην είσοδο είναι:  $0.8\%\text{CH}_4, 0.8\%\text{H}_2, 1.066\%\text{O}_2, 97.344\%\text{N}_2$ . Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19].

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα 82-100, η χρήση της ανάλυσης ευαισθησίας, και η επακόλουθη προσθήκη μικρού αριθμού στοιχειωδών αντιδράσεων στον αρχικό σκελετικό μηχανισμό, βελτιώνει σε σημαντικό βαθμό τα αποτελέσματα του σκελετικού μηχανισμού. Αναλυτικότερα, φαίνεται ότι, για το πρόβλημα της διάδοσης στρωτής φλόγας προανάμιξης, τα αποτελέσματα είναι πολύ κοντά στα αποτελέσματα του λεπτομερούς μηχανισμού, ενώ για το πρόβλημα της έναυσης, οι παραγόμενες καμπύλες του χρόνου καθυστέρησης έναυσης σχεδόν ταυτίζονται με αυτές του πλήρους μηχανισμού. Τέλος, για το πρόβλημα του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, ο διευρυμένος μηχανισμός δίνει επίσης αποτελέσματα που δεν αφίστανται σημαντικά σε σχέση από αυτά του πλήρους. (Σημειώνεται ότι στις Εικόνες 98-101, για την αίσθηση των διαφορών στις συγκεντρώσεις στο πρόβλημα του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η χρήση της λογαριθμικής κλίμακας για αυτές.)

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι, σε λεπτομερείς μηχανισμούς μικρού μεγέθους όπως είναι ο GRI-Mech3.0 (53 ενώσεις και 325 αντιδράσεις), η ανάλυση ευαισθησίας είναι απαραίτητη, καθώς καθιστά τον τελικό σκελετικό πολύ ακριβέστερο (αποτελέσματα εγγύς αυτών του πλήρους). Προκειμένου να διερευνηθεί ο βαθμός στον οποίο η βελτίωση ενός αρχικού σκελετικού μηχανισμού με χρήση ανάλυσης ευαισθησίας είναι ισοδύναμα καλή στην περίπτωση και ενός μεγάλου λεπτομερούς μηχανισμού, γίνεται σχετική μελέτη, η οποία παρουσιάζεται στο επόμενο κεφάλαιο.

## Κεφάλαιο 8<sup>ο</sup> : Εναλλακτικές προσεγγίσεις

Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η εφαρμοσιμότητα της παρούσας μεθοδολογίας σε μεγάλους μηχανισμούς και διαφορετικά προβλήματα (πέρα από το πρόβλημα της έναυσης), εξετάζονται στο παρόν κεφάλαιο δύο επιπλέον σενάρια. Εδώ θεωρείται καύση μεθανίου σε αέρα.

- **Σενάριο 1<sup>ο</sup>** : Εφαρμογή της (ίδιας) μεθόδου ανάλυσης παραγόμενης εντροπίας στον λεπτομερή μηχανισμό NUIG-NGM, ο οποίος περιλαμβάνει 293 ενώσεις και 1593 στοιχειώδεις αντιδράσεις. Ένας στόχος εν προκειμένω είναι να ελεγχθεί η διαδικασία και σε σχέση με τις προκύπτουσες τιμές σημαντικών παραμέτρων, όπως η τιμή του ορίου  $\varepsilon$  (κεφάλαιο 6). Για τα θεωρούμενα τρία πρότυπα προβλήματα της παρούσας εργασίας, τα αποτελέσματα που προκύπτουν συγκρίνονται με αυτά του σκελετικού μηχανισμού της εργασίας των Fokas et al. (2018) [61] (28 ενώσεις και 119 στοιχειώδεις αντιδράσεις), ο οποίος αντιστοιχεί σε μείωση του μηχανισμού NUIG-NGM με χρήση της μεθόδου SEM-CM [65].
- **Σενάριο 2<sup>ο</sup>** : εφαρμογή της μεθόδου ανάλυσης παραγόμενης εντροπίας στον λεπτομερή μηχανισμό GRI-Mech3.0, με δημιουργία και ανάλυση βάσης δεδομένων η οποία έχει προκύψει από προσομοιώσεις μονοδιάστατης στρωτής φλόγας προανάμιξης. Στο σενάριο αυτό, τα αποτελέσματα συγκρίνονται, τόσο με αυτά του πλήρους μηχανισμού GRI-Mech3.0, όσο και του διευρυμένου σκελετικού μηχανισμού που αναπτύχθηκε στα προηγούμενα δύο κεφάλαια.

Σημειώνεται ότι η βάση δεδομένων που έχει προκύψει για τα δύο παραπάνω σενάρια αντιστοιχεί σε ένα μόνο σημείο αρχικών συνθηκών (T,p,φ), και όχι σε ένα μεγάλο εύρος αρχικών συνθηκών, χαρακτηριστικών της λειτουργίας κινητήρων Diesel. Στο πρώτο σενάριο, οι θεωρούμενες αρχικές συνθήκες για τη δημιουργία της βάσης δεδομένων αντιστοιχούν σε T=950K, p=1 atm, και στοιχειομετρική αναλογία καυσίμου μείγματος. Στο δεύτερο σενάριο, οι θεωρούμενες συνθήκες του άκαυστου είναι T=300K, p=1 atm, φ=0.60-1.40. Και για τα δύο σενάρια, ο αριθμός των διακριτών συνθηκών που θεωρούνται είναι μικρός, καθώς στόχος είναι να αποκτηθεί μια αίσθηση της εξάρτησης της διαδικασίας δημιουργίας του σκελετικού μηχανισμού από το μέγεθος του αρχικού μηχανισμού, και όχι η παραγωγή ενός νέου σκελετικού μηχανισμού.

### 8.1 Σενάριο 1<sup>ο</sup> : Μείωση του λεπτομερούς μηχανισμού NUIG-NGM με βάση το πρόβλημα ανάφλεξης ομογενούς μείγματος

Ο λεπτομερής μηχανισμός NUIG-NGM αναπτύχθηκε από το πανεπιστήμιο NUI Galway της Ιρλανδίας [66], και μοντελοποιεί τη χημεία της καύσης υδρογονανθράκων, με αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο έως τέσσερα.

Στη συνέχεια, ακολουθεί μια συνοπτική περιγραφή της μεθόδου SEM-CM (Simulation Error Minimization - Connectivity Method), με βάση την αναλυτικότερη περιγραφή της εργασίας Fokas et al. (2018) [61]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η μέθοδος αυτή δεν λαμβάνει υπόψη τη χρονική κλίμακα των αντιδράσεων. Αντιθέτως, ο σκελετικός μηχανισμός χτίζεται γύρω από τις σημαντικότερες ενώσεις, όπως αυτές έχουν προκύψει μετά από εφαρμογή ανάλυσης ευαισθησίας. Στη συνέχεια, με χρήση των τιμών του Ιακωβιανού πίνακα, εντοπίζονται οι



ομάδες χημικών ενώσεων οι οποίες συνδέονται με τις σημαντικές ενώσεις που έχουν αναγνωριστεί, και προστίθενται στον μηχανισμό.

Η τοπική ανάλυση ευαισθησίας που εφαρμόζεται στη μέθοδο SEM-CM γίνεται ως εξής: αρχικά, με χρήση του λεπτομερούς μηχανισμού, πραγματοποιείται προσομοίωση της καύσης σε συγκεκριμένες αρχικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Ακολούθως, γίνεται μικρή μεταβολή του προεκθετικού παράγοντα κατά μικρό ποσοστό για μία στοιχειώδη αντίδραση, και η προσομοίωση επαναλαμβάνεται. Η παραπάνω διαδικασία γίνεται για όλες τις αντιδράσεις του λεπτομερούς μηχανισμού, και εντοπίζονται οι αντιδράσεις των οποίων μικρή μεταβολή του προεκθετικού παράγοντα προκαλεί σημαντική απόκλιση των αποτελεσμάτων. Η απόκλιση αυτή ποσοτικοποιείται στο πλαίσιο του κανονικοποιημένου συντελεστή τοπικής ευαισθησίας:

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

όπου  $Sn_{ij}$  είναι ο κανονικοποιημένος συντελεστής ευαισθησίας,  $Y_i$  η συγκέντρωση του στοιχείου  $i$  και  $A_j$  ο προεκθετικός παράγοντας της στοιχειώδους αντίδρασης  $j$ . Τα σύμβολα με τόνο αναπαριστούν τα μεγέθη μετά τη μεταβολή του προεκθετικού παράγοντα. Ουσιαστικά, μεγάλη τιμή του συντελεστή τοπικής ευαισθησίας αντιστοιχεί σε αντιδράσεις οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά το τελικό αποτέλεσμα της καύσης.

