



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΛΕΠΤΟΜΕΡΩΝ ΕΡΓΑΛΕΙΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ ΓΙΑ
ΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΟΙΚΙΑΚΩΝ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Γιώργος Μ. Βουρλιωτάκης

Διπλωματούχος Μηχανολόγος Μηχανικός, Μ.Δ.Ε., Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:

Μ. Φούντη

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Νοέμβριος 2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΛΕΠΤΟΜΕΡΩΝ ΕΡΓΑΛΕΙΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ ΓΙΑ
ΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΟΙΚΙΑΚΩΝ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Γιώργος Μ. Βουρλιωτάκης

Διπλωματούχος Μηχανολόγος Μηχανικός, Μ.Δ.Ε., Ε.Μ.Π

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

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

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Μ. ΦΟΥΝΤΗ, Καθ. Ε.Μ.Π. (Επιβλέπουσα)
2. Κ. ΡΑΚΟΠΟΥΛΟΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Δ. ΧΟΥΝΤΑΛΑΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
4. Εμ. ΡΟΓΔΑΚΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
5. Σ. ΚΑΡΕΛΛΑΣ, Επικ. Καθ. Ε.Μ.Π.
6. Α. ΚΑΪΚΤΣΗΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
7. Φ. ΖΑΝΙΚΟΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Νοέμβριος 2012

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

Σημείωμα προς τον αναγνώστη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει κατ' αρχήν συγγραφεί στην Αγγλική γλώσσα και συνοδεύεται από εκτεταμένη περίληψη στα Ελληνικά. Η εκτεταμένη Ελληνική περίληψη (σελίδες E-1 έως E-132) αποτελεί αυτόνομο κείμενο και περιέχει όλα τα ερευνητικά αποτελέσματα της διδακτορικής διατριβής. Στην παρούσα έντυπη έκδοση παρατίθεται αρχικά η εκτεταμένη ελληνική περίληψη και ακολουθεί η πλήρης διδακτορική διατριβή στην Αγγλική γλώσσα (σελίδες 1 έως 339). Η βιβλιογραφία και τα παραρτήματα που συνοδεύουν την διατριβή παρατίθενται μόνο στο αγγλικό κείμενο.

© Γιώργος Μ. Βουρλιωτάκης, 2012

Note to the reader

The present PhD thesis has been originally written in English and is accompanied by an extended Greek summary. The Greek summary (pages E-1 to E-132) can be considered as a stand-alone text and presents all research achievements. In this printed version, the Greek summary comes first, and then the whole thesis in English follows (pages 1 to 339). The references and appendices sections are only presented in English at the end of the thesis.

English title: DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF DETAILED CHEMICAL KINETICS TOOLS FOR PERFORMANCE AND EMISSIONS ASSESSMENT OF DOMESTIC SOFC SYSTEMS

© George M. Vourliotakis, 2012

Σύμφωνα με απόφαση της ΓΣΕΣ της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στις 13/02/2012 η παρούσα Διατριβή γίνεται αποδεκτή στην Αγγλική γλώσσα. Έχει επιπλέον προστεθεί ελληνική περίληψη με έκταση ίση περίπου με τον ένα τρίτο της έκτασης του αγγλικού κειμένου.

*Στην οικογένειά μου
και σε όλους τους κοντινούς μου ανθρώπους.*

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ετερογενών Μιγμάτων και Συστημάτων Καύσης της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ υπό την επίβλεψη της καθηγήτριας Μαρίας Φούντη από τις αρχές του 2008 έως και σήμερα. Μέσα σε αυτά τα πέντε σχεδόν χρόνια, μου προκλήθηκαν σοβαρές αμφιβολίες σχετικά με την παγιωμένη θεώρηση ότι ο χρόνος είναι εξέλιξη, αλλά έμαθα και τούτο: δεν χρειαζόμαστε «περισσότερο χρόνο», αλλά χρόνο πληρέστερο – πληρέστερο όχι με την έννοια ότι θα κάνουμε περισσότερα πράγματα, αλλά ότι θα απολαύσουμε τη διαδικασία που βρίσκεται σε εξέλιξη.

Θα ήθελα λοιπόν να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κα. Μαρία Φούντη που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με την παρούσα ερευνητική εργασία και που δημιούργησε όλες τις συνθήκες που συνέβαλλαν στην ευχάριστη εκπόνησή της: από την δυνατότητα συνεργασίας με ερευνητικές ομάδες του εξωτερικού και την συμμετοχή σε διεθνή συνέδρια, μέχρι την δημιουργία ενός κλίματος εμπιστοσύνης στο εργαστήριο.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζονται προς τον Δρ. Γιώργο Σκεύη, η καθημερινή συνεργασία μου με τον οποίο συνέβαλλε τα μέγιστα στην ολοκλήρωση της διατριβής. Οι κουβέντες μας πάντα αποτελούν πηγή έμπνευσης και δημιουργικής σκέψης, όχι μόνο σε ερευνητικό επίπεδο αλλά και σε ένα ευρύτερο πλαίσιο. Ακόμη ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Διονύση Κολαΐτη για την αποδοτική συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια.

Η ολοκλήρωση της διατριβής θα ήταν απλά αδύνατη χωρίς την συμπαράσταση, και ενίοτε συνεργασία, των πολύ καλών φίλων και συναδέλφων υποψήφιων διδακτόρων Χρήστο Κεραμιώτη και Γιάννη Μανδηλαρά καθώς και Δρ. Δήμο Κοντογεώργο. Η αμοιβαία κατανόηση και υποστήριξη σε εργασιακό και προσωπικό επίπεδο αποτελούσε πάντοτε την εκτονωτική βαλβίδα της καθημερινότητας. Οι κουβέντες μας, με καφέ την ημέρα και τσίπουρο το βράδυ, αποτελούν σημεία αναφοράς της τελευταίας πενταετίας και θεμέλια για το μέλλον.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην Άννα Γαζή, η συνεργασία μας με την οποία και η συνύπαρξη μας στο ίδιο γραφείο τα τρία τελευταία χρόνια ήταν άμογες, ενώ η υποστήριξη που μου παρείχε σχεδόν ατελείωτη.

Ευχαριστώ επίσης όλους τους συναδέλφους στο εργαστήριο, τους Δρ. Δημήτρη Κατσουρίνη, Δρ. Δημήτρη Γιαννόπουλο, Δρ. Γιώργο Ζαννή, τους υποψήφιους διδακτόρες Μαριάννα Σταματιάδου, Μάνο Μαλλιωτάκη, Ελένη Ασημακοπούλου, τον κ. Χαράλαμπο Μαυράκη και την γραμματεία του εργαστηρίου κα. Ρένα Φούντη για όλη την υποστήριξη που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια και την συνεχή τους διάθεση για δημιουργία ενός πολύ ευχάριστου κλίματος στο εργαστήριο. Ευχαριστώ την Δρ. Αθηνά Τογκαλίδου, συγκάτοικο στο γραφείο τον πρώτο καιρό της διατριβής.

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

Ευχαριστώ τους φίλους μου για την ουσιαστική συνδρομή τους στην διατήρηση των ισορροπιών μεταξύ δουλειάς και διασκέδασης.

Τέλος, ολοκληρώνοντας αυτή την ακαδημαϊκή πορεία, νοιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τον αδελφό μου για όλη την ηθική κυρίως υποστήριξη που μου παρείχαν και μου παρέχουν.

Γιώργος Μ. Βουρλιωτάκης

Παγκράτι, Νοέμβρης 2012

Σύνοψη

Ο σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη και εφαρμογή υπολογιστικών εργαλείων λεπτομερούς χημείας για την προσομοίωση και ανάλυση της ενεργειακής απόδοσης και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων σύγχρονων συστημάτων κυψελών καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC). Κίνητρο για την έρευνα αποτελούν οι αυξανόμενες ανησυχίες σχετικά με την παγκόσμια κλιματική αλλαγή και τη ρύπανση του περιβάλλοντος, σε συνδυασμό με την προφανή ανάγκη για πιο αποτελεσματική παραγωγή ενέργειας, η οποία επιτυγχάνεται τόσο μέσω της χρήσης των νέων καυσίμων όσο και πιο αποδοτικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας. Η αποτελεσματική και φιλική προς το περιβάλλον λειτουργία των συστημάτων παραγωγής ενέργειας απαιτεί τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας μετατροπής καυσίμου κάτω από ένα ευρύ φάσμα συνθηκών λειτουργίας, ελαχιστοποιώντας παράλληλα τις δυνητικά επιβλαβείς εκπομπές. Η ακριβής ποσοτικοποίηση της απόδοσης του συστήματος και ο προσδιορισμός των εκπεμπόμενων ρύπων απαιτεί μια ολοκληρωμένη περιγραφή της χημείας υψηλών θερμοκρασιών των υδρογονανθράκων αέριας φάσης που μπορεί να επιτευχθεί μόνο μέσα από μια λεπτομερή προσέγγιση χημικής κινητικής. Στην παρούσα εργασία, αρχικά αναπτύσσεται ένα λεπτομερές μοντέλο χημικής κινητικής για την οξείδωση και την καύση συμβατικών και εναλλακτικών C₁-C₆ καυσίμων, το οποίο είναι επίσης ικανό να περιγράφει την χημεία των ρυπαντών αέριας φάσης (άκαυστοι υδρογονάνθρακες – UHCs, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες – PAH, οξείδια του αζώτου και θείου – NO_x, SO_x, πτητικές οργανικές ενώσεις – VOCs), λαμβάνοντας υπόψη τις πρόσφατες θεωρητικές και πειραματικές έρευνες σε επίπεδο στοιχειωδών χημικών αντιδράσεων και τις σχετιζόμενες θερμοδυναμικές τους ιδιότητες. Στην συνέχεια διαμορφώνονται δίκτυα ιδανικών αντιδραστήρων για την μοντελοποίηση και ανάλυση πρακτικών θερμο-χημικών συστημάτων, όπως αντιδραστήρες μερικής θερμικής οξείδωσης (TPOX) και αεριοποιητές σταθεροποιημένης ψυχρής φλόγας (SCFV), για χρήση σε συστήματα κυψελών καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών. Η ανάπτυξη των δικτύων βασίζεται σε κατάλληλες πληροφορίες από την εφαρμογή εργαλείων υπολογιστικής ρευστοδυναμικής (CFD). Η αναπτυσσόμενη μεθοδολογία εφαρμόζεται και για την θερμο-χημική μοντελοποίηση ενός ολοκληρωμένου συστήματος SOFC, ενώ τα υπολογιστικά αποτελέσματα χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των στοιχειωδών χημικών πτυχών που σχετίζονται με την μερική οξείδωση του καυσίμου και τις διεργασίες αύξησης μοριακού βάρους και σχηματισμού ρυπαντών. Η προτεινόμενη μεθοδολογία αποτελεί ισχυρό εργαλείο σχεδιασμού και παραμετροποίησης (π.χ. αξιολόγηση της χρήσης αεριοποιητή ψυχρής φλόγας έναντι ενός τυπικού θερμικού αεριοποιητή) τόσο σε επίπεδο συνιστώσας όσο και συστήματος.

Λέξεις κλειδιά: χημεία καύσης, λεπτομερή μοντέλα χημικής κινητικής, αιθανόλη, προπαδιένιο, προπίνιο, βενζόλιο, μερική θερμική οξείδωση, αποδοτικότητα αναμόρφωσης, θερμο-χημική ανάλυση, κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων.

Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη και εφαρμογή υπολογιστικών εργαλείων λεπτομερούς χημείας για την προσομοίωση και ανάλυση της ενεργειακής απόδοσης και των περιβαλλοντικών εκπομπών σύγχρονων συστημάτων κυψελών καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC). Κίνητρο για την έρευνα αποτελούν οι αυξανόμενες ανησυχίες σχετικά με την παγκόσμια κλιματική αλλαγή και τη ρύπανση του περιβάλλοντος, σε συνδυασμό με την προφανή ανάγκη για πιο αποτελεσματική παραγωγή ενέργειας, στα πλαίσια της βιώσιμης ανάπτυξης και χρήσης καυσίμων και πιο αποδοτικών μηχανών.

Η αποτελεσματική και καθαρή λειτουργία των συστημάτων παραγωγής ενέργειας απαιτεί τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας μετατροπής του καυσίμου κάτω από ένα ευρύ φάσμα συνθηκών λειτουργίας, ελαχιστοποιώντας τις δυνητικά επιβλαβείς εκπομπές ρυπαντών. Η ακριβής ποσοτικοποίηση της απόδοσης του ενεργειακού συστήματος και των εκπομπών ρύπων απαιτεί ολοκληρωμένη περιγραφή της χημείας μέσων και υψηλών θερμοκρασιών των υδρογονανθράκων αέριας φάσης, που μπορεί να επιτευχθεί μόνο μέσα από μια λεπτομερή προσέγγιση χημικής κινητικής. Μια πρόσθετη δυσκολία προέρχεται από την πολυπλοκότητα των αλληλεπιδράσεων των θεμελιωδών διαδικασιών στις διάφορες επί μέρους συνιστώσες των θερμο-χημικών συστημάτων, τα οποία με την σειρά τους χαρακτηρίζονται από πολύπλοκες αντιδρώσες ροές με φαινόμενα που εκτείνονται σε ένα ευρύ φάσμα χρονοκλιμάκων.

Η εργασία διαρθρώνεται σε τρία μέρη και αποτελείται από 10 κεφάλαια. Το πρώτο μέρος (Μέρος Α: Κεφάλαια 1 και 2) παρουσιάζει το κίνητρο της παρούσας έρευνας και χρησιμεύει ως μια εισαγωγή στο γενικό πρόβλημα της αποτελεσματικής αξιοποίησης των λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής για την μοντελοποίηση πολύπλοκων συστημάτων καύσης. Στο δεύτερο μέρος (Μέρος Β: Κεφάλαια 3, 4 και 5), αναπτύσσεται ένα λεπτομερές μοντέλο χημικής κινητικής για την καύση και οξείδωση συμβατικών και εναλλακτικών C₁-C₆ καυσίμων, ικανό επίσης να περιγράφει την χημεία των ρυπαντών αέριας φάσης (UHCs, PAH, NO_x, SO_x, VOCs), λαμβάνοντας υπόψη τις πρόσφατες θεωρητικές και πειραματικές έρευνες σε επίπεδο στοιχειωδών χημικών αντιδράσεων και της σχετιζόμενης θερμοδυναμικής τους. Συγκεκριμένα, αναπτύσσονται υπο-μοντέλα για την περιγραφή της καύσης και οξείδωσης της αιθανόλης (τυπικό οξυγονωμένο εναλλακτικό καύσιμο μεταφορών), των ισομερών C₃H₄ (προπαδιένιο και προπίνιο) (τα οποία αποτελούν το μικρότερο ζεύγος ισομερών με πρακτικό ενδιαφέρον στα συστήματα καύσης και η μελέτη τους αποκαλύπτει την επίδραση των δομών με μονούς, διπλούς και τριπλούς δεσμούς άνθρακα στην διεργασία της καύσης) και του βενζόλιου (πρώτος αρωματικός υδρογονάνθρακας και σημαντικός ρυπαντής). Οι αναπτυχθέντες υπο-μηχανισμοί στη συνέχεια ενσωματώνονται στο κύριο σώμα του C₁-C₆ μηχανισμού, ενώ ολόκληρος πλέον ο μηχανισμός βελτιστοποιείται περαιτέρω. Ζητήματα που σχετίζονται με την μοντελοποίηση της χημείας με χρήση λεπτομερών μοντέλων, όπως η συστηματική αξιολόγηση των αβεβαιοτήτων που σχετίζονται με τα σφάλματα των πειραματικών δεδομένων, η μεθοδολογία ανάπτυξης λεπτομερών μοντέλων χημικής κινητικής και τα εργαλεία που συσχετίζονται με την ανάλυση και την περαιτέρω χρήση αυτών των μοντέλων, συζητούνται καθ' όλη την έκταση της διατριβής με στόχο την ανάπτυξη ενός οδηγού χρήσης σε πρακτικές εφαρμογές ενεργειακών συστημάτων.

Το τρίτο μέρος της διατριβής (Μέρος Γ: Κεφάλαια 6, 7 και 8) ασχολείται με την εφαρμογή μοντέλων λεπτομερούς χημικής κινητικής για την μοντελοποίηση πολύπλοκων πρακτικών συστημάτων παραγωγής ενέργειας. Το Κεφάλαιο 6 ασχολείται με την μερική θερμική οξείδωση (TPOX) για εφαρμογές αναμόρφωσης SOFC συστημάτων. Παρουσιάζεται η αριθμητική προσομοίωση της λειτουργίας ενός πρωτότυπου TPOX αντιδραστήρα για μεθάνιο. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται χρησιμοποιώντας μια προσέγγιση δικτύου ιδανικών αντιδραστήρων με ενσωμάτωση λεπτομερούς χημείας και τα αποτελέσματα συγκρίνονται επιτυχώς με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Ακόμη, προσδιορίζονται οι κρίσιμες χημικές διαδρομές που καθορίζουν την

κατανάλωση του καύσιμου και τον σχηματισμό ρυπαντών. Επιπλέον, ο μηχανισμός βελτιστοποιείται περαιτέρω για να περιγράψει την υπο ατμοσφαιρική πίεση πυρόλυση καθαρού μεθανίου και μίγματος μεθανίου/αιθάνιου σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα στρωτής ροής. Πραγματοποιείται επίσης αριθμητική παραμετρική διερεύνηση για την δυνατότητα αναμόρφωσης (ως προς την παραγωγή αερίου σύνθεσης) διαφόρων βιοαερίων (διαφορετικά επίπεδα CO₂ στην αρχική σύσταση του καύσιμου μίγματος).

Λαμβάνοντας υπόψη την επιθυμητή εναλλαξιμότητα καυσίμων στα συστήματα SOFC, το Κεφάλαιο 7 διερευνάται υπολογιστικά η δυνατότητα μερικής θερμικής αναμόρφωσης συμβατικών και εναλλακτικών καυσίμων ως προς την παραγωγή αερίου σύνθεσης, την θερμική απόδοση και τον σχηματισμό υδρογονανθρακικών ρύπων. Ειδικότερα, η αναμόρφωση μεθανίου, τυπικού βιοαερίου (60% CH₄ και 40%CO₂), μεθανόλης και αιθανόλης αξιολογείται με χρησιμοποίηση του αναπτυχθέντος C₁-C₆ μοντέλου του Μέρους Β, σε συνδυασμό με ένα μοντέλο για τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, μέχρι το βενζο-[α]-πυρένιο, από τη βιβλιογραφία. Η μελέτη προσφέρει κατευθυντήριες γραμμές για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας ενός αντιδραστήρα αναμόρφωσης TPOX, για συγκεκριμένη εφαρμογή και καύσιμα. Η ανάλυση αποκαλύπτει ότι οι διαδικασίες σχηματισμού του αερίου σύνθεσης και του σχηματισμού ρυπαντών μεγάλου μοριακού βάρους είναι ευθέως ανταγωνιστικές και εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα καύσιμα και τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Μια εναλλακτική μεθοδολογία εισαγωγής λεπτομερούς χημείας σε πρακτικούς υπολογισμούς CFD, η μέθοδος της πινακοποιημένης χημείας, παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 8, όπου δημιουργείται μια εκτεταμένη πολύ-παραμετρική βάση δεδομένων για την οξείδωση του κανονικού επτανίου (θεωρείται ως υποκαταστάτο του καυσίμου ντήζελ) με σκοπό την αξιολόγηση της αναμόρφωσης πρακτικών υγρών καυσίμων σε αντιδραστήρες σταθεροποιημένης ψυχρής φλόγας (SCFV). Η βάση δεδομένων σχηματίζεται στην βάση 38438 υπολογισμών λεπτομερούς χημείας για μεγάλο εύρος συνθηκών θερμοκρασίας (από την περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών ψυχρής φλόγας έως την περιοχή αυτό-έναυσης), στοιχειομετρίας και χρόνου παραμονής, ενώ χρησιμοποιείται και αναλύεται λεπτομερές μοντέλο χημικής κινητικής από την βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται για την ανάλυση του συστήματος, παρέχοντας «χάρτες θερμο-χημικής συμπεριφοράς» και μπορούν να αξιοποιηθούν για περαιτέρω εφαρμογή σε κώδικες CFD.

Στο Κεφάλαιο 9 γίνεται επίδειξη και εφαρμογή της αναπτυχθείσας υπολογιστικής μεθοδολογίας του δικτύου ιδανικών αντιδραστήρων για την θερμο-χημική μοντελοποίηση ενός ολοκληρωμένου συστήματος SOFC που λειτουργεί με κανονικό επτάνιο. Σε σύγκριση με τα υπάρχοντα υπολογιστικά εργαλεία που βασίζονται στην θερμοδυναμική ισορροπία, η παρούσα προσέγγιση επιτρέπει τον ακριβή προσδιορισμό της σύστασης του αναμορφώματος και δύναται να περιγράψει την πορεία του καυσίμου, του αναμορφώματος, των ενδιάμεσων ενώσεων και των ρυπαντών καθ' όλο το μήκος του συστήματος. Η εφαρμογή των εργαλείων της λεπτομερούς χημείας καταδεικνύει κρίσιμες περιοχές για λειτουργία του συστήματος, προτείνοντας παράλληλα κατάλληλες επεμβάσεις ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό θερμο-χημικά αποτέλεσμα. Το δίκτυο ιδανικών αντιδραστήρων περιλαμβάνει τα αντίστοιχα μοντέλα για τον αεριοποιητή SCFV, τον αναμορφωτή TPOX, τους εναλλάκτες θερμότητας, την άνοδο της κυψέλης SOFC και τον καυστήρα των απαερίων. Τέλος, το υπολογιστικό εργαλείο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την παραμετροποίηση του συστήματος.

Το Κεφάλαιο 10 της παρούσας διατριβής περιγράφει τα βασικά συμπεράσματα που διεξάγονται από την εργασία και σκιαγραφεί το πλαίσιο για περαιτέρω έρευνα. Η πρωτοτυπία της εργασίας έγκειται σε δύο κύρια σημεία: (α) στην δημιουργία ενός πλήρους λεπτομερούς μοντέλου για την χημεία καύσης συμβατικών και εναλλακτικών C₁-C₆ καυσίμων, ακολουθώντας μια στέρεη μεθοδολογία, χρησιμοποιώντας θεμελιώδη κινητική πληροφορία σε επίπεδο στοιχειωδών αντιδράσεων και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων. Το μοντέλο δύναται να προλέξει τον σχηματισμό αερίων ρυπαντών από την οξείδωση και καύση ποικίλων καυσίμων και για μεγάλο εύρος λειτουργικών συνθηκών (πίεσης, θερμοκρασίας, στοιχειομετρίας και χρόνου παραμονής). Η χρήση ενός

μοντέλου για την αξιολόγηση των δυνατοτήτων ευελιξίας καυσίμου, συνεισφέρει στην κατανόηση των θεμελιωδών μηχανισμών που καθορίζουν την απόδοση των συστημάτων. (β) στην ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης υπολογιστικής μεθοδολογίας για την θερμο-χημική αξιολόγηση σύγχρονων SOFC συστημάτων. Η προτεινόμενη μέθοδος βασίζεται στην χρησιμοποίηση λεπτομερών μοντέλων χημείας και παρέχει ακριβείς προλέξεις της χημικής σύστασης κατά μήκος ολόκληρου του συστήματος, εντοπίζοντας παράλληλες τις κρίσιμες θερμο-χημικές διεργασίες. Η προτεινόμενη μεθοδολογία αποτελεί ισχυρό εργαλείο σχεδιασμού και παραμετροποίησης (π.χ. αξιολόγηση της χρήσης αεριοποιητή ψυχρής φλόγας έναντι ενός τυπικού θερμικού αεριοποιητή) τόσο σε επίπεδο συνιστώσας όσο και συστήματος.

Πίνακας Περιεχομένων

Σύνοψη.....	E-1
Περίληψη.....	E-3
Πίνακας Περιεχομένων	E-7
Κατάλογος Σχημάτων	E-11
Κατάλογος Πινάκων.....	E-18
Κατάλογος δημοσιεύσεων.....	E-21
Διεθνή περιοδικά με αξιολόγηση	E-21
Εθνικά και διεθνή συνέδρια με αξιολόγηση.....	E-21
ΜΕΡΟΣ Α – Εισαγωγή και τοποθέτηση της διατριβής στην μεγάλη εικόνα	E-25
Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή: καθαρότερη και αποδοτικότερη παραγωγή ενέργειας.....	E-25
1.1. Το ενεργειακό πρόβλημα και οι περιβαλλοντικές του συνέπειες.....	E-25
1.2. Καύσιμα και τεχνολογίες.....	E-26
1.3. Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC)	E-26
1.4. Σκοπός της διατριβής	E-27
Κεφάλαιο 2 – Λεπτομερή μοντέλα χημικής κινητικής για την μοντελοποίηση πρακτικών συστημάτων	E-29
2.1 Αλληλεπίδραση ροής και χημείας	E-29
2.2. Μεθοδολογία ανάπτυξης μηχανισμών χημικής κινητικής	E-30
2.3. Η εξέλιξη του λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής στην παρούσα διατριβή	E-31
2.4 Αριθμητική μεθοδολογία.....	E-32
2.5 Υπολογιστική ρευστομηχανική και χημική κινητική	E-33
2.5.1. Η προσέγγιση της πινακοποιημένης χημείας	E-33
2.5.2. Δίκτυο ιδανικών αντιδραστήρων.....	E-34
2.6. Διάρθρωση της διατριβής.....	E-34
Μέρος Β – Ανάπτυξη λεπτομερών μοντέλων χημικής κινητικής.....	E-37
Κεφάλαιο 3 – Λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής για την καύση αιθανόλης.....	E-37
3.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση πειραματικών και υπολογιστικών μελετών.....	E-37

3.2 Χημεία καταστροφής της αιθανόλης.....	E-41
3.3 Δευτερεύουσες χημικές διαδρομές καύσης αιθανόλης.....	E-44
3.4. Χημεία σχηματισμού βενζολίου σε φλόγες αιθανόλης	E-47
Κεφάλαιο 4 – Λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής για την καύση των C₃H₄ ισομερών καυσίμων σε φλόγες προανάμιξης.....	E-49
4.1 Εισαγωγή.....	E-49
4.2. Χημεία καταστροφής των καυσίμων προπαδιένιο (αλλένιο) και προπίνιο	E-50
4.3. Χημεία σχηματισμού βενζολίου.....	E-57
Κεφάλαιο 5 – Λεπτομερής μοντελοποίηση της οξειδωσης και καύσης του βενζολίου σε φλόγες προανάμιξης και ιδανικούς αντιδραστήρες.....	E-61
5.1 Πυρόλυση και οξείδωση βενζολίου – βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	E-61
5.2. Χημεία του βενζολίου και της ρίζας φαινυλίου	E-64
5.3. Κύρια χαρακτηριστικά της καύσης βενζολίου και χημεία του κυκλοπενταδιενίου	E-70
5.4. Δευτερεύοντες χημικοί οδοί στις φλόγες προανάμιξης βενζολίου.....	E-72
Μέρος Γ – Μοντελοποίηση συνιστωσών συστημάτων SOFC με χρήση λεπτομερών εργαλείων χημείας	E-77
Κεφάλαιο 6 – Λεπτομερής μοντελοποίηση αναμόρφωσης και πυρόλυσης μεθανίου και βιο-αερίου.....	E-77
6.1. Μερική θερμική οξείδωση μεθανίου.....	E-77
6.1.1. Σχεδιασμός και λειτουργία αντιδραστήρα μερικής θερμικής οξείδωσης.....	E-77
6.1.2 Υπολογιστική προσομοίωση ενός αντιδραστήρα TPOX μεθανίου.....	E-78
6.1.3. Ανάλυση αποτελεσμάτων.....	E-80
6.2. Πυρόλυση μεθανίου και βιο-αερίου	E-83
6.2.1 Εισαγωγή.....	E-83
6.2.2. Προσθήκη ενός μοντέλου για την χημεία των PAH στο μηχανισμό.....	E-84
6.2.3 Μετατροπή καυσίμου και παραγωγή αερίου σύνθεσης	E-84
6.2.4 Διεργασίες αύξησης μοριακού βάρους και χημεία προπομπών αιθάλης.....	E-87
6.2.5. Παραμετρική μελέτη επιπέδων CO ₂ στο καύσιμο και παραγωγής αερίου σύνθεσης	E-88
Κεφάλαιο 7 – Αξιολόγηση της δυνατότητας μερικής θερμικής οξείδωσης συμβατικών και εναλλακτικών καυσίμων για εφαρμογές SOFC	E-91

7.1 Εισαγωγή.....	E-91
7.2 Μερική θερμική οξειδωση αιθανόλης.....	E-92
7.2.1 Γενική αξιολόγηση του μοντέλου.....	E-92
7.2.2. Σχηματισμός αερίου σύνθεσης και διεργασίες μοριακής ανάπτυξης.....	E-93
7.3 Αξιολόγηση της δυνατότητας αναμόρφωσης κοινών καυσίμων για πρακτικές εφαρμογές SOFC.....	E-97
7.3.1 Αριθμητική μεθοδολογία.....	E-97
7.3.2 Έναρξη ανάφλεξης.....	E-98
7.3.3. Λεπτομερής αξιολόγηση της διαδικασίας αναμόρφωσης.....	E-98
Κεφάλαιο 8 – Λεπτομερής διερεύνηση της συμπεριφοράς του κανονικού επτανίου σε συνθήκες αναμόρφωσης «ψυχρής φλόγας».....	E-109
8.1 Αεριοποιητής «Ψυχρής Φλόγας» για την αναμόρφωση κανονικού επτανίου.....	E-109
8.1.1. Τεχνολογικά χαρακτηριστικά αεριοποιητή «ψυχρής φλόγας».....	E-109
8.2 Ανάπτυξη εργαλείου πινακοποιημένης χημείας για την μελέτη της συμπεριφοράς του κανονικού επτανίου σε συνθήκες ψυχρής φλόγας και αυτο-έναυσης.....	E-110
8.2.1. Αριθμητική μεθοδολογία.....	E-110
8.2.2. Επιλογή των παραμέτρων.....	E-111
8.2.3. Αποτελέσματα και ανάλυση.....	E-111
8.2.3.1 Ρυθμός έκλυσης θερμότητας.....	E-111
8.2.6. Θερμο-χημική συμπεριφορά πρακτικών συστημάτων.....	E-116
ΜΕΡΟΣ Δ – Λεπτομερής θερμο-χημική μοντελοποίηση πρακτικών SOFC συστημάτων.....	E-117
Κεφάλαιο 9 – Αξιολόγηση της μεθοδολογίας του Δικτύου Αντιδραστήρων για την μοντελοποίηση ολοκληρωμένων SOFC συστημάτων.....	E-117
9.1 Μοντελοποίηση ολοκληρωμένων SOFC συστημάτων.....	E-117
9.2. Συνιστώσες αναμόρφωσης καυσίμου.....	E-118
9.2.1. Ο αντιδραστήρας σταθεροποιημένης ψυχρής φλόγας.....	E-118
9.2.2. Αντιδραστήρας μερικής θερμικής οξειδωσης.....	E-121
9.2.3. Αποδοτικότητα της μονάδας αναμόρφωσης.....	E-121
9.3. Μοντελοποίηση του ολοκληρωμένου SOFC συστήματος.....	E-123
9.3.1. Μορφοποίηση του ολοκληρωμένου δικτύου αντιδραστήρων.....	E-123

9.3.2. Ανάλυση συστήματος και βελτιστοποίηση λειτουργίας	E-124
Κεφάλαιο 10 – Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα	E-127
10.1 Γενικά σχόλια	E-127
10.1.1 Ανάπτυξη λεπτομερούς μοντέλου χημικής κινητικής	E-127
10.1.2 Μοντελοποίηση συνιστωσών SOFC	E-128
10.1.3 Θερμο-χημική μοντελοποίηση ολοκληρωμένου SOFC συστήματος	E-130
10.2 Προτάσεις μελλοντικής έρευνας	E-130
10.2.1 Ανάπτυξη λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής	E-130
10.2.2 Αξιολόγηση λεπτομερών μοντέλων χημικής κινητικής	E-131
10.2.3 Τεχνικές μείωσης μοντέλου	E-131
10.2.4 Μοντελοποίηση ολοκληρωμένων συστημάτων SOFC	E-131

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα E 1.1	Παγκόσμια κατανάλωση ανά πηγή πρωτογενούς ενέργειας (BP, 2011).....	E-25
Σχήμα E 1.2	Εξέλιξη των εκπομπών CO ₂ ανά πηγή πρωτογενούς ενέργειας (BP, 2011).....	E-25
Σχήμα E 1.3	Σχηματική αναπαράσταση ενός βασισμένου σε κυψέλες καυσίμου SOFC σύστημα μικρο-ΣΗΘ για οικιακές εφαρμογές (Frenzel et al., 2012).	E-27
Σχήμα E 2.1	Μια γενική κατάταξη των χρονικές κλιμάκων που συνήθως συναντώνται σε μια χημικά αντιδρώσα ροή (Warnatz, Maas, Dibble, 1996).....	E-29
Σχήμα E 2.2	Σχηματικό διάγραμμα μεθοδολογίας δόμησης λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής (Westbrook and Dryer, 1984).....	E-30
Σχήμα E 2.3	Η δομή της παρούσας διατριβής.....	E-36
Σχήμα E 3.1	Κύριες χημικές οδοί της ροής του άνθρακα από το αρχικό καύσιμο έως και τον σχηματισμό του CO, για (α) την πλούσια σε καύσιμο ($\phi = 2.57$), χαμηλής πίεσης ($p = 50$ mbar) φλόγα χαμηλής των Kasper et al. (2007) (σκέτοι αριθμοί) και για (β) τον φτωχό σε καύσιμο ($\phi = 0.6$), υψηλής πίεσης ($p = 6$ atm), χαμηλής θερμοκρασίας ($T = 860$ K) αντιδραστήρα εμβολικής ροής των Li et al. (2007) (νούμερα στις παρενθέσεις). .	E-41
Σχήμα E 3.2	Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ CO ₂ , CO και H ₂ για την στοιχειομετρική ($\phi = 1.0$), χαμηλής πίεσης ($p = 50$ mbar) φλόγα αιθανόλης. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Kasper et al. (2007).....	E-42
Σχήμα E 3.3	Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ C ₂ H ₅ OH, CO και H ₂ O από την πλούσια σε καύσιμο ($\phi = 2.57$), χαμηλής πίεσης ($p = 50$ mbar) φλόγα αιθανόλης. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Kasper et al. (2007).....	E-43
Σχήμα E 3.4	Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ C ₂ H ₅ OH, CO και H ₂ O από την υψηλής πίεσης ($p = 12$ atm) στοιχειομετρική ($\phi = 1.00$) οξειδωση αιθανόλης σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Li et al. (2007).	E-43
Σχήμα E 3.5	Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) στην έξοδο του αντιδραστήρα εμβολικής ροής, H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ και C ₂ H ₆ , από την υψηλής θερμοκρασίας πυρόλυση αιθανόλης. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Peg et al. (2007).....	E-43
Σχήμα E 3.6	Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ C ₂ H ₄ O ισομερών από πλούσιες σε καύσιμο, χαμηλής πίεσης, φλόγες αιθανόλης. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Kasper et al. (2007), Lepat et al. (2008).	E-46
Σχήμα E 3.7	Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ CH ₃ CHO από την υψηλής πίεσης οξειδωση αιθανόλης σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής: επίδραση της αρχική στοιχειομετρίας ($\phi = 0.60, 0.80$ και 1.00) σε πίεση (a) 3 atm και (b) 6 atm και (c) επίδραση της πίεσης ($p = 3, 6$ και 9 atm) για μίγμα με $\phi = 0.60$	E-46
Σχήμα E 3.8	Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ C ₂ H ₄ και C ₂ H ₂ στην στοιχειομετρική ($\phi = 1.00$) χαμηλής πίεσης ($p = 50$ mbar) φλόγα των Kasper et al. (2007).	E-47

- Σχήμα E 3.9 Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ C_2H_4 και C_2H_2 στην πλούσια σε καύσιμο ($\phi = 2.57$) χαμηλής πίεσης ($P = 50$ mbar) φλόγα των Kasper et al. (2007). E-47
- Σχήμα E 3.10 Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ C_3H_3 και C_6H_6 από την πλούσια σε καύσιμο ($\phi = 2.57$), χαμηλής πίεσης ($p = 50$ mbar) φλόγα αιθανόλης. Πειραματικά δεδομένα είναι από Kasper et al. (2007). E-48
- Σχήμα E 4.1 Κύρια μονοπάτια ροής άνθρακα από το καύσιμο έως τον σχηματισμό CO στην στοιχειομετρική ($\phi = 1.80$) χαμηλής πίεσης ($p = 45$ mbar) φλόγα προανάμιξης προπινίου (Φλόγα D). Δευτερεύοντα μονοπάτια καταστροφής καυσίμου που οδηγούν στο σχηματισμό σημαντικών σταθερών ενδιάμεσων χημικών ειδών υποδεικνύονται επίσης. E-51
- Σχήμα E 4.2 Κύρια μονοπάτια ροής άνθρακα από το καύσιμο έως τον σχηματισμό CO στην στοιχειομετρική ($\phi = 1.00$) χαμηλής πίεσης ($p = 45$ mbar) φλόγα προανάμιξης προπαδιενίου (Φλόγα A). Δευτερεύοντα μονοπάτια καταστροφής καυσίμου που οδηγούν στο σχηματισμό σημαντικών σταθερών ενδιάμεσων χημικών ειδών υποδεικνύονται επίσης. E-51
- Σχήμα E 4.3 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ κύριων προϊόντων σε (a) Φλόγα B και (b) Φλόγα C. E-52
- Σχήμα E 4.4 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ κατανάλωσης καυσίμου στις Φλόγες A-D. E-52
- Σχήμα E 4.5 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ C_3H_3 στις Φλόγες A-D. E-54
- Σχήμα E 4.6 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ C_3H_4 στις Φλόγες A-D. E-54
- Σχήμα E 4.7 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ a- C_3H_5 στις Φλόγες A-D. E-54
- Σχήμα E 4.8 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ C_2H_2 στις Φλόγες A-D. E-55
- Σχήμα E 4.9 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ CH_3 στις Φλόγες A-D. E-56
- Σχήμα E 4.10 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ CH_2O στις Φλόγες C και D. E-56
- Σχήμα E 4.11 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ C_3H_2 στις Φλόγες C-D. E-57
- Σχήμα E 4.12 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ C_4H_4 στις Φλόγες C και D. E-57
- Σχήμα E 4.13 Σχετική συμμετοχή των διαφόρων χημικών μονοπατιών στον σχηματισμό βενζολίου στις Φλόγες A-D. E-58

- Σχήμα E 4.14 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ C_6H_6 στις Φλόγες A-D.E-59
- Σχήμα E 5.1 Κύριες οδοί άνθρακα μέχρι τον σχηματισμό ακετυλενίου στην (α) στοιχειομετρική ($\phi = 1.00$) Φλόγα E (απλοί αριθμοί) και στην (β) πλούσια ($\phi = 1.78$), Φλόγα C (αριθμοί στις παρενθέσεις). Οι αριθμοί εκφράζουν ποσοστά μετατροπής του κατόντι χημικού είδους στο ανάντι. Οι διακεκομμένες γραμμές αναφέρονται στην παραγωγή των C_1 και C_2 ενώσεων (βλ. κείμενο).E-65
- Σχήμα E 5.2 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ βενζολίου στις πλούσιες Φλόγες A-C και F.E-65
- Σχήμα E 5.3 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ για την ρίζα φαίνυλ στις Φλόγες A-C και την πλούσια σε καύσιμο φλόγα ($\phi = 1.80$) των Richter et al. (2000).E-66
- Σχήμα E 5.4 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ φαινόλης και φαινόξυ στις πλούσιες Φλόγες A και C. Οι γκρίζες γραμμές αντιστοιχούν σε υπολογισμούς με χρήση της υποθετικής διανομής προϊόντων για την $C_6H_5+O_2$ (Tokmakov et al., 2005). Οι διακεκομμένες γκρι γραμμές αντιστοιχούν σε υπολογισμούς για την $C_6H_5+O_2$ με τον συνολικό ρυθμό των Emdee et al. (1992) και με τα κανάλια προϊόντων των Frank et al., (1994) (βλ. κείμενο).E-67
- Σχήμα E 5.5 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) δεδομένων στους αντιδραστήρες των (α) Ristori et al. (2001) ($\phi = 1.5$) και των (β) Emdee et al., (1992) ($\phi = 0.91$).E-68
- Σχήμα E 5.6 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) δεδομένων στον αντιδραστήρα τα φαινόλης των Lovell et al.,(1989).E-69
- Σχήμα E 5.7 Υπολογιστικές (γραμμές) και πειραματικές (σύμβολα) τιμές CO και CO_2 στον αντιδραστήρα p- $C_6H_4O_2$ των Alzueta et al. (1998).E-69
- Σχήμα E 5.8 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ C_6H_4 στις Φλόγες A και B.E-70
- Σχήμα E 5.9 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ για (α) CO, (β) CO_2 , (c) H_2 και (d) H_2O στις Φλόγες D-F.E-70
- Σχήμα E 5.10 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ για τις ρίζες H και OH στην Φλόγα A.E-71
- Σχήμα E 5.11 (α) Χρόνος καθυστέρησης ανάφλεξης για μίγματα $C_6H_6/O_2/Ar$ (Burcat et al., 1986) (β) Ανάλυση ευαισθησίας για την θερμοκρασία για την περίπτωση $\phi = 2.0$ στους $T = 1400$ K.E-71
- Σχήμα E 5.12 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ για (α) το κυκλοπενταδιένιο και (β) την ρίζα κυκλοπενταδιενύλ στις Φλόγες A-C.E-72
- Σχήμα E 5.13 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ για (α) το C_4H_3 και (β) C_4H_4 και στις Φλόγες A-C.E-73
- Σχήμα E 5.14 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ C_3H_4 στην Φλόγα C.E-74
- Σχήμα E 5.15 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ C_3H_3 στις Φλόγες A – C.E-74

- Σχήμα E 5.16 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ ακετυλενίου στις Φλόγες D – F
.....E-75
- Σχήμα E 6.1 (a) 3D CAD αναπαράσταση του TPOX αντιδραστήρα αναμόρφωσης. (b) Σχηματική αναπαράσταση του TPOX αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Οι θέσεις των θερμοστοιχείων κατά μήκος του αντιδραστήρα υποδεικνύονται (Al-Hamamre et al., 2007a).E-77
- Σχήμα E 6.2 Επίδραση του θερμικού φορτίου σε (a) το θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του αντιδραστήρα και (b) στα προφίλ των συγκεντρώσεων του TPOX αντιδραστήρα για αρχικό μίγμα μεθανίου αέρα (σε προθέρμανση 700 °C) $\lambda = 0.46$. Οι τιμές θερμοδυναμικής ισορροπίας προέκυψαν με χρήση της εφαρμογής CHEMKIN EQUIL (Reaction Design, 2006) και του παρόντος μηχανισμού (Vourliotakis et al., 2008; Al-Hamamre et al., 2009).E-78
- Σχήμα E 6.3 Επίδραση της θερμοκρασίας προανάμιξης του αέρα καύσης σε (a) το θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του αντιδραστήρα και (b) στα προφίλ των συγκεντρώσεων του TPOX αντιδραστήρα για θερμικό φορτίο 9 kW (Vourliotakis et al., 2008; Al-Hamamre et al., 2009).E-78
- Σχήμα E 6.4 Σχηματική αναπαράσταση του ισοδύναμου δικτύου ιδανικών αντιδραστήρων για τον TPOX αντιδραστήρα αποτελούμενο από δύο PSR και έναν PFR αντιδραστήρα εν σειρά.E-79
- Σχήμα E 6.5 Υπολογισμένα (a) αξονικά και (b) ακτινικά προφίλ ταχυτήτων για τον TPOX αναμορφωτή και για την περίπτωση $\lambda = 0.46$, $T_{in} = 700$ °C, $P = 9$ kW_{th}.E-79
- Σχήμα E 6.6 Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραμάτων (σύμβολα) για τα προφίλ των H₂, CO και CO₂ στον TPOX αντιδραστήρα με χρήση του δικτύου αντιδραστήρων. Συνθήκες (a) $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 400$ °C $P_{th} = 18$ kW και (b) $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 700$ °C $P = 30$ kW_{th}.E-80
- Σχήμα E 6.7 Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραμάτων (σύμβολα) για το προφίλ ακετυλενίου στον TPOX αντιδραστήρα με χρήση του δικτύου αντιδραστήρων. Συνθήκες: $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 400$ °C $P_{th} = 18$ kW και $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 700$ °C $P_{th} = 30$ kW.E-80
- Σχήμα E 6.8 Υπολογιστικές τιμές H₂/CO και C₂H₂ στην έξοδο του αντιδραστήρα συναρτήσει της στοιχειομετρίας του μίγματος για μια θερμοκρασία προανάμιξης 500 °C.E-83
- Σχήμα E 6.9 Υπολογιστικές τιμές H₂, CO και C₂H₂ στην έξοδο του αντιδραστήρα συναρτήσει της θερμοκρασίας προανάμιξης για στοιχειομετρία του μίγματος $\lambda = 0.48$E-83
- Σχήμα E 6.10 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών και πειραματικών προφίλ (a) C₇-C₉ αρωματικών χημικών ειδών και (b) A2 (ναφθαλένιο, naphthalene), P2 (διφαινυλίο, biphenyl) και A3 (φαινανθρίνιο, phenanthrene) στην πλούσια ($\phi = 1.8$), χαμηλής πίεσης ($p = 50$ mbar) φλόγα προανάμιξης βενζολίου των Yang et al. (2007).
.....E-84
- Σχήμα E 6.11 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών αποτελεσμάτων και πειραματικών δεδομένων για την καταστροφή του μεθανίου και την παραγωγή υδρογόνου (a) πυρόλυση καθαρού μεθανίου (Πείραμα A) (b) πυρόλυση μεθανίου/αιθανίου (Πείραμα C).E-85
- Σχήμα E 6.12 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών αποτελεσμάτων και πειραματικών δεδομένων (a) καταστροφή μεθανίου και παραγωγή υδρογόνου (b) επίπεδα CO και CO₂ στην έξοδο πυρόλυσης μεθανίου με παρουσία CO₂ (Πείραμα B).E-85

- Σχήμα E 6.13 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογισμών (γραμμές) για τα επίπεδα C_2H_2 (a) Πείραμα A, (b) Πείραμα B και (c) Πείραμα C.....E-87
- Σχήμα E 6.14 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογισμών (γραμμές) για τα επίπεδα C_3H_6 (a) Πείραμα A, (b) Πείραμα B και (c) Πείραμα C.....E-88
- Σχήμα E 6.15 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογισμών (γραμμές) για τα επίπεδα C_6H_6 (a) Πείραμα A, (b) Πείραμα B και (c) Πείραμα C.....E-88
- Σχήμα E 6.16 Επίπεδα (a) αερίου σύνθεσης και (b) προφίλ κατανάλωσης καυσίμου συναρτήσει της αρχικής ποσότητας CO_2 στο καύσιμο και της θερμοκρασίας.....E-89
- Σχήμα E 6.17 Συνολική αποδοτικότητα παραγωγής αερίου σύνθεσης για τους παραμετρικούς υπολογισμούς I-V.....E-89
- Σχήμα E 7.1 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών αποτελεσμάτων και πειραματικών δεδομένων (Christensen et al., 2004) για τα κύρια (H_2 , CO , CO_2) και ενδιάμεσα (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6) χημικά είδη στην έξοδο ενός TPOX αναμορφωτή αιθανόλης. (a) $\phi = 6$, $\tau_{res} = 2$ s, $T = 800$ °C και (b) $\phi = 3$, $\tau_{res} = 4$ s, $T = 800$ °C.....E-92
- Σχήμα E 7.2 Ανάλυση ευαισθησίας για την μοριακή συγκέντρωση του H_2 (a) απόσταση 10 cm στον αντιδραστήρα (b) απόσταση 25 cm στον αντιδραστήρα (Christensen et al., 2004). Συνθήκες υπολογισμών: $\phi = 6$, $\tau_{res} = 2$ s, $T = 800$ °C.....E-95
- Σχήμα E 7.3 Προφίλ μοριακών συγκεντρώσεων ακετυλενίου, αιθυλενίου και αιθανίου κατά μήκος του αναμορφωτή αιθανόλης (Christensen et al., 2004) για συνθήκες: $\tau_{res} = 2$ s, $T = 800$ °C. Τα σύμβολα αναφέρονται στην $\phi = 6$ περίπτωση και οι γραμμές στην $\phi = 3$ περίπτωση.....E-96
- Σχήμα E 7.4 Ανάλυση ευαισθησίας για την μοριακή συγκέντρωση του C_6H_6 στην θέση του μέγιστου ρυθμού σχηματισμού του (απόσταση 25 cm στον αντιδραστήρα) (Christensen et al., 2004). Συνθήκες υπολογισμών: $\phi = 4$, $\tau_{res} = 2$ s, $T = 800$ °C.....E-97
- Σχήμα E 7.5 Εξέλιξη της θερμοκρασίας ως συνάρτηση του χρόνου για αρχικές θερμοκρασίες από $T_{in} = 650$ K έως την μέγιστη T_{in} όπου η ανάφλεξη επιτυγχάνεται μετά από 5 ms (βλ. κείμενο). (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.....E-98
- Σχήμα E 7.6 Υπολογιστικά προφίλ μοριακής συγκέντρωσης H_2 ως συνάρτηση του χρόνου σε αντιδραστήρα PFR και για το θερμοκρασιακό εύρος 750 – 1500 K και στοιχειομετρία $\phi = 2$. (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.....E-100
- Σχήμα E 7.7 Υπολογιστικά προφίλ μοριακής συγκέντρωσης CO ως συνάρτηση του χρόνου σε αντιδραστήρα PFR και για το θερμοκρασιακό εύρος 750 – 1500 K και στοιχειομετρία $\phi = 2$. (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.....E-100
- Σχήμα E 7.8 Υπολογιστικά προσδιορισμένες μοριακές συγκεντρώσεις για τα πλέον σημαντικά χημικά είδη στην έξοδο ενός τυπικού TPOX αντιδραστήρα και για έναν χρόνο παραμονής της τάξης των 500 ms.....E-102
- Σχήμα E 7.9 Υπολογιστικά προφίλ μοριακής συγκέντρωσης C_6H_6 ως συνάρτηση του χρόνου σε αντιδραστήρα PFR και για το θερμοκρασιακό εύρος 750 – 1500 K και στοιχειομετρία $\phi = 4$. (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.....E-103

- Σχήμα E 7.10 Υπολογιστικά προφίλ μοριακής συγκέντρωσης H_2 ως συνάρτηση του χρόνου σε αντιδραστήρα PFR και για τις θερμοκρασίες 900 K και 1200 K και στοιχειομετρίες $\phi = 2 - 6$. (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.....E-104
- Σχήμα E 7.11 Υπολογιστικά προφίλ μοριακής συγκέντρωσης CO ως συνάρτηση του χρόνου σε αντιδραστήρα PFR και για τις θερμοκρασίες 900 K και 1200 K και στοιχειομετρίες $\phi = 2 - 6$. (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.E-105
- Σχήμα E 7.12 Υπολογιστικά προφίλ μοριακής συγκέντρωσης C_6H_6 ως συνάρτηση του χρόνου σε αντιδραστήρα PFR και για τις θερμοκρασίες 900 K και 1200 K και στοιχειομετρίες $\phi = 2 - 6$. (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.E-106
- Σχήμα E 7.13 Υπολογιστικά προσδιορισμένες τιμές της αποδοτικότητας αναμόρφωσης ως συνάρτηση του χρόνου για τις θερμοκρασίες 900 K και 1200 K και στοιχειομετρίες $\phi = 2$ και $\phi = 4$. (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.....E-107
- Σχήμα E 8.1 Προβλέψεις του ρυθμού έκλυσης θερμότητας ανά μονάδα όγκου συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης καυσίμου, για σταθερό χρόνο παραμονής $t_{res} = 5$ ms.....E-112
- Σχήμα E 8.2 Προβλέψεις του ρυθμού έκλυσης θερμότητας ανά μονάδα όγκου συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας, για 5 χαρακτηριστικές τιμές συγκέντρωσης καυσίμου, για σταθερό χρόνο παραμονής $t_{res} = 30$ ms.E-113
- Σχήμα E 8.3 Προβλέψεις του ρυθμού έκλυσης θερμότητας ανά μονάδα όγκου συναρτήσει του χρόνου παραμονής, για 5 χαρακτηριστικές τιμές συγκέντρωσης καυσίμου και σταθερή θερμοκρασία εισόδου ($T_{in} = 740$ K).E-114
- Σχήμα E 8.4 Προβλέψεις του ρυθμού κατανάλωσης καυσίμου ανά μονάδα όγκου συναρτήσει της θερμοκρασία εισόδου και της συγκέντρωσης καυσίμου για σταθερό χρόνο παραμονής, $t_{res} = 5$ ms.E-114
- Σχήμα E 8.5 Προβλέψεις των παραγόμενων χημικών ειδών συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας για 2 χαρακτηριστικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης καυσίμου και σταθερό χρόνο παραμονής $t_{res} = 5$ ms.....E-115
- Σχήμα E 8.6 Αποτελέσματα για την αύξηση της θερμοκρασίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας εισόδου, της αρχικής συγκέντρωσης καυσίμου και του χρόνου παραμονής.E-116
- Σχήμα E 9.1 Σχηματική απεικόνιση του ολοκληρωμένου συστήματος SOFC που θεωρήθηκε στην παρούσα διατριβή.E-118
- Σχήμα E 9.2 (a) Ο αντιδραστήρας σταθεροποιημένης ψυχρής φλόγας (SCFV), Katsourinis (2008). (b) Το ισοδύναμο RN.E-119
- Σχήμα E 9.3 Υπολογιζόμενες τιμές θερμοκρασιών στην έξοδο του SCFV αντιδραστήρα για τρεις αρχικές θερμοκρασίες μίγματος και θερμική ισχύ 9 kW_{th}E-120
- Σχήμα E 9.4 Υπολογιζόμενη σύσταση μίγματος στην έξοδο του SCFV αντιδραστήρα για (a) $T_{in} = 633 \text{ K}$, $P = 9 \text{ kW}_{th}$ και (b) $T_{in} = 733 \text{ K}$, $P = 12 \text{ kW}_{th}$E-120
- Σχήμα E 9.5 Πειραματικά και υπολογιστικά προφίλ θερμοκρασιών στον SCFV αντιδραστήρα των Edenhofer et al. (2007).E-121

- Σχήμα E 9.6 Αποδοτικότητα της μονάδας αναμόρφωσης ως συνάρτηση της αρχικής στοιχειομετρίας του μίγματος κανονικού επτανίου/αέρα. Αρχική θερμοκρασία 700 K.E-122
- Σχήμα E 9.7 Υπολογισμένα επίπεδα NO και C₂H₂ στην έξοδο της μονάδας προετοιμασίας του καυσίμου ως συνάρτηση της αρχικής στοιχειομετρίας του μίγματος κανονικού επτανίου/αέρα. Αρχική θερμοκρασία 700 K.E-122
- Σχήμα E 9.8 Το Δίκτυο ιδανικών αντιδραστήρων του ολοκληρωμένου SOFC συστήματος.E-123
- Σχήμα E 9.9 Προσομοίωση των επιπέδων κύριων χημικών ειδών κατά μήκος του ολοκληρωμένου SOFC συστήματος που λειτουργεί με κανονικό επτάνιο και $\lambda = 0.6$ και θερμοκρασία στην είσοδο του SCFV 700 K. Ισχύς 10 kW. Οι αναγραφόμενες τιμές αντιστοιχούν στην έξοδο της κάθε συνιστώσας του συστήματος.E-123
- Σχήμα E 9.10 Υπολογισμένος λόγος OH/H κατά μήκος του RN του SOFC συστήματος. Συνθήκες όπως στο Σχ. E9.10.E-125
- Σχήμα E 9.11 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών προφίλ χημικών ειδών στον καυστήρα προανάμιξης για τυπική «θερμική» αεριοποίηση (γκρι διακεκομμένες γραμμές) και αεριοποίηση με SCFV αντιδραστήρα (μαύρες γραμμές).E-125

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας E 2.1	Στοιχεία ανάπτυξης του NTUA.HMCS μηχανισμού στην παρούσα διατριβή.....	E-32
Πίνακας E 3.1	Στόχοι επικύρωσης (validation targets) του μηχανισμού για την καύση αιθανόλης στην παρούσα διατριβή. * Αρχική θερμοκρασία.....	E-39
Πίνακας E 3.2	Οριακές και συνοριακές συνθήκες για την μοντελοποίηση των φλογών προανάμιξης αιθανόλης που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. X_i : γραμμομοριακά κλάσματα; Η αδιαβατική θερμοκρασία φλόγας T_{adiab} υπολογισμένη στους 300K. $T_{measured}$: η μέγιστη θερμοκρασία που μετρήθηκε πειραματικά στην φλόγα.	E-40
Πίνακας E 3.3	Τιμές ενθαλπίας σχηματισμού επιλεγμένων μηχανισμών χημικής κινητικής αιθανόλης και της βάσης δεδομένων Burcat. Οι τιμές αναφέρονται στους 298 K.	E-44
Πίνακας E 4.1	Αρχικές συνθήκες για τις φλόγες C_3H_4 που μοντελοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Οι τιμές ταχυτήτων αναφέρονται στους 298 K.	E-49
Πίνακας E 4.2	Επιλεγμένοι μηχανισμοί για την καύση C_3H_4 από την βιβλιογραφία. Η επιλογή των παραπάνω μηχανισμός έχει εν μέρει βασιστεί στην προκαταρκτική μελέτη για την αξιολόγηση της C_3 χημείας που παρουσιάστηκε Vourliotakis et al. (2011b).	E-50
Πίνακας E 4.3	Ενθαλπίες σχηματισμού (στους 298K) για τα C_3H_x ($x=1, 2, 3, 4, 5$) και C_3H_2O χημικά είδη.	E-53
Πίνακας E 5.1	Πειραματικές συνθήκες για τις φλόγες προανάμιξης βενζολίου που υπολογίστηκαν στην παρούσα διατριβή.	E-62
Πίνακας E 5.2	Πειραματικές συνθήκες για τους αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης βενζολίου που υπολογίστηκαν στην παρούσα διατριβή.....	E-63
Πίνακας E 5.3	Πειραματικές συνθήκες για τον αντιδραστήρα εμβολικής ροής βενζολίου που υπολογίστηκαν στην παρούσα διατριβή.	E-63
Πίνακας E 5.4	Πειραματικές συνθήκες για τους αντιδραστήρες εμβολικής ροής φαινόλης που υπολογίστηκαν στην παρούσα διατριβή. Σε όλες τις περιπτώσεις ο διαλύτης είναι N_2	E-63
Πίνακας E 5.5	Συνθήκες για τα πειράματα χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης βενζολίου που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Σε κάθε περίπτωση ο διαλύτης είναι το Ar.....	E-64
Πίνακας E 5.6	Πειραματικές συνθήκες για τους αντιδραστήρες εμβολικής ροής p-βενζοκινόνης που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Σε κάθε περίπτωση ο διαλύτης είναι το N_2	E-64
Πίνακας E 6.1	Αρχικές συνθήκες των πειραμάτων πυρόλυσης μεθανίου και βιοαερίου για τις περιπτώσεις Πείραμα A-C (Keramiotis et al., 2012). Χρόνος παραμονής t_{res} (s) = $4550/T(K)$	E-84
Πίνακας E 6.2	Αρχικές τιμές χημικών ειδών για τα υπολογιστικά πειράματα της παρούσης παραμετρικής μελέτης.	E-88
Πίνακας E 7.1	Αποδοτικότητα αναμόρφωσης με βάση την θερμοδυναμική ισορροπία για τις περιπτώσεις του Σχ. E7.19.	E-107

Κατάλογος δημοσιεύσεων

Διεθνή περιοδικά με αξιολόγηση

1. Assessment of Chemical Markers for Heat Release Rate Correlation in Laminar Premixed Flames, A. Gazi, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2012), *Combust. Sci. Technology*, submitted.
2. Assessment of Fuel Interchangeability in Domestic Scale SOFC Systems based on a Reactor Network Approach, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2012), *Energy Procedia*, 28, 140 – 152.
3. Development of an SOFC based micro-CHP system in the framework of the European project FC-DISTRICT, I. Frenzel, A. Loukou, D. Trimis, F. Schroeterb, L. Mir, R. Marin, B. Egilegor, J. Manzanedo, G. Raju, M. de Bruijne, R. Wesseling, S. Fernandes, J.M.C. Pereira, **G. Vourliotakis**, M.A. Founti, O. Posdziech (2012), *Energy Procedia*, 28, 170 – 181.
4. Combustion Chemistry Aspects of Alternative Fuels Reforming for High-Temperature Fuel Cell Applications, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2012), *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 16649–16662.
5. Experimental and computational study of methane pyrolysis in a Plug Flow Reactor (PFR) under atmospheric pressure, Ch. Keramiotis, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti, C. Esarte, M.U. Alzueta (2012), *Energy*, 43, 103-110.
6. A Detailed Kinetic Modelling Study of benzene Oxidation and Combustion in Premixed Flames and Ideal Reactors, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2011), *Energy & Fuels*, 25, 1950–1963.
7. Assessment of The Reactor Network Approach for Integrated Modelling of an SOFC System, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2011), *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 6112 – 6122.
8. Detailed Kinetic Modelling of Non-Catalytic Ethanol Reforming for SOFC Applications, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2009), *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 7626-7637.
9. Detailed Kinetic Modelling of the T-POX Reforming Process Using a Reactor Network Approach, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti, Z. Al-Hamamre, D. Trimis (2008), *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 2816 – 2825.

Εθνικά και διεθνή συνέδρια με αξιολόγηση

1. A kinetic modeling study of c1-c6 hydrocarbon products of propyne and allene Pyrolysis, **G. Vourliotakis**, M. Braun-Unkhoff, M.A. Founti (2012), *3rd Annual meeting of the EU COST CM0901 Action “Detailed chemical kinetic models for a cleaner combustion”*, September 5-7, 2012, College of Energy and Electronics, Technical University of Sofia, Bulgaria.
2. Performance and emission characterization of a laboratory-scale swirl burner operating with methane mixtures, C. Keramiotis, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M. Founti, L. Leon, F. Mauss (2012), *3rd Annual meeting of the EU COST CM0901 Action “Detailed chemical kinetic models for a cleaner combustion”*, September 5-7, 2012, College of Energy and Electronics, Technical

University of Sofia, Bulgaria.

3. Development and analysis of combustion chemistry models in laminar premixed flames, **G. Vourliotakis**, A. Gazi, G. Skevis, M.A. Founti (2012), “*Flow 2012*” *National Conference on Fluid Mechanics*, November 16-17, 2012, Volos, Greece (in Greek).
4. A reactor network-based computational tool for the assessment of integrated domestic scale SOFC systems operating on conventional and alternative fuels, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2012), Oral presentation, *Fuel Cells 2012 Science & Technology, A Grove Fuel Cell Event*, Berlin, 11-12 April 2012
5. Development of an SOFC based micro-CHP system in the framework of the European project FC-DISTRICT, I. Frenzel, A. Loukou, D. Trimis, F. Schroeterb, L. Mir, R. Marin, B. Egilegor, J. Manzanedo, G. Raju, M. de Bruijne, R. Wesseling, S. Fernandes, J.M.C. Pereira, **G. Vourliotakis**, M.A. Founti, O. Posdziech (2012), Oral presentation, *Fuel Cells 2012 Science & Technology, A Grove Fuel Cell Event*, Berlin, 11-12 April 2012
6. Development of a tabulated chemistry approach to simulate the behaviour of n-heptane in the low-temperature oxidation and autoignition regimes, **G. Vourliotakis**, D.I.Kolaitis, M.A.Founti (2011), *Cleaner Combustion 2011, 2nd Annual meeting of the EU COST CM0901 Action* “Detailed chemical kinetic models for a cleaner combustion”, September 7-9, 2011, I3A, University of Zaragoza, Spain.
7. Assessment of detailed chemical kinetic mechanisms for C3 hydrocarbon combustion, **G.Vourliotakis**, M.Braun-Unkhoff, A. Gazi, G. Skevis, M.A.Founti (2011), *Cleaner Combustion 2011, 2nd Annual meeting of the EU COST CM0901 Action* “Detailed chemical kinetic models for a cleaner combustion”, September 7-9, 2011, I3A, University of Zaragoza, Spain.
8. Experimental and computational study of methane pyrolysis in a Plug Flow Reactor (PFR) under atmospheric pressure, Ch. Keramiotis, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti, C. Esarte, M.U. Alzueta, *Cleaner Combustion 2011, 2nd Annual meeting of the EU COST CM0901 Action* “Detailed chemical kinetic models for a cleaner combustion”, September 7-9, 2011, I3A, University of Zaragoza, Spain.
9. Combustion chemistry aspects of high-temperature reforming for fuel cell applications, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2011) *International Conference on Hydrogen Production (ICH2P-2011)*, Thessaloniki, Greece
10. Assessment of appropriate chemical markers for heat release rate correlation in laminar premixed flames, A. Gazi, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2011) *5th European Combustion Meeting ECM2011*, Cardiff, UK.
11. A modelling study of allene and propyne combustion in flames, A. Gazi, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2011) *5th European Combustion Meeting ECM2011*, Cardiff, UK.
12. Some Observations Regarding Benzene Oxidation and Combustion, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2011) *5th European Combustion Meeting ECM2011*, Cardiff, UK.
13. Potentials of Fuel Cells as μ -CHP Systems for Domestic Applications in the Framework of Energy Efficient and Sustainable Districts, **G. Vourliotakis**, D. Giannopoulos, M. Founti (2011) *The 24th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, ECOS2011*, Novi Sad, Serbia

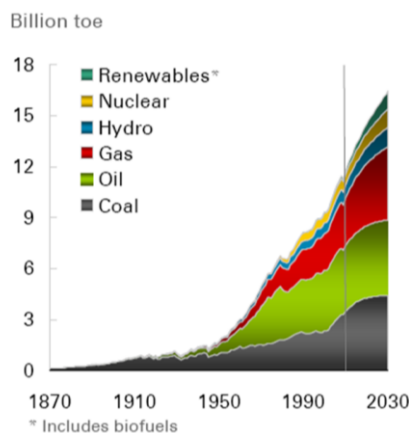
14. Potentials of Fuel Cells as micro-CHP Systems for Domestic Applications, **G. Vourliotakis**, D. Giannopoulos, M. Founti (2010) *PV Technology Developments and Market trends, 4-5 October 2010, Athens, Greece*.
15. Assessment of appropriate chemical markers for heat release rate correlation in laminar flames, Vourliotakis G., Skevis G., Founti M.A., *Cleaner Combustion 2010, 1st Annual meeting of the EU COST CM0901 Action “Detailed chemical kinetic models for a cleaner combustion”*, September 15-17, 2010, ENSIC, Nancy, France.
16. New μ -CHP technologies for energy efficient and sustainable districts, **G. Vourliotakis**, M. Stamatiadou, D. Giannopoulos, M.A. Founti (2010). *Oral presentation in the 4th National Conference on Renewable Energy Sources and Applications, RENES2010*, Athens, and Bulletin of the Pan-Hellenic Association of Qualified Mechanical and Electrical Engineers (PSDMH), November – December 2010, pgs. 8-24. (in Greek)
17. Energy storage systems in buildings based on dynamic building materials and RES, M. Stamatiadou, **G. Vourliotakis**, M.A. Founti, K. Antonopoulos (2010). *Oral presentation in the 4th National Conference on Renewable Energy Sources and Applications, RENES2010*, Athens, and Bulletin of the Pan-Hellenic Association of Qualified Mechanical and Electrical Engineers (PSDMH), October 2010, pgs. 8-20. (in Greek)
18. Hydrogen Production from Ethanol Reforming for Use in Fuel Cell Power Systems - A kinetics approach, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2010). Poster presentation in the 9th *European SOFC Forum*, Lucerne, Switzerland.
19. Assessment of the Reactor Network Approach for Integrated Modelling of a SOFC System, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2010). Oral presentation in the 9th *European SOFC Forum*, Lucerne, Switzerland, 2010
20. Detailed Kinetic Modelling of Hydrogen Production from Ethanol Reforming for Use in Fuel Cell Power Systems, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2009) 4th *European Combustion Meeting ECM2009*, Vienna, Austria.
21. A Comprehensive Detailed Kinetic Mechanism for Ethanol Pyrolysis, Oxidation and Combustion, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2008) 32nd *International Symposium on Combustion*, Montreal, Canada, Poster Paper 1P12.
22. Development of a computational tool for the thermochemical analysis of an integrated SOFC system, **G. Vourliotakis**, G. Skevis, M.A. Founti (2008) “*Flow 2008*” *National Conference on Fluid Mechanics*, Kozani, Greece (in Greek).
23. An Integrated Modelling Approach of an SOFC System through a Reactor Network Approach, **G. Vourliotakis**, A. Togkalidou, G. Skevis and M.A. Founti (2007), 3rd *National Conference on Hydrogen Technologies*, Patra, Greece, November 2007 (in Greek).
24. Model reduction and control of channel flow based on the snapshot method, Fulvio Martinelli, Antonios Monokrousos, Jan Schulze, **Giorgos Vourliotakis** ERCOFTAC Bulletin 77, December 2008.

ΜΕΡΟΣ Α – Εισαγωγή και τοποθέτηση της διατριβής στην μεγάλη εικόνα

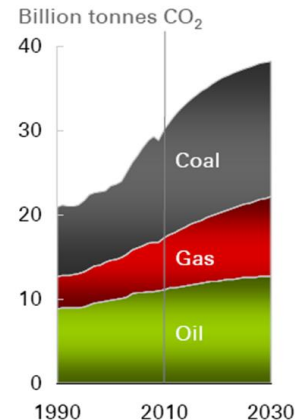
Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή: καθαρότερη και αποδοτικότερη παραγωγή ενέργειας

1.1. Το ενεργειακό πρόβλημα και οι περιβαλλοντικές του συνέπειες

Η ανάγκη για ενεργειακή ασφάλεια και αυτονομία και η αυξανόμενη ανησυχία για την κλιματική αλλαγή και την περιβαλλοντική ρύπανση, είναι αυτήν την περίοδο δύο από τα πιεστικότερα προβλήματα σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι επικρατούσες τάσεις σχετικά με τον ενεργειακό εφοδιασμό και την ζήτηση ενέργειας, επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες που είναι δύσκολο να προβλεφθούν, συμπεριλαμβανομένων των τιμών των καυσίμων, της παγκόσμιας οικονομικής ανάπτυξης, της προόδου των εκάστοτε τεχνολογιών και τις μελλοντικές κατευθύνσεις των κρατικών ενεργειακών πολιτικών. Η παγκόσμια κατανάλωση πρωτογενούς (primary) ενέργειας αυξάνεται ραγδαία, με τα ορυκτά καύσιμα, που άμεσα αφορούν και το φαινόμενο της παγκόσμιας υπερθέρμανσης (κυρίως λόγω των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα – CO₂) να αποτελούν μέχρι και το 80% της συνολικής ζήτησης, βλ. Σχ. E1.1 (IEA, 2011). Ακόμη, υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ της αύξησης της κατανάλωσης ενέργειας και των παγκόσμιων εκπομπών CO₂ και των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (greenhouse gases – GHGs). Οι παγκόσμιες εκπομπές CO₂ ως συνάρτηση της χρήσης ενέργειας από ορυκτά καύσιμα (BP, 2011) παρουσιάζονται στο Σχ. E1.2.



Σχήμα E 1.1 Παγκόσμια κατανάλωση ανά πηγή πρωτογενούς ενέργειας (BP, 2011).



Σχήμα E 1.2 Εξέλιξη των εκπομπών CO₂ ανά πηγή πρωτογενούς ενέργειας (BP, 2011).

Η διατήρηση του επιπέδου ζωής της ανθρωπότητας, απαιτεί την διατήρηση της συνολικά χρησιμοποιούμενης ενέργειας σε κάθε έκφανση των δραστηριοτήτων μας. Κάτι τέτοιο δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί όμως τόσο λόγω της μείωσης των διαθέσιμων ορυκτών πόρων, όσο και λόγω των αυξανόμενων περιβαλλοντικών ανησυχιών. Δύο στρατηγικές επιλογές μπορούν να ακολουθηθούν ταυτόχρονα για να ξεπεραστεί το πρόβλημα: πρώτον, η πιο εκτενής χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) και, δεύτερον η χρήση ολοένα και πιο αποδοτικών σύγχρονων τεχνολογιών μετατροπής ενέργειας. Όμως, οι δυνατότητες των ΑΠΕ περιορίζονται σημαντικά από τους εξής δύο παράγοντες:

- Την μη συνεχόμενη φύση τους (η παραγωγή ενέργειας εξαρτάται από την διαθεσιμότητα της αντίστοιχης ΑΠΕ).
- Οποιαδήποτε παρέμβαση με σκοπό την επίτευξη σημαντικών ενεργειακών οφέλων πρέπει να πραγματοποιηθεί σε πολύ μεγάλη (πιθανώς σε κρατικό επίπεδο) κλίμακα.

Επιπρόσθετα, ακόμη και πιο αισιόδοξες προβλέψεις, κάνουν λόγο για λιγότερο από 20% συμμετοχή των ΑΠΕ στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας (συμπεριλαμβανομένων και των βιο-καυσίμων).

1.2. Καύσιμα και τεχνολογίες

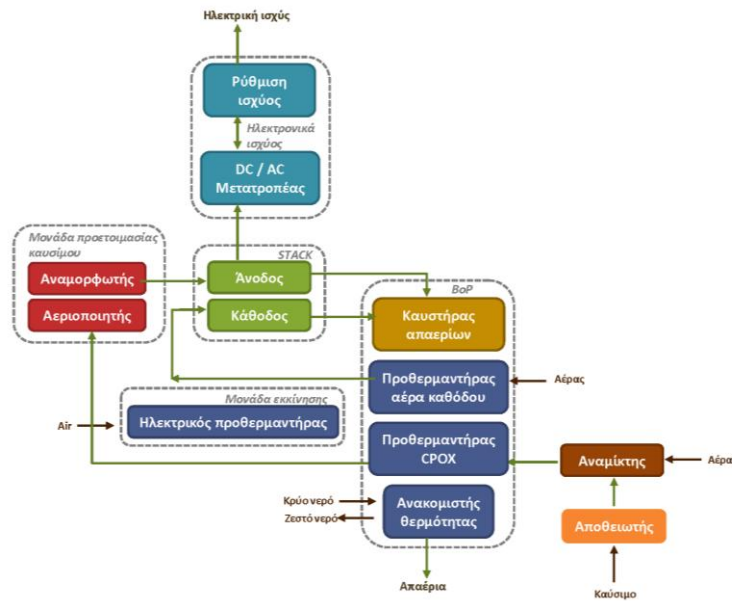
Πέραν των ΑΠΕ, η προσπάθεια βελτίωσης της παρούσας κατάστασης βασίζεται σε δύο παράλληλους και αλληλο-εξαρτώμενους/αλληλο-επιδρώντες άξονες: την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών/μηχανών και την χρήση νέων προηγμένων καυσίμων, είτε για αυτές τις νέες τεχνολογίες, είτε για χρήση στις ήδη υπάρχουσες μηχανές. Παράδειγμα αποτελούν οι μηχανές πρόωσης. Το κοινό χαρακτηριστικό των νέων τεχνολογιών επίγεια (π.χ. μηχανές ανάφλεξης με συμπίεση ομογενοποιημένου φορτίου, Homogeneous Charge Compression Ignition-HCCI) και εναέριας (π.χ. φτωχή καύση προανάμιξης προ-αεριοποιημένου καυσίμου, Lean Premixed Prevarourized-LPP) αυτοκίνησης είναι η λειτουργία των μηχανών αυτών σε ακραίες συνθήκες καύσης (πολύ φτωχά ή πολύ πλούσια σε καύσιμο μίγματα, ειδικές ροϊκές συνθήκες, μεταβλητές πιέσεις κτλ). Το γεγονός αυτό, καθιστά αναγκαία την χρήση προηγμένων καυσίμων με συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες, κατάλληλες για λειτουργία στις προαναφερθείσες συνθήκες. Τα προηγμένα αυτά καύσιμα που ικανοποιούν τις επιθυμητές ιδιότητες, προκύπτουν συνήθως ως μίγματα ποικίλων επιμέρους καυσίμων-συνιστωσών. Παράλληλα, ένας ακόμη μείζων λόγος για την εισαγωγή νέων καυσίμων, είναι η μεγαλύτερη ελευθερία που αυτά μπορούν να προσφέρουν στο σχεδιασμό καινοτόμων και αποδοτικότερων μηχανών. Παρ' όλα αυτά, ακόμη και η συμπεριφορά και τα χαρακτηριστικά των επιμέρους συνιστωσών των καυσίμων να είναι γνωστά, οι επιδράσεις συνέργειας (synergistic effects) στο τελικό καύσιμο μίγμα σε διάφορα μεγέθη με μεγάλη πρακτική σημασία, όπως ο ρυθμός έκλυσης ενέργειας και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα (εκπομπές πρωτογενών και δευτερευόντων ρύπων), δεν είναι άμεσα προσδιορίσιμες.

1.3. Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC)

Στο παραπάνω πλαίσιο, οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) αποτελούν μια ιδιαίτερα ελκυστική και φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Singhal *et al.*, 2004, Holtappels *et al.*, 2003, Kee *et al.*, 2005). Η αποδοτική θερμο-χημική συμπεριφορά των παραπάνω συστημάτων προϋποθέτει τον ακριβή προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας τόσο των επιμέρους συνιστωσών (π.χ. μονάδα επεξεργασίας καυσίμου, συστοιχία κυψελών καυσίμου, καυστήρας καυσαερίων), όσο και του συστήματος συνολικά. Τα συστήματα SOFC προσφέρουν ευελιξία ως προς την χρήση αέριων και υγρών υδρογονανθρακικών καυσίμων, η επεξεργασία των οποίων πραγματοποιείται σε μονάδα αναμόρφωσης για την δημιουργία του κατάλληλου ομογενούς μείγματος. Αυτό, για την περίπτωση χρήση υγρών καυσίμων, μπορεί να επιτευχθεί με χρήση ενός αεριοποιητή σταθεροποιημένης ψυχρής φλόγας (stabilized cool flame vapourizer – SCFV), σε συνδυασμό με έναν θερμικό αναμορφωτή μερικής οξειδωσης (thermal partial oxidation – TPOX). Η απ' ευθείας χρήση αερίων καυσίμων απαιτεί μόνο τον TPOX αντιδραστήρα (π.χ. Lamirnie and Dicks, 2003). Η ακριβής σύσταση του αναμορφωμένου μείγματος (αναμορφώματος – reformat) και των απαερίων πρέπει να προσδιοριστεί ώστε να καθοριστεί η ολική απόδοση του συστήματος και να αξιολογηθούν τυχόν αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Η σχηματική απεικόνιση ενός βασισμένου σε κυψέλες καυσίμου SOFC τυπικού συστήματος μικρο-συμπαγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας (ΣΗΘ) για οικιακές εφαρμογές (Frenzel *et al.*, 2012), παρουσιάζεται στο Σχ. Ε1.3. Το υγρό καύσιμο εισάγεται στον SCFV αντιδραστήρα με σκοπό την θερμο-χημική

ομογενοποίηση του. Στην συνέχεια, το ομογενοποιημένο μείγμα διέρχεται στον θερμικό, καταλυτικό ή μη, αντιδραστήρα πορώδους δομής (catalytic/thermal partial oxidation – CPOX/TPOX) όπου και οξειδώνεται μερικώς προς CO και H₂. Τα δύο αυτά συστατικά αποτελούν την καύσιμη ύλη για την άνοδο των κυψελών καυσίμου SOFC. Τα απαέρια του TPOX αντιδραστήρα εισάγονται σε εναλλάκτη θερμότητας για την προθέρμανση αέρα που χρησιμοποιείται για την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας εισόδου του αρχικού μίγματος καυσίμου πριν την είσοδο στον SCFV αντιδραστήρα. Στην κυψέλη καυσίμου πραγματοποιούνται οι απαραίτητες θερμο-χημικές αντιδράσεις από τις οποίες δημιουργείται συνεχής ροή ηλεκτρονίων (ηλεκτροπαραγωγή για χρήση). Τα εξερχόμενα από την κυψέλη καυσίμου απαέρια, οδηγούνται σε έναν πρότυπο καυστήρα χαμηλών εκπομπών για την εξάλειψη πιθανών άκαυστων υδρογονανθράκων. Για το ρεύμα ανόδου της κυψέλης καυσίμου, γίνεται ανάκτηση θερμότητας από τα καυσαέρια του καυστήρα.



Σχήμα E 1.3 Σχηματική αναπαράσταση ενός βασισμένου σε κυψέλες καυσίμου SOFC σύστημα μικρο-ΣΗΘ για οικιακές εφαρμογές (Frenzel et al., 2012).