Για τον εντοπισμό των χημικών ενώσεων οι οποίες συνδέονται με τις σημαντικές ενώσεις που αναγνωρίστηκαν παραπάνω, απαιτείται ο υπολογισμός των στοιχείων του Ιακωβιανού πίνακα. Κάθε στοιχείο του πίνακα αυτού μάς πληροφορεί για το πώς μεταβάλλεται η μερική παράγωγος της συγκέντρωσης μιας ένωσης  $j$ , εάν μεταβληθεί η συγκέντρωση της ένωσης  $i$ .

$$J_{ij} = \frac{c_i \partial f_j}{f_j \partial c_i}$$

όπου  $c_i$  η συγκέντρωση της ένωσης  $i$  και  $f_j$  η συγκέντρωση της ένωσης  $j$ . Τελικά, υπολογίζεται η τιμή της ποσότητας  $B_i$  με χρήση της ακόλουθης σχέσης, η οποία λειτουργεί ως δείκτης συσχέτισης της ένωσης  $i$  με τις σημαντικές ενώσεις που έχουν ήδη εντοπιστεί (δείκτης  $j$ ). Μεγάλη τιμή του συντελεστή  $B_i$  αντιστοιχεί σε μια ένωση ( $i$ ) στενά συνδεδεμένη με τις ήδη χαρακτηρισθείσες ως σημαντικές, η οποία πρέπει για τον λόγο αυτόν να συμπεριληφθεί επίσης στον σκελετικό μηχανισμό.

$$B_i = \sum_{j=important} J_{ij}^2$$

Έχοντας περιγράψει συνοπτικά τη μέθοδο SEM-CM, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην εργασία των Fokas et al. (2018), αναλύεται στη συνέχεια η μέθοδος που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, στο πλαίσιο του 1<sup>ου</sup> Σεναρίου, η βάση δεδομένων δημιουργήθηκε μόνο για συνθήκες θερμοκρασίας 950K, πίεση μίας ατμόσφαιρας και για στοιχειομετρικής αναλογίας του μείγματος καυσίμου-αέρα. Μετά την παραγωγή της βάσης δεδομένων, απαιτείται η επιλογή της παραμέτρου  $\epsilon$  για την παραγωγή του σκελετικού μηχανισμού. Εδώ υπάρχει και μια πρώτη διαφορά σε σχέση την ήδη εξετασθείσα μείωση λεπτομερούς μηχανισμού μικρού μεγέθους. Συγκεκριμένα, για την παραγωγή ενός μειωμένου μηχανισμού με επαρκή αριθμό στοιχειωδών αντιδράσεων, η τιμή της παραμέτρου  $\epsilon$  πρέπει να

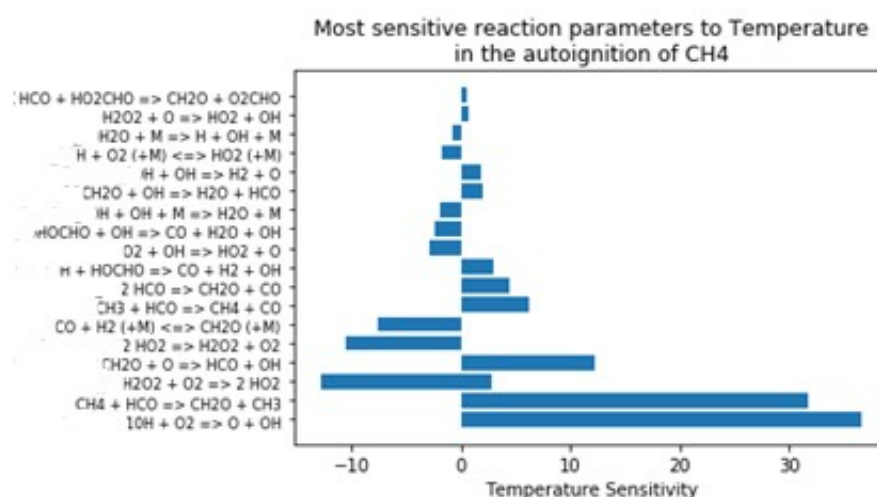
λαμβάνει τιμές στο διάστημα από 0.0001 έως 0.001 - χαμηλή σχετική συνεισφορά στη συνολικά παραγόμενη εντροπία. (Στην περίπτωση μικρού λεπτομερούς μηχανισμού, οι αντίστοιχες τιμές ήταν 0.01 έως 0.25).

Εδώ, έγινε μείωση του λεπτομερούς μηχανισμού NUIG-NGM με τη μέθοδο παραγόμενης εντροπίας, για το πρόβλημα της έναυσης ομογενούς μείγματος μεθανίου-αέρα. Από το σύνολο των παραγόμενων σκελετικών μηχανισμών, επιλέχθηκαν δύο για περαιτέρω διερεύνηση: ένας με 28 ενώσεις και 223 αμφίδρομες αντιδράσεις, και ένας με 22 ενώσεις και 159 αντιδράσεις. Το μέγεθος των δύο μηχανισμών είναι αντίστοιχο αυτών της εργασίας Fokas et al. (2018) [61] (28 ενώσεις και 119 στοιχειώδεις αντιδράσεις). Στον δεύτερο μηχανισμό, εφαρμόστηκε ανάλυση ευαισθησίας, στο πλαίσιο του προβλήματος της έναυσης, και συγκεκριμένα διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην ειδική σταθερά των στοιχειωδών αντιδράσεων (βλ. και κεφάλαιο 7). Υπενθυμίζεται ότι, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, κατέστη σαφές ότι, για μικρούς λεπτομερείς μηχανισμούς, όπως ο GRI-Mech3.0, η ανάλυση ευαισθησίας παράγει έναν λίγο μεγαλύτερο μηχανισμό μειωμένης τάξης, σε σχέση με τον αρχικά προσδιορισθέντα, και μειώνει αισθητά τις αποκλίσεις σε σχέση με τα αποτελέσματα του πλήρους μηχανισμού. Τέλος, διευκρινίζεται ότι η μη επιλογή του προβλήματος της στρωτής φλόγας στο πλαίσιο της ανάλυσης ευαισθησίας οφείλεται στο αντίστοιχο υψηλότερο υπολογιστικό κόστος σε σχέση με το πρόβλημα της έναυσης, λόγω του μεγάλου αριθμού αντιδράσεων στον μηχανισμό NUIG-NGM.

Για το θεωρηθέν πρόβλημα έναυσης, η ανάλυση ευαισθησίας έγινε για τις παρακάτω περιπτώσεις αρχικών συνθηκών (η θερμοκρασία του άκαυστου μείγματος ήταν σε όλες τις περιπτώσεις  $T=950\text{K}$ ):

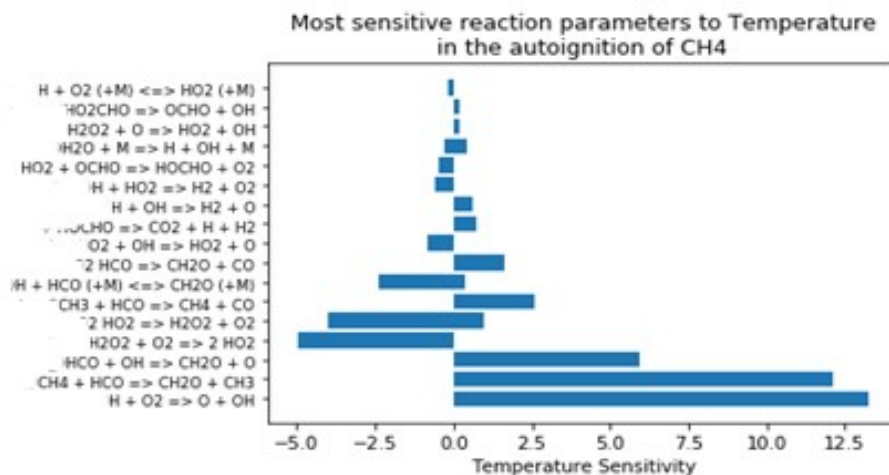
- $p=1\text{atm}$ ,  $\phi=0.7$
- $p=1\text{atm}$ ,  $\phi=1.0$
- $p=1\text{atm}$ ,  $\phi=1.256$

Τα αποτελέσματα της παρούσας ανάλυσης ευαισθησίας παρουσιάζονται στις Εικόνες 102-104.

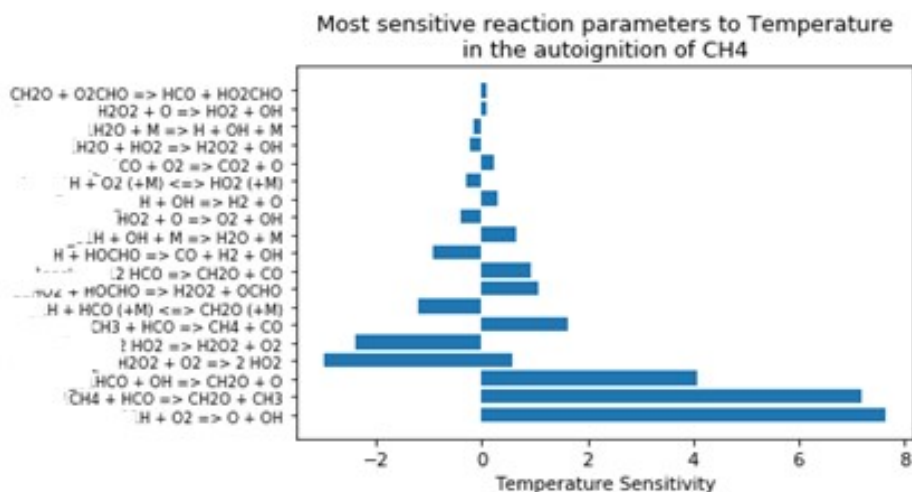


Εικόνα 102. Τιμή συντελεστή ευαισθησίας για το πρόβλημα καθυστέρησης έναυσης μείγματος μεθανίου-αέρα για αρχικές συνθήκες  $P=1\text{atm}$ ,  $T=1000\text{K}$  και  $\phi=0.7$