1.4. Σκοπός της διατριβής

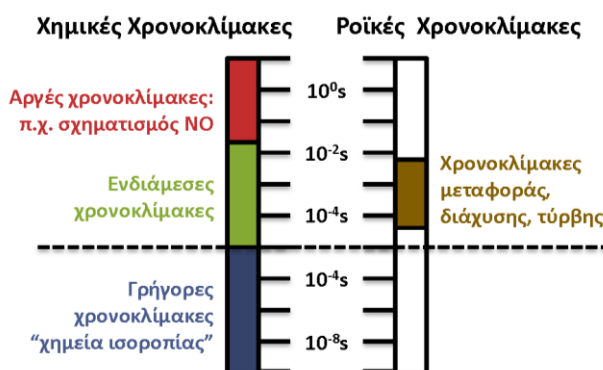
Ο σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η ανάπτυξη κατάλληλων αριθμητικών μεθόδων για την προσομοίωση και ανάλυση των σύγχρονων συστημάτων θερμο-χημικής μετατροπής καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Αρχικά αναπτύσσεται ένα λεπτομερές μοντέλο χημικής κινητικής για την οξείδωση και την καύση συμβατικών και εναλλακτικών C₁-C₆ καυσίμων, ικανό επίσης να περιγράφει την χημεία των ρυπαντών αέριας φάσης (άκαυστοι υδρογονάνθρακες-UHCs, αρωματικοί πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες-PAH, οξείδια αζώτου και θείου-NO_x, SO_x, πτητικές οργανικές ενώσεις-VOCs), λαμβάνοντας υπόψη τις πρόσφατες θεωρητικές και πειραματικές έρευνες σε επίπεδο στοιχειωδών χημικών αντιδράσεων και της σχετιζόμενης θερμοδυναμικής τους. Στην συνέχεια διαμορφώνονται δίκτυα ιδανικών αντιδραστήρων (reactor network – RN, βλ. Κεφάλαιο 2) για την μοντελοποίηση και ανάλυση πρακτικών θερμο-χημικών αντιδραστήρων, όπως αντιδραστήρες μερικής θερμικής οξείδωσης (TPOX) και αεριοποιητές σταθεροποιημένης ψυχρής φλόγας (SCFV) για χρήση σε συστήματα επεξεργασίας καυσίμου για κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών. Το επίκεντρο βρίσκεται κυρίως στη λεπτομερή θερμο-χημική περιγραφή των μικρής κλίμακας κυψελών καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) για οικιακές εφαρμογές, που λειτουργούν με τόσο υγρά (ντίζελ) όσο και αέρια καύσιμα (φυσικό αέριο). Πραγματοποιείται εκτενής παραμετρική ανάλυση για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας της κάθε συνιστώσας για αποδοτική και φιλική προς στο περιβάλλον λειτουργία του

ολοκληρωμένου SOFC συστήματος. Τέλος, διερευνάται η καταλληλότητα τεσσάρων καυσίμων (μεθάνιο, βιοαέριο, αιθανόλη, μεθανόλη) για χρήση σε συστήματα κυψελών καυσίμου.

Κεφάλαιο 2 – Λεπτομερή μοντέλα χημικής κινητικής για την μοντελοποίηση πρακτικών συστημάτων

2.1 Αλληλεπίδραση ροής και χημείας

Τα πρακτικά συστήματα καύσης χαρακτηρίζονται από πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ροής και της χημείας. Στις περισσότερες από τις πρακτικές εφαρμογές, το πεδίο της ροής μέσα σε έναν καυστήρα είναι τυρβώδες, προκειμένου να αυξηθεί η αποδοτικότητα της καύσης (π.χ. Peters, 2000). Η ακριβής πρόβλεψη μιας τυρβώδους αντιδρώσας ροής περιλαμβάνει την ανάλυση ενός ευρέος φάσματος φυσικών και χημικών χρονοκλιμάκων, και συνεπώς, η μοντελοποίηση αντιδρωσών ροών προϋποθέτει ικανοποιητική περιγραφή των διεργασιών σύζευξης ροής και χημείας. Το Σχ. E2.1, παρουσιάζει μια γενική κατάταξη των χρονικών κλιμάκων που συνήθως συναντώνται σε μια χημικά αντιδρώσα ροή.



Σχήμα E 2.1 Μια γενική κατάταξη των χρονικών κλιμάκων που συνήθως συναντώνται σε μια χημικά αντιδρώσα ροή (Warnatz, Maas, Dibble, 1996)

Σε όρους μαθηματικής περιγραφής, η αλληλεπίδραση ροής-χημείας εκφράζεται με τον χημικό όρο πηγής στις εξισώσεις ροής Navier-Stokes. Πιο συγκεκριμένα, ο μέσος ρυθμός παραγωγής/κατανάλωσης των χημικών ειδών και ο μέσος ρυθμός έκλυσης θερμότητας, είναι ευθέως συνδεδεμένα μεγέθη με την χημεία της καύσης. Η περιγραφή της διεργασίας της καύσης πραγματοποιείται μέσω των μηχανισμών χημικής κινητικής. Το πλήθος των επί μέρους βημάτων για την περιγραφή της πορείας μιας διεργασίας καύσης από τα αρχικά αντιδρώντα στα τελικά προϊόντα, είναι συνυφασμένο στην ουσία με τις χημικές χρονικές κλίμακες που λαμβάνονται υπόψη, καθώς ο ρυθμός πραγματοποίησης κάθε ενδιάμεσου βήματος αντιστοιχεί σε μία χημική κλίμακα.

Οι μηχανισμοί χημικής κινητικής ταξινομούνται γενικά σε:

Λεπτομερείς μηχανισμοί (detailed mechanisms): Σε μια τέτοια περίπτωση, θα επιλυθούν όλες οι χημικές χρονοκλίμακες, π.χ. από τις γρήγορες κλίμακες των χημικά ενεργών ελευθέρων ριζών, μέχρι τις αργές που περιγράφουν τις διαδικασίες σχηματισμού ρύπων και τελικών προϊόντων. Οι μηχανισμοί αυτοί περιλαμβάνουν 100άδες χημικά είδη και 1000άδες στοιχειώδεις αντιδράσεις.

Σκελετικοί μηχανισμοί (skeletal mechanisms): Συγκριτικά με τους λεπτομερείς μηχανισμούς, έχει πραγματοποιηθεί διαγραφή τόσο των λιγότερων σημαντικών (σχετικά με την συγκεκριμένη υπό μελέτη περίπτωση) αντιδράσεων και χημικών ειδών. Κατάλληλες αναλύσεις ευαισθησίας και σχετικά αλγοριθμικά εργαλεία πρέπει να εφαρμοστούν για την δημιουργία αυτών των μηχανισμών (π.χ. Tomlin *et al.*, 1992; Tomlin, 2006). Παρόλα αυτά, ένας σκελετικός μηχανισμός αποτελείται μόνο από στοιχειώδεις αντιδράσεις, αλλά το εύρος εφαρμογής του, ως προς τον λεπτομερή μηχανισμό από τον οποίο προέρχεται, είναι πολύ στενότερο.

Μειωμένοι μηχανισμοί (reduced mechanisms): Τέτοιοι μηχανισμοί διατηρούν τα πιο ενεργά (δηλ. όσα είναι μακριά από την μόνιμη κατάσταση τους) χημικά είδη ή/και αντιδράσεις, και είναι σχήματα που μπορούν να εφαρμοστούν σε πολύ περιορισμένο εύρος συνθηκών και εφαρμογών. Προέρχονται από λεπτομερείς μηχανισμούς με χρήση κατάλληλων μεθοδολογιών μείωσης (π.χ. ανάλυση χημικών χρονοκλιμάκων, υποθέσεις χημικής ισορροπίας για συγκεκριμένα χημικά υποσυστήματα, κ.α.).

2.2. Μεθοδολογία ανάπτυξης μηχανισμών χημικής κινητικής

Ένας μηχανισμός πρέπει να είναι γενικός, αναλυτικός και να καλύπτει όσο το δυνατό μεγαλύτερο εύρος συνθηκών. Η ικανοποίηση όλων των παραπάνω αιτημάτων χαρακτηρίζουν έναν μηχανισμό ως περιεκτικό (comprehensive). Πρέπει επίσης να αναπαριστά τα χημικά φαινόμενα στις συνθήκες για τις οποίες έχει επικυρωθεί χωρίς να έχει υποστεί εξειδικευμένες τροποποιήσεις και παράλληλα να παρέχει ποσοτικές εκτιμήσεις για συνθήκες πέραν των ορίων επικύρωσής (validation) του.

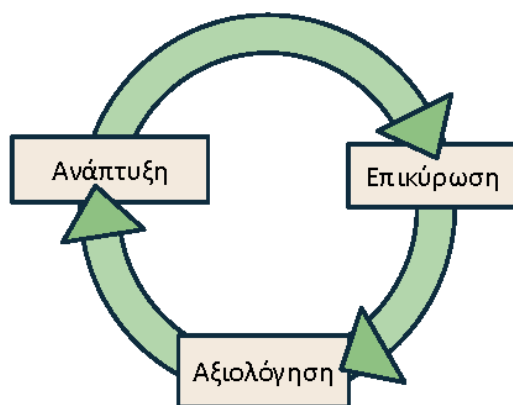
Ένας χημικός κινητικός μηχανισμός αποτελείται από:

- (α) Τις σταθερές ρυθμού των στοιχειωδών αντιδράσεων
- (β) Τις θερμο-χημικές ιδιότητες του κάθε χημικού είδους που περιλαμβάνεται στον μηχανισμό
- (γ) Τις ιδιότητες μεταφοράς του κάθε χημικού είδους που περιλαμβάνεται στον μηχανισμό (απαραίτητες σε περιπτώσεις ροής)

Οι μέθοδοι προσδιορισμού των (α) και (β) αναλύονται εκτενώς στο (Westbrook and Dryer, 1984). Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων μεταφοράς περιγράφεται στο (Brown *et al.*, 2011).

Η μεθοδολογία που ακολουθείται κατά τη δόμηση ενός λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής αποτελείται από τα εξής βήματα (Σχ. E2.2):

- Ανάπτυξη του λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής (development).
- Επικύρωση του μηχανισμού σε αντιπαράθεση με πειραματικά δεδομένα (validation).
- Αξιολόγηση του επικυρωμένου μηχανισμού η οποία οδηγεί στην κατανόηση των χημικών φαινομένων και στην περαιτέρω ανάπτυξη (assessment).



Σχήμα E 2.2

Σχηματικό διάγραμμα μεθοδολογίας δόμησης λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής (Westbrook and Dryer, 1984).

Η ανάπτυξη, η ανάλυση και η επικύρωση των μηχανισμών επιβάλουν την χρήση κατάλληλων αλγοριθμικών εργαλείων που συμβάλουν στην κατανόηση του φαινομένου της καύσης καθώς και στον προσδιορισμό των παραγόντων που την επηρεάζουν. Τέτοια αλγοριθμικά εργαλεία είναι η ανάλυση ρυθμού παραγωγής (ROP, Rate-of-production Analysis) και η ανάλυση ευαισθησίας (sensitivity analysis).

Η ανάλυση ρυθμού παραγωγής είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την κατανόηση του φαινομένου της καύσης και των αντιδρωσών ροών. Μέσω της ανάλυσης του ρυθμού παραγωγής προσδιορίζεται η συνεισφορά κάθε αντίδρασης στον ρυθμό παραγωγής ή καταστροφής κάθε χημικού είδους. Ουσιαστικά, μέσω της ανάλυσης ρυθμού παραγωγής, προσδιορίζονται οι κύριες χημικοί οδοί που ακολουθούνται κατά τη διάρκεια εξέλιξης μιας αντίδρασης. Επίσης, οι μηχανισμοί καύσης υδρογονανθράκων αποτελούνται από μεγάλο αριθμό στοιχειωδών αντιδράσεων. Πολλές από αυτές τις αντιδράσεις μπορεί να θεωρηθούν ότι δεν επηρεάζουν την εκάστοτε υπό εξέταση παράμετρο και να αμεληθεί η συνεισφορά τους. Η ανάλυση ευαισθησίας λοιπόν, είναι ένα εργαλείο προσδιορισμού εκείνων των στοιχειωδών αντιδράσεων του μηχανισμού που είναι καθοριστικές του ρυθμού της συνολικής αντίδρασης (rate limiting reaction steps). Στοιχεία για την μαθηματική περιγραφή των δύο παραπάνω μεθόδων ανάλυσης μπορούν να βρεθούν στα π.χ. (Tomlin, 2012).

2.3. Η εξέλιξη του λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής στην παρούσα διατριβή

Στην παρούσα διατριβή, ένας επικυρωμένος λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής από τη βιβλιογραφία, βελτιστοποιείται και αναπτύσσεται περαιτέρω. Ο αρχικός μηχανισμός είναι το λεπτομερές μοντέλο για C₁-C₆ χημικά είδη των Lindstedt and Skevis (μηχανισμός LS, π.χ. Lindstedt and Skevis, 1997; 2000), το οποίο έχει τύχει μεγάλης αποδοχής στην διεθνή βιβλιογραφία. Η τελευταία δημοσίευση από τους συγγραφείς πραγματοποιήθηκε το 2000 και έκτοτε καμία βελτίωση δεν έχει γίνει στον μηχανισμό. Η τελική έκδοση του μηχανισμού αποτελούταν από 612 στοιχειώδεις αντιστρεπτές αντιδράσεις ανάμεσα σε 110 χημικά είδη. Το μοντέλο είχε αναπτυχθεί με συστηματικό τρόπο, ακολουθώντας την ιεραρχική δομή των μηχανισμών, και είχε επικυρωποιηθεί ενάντια σε πειραματικά δεδομένα της εποχής (μέχρι το 2000). Πιο συγκεκριμένα, το μοντέλο έχει επικυρωθεί για την στρωτή ταχύτητα φλόγας και για την αναπαραγωγή των παραγόμενων χημικών ενώσεων σε φλόγες προανάμιξης (φτωχά, στοιχειομετρικά και πλούσια σε καύσιμο μίγματα καυσίμου/αέρα), ακετυλενίου (C₂H₂; Lindstedt and Skevis, 1997), αιθυλενίου (C₂H₄; Lindstedt and Skevis, 2000), προπανίου (C₃H₈; Thomas *et al.*, 1996), 1,3-βουταδιενίου ((1,3)-C₄H₆; Lindstedt and Skevis, 1996) και βενζολίου (C₆H₆; Lindstedt and Skevis, 1994)

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, ο αρχικός μηχανισμός αναθεωρείται, και επεκτείνεται, βλ. Πίνακα E2.1. Η επέκταση του μηχανισμού πραγματοποιείται σε δυο άξονες:

1. Η χημεία καύσης νέων κλάσεων καυσίμων (π.χ. αλκοόλες) και σημαντικών μορίων (π.χ. καύσιμα με διπλούς και τριπλούς δεσμούς άνθρακα) αναπτύσσονται με συστηματικό τρόπο και προστίθενται στο κύριο σώμα του μηχανισμού.
2. Ένα λεπτομερές υπο-μοντέλο για την χημεία των Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (PAH) από την βιβλιογραφία (Slavinskaya and Frank, 2009), ενσωματώνεται στον μηχανισμό βάσης.

Το αναπτυχθέν μοντέλο χαρακτηρίζεται ως ο NTUA.HMCS μηχανισμός.

	Σύντομη περιγραφή της διερεύνησης – Χημεία καύσης C ₁ -C ₆ καυσίμων	Αναφορά στο κείμενο
1.	Αξιολόγηση του συστήματος H ₂ /CO μέσω συγκρίσεων υπολογισμών και μετρήσεων για τα H ₂ , CO, H ₂ O, CO ₂ , σε φλόγες προανάμιξης και ιδανικούς αντιδραστήρες.	Σε όλη την έκταση
2.	Αξιολόγηση της πυρόλυσης του CH ₄ και ενός τυπικού βιοαερίου (60%CH ₄ – 40%CO ₂). Αξιολόγηση της επίδρασης του CO ₂ στα επίπεδα του παραγόμενου αερίου σύνθεσης και τον σχηματισμό PAH. Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, στον NTUA.HMCS μηχανισμό έχει προστεθεί ένα λεπτομερές μοντέλο χημικής κινητικής από τη βιβλιογραφία.	Κεφάλαιο 6
3.	Αξιολόγηση της χημείας καύσης της μεθανόλης σε ιδανικούς αντιδραστήρες.	Κεφάλαιο 7
4.	Ανάπτυξη ενός λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής για την πυρόλυση, οξείδωση και καύση αιθανόλης. Έμφαση στην χημεία των φλογών προανάμιξης χαμηλής πίεσης.	Κεφάλαιο 3
5.	Επαναξιολόγηση της C ₃ χημείας του μηχανισμού και ανάπτυξη ενός μηχανισμού χημικής κινητικής για την περιγραφή της χημείας καύσης των C ₃ H ₄ ισομερών σε στρωτές φλόγες προανάμιξης χαμηλής πίεσης.	Κεφάλαιο 4
6.	Επανεξέταση των χημικών μονοπατιών σχηματισμού βενζολίου σε στρωτές φλόγες προανάμιξης χαμηλής πίεσης C ₁ -C ₃ καυσίμων.	Κεφάλαια 3, 4, 6 και 7.
7.	Ανάπτυξη ενός λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής για την οξείδωση και καύση βενζολίου σε φλόγες προανάμιξης και ιδανικούς αντιδραστήρες. Μελέτη της χημείας καύσης της φαινόλης (C ₆ H ₅ OH) ως καύσιμο	Κεφάλαιο 5

Πίνακας Ε 2.1 Στοιχεία ανάπτυξης του NTUA.HMCS μηχανισμού στην παρούσα διατριβή.

Ο τελικός μηχανισμός αποτελείται από 1014 αντιδράσεις (εκ των οποίων οι 986 αντιστρεπτές) ανάμεσα σε 164 χημικά είδη και χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει, μεταξύ άλλων, την χημεία καύσης συμβατικών, π.χ. μεθάνιο, αιθάνιο, προπαδιένιο (ή αλλένιο) και προπίνιο και βενζόλιο, και εναλλακτικών, π.χ. βιο-αέριο, μεθανόλη, αιθανόλη, καυσίμων, τόσο σε θεμελιώδεις πειραματικές διατάξεις (Μέρος Β), όσο και σε πρακτικούς αντιδραστήρες (Μέρος Γ) και συστήματα (Μέρος Δ).

2.4 Αριθμητική μεθοδολογία

Στην παρούσα διατριβή, όλοι οι υπολογισμοί που αφορούν την επίλυση του λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής πραγματοποιήθηκαν με το εμπορικό λογισμικό CHEMKIN 4.1.1 (Reaction Design, 2006). Για τους υπολογισμούς χρόνων καθυστέρησης ανάφλεξης (ignition delay time), πραγματοποιούνται μη-μόνιμοι υπολογισμοί σε κλειστό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, υπό σταθερή πίεση και υπό αδιαβατικές συνθήκες. Η επάρκεια της προσέγγισης αυτής έχει εκτενώς αναλυθεί από τους Davidson and Hanson (2004) και Chaos and Dryer (2010). Στην παρούσα διατριβή, η στιγμή της έναυσης ορίζεται ως ο χρόνος που αντιστοιχεί στην μέγιστη κλίση του προφίλ θερμοκρασίας. Οι υπολογισμοί για την μοντελοποίηση πειραματικών δεδομένων από ισοθερμοκρασιακούς ή αδιαβατικούς αντιδραστήρες εμβολικής ροής (Plug Flow Reactor – PFR), πραγματοποιούνται υπό συνθήκες σταθερής πίεσης, ενώ για την πραγματοποίηση της σύγκρισης με τα πειραματικά δεδομένα, τα υπολογισθέντα προφίλ των χημικών ειδών μετατοπίζονται κατάλληλα (συνήθως έτσι ώστε να ταυτίζονται με τα πειραματικά προφίλ στο 50% της κατανάλωσης καυσίμου, Norton and Dryer, 1992; Li *et al.*, 2007). Για την επίλυση στον φλογών προανάμιξης (premixed flames), το πειραματικά προσδιορισμένο προφίλ θερμοκρασίας επιβάλλεται στους υπολογισμούς (δηλαδή δεν επιλύεται η εξίσωση ενέργειας). Με αυτόν τον τρόπο οι αβεβαιότητες σχετικά με τις απώλειες θερμότητας αίρονται. Ακόμη, ακολουθώντας την κοινή πρακτική στην βιβλιογραφία (π.χ. Hansen *et al.*, 2009; Kamphus *et al.*, 2002), το θερμοκρασιακό προφίλ των πλούσιων σε καύσιμο φλογών μεταφέρεται παράλληλα κατάτι (μερικά χιλιοστά), προς τα κατάντι του καυστήρα, και οι μετρημένες τιμές μειώνονται κατά περίπου 100K, έτσι ώστε να ληφθούν υπ' όψη τα

φαινόμενα ψύξης και διαταραχής του ροϊκού πεδίου που προκαλούνται εξαιτίας της παρουσίας του σωλήνα δειγματοληψίας. Το μοντέλο διάχυσης πολλαπλών συνιστωσών (multi-component diffusion model) εφαρμόζεται ως επί το πλείστον, ενώ το υπολογιστικό πλέγμα επιλέγεται ανάλογα με την περίπτωση, διασφαλίζοντας πάντοτε λύσεις ανεξάρτητες αυτού.

2.5 Υπολογιστική ρευστομηχανική και χημική κινητική

Ιδεατά, οι τρισδιάστατοι υπολογισμοί CFD με χρήση λεπτομερούς χημείας θα αποτελούσαν την καλύτερη επιλογή για την μελέτη και μοντελοποίηση μιας οποιαδήποτε διεργασίας καύσης. Όμως, παρά την μεγάλη και συνεχόμενη πρόοδο στην διατιθέμενη υπολογιστική ισχύ, τέτοιοι υπολογισμοί είναι πρακτικά αδύνατο, τουλάχιστον για εφαρμογή σε ευρεία κλίμακα. Η ύπαρξη λεπτομερούς χημείας προκαλεί σημαντικές δυσκολίες στην αριθμητική επίλυση των εξισώσεων διατήρησης, και επομένως, κατάλληλες τεχνικές μείωσης του υπολογιστικού κόστους χωρίς σημαντικές εκπτώσεις στην ακρίβεια της περιγραφής της χημείας πρέπει να εφαρμοστούν. Ως επί το πλείστον, οι μεθοδολογίες αυτές, είτε μειώνουν τον αριθμό των χημικών ειδών και των αντιδράσεων του μοντέλου καύσης, είτε χρησιμοποιούν τεχνικές μείωσης του υπολογιστικού χρόνου που αφιερώνεται ειδικά για την επίλυση του χημικού όρου πηγής. Υπάρχουν γενικά πολλές μεθοδολογίες μείωσης του υπολογιστικού κόστους της χημείας καύσης ώστε να γίνει εφαρμογή λεπτομερών μοντέλων χημικών κινητικής σε πρακτικούς υπολογισμούς CFD. Στην παρούσα διατριβή εξετάζονται οι παρακάτω δύο κατηγορίες.

2.5.1. Η προσέγγιση της πινακοποιημένης χημείας

Η προσέγγιση της πινακοποιημένης χημείας επιτρέπει την εφαρμογή λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής σε CFD υπολογισμούς πολύπλοκων αντιδρώσων ροών. Η ιδέα της πινακοποιημένης χημείας βασίζεται στην αριθμητική αποσύζευξη των χρονοκλιμάκων ροής και χημείας. Η επίλυση λεπτομερούς χημείας και η εγγραφή της αντίστοιχης πληροφορίας σε μία βάση δεδομένων, μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε κατά την διάρκεια των CFD υπολογισμών (“on the fly”, Pope 1997), είτε πριν από τον CFD υπολογισμό (Pirès da Cruz 2004; Colin *et al.*, 2005; Gicquel *et al.*, 2000; Pera *et al.*, 2009; van Oijen *et al.*, 2001). Το βασικό πλεονέκτημα της “on the fly” επίλυσης είναι ότι δεν απαιτείται εκ των προτέρων γνώση των συνθηκών που θα επικρατούν στο πρόβλημα. Το μειονέκτημα όμως είναι ο σημαντικά περισσότερος υπολογιστικός χρόνος (CPU time) στον επιλύτη του CFD προγράμματος.

Στις περισσότερες περιπτώσεις μοντελοποίησης πρακτικών εφαρμογών, κάποια λιγότερο προηγμένη αριθμητικά μεθοδολογία ακολουθείται. Οι χρονοβόροι υπολογισμοί χημικής κινητικής πραγματοποιούνται εκ των προτέρων και αποθηκεύονται σε μια πολυ-διάστατη βάση δεδομένων (“look-up table”). Κατά την διάρκεια των CFD υπολογισμών η πινακοποιημένη πληροφορία της χημείας προσπελάζεται σε πραγματικό χρόνο μέσω διαφόρων μορφών αριθμητικής αναζήτησης και παρεμβολής. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, και με κίνητρο την μοντελοποίηση ενός αεριοποιητή ντήζελ καυσίμου για εφαρμογές αναμόρφωσης σε συστήματα κυψελών καυσίμου, το Κεφάλαιο 8 παρουσιάζει την δημιουργία μιας βάσης δεδομένων για την οξείδωση του κανονικού επτανίου (υποκατάστατου του ντήζελ) με σκοπό την περεταίρω χρήση σε εργαλείο πινακοποιημένης χημείας και εφαρμογή σε πρακτικούς CFD υπολογισμούς. Η βάση δεδομένων δημιουργείται μέσω της πραγματοποίησης πλήθους υπολογισμών χημικής κινητικής σε αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης (PSR). Τρεις ανεξάρτητες μεταβλητές επιλέχθηκαν: θερμοκρασία, συγκέντρωση καυσίμου και χρόνος παραμονής, οι τιμές των οποίων καλύπτουν τόσο την περιοχή χαμηλής θερμοκρασίας και ψυχρής φλόγας όσο και την περιοχή αυτο-ένανσης. Τα υπολογιστικά αποτελέσματα χρησιμοποιούνται εν συνεχεία για την κριτική αξιολόγηση της επίδρασης της κάθε παραμέτρου στους ρυθμούς έκλυσης θερμότητας και κατανάλωσης καυσίμου καθώς και στα επίπεδα των παραγόμενων χημικών ενώσεων.

2.5.2. Δίκτυο ιδανικών αντιδραστήρων

Η μεθοδολογία του δικτύου ιδανικών αντιδραστήρων έχει χρησιμοποιηθεί για την πρόλεξη των εκπομπών ρυπαντών (κυρίως NO_x και CO) για πλήθος πρακτικών εφαρμογών, όπως καυστήρες αεριοστροβίλων (π.χ. Fichet *et al.*, 2010; Bhargava *et al.*, 2000; Andreini and Facchini, 2004; Novosselov and Malte, 2008; Togkalidou, 2008), βιομηχανικούς φούρνους άνθρακα (Falcitelli and Tognotti, 2002; Frassoldati *et al.*, 2005; Faravelli *et al.*, 2001), αποτεφρωτές σκουπιδιών (Rogaume *et al.*, 2003) και καυστήρες FLOX (π.χ. Zieba *et al.*, 2009). Με ένα RN επιτυγχάνεται η αναπαράσταση του ροϊκού πεδίου μέσω ενός πλήθους ιδανικών αντιδραστήρων, κατάλληλα συνδεδεμένων μεταξύ τους. Η εξαγωγή του ισοδύναμου δικτύου πραγματοποιείται σε δύο θεμελιώδη βήματα, με την παρακάτω διαδικασία. Αρχικά, με χρήση CFD κώδικα και εφαρμογή ενός μειωμένου μηχανισμού χημικής κινητικής, επιλύεται το ροϊκό και το θερμοκρασιακό πεδίο, το πεδίο κατανομής του χρόνου παραμονής και οι συγκεντρώσεις των χημικών ειδών που συμμετέχουν στον απλοποιημένο μηχανισμό της καύσης. Από αυτή την διαδικασία προκύπτουν διακριτές περιοχές του φυσικού χώρου. Στη συνέχεια, τα υπολογιστικά κελιά με παραπλήσιες τιμές στοιχειομετρίας και θερμοκρασίας, ομαδοποιούνται και περιγράφονται από ένα τύπο ιδανικού αντιδραστήρα (PSR ή PFR, ανάλογα με το ροϊκό πεδίο της περιοχής). Κάθε τέτοιος αντιδραστήρας, χαρακτηρίζεται από ειδικά σταθμισμένες μέσες τιμές θερμοκρασίας και στοιχειομετρίας, εξασφαλίζοντας αντιστοιχία του χρόνου παραμονής στον ιδανικό αντιδραστήρα με τον φυσικό χρόνο παραμονής. Η παραπάνω μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε επίπεδο συνιστώσας (component level), οδηγώντας στην δημιουργία ενός τοπικού δικτύου (local network) για την αναπαράσταση ενός πραγματικού αντιδραστήρα, όσο και σε επίπεδο συστήματος (global network), όπου ο συνδυασμός των τοπικών δικτύων, λαμβάνοντας υπ' όψη τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πραγματικών συνιστωσών, αναπαριστά το ολοκληρωμένο σύστημα. Στην παρούσα διατριβή, η μεθοδολογία του RN έχει εφαρμοστεί τόσο σε επίπεδο συνιστώσας (βλ. Κεφάλαια 6 και 9) όσο και σε επίπεδο συστήματος SOFC (βλ. Κεφάλαιο 9).

2.6. Διάρθρωση της διατριβής

Η παρούσα διατριβή είναι διαρθρωμένη σε 4 μέρη και αποτελείται από 10 κεφάλαια. Το Σχ. E2.3 παρουσιάζει την συνολική δομή της διατριβής. Το Μέρος Α (Κεφάλαια 1 και 2) αποτελεί την εισαγωγή της διατριβής και θέτει το γενικότερο πλαίσιο μέσα στο οποίο πραγματοποιείται η παρούσα έρευνα: δεδομένης της εξάρτησης μας από τις ορυκτές πηγές ενέργειας, προηγμένοι και καινοτόμοι συνδυασμοί καυσίμων και μηχανών μετατροπής ενέργειας που θα εφαρμόζουν νέες αποδοτικότερες μεθοδολογίες καύσης, είναι απαραίτητοι για την εξασφάλιση ενεργειακής επάρκειας και της προστασίας του περιβάλλοντος. Στην παρούσα διατριβή μελετάται η ανάπτυξη υπολογιστικών εργαλείων λεπτομερούς χημείας και περαιτέρω εφαρμογή τους για την αξιολόγηση της απόδοσης και των εκπομπών οικιακών συστημάτων κυψελών καυσίμου στερεών οξειδίων.

Το δεύτερο μέρος της διατριβής (Μέρος Β: Κεφάλαια 3-5), ασχολείται με την ανάπτυξη ενός λεπτομερούς μοντέλου χημικής κινητικής για την καύσης C_1 - C_6 καυσίμων. Πιο συγκεκριμένα, στο Κεφάλαιο 3 αναπτύσσεται ένας λεπτομερής μηχανισμός για την πυρόλυση, την οξειδωση και καύση της αιθανόλης ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), στο Κεφάλαιο 4 ένας λεπτομερής μηχανισμός για τα C_3H_4 ισομερή καύσιμα (προπαδιένιο και προπίνιο), ενώ στο Κεφάλαιο 5 γίνεται η ανάπτυξη ενός μηχανισμού για το βενζόλιο. Σε κάθε περίπτωση γίνεται συγκριτική αξιολόγηση των διαθέσιμων πειραματικών και υπολογιστικών δεδομένων σε επίπεδο στοιχειωδών αντιδράσεων και τα αναπτυχθέντα μοντέλα ενσωματώνονται στην βάση του C_1 - C_6 μηχανισμού και επικυρώνονται εκτενώς ενάντια σε πειραματικά δεδομένα από θεμελιώδεις πειραματικές διατάξεις (στρωτές φλόγες προανάμιξης, ιδανικούς αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης και εμβολικής ροής).

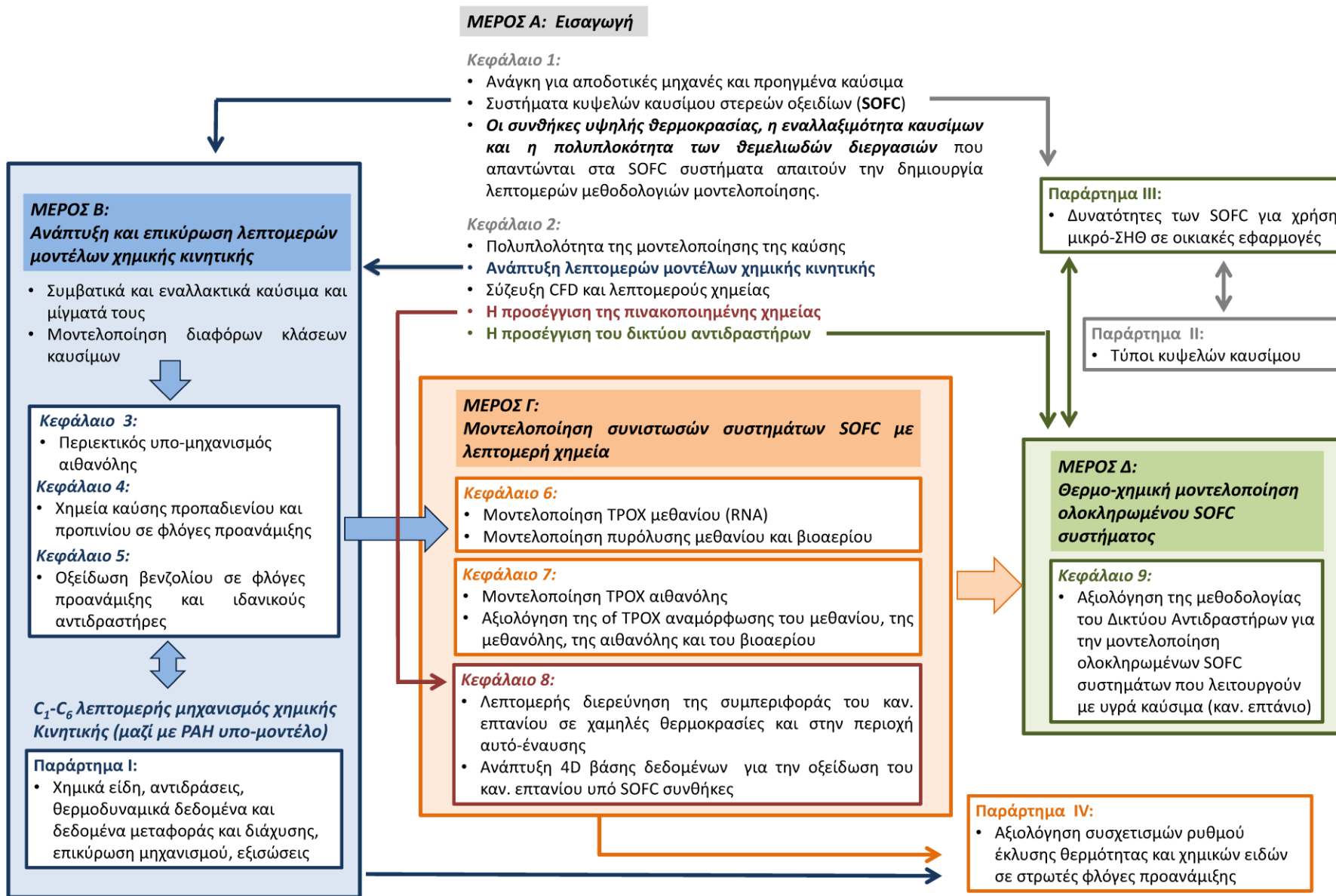
Τα Κεφάλαια 6-8 αποτελούν το Μέρος Γ της διατριβής και πραγματεύονται την θερμο-χημική μοντελοποίηση συνιστωσών συστημάτων SOFC. Ειδικότερα, στο Κεφάλαιο 6 πραγματοποιείται η αριθμητική προσομοίωση ενός αναμορφωτή μερικής θερμικής οξειδωσης μεθανίου με χρήση της μεθοδολογίας του Δικτύου Ιδανικών

Αντιδραστήρων και του αναπτυχθέντος μηχανισμού καύσης. Το χημικό μοντέλο, επικυρωποιείται έναντι πειραμάτων πυρόλυσης μεθανίου και βιοαερίου και χρησιμοποιείται για την διερεύνηση του ρόλου το CO₂ ως οξειδωτικού ή απλού διαλύτη. Εν συνεχεία, στο Κεφάλαιο 7, ο μηχανισμός επικυρωποιείται έναντι ενός αντιδραστήρα μερικής θερμικής οξείδωσης αιθανόλης. Οι υπολογισμοί επεκτάθηκαν περαιτέρω, προκειμένου να αξιολογηθεί η δυνατότητα αναμόρφωσης των κοινών καυσίμων που χρησιμοποιούνται σε πρακτικές εφαρμογές. Άμεση σύγκριση πλούσιων σε καύσιμο (λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα $\phi = 2 - 6$) μιγμάτων μεθανίου, μεθανόλης, αιθανόλης και ενός τυπικού βιοαερίου (που 60% CH₄ και 40% CO₂) με αέρα.

Το Κεφάλαιο 8 πραγματεύεται την χρήση της μεθοδολογίας της πινακοποιημένης χημείας για την μελέτη της οξείδωσης κανονικού επτανίου υπό συνθήκες ψυχρής φλόγας και αυτο-έναυσης. Η βάση δεδομένων του εργαλείου της πινακοποιημένης χημείας αναπτύσσεται με την διεξαγωγή 34848 υπολογισμών χημικής κινητικής με μεταβολή των βασικών παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος: θερμοκρασία, συγκέντρωση καυσίμου και χρόνος παραμονής. Οι προβλέψεις που λαμβάνονται έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη ενός ενδεικτικού "χάρτη" θερμο-χημικής συμπεριφοράς, ο οποίος βοηθά στην εκτίμηση της αναμενόμενης συμπεριφοράς (π.χ. ύπαρξη ψυχρής φλόγας ή ανάφλεξης) σε τεχνικές συσκευές. Αυτό έχει μεγάλη πρακτική σημασία για την περαιτέρω σύζευξη της μονάδας προετοιμασίας των καυσίμων με το υπόλοιπο του φυτού SOFC.

Το Μέρος Δ αποτελείται από το Κεφάλαιο 9, στο οποίο αναπτύσσεται μία υπολογιστική μεθοδολογία βασισμένη στην προσέγγιση του δικτύου ιδανικών αντιδραστήρων για την θερμοχημική μοντελοποίηση ολοκληρωμένων SOFC συστημάτων. Οι προσομοίωση πραγματοποιήθηκε τόσο σε επίπεδο συνιστωσών του συστήματος, όσο και σε επίπεδο ολοκληρωμένου συστήματος, διατηρώντας μια απλοποιημένη περιγραφή του ροϊκού πεδίου και λαμβάνοντας υπ' όψη λεπτομερή χημεία. Η προτεινόμενη μεθοδολογία αναπαράγει με ακρίβεια τα επίπεδα θερμοκρασιών που συναντώνται στην έξοδο αντιδραστήρων SCFV και χρησιμοποιείται για την εύρεση του βέλτιστου σημείου λειτουργίας της μονάδας προετοιμασία καυσίμου (SCFV και TPOX αντιδραστήρες) ενός SOFC συστήματος. Τα υπολογιστικά αποτελέσματα χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των στοιχειωδών χημικών πτυχών που σχετίζονται με την μερική οξείδωση του καυσίμου και τις διεργασίες ανάπτυξης μοριακού βάρους και σχηματισμού ρυπαντών.

Τέλος, το Κεφάλαιο 10 παρουσιάζει τα συμπεράσματα της εργασίας και παραθέτει κάποιες γενικές κατευθύνσεις για περαιτέρω έρευνα. Η πρωτοτυπία της διατριβής έγκειται στην ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης προσέγγισης, και ιδιαίτερα στην ανάλυση και εφαρμογή της σε ένα πρωτότυπο σύστημα κυψελών καυσίμου για τις οικιακές εφαρμογές, στην παροχή ποσοτικών προβλέψεων για τα πλέον σημαντικά χημικά είδη σε ολόκληρο το σύστημα, και η περαιτέρω διερεύνηση των κρίσιμων διαδικασιών στα πλαίσια της συνολικής θερμο-χημικής βελτιστοποίησης του ολοκληρωμένου συστήματος. Η προτεινόμενη μεθοδολογία, αποτελεί εργαλείο σχεδιασμού για την ακριβή παραμετροποίηση και βελτιστοποίηση SOFC συστημάτων, τόσο σε επίπεδο συνιστώσας όσο και συστήματος, και μπορεί να συμπληρώσει άλλες προσεγγίσεις μοντελοποίησης (σταθερής κατάστασης ή δυναμικές) του συστήματος.



Σχήμα E 2.3 Η δομή της παρούσας διατριβής

Μέρος Β – Ανάπτυξη λεπτομερών μοντέλων χημικής κινητικής

Κεφάλαιο 3 – Λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής για την καύση αιθανόλης

3.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση πειραματικών και υπολογιστικών μελετών

Υπάρχει πληθώρα πειραματικών ερευνών για την πυρόλυση και οξειδωση αιθανόλης σε ομοιογενή συστήματα. Μια περιεκτική ανασκόπηση παρέχεται από τους Kasper *et al.* (2007), η οποία καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος των σχετικά πρώιμων έργων. Η πυρόλυση της αιθανόλης σε αντιδραστήρες ροής υπό ατμοσφαιρική πίεση και σε υψηλές θερμοκρασίες (> 1000 K) έχει μελετηθεί από τον Ratzoll (1985), που πραγματοποίησε πειράματα σε έναν αντιδραστήρα εμβολικής ροής σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες και για συνολικό χρόνο παραμονής από 5.3 έως 6.6 ms. Η πυρόλυση αιθανόλης σε αντιδραστήρες ροής σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (< 1000 K) και πιέσεις έως και 12 atm έχει μελετηθεί επίσης από τους Li *et al.* (2001), ενώ οι Peg *et al.* (2007) μέτρησαν τα προφίλ των κύριων σταθερών προϊόντων από την ατμοσφαιρική πυρόλυση αιθανόλης σε θερμοκρασίες έως 1500 K σε ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα εμβολικής ροής. Η οξειδωση αιθανόλης σε έναν ατμοσφαιρικό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης μελετήθηκε από τους Dagaut *et al.* (1992) για στοιχειομετρικά ($\phi = 1.0$) και πλούσια ($\phi = 2.0$) μίγματα. Η ίδια ομάδα συγγραφέων, έχει επίσης πρόσφατα παρουσιάσει αντίστοιχα δεδομένα για χρόνο παραμονής 0.07 s και τέσσερις τιμές στοιχειομετρίας μίγματος ($\phi = 0.25, 0.5, 1.0$ και 2.0) (Lerplat *et al.*, 2011). Οι Norton and Dryer (1992) ανέφεραν εκτεταμένες μετρήσεις από την οξειδωση φτωχών ($\phi = 0.61$) και πλούσιων ($\phi = .24$) σε καύσιμο μιγμάτων αιθανόλης-οξυγόνου υπό ατμοσφαιρική πίεση και για θερμοκρασίες γύρω στους 1100 K. Οι Li *et al.* (2007) επέκτειναν το παραπάνω σύνολο πειραματικών δεδομένων σε υψηλότερες πιέσεις (3 - 12 atm) και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (800 - 950 K). Τέλος, οι Alzueta and Hernandez (2002) διεξήγαγαν μια πειραματική μελέτη της οξειδωσης της αιθανόλης σε ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα ροής υπό ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 700 έως 1500 K.

Επιπλέον των μελετών οξειδωσης και πυρόλυσης σε αντιδραστήρες ροής και ανάμιξης, πολλές μελέτες για τον χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης μιγμάτων αιθανόλης είναι διαθέσιμες στη βιβλιογραφία. Οι Cooke *et al.* (1971) ήταν οι πρώτοι που αναφέρουν χρόνους καθυστέρησης ανάφλεξης σε σωλήνες κρουστικού κύματος (shock tubes) για στοιχειομετρικά μίγματα μεθανόλης και αιθανόλης σε υψηλές θερμοκρασίες (1570 - 1870 K). Διερεύνηση της ανάφλεξης μειγμάτων αιθανόλης/οξυγόνου/αργού στο θερμοκρασιακό εύρος 1300-1700 K, για πιέσεις 1.0 και 2.0 atm, και λόγους ισοδυναμίας καυσίμου $\phi = 0.5, 1.0, 2.0$, πραγματοποιήθηκε από τους Natarajan and Bhaskaran (1981). Οι Simmie και συνεργάτες (Dunphie *et al.*, 1991; Curran *et al.*, 1992) επίσης πραγματοποίησαν πειράματα για μείγματα φτωχά και πλούσια σε καύσιμο ($\phi = 0.25 - 2.0$) και για πιέσεις από 1.8 μέχρι 4.6 bar στο θερμοκρασιακό εύρος 1080–1900 K.

Παρά την αδιαμφισβήτητη αξία των πειραματικών δεδομένων από φλόγες προανάμιξης στην διαδικασία ανάπτυξης μοντέλων χημική κινητική, μόνο σχετικά πρόσφατα παρουσιάστηκαν στην βιβλιογραφία πλήρεις πειραματικές εργασίες. Σε μια πρώιμη προσπάθεια, οι Tanoff *et al.* (1992) μελέτησαν μια φτωχή σε καύσιμο ($\phi = 0.5$) χαμηλής πίεσης φλόγα προανάμιξης ($p = 30$ mbar) αιθανόλης. Οι Taatjes *et al.* (2006) μελέτησαν μια πλούσια φλόγα προανάμιξης χρησιμοποιώντας σύστημα σπεκτροσκοπίας μάζας με μοριακή δέσμη (Molecular Beam Mass Spectrometry, MBMS) και μετρώντας απ' ευθείας πειραματικά για πρώτη φορά προφίλ αιθανόλης (βινυλική αλκοόλη, CH_2CHOH) με ακρίβεια $\pm 40\%$. Οι Saxena and Williams (2007) αναφέρουν μετρήσεις από C_1 - C_2 σταθερά ενδιάμεσα χημικά είδη από ατμοσφαιρικής πίεσης φλόγα αιθανόλης μερικής προανάμιξης σε μια διάταξη αντίθετων ακροφυσίων (counterflow configuration). Πιο πρόσφατα, οι Kasper *et al.* (2007),

χρησιμοποιώντας σύστημα MBMS μελέτησαν ενδελεχώς μια στοιχειομετρική ($\phi = 1.00$) και μια πλούσια ($\phi = 2.57$), χαμηλής πίεσης ($p = 50$ mbar) φλόγα προανάμιξης αιθανόλης. Τέλος, οι Leplat *et al.* (2011) παρέχουν πειραματικά δεδομένα για τρεις στρωτές φλόγες προανάμιξης (με τιμές στοιχειομετρίας μίγματος $\phi = 0.75$, $\phi = 1.00$ και $\phi = 1.25$) σε χαμηλή πίεση ($p = 50$ mbar).

Πέραν των σταθεροποιημένων φλογών προανάμιξης, που χρησιμοποιούνται κυρίως για λεπτομερείς μετρήσεις παραγόμενων χημικών ειδών, οι αδιαβατικές φλόγες προανάμιξης έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της στρωτής ταχύτητας καύσης μιγμάτων αιθανόλης-αέρα για διάφορες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Ο Gülder (1982) χρησιμοποίησε την διάταξη της βόμβας σταθερού όγκου (constant volume bomb) για την πραγματοποίηση πειραμάτων σε ένα εύρος συνθηκών για μίγματα αιθανόλης-αέρα ($1 - 8$ atm, $300 - 500$ K, $\phi = 0.7 - 1.4$). Οι Egolforoulos *et al.* (1992) μελέτησαν την ταχύτητα καύσης στην διάταξη αντικριστών ακροφυσίων (twin counterflow configuration) υπό ατμοσφαιρική πίεση, για θερμοκρασίες $T = 363, 428$ και 453 K, και μίγματα με λόγο ισοδυναμίας καυσίμου $\phi = 0.55 - 1.8$. Πιο πρόσφατα, οι Liao *et al.* (2007), μέτρησαν ταχύτητες φλόγας αιθανόλης σε βόμβα σταθερού όγκου, για μίγματα με λόγο ισοδυναμίας $\phi = 0.7 - 1.4$ στους 358 K. Τέλος, οι Bradley *et al.* (2009), προσδιόρισαν τις ταχύτητες καύσης φτωχών και πλούσιων σε καύσιμο μιγμάτων αιθανόλης αέρα ($\phi = 0.7 - 1.5$), στο θερμοκρασιακό εύρος $T = 300 - 393$ K, και για υψηλές πιέσεις (μέχρι 14 atm), σε μια διάταξη σφαιρικής βόμβας έκρηξης (spherical explosion bomb).

Παράλληλα με τις παραπάνω πειραματικές εργασίες, υπήρξε πρόοδος και σχετικά με την δημιουργία υπολογιστικών εργαλείων για την περιγραφή της καύσης αιθανόλης. Μια πρώιμη εργασία μοντελοποίησης για τη χημεία καύσης αιθανόλης διεξήχθη από τους Natarajan and Bhaskaran (1981), οι οποίοι πρότειναν έναν συμπαγή (56 στοιχειώδεις αντιδράσεις μεταξύ 26 χημικών ειδών) μηχανισμό για να μοντελοποιήσουν με επιτυχία τα δεδομένα τους από τα πειράματα καθυστέρησης ανάφλεξης σε σωλήνα κρουστικού κύματος. Ο Simmie και οι συνεργάτες του (Curran *et al.*, 1992; Dunphie and Simmie, 1991) επίσης ανέπτυξαν έναν μηχανισμό για την αναπαραγωγή των πειραματικών τους αποτελεσμάτων από μελέτη για τον χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης. Πιο συγκεκριμένα, οι Dunphy and Simmie (1991), επέκτειναν έναν δημοσιευμένο μηχανισμό οξειδωσης μεθανόλης με τα σχετικά με την αιθανόλη χημικά είδη και αντιδράσεις, και κατόπιν πραγματοποίησαν βελτιστοποίηση των σταθερών των ρυθμών αντίδρασης, καταλήγοντας σε έναν μηχανισμό από 97 αντιδράσεις μεταξύ 30 χημικών ειδών. Κατόπιν, οι Norton and Dryer (1992) ανέπτυξαν επίσης έναν μηχανισμό χημικής κινητικής για να μοντελοποιήσουν ικανοποιητικά τα δεδομένων τους από πειράματα σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR) και υπογράμμισαν για πρώτη φορά την σημασία των τριών ισομερών C_2H_5O ως βασικά ενδιάμεσα χημικά είδη. Οι Dagaut *et al.* (1992), πρότειναν έναν λεπτομερή μηχανισμό από 432 αντιδράσεις μεταξύ 61 ειδών, προκειμένου να περιγράψουν τα πειραματικά τους δεδομένα από την οξείδωση αιθανόλης σε αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης (PSR).

Ο πρώτος ολοκληρωμένος λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής για την οξείδωση αιθανόλης αναπτύχθηκε από τον Marinon (1999) και επικυρώθηκε ενάντια σε σχεδόν κάθε διαθέσιμο πειραματικό δεδομένο σχετικά με στρωτή ταχύτητες καύσης αιθανόλης, χρόνους καθυστέρησης ανάφλεξης και προφίλ χημικών είδη από αντιδραστήρες PSR και PFR με σημαντική επιτυχία. Ο μηχανισμός αποτελείται από 372 στοιχειώδεις αντιδράσεις μεταξύ 56 χημικών ειδών, μέχρι και συμπεριλαμβανομένης της C_3 χημείας. Οι κατοπινές προσπάθειες μοντελοποίησης (π.χ. Li *et al.*, 2007; Saxena and Williams, 2007) έχουν βασιστεί σε μεγάλο βαθμό στον μηχανισμό του Marinon (1999), κυρίως σε ότι αφορά την αρχική περιγραφή της διάσπασης της C_2H_5OH . Οι Li *et al.* (2007) αναθεώρησαν τα αρχικά βήματα μοριακής διάσπασης (unimolecular decomposition reactions) της αιθανόλης ώστε να μοντελοποιήσουν τα πειραματικά τους δεδομένα πυρόλυσης σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (Li *et al.*, 2001). Οι Saxena and Williams (2007), δημιούργησαν έναν μηχανισμό για να περιγράψουν ικανοποιητικά δεδομένα από τις φλόγες αιθανόλης στην διάταξη αντικριστών ακροφυσίων. Σε μια σχετική εργασία, οι Leplat *et al.* (2008) πραγματοποίησαν μια συγκριτική μελέτη σχετικά με δημοσιευμένους

μηχανισμούς αιθανόλης (Dagaut *et al.*, 1992; Norton and Dryer, 1992; Dunphie and Simmie, 1991; Marinov, 1999). Σε συνέχεια της παραπάνω εργασίας, οι Leplat *et al.* (2011) ανέπτυξαν ένα λεπτομερές μηχανισμό χημικής κινητικής, αποτελούμενο από 252 στοιχειώδεις αντιδράσεις μεταξύ 36 χημικών ειδών, προκειμένου να περιγράψουν πειραματικά τους δεδομένα από στρωτές φλόγας προανάμιξης και αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης.

Κατά την τελευταία δεκαετία, ένας αρκετά μεγάλος αριθμός αντιδράσεων που σχετίζονται με την χημεία καύσης της αιθανόλης έχει υποστεί σημαντικές αναθεωρήσεις στη βιβλιογραφία. Τα στοιχεία αυτά, σε συνδυασμό με όλα τα πειραματικά δεδομένα φλογών προανάμιξης, καθιστούν αναγκαία μια κριτική αξιολόγηση και πιθανή επαναξιολόγηση των χημικών μονοπατιών οξειδωσης και πυρόλυσης αιθανόλης. Ο πρωταρχικός στόχος του παρόντος κεφαλαίου είναι η ανάπτυξη ενός πλήρους λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής για την πυρόλυση, οξείδωση και καύση αιθανόλης, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στις στρωτή φλόγες προανάμιξης. Ο μηχανισμός επικυρωποιήθηκε ενάντια πειραματικών δεδομένων από περίπου 50 ξεχωριστά πειραματικά σετ, τα οποία συνοψίζονται στον Πιν. E3.1. Ακόμη, οι αρχικές και συνοριακές συνθήκες των φλογών που μοντελοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία αναγράφονται στον Πιν. E3.2.

Αντιδραστήρας	Πίεση	Θερμοκρασία	ϕ	Αναφορά
Στρωτές φλόγες προανάμιξης (Laminar Premixed flames)	30-50 mbar	Πειραματικά προσδιορισμένη	1.00-2.57	Kasper <i>et al.</i> , 2007 Taatjes <i>et al.</i> , 2006 Leplat <i>et al.</i> , 2008
Αντιδραστήρες εμβολικής ροής (Plug Flow Reactors)	1-12 atm	700-1500 K	0.03-1.40	Norton and Dryer, 1992 Alzueta and Hernandez, 2002 Li <i>et al.</i> , 2007
	1-12 atm	950-1473 K	πυρόλυση	Li <i>et al.</i> , 2001 Peg <i>et al.</i> , 2007
Αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης (Perfectly Stirred Reactors)	1 atm	1064-1077 K	1.00-2.00	Dagaut <i>et al.</i> , 1992
Στρωτή ταχύτητα καύσης (Laminar Flames Speeds)	1 bar	298-550 K*	0.60-1.80	Gülde, 1982 Egolfopoulos <i>et al.</i> , 1992 Liao <i>et al.</i> , 2007 Bradley <i>et al.</i> , 2009
Χρόνος καθυστέρησης ανάφλεξης (Ignition Time Delay)	1-4.6 bar	1050-1600 K	0.25-2.00	Cooke <i>et al.</i> , 1971 Natarajan and Bhaskaran, 1981 Curran <i>et al.</i> , 1992

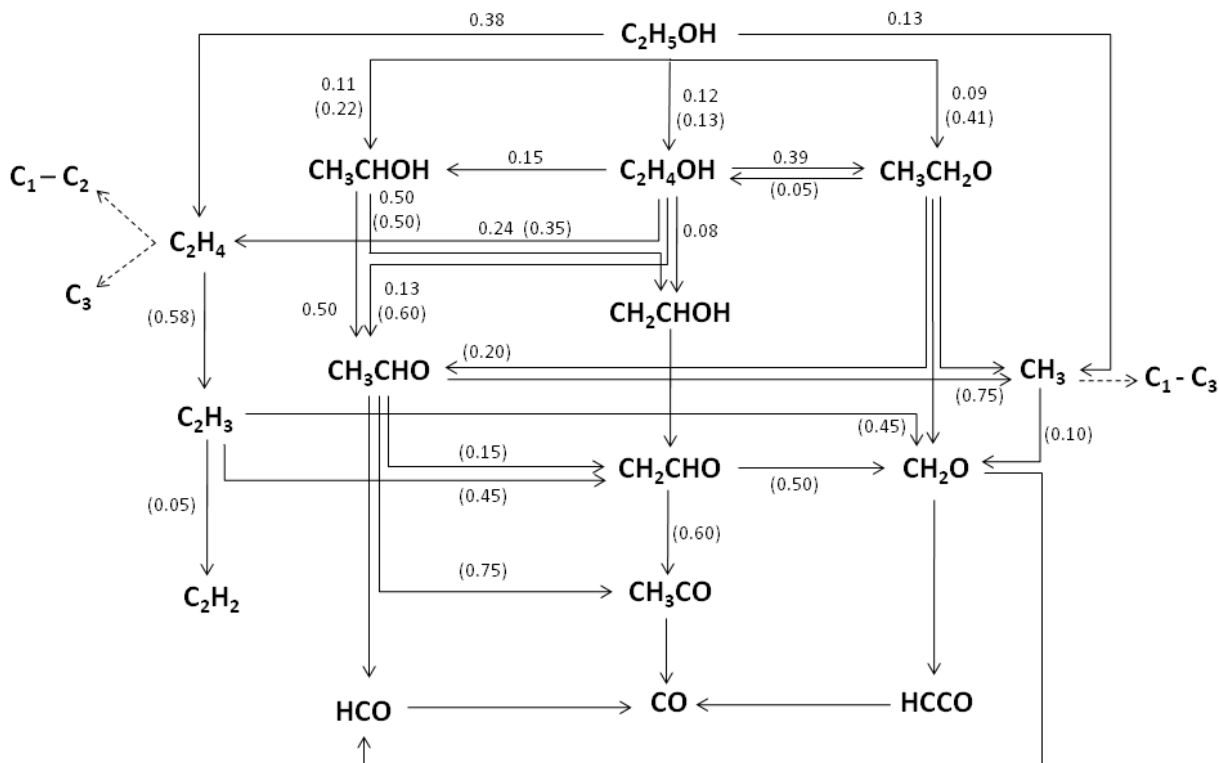
Πίνακας E 3.1 Στόχοι επικύρωσης (validation targets) του μηχανισμού για την καύση αιθανόλης στην παρούσα διατριβή.
* Αρχική θερμοκρασία.

#	ϕ	$X_{C_2H_5OH}$	X_{O_2}	X_{Ar}	Πίεση (Torr)	Ροή μάζας (gr/cm ² s)	v_{in} (cm/s)	T_{adiab} (K)	$T_{measured}$ (K)	Αναφορά
1	1.00	0.1875	0.5625	0.2500	37.5	-	50	2652	1960	Kasper <i>et al.</i> , 2007
2	1.96	0.2700	0.4130	0.3170	35	$3.83 \cdot 10^{-3}$	-	2360	2245	Taatjes <i>et al.</i> , 2006
3	2.57	0.3462	0.4038	0.2500	37.5	-	50	1938	1900	Kasper <i>et al.</i> , 2007
4	1.0	0.6090	0.2060	0.7250	37.5	-	55.7	1883	2355	Leplat <i>et al.</i> , 2008

Πίνακας E 3.2 Οριακές και συνοριακές συνθήκες για την μοντελοποίηση των φλογών προανάμιξης αιθανόλης που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. X_i : γραμμομοριακά κλάσματα; Η αδιαβατική θερμοκρασία φλόγας T_{adiab} υπολογισμένη στους 300K. $T_{measured}$: η μέγιστη θερμοκρασία που μετρήθηκε πειραματικά στην φλόγα.

3.2 Χημεία καταστροφής της αιθανόλης

Ένα στιγμιότυπο της χημείας καύσης της αιθανόλης απεικονίζεται στο Σχ. Ε3.1. Το διάγραμμα παρουσιάζει τις χημικές οδούς της ροής του άνθρακα από το αρχικό καύσιμο έως και τον σχηματισμό του CO. Οι ποσοτικές πληροφορίες που αναγράφονται έχουν προκύψει από ανάλυση ρυθμού παραγωγής (rate-of-production analysis), ενώ οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στο σημείο του 50% της κατανάλωσης αρχικού καυσίμου για την πλούσια σε καύσιμο ($\phi = 2.57$), χαμηλής πίεσης ($p = 50$ mbar) φλόγα χαμηλής των Kasper *et al.* (2007), και τον φτωχό σε καύσιμο ($\phi = 0.6$), υψηλής πίεσης ($p = 6$ atm) και ενδιάμεσης θερμοκρασίας ($T = 860$ K) αντιδραστήρα εμβολικής ροής των Li *et al.* (2007).



Σχήμα Ε 3.1 Κύριες χημικές οδοί της ροής του άνθρακα από το αρχικό καύσιμο έως και τον σχηματισμό του CO, για (α) την πλούσια σε καύσιμο ($\phi = 2.57$), χαμηλής πίεσης ($p = 50$ mbar) φλόγα χαμηλής των Kasper *et al.* (2007) (σκέτοι αριθμοί) και για (β) τον φτωχό σε καύσιμο ($\phi = 0.6$), υψηλής πίεσης ($p = 6$ atm), χαμηλής θερμοκρασίας ($T = 860$ K) αντιδραστήρα εμβολικής ροής των Li *et al.* (2007) (νούμερα στις παρενθέσεις).

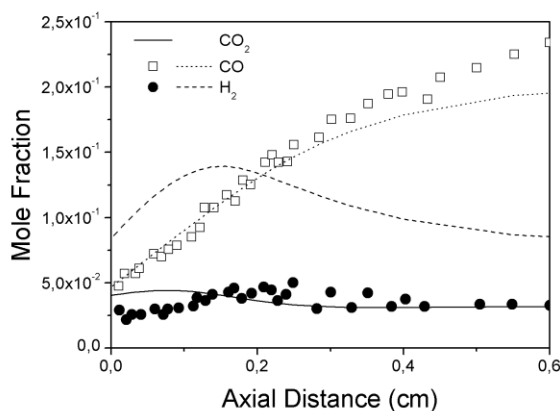
Η αρχική διάσπαση της αιθανόλης πραγματοποιείται μέσω των τεσσάρων αντιδράσεων μοριακής διάσπασης (unimolecular decomposition reactions) που οδηγούν στον σχηματισμό C₁ και C₂ χημικών ειδών, και μέσω των αντιδράσεων αφαίρεσης ατομικού υδρογόνου (H radical abstraction reactions), που οδηγούν στο σχηματισμό των τριών C₂H₅O ισομερών ριζών. Ακολουθώντας τον Marinov (1999), οι τέσσερις αντιδράσεις διάσπασης είναι (βλ. Appendix Ia για την σταθερά του ρυθμού της κάθε αντίδρασης που χρησιμοποιείται στον μηχανισμό):



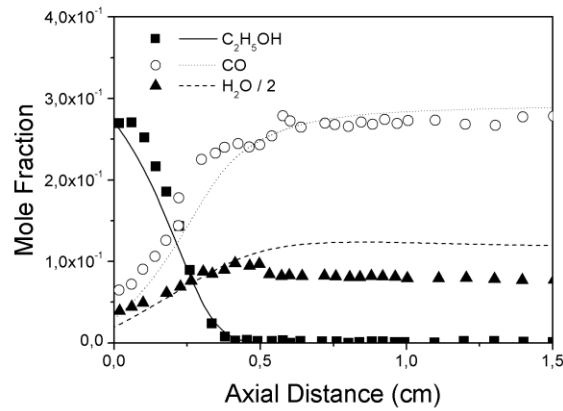
Από τις παραπάνω αντιδράσεις, η αντίδραση (R279) είναι κυρίαρχη υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, με την αντίδραση (R277) να κυριαρχεί στις υψηλές πιέσεις και τις υψηλές θερμοκρασίες. Το κανάλι C_2H_5+OH (αντίδραση R278) γίνεται επίσης ανταγωνιστικό στις υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, ενώ η αντίδραση (R280) είναι δευτερευούσης σημασίας κάτω από όλες τις συνθήκες. Και για τις τέσσερις παραπάνω αντιδράσεις διάσπασης, χρησιμοποιούνται οι ρυθμοί που υπολόγισε ο Marinon (1999). Η επιλογή έγινε με βάση τα αποτελέσματα που έδωσαν υπολογισμοί που χρησιμοποιούσαν άλλους ρυθμούς που εμφανίζονται στην βιβλιογραφία (Saxena and Williams, 2007; Park *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2001; 2004). Αναλυτικά η διαδικασία επιλογής των ρυθμών των αντιδράσεων (R212) – (R215) περιγράφεται στο (Vourliotakis *et al.*, 2008a, 2009).

Η αφαίρεση ατομικού υδρογόνου από την αιθανόλη μπορεί να πραγματοποιηθεί από τρεις διαφορετικές θέσεις του αρχικού μορίου, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό των τριών πιθανών ισομερών C_2H_5O , τα CH_3CHOH (α-υδροξυαιθυλική ρίζα – α-hydroxyethyl), C_2H_4OH (β-υδροξυαιθυλική ρίζα – β-hydroxyethyl) και CH_3CH_2O (ρίζα αιθόξυ – ethoxy). Οι αντιδράσεις αφαίρεσης υδρογόνου πραγματοποιούνται με επίθεση των ριζών H, O, OH, CH_3 και HO_2 στο αρχικό μόριο της αιθανόλης. Οι αντίστοιχες αντιδράσεις παρατίθενται στο Appendix Ia. Οι ρυθμοί των αντιδράσεων C_2H_5OH+H , C_2H_5OH+O και $C_2H_5OH+CH_3$ προέρχονται από τις δημοσιεύσεις του Lin και των συνεργατών του (Park *et al.*, 2003; Wu *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2004), ενώ οι αντίστοιχοι ρυθμοί για τις αντιδράσεις με τις ρίζες υδροξυλίου (OH) και υδροπεροξυλίου (HO_2) από τον Marinon (1999).

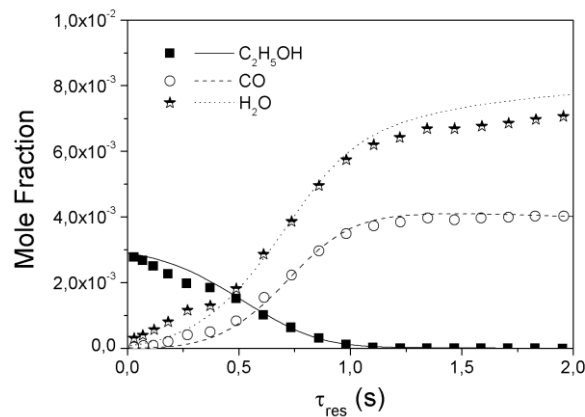
Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι ο προτεινόμενος μηχανισμός οδηγεί γενικά σε πολύ ικανοποιητικές προλέξεις των ρυθμών κατανάλωσης καυσίμου και οξυγόνου, καθώς επίσης και των συγκεντρώσεων των κύριων σταθερών χημικών ειδών. Χαρακτηριστικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχ. E3.2, για την περίπτωση της στοιχειομετρικής ($\phi = 1.00$), χαμηλής πίεσης ($p = 50$ mbar), φλόγας προανάμιξης των Kasper *et al.* (2007), στο Σχ. E3.2, για την περίπτωση της πλούσιας ($\phi = 2.57$), χαμηλής πίεσης ($p = 50$ mbar) φλόγας προανάμιξης των Kasper *et al.* (2007), στο Σχ. E3.3, για την περίπτωση της οξείδωσης στοιχειομετρικού μίγματος αιθανόλης – αέρα ($\phi = 1.00$), υπό υψηλή πίεση ($p = 12$ atm) και ενδιάμεση θερμοκρασία ($T = 800$ K) στον αντιδραστήρα εμβολικής ροής των Li *et al.* (2007), Σχ. E3.4, και στο Σχ. E3.5 για την περίπτωση της πυρόλυσης αιθανόλης υπό ενδιάμεση προς υψηλή θερμοκρασία (Peg *et al.*, 2007).



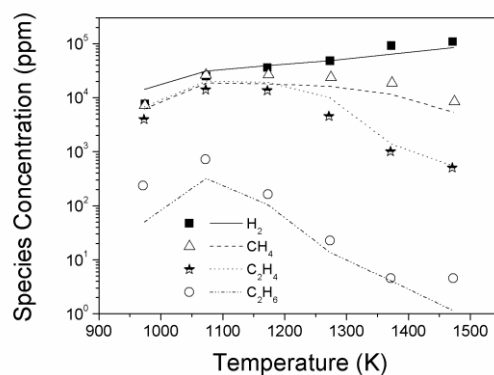
Σχήμα E 3.2 Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ CO_2 , CO και H_2 για την στοιχειομετρική ($\phi = 1.0$), χαμηλής πίεσης ($p = 50$ mbar) φλόγα αιθανόλης. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Kasper *et al.* (2007).



Σχήμα E 3.3 Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ C_2H_5OH , CO και H_2O από την πλούσια σε καύσιμο ($\phi = 2.57$), χαμηλής πίεσης ($p = 50 \text{ mbar}$) φλόγα αιθανόλης. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Kasper et al. (2007).



Σχήμα E 3.4 Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ C_2H_5OH , CO και H_2O από την υψηλής πίεσης ($p = 12 \text{ atm}$) στοιχειομετρική ($\phi = 1.00$) οξείδωση αιθανόλης σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Li et al. (2007).



Σχήμα E 3.5 Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) στην έξοδο του αντιδραστήρα εμβολικής ροής, H_2 , CH_4 , C_2H_4 και C_2H_6 , από την υψηλής θερμοκρασίας πυρόλυση αιθανόλης. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Peg et al. (2007).

Οι υπολογισμοί των φλογών έχουν πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας τα πειραματικά προσδιορισμένα προφίλ θερμοκρασίας, μετατοπισμένα κατά 0.5 mm μακριά από την επιφάνεια του καυστήρα, και αφαιρώντας περίπου

100 K, έτσι ώστε να διορθωθούν οι επιρροές που εισάγονται από τα μετρητικά όργανα δειγματοληψίας χημικών ειδών και μέτρησης θερμοκρασίας (π.χ. Bittner and Howard, 1981; Hartlieb *et al.*, 2000; Hansen *et al.*, 2009). Επίσης, τα προφίλ των χημικών ειδών στις προσομοιώσεις των αντιδραστήρων εμβολικής ροής, έχουν μετατοπιστεί ώστε να υπάρχει ταύτιση της πειραματικής μέτρησης και του υπολογιστικού αποτελέσματος στο σημείο με 50% κατανάλωση καυσίμου (π.χ. Norton and Dryer, 1992; Li *et al.*, 2007).

3.3 Δευτερεύουσες χημικές διαδρομές καύσης αιθανόλης

Η χημεία καταστροφής των ισομερών C₂H₅O είναι κρίσιμη για τον ακριβή καταμερισμό των δευτερευουσών οδών της καταστροφής αιθανόλης. Η θερμοχημεία των παραπάνω χημικών ειδών δεν είναι ακόμη εντελώς ξεκάθαρη στην βιβλιογραφία. Ο Πιν. E3.3 παρουσιάζει τις προτεινόμενες τιμές για την ενθαλπία σχηματισμού των ισομερών C₂H₅O. Είναι φανερό ότι το CH₃CHOH είναι το θερμοδυναμικά σταθερότερο ενώ το CH₃CH₂O το πλέον ασταθές. Στην παρούσα διατριβή, οι τιμές από την βάση δεδομένων του Burcat, οι οποίες βρίσκονται σε πολύ καλή ακρίβεια με τις εκτιμήσεις των Matus *et al.* (2007), έχουν υιοθετηθεί.

Αναφορά	CH ₃ CHOH	C ₂ H ₄ OH	CH ₃ CH ₂ O
Burcat and co-workers (Burcat database 2011)	-54.03	-23.85	-13.60
Marinov, 1999	-43.09	-34.31	-17.15
Konnov Mechanism (Konnov, 2000)	-20.81	-20.81	-16.64
San Diego Mechanism (Saxena and Williams, 2007)	-41.11	-30.01	-17.17
Norton and Dryer, 1992	-63.59	-54.81	-17.15

Πίνακας E 3.3 Τιμές ενθαλπίας σχηματισμού επιλεγμένων μηχανισμών χημικής κινητικής αιθανόλης και της βάσης δεδομένων Burcat. Οι τιμές αναφέρονται στους 298 K.

Σε προηγούμενες δημοσιευμένες σχετικές εργασίες (Marinov, 1999; Li *et al.*, 2001) δεν είχαν εξεταστεί οι αντιδράσεις ισομερισμού μεταξύ των τριών C₂H₅O ισομερών. Εντούτοις, αυτές αναμένονται για να είναι σημαντικές στα υψηλής θερμοκρασίας περιβάλλοντα και συμπεριλαμβάνονται στον παρόντα μηχανισμό. Οι ρυθμοί των αντιδράσεων (R257) και (R258) έχουν υιοθετηθεί από τους Hippler and Viskolcz (2000), οι οποίοι τους προσδιόρισαν εκτελώντας θεωρητικούς υπολογισμούς μοριακής χημείας.



Η καταστροφή κάθε ενός από τα τρία C₂H₅O ισομερή έχει επίσης μελετηθεί στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Πιο συγκεκριμένα, ο Curran (2006) παρουσίασε μια ανασκόπηση των πειραματικών και θεωρητικών ερευνών για την διάσπαση του αιθόξυ (CH₃CH₂O). Η αντίδραση θεωρείται γενικά ότι προχωράει μέσω των CH₂O+CH₃ και CH₃CHO+H καναλιών, με το πρώτο να είναι πάντοτε γρηγορότερο από το δεύτερο (Caralp *et al.*, 1999). Συνεπώς, οι ακόλουθες αντιδράσεις έχουν συμπεριληφθεί στην παρούσα διατριβή. Οι μεταβαλλόμενοι με την πίεση ρυθμοί των αντιδράσεων (R268) και (R270) έχουν υιοθετηθεί από την εργασία των Xu *et al.* (2009).



Σχετικά με τα άλλα δύο υδροξυαιθυλικά C₂H₅O ισομερή, υπάρχουν περιορισμένες πληροφορίες όσον αφορά του ρυθμούς των αντιδράσεων διάσπασης τους. Σύμφωνα με την εργασία των Hippler and Viskolcz (2000), η α-υδροξυαιθυλική ρίζα (CH₃CHOH) διασπάται προς ακεταλδεύδη και προς αιθενόλη (ethanol, vinyl alcohol -

βινιλική αλκοόλη; C_2H_3OH) ενώ η β-υδροξυαιθυλική ρίζα (C_2H_4OH) αποσυντίθεται αποκλειστικά προς αιθανάλη:

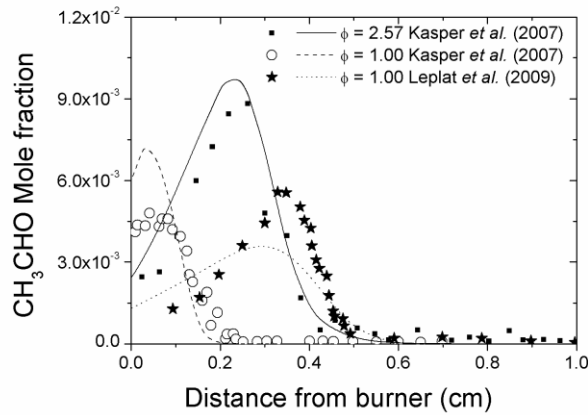


Οι ρυθμοί των ανωτέρω αντιδράσεων έχουν υιοθετηθεί από την εργασία των Xu *et al.* (2009), για πιέσεις μέχρι και 100 atm, ενώ ο ρυθμός στο άνω όριο πίεσης έχει προσεγγιστεί με την τιμή των Hippler and Viskolcz (2000).

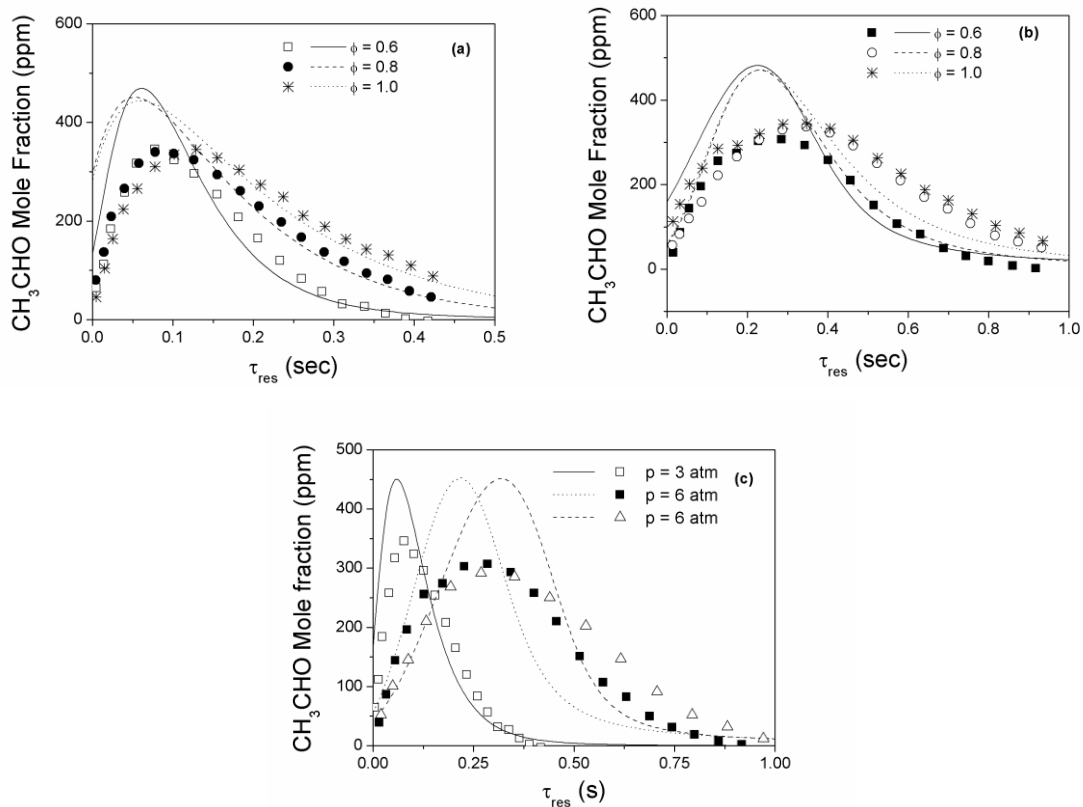
Η χημεία καύσης της β-υδροξυαιθυλική ρίζας είναι στενά συνδεδεμένη με την αντίδραση C_2H_4+OH . Η παραπάνω αντίδραση είναι καθοριστικής σημασίας για την μοντελοποίηση της καύσης (π.χ. Senosiain *et al.*, 2006; Pilling, 2010) και γενικά εξελίσσεται μέσω του σχηματισμού C_2H_3O σύμπλοκου. Ωστόσο, υπάρχουν σημαντικές αβεβαιότητες στο ακριβές μονοπάτι της αντίδρασης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η αντίδραση ευνοεί την σταθεροποίηση του σχηματιζόμενου σύμπλοκου ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες η αφαίρεση ατομικού υδρογόνου κυριαρχεί. Στην παρούσα μελέτη, οι ακόλουθες οδοί έχουν συμπεριληφθεί για την C_2H_4+OH αντίδραση. Οι εξαρτώμενες από την πίεση σταθερές ρυθμού αντίδρασης των Senosiain *et al.* (2006), έχουν υιοθετηθεί για τις παρακάτω αντιδράσεις.



Ένας πλήρης υπο-μηχανισμός για τις ισομερείς δομές C_2H_4O , δηλαδή, την ακεταλδεΐδη (CH_3CHO), την αιθανάλη (C_2H_3OH) και το κυκλικό μόριο οξυράνιο (έποξυ-αιθάνιο, oxirane; $c-C_2H_4O$), έχει επίσης συγκροτηθεί και ενσωματωθεί στον παρόντα μηχανισμό. Οι πρόσφατα καθορισμένοι ρυθμοί των Gupte *et al.* (2007) χρησιμοποιούνται για την διάσπαση της ακεταλδεΐδης στη ρίζα μεθυλίου (methyl, CH_3) και φορμυλίου (formyl, HCO), ενώ έχουν διατηρηθεί τα προτεινόμενα κανάλια αφαίρεσης ατομικού υδρογόνου και τα αντίστοιχα ποσοστά από τους Gupte *et al.* (2007). Η χημεία καταστροφής του οξυράνιου, έχει υιοθετηθεί από την εργασία των Joshi *et al.* (2004). Οι αντιδράσεις ισομερισμού μεταξύ οξυράνιου και ακεταλδεΐδης και οξυράνιου και αιθανάλης συμπεριλαμβάνονται επίσης Joshi *et al.* (2004). Τελικά, ο μηχανισμός οδηγεί σε αποδεκτή συμφωνία μεταξύ των υπολογισμένων και των πειραματικών επιπέδων ακεταλδεΐδης και στις δύο φλόγες των Kasper *et al.* (2007) και αυτή των Lepat *et al.* (2008), Σχ. E3.6, και στους αντιδραστήρες εμβολικής ροής των Li *et al.* (2007), Σχ. E3.7.

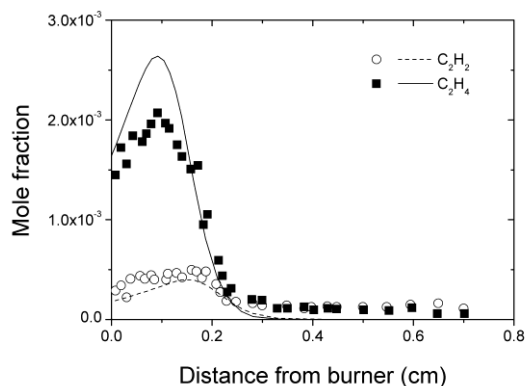


Σχήμα E 3.6 Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ C_2H_4O ισομερών από πλούσιες σε καύσιμο, χαμηλής πίεσης, φλόγες αιθανόλης. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Kasper *et al.* (2007), Leplat *et al.* (2008).