Εικόνα 103. Τιμή συντελεστή ευαισθησίας για το πρόβλημα καθυστέρησης έναυσης μείγματος μεθανίου-αέρα για αρχικές συνθήκες P=1atm, T=1000K και φ=1.0



Εικόνα 104. Τιμή συντελεστή ευαισθησίας για το πρόβλημα καθυστέρησης έναυσης μείγματος μεθανίου-αέρα για αρχικές συνθήκες P=1atm, T=1000K και φ=1.256

Οι σημαντικές ενώσεις που προέκυψαν από την παρούσα ανάλυση ευαισθησίας παρουσιάζονται στον πίνακα 22:

Πίνακας 22. Πρόβλημα έναυσης ισοβαρούς μείγματος μεθανίου-αέρα: Τιμές της πίεσης και του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα για τις οποίες υπολογίζονται οι τιμές των συντελεστών ευαισθησίας καθώς και οι αντίστοιχες προκύπτουσες σημαντικές ενώσεις. Η θεωρούμενη θερμοκρασία είναι T=1000K.

p=1 atm, φ=0.7	p=1 atm, φ=1	p=1 atm, φ=1.256
HOCHO	HOCHO	HOCHO
HO <sub>2</sub> CHO	OCHO	OCHO
O <sub>2</sub> CHO	HO <sub>2</sub> CHO	HO <sub>2</sub> CHO
		O <sub>2</sub> CHO

Παράλληλα, με βάση τα διαγράμματα πορείας άνθρακα (Path Flux Diagram) της εργασίας των Fokas et al. [61], προστίθενται και οι ενώσεις C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> και C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, καθώς αυτές συμμετέχουν σε μεγάλο πλήθος αντιδράσεων. Τελικά, ο παραχθείς, με μείωση του λεπτομερούς

μηχανισμού NUIG-NGM, διευρυμένος σκελετικός μηχανισμός περιλαμβάνει 28 ενώσεις και 219 αμφίδρομες αντιδράσεις.

### 8.1.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων Σεναρίου 1

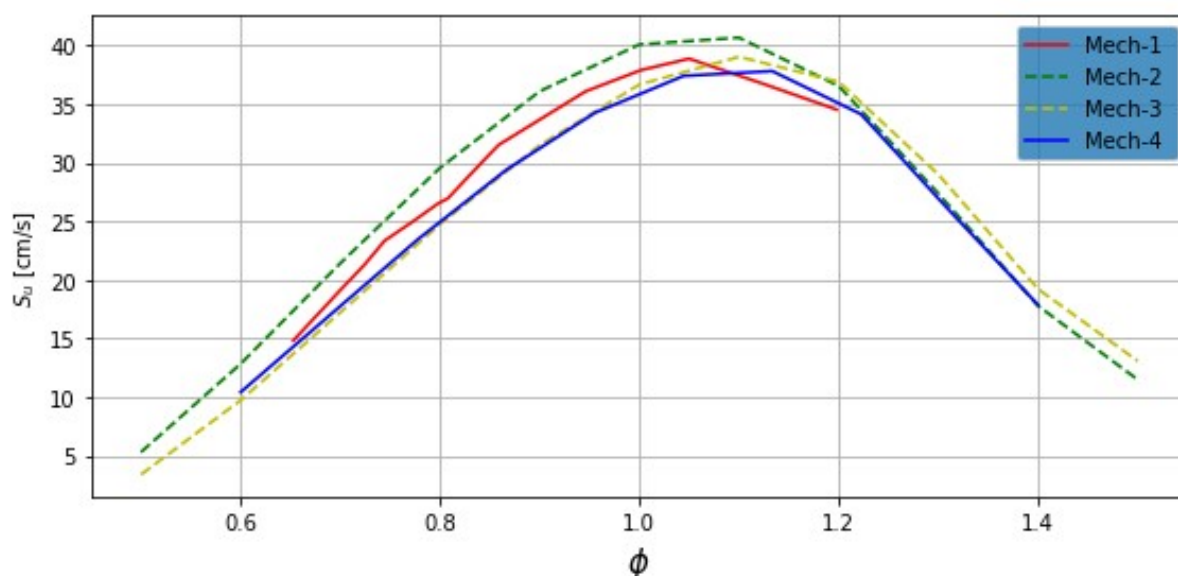
Στις Εικόνες 105 έως 108 γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων (i) του λεπτομερούς μηχανισμού NUIG-NGM (293 ενώσεις 1593 αντιδράσεις), (ii) του (μη βελτιστοποιημένου) σκελετικού μηχανισμού της εργασίας των Fokas et al. (2018) (28 ενώσεις 119 αντιδράσεις), (iii) του αρχικώς παραχθέντος σκελετικού με χρήση της μεθόδου της παραγόμενης εντροπίας (28 ενώσεις 223 αντιδράσεις), και (iv) του διευρυμένου σκελετικού μηχανισμού με χρήση ανάλυσης ευαισθησίας (28 ενώσεις 219 αντιδράσεις), για τα θεωρούμενα τρία πρότυπα προβλήματα. Για λόγους συντομίας, στις λεζάντες των διαγραμμάτων που ακολουθούν, χρησιμοποιείται η ακόλουθη συμβολική ονομασία των μηχανισμών:

NUIG-NGM: *Mech-1*

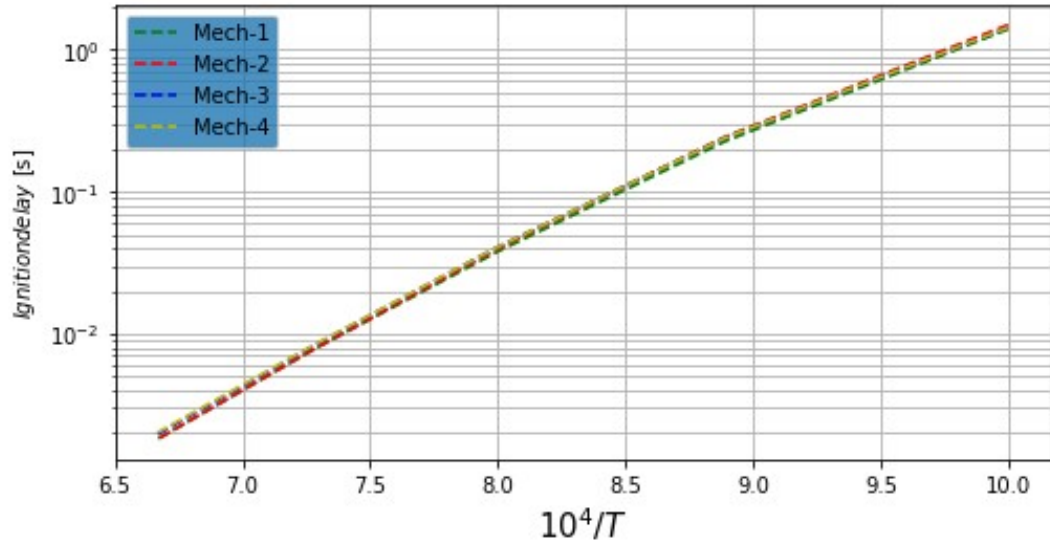
Σκελετικός μηχανισμός Fokas et al. (2018): *Mech-2*

Μη διευρυμένος σκελετικός μηχανισμός: *Mech-3*

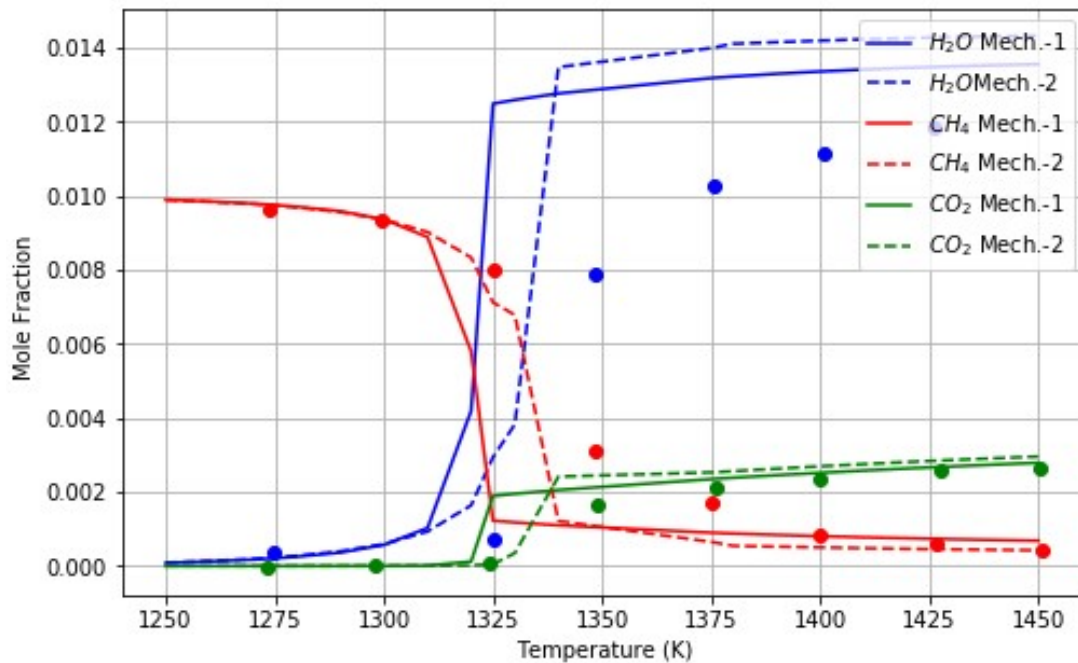
Διευρυμένος σκελετικός μηχανισμός: *Mech-4*



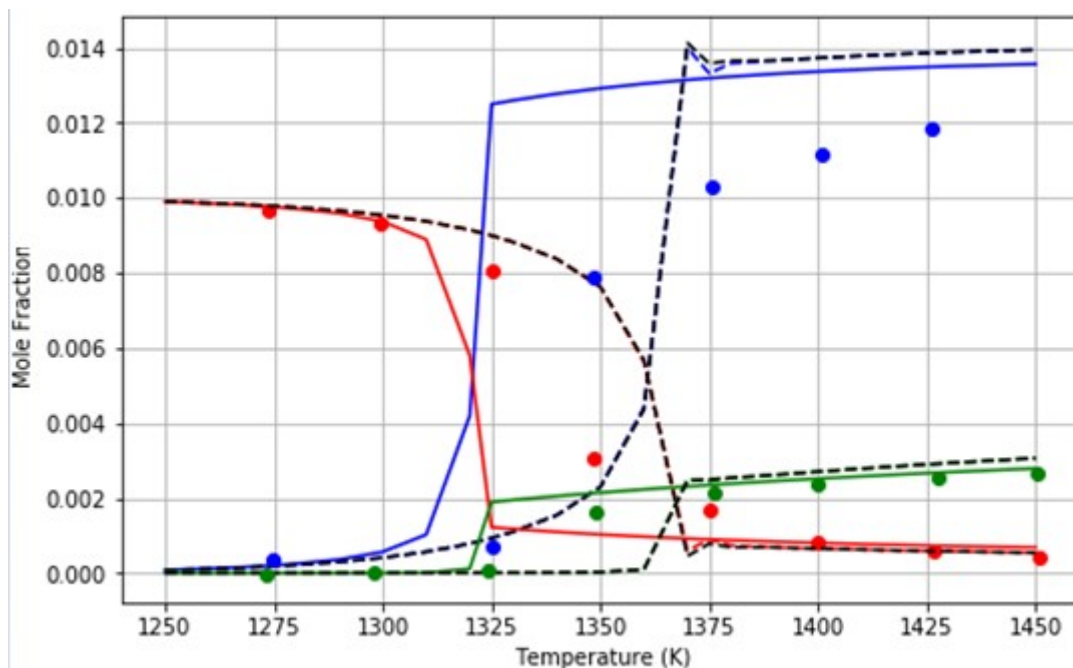
Εικόνα 105. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ) όπως υπολογίστηκε από τους μηχανισμούς Mech-1, Mech-2, Mech-3 και Mech-4 σε συνθήκες πίεσης μίας ατμόσφαιρας και θερμοκρασία 300K.



Εικόνα 106. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Mech-1, Mech-2, Mech-3 και Mech-4 σε συνθήκες πίεσης μίας ατμόσφαιρας, στοιχειομετρικού μείγματος για εύρος θερμοκρασίας 1000-1500K. Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



Εικόνα 107. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς την θερμοκρασία για μείγμα καυσίμου μεθανίου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=1.5$  για τους μηχανισμούς Mech-1 και Mech-2. Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19].



Εικόνα 108. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς την θερμοκρασία για μείγμα καυσίμου μεθανίου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=1.5$  για τους μηχανισμούς Mech-1 (συνεχής χρωματιστή γραμμή), Mech-3 (διακεκομμένη χρωματιστή γραμμή) και Mech-4 (διακεκομμένη μαύρη γραμμή). Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19].

Από τα διαγράμματα 105-108 γίνεται φανερό ότι, για έναν αρχικό (λεπτομερή) μηχανισμό μεγάλου μεγέθους, η ανάλυση ευαισθησίας, και η επακόλουθη διεύρυνση ενός σκελετικού μηχανισμού, δεν επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τα αποτελέσματα. Έτσι, δεν κρίνεται αναγκαία η εφαρμογή της για να βελτιωθούν αυτά περαιτέρω. Ένα σημείο που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι η επιρροή το αιθανίου ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) στα τελικά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, η συμπερίληψή του βελτιώνει τα αποτελέσματα του προβλήματος έναυσης ομογενούς μείγματος, όπως φαίνεται από τα αντίστοιχα διαγράμματα, ενώ η παράλειψή του βελτιώνει τα αποτελέσματα διάδοσης στρωτής φλόγας προανάμιξης. Αν και στην παρούσα μελέτη επιλέγεται να συμπεριληφθεί η συγκεκριμένη ένωση στον σκελετικό μηχανισμό, προτείνεται να επιλέγεται η συμπερίληψή της ή μη ανάλογα με το πρόβλημα το οποίο κάθε φορά μελετάται, καθώς και τον βαθμό ακρίβειας που επιθυμεί ο ερευνητής.

Από τα διαγράμματα 105-108 είναι σαφής η καλή ακρίβεια που προκύπτει τελικά, μετά τη χρήση της μεθόδου ανάλυσης εντροπίας, στα προβλήματα έναυσης ομογενούς μείγματος και διάδοσης στρωτής φλόγας. Βέβαια, για το τελευταίο θεωρούμενο πρότυπο πρόβλημα (αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης), τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόκλιση από αυτά που δίνει ο σκελετικός μηχανισμός που προκύπτει με χρήση της μεθόδου SEM-CM. Αυτό οφείλεται στο ότι η μέθοδος SEM-CM διατηρεί στον μηχανισμό και τα στοιχεία των οποίων η συγκέντρωση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από αυτή των αρχικών σημαντικών ενώσεων, οι οποίες έχουν προκύψει από την ανάλυση ευαισθησίας. Ως αποτέλεσμα, αυτή δύναται να προβλέψει με μεγαλύτερη ακρίβεια τα μοριακά κλάσματα των σημαντικών ενώσεων. Για την περαιτέρω βελτίωση των αποτελεσμάτων με χρήση της μεθόδου παραγόμενης εντροπίας, θα μπορούσε να εφαρμοστεί ανάλυση ευαισθησίας και στο

πρόβλημα του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, και να παραχθεί ένας σχετικός διευρυμένος μηχανισμός.

## 8.2 Σενάριο 2<sup>ο</sup> : Μείωση του λεπτομερούς μηχανισμού NUIG-NGM με βάση το πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης

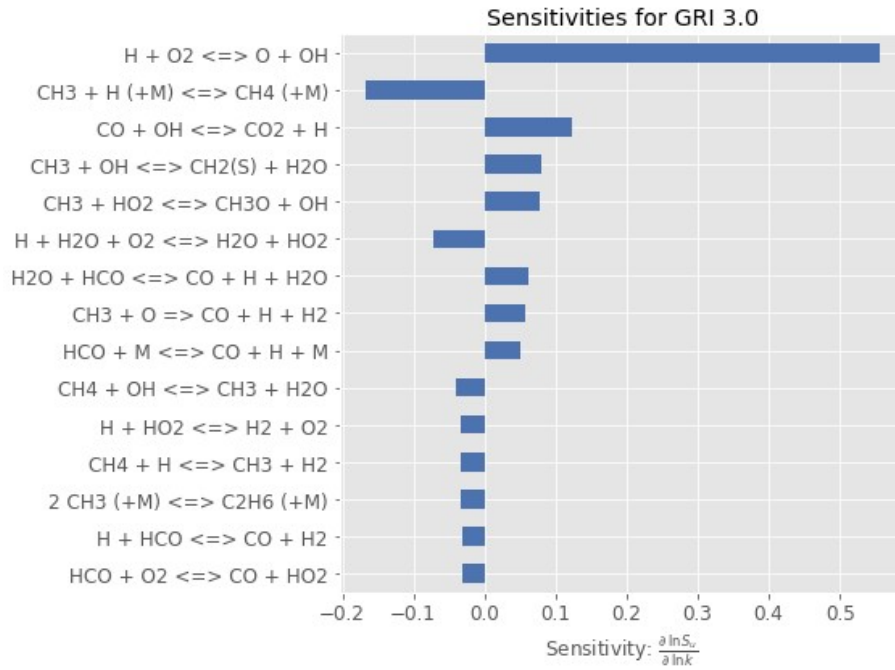
Όπως προαναφέρθηκε, το βασικότερο βήμα για την εφαρμογή της μεθόδου της παραγόμενης εντροπίας είναι η δημιουργία μιας βάσης δεδομένων με αποτελέσματα του πλήρους μηχανισμού, για όλους τους σημαντικούς συνδυασμούς σύστασης μείγματος και αρχικών συνθηκών. Στο πλαίσιο του Σεναρίου 2, η ανάπτυξη της βάσης δεδομένων γίνεται για το πρόβλημα της στρωτής φλόγας προανάμιξης, για καύση μεθανίου σε αέρα. Όπως και στο πλαίσιο του Σεναρίου 1, μετά παραγωγή του αρχικού σκελετικού μηχανισμού, ακολουθεί ανάλυση ευαισθησίας, με στόχο την προσθήκη επιπλέον σημαντικών ενώσεων στον αρχικός παραχθέντα σκελετικό μηχανισμό. Η ορισθείσα διακριτοποίηση χρησιμοποιεί έναν μεγάλο αριθμό σημείων (τάξης 1000), και η χωρική κατανομή των εξαρτημένων μεταβλητών υπολογίζεται και περιλαμβάνεται στη δημιουργούμενη βάση δεδομένων. Ακολουθώντας, και σε αντιστοιχία με τη σχετική ανάλυση για το πρόβλημα της έναυσης, παράγονται οι σκελετικοί μηχανισμοί ανάλογα με το όριο που έχει θέσει ο χρήστης στην είσοδο του προγράμματος.