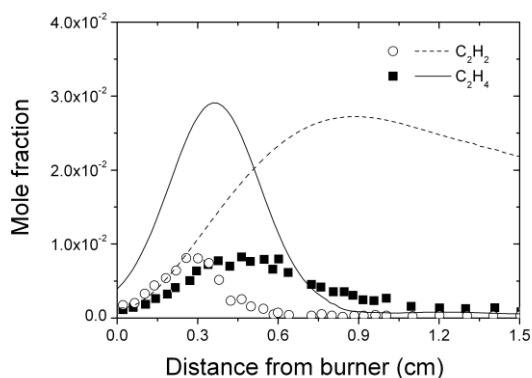


Σχήμα E 3.7 Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ CH_3CHO από την υψηλής πίεσης οξείδωση αιθανόλης σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής: επίδραση της αρχική στοιχειομετρίας ($\phi = 0.60, 0.80$ και 1.00) σε πίεση (a) 3 atm και (b) 6 atm και (c) επίδραση της πίεσης ($p = 3, 6$ και 9 atm) για μίγμα με $\phi = 0.60$.

Η αξιολόγηση της χημείας των C_2H_4 και C_2H_2 στις φλόγες προανάμιξης αιθανόλης παρουσιάζει κάποια προβλήματα. Τα υπολογιστικά επίπεδα αιθυλενίου και ακετυλενίου στην στοιχειομετρική φλόγα των Kasper *et al.* (2007) είναι σε άριστη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, Σχ. E3.8. Επιπλέον, οι προβλέψεις του μηχανισμού τόσο για το C_2H_4 και το C_2H_2 στην πλούσια $\phi = 2.57$ φλόγα των Kasper *et al.* (2007), που εμφανίζεται στο Σχ. E3.9, είναι σχεδόν τρεις φορές υψηλότερες από ό, τι οι μετρούμενες τιμές.



Σχήμα E 3.8 Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ C_2H_4 και C_2H_2 στην στοιχειομετρική ($\phi = 1.00$) χαμηλής πίεσης ($p = 50$ mbar) φλόγα των Kasper *et al.* (2007).



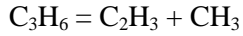
Σχήμα E 3.9 Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ C_2H_4 και C_2H_2 στην πλούσια σε καύσιμο ($\phi = 2.57$) χαμηλής πίεσης ($P = 50$ mbar) φλόγα των Kasper *et al.* (2007).

Η ανάλυση ρυθμού παραγωγής υποδεικνύει ότι στην στοιχειομετρική φλόγα των Kasper *et al.* (2007), η απευθείας διάσπαση του C_2H_4OH στο C_2H_4 (αντίδραση R171) και η αντίδραση R182 ($C_2H_5+M = C_2H_4+H+M$) συνεισφέρουν εξίσου στον σχηματισμό του αιθυλενίου. Να σημειωθεί ότι, υπό στοιχειομετρικές συνθήκες, η διάσπαση της β-υδροξυαιθυλικής ρίζας στο C_2H_4 είναι το δεύτερο μονοπάτι καταστροφής της μετά την αντίδραση με μοριακό οξυγόνο, R255 (με μια αναλογία περίπου 1.5:1). Το ακετυλένιο, συνδέεται άμεσα με την χημεία κατανάλωσης αιθυλενίου, μέσω των αντιδράσεων με τις ρίζες βινυλίου. Η παραπάνω εξαιρετική συμφωνία μεταξύ υπολογισμών και πειραμάτων για την στοιχειομετρική φλόγα, υποδηλώνει την επάρκεια του σχετικού τμήματος του μηχανισμού. Αντιθέτως, στην πλούσια φλόγα (Kasper *et al.*, 2007), το αιθυλένιο σχηματίζεται απευθείας από την αιθανόλη και η αντίδραση R279 αποτελεί περισσότερο από το 70% του συνολικού ρυθμού παραγωγής, και καταναλώνεται με αντιδράσεις αφαίρεσης που οδηγούν στην ρίζα βινυλίου, ακριβώς όπως και στην στοιχειομετρική φλόγα περιγράφεται παραπάνω.

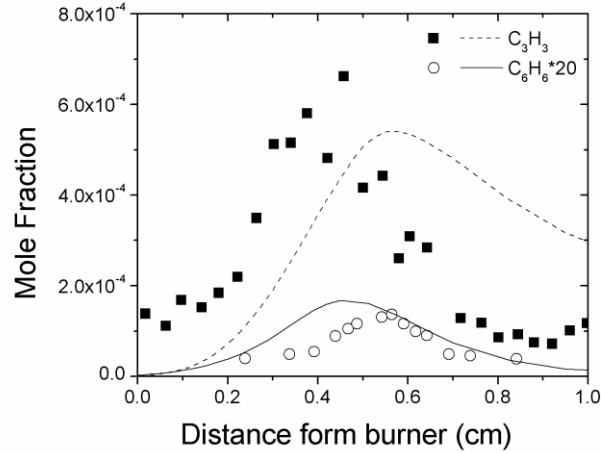
3.4. Χημεία σχηματισμού βενζολίου σε φλόγες αιθανόλης

Μια σειρά διαφορετικών χημικών οδών σχηματισμού βενζολίου σε φλόγες αιθανόλης έχει εξεταστεί στην παρούσα διατριβή. Αυτές οι οδοί περιλαμβάνουν την αντίδραση ανασυνδυασμού των ριζών προπαργυλίου (propargyl, C_3H_3), τη προσθήκη προπαργυλίου στο προπαδιένιο (ή αλλένιο, allene: $a-C_3H_4$), την προσθήκη ακετυλενίου στο $n-C_4H_3$ και το $1,3-C_4H_5$, καθώς και τη προσθήκη της ρίζας βινυλίου (vinyl, C_2H_3) στο 1,3-βουταδιένιο ($1,3-C_4H_6$) και το βινυλακετυλένιο (vinylacetylene: C_4H_4). Όπως φαίνεται και στο Σχ. E3.10, τα επίπεδα βενζολίου προλέγονται πολύ ικανοποιητικά. Εν αντιθέσει, σημαντική απόκλιση υπάρχει ανάμεσα στα

πειραματικά δεδομένα των Kasper *et al.* (2007) και το υπολογιστικό προφίλ για το C_3H_3 . Αυτή η απόκλιση είναι πιθανό να οφείλεται σε κάποιο βαθμό στην λανθασμένη έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης (R377), η διόρθωση της οποίας ξεφεύγει από τον σκοπό της παρούσας διατριβής.



(R378)



Σχήμα E 3.10 Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ C_3H_3 και C_6H_6 από την πλούσια σε καύσιμο ($\phi = 2.57$), χαμηλής πίεσης ($p = 50 \text{ mbar}$) φλόγα αιθανόλης. Πειραματικά δεδομένα είναι από Kasper *et al.* (2007).

Κεφάλαιο 4 – Λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής για την καύση των C₃H₄ ισομερών καυσίμων σε φλόγες προανάμιξης

4.1 Εισαγωγή

Η μελέτη της καύσης των C₃H₄ ισομερών καυσίμων (προπαδιένιο ή αλλενίο, a-C₃H₄ και προπίνιο p-C₃H₄) είναι σημαντική καθώς οι ενώσεις αυτές σχηματίζονται σε κάθε διεργασία καύσης μεγαλύτερων μορίων (π.χ. επτάνιο, οκτάνιο) και συμμετέχουν ενεργά στις διεργασίες σχηματισμού ανθρακούχων ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους (π.χ. Richter and Howard, 2002). Οι πρώιμες μελέτες για την χημεία καύσης του προπαδιενίου και του προπινίου αναφέρονται στην πειραματική μελέτη φλογών προανάμιξης πλούσιων μιγμάτων: μεθανίου και a-C₃H₄ (Law *et al.*, 2005), υδρογόνου και a-C₃H₄, (Pauwels *et al.*, 1995), ακετυλενίου και a-C₃H₄ (Miller *et al.*, 1996), αιθυλενίου και a-C₃H₄ (Law *et al.*, 2005), και τέλος μεθανίου και p-C₃H₄ (Gueniche *et al.*, 2006).

Οι τελευταίες εξελίξεις στον τομέα της διαγνωστικής φλογών, προσφέρουν πλέον την δυνατότητα διαχωρισμού των ισομερών δομών που συναντούνται σε μελέτες καύσης με ικανοποιητική ακρίβεια. Οι Hansen *et al.* (2007, 2009) χρησιμοποίησαν προηγμένες τεχνικές MBMS για να προσδιορίσουν τα παραγόμενα χημικά είδη από στοιχειομετρικές και πλούσιες σε καύσιμο φλόγες προανάμιξης προπαδιενίου και προπινίου, βλ. Πιν. Ε4.1.

Φλόγα	Καύσιμο	φ	Διαλύτης	p (mbar)	u ₀ (cm/s)	Αναφορά
A	a-C ₃ H ₄	1.00	Ar (44.4%)	33.3	43.2	Hansen <i>et al.</i> , 2009
B	p-C ₃ H ₄	1.00	Ar (44.4%)	33.3	43.2	Hansen <i>et al.</i> , 2009
C	a-C ₃ H ₄	1.80	Ar (40.8%)	33.3	48.2	Hansen <i>et al.</i> , 2007
D	p-C ₃ H ₄	1.80	Ar (40.8%)	33.3	48.2	Hansen <i>et al.</i> , 2007

Πίνακας Ε 4.1 Αρχικές συνθήκες για τις φλόγες C₃H₄ που μοντελοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Οι τιμές ταχυτήτων αναφέρονται στους 298 K.

Αρκετοί λεπτομερείς μηχανισμοί χημικής κινητικής για την καύση αλλενίου και προπινίου έχουν αναπτυχθεί τις τελευταίες δύο δεκαετίες, οι περισσότεροι βασιζόμενοι εν μέρει στα πειραματικά δεδομένα των παραπάνω φλογών (Curran *et al.*, 1996; Fournet *et al.*, 1999; Davis *et al.*, 1999; Faravelli *et al.*, 2000), βλ. και Πιν. Ε4.2. Πιο πρόσφατα, οι Hansen *et al.* (2007, 2009) βελτίωσαν ένα δημοσιευμένο μοντέλο, προκειμένου να μοντελοποιήσουν τις δικές τους φλόγες προανάμιξης με επιτυχία.

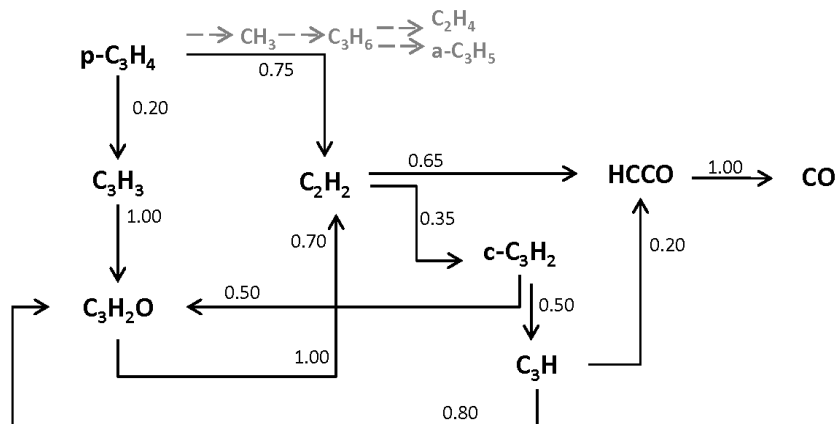
Παρά την επιτυχία των παραπάνω μοντέλων, κάποια ζητήματα στην μοντελοποίηση της χημείας των C₃H₄ χημικών ειδών όταν αυτά αντιμετωπίζονται ως καύσιμα και όχι ως ενδιάμεσα χημικά είδη (σε αντιδιαστολή με ότι περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3), χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης: η αρχική διάσπαση του καυσίμου, οι αντιδράσεις ισομερισμού μεταξύ a-C₃H₄ και p-C₃H₄, τα θερμοδυναμικά δεδομένα για τα παραγόμενα C₃H_x χημικά είδη και οι διαδικασίες σχηματισμού προϊόντων μεγάλου μοριακού βάρους. Ο σκοπός της παρούσας διατριβής είναι να χρησιμοποιήσει και βελτιώσει περαιτέρω τον λεπτομερή μηχανισμό NTUA.HMCS έτσι ώστε να μοντελοποιηθούν με ακρίβεια οι φλόγες του Πίν. Ε4.1. Εκτεταμένες αναλύσεις ρυθμού παραγωγής εφαρμόζονται για να μελετηθούν τα αρχικά στάδια εξέλιξης των φλογών και πιο συγκεκριμένα ο λόγος μεταξύ των C₁, C₂ και C₃ αλυσίδων καθώς και τα χημικά μονοπάτια σχηματισμού βενζολίου (ως χαρακτηριστικό χημικό είδος για τις διεργασίες σχηματισμού αιθάλης). Ακόμη, πραγματοποιείται αξιολόγηση των διαθέσιμων θερμοδυναμικών δεδομένων για τα C₃H_x χημικά είδη.

Μηχανισμός	Χημ. Είδη	Αντιδράσεις	Αναφορά	Σχόλια
NTUA.HMCS	121	733	Vourliotakis <i>et al.</i> , 2011c	Φλόγες προανάμιξης και ιδανικοί αντιδραστήρες C ₁ -C ₆ υδρογονανθρακικών καυσίμων και C ₁ -C ₂ αλκοολών.
DLR	109	832	Braun-Unkhoff <i>et al.</i> , 2010 Slavinskaya and Frank, 2009	Φλόγες προανάμιξης και ιδανικοί αντιδραστήρες, χημεία PAH σε φλόγες ατμοσφαιρικής πίεσης
USC mechanism: “High-Temperature Combustion Reaction Model of H ₂ /CO/C ₁ -C ₄ Compounds”	111	784	Wang <i>et al.</i> , 2007	H ₂ /CO/C ₁ -C ₄ Compounds
Nancy CNRS mechanism	175	1134	Gueniche <i>et al.</i> , 2008	C ₁ -C ₄ φλόγες, χημεία PAH
Konnov Mechanism (version 0.5)	127	1207	Konnov, 2009	C ₁ -C ₃ , χημεία των N-H-O, σχηματισμός NOx σε φλόγες, χημεία μετάκαυσης
San Diego Mechanism (version 2009)	46	235	University of California San Diego, 2009 Petrova and Williams, 2006 Saxena and Williams, 2007	C ₁ -C ₃ φλόγες, έναυση, χημεία σε κρουστικά κύματα

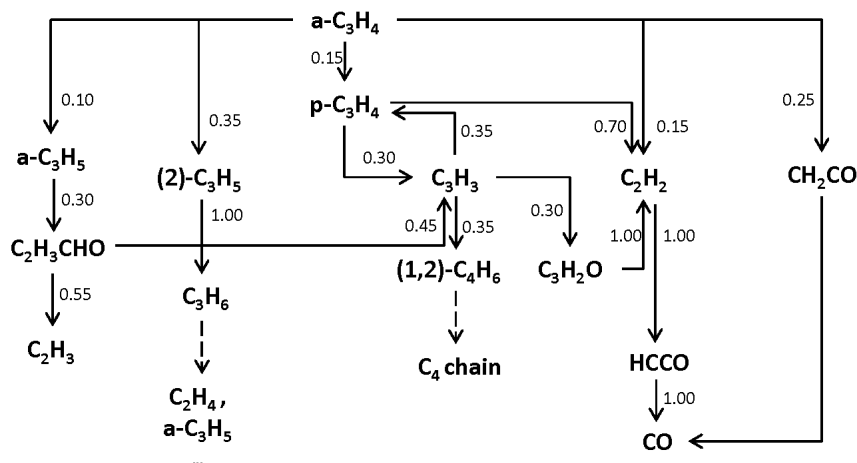
Πίνακας E 4.2 Επιλεγμένοι μηχανισμοί για την καύση C₃H₄ από την βιβλιογραφία. Η επιλογή των παραπάνω μηχανισμός έχει εν μέρει βασιστεί στην προκαταρκτική μελέτη για την αξιολόγηση της C₃ χημείας που παρουσιάστηκε Vourliotakis *et al.* (2011b).

4.2. Χημεία καταστροφής των καυσίμων προπαδιένιο (αλλένιο) και προπίνιο

Ένα στιγμιότυπο της χημείας καύσης της στοιχειομετρικής φλόγας προπινίου και της πλούσιας ($\phi = 1.8$) φλόγας προπαδιενίου των Hansen *et al.* (2007, 2009) εμφανίζεται στα Σχ. E4.1 και Σχ. E4.2. Παρουσιάζονται οι χημικοί οδοί από την αρχική καταστροφή του καυσίμου μέχρι τον σχηματισμό του CO. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στο 50% της καταστροφής της αρχικής ποσότητας του καυσίμου.



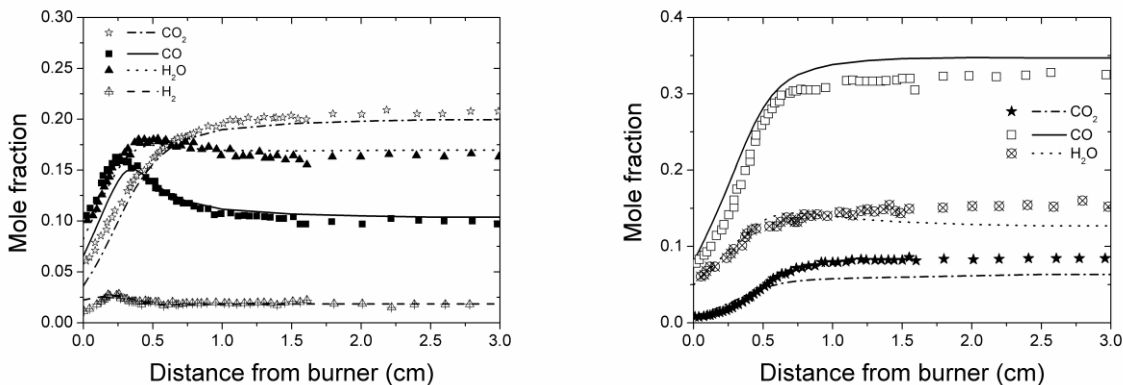
Σχήμα E 4.1 Κύρια μονοπάτια ροής άνθρακα από το καύσιμο έως τον σχηματισμό CO στην στοιχειομετρική ($\phi = 1.80$) χαμηλής πίεσης ($p = 45$ mbar) φλόγα προανάμιξης προπινίου (Φλόγα D). Δευτερεύοντα μονοπάτια καταστροφής καυσίμου που οδηγούν στο σχηματισμό σημαντικών σταθερών ενδιάμεσων χημικών ειδών υποδεικνύονται επίσης.



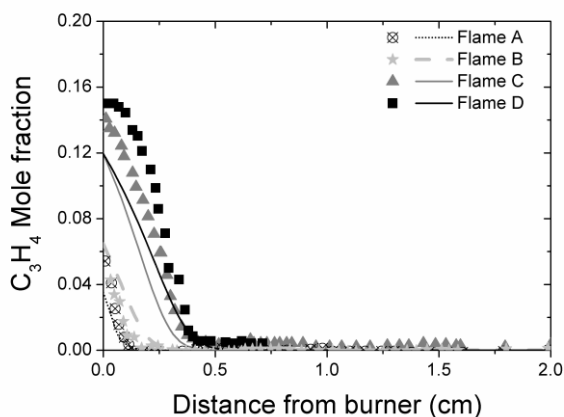
Σχήμα E 4.2 Κύρια μονοπάτια ροής άνθρακα από το καύσιμο έως τον σχηματισμό CO στην στοιχειομετρική ($\phi = 1.00$) χαμηλής πίεσης ($p = 45$ mbar) φλόγα προανάμιξης προπαδιενίου (Φλόγα A). Δευτερεύοντα μονοπάτια καταστροφής καυσίμου που οδηγούν στο σχηματισμό σημαντικών σταθερών ενδιάμεσων χημικών ειδών υποδεικνύονται επίσης.

Οι υπολογισμοί βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα των υπό μελέτη φλογών, όπως ενδεικτικά παρουσιάζεται στα Σχ. E4.3a (Φλόγα B) και E4.3b (Φλόγα C). Τα υπολογιστικά και πειραματικά προφίλ της καταστροφής του καυσίμου και για τις 4 φλόγες, παρουσιάζονται στο Σχ. E4.4. Υπάρχουν διάφορες πιθανές διαδρομές για την καταστροφή αλλενίου και προπινίου. Αυτές, περιλαμβάνουν αντιδράσεις αφαίρεσης H που οδηγούν στον σχηματισμό πρόπαργυλ ρίζας, αντιδράσεις προσθήκης που οδηγούν είτε σε σχηματισμό των C_3H_5 ισομερών ή σε σχηματισμό $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$, αντιδράσεις μοριακού διάσπασης (σε πρόπαργυλ και H ρίζες) και τέλος αντιδράσεις ισομερισμού στο κυκλοπροπένιο, $c\text{-C}_3\text{H}_4$.

Υπολογισμοί χρησιμοποιώντας τους ρυθμούς των αντιδράσεων αφαίρεσης με επίθεση των ριζών H (αντιδράσεις R327, R330) και OH (αντιδράσεις R342, R347) από την παλαιά εργασία των Hidaka *et al.* (1989), οδήγησαν σε χαμηλά επίπεδα ριζών C_3H_4 σε όλες τις φλόγες. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, υιοθετήθηκαν οι πιο πρόσφατοι ρυθμοί των (Hansen *et al.*, 2009).



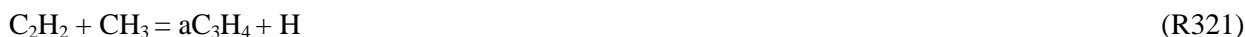
Σχήμα E 4.3 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ κύριων προϊόντων σε (a) Φλόγα B και (b) Φλόγα C.



Σχήμα E 4.4 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ κατανάλωσης καυσίμου στις Φλόγες A-D.



Οι σταθερές του ρυθμού και η κατανομή των προϊόντων ως συνάρτηση με την πίεση του συστήματος για τις αντίδρασης προσθήκης, που οδηγούν στον σχηματισμό των ισομερών ριζών αλλιλίου (allyl, $a\text{-C}_3\text{H}_5$; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}^*\text{H}_2$), 1-προπενιλίου (1-propenyl ή 1-methylvinyl; $(1)\text{-C}_3\text{H}_5$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}^*\text{H}$) και 2-μέθιλ-βινυλίου (2-methylvinyl; $(2)\text{-C}_3\text{H}_5$, $\text{CH}_3-\text{C}^*=\text{CH}$), διατηρήθηκαν από τον αρχικό μηχανισμό. Οι αντιδράσεις που οδηγούν σε ακετυλένιο είναι κρίσιμες για τη συνολική χημεία καταστροφής των C_3H_4 . Η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης (R322) προέρχεται από τους Hansen *et al.* (2009), ενώ για την αντίδραση (R321) οι παράμετροι του αρχικού μηχανισμού έχουν διατηρηθεί.



Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε σημαντική αναθεώρηση των θερμοδυναμικών δεδομένων για τα C_3 χημικά είδη. Η θερμοχημεία των C_3H_4 ισομερών φαίνεται να είναι καλά εδραιωμένη, με τα

περισσότερα από τα δημοσιευμένα μοντέλα να χρησιμοποιούν παρόμοια τιμή για την ενθαλπία σχηματισμού, βλ. Πιν. 4.3. Αντιθέτως, η θερμοχημεία των ισομερών C_3H_5 έχει ενημερωθεί με τους πιο πρόσφατους προσδιορισμούς του Burcat (2011). Η ενθαλπία σχηματισμού για το C_3H_3 επίσης αναθεωρήθηκε με βάση τους πρόσφατους θεωρητικούς υπολογισμούς των Vasquez *et al.* (2009) στα 331.8 kJ/kmol.

Οι αλλαγές στην θερμοχημεία επηρεάζουν τόσο τις αντιδράσεις μοριακής διάσπασης όσο και τις αντιδράσεις ισομερισμού. Ακολουθώντας τους Davis *et al.* (1998), στην παρούσα διατριβή περιλαμβάνονται τόσο έμμεσα (διαμέσου του $c-C_3H_4$) όσο και άμεσα (με την βοήθεια ριζών H) μονοπάτια ισομερισμού. Ανάλυση των ρυθμών των αντιδράσεων στις πλούσιες φλόγες, δείχνουν ότι και οι δύο οδοί ισομερισμού, εμφανίζουν ίσες εισφορές στον συνολικό ρυθμό κατανάλωσης καυσίμου.

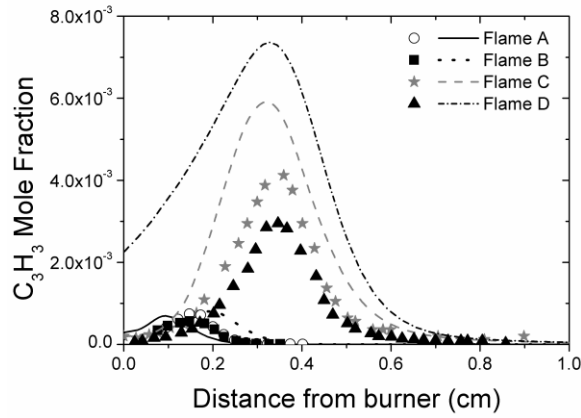


Χημ. Είδος	Μοριακή δομή	Ονομασία	Αναφορά	ΔH_f (kJ/mol) @ 298 K
C_3H_2O		2-Propynal	Kwon <i>et al.</i> 2006	124.85
C_3H_3		Propargyl Radical	Burcat, 2011	331.79
$l-C_3H_2$	$HC\equiv C-CH:$	Prop-2-Vinylidene (Single linear C_3H_2)	Taatjes <i>et al.</i> 2005	587.89
$c-C_3H_2$		Cyclopropenylidene (singlet cyclic C_3H_2)	Vasquez <i>et al.</i> 2009	497.01
C_3H	$C\equiv C-CH:$	2-Propynylidene	Aguilera-Iparraguirre <i>et al.</i> 2008	709.52
$a-C_3H_5$		Allyl Radical	Burcat, 2011	163.59
$l-C_3H_5$		1-Methylvinyl Radical	Burcat, 2011	265.51
$2-C_3H_5$		2-Methylvinyl Radical	Burcat, 2011	237.65

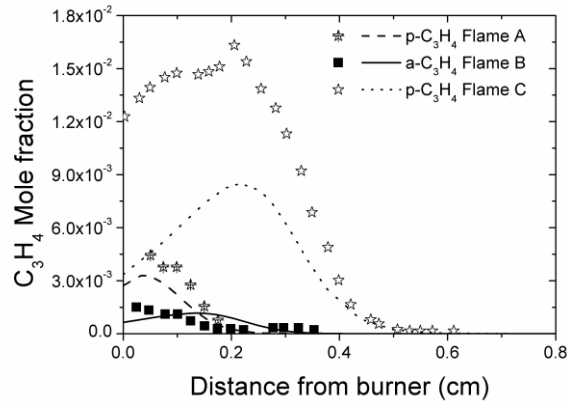
Πίνακας E 4.3 Ενθαλπίες σχηματισμού (στους 298K) για τα C_3H_x ($x=1, 2, 3, 4, 5$) και C_3H_2O χημικά είδη.

Με την τρέχουσα επιλογή των συντελεστών των ρυθμών των αντιδράσεων, τα αποτελέσματα του μηχανισμού είναι συνολικά σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Το Σχ. E4.5 παρουσιάζει τα προφίλ προπαργυλικής ρίζας, ενώ τα Σχ. E4.6 και E4.7 παρουσιάζουν τα αντίστοιχα διαγράμματα για τα C_3H_4 , C_3H_5 χημικά είδη. Γενικά, η συμφωνία μεταξύ μετρήσεων και υπολογισμών είναι πολύ ικανοποιητική, γεγονός που υποδηλώνει ότι η προτεινόμενη διακλάδωση της C_3 αλυσίδας είναι επαρκής, τουλάχιστον για τα περιβάλλοντα φλόγας υψηλής θερμοκρασίας που μελετώνται εδώ. Αυτό επιβεβαιώνεται περαιτέρω από την εξαιρετική πρόβλεψη των επιπέδων ακετυλενίου, όπως φαίνεται στο Σχ. E4.8. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι τα

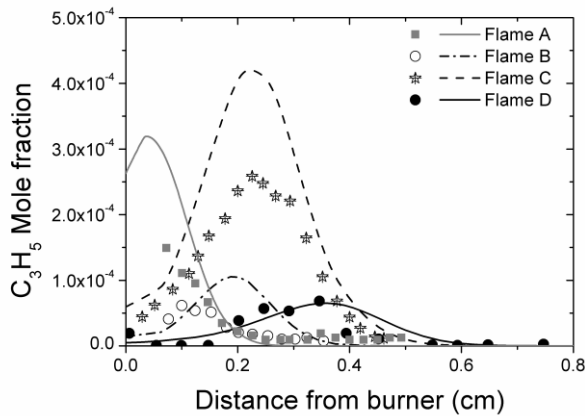
μέγιστα επίπεδα C_2H_2 σε φλόγες προπίνιου έχουν φθάσει λίγο νωρίτερα στο χωρικό πεδίο, σε σύγκριση με τις φλόγες αλλενίου.



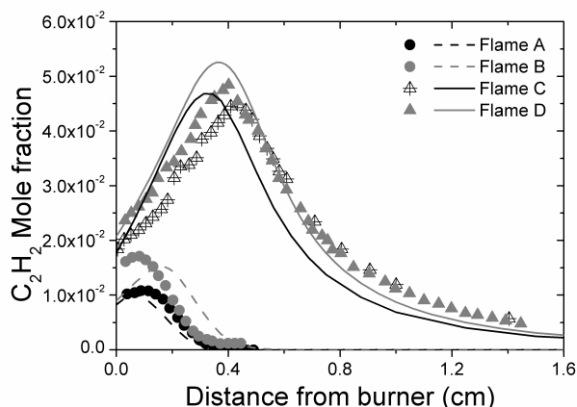
Σχήμα E 4.5 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ C_3H_3 στις Φλόγες A-D.



Σχήμα E 4.6 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ C_3H_4 στις Φλόγες A-D.



Σχήμα E 4.7 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ $a-C_3H_5$ στις Φλόγες A-D.



Σχήμα E 4.8 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ C_2H_2 στις Φλόγες A-D.

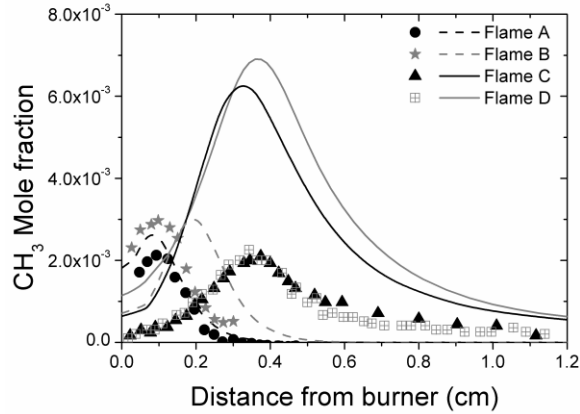
Μια πιο προσεκτική ματιά στα Σχ. E4.5-4.8, αποκαλύπτει ότι υπάρχει μια σημαντική υπο-εκτίμηση του προπινίου στο αρχικό μέρος της πλούσιας φλόγας προπαδιενίου, Σχ. E4.6, που πιθανώς να σχετίζεται με τις αβεβαιότητες που συνοδεύουν τις αντιδράσεις ισομερισμού των C_3H_4 χημικών ειδών. Σημειώνεται ότι οι πειραματικές τιμές του αλλενίου στις φλόγες προπινίου είναι λιγότερο από το ήμισυ των αντίστοιχων τιμών του προπινίου στις φλόγες αλλενίου. Απ' την άλλη μεριά, το προτεινόμενο σχήμα χημικής κινητικής αναπαράγει με ακρίβεια την αναλογία μεταξύ των C_3H_3/C_3H_5 καθώς και τα αντίστοιχα επίπεδα των δύο ριζών και τις θέσεις των μέγιστων επιπέδων τους, ως συνάρτηση των στοιχειομετρίας και ισομερή δομή. Αυτό είναι μια πρόσθετη ένδειξη ότι η αρχική διακλάδωση του καυσίμου μέσω των αντιδράσεων αφαίρεσης και προσθήκης, είναι επιτυχής, τουλάχιστον κάτω από αυτές τις συνθήκες.

Οι χημικοί δρόμοι της καταστροφής του καυσίμου και στις τέσσερις φλόγες έχουν προσδιοριστεί μέσω αναλύσεων ρυθμού παραγωγής και ευαισθησίας. Ο σχηματισμός $C_2H_2+CH_3$ κυριαρχεί σε όλες τις περιπτώσεις, φτάνοντας ένα 60% του συνολικού ρυθμού καταστροφής στην περίπτωση της πλούσιας φλόγας προπινίου. Για αυτήν την περίπτωση, ένα ακόμη 30% πραγματοποιείται μέσω της αντίδρασης R340. Η εικόνα είναι παρόμοια και για τις περιπτώσεις των στοιχειομετρικών φλογών, όπου εκεί η αντίδραση προσθήκης για σχηματισμό (2)- C_3H_5 (αντίδραση R340) αποτελεί σταθερά ένα 15% του συνολικού ρυθμού. Οι φλόγες προπαδιενίου εμφανίζουν πιο περίπλοκη χημεία στα αρχικά στάδια. Στην Φλόγα C για παράδειγμα, η αντίδραση ισομερισμού με την βοήθεια των ριζών H είναι εξίσου σημαντική με την αντίδραση σχηματισμού ακετυλενίου (αντίδραση R321).

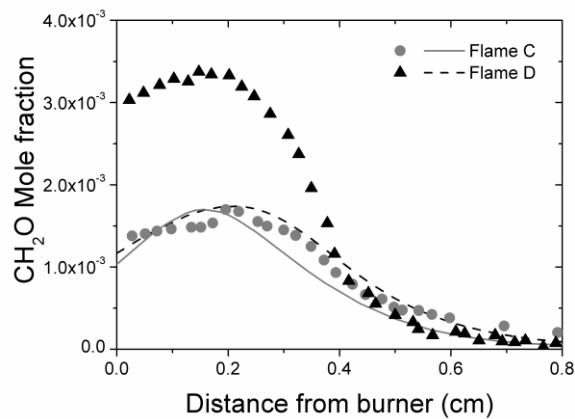


Με τις τρέχουσες επιλογές στους ρυθμούς των αντιδράσεων του μηχανισμού, η δυναμική του αρχικού σπασίματος του αλλενίου και του προπινίου, και ως εκ τούτου, η δυναμική του σχηματισμού ακετυλενίου και προπαργυλικών ριζών, εξαρτώνται περισσότερο από την αρχική στοιχειομετρία, και λιγότερο από την ισομερική δομή.

Περαιτέρω κατάντι στην ανθρακική αλυσίδα, η ρίζα μεθυλίου συνδέεται άμεσα με τη χημεία καταστροφής του καυσίμου μέσω των αντιδράσεων (R322) και (R321). Τα παραπάνω μονοπάτια συνεισφέρουν το ίδιο στον ρυθμό σχηματισμού CH_3 στις πλούσιες φλόγες. Η χημεία καταστροφής του CH_3 είναι ανεξάρτητη από το καύσιμο και τη στοιχειομετρία. Η σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών και πειραματικών δεδομένων για την ρίζα μεθυλίου παρουσιάζονται στο Σχ. E4.9, ενώ το Σχ. E4.10 παρουσιάζεται η επιταχυνόμενη συμφωνία για την φορμαλδεΰδη, βασικό αποτέλεσμα της χημείας καταστροφής του CH_3 .



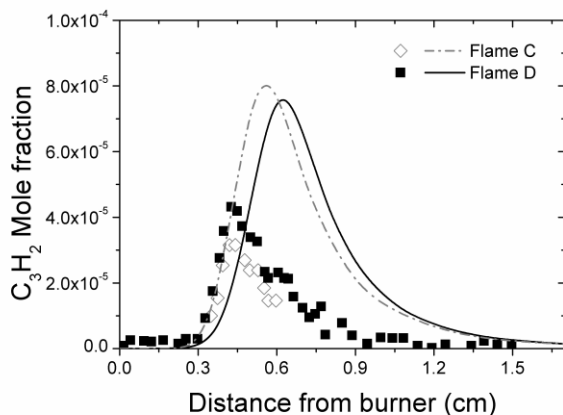
Σχήμα E 4.9 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ CH_3 στις Φλόγες A-D.



Σχήμα E 4.10 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ CH_2O στις Φλόγες C και D.

Σε αμφοότερες τις στοιχειομετρικές φλόγες, το C_3H_3 καταναλώνεται προς σχηματισμό προπινάλης (propynal, C_3H_2O) μέσω της αντίδρασης με ατομικό O (αντίδραση R317). Στην πλούσια φλόγα, η αντίδραση ανασυνδυασμού ριζών προπαργυλίου στο βενζόλιο -βλ. παρακάτω- και οι αντιδράσεις που οδηγούν στον σχηματισμό των C_3H_2 ισομερών, συνεισφέρουν εξίσου στον ρυθμό καταστροφής του C_3H_3 . Ο μηχανισμός αναπαράγει σωστά την επίδραση του αρχικού καυσίμου στον σχηματισμό C_3H_2 , αν και οι απόλυτες τιμές υπερεκτιμούνται κατά ένα συντελεστή 2, βλ. Σχ. E4.11.

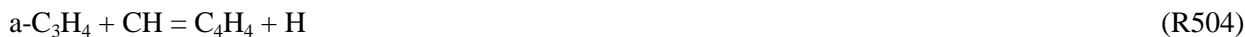




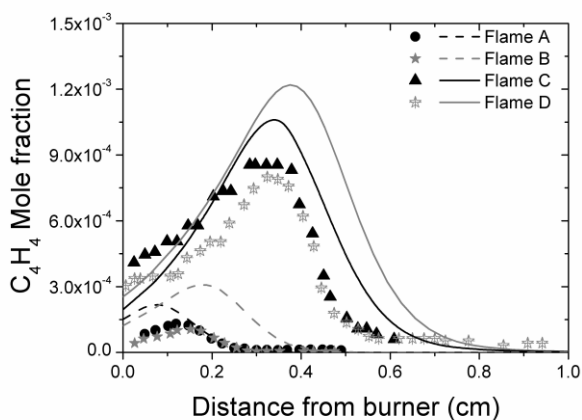
Σχήμα E 4.11 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ C_3H_2 στις Φλόγες C-D.

4.3. Χημεία σχηματισμού βενζολίου

Η έναρξη των διεργασιών σχηματισμού ενώσεων μεγαλύτερου μοριακού βάρους, ξεκινά με την εισχώρηση των ριζών μεθυλιδινίου (methylidyne, CH) είτε στο αλλένιο είτε στο προπίνιο, οδηγώντας στον σχηματισμό βινυλακετυλενίου.



Οι ρυθμοί των αντιδράσεων (R504) και (R505) έχουν ληφθεί από τους Baulch *et al.* (2005). Σημειώνεται ότι οι παραπάνω αντιδράσεις δεν αποτελούν σημαντικά μονοπάτια κατανάλωσης καυσίμου. Η συμφωνία μεταξύ υπολογισμών και μετρήσεων για το C_4H_4 σε όλες τις φλόγες είναι περισσότερο από ικανοποιητική, όπως δείχνεται στο Σχ. E4.12.



Σχήμα E 4.12 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ C_4H_4 στις Φλόγες C και D.

Η βινυλακετυλένιο μπορεί να υποβληθεί είτε σε αντιδράσεις αφαίρεσης H οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό των C_4H_3 ισομερών (και το $n-C_4H_3$ και το $i-C_4H_3$ περιλαμβάνονται στον μηχανισμό) και τελικά στο διακετυλένιο (C_4H_2), ή να υποστεί αντιδράσεις προσθήκης που οδηγούν σε σχηματισμό των ριζών C_4H_5 . Οι ρίζες C_4H_5 αργότερα θα καταναλωθούν προς C_4H_4 , δημιουργώντας έτσι έναν κύκλο παραγωγής/κατανάλωσης. Αναλύσεις ρυθμού παραγωγής καταδεικνύουν ότι τα παραπάνω χημικά μονοπάτια διατηρούνται και στις στοιχειομετρικές φλόγες, με την διαφορά ότι τα παραγόμενα επίπεδα στα C_4 χημικά είδη είναι κατά μία τάξη μεγέθους μικρότερα.



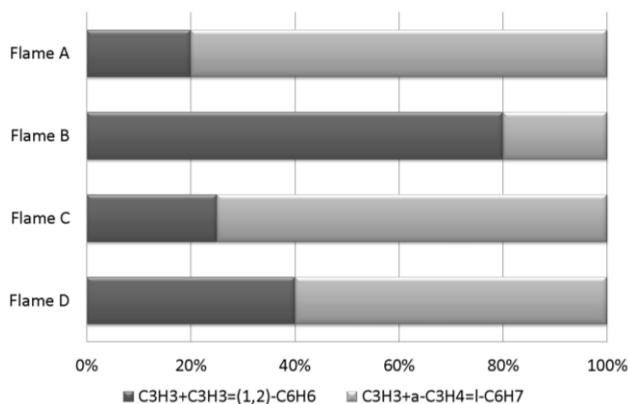
Η χημεία της C_5 αλυσίδας επίσης ξεκίνα από τις αντιδράσεις προσθήκης των CH_x ριζών είτε στο διακετιλένιο ή στο βινιλακετυλένιο. Για παράδειγμα, μια σημαντική αντίδραση για σχηματισμού κυκλοπενταδιένιο (cyclopentadiene), το οποίο είναι το κυρίαρχο C_5 χημικών ειδών σε όλες τις φλόγες, είναι η προσθήκης triplet μεθυλενίου (triplet methylene; $\text{CH}_2(\text{T})$) στο βινιλακετυλένιο, αντίδραση (R601), ενώ η αντίδραση μεταξύ του κυκλοπενταδιενυλίου και ριζών H , συμπληρώνει τον σχηματισμό.

Το κυκλοπενταδιένιο καταναλώνεται μέσω της αντίδρασης (R599) προς ακετυλένιο και ρίζα αλλιλίου, ενώ η C_5H_5 ρίζα, ισομερίζεται στο γραμμικό C_5H_5 , ξεκινώντας την αλληλουχία $1-\text{C}_5\text{H}_5 \rightarrow 1-\text{C}_5\text{H}_4 \rightarrow 1-\text{C}_5\text{H}_3 \rightarrow i-\text{C}_4\text{H}_3$, με την αντίδραση R590 να είναι το τελευταίο στάδιο της παραπάνω διαδρομής.

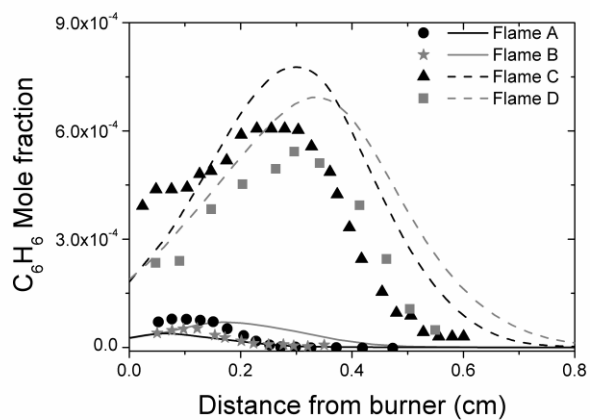


Η ανάλυση ρυθμού παραγωγής ξεκάθαρα δείχνει, Σχ. E4.13, ότι η προσθήκη της πρόπαργυλ ρίζας στο αλλένιο είναι η κυρίαρχη διαδρομή σχηματισμού βενζολίου, όχι μόνο στην φλόγα αλλενίου, αλλά επίσης και στην πλούσια φλόγα προπινίου. Η αντίδραση ανασυνδυασμού $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_3$ κυριαρχεί στην στοιχειομετρική φλόγα προπινίου. Τα επίπεδα βενζολίου προβλέπονται γενικά πολύ καλά, όπως φαίνεται στο Σχ. E4.14, με την εξαίρεση της πλούσιας φλόγας αλλενίου, όπου το βενζόλιο είναι υπερ-εκτιμημένο κατά 30%. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα πειραματικά προφίλ βενζολίου είναι πολύ παρόμοια και για τις δύο στοιχειομετρίες και για δύο καύσιμα.

Με σύγκριση των Σχ. E4.5 και Σχ. E4.14, είναι σαφές ότι ο μηχανισμός υπερ-εκτιμά τα επίπεδα C_3H_3 στην πλούσια φλόγα προπινίου και πετυχαίνει πολύ καλή συμφωνία των προφίλ βενζολίου, ενώ θα περίμενε κανείς, να υπάρχει ακόμη χειρότερη συμφωνία, λόγω της κυριαρχίας του C_3H_3 στην διαδρομή σχηματισμού βενζολίου. Έτσι, είναι λογικό να υποθεθεί ότι η τρέχουσα επιλογή των συντελεστών των αντιδράσεων δημιουργεί μια συνολικά αργή διαδρομή του C_3H_3 στο C_6H_6 . Ωστόσο, η υιοθέτηση των νεότερων ρυθμών αντίδρασης για τον ανασυνδυασμό των C_3H_3 ριζών των Hansen *et al.* (2009), οδήγησε σε σοβαρή υπερ-εκτίμηση των επιπέδων βενζολίου, (π.χ. τρεις φορές στην στοιχειομετρική φλόγα αλλενίου και 7 στην πλούσια φλόγα προπινίου).



Σχήμα E 4.13 Σχετική συμμετοχή των διαφόρων χημικών μονοπατιών στον σχηματισμό βενζολίου στις Φλόγες A-D.



Σχήμα E 4.14 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ C_6H_6 στις Φλόγες A-D.

Κεφάλαιο 5 – Λεπτομερής μοντελοποίηση της οξειδωσης και καύσης του βενζολίου σε φλόγες προανάμιξης και ιδανικούς αντιδραστήρες

5.1 Πυρόλυση και οξείδωση βενζολίου – βιβλιογραφική ανασκόπηση

Η ατελής καύση οδηγεί σε μειωμένη ενεργειακή αποδοτικότητα και στο σχηματισμό ρύπων, όπως κάποια οξυγονωμένα χημικά είδη, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH), και τελικά σε αιθάλη, με καταστροφικές συνέπειες τόσο για τη λειτουργία του κινητήρα αλλά και για την ανθρώπινη υγεία (π.χ. Richter and Howard, 2000; Frenklach, 2002). Τα παραπάνω αποκτούν ακόμη μεγαλύτερη σημασία στην περίπτωση των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές, τα οποία έχουν υψηλό περιεχόμενο σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Επιπρόσθετα, οι σύγχρονες τεχνολογίες λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες και με φτωχά σε καύσιμο μίγματα, δημιουργώντας έτσι κατάλληλες συνθήκες για τον σχηματισμό οξυγονωμένων αρωματικών ενώσεων, που εν συνεχεία μπορεί να οδηγήσουν στον σχηματισμό διοξινών (dioxins) και φουρανίων (furans) (π.χ. Altarawneh *et al.*, 2009). Οξυγονωμένες αρωματικές ενώσεις, όπως οι βενζοκινόνες (benzoquinones) εντοπίζονται στις εκπομπές συμβατικών MEK αυτοκίνησης (Jakober *et al.*, 2007) ενώ τοξικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούν παραπροϊόντα της καύσης απορριμμάτων (Schöbel-Ostertag *et al.*, 2005). Παρότι δεν υπάρχει σχετική νομοθεσία για τις εκπομπές των παραπάνω χημικών ειδών, αναμένεται αυτές να είναι σημαντικές στην περίπτωση χρήσης των δεύτερης γενιάς βιο-καυσίμων (Boot *et al.*, 2009). Σε κάθε περίπτωση, το κρίσιμο βήμα για τον σχηματισμό PAH και αιθάλης είναι ο σχηματισμός του πρώτου αρωματικού δακτυλίου, του βενζολίου (Richter and Howard, 2000; Frenklach, 2002). Η οξείδωση του βενζολίου θα οδηγήσει στην σχηματισμό τοξικών οξυγονωμένων ενώσεων, όπως φαινόλη, κινόνες και κατεχόλες (phenol, quinones, και catechols) και σταθερών ελευθέρων οργανικών ριζών, όπως το φαινόξυ (phenoxy) (Lemieux *et al.*, 2004). Μια λεπτομερής κατανόηση της χημείας του βενζολίου είναι επομένως πολύ σημαντική.

Η χημεία καύσης του βενζολίου έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών μελετών. Οι Bittner and Howard (1981) ήταν οι πρώτοι που μέτρησαν πειραματικά μια πλούσια ($\phi = 1.8$), χαμηλής πίεσης (20 Torr) φλόγα προανάμιξης $C_6H_6/O_2/Ar$ χρησιμοποιώντας την τεχνική MBMS. Οι Defoeux *et al.* (2005) μελέτησαν την δομή μιας πλούσιας ($\phi = 2.0$) χαμηλής πίεσης ($p = 50$ mbar) φλόγα προανάμιξης $C_6H_6/O_2/Ar$, επίσης χρησιμοποιώντας MBMS. Μια πλήρης πειραματική μελέτη σε φλόγα παρόμοιων συνθηκών ($\phi = 1.78$, $p = 40$ mbar) παρουσιάστηκε από τους Yang *et al.* (2007), οι οποίοι χρησιμοποίησαν ένα ρυθμιζόμενο με σύστημα TSP-MBMS (tunable synchrotron photoionization MBMS). Αυτή η πειραματική τεχνική επιτρέπει τον διαχωρισμό των μετρούμενων ισομερών. Οι Dettleux and Vandooren (2008, 2009) αναφέρουν δεδομένα μετρημένα με MBMS από χαμηλής πίεσης ($p = 45$ mbar) φτωχή ($\phi = 0.7$), στοιχειομετρική ($\phi = 1.0$), και πλούσια ($\phi = 2.0$), $C_6H_6/O_2/Ar$ φλόγα. Η μελέτη τους είναι πολύ χρήσιμη στην εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση της στοιχειομετρίας στην δομή στην φλόγα.

Η οξείδωση του βενζολίου έχει επίσης μελετηθεί σε σωλήνες κρουστικού κύματος (shock tubes) και σε αντιδραστήρες ροής και ανάδευσης (PFR, PSR). Οι Burcat *et al.* (1986) και Thyagarajan and Bhaskaran (1991) είναι οι πρώτοι που αναφέρουν δεδομένα για τον χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης του βενζολίου σε σωλήνες κρουστικού κύματος. Πιο πρόσφατα, οι da Costa *et al.* (2003), πραγματοποίησαν παρόμοια πειράματα για μείγματα $C_6H_6/O_2/Ar$ για διάφορες στοιχειομετρίες ($0.5 < \phi < 3.0$), θερμοκρασίες (1230 – 1970 K) και πιέσεις (7.3 – 9.5 atm). Οι σωλήνες κρουστικού κύματος έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την μελέτη του ρυθμού διάφορων αντιδράσεων που είναι σημαντικές στην καύση του βενζολίου (Giri *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2007). Η οξείδωση του βενζολίου σε μέσες θερμοκρασίες έχει εκτενώς μελετηθεί σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής, με τις παλαιότερες εργασίες να εκτελούνται στο Princeton (Emdee *et al.*, 1992; Lovell *et al.*, 1989). Τα πειράματα

περιελάμβαναν φτωχά ($\phi = 0.65$) και πλούσια ($\phi = 1.38$) μείγματα στους 1100 K περίπου και σε ατμοσφαιρική πίεση. Τα αποτελέσματα περιελάμβαναν μετρήσεις C_5H_6 και CO. Οι Alzueta *et al.* (2000), μέτρησαν τις συγκεντρώσεις CO και CO_2 στην έξοδο παρόμοιο αντιδραστήρα για θερμοκρασίες 900 – 1450 K, σε ατμοσφαιρική πίεση και χρόνο παραμονής περίπου 150 ms. Οι Chai and Pfefferle (1998) είναι οι μόνοι που μέτρησαν τις συγκεντρώσεις της παραγόμενης βενζοκινόνης σε πειράματα οξειδωσης C_6H_6 ($\phi = 1.02$, 467 mbar, $T = 900 - 1300$ K, $\tau_{res} = 50$ ms). Πιο πρόσφατα, οι Ristori *et al.* (2001) και da Costa *et al.* (2003) εκτέλεσαν πειράματα σε αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης σε ατμοσφαιρική πίεση και για ένα εύρος συνθηκών ($0.3 < \phi < 1.5$ στους 950 – 1300 K για $\tau_{res} = 70$ ms οι πρώτοι, $1.9 < \phi < 3.6$ στους 923 K για $\tau_{res} = 10$ s οι δεύτεροι).

Πολλά μοντέλα χημικής κινητικής υπάρχουν στην βιβλιογραφία για την καύση του βενζολίου (da Costa *et al.*, 2003; Emdee *et al.*, 1992; Ristori *et al.*, 2001, Lindstedt and Skevis, 1994; Tan and Frank, 1996; Zhang and McKinnon, 1995; Shandross *et al.*, 1996; Davis *et al.*, 1996; Richter and Howard, 2002; Ristori *et al.*, 2001; da Costa *et al.*, 2003). Τα περισσότερα από αυτά είχαν αναπτυχθεί στην βάση των πειραματικών δεδομένων των Bittner and Howard (1981). Έτσι λοιπόν, ακόμη και σήμερα, υπάρχουν κάποιες περιοχές στην καύση και οξειδωση του βενζολίου που χρήζουν περαιτέρω μελέτης, όπως τα αρχικά στάδια οξειδωσης που περιλαμβάνουν την χημεία της ρίζας φαινυλίου, και την χημεία των C_6 και C_5 οξυγονωμένων χημικών ειδών. Η εμφάνιση νέων πειραματικών δεδομένων καθιστά αναγκαία την αναθεώρηση των υπάρχοντων μοντέλων και προσφέρει την ευκαιρία για την ανάπτυξη μηχανισμού που θα καλύπτει όλο το εύρος συνθηκών της καύσης του βενζολίου. Στο παραπάνω πλαίσιο, αναπτύσσεται ένας λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής για την καύση του βενζολίου, ο οποίος επικυρωποιείται ενάντια σε πειραματικά δεδομένα από φλόγες και ιδανικούς αντιδραστήρες. Οι πίνακες Πιν. E5.1-E5.6 παρουσιάζουν της οριακές και αρχικές συνθήκες για όλους τους στόχους επικύρωσης του μηχανισμού. Στην συνέχεια, η παρουσίαση των αποτελεσμάτων ακολουθεί γενικά την χημεία καταστροφής του καυσίμου: αρχικά καταστροφή βενζολίου, σχηματισμός C_6H_5 , μελέτη του συστήματος C_6H_5O/C_5H_5OH , σχηματισμό C_5 χημικών ειδών και τέλος C_1-C_4 χημεία.

	Φλόγα A	Φλόγα B	Φλόγα C	Φλόγα D	Φλόγα E	Φλόγα F
Αναφορά	Bittner and Howard, 1981	Defoeux <i>et al.</i> , 2005	Yang <i>et al.</i> , 2007	Dettleux and Vandooren, 2009		
ϕ	1.8	2.0	1.78	0.7	1.0	2.0
C_6H_6 (mole fraction)	0.135	0.118	0.095	0.030	0.030	0.120
O_2 (mole fraction)	0.565	0.442	0.405	0.290	0.200	0.440
Ar (mole fraction)	0.300	0.440	0.500	0.680	0.770	0.440
\dot{m} (mg/cm ² s)			2.1	2.931	2.984	3.102
u_0 (cm/s)	50	35				
p (mbar)	26.7	50	40	45	45	45

Πίνακας E 5.1 Πειραματικές συνθήκες για τις φλόγες προανάμιξης βενζολίου που υπολογίστηκαν στην παρούσα διατριβή.

Αναφορά	PSR	
	Ristori <i>et al.</i> , 2001	Chai and Pfefferle, 1998
ϕ	1.5	1.02
C₆H₆ (mole fraction)	0.15	0.0051
O₂ (mole fraction)	0.75	0.2013
N₂ (mole fraction)	99.12	-
Ar (mole fraction)	-	0.7936
T (K)	1100 - 1350	900 - 1300
p (atm)	1	0.46
$\tau_{res}(s)$	0.07	0.05
V (cm³)	30.5	0.011

Πίνακας E 5.2 Πειραματικές συνθήκες για τους αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης βενζολίου που υπολογίστηκαν στην παρούσα διατριβή.

Αναφορά	PFR
	Emdee <i>et al.</i> , 1992
ϕ	0.91
C₆H₆ (%)	0.1495
O₂ (%)	1.230
N₂ (%)	98.6204
T_{in} (K)	1096
p (atm)	1
$\tau_{res}(s)$	0.15

Πίνακας E 5.3 Πειραματικές συνθήκες για τον αντιδραστήρα εμβολικής ροής βενζολίου που υπολογίστηκαν στην παρούσα διατριβή.

Αναφορά	PFR 1	PFR 2	PFR 3
	Lovell <i>et al.</i> , 1989	Alzueta <i>et al.</i> , 2000	
ϕ	pyrolysis	1/1274	pyrolysis
C₆H₅OH (%)	0.2016	0.0028	0.005
O₂ (%)	-	25	-
H₂O (%)	-	4.7	2.0
T_{in} (K)	1162	900 - 1500	900 -1500
p (atm)	1	1.036	1.036
$\tau_{res}(s)$	0.18	115/T(K)	165/T(K)

Πίνακας E 5.4 Πειραματικές συνθήκες για τους αντιδραστήρες εμβολικής ροής φαινόλης που υπολογίστηκαν στην παρούσα διατριβή. Σε όλες τις περιπτώσεις ο διαλύτης είναι N₂.

	$\tau_{\text{ign 1}}$	$\tau_{\text{ign 2}}$
Αναφορά	Burcat <i>et al.</i> , 1986	
ϕ	1.0	2.0
C₆H₆ (%)	1.69	1.35
O₂ (%)	12.675	5.09
T (K)	1250 - 1650	1300 - 1850
p₅ (atm)	2.04 – 3.01	2.05 – 3.02

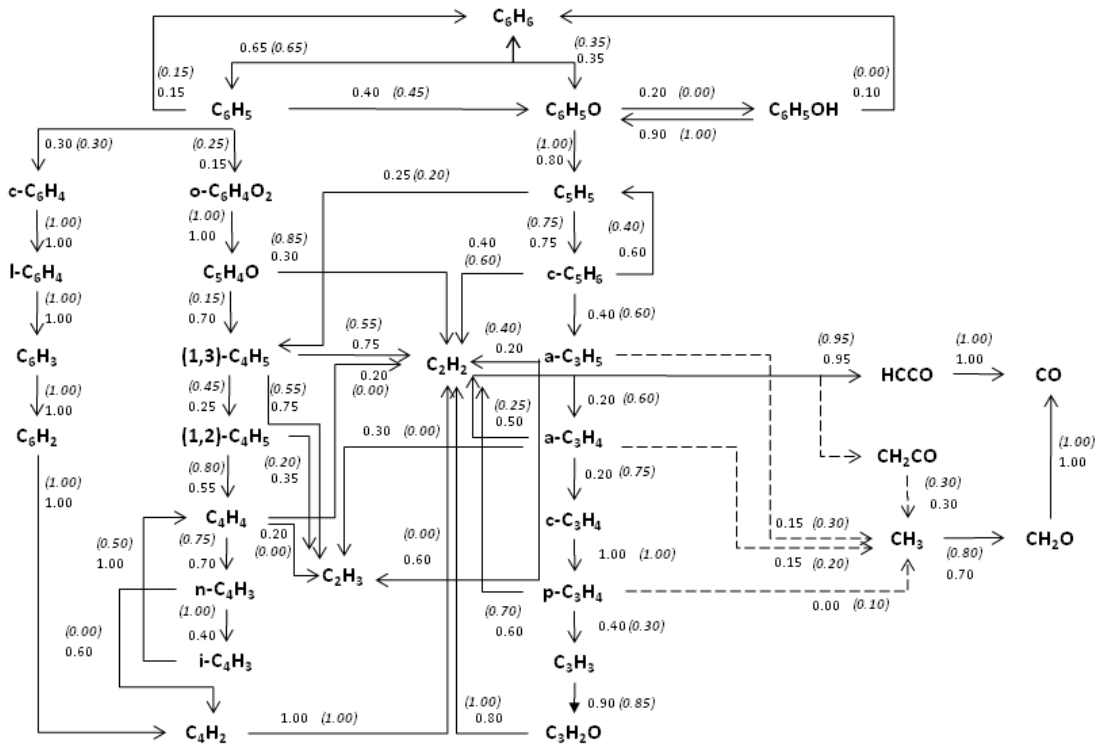
Πίνακας E 5.5 Συνθήκες για τα πειράματα χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης βενζολίου που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Σε κάθε περίπτωση ο διαλύτης είναι το Ar.

	PFR 1	PFR 2	PFR 3	PFR 4	PFR 5
Αναφορά	Alzueta <i>et al.</i> , 1998				
p-C₆H₄O₂ (%)	0.0052	0.0108	0.0081	0.0064	0.004
O₂ (%)	0.005	0.005	0.1	4.1	3.8
H₂O (%)	2.4	5.1	1.8	1.8	1.6
CO (%)	-	-	-	-	0.014
T_{in} (K)	600 - 1400	600 - 1400	600 - 1400	600 - 1400	600 - 1400
p (atm)	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
τ_{res}(s)	210/T(K)	202/T(K)	240/T(K)	197/T(K)	220/T(K)

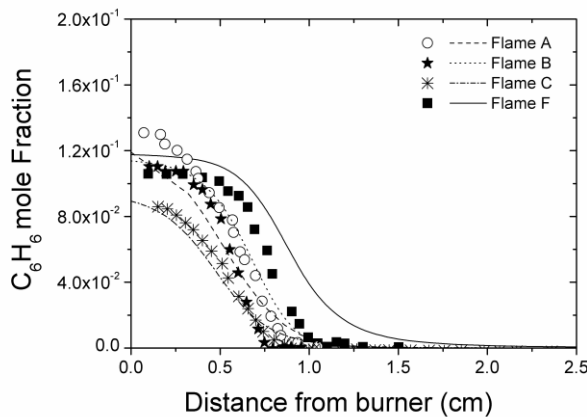
Πίνακας E 5.6 Πειραματικές συνθήκες για τους αντιδραστήρες εμβολικής ροής p-βενζοκινόνης που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Σε κάθε περίπτωση ο διαλύτης είναι το N₂.

5.2. Χημεία του βενζολίου και της ρίζας φαινυλίου

Η γενική πορεία καταστροφής του βενζολίου μέχρι και τον σχηματισμό ακετυλενίου παρουσιάζεται στο Σχ. E5.1. Οι διακεκομμένες γραμμές εκφράζουν τα ποσοστά σχηματισμού κύριων C₁ και C₂ ενώσεων. Οι υπολογισμοί αφορούν σε καταστροφή του 50% καυσίμου. Το Σχ. E5.2. παρουσιάζει σύγκριση υπολογισμών και πειραμάτων για τα προφίλ καυσίμου για τις τέσσερις πλούσιες φλόγες που μελετήθηκαν.



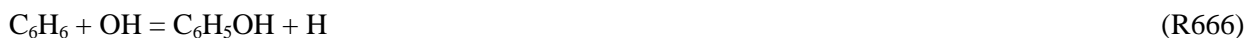
Σχήμα E 5.1 Κύριες οδοί άνθρακα μέχρι τον σχηματισμό ακετυλενίου στην (a) στοιχειομετρική ($\phi = 1.00$) Φλόγα E (απλοί αριθμοί) και στην (b) πλούσια ($\phi = 1.78$), Φλόγα C (αριθμοί στις παρενθέσεις). Οι αριθμοί εκφράζουν ποσοστά μετατροπής του κατόντι χημικού είδους στο ανάντι. Οι διακεκομμένες γραμμές αναφέρονται στην παραγωγή των C_1 και C_2 ενώσεων (βλ. κείμενο).



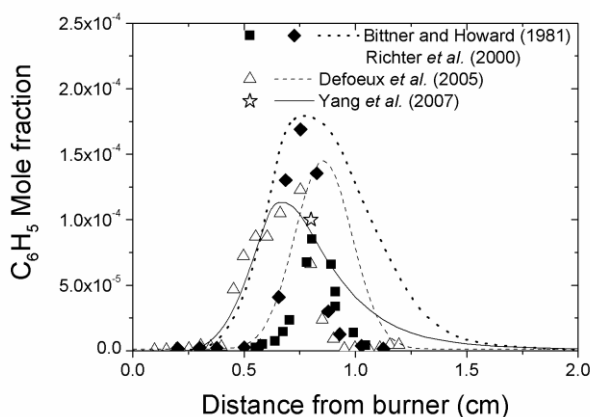
Σχήμα E 5.2 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ βενζολίου στις πλούσιες Φλόγες A-C και F.

Τα αρχικά στάδια καταστροφής του βενζολίου είναι σχετικά γνωστά (Richter and Howard, 2002) και παρουσιάζονται παρακάτω. Μεγάλη σημασία παρουσιάζει ο λόγος ανάμεσα στις αντιδράσεις αφαίρεσης ατομικού υδρογόνου (είτε με επίθεση H ή OH ριζών) που οδηγούν στην ρίζα φαινυλίου, και στις αντιδράσεις προσθήκης που οδηγούν στα οξυγονωμένα φαινόλη/φαινόξυ και σε ανώτερα C_6 είδη (κυκλοεξάνιο, cyclohexane; C_6H_8).





Η αντίδραση R661 (με την σταθερά ρυθμού αντίδρασης των Kiefer *et al.* (1985), η οποία είναι σε συμφωνία με την τιμή των Mebel *et al.*, 1997) είναι η κύρια πηγή σχηματισμού για την ρίζα φαινυλίου. Ο λόγος του συνολικού ρυθμού των αντιδράσεων αφαίρεσης με επίθεση OH ριζών προς τον συνολικό ρυθμό των αντιδράσεων προσθήκης, είναι της τάξης του 20:1. Οι ρυθμοί των Baulch *et al.* (2005), που συμφωνούν με τις πρόσφατες εκτιμήσεις των Seta *et al.* (2006), έχουν υιοθετηθεί στις αντιδράσεις R665 και R666. Αντίθετα, τα μονοπάτια προσθήκης κυριαρχούν στην $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{O}$ αντίδραση (Nguyen *et al.*, 2007). Με τον παρόντα μηχανισμό, το 70% του βενζολίου καταναλώνεται στην ρίζα φαινυλίου, ενώ το υπόλοιπο μετατρέπεται στο φαινόξυ. Το Σχ. Π5.3 παρουσιάζει τα προφίλ της ρίζας φαινυλίου στις Φλόγες A-C και την πλούσια σε καύσιμο φλόγα ($\phi = 1.80$) των Richter *et al.* (2000). Σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει περισσότερο από ικανοποιητική συμφωνία, γεγονός που υποδηλώνει ότι η συνολική χημεία του φαινυλίου λαμβάνεται επαρκώς υπόψη.



Σχήμα E 5.3 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ για την ρίζα φαινυλ στις Φλόγες A-C και την πλούσια σε καύσιμο φλόγα ($\phi = 1.80$) των Richter *et al.* (2000).

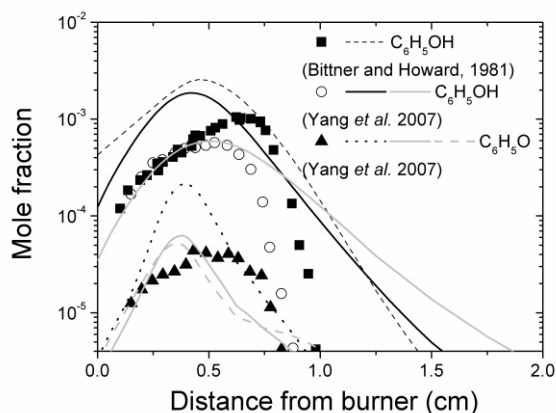
Η αντίδραση με το μοριακό οξυγόνο είναι πολύ σημαντική για την συνολική χημεία της ρίζας φαινυλίου (π.χ. Frank *et al.*, 1994; Tokmakov *et al.*, 2005; Sebbar *et al.*, 2008). Η αντίδραση θεωρείται ότι προχωρά με τη δημιουργία της ενδιάμεσης ρίζας φαινυλ περόξυ (phenyl peroxy radical; $\text{C}_6\text{H}_5\text{OO}$) που αποσυντίθεται για να σχηματιστούν σταθερά προϊόντα. Η φαινόξυ πορεία είναι κυρίαρχη κάτω από όλες τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Οι Frank *et al.* (1994) υπέθεσαν την πάρα-βενζοκινόνη ως το προϊόν της αντίδρασης (R678). Ωστόσο, υπάρχουν ενδείξεις ότι η όρθο-βενζοκινόνη αποτελεί πιο πιθανό προϊόν (Richter *et al.*, 2002; Ristori *et al.*, 2001). Πρόσθετες διαδρομές που οδηγού για παράδειγμα, στον σχηματισμό κυκλοπενταδιενίου (C_5H_6) και πυρανυλίου ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$ – pyranyl), είναι επίσης πιθανές, όπως προτείνεται από τους Gu *et al.* (2007) και Sebbar *et al.*, (2008).



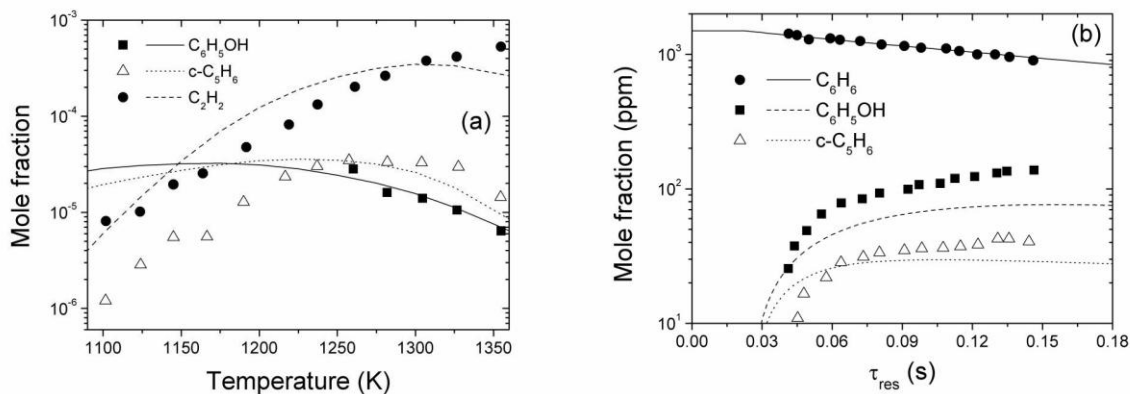
Παλαιότερες εργασίες μοντελοποίησης, υπέθεταν ότι το φαινόξυ είναι το μόνο προϊόν της αντίδρασης (Lindstedt and Skevis, 1994; Richter *et al.*, 2002) οδηγώντας έτσι σε υπερ-εκτίμηση των συγκεντρώσεων $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ σε φλόγες. Στην παρούσα διατριβή, και ελλείψει κάποιου άμεσου προσδιορισμού για την σταθερά αντίδρασης

των C_5 χημικών οδών, το φαινόξυ και η όρθο-βενζοκινόνη θεωρούνται τα προϊόντα της αντίδρασης, με τον ρυθμό των Frank *et al.* (1994) και για τα δύο κανάλια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα λόγο 3:1 υπέρ της αντίδρασης (R673), οδηγώντας σε υπερεκτίμηση των επίπεδων των φαινόλης και φαινόξυ στην Φλόγα C, πάνω από 2.5 φορές, Σχ. Π5.4, και των επίπεδων άρα-βενζοκινόνης στα πειράματα των Chai and Pfefferle (1998) σε περίπου 10 φορές. Απ' την άλλη μεριά, υπολογισμοί στους φτωχούς ($\phi = 0.91$) και πλούσιους ($\phi = 1.5$) σε καύσιμο αντιδραστήρες ατμοσφαιρικής πίεσης των Emdee *et al.* (1992) και Ristori *et al.* (2001) αντιστοίχως, εμφανίζουν πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, Σχ. Π5.5. Η αντίδραση (R677) είναι πράγματι κυρίαρχη σε χαμηλές θερμοκρασίες και σχετικά υψηλές πιέσεις. Όμως, σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις, η σταθεροποίηση του σχηματιζόμενου σύμπλοκου μπορεί να μην επιτυγχάνεται εύκολα. Ενδείξεις από παρόμοιες αντιδράσεις, π.χ. $C_2H_3+O_2$ (Alzueta *et al.*, 1998), υποδεικνύουν πιθανές διεργασίες σπασίματος β-δεσμού (β-scission processes) που οδηγούν σε άνοιγμα της ανθρακικής αλυσίδας.

Προκειμένου να αξιολογηθεί μια τέτοια πιθανότητα, πραγματοποιήθηκαν πρόχειροι υπολογισμοί συμπεριλαμβανομένων των χημικών οδών (I) και (II). Ο συνολικός ρυθμός των Frank *et al.* (1994) έχει διατηρηθεί, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδράσεων (I) και (II) έχει υποτεθεί 26.5 kJ/mol. Αυτή η κατανομή των προϊόντων οδηγεί σε μια αναλογία 80:20 προς όφελος των C_5 χημικών οδών, και σε εξαιρετικά αποτελέσματα για την φαινόλη και φαινόξυ στις Φλόγες A και C, Σχ. Π5.4. Επιπλέον, ο συνολικός ρυθμός των Frank *et al.* (1994) είναι περισσότερο από 20 φορές μεγαλύτερος από το ρυθμό των Emdee *et al.* (1992). Ένας εναλλακτικός υπολογισμός χρησιμοποιώντας το συνολικό ρυθμό των Emdee *et al.* (1992) με τη διανομή των προϊόντων των Frank *et al.* (1994), οδήγησε σε εξαιρετική συμφωνία για τα φαινόλη/φαινόξυ στη Φλόγα C, όπως φαίνεται και στο Σχ. Π5.4, αλλά περισσότερο από πέντε φορές πάνω από τις μετρήσεις για την ρίζα φαινυλίου. Σαφώς, όπως επίσης προτείνεται στο Alzueta *et al.*, (2000), ο ρυθμός των Frank *et al.* (1994) είναι αρκετά γρήγορος και μπορεί να ειπωθεί ότι ένας βραδύτερος ρυθμός σε συνδυασμό με διανομή των προϊόντων υπέρ των C_5 χημικών ειδών, θα επέλυε επιτυχώς το αρχικό μέρος της φλόγας. Αν και δεν υπάρχει καμία απόδειξη που να στηρίζει ξεκάθαρα αυτή την επιλογή, είναι σαφές ότι χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση για την αντίδραση $C_6H_5+O_2$.



Σχήμα E 5.4 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ φαινόλης και φαινόξυ στις πλούσιες Φλόγες A και C. Οι γκριζές γραμμές αντιστοιχούν σε υπολογισμούς με χρήση της υποθετικής διανομής προϊόντων για την $C_6H_5+O_2$ (Tokmakov *et al.*, 2005). Οι διακεκομμένες γκρι γραμμές αντιστοιχούν σε υπολογισμούς για την $C_6H_5+O_2$ με τον συνολικό ρυθμό των Emdee *et al.* (1992) και με τα κανάλια προϊόντων των Frank *et al.*, (1994) (βλ. κείμενο).



Σχήμα E 5.5 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) δεδομένων στους αντιδραστήρες των (a) Ristori *et al.* (2001) ($\phi = 1.5$) και των (b) Emdee *et al.*, (1992) ($\phi = 0.91$)

Ο μηχανισμός αναπαράγει με ακρίβεια τον λόγο φαινόλη/φαινόξυ και τις σχετικές θέσεις των μέγιστων τιμών τους. Αυτό δείχνει ότι η χημεία καταστροφής τους είναι επαρκής. Άριστα αποτελέσματα που λαμβάνονται για τη πυρόλυση (Lovell *et al.*, 1988) φαινόλης, Σχ. E5.6, υποστηρίζουν περαιτέρω αυτό το επιχείρημα. Η φαινόλη καταναλώνεται αποκλειστικά στην φαινόξυ ρίζα, όμως τα κυρίαρχα χημικά μονοπάτια διαφοροποιούνται ελαφρά κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Η πυρόλυση της φαινόλης ξεκινά από την αντίδραση R680, και ακολουθεί η διάσπαση του φαινόξυ, αντίδραση R679.



Ο παραμετροποιημένος ως προς την πίεση ρυθμός των Wang and Frenklach (1997) έχει υιοθετηθεί για την αντίδραση R680. Ακόμη πιο μακριά από την επιφάνεια του καυστήρα, παρακάτω στην φλόγα, το C_3H_5 αντιδρά με την φαινόλη για την παραγωγή φαινόξυ ριζών, διατηρώντας έτσι έναν μηχανισμό αλυσίδας ελευθέρων ριζών. Υπό τις συνθήκες πλούσιας φλόγας, το φαινόξυ σχηματίζεται από αντιδράσεις αφαίρεσης με H και OH ρίζες, και καταναλώνεται από την αντίδραση R681, όπως προτείνεται από τους Tan και Frank (1995). Οι αντιδράσεις αφαίρεσης είναι γενικά ασήμαντες ως μονοπάτια καταστροφής του φαινόξυ.



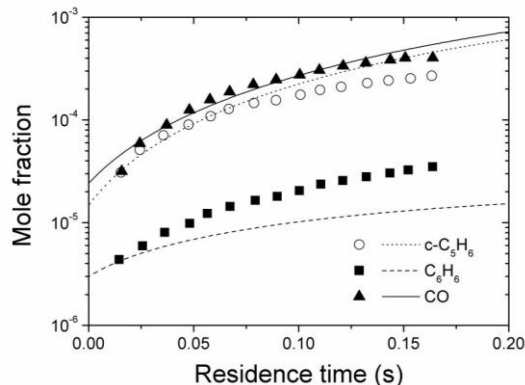
Έχει επίσης προταθεί στην βιβλιογραφία, ότι πιθανώς η φαινόλη να καταστρέφεται μέσω μιας αντίδρασης μοριακής διάσπασης που οδηγεί σε πρώιμο σχηματισμό κυκλοπενταδιενίου και CO. Ωστόσο, σχετικοί υπολογισμοί με τον αντίστοιχο ρυθμό των Xu and Lin (2006), οδηγούν σε μη αποδεκτές εκτιμήσεις τόσο για το CO όσο και για το C_5H_6 , και έτσι η παραπάνω αντίδραση δεν περιλαμβάνεται στον μηχανισμό.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το δεύτερο σημαντικό προϊόν της $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2$ αντίδρασης, είναι η όρθο-βενζοκινόνη. Η χημεία καταστροφής της βενζοκινόνης είναι γενικά ασαφής. Οι Alzueta *et al.* (1998, 2000) προτείνουν δύο πιθανές οδούς για την αρχική καταστροφή της πάρα-βενζοκινόνης, που οδηγεί στον σχηματισμό των 2,4-κυκλοπενταδιεν-1-όνη (2,4-cyclopentadien-1-one) και 1,4-πενταδιίν (1,4-pentadiyne).

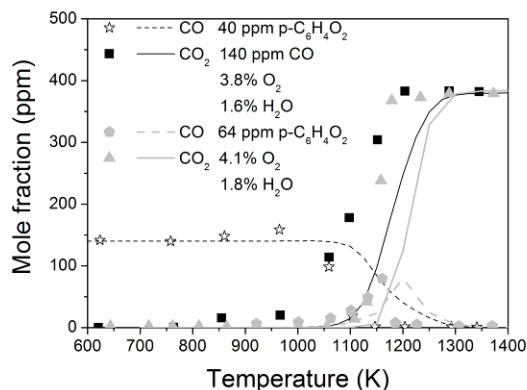


Υπολογισμοί χρησιμοποιώντας και τις δύο παραπάνω χημικές διαδρομές με τον ρυθμό των Alzueta *et al.* (1998, 2000) οδήγησε σε 20-πλάσιες προβλέψεις για τα επίπεδα $\text{l-C}_3\text{H}_4$ στις Φλόγες A και C. Υποθέτοντας το $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ ως το μοναδικό προϊόν της διάσπασης της όρθο-βενζοκινόνη, οδηγεί σε εξαιρετική συμφωνία για τα επίπεδα

C_5H_4 και στις δύο φλόγες. Ο μηχανισμός αναπαράγει σωστά, επίσης, τα επίπεδα των CO και CO_2 στην πυρόλυση και την οξείδωση της πάρα-βενζοκινόνης (Alzueta *et al.*, 2000), Σχ. E5.7.

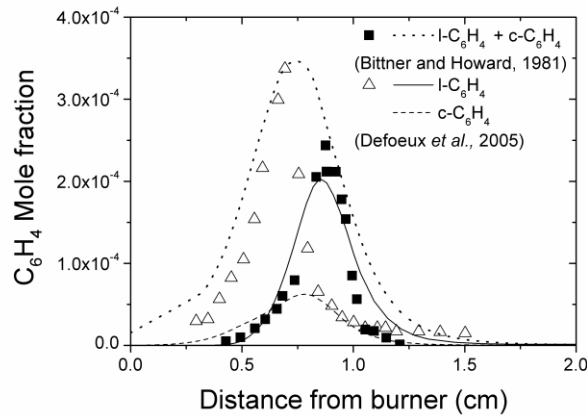


Σχήμα E 5.6 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) δεδομένων στον αντιδραστήρα τα φαινόλης των Lovell *et al.*, (1989).



Σχήμα E 5.7 Υπολογιστικές (γραμμές) και πειραματικές (σύμβολα) τιμές CO και CO_2 στον αντιδραστήρα $p-C_6H_4O_2$ των Alzueta *et al.* (1998).