Η βασικότερη διαφορά με το πρόβλημα της έναυσης είναι ότι, στην περίπτωση της φλόγας προανάμιξης, η παραγωγή εντροπίας εξαρτάται, πέρα από τη χημική κινητική, και από τα φαινόμενα διάχυσης και συναγωγής. Ο στόχος της ανάλυσης στο πλαίσιο του Σεναρίου 2 είναι, με σύγκριση με τα αποτελέσματα του κεφαλαίου 7, να εντοπιστούν πιθανές διαφορές στον παραγόμενο σκελετικό μηχανισμό, δηλαδή να καταδειχτεί η επίδραση του χρησιμοποιούμενου πρότυπου προβλήματος σε αυτόν.

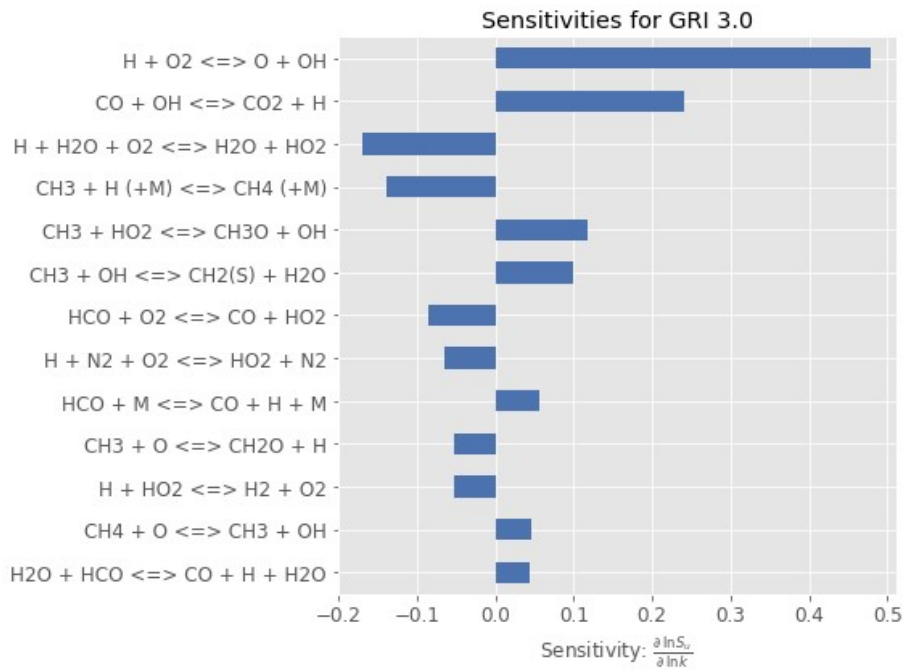
Με βάση αποτελέσματα από περαιτέρω διερεύνηση αποτελεσμάτων με τους σκελετικούς μηχανισμούς που προέκυψαν, επιλέχθηκε τελικά ο μηχανισμός που περιέχει 27 ενώσεις. Ακολουθώντας έγινε ανάλυση ευαισθησίας για το πρόβλημα της στρωτής φλόγας προανάμιξης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα διαγράμματα 109 έως 111. Οι συνθήκες στις οποίες εφαρμόστηκε η ανάλυση ευαισθησίας για το πρόβλημα της διάδοσης στρωτής φλόγας παρουσιάζονται στον πίνακα 23.

**Πίνακας 23. Πρόβλημα διάδοσης στρωτής φλόγας προανάμιξης μείγματος μεθανίου-αέρα: Τιμές της πίεσης και του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα για τις οποίες υπολογίζονται οι τιμές των συντελεστών. Η θεωρούμενη θερμοκρασία είναι ίση με T=300K.**

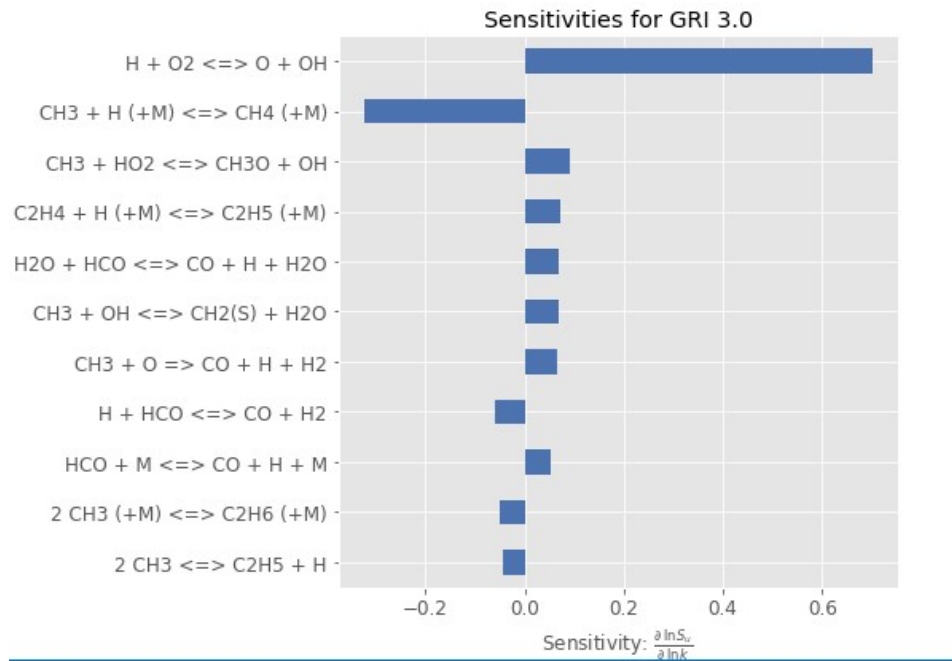
a/a	Συνθήκες p,φ
Σενάριο 1 <sup>ο</sup>	φ=0.7, p=1atm
Σενάριο 2 <sup>ο</sup>	φ=1, p=1atm
Σενάριο 3 <sup>ο</sup>	φ=1.256, p=1atm



Εικόνα 109. Τιμή συντελεστή ευαισθησίας για το στρωτής ταχύτητας φλόγας μείγματος μεθανίου-αέρα για αρχικές συνθήκες P=1atm, T=300K και φ=0.7



Εικόνα 110. Τιμή συντελεστή ευαισθησίας για το στρωτής ταχύτητας φλόγας μείγματος μεθανίου-αέρα για αρχικές συνθήκες P=1atm, T=300K και φ=1



**Εικόνα 111. Τιμή συντελεστή ευαισθησίας για το στρωτής ταχύτητας φλόγας μείγματος μεθανίου-αέρα για αρχικές συνθήκες  $P=1\text{atm}$ ,  $T=300\text{K}$  και  $\phi=1.256$**

Η ανάλυση ευαισθησίας κατέδειξε τη σημαντικότητα των ακόλουθων ενώσεων, οι οποίες και προστέθηκαν στον αρχικό σκελετικό μηχανισμό.

- $CH_2$
- $CO_2$
- $C_2H_4$

Έτσι, ο τελικός σκελετικός μηχανισμός που παρήχθη στο πλαίσιο του Σεναρίου 2 περιλαμβάνει 30 ενώσεις και 143 αντιδράσεις. Διαπιστώνουμε ότι στις ενώσεις του μηχανισμού περιέχονται αρκετές ενώσεις του αζώτου οι οποίες είναι σημαντικές στο πλαίσιο της μοντελοποίησης της παραγωγής θερμικού και άμεσου μονοξειδίου του αζώτου (thermal NO, prompt NO).