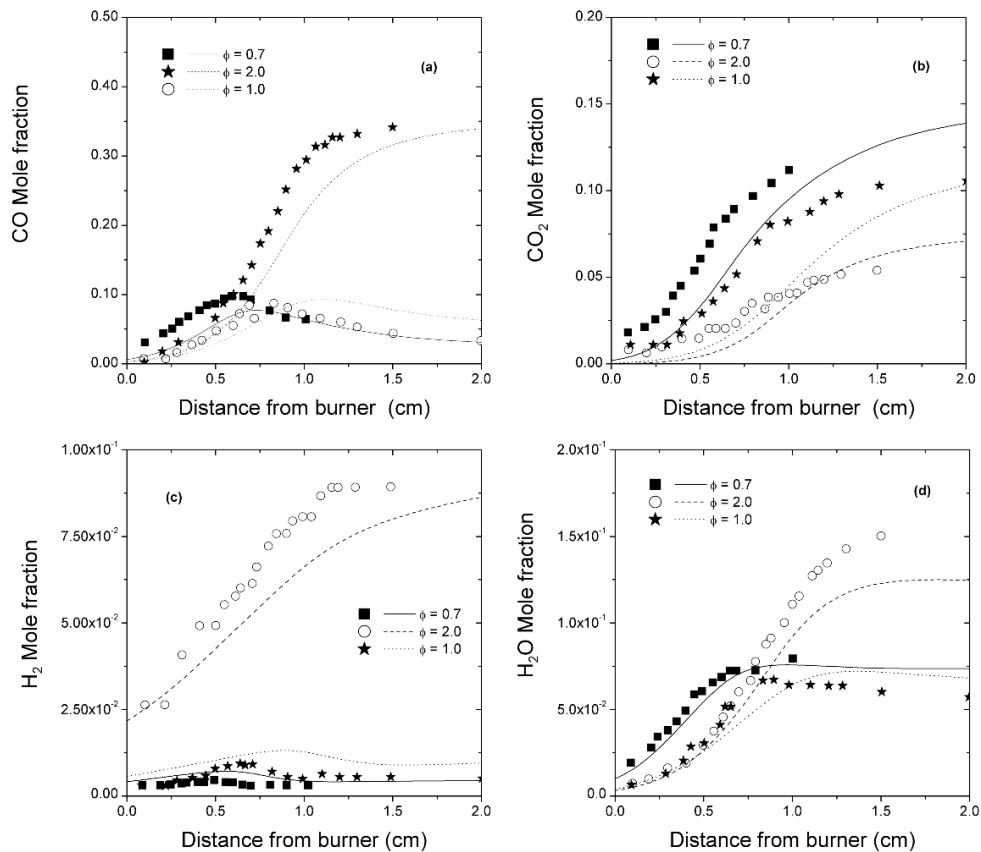
Η αντίδραση $C_6H_5+O_2$ είναι η κυρίαρχη χημική οδός καταστροφής της ρίζας φαίνυλ ακόμη και στις πλούσιες σε καύσιμο φλόγες. Η ανάλυση ρυθμού παραγωγής φανερώνει ότι οι αντιδράσεις γραμμικοποίησης (linearization) είναι δευτερευούσης σημασίας και ότι η αντίδραση αφαίρεσης H που οδηγεί στο $c-C_6H_4$ (o-benzynes) αποτελεί το δεύτερο πιο σημαντικό δρόμο καταστροφής της φαίνυλ ρίζας (έως και 25% του συνολικού ρυθμού καταστροφής). Το βενζίν (Benzynes) ισομερίζεται στην συνέχεια με το 1,3-διεν-6-ίνιο (1,3-dien-6-yne). Στο Σχ. E5.8 πειραματικά δεδομένα από τις Φλόγες A και B συγκρίνονται με το υπολογισθέν άθροισμα των κυκλικών και γραμμικών C_6H_4 ισομερών, για την Φλόγα C. Η συγκέντρωση του γραμμικού C_6H_4 είναι 3 φορές μεγαλύτερη. Κάτι τέτοιο είναι σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες μοντελοποίησης (π.χ. Richter *et al.*, 2002), όπου το πιο σταθερό θερμοδυναμικά βενζίν (benzynes) αναφερόταν να κυριαρχεί. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι Lindstedt and Skevis (1994) και Richter *et al.* (2002) θεωρούσαν πρώιμο σπάσιμο της κυκλικής ανθρακικής αλυσίδας, μέσω αντίδρασης γραμμικοποίησης της ρίζας φαίνυλ σε ρίζα 1,3-διεν-6-ινίλ (1,3-dien-6-ynyl radical), οδηγώντας σε περίπου 8 φορές υπερ-εκτίμηση των επιπέδων C_6H_4 στην Φλόγα A (Richter *et al.*, 2002). Η θερμοδυναμική του βενζίν (benzynes) έχει επίσης αναθεωρηθεί (Xu *et al.* 2007), γεγονός που συμβάλει στην καλύτερη επίδοση του μοντέλου.



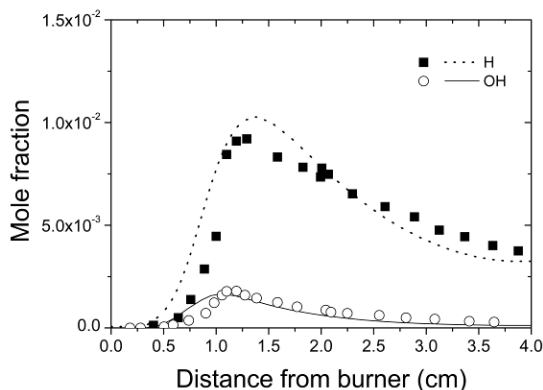
Σχήμα E 5.8 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ C_6H_4 στις Φλόγες A και B.

5.3. Κύρια χαρακτηριστικά της καύσης βενζολίου και χημεία του κυκλοπενταδιενίου

Τα κύρια χαρακτηριστικά καύσης του βενζολίου προβλέπονται γενικά πολύ ικανοποιητικά από τον μηχανισμό, βλ. Σχ. E5.9a-d για τις Φλόγες D-F. Οι αλλαγές ως συνάρτηση της στοιχειομετρίας σε απόλυτες τιμές και θέσεις μέγιστων τιμών, αναπαράγονται άριστα. Επιπλέον, οι προβλέψεις του μοντέλου για τις ρίζες H και OH στην Φλόγα A, Σχ. E5.10, είναι επίσης εξαιρετικά καλές.



Σχήμα E 5.9 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ για (a) CO, (b) CO_2 , (c) H_2 και (d) H_2O στις Φλόγες D-F.



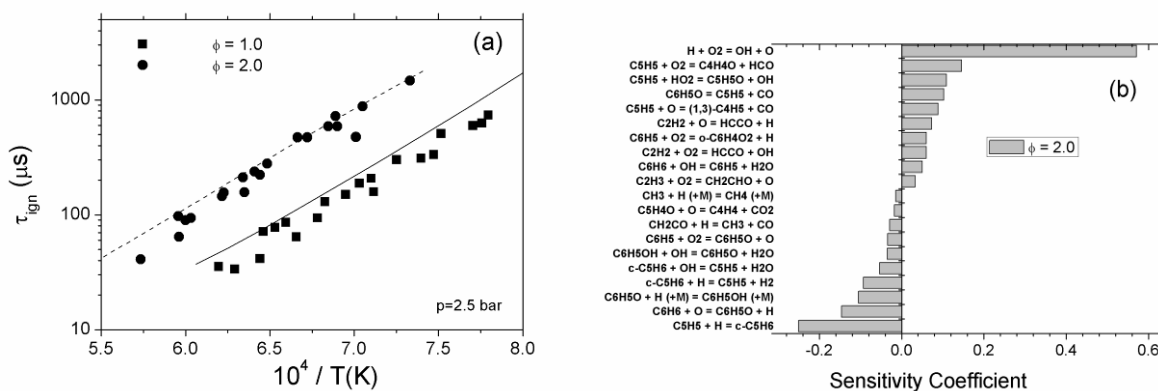
Σχήμα E 5.10 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ για τις ρίζες H και OH στην Φλόγα A.

Οι χρόνοι καθυστέρησης ανάφλεξης για ενδιάμεσες πιέσεις, επίσης προλέγονται ικανοποιητικά. Τυπικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχ. E5.11, ενώ ανάλυση ευαισθησίας για την περίπτωση πλούσιου μίγματος στους 1400 K, παρουσιάζεται στο Σχ. E5.12.

Τα επίπεδα της ρίζας κυκλοπενταδιενύλ (cyclopentadienyl, C_5H_5) τείνουν να υπερεκτιμούνται, ενώ τα επίπεδα κυκλοπενταδιενίου, να υποεκτιμούνται. Η ανάλυση της Φλόγας C δείχνει ότι το C_5H_5 σχηματίζει το $c-C_5H_6$ μέσω της αντίδρασης R610, ενώ η αντίδραση γραμμικοποίησης στο γραμμικό $l-C_5H_5$ είναι λιγότερο σημαντική (περίπου 20% του συνολικού ποσοστού).

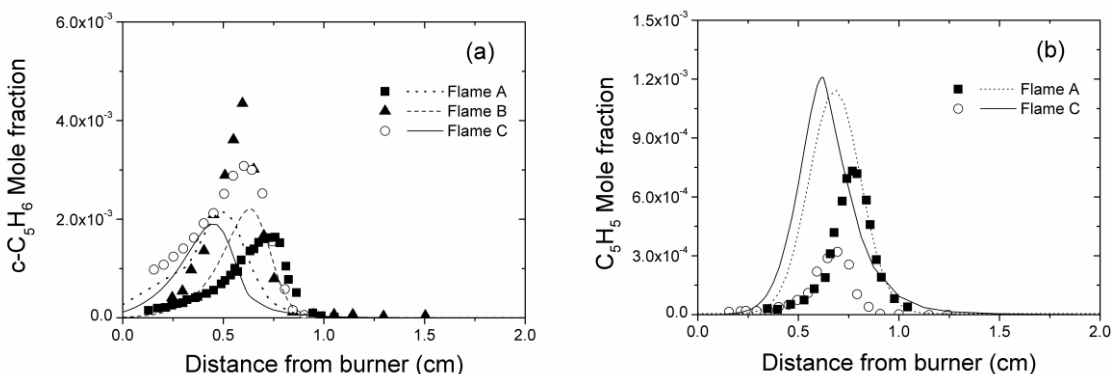


Υπάρχουν όμως αβεβαιότητες στον ρυθμό και στην εξάρτησή του από την πίεση για την αντίδραση (606). Στην παρούσα διατριβή, χρησιμοποιείται η τιμή $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ για την αντίδραση -R610, ως ένα άνω όριο του ρυθμού που προτείνουν οι Roy *et al.* (2001). Έτσι, το κυκλοπενταδιένιο καταναλώνεται κυρίως από τις αντιδράσεις R599 και R602, σε ένα λόγο 3:2.



Σχήμα E 5.11 (a) Χρόνος καθυστέρησης ανάφλεξης για μίγματα $C_6H_6/O_2/Ar$ (Burcat *et al.*, 1986) (b) Ανάλυση ευαισθησίας για την θερμοκρασία για την περίπτωση $\phi = 2.0$ στους $T = 1400 \text{ K}$.

Ο ρυθμός της αντίδρασης R602 είναι ο προτεινόμενος από τους Roy *et al.* (2001) ενώ αυτός για την αντίδραση R599 υιοθετείται ο ρυθμός των Richter and Howard (2002). Τα επίπεδα κυκλοπενταδιενύλ προλέγονται γενικά ικανοποιητικά για την Φλόγα A, αλλά υπο-εκτιμούνται 3 φορές στην Φλόγα C (όντας σε συμφωνία με την υπερ-εκτίμηση του φαινόξυ στην ίδια φλόγα), Σχ. E5.12b. Επιπλέον, οι μέγιστες τιμές κυκλοπενταδιενίου αναπαράγονται πολύ καλά στην Φλόγα A των Bittner and Howard (1981) και αντιδραστήρα του Σχ. E5.5, αλλά υπό-εκτιμούνται κατά 50% στις Φλόγες B και C (βλ. Σχ. E5.12a). Ανάλυση της Φλόγας C αποδεικνύει ότι εάν αυξηθούν τα επίπεδα C_5H_5 θα μειωθούν αυτά του C_5H_5 και αντιστρόφως. Δεδομένου όμως όλων των αβεβαιοτήτων που υπάρχουν στο σύστημα C_5H_5/C_5H_5 και τον ικανοποιητικό βαθμό πρόλεξης των C_3 και C_4 χημικών ειδών που αποτελούν απ' ευθείας προϊόντα του C_5H_5 , μπορεί να θεωρηθεί ότι οι παρούσες επιλογές στις αντιδράσεις και τους ρυθμούς τους είναι αποδεκτές.



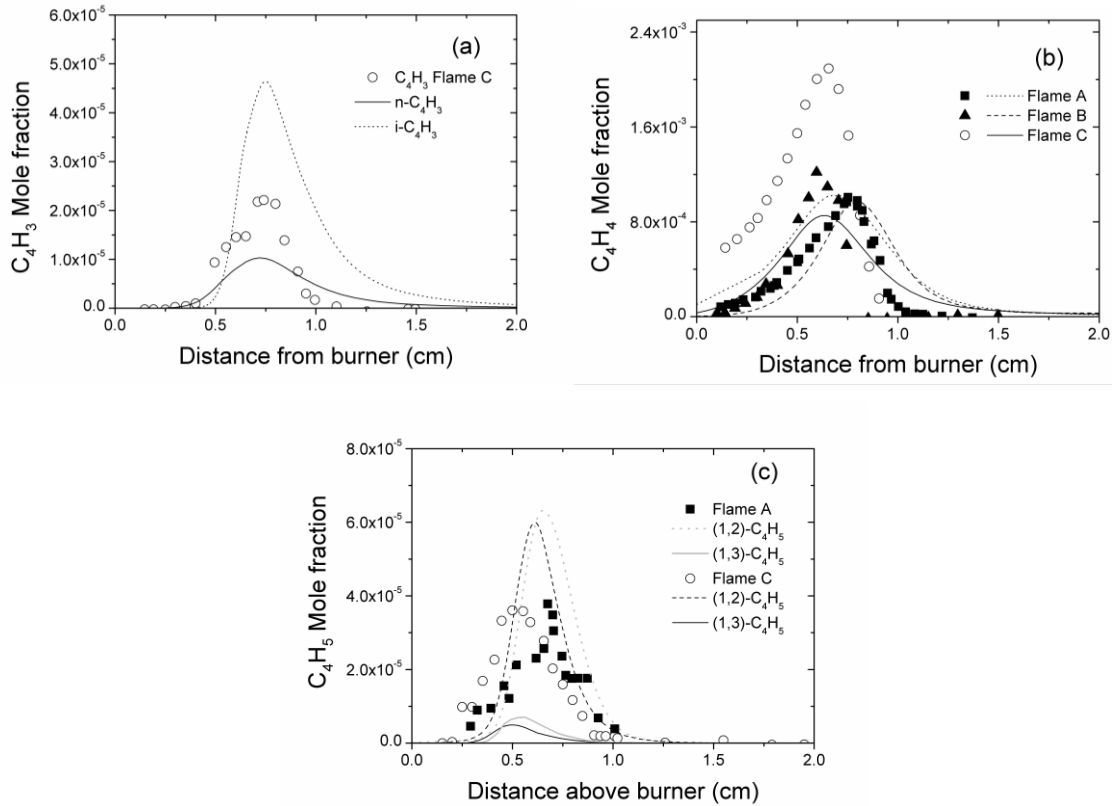
Σχήμα E 5.12 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ για (a) το κυκλοπενταδιένιο και (b) την ρίζα κυκλοπενταδιενύλ στις Φλόγες A-C.

5.4. Δευτερεύοντες χημικοί οδοί στις φλόγες προανάμιξης βενζολίου

Η χημεία καταστροφής των C_5 ειδών καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τα επίπεδα των C_4 και C_3 ενδιάμεσων ενώσεων. Η C_4 αλυσίδα ξεκινά από τις αντιδράσεις R611 και R634 που οδηγούν στον σχηματισμό 1,3-βουταδιενύλ (1,3-butadienyl) ριζών.

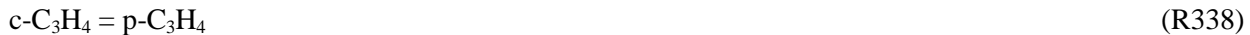
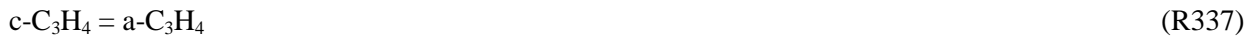


Αυτές οι ρίζες με την σειρά του καταστρέφονται εξίσου προς σχηματισμό της 1,2- C_4H_5 ρίζας (αντίδραση ισομερισμού) ή προς την ρίζα βινυλίου και το ακετυλένιο (μέσω αντιδράσεων διάσπασης), ξεκινώντας έτσι την C_2 αλυσίδα. Τα συνολικά επίπεδα των C_4H_5 ενώσεων είναι πολύ καλά προλεγμένα για την Φλόγα C, Σχ. E5.14c. Το βινυλακετυλένιο είναι το κυρίαρχο C_4 χημικό είδος σε όλες τις φλόγες και αποτελεί κύριο προϊόν της καταστροφής του 1,2- C_4H_5 , βλ. Σχ. E5.14b, όπου υπάρχει πολύ καλή ακρίβεια πρόλεξης για τις Φλόγες A και B αλλά όχι και για την Φλόγα C. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι πειραματικές τιμές του C_4H_4 στην τελευταία φλόγα είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερες από τις άλλες δύο παρόμοιες φλόγες, δίνοντας έτσι και μια πρώτη εκτίμηση για το αναμενόμενο πειραματικό σφάλμα. Το βινυλακετυλένιο καταστρέφεται εξολοκλήρου προς την ρίζα n- C_4H_3 , η οποία με την σειρά της ισομερίζεται στην ρίζα i- C_4H_3 . Η ακρίβεια του μοντέλου για τις C_4H_3 ενώσεις παρουσιάζεται στο Σχ. E5.14a.

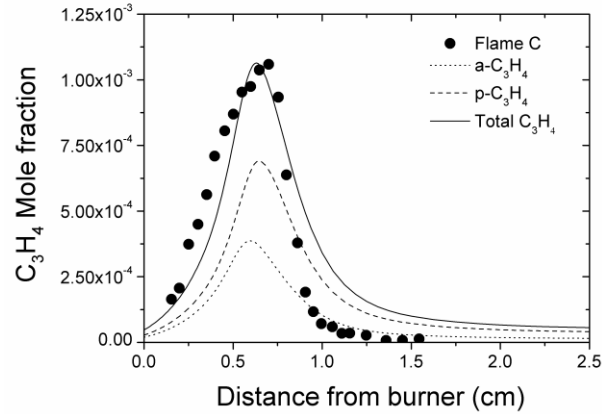


Σχήμα E 5.13 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ για (a) το C_4H_3 και (b) C_4H_4 και στις Φλόγες A-C.

Η C_3 αλυσίδα, ξεκινά από την αντίδραση R599 και η ρίζα αλλίλ ($a-C_3H_5$) προβλέπεται αποδεκτά (λιγότερο από 2 φορές υπερ-εκτίμηση στη Φλόγα C). Στη συνέχεια, η ρίζα αλλιλίου καταναλώνεται σε $1-C_3H_4$ και C_2H_2 μέσω των αντιδράσεων αποσύνθεσης (R326) και (R323) αντίστοιχα, σε μια αναλογία 3:2.

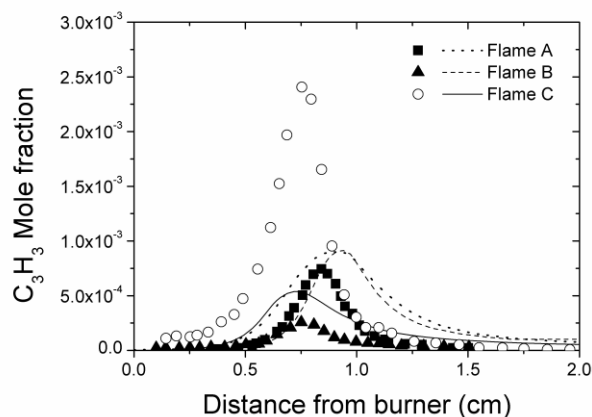


Το αλλένιο ισομερίζεται στο προπίνιο διαμέσου του κυκλικού τους ενδιάμεσου μορίου (αντιδράσεις R337 και R338). Το ζήτημα της χημείας των C_3H_4 ισομερών αναλύθηκε εκτενώς στο Κεφάλαιο 4. Με τους υπάρχοντες ρυθμούς για τις αντιδράσεις (R337) και (R338), οι τιμές για τις C_3H_4 ενώσεις στην Φλόγα C αναπαράγονται εξαιρετικά, βλ. Σχ. E5.15.

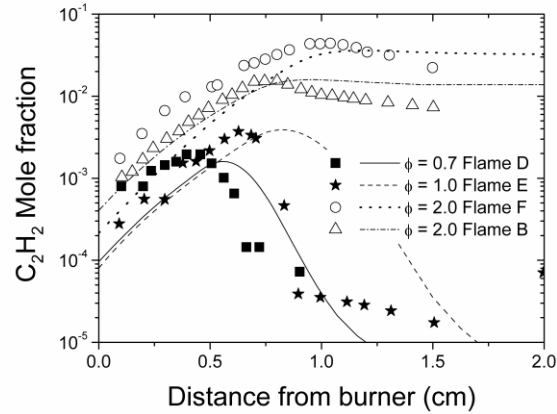


Σχήμα E 5.14 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ C_3H_4 στην Φλόγα C.

Η ρίζα προπαργιλίου αποτελεί προϊόν κυρίως της C_5 χημείας, διαμέσου της αντίδρασης ισομερισμού μεταξύ του κυκλοπενταδιενυλίου στη ρίζα 1-πενίν-3-εν-5-ίλ (1-pentyne-3-ene-5-yl) και την μοριακή διάσπαση του τελευταίου. Στην φλόγα των Defouex *et al.* (2005), ένα σημαντικό ποσοστό της τάξης του 25% στον συνολικό ρυθμό σχηματισμού του C_3H_3 οφείλεται σε αντιδράσεις ισομερισμού του βενζολίου. Η ρίζα προπαργιλίου καταναλώνεται κυρίως προς σχηματισμό του προπιναλίου (propynal), που με την σειρά του διασπάται για να σχηματιστεί ακετυλένιο. Οι ακρίβεια των προλέξεων για τα επίπεδα C_3H_3 στην Φλόγα A είναι εξαιρετική, ενώ είναι ικανοποιητική για την Φλόγα B. Εν αντιθέσει, το μοντέλο αδυνατεί να αναπαράγει τα πειραματικά δεδομένα από την Φλόγα C. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι πειραματικές τιμές των Yang *et al.* (2007) είναι σημαντικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές (Bittner and Howard, 1981; Defoeux *et al.*, 2005) περίπου 10 και 4 φορές αντίστοιχα. Αυτή η διαφορά αποτελεί έκπληξη, δεδομένου ότι όλοι οι φλόγες είναι πολύ παρόμοιες. Η παραπάνω συζήτηση συνοψίζεται στο Σχ. E5.17. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι για τις φλόγες βενζολίου που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, η χημεία των C_3 ειδών είναι σημαντικά διαφορετική σε σχέση με τις περιπτώσεις των άλλων καυσίμων, όπου, για παράδειγμα, η C_3H_3 χημεία καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τα επίπεδα του C_6H_6 (όταν αυτό είναι ενδιάμεσο προϊόντων και όχι καύσιμο).



Σχήμα E 5.15 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ C_3H_3 στις Φλόγες A – C.



Σχήμα E 5.16 Υπολογιστικά (γραμμές) και πειραματικά (σύμβολα) προφίλ ακετυλενίου στις Φλόγες D – F.

Ακόμη παρακάτω στην ανθρακική αλυσίδα, το ακετυλένιο σχηματίζεται κυρίως από την καταστροφή των C_5 ενώσεων, με τις αντιδράσεις (R599) και (R633) αν αποτελούν το 40% (με μια σχετική αναλογία 1:1) του συνολικού ρυθμού σχηματισμού. Η αντίδραση μοριακής διάσπασης του προπυναλίου, αντίδραση (R416), παρέχει άλλο ένα 25% του συνολικού ρυθμού παραγωγής C_2H_2 , ενώ άλλα C_2 - C_4 μονοπάτια είναι ασήμαντα. Η συμφωνία για το ακετυλένιο είναι πολύ καλή σε όλες τις υπό εξέταση φλόγες, όπως φαίνεται στο Σχ. E5.19. Ιδιαίτερα, ο μηχανισμός καταγράφει τόσο την άνοδο των τιμών ακετυλενίου στο αρχικό μέρος των φλογών αλλά και την μέγιστη τιμή της σε ένα ευρύ φάσμα στοιχειομετρίας ($\phi = 0.7 - 2.0$) και για ένα μεγάλο εύρος τιμών που εκτίθενται σε 2 τάξεις μεγέθους.



Μέρος Γ – Μοντελοποίηση συνιστωσών συστημάτων SOFC με χρήση λεπτομερών εργαλείων χημείας

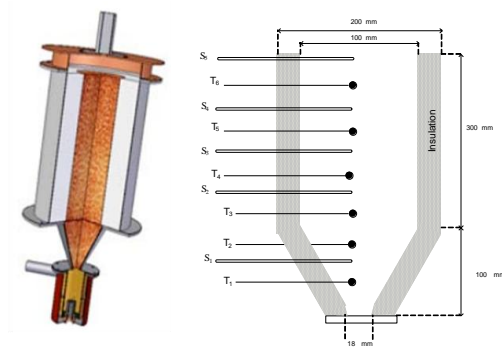
Κεφάλαιο 6 – Λεπτομερής μοντελοποίηση αναμόρφωσης και πυρόλυσης μεθανίου και βιο-αερίου

6.1. Μερική θερμική οξείδωση μεθανίου

6.1.1. Σχεδιασμός και λειτουργία αντιδραστήρα μερικής θερμικής οξείδωσης

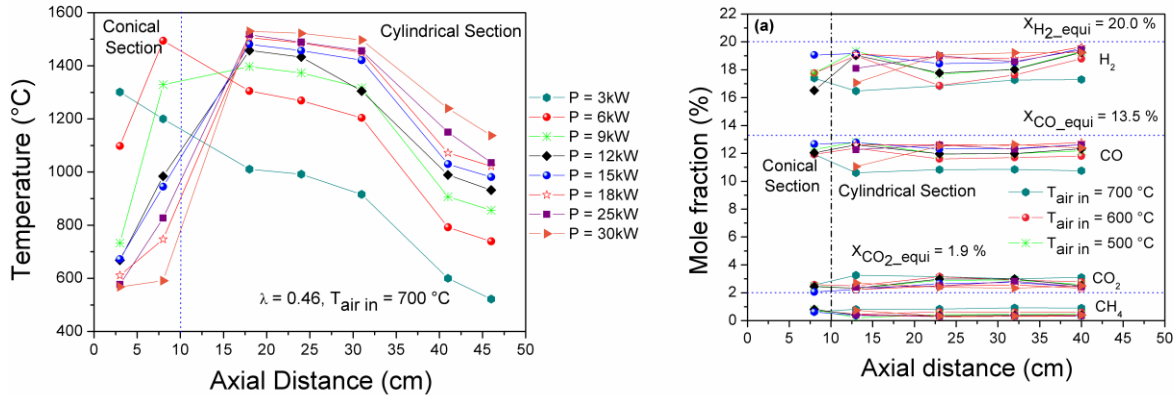
Η πειραματική διερεύνηση της μερικής θερμικής οξείδωσης του μεθανίου πραγματοποιήθηκε στον πορώδη αντιδραστήρα του Σχ. E6.1 (Al-Hamamre, 2009)*. Ο αναμορφωτής αποτελείται από ένα αρχικό κωνικό τμήμα πορώδους σύστασης (αλουμίνα, Al_2O_3) ακολουθούμενο από ένα ευθύ πορώδες (καρβίδιο πυριτίου, SiC) κυλινδρικό τμήμα. Στο κωνικό τμήμα πραγματοποιείται η ανάμιξη και η σταθεροποίηση της ζώνης αντίδρασης. Ο αέρας προθερμαίνεται (μέχρι $700\text{ }^\circ\text{C}$) και κατόπιν αναμιγνύεται με το μεθάνιο (καύσιμο) προτού εισαχθεί το μίγμα στην ζώνη αντίδρασης. Οι θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι $1180 - 1480\text{ }^\circ\text{C}$ (περίπου $1450 - 1750\text{ K}$). Η τιμή της θερμοκρασίας και τα γραμμομοριακά κλάσματα έξι χημικών ειδών (CH_4 , O_2 , CO , CO_2 , H_2 , και C_2H_2) μετρώνται κατά μήκος του άξονα συμμετρίας του αντιδραστήρα στις θέσεις που εμφανίζονται στο Σχ. E6.1 για διάφορες τιμές ισχύος ($P_{th} = 6 - 30\text{ kW}$), στοιχειομετρίας (τιμές λ : $0.45 - 0.51$) και θερμοκρασίας προθέρμανσης αέρα ($T_{air_in} = 400 - 700\text{ }^\circ\text{C}$ ανά 100 K).

Η επίδραση της ισχύος στην θερμοκρασία του αντιδραστήρα και στις τιμές των κύριων χημικών ειδών για μια τυπική περίπτωση λειτουργίας ($\lambda = 0.46$, $700\text{ }^\circ\text{C}$) εμφανίζεται στο Σχ. E6.2. Τα αντίστοιχα διαγράμματα για την επίδραση του αέρα προθέρμανσης (περίπτωση: $\lambda = 0.46$, $P = 9\text{ kW}_{th}$), παρουσιάζονται στο Σχ. E6.3. Όπως φαίνεται, για υψηλά θερμικά φορτία (ισχύς) η συγκέντρωση υδρογόνου στην έξοδο είναι υψηλότερη από ό, τι στην περίπτωση των χαμηλών θερμικών φορτίων, αν και ο χρόνος παραμονής είναι μικρότερος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι σχετικές απώλειες θερμότητας σε υψηλά θερμικά φορτία είναι χαμηλότερες από ό, τι στην περίπτωση των χαμηλών. Απ' την άλλη πλευρά, η επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης στα τελικά επίπεδα H_2 είναι, συγκριτικά, μικρότερη, ενώ επηρεάζει σημαντικά το θερμοκρασιακό προφίλ εντός του αντιδραστήρα.

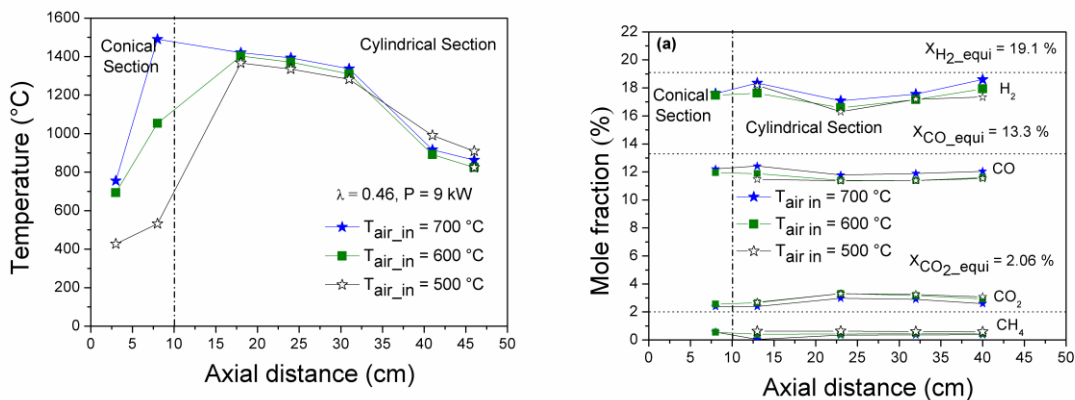


Σχήμα E 6.1 (a) 3D CAD αναπαράσταση του TPOX αντιδραστήρα αναμόρφωσης. (b) Σχηματική αναπαράσταση του TPOX αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Οι θέσεις των θερμοστοιχείων κατά μήκος του αντιδραστήρα υποδεικνύονται (Al-Hamamre et al., 2007a).

* Όλα τα πειράματα στον TPOX αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκαν στο TU-BAF: Technical University of Freiberg, Germany.



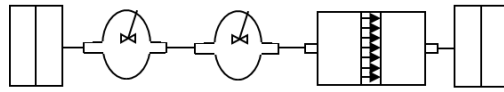
Σχήμα E 6.2 Επίδραση του θερμικού φορτίου σε (a) το θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του αντιδραστήρα και (b) στα προφίλ των συγκεντρώσεων του TPOX αντιδραστήρα για αρχικό μίγμα μεθανίου αέρα (σε προθέρμανση $700\ ^\circ\text{C}$) $\lambda = 0.46$. Οι τιμές θερμοδυναμικής ισορροπίας προέκυψαν με χρήση της εφαρμογής CHEMKIN EQUIL (Reaction Design, 2006) και του παρόντος μηχανισμού (Vourliotakis et al., 2008; Al-Hamamre et al., 2009).



Σχήμα E 6.3 Επίδραση της θερμοκρασίας προανάμιξης του αέρα καύσης σε (a) το θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του αντιδραστήρα και (b) στα προφίλ των συγκεντρώσεων του TPOX αντιδραστήρα για θερμικό φορτίο $9\ \text{kW}$ (Vourliotakis et al., 2008; Al-Hamamre et al., 2009).

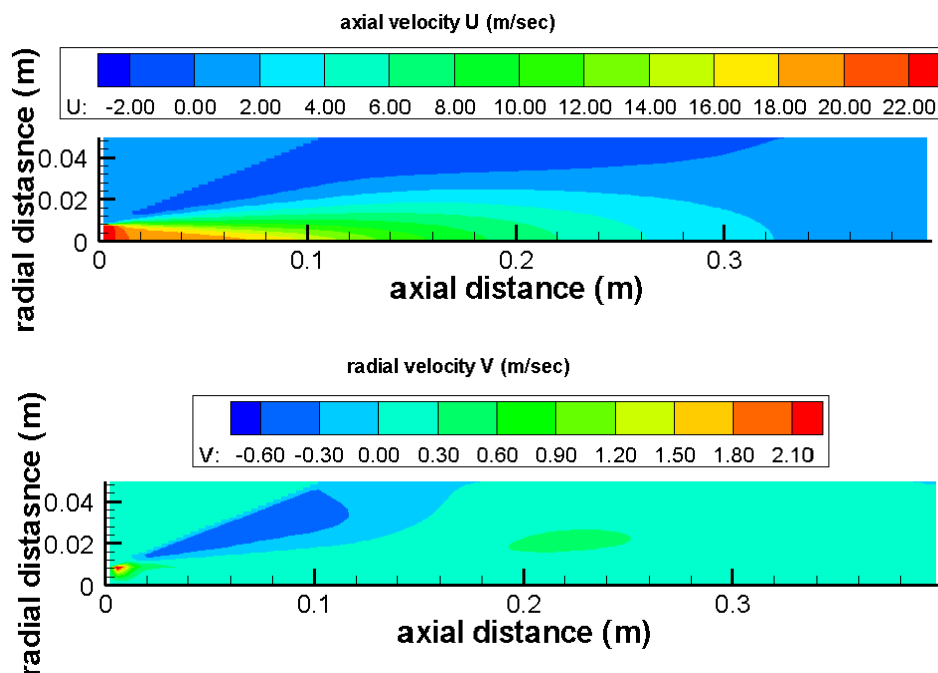
6.1.2 Υπολογιστική προσομοίωση ενός αντιδραστήρα TPOX μεθανίου

Όπως έχει ήδη συζητηθεί στο Κεφάλαιο 2, οι CFD υπολογισμοί με πλήρη χημεία είναι πρακτικώς αδύνατοι. Μια εναλλακτική προσέγγιση θα ήταν να ακολουθηθεί μια απλοποιημένη αναπαράσταση του ροϊκού πεδίου, διατηρώντας λεπτομερή και πλήρη χημεία, με την χρήση ενός δικτύου ιδανικών αντιδραστήρων (RN). Στην παρούσα διατριβή, ένα ισοδύναμο RN (βλ. Σχ. E6.4) σχηματίστηκε στην βάση αποτελεσμάτων CFD υπολογισμών (βλ. Σχ. 6.5). Το RN αποτελείται από δύο αντιδραστήρες PSR και έναν PFR εν σειρά. Ο πρώτος PSR αντιδραστήρας αναπαριστά τον αναμικτήρα του αντιδραστήρα ενώ ο δεύτερος αναπαριστά το κωνικό τμήμα σταθεροποίησης της φλόγας. Οι CFD υπολογισμοί έγιναν με χρήση του κώδικα 2-PHASE (αναπτυγμένος από το Εργαστήριο Ετερογενών Μιγμάτων και Συστημάτων Κάυσης ΕΜΠ, Kolaitis and Founti, 2006a, 2006b). Τυπικά αποτελέσματα των υπολογισμών για τα προφίλ ταχύτητας για την περίπτωση πλούσιου μίγματος ($\lambda = 0.48$) με θερμοκρασία προθέρμανσης $400\ ^\circ\text{C}$ και για θερμική ισχύ $18\ \text{kW}$ παρουσιάζονται στο Σχ. E6.5. Η ροή θεωρήθηκε ισοθερμοκρασιακή και μη-αντιδρώσα, ενώ ο υπολογισθέντας χρόνος παραμονής είναι της τάξης του $1.6\ \text{s}$.

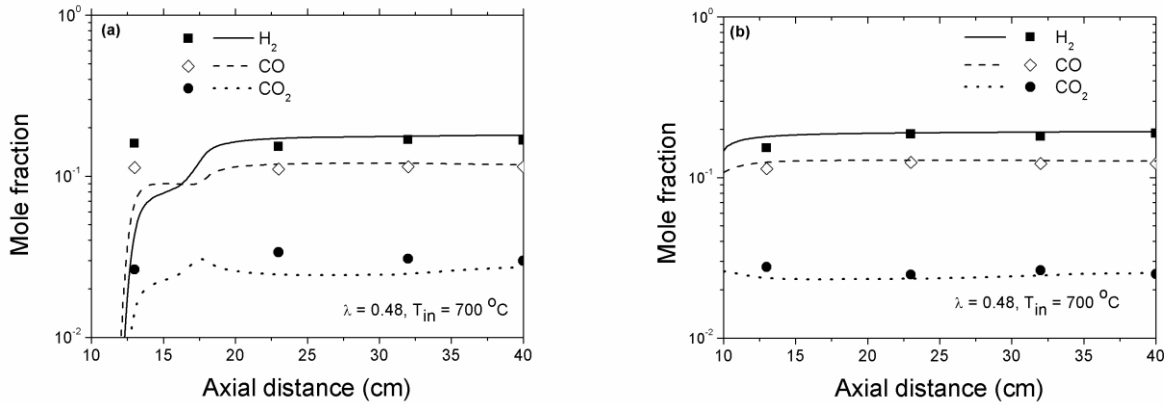


Σχήμα E 6.4 Σχηματική αναπαράσταση του ισοδύναμου δικτύου ιδανικών αντιδραστήρων για τον TPOX αντιδραστήρα αποτελούμενο από δύο PSR και έναν PFR αντιδραστήρα εν σειρά.

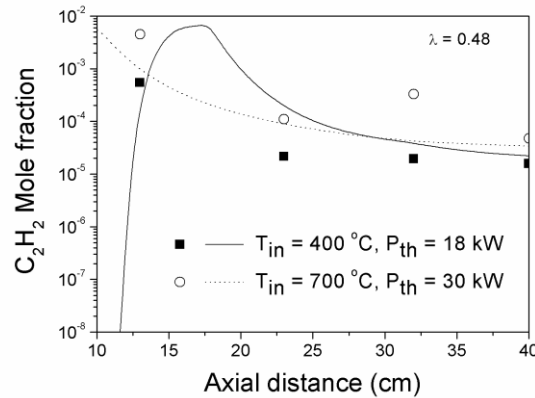
Τα πειραματικά προσδιορισμένα προφίλ θερμοκρασιών έχουν επιβληθεί στους υπολογισμούς με το λεπτομερές μοντέλο χημείας καύσης. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μεθοδολογία επιτυγχάνει καλή ακρίβεια μοντελοποίησης των πειραματικών δεδομένων: το Σχ. E6.6 παρουσιάζει σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων και υπολογιστικών αποτελεσμάτων για τις περιπτώσεις πλούσιου μίγματος μεθανίου/αέρα, $\lambda = 0.48$, και θερμοκρασιών προθέρμανσης 400 °C και 700 °C. Στην τελευταία περίπτωση υψηλής θερμοκρασίας, τα επίπεδα υδρογόνου και το μονοξειδίου του άνθρακα αναπαράγονται εξαιρετικά. Στην περίπτωση της χαμηλότερης θερμοκρασίας, οι υπολογισμοί υποδεικνύουν χαμηλότερο ρυθμό μετατροπής του καυσίμου κοντά στην έξοδο του αντιδραστήρα, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί και σε αβεβαιότητες σχετικές με τις μετρήσεις της θερμοκρασίας. Το αναπτυχθέν RN μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης και για την μελέτη της δυναμικής σχηματισμού των προπομπών αιθάλης, όπως το βενζόλιο και το ακετυλένιο (π.χ. Lindstedt and Skevis1994, 2000; Frenklach, 2002; Wang, 2010), υπό συνθήκες TPOX. Οι αντίστοιχοι υπολογισμοί παρουσιάζονται στο Σχ. E6.7.



Σχήμα E 6.5 Υπολογισμένα (a) αξονικά και (b) ακτινικά προφίλ ταχυτήτων για τον TPOX αναμορφωτή και για την περίπτωση $\lambda = 0.46$, $T_{in} = 700$ °C, $P = 9$ kW_{th}.



Σχήμα E 6.6 Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραμάτων (σύμβολα) για τα προφίλ των H_2 , CO και CO_2 στον TPOX αντιδραστήρα με χρήση του δικτύου αντιδραστήρων. Συνθήκες (a) $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 400$ °C $P_{th} = 18$ kW και (b) $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 700$ °C $P = 30$ kW_{th}.



Σχήμα E 6.7 Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραμάτων (σύμβολα) για το προφίλ ακετυλενίου στον TPOX αντιδραστήρα με χρήση του δικτύου αντιδραστήρων. Συνθήκες: $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 400$ °C $P_{th} = 18$ kW και $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 700$ °C $P_{th} = 30$ kW.

6.1.3. Ανάλυση αποτελεσμάτων

Εκτεταμένη ανάλυση ρυθμού παραγωγής και ανάλυση ευαισθησίας έχει πραγματοποιηθεί προκειμένου να μελετηθούν οι κύριες χημικοί οδοί που ελέγχουν τις διεργασίες αναμόρφωσης και σχηματισμό ρυπαντών κάτω από ένα ευρύ φάσμα συνθηκών λειτουργίας. Αρχικά στην διαδικασία της αναμόρφωσης, το μεθάνιο καταναλώνεται κυρίως αντιδρώντας με μοριακό οξυγόνο



Η καταστροφή του εναπομένοντος καυσίμου μέχρι την πλήρη κατανάλωση του οξυγόνου, πραγματοποιείται είτε μέσω αντιδράσεων θερμικής διάσπασης (αντίδραση R99), είτε μέσω αντιδράσεων με ατομικό υδρογόνο:

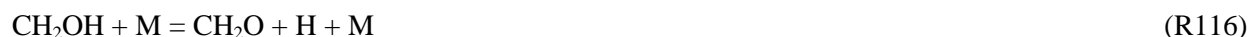


Σε κάθε περίπτωση, το μεθάνιο καταστρέφεται εξ' ολοκλήρου σχηματίζοντας ρίζα μεθυλίου, η οποία όμως ακολουθεί διαφορετικά χημικά μονοπάτια ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες. Για παράδειγμα, ας θεωρηθεί η περίπτωση πλούσιου μίγματος ($\lambda = 0.48$) σε θερμοκρασία προθέρμανσης 500 °C. Στο αρχικό τμήμα του

αντιδραστήρα, η ρίζα μεθυλίου αντιδρά με ρίζες HO₂ προς σχηματισμό της ρίζας μεθόξυ (CH₃O), ή αντιδρά με μοριακό οξυγόνο για τον σχηματισμό φορμαλδεΐδης (CH₂O).



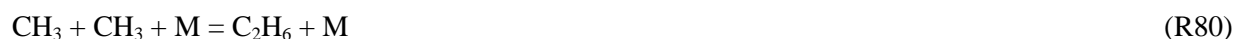
Η αναλογία των αντιδράσεων (R88) και (R87) είναι της τάξης του 2:1. Το μεθόξυ στην συνέχεια καταναλώνεται προς σχηματισμό φορμαλδεΐδης, είτε απ' ευθείας, αντίδραση (R121), είτε μέσω του σχηματισμού της υδρομεθυλικής ρίζας (CH₂OH), αντιδράσεις (R122) και (R116)



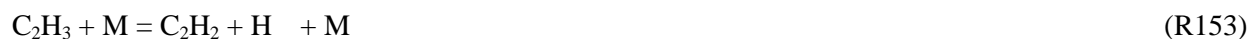
Η φορμαλδεΐδη καταναλώνεται σχηματίζοντας την ρίζα φορμυλίου (HCO), το οποίο και καταλήγει στο μονοξείδιο του άνθρακα.



Η αντίδραση (R103) κυριαρχεί στις χαμηλές θερμοκρασίες και σε περιοχές με υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες άνευ παρουσίας O₂ κυριαρχεί η αντίδραση (R104). Πρέπει να επισημανθεί ότι η γενική καταστροφή του καυσίμου ακολουθεί την αλυσίδα C₁, ενώ οι αντιδράσεις ανασυνδυασμού προς C₂ χημικά μονοπάτια αποτελούν μόνο το 10% του συνολικού ρυθμού καταστροφής του.



Η κατάσταση είναι πολύ διαφορετική κατόπιν εντός του αντιδραστήρα, όπου η απουσία μοριακού οξυγόνου και οι συνολικά συνθήκες πλούσιες συνθήκες, ευνοούν τις διεργασίες μοριακής ανάπτυξης. Έτσι, η κατανάλωση του μεθανίου ακολουθεί κυρίως την C₂ αλυσίδα, ξεκινώντας με τις αντιδράσεις (R79) και (R80), και τελικά στον σχηματισμό ακετυλίου (C₂H₂) μέσω της αλληλουχίας:



Το ακετυλένιο καταναλώνεται περαιτέρω σε κετόνιο (CH₂CO) είτε απευθείας, είτε μέσω των αντιδράσεων (-R137) και (R140). Η αναλογία μεταξύ των άμεσων και έμμεσων καναλιών είναι της τάξης της μονάδας. Τέλος, το κετόνιο καταναλώνεται ποσοτικά σε μονοξείδιο του άνθρακα μέσω της αντίδρασης (R203).



Η συμβολή της αλυσίδας C₂ στην κατανάλωση μεθανίου για την περίπτωση του λ = 0.40 μίγματος είναι της τάξης του 70% με το υπόλοιπο να διοχετεύεται μέσω της αλυσίδας C₁. Η ανωτέρω σχέση μεταξύ των C₁ και C₂

αλυσίδων είναι ισχυρά εξαρτώμενη από την στοιχειομετρία, με τη συμβολή της C_2 αλυσίδας να μειώνεται για πιο φτωχά μείγματα και να φθάνει στην περίπου τιμή 45% για $\lambda = 0.40$. Συνεπώς, τα επίπεδα ακετυλενίου μειώνονται κατακόρυφα, όπως φαίνεται ξεκάθαρα στο Σχ. Ε6.8.

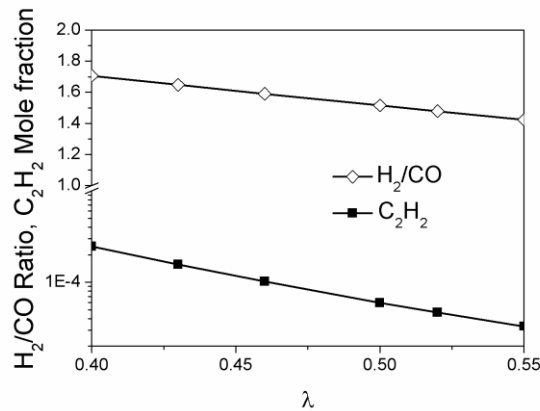
Μια παρόμοια μεταβολή παρατηρείται και στην σύσταση του αναμόρφωματος, όπως φαίνεται επίσης στο Σχ. Ε6.8, με τη γραμμομοριακή αναλογία H_2/CO να αυξάνεται με μείωση του λόγου αέρα-καυσίμου. Αυτό μπορεί να φαίνεται αντικρουόμενο, αν και μπορεί εύκολα να εξηγηθεί θεωρώντας τις αντίστοιχες οδούς σχηματισμού του μονοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου.

Το μονοξείδιο του άνθρακα σχηματίζεται από αντιδράσεις όπου συμμετέχουν είτε η ρίζα φορμυλίου (κυριαρχεί στα πιο φτωχά μίγματα) ή η ρίζα κετυλίου ($HCCO$) (κυριαρχεί στα πιο πλούσια μίγματα). Και το HCO και το CH_2CO είναι οξυγονωμένα χημικά είδη και τα επίπεδα των συγκεντρώσεων τους αναμένεται να μειώνονται σε περιπτώσεις μιγμάτων πιο πλούσιων σε καύσιμο. Την ίδια στιγμή, οι πλούσιες συνθήκες ευνοούν τόσο την διατήρηση υψηλών επιπέδων ριζών υδρογόνου αλλά και τον σχηματισμό άκαυστων υδρογονανθράκων, προωθώντας έτσι αντιδράσεις αφαίρεσης υδρογόνου, όπως οι (R120) και (R166), οι οποίες οδηγούν κατευθείαν στο σχηματισμό H_2 .

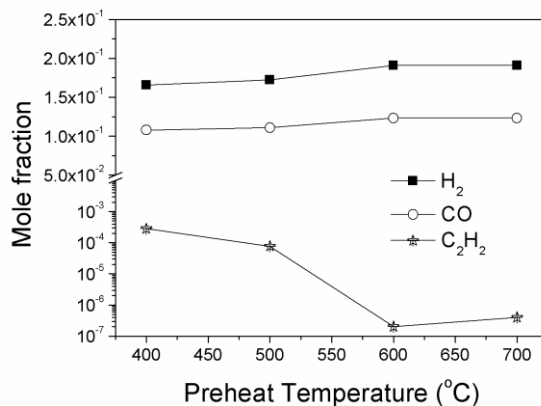
Το Σχ. Ε6.9 παρουσιάζει την μεταβολή της συγκέντρωσης του αναμορφώματος στην έξοδο του αντιδραστήρα και τα επίπεδα ακετυλενίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας προθέρμανσης για την περίπτωση μίγματος με αρχική τιμή της στοιχειομετρίας $\lambda = 0.48$. Οι τιμές των H_2 και CO δείχνουν να αυξάνονται ελαφρά με αύξηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, τα επίπεδα C_2H_2 δείχνουν μια έντονη πτώση (περισσότερο από δύο τάξεις μεγέθους) σε θερμοκρασίες υψηλότερες από $500\text{ }^\circ\text{C}$. Αυτό αποδίδεται σε αλλαγές στη συνολική διαδικασία καύσης μεθανίου. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες γενικά αναστέλλουν την κατανάλωση μεθανίου οδηγώντας σε αυξημένη συγκέντρωση άκαυστων υδρογονανθράκων, συμπεριλαμβανομένων ριζών μεθυλίου, οι οποίες με την σειρά τους προάγουν το σχηματισμό ακετυλενίου. Ο ρυθμός κατανάλωσης του μεθανίου δείχνει μια απότομη αύξηση πάνω από $500\text{ }^\circ\text{C}$, το οποίο οδηγεί σε γρήγορη σχηματισμό ριζών φόρμυλ και μειωμένη ανάπτυξη ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους. Την ίδια στιγμή, η ταχύτερη συνολικά ταχύτητα της αντίδρασης ευνοεί τόσο H_2 και CO σχηματισμό.

Γενικά μπορεί να υποστηριχθεί ότι η προσέγγιση του δικτύου ιδανικών αντιδραστήρων μπορεί να εφαρμοστεί για πολύ ακριβείς προλέξεις της σύστασης του αναμορφώματος και των εκπομπών ρύπων από αντιδραστήρες TPOX, και μάλιστα με πολύ μικρό υπολογιστικό κόστος, κυρίως σε σχέση με πλήρεις CFD υπολογισμούς. Για παράδειγμα, ένα τυπικός υπολογισμός για τον TPOX αντιδραστήρα χρησιμοποιώντας τον μηχανισμό GRI3.0¹ και το μοντέλο του δικτύου ιδανικών αντιδραστήρων, χρειάζεται χρόνο CPU 5s (Pentium 4 2.86 GHz PC) την στιγμή που ένας 3D CFD υπολογισμός με τον ίδιο χημικό μηχανισμό και σε παρόμοια υπολογιστική ισχύ, χρειάζεται περίπου μια εβδομάδα (Al-Hamamre *et al.*, 2007c).

¹ Ο μηχανισμός GRI 3.0 αποτελείται από 325 αντιδράσεις και 53 χημικά είδη. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι ο GRI μηχανισμός γενικά δεν έχει βελτιστοποιηθεί για καύση πλούσια σε καύσιμο, βλ. και http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/version30/text30.html.



Σχήμα E 6.8 Υπολογιστικές τιμές H_2/CO και C_2H_2 στην έξοδο του αντιδραστήρα συναρτήσει της στοιχειομετρίας του μίγματος για μια θερμοκρασία προανάμιξης $500\text{ }^\circ\text{C}$.



Σχήμα E 6.9 Υπολογιστικές τιμές H_2 , CO και C_2H_2 στην έξοδο του αντιδραστήρα συναρτήσει της θερμοκρασία προανάμιξης για στοιχειομετρία του μίγματος $\lambda = 0.48$.

6.2. Πυρόλυση μεθανίου και βιο-αερίου

6.2.1 Εισαγωγή

Η παραγωγή υδρογόνου κατά την αναμόρφωση ευνοείται από τις πλούσιες σε καύσιμο συνθήκες, και έτσι αναμένεται ότι θεωρητικά θα μεγιστοποιείται σε συνθήκες πυρόλυσης. Σε αυτήν την περίπτωση όμως, μεγιστοποιείται επίσης και ο σχηματισμός μη-αέριων ανθρακικών ενώσεων και αιθάλης. Τα πρόσφατα πειράματα πυρόλυσης μεθανίου και βιο-αερίου σε PFR αντιδραστήρα του Keramiotis (2012), μοντελοποιούνται και αναλύονται στο παρόν κεφάλαιο με σκοπό την διερεύνηση της χημείας που σχετίζεται με την παραγωγή του αερίου σύνθεσης και των προϊόντων μεγάλου μοριακού βάρους. Τα πειράματα πυρόλυσης πραγματοποιήθηκαν σε ισοθερμοκρασιακό αντιδραστήρα PFR για $T = 1000$ έως $1200\text{ }^\circ\text{C}$ υπό καλά ελεγχόμενες συνθήκες. Οι αρχικές συνθήκες των μειγμάτων της πειραματικής μελέτης παρουσιάζονται στον Πιν. E6.3. Τα παραγόμενα χημικά είδη στην έξοδο του αντιδραστήρα μετρήθηκαν με σύστημα αέριας χρωματογραφίας σε πραγματικό χρόνο ενώ η συνολικά παραγόμενη αιθάλη προσδιορίστηκε με συλλογή της από όλα τα μέρη του αντιδραστήρα και διεξαγωγή κατάλληλης ζύγισής της. Επιπρόσθετα, μετρούνται κάποιοι βασικοί παραγόμενοι PAH με σύστημα αέριας χρωματογραφίας και φασματοσκοπίας μάζας (gas chromatographic and molecular spectrometric system, GC-MS). Η μελέτη του βιοαερίου (μίγμα CH_4/CO_2), έγκειται σε δύο παράγοντες: αρχικά, τέτοια μίγματα συναντώνται σε εφαρμογές SOFC συστημάτων που χρησιμοποιούν τα προϊόντα αεριοποίησης βιομάζας. (π.χ. Lorente *et al.*, 2012; Colpan *et al.*, 2012; Ahrenfeldt *et al.*, 2012). Δεύτερον, από την σκοπιά της

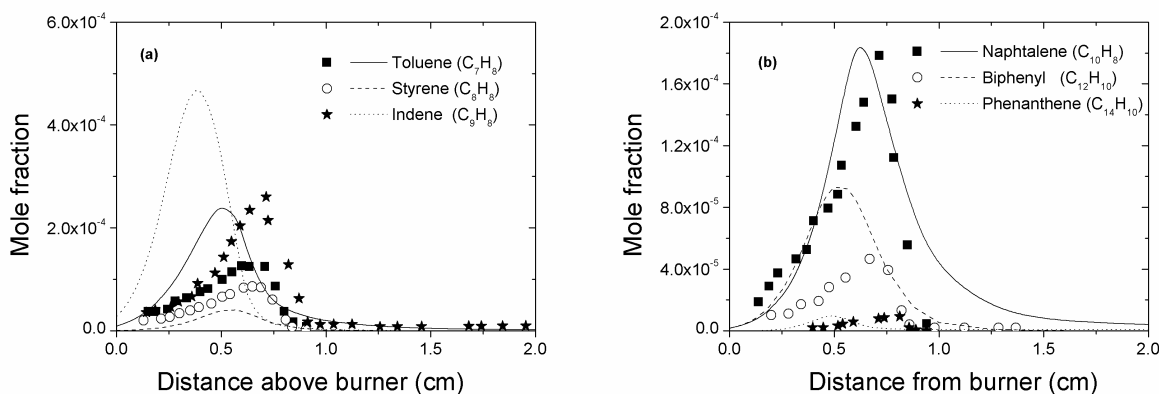
χημείας καύσης, η διερεύνηση του ρόλου του CO₂ σαν διαλύτης (συγκριτικά με το N₂) ή σαν οξειδωτικό, αποτελεί προϋπόθεση για την αξιολόγηση της περαιτέρω χρήσης βιοαερίου σε πρακτικές εφαρμογές SOFC.

Πείραμα	CH ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)	CO ₂ (%)	N ₂ (%)
A	10	-	-	90
B	10	-	33	57
C	9	1	-	90

Πίνακας E 6.1 Αρχικές συνθήκες των πειραμάτων πυρόλυσης μεθανίου και βιοαερίου για τις περιπτώσεις Πείραμα A-C (Keramiotis *et al.*, 2012). Χρόνος παραμονής t_{res} (s) = 4550/T(K).

6.2.2. Προσθήκη ενός μοντέλου για την χημεία των PAH στο μηχανισμό

Ο λεπτομερής υπο-μηχανισμός για τους PAH (αντιδράσεις, θερμοδυναμική και δεδομένα διάχυση/μεταφοράς) των Slavinskaya and Frank (2009) έχει συνδεθεί με C₁-C₆ λεπτομερή μηχανισμό που αναπτύχθηκε στην παρούσα διατριβή. Αυτό το μοντέλο PAH, συμπεριλαμβάνει 181 αντιδράσεις μεταξύ 42 χημικών ειδών, μέχρι το βενζο-[α]-πυρένιο (benzo-[a]-pyrene; C₂₀H₁₂), και έχει προηγουμένως επικυρωθεί και αναπαράγει με ακρίβεια μια σειρά από PAH δεδομένων (από τολουόλιο έως πυρένιο) σε ατμοσφαιρικής πίεσης πλούσιες σε καύσιμο προαναμεμιγμένες φλόγες μεθανίου και αιθανίου. Ο επαυξημένος μηχανισμός αποτελείται από 1011 αντιδράσεις μεταξύ 164 χημικών είδη. Η απόδοση του μηχανισμού ενάντια δεδομένων από πλούσιες φλόγες προανάμιξης βενζολίου (Yang *et al.*, 2005) είναι πολύ ικανοποιητική, βλ. Σχ. E6.10.



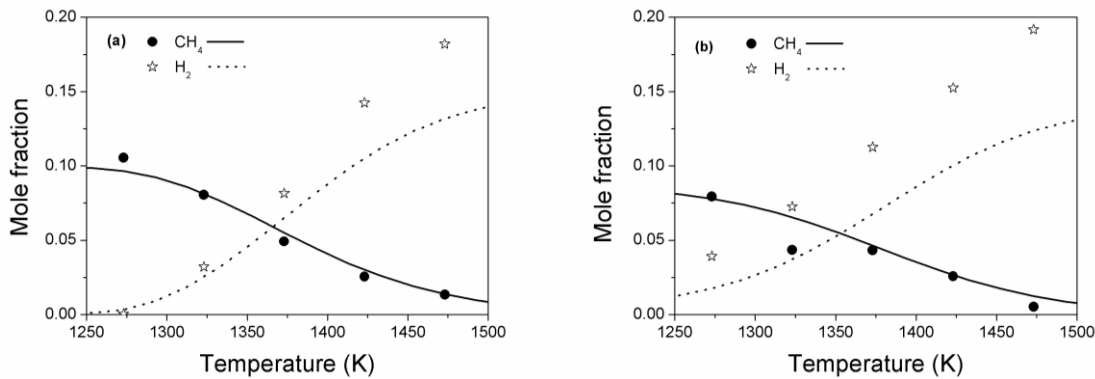
Σχήμα E 6.10 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών και πειραματικών προφίλ (a) C₇-C₉ αρωματικών χημικών ειδών και (b) A2 (ναφθαλένιο, naphthalene), P2 (διφαινυλίο, biphenyl) και A3 (φαινανθρίνιο, phenanthrene) στην πλούσια ($\phi = 1.8$), χαμηλής πίεσης ($p = 50$ mbar) φλόγα προανάμιξης βενζολίου των Yang *et al.* (2007).

6.2.3 Μετατροπή καυσίμου και παραγωγή αερίου σύνθεσης

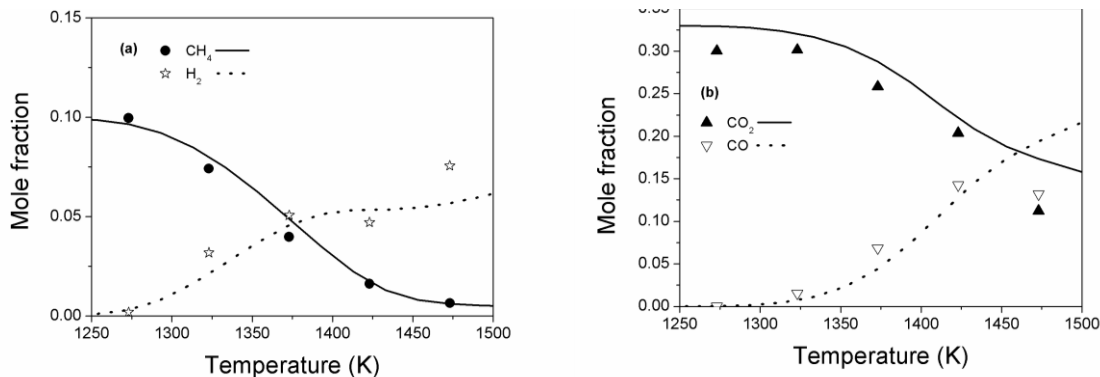
Το Σχ. E6.11 παρουσιάζει την μετατροπή του καυσίμου και την παραγωγή υδρογόνου στην έξοδο του αντιδραστήρα για την πυρόλυση του μεθανίου, Πείραμα A (Σχ. E6.11a) και την περίπτωση του μίγματος μεθανίου/αιθανίου, Πείραμα C (Σχ. E6.11b). Αντίστοιχα αποτελέσματα για το Πείραμα B παρουσιάζονται στο Σχ. E6.12. Γενικά τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την πιο αυξημένη αντιδραστικότητα του μίγματος μεθανίου/αιθανίου, σε συμφωνία με την βιβλιογραφία (π.χ. Bilbao *et al.*, 1997; Alzueta *et al.*, 1997). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, στις χαμηλότερες και ενδιάμεσες θερμοκρασίες, τα σχετικά πιο ασταθή μόρια αιθανίου αποσυντίθεται αφήνοντας το αιθυλικές ρίζες και ρίζες υδρογόνου, αντίδραση R181. Το υδρογόνο τροφοδοτεί στη συνέχεια την αντίδραση R94 και έτσι επιταχύνεται η μετατροπή του μεθανίου (Bilbao *et al.*, 2007). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η αντίδραση R181 γίνεται σημαντικά βραδύτερη από την θερμική διάσπαση του αιθανίου (R80) και, ως αποτέλεσμα, η παραγωγή ριζών υδρογόνου μειώνεται.



Από την άλλη πλευρά, η προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα δεν έχει ευδιάκριτη επίδραση επί της μετατροπής του μεθανίου σε χαμηλές θερμοκρασίες. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, ρίζες υδρογόνου παράγονται από την πυρόλυση του μεθανίου (R93) και ευνοούν την αντίδραση $\text{CO}_2 + \text{H} = \text{CO} + \text{OH}$, η οποία οδηγεί σε αυξημένο ρυθμό σχηματισμού ριζών OH. Οι τελευταίες ξεκινούν αντιδράσεις αφαίρεση ρίζας H από το μεθάνιο, ενισχύοντας έτσι τη μετατροπή του. Παρά τις διαφορές στις αντίστοιχους ρυθμούς κατανάλωσης καυσίμου (μεταξύ Πειραμάτων A, C απ' τη μία και B απ' την άλλη), τα επίπεδα υδρογόνου είναι τα ίδια, όπως φαίνεται στο Σχ. E6.11. Από την άλλη, η παραγωγή H_2 μειώνεται σημαντικά όταν προστίθεται CO_2 στο αρχικό καύσιμο μίγμα. Ωστόσο, τα συνολικά επίπεδα αερίου σύνθεσης (H_2 και CO) διατηρούνται σε όρους γραμμομοριακού κλάσματος, αλλά όχι από την άποψη του ενεργειακού περιεχομένου, λόγω της χαμηλότερης ενθαλπίας σχηματισμού του CO .



Σχήμα E 6.11 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών αποτελεσμάτων και πειραματικών δεδομένων για την καταστροφή του μεθανίου και την παραγωγή υδρογόνου (a) πυρόλυση καθαρού μεθανίου (Πείραμα A) (b) πυρόλυση μεθανίου/αιθανίου (Πείραμα C).



Σχήμα E 6.12 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών αποτελεσμάτων και πειραματικών δεδομένων (a) καταστροφή μεθανίου και παραγωγή υδρογόνου (b) επίπεδα CO και CO_2 στην έξοδο πυρόλυσης μεθανίου με παρουσία CO_2 (Πείραμα B).

Ανάλυση του ρυθμού παραγωγής έχει πραγματοποιηθεί για την περαιτέρω διερεύνηση των χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της πυρόλυσης των μελετηθέντων μιγμάτων. Σε όλες τις περιπτώσεις, η συνολική αντίδραση ξεκινά με την θερμική διάσπαση του μεθανίου για την παράγωγή ριζών μεθυλίου και ριζών

υδρογόνου (αντίδραση R93). Κατόπιν, η επίθεση ριζών H στο μεθάνιο (αντίδραση R94), τροφοδοτεί το σύστημα με περισσότερο CH₃.



Η παραπάνω αλληλουχία συμβάλλει επίσης σχεδόν κατά 50% στην συνολική παραγωγή μοριακού υδρογόνου στο Πείραμα Α. Η μεθυλική ρίζα καταναλώνεται αποκλειστικά στο C₂H₆, μέσω της αντίδρασης αυτο-ανασυνδυασμού (R80), ξεκινώντας έτσι την C₂ αλυσίδα. Στην συνέχεια, οι ρίζες υδρογόνου προκαλούν αλληλουχία αντιδράσεων H αφαιρέσεων που οδηγεί από το αιθάνιο κάτω στο ακετιλένιο μέσω της αποβολής μορίων H₂ στην πορεία.



Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η παραπάνω αλληλουχία δεν είναι μια αλληλουχία παραγωγής ριζών H, αφού όσες ρίζες H σχηματίζονται από τις αντιδράσεις (R182) και (R153), καταναλώνεται σε ίσα ποσοστά στις αντιδράσεις (R184) και (R163). Τα παραπάνω μονοπάτια (R94, R185, R163) σχετίζονται με την παραγωγή H₂. Ωστόσο, ο μηχανισμός τείνει να υπο-εκτιμά τα επίπεδα υδρογόνου στις υψηλότερες θερμοκρασίες (T > 1350 K), και ιδίως στα Πειράματα Α και C, με αποκλίσεις της τάξης του 30%. Τέτοιες διαφορές δεν μπορούν εύκολα να αποδοθούν σε παραλείψεις στις δύο μεγάλες διαδρομές παραγωγής H₂ που περιγράφονται παραπάνω (R184, R163).

Ο λόγος είναι ότι το προφίλ κατανάλωσης του μεθανίου και η ακρίβεια πρόλεξης των συνολικών επιπέδων C₂, ιδιαίτερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, είναι πολύ ικανοποιητικά. Αυτό συνεπάγεται ότι, μπορεί να υπάρχουν πρόσθετες διαδρομές παραγωγής υδρογόνου, όπως θερμικές αντιδράσεις πυρολύσης, που περιλαμβάνουν ενδεχομένως υψηλότερα αλιφατικά, π.χ. C₄, ή (πολυ-) αρωματικά χημικά είδη. Επίσης, να σημειωθεί ότι το μοριακό υδρογόνο είναι "αριθμητικά" κλειδωμένο στα είδη PAH, δεδομένου ότι η τρέχουσα έκδοση του μηχανισμού δεν περιλαμβάνει αντιδράσεις αιθάλης. Από την άλλη πλευρά, τα επίπεδα υδρογόνου αναπαράγονται ικανοποιητικά στο Πείραμα Β. Αυτό οφείλεται στην παρουσία του CO₂ η οποία επάγει έναν οξειδωτικό χαρακτήρα στην πυρολυτική διαδικασία, καταλήγοντας έτσι σε μία πιο «ασορροπημένη» χημεία. Για παράδειγμα, και στην περίπτωση T = 1473 K, εκτός από την αντίδραση (R94) και τα μονοπάτια C₂ αλυσίδας που συζητήθηκαν παραπάνω, υπάρχει μία σημαντική συμβολή στο σχηματισμό H₂ από αντιδράσεις που περιλαμβάνουν οξυγονωμένων είδη, όπως φορμαλδεΐδη, κετένιο και προπιοναλδεΐδη.

Όσον αφορά το Πείραμα Β, η εικόνα δεν είναι εντελώς διαφορετική από εκείνη που περιγράφεται ανωτέρω. Ωστόσο, οι ρίζες H που επίσης αρχικά παράγονται από τη θερμική διάσπαση του μεθανίου, (R93), επιτίθενται αμέσως στα μόρια CO₂ και παράγεται CO και μια ρίζα υδροξυλίου, αντίδραση (R23). Έτσι, υπό την παρουσία του CO₂, οι αντιδράσεις αφαιρέσης με ρίζες OH, αποτελούν ένα σημαντικό τμήμα του συνολικού ρυθμού καταστροφής του καυσίμου και οδηγούν στο σχηματισμό του νερού, η οποία με την σειρά της ανταγωνίζεται την παραγωγή H₂. Ως αποτέλεσμα, η απόδοση σε υδρογόνο στο Πείραμα Β είναι σχεδόν η μισή σε σύγκριση με τα Πειράματα Α και C. Η παραπάνω συζήτηση δείχνει ότι το CO₂ λειτουργεί στην πράξη ως οξειδωτικό και όχι ως απλός διαλύτης, όπως το N₂. Το θέμα έχει διερευνηθεί περαιτέρω αριθμητικά στο παρόν κεφάλαιο.



6.2.4 Διεργασίες αύξησης μοριακού βάρους και χημεία προπομπών αιθάλης

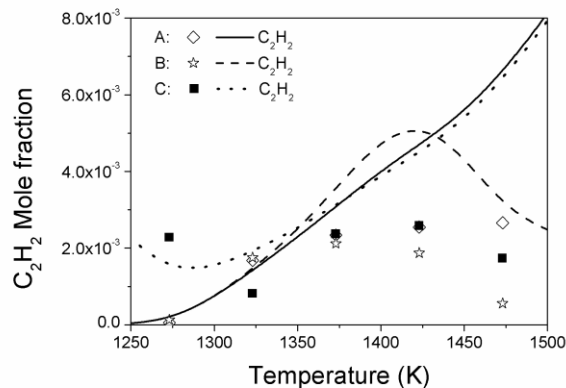
Τα Πειραματικά και υπολογιστικά δεδομένα για τα C_2H_2 και C_3H_6 φαίνονται στα Σχ. E6.13 – E6.14, αντίστοιχα. Η C_2 αλυσίδα, ξεκινά από το σχηματισμό C_2H_6 και τελικά καταλήγει στον σχηματισμό ακετυλενίου, όπως έχει περιγραφεί παραπάνω, και έχει άμεση σχέση με τη χημεία καταστροφής καυσίμου. Τα επίπεδα ακετυλενίου αναπαράγονται γενικά ικανοποιητικά, βλ. Σχ E6.13. Τα μέγιστα επίπεδα ακετυλενίου για τις τρεις περιπτώσεις, και εντός της περιοχής θερμοκρασιών που μελετήθηκαν, είναι παρόμοια, με τιμές περίπου 2000 ppm. Το ακετυλένιο που σχηματίζεται, ποσοτικά καταναλώνεται στα C_3H_4 ισομερή τα οποία, με τη σειρά τους, θα συμμετάσχουν σε περαιτέρω αντιδράσεις μοριακής ανάπτυξης. Ειδικότερα, η αλυσίδα C_3 εκκινείται με την προσθήκη ρίζας CH_3 σε ακετυλένιο, αντιδράσεις (R321) και (-R322), οδηγώντας σε σχηματισμό προπαδιενίου και προπινίου αντίστοιχα.



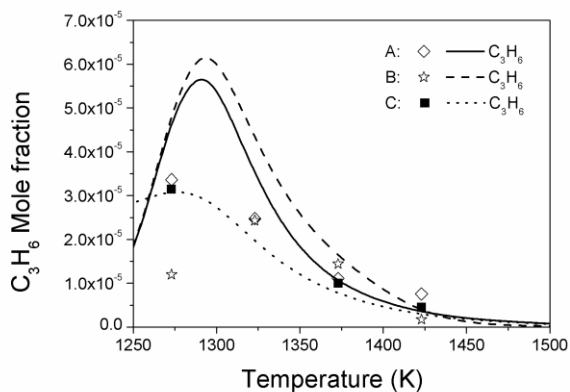
Τα C_3H_4 είδη μετατρέπονται αποκλειστικά σε ρίζες προπαργιλίου, η οποία, με τη σειρά της, ανασυνδυάζεται προς σχηματισμό βενζολίου. Το προπένιο (Σχ. E6.14) σχηματίζεται επίσης από την προσθήκη CH_3 στο C_2H_4 , είτε άμεσα, αντίδραση (-R382), ή έμμεσα, μέσω της κανονικής προπυλικής ρίζας (n-propyl; n- C_3H_7), αντίδραση (R401), και στη συνέχεια πηγαίνει κάτω στην αλυσίδα C_3 , όπως περιγράφεται παραπάνω.



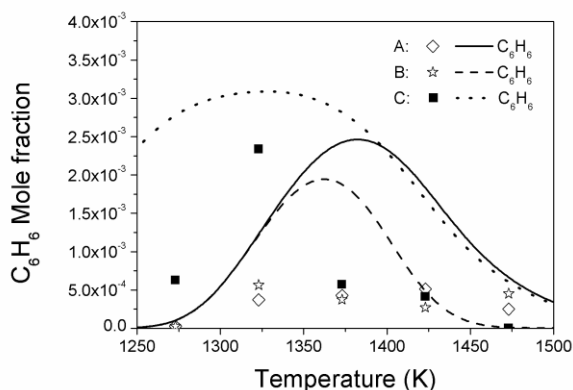
Οι επίπεδα του C_3H_6 υπερ-εκτιμώνται δύο φορές (Σχ. E6.14). Από την στιγμή που ο σχηματισμός προπενίου οφείλεται αποκλειστικά στον ανασυνδυασμό ριζών βινυλίου και μεθυλίου, η ανωτέρω υπερ-εκτίμηση μπορεί να αποδοθεί στην συνολική υπερ-εκτίμηση του CH_3 , όπως συζητήθηκε νωρίτερα. Τα επίπεδα του βενζολίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας φαίνονται στο Σχ. E6.15. Παρ' ότι τα πειραματικά δεδομένα εμφανίζονται να μην επηρεάζονται πολύ από την θερμοκρασία, τα αριθμητικά αποτελέσματα υποδεικνύουν κάποια μέγιστα. Οι διαφορές μεταξύ των πειραματικών και υπολογιστικών δεδομένων μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι ο σχηματισμός της αιθάλης δεν περιλαμβάνεται στο παρόν μοντέλο και αυτό υποδηλώνει την ανάγκη για περαιτέρω βελτίωση προκειμένου να αναπαράγει η σύνθετη συμπεριφορά της πυρόλυσης μιγμάτων μεθανίου.



Σχήμα E 6.13 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογισμών (γραμμές) για τα επίπεδα C_2H_2 (a) Πείραμα A, (b) Πείραμα B και (c) Πείραμα C.



Σχήμα E 6.14 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογισμών (γραμμές) για τα επίπεδα C_3H_6 (a) Πείραμα A, (b) Πείραμα B και (c) Πείραμα C.



Σχήμα E 6.15 Σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων (σύμβολα) και υπολογισμών (γραμμές) για τα επίπεδα C_6H_6 (a) Πείραμα A, (b) Πείραμα B και (c) Πείραμα C.

6.2.5. Παραμετρική μελέτη επιπέδων CO_2 στο καύσιμο και παραγωγής αερίου σύνθεσης

Για να διερευνηθεί περαιτέρω η επίδραση του CO_2 στα επίπεδα αερίου σύνθεσης καθώς και στον ρόλο του CO_2 ως οξειδωτή ή διαλύτη, πραγματοποιήθηκε παραμετρική μελέτη, με τα μίγματα που παρατίθενται στον Πιν. E6.4. Το τελευταίο μίγμα που αντιστοιχεί σε καθαρό διαλύτη CO_2 , προσομοιώνει την ξηρή αναμόρφωση (dry reforming) για SOFC εφαρμογές.

Υπολογισμός	CH_4 (%)	N_2 (%)	CO_2 (%)	Σχόλια
Μίγμα I	10	90	-	Πείραμα A
Μίγμα II	10	80	10	-
Μίγμα III	10	57	33	Πείραμα B
Μίγμα IV	10	30	60	-
Μίγμα V	10	-	90	-

Πίνακας E 6.2 Αρχικές τιμές χημικών ειδών για τα υπολογιστικά πειράματα της παρούσης παραμετρικής μελέτης.

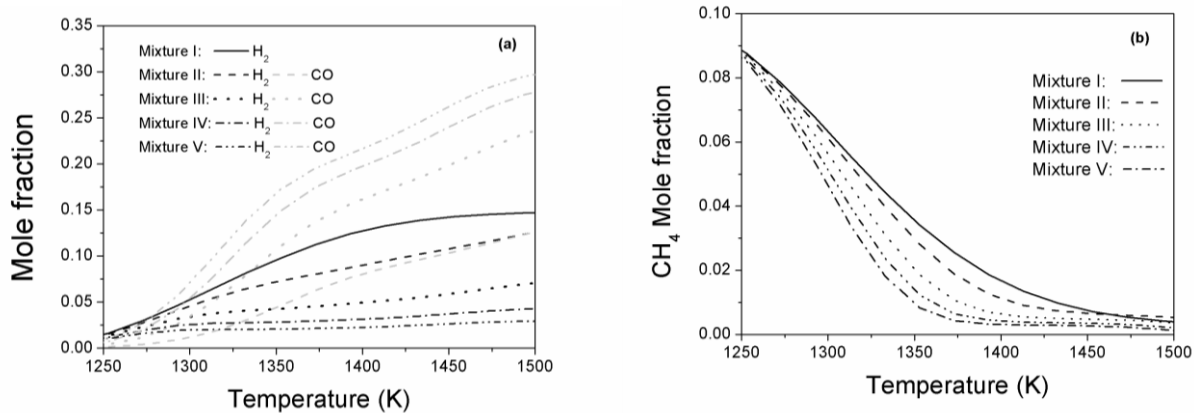
Το Σχ. E6.16α παρουσιάζει την επίδραση του CO_2 στα επίπεδα του παραγόμενου αερίου σύνθεσης. Η παρουσία 10% CO_2 δεν επηρεάζει σημαντικά τα επίπεδα αερίου σύνθεσης, ενώ η παραγωγή H_2 μειώνεται όσο αυξάνεται η ποσότητα CO_2 στο αρχικό μίγμα, σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα της παραπάνω ενότητας. Φυσικά,

όταν το CO₂ γίνεται ο κυρίαρχος διαλύτης στο αρχικό μίγμα, το παραγόμενο CO αυξάνει δραματικά. Ακόμη, το Σχ. E6.16b παρουσιάζει την επίδραση του αρχικού CO₂ στην συνολική αντιδραστικότητα του καύσιμου μίγματος.

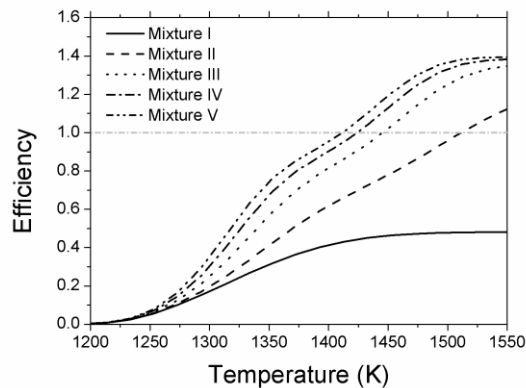
Για την αξιολόγηση της αποδοτικότητας αναμόρφωσης σε όρους ενεργειακού περιεχομένου, χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση υπολογισμού (π.χ. Lau *et al.*, 2012):

$$\eta_{ref} = \frac{LHV_{H_2} \cdot \dot{m}_{H_2} + LHV_{CO} \cdot \dot{m}_{CO}}{LHV_{fuel} \cdot \dot{m}_{fuel}}$$

όπου LHV_i και m_i είναι η κατώτατη θερμογόνος δύναμη (MJ/kg) και η ροή μάζας (kg/s) του i χημικού είδους αντίστοιχα. Τα σχετικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχ. E6.17. Πρέπει να σημειωθεί ότι απ' την στιγμή που ο διαλύτης λαμβάνεται υπόψη για τον καθορισμό του ενεργειακού περιεχομένου των προϊόντων, τα συνολικά επίπεδα αερίου σύνθεσης λαμβάνουν μη-πραγματικές τιμές και είναι θέμα εύρεσης καταλληλότερης έκφρασης υπολογισμού της αποδοτικότητας της αναμόρφωσης βιο-αερίου. Σε κάθε περίπτωση, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι μικρή προσθήκη (π.χ. 10%) CO₂, επηρεάζει σημαντικά το διαθέσιμο ενεργειακό περιεχόμενο.