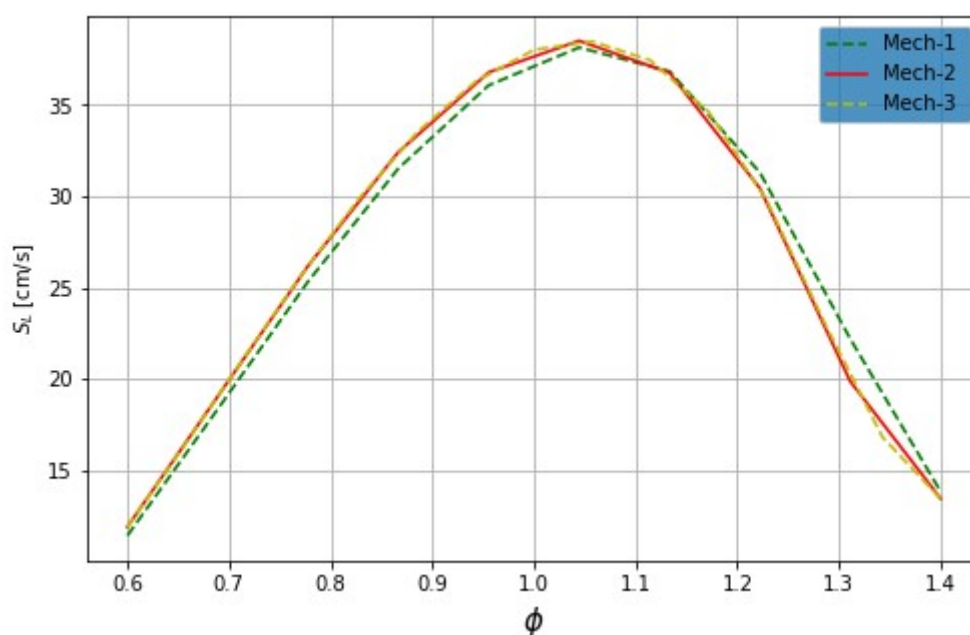
### 8.2.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων Σεναρίου 2

Στα διαγράμματα της παρούσας Ενότητας γίνεται σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων που προέκυψαν: (i) με χρήση του λεπτομερούς μηχανισμού GRI-Mech3.0, (ii) με χρήση του τελικού σκελετικού μηχανισμού με βάση το πρόβλημα της έναυσης ομογενούς μείγματος (Σενάριο 2), (iii) με χρήση του τελικού σκελετικού μηχανισμού με βάση το πρόβλημα της στρωτής φλόγας προανάμιξης (Σενάριο 2). Για λόγους συντομίας, στις λεζάντες των διαγραμμάτων που ακολουθούν, χρησιμοποιείται η ακόλουθη συμβολική ονομασία των μηχανισμών:

GRI-Mech3.0: Mech-1

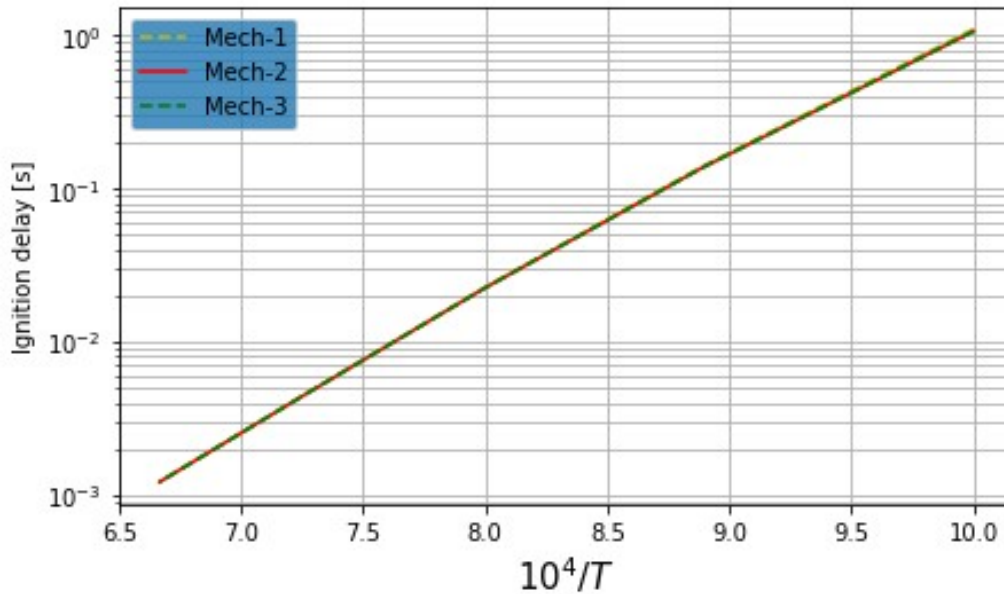
Σκελετικός μηχανισμός Σεναρίου 1: Mech-2

Σκελετικός μηχανισμός Σεναρίου 1: Mech-3

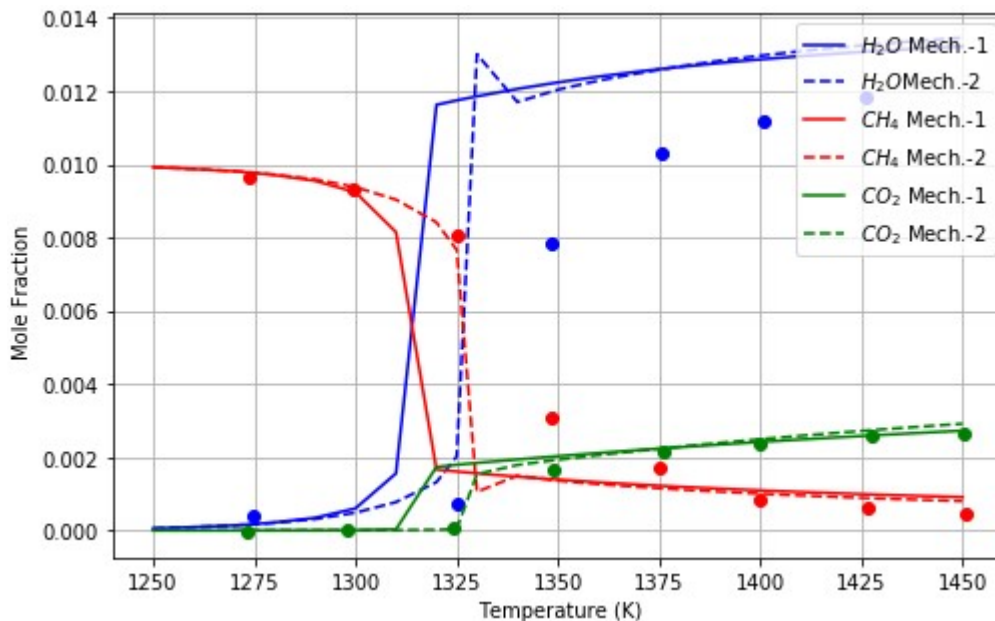


Εικόνα 112. Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης (cm/s) ως συνάρτηση του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα ( $\phi$ ) όπως υπολογίστηκε από τους μηχανισμούς Mech-1, Mech-2 και Mech-3 σε συνθήκες πίεσης μίας ατμόσφαιρας και θερμοκρασία 300K.





Εικόνα 113. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης (s) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τους μηχανισμούς Mech-1, Mech-2 και Mech-3 σε συνθήκες πίεσης μίας ατμόσφαιρας, στοιχειομετρικού μείγματος για εύρος θερμοκρασίας 1000-1500K. Το χρησιμοποιούμενο κριτήριο ήταν η μεγιστοποίηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας.



Εικόνα 114. Προφίλ μοριακών κλασμάτων ενώσεων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ως προς την θερμοκρασία για μείγμα καυσίμου μεθανίου στο εσωτερικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης σε αρχικές συνθήκες πίεσης  $P=1\text{atm}$  και  $\phi=1.5$  για τους μηχανισμούς Mech-1 (συνεχής χρωματιστή γραμμή) και Mech-3 (διακεκομμένη χρωματιστή γραμμή). Τα πειραματικά δεδομένα λήφθηκαν από την εργασία των Cong et al. (2008) [19].

Από τα διαγράμματα 111-113 προκύπτει ότι ο τελικός σκελετικός μηχανισμός που αναπτύχθηκε με βάση το Σενάριο 2 δίνει αποτελέσματα πρακτικά ίδια με αυτά του αρχικού σκελετικού μηχανισμού. Κάποιες διαφορές εντοπίζονται στην πρόβλεψη της ταχύτητας

στρωτής φλόγας για πλούσια μείγματα (καλύτερη σύγκλιση με τον πλήρη μηχανισμό, σε σύγκριση με την αντίστοιχη σύγκλιση του αρχικού σκελετικού μηχανισμού).

Τα αποτελέσματα του Σεναρίου 2 καταδεικνύουν ότι η μέθοδος της παραγόμενης εντροπίας παράγει αποτελέσματα σε καλή σύγκλιση με αυτά ενός πλήρους μηχανισμού, και είναι δυνατό να εφαρμοστεί επιτυχώς σε διαφορετικά πρότυπα προβλήματα, υπό την προϋπόθεση ότι η βάση δεδομένων (με αποτελέσματα του πλήρους μηχανισμού) που θα χρησιμοποιηθεί περιλαμβάνει όλη την απαραίτητη πληροφορία των λύσεων (θερμοκρασία, κλάσματα μάζας).

## Κεφάλαιο 9<sup>ο</sup> : Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία αναλύθηκε αρχικά η παραγωγή σκελετικών μηχανισμών με χρήση της μεθόδου παραγωγής εντροπίας. Η μέθοδος εφαρμόστηκε στην παραγωγή σκελετικών μηχανισμών για καύση μειγμάτων μεθανίου-υδρογόνου σε αέρα, στο πλαίσιο της μείωσης του λεπτομερούς μηχανισμού GRI-Mech3.0. Η παραγωγή του μηχανισμού έκανε χρήση βάσης δεδομένων η οποία παρήχθη με χρήση του λεπτομερούς μηχανισμού, για συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και στοιχειομετρίας αντιπροσωπευτικές ναυτικών κινητήρων. Τα συγκεκριμένα βήματα που ακολουθήθηκαν για την ανάπτυξη ενός μηχανισμού, και τα αντίστοιχα ενδιάμεσα συμπεράσματα που εξάγονται, είναι τα ακόλουθα.

- Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του πλήρους μηχανισμού, στο πλαίσιο σύγκρισης με πειραματικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, για πρότυπα προβλήματα, συγκεκριμένα: (i) ισοβαρής έναυση ομογενούς μείγματος, (ii) διάδοση στρωτής φλόγας προανάμιξης, (iii) αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης. Στο πλαίσιο της προσομοίωσης, έγινε χρήση του λογισμικού CANTERA, και αναπτύχθηκαν κατάλληλες υπο-ρουτίνες σε γλώσσα Python. Από τη σύγκριση διαπιστώθηκε εν γένει καλή ακρίβεια ανάμεσα στα υπολογιστικά και τα πειραματικά αποτελέσματα.
- Εφαρμογή της μεθόδου παραγωγής εντροπίας στην ανάλυση των βάσεων δεδομένων, με στόχο την παραγωγή σκελετικών μηχανισμών. Η ανάλυση προσδιορίζει σημαντικές στοιχειώδεις αντιδράσεις, κάνοντας χρήση κατάλληλης τιμής τιθέμενου ορίου (παράμετρος  $\epsilon$ ). Στην παρούσα εργασία καταδείχτηκε η καλή συμπεριφορά της μεθόδου στη δημιουργία σκελετικών μηχανισμών καύσης μειγμάτων μεθανίου-υδρογόνου, στο εύρος των συνθηκών που θεωρήθηκαν.
- Για τη βελτίωση των αρχικά παραχθέντων σκελετικών μηχανισμών, έγινε χρήση ανάλυσης ευαισθησίας, στο πλαίσιο της οποίας προσδιορίζονται επιπλέον σημαντικές στοιχειώδεις αντιδράσεις (και αντίστοιχες σημαντικές ενώσεις). Επιλεγμένες από τις τελευταίες αντιδράσεις προστίθενται στον αρχικό σκελετικό μηχανισμό, παράγοντας τον διευρυμένο μηχανισμό. Παρατηρήθηκε ότι οι παραχθέντες διευρυμένοι σκελετικοί μηχανισμοί έχουν, εν γένει, σημαντικά καλύτερη σύγκλιση με τα αποτελέσματα του πλήρους μηχανισμού GRI-Mech3.0, σε σύγκριση με τους αρχικούς σκελετικούς μηχανισμούς.
- Τέλος, διερευνήθηκε η επίδραση παραμέτρων, όπως το μέγεθος του πλήρους μηχανισμού ή η φύση της βάσης δεδομένων (χρησιμοποιούμενο πρότυπο πρόβλημα), στην ακρίβεια της παρούσας μεθοδολογίας. Αυτό έγινε στο πλαίσιο της διερεύνησης των Σεναρίων 1 και 2 του κεφαλαίου 8. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν ότι η μεθοδολογία είναι πράγματι ενδεδειγμένη και για το συνολικό εύρος των περιπτώσεων που περιλαμβάνουν τα εν λόγω δύο Σενάρια.

Συνολικά, καταδείχτηκε ότι η μέθοδος παραγόμενης εντροπίας, σε συνδυασμό με τη χρήση ανάλυσης ευαισθησίας, μπορεί να εφαρμοστεί με ιδιαίτερη επιτυχία στη μείωση λεπτομερών μηχανισμών για την περιγραφή της καύσης μειγμάτων μεθανίου-υδρογόνου σε αέρα. Στο πλαίσιο της βασικής μελέτης που έγινε με την ως άνω μεθοδολογία (κεφάλαιο 7), αναπτύχθηκε ένας σκελετικός μηχανισμός με 27 ενώσεις και 125 αντιδράσεις, ο οποίος περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια την καύση μειγμάτων μεθανίου-υδρογόνου, και χαρακτηρίζεται ταυτόχρονα από χαμηλό υπολογιστικό κόστος για τα θεωρηθέντα τρία πρότυπα προβλήματα. Υπογραμμίζεται ότι τα παρόντα αποτελέσματα κατέδειξαν τη

σημαντικότητα της χρήσης ανάλυσης ευαισθησίας στον αρχικά παραχθέντα, με χρήση της μεθόδου παραγόμενης εντροπίας, μηχανισμό. Ο τελικός σκελετικός μηχανισμός είναι εν δυνάμει κατάλληλος στο πλαίσιο της προσομοίωσης φαινομένων καύσης σε ναυτικούς κινητήρες με χρήση Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής (Computational Fluid Dynamics - CFD).

Σε συνέχεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μπορεί αρχικά να επιχειρηθεί η βελτιστοποίηση των σκελετικών μηχανισμών που παρήχθησαν, με χρήση μεθόδων βελτιστοποίησης. Ακόμη, η παρούσα μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί στην παραγωγή σκελετικών μηχανισμών από μεγαλύτερους αρχικούς λεπτομερείς μηχανισμούς, όπως ο μηχανισμός NUIG-NGM, για καύση μειγμάτων μεθανίου-υδρογόνου. Επιπλέον η μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση της καύσης μεγαλύτερων υδρογονανθράκων. Τέλος, ο τελικός σκελετικός μηχανισμός που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο πλαίσιο μελετών Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής, με στόχο τη μελέτη της καύσης μειγμάτων μεθανίου-υδρογόνου σε ναυτικούς κινητήρες.

## Πηγές

- [1] IMO, «International Maritime Organization,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Pages/Air-Pollution.aspx>.
- [2] L. Čampara, N. Hasanspahić and S. Vujicic, "Overview of MARPOL ANNEX VI regulations for prevention of air pollution from marine diesel engines," *SHS Web of Conferences*, 2018.
- [3] DNV-GL, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.dnvgl.com/maritime/Ing/technology.html>.
- [4] M. Kooshkbaghi και C. E. Frouzakis, «Entropy production analysis for mechanism reduction,» *Combustion and Flame*, pp. 1507-1515, 11 January 2014.
- [5] F.N.Egolfopoulos, P.Cho και C.K.Law, «Laminar flame speeds of methane-air mixtures under reduced and elevated pressures,» *Combustion and Flame*, pp. 375-391, June 1989.
- [6] P. S.Velooa, Y. L.Wanga, F. N.Egolfopoulos και C. K.Westbrook, «A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames,» *Combustion and Flame*, pp. 1989-2004, October 2010.
- [7] E. Hu, X. Li, X. Meng, Y. Chen, Y. Cheng και Y. Xie, «Laminar flame speeds and ignition delay times of methane–air mixtures at elevated temperatures and pressures,» *Fuel*, pp. 1-10, 15 October 2015.
- [8] O. Park, P. S. Veloo, N. Liu και F. N. Egolfopoulos, «Combustion characteristics of alternative gaseous fuels,» *Proceedings of the Combustion Institute* 33, pp. 887-894, 2011.
- [9] R. Hermanns, *Laminar Burning Velocities of Methane-Hydrogen-Air Mixtures*, Eindhoven, 2007.
- [10] G. Yu, C.K.Law και C. Wu, «Laminar Flame Speeds of Hydrocarbon + Air Mixtures with Hydrogen Addition,» *COMBUSTION AND FLAME*, pp. 339-347, 1986.
- [11] J. Huang, W. K. Bushe, P. G. Hill και S. R. Munshi, «Experimental and kinetic study of shock initiated ignition in homogeneous methane–hydrogen–air mixtures at engine-relevant conditions,» *International Journal of Chemical Kinetics*, 23 February 2006.
- [12] U. Burke, K. P.Somers και P. O’Toolea, «An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures,» *Combustion and Flame*, pp. 315-330, February 2015.
- [13] E. L.Petersen, M. Röhrig και D. F.Davidson, «High-pressure methane oxidation behind reflected shock waves,» *Symposium (International) on Combustion*, pp. 799-806, 1996.
- [14] D. J.Seery και C. T.Bowman, «An Experimental and Analytical Study of Methane Oxidation Behind Shock Waves,» *Combustion and Flame*, pp. 37-47, 1970.