Σχήμα E 6.16 Επίπεδα (a) αερίου σύνθεσης και (b) προφίλ κατανάλωσης καυσίμου συναρτήσει της αρχικής ποσότητας CO₂ στο καύσιμο και της θερμοκρασίας.



Σχήμα E 6.17 Συνολική αποδοτικότητα παραγωγής αερίου σύνθεσης για τους παραμετρικούς υπολογισμούς I-V.

Κεφάλαιο 7 – Αξιολόγηση της δυνατότητας μερικής θερμικής οξείδωσης συμβατικών και εναλλακτικών καυσίμων για εφαρμογές SOFC

7.1 Εισαγωγή

Τον τελευταίο καιρό, υπάρχει ένα ολοένα και αυξανόμενο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη συστημάτων με ευελιξία στο χρησιμοποιούμενο καύσιμο, και κυρίως στα συστήματα που μπορούν να χρησιμοποιήσουν καύσιμα με χαμηλή θερμογόνο δύναμη, που συχνά αποτελούν παραπροϊόντα άλλων διεργασιών (π.χ. Lieuwen *et al.*, 2008). Για τα SOFC, η ευελιξία καυσίμου είναι σημαντική, ειδικά για τα συστήματα που λειτουργούν σε επίπεδο αυτόνομων συνοικιών και πρέπει να χρησιμοποιούν τα τοπικά παραγόμενα/διαθέσιμα συμβατικά η/και εναλλακτικά καύσιμα. Επί του παρόντος, το μεθάνιο είναι το καύσιμο επιλογής για εφαρμογές κυψελών καυσίμου, κυρίως λόγω της υψηλής αναλογίας υδρογόνου προς άνθρακα στο μόριο του (π.χ. Naidja *et al.*, 2003). Η αναμόρφωση των υψηλότερων καθαρών υδρογονανθράκων και πρακτικών καυσίμων (π.χ. επτάνιο) είναι επίσης μια επιλογή, αλλά έχειδειχθεί ότι οδηγεί σε μειωμένο συνολικό βαθμό μετατροπής του καυσίμου σε υδρογόνο (π.χ. Pastore and Mastorakos, 2011). Από την άλλη πλευρά, η χρήση των εναλλακτικών, μη-ορυκτών καυσίμων ως πηγών παραγωγής αερίου σύνθεσης (syngas), αυξάνεται σταθερά.

Το βιο-αέριο, που είναι πρακτικά ένα μίγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, είναι ένα πολλά υποσχόμενο, φιλικό προς το περιβάλλον, εναλλακτικό καύσιμο για χρήση σε εφαρμογές SOFC, και ιδιαίτερα για μικρής κλίμακας οικιακές εφαρμογές (π.χ. Keramiotis *et al.*, 2012; Vakouftsi *et al.*, 2011; Lau *et al.*, 2011). Οι δυνατότητες αξιοποίησης των καυσίμων που παράγονται από βιομάζα, συμπεριλαμβανομένων των βιο-αλκοολών, έχει επίσης εκτενώς αξιολογηθεί (π.χ. Xuan *et al.*, 2009). Η αιθανόλη είναι ένα ανανεώσιμο καύσιμο, με την προϋπόθεση ότι προέρχεται από βιομάζα (McLean and Lave, 2003) ή και από τα προϊόντα αποβλήτων (Agarwal, 2007), και έχει μια αρκετά υψηλή περιεκτικότητα υδρογόνου, έτσι ώστε να είναι υποψήφια για την παραγωγή υδρογόνου σε συστήματα κυψελών καυσίμου μέσα από κατάλληλη διαδικασία αναμόρφωσης (Joensen and Rostrup-Nielsen, 2005). Επιπλέον, η μεθανόλη είναι ένα άμεσα διαθέσιμο και χαμηλού κόστους υγρό καύσιμο που έχει μία πυκνότητα ενέργειας όχι πολύ διαφορετική από αυτήν της βενζίνης (π.χ. Larminie & Dicks, 2003). Αυτό έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη των άμεσων κυψελών καυσίμου μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells – DMFC), οι οποίες μπορεί ουσιαστικά να θεωρηθούν ως ένα άλλο είδος των κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Proton Exchange Membrane – PEM). Ωστόσο, η μεθανόλη είναι επίσης ένας εξαιρετικός φορέας υδρογόνου και η δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί και σε εφαρμογές αναμόρφωσης έχει εξεταστεί σε πολλές πειραματικές και θεωρητικές / αριθμητικές μελέτες (π.χ. Leone *et al.*, 2012; Lo Faro *et al.*, 2011; Paradis *et al.*, 2011; Gao *et al.*, 2011; Pomfret *et al.*, 2011).

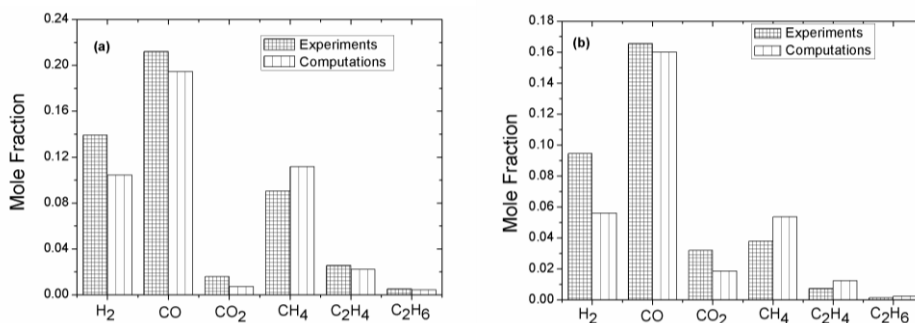
Ο σκοπός του παρόντος Κεφαλαίου 7 είναι η αξιολόγηση της δυνατότητας χρήση πολλαπλών καυσίμων από συστήματα SOFC που λειτουργούν με αναμορφωτή TPOX. Λαμβάνονται υπόψη τόσο η αποδοτικότητα σε σχηματισμό αερίου σύνθεσης όσο και η τάση σχηματισμού ρυπαντών. Αρχικά μελετάται, και μέσω σύγκρισης με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, η αναμόρφωση αιθανόλης σε έναν μη-καταλυτικό αντιδραστήρα μερικής θερμικής οξείδωσης, ενώ στην συνέχεια πραγματοποιείται συγκριτική αξιολόγηση της δυνατότητας αναμόρφωσης τεσσάρων συμβατικών και εναλλακτικών καυσίμων: μεθάνιο, τυπικό βιοαέριο (60% μεθάνιο, 40% CO₂), μεθανόλη και αιθανόλη. Η αξιολόγηση πραγματοποιείται μέσω εκτεταμένων υπολογισμών σε ιδανικούς αντιδραστήρες και λαμβάνει υπόψη τόσο την αποδοτικότητα παραγωγής αερίου σύνθεσης όσο και τις τάσεις σχηματισμού αερίων ρυπαντών.

7.2 Μερική θερμική οξείδωση αιθανόλης

7.2.1 Γενική αξιολόγηση του μοντέλου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1 η αναμόρφωση διαμέσου της μη-καταλυτικής μερικής θερμικής οξείδωσης αποτελεί μια αποτελεσματική λύση για εφαρμογή σε συστήματα κυψελών καυσίμου. Η μη-καταλυτική μερική θερμική αναμόρφωση της αιθανόλης έχει μελετηθεί πειραματικά από τους Christensen *et al.* (2004). Τα πειράματα διεξήχθησαν σε έναν αντιδραστήρα εμβολικής ροής, κατασκευασμένο από χαλαζία (quartz), με διάμετρο $D = 0.025$ m και μήκος $L = 0.38$ m, για δύο διαφορετικές αρχικές θερμοκρασίες (600 και 800 °C), για πίεση $p = 170.3$ kPa, για δύο μοριακούς λόγους οξυγόνου/αιθανόλης [$r = (\text{mole O}_2)/(\text{mole C}_2\text{H}_5\text{OH})$] $r = 0.5$ και $r = 1$, και για δύο διαφορετικούς χρόνους παραμονής μέσα στον αντιδραστήρα, $\tau_{res} = 2$ s και $\tau_{res} = 4$ s. Ως χρόνος παραμονής ορίζεται ο χρόνος στον οποίο τα αντιδρώντα θα παράμεναν μέσα στον αντιδραστήρα, αν ο αντιδραστήρας είχε ομοιόμορφη θερμοκρασία και χωρίς να πραγματοποιείται καμία χημική αντίδραση. Η κατασκευή του αντιδραστήρα από χαλαζία βοηθά ώστε να αποφεύγονται τα καταλυτικά φαινόμενα, τα οποία είναι συνηθισμένα σε αντιδραστήρες με μεταλλικά τοιχώματα. Τα αέρια προϊόντα ρέουν και αυτά μέσω θερμαινόμενων σωλήνων για να αποφευχθεί η συμπύκνωση των ατμών, και οδηγούνται σε ένα σύστημα αέριας χρωματογραφίας (σύστημα GC-TCD/FID) όπου καταγράφονται ποσοτικά και ποιοτικά. Για την αριθμητική προσομοίωση των ανωτέρω πειραμάτων θεωρήθηκε ιδανικός αντιδραστήρας PFR, με το πειραματικά καθορισμένο θερμοκρασιακό προφίλ να εισάγεται ως δεδομένο στο μοντέλο. Η επάρκεια της υπόθεσης PFR για παρόμοιους υπολογισμούς έχει συζητηθεί διεξοδικά στην βιβλιογραφία (π.χ. Vourliotakis *et al.*, 2008a; Raja *et al.*, 2005).

Οι συγκρίσεις μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των υπολογισμών για δύο χαρακτηριστικές περιπτώσεις, παρουσιάζονται στο Σχ. E7.1 και είναι γενικά ικανοποιητικές. Ο μηχανισμός προβλέπει σωστά τη σχετική αύξηση στην παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas) και τον σχηματισμό άκαυστων C_1-C_2 υδρογονανθράκων, αυξανόμενης της στοιχειομετρίας του αρχικού μίγματος. Τα επίπεδα μονοξειδίου του άνθρακα προλέγονται αρκετά ικανοποιητικά και βρίσκονται εντός του εύρους των πειραματικών αβεβαιοτήτων. Αφ' ετέρου, τα επίπεδα του υδρογόνου είναι συστηματικά χαμηλότερα των πειραματικών δεδομένων σε ποσοστό 35%. Τα επίπεδα του μεθανίου είναι ελαφρώς (μέχρι 20%) υπερεκτιμημένα, ενώ οι ενδιάμεσες C_2 ενώσεις προλέγονται με ακρίβεια. Αν και το γενικό επίπεδο συμφωνίας είναι ικανοποιητικό, η αδυναμία σωστής πρόλεξης των επιπέδων υδρογόνου στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι ανησυχητική. Απλή επιθεώρηση των αποτελεσμάτων οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το μεθάνιο μπορεί να λειτουργεί ως πηγή κατακράτησης υδρογόνου. Εάν μια τέτοια αιτιώδης σχέση μεταξύ αυτών των δύο χημικών ειδών υπάρχει όντως, και πώς επηρεάζεται η δυναμική σχηματισμού του υδρογόνου, του μονοξειδίου του άνθρακα και των υψηλότερων υδρογονανθράκων, θα αναλυθεί συστηματικά στο επόμενο τμήμα του κεφαλαίου.



Σχήμα E 7.1 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών αποτελεσμάτων και πειραματικών δεδομένων (Christensen *et al.*, 2004) για τα κύρια (H_2 , CO , CO_2) και ενδιάμεσα (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6) χημικά είδη στην έξοδο ενός TPOX αναμορφωτή αιθανόλης. (a) $\phi = 6$, $\tau_{res} = 2$ s, $T = 800$ °C και (b) $\phi = 3$, $\tau_{res} = 4$ s, $T = 800$ °C.

7.2.2. Σχηματισμός αερίου σύνθεσης και διεργασίες μοριακής ανάπτυξης

Εκτενείς αναλύσεις ρυθμού παραγωγής και ευαισθησίας, πραγματοποιήθηκαν σε επιλεγμένες θέσεις κατά μήκος του αναμορφωτή προκειμένου να εντοπιστούν οι σημαντικότερες χημικές οδοί που καθορίζουν την αναμόρφωση της αιθανόλης και ακόμη να τονιστούν οι μηχανισμοί που καθορίζουν την παραγωγή υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα. Κατά την έναρξη της διαδικασίας της αναμόρφωσης, για τις συνθήκες του Σχ. E7.1a, η ανάλυση ρυθμού παραγωγής αποκαλύπτει ότι η αιθανόλη καταναλώνεται κυρίως από την αντίδραση της με την ρίζα υδρογόνου, που οδηγεί στο σχηματισμό της α-υδροξυαιθυλικής ρίζας. (CH_3CHOH). Το CH_3CHOH στη συνέχεια καταναλώνεται κυρίως προς την ακεταλδεΐδη (CH_3CHO) μέσω της αντίδρασης (R259). Η ακεταλδεΐδη καταναλώνεται στην ακετυλική ρίζα (CH_3CO), μέσω των αντιδράσεων αφαίρεσης ατόμων H, (R226) και (R235).



Οι ανωτέρω αντιδράσεις ευθύνονται για το σχεδόν 90% του σχηματιζόμενου CH_3CO . Τέλος, η ακετυλική ρίζα διασπάται ποσοτικά στο μεθύλιο και το μονοξείδιο του άνθρακα μέσω της αντίδρασης (R222).



Η αντίδραση (R221) είναι επίσης πηγή για σχεδόν το 90% των ριζών μεθυλίου, και παράγει περισσότερο από το μισό των συνολικών επιπέδων μονοξειδίου του άνθρακα σε εκείνη την θέση. Το υπόλοιπο μονοξείδιο του άνθρακα έρχεται μέσω της αντίδρασης (R104).



Η ρίζα φορμυλίου παράγεται αποκλειστικά από τη φορμαλδεΐδη μέσω της αντίδρασης (R105).



Για τα λιγότερο πλούσια μίγματα (π.χ. $\phi = 3$) η αιθανόλη επίσης καταναλώνεται κυρίως την α-υδροξυαιθυλικής ρίζα και το αιθόξυ, μέσω των αντιδράσεων αφαίρεσης με τις ρίζες OH και HO_2 , αντιδράσεις (R282), (R283) και (R293).



Και σε αυτή την περίπτωση, η χημεία καταστροφής του CH_3CHOH είναι πολύ παρόμοια με την περίπτωση $\phi = 6$ που περιγράφεται ανωτέρω. Η ρίζα αιθόξυ καταναλώνεται στην αντίδραση (R271). Σε αυτήν την περίπτωση, η αντίδραση (R271) συμβάλλει σχεδόν κατά 50 % στο συνολικό CH_3 , ενώ το υπόλοιπο προέρχεται από την χημική οδό της ακετυλικής (acetyl) ρίζας, αντίδραση R221). Η τελευταία αντίδραση, μαζί με την αντίδραση (R104) είναι οι σημαντικότερες πηγές μονοξειδίου του άνθρακα, όπως άλλωστε συζητείται και ανωτέρω.

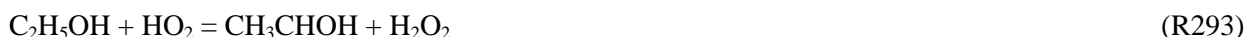


Οι σχετικές με το υδρογόνο χημικές οδοί, είναι πιο περίπλοκες. Στο τέλος της αρχικής ζώνης αντίδρασης, το μοριακό υδρογόνο προέρχεται άμεσα από την αιθανόλη, κυρίως από τις αντιδράσεις (R285) και (R226). Η

σχετική συμβολή της χημικής οδού της φορμαλδεΐδης, αντίδραση (R105), είναι της τάξης του 30%. Η κατάσταση δεν είναι πολύ διαφορετική στη δευτερεύουσα ζώνη αντίδρασης. Η υποεκτίμηση των τελικών (στην έξοδο του αντιδραστήρα) επιπέδων υδρογόνου μπορεί συνεπώς να αποδοθεί είτε σε μια χαμηλή γενικά μετατροπή αιθανόλης είτε σε υποεκτίμηση της χημικής οδού της φορμαλδεΐδης. Εντούτοις, οι υπολογισμοί φλογών αιθανόλης (Κεφάλαιο 3) που πραγματοποιήθηκαν με τον ίδιο μηχανισμό, έχουν δείξει υπερεκτίμηση του συνολικού ρυθμού καταστροφής της αιθανόλης. Συνεπώς, η παρούσα επιλογή των σταθερών του ρυθμού αντίδρασης για τις αντιδράσεις αφαίρεσης αιθανόλης, εμφανίζεται να είναι ένας λογικός συμβιβασμός. Μια πιθανή λύση στο πρόβλημα θα ήταν μια επανισορρόπηση της χημείας του μεθυλίου, ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός φορμαλδεΐδης αντί του σχηματισμού του μεθανίου. Μια τέτοια αλλαγή θα αύξανε τα επίπεδα και του H₂ και του CO, συγχρόνως μειώνοντας τα επίπεδα CH₄, και βελτιώνοντας έτσι τη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.

Προκειμένου να ερευνηθεί περαιτέρω η δυναμική του σχηματισμού του υδρογόνου, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας σε δύο διαφορετικές θέσεις μέσα στον αναμορφωτή, η πρώτη στο τέλος της αρχικής ζώνης αντίδρασης (10 cm από την είσοδο) και η δεύτερη στη μέση της δευτερεύουσας ζώνης αντίδρασης (25 cm από την είσοδο), και για τις συνθήκες του Σχ. E7.1. Οι συντελεστές ευαισθησίας για τις αντιδράσεις που έχουν τη μέγιστη επιρροή στη συγκέντρωση υδρογόνου παρουσιάζονται στο Σχ. E7.2. Οι θετικές τιμές του συντελεστή ευαισθησίας δείχνουν ότι μια αύξηση στην συγκεκριμένη σταθερά ρυθμού αντίδρασης της εν λόγω αντίδρασης, θα οδηγήσει σε μια αντίστοιχη αύξηση στη συγκέντρωση υδρογόνου.

Στην αρχική ζώνη αντίδρασης, η χημεία του H₂ εξαρτάται κατά ένα μεγάλο μέρος από τη μοίρα του υδροπεροξυλίου (hydroperoxyl, HO₂), όπως φαίνεται στο Σχ. E7.2a. Η μετατροπή του καυσίμου αρχίζει από την επίθεση HO₂ στην αιθανόλη, αντίδραση (R293), η οποία παράγει επίσης το υπεροξείδιο υδρογόνου (H₂O₂).



Το τελευταίο αποσυντίθενται μέσω της αντίδρασης (R16), της πιο ευαίσθητης αντίδρασης για το σχηματισμό υδρογόνου και επίσης μια ιδιαίτερα έντονη αντίδραση διακλάδωσης αλυσίδας, (chain branching reaction) παράγοντας δύο μόρια OH, που είναι ιδιαίτερα δραστική ένωση, αντί ενός αδρανούς H₂O₂ μορίου. Αφ' ετέρου, η αντίδραση με την πιο αρνητική επίδραση στον σχηματισμό υδρογόνου είναι με διαφορά ο ανασυνδυασμός ριζών HO₂, αντίδραση (R11), η οποία είναι μια σημαντική αντίδραση τερματισμού αλυσίδας και αφαιρεί HO₂ από την αντίδραση (R293), μειώνοντας την συνολική αντιδραστικότητα του συστήματος.

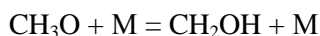


Η εικόνα γίνεται πιο σύνθετη στη δευτερεύουσα ζώνη αντίδρασης, όπως φαίνεται και στο Σχ. E7.2b. Τα επίπεδα υδρογόνου είναι πολύ ευαίσθητα στη χημεία των ριζών C₂H₅O, μεθυλίου και φορμυλίου. Το μεθύλιο αντιδρά με το HO₂ οδηγώντας στην παραγωγή ριζών μεθόξυ, αντίδραση (R88), την πιο θετική για την παραγωγή H₂ αντίδραση σε εκείνη την θέση. Το υδρογόνο παράγεται μέσω της ακόλουθης σειράς αντιδράσεων.

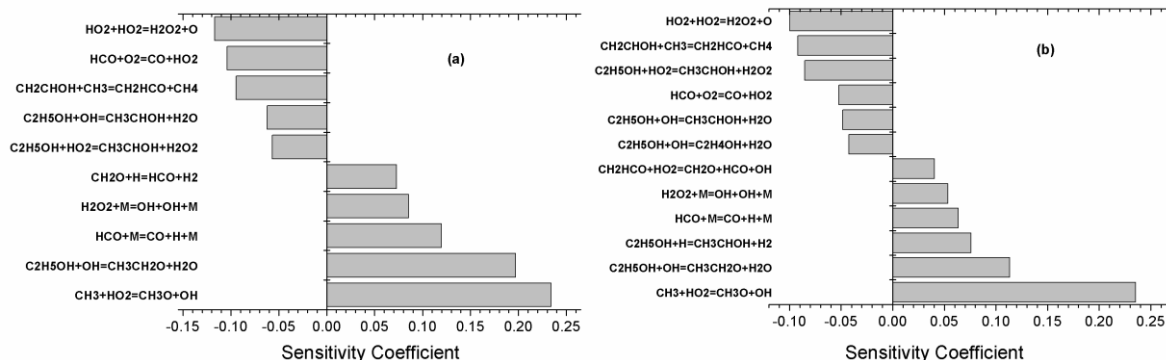


Ανταγωνιστικές με την ανωτέρω σειρά αντιδράσεων, είναι οι αντιδράσεις (R103) και (R123) που εκτρέπουν τους ρίζες μεθυλίου και φορμυλίου σε μη-παραγωγικές για το υδρογόνο χημικές πορείες.





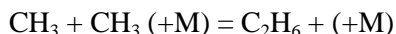
(R123)



Σχήμα E 7.2 Ανάλυση ευαισθησίας για την μοριακή συγκέντρωση του H_2 (a) απόσταση 10 cm στον αντιδραστήρα (b) απόσταση 25 cm στον αντιδραστήρα (Christiensen *et al.*, 2004). Συνθήκες υπολογισμών: $\phi = 6$, $\tau_{res} = 2$ s, $T = 800$ °C.

Η διαδικασία σχηματισμού αερίου σύνθεσης εμποδίζεται άμεσα από τις διαδικασίες μοριακής ανάπτυξης, οι οποίες μάλιστα ευνοούνται ιδιαίτερα από τις συνθήκες λειτουργίας (υψηλές θερμοκρασίες, πλούσια σε καύσιμο μίγματα) ενός TPOX αντιδραστήρα. Σε αυτό το πλαίσιο η χημεία των C_2 υδρογονανθράκων είναι κρίσιμη, δεδομένου ότι τα C_2 χημικά είδη γενικά, και το ακετυλένιο ειδικότερα, συνδέονται στενά και με τις διεργασίες σχηματισμού βενζολίου και τελικά αιθάλης. Πρέπει να σημειωθεί, ότι το ακετυλένιο είναι ενδεικτικό χημικό είδος για τη διαδικασία αύξησης μοριακού βάρους, ενώ το βενζόλιο καθορίζει κατά ένα μεγάλο μέρος το σχηματισμό αιθάλης. Συνεπώς, ο προσδιορισμός των επιπέδων ακετυλενίου και η ανάλυση της δυναμικής σχηματισμού του βενζολίου, παρέχει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τις διεργασίες απόθεσης ανθρακούχων ενώσεων. Δυστυχώς, το σετ πειραματικών δεδομένων των Christiensen *et al.* (2004), δεν περιλαμβάνει μετρήσεις ακετυλενίου.

Εντούτοις, ο χρησιμοποιούμενος μηχανισμός χημικής κινητικής, αναπαράγει με ακρίβεια τη χημεία καύσης ακετυλενίου (βλ. Μέρος Β) και, περαιτέρω, τα επίπεδα αιθυλενίου και αιθανίου στην διάταξη των Christiensen *et al.* (2004), όπως παρουσιάζονται στο Σχ. E7.1. Στο Σχ. E7.3 παρουσιάζονται τα προφίλ μοριακής συγκέντρωσης των C_2H_2 , C_2H_4 και C_2H_6 κατά μήκος του αντιδραστήρα και για δύο τις περιπτώσεις $\phi = 3$ και $\phi = 6$, για αρχική θερμοκρασία 800 °C και χρόνο παραμονής $\tau_{res} = 2$ s. Παρατηρείται ότι τα επίπεδα αιθυλενίου παρουσιάζουν έντονη εξάρτηση από την στοιχειομετρία λόγω της άμεσης σύνδεσης που υπάρχει με τη χημεία καταστροφής του καυσίμου (π.χ. αντίδραση R172). Αντίθετα, το αιθάνιο και το ακετυλένιο δεν επηρεάζονται από την αρχική στοιχειομετρία του μίγματος. Προκειμένου να εξηγηθεί αυτό το φαινομενικά παράδοξο, πραγματοποιήθηκε ανάλυση χημικών οδών, με έμφαση στους ρυθμούς παραγωγής και καταστροφής των εν λόγω χημικών ειδών. Η ανάλυση έδειξε ότι στη δευτερεύουσα ζώνη αντίδρασης, το αιθάνιο διαμορφώνεται σχεδόν αποκλειστικά μέσω της αντίδρασης ανασυνδυασμού της μεθυλικής ρίζας, αντίδραση (R80). Υπολογισμοί αποκαλύπτουν ότι η ποσότητα μεθυλικής ρίζας είναι επίσης ανεξάρτητη από την αρχική στοιχειομετρία του μίγματος.



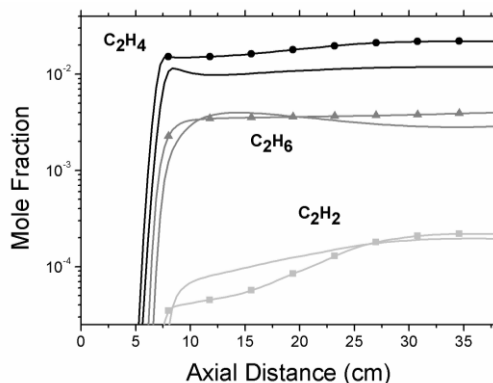
(R80)

Η εικόνα είναι πιο περίπλοκη για την περίπτωση του ακετυλενίου, η οποία σχηματίζεται μέσω δύο ευδιάκριτων χημικών οδών, την αποσύνθεση του ρίζας βινυλίου (vinyl radical, C_2H_3) και την καταστροφή των C_3 χημικών ειδών. Το C_2H_3 προέρχεται αποκλειστικά από το αιθυλένιο, το οποίο με τη σειρά του, όπως έχει ήδη αναφερθεί, σχετίζεται άμεσα με την διαδικασία καταστροφής του καυσίμου. Απ' την άλλη, η χημεία των C_3 χημικών ειδών

αρχίζει από τη προσθήκη του C_2H_5 στην CH_3 ρίζα, αντίδραση (R407). Η αιθυλική ρίζα παράγεται κυρίως από το αιθάνιο, επίσης προϊόν της αντίδρασης ανασυνδυασμού του CH_3 .



Το προπάνιο καταναλώνεται από τις διαδοχικές αντιδράσεις αφαίρεσης ατομικού υδρογόνου από τα C_3H_5 και C_3H_4 ισομερή, οδηγώντας τελικά στον σχηματισμό του ακετυλενίου. Συνεπώς, περισσότερο από το 60% της χημείας σχηματισμού του ακετυλενίου συνδέεται με τη χημεία του CH_3 .



Σχήμα E 7.3 Προφίλ μοριακών συγκεντρώσεων ακετυλενίου, αιθυλενίου και αιθανίου κατά μήκος του αναμορφωτή αιθανόλης (Christensen et al., 2004) για συνθήκες: $\tau_{res} = 2$ s, $T = 800$ °C. Τα σύμβολα αναφέρονται στην $\phi = 6$ περίπτωση και οι γραμμές στην $\phi = 3$ περίπτωση.

Η χημεία σχηματισμού του βενζολίου εξετάζεται επίσης λεπτομερώς στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Σε αντίθεση λοιπόν με τη χημεία των C_2 χημικών ειδών, τα επίπεδα βενζολίου συσχετίζονται έντονα με τη στοιχειομετρία των αρχικών μιγμάτων. Κατά συνέπεια, για την περίπτωση $\phi = 6$, για θερμοκρασία 800 °C και συνολικό χρόνο παραμονής $\tau_{res} = 4$ s, το βενζόλιο σχηματίζεται συνεχώς κατά μήκος του αντιδραστήρα, φθάνοντας στα επίπεδα των 4 ppm στην έξοδο του αναμορφωτή.

Η ανάλυση ρυθμού παραγωγής αποκαλύπτει ότι ανάλογα με την στοιχειομετρία του αρχικού μίγματος υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις κύριες χημικές οδούς σχηματισμού του βενζολίου κατά μήκος του αντιδραστήρα. Κοντά στην έξοδο του αναμορφωτή, το C_6H_6 παράγεται σχεδόν αποκλειστικά με την προσθήκη του προπαργυλίου στο αλλένιο μέσω της ακολουθίας αντιδράσεων που παρουσιάζεται παρακάτω, με την ρυθμό της συνολικής διεργασίας να περιορίζεται από την αντίδραση (R653).



Πρέπει να σημειωθεί ότι και το αλλένιο και το προπαργυλίου προέρχονται από τη χημεία καταστροφής του προπανίου, όπως συζητείται νωρίτερα, και συνδέονται έτσι άμεσα με τη διαδικασία ανασυνδυασμού της μεθυλικής ρίζας.

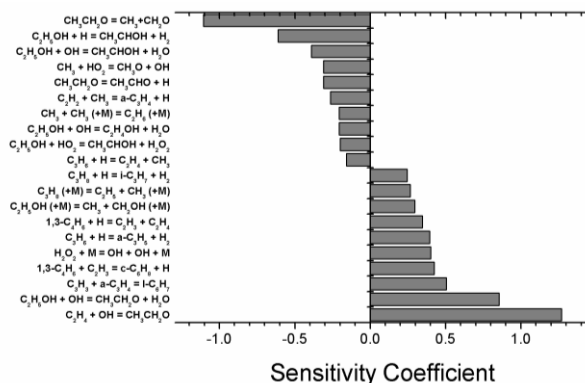
Εντούτοις, η εικόνα είναι κάπως διαφορετική στη δευτεροβάθμια ζώνη αντίδρασης, στη θέση του μέγιστου ποσοστού παραγωγής βενζολίου, η οποία βρίσκεται επίσης κοντά στην μέγιστη θερμοκρασία (περίπου 25 cm από την είσοδο του αναμορφωτή). Εδώ, η χημική οδός $a-C_3H_4 + C_3H_3$, αντιστοιχεί στο περίπου 50% του συνολικού σχηματισμού βενζολίου, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα προέρχεται από προσθήκη της ρίζας βινυλίου στο 1,3-βουταδιένιο (1,3- C_4H_6), αντίδραση (R635).



Το 1,3-βουταδιένιο σχηματίζεται από την προσθήκη της ρίζας βινυλίου στο αιθυλένιο. Η ρίζα βινυλίου με την σειρά της προέρχεται αποκλειστικά από το αιθυλένιο, το οποίο είναι προϊόν της απ' ευθείας διάσπασης του καυσίμου, μέσω της αλληλουχίας των αντιδράσεων:



Στο Σχ. E7.4 παρουσιάζεται η ανάλυση ευαισθησίας σχετικά με τα επίπεδα βενζολίου στη θέση του μέγιστου ρυθμού σχηματισμού του. Τα επίπεδα βενζολίου ελέγχονται σε μεγάλο βαθμό από την χημεία της β-υδροξυαιθυλικής ρίζας διαμέσου της αντίδρασης μοριακής διάσπασης στο C_2H_4 και της αντίδρασής της με μοριακό οξυγόνο. Οι αντιδράσεις αφαίρεσης H από την αιθανόλη συναγωνίζονται με τις αντιδράσεις μοριακής διάσπασης της αιθανόλης σε C_1+C_2 κανάλια. Επίσης, θετική επιρροή για την παραγωγή βενζολίου έχει η διάσπαση του $\text{c-C}_6\text{H}_8$ προς σχηματισμό 1,3-βουταδιενίου.



Σχήμα E 7.4 Ανάλυση ευαισθησίας για την μοριακή συγκέντρωση του C_6H_6 στην θέση του μέγιστου ρυθμού σχηματισμού του (απόσταση 25 cm στον αντιδραστήρα) (Christiansen et al., 2004). Συνθήκες υπολογισμών: $\phi = 4$, $\tau_{\text{res}} = 2$ s, $T = 800$ °C.

7.3 Αξιολόγηση της δυνατότητας αναμόρφωσης κοινών καύσιμων για πρακτικές εφαρμογές SOFC

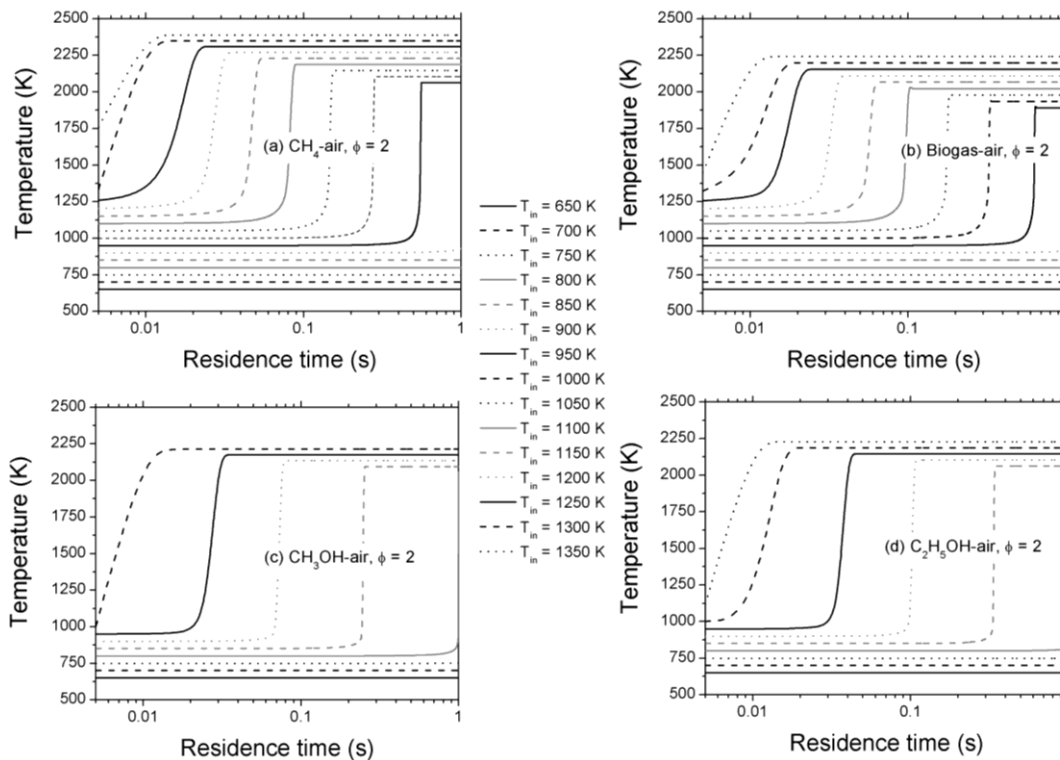
7.3.1 Αριθμητική μεθοδολογία

Δύο είδη υπολογισμών έχουν πραγματοποιηθεί για τους σκοπούς του παρόντος κεφαλαίου. Οι πρώτοι σχετίζονται με την ποσοτικοποίηση της τάσης για ανάφλεξη των μιγμάτων καυσίμων που μελετώνται, κάτω υπό τυπικές συνθήκες TPOX. Αυτό θα παρέχει τις γενικές κατευθυντήριες γραμμές για τη λειτουργία των πραγματικών αντιδραστήρων αναμόρφωσης. Η έναρξη της ανάφλεξης έχει διερευνηθεί μέσω μη-μόνιμων υπολογισμών σε έναν κλειστό αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (PSR), υπό σταθερή πίεση, και αδιαβατικές συνθήκες. Υπολογισμοί έχουν επίσης πραγματοποιηθεί και σε ισοθερμοκρασιακούς αντιδραστήρες εμβολικής ροής υπό ατμοσφαιρική πίεση έτσι ώστε να παρέχουν λεπτομερείς πληροφορίες για την τύχη του καυσίμου και τον σχηματισμό των προϊόντων στον αντιδραστήρα TPOX. Τα αποτελέσματα αυτών των υπολογισμών θα οδηγήσουν σε μια ακριβή πρόβλεψη των τιμών των τελικών προϊόντων, της απόδοσης της αναμόρφωσης και της τάσης σχηματισμού ανθρακούχων ενώσεων. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για ευρύ φάσμα

συνθηκών λειτουργίας: αρχικές θερμοκρασίες από 650 K έως 1500 K, στοιχειομετρίες μίγματος στο εύρος $\phi = 2$ – 6.

7.3.2 Έναρξη ανάφλεξης

Στο Σχ. E7.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών και για τα τέσσερα καύσιμα που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Ο χρόνος παραμονής ορίστηκε έως το 1 s, τυπική τιμή για εφαρμογές αναμόρφωσης SOFC συστημάτων (π.χ. Holtappels and Stimming, 2003; Voss *et al.*, 2009). Όπως αναμενόταν, ο χρόνος καθυστέρησης ανάφλεξης μικραίνει όσο η αρχική θερμοκρασία μεγαλώνει. Το μεθάνιο και το βιο-αέριο εμφανίζουν παρόμοιους, σχετικά μεγάλους χρόνους, ενώ οι δύο αλκοόλες αναφλέγονται αρκετά πιο γρήγορα. Για παράδειγμα, και για μια θερμοκρασία 1000 K, το μεθάνιο και το βιο-αέριο αναφλέγονται στα 300 ms περίπου, ενώ η αιθανόλη σε λιγότερο από 20 ms και η μεθανόλη από 10 ms. Οι παραπάνω τάσεις σχετίζονται ευθέως με τις διαφορές στην γενική αντιδραστικότητα των καυσίμων. Οι παραπάνω τιμές είναι σε ποιοτική συμφωνία με μελέτες πειραματικού προσδιορισμού του χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης σε σωλήνες κρουστικού κύματος (π.χ. Sabia *et al.*, 2012; Lamoureux and Paillard, 2003). Σε πρακτικά συστήματα με μη-μηδενικές απώλειες θερμότητας, αυτές οι τιμές μπορούν να θεωρηθούν ως ένα κατώτερο όριο για την αναμενόμενη ανάφλεξη. Παρόλα αυτά, συγκριτικά οι τάσεις που παρουσιάζονται εδώ αναμένεται να ισχύουν και στις πρακτικές εφαρμογές.



Σχήμα E 7.5 Εξέλιξη της θερμοκρασίας ως συνάρτηση του χρόνου για αρχικές θερμοκρασίες από $T_{in} = 650$ K έως την μέγιστη T_{in} όπου η ανάφλεξη επιτυγχάνεται μετά από 5 ms (βλ. κείμενο). (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.

7.3.3. Λεπτομερής αξιολόγηση της διαδικασίας αναμόρφωσης

7.3.3.1. Διεργασίες μετατροπή καυσίμου και σχηματισμού αερίου σύνθεσης

Η αριθμητική αξιολόγηση της διαδικασίας αναμόρφωσης για τα τέσσερα καύσιμα που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα PFR. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν υπό

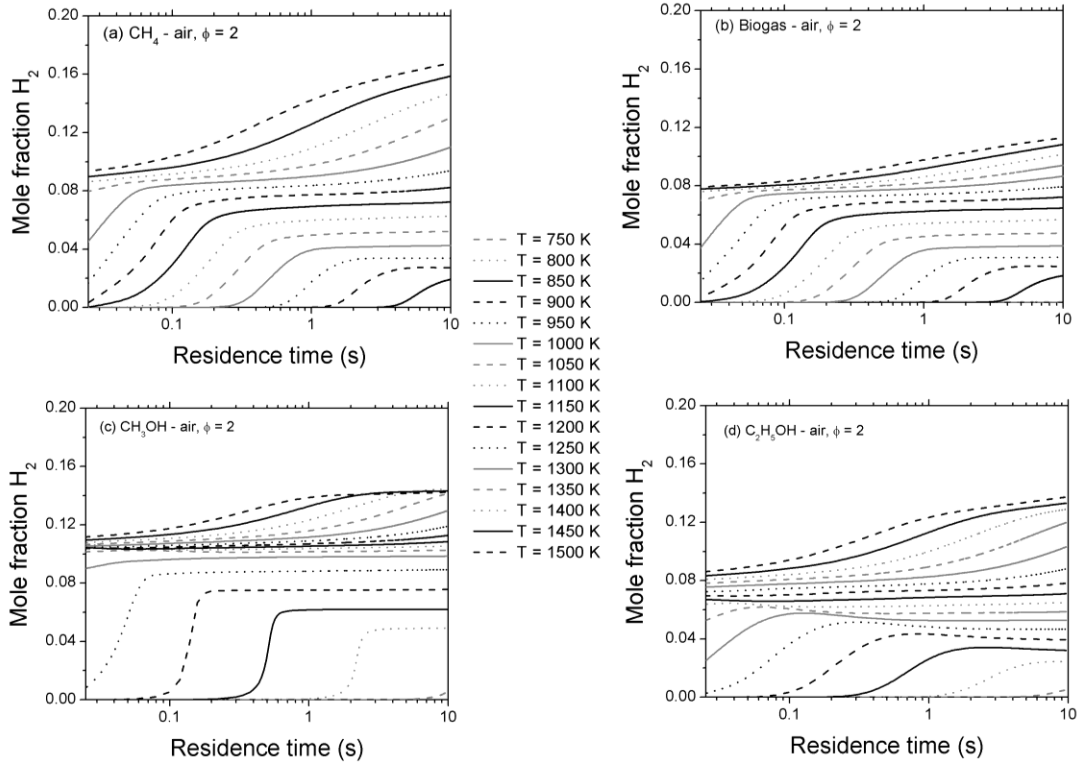
ισοθερμοκρασιακές συνθήκες και για θερμοκρασίες $T = 650 - 1500$ K, στοιχειομετρίες $\phi = 2-6$ και χρόνο παραμονής μέχρι 10 s. Τυπικά αποτελέσματα για τα παραγόμενα επίπεδα H_2 και CO για την $\phi = 2$ περίπτωση, παρουσιάζονται στα Σχ. E7.6 και E7.7 για όλα τα καύσιμα.

Τα επίπεδα υδρογόνου αυξάνονται σχεδόν μονοτονικά με αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής. Αυτό είναι ξεκάθαρο για τις περιπτώσεις του μεθανίου και το βιοαερίου. Για τις δύο αλκοόλες, το H_2 αυξάνει απότομα για χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες ενώ παραμένει σταθερό στην περιοχή των ενδιάμεσων θερμοκρασιών, ανεξαρτήτως χρόνου παραμονής. Η αναμόρφωση του μεθανίου καταλήγει σε περίπου 10% περισσότερο H_2 (σε μοριακή βάση) για τις χαμηλές θερμοκρασίες, και σε περίπου 40% για τις υψηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με το βιοαέριο. Η μεθανόλη και η αιθανόλη παράγουν παρόμοια επίπεδα υδρογόνου στις υψηλές θερμοκρασίες, με την μεθανόλη να παράγει διπλάσιο H_2 σε σχέση με την αιθανόλη στις χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω της αυξημένης της αντιδραστικότητας. Οι κύριες χημικοί οδοί σχηματισμού του H_2 παρουσιάζονται παρακάτω.

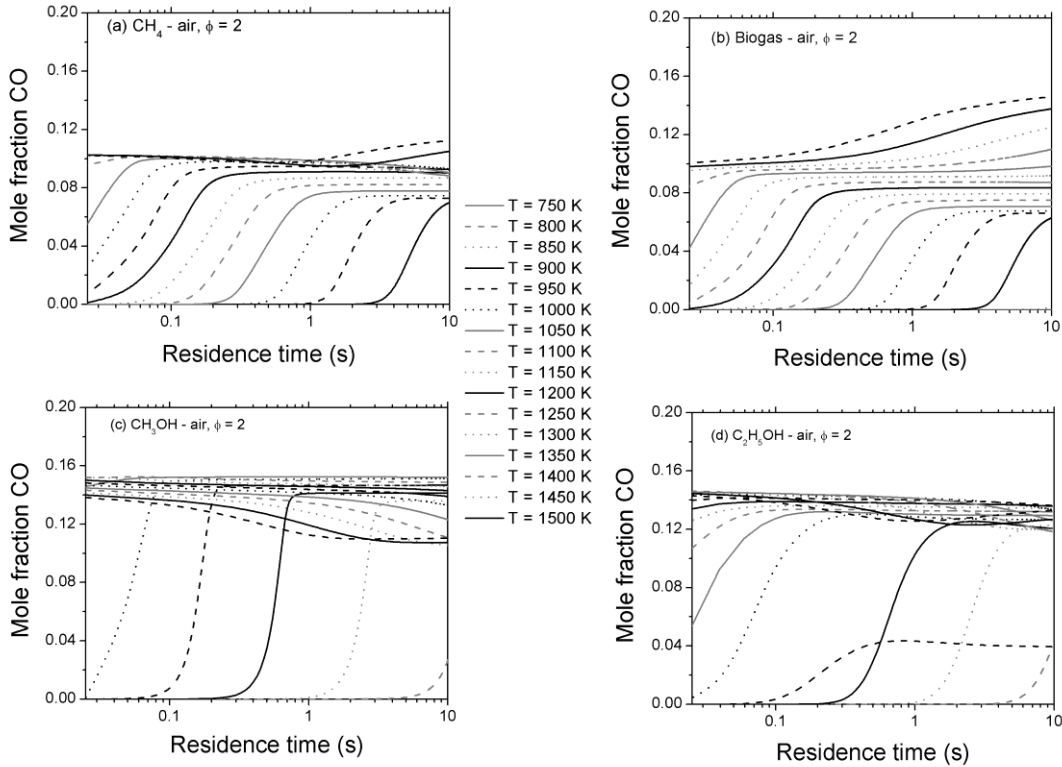


Στην περίπτωση των αλκοολών, το δεσμευμένο στο μόριο του καυσίμου οξυγόνο εμποδίζει τις πυρολυτικές αντιδράσεις να αποκτήσουν μεγάλη συμμετοχή στην διαδικασία παραγωγής H_2 . Να σημειωθεί ότι τα χημικά μονοπάτια παραγωγή υδρογόνου είναι παρόμοια τόσο στις χαμηλές όσο και στις υψηλές θερμοκρασίες.

Απ' την άλλη, τα επίπεδα CO δεν ακολουθούν την ίδια τάση όπως το H_2 (Σχ. E7.7). Για όλα τα εξεταζόμενα καύσιμα, με την εξαίρεση του βιοαερίου, τα επίπεδα CO εμφανίζονται ανεξάρτητα της θερμοκρασίας αναμόρφωσης, τουλάχιστον για τους μεγαλύτερους χρόνους παραμονής. Ο σχηματισμός CO στις περιπτώσεις αναμόρφωσης των αλκοολών πρακτικά συμβαίνει αυτόματα για συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών, και μειώνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής. Συνολικά, είναι φανερό ότι η αναμόρφωση των αλκοολών καταλήγει σε σημαντικά μεγαλύτερα επίπεδα μονοξειδίου του άνθρακα απ' το μεθάνιο. Το βιοαέριο αποτελεί χωριστή περίπτωση, λόγω της ύπαρξης του CO_2 στην αρχική σύσταση του καυσίμου. Για αυτό τον λόγο, το CO μειώνεται διαρκώς όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αναμόρφωσης και όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος παραμονής.



Σχήμα E 7.6 Υπολογιστικά προφίλ μοριακής συγκέντρωσης H_2 ως συνάρτηση του χρόνου σε αντιδραστήρα PFR και για το θερμοκρασιακό εύρος 750 – 1500 K και στοιχειομετρία $\phi = 2$. (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.



Σχήμα E 7.7 Υπολογιστικά προφίλ μοριακής συγκέντρωσης CO ως συνάρτηση του χρόνου σε αντιδραστήρα PFR και για το θερμοκρασιακό εύρος 750 – 1500 K και στοιχειομετρία $\phi = 2$. (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.

Μέσω της ανάλυσης του λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής μπορούν να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα για την παραπάνω συμπεριφορά. Στην περίπτωση του μεθανίου, οι διεργασίες αύξησης του μοριακού βάρους που ξεκινά με τον σχηματισμό των ριζών CH_3 , οφείλεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου για τον σχηματισμό του CO , για όλους τους χρόνους παραμονής. Πιο συγκεκριμένα, το αρχικό καύσιμο μεθάνιο καταναλώνεται προς ρίζες μεθυλίου μέσω της αντίδρασης αφαίρεσης (R94). Εν συνεχεία, οι ρίζες CH_3 ανασυνδυάζονται για να σχηματιστεί C_2H_6 , (R80), το οποίο ξεκινά την C_2 αλυσίδα μέχρι τον σχηματισμό ακετυλενίου. Η τελευταία καταναλώνεται ποιοτικά προς HCCO το οποίο με την σειρά του θα παραγάγει CO , όπως συζητήθηκε και στο Κεφάλαιο 6, και περιληπτικά δίνεται από τις παρακάτω αντιδράσεις.



Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οι αντιδράσεις ανασυνδυασμού ευνοούνται και τροφοδοτούν την παραπάνω σειρά αντιδράσεων με περισσότερα ανθρακικά είδη, π.χ.



Όπως φαίνεται στο Σχ. E7.7, η αναμόρφωση της μεθανόλης οδηγεί σε σχηματισμό περισσότερο CO απ' ότι το μεθάνιο. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην έναρξη ενός δευτερεύοντος χημικού δρόμου, που είναι σχετικός με την οξυγονωμένη φύση των αλκοολών, και περιλαμβάνει τον σχηματισμό του ύδροξυ-μεθυλίου (hydroxy-methyl; CH_3OH) αρχικά, και εν συνεχεία την καταστροφή του προς σχηματισμό φορμαλδεΐδης και ριζών φορμυλίου, οδηγώντας τελικά σε σχηματισμό CO .



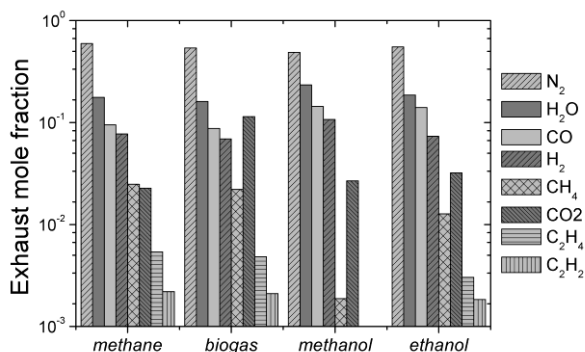
Παρ' όλα αυτά, σε υψηλές θερμοκρασίες, δυο παρατηρήσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν: δεν υπάρχει μονοπάτι αύξησης μοριακού βάρους, όπως στην περίπτωση του μεθανίου, και ταυτόχρονα, τα σημαντικά επίπεδα ελευθέρων ριζών προκαλούν μετατροπή του CO σε CO_2 . Ο συνδυασμός των παραπάνω δύο φαινομένων οδηγεί σε πτώση των επιπέδων CO σε μεγάλους χρόνους παραμονής. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει παρόμοια συμπεριφορά όσον αφορά τα CO επίπεδα και για την περίπτωση της αιθανόλης.

Για την περίπτωση του βιοαερίου, τα ίδια συμπεράσματα που εξάχθηκαν για την περίπτωση του μεθανίου ισχύουν, με την μόνη διαφορά να αφορά την αρχική παρουσία του CO_2 : το CO παράγεται συνεχώς σε αντιδιαστολή με το H_2 .

Η παραπάνω λεπτομερής ανάλυση προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τον σχεδιασμό και την βελτιστοποίηση της διαδικασίας αναμόρφωσης. Οι αλκοόλες είναι πιο αντιδραστικές από το μεθάνιο και παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες αερίου σύνθεσης κάτω από τις περισσότερες συνθήκες. Η σχετικά μειωμένη

αντιδραστικότητα του μεθανίου μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός του σχηματισμού μιας σειράς από σταθερές C_2 και C_3 χημικές ενώσεις, οι οποίες και καθυστερούν την συνολική διαδικασία μετατροπής του καυσίμου, προκαλώντας ύστερο σχηματισμό CO. Επομένως, όσον αφορά τα επίπεδα του σχηματιζόμενου αερίου σύνθεσης, οι μοναδικές συνθήκες λειτουργίας που καθιστούν το μεθάνιο καταλληλότερο, είναι οι υψηλές θερμοκρασίες σε συνδυασμό με μεγάλους χρόνους παραμονής. Απ' την άλλη μεριά, οι μικροί χρόνοι παραμονής και/ή οι χαμηλότερες θερμοκρασίες απαιτούνται, τότε οι αλκοόλες αποτελούν τα καύσιμα προτίμησης. Να σημειωθεί ότι το βιοαέριο μπορεί να αποτελέσει βιώσιμη επιλογή καθώς αντισταθμίζει την χαμηλή παραγωγή CO του μεθανίου.

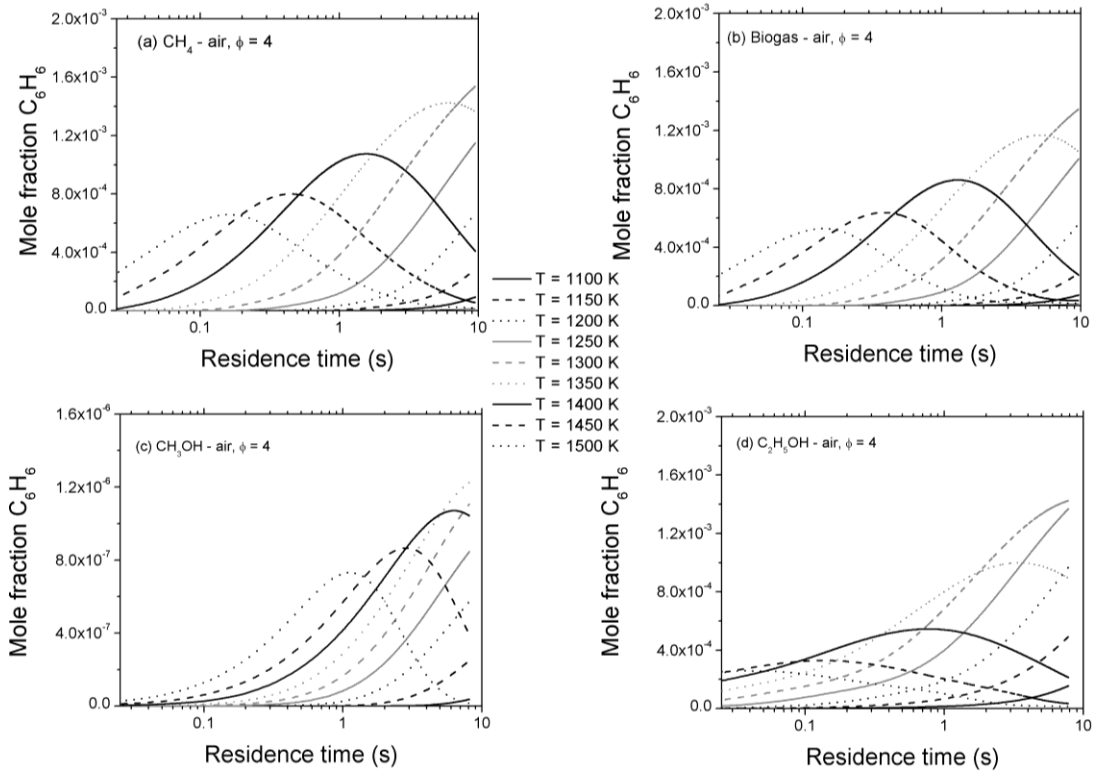
Πέραν των H_2 και CO, η διαδικασία αναμόρφωσης οδηγεί στον σχηματισμό και ποικίλων άλλων χημικών ενώσεων. Η γνώση της σύστασης του τελικού μίγματος εξόδου του αναμορφωτή είναι απαραίτητη για την περαιτέρω ολοκλήρωση του SOFC συστήματος. Το Σχ. E7.8 παρουσιάζει την κατανομή των χημικών ειδών για τα τέσσερα καύσιμα που μελετήθηκαν για έναν χρόνο παραμονής 500 ms και συνθήκες λειτουργίας $T = 1200$ K, $\phi = 2$. Μόνο χημικά είδη με μοριακές συγκεντρώσεις πάνω από $1.0 \cdot 10^{-3}$ παρουσιάζονται. Η αναμόρφωση αλκοολών οδηγεί σε μεγαλύτερες ποσότητες αερίου σύνθεσης ($H_2 + CO$) ως προς την αναμόρφωση μεθανίου και βιοαερίου. Είναι επίσης ενδιαφέρον να σημειωθεί πως το μεθάνιο υπάρχει και ως ενδιάμεσο προϊόν και ως περισευούμενο καύσιμο, ενώ τα αλκοολικά καύσιμα έχουν καταναλωθεί σε πολύ μικρότερους χρόνους. Ακόμη, η αναμόρφωση μεθανόλης χαρακτηρίζεται από την πλήρη απουσία C_2 χημικών ειδών.



Σχήμα E 7.8 Υπολογιστικά προσδιορισμένες μοριακές συγκεντρώσεις για τα πλέον σημαντικά χημικά είδη στην έξοδο ενός τυπικού TPOX αντιδραστήρα και για έναν χρόνο παραμονής της τάξης των 500 ms.

7.3.3.2. Διαδικασίες σχηματισμού ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους

Το Σχ. E7.9 παρουσιάζει την εξέλιξη των επιπέδων βενζολίου για τα τέσσερα καύσιμα που μελετήθηκαν για μια αρχική τιμή στοιχειομετρίας $\phi = 4$ και για θερμοκρασίες $T = 1100 - 1500$ K. Η παραπάνω τιμή της στοιχειομετρίας επιλέχθηκε για την παρούσα ανάλυση καθώς σε τέτοια πλούσια μίγματα τα σχετιζόμενα φαινόμενα με τις διαδικασίες σχηματισμού ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους είναι έντονα. Η πλέον σημαντική παρατήρηση αφορά το γεγονός ότι το μεθάνιο, το βιοαέριο και η αιθανόλη εμφανίζουν παρόμοια μέγιστα επίπεδα τιμών C_6H_6 της τάξης του $1.0 \cdot 10^{-3}$ (γραμμομοριακά), ενώ τα επίπεδα βενζολίου στην περίπτωση της μεθανόλης είναι τρεις τάξεις μεγέθους χαμηλότερα. Αυτό εξηγείται ως εξής: τα μονοπάτια σχηματισμού βενζολίου ενεργοποιούνται από αντιδράσεις ανασυνδυασμού μεταξύ χημικών ενώσεων όπως το ακετυλένιο και το αιθυλένιο, οδηγώντας αρχικά στον σχηματισμό σταθερών ενδιάμεσων ριζών CH_3 , οι οποίες με την σειρά του συνδυάζονται προς σχηματισμό βενζολίου. Η απουσία λοιπόν βενζολίου στην αναμόρφωση της μεθανόλης είναι άμεσα συνδεδεμένη με τα πολύ χαμηλά επίπεδα C_2 ενώσεων, βλ. Σχ. E7.8.



Σχήμα E 7.9 Υπολογιστικά προφίλ μοριακής συγκέντρωσης C_6H_6 ως συνάρτηση του χρόνου σε αντιδραστήρα PFR και για το θερμοκρασιακό εύρος 750 – 1500 K και στοιχειομετρία $\phi = 4$. (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.

Εν αντιθέσει με τις διεργασίες σχηματισμού αερίου σύνθεσης, τα μέγιστα επίπεδα βενζολίου δεν παρατηρούνται για την υψηλότερη θερμοκρασία, αλλά εμφανίζονται ένα μέγιστο στο πεδίο του χρόνου παραμονής και εν συνεχεία ελαττώνονται. Γενικά αυτό το μέγιστο μετατοπίζεται σε μικρότερους χρόνους παραμονής όσο αυξάνεται η θερμοκρασία.

Το βενζόλιο στην περίπτωση αναμόρφωσης του μεθανίου σχηματίζεται μέσω αντιδράσεων ανασυνδιασμού των ριζών προπαργιλίου ($C_3H_3 + C_3H_3$) καθώς και αντιδράσεων προσθήκης προπαργιλίου στο προπαδιένιο ($C_3H_3 + a-C_3H_4$) οδηγώντας αρχικά στον σχηματισμό πλήθους C_6H_6 ισομερών που τελικά καταλήγουν στο βενζόλιο. Τα παρακάτω μονοπάτια, επίσης βασισμένα στα C_3 χημικά είδη, έχουν καθοριστική σημασία:

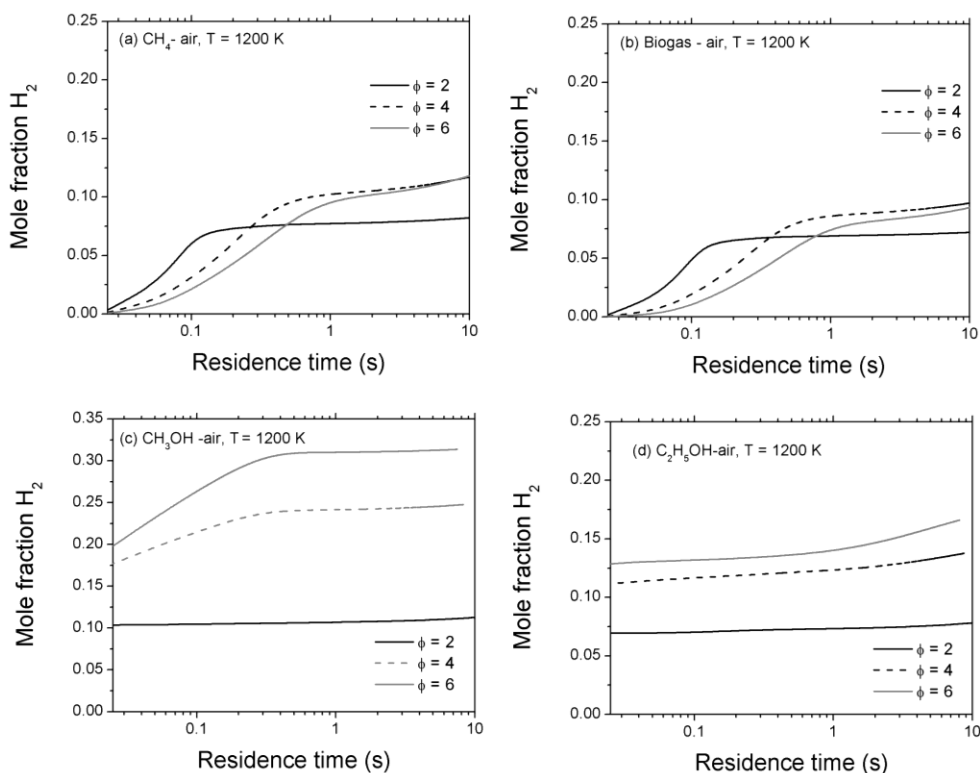


Η παραπάνω σειρά αντιδράσεων παρέχει περισσότερο από το 60% του συνολικού ρυθμού παραγωγής βενζολίου, στην περίπτωση της αιθανόλης, με το υπόλοιπο ποσοστό να προέρχεται από τα C_2 χημικά είδη μέσω των αντιδράσεων:

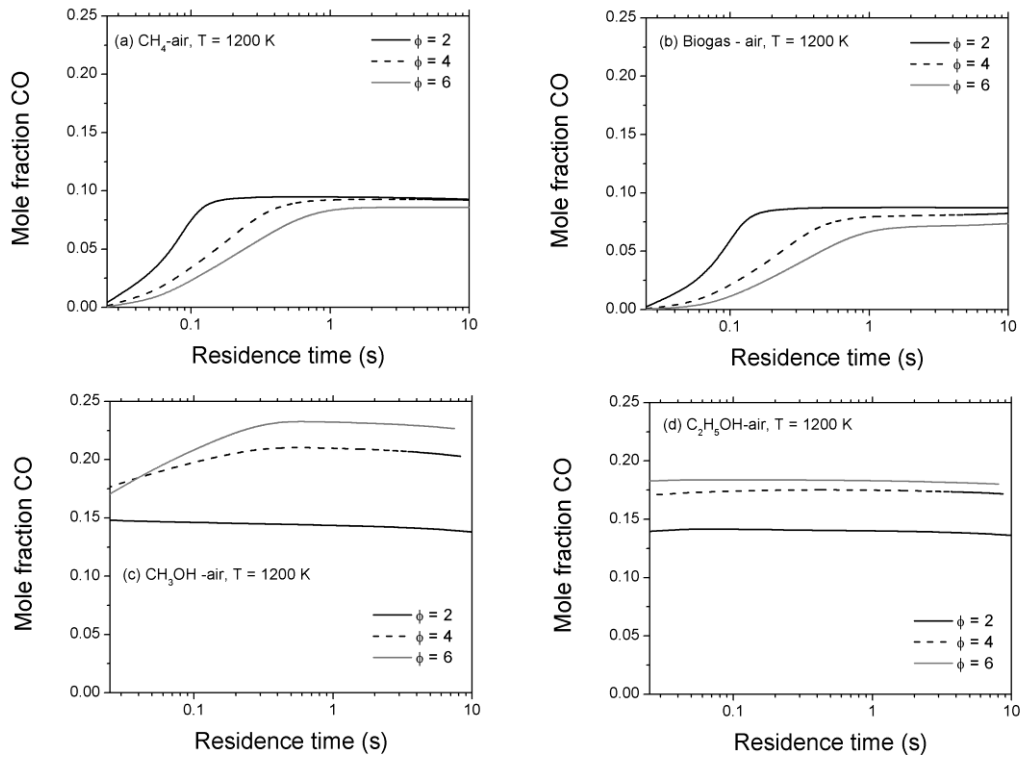


Η παραπάνω συζήτηση σχετίζεται με τις ποιοτικές διαφορές όσον αφορά τον σχηματισμό αερίου σύνθεσης, μεταξύ μεθανίου και αιθανόλης. Στην περίπτωση του μεθανίου, ο σχηματισμός βενζολίου προηγείται του σχηματισμού αερίου σύνθεσης. Αυτό οφείλεται την πυρολιτική φύση της αναμόρφωσης του μεθανίου, και είναι ακόμη πιο έκδηλη στην περίπτωση υψηλών θερμοκρασιών όπου οι αντιδράσεις ανασυνδυασμού ευνοούν τον σχηματισμό χημικών ειδών μεγάλου μοριακού βάρους αλλά και τον σχηματισμό ποσοτήτων CO σε μεγάλους χρόνους παραμονής (π.χ. R427 και R428), όπως περιγράφηκε παραπάνω. Η αναμόρφωση αιθανόλης απ' την άλλη, χαρακτηρίζεται από μία πιο οξειδωτική συμπεριφορά, που οδηγεί στον γρήγορο σχηματισμό H₂ και την καθυστέρηση εμφάνισης αντιδράσεων ανασυνδυασμού.

Μελετήθηκε επίσης η επίδραση της στοιχειομετρίας του μίγματος στην σύσταση του αναμορφώματος. Τα Σχ. E7.10 και E7.11 παρουσιάζουν την μεταβολή των επιπέδων H₂ και CO αντίστοιχα, για πλούσια μίγματα αερίων – καυσίμων και για T = 1200 K. Εν γένει, τα επίπεδα αερίου σύνθεσης είναι ανάλογα της αρχικής στοιχειομετρίας μίγματος. Η παραγωγή υδρογόνου εμφανίζεται να είναι ανεξάρτητη της τιμής της στοιχειομετρίας για τα πιο πλούσια μίγματα ($\phi = 4$ και $\phi = 6$) των βασισμένων στο μεθάνιο καυσίμων. Ωστόσο, για τις περιπτώσεις του μεθανίου και του βιοαερίου, ότι κερδίζεται στα πλουσιότερα μείγματα όσον αφορά την παραγωγή αερίου σύνθεσης από την αύξηση των επιπέδων H₂, αντισταθμίζεται από τη μικρή πτώση των επιπέδων CO. Να σημειωθεί ότι για χρόνους παραμονής μεγαλύτερους του 1 s, όλα τα προφίλ H₂ και CO έχουν φτάσει σε μια σταθερή σχεδόν τιμή.

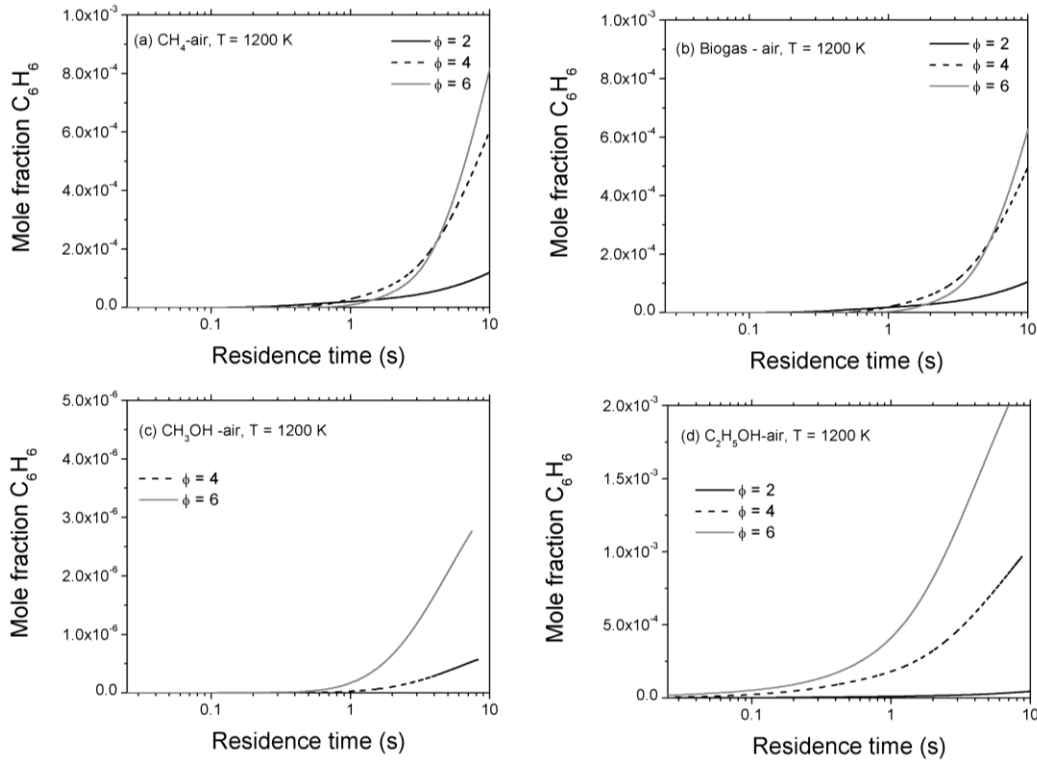


Σχήμα E 7.10 Υπολογιστικά προφίλ μοριακής συγκέντρωσης H₂ ως συνάρτηση του χρόνου σε αντιδραστήρα PFR και για τις θερμοκρασίες 900 K και 1200 K και στοιχειομετρίες $\phi = 2 - 6$. (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.



Σχήμα E 7.11 Υπολογιστικά προφίλ μοριακής συγκέντρωσης CO ως συνάρτηση του χρόνου σε αντιδραστήρα PFR και για τις θερμοκρασίες 900 K και 1200 K και στοιχειομετρίες $\phi = 2 - 6$. (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.

Η στοιχειομετρία του αρχικού μίγματος έχει επίδραση και στις ποσότητες σχηματισμού βενζολίου, βλ. Σχ. E7.12. Υπάρχει ποιοτική διαφοροποίηση ανάμεσα στο μεθάνιο και το βιοαέριο από την μία μεριά και την αιθανόλη από την άλλη. Στην περίπτωση της αιθανόλης, υπάρχει συνεχόμενη αύξηση των επιπέδων βενζολίου όσο το αρχικό μίγμα γίνεται πλουσιότερο σε καύσιμο, ενώ για το μεθάνιο και το βιοαέριο δεν παρατηρείται περαιτέρω αύξηση μετά την τιμή $\phi = 4$. Αυτή η συμπεριφορά θυμίζει την παρόμοια μεταβολή στα επίπεδα του παραγόμενου αερίου σύνθεσης.



Σχήμα E 7.12 Υπολογιστικά προφίλ μοριακής συγκέντρωσης C_6H_6 ως συνάρτηση του χρόνου σε αντιδραστήρα PFR και για τις θερμοκρασίες 900 K και 1200 K και στοιχειομετρίες $\phi = 2 - 6$. (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.

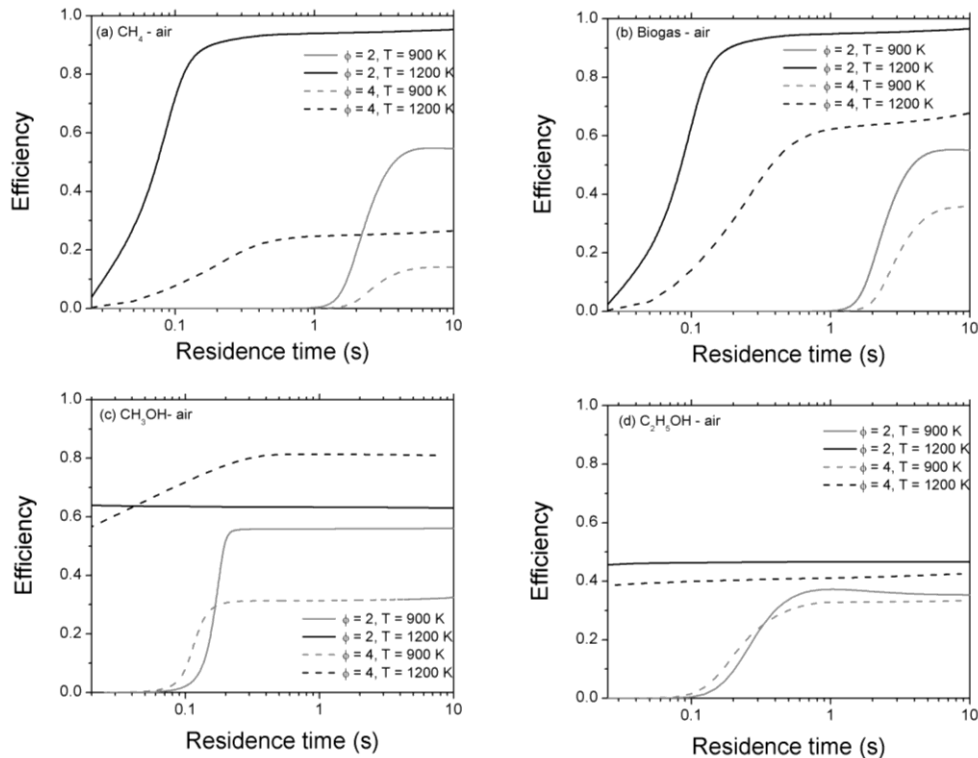
7.3.3.3. Αποδοτικότητα αναμόρφωσης

Η προηγηθείσα συζήτηση προσφέρει μια πλήρη εικόνα για τις διαδικασίες σχηματισμού αερίου σύνθεσης και υδρογονανθρακικών ενώσεων αυξημένου μοριακού βάρους. Για μια πιο ευθεία σύγκριση μεταξύ της αποτελεσματικότητας της αναμόρφωσης των διαφόρων καυσίμων, χρησιμοποιείται η παρακάτω έκφραση της αποδοτικότητας αναμόρφωσης:

$$\eta_{ref} = \frac{LHV_{H_2} \cdot \dot{m}_{H_2} + LHV_{CO} \cdot \dot{m}_{CO}}{LHV_{fuel} \cdot \dot{m}_{fuel}}$$

όπου LHV_i και m_i είναι η κατώτατη θερμογόνος δύναμη (MJ/kg) και η ροή μάζας (kg/s) του i χημικού είδους αντίστοιχα. Τυπικά αποτελέσματα για όλα τα μίγματα καύσιμου για συνθήκες πλούσιες $\phi = 2$ και $\phi = 4$ και θερμοκρασίες 900 K και 1200 K παρουσιάζονται στο Σχ. E7.13. Γενικά το μεθάνιο και το βιοαέριο παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ενώ η μεθανόλη και η αιθανόλη έχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους αλλά και ως προς το βιοαέριο. Για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες, η αποδοτικότητα των αλκοολών αυξάνει άμεσα πρώτου φτάσει σε μια σταθερή τιμή, ενώ το μεθάνιο και το βιοαέριο αποκτούν σταθερή τιμή αποδοτικότητας σε μεγαλύτερους χρόνους. Προς τις υψηλότερες θερμοκρασίες, χαρακτηριστικές είναι οι πολύ υψηλές τιμές αποδοτικότητας για το μεθάνιο και το βιοαέριο, οι οποίες φτάνουν το 95%. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της αντιδραστικότητας του μεθανίου καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Απ' την άλλη μεριά, η αύξηση της θερμοκρασίας δεν έχει τέτοια σημαντική επίπτωση στην αποδοτικότητα των αλκοολών, παρά μόνο την άμεση αύξηση των επιπέδων CO σε χαμηλούς χρόνους παραμονής, όπως αναλύθηκε και παραπάνω. Η επίδραση της στοιχειομετρίας είναι πιο έκδηλη για τις περιπτώσεις του μεθανίου και του βιοαερίου. Για παράδειγμα, για χρόνο παραμονής 5 s, διπλασιασμός της στοιχειομετρίας υποδιπλασιάζει την αποδοτικότητα. Αυτό οφείλεται στην έντονη συσχέτιση μεταξύ των διαδικασιών παραγωγής αερίου σύνθεσης και αύξησης του μοριακού βάρους. Αντιθέτως, η ίδια αλλαγή στην στοιχειομετρία, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αποδοτικότητας της

αναμόρφωσης μεθανόλης από το 65% στο 80%. Αυτή η αύξηση οφείλεται στο γεγονός ότι οι διεργασίες παραγωγής αερίου σύνθεσης και αύξηση του μοριακού βάρους είναι αποσυζευγμένες.



Σχήμα E 7.13 Υπολογιστικά προσδιορισμένες τιμές της αποδοτικότητας αναμόρφωσης ως συνάρτηση του χρόνου για τις θερμοκρασίες 900 K και 1200 K και στοιχειομετρίες $\phi = 2$ και $\phi = 4$. (a) μεθάνιο (b) βιοαέριο (c) μεθανόλη (d) αιθανόλη.

Ο Πιν. E7.1, παρουσιάζει τις αντίστοιχες τιμές αποδοτικότητας με βάση την θερμοδυναμική ισορροπία για κάθε μια από τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν. Η θερμοδυναμικά προσδιορισμένη αποδοτικότητα εμφανίζεται ανεξάρτητη από την τιμή της στοιχειομετρίας, παρατήρηση που δεν ισχύει για την κινητικά προσδιορισμένη (δλδ. με χρήση του λεπτομερούς μοντέλου χημική κινητικής) αποδοτικότητα. Απ' την άλλη μεριά, η θερμοκρασία λειτουργίας έχει μεγάλη επίδραση στην θερμοδυναμικά προσδιοριζόμενη αποδοτικότητα για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν. Γενικά, το βιοαέριο και η μεθανόλη έχουν υψηλότερη θερμοδυναμική αποδοτικότητα από την το μεθάνιο και την αιθανόλη αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, το βιοαέριο εμφανίζεται να αποκτά τιμές μεγαλύτερες της μονάδας για την περίπτωση πλούσιου μίγματος και υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, αλλά αυτό οφείλεται στην έκφραση ορισμού της αποδοτικότητας. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι οι διαφορές μεταξύ θερμοδυναμικά και κινητικά προσδιοριζόμενη αποδοτικότητα είναι εντονότερη στους μικρούς χρόνους παραμονής.

		Μεθάνιο	Βιοαέριο	Μεθανόλη	Αιθανόλη
$\phi = 2$	900	0.669	0.697	0.641	0.622
	1200	0.668	0.699	0.641	0.621
$\phi = 4$	900	0.934	0.973	0.937	0.907
	1200	0.977	1.015	0.940	0.909

Πίνακας E 7.1 Αποδοτικότητα αναμόρφωσης με βάση την θερμοδυναμική ισορροπία για τις περιπτώσεις του Σχ. E7.19.

Τα παραπάνω αποτελέσματα έχουν σημαντική επίδραση στην πρακτική λειτουργία συστημάτων TPOX και τονίζουν την αναγκαιότητα για χρήση λεπτομερών μοντέλων χημείας καύσης για τον ακριβή προσδιορισμό των

επιπέδων αερίου σύνθεσης (καθοριστικής σημασίας για την λειτουργία της ανόδου της κυψέλης καυσίμου), της θερμικής αποδοτικότητας (σχετιζόμενη με την συνολική ενεργειακή απόδοση του SOFC συστήματος) και για την μελέτη των διεργασιών σχηματισμού ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους (περιβαλλοντική συμπεριφορά). Τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον σχεδιασμό και την βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας ενός αναμορφωτή ΤΡΟΧ που λειτουργεί με ένα συγκεκριμένο καύσιμο.

Μια πιο προσεκτική παρατήρηση στα αποτελέσματα των Σχ. E7.10 – E7.13, υποδεικνύει δύο κύριες περιοχές επιθυμητής λειτουργίας. Η πρώτη περιοχή λειτουργίας σχετίζεται με πολύ μικρούς χρόνους παραμονής, γενικά της τάξης κάποιων ms, και μέσων θερμοκρασιών και αφορά κυρίως καύσιμα που χαρακτηρίζονται από μη συζευγμένες διαδικασίες παραγωγής αερίου σύνθεσης και ανάπτυξης προϊόντων μεγάλου μοριακού βάρους. Αντιθέτως, καύσιμα με ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των προαναφερθέντων διεργασιών, απαιτούν αναμόρφωση σε συγκριτικά μεγαλύτερους χρόνους παραμονής και υψηλότερες θερμοκρασίες. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, η πρώτη περιοχή χαρακτηρίζει την αναμόρφωση των αλκοολών ενώ η δεύτερη αυτή του μεθανίου και του βιοαερίου. Παρόλο που τα παραπάνω σχόλια ισχύουν γενικά, κάθε περίπτωση καυσίμου αποτελεί και μια μοναδική περίπτωση, και τυχόν άκριτη εφαρμογή των παραπάνω σχολίων μπορεί να οδηγήσει σε αντικρουόμενα αποτελέσματα. Τέτοια είναι η περίπτωση της μεθανόλης, η οποία επιτυγχάνει πολύ υψηλή αποδοτικότητα και σε συνθήκες πλούσιων σε καύσιμο μιγμάτων. Αυτό είναι αποτέλεσμα της πλήρους απουσίας των διεργασιών σχηματισμού ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους, τουλάχιστον για τις συνθήκες που μελετήθηκαν εδώ. Ένα ακόμη ενδιαφέρον παράδειγμα αποτελεί η αυξημένη αποδοτικότητα του βιοαερίου σχετικά με αυτή του μεθανίου, ακριβώς εξαιτίας της παρουσίας του CO₂ στο αρχικό μίγμα καυσίμου. Τέλος, χρήσιμα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν και σχετικά με την επιλογή της στοιχειομετρίας του αρχικού μίγματος. Για τις περισσότερες περιπτώσεις που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, φαίνεται να υπάρχει μια βέλτιστη τιμή της αρχικής στοιχειομετρίας πέραν της οποίας το κόστος του σχηματισμού αυξημένων ποσοτήτων ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους δεν ισοσκελίζεται από σημαντική αύξηση των επιπέδων αερίου σύνθεσης.

Κεφάλαιο 8 – Λεπτομερής διερεύνηση της συμπεριφοράς του κανονικού επτανίου σε συνθήκες αναμόρφωσης «ψυχρής φλόγας»

8.1 Αεριοποιητής «Ψυχρής Φλόγας» για την αναμόρφωση κανονικού επτανίου

8.1.1. Τεχνολογικά χαρακτηριστικά αεριοποιητή «ψυχρής φλόγας»

Η χρήση υγρών καυσίμων, όπως βενζίνη και ντίζελ, σε SOFC εφαρμογές, απαιτεί την ανάπτυξη ενός αποτελεσματικού συστήματος προετοιμασίας για τον σχηματισμό ομοιογενούς μίγματος. Ένα τέτοιο σύστημα προετοιμασίας θα εφαρμόζει κατάλληλες τεχνολογίες αναμόρφωσης των καυσίμων. Μικρής κλίμακας (έως 10 kW_{th}) αναμορφωτές καυσίμου για υγρά καύσιμα σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί κυρίως σε εφαρμογές αυτοκίνησης, π.χ. Trabold *et al.* (2012) Creaser *et al.*, (2011) Yoon *et al.*, (2011). Όμως, σε όλες τις σχετικές εφαρμογές, γίνεται χρήση κατάλληλου καταλύτη για την αποδοτική λειτουργία της διεργασίας μετατροπής. Από την άλλη πλευρά, η παραγωγή αερίου σύνθεσης από υγρά καύσιμα σε πορώδες μη-καταλυτικό καυστήρα έχουν μελετηθεί εκτενώς από Pastore and Mastorakos (2010, 2011). Εναλλακτικά, ένας σταθεροποιημένος αεριοποιητής ψυχρής φλόγας (Stabilized Cool Flame Vapourizer – SCFV) είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία που χρησιμοποιεί το φαινόμενο της "ψυχρής φλόγας" (π.χ. Kolaitis and Founti, 2006) για την επίτευξη ομογενοποιημένου μίγματος.

Ο όρος «ψυχρή φλόγα» χρησιμοποιείται γενικά για να περιγράψει την χαμηλής και μέσης θερμοκρασίας (περίπου 500 K - 900 K) οξειδωτική συμπεριφορά προανάφλεξης των αντιδρώντων συστημάτων οργανικών καυσίμων όπως κορεσμένοι και ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεΐδες κτλ. Οι αντιδράσεις «ψυχρής φλόγας» είναι ελαφρώς εξώθερμες, μετατρέποντας ένα 5%-10%, κατά μάζα του καυσίμου σε πλήθος σταθερών χημικών ενώσεων (π.χ. αλκοόλες, οξέα, αλδεΐδες, περοξειδία) και ελευθερώνοντας παράλληλα κάποιο ποσό ενέργειας (π.χ. Lignola and Reverchon, 1987; Harrison and Cairnie, 1988; Griffiths, 1995). Οι «ψυχρές φλόγες» συμβαίνουν κατά κύριο λόγο σε πλούσιες σε καύσιμο συνθήκες, και χαρακτηρίζονται από την εκπομπή ενός μπλε φωτός (χημικοφωταύγεια φορμαλδεΐδης, Sheinson and Williams, 1973). Σε ένα πιο πρακτικό επίπεδο, οι «ψυχρές φλόγες» εκδηλώνονται ως κύματα πίεσης και θερμοκρασιακής διαφοράς και σχετίζονται άμεσα με το φαινόμενο του χρόνου καθυστέρησης ανάφλεξης και την εμφάνιση «χτυπήματος» (engine knock) στους κυλίνδρους των MEK (Griffiths, 1995; Pilling, 1997).

Το φαινόμενο της «ψυχρής φλόγας» είναι όμως ασταθές, και πιθανή εκμετάλλευση του σε πρακτικές εφαρμογές προϋποθέτει πλήρη κατανόηση των αντίστοιχων φυσικών και χημικών φαινομένων. Μια «ψυχρή φλόγα» χαρακτηρίζεται από τον ανταγωνισμό μεταξύ των αντιδράσεων διακλάδωσης αλυσίδας (chain-branching) και τερματισμού αλυσίδας (chain-termination) ελευθέρων ριζών. Το αποτέλεσμα του παραπάνω συναγωνισμού είναι η εμφάνιση της περιοχής του «Συντελεστή Αρνητικής Θερμοκρασίας» (Negative Temperature Coefficient, NTC) κατά την οποία η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της συνολικής αντιδραστικότητας του συστήματος. Η σταθεροποίηση του φαινομένου μπορεί να επιτευχθεί με μια συσκευή η οποία παρουσιάζει απώλειες θερμότητας ίσες με την θερμότητα που εκλύεται κατά την διάρκεια του φαινομένου της «ψυχρής φλόγας» (Lucka and Koehne, 1999). Η χρησιμοποίηση τέτοιων αντιδραστήρων «Σταθεροποιημένης Ψυχρής Φλόγας» SCFV επιτρέπει καλύτερο έλεγχο της διαδικασίας καύσης σε συστήματα προαναμεμιγμένο υγρά καύσιμο και μπορεί έτσι να χρησιμοποιείται επίσης για την αναμόρφωση υγρών καυσίμων (π.χ. πετρέλαιο ντίζελ) για εφαρμογές κυψελών καυσίμου (Hartmann *et al.*, 2003; Naidja *et al.*, 2003; Matos da Silva *et al.*, 2004).

Η εκμετάλλευση του φαινομένου «ψυχρής φλόγας» για την ανάπτυξη αντιδραστήρων αναμόρφωσης SCFV υγρών καυσίμων, έγκειται κυρίως στην κατανόηση της αλληλεπίδρασης των φυσικών και χημικών φαινομένων που συμβαίνουν. Η πολυπλοκότητα του φαινομένου απαιτεί εφαρμογή πλήρους λεπτομερούς χημείας σε κώδικες CFD (Aggarwal, 1998; Montgomery *et al.*, 2002). Λόγω του μεγάλου υπολογιστικού κόστους όμως της παραπάνω προσέγγισης, άλλες μέθοδοι αναπτύσσονται ώστε το φαινόμενο της «ψυχρής φλόγας» να ληφθεί υπ' όψη σε πρακτικούς υπολογισμούς. Η συνήθης πρακτική είναι η χρησιμοποίηση μειωμένων μηχανισμών χημικής κινητικής, η οποία όμως δεν οδηγεί σε ακριβή αναπαράσταση του φαινομένου (Kolaitis and Founti, 2009; Tu and Law, 2009). Στην παρακάτω σκιαγραφείται ενότιητα μια εναλλακτική μεθοδολογία εφαρμογής λεπτομερούς χημείας.

8.2 Ανάπτυξη εργαλείου πινακοποιημένης χημείας για την μελέτη της συμπεριφοράς του κανονιού επτανίου σε συνθήκες ψυχρής φλόγας και αυτο-ένανση

8.2.1. Αριθμητική μεθοδολογία

Η μεθοδολογία της «πινακοποιημένης χημείας» στοχεύει στην μείωση του υψηλού υπολογιστικού κόστους της επίλυσης της χημείας σε έναν CFD υπολογισμό. Η ανάπτυξη ενός εργαλείου «πινακοποιημένης χημείας» εστιάζεται στην ακριβή και αριθμητικά προσιτή εισαγωγή της λεπτομερούς χημικής πληροφορίας στον CFD κώδικα (π.χ. Ban and Duc, 2011; Ribert *et al.*, 2012; Knor *et al.*, 2011). Στην παρούσα διατριβή, αναπτύσσεται μια βάση δεδομένων για την οξείδωση του κανονικού επτανίου υπό ατμοσφαιρική πίεση για ένα μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας που περιλαμβάνουν τόσο την περιοχή της ψυχρής φλόγας όσο και την περιοχή της αυτο-ένανσης.

Το κανονικό επτάνιο χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο καύσιμο για το πετρέλαιο ντήζελ. Αυτή η υπόθεση θεωρείται λογική (Kolaitis and Founti, 2009), ειδικά στην περίπτωση των μοντέλων αυτανάφλεξης, δεδομένου ότι ο αριθμός κετανίου του κανονικού επτανίου είναι πολύ κοντά σε αυτόν του ντήζελ (Montgomery, 2002; Tao *et al.*, 2000). Ο λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής των Curran *et al.* (1998), που αποτελείται από 550 είδη και 2481 αντιδράσεις, χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη. Παρά το μεγάλο πλήθος διαθέσιμων μοντέλων οξείδωσης και καύσης επτανίου, ο μηχανισμός αυτός αποτελεί τον πλέον κατάλληλο για την δεδομένη εφαρμογή (Kolaitis and Founti, 2009).

Για την δημιουργία του εργαλείου της πινακοποιημένης χημείας, ένας μεγάλος αριθμός υπολογισμών χημικής κινητικής πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρες PSR. Η συγκεκριμένη υπόθεση εργασίας δικαιολογείται καθώς τα φαινόμενα που κυριαρχούν στην περιοχή της οξείδωσης των χαμηλών θερμοκρασιών θεωρούνται χημικο-ελεγχόμενα (Lignola and Reverchon, 1987; Kanury, 1998; Peters, 2000). Σε αυτή την περίπτωση, κάθε υπολογιστικό κελί στον CFD υπολογισμό θεωρείται ότι είναι ομοιογενές ως προς την θερμοκρασία και την σύσταση του μίγματος λόγω «απείρως ταχείας ανάμιξης» (υπόθεση PSR) (Kong *et al.*, 2001). Οι μεταβολές στις τυρβώδεις χρονοκλίμακες λαμβάνονται έμμεσα υπόψη μέσω των υπολογιζόμενων ιδιοτήτων μεταφοράς.

Ένας γνωστός περιορισμός της χρησιμοποιούμενης παραδοχή PSR, είναι η εκτίμηση του μέσου χρόνου παραμονής σε κάθε υπολογιστικό κελί (CFD). Εάν κάθε αριθμητικό κελί θεωρείται ότι είναι ένας ανεξάρτητος «ισοδύναμος PSR» κόμβος, οι τοπικές ταχύτητες και κλίμακες μήκους του πλέγματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του αντίστοιχου χρόνου παραμονής. Στην περίπτωση αυτή, τα επιτευχθέντα αποτελέσματα θεωρητικά εξαρτώνται από το επιλεγμένο μέγεθος πλέγματος. Μια άλλη δυνατότητα θα ήταν να θεωρηθεί ο λόγος k/ϵ ως η συνδετική μεταβλητή χρόνου μεταξύ του κωδικού CFD και της πινακοποιημένης χημείας.

8.2.2. Επιλογή των παραμέτρων

Είναι γενικά αποδεκτό ότι οι κύριες παράμετροι που καθορίζουν το φαινόμενο της ψυχρής φλόγας είναι η πίεση, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του καυσίμου (π.χ. Pekalski *et al.*, 2002; Griffiths, 1995; Dagaut *et al.*, 1995). Η διερεύνηση στην παρούσα διατριβή αφορά μόνο σε ατμοσφαιρικούς αντιδραστήρες αναμόρφωσης και έτσι η πίεση δεν αποτελεί παράμετρο λειτουργίας. Έτσι, η αρχική θερμοκρασία (T_{in}), η αρχική συγκέντρωση καυσίμου (εκφρασμένος μέσω του αντίστοιχου κλάσματος μίγματος, Y_{fuel}) και ο συνολικός χρόνος παραμονής (t_{res}) είναι οι 3 παράμετροι που επιλέχθηκαν. Ο Πιν. Ε8.1 παρουσιάζει το εύρος διακύμανσης των επιλεγμένων ανεξάρτητων παραμέτρων, το οποίο έχει καθοριστεί σύμφωνα με προηγούμενες πειραματικές και υπολογιστικές μελέτες παρόμοιων συστημάτων (Steinbach, 2002; Edenhofer *et al.*, 2007; Kolaitis and Founti, 2006, 2009). Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 34848 (=33*33*32) ξεχωριστοί υπολογισμοί PSR. Για κάθε τριπλέτα (T_{in} , Y_{fuel} , t_{res}), τα αποτελέσματα των υπολογισμών που αποθηκεύονται είναι τα εξής: συνολική έκλυση θερμότητας ανά μονάδα όγκου (HR), θερμοκρασία εξόδου (T_{out}), ρυθμού παραγωγής ή καταστροφής των χημικών ειδών (ω_i) και γραμμομοριακό κλάσμα εξόδου των χημικών ειδών (X_i).

Παράμετρος	Σύμβολο	Μονάδες	Εύρος	Σχόλια	Πλήθος
Αρχική Θερμοκρασία	T_{in}	K	550 - 1000	Κάλυψη και της περιοχής αυτο-ένανσης	33
Κλάσμα μάζας καυσίμου	Y_{fuel}	kg _{fuel} /kg _{mixture}	0.005 - 0.5	$\lambda = 0.07 - 13.2$	33
Χρόνος παραμονής	t_{res}	s	0.0005 - 0.5	Εύρος 3 τάξεων μεγέθους	32

Πίνακας Ε 8.1 Εύρος διακύμανσης των επιλεγμένων ανεξάρτητων παραμέτρων.

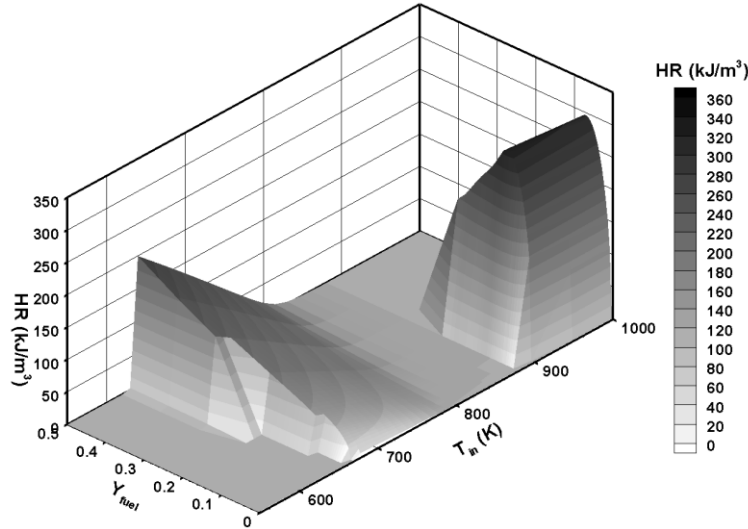
8.2.3. Αποτελέσματα και ανάλυση

Τα αριθμητικά αποτελέσματα από τους 34848 PSR υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία ενός εργαλείου «πινακοποιημένης χημείας» που να επιτρέπει την συστηματική μελέτη της επίδρασης διαφόρων ανεξάρτητων παραμέτρων στην θερμο-χημική συμπεριφορά του κανονικού επτανίου, τόσο στην περιοχή χαμηλών όσο και υψηλών (συμπεριλαμβανομένης της περιοχής αυτανάφλεξης) θερμοκρασιών. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποια χαρακτηριστικά αποτελέσματα με στόχο να αναδειχθούν οι πιο σημαντικές παρατηρήσεις της εργασίας. Εν συνεχεία, αναλύσεις ρυθμού παραγωγή και ευαισθησίας πραγματοποιούνται με σκοπό να προσφέρουν κατανόηση στο φαινόμενο της οξειδωσης του επτανίου εις βάθος. Η ονοματολογία του μηχανισμού ακολουθεί αυτή που παρουσιάστηκε στην αρχική εργασία των Curran *et al.* (1998), τόσο όσον αφορά την ονομασία των χημικών ειδών, καθώς και την αρίθμηση των αντιδραση.

8.2.3.1 Ρυθμός έκλυσης θερμότητας

Ένα τυπικό στιγμιότυπο της δημιουργηθείσας βάσης δεδομένων παρουσιάζεται στο Σχ. Ε8.1, όπου οι προλέξεις για τον ρυθμό έκλυσης θερμότητας (HR) εμφανίζονται ως συνάρτηση τόσο της αρχικής συγκέντρωσης καυσίμου, όσο και της αρχικής θερμοκρασίας για ένα τυπικό χρόνο παραμονής ($t_{res} = 5$ ms). Δύο κύριες περιοχές χημικής δραστηριότητας μπορούν να προσδιοριστούν. Η συμβατική περιοχή "ανάφλεξης" βρίσκεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 880 K, αν και η αντίστοιχη εξωθερμική δραστηριότητα παύει πρακτικά σε εξαιρετικά πλούσιες σε καύσιμο συνθήκες ($Y_{fuel} > 0,3$). Αυτή η συμπεριφορά «σβέσης» αποδίδεται στην σημαντική μείωση των συγκεντρώσεων βασικών ριζών που παρατηρούνται σε υψηλές θερμοκρασίες ($T_{in} > 900$ K) και για πλούσια σε καύσιμο μίγματα. Για παράδειγμα, τα υπολογιστικά αποτελέσματα για τα επίπεδα των ριζών H, μειώθηκε κατά σχεδόν 5 τάξεις μεγέθους, όταν η αρχική συγκέντρωση καυσίμου τετραπλασιαστεί, από την στοιχειομετρική τιμή ($Y_{fuel} = 0.06$, $\lambda = 1.04$), σε τιμή που να αντιστοιχεί σε σημαντικά πλούσιο σε καύσιμο μίγμα ($Y_{fuel} = 0.3$, $\lambda = 0.16$ ή $\phi = 6.25$). Από την άλλη πλευρά, η έκλυση θερμότητας λόγω των αντιδράσεων

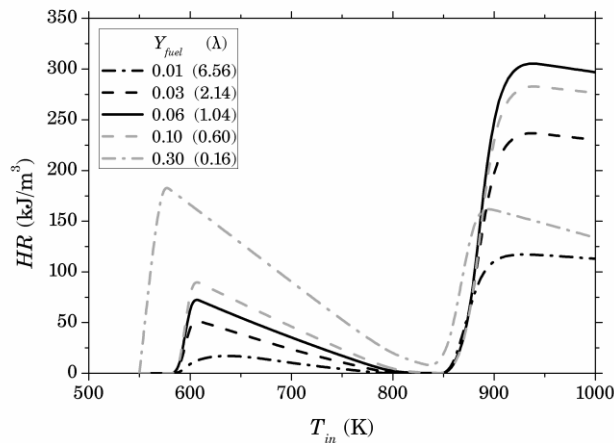
ψυχρής φλόγας ευνοείται με αυξανόμενη συγκέντρωση καυσίμου, και η περιοχή "ψυχρής φλόγας" παρατηρείται κυρίως σε χαμηλής και ενδιάμεσης θερμοκρασίας περιοχή οξείδωσης, περίπου μεταξύ 620 K και 800 K. Οι μέγιστες τιμές HR στην περιοχή ψυχρής φλόγας βρέθηκαν για τα υψηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης καυσίμου ($Y_{fuel} = 0.5$) και αντιστοιχούν περίπου στο 70% των μέγιστων τιμών που παρατηρείται κατά την ανάφλεξη (τα οποία με την σειρά τους παρουσιάζονται κοντά στο στοιχειομετρικό μείγμα ($Y_{fuel,sto} = 0.062$) συνθήκες).



Σχήμα E 8.1 Προβλέψεις του ρυθμού έκλυσης θερμότητας ανά μονάδα όγκου συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης καυσίμου, για σταθερό χρόνο παραμονής $t_{res} = 5$ ms.

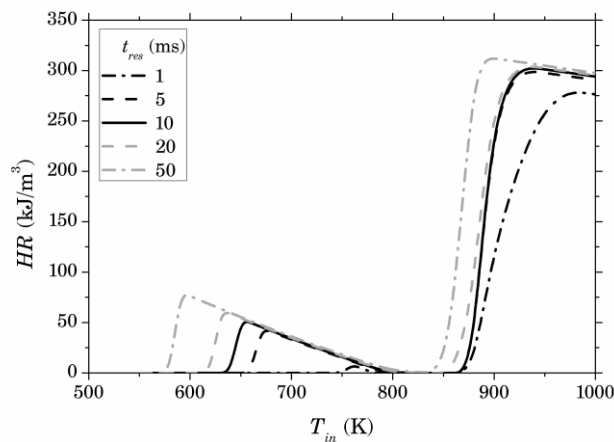
Λαμβάνοντας υπόψη τα αντίστοιχα 3D διαγράμματα για όλους τους χρόνους παραμονής, ποικίλα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν. Γενικά, η περιοχή της «ψυχρής φλόγας» διερευνείται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση καυσίμου στο αρχικό μίγμα ενώ η θερμοκρασία όπου παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός έκλυσης θερμότητας ελαττώνεται. Απ' την άλλη πλευρά, η περιοχή ανάφλεξης εμφανίζεται να είναι ανεπηρέαστη από τις μεταβολές των βασικών λειτουργικών παραμέτρων: οι μέγιστες τιμές HRR αντιστοιχούν στο στοιχειομετρικό μίγμα καυσίμου ενώ μια περιοχή προ-ένανσης εμφανίζεται στα πιο πλούσια σε καύσιμο μίγματα. Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι οι μέγιστες τιμές HRR στην περιοχή της «ψυχρής φλόγας» είναι σχεδόν ίσες με τις τιμές που εμφανίζονται κατά την ανάφλεξη του μίγματος όταν οι χρόνοι παραμονής γίνονται αρκετά μεγάλοι ($t_{res} = 0.3 - 0.5$ s).

Οι τιμές της έκλυσης θερμότητας ανά μονάδα όγκου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας εισόδου, απεικονίζεται στο Σχ. E8.2, για 5 χαρακτηριστικά επίπεδα συγκέντρωσης καυσίμου, σε σταθερό χρόνο παραμονής ($t_{res} = 30$ ms). Είναι προφανές ότι η εξώθερμη δράση της ψυχρής φλόγας αυξάνεται με αυξανόμενες ποσότητες καυσίμου εισόδου, σε συμφωνία και με την βιβλιογραφία (Dagaut *et al.*, 1995; Aggarwal, 1998). Η "κορυφή" των HR τιμών στην περιοχή της ψυχρής φλόγας γίνεται όλο και πιο έντονη για πλούσια σε καύσιμο μίγματα, ενώ η χαρακτηριστική θερμοκρασία εισόδου που αντιστοιχεί στον μέγιστο HR μειώνεται όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση καυσίμου.



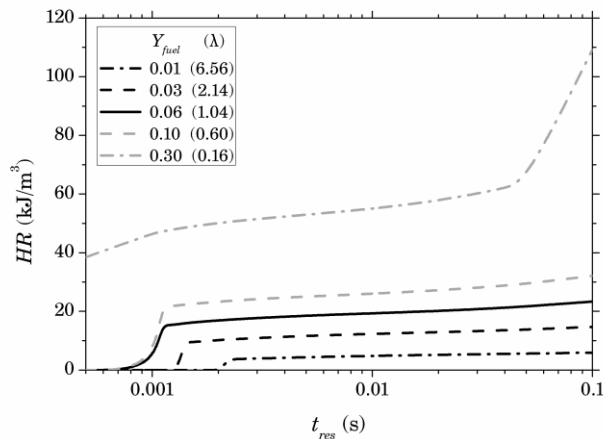
Σχήμα E 8.2 Προβλέψεις του ρυθμού έκλυσης θερμότητας ανά μονάδα όγκου συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας, για 5 χαρακτηριστικές τιμές συγκέντρωσης καυσίμου, για σταθερό χρόνο παραμονής $t_{res} = 30$ ms.

Η μεταβολή του ρυθμού έκλυσης θερμότητας ανά μονάδα όγκου συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας για 5 χαρακτηριστικές τιμές του χρόνου παραμονής, και σταθερή τιμή συγκέντρωσης καυσίμου ($Y_{fu} = 0.06$) που αντιστοιχεί κοντά στην στοιχειομετρική, παρουσιάζεται στο Σχ. E8.3, όπως αναμενόταν, μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής αντιστοιχούν και σε υψηλότερους ρυθμούς έκλυσης θερμότητας, την στιγμή που τα μέγιστα των HR μετατοπίζονται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η ερμηνεία της παραπάνω συμπεριφοράς από την πλευρά της χημικής κινητικής βασίζεται στο γεγονός ότι λόγω του αυξημένου χρόνου παραμονής υπάρχει συνεχόμενη παραγωγή ενδιάμεσων ενώσεων (π.χ. αλδεϋδες) που με την σειρά τους οδηγούν σε αυξημένες συγκεντρώσεις των υδροπερόξυ-άλκιλ ριζών (hydroperoxyalkyl radical; $QOOH$ με το Q να δηλώνει ρίζα αλκενίου) και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (hydrogen peroxide; H_2O_2): οι αντιδράσεις προώθησης αλυσίδας ευνοούνται και έτσι υπάρχει μεγαλύτερη εξώθερμη αντίδραση στην περιοχή ψυχρής φλόγας (Benson, 1981).



Σχήμα E8.3 Προβλέψεις του ρυθμού έκλυσης θερμότητας ανά μονάδα όγκου συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας, για 5 χαρακτηριστικές τιμές χρόνου παραμονής και σταθερή συγκέντρωση καυσίμου ($Y_{fuel} = 0.06$)

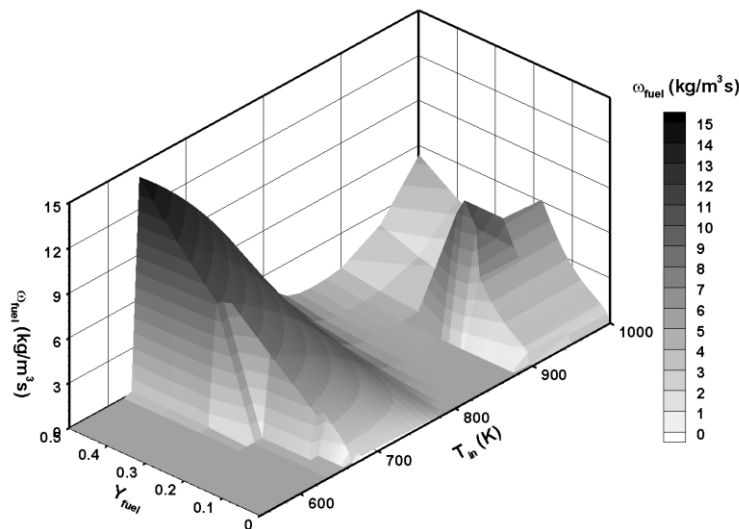
Οι προβλέψεις για τον ρυθμό έκλυσης θερμότητας ανά μονάδα όγκου συναρτήσει του χρόνου παραμονής, για 5 χαρακτηριστικές τιμές συγκέντρωσης καυσίμου και σταθερή θερμοκρασία εισόδου ($T_{in} = 740$ K), που αντιστοιχεί στην περιοχή της ψυχρής φλόγας, παρουσιάζονται στο Σχ. E8.4. Οι εξώθερμες διεργασίες της ψυχρής φλόγας αρχικά αυξάνονται καθώς αυξάνεται ο χρόνος, ενώ για t_{res} μεγαλύτερο από περίπου 3 ms οι προβλεπόμενες τιμές παραμένουν πρακτικά σταθερές. Μια επιπλέον αύξηση των τιμών HR παρατηρείται για χρόνους μεγαλύτερους από 0.05 s, αλλά μόνο για πολύ πλούσιες σε καύσιμο συνθήκες ($Y_{fuel} = 0.3$).



Σχήμα E 8.3 Προβλέψεις του ρυθμού έκλυσης θερμότητας ανά μονάδα όγκου συναρτήσει του χρόνου παραμονής, για 5 χαρακτηριστικές τιμές συγκέντρωσης καυσίμου και σταθερή θερμοκρασία εισόδου ($T_{in} = 740$ K).

8.2.3.2. Παραγωγή και κατανάλωση χημικών ειδών

Το Σχ. E8.5 παρουσιάζει τους ρυθμούς κατανάλωσης μάζας καυσίμου ανά μονάδα όγκου (ω_{fuel}) ως συνάρτηση της αρχικής θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης καυσίμου στο αρχικό μίγμα, για σταθερή τιμή χρόνου παραμονής $t_{res} = 5$ ms, δηλαδή συνθήκες όμοιες με αυτές του Σχ. E8.1. Ο ρυθμός κατανάλωσης καυσίμου είναι σχεδόν διπλάσιος στην περιοχή ψυχρής φλόγας σε σχέση με την περιοχή της έναυσης. Ακόμη, παρ' όλο που δεν υπάρχει σημαντική δραστηριότητα έκλυσης θερμότητας στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών για τα πλούσια μίγματα (βλ. και Σχ. E8.1), παρατηρείται μια μέτρια κατανάλωση καυσίμου.

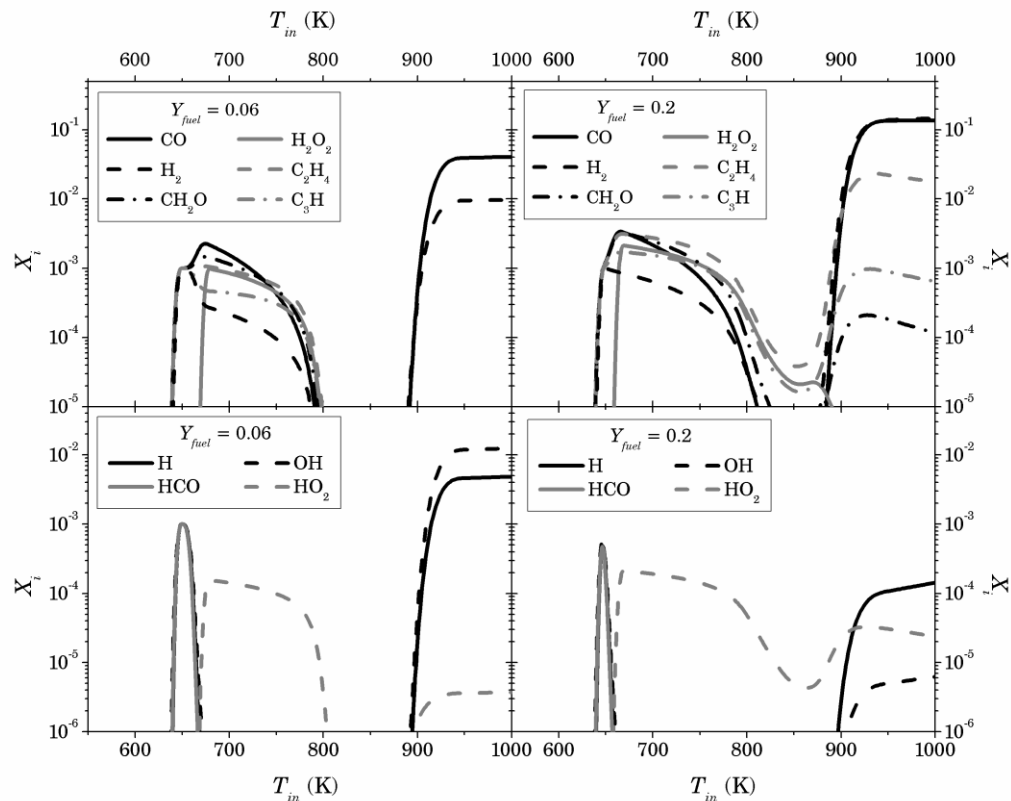


Σχήμα E 8.4 Προβλέψεις του ρυθμού κατανάλωσης καυσίμου ανά μονάδα όγκου συναρτήσει της θερμοκρασία εισόδου και της συγκέντρωσης καυσίμου για σταθερό χρόνο παραμονής, $t_{res} = 5$ ms.

Με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση της θερμο-χημικής συμπεριφοράς της πλούσιας σε καύσιμο, υψηλής θερμοκρασίας περιοχής οξειδωσης, εκτεταμένη ανάλυση ρυθμού παραγωγής πραγματοποιήθηκε για την περίπτωση ($Y_{fuel} = 0.3$, $T_{in} = 950$ K): το αρχικό καύσιμο καταναλώνεται με ίσους ρυθμούς στις ανταγωνιστικές ενδόθερμες αντιδράσεις αφαίρεσης H με την ρίζα HO_2 και τις εξώθερμες αντιδράσεις με το OH (περίπου 40% του συνολικού ρυθμού έκαστο μονοπάτι). Επομένως, παρ' όλο που το αρχικό καύσιμο καταναλώνεται, η παραγόμενη θερμότητα από τις αντιδράσεις αέριας φάσης είναι ελαφρώς αρνητική. Για μικρότερες τιμές αρχικής συγκέντρωσης καυσίμου ($Y_{fuel} = 0.2$, $T_{in} = 950$ K), και πλησιάζοντας τις συνθήκες στοιχειομετρίας, οι

αντιδράσεις αφαίρεσης H και οι αντιδράσεις μοριακής διάσπασης σε C_6+C_1 (π.χ. $n-C_7H_{16} = C_6H_{13} + CH_3$), C_5+C_2 (π.χ. $n-C_7H_{16} = C_5H_{11} + C_2H_5$) και C_4+C_3 (π.χ. $n-C_7H_{16} = pC_4H_9 + n-C_3H_7$), γίνονται κυρίαρχες. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας εξόδου (υπολογιζόμενη $T_{out} > 2000$ K), οι παραπάνω αντιδράσεις μοριακής διάσπασης λειτουργούν ως εναρκτήρια βήματα, παρά το γεγονός ότι έχουν υψηλές ενέργειες ενεργοποίησης. Κατόπιν, τα σχηματιζόμενα C_4 και C_5 είδη γρήγορα διασπώνται προς σχηματισμό C_2 και C_3 ειδών, ενεργοποιώντας έτσι την αλυσίδα παραγωγής ρυθμού έκλυσης θερμότητας, από το C_2H_4 στο CO. Η παραπάνω ανάλυση, αποδεικνύει ότι αυξανόμενης της αρχικής συγκέντρωσης καυσίμου παρατηρούνται μεγαλύτεροι ρυθμοί κατανάλωσης καυσίμου, σε πλήρη αναλογία με τα όσα σχολιάστηκαν για τον ρυθμό έκλυσης θερμότητας, Σχ. E8.2. Ακόμη, αυξανόμενου του χρόνου παραμονής, ο ρυθμός κατανάλωσης του καυσίμου ελαττώνεται (σε αντιστοιχία με το Σχ. E8.3).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, κατά την διάρκεια του φαινομένου της «ψυχρής φλόγας» σχηματίζονται πολλά σταθερά χημικά είδη. Το Σχ. E8.6 παρουσιάζει τις γραμμομοριακές συγκεντρώσεις ως συναρτήσεις της αρχικής θερμοκρασίας, για $t_{res} = 5$ ms, και δύο τιμές συγκέντρωσης καυσίμου: $Y_{fuel} = 0.06$ (κοντά στην στοιχειομετρική τιμή) και $Y_{fuel} = 0.2$ (πλούσιο μίγμα). Είναι προφανές ότι οι συγκεντρώσεις των χημικών ειδών είναι σημαντικά διαφορετικές στις περιοχές χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας. Όσον αφορά τις ελεύθερες ρίζες, η περιοχή της ψυχρής φλόγας χαρακτηρίζεται από σημαντικά επίπεδα υδροξυλίου και περοξυδείου του υδρογόνου ενώ και την έναυση οι ρίζες H και OH κυριαρχούν. Ακόμη, από τα σταθερά είδη, τα CO και H_2 αποτελούν τα κύρια προϊόντα στην περιοχή έναυσης ενώ ένα πλήθος άλλων ενώσεων εμφανίζουν σημαντικές συγκεντρώσεις στην περιοχή της ψυχρής φλόγας: CH_2O , H_2O_2 , C_2H_4 , C_3H_6 κτλ.

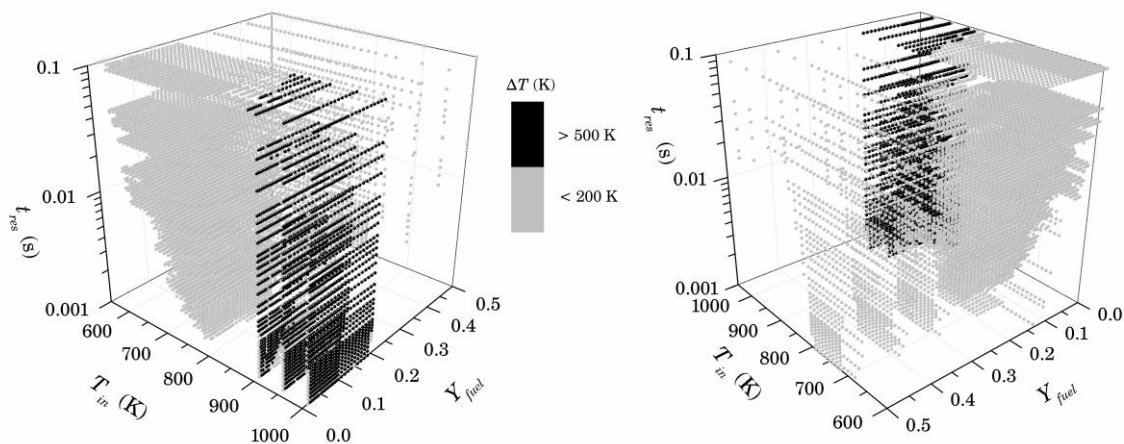


Σχήμα E 8.5 Προβλέψεις των παραγόμενων χημικών ειδών συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας για 2 χαρακτηριστικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης καυσίμου και σταθερό χρόνο παραμονής $t_{res} = 5$ ms.

8.2.6. Θερμο-χημική συμπεριφορά πρακτικών συστημάτων

Οι πληροφορίες που συγκεντρώθηκαν κατά τη διαδικασία ανάπτυξης του εργαλείου πινακοποιημένης χημείας, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη "χάρτες" χαρακτηριστικής θερμο-χημικής συμπεριφοράς, οι οποίοι επιτρέπουν την εκτίμηση της αναμενόμενης λειτουργίας πρακτικών αντιδραστήρων όταν αυτοί λειτουργούν υπό τις συγκεκριμένες τιμές των παραμέτρων. Στο Σχ. E8.7 παρουσιάζεται ένας τέτοιος χαρακτηριστικός χάρτης: οι κύριες περιοχές λειτουργίας, δηλαδή η ψυχρή φλόγα και αυτανάφλεξη, προσδιορίζονται με τη χρήση της προβλεπόμενης αύξησης της θερμοκρασίας μεταξύ της εισόδου και της εξόδου του αντιδραστήρα ($\Delta T = T_{out} - T_{in}$). Συμβατικά, μια αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι 200 K (Edenhofer *et al.*, 2007) αντιστοιχεί στην περιοχή ψυχρής φλόγας, ενώ μια αύξηση της θερμοκρασίας μεγαλύτερη από 500 K υποδηλώνει αυτανάφλεξη. Κάθε σημείο που απεικονίζεται στο 4D γράφημα, αντιστοιχεί με την προβλεπόμενη αύξηση της θερμοκρασίας για κάθε μία από τις 34848 PSR προσομοιώσεις. Εντούτοις, για λόγους σαφήνειας, οι συνθήκες λειτουργίας που προκύπτουν σε αμελητέα ΔT (βλ. περιοχές με σχεδόν μηδενικό ρυθμό έκλυσης θερμότητας στο Σχ. E8.1) δεν παρουσιάζονται.

Το 4D γράφημα των T_{in} , Y_{fuel} , t_{res} και ΔT , επιτρέπει τον καθορισμό περιοχών με συγκεκριμένη χημική δραστηριότητα. Η ανάφλεξη παρατηρείται ανεξάρτητα από την τιμή του χρόνου παραμονής, για θερμοκρασίες υψηλότερες από 900 K και κλάσματα μάζας εισόδου καυσίμου μικρότερα από 0.2. Όταν επαρκής χρόνος είναι διαθέσιμος ($t_{res} = 0.1$ s), η ανάφλεξη μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί και για ελαφρώς χαμηλότερες θερμοκρασίες εισόδου ($T_{in} = 860$ K). Από την άλλη πλευρά, η δραστηριότητα της ψυχρής φλόγας επεκτείνεται σε μια ευρεία περιοχή. Το φαινόμενο των ψυχρών φλογών ευνοείται για πλούσιες σε καύσιμο συνθήκες, ενώ και η αντίστοιχη περιοχή θερμοκρασιών όπου αυτό συμβαίνει αυξάνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσης του καυσίμου εισόδου. Επιπλέον, η αύξηση του χρόνου παραμονής, επιφέρει ως αποτέλεσμα τη διεύρυνση της περιοχής θερμοκρασιών όπου ενισχύονται οι αντιδράσεις ψυχρής φλόγας.



Σχήμα E 8.6 Αποτελέσματα για την αύξηση της θερμοκρασίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας εισόδου, της αρχικής συγκέντρωσης καυσίμου και του χρόνου παραμονής.

ΜΕΡΟΣ Δ – Λεπτομερής θερμο-χημική μοντελοποίηση πρακτικών SOFC συστημάτων

Κεφάλαιο 9 – Αξιολόγηση της μεθοδολογίας του Δικτύου Αντιδραστήρων για την μοντελοποίηση ολοκληρωμένων SOFC συστημάτων

9.1 Μοντελοποίηση ολοκληρωμένων SOFC συστημάτων

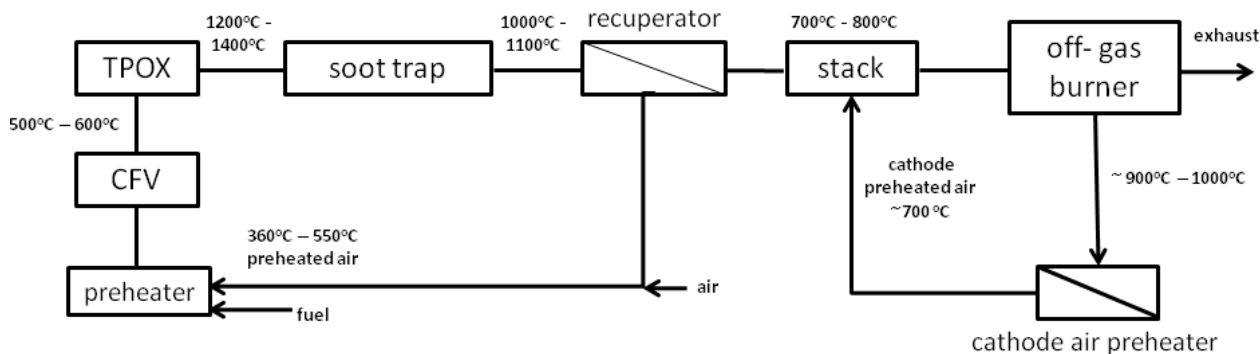
Η αποτελεσματική και περιβαλλοντικά αποδοτική λειτουργία ενός συστήματος SOFC απαιτεί τη βελτιστοποίηση της διεργασίας της προετοιμασίας του καυσίμου και της αναμόρφωσής του για ένα ευρύ φάσμα συνθηκών λειτουργίας, ελαχιστοποιώντας ταυτόχρονα τις δυνητικά επιβλαβείς εκπομπές ρύπων. Οι υψηλές θερμοκρασίες και τα πλούσια σε καύσιμο μίγματα που συναντώνται στους αναμορφωτές ή/και τις ανόδους πρακτικών SOFC συστημάτων, παρέχουν ιδανικές συνθήκες για τον σχηματισμό αιθάλης και ανθρακικών αποθέσεων, που με τη σειρά τους μπορούν να επηρεάσουν σοβαρά την απόδοση του συστήματος. Αναλόγως της σύστασης του αρχικού καυσίμου, δύνανται επίσης να σχηματιστούν ρυπαντές όπως NO_x , SO_x και τοξικές οξυγονωμένες χημικές ενώσεις (π.χ. αλδεΐδες).

Για τη μελέτη και την πρόλεξη της θερμο-χημικής συμπεριφοράς τέτοιων συστημάτων, μια αποκλειστικά θερμοδυναμική προσέγγιση δεν είναι επαρκής, και μπορεί, στην καλύτερη περίπτωση, να παρέχει περιορισμένες πληροφορίες για τα επίπεδα σχηματισμού αερίου σύνθεσης, και μόνο κάτω από ένα στενό εύρος συνθηκών λειτουργίας, κυρίως για σχεδόν στοιχειομετρικά μίγματα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (συνθήκες που δεν σχετίζονται με τη λειτουργία SOFC). Η ακριβής ποσοτικοποίηση των επιπέδων αερίου σύνθεσης, η απόδοση της ανόδου της κυψέλης και η μελέτη των εκπομπών ρύπων, απαιτεί μια ολοκληρωμένη περιγραφή της χημείας υδρογονανθράκων αέριας φάσης για μέσες και υψηλές θερμοκρασίες, που μπορεί να γίνει μόνο μέσα από μια προσέγγιση λεπτομερούς χημικής κινητικής. Η αναγκαιότητα αυτή γίνεται ακόμη εντονότερη όταν σκοπός είναι η αξιολόγηση προηγμένων συστημάτων «ολοκληρωμένης μάζας» (mass integration) (π.χ. Voos *et al.* 2009; Yoon *et al.*, 2011). Τα τελευταία συστήματα, ενσωματώνουν ανακυκλοφορία των απαερίων της ανόδου έτσι να βελτιώσουν την απόδοση και να αποφευχθεί η δημιουργία επικαθίσεων άνθρακα στον αναμορφωτή και την άνοδο της κυψέλης (Yi *et al.*, 2005).

Μια πρόσθετη δυσκολία στην μοντελοποίηση των SOFC συστημάτων έγκειται στην αλληλεπίδραση των χρονοκλιμάκων των θεμελιωδών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε κάθε μια συνιστώσα του συστήματος (π.χ. Janardhanan and Deutschmann 2007; Faghri, 2006). Ιδεατά, για μια ακριβή μοντελοποίηση απαιτούνται υπολογισμοί CFD με πλήρη λεπτομερή χημεία. Όπως όμως συζητήθηκε στο Κεφάλαιο 2, κάτι τέτοιο δεν είναι πρακτικό και μια εναλλακτική προσέγγιση είναι η χρησιμοποίηση απλοποιημένης αναπαράστασης ανάμειξης, διατηρώντας λεπτομερή χημεία, μέσα από μια διαμόρφωση δίκτυο ιδανικών αντιδραστήρων. Στο Κεφάλαιο 2 έχει παρουσιαστεί η μεθοδολογία για την διαμόρφωση RN, ενώ ο TPOX αναμορφωτής μεθανίου έχει χρησιμοποιηθεί ως εφαρμογή της προσέγγισης RN σε επίπεδο συνιστώσας συστήματος, βλ. Κεφάλαιο 6. Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι η ανάπτυξη μιας υπολογιστικής μεθοδολογίας βασισμένη στην λεπτομερή περιγραφή της χημείας, και η οποία να επιτρέπει τον ακριβή προσδιορισμό της θερμο-χημικής συμπεριφοράς τόσο ολοκληρωμένων πρακτικών συστημάτων SOFC, όσο και των μεμονωμένων συνιστωσών τους, διατηρώντας παράλληλα και τα βασικά ροϊκά χαρακτηριστικά.

Μία σχηματική απεικόνιση του πρότυπου SOFC συστήματος παρουσιάζεται στο Σχ. E9.1. Το υγρό καύσιμο εισάγεται στον αεριοποιητή ψυχρής φλόγας με σκοπό την θερμοχημική ομογενοποίηση του. Στην συνέχεια, το

ομογενοποιημένο μείγμα διέρχεται στον θερμικό καταλυτικό αντιδραστήρα πορώδους δομής (TPOX) όπου και οξειδώνεται μερικώς προς CO και H₂. Τα δύο αυτά συστατικά αποτελούν την καύσιμη ύλη για την άνοδο της συστοιχίας κυψελών καυσίμου SOFC. Τα απαέρια του TPOX εισάγονται σε εναλλάκτη θερμότητας για την προθέρμανση αέρα που χρησιμοποιείται για την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας εισόδου του αρχικού μίγματος καυσίμου πριν την είσοδο στον SCFV. Στην κυψέλη καυσίμου πραγματοποιούνται οι απαραίτητες θερμοχημικές αντιδράσεις από τις οποίες δημιουργείται συνεχής ροή ηλεκτρονίων. Τα εξερχόμενα από την συστοιχία αέρια, οδηγούνται σε έναν πρότυπο καυστήρα χαμηλών εκπομπών για την εξάλειψη πιθανών άκαυστων υδρογονανθράκων. Για το ρεύμα ανόδου της κυψέλης καυσίμου, γίνεται ανάκτηση θερμότητας από τα καυσαέρια του καυστήρα. Πληροφορίες σχετικά με τυπικές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε συνιστώσα του συστήματος, εμφανίζονται στο Σχ. E9.1 (Voss *et al.*, 2009; Loukou *et al.*, 2009).



Σχήμα E 9.1 Σχηματική απεικόνιση του ολοκληρωμένου συστήματος SOFC που θεωρήθηκε στην παρούσα διατριβή.

Το επτάνιο επιλέχθηκε σαν υποκατάστατο του ντήζελ στην παρούσα διερεύνηση. Ένα σημαντικό θέμα αποτελεί η διαθεσιμότητα ενός λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής, ικανού να περιγράψει ικανοποιητικά τόσο την λειτουργία των συνιστωσών που λειτουργούν σε μέσες θερμοκρασίες (π.χ. αρχικό τμήμα αναμορφωτή, άνοδος κυψελών καυσίμου) όσο και αυτών σε υψηλότερες (π.χ. καυστήρας απαερίων ανόδου). Για την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών (τυπικό περιβάλλον καύσης) υπάρχουν διαθέσιμοι αρκετοί μηχανισμοί (π.χ. de Jager *et al.*, 2007; Slavinskaya and Haidn, 2003) οι οποίοι κατά κανόνα αδυνατούν να προλέξουν την χημεία χαμηλών θερμοκρασιών. Οι Kolaitis and Founti (2009) πραγματοποίησαν μια συγκριτική αξιολόγηση μειωμένων, σκελετικών και λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής για την οξείδωση του επτανίου σε χαμηλή και μέση θερμοκρασία, ξεχωρίζοντας δύο: το λεπτομερές μοντέλο των Curran *et al.* (1998), αποτελούμενο από 550 χημικά είδη και 2481 αντιδράσεις, και τον ημι-λεπτομερειακό μηχανισμό των Tao *et al.* (2004), αποτελούμενο από 57 χημικά είδη και 290 αντιδράσεις. Αμφότεροι οι μηχανισμοί εξετάζονται στην παρούσα εργασία.

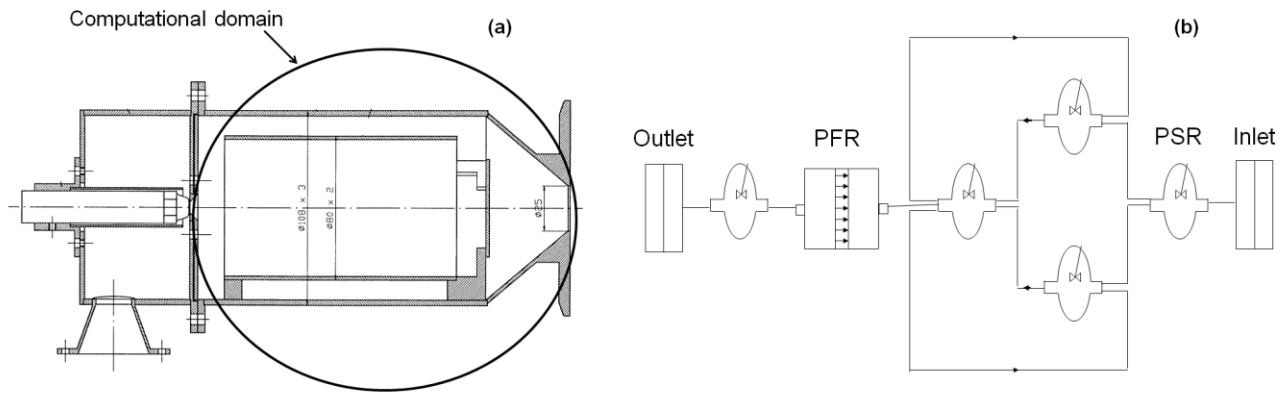
9.2. Συνιστώσες αναμόρφωσης καυσίμου

9.2.1. Ο αντιδραστήρας σταθεροποιημένης ψυχρής φλόγας

Όπως παρουσιάστηκε και στο Κεφάλαιο 8, μια καινοτόμος τεχνολογία αναμόρφωσης υγρών καυσίμων για χρήση σε SOFC συστήματα βασίζεται στο φαινόμενο της ψυχρής φλόγας. Η πρακτική εκμετάλλευση του φαινομένου καθορίζεται από την επιτυχή σταθεροποίηση της ψυχρής φλόγας, μέσω του κατάλληλου σχεδιασμού του αντιδραστήρα.

Ένας πιθανός σχεδιασμός ατμοσφαιρικού αντιδραστήρα αεριοποίησης σταθεροποιημένης ψυχρής φλόγας παρουσιάζεται στο Σχ. E9.2 και περιλαμβάνει δύο ζώνες ανακυκλοφορίας για αποδοτικότερη ομογενοποίηση. Οι Filippou *et al.* (2007) μέτρησαν την θερμοκρασία κατά μήκος του άξονα συμμετρίας του αντιδραστήρα και

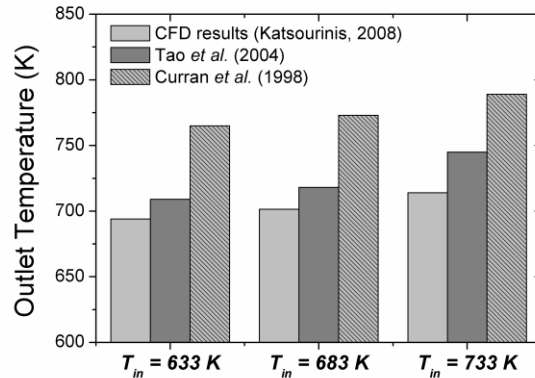
στην κύρια ζώνη ανακυκλοφορίας. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για ένα εύρος θερμικών ισχύων 9-15 kW_{th}. Οι ίδιοι συγγραφείς (Filippou *et al.*, 2007; Katsourinis, 2008) χρησιμοποιώντας έναν μειωμένο μηχανισμό επτανίου πραγματοποίησαν και CFD υπολογισμούς, στην βάση των οποίων δημιουργήθηκε το RN που επίσης παρουσιάζεται στο Σχ. E9.2.



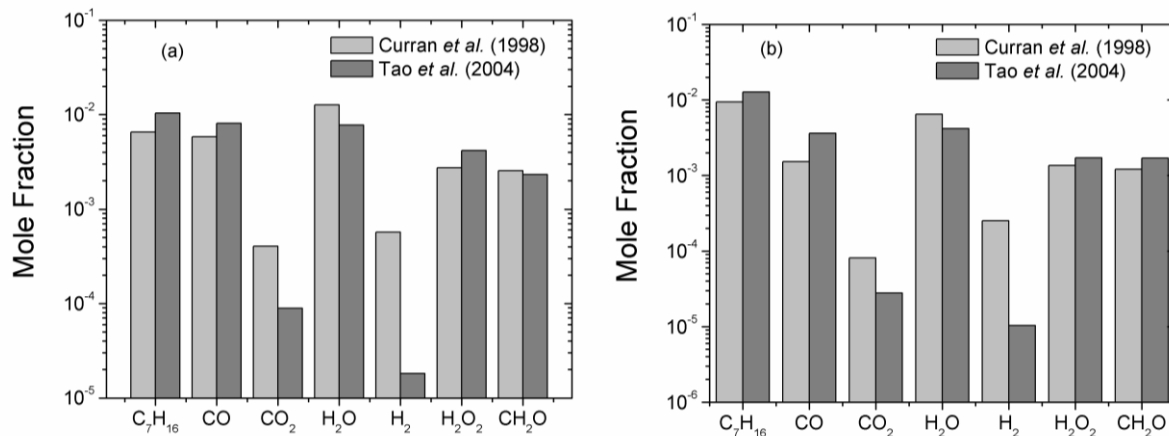
Σχήμα E 9.2 (a) Ο αντιδραστήρας σταθεροποιημένης ψυχρής φλόγας (SCFV), Katsourinis (2008). (b) Το ισοδύναμο RN.

Το δίκτυο αποτελείται από πέντε PSR και ένα PFR. Το πρώτο PSR αντιπροσωπεύει τη ζώνη ανάμιξης κοντά στην είσοδο του αντιδραστήρα. Οι ζώνες ανακυκλοφορίας απεικονίζονται από τα τρία ανακυκλοφορούντα PSR ενώ ο εσωτερικός κύλινδρος ροής μοντελοποιείται ως ένα ενιαίο PFR. Τέλος, το κωνικό τμήμα κοντά στην έξοδο του αντιδραστήρα μοντελοποιείται ως ένα PSR. Κάθε αντιδραστήρας έχει κατάλληλες διαστάσεις, έτσι ώστε να λαμβάνεται υπόψη η πραγματική κατανομή του χρόνου παραμονής. Όλοι οι αντιδραστήρες θεωρούνται αδιαβατικοί και η εξίσωση της ενέργειας επιλύεται. Στους υπολογισμούς λαμβάνεται υπόψη η πραγματική πειραματική ροή μάζας εισόδου και η σύνθεση μίγματος. Η λύση που λαμβάνεται στο πρώτο PSR τροφοδοτείται απευθείας στα τρία επόμενα PSR. Τα ρεύματα ανακύκλωσης επιτρέπουν τον ορισμό ενός ορισμένου κλάσματος της ροής μάζας εξόδου από έναν αντιδραστήρα που θα εισέλθει σε άλλους αντιδραστήρες στο δίκτυο. Το κλάσμα ανακύκλωσης θα πρέπει να είναι ένας μη αρνητικός αριθμός και το άθροισμα των κλασμάτων ανακύκλωσης από έναν αντιδραστήρα πρέπει να ισούται με ένα, έτσι ώστε να διατηρηθεί η μάζα. Παρά την φαινομενολογική ομοιότητα μεταξύ του πραγματικού συστήματος και του RN του Σχ. E9.2, θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει απαραίτητα και αντιστοιχία μεταξύ των ιδανικών αντιδραστήρων και της πραγματικής χωρικής διάταξης στον αντιδραστήρα. Επομένως, απαιτείται προσοχή στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Το Σχ. E9.3 παρουσιάζει μια σύγκριση για τις τιμές θερμοκρασίας στην έξοδο του αντιδραστήρα για ένα μίγμα $\lambda = 1.2$ ($\phi = 0.83$) και τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες εισόδου. Είναι προφανές ότι η προτεινόμενη μεθοδολογία, σε συνδυασμό με τον μηχανισμό των Tao *et al.* (2004), αναπαράγει με επιτυχία τις θερμοκρασίες που προέρχονται από τους CFD υπολογισμούς. Από την άλλη πλευρά, ο μηχανισμός των Curran *et al.* (1998) δίνει διαρκώς υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας καυσαερίων.



Σχήμα E 9.3 Υπολογιζόμενες τιμές θερμοκρασιών στην έξοδο του SCFV αντιδραστήρα για τρεις αρχικές θερμοκρασίες μίγματος και θερμική ισχύ 9 kW_{th}

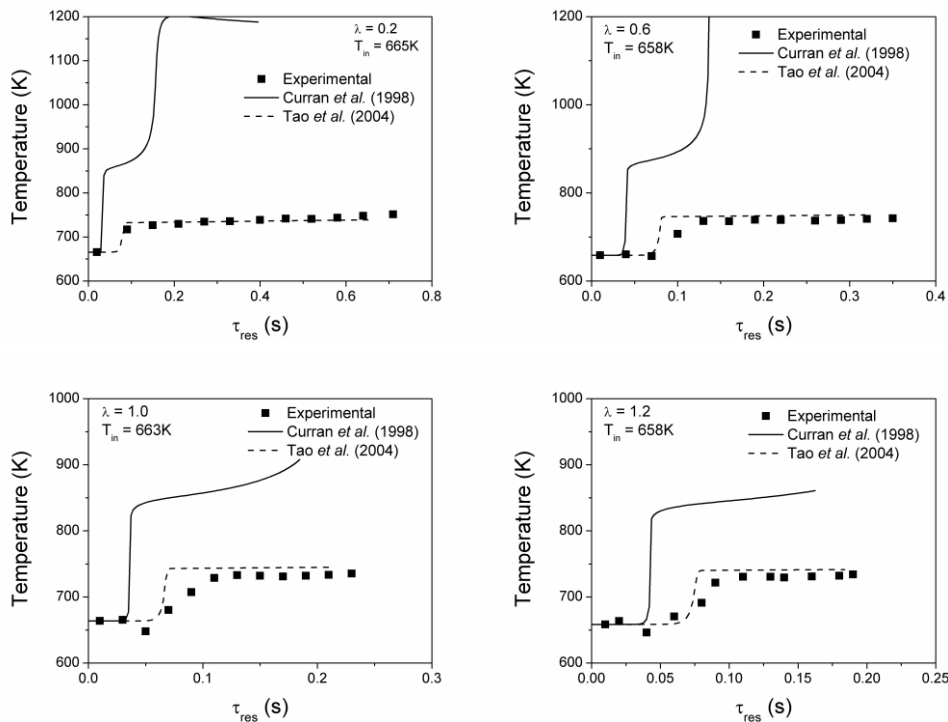


Σχήμα E 9.4 Υπολογιζόμενη σύσταση μίγματος στην έξοδο του SCFV αντιδραστήρα για (a) $T_{in} = 633 \text{ K}, P = 9 \text{ kW}_{th}$ και (b) $T_{in} = 733 \text{ K}, P = 12 \text{ kW}_{th}$.

Δυστυχώς δεν υπάρχουν μετρήσεις χημικών ειδών στην έξοδο του SCFV αντιδραστήρα. Το Σχ. E9.4 παρουσιάζει τις προλέξεις για τις συγκεντρώσεις κάποιων βασικών ενδιάμεσων παραγόμενων χημικών ειδών και του εναπομείναντος καυσίμου στην έξοδο του αντιδραστήρα. Ο μηχανισμός των Tao *et al.*, 2004 υπολογίζει κατανάλωση καυσίμου εντός των αναμενόμενων ορίων του 30% κ.ο, ενώ ο μηχανισμός των Curran *et al.* (1998) καταστρέφει περισσότερο καύσιμο (ευθέως σχετιζόμενος γεγονός με την σχετική υπερ-εκτίμηση των θερμοκρασιών, βλ. Σχ. E9.3). Το καύσιμο καταναλώνεται κυρίως σε CO και H_2O , ενώ σχηματίζονται επίσης σημαντικές ποσότητες φορμαλδεΐδης και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Υπάρχει ακόμη μια αξιοσημείωτη διαφορά (μέχρι δύο τάξεις μεγέθους) μεταξύ των προβλέψεων των δύο μηχανισμών για την περίπτωση του υδρογόνου. Αυτό καταδεικνύει την ανάγκη για λεπτομερή και ακριβή θερμο-χημική μοντελοποίηση του συστήματος έτσι ώστε να προκύψουν και αξιόπιστοι υπολογισμοί σχετικά με τις επιδόσεις και την συνολική αποτελεσματικότητα.

Μια εναλλακτική, απλούστερη σχεδίαση αντιδραστήρα, που αποτελείται από ένα κυλινδρικό χαλύβδινο σωλήνα, έχει προταθεί από τους Edenhofer *et al.* (2007), οι οποίοι μέτρησαν το προφίλ θερμοκρασίας κατά μήκος του άξονα του αντιδραστήρα για ένα ευρύ φάσμα μιγμάτων ντήζελ-αέρα ($\lambda = 0.1-1.2$, $\phi = 0.83 - 10.0$), με αρχικές θερμοκρασίες ($T = 590 - 830 \text{ K}$) και θερμικής ενέργειας περίπου 10 kW_{th} . Οι ψύχρες φλόγες σταθεροποιούνται για θερμοκρασίες κάτω από 740 K . Ο αντιδραστήρας μπορεί με ασφάλεια να μοντελοποιηθεί

ως ένας αντιδραστήρα ροής εμβολικής ροής. Προκαταρκτική υπολογιστική εργασία για το παραπάνω σύνολο πειραματικών δεδομένων έχει ήδη παρουσιαστεί στο (Chatzoroulou *et al.*, 2007) και επεκτείνεται περαιτέρω εδώ. Όπως φαίνεται στο Σχ. E9.5, η επιλογή του μηχανισμού είναι κρίσιμη για την ακριβή αναπαραγωγή του παρατηρούμενου φαινομένου. Ο μηχανισμός Tao *et al.* (2004) ορθώς αναπαράγει την μέτρια αύξηση της θερμοκρασίας κατά μήκος του στοιχειομετρικού εύρους για μία αρχική θερμοκρασία της τάξης των 650 K. Ο μηχανισμός των Curran *et al.* (1998) προβλέπει ανάφλεξη δύο σταδίων για πλούσια μίγματα, ενώ για τα φτωχότερα μίγματα προλέγει αργή οξείδωση, σε σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες από εκείνες που προσδιορίζονται πειραματικά. Να σημειωθεί ότι σε πρακτικές SOFC εφαρμογές, η έναυση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα προετοιμασίας καυσίμου είναι ανεπιθύμητη και είναι επιτακτική η ανάγκη να προβλεφθεί η έναρξη της ανάφλεξης για ένα δεδομένο μίγμα και για το σύνολο των αρχικών συνθηκών (βλ. και αντίστοιχη μελέτη στο Κεφάλαιο 7).



Σχήμα E 9.5 Πειραματικά και υπολογιστικά προφίλ θερμοκρασιών στον SCFV αντιδραστήρα των Edenhofer *et al.* (2007).

9.2.2. Αντιδραστήρας μερικής θερμικής οξείδωσης

Το αέριο μίγμα-προϊόν της αρχικής αναμόρφωσης στον αντιδραστήρα SCFV εισέρχεται στον αντιδραστήρα TPOX ώστε να μετατραπεί σε αέριο σύνθεσης (βλ. Κεφάλαια 6 και 7). Το RN των δύο PSR και του ενός PFR που αναπτύχθηκε στο Κεφάλαιο 6 ενσωματώνεται στην παρούσα μελέτη του ολικού RN για το ολοκληρωμένο σύστημα.

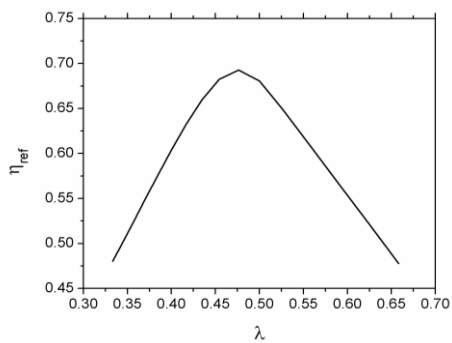
9.2.3. Αποδοτικότητα της μονάδας αναμόρφωσης

Σε συμφωνία με ότι έχει παρουσιαστεί προηγουμένως στην διατριβή, η αποδοτικότητα της μονάδας αναμόρφωσης ορίζεται ως:

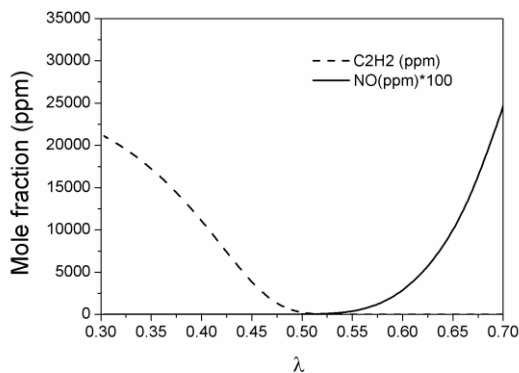
$$\eta_{ref} = \frac{LHV_{H_2} \cdot \dot{m}_{H_2} + LHV_{CO} \cdot \dot{m}_{CO}}{LHV_{fuel} \cdot \dot{m}_{fuel}}$$

όπου LHV_i και m_i είναι η κατώτατη θερμογόνος δύναμη (MJ/kg) και η ροή μάζας (kg/s) του i χημικού είδους αντίστοιχα. Για την περίπτωση χρήση υγρών καυσίμων, όπου απαιτείται τόσο ένας αντιδραστήρας SCFV όσο και ένας TPOX, η παραπάνω έκφραση αναφέρεται στον συνδυασμό των αντιδραστήρων μαζί, δηλαδή, από την είσοδο του SCFV έως και την έξοδο του TPOX.

Είναι πολύ χρήσιμο να εξεταστεί η αποδοτικότητα της μονάδας αναμόρφωσης ως συνάρτηση της στοιχειομετρίας του αρχικού μίγματος, βλ. Σχ. E9.6. Η μέγιστη απόδοση της τάξης του 70% επιτυγχάνεται για αναλογία αέρα-καύσιμου περίπου 0.47, ενώ μια έντονη πτώση απόδοσης παρατηρείται εκατέρωθεν της τιμής αυτής. Σε αντιδιαστολή, η προσέγγιση της θερμοδυναμικής ισορροπίας θα προέβλεπε μια γραμμική αύξηση της αποδοτικότητας συναρτήσει της αρχικής στοιχειομετρίας μίγματος, μη μπορώντας να αναπαράγει την σημαντική πτώση στην αποδοτικότητα των πολύ πλούσιων μιγμάτων, η οποία συμβαίνει λόγω του σχηματισμού ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους με χημικά μονοπάτια ανταγωνιστικά αυτών της παραγωγής H_2 και CO , όπως έχει αναλυθεί στο Κεφάλαιο 7. Είναι επίσης ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι ο λόγος αέρα καύσιμου που αντιστοιχεί στο μέγιστο της αποτελεσματικότητας αναμόρφωσης, επίσης καταλήγει σε ελαχιστοποίηση των σχηματιζόμενων ρύπων. Το Σχ. E9.7 δείχνει τη μεταβολή των υπολογιζόμενων επιπέδων NO και C_2H_2 στην έξοδο της μονάδας προετοιμασίας καυσίμου, ως συνάρτηση της αρχικής σύνθεσης του μίγματος. Το ακετυλένιο είναι τόσο πρόδρομος αιθάλης όσο και ενδεικτικό χημικό είδη για τις διαδικασίες ανάπτυξης μοριακού βάρους και αυξάνει απότομα καθώς το μίγμα γίνεται πλουσιότερο. Από την άλλη πλευρά, το NO ευνοείται υπό φτωχές συνθήκες λόγω των υψηλότερων θερμοκρασιών αντιδραστήρα και της σχετικά αυξημένης διαθεσιμότητας οξυγόνου στο σύστημα.



Σχήμα E 9.6 Αποδοτικότητα της μονάδας αναμόρφωσης ως συνάρτηση της αρχικής στοιχειομετρίας του μίγματος κανονικού επτανίου/αέρα. Αρχική θερμοκρασία 700 K.

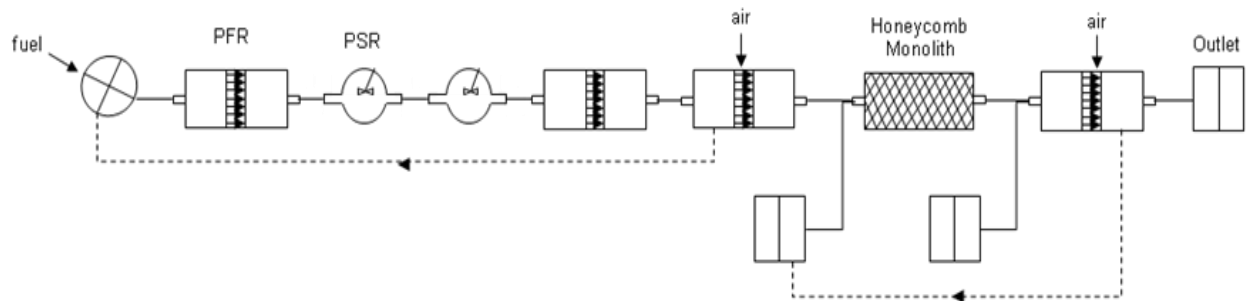


Σχήμα E 9.7 Υπολογισμένα επίπεδα NO και C_2H_2 στην έξοδο της μονάδας προετοιμασίας του καυσίμου ως συνάρτηση της αρχικής στοιχειομετρίας του μίγματος κανονικού επτανίου/αέρα. Αρχική θερμοκρασία 700 K.

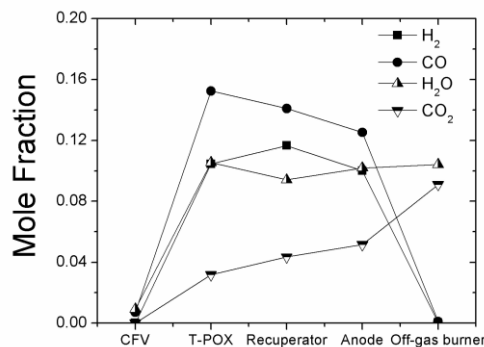
9.3. Μοντελοποίηση του ολοκληρωμένου SOFC συστήματος

9.3.1. Μορφοποίηση του ολοκληρωμένου δικτύου αντιδραστήρων

Η αναπαράσταση του RN για το ολοκληρωμένο SOFC σύστημα φαίνεται στο Σχ. E9.8. Αποτελείται από τον απλό αντιδραστήρα SCFV των Edenhofer *et al.* (2007) που τροφοδοτεί τον αναμορφωτή TPOX του Κεφαλαίου 6. Το αναμόρφωμα εισάγεται στον εναλλάκτη προθέρμανσης αρχικού αέρα, ο οποίος μοντελοποιείται ως ένας απλός PFR αντιδραστήρας με τις κατάλληλες θερμικές απώλειες ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία εισόδου αέρα στον SCFV. Η άνοδος της κυψέλης SOFC μοντελοποιείται ως ένας ισοθερμοκρασιακός (π.χ. Zhu *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2010) μονολιθικός αντιδραστήρας (honeycomb monolith) (π.χ. Yamaguchi *et al.*, 2010), εμβολικής ροής (π.χ. Zhu *et al.*, 2005). Η θερμοκρασία λειτουργίας στην άνοδο είναι σταθερή και ίση με 1030 K. Το μοντέλο ακόμη θεωρεί μια πτώση πίεσης 24 mbar/cm (Al-Hamamre *et al.*, 2009), τιμή σύμφωνη και με τις παρατηρήσεις των Voss *et al.* (2007). Η άνοδος έχει ενεργή επιφάνεια 200 cm². Χρησιμοποιείται η ετερογενής χημεία για οξείδωση αερίου σύνθεσης σε Ni, των Li *et al.* (2010), που είναι βελτιστοποιημένη για την περιγραφή των συνθηκών στην άνοδο SOFC συστημάτων. Τέλος, ο καυστήρας των απαερίων της ανόδου μοντελοποιείται ως ένας αντιδραστήρας εμβολικής ροής με κατάλληλες διαστάσεις ώστε να αναπαράγεται ένας τυπικός χρόνος παραμονής αντίστοιχων καυστήρων. Επίσης, ανάλογα με τον ακριβή σχεδιασμό του συστήματος και τις απαιτήσεις, επιπλέον αέρα μπορεί να τροφοδοτείται στην κάθοδο της κυψέλης SOFC και/ή στον καυστήρα απαερίων της ανόδου, όπως φαίνεται επίσης στο Σχ. E9.8, έτσι ώστε να επιτευχθεί μια πιο αποτελεσματική λειτουργία ή έλεγχος των εκπομπών.



Σχήμα E 9.8 Το Δίκτυο ιδανικών αντιδραστήρων του ολοκληρωμένου SOFC συστήματος.



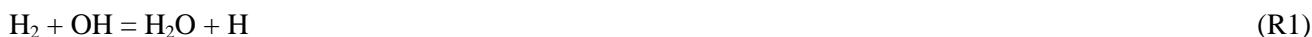
Σχήμα E 9.9 Προσομοίωση των επιπέδων κύριων χημικών ειδών κατά μήκος του ολοκληρωμένου SOFC συστήματος που λειτουργεί με κανονικό επτάνιο και $\lambda = 0.6$ και θερμοκρασία στην είσοδο του SCFV 700 K. Ισχύς 10 kW. Οι αναγραφόμενες τιμές αντιστοιχούν στην έξοδο της κάθε συνιστώσας του συστήματος.

9.3.2. Ανάλυση συστήματος και βελτιστοποίηση λειτουργίας

Η παραπάνω υπολογιστική μεθοδολογία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόλεξη της κατανάλωσης καυσίμου και οξειδωτικού καθώς και για τον σχηματισμό ενδιάμεσων σημαντικών χημικών ειδών κατά μήκος του συστήματος, επιτρέποντας έτσι μια γρήγορη και ακριβή παραμετρική ανάλυση της θερμο-χημικής συμπεριφοράς του συστήματος. Σαν σενάριο βάσης, ένα τυπικό μίγμα κανονικού επτανίου/αέρα με $\lambda = 0.6$ ($\phi = 1.67$) επιλέχθηκε. Μια τέτοια τιμή της στοιχειομετρίας δεν είναι μακριά από την βέλτιστη που προσδιορίστηκε ανωτέρω. Το προαναμεμιγμένο μίγμα εισάγεται στον SCFV με θερμοκρασία 700 K, για μια θερμική ισχύ περίπου 10 kW.

Η ήπια απελευθέρωση θερμότητας στον αντιδραστήρα ψυχρής φλόγας, οδηγεί σε ένα αναμορφωμένο μίγμα με θερμοκρασία εξόδου περίπου 760 K, έχοντας μετατρέψει το 35% του καυσίμου (κ.ο). Το αναμόρφωμα εισέρχεται στη συνέχεια στον ΤΡΟΧ, όπου η ταχεία μετατροπή σε H_2 και CO λαμβάνει χώρα. Τελικά, τα H_2 και CO καταναλώνεται πλήρως σε H_2O και CO_2 στον καυστήρα απαερίων της ανόδου. Το Σχ. E9.9 παρουσιάζει την εξέλιξη των κυριότερων χημικών ειδών κατά μήκος του συστήματος SOFC.

Αρκετές ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις μπορούν να συναχθούν από αυτό το σχήμα, με κυριότερη ότι σημαντική χημική δραστηριότητα λαμβάνει χώρα στην εναλλάκτη ανάκτησης θερμοκρασίας. Είναι επίσης ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι, ενώ το CO μετατρέπεται σιγά-σιγά σε CO_2 στο εσωτερικό του εναλλάκτη, ο H_2 εξακολουθεί να παράγεται σε βάρος σε H_2O . Προκειμένου να διερευνηθεί αυτό το φαινομενικά παράδοξο, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ρυθμού παραγωγής για το σύστημα H_2/H_2O κατά μήκος του δικτύου SOFC. Η ανάλυση αποκαλύπτει ότι η μετατροπή υδρογόνου σε νερό πραγματοποιείται μέσω της ακόλουθης αντίδρασης:

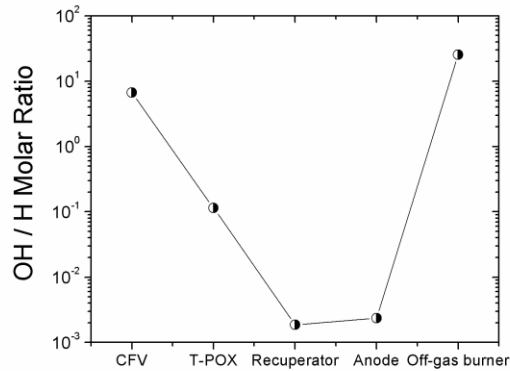


Η παραπάνω αντίδραση είναι σε μερική ισορροπία και έτσι ο ρυθμός της συνολικής μετατροπής H_2/H_2O καθορίζεται από τα επίπεδα των ριζών H και OH . Το Σχ. E9.10 παρουσιάζει τους υπολογισμούς για τα H και OH . Υψηλές τιμές του λόγου OH/H καταδεικνύουν ότι η αντίδραση προχωρά προς την εμπρός κατεύθυνση (σχηματισμός προϊόντων).