- [15] A. Lifshitz, K. Scheller, A. Burcat και B. S. G., «Shock-Tube Investigation of Ignition in Methane-Oxygen-Argon Mixtures,» *Combustion and Flames*, pp. 311-321, 1971.
- [16] Y. Zhang, Z. Huang και L. Wei, «Experimental and modeling study on ignition delays of lean mixtures of methane, hydrogen, oxygen, and argon at elevated pressures,» *Combustion and Flame*, pp. 918-931, March 2012.
- [17] J.Huang, P.G.Hill και W.K.Bushe, «Shock-tube study of methane ignition under engine-relevant conditions: experiments and modeling,» *Combustion and Flame*, pp. 25-42, January 2004.
- [18] N. Donohoe, A. Heufer και W. K.Metcalf, «Ignition delay times, laminar flame speeds, and mechanism validation for natural gas/hydrogen blends at elevated pressures,» *Combustion and Flame*, pp. 1432-1443, June 2014.
- [19] T. L. Cong και P. Dagaut, «Experimental and Detailed Kinetic Modeling of the Oxidation of Methane and Methane/Syngas Mixtures and Effect of Carbon Dioxide Addition,» *Combustion Science and Technology*, pp. 2046-2091, 2 October 2008.
- [20] T. L. Cong και P. Dagaut, «Oxidation of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures and effect of hydrogen initial concentration on the combustion of CH<sub>4</sub> and CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures: Experiments and modeling,» *Proceedings of the Combustion Institute*, pp. 427-435, 2009.
- [21] M. Janbozorgi, H. Metghalchi και R. Sheikhi, «Principle of Detailed Balance and the Second Law of Thermodynamics in Chemical Kinetics,» *Journal of Energy Resources Technology*, June 2013.
- [22] L. Acampora, M. Kooshkbaghi και C. E. Frouzakis, «Generalized entropy production analysis for mechanism reduction,» *Combustion Theory and Modelling*, August 2018.
- [23] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman και R. K. Hanson. [Ηλεκτρονικό]. Available: [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
- [24] Department of Energy (DOE), Association of Regulatory Utility, «<https://www.energy.gov/>,» April 2013. [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://www.energy.gov/sites/prod/files/2013/04/f0/LNG\\_primerupd.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2013/04/f0/LNG_primerupd.pdf).
- [25] J. Heywood, «Internal Combustion Engine Fundamentals,» McGraw-Hill, New York, 1988.
- [26] H. Rabitz, M. Kramer και D. Dacol, «Sensitivity Analysis in Chemical Kinetics,» *Annual Reviews*, pp. 419-461, 1983.
- [27] Kongsberg, «kongsberg.com,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.kongsberg.com/maritime/products/propulsors-and-propulsion-systems/ing-propulsion/>.
- [28] H. Thomson, J. J. Corbett και J. J. Winebrake, «Natural gas as a marine fuel,» *Energy Policy*, pp. 153-167, December 2015.

- [29] DNV-GL, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.dnvgl.com/maritime/Lng/current-price-development-oil-and-gas.html>.
- [30] [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://lng.edu.pl/en/about-lng/lng-technology/different-forms-of-gas/>.
- [31] Kongsberg, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.kongsberg.com/maritime/products/propulsors-and-propulsion-systems/lng-propulsion/>.
- [32] European Commission, Joint Research Centre (JRC), «Liquefied Natural Gas: Advantages And Drawbacks,» 7 July 2009.
- [33] B. Çeper, S. O. Akansu και N. Kahraman, «Experimental study on a spark ignition engine fuelled by methane–hydrogen mixtures,» *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 4279-4284, December 2007.
- [34] Hydrogen Europe, «<https://hydrogeneurope.eu>,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://hydrogeneurope.eu/hydrogen-production-0>.
- [35] [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.quora.com/How-much-volume-at-STP-does-1g-of-hydrogen-occupy>.
- [36] I. S. Seediek, M. M. Elgohary και N. R. Ammar, «The hydrogen-fuelled internal combustion engines for marine applications with a case study,» pp. 23-38, March 2015.
- [37] Bureau Veritas, «[marine-offshore.bureauveritas.com](https://marine-offshore.bureauveritas.com),» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://marine-offshore.bureauveritas.com/insight/future-marine-fuels-pathways-decarbonization>.
- [38] S.Verhelst, «Recent progress in the use of hydrogen as a fuel for internal combustion engines,» *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1071-1085, 13 January 2014.
- [39] G.A.Karim, I.Wierzba και Y.Al-Alousi, «Methane-hydrogen mixtures as fuels,» *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 625-631, July 1996.
- [40] M.Ilbaz, A.P.Crayford, Yilmaza, P.J.Bowen και N.Syred, «Laminar-burning velocities of hydrogen–air and hydrogen–methane–air mixtures: An experimental study,» *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1768-1779, September 2006.
- [41] T. Shudo, K. Shimamura και Y. Nakajima, «Combustion and emissions in a methane DI stratified charge engine with hydrogen pre-mixing,» *JSAE Review*, pp. 3-7, January 2000.
- [42] V. Raman, J.Fulton και Hansel, *Hythane-an ultra clean transportation fuel*, Cocoa Beach.
- [43] R.L.Hoekstra, K.Collier, N.Mulligan και L.Chew, «Experimental study of a clean burning vehicle fuel,» *Experimental study of a clean burning vehicle fuel*, pp. 737-745, September 1995.
- [44] Ma και Wang, «Study on the extension of lean operation limit through hydrogen enrichment in a

natural gas spark ignition». *Hydrogen Energy*.

- [45] R.W.Schefer, D.M.Wicksall και A.K.Agrawal, «Combustion of hydrogen-enriched methane in a lean premixed swirl-stabilized burner,» *Proceedings of the Combustion Institute*, pp. 843-851, 2002.
- [46] J. Wang, Z. Huang, Y. Fang και B. Liu, «Combustion behaviors of a direct-injection engine operating on various,» *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 3555-3564, 26 April 2007.
- [47] A. Genovese, N. Contrisciani, F. Ortenzi και V. Cazzola, «On road experimental tests of hydrogen/natural gas blends on transit buses,» *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1775-1783, 2011.
- [48] R. Sierens και E. Rosseel, «Variable Composition Hydrogen/Natural Gas Mixtures for Increased Engine Efficiency and Decreased Emissions,» *J. Eng. Gas Turbines Power*, pp. 135-140, 5 July 1999.
- [49] Μ. Α. Φούντη και Δ. Ι. Κολαΐτης, *Θεωρία Καύσης*, Αθήνα: Fountas, 2014.
- [50] A. A. Alonso και I. Otero-Muras, «Wegscheider's conditions and passivity of open chemical reaction systems,» *IFAC-PapersOnLine*, pp. 564-569, July 2017.
- [51] A. Gorban, «Detailed balance in micro- and macrokinetics and micro-distinguishability of macro-processes,» *Results in Physics*, pp. 142-147, September 2014.
- [52] A. A., «<http://physics.teiath.gr>,» [Ηλεκτρονικό]. Available: [http://physics.teiath.gr/physics/opto\\_lab/pdf%20files/THE.pdf](http://physics.teiath.gr/physics/opto_lab/pdf%20files/THE.pdf).
- [53] P. A. BERG, G. P. SMITH, J. B. JEFFRIES και D. R. CROSLY, «NITRIC OXIDE FORMATION AND REBURN IN LOW-PRESSURE METHANE FLAMES,» *The Combustion Institute*, pp. 1377-1384, 1998.
- [54] M. Faghih και Z. Chen, «The constant-volume propagating spherical flame method for laminar flame speed measurement,» *Science Bulletin*, July 2016.
- [55] C. M. Vagelopoulos και F. N. Egolfopoulos, «Direct experimental determination of laminar flame speeds,» *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, pp. 513-519, 1998.
- [56] E. MASTORAKOS, A. P. TAYLOR και J. H. WHITELOW, «Extinction and Temperature Characteristics of Turbulent Counterflow Diffusion Flames with Partial Premixing,» *COMBUSTION AND FLAME*, pp. 40-54.
- [57] D. G. Goodwin, *One-Dimensional Flames*, California: Division of Engineering and Applied Science California Institute of Technology.
- [58] O. Herbinet και D. Guillaume, «Jet-Stirred Reactors,» *Green Energy and Technology*, pp. 183-210, 2013.



- [59] Cantera, «<https://cantera.org/>,» [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://cantera.org/examples/jupyter/reactors/stirred\\_reactor.ipynb.html](https://cantera.org/examples/jupyter/reactors/stirred_reactor.ipynb.html).
- [60] Z. I. Messaoudania, M. D. Hamid, C. R. C. Hassan και Y. WU, «The effects of hydrogen addition on the chemical kinetics of hydrogenhydrocarbon flames: A computational study,» *South African Journal of Chemical Engineering*, pp. 1-28, 2020.
- [61] N. Fokas, F. Perdikaris και D. Kazangas, «Development of an Optimized Skeletal Chemical Kinetic Mechanism for Methane Combustion for Marine Engine Applications,» *Energy and Fuel*, 2018.
- [62] A. A. Κώνστα, Στατιστική Φυσική, Αθήνα, 20155.
- [63] Massachusetts Institute of Technology, «[www.web.mit.edu](http://www.web.mit.edu),» [Ηλεκτρονικό]. Available: "5.2 Axiomatic Statements of the Laws of Thermodynamics".
- [64] S. Sandler, Chemical and Engineering Thermodynamics, John Wiley & Sons, 1989.
- [65] I. Zsély, T. Nagy, J. Simmie και H. Curran, «Reduction of a detailed kinetic model for the ignition of methane/propanemixtures at gas turbine conditions using simulation error minimization methods,» *Combustion and Flame*, pp. 1469-1479, 2011.
- [66] [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>.
- [67] «Chemistry LibreTexts,» [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Map%3A\\_Physical\\_Chemistry\\_\(McQuarrie\\_and\\_Simon\)/29%3A\\_Chemical\\_Kinetics\\_II-\\_Reaction\\_Mechanisms/29.02%3A\\_The\\_Principle\\_of\\_Detailed\\_Balance](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Physical_Chemistry_(McQuarrie_and_Simon)/29%3A_Chemical_Kinetics_II-_Reaction_Mechanisms/29.02%3A_The_Principle_of_Detailed_Balance).
- [68] R. H. Swendsen, «The definition of the thermodynamic entropy in statistical mechanics,» *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, pp. 67-73, 2017.