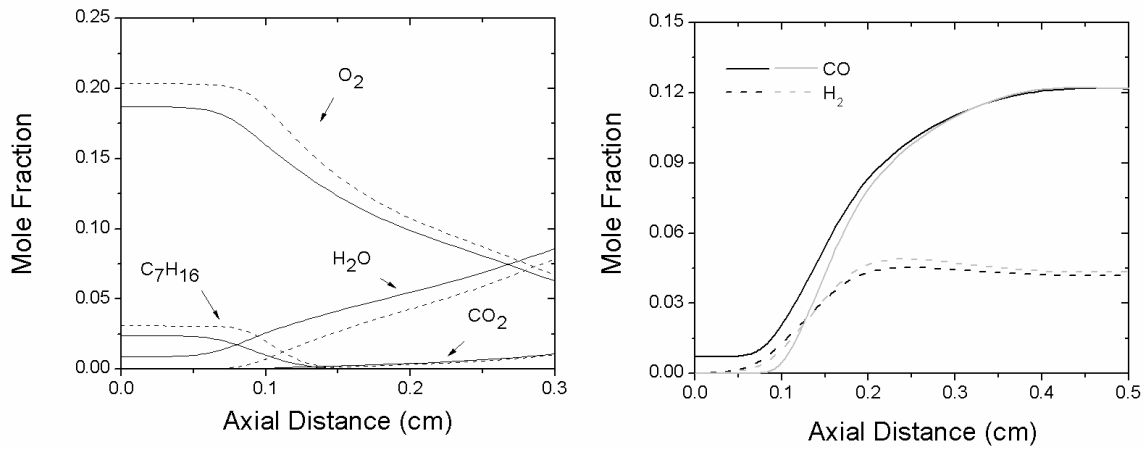
Παρά τις συνολικά πλούσιες σε καύσιμο συνθήκες λειτουργίας, το σύνολο των ελευθέρων ριζών του συστήματος ελέγχεται κυρίως από την ρίζα OH . Συγκεκριμένα, κάτω από συνθήκες ψυχρής φλόγας, η αυξημένη δραστηριότητα του υπεροξικών ειδών έχει σαν αποτελέσματα υψηλές συγκεντρώσεις H_2O_2 , HO_2 και OH , προκαλώντας έτσι μια πιο «φτωχή» λειτουργία καύσης. Από την άλλη πλευρά, ο επιπλέον αέρας που παρέχεται στο καυστήρα απαερίων, πράγματι παρέχει μια συνολικά φτωχή καύση στο τέλος τους συστήματος.

Η μεθοδολογία μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την διερεύνηση εναλλακτικών σεναρίων λειτουργίας και σχεδιασμού του συστήματος. Για παράδειγμα, στην παρούσα εργασία αξιολογήθηκε η επίδραση του SCFV αντιδραστήρα εν σχέση με έναν κλασικό θερμικό αντιδραστήρα αεριοποίησης. Πραγματοποιήθηκαν δύο διακριτοί υπολογισμοί. Στην πρώτη περίπτωση, ένας SCFV αντιδραστήρας λειτουργεί με κανονικό επτάνιο και αέρα σε λόγο αέρα καυσίμου $\lambda = 0.6$ και συνδέεται με έναν καυστήρα προανάμιξης, ενώ στην δεύτερη περίπτωση μίγμα κανονικού επτανίου/αέρα, ίδιας στοιχειομετρίας και θερμοκρασίας ίσης με την θερμοκρασία εξόδου του SCFV αντιδραστήρα εισάγεται απ' ευθείας στον καυστήρα προανάμιξης. Τα αποτελέσματα για τα κύρια χημικά είδη παρουσιάζονται στο Σχ. E9.11 και δείχνουν ότι για τις δύο περιπτώσεις, η σύνθεση των καυσαερίων είναι παρόμοια. Στην περίπτωση της καθαρά "θερμικής" αεριοποίησης απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής για να ολοκληρωθεί η καύση. Απ' την άλλη πλευρά, η χρήση του αντιδραστήρα ψυχρής φλόγας οδηγεί στην δημιουργία οξυγονωμένων ενώσεων και χαμηλότερων επιπέδων H ριζών, οδηγώντας το σύστημα σε διαφορετική συμπεριφορά ως προς τον ρυθμό έκλυσης θερμότητας: με την μη-χρήση SCFV

υπάρχει συνολικά 6% αυξημένος ρυθμός έκλυσης θερμότητας. Έτσι, είναι ζήτημα σχεδίασης η χρήση ή μη ενός SCFV ανάλογα με την δεδομένη εφαρμογή.



Σχήμα E 9.10 Υπολογισμένος λόγος OH/H κατά μήκος του RN του SOFC συστήματος. Συνθήκες όπως στο Σχ. E9.10.



Σχήμα E 9.11 Σύγκριση μεταξύ υπολογιστικών προφίλ χημικών ειδών στον καυστήρα προανάμιξης για τυπική «θερμική» αεριοποίηση (γκρι διακεκομμένες γραμμές) και αεριοποίηση με SCFV αντιδραστήρα (μαύρες γραμμές).

Κεφάλαιο 10 – Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

10.1 Γενικά σχόλια

10.1.1 Ανάπτυξη λεπτομερούς μοντέλου χημικής κινητικής

Η ανάπτυξη του C₁-C₆ λεπτομερούς μοντέλου χημικής κινητικής στην παρούσα διατριβή ακολουθεί μια στέρεη μεθοδολογία που περιλαμβάνει τρία αλληλοεξαρτώμενα στάδια:

- Ανάπτυξη του λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής μέσω της συλλογής κινητικών και θερμοδυναμικών δεδομένων για τις στοιχειώδεις αντιδράσεις.
- Επικύρωση του μηχανισμού με χρήση αξιόπιστων πειραματικών δεδομένων από κατάλληλες πειραματικές διατάξεις.
- Αξιολόγηση του επικυρωμένου μηχανισμού, η οποία οδηγεί στην κατανόηση των χημικών φαινομένων και στην περαιτέρω ανάπτυξη.

Τα παραπάνω στάδια ακολουθήθηκαν για την ανάπτυξη τριών υπο-μηχανισμών για: αιθανόλη (Κεφάλαιο 3), προπαδιένιο και προπίνιο (Κεφάλαιο 4) και βενζόλιο (Κεφάλαιο 6).

Ένας λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής για την πυρόλυση, οξείδωση και καύση αιθανόλης, αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε έναντι πειραματικών δεδομένων από στρωτές φλόγες προανάμιξης, αντιδραστήρες εμβολικής ροής (PFR), πλήρως αναδευμένους αντιδραστήρες (PSR) και ενάντια δεδομένων για τον χρόνο καθυστέρησης ανάφλεξης (ignition delay time) και την στρωτή ταχύτητα καύσης (laminar burning velocity). Ο μηχανισμός αναπαραγάγει ικανοποιητικά τα βασικά χαρακτηριστικά της καύσης αιθανόλης και επίσης προλέγει τις συγκεντρώσεις κύριων και ενδιάμεσων χημικών ειδών, συναρτήσει ενός μεγάλου εύρους θερμοκρασιών, πιέσεων και στοιχειομετρίας. Αποδεικνύεται ότι οι μονομοριακές αντιδράσεις διάσπασης της αιθανόλης αποτελούν τις σημαντικότερες οδούς κατανάλωσης αιθανόλης στις φλόγες χαμηλής πίεσης ενώ οι αντιδράσεις αφαίρεσης κυριαρχούν υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, πραγματοποιήθηκε σημαντική αναδιάταξη της χημείας των C₂ οξυγονωμένων χημικών ειδών, λαμβάνοντας υπόψη πρόσφατους πειραματικούς και θεωρητικούς προσδιορισμούς για τους ρυθμούς κρίσιμων στοιχειωδών αντιδράσεων. Σημεία καινοτομίας του μηχανισμού που αναπτύχθηκε, αποτελούν η ενσωμάτωση των αντιδράσεων ισομερισμού μεταξύ των γραμμικών και κυκλικών C₂H₅O και C₂H₄O χημικών ειδών καθώς επίσης και ο υπο-μηχανισμός για την χημεία καύσης της αιθενόλης (βινυλική αλκοόλη – CH₂CHOH ή C₂H₃OH). Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι τα επίπεδα βασικών ενδιάμεσων C₁-C₂ χημικών ειδών καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από την χημεία καταστροφής της ρίζας αιθόξυ (CH₃CH₂O) και ότι η αιθενόλη αποτελεί ένα έμμεσο προϊόν της χημείας καταστροφής της αιθανόλης. Ακόμη, η χημική οδός C₂H₄+OH είναι ανεπαρκής για την σωστή πρόλεξη των πειραματικών επιπέδων C₂H₃OH σε πλούσια φλόγα αιθανόλης. Η δυναμική των μοριακών διαδικασιών αύξησης στις πλούσιες φλόγες αιθανόλης αξιολογείται επίσης και αποδεικνύεται ότι ο ανασυνδυασμός της προπαργυλικής ρίζας αποτελεί τη κυρίαρχη χημική οδό για τον σχηματισμό του βενζολίου, το οποίο θεωρείται προπομπός αιθάλης

Η χημεία καύσης του προπαδιενίου και του προπινίου (C₃H₄ ισομερή) επίσης μελετήθηκε εκτενώς. Πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί σε τέσσερεις χαμηλής πίεσης, στοιχειομετρικές ($\phi = 1.0$) και πλούσιες σε καύσιμο ($\phi = 1.80$) στρωτή C₃H₄ φλόγες προανάμιξης και παρατηρήθηκε πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των υπολογιστικών αποτελεσμάτων και των πειραματικών δεδομένων. Συνάγεται το συμπέρασμα ότι η δυναμική της

καύσης του προπαδιενίου και του προπινίου εξαρτώνται περισσότερο από την αρχική στοιχειομετρία, και λιγότερο από την ισομερή δομή. Το ακετυλένιο και η ρίζα προπαργυλίου είναι τα κύρια ενδιάμεσα προϊόντα για τα δύο καύσιμα, και παράγονται με αντιδράσεις διάσπασης και αφαίρεσης υδρογόνου. Οι αντιδράσεις ισομερισμού μεταξύ των δύο καυσίμων αλλά και ο ισομερισμός μέσω του κυκλικού $c\text{-C}_3\text{H}_4$ μορίου, είναι γενικά πολύ σημαντικές για την αρχική διάσπαση του καυσίμου στις πλούσιες κυρίως φλόγες. Πρόσφατες θεωρητικές και πειραματικές μελέτες για την θερμοχημεία των βασικών ειδών C_3H_x έχουν οδηγήσει σε σημαντικές ενημερώσεις που έχουν ληφθεί υπόψη στην παρούσα διατριβή. Η προσθήκη της ρίζας προπαργυλίου στο προπαδιένιο, βρέθηκε να είναι η κυρίαρχη διαδρομή σχηματισμού βενζολίου σε όλες τις φλόγες, με εξαίρεση την στοιχειομετρική φλόγα προπινίου, όπου ο ανασυνδυασμός των ριζών C_3H_3 κυριαρχεί.

Ένας λεπτομερής υπο-μηχανισμός για την οξειδωση και καύση του βενζολίου αναπτύχθηκε (κυρίως) στην βάση έξι στρωτών φλογών προανάμιξης, αλλά και στην βάση πειραματικών δεδομένων από ιδανικούς αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης και εμβολικής ροής και δεδομένων σχετικά με χρόνους καθυστέρησης ανάφλεξης σε σωλήνες κρουστικού κύματος. Η συγκριτική ανάλυση όλων των παραπάνω υπολογισμών παρέχει την δυνατότητα για μια κριτική αξιολόγηση της χημείας καύσης και οξειδωσης του βενζολίου κάτω από ένα ευρύ φάσμα συνθηκών λειτουργίας, σχετικά με την θερμοκρασία, την πίεση, και την στοιχειομετρία. Η χημεία οξειδωσης της ρίζας φαινυλίου επίσης μελετήθηκε εκτενώς. Αποδεικνύεται ότι μια υποθετική κατανομή των προϊόντων της $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2$ αντίδρασης προς τα C_5 χημικά είδη, οδηγεί σε πολύ πιο ακριβή μοντελοποίηση των αρχικών βημάτων της οξειδωσης του βενζολίου στις φλόγες προανάμιξης. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω εργασία όσον αφορά τόσο το ρυθμό όσο και τη διανομή των προϊόντων της παραπάνω αντίδρασης. Επιπρόσθετα, ο υπο-μηχανισμός κυκλοπενταδιενίου αναθεωρήθηκε σύμφωνα με νέα διαθέσιμα δεδομένα για τους ρυθμούς των αντιδράσεων που αυτό συμμετέχει. Η πυρόλυση της φαινόλης και η πυρόλυση και οξειδωση της *p*-βενζοκινόνης επίσης περιγράφονται ικανοποιητικά από τον μηχανισμό. Οι αντιδράσεις γραμμικοποίησης (δλδ. σπάσιμο του αρωματικού δακτυλίου) στα επίπεδα των C_5 και C_6 ενώσεων, καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τα επίπεδα των C_1 - C_4 και γενικά την συνολική εικόνα του μοντέλου.

10.1.2 Μοντελοποίηση συνιστωσών SOFC

Ο επικυρωμένος μηχανισμός που αναπτύχθηκε στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε για την μοντελοποίηση της μερικής θερμικής οξειδωσης (TPOX) του μεθανίου για εφαρμογές αναμόρφωσης σε κυψέλες καυσίμου SOFC. Η μοντελοποίηση έγινε με την βοήθεια ενός δικτύου αντιδραστήρων (RN), το οποίο αναπτύχθηκε στην βάση CFD υπολογισμών. Η προτεινόμενη μεθοδολογία αναπαράγει με ακρίβεια τα επίπεδα των κύριων και ενδιάμεσων χημικών ειδών κατά μήκος του άξονα του αντιδραστήρα και για ένα ευρύ φάσμα των συνθηκών λειτουργίας. Οι τάσεις που παρατηρούνται πειραματικά, όπως η αξιοσημείωτη αύξηση του λόγου H_2/CO ως συνάρτηση της μειούμενης τιμής του λόγου αέρα-καυσίμου (λ), αναπαράγονται επίσης πολύ ικανοποιητικά. Περαιτέρω, οι υπολογισμοί δείχνουν μια απότομη αύξηση στα επίπεδα ακετυλενίου, και ενδεχομένως αιθάλης, μετά από ένα όριο προθέρμανσης του αέρα καύσης, στους περίπου $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Ο μηχανισμός χρησιμοποιήθηκε επίσης για την μοντελοποίηση πειραμάτων πυρόλυσης καθαρού μεθανίου και μίγματος 90/10 (%) μεθανίου/αιθανίου (υποκατάστατο φυσικού αερίου) σε ατμόσφαιρα N_2 και CO_2 , υπό ατμοσφαιρική πίεση και στο θερμοκρασιακό εύρος $1000\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$. Η συνολική εικόνα του μηχανισμού σχετικά με τα κύρια προϊόντα της πυρόλυσης είναι ικανοποιητική. Το μεθάνιο και το μίγμα μεθανίου/αιθανίου οδηγούν στην παραγωγή περίπου 20% κ.ο. H_2 στους $1200\text{ }^\circ\text{C}$, με τον μηχανισμό ελαφρώς να υπο-εκτιμά τα πειραματικά δεδομένα. Τα κύρια χημικά είδη για τον σχηματισμό αιθάλης, όπως αιθυλένιο, ακετυλένιο, προπαδιένιο και βενζόλιο επίσης μελετώνται. Οι αριθμητικές προλέξεις αναπαράγουν τις τάσεις που παρατηρούνται και πειραματικά αλλά το μοντέλο δεν έχει πολύ καλή απόδοση στα επίπεδα βενζολίου που σχηματίζεται. Μελετήθηκε ακόμη εκτενώς ο ρόλος του CO_2 σαν οξειδωτικό και σαν απλός διαλύτης. Τέλος, πραγματοποιήθηκε αριθμητική παραμετρική μελέτη για την εκτίμηση των επιπέδων του παραγόμενου αερίου

σύνθεσης για διαφορετικά μίγματα με μεταβαλλόμενο αρχική συγκέντρωση CO₂, περιλαμβάνοντας και ακραίες περιπτώσεις, όπως η ξηρή αναμόρφωση (dry reforming) και μείγματα βιοαερίου.

Ο αναπτυχθείς μηχανισμός, χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της θερμικής, μη-καταλυτικής αναμόρφωσης αιθανόλης, μέσω της επικύρωσής του ενάντια σε πειραματικά δεδομένα από έναν TPOX αναμορφωτή αιθανόλης. Οι συγκρίσεις μεταξύ υπολογισμών και πειραματικών αποτελεσμάτων, τόσο για τα κύρια σταθερά χημικά είδη, όσο και για τα σταθερά ενδιάμεσα, αποδείχθηκαν ικανοποιητικές. Οι χημικές πτυχές της διεργασίας της αναμόρφωσης του καυσίμου ερευνήθηκαν λεπτομερώς μέσω των αναλύσεων ρυθμού παραγωγής και ευαισθησίας, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στον σχηματισμό του αερίου σύνθεσης και τον πιθανό σχηματισμό αέριων ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους. Η χημεία των προπομπών αιθάλης βρέθηκε να έχει μια σύνθετη εξάρτηση από την χημεία καταστροφής καυσίμου και τις συνθήκες λειτουργίας.

Οι υπολογισμοί επεκτάθηκαν περαιτέρω, προκειμένου να αξιολογηθεί η δυνατότητα αναμόρφωσης των κοινών καυσίμων που χρησιμοποιούνται σε πρακτικές εφαρμογές. Πραγματοποιήθηκε άμεση σύγκριση πλούσιων σε καύσιμο ($\phi = 2 - 6$) μιγμάτων μεθανίου, μεθανόλης, αιθανόλης και ενός τυπικού βιοαερίου (60% CH₄ και 40% CO₂) με αέρα, υπό ατμοσφαιρική πίεση και σε συνθήκες ιδανικού αντιδραστήρα, για θερμοκρασίες από 650 K έως 1500 K και για χρόνους παραμονής στον αντιδραστήρα έως 10 s. Τα αποτελέσματα μπορούν να προσφέρουν οδηγίες σχεδιασμού για τους αντίστοιχους πρακτικούς αντιδραστήρες ώστε να υπάρχει βέλτιστη λειτουργία. Δύο κύριες περιοχές λειτουργίας ξεχώρισαν. Η πρώτη περιοχή λειτουργίας σχετίζεται με πολύ μικρούς χρόνους παραμονής, γενικά της τάξης κάποιων ms, και μέσω των θερμοκρασιών, και αφορά κυρίως καύσιμα που χαρακτηρίζονται από μη συζευγμένες διαδικασίες παραγωγής αερίου σύνθεσης και ανάπτυξης προϊόντων μεγάλου μοριακού βάρους. Αντιθέτως, καύσιμα με ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των προαναφερθέντων διεργασιών, απαιτούν αναμόρφωση σε συγκριτικά μεγαλύτερους χρόνους παραμονής και υψηλότερες θερμοκρασίες. Στα πλαίσια της έρευνας της παρούσας διατριβής, η πρώτη περιοχή χαρακτηρίζει την αναμόρφωση των αλκοολών ενώ η δεύτερη αυτή του μεθανίου και του βιοαερίου. Τέλος, για τις περισσότερες περιπτώσεις που μελετήθηκαν, φαίνεται να υπάρχει μια βέλτιστη τιμή της αρχικής στοιχειομετρίας πέραν της οποίας το κόστος του σχηματισμού αυξημένων ποσοτήτων ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους δεν ισοσκελίζεται από σημαντική αύξηση των επιπέδων αερίου σύνθεσης.

Ένα εργαλείο πινακοποιημένης χημείας για την οξείδωση του κανονικού επτανίου από την περιοχή της «ψυχρής φλόγας» έως την περιοχή της αυτανάφλεξης αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω για την ανάλυση της αντίστοιχης θερμο-χημικής συμπεριφοράς. Η βάση δεδομένων αναπτύχθηκε πραγματοποιώντας 34848 υπολογισμούς χημικής κινητικής σε αντιδραστήρα PSR. Τρεις ανεξάρτητες παράμετροι μεταβάλλονται: θερμοκρασία εισόδου, αρχική συγκέντρωση καυσίμου και ο χρόνος παραμονής. Η ενδεδειγμένη ανάλυση των αποτελεσμάτων των παραμετρικών υπολογισμών, δλδ. ρυθμός έκλυσης θερμότητας, θερμοκρασία εξόδου, ρυθμός παραγωγής/κατανάλωσης βασικών χημικών ειδών, επίπεδα σημαντικών χημικών ειδών κτλ., επιτρέπουν την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με πρακτικές εφαρμογές: Δύο κύριες περιοχές χημικής δραστηριότητας εμφανίζονται σε όλες τις περιπτώσεις. η περιοχή συμβατικής «ανάφλεξης» εμφανίζεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 880 K, ενώ η περιοχή οξείδωσης «ψυχρής φλόγας» επεκτείνεται μεταξύ περίπου των 620 K και 800 K. Η δραστηριότητα ψυχρής φλόγας ενοείται επίσης από πλούσιες σε καύσιμο συνθήκες. Όταν αυξάνεται ο χρόνος παραμονής, η θερμοκρασιακή περιοχή της ψυχρής φλόγας εκτείνεται και τα μέγιστα των ρυθμών έκλυσης θερμότητας μετατοπίζονται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ η μεταβολή του χρόνου παραμονής επηρεάζει ελαφρώς τα χαρακτηριστικά της περιοχής έναυσης. Τέλος, οι προβλέψεις που λαμβάνονται χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη ενός ενδεικτικού "χάρτη" θερμο-χημικής συμπεριφοράς, που βοηθά στην εκτίμηση της αναμενόμενης λειτουργίας (π.χ. ψυχρή φλόγα ή ανάφλεξη) τεχνικών συσκευών.

10.1.3 Θερμο-χημική μοντελοποίηση ολοκληρωμένου SOFC συστήματος

Μία υπολογιστική μεθοδολογία βασισμένη στην προσέγγιση του δικτύου ιδανικών αντιδραστήρων αναπτύχθηκε για την θερμο-χημική μοντελοποίηση ολοκληρωμένων SOFC συστημάτων. Η προσομοίωση πραγματοποιήθηκε τόσο σε επίπεδο συνιστωσών συστήματος, όσο και σε επίπεδο ολοκληρωμένου συστήματος, διατηρώντας μια απλοποιημένη περιγραφή του ροϊκού πεδίου και λαμβάνοντας υπ' όψη λεπτομερή χημεία. Η προτεινόμενη μεθοδολογία αναπαράγει με ακρίβεια τα επίπεδα θερμοκρασιών που συναντώνται στην έξοδο αντιδραστήρων SCFV και χρησιμοποιείται για την εύρεση του βέλτιστου σημείο λειτουργίας της μονάδας προετοιμασία καυσίμου (SCFV και TPOX αντιδραστήρες) ενός SOFC συστήματος. Τα υπολογιστικά αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για να μελετηθούν οι θεμελιώδεις χημικές πτυχές που σχετίζονται με την μερική οξείδωση του καυσίμου και τις διεργασίες ανάπτυξης μοριακού βάρους και σχηματισμού ρυπαντών. Η πρωτοτυπία της διατριβής έγκειται στην άυξησης μιας ολοκληρωμένης προσέγγισης, ιδιαίτερη μάλιστα σχετικά με την ανάλυση ενός πρωτότυπου συστήματος κυψελών καυσίμου, παρέχοντας ποσοτικές εκτιμήσεις για τα χημικά είδη ενδιαφέροντος κατά μήκος όλου του συστήματος. Παράλληλα, η μεθοδολογία χρησιμοποιείται για τον εντοπισμό των κρίσιμων θερμο-χημικών διεργασιών έτσι ώστε να γίνει εν συνεχεία βελτιστοποίηση της συνολικής λειτουργίας. Τέλος, η προτεινόμενη μεθοδολογία αποτελεί πρόσφορο εργαλείο σχεδιασμού και παραμετροποίησης (π.χ. αξιολόγηση της χρήσης αεριοποιητή ψυχρής φλόγας έναντι ενός τυπικού θερμικού αεριοποιητή), τόσο σε επίπεδο συνιστώσας όσο και συστήματος.

10.2 Προτάσεις μελλοντικής έρευνας

Παρακάτω περιγράφονται κάποιες γενικές κατευθύνσεις για περαιτέρω έρευνα σχετικά με τα θέματα που διερευνήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

10.2.1 Ανάπτυξη λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής

- Βελτιστοποίηση του συστήματος H_2/O_2 , προκειμένου να μοντελοποιεί επαρκώς τα πειραματικά δεδομένα από αντιδραστήρες υδρογόνου.
- Περαιτέρω μελέτη της χημείας καύσης των μικρών C_1-C_2 οξυγονωμένων χημικών ειδών στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών.
- Περαιτέρω βελτίωση των C_4 και C_5 τμημάτων του μηχανισμού για ακριβέστερες προλέξεις σε περιπτώσεις C_4 και C_5 καυσίμων.
- Διερεύνηση των αβεβαιοτήτων που σχετίζονται με την χημεία σε πυρολυτικές συνθήκες, κυρίως για C_1-C_3 καύσιμα.
- Βελτιστοποίηση του μηχανισμού για υψηλές πιέσεις ($p > 10$ atm).
- Ανάπτυξη ενός λεπτομερούς μοντέλου για την καύση και την οξείδωση κυκλικών οξυγονούχων ενώσεις, όπως κινόνες και πολυφαινόλες.
- Περαιτέρω βελτιστοποίηση του υπο-μοντέλου πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων για συνθήκες προαναμεμιγμένων φλογών χαμηλής πίεσης. Ενσωμάτωση ενός μοντέλου αιθάλης. Μια τέτοια εργασία θα οδηγούσε σε ένα πλήρες μοντέλο χημείας καύσης τόσο για τα χημικά είδη αέρια φάσης, όσο και για την παραγωγή της αιθάλης, ικανό να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη ποικίλων πρακτικών εφαρμογών.

10.2.2 Αξιολόγηση λεπτομερών μοντέλων χημικής κινητικής

- Καθιέρωση κριτηρίων και ανάπτυξη μεθοδολογιών για την ποσοτικοποίηση της συμφωνίας μεταξύ πειραματικών δεδομένων και αριθμητικών αποτελεσμάτων κατά την μοντελοποίηση αντιδραστήρων και φλογών.
- Ανάπτυξη μεθοδολογιών και εργαλείων για τη σύγκριση διαφορετικών μηχανισμών χημικής κινητικής στο ίδιο σύνολο πειραματικών δεδομένων και με το ίδιο επίπεδο αριθμητικής ακρίβειας (δλδ. λαμβάνοντας υπόψη το δημιουργούμενο πλέγμα και διάφορα θέματα σύγκλισης).

10.2.3 Τεχνικές μείωσης μοντέλου

- Μείωση του μηχανισμού καύσης και επικύρωση του μειωμένου σχήματος ενάντια σε κατάλληλα πειραματικά δεδομένα.
- Εφαρμογή του ανεπτυγμένου εργαλείου πινακοποιημένης χημείας κανονικού επτανίου σε CFD προσομοιώσεις πραγματικών αντιδραστήρων αναμόρφωσης. Ένα τέτοιο έργο θα απαιτούσε την ανάπτυξη «έξυπνων» αλγορίθμων ανάκτησης δεδομένων για τη σύνδεση μεταξύ των πληροφοριών της βάσης δεδομένων και του κώδικα CFD και/ή ανάπτυξη πολύ-παραμετρικών αριθμητικών καμπυλών ακριβούς περιγραφής της βάσης δεδομένων. Η εφαρμογή των παραπάνω σε αντιδραστήρες ψυχρής φλόγας θα ήταν μια καινοτομία.

10.2.4 Μοντελοποίηση ολοκληρωμένων συστημάτων SOFC

- Επέκταση του μοντέλου χημείας ώστε να λαμβάνει υπόψη και τις καταλυτικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε τυπικούς καταλυτικούς αναμορφωτές CPOX για SOFC συστήματα (π.χ. συμπεριλαμβανομένου ενός Pt/Rh καταλύτη για την αναμόρφωση μεθανίου).
- Περεταίρω βελτιστοποίηση και διερεύνηση του μηχανισμού των ετερογενών αντιδράσεων επιφάνειας στην άνοδο SOFC συστημάτων με καταλύτη Ni.
- Ανάπτυξη ενός κατάλληλου δικτύου αντιδραστήρων για την μοντελοποίηση της ανόδου SOFC, προκειμένου να αξιολογηθεί η (αλληλε-) επίδραση της χημείας αέριας φάσης και των ετερογενών και καταλυτικών αντιδράσεων στην συνολική απόδοση του συστήματος SOFC. Δημιουργία και εφαρμογή υπορουτίνας στο περιβάλλον του CHEMKIN 4.1.1, ώστε να προσφέρεται η πληροφορία σχετικά με την παραγωγή/κατανάλωση των αερίων χημικών ειδών λόγω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων κατά μήκος της ανόδου.
- Ανάπτυξη αυτοματοποιημένων αλγοριθμικών εργαλείων που θα μπορούσαν ενδεχομένως να χρησιμοποιηθούν για την περαιτέρω αμφίδρομη σύζευξη ενός δικτύου αντιδραστήρων άλλες προσεγγίσεις μοντελοποίησης σε επίπεδο συστήματος (π.χ. τύπου ASPEN ή Simulink) ή συνιστώσας (π.χ. CFD και CAE), με σκοπό την ολιστική προσέγγιση στον σχεδιασμό και την ανάλυση ενός συστήματος SOFC.



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS
MECHANICAL ENGINEERING DEPARTMENT

**DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF DETAILED
CHEMICAL KINETICS TOOLS FOR PERFORMANCE AND
EMISSIONS ASSESSMENT OF DOMESTIC SOFC SYSTEMS**

PhD Thesis

George Vourliotakis

Mechanical Engineer, Dipl. Eng., M.Sc., NTUA

SUPERVISOR:

Prof. M. Founti NTUA

ATHENS, November 2012

Abstract

The scope of the present thesis is to develop and implement detailed thermo-chemical tools, suitable for the accurate and thorough performance and emission assessment of high temperature thermo-chemical systems of fuel conversion for power production based on Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). Research is motivated by the growing concerns about energy security and environmental pollution in tandem with the apparent need for more efficient energy production. The latter is achieved both through the use of novel fuels and more efficient engines. Efficient and clean operation of energy production systems requires optimization of the fuel conversion process under a wide range of operating conditions while minimizing potentially harmful emissions. An accurate quantification of system efficiency and performance and pollutant emissions requires a comprehensive description of intermediate and high temperature gas-phase hydrocarbon chemistry that can only be performed through a detailed kinetics approach. First, a detailed kinetic model for conventional and alternative C₁-C₆ fuels, also capable to deal with the gas phase chemistry of combustion pollutants (UHCs, NO_x, VOCs), is developed and optimized in a systematic manner, taking into account recent theoretical and experimental investigations of elementary reaction kinetics and thermodynamics. In particular, detailed kinetic schemes for the combustion of ethanol, allene and propyne, and benzene have been developed and extensively validated against laminar flame speeds, ignition time delays and species data from laminar premixed flames, turbulent flow reactors and stirred reactors. A PAH sub-model from the literature has also been incorporated in the mechanism. The resulting model comprises of 1014 reactions among 163 species. The mechanism is then utilized for the thermo-chemical assessment of SOFC components and systems in the framework of a reactor network approach. Equivalent reactor networks for SOFC components, namely a prototype thermal partial oxidation (TPOX) reactor and a stabilized cool flame vapourizer (SCFV) reactor, have been formulated through use of suitable CFD information. Extensive numerical assessment of the TPOX reforming potential of common fuels, namely methane, methanol, ethanol and bio-gas, has also been performed. The study supports design guidelines aiming towards identification of optimum operating conditions, for specific applications and fuels. The analysis reveals that the extent of coupling between syngas formation and molecular growth processes is strongly dependent on fuel and operating conditions choice and identifies windows of efficient operation, for each case. The developed methodology is then extended at a system level so as to predict the fate of fuel, oxidizer and reformat, and potential pollutants along the system, enabling thus a quick and accurate parametric investigation of system thermo-chemical performance and efficiency. The achieved results can support decisions of the system designer on the geometric and operational parameterization of the SOFC components and system in order to enhance performance and reduce emissions, contributing to sustainability of resources.

Keywords: combustion chemistry, detailed chemical kinetics, ethanol, allene, propyne, benzene, thermal partial oxidation (TPOX), reforming efficiency, fuel flexibility, reactor network, tabulated chemistry, thermo-chemical assessment, solid oxide fuel cell (SOFC).

Summary

The scope of the present thesis is to develop and implement detailed thermo-chemical tools, suitable for the accurate and thorough performance and emission assessment of high temperature Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) systems. The thesis is structured in four parts and consists of 10 chapters. The first part (Part A: Chapters 1 and 2) sets the framework and serves as an introduction to the generic problem of effective utilization of detailed chemistry for modeling complex practical combustion systems. The research is motivated by growing concerns about energy security and the environmental burden in tandem with the evident need for more efficient energy production within the context of sustainable and green cutting-edge technological development on both novel fuels and more efficient engines. Efficient and clean operation of energy production systems requires optimization of the fuel conversion processes under a wide range of operating conditions while minimizing potentially harmful emissions. An accurate quantification of system efficiency and performance and pollutant emissions requires a comprehensive description of intermediate and high temperature gas-phase hydrocarbon chemistry that can only be performed through a detailed kinetics approach. However, a suitable modeling methodological approach has to tackle the complex interactions of fundamental processes in several thermo-chemical energy conversion systems, characterized by complex flow patterns coupled with chemical processes spanning a wide range of timescales. In the present work, a comprehensive detailed kinetic model for the oxidation and combustion of conventional and alternative C₁-C₆ fuels, also capable to deal with the gas phase chemistry of combustion pollutants (UHCs, PAHs, NO_x, SO_x, VOCs), is developed, taking into account recent theoretical and experimental investigations of elementary reaction kinetics and thermodynamics. A reactor network formulation for the modeling and analysis of practical thermo-chemical SOFC components, such as thermal partial oxidation (TPOX) reactors and stabilized cool flame vapourizer (SCFV) reactors, is then accomplished, through use of suitable CFD information. The focus lies mainly on the thorough thermo-chemical description of a small scale SOFC system for domestic applications, running on both typical gaseous and liquid fuels. The developed methodology is then extended at a system level so as to predict the fate of fuel, oxidizer and reformat, and potential pollutants along the system, enabling thus a quick and accurate parametric investigation of system thermo-chemical performance and efficiency.

The second part of the thesis (Part B: Chapters 3, 4 and 5) deals with the development of a detailed kinetic model for C₁-C₆ fuels. In particular, comprehensive modeling of ethanol (representative oxygenated alternative transportation fuel), allene and propyne (the smaller pair of isomers with practical combustion interest revealing the interaction of single, double and triple carbon bonds) and benzene (first aromatic hydrocarbon) pyrolysis and oxidation is performed. The developed sub-mechanisms are then incorporated to the main body of the core C₁-C₆ mechanism, while the overall mechanism is further optimized. Some issues relevant to detailed kinetic modeling, such as a systematic evaluation of uncertainties associated with experimental data obtained under similar conditions, the methodology of the development of detailed kinetic models and the tools associated with the analysis and further use of these models are discussed, also aiming to better explain physical and chemical features from an engineering perspective.

The third part of the thesis (Part C: Chapters 6, 7 and 8) deals with the implementation of detailed chemical kinetic schemes for modeling complex practical energy production systems. Chapter 6 deals with the high temperature, TPOX reforming for SOFC applications. Numerical simulation of a prototype TPOX reformer operating on methane is primarily presented. Computations are performed using a reactor network approach incorporating the developed detailed kinetics model and results are successfully compared against experimental hydrocarbon species data. The mechanism is further optimized to

describe the atmospheric pressure pyrolysis of pure methane, of a methane/ethane mixture and of biogas in a laboratory scale plug flow reactor. Pyrolysis experiments can in principle provide great insight in the thermal partial oxidation reforming since it can be considered as the TPOX extreme regime. A numerical parametric investigation for the reforming potential (in terms of syngas efficiency) of different biogas fuels (varying CO₂ levels in the initial fuel mixture), as well as an investigation on the role of CO₂ as an oxidizer or as a diluent, have been conducted.

In view of the desired fuel interchangeability in SOFC systems, the ethanol sub-mechanism developed in Chapter 3 is further validated against ethanol TPOX reformer data in Chapter 7. The model is shown to yield very satisfactory results, providing also the opportunity for an in-depth analysis of the fundamental process controlling fuel conversion and pollutant formation chemistries. A further comparative assessment of SOFC reformer operation on conventional and alternative hydrocarbon fuels in terms of syngas yield, thermal efficiency and pollutants formation is presented. In particular, the reforming of methane, a typical biogas (comprising of 60% CH₄ and 40% CO₂), methanol and ethanol is numerically assessed by utilizing the developed kinetic model of Part B, coupled with a PAH model, up to benzo-[a]-pyrene (C₂₀H₁₂), from the literature. The assessment is performed under well-defined conditions utilizing ideal reactors featuring realistic operational conditions typically encountered in practical systems. Chemical aspects of the fuel reforming process are investigated through rate-of-production and sensitivity analyses. The study supports design guidelines aiming towards identification of optimum operating conditions, for particular applications and fuels. The analysis reveals that the extent of coupling between syngas formation and molecular growth processes, is strongly dependent on fuel and operating conditions choice, and identifies windows of efficient operation, for each case.

An alternative to the Reactor Network numerical approach towards the implementation of detailed kinetic mechanisms in multi-phase CFD codes is the Tabulated Chemistry Approach. Chapter 8 deals with the development of an extensive multi-dimensional chemical database, aimed at the numerical simulation of diesel oil spray evaporation devices, used in SOFC reforming applications, operating in the “stabilized” cool flame regime. Normal heptane is used as a surrogate for diesel fuel. The database tool is constructed by performing a large number of numerical simulations, corresponding to atmospheric pressure, perfectly stirred reactor conditions, using a detailed n-heptane oxidation chemical kinetics mechanism from the literature. Three independent parameters, largely affecting the thermo-chemical behavior of the system, i.e. temperature, fuel concentration and residence time, have been used. The employed temperature range spans both the low-temperature oxidation and the auto-ignition regimes. The obtained simulation results, namely rates of heat release, fuel consumption and major or radical species production, allows the comparative assessment of the impact of the varying variables on the thermo-chemical behaviour of the system. The database can be further implemented in reactive flow CFD codes. The obtained predictions have been used to develop an indicative thermo-chemical behaviour “map”, which assists the estimation of the expected oxidation regime (e.g. cool flame or ignition) in technical devices. This is of major practical importance for further coupling of the fuel preparation unit with the rest of the SOFC plant.

In the Part D of the thesis, an extension of the Reactor Network Approach, demonstrating a computational methodology for the thermo-chemical assessment of a state-of-the-art SOFC system operated on n-heptane is presented in Chapter 9. The studied SOFC system comprises of a stabilized cool flame vapouriser combined with a thermal partial oxidation reformer, a soot trap, the SOFC stack and an off-gas burner. Whereas common SOFC system modeling tools (based on 0-D thermodynamic equilibrium models) deal mainly with temperature and H₂/CO levels predictions, the proposed approach

quantifies the exact mixture composition along the system in order to predict overall system efficiency and assess any adverse environmental impact. Computations have been performed both at component level, with reactor networks specially derived for the SCFV and the TPOX reactors, on the basis of CFD calculations, coupled with detailed kinetic mechanisms, as well as at system level. A published semi-detailed kinetic model for the oxidation of n-heptane, enhanced with NO_x and PAH chemistry, has been used in the simulations. The proposed methodology has been shown to accurately reproduce SCFV temperature levels for a wide range of operating conditions. The individual components were subsequently integrated at a system level and parametric analyses were performed so as to determine optimum conditions for efficient and clean SOFC operation. Computational results were used to identify the elementary kinetic aspects coupled to fuel partial oxidation and molecular growth and pollutant formation dynamics.

The final Chapter 10 of the thesis presents the major conclusions drawn from the present work and illustrates framework for possible further research. The originality of the work lies in: (a) The development of a single comprehensive detailed chemical kinetic mechanism for the oxidation and combustion of conventional and alternative C₁-C₆ hydrocarbon fuels, following a solid methodological approach based on a critical assessment of recent experimental and numerical determinations of kinetic and thermodynamic parameters of key elementary reactions. The developed mechanism is able to describe major combustion characteristics, intermediate oxidation steps and gaseous pollutants formation for a wide range of fuels under broad operating conditions (temperatures, pressures, stoichiometries, reactor residence times). The exploitation of a sole detailed combustion chemistry model, such as the one developed in the frame of this thesis, allows the assessment of fuel interchangeability in practical energy conversion systems, both in terms of performance and emissions, also offering in-depth understanding of the underlying controlling elementary steps. (b) The development of an integrated approach, its analysis and its implementation in a prototype high temperature fuel cell system for domestic applications. The approach provides quantitative predictions for species of interest within individual system components and across the entire system and identifies critical processes from a thermo-chemical optimization perspective. The developed approach is a means of utilizing detailed chemical kinetic models for the description of complex flow-chemistry interactions in kinetically controlled systems, with emphasis on pollutants formation. The proposed methodology is shown to be a versatile conceptual design tool for accurate parameterization and optimization of both SOFC components and system in order to enhance performance and reduce emissions, contributing to sustainability of resources.

Table of Contents

Abstract	3
Summary	5
Table of Contents	9
List of figures	15
List of tables	25
PART A – Introduction and setting of the work into the bigger picture	27
Chapter 1 – Introduction: Cleaner and more efficient energy production	27
1.1 The energy problem and its environmental considerations	27
1.2 Fuels and technologies	30
1.3 SOFC systems: applications, fuels and description of components – A brief discussion	32
1.3.1 Range of applications – hybrid systems with SOFCs.....	32
1.3.2 Fuels for SOFCs – Reforming Technologies.....	32
1.3.3 Integrated SOFC system.....	34
1.4 Scope of the thesis and research approach followed	35
Chapter 2 – Practical combustion systems modeling and detailed chemical kinetics	39
2.1 Multidimensionality of combustion modeling – flow-chemistry interaction	39
2.2 Methodological issues of detailed chemical kinetic model development.....	42
2.3 The starting mechanism.....	45
2.4 Real fuel chemistry modelling issues and mechanism development in the present thesis	46
2.5 Numerical Methodology followed in the present Thesis.....	54
2.6 Combustion chemistry modeling of real systems.....	57
2.6.1 The tabulated chemistry approach	57
2.6.2 The reactor network approach (RNA)	58
2.7 Outline of the Thesis and originality of the work.....	60
PART B – Detailed kinetic model development, validation and optimization	65
Chapter 3 – A detailed chemical kinetic model for ethanol combustion	65
Chapter 3 Summary	65

3.1 Experimental Studies	66
3.2 Numerical Modelling	69
3.3 Ethanol Consumption Chemistry	74
3.3.1 Ethanol decomposition reactions	74
3.3.2 Ethanol abstraction reactions	76
3.3.3 C ₂ H ₅ O chemistry	78
3.3.4 C ₂ H ₅ O+O ₂ chemistry	80
3.3.5 C ₂ H ₄ O isomers chemistry	81
3.4 Mechanism validation – results and discussion	82
3.4.1 Ignition delay times	82
3.4.2 Laminar flame speed	85
3.4.3 Ethanol Pyrolysis	87
3.4.4 PFR ethanol oxidation	88
3.4.5 Ethanol PSR Oxidation	94
3.4.6 Laminar premixed flames	95
3.4.7. Molecular growth processes in ethanol premixed flames	102
Chapter 4 – Detailed kinetic modeling of allene and propyne in premixed flames	105
Chapter 4 Summary	105
4.1 Introduction	106
4.2 Allene and propyne breakdown chemistry	108
4.3 Secondary paths in C ₃ H ₄ flames	117
4.4 Molecular growth paths and benzene formation paths	119
Chapter 5 – A Detailed Kinetic Modeling Study of Benzene Oxidation and Combustion in Premixed Flames and Ideal Reactors	123
Chapter 5 Summary	123
5.1 Benzene Oxidation and pyrolysis – A literature review	124
5.2 Benzene And Phenyl Radical Chemistry	128
5.3 Major Benzene Combustion Features And Cyclopentadiene Chemistry	135

5.4 Secondary Paths In Benzene Premixed Flames	138
PART C: – Detailed kinetic modeling of SOFC components	145
Chapter 6 – Detailed kinetic modeling of methane and biogas thermal partial oxidation reforming and pyrolysis.....	145
Chapter 6 Summary	145
6.1 Methane Thermal Partial Oxidation	146
6.1.1 TPOX reactor design and operation	146
6.1.2 Mechanism performance under TPOX conditions	149
6.1.3 Numerical simulation of methane TPOX reformer	150
6.1.4 Results analysis and discussion	153
6.2 Methane and biogas pyrolysis	158
6.2.1 Introduction	158
6.2.2 Fuel conversion and syngas production.....	159
6.2.3 Molecular growth processes and soot precursors chemistry	163
6.2.4 CO ₂ content and syngas yield - Numerical parametric study	167
Chapter 7 – Detailed kinetic assessment of alternative fuels thermal partial oxidation reforming for high temperature applications	169
Chapter 7 Summary	169
7.1 Introduction	170
7.2 Ethanol partial thermal oxidation reforming	171
7.2.1 Potential of ethanol reforming for SOFC applications	171
7.2.2 Syngas formation and molecular growth processes.....	172
7.3 Assessment of the reforming potential of common fuels for practical applications.....	178
7.3.1 Numerical methodology	178
7.3.2 Onset of ignition	178
7.3.3 Detailed kinetic assessment of the reforming process	180
Chapter 8 – Detailed kinetic investigation of n-heptane behavior under stabilized cool flame reforming conditions.....	193
Chapter 8 Summary	193

8.1 Cool flame vaporization for n-heptane reforming	194
8.1.1 Technological aspects: The SCFV as a fuel processing unit component	194
8.2 Towards a tabulated chemistry tool for n-heptane cool flame behavior simulation.....	196
8.2.1 Numerical methodology	196
8.2.2 Selection of Parameters	197
8.2.3 Results and Discussion	198
8.2.6 Thermo-Chemical Behaviour	208
PART D: – Detailed kinetic modeling of SOFC practical systems.....	211
Chapter 9 – Assessment of the reactor network approach for integrated modelling of an SOFC system .	211
Chapter 9 Summary	211
9.1 Modelling of an integrated SOFC system	212
9.2 Fuel reforming components.....	215
9.2.1 The SCFV reactor	215
9.2.3 Fuel reforming unit efficiency	220
9.3 The SOFC system thermo-chemical modelling.....	221
9.3.1 Formulation of the system reactor network	221
9.3.2 System analysis and optimization.....	222
Chapter 10 – Concluding remarks and further work	227
10.1 General comments	227
10.1.1 Detailed chemical kinetic mechanism (Part B)	227
10.1.2 Detailed kinetic modeling of SOFC components (Part C)	229
10.1.3 Detailed thermo-chemical modeling of an SOFC system (Part D)	231
10.2 Further work	232
10.2.1 Detailed kinetic mechanism development	232
10.2.2 Detailed kinetic mechanism evaluation	233
10.2.3 Model reduction techniques.....	233
10.2.4 SOFC system modeling	233
References	235

APPENDICES.....	259
Appendix I: The detailed kinetic model	259
Appendix Ia: List of reactions	259
Appendix Ib: Thermodynamic data.....	280
Appendix Ic: Transport data	290
Appendix Id: Species naming, structures and heat of formation	293
Appendix Ie: Additional mechanism validation	300
Appendix If: Mathematical formulation for reacting flow modeling involving detailed chemical kinetics	311
Appendix II: Fuel Cell Types – An Overview.....	322
Appendix III: Potential of Solid Oxide Fuel Cells as μ -CHP Systems for Domestic Applications	324
Appendix IV: Assessment of chemical markers for heat release rate correlations in laminar premixed flames.	327

List of figures

Figure 1.1	World commercial energy use by energy source (BP, 2011).	28
Figure 1.2	Carbon dioxide (CO ₂) concentrations (in parts per million) for the last 1100 years, measured from air trapped in ice cores (up to year 1977) and directly in Hawaii (from year 1958 onwards). The year 1769 is especially marked as it corresponds in the year which James Watt patented his steam engine (MacKay, 2009)..	28
Figure 1.3	Temporal evolution of CO ₂ emissions discriminated by primary energy source (BP, 2011).....	29
Figure 1.4	Schematic representation of an SOFC based micro-CHP system for domestic applications (Frenzel et al., 2012).....	35
Figure 2.1	A generic classification of time scales typically encountered in a chemically reacting flow (adopted from: Warnatz, Maas, Dibble, 1996)	39
Figure 2.2	The Borghi diagram for turbulent premixed combustion. The green dotted cycle indicates typical operating conditions of spark-ignition internal combustion engines while the purple cycle accounts for gas turbine typical operation (e.g. Linan and Williams, 1993; Peters, 2000; Herrmann, 2002).	40
Figure 2.3	The hierarchical structure of a detailed kinetic mechanism. Adopted from Westbrook (2010), Westbrook and Dryer (1984).....	43
Figure 2.4	Methodological approach adopted in the present work to detailed kinetic mechanism development.	44
Figure 2.5	The structure of the present thesis	64
Figure 3.1	Major reaction pathways in (a) the rich ($\phi = 2.57$), low pressure ($p = 50$ mbar) laminar premixed ethanol flame of Kasper et al. (2007) (plain numbers) and in (b) the lean ($\phi = 0.60$), high pressure ($p = 6$ atm) turbulent ethanol flow reactor of Li et al. (2007) (numbers in parenthesis).....	74
Figure 3.2	Major reaction pathways in (a) the stoichiometric ($\phi = 1.00$), low pressure ($P = 50$ mbar) laminar premixed ethanol flame of Leplat et al. (2008)	75
Figure 3.3	Selected rate constants and product distribution of the C ₂ H ₅ OH+OH reaction.....	77
Figure 3.4	Selected high pressure limit rate constants for (a) CH ₃ CH ₂ O = CH ₃ + CH ₂ O and (b) CH ₃ CH ₂ O = CH ₃ CHO + H unimolecular decomposition reactions.....	79
Figure 3.5	Selected rate constants for the reaction of O ₂ attack on α - and β -hydroxyethyl radicals.	81
Figure 3.6	Comparison between computed (lines) and experimental (symbols) ignition delay times of C ₂ H ₅ OH/O ₂ /Ar mixtures. Experimental data from: Cooke et al. (1971).....	83
Figure 3.7	Comparison between computed (lines) and experimental (symbols) ignition delay times of C ₂ H ₅ OH/O ₂ /Ar mixtures. Experimental data from: (Natarajan and Bhaskaran (1981).....	83
Figure 3.8	Comparison between computed (lines) and experimental (symbols) ignition delay times of C ₂ H ₅ OH/O ₂ /Ar mixtures. Experimental data from: Curran et al. (1992).	84

- Figure 3.9 Sensitivity coefficients for the reactions that have the largest effect on the gas temperature for stoichiometric ($\phi = 1.0$) and rich ($\phi = 2.0$) ethanol mixtures at atmospheric pressure for an initial temperature of 1550 K. Computations refer to data of Natarajan and Bhaskaran (1981).....84
- Figure 3.10 Sensitivity coefficients for the reactions that have the largest effect on the gas temperature for stoichiometric ethanol mixtures at higher pressures for two temperatures; (a) $p = 2$ atm, $T_{in} = 1350$ K and (b) $p = 4.5$ atm, $T_{in} = 1150$ K. Computations refer to data of Curran et al. (1992).85
- Figure 3.11 Comparison between computed (lines) and experimental (symbols) laminar flame speeds of atmospheric pressure ethanol-air mixtures for initial temperature of 358 K. Experimental data from: Gülder, (1982), Egolfopoulos et al. (1992), Liao et al. (2007).....86
- Figure 3.12 Comparison between computed (lines) and experimental (symbols) laminar flame speeds of atmospheric pressure ethanol-air mixtures for various initial temperatures. Experimental data from: Gülder, (1982), Egolfopoulos et al. (1992), Liao et al. (2007).....87
- Figure 3.13 Sensitivity coefficients for the reactions that have the largest effect on the laminar flame speed for the $\phi = 0.9$ and the $\phi = 1.3$ ethanol – air mixtures87
- Figure 3.14 Computed (lines) and experimental (symbols) H_2 , CH_4 , C_2H_4 and C_2H_6 exhaust values for high temperature ethanol pyrolysis of Peg et al. (2007).....88
- Figure 3.15 Computed (lines) and experimental (symbols) for C_2H_5OH , CO and CO_2 exhaust levels from lean ($\lambda = 1.13$) ethanol oxidation in PFR of (Alzueta and Hernandez, 2002) as a function of temperature.89
- Figure 3.16 Computed (lines) and experimental (symbols) C_2H_5OH , O_2 and H_2O profiles in the atmospheric pressure flow reactor of Norton and Dryer (1992) (a) $\phi = 0.61$, $T_{in} = 1092$ K and (b) $\phi = 0.81$, $T_{in} = 1090$ K. Following the suggestion of (Norton and Dryer, 1992), results are presented up to times corresponding to the experimental CO peak mole fraction and computational profiles are shifted so as to match the first experimental point.89
- Figure 3.17 Computed (lines) and experimental (symbols) C_2H_2 , C_2H_4 and CH_3CHO profiles in the atmospheric pressure flow reactor of Norton and Dryer (1992) (a) $\phi = 0.61$, $T_{in} = 1092$ K and (b) $\phi = 0.81$, $T_{in} = 1090$ K. Following the suggestion of (Norton and Dryer, 1992), results are presented up to times corresponding to the experimental CO peak mole fraction and computational profiles are shifted so as to match the first experimental point.90
- Figure 3.18 Computed (lines) and experimental (symbols) major species profiles (C_2H_5OH , O_2 , CO, CO_2 , H_2O) in the high pressure ($p = 3$ atm) lean ($\phi = 0.61$) ethanol plug flow reactor oxidation of Li et al. (2007)90
- Figure 3.19 Computed (lines) and experimental (symbols) CH_4 , CH_2O , CH_3CHO and C_2H_6 profiles in the high pressure ($p = 3$ atm) lean ($\phi = 0.61$) ethanol plug flow reactor oxidation of Li et al. (2007).....91
- Figure 3.20 Computed (lines) and experimental (symbols) C_2H_4 , profiles in the high pressure ($p = 3$ atm) lean ($\phi = 0.61$) ethanol plug flow reactor oxidation of Li et al. (2007). Each line corresponds to an individual sensitivity run (see text for details).....91

Figure 3.21	Sensitivity coefficients for the reactions that have the largest effect on the peak concentration levels of (a) CH ₂ O and (b) C ₂ H ₄ species in the lean, $\phi = 0.60$, high pressure, $p = 3$ atm, initial temperature of $T_{in} = 950$ K, plug flow ethanol reactor of Li et al. (2007).....	92
Figure 3.22	Effect of stoichiometry ($\phi = 0.60, 0.80$ and 1.00) on computed (lines) and experimental (symbols) (a, b) CH ₄ and (c, d) CH ₃ CHO profiles in the high pressure ($p = 3$ atm and $p = 6$ atm respectively) ethanol plug flow reactor of Li et al. (2007).	93
Figure 3.23	Effect of pressure ($p = 3, 6$ and 9 atm) on computed (lines) and experimental (symbols) (a) CH ₃ CHO and (b) CH ₄ profiles in the lean ($\phi = 0.60$) and stoichiometric ($\phi = 1.00$) ethanol flow reactor of Li et al. (2007) respectively.	94
Figure 3.24	Computed (lines) and experimental (symbols) (a) C ₂ H ₅ OH, CO and H ₂ O and (b) CH ₄ , CH ₃ CHO and C ₂ H ₆ profiles in the flow reactor of Li et al. (2007) ($\phi = 1.00, p = 12$ atm).	94
Figure 3.25	Computed (lines) and experimental (symbols) C ₂ H ₅ OH, CH ₃ CHO, C ₂ H ₆ , CH ₄ and CO profiles in the (a) stoichiometric ($\phi = 1.00$) and (b) rich ($\phi = 2.00$) jet-stirred reactor of Dagaut et al. (1992).....	94
Figure 3.26	Computed (lines) and experimental (symbols) ethylene profiles in the (a) stoichiometric ($\phi = 1.00$) and (b) rich ($\phi = 2.00$) jet-stirred reactor of Dagaut et al. (1992).	95
Figure 3.27	Computed (lines) and experimental (symbols) CO, CO ₂ , H ₂ and H ₂ O profiles in the stoichiometric flame of Kasper et al. (2007) ($\phi = 1.00, p = 50$ mbar).....	96
Figure 3.28	Computed (lines) and experimental (symbols) C ₂ H ₅ OH, CO ₂ and H ₂ O profiles in the stoichiometric flame of Leplat et al. (2008) ($\phi = 1.00, p = 50$ mbar).....	96
Figure 3.29	Computed (lines) and experimental (symbols) H ₂ , CO and OH profiles in the flame of Leplat et al. (2008) ($\phi = 1.00, p = 50$ mbar).	97
Figure 3.30	Computed (lines) and experimental (symbols) C ₂ H ₅ OH, CO, and H ₂ O profiles in the rich flame of Kasper et al. (2007) ($\phi = 2.57, p = 50$ mbar).	97
Figure 3.31	Computed (lines) and experimental (symbols) CH ₃ CHO profiles in the rich ($\phi = 2.57$) and stoichiometric ($\phi = 1.00$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Kasper et al. (2007) and the stoichiometric ($\phi = 1.00$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Leplat et al. (2008).	99
Figure 3.32	Computed (lines) and experimental (symbols) vinyl alcohol profiles in the rich ($\phi = 1.96$) ($p = 50$ mbar) flame of Taatjes et al. (2006).	99
Figure 3.33	Computed (lines) and experimental (symbols) ethylene and acetylene profiles in the stoichiometric ($\phi = 1.00$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Kasper et al., (2007).	100
Figure 3.34	Computed (lines) and experimental (symbols) ethylene and acetylene profiles in the rich ($\phi = 2.57$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Kasper et al., (2007).....	100
Figure 3.35	Sensitivity coefficients for the reactions that have the largest effect on the peak concentration levels of ethylene in the rich ($\phi = 2.57$) low pressure ($p = 50$ mbar) premixed ethanol flame of Kasper et al. (2007).	101

Figure 3.36	Computed (lines) and experimental (symbols) CH ₃ profiles in the rich ($\phi = 2.57$) and stoichiometric ($\phi = 1.00$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Kasper et al. (2007) and the stoichiometric ($\phi = 1.00$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Leplat et al., (2008).	102
Figure 3.37	Computed (lines) and experimental (symbols) formaldehyde profiles in the rich ($\phi = 2.57$) and stoichiometric ($\phi = 1.00$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Kasper et al., (2007).	102
Figure 3.38	Computed (lines) and experimental (symbols) propargyl radical and benzene profiles in the rich ($\phi = 2.57$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Kasper et al. (2007).	103
Figure 4.1	Major reaction carbon pathways from fuel down to CO formation in the rich ($\phi = 1.80$) low-pressure ($p = 45$ mbar) (a) allene (Flame C) and (b) propyne (Flame D) laminar premixed flames. Minor fuel destruction paths leading to the formation of important stable intermediate species are also indicated (gray lines).	108
Figure 4.2	Major reaction carbon pathways from fuel down to CO formation in the stoichiometric ($\phi = 1.00$) low-pressure ($p = 45$ mbar) (a) allene (Flame A) and (b) propyne (Flame B) laminar premixed flames.	109
Figure 4.3	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) major products profiles in (a) Flame B (stoichiometric propyne flame) and (b) Flame C (rich allene flame).	110
Figure 4.4	Computed (lines) and experimental (symbols) fuel decay profiles in the stoichiometric and rich C ₃ H ₄ isomers flames A-D.	110
Figure 4.5	Selected rate constants for H and OH abstraction reactions for allene and propyne.	111
Figure 4.6	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C ₃ H ₃ profiles in Flames A, B and C.	114
Figure 4.7	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C ₃ H ₄ profiles in Flames A, B and C.	114
Figure 4.8	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) a-C ₃ H ₅ profiles in Flames B, C and D.	114
Figure 4.9	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C ₂ H ₂ profiles in Flames A-D.	115
Figure 4.10	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) CH ₃ profiles in Flames A-D.	116
Figure 4.11	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) CH ₂ O profiles in Flames C and D.	117
Figure 4.12	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) of C ₃ H ₂ profiles in Flames C-D.	118
Figure 4.13	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) of C ₂ H ₄ O isomer species profiles in Flames A and B.	118

Figure 4.14	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) for propene and ketene in (a) Flame A and in (b) Flame B.	118
Figure 4.15	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_4H_4 profiles in Flames C and D.	119
Figure 4.16	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_5 species profiles in (a) Flame C and (b) Flame D.	120
Figure 4.17	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_4H_2 profiles in Flames C and D.	120
Figure 4.18	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_5 species profiles in (a) Flames C and in (b) Flame D.	121
Figure 4.19	Relative contribution of benzene formation pathways in Flames A-D.	122
Figure 4.20	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_6H_6 profiles in Flames A-D.	122
Figure 4.21	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_6H_2 profiles in Flames C and D.	122
Figure 5.1	Major reaction carbon pathways up to and including acetylene formation in (a) the stoichiometric ($\phi = 1.00$), low pressure ($p = 45$ mbar) laminar premixed benzene flame of Dettleux and Vandooren (2009) (plain numbers) and in (b) the rich ($\phi = 1.78$), low pressure ($p = 40$ mbar) laminar premixed benzene flame of Yang et al. (2007) (numbers in parenthesis). Dash lines correspond to key C_1 and C_2 species formation routes (see text).	128
Figure 5.2	Computed (lines) and experimental (symbols) benzene profiles in the rich Flames A-C and F.	129
Figure 5.3	Computed (lines) and experimental (symbols) phenyl radical profiles in Flames A-C and in the rich ($\phi = 1.8$) flame of Richter et al. (2000).	130
Figure 5.4	Computed (lines) and experimental (symbols) phenol and phenoxy radicals profiles in Flame A and Flame C. Solid grey lines correspond to computations obtained using the provisional $C_6H_5+O_2$ product distribution based on the work of Tokmakov et al., (2005). Dashed grey lines correspond to $C_6H_5+O_2$ rate sensitivity computations using the total rate of Emdee et al. (1992) with the branching ratio of Frank et al., (1994) (see text).	131
Figure 5.5	Comparison between computations (lines) and measurements (symbols) in (a) the rich ($\phi = 1.5$) atmospheric pressure JSR of Ristori et al. (2001), and (b) the lean ($\phi = 0.91$) atmospheric pressure PFR of Emdee et al. (1992).	132
Figure 5.6	Comparison between computations (lines) and measurements (symbols) in the phenol flow reactor of Lovell et al. (1989).	133
Figure 5.7	Computed (lines) and experimental (symbols) exhaust CO and CO_2 values in p- $C_6H_4O_2$ oxidation in a PFR (Alzueta et al., 1998).	134

Figure 5.8	Comparison between computed (lines) and experimentally determined (symbols) C_6H_4 profiles in Flame A and Flame B.....	135
Figure 5.9	Comparison between computed (lines) and experimentally determined (symbols) (a) CO, (b) CO ₂ , (c) H ₂ and (d) H ₂ O in Flames D-F.	135
Figure 5.10	Comparison between computed (lines) and experimentally determined (symbols) H and OH radical profiles in the Flame A.	136
Figure 5.11	(a) Ignition time delays for $C_6H_6/O_2/Ar$ mixtures (Burcat et al., 1986) (b) Temperature gradient sensitivity coefficients for the $\phi = 2.0$ case.	137
Figure 5.12	Computed (lines) and experimental (symbols) (a) cyclopentadiene and (b) cyclopentadienyl radical profiles in Flames A-C.....	138
Figure 5.13	Computed sensitivity coefficients for the peak (a) cyclopentadiene and (b) cyclopentadienyl radical levels in the rich Flame C.	138
Figure 5.14	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) (a) C_4H_3 (b) C_4H_4 and (c) C_4H_5 species profiles in Flames A-C.....	139
Figure 5.15	Comparison between computations (lines) and experimentally determined (symbols) C_3H_4 species profiles in Flame C.....	140
Figure 5.16	Comparison between computations (lines) and experimentally determined (symbols) C_3H_4 species profiles in Flame A and Flame B.	141
Figure 5.17	Comparison between computations (lines) and experimentally determined (symbols) propargyl radical profiles in Flames A – C.....	141
Figure 5.18	Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_2 species profiles in Flames A – C.....	142
Figure 5.19	Computed (lines) and experimental (symbols) acetylene profiles in Flame B and in Flames D–F. ..	142
Figure 5.20	Computed (lines) and experimental (symbols) methane profiles in Flame A and in Flame C.....	143
Figure 6.1	(a) 3D CAD representation of the TPOX reformer. (b) Schematic representation of the TPOX reformer. Position of thermocouples along the reactor are also indicated. Temperature measurements were taken at the centre axis of the TPOX reactor using S-type thermocouples and at the reactor outlet with K-type one. Courtesy of TU-BAF (Al-Hamamre et al., 2007a).....	147
Figure 6.2	Effect of thermal load on the temperature profile in the TPOX reformer for an initial methane/air mixture $\lambda = 0.46$ and air preheat temperature of 700 °C. Courtesy of TU-BAF (Vourliotakis et al., 2008b; Al-Hamamre et al., 2009).	148
Figure 6.3	Effect of thermal load on the concentration profiles of the main species in the TPOX reformer for an initial methane/air mixture of $\lambda = 0.46$ and air preheating temperature of 700 °C. Equilibrium values from thermodynamic equilibrium calculations using the CHEMKIN EQUIL application (Reaction Design, 2006) and the NTUA.HMCS mechanism. Courtesy of TU-BAF (Vourliotakis et al., 2008b; Al-Hamamre et al., 2009). ..	148

Figure 6.4	Effect of air preheating temperature on the temperature profile in the TPOX reformer for initial methane/air mixture of $\lambda = 0.46$ and thermal load of 9 kW. Courtesy of TU-BAF (Vourliotakis et al., 2008b; Al-Hamamre et al., 2009).	148
Figure 6.5	Effect of air preheating temperature on the concentration profiles of the main species in the TPOX reformer for initial methane/air mixture of $\lambda = 0.46$ and thermal load of 9 kW. Courtesy of TU-BAF (Vourliotakis et al., 2008b; Al-Hamamre et al., 2009).	149
Figure 6.6	Comparison between computed (lines) and measured (symbols) species profiles for the oxidation of a natural gas blend (89.2% CH ₄ , 8.8% C ₂ H ₆ , 2% C ₃ H ₈) in a JSR. Initial conditions are $p = 1$ atm, $\lambda = 0.5$, $\tau = 120$ ms. Experimental data are from Dagaut and Nicolle (2005).	149
Figure 6.7	Comparison between computed (lines) and measured (symbols) species profiles in a methane plug flow reactor. Initial conditions are $p = 6$ atm, $\lambda = 5$. Experimental data are from Hunter et al. (1994).	150
Figure 6.8	Comparison between computed (lines) and measured (symbols) (a) methane and (b) acetylene profiles in the TPOX reformer using a single PFR model and for both adiabatic and fixed temperature conditions. Experimental conditions are $\lambda = 0.47$, $P_{th} = 9$ kW, $T_{in} = 700$ °C.	151
Figure 6.9	Comparison between computed (lines) and measured (symbols) (a) hydrogen and (b) carbon monoxide profiles in the TPOX reformer using a single PFR model and for both adiabatic and fixed temperature conditions. Experimental conditions are $\lambda = 0.47$, $P_{th} = 9$ kW, $T_{in} = 700$ °C.	151
Figure 6.10	Computed (a) axial and (b) radial velocity profiles in the TPOX reformer for the case of a rich ($\lambda = 0.46$) mixture at a preheat temperature of 700 °C and for a thermal power input of 9 kW _{th} .	153
Figure 6.11	Schematic representation of the equivalent TPOX reactor network consisting of two PSR in a row followed by a PFR.	155
Figure 6.12	Comparison between computed (lines) and measured (symbols) H ₂ , CO and CO ₂ profiles in the TPOX reformer using an equivalent reactor network. Experimental conditions are (a) $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 400$ °C $P_{th} = 18$ kW and (b) $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 700$ °C $P_{th} = 30$ kW.	156
Figure 6.13	Comparison between computed (lines) and measured (symbols) acetylene profiles in the TPOX reformer using an equivalent reactor network. Experimental conditions are (a) $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 400$ °C $P_{th} = 18$ kW and (b) $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 700$ °C $P_{th} = 30$ kW.	157
Figure 6.14	Computed exhaust H ₂ /CO and C ₂ H ₂ levels as a function of mixture stoichiometry and for an air preheat temperature of 500 °C.	157
Figure 6.15	Computed exhaust H ₂ , CO and C ₂ H ₂ levels as a function of air preheat and for a mixture stoichiometry of $\lambda = 0.48$.	157
Figure 6.16	Comparison between experimental data and numerical simulations for methane conversion and hydrogen yield in (a) pure methane pyrolysis (Case A) and (b) methane/ethane pyrolysis (Case C).	160
Figure 6.17	Comparison between experimental data and numerical simulation for (a) methane conversion and hydrogen yield and (b) CO and CO ₂ exhaust levels in methane pyrolysis in the presence of CO ₂ (Case B).	160
Figure 6.18	Comparison between estimated water levels against numerical predictions at the reactor.	163

Figure 6.19	Reaction quotient and equilibrium constant for the water-gas-shift reaction.....	163
Figure 6.20	Comparison between experimental data (symbols) and numerical simulation (lines) for C ₂ H ₆ exhaust levels in (a) Case A, (b) Case B and (c) Case C.....	164
Figure 6.21	Comparison between experimental data (symbols) and numerical simulation (lines) for C ₂ H ₄ exhaust levels in (a) Case A, (b) Case B and (c) Case C.....	164
Figure 6.22	Comparison between experimental data (symbols) and numerical simulation (lines) for C ₂ H ₂ exhaust levels in (a) Case A, (b) Case B and (c) Case C.....	165
Figure 6.23	Comparison between experimental data (symbols) and numerical simulation (lines) for C ₃ H ₆ exhaust levels in (a) Case A, (b) Case B and (c) Case C.....	166
Figure 6.24	Comparison between experimental data (symbols) and numerical simulation (lines) for a-C ₃ H ₄ (allene) exhaust levels in (a) Case A, (b) Case B and (c) Case C.....	166
Figure 6.25	Comparison between experimental data (symbols) and numerical simulation (lines) for C ₆ H ₆ exhaust levels in (a) Case A, (b) Case B and (c) Case C.....	166
Figure 6.26	Exhaust syngas yield (a) and fuel consumption (b) as a function of CO ₂ dilution and reactor temperature.	168
Figure 6.27	Overall syngas efficiency for parametric computations I-V.....	168
Figure 7.1	Comparison between computed and experimentally determined major species (H ₂ , CO, CO ₂) and intermediates (CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆) at an ethanol reformer exit. (a) $\phi = 6$, $\tau_{\text{res}} = 2$ s, T = 800 °C and (b) $\phi = 3$, $\tau_{\text{res}} = 4$ s, T = 800 °C. Experimental data are from Christensen et al. (2004).....	172
Figure 7.2	Computed major species profiles along an ethanol reformer (Christensen et al. (2004)) for $\phi = 6$, $\tau_{\text{res}} = 2$ s, T = 800 °C.....	173
Figure 7.3	Sensitivity coefficients for H ₂ concentration (a) at a distance of 10 cm from the reactor inlet and (b) at a distance of 25 cm from the reactor inlet (Christensen et al., 2004). Computations performed for $\phi = 6$, $\tau_{\text{res}} = 2$ s, T = 800 °C.....	175
Figure 7.4	Acetylene, ethylene and ethane concentration profiles along an ethanol reformer (Christensen et al., 2004) for $\tau_{\text{res}} = 2$ s, T = 800 °C. Symbols refer to the $\phi = 6$ case and lines to the $\phi = 3$ case.....	176
Figure 7.5	Sensitivity coefficients for C ₆ H ₆ levels at the location of its maximum formation rate (at a distance of 25 cm from the reactor inlet (Christensen et al., 2004). Computations performed for $\phi = 6$, $\tau_{\text{res}} = 4$ s, T = 800 °C.	178
Figure 7.6	Temperature evolution as a function of time in a closed PSR for initial temperatures from T _{in} = 650 K to the highest T _{in} where ignition occurs after 5 ms (see text). (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.	179
Figure 7.7	Computed H ₂ mole fraction profiles as a function of time in a PFR for temperatures in the range 750 – 1500 K and for a stoichiometry of $\phi = 2$. (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.....	181

Figure 7.8	Computed CO mole fraction profiles as a function of time in a PFR for temperatures in the range 750 – 1500 K and for a stoichiometry of $\phi = 2$. (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.	182
Figure 7.9	Computed exhaust species mole fraction profiles for a typical TPOX reformer having a characteristic residence time of 500 ms.	184
Figure 7.10	Computed C ₆ H ₆ mole fraction profiles as a function of time in a PFR for temperatures in the range 750 – 1500 K and for a stoichiometry of $\phi = 4$. (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.	185
Figure 7.11	Computed H ₂ mole fraction profiles as a function of time in a PFR for temperatures of 900 K and 1200 K and for a stoichiometry range of $\phi = 2 - 6$. (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.	187
Figure 7.12	Computed CO mole fraction profiles as a function of time in a PFR for temperatures of 900 K and 1200 K and for a stoichiometry range of $\phi = 2 - 6$. (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.	188
Figure 7.13	Computed C ₆ H ₆ mole fraction profiles as a function of time in a PFR for temperatures of 900 K and 1200 K and for a stoichiometry range of $\phi = 2 - 6$. (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.	189
Figure 7.14	Computed efficiencies as a function of time in a PFR for temperatures of 900 K and 1200 K and for a stoichiometries range of $\phi = 2$ and $\phi = 4$. (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.	191
Figure 8.1	Predictions of heat release per unit volume as a function of inlet temperature and fuel concentration, for a constant residence time value ($t_{res} = 5$ ms).	199
Figure 8.2	Predictions of heat release per unit volume as a function of inlet temperature for five characteristic values of fuel concentration ($t_{res} = 30$ ms).	200
Figure 8.3	Predictions of heat release per unit volume as a function of inlet temperature for five characteristic values of residence time ($Y_{fuel} = 0.06$).	201
Figure 8.4	Predictions of heat release per unit volume as a function of residence time for five characteristic values of fuel concentration ($T_{in} = 740$ K).	202
Figure 8.5	Predictions of fuel mass rate of consumption per unit volume as a function of inlet temperature and fuel concentration, for a constant residence time value ($t_{res} = 5$ ms).	202
Figure 8.6	Predictions fuel mass consumption rate per unit volume as a function of inlet temperature for five characteristic values of fuel concentration ($t_{res} = 30$ ms).	203
Figure 8.7	Predictions of fuel mass consumption rate per unit volume as a function of inlet temperature for 5 characteristic values of residence time ($Y_{fuel} = 0.06$).	204
Figure 8.8	Predictions of species mole fraction as a function of inlet temperature for 2 characteristic inlet fuel concentration values ($t_{res} = 5$ ms).	205
Figure 8.9	Predictions of CH ₂ O, CO, OH and HO ₂ mass rate of production per unit volume as a function of inlet temperature for five characteristic values of fuel concentration, at a constant residence time ($t_{res} = 5$ ms).	206
Figure 8.10	Predictions of heat release rate per unit volume for the reactions exhibiting maximum absolute endothermic and exothermic values ($t_{res} = 5$ ms).	207

Figure 8.11	Computed outlet temperature sensitivity coefficients.	208
Figure 8.12	Predictions of PSR temperature increase as a function of inlet temperature, fuel concentration and residence time.	209
Figure 9.1	The conceptual integrated SOFC system considered in this work.	214
Figure 9.2	(a) General layout of the SCFV loop type reactor, courtesy of Katsourinis (2008). (b) Equivalent reactor network.	216
Figure 9.3	Predicted temperatures at the reactor exit using CFD (spatially averaged) and reactor network methodologies for three initial temperatures and for power of 9 kW _{th}	217
Figure 9.4	Computed exhaust mixture composition for (a) T _{in} = 633 K, P = 9 kW _{th} and (b) T _{in} = 733 K, P = 12 kW _{th}	217
Figure 9.5	Measured and simulated temperature profiles in the SCFV of Edenhofer et al. (2007).	218
Figure 9.6	Predicted onset of ignition in the SCFV of Edenhofer et al. (2007) with (a) Curran et al. (1998) and (b) Tao et al. (2004) mechanisms. Computations performed in an adiabatic closed PSR.	219
Figure 9.7	Reforming unit efficiency as a function of initial n-heptane-air mixture stoichiometry. Initial temperature: 700 K.	220
Figure 9.8	Computed NO and C ₂ H ₂ levels at the fuel preparation unit exit as a function of initial n-heptane-air mixture stoichiometry. Initial temperature: 700 K.	221
Figure 9.9	The integrated SOFC reactor network.	222
Figure 9.10	Simulated evolution of major species along the integrated SOFC system operating on n-heptane with an initial mixture composition of λ = 0.6 and SCFV inlet temperature of 700 K. Nominal power of 10 kW. Values refer to each component exit.	222
Figure 9.11	Computed molar OH to H ratio along the SOFC reactor network. Operation conditions same as in Fig. 9.10.	224
Figure 9.12	Comparison between computed species profiles in the off-gas burner following “thermal” (grey dashed) and cool flame (black solid) vapourization.	224
Figure 9.13	Comparison between computed (a) net heat release and (b) radical species profiles in the off-gas burner following “thermal” (grey dashed) and cool flame (black solid) vapourization.	225

List of tables

Table 2.1	Parts of the C ₁ -C ₆ detailed mechanism that have been studied in the frame of the present work, also as compared with the starting LS mechanism.	46
Table 2.2	Summary of specific mechanism development.	54
Table 2.3	Fundamental configurations used for development and validation of reaction kinetic schemes.....	55
Table 2.4	Degree of mixing in typical research reactors utilized in combustion chemistry studies (adopted from Wang, 2012).	55
Table 3.1	Validation targets for the mechanism development in the present study. *Initial Temperature.	72
Table 3.2	Premixed flames experimental conditions as given in their reference papers; Xi: species mole fraction; T _{adiab} has been calculated using the EQUIL module of CHEMKIN suite and the proposed detailed mechanism, at 300K. T _{measured} : T _{max} , see text for information about the experimental technique in each case.	73
Table 3.3	A summary of the preferred heats of formation of some previous ethanol mechanisms and the corresponding values form the Burcat database. Values are in kJ/kmol and refer to 298 K.....	76
Table 4.1	Selected published mechanisms for the C ₃ H ₄ combustion. Please note that the selection has been limited to mechanisms being able to tackle C ₃ H ₄ fuel chemistry and not only C ₃ H ₄ intermediate species chemistry. The selection of the above mechanism has been partly based on the preliminary study on the C ₃ chemistry assessment presented in Vourliotakis et al. (2011c).	107
Table 4.2	Experimental conditions for C ₃ H ₄ low pressure laminar premixed flames computed in the present work. Information is exclusively based on the explicit data given in original references. Velocity values refers to 298 K conditions. In all flames, the measured temperature profile was imposed on computations.....	107
Table 4.3	Heat-of-formation values (at 298K) used in the present mechanism for important C ₃ H _x species (x=1, 2, 3, 4, 5) and C ₃ H ₂ O.	113
Table 5.1	Experimental conditions for benzene laminar premixed flames computed in the present work. Information is exclusively based on the explicit data given in original references. In all flames the measured temperature profile was imposed on computations.	126
Table 5.2	Experimental conditions for benzene jet (JSR) and perfectly (PSR) stirred reactors computed in the present work. Information is exclusively based on the explicit data given in original references.	126
Table 5.3	Experimental conditions for benzene flow reactor computed in the present work. Information is exclusively based on the explicit data given in original references.....	127
Table 5.4	Experimental conditions for phenol plug flow reactor pyrolysis and oxidation experiments considered in the present work. Information is exclusively based on the explicit data given in original references. In all cases nitrogen was the dilution gas.	127
Table 5.5	Experimental conditions for ignition time delay experiments considered in the present work. Information is exclusively based on the explicit data given in original references. In all cases argon was the dilution gas.	127

Table 5.6	Experimental conditions for p-benzoquinone plug flow reactor pyrolysis and oxidation experiments considered in the present work. Information is exclusively based on the explicit data given in original references. In all cases nitrogen was the dilution gas	127
Table 6.1	Gas analyzers system (adopted from Al-Hamamre et al., 2007a)	146
Table 6.2	Initial species mole fractions for the experiments of Cases A-C. Gas residence time t_{res} (s) = $4550/T(K)$ Experiments reported in Keramiotis et al. (2012).	158
Table 6.3	Initial species mole fractions for the CO ₂ dilution parametric study.	167
Table 7.1	Equilibrium reforming efficiency values for the cases considered in Fig. 7.19.	192
Table 8.1	Variation range of selected independent parameters.	198
Table 8.2	Initial composition and stoichiometry values (expressed both as air-to-fuel and fuel-to-air equivalence ratio) for all the mixtures considered in the present work.	210

PART A – Introduction and setting of the work into the bigger picture

Chapter 1 – Introduction: Cleaner and more efficient energy production

1.1 The energy problem and its environmental considerations

The importance of the energy problem has been recognized among the people of all social standings as early as the energy crisis of 1970s. Energy policy is important because energy is at the core of economic and social activity in industrialised countries. Energy costs affect not only industries with large energy consumption but also strongly affect “the industry” as a whole sector, and even the cost of living of citizens, notably because of the impact of energy prices on transport cost and space heating. The study of energy related topics has been considered as an emerging interdisciplinary area devoted to finding new methods of sustainable energy production and improving the efficiency of existing systems. Furthermore, the social, environmental as well as the economic and scientific aspects of conventional and sustainable energy production and use should be effectively addressed.

Preservation of humanity lifestyle at current standards requires maintenance of the total energy supply flux in every aspect of our activities. However, this effort is currently being constrained by the limited amount of the currently exploitable resources, and the current state-of-the-art level of technology utilized for converting primary energy sources into the desired energy form for use by the end-users. Trends in energy supply and demand are affected by factors that are difficult to predict, including fuel availability and prices, global economic growth, advances in technologies, and future public policy decisions. On top of the above, world primary energy consumption is constantly increasing, with fossil fuels and conventional primary energy sources (coal, oil, gas), still constituting about 80% of the total energy consumption (IEA, 2011).

The evolution of the world commercial energy use through the years after the Industrial Revolution up to present is shown in Fig. 1.1. The world commercial energy use has been almost exponentially increasing after the 1960s, also indicating the associated world economic growth. The graph also presents the fuel mix corresponding to the demand at each time; note that after the 1990s, there is an almost proportional growth in each primary energy source share (considering both fossil and renewable sources), which may seem to be counterintuitive with targets set by e.g. the Kyoto Protocol (e.g. Böhringer, 2003). It is interesting to note that the observed demand growth in recent years is mainly driven by the non-OECD¹ economies; for example, in the year 2010 the relative contributions were almost equal, while projections for 2030 claim an almost 70% share in favour of these countries and their economies (BP, 2011). However, policies to constrain carbon emissions become gradually

¹ OECD: Organisation for Economic Co-operation and Development

tighten and this is expected to result in a change of, at least, the curvature (if not the trend) of the lines presented in Fig. 1.1.

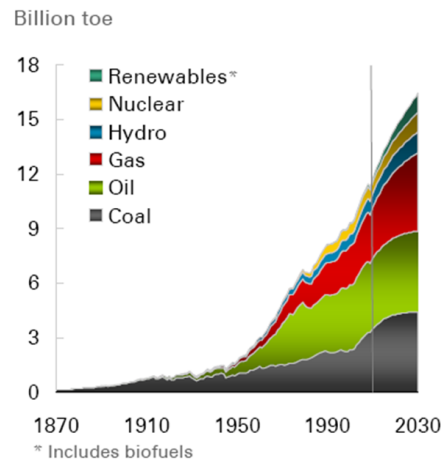


Figure 1.1 World commercial energy use by energy source (BP, 2011).

Environmental concerns have arisen from the indisputable fact that carbon dioxide concentration in the atmosphere is rising. Figure 1.2 shows measurements of the CO₂ concentration in the air from the year 1000 AD to the present. Carbon dioxide is one of the principal (together with CH₄ and N₂O) greenhouse gases. Increasing the greenhouse effect increases the average global temperatures, which in turn result into many other adverse effects (e.g. extreme local temperature conditions, droughts, ice melting etc.) (e.g. NASA, 2012). Naturally, there is a direct link between the increased energy consumption and the global CO₂ and GHGs emissions. Global CO₂ emissions as a function of energy use by fossil fuel (BP, 2011) are presented in Fig. 1.3. Interestingly, the relative contribution of coal appears to be continually growing, despite the fact that it has been recognized as the fuel driving global emissions growth. Again, this can be attributed to high energy demand of the non-OECD economies (e.g. IEA, 2011) and also partially to the availability of novel advanced and very efficient large scale coal power plants (e.g. Beér, 2000; Yang *et al.*, 2010).

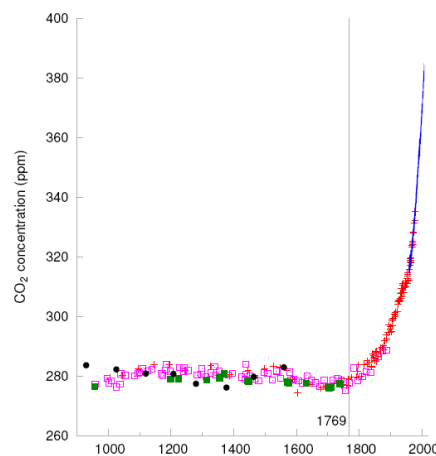


Figure 1.2 Carbon dioxide (CO₂) concentrations (in parts per million) for the last 1100 years, measured from air trapped in ice cores (up to year 1977) and directly in Hawaii (from year 1958 onwards). The year 1769 is especially marked as it corresponds in the year which James Watt patented his steam engine (MacKay, 2009).

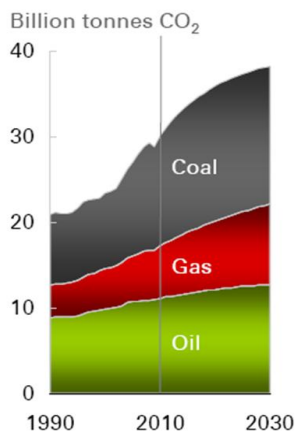


Figure 1.3 Temporal evolution of CO₂ emissions discriminated by primary energy source (BP, 2011).

Further, issues of security of supply have also gained significance, since the known and proven reserves are not at all equally distributed around the world, promoting thus unstable geopolitical situations. To tackle the previously described situation, two strategies can be followed concurrently: first, society will need to progressively reduce the utilization of fossil fuels and rely more on sustainable sources of energy in order to ensure security of supply, protect the environment and unlock itself from geographically limited sources of energy, while, secondly, an extensive shift to more efficient technologies must be performed.

Accordingly, Renewable Energy Sources (RES) will be called to cover a significant part of our future energy needs. While any energy form that is naturally replenish can be considered as a potential RES, wind, solar, geothermic energy and biomass are considered to be readily exploitable, featuring also an acceptable degree of technological maturity (e.g. Sørensen, 2010). Additionally, the development and use of renewable and alternative biofuels, mainly for use in the transportation sector (as liquid biofuels), is considered to be of great importance (e.g. Demirbas, 2007, 2008). Directives of the European Commission (EC, 2009) have established aggressive policy targets such that the EU will reach a total of 20% share of energy production from renewable sources by 2020 and a 10% share of renewable energy particularly in the transport sector. The above figures lie within the ambitious “20-20 by 2020” (meaning: reduce greenhouse gas levels in the atmosphere by 20%, increase 20% share of renewable energies in EU energy consumption) goal of the EU (EC, 2008a, 2008b). Additionally, renewables contributed up to 8% (excluding liquid biofuels) in the US total energy consumption in the year 2010 (US DOE, 2011a) while projections based on current policies suggest that fossil fuels will still provide 78% of US energy use in 2035 (US DOE, 2011b). Thus, although renewables grow rapidly, even under the most optimistic scenarios, RES contribution to the world energy production will be of the order of 20%, and consequently, at least for the foreseeable future, would still be largely based on conventional primary energy sources (coal, oil and gas). Since carbon based energy production is directly related to combustion processes, significant improvements in the efficiency of energy conversion and production engines and devices should be made.

1.2 Fuels and technologies

There is a wide palette of available fuels and technologies to choose from in order to satisfy the energy needs of a particular stationary and transport application. In a broad sense, there is a conversion system (the *engine*) which converts *fuel* energy into a desirable energy form, such as mechanical work electrical or/and thermal power, while generating a series of undesired by-products (pollutants). The current overspending of resources calls for optimization of the engine conversion process also through the introduction of new technological concepts and novel fuels. The development of new engines and technologies, and, on the other hand, the utilization and exploitation of novel advanced fuels, either for new or existing engines, would improve the current state-of-the-art of the energy conversion infrastructure. Enhanced efficiency would directly result in significant fuel savings whilst retaining nominal energy output. Furthermore, utilization of any “non-conventional” fuel or energy source or energy carrier, in an overall more efficient pattern (either due to a superior, in terms of energy content, fuel, or due to use of better designed engines), may also result in considerable primary energy savings. Indeed, it is tempting to suggest that, by integrating the designing of fuels, conversion processes, and engines for optimized performance, breakthrough advances can be made on enhanced energy conversion and reduced emissions (e.g. Law, 2011).

Historically, fossil fuels have by far constituted the *fuel* of choice for the majority of applications, and the conversion process in an *engine* is largely based on an appropriate thermodynamic cycle. Such *engines* are commonly called *thermal engines* and invariably utilize a combustion process². Typical examples include the reciprocating internal combustion engines and gas turbines, with both technologies utilizing a conventional combustion mode (either premixed or diffusion, depending on engine configuration) and thus directly limited by second thermodynamic law considerations. The search for thermal engines that can substantially improve thermal efficiency and simultaneously reduce exhaust emissions, has led to the investigation of novel combustion modes. Efforts to move away from *conventional flames* (high temperatures, significant heat losses, very sooty) and go towards regimes characterized by *high mixing, low temperatures and controlled heat release rates* have been conducted. Operation in the above novel regimes constitutes the most prominent feature of new combustion modes, such as Homogenous-Charge Compression-Ignition (HCCI), Stratified-Charge Compression-Ignition (SCCI), Premixed Charge Compression Ignition (PCCI), Reactivity Controlled Compression Ignition (RCCI). Parallel similar technologies for stationary applications include the utilization of flameless furnaces and FLOX burners, as well as the HiTAC (High Temperature Air Combustion) technology.

The increasing use of alternative fuels has considerably contributed to the available spectrum of fuel options either for use in thermal engines, or in general in energy conversion devices. Key alternative fuels include first, second and third generation biofuels, with emphasis put on bio-alcohols (methanol, ethanol, butanols) and biodiesel (methyl esters) and small alternative hydrocarbon fuels, most notably syngas (H₂/CO mixtures) and

² Combustion can be defined as a “rapid oxidation process releasing heat”, e.g. Turns (2012).

biogas (mainly CH₄/CO₂ mixtures). Synthetic fuels formulated via Fischer-Tropsch process (i.e. CO+H₂ → C_xH_y) and xTL fuels (x = G (gas) or C (coal) or B (biomass)) for aviation applications are also gaining increased interest.

Besides the fuel-engine combination, system integration strategies such as exhaust gas recirculation (EGR) are utilized in order to control pollutant chemistry and ignition characteristics. Engine performance optimization together with minimized emission requires an in depth understanding between the links of fuel, engines, operation modes and pollutant formation processes. The aforementioned energetic, technological, environmental and economic concerns convey the imperative need to understand the fundamental aspects of combustion processes.

Targeted experimental campaigns in tandem with advanced combustion modeling are essential for going one step beyond the current state-of-the-art. However, experiments can be time consuming and expensive. Numerical combustion modeling is thus an essential complementary tool to any engine, or generally, energy conversion device experiments. The combination of computational fluid dynamics (CFD) and kinetics provides the promise for optimizing engine performance as well as minimization of pollutants emission. Combustion involves complex chemical mechanisms, which are made up of large numbers of elementary chemical reactions. An accurate quantification of system efficiency and performance as well as pollutant emissions requires a comprehensive description of intermediate and high temperature fuel chemistry that can only be performed through a detailed kinetics approach. Nonetheless, an additional difficulty relates to the complex interactions of fundamental processes in several components of thermo-chemical systems, which are characterized by complex flow patterns coupled with chemical processes spanning a wide range of timescales, as it will be discussed in Chapter 2.

Summing up, the above discussion has been focused on retaining a conventional technology (engine) but altering and improving the underlying combustion mode and fuel utilization. Another way to tackle the problem, is to utilize an alternative *engine* technology while exploiting the current knowledge of fuel technology and infrastructure. Fuel cell systems constitute such a promising alternative technology for both automotive and stationary applications. Fuel cells are energy conversion devices converting the chemical energy of a hydrocarbon fuel into electricity and heat through a series of thermo-chemical and electrochemical reactions. These systems operate at relatively low and controlled temperatures, as compared to conventional power generating systems, and have a potential for improved efficiency coupled with reduced emissions. Some excellent reviews on fuel cell fundamentals and technology can be found in, e.g. Wang *et al.* (2011), Singhal and Kendall (2004), Sundarrajan *et al.* (2012), McPhail (2011), Merle *et al.* (2011), Kordesch and Simander (1996), Larminie and Dicks, (2003), Vielstich, Lamm and Gasteiger (2003). There are several types of fuel cells, mainly differentiated by the type of electrolyte and the range of operating parameters, such as fuel and temperature. Appendix II summarizes various types of fuel cells and their operating characteristics, i.e. typical fuels and

oxidants, generic anodic and cathodic reactions, electrolytes and operating temperature range. In the context of the present work, particular focus is paid on the Solid Oxide Fuel Cells (SOFC).

1.3 SOFC systems: applications, fuels and description of components – A brief discussion

Solid Oxide Fuel Cells, have two unique characteristics that make them ideal candidates for a number of applications. They are solid devices without any moving parts and operate at relatively high temperatures (800 – 1300 K, ca. 650 – 1000 °C) over varying load conditions yielding exploitable heat and electricity. As such, their operation is not limited by second law considerations and they can achieve very high efficiencies, particularly at low to intermediate powers (e.g. DoE, 2004).

1.3.1 Range of applications – hybrid systems with SOFCs

Also due to their high operating temperatures, SOFCs can be incorporated into hybrid systems with combined heat and power (CHP) capabilities (e.g. Holtappels and Stimming, 2003; Singhal and Kendall, 2004; Kee *et al.*, 2005), where overall efficiencies up to 70% or even more can even be expected in combined SOFC – gas turbine power systems (e.g. Singhal, 2000). In general, such high efficiencies can be accomplished through a variety of integration strategies including both direct (e.g. with high pressure Brayton cycle) and indirect (e.g. with absorption cycle) thermal coupling for power generation, e.g. (Singhal, 2000; Zhang *et al.*, 2010). Additionally, SOFC systems are potentially ideal candidates for decentralised micro-cogeneration (m-CHP) systems, producing both heat and electricity in a certain ratio to each other, providing potential reductions in carbon emissions and costs by generating both heat and electricity locally with efficient fuel use and by offsetting the use of centrally-generated electricity from the grid. Higher carbon savings of fuel cell-based m-CHP systems stem from the fact that fuel cells have a relatively low heat to power ratio (HPR~0.6-3:1) as compared to other m-CHP technologies (e.g. ICE, Stirling engines, micro-turbines), being more suitable to match the base-load requirements of residential applications. Fuel cell-based m-CHP systems may also offer higher carbon savings due to their potential to operate with higher electrical efficiencies. By achieving a higher power-to-heat ratio they could also potentially be used more effectively in applications where lower levels of heat are required (Zink *et al.*, 2007). Further information relevant to the suitability of SOFC systems for use in the residential sector are given in Appendix V.

1.3.2 Fuels for SOFCs – Reforming Technologies

In principle, SOFCs are fuel flexible and can operate either on hydrocarbon or reformed-hydrocarbon fuels. Due to their high operating temperatures, SOFC operation directly on hydrocarbon fuels is possible, e.g. (Gorte *et al.*, 2003), but practical systems rely entirely on fuel reforming processes in order to convert the fuel into hydrogen and/or syngas, e.g. (Kee *et al.*, 2005). Syngas mixtures, in particular, are ideally suited for use in SOFC systems, with pure CO also being a viable option (Kee *et al.*, 2008). Currently, methane is the fuel of choice in fuel cell

applications mainly in view of its high hydrogen to carbon ratio (e.g. Naidja *et al.*, 2003). Reforming of higher pure hydrocarbons (e.g. butane) and practical fuels (e.g. gasoline and diesel) is also an option but has been shown to result in a reduced overall fuel conversion into hydrogen (Naidja *et al.*, 2003).

On the other hand, the use of alternative, non-fossil fuels as syngas sources to feed SOFC systems, is steadily increasing due to energy security and supply issues as well as concerns about climate change. Renewable methane sources, such as biomass or biogas from anaerobic digestion gas from municipal waste incinerators (Farhad *et al.*, 2010), can also be utilized as syngas sources to feed SOFC systems (Joensen and Rostrup-Nielsen, 2005). Synthetic natural gas (SNG) and biogas produced from biomass are promising, environmentally-friendly, alternative fuels for use in SOFC applications, particularly for small scale domestic applications. For example, bio-alcohols constitute an additional possibility. Ethanol in particular, is a renewable fuel, provided it is derived from feedstock, biomass (e.g. Lindström *et al.*, 2009) and waste products (e.g. McLean and Lave, 2003), and has a high enough hydrogen content in order to be a candidate for hydrogen production in fuel cell systems through a reforming process (e.g. Agarwal, 2007). Essentially, any mixture rich enough in H₂ and CO that does not lead to carbon deposition in the anode can in principle be utilized in SOFCs, e.g. (Farhad *et al.*, 2009).

Despite the flexibility in the primary fuel of the SOFC systems, a suitable reforming process always takes place in practical applications. Internal reforming³ at the stack of large scale systems is possible and has been demonstrated (Leone *et al.*, 2012; Evely, 2012), but external reforming is generally preferable over internal reforming, owing to the relatively high operating temperatures and the increased risk of carbon deposits and anode deactivation. Available reforming technologies include steam reforming (SR), partial oxidation (POX) and autothermal reforming (ATR). The exothermic POX process appears advantageous in terms of system complexity and integration, since there is no need for an external heat source or a water balance. However, at the same time it is characterised by a relatively low hydrogen yield. In order to optimize hydrogen production, POX reformers are usually operated at very low air-to-fuel ratios, leading thus to increased soot formation and reduced overall reaction rates (e.g. Pedersen-Mjaanes *et al.*, 2005; Lemke *et al.*, 2005). The overall reaction rate can be enhanced by the use of a catalyst as in a CPOX reformer, allowing to operate soot-free at very low air-to-fuel ratios. However, catalysts are sensitive against poisoning, get easily damaged by temperatures above 1000°C and show a tendency to degenerate by age. A very promising alternative would be to enhance the reaction rate by internal heat recuperation that can be achieved by performing the partial oxidation in an inert porous material (TPOX reformer) and a prototype SOFC design incorporating such a TPOX reformer has been reported (Al-Hamamre *et al.*, 2008). The reforming process takes place in a non-catalytic environment, so

³ Internal or External reforming: Categorization deals with the heat source needed in order reforming to take place. Internal reforming systems can be integrated to the anode (either as indirect or direct internal reforming – e.g. Lamirne and Dicks, 2003), or reforming can be performed directly in the anode with the presence of a suitable catalyst (The anode consists normally of nickel/yttria stabilized zirconia (Ni/YSZ) cermet, e.g. Jacobson *et al.*, 2011).

deactivation problems are not relevant. Note also that TPOX operating conditions are also suitable for the reforming of hydrocarbons with high sulphur content, valuable characteristic when marine borne applications are concerned (van Rheinberg et al, 2007). Finally, the reactor has a good dynamic response (to load variation) and results in an overall simple system design.

Finally, a TPOX reactor is in ideal agreement with the desired SOFC fuel interchange-ability, as it is very fuel flexible since the fuel conversion and product yield depend on operating parameters and are not constrained by potential fuel-catalyst incompatibilities. In order to achieve efficient operation in the absence of a catalyst, high temperatures in excess of 1000 K (ca. 1300 °C) are required. This is not an issue in SOFC systems since they already operate at elevated temperatures. However, high temperatures combined with fuel rich reformat mixtures provide ideal conditions for carbon deposits. Efficient operation of the fuel cell system requires not only optimization of the hydrogen/syngas yield, under a wide range of operating conditions, but also minimization of the potentially harmful carbonaceous species formation. The total amount of carbon at the reformer exit is of major importance since the mixture is subsequently fed into to the porous anode (e.g. Kee *et al.*, 2005) where electrochemical oxidation takes place.

1.3.3 Integrated SOFC system

SOFC are relatively complicated systems, comprising components featuring different operating requirements, flow patterns and chemical behaviour. A layout of a typical SOFC system for domestic scale applications is presented in Fig. 1.4. The system can in principle operate both with gaseous fuels, such as natural gas, as well as with liquid fuels, including industrial gas oil (IGO) and biodiesel. The overall system consists of three main sections: the fuel processing stage, providing the stack with a suitable fuel mixture, the SOFC stack with associated power electronics and the balance-of-plant (BoP) section⁴. Liquid fuels are preheated and vapourized in a suitable vapourizer reactor, before entering the reformer, where conversion to syngas takes place. A heat recuperator employs the reformer exhaust gases in order to preheat the vapourizer inlet air. The reformat subsequently passes through a soot trap before entering the fuel cell stack anode. Anode exhaust gases are further burned in a suitable off-gas (porous or conventional) burner, which in turn provides heat both to the cathode and to the reforming process if needed. Exploitable electricity and heat are delivered by the stack and off-gas burner exhaust stream.

⁴ The Balance Of Plant (BoP) is, a term borrowed from the energy industry meaning “the remaining systems, components, and structures that comprise a complete power plant or energy system that are not included in the prime mover and waste heat recovery (ex. gas turbine, steam turbine, HRSG, waste heat boiler, etc.) systems”.

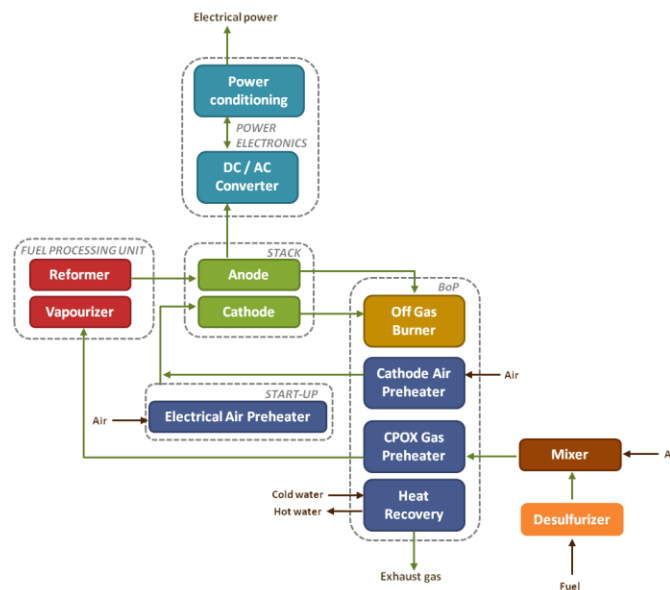


Figure 1.4 Schematic representation of an SOFC based micro-CHP system for domestic applications (Frenzel et al., 2012).

Over the last decade, SOFC technology has reached a certain degree of maturity both at component and system level. However, further advances require both the optimization of individual components and the development of simulation methodologies for technology assessment, at a system level, in order to provide optimum component integration. Since SOFC systems are largely fed with hydrocarbon fuels and not pure hydrogen or prefabricated syngas mixtures, a crucial stage in the roadmap of its technology evolution is the assessment of the overall system performance from a thermo-chemical aspect. The high temperatures and fuel rich conditions prevailing in SOFC reformers and/or the stack anode provide ideal conditions for soot and coke formation and deposition which in turn can seriously affect system performance. Depending on the primary fuel composition, pollutants such as NO_x , SO_x and toxic oxygenated species (e.g. aldehydes) may also be formed. The strong coupling between homogeneous gas-phase chemistry, heterogeneous and catalytic chemistry, and electrochemistry further convolutes the challenge of understanding and controlling the fundamental processes determining system efficiency and (energy and environmental) performance. Accordingly, the optimum design of such systems requires, among others, the development/application of a versatile and robust computational approach/tool, able to handle diverse fuel patterns and complex thermo-chemistry, and provide a guide for optimum material use. Such tools already exist for individual components, featuring different levels of flow and chemistry insight. However, extension of the above detailed techniques to a systemic level is currently lacking and system simulation and optimization tools are currently based primarily on thermodynamic approaches.

1.4 Scope of the thesis and research approach followed

The scope of the present thesis is, at first, to develop, and then to implement detailed thermo-chemical tools, suitable for an accurate and thorough performance and emission assessment of advanced energy conversion

systems. SOFC based systems have been chosen, in particular, for the application of the developed tools because they are a novel technology at the pre-commercialization level which operation is largely dependant on the thermo-chemical conversion of practical fuels. SOFC systems are largely kinetically controlled systems, requiring a fuel preparation unit in order to feed their stacks with rich in H₂ and CO reformat mixtures, while the exact reformat chemical composition is principally responsible for fuel utilization, power output and pollutant emissions.

Naturally, an accurate description of initial fuel conversion into a useful reformat necessitates the development of detailed chemical kinetic combustion chemistry models for various commonly used conventional and alternative fuels. Within the thesis, a comprehensive kinetic scheme able to describe the combustion chemistry of conventional and alternative C₁-C₆ fuels is systematically developed based on a strict methodological approach and utilizing solid fundamental information. The development of suitable methodologies to facilitate detailed kinetic schemes for the thermo-chemical modeling of complex energy conversion systems, both at a component and at a system level is also addressed in the present work, primarily by exploiting specialized detailed chemical kinetic models in the framework of a reactor network based approach.

The present thesis follows a “multi-scale” approach to address the issue of the thermo-chemical modeling and assessment of integrated high temperature fuel cell systems. In particular, at a *micro-scale* level, a detailed chemical kinetic scheme for C₁-C₆ hydrocarbon fuels conversion under various conditions, also addressing the prevailing conditions at the various fuel cell components, is developed and assessed. Fundamental investigations are related to the chemistry of key conventional and alternative hydrocarbon fuels leading to comprehensive detailed kinetic mechanisms for the description of both fuel conversion and carbon formation processes.

At a *meso-scale* level, thermo-chemical methodologies to support the fluid and chemistry simulation of SOFC components are also developed. Numerical investigations on the performance and optimization of individual SOFC components are supported by focused experimental campaigns in practical devices and ideal reactors, aimed at providing essential data for the validation of the developed models. Integration of these methodologies in Computational Fluid Dynamics (CFD) codes via the implementation of the Reaction Network Approach (RNA) for the thermo-chemical modelling of SOFC components for hydrocarbon fuel preparation and reforming are demonstrated.

Finally, at a *macro-scale* level, the formulation and evaluation of a complete reaction network for an integrated SOFC system, incorporating individual components of representative SOFC systems is realized. Although the concept of reactor networks is widely employed in the simulation of chemical processes, its coupling with detailed chemical kinetics and physical parameters and its application at SOFC system level is a significant novelty.

The overall outcome of the thesis is the development of a single detailed chemical kinetic model capable of describing fuel conversion and pollutant formation processes in the oxidation and combustion of a variety of fuels and the formulation of appropriate methodologies utilizing detailed models at a component and system level, to comprehend the interconnections between functional and detrimental behavior and their impact on performance and pollutant emissions of practical systems.

Chapter 2 – Practical combustion systems modeling and detailed chemical kinetics

2.1 Multidimensionality of combustion modeling – flow-chemistry interaction

Practical combustion systems feature complex flow and chemistry interactions. In most of the practical applications, the flow field inside a combustor is turbulent in order to enhance combustion efficiency (e.g. Peters, 2000). Accurate prediction of turbulent reacting flows involves the resolution of a wide spectrum of physical and chemical timescales and thus the subject of (turbulent) reacting flow modeling lies in the efficient flow-chemistry coupling. A generic and simplified classification of the time scales typically encountered in a chemically reacting flow is presented in Fig. 2.1.

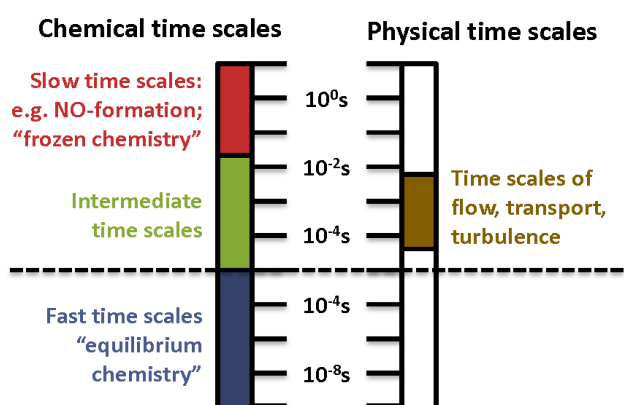


Figure 2.1 A generic classification of time scales typically encountered in a chemically reacting flow (adopted from: Warnatz, Maas, Dibble, 1996)

The interaction of time-scales can be depicted in the so-called “regimes diagrams”. Borghi diagram summarizes the different regimes in turbulent premixed combustion (Peters, 2000; Linán and Williams, 1993; Veynante and Poinso, 2001) and reveals the degree of the flow-chemistry interaction (Fig. 2.2). In this diagram, combustion regimes are defined in terms of the ratio of velocity scales u'/s_L and length scales l/δ_F . If the fluctuations in the flow field u' are small compared to the adiabatic burning velocity s_L and if the length scales of the largest flow structures l_i are small compared to the flame thickness δ_F , the combustion takes place in the laminar flames region (low actual Reynolds numbers). Other combinations of the velocity and length ratios result in a specific type of turbulent combustion characterized by distinct flow-chemistry features. A detailed description of such a regime diagram for premixed combustion lies out of the scope of the present work and information is available in e.g. Peters (2000), Linán and Williams (1994), Veynante and Poinso (2001), Echekki and Mastorakos (2011).

At the two extremes, a combustion process is classified as aerodynamically controlled when the dominant chemical timescale is much faster than the time corresponding to the characteristic flow length scale. This rough classification is grossly determined by the value of the dimensionless Damköhler number, which is defined as the ratio of the characteristic chemical to the characteristic aerodynamic timescales. On the other hand, a reactive system or a combustion process is considered to be chemically controlled when the characteristic mixing time is much faster than the dominant chemical time scale, implying thus that the rate limiting step is chemistry. This is particularly the case when novel combustion modes and concepts are considered, such as the flameless combustion concept or exhaust recirculation techniques.

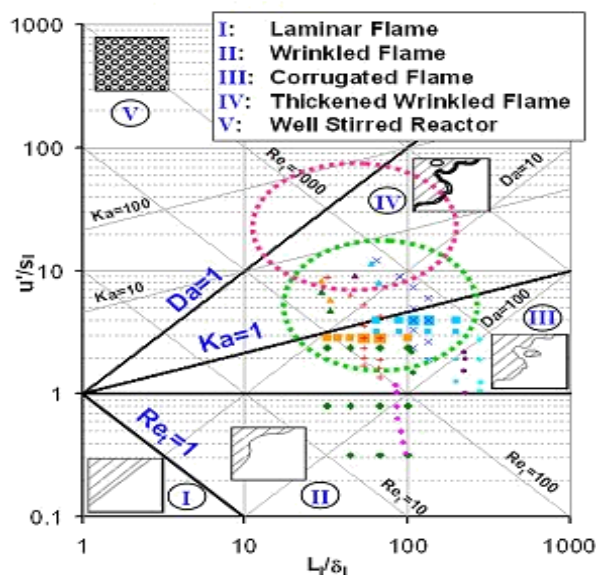


Figure 2.2 The Borghi diagram for turbulent premixed combustion. The green dotted cycle indicates typical operating conditions of spark-ignition internal combustion engines while the purple cycle accounts for gas turbine typical operation (e.g. Linan and Williams, 1993; Peters, 2000; Herrmann, 2002).

From a mathematical perspective, the flow-chemistry interaction manifests itself through the presence of a relative chemical source term in the Navier-Stokes equations. In particular, the mean species reaction rate and the mean heat release rate are directly coupled with the underlying combustion chemistry process⁵. The description of a combustion process is realized through the development of an appropriate chemical kinetic mechanism (or scheme). The number of individual steps taken into account for the description of the underlying combustion chemistry is still a matter of time scales, since each elementary step features an individual reaction rate which in turn corresponds to a chemical time scale. Thus, the number of individual steps taken into account for the description of the underlying combustion chemistry is directly linked to the associated chemical time scales.

⁵ Please see Appendix If for a very brief summary of the equations used for solving a (turbulent) reacting flow problem featuring detailed chemistry.

Chemical kinetic mechanisms are grossly classified as:

Detailed (or even “Fully Detailed”) mechanisms: In such a case, all conceivable chemical timescales are resolved, e.g. from the fast reactive radicals chemistry to the slow pollutant formation processes. Such mechanisms contain several 100s species and 1000s of elementary reactions. For example, the current state-of-the-art involves comprehensive chemical kinetic models for the oxidation of C₇ to C₂₀ 2-methylalkanes, consisting of up to 31400 reactions among 7200 species (Sarathy *et al.*, 2011; Mehl *et al.*, 2011). The above kinetic schemes can be utilized in order to formulate surrogate fuel models for conventional petroleum jet, gasoline and diesel fuels, as well as for alternative Fischer–Tropsch (FT) fuels and hydrotreated renewable jet (HRJ) fuels. In general, the largest detailed mechanisms deal with the chemistry surrogate and primary reference fuels. However, very detailed mechanisms are also available in the literature for lower species, such as the hydrogen-nitrogen oxide mechanism of Konnov (2009), featuring 127 species and 1270 reactions.

Skeletal mechanisms: Detailed mechanism reduction techniques include the elimination of both relatively unimportant species and elementary reactions using sensitivity analysis or other means (e.g. Tomlin *et al.*, 1992; Tomlin, 2006) in order to create a skeletal mechanism. The skeletal mechanism resembles the detailed mechanism in that it consists solely of elementary steps, although many fewer are involved. For example, Luo *et al.* (2012) have recently presented a skeletal mechanism with 115 species and 460 reactions for biodiesel ignition based on the detailed mechanism of Mehl *et al.* (2011). Formulation of a skeletal mechanism can be a case-specific process since criteria for eliminating species and reactions are usually tied to specific applications. Naturally, the range of applicability of a skeletal mechanism is much narrower than that of a detailed mechanism.

Reduced mechanisms: Such schemes, retain most active (considered as those being removed from steady-state) species and/or reactions (very case specific) and are the outcome of appropriate mathematical manipulation of a detailed mechanism (e.g. Peters and Williams, 1987; Mass and Pope, 1992; Lam and Goussis, 1994). The strategy of the ‘conventional’ approach for reduced mechanism formulation is to use a detailed (or skeletal) chemical model as basis and to apply steady-state and partial equilibrium assumptions to eliminate a number of the species in the model and to replace the corresponding (partial, ordinary) differential equations by algebraic relations. In particular, reduced mechanisms can be obtained through two major approaches: Application of quasi-steady state and partial equilibrium assumptions (e.g. Quasi Steady State Approximation - QSSA) and algorithmic chemical timescale analysis (e.g. Computational Singular Perturbation - CSP, Intrinsic Low Dimensional Manifold - ILDM). Reduced mechanisms are available mostly for practical applications; for example, Nikolaou *et al.* (2012) have formulated a 5 step reduced mechanism among 5 species for combustion of low calorific CH₄ mixtures with H₂O excess and low H₂/CH₄ ratio, obtained from a 49 reaction, 15 species skeletal mechanism which is a modified subset of GRI Mech 3.0 (1999) (53 species, 325 reactions).

While in the past combustion mechanisms were used as means of understanding the underlying phenomenology of the combustion process, nowadays, mechanism should play a more quantitative role and if possible a predictive role. The above requirement demands advanced agreement between experimental data and numerical results. Additionally, advances in the experimental determination techniques have resulted in the measurement of short lived minor and radical species. Thus, a detailed kinetic mechanism, featuring an appropriate degree of complexity (i.e. including the required number of species for the accurate description of a particular problem/application), becomes a prerequisite in cases where detailed information on both fuel depletion and emission formation processes is essential.

2.2 Methodological issues of detailed chemical kinetic model development

Combustion involves complex chemical mechanisms, which are made up of large numbers of elementary chemical reactions. Combustion manifest itself through a series of macroscopic features such as the rate at which heat is released, fuel is consumed, pollutants are formed and ignition characteristics. However, the above features strongly depend on the interactions occurring at a microscopic level, i.e. at an elementary reaction level. Thus, a detailed chemical mechanism is essentially a list of a number of species (either regarded as reactants, stable and unstable intermediates, or products, depending the particular problem) which are associated between them through a set of elementary chemical reactions. Elementary reactions in turn, are characterized by their rate coefficients and their temperature and, if appropriate, pressure dependence (Pilling, 2008; 2009). Additionally, thermodynamic and transport properties for all species considered must be also taken into account. Summarizing, the process of constructing chemical mechanisms involves the assembly of an explicit set of reactions, which includes all the chemical species thought to be necessary for the particular problem, or in a more practical sense, all species affecting a given combustion event (Westbrook and Dryer, 1984).

The chemical species ought to be included in a mechanism for the combustion of typical hydrocarbon fuels have been largely elucidated over many decades (e.g. Pilling *et al.*, 2008). However, moving towards the construction of kinetic schemes able to describe the combustion of specific novel fuels under extreme conditions (e.g. oxygenated fuels combusted at high pressures and/or low temperatures), additional species may be needed in order to achieve an accurate description of the process. An instructive paradigm on this issue is the modeling of practical fuels through a suitable surrogate mixture fuel, as it will also be discussed below. Early surrogates included one representative from each fuel molecule class, but nowadays, more species to each fuel class in the surrogate palette are continually added (e.g. Law, 2007; Westbrook, 2010).

In order to use a detailed kinetic model in a predictive way, it is required to include an appropriate number of elementary reactions (Orbegoso *et al.*, 2011). Before writing such detailed kinetic models, the types and the number of the involved reacting species have to be defined. However, this is also a not straightforward task. Considering a manually formulated mechanism, the size of the model must be limited in an a priori manner based on the experience of the expert, who selects the principal reactions on the basis of former knowledge,

intuition and experimental evidence. The rationale is that a mechanism should be comprehensive and make full use of the available rate data for elementary reactions (Tomlin, 2012). The use of computer-based expert systems provides an alternative to manual mechanism construction. In such an approach, the experience gained in the manual mechanism generation, is utilized in order to develop rules that are applied into algorithms for assembling mechanisms. In a very simplistic manner, it can be stated that for a given number of species, the mechanism generator should consider all combinations of species, meeting the constraint not to produce the same reaction twice. Often such techniques result in too large mechanisms that sometimes contain unrealistic reactions. Thus, a further judicious filtering is still required (e.g. Tomlin, 2012)

For the previously described development process, a systematic approach must be followed. The methodological approach reduces or eliminates errors related to poor or incomplete understanding of the elementary steps involved and can provide test of consistency (e.g. Miller *et al.*, 2005; Lindstedt and Skevis, 1997). A mechanism can be developed systematically, beginning with the simplest species and reactions which are common sub-elements in the combustion of more complex species, and sequentially constructed by incorporating new species and reactions in order of increasing complexity. At each level the newly added portions of the mechanism must be tested and validated by thorough comparison between numerically predicted and experimentally observed results. Because of the sequential ordering, those features which have been added must be examined closely (Westbrook and Dryer, 1984), while the developed augmented scheme should be ideally tested against all previous validation targets in order to ensure that no overall performance deterioration have occurred. In implementing the above approach, attention should be paid in order to avoid conflicts or duplications of nomenclature, chemistry or thermodynamic parameters between the individual component sub-models (e.g. Dooley *et al.*, 2012). This hierarchical structure is summarized in Fig. 2.3, while the approach adopted for mechanism development in the present work is summarized in Fig. 2.4.

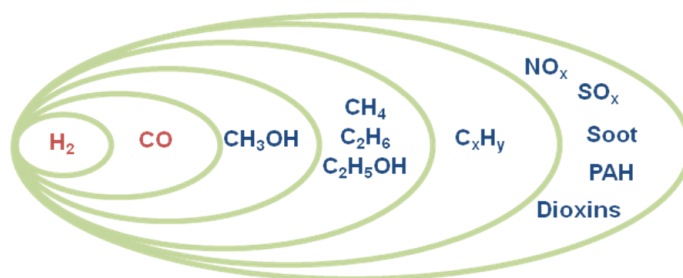


Figure 2.3 The hierarchical structure of a detailed kinetic mechanism. Adopted from Westbrook (2010), Westbrook and Dryer (1984).

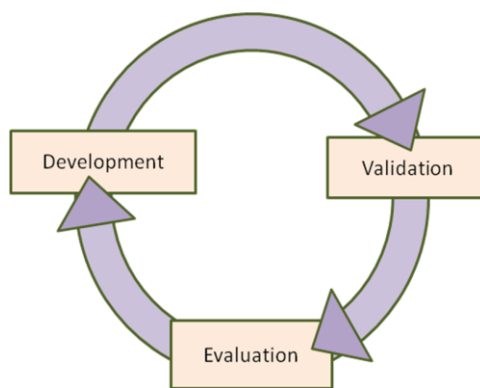


Figure 2.4 Methodological approach adopted in the present work to detailed kinetic mechanism development.

Development: Assemble gas-phase mechanism by using rate data for each elementary step. Information on fundamental kinetic parameters is obtained from both experimental and theoretical studies in the literature and other sources.

Validation: The assembled mechanism must then be used in low-order models and tested against credible experimental data from suitable fundamental configurations. The pre-defined group of validation targets, must be carefully chosen so as to reveal the appropriateness of each reaction type and/or class utilized in the mechanism and also to be representative of the operational domain of the mechanism overall.

Evaluation: The comparison of model results with experimental data must be critically assessed and in case unsatisfactory agreement is found, additional reaction paths may be necessary or/and adjustments in rate parameters must be performed.

Tuning of rate constants, in view of mechanism performance against specific validation targets, has to be limited or even totally avoided, because experiments provide a comparatively limited information base and the problem is often over-parameterized (Tomlin *et al.*, 1997). However, in any case, the values of any optimized kinetic parameter must be always kept within the uncertainty limits of the original experimentally or numerically determined value.

Finally, in order to obtain a more in-depth understanding of the thermo-chemical behaviour of the combustion systems studied in the present work, extensive reaction path and sensitivity analyses have been performed aiming to delineate the major chemical pathways controlling the heat release and species production/consumption processes occurring during each case. Reaction path (or rate-of-production) and sensitivity analyses constitute major tools in understanding reacting flows. Rate-of-production analysis determines the contribution of each reaction to the net production or destruction rate of a species and provides a static picture of the entire reaction network. Species formation and destruction paths are revealed through such an analysis. On the other hand, sensitivity analysis provides information regarding the influence of a specific reaction to a certain species, thus providing a more dynamic understanding of chemical interactions. The

sensitivity coefficient is defined as $\partial F/\partial\alpha$, where F is a target value (e.g. a species concentration or temperature) and α is the pre-exponential factor in the Arrhenius rate constant expression. Positive values of the sensitivity coefficient indicate that an increase in the particular reaction rate constant results in a corresponding increase in the outlet target value.

2.3 The starting mechanism

In the present thesis, a comprehensive detailed kinetic mechanism from the literature is further enhanced and developed. The starting mechanism is the well sited detailed C₁-C₆ kinetic model of Lindstedt and Skevis (denoted as LS mechanism, e.g. Lindstedt and Skevis, 1997; 2000). The latest publication of the model appeared in the literature in 2000 and since then no further development has been conducted. The final version of the mechanism considered 612 reactions among 110 species. The mechanism features fully reversible detailed thermochemistry and it has been developed in a very comprehensive manner, being validated against then (up to 2000) available data. In particular, it has been validated against experimental data of burning velocities and speciation data from lean, stoichiometric and rich acetylene (C₂H₂; Lindstedt and Skevis, 1997), ethylene (C₂H₄; Lindstedt and Skevis, 2000), propane, (C₃H₈; Thomas *et al.*, 1996), 1,3-butadiene ((1,3)-C₄H₆; Lindstedt and Skevis, 1996) and benzene (C₆H₆; Lindstedt and Skevis, 1994) low pressure laminar premixed flames.

The LS mechanism is mainly focused on the oxidation and combustion of small unsaturated C₁-C₆ fuels with particular emphasis on the chemistry of C₂H₂ and C₆H₆, also regarded as important building blocks for further molecular growth processes (such as the HACA sequence (Frencklach, 2002)). The above work, have offered the literature with a re-balanced acetylene kinetic scheme, also focusing on the key methyl (CH₃), methylene (CH₂), methyne (CH) and vinyl (C₂H₃) radicals. The increased importance of the isomerization reactions for fuel rich flames has also been established and a very detailed description of isomerization reactions among C₂-C₆ species has been provided. Furthermore, a notable feature of the mechanism is the rigorous description of benzene formation chemistry in premixed flames of the aforementioned fuels, under a wide range of stoichiometries.

In the context of the present thesis the previously described starting mechanism has been revised, updated and expanded, as it will be presented in detail in the next section and is briefly outlined in Table 2.1 below. Mechanism enhancement has been conducted in a two-fold way: first, further building blocks for other fuel classes (e.g. alcohols) and important molecules (e.g. small species with double and triple carbon bonds) have been developed in a systematic manner and have subsequently been incorporated in the main body of the mechanism, utilizing the principles of the hierarchical structure. Additionally, a detailed PAH sub-mechanism from the literature (Slavinskaya and Frank, 2009) has also been incorporated to the mechanism. Note also that the mechanism can be readily coupled with the

NO_x chemistry set of the GRI 3.0 mechanism. The resulting mechanism, as it is presented and used in the context of present thesis, consists of 1014 reactions among 163 species (or 1120 reactions and 180 species including NO_x chemistry).

	Short description of the investigation	Relevant section in the present work
1.	Evaluation of the H ₂ /CO sub-mechanism through a comparison with other dedicated state-of-the-art mechanisms	Throughout model development
2.	Evaluation of the CH ₄ pyrolysis as well as biogas pyrolysis. Evaluation of the effect of CO ₂ on the syngas and PAH formation processes. Within the context of this work, the mechanism has been augmented with a PAH sub-mechanism from the literature. Some validation of the augmented mechanism is also presented here.	Chapter 6
3.	Evaluation of methanol chemistry in low pressure premixed flames and ideal reactors.	Chapter 7
4.	Development of a comprehensive chemical kinetic mechanism for the pyrolysis, oxidation and combustion of ethanol.	Chapter 3
5.	Re-evaluation of the C ₃ part of the mechanism and development of a kinetic scheme for the description of the C ₃ H ₄ isomers chemistry in low pressure laminar premixed flames.	Chapter 4
6.	Re-evaluation of the benzene formation pathways in C ₁ -C ₃ low pressure premixed flames.	Relevant sections in Chapters 3, 4, 6 and 7.
7.	Development of a detailed kinetic scheme for benzene oxidation and combustion in premixed flames and ideal reactors. Evaluation of phenol as a fuel chemistry.	Chapter 5

Table 2.1 Parts of the C₁-C₆ detailed mechanism that have been studied in the frame of the present work, also as compared with the starting LS mechanism.

2.4 Real fuel chemistry modelling issues and mechanism development in the present thesis

Practical fuels like gasoline, diesel, heating oil, aviation fuels (aviation gasoline and kerosene) are blends of hydrocarbons (linear and branched paraffins, naphthenes, olefins and aromatics), and commonly, also of some additives (that may also be species of heterogeneous nature), in order to achieve the required properties for a particular engine. More specifically, gasoline mainly contains alkanes, alkenes and aromatics, while oxygenated additives, such as MTBE* or ethanol, are also considered in order to achieve the desired engine performance and to lower exhaust emission (e.g. Turns, 2012). Diesel fuels consist of blends of primarily C₉ – C₂₀ hydrocarbons, including paraffins (both straight-chain and branched), cyclo-paraffins and aromatic structures (e.g. Farrell *et al.*, 2007). Aviation jet fuels are also very complex hydrocarbon mixtures of paraffins (normal- and iso- and cyclo-paraffins), alkyl benzenes and others (e.g. Colket *et al.*, 2007). Note that there is tremendous variability in the above fuels composition and their relevant properties, not only internationally, but also at a regional level as well, which reflects the nature of the crude and the processes used at the refinery from which the fuel originates (e.g. Kaufmann *et al.*, 2000).

* MTBE: Methyl tert-butyl ether.

Detailed kinetic numerical simulation of the combustion of real fuels in real engines is still beyond state-of-the-art computational capabilities, e.g. (Lu and Law, 2009). A reaction scheme able to describe the oxidation and combustion of a real fuel would consist of 1000s of reactions among 100s of species, for which elementary information is not always available. The most prevalent proposal to circumvent this problem is the use of a surrogate or model fuel. A surrogate should be comprised of only a handful of components but should also be capable of emulating the gas phase combustion characteristics of the real fuel being studied, with the advantage that the resulting reaction mechanism is of much more manageable size (Dooley *et al.*, 2010). Standard rules for the construction of a surrogate mixture are not yet globally developed, but the general principles of such a procedure are evident and require the reference fuel to have the essential physical and chemical properties of the real fuel (e.g. Slavinskaya *et al.*, 2010). Recently, efforts on the formulation of a surrogate Fischer–Tropsch aviation fuel in an a priori manner through a combustion property matching technique to emulate the gas phase chemical kinetic combustion phenomena, have been successfully undertaken (Dooley *et al.*, 2012). Accordingly, a surrogate or model fuel, should consist of a suitable number of individual fuels, representative of most fuel classes being present in the real fuel. Naturally, a comprehensive kinetic model for each of the components of the surrogate fuel is a prerequisite for an accurate representation of the real fuel combustion. The chosen components in a surrogate fuel must be those for which the highest fidelity kinetic models and most exhaustive validation data are available.

In the present thesis, the focus lies on small hydrocarbon chemistry since it forms the basis of large mechanisms for more complex fuels. Significant uncertainties still remain for the combustion chemistry of C_1 - C_6 species, and accordingly there is room for further development and improvement, in particular for low-temperature, high pressure conditions. Furthermore, there is a renewed interest in small, clean, alternative hydrocarbon fuels (e.g. syngas, biogas, etc.) also under unique operating conditions for use in novel technological concepts, while an increasing wealth of speciation data (mainly laminar premixed flames) covering a wide range of fuels and operating parameters (stoichiometry, pressure, etc) appear in the literature and serve as excellent means of verifications for any combustion chemistry model. The developed mechanism has been exploited in order to describe the combustion chemistry of conventional, i.e. methane, ethane, allene and propyne, benzene, and alternative, i.e. biogas, methanol, ethanol fuels. In particular, ethanol (C_2H_5OH), C_3H_4 isomer species (allene and propyne) and benzene (C_6H_6) have been considered and novel sub-mechanisms have been developed and incorporated to mechanism's main body. The three cases chosen herein also imply a methodological issue. Ethanol is an example of how to develop an individual sub-mechanism for a species, encountered almost always as a fuel, and how this module can be incorporated in, and thus smoothly interacting with, the main body of the core mechanism. On the other hand, allene, propyne and benzene can be regarded both as fuels, or representatives of fuel classes, and as intermediate species in the combustion of other hydrocarbon species. Due to their significant involvement in the molecular growth processes, all three species are present in essentially all fuel rich environments.

Ethanol is particularly attractive as an alternative fuel and as a fuel additive with the potential of reducing soot emissions from practical combustion devices. There is a wealth of experimental and numerical investigations on the effect of ethanol use (either as neat fuel, fuel component or fuel additive) into practical applications (mainly in ICEs for transportation applications and direct alcohol fuel cells), however, with counterintuitive results on engine performance and pollutant emissions. This clearly demonstrates the need for further fundamental investigation of ethanol combustion chemistry. In Chapter 3, the mechanism is extensively validated against experimental data from ethanol premixed flames, laminar flame speeds, shock tubes, including ignition time delays, as well as from perfectly stirred and plug flow reactors, all under a wide range of temperatures, pressures and stoichiometries. The work provides a critical assessment of available kinetic information for crucial ethanol and C_2H_5O isomers' elementary reactions, as well as a succinct review of virtually all experimental ethanol oxidation and combustion data from fundamental configurations. The mechanism has been validated against more than 50 individual validation targets and is shown to satisfactorily reproduce major ethanol combustion features and capture the evolution of key stable and radical intermediates as a function of pressure and stoichiometry.

Allene and propyne constitute the smallest pair of isomers encountered in combustion studies for which a detailed enough description of their combustion chemistry is possible. Allene molecule features two double carbon bonds while propyne features an acetylenic structure. The comparative study of such components would reveal changes due to the initial fuel structure. Additionally, C_3H_4 species actively participate in the molecular growth processes that directly affect PAH and soot formation, while the key propargyl radical (C_3H_3), is largely governed by the chemistry of the parent C_3H_4 species. Note that also under conditions encountered in ethanol flames, C_3H_3 levels are indeed largely determined from the allene and propyne chemistry (mostly through H abstraction reactions). In the present investigation, computations have been performed in four low-pressure, stoichiometric ($\phi = 1.0$) and rich ($\phi = 1.80$) laminar premixed allene and propyne flames and a very good agreement between computed and measured species profile data was observed.

Benzene is a significant air pollutant with possible mutagenic and carcinogenic effects on the human beings (e.g. Bittner and Howard, 1981). Moreover, it is currently assumed to be the most important soot precursor, while the rate-limiting step for PAH and soot in combustion systems is first aromatic ring's formation. Therefore, the study of benzene formation paths under a wide range of combustion conditions and for various fuel classes is a prerequisite for the understanding and the control of the carbonaceous pollutant formation processes. On the other hand, the oxidation of the first aromatic ring would lead to the formation of oxygenated toxic species, such as phenol, quinones, and catechol, and persistent organic radicals, such as phenoxy. A thorough understanding of benzene chemistry under both low- and high-temperature conditions is thus crucial. Benzene also constitutes the simplest aromatic fuel and provides insight in the patterns of ring opening in other generic aromatic fuels. The mechanism is thoroughly validated against recent experimental data from a total of six laminar premixed

benzene flames, as well as data from shock tubes, stirred and flow reactors has been performed, providing the opportunity for a critical assessment of benzene oxidation and combustion chemistry under a broad range of operating conditions, in terms of temperature, pressure and stoichiometry. This approach provides the opportunity of a more systematic evaluation of uncertainties associated with experimental data obtained under similar conditions.

	Mechanism Part	Means of Verification	Major Outcome	Comments
1a	H ₂ /CO	Comparative assessment of published H ₂ /CO mechanisms the NTUA.HMCS mechanism.	H ₂ as a fuel: Identification of reactions requiring update, especially for the oxidation of lean mixtures in the low temperature regime (T < 1000 K). Poor mechanism performance when hydrogen is considered as a neat fuel under PFR environment.	Results not shown in the context of the present thesis – further development is needed.
1b	H ₂ /CO	Mechanism validation against H ₂ /H ₂ O and CO/CO ₂ experimental data in the post flame region of laminar premixed flames of higher hydrocarbons.	H ₂ as a major product: Acceptable to very good mechanism performance (i.e. accurate reproduction of the H ₂ /H ₂ O and CO/CO ₂ ratios in the post flame region) in higher H/C flames.	Throughout the thesis, mainly Part B
2a	CH ₄	Detailed kinetic modeling of a TPOX reactor for SOFC applications. Validation against experimental data from a prototype TPOX reactor	Identification of crucial steps in the intermediate to high temperature rich methane oxidation. Analysis of the competition between syngas formation and molecular growth processes	Chapter 6
2b	CH ₄	Isothermal CH ₄ reforming under fuel rich conditions.	Numerical assessment of the reforming potential (in terms of syngas yield) and investigation of the molecular growth processes, also as a competing path to the syngas formation processes, for typical stoichiometry, temperature and residence time values encountered in atmospheric pressure TPOX reformers for small scale SOFC applications.	Chapter 7
2c	CH ₄	Mechanism assessment against methane PFR pyrolysis data.	Investigation of H ₂ production routes and key soot precursors and PAH species formation. Identification of molecular elimination reactions playing an important role under pyrolytic conditions (also as compared to the fuel rich oxidation conditions). Analysis of the competition between syngas formation and the molecular growth processes	Chapter 6
2d	CH ₄	Identification of the dominant heat release pathway in low pressure laminar premixed flames. Rate of production and sensitivity analysis of fuel depletion, CO formation and heat release per reaction. Formulation of HRR correlations: [CH ₃ OH]*[O] product, CH ₃ OH+O net	Major carbon path: CH ₄ →CH ₃ →CH ₂ O→HCO→CO Prominent role of the alkyl radical: the CH ₃ +O = CH ₂ O+H reaction is shown to be the major contributor to the overall HRR and also is the most influential reaction for CH ₄ (fuel) destruction and CO (terminal species in the carbon path)	Appendix IV

		reaction rate and $[O_2] \cdot [HCCO]$ product formation.	
2e	CH₄	Methane as an intermediate species in the combustion of higher hydrocarbons (C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , a-C ₃ H ₄ , p-C ₃ H ₄ , C ₆ H ₆) and alcohols.	Investigation of the different methane production and destruction routes for each fuel and at different conditions.
			Throughout the thesis, mainly Part B
3a	CH₄/CO₂	Biogas pyrolysis, same as 2c. Further investigation of the effect of CO ₂ on syngas formation – CO ₂ as a diluent or as an oxidizer.	Most of the exhaust species concentrations do not change significantly due to CO ₂ presence. CO ₂ presence induces an oxidative environment (OH radicals). The typical reforming efficiency calculations based on the energetic context of input fuel and syngas yield, is not appropriate in the case of biogas and alternative indices is desirable to be introduced.
			Chapter 6
3b	CH₄/CO₂	Isothermal biogas (60% CH ₄ and 40% CO ₂) reforming under fuel rich conditions.	Same as 2b.
			Chapter 7
4a	CH₂O	Formaldehyde as an intermediate: Extensive reaction path and sensitivity analysis in ethanol premixed flames and ideal reactors.	Very good mechanism performance for a wide range of temperatures, pressures, and initial fuel (ethanol) stoichiometries.
			Chapter 3
4b	CH₂O	Formaldehyde as a fuel: Validation against data from fuel lean and stoichiometric low pressure premixed flames	Excellent agreement for major species and important stable and radical intermediate species.
			Appendix Id
5a	CH₃CHO	Rich acetaldehyde oxidation in an atmospheric pressure JSR	Very good agreement for fuel and O ₂ consumption rates, major products yield and stable intermediates levels.
			Appendix Id
5a	CH₃CHO	Acetaldehyde as an intermediate: Extensive reaction path and sensitivity analysis in ethanol premixed flames and ideal reactors.	Very good mechanism performance for a wide range of temperatures, pressures, and initial fuel (ethanol) stoichiometries.
			Chapter 3
6a	CH₃OH	Isothermal methanol reforming under rich conditions.	Same as 2b.
			Chapter 7
6b	CH₃OH	Validation against data from fuel lean low pressure premixed flames	Excellent agreement for major species and important stable and radical intermediate species.
			Appendix Id
6c	CH₃OH	Same as 2e.	The major carbon pathway under slightly lean methanol premixed flame conditions: CH ₃ OH → CH ₂ OH → CH ₂ O → HCO → CO.
			Appendix IV
7a	C₂H₂	Acetylene as an intermediate: Extensive reaction path and sensitivity	Very satisfactory agreement in premixed flames of a-C ₃ H ₄ , p-C ₃ H ₄ and benzene–
			Part B

		analysis in ethanol premixed flames and ideal reactors.	wide range of stoichiometries, values spanning over an order of magnitude.	
7b	C₂H₂	Acetylene in ideal reactors under POX conditions.	Quantification of C ₂ H ₂ levels as an important intermediate and soot precursor species.	Part C
7c	C₂H₂	Validation against data from fuel rich low pressure premixed flames.	Excellent agreement for major species and important stable and radical intermediate species.	Appendix Id
7d	C₂H₂	Same as 2e.	Major acetylene consumption paths bypass the CH ₃ radical - Prominent role of the HCCO radical: C ₂ H ₂ →HCCO→CH ₂ CO→CO	Appendix IV
8a	C₂H₄	Ethylene as an intermediate: Extensive reaction path and sensitivity analysis in ethanol premixed flames and ideal reactors.	Mechanism assessment and investigation of ethylene chemistry in low pressure ethanol premixed flames and high pressure intermediate temperature plug flow reactors. Evaluation of the experimental uncertainty associated with C ₂ H ₄ levels in premixed flames.	Mainly Chapter 3
8b	C₂H₄	Validation against data from fuel rich low pressure premixed flames.	Very good agreement for major species and important stable and radical intermediate species.	Appendix Id
8c	C₂H₄	Same as 2e	Convolutated reaction pathways involving C ₁ and C ₂ paths of minor species. No simple HRR correlation can be formulated.	Appendix IV
9	C₂H₆	Isothermal pyrolysis of a natural gas surrogate mixture (90% CH ₄ and 10% C ₂ H ₆) in a laboratory scale plug flow reactor.	Same as 2b.	Chapter 6
10a	C₂H₅OH	Development of a detailed chemical kinetic scheme for the pyrolysis, oxidation and the combustion of ethanol. Validation against: 5 S _L , 4 t _{ign} , 3 PSR, 12 PFR, 6 premixed flames, 1 counterflow flame datasets. Incorporation of the sub-mechanism of 77 reactions to the main body of the C ₁ -C ₆ mechanism. Extensive literature survey on the experimental data and the published kinetic mechanism. Assessment of available experimental and theoretical elementary reaction kinetic data.	Four pressure dependent ethanol decomposition paths considered. Three C ₂ H ₅ O isomeric structures: ethoxy, a- and b-hydroxyethyl radical. Ethanol H abstraction reactions to all three C ₂ H ₅ O isomers with H, OH, O, CH ₃ and HO ₂ radicals. A complete isomerisation and decomposition scheme for the crucial C ₂ H ₅ O and C ₂ H ₄ O isomers. Self-consistent ethenol (vinyl alcohol - C ₂ H ₃ OH) sub-mechanism.	Chapter 3
10b	C₂H₅OH	Isothermal ethanol reforming under	Same as 2b.	Chapter 7

		rich conditions.		
10c	C₂H₅OH	Same as 6c.	Major carbon path in stoichiometric flames: C ₂ H ₅ OH→CH ₃ CHOH→CH ₃ CHO→CH ₃ CO→CH ₂ O→HCO→CO Major carbon path in rich flames: C ₂ H ₅ OH→C ₂ H ₄ →C ₂ H ₃ →C ₂ H ₂ →HCCO→CO. No simple HRR correlation can be formulated.	Appendix IV
11a	C₃H₄ isomers (allene and propyne)	Development of a detailed chemical kinetic scheme for modeling the combustion chemistry of C ₃ H ₄ isomers. Validation against 2 t _{ign} , 4 premixed flames datasets. Incorporation of the sub-mechanism of 74 reactions to the main body of the C ₁ -C ₆ mechanism.	Assessment of the initial decomposition and isomerization routes under high temperature oxidation conditions. Comparison between the same reaction classes for both fuel structures – investigation of oxidation dynamics. Assessment of the C ₃ species thermochemistry.	Chapter 4
11b	C₃H₄ isomers (allene and propyne)	Allene and propyne as intermediate species in ethanol and benzene flames.	Investigation of the different production and destruction routes for each fuel. Assessment of the experimental uncertainty of small isomer species detection.	Chapter 3 and Chapter 5
11c	C₃H₄ isomers (allene and propyne)	Same as 6c.	Major carbon path in all flames: C ₃ H ₄ →C ₂ H ₂ →HCCO→HCO→CO and C ₃ H ₄ →CH ₃ →HCO→CO.	Appendix IV
12	C₆H₅OH	Phenol oxidation and pyrolysis in atmospheric pressure PFR environment.	Initial fuel decomposition to cyclopentadiene and carbon monoxide.	Chapter 5
13	C₆H₄O₂	p-Benzoquinone (wet) oxidation in an atmospheric pressure PFR.	CO formation from fuel decomposition as a function of temperature.	Chapter 5
14a	C₆H₆	Development of a comprehensive kinetic scheme for the description of benzene oxidation in laminar premixed flames and ideal reactors. Incorporation of the developed sub-mechanism of 53 reactions (to the core mechanism).	Importance of the C ₆ H ₅ +O ₂ reaction on initial benzene breakdown – Overall phenyl radical chemistry evaluation. Updated cyclopentadiene scheme. Importance of the C ₅ and C ₆ linearization reactions for the determination of the C ₁ -C ₄ educts species.	Chapter 5
14b	C₆H₆	Mechanism enhancement with a validated PAH sub-mechanism from the literature – Validation against PAH data from low pressure benzene premixed flames.	Very good mechanism agreement for important PAH species, including toluene, styrene and A2 (naphthalene), P2 (biphenyl) and A3 (phenanthrene).	Appendix Id
14c	C₆H₆	Benzene formation in a rich CH ₄ porous TPOX reactor.	Competition between fuel depletion and molecular growth paths.	Chapter 6 and Chapter 7

		Benzene formation in rich TPOX ethanol reformers. Temporal evolution of benzene in ideal methane, biogas, methanol and ethanol reactors under TPOX conditions.	Benzene formation is directly linked to overall fuel reactivity. Non-monotonic behaviour over residence and reactor temperature.	
14d	C ₆ H ₆	Same as 2e	Major carbon flow involves numerous species through a variety of paths (see also Chapter 5). No generic HRR correlation can be formulated.	Appendix IV

Table 2.2 Summary of specific mechanism development.

2.5 Numerical Methodology followed in the present Thesis

All computations have been performed using the CHEMKIN software (Reaction Design, 2006). CHEMKIN solves the steady-state and transient versions of the mass balance (continuity equation), the species conservation and the energy conservation equations (see Appendix If for a brief presentation of the algebraic set of equations describing a reacting flow and documentation Reaction Design (2006) for numerical details). Chemical kinetic source terms in the aforementioned governing equations, i.e. mean species reaction rate in the species conservation equation and mean heat release rate due to chemical reactivity in the energy conservation equation, are determined on the basis of the non-linear Arrhenius type, elementary reaction rate expressions for all considered reactions (chemistry model specific). Note that due to the associated stiffness, implicit techniques have to be used. This leads to large sparse matrix equations to be solved, with the leading dimension proportional to $N \times K$, where N is the number of species and K the number of mesh-points. It can readily be seen that for modelling of multi-dimensional reacting flows the memory requirements are large. In particular, as discussed in e.g. (Law, 2007; Somers, 2005), the associated computational costs with the evaluation of the Jacobian matrix, the chemical non-linear source terms and the diffusion coefficients, are proportional to $N \times K$, K and $N^2/2$ respectively.

For the purposes of chemical mechanism development and validation, the assembled reaction scheme should be tested against credible data from well controlled experimental facilities. The success of a validation procedure is crucially dependent upon the quality of data for which experimental and physical uncertainties have been quantified (e.g. Lindstedt, 1998). Some of the experimental configurations which generate kinetics information useful in establishing combustion reactor mechanisms are summarized in Table 2.3. However, research reactors feature marked differences with respect to the degree and type of fluid mixing. Traditionally, reaction models are developed from experiments in which fluid mixing, and thus its uncertainty, is suppressed. Research reactors of this type include shock tubes, turbulent flow reactors, and rapid compression machines. In these reactors, the reaction is expected to be homogeneous. In other words, there is no mixing among the reactants and among reactants and products and thus transport properties are not required for solving the governing equations (Wang, 2012). On the other hand, flames involve mixing due to species (laminar premixed flames) and molecular diffusion (laminar diffusion flames) and require a consideration of transport phenomena along with reaction

kinetics. Finally, excessive mixing can also generate a homogeneous reactive environment. The perfectly (or jet) stirred reactor feature extremely short mixing timescales as compared with the chemical timescales and no transport phenomena are accounted for. Table 2.4 presents a classification of research reactors in terms of their degree of mixing.

Configuration	Quantities
-Flat burner -Explosion bomb -Twin Counterflow	Laminar Flame Speed – Burning Velocity
-Shock Tube -Rapid Compression Maschine	Ignition Delay Time, Speciation Data, Elementary Reaction Kinetics
Jet (Perfectly) Stirred Reactor	Speciation Data
Plug Flow Reactor (Laminar/Turbulent)	Speciation Data, Elementary Reaction Kinetics
Flat McKenna Burner –Stabilized Premixed Burner	Speciation Data
Counterflow Burner	Speciation Data, Extinction Strain Rate

Table 2.3 Fundamental configurations used for development and validation of reaction kinetic schemes.

Homogeneous	Non-homogeneous	Degree of mixing →
Shock tube		
Turbulent plug flow reactor		
Rapid compressionmaschine		
	Laminar premixed flame	
	Laminar diffusion flame	
Perfectly stirred reactor		

Table 2.4 Degree of mixing in typical research reactors utilized in combustion chemistry studies (adopted from Wang, 2012).

Ignition time delay modeling is realized through transient calculations in a closed, constant-pressure, adiabatic, perfectly stirred reactor (PSR). The adequacy of this procedure has been demonstrated by Davidson and Hanson (2004), and further explored by Chaos and Dryer (2010). In the present study, the ignition event is defined as the time corresponding to the maximum gradient of the temperature rise, while other possible definitions have also been tested (e.g. the time corresponding to the peak OH, CH or CO₂ levels). In short, such comparisons can provide a good understanding of the underlying chemistry because the zero-dimensional computations are free from transport effects. Plug-flow computations are performed under isothermal or adiabatic conditions, depending on the simulated experiment. Plug flow computations are performed under constant pressure conditions and computed species profiles are routinely appropriately shifted (Norton and Dryer, 1992; Li *et al.*, 2007) so as to be compared to the reported experimental values.

Numerical computations of burner stabilized premixed flames were performed using the experimentally determined temperature profile, so that heat losses to the burner are explicitly taken into account. Moreover, by using the measured temperature profile, uncertainties regarding transport properties and thermal conductivity are

eliminated since their sensitivity on temperature calculation does no longer appear. However, measurements close to the burner surface may be difficult to obtain and temperature data are typically reported only beyond a certain minimum distance from the burner. In general, this minimum is about 1 mm away from burner's surface (e.g. Hansen *et al.*, 2009; Kamphus *et al.*, 2002). The crucial issue is how to deduce the temperature profile in the region between the first experimental point and the surface of the burner. However, burner surface temperature is in general unknown. The greatest consideration that arises has to deal with the quantification of the extent of the reaction zone that is developed inside the burner. Gas velocity at burner exit is also a very important parameter and is closely linked to burner surface temperature. Even in the case that the mass flux is accurately experimentally measured, burner surface temperature is a prerequisite for determining inlet velocity. Furthermore, flame perturbation is also induced by the sampling system (e.g. Harlieb *et al.*, 2000). Following a common, widely tested and validated practice (e.g. Bittner and Howard, 1980, Lindstedt and Skevis, 1997), the temperature profile of a fuel-rich premixed flame should be somewhat translated away from the burner surface (of the order of few mm) and also slightly lowered (about a 100 K) so as take into account the effect of cooling by the sampling probe. Since probe measurements are often used for species profiles (especially of polyatomic molecules) determination, probe induced perturbations must be quantified for modelling studies (e.g. Knuth, 1995, Hansen *et al.*, 2009).

Flame speed calculations have been treated as adiabatic 1-D freely propagating premixed flames. For both freely propagating and burner stabilized premixed flames, the multicomponent diffusion model was mostly used and grid adaption parameters were chosen on a case-to-case basis, ensuring high grid resolution and grid independent solution. Also, computations by using the mass flow rate as inlet condition rather than the inlet velocity, are found to be superior in terms of convergence since in such a case the code determines the velocity at burner surface taking into account mixture composition (being temperature dependent as well) through mixture density.

2.6 Combustion chemistry modeling of real systems

The coupling of computational fluid dynamics with detailed chemical kinetics provides the promise of optimizing engine performance and exploring the effect of fuel variability on pollutant formation and engine efficiency in a facile and fundamental scientific manner (Dooley *et al.*, 2010). Ideally, a full 3D CFD calculation featuring sufficiently detailed chemistry would be the best option for the modeling of any combustion device. However, the computational cost of detailed chemistry calculations when used in CFD simulations is still prohibitive besides the progress in the availability of computer resources due to the large size of the detailed chemistry models. Further, the chemical mechanism spans a large number of timescales, requiring stiff implicit solvers for stable solutions, thus adding further to the computational cost. Both issues can be tackled by appropriate dimension reduction. Reduction methodologies aim at retaining the most important features of the detailed kinetic scheme, while either drastically reducing the number of chemical species (and reactions) or reducing the computational time devoted to chemistry. There are several methodologies for chemistry reduction which generally fall into four categories:

(a) Sensitivity and reaction analyses of detailed mechanisms, aiming at identifying redundant species and/or reactions. Such methodologies, as the Principal Component Analysis (PCA) (Nagy and Turányi, 2009). However, such an approach is not practical for application to large mechanisms. This technique can be improved by using a lumping strategy that will produce a skeletal mechanism with a smaller set species as reduction without a lumping step (Zeuch *et al.*, 2008).

(b) Timescale analysis methods such as Computational Singular Perturbation (CSP) (de Jager *et al.*, 2007; Lam and Goussis, 1994) and Intrinsic Low-Dimensional Manifold (ILDM) (Maas *et al.* 1992). Both methods are very accurate in situations characterized by large separation of timescales (e.g. the major heat release region of a flame), but are not suitable for combustion under low temperature and fuel-lean conditions.

(c) The Directional Graph Reduction (DGR) method and its derivatives (Shi *et al.*, 2010), based on the analysis of direct flux/reaction rates and resulting in reduced-size *skeletal mechanisms*.

(d) *Storage-retrieval* methods, in which combustion chemistry computations (performed on the basis of either detailed or skeletal mechanisms) are stored in tabular form. The approach requires interpolation (typically based on polynomials) between data points. Storage-retrieval methodologies include the In Situ Adaptive Tabulation (ISAT) (Pope, 1997), the Piecewise Reusable Implementation of Solution Mapping (PRISM) (Tonse *et al.*, 1999) and look-up tabulation approaches (Chen *et al.*, 1989).

2.6.1 The tabulated chemistry approach

The “tabulated chemistry” approach (TCA) allows the utilization of detailed chemical kinetic mechanisms in CFD computations of complex flows. The idea behind the TCA is the decoupling of the computational efforts for the resolution of the flow and chemical fields. The solving of the complex chemistry reactions and the

writing of the look-up tables may either be performed on the fly during the CFD computation (Pope, 1997) or prior to the CFD computation (Pirès da Cruz 2004; Colin *et al.*, 2005; Gicquel *et al.*, 2000; Pera *et al.*, 2009; van Oijen *et al.*, 2001). The main advantage of solving chemistry on the fly is that no a priori knowledge of the encountered mixture and thermodynamic conditions is requested. However, as for example in ICE simulation studies, the ranges of possible mixture and thermodynamic conditions are known. The corresponding drawback of the “on the fly” TCA method, is the addition of the CPU time consumption of the chemistry solver to that of the CFD code. There is still a gain in CPU time consumption with respect to the direct solving of complex chemistry because the complex chemistry calculation is only performed once when the conditions are first met since the information is later available in the look-up table (Knop *et al.*, 2011).

Most of the time, a less computationally sophisticated approach is followed. The time-consuming chemistry numerical calculations are a priori performed off-line and the respective results are stored in a multi-dimensional database (“look-up table”). During the CFD simulations, the tabulated chemical information is accessed on-line by means of a low computational cost retrieval algorithm (e.g. a multi-linear interpolation or multi-variable correlations). Within this tabulation category, there are several models with various degrees of complexity. The simplest ones, such as the Tabulated Kinetics of Ignition model – TKI (Pirès da Cruz 2004; Colin *et al.*, 2005; Knop *et al.*, 2011), do only reproduce a single quantity extracted from the complex chemistry results (global heat release for TKI). Most advanced tabulation approaches, such as FPI (Gicquel *et al.*, 2000; Pera *et al.*, 2009;) (Flame prolongation of ILDM – Intrinsic Low Dimensional Manifold) or FGM (Flamelet Generated Manifold) (van Oijen *et al.*, 2001) aims at providing a more complete chemical information by accounting for the evolution of all major species.

Motivated by the need to simulate a diesel oil spray evaporation device operating in the “stabilized” cool flame regime, Chapter 8 deals with the formulation of a “tabulated chemistry” tool. N-heptane is used as a surrogate fuel for diesel oil and a detailed n-heptane oxidation kinetic mechanism is implemented in the simulations. The chemical database is constructed by performing a large number of kinetic simulations utilizing the PSR assumption. Three independent parameters, i.e. temperature, fuel concentration and residence time, are used, spanning both the low-temperature oxidation and the auto-ignition regimes. Simulation results for the rates of heat release, fuel consumption and stable or radical species production allow the comparative assessment of the impact of the independent parameters on the thermo-chemical behaviour of the system.

2.6.2 The reactor network approach (RNA)

The reactor network approach constitutes an alternative model reduction methodology aiming to the utilization of detailed chemistry in a simplified flow field representation. The reactor network (RN) methodology has been extensively used to successfully predict exhaust pollutant emissions (mainly NO_x and CO) from a variety of practical combustors. These include gas turbine combustors, e.g. (Fichet *et al.*, 2010; Bhargava *et al.*, 2000; Andreini and Facchini, 2004; Novosselov and Malte, 2008; Togkalidou, 2008), coal fired furnaces (Falcitelli and

Tognotti, 2002; Frassoldati *et al.*, 2005; Faravelli *et al.*, 2001), waste incinerators (Rogaume *et al.*, 2003), glass furnaces (Falcitelli *et al.*, 2002), and burners (e.g. Brückner-Kalb *et al.*, 2010), also operating under novel concepts such as the FLOX pattern (e.g. Zieba *et al.*, 2009).

Two points need to be emphasized when considering the potential application of the reactor network methodology to a reacting system. The first relates to its range of applicability: strictly speaking the approach is sound only when flow and chemistry are sufficiently decoupled and the characteristic chemical timescale of the process in focus, e.g. NO_x formation, is slower than the corresponding flow timescale. In other words, the reactor network methodology appears to work in cases where chemistry is the rate-limiting step and where chemical processes, although still dominant, are strongly coupled and dependent on flow field physics. Such cases also include jet flames in flameless FLOX burners (Zieba *et al.*, 2009), gas turbine premixed combustors with recirculation (Kanniche, 2010) and two-phase combustion of e.g. pulverized coal flame structures (Niksa and Liu, 2005).

The second point relates to the size and the topology of the network. The network should be detailed enough in order to provide a satisfactory representation of the major flow features and large enough in order to achieve “reactor independent” species predictions. Typical gas turbine and furnace networks consist of several hundred reactors, e.g. (Falcitelli and Tognotti, 2002; Frassoldati *et al.*, 2005). However, depending on flow geometry and combustion characteristics, significantly fewer reactors may be sufficient. For example, Zieba *et al.* (2009) were able to accurately capture NO_x levels from a flameless burner, operating on low calorific value fuels, using a 15-reactor network. Depending on exact component geometry and the complexity of the physical process even fewer ideal reactors can be used for accurate reproduction of speciation data, e.g. (Brückner-Kalb *et al.*, 2010).

Although the formulation of a reactor network is highly case-specific and relies heavily on the availability of detailed experimental data at a device/component level, the strength of the reactor network approach lies in the fact that it offers a quick and accurate tool for system parametrization, investigating “what if” scenarios at a macroscopic level (e.g. the effect of additives in the main fuel stream on the emissions of a combustor) and providing design guidelines that can be subsequently be elaborated through use of component-based field simulation tools.

As stated above, a reactor network is a representation of complex flow through a suitable number of ideal reactors, retaining the basic flow field physics and incorporating detailed chemistry. The challenging point is to “reproduce” the actual flow pattern in the RN allocation. Such a network would consist of two kinds of reactors: Perfectly Stirred Reactors (PSR) and Plug Flow Reactors (PFR) (e.g. Novosselov *et al.*, 2006). A PSR is used to represent flow regions where the velocity vectors are evenly spread in all directions (e.g. recirculation zones). The reactor is assumed to be a PFR when there is a dominant streamline. The exact allocation of the network can be obtained from either isothermal CFD computations at a representative mean temperature, or, ideally, from

computations involving a simplified chemistry description, e.g. a reduced mechanism. The next step is the assignment of appropriate values for each reactor volume, mass flux and residence time as well as the initial conditions to system boundaries. Appropriate mixing representation is attained by ensuring similar residence time distribution in CFD and RN computations. A more elaborate approach would involve similarity of the Damköhler numbers.

Automated algorithmic procedures (Eulerian or Lagrangian) can be formulated for network generation for a specific purpose. For example, Frassoldatti *et al.* (2005), have been developed such a methodology for the NO_x prediction from ENEL furnaces, where the homogeneous (in terms of T and l) computational cells are grouped into single equivalent reactors.

The reactor network approach has been utilized in the present work for the thermochemical modelling of SOFC components and systems. A reactor network developed on the basis of CFD calculations is presented in Chapter 6 for selected fuel preparation components, and in particular for a TPOX reactor. This network is coupled with a with simple models for accounting the thermochemical representation of the stack, the off-gas burner and the basic Balance-of-Plant features (such as recuperator and air preheaters) into a complete reactor network model of a conceptual SOFC system, see Chapter 9.

2.7 Outline of the Thesis and originality of the work

The thesis is structured in four parts and consists of 10 Chapters and 4 Appendices. Figure 2.5 presents the overall structure and the philosophy of the present work. The first part (*Part A: Chapters 1 and Chapter 2*) provides the motivation of the present research and serves as an introduction to the generic problem of the effective utilization of detailed chemical kinetic schemes for modeling of complex practical combustion systems. The technological characteristics of the SOFC systems are briefly reviewed while a short presentation of the methodological issues related to the multidimensionality of combustion modeling, and in particular of detailed kinetic mechanisms, follows. Some of the relevant model reduction techniques are discussed, with emphasis on the tabulated chemistry and the reactor network approaches, mainly in terms of their suitability for modeling specific combustion problems.

The second part of the thesis (*Part B: Chapters 3, 4 and 5*) deals with the evaluation and further development of a detailed kinetic model for C₁-C₆ conventional and alternative fuels. In particular, **Chapter 3** deals with the comprehensive modeling of ethanol (representative oxygenated alternative transportation fuels). This extensive chapter illustrates the methodological steps followed for the development of a comprehensive kinetic mechanism and serves as a paradigm for the subsequent mechanism development chapters. **Chapter 4** is devoted to the kinetic modeling of allene and propyne (the smaller pair of isomers with practical combustion interest revealing the interaction of single, double and triple carbon bonds) and **Chapter 5** presents a comprehensive modeling of benzene (model aromatic hydrocarbon species and significant pollutant) pyrolysis and oxidation is performed. In

each chapter, a review on the current state-of-the-art, both in terms of available relative experimental data and detailed kinetic models, is provided. The detailed kinetic scheme for the combustion of any of the species considered, is developed and extensively validated against laminar flame speeds, ignition delay times and species data from laminar premixed flames, turbulent flow reactors and stirred reactors. The mechanisms are developed also based on a judicious assessment of recent experimental and numerical determinations of kinetic parameters of crucial elementary reactions. Pressure effects on specific reactions are also explicitly incorporated wherever possible. The major carbon flows from initial fuel depletion down to pollutants formation are analyzed for a wide range of temperatures, pressures and stoichiometries. The developed sub-mechanisms are then incorporated to the main body of the core C₁-C₆ mechanism, while the overall mechanism is further optimized in the subsequent chapters, depending on the application considered. The model in its current version (species, reactions, thermodynamic and transport data) is provided in Appendix I.

The third part of the thesis (*Part C*: Chapters 6, 7 and 8) deals with the implementation of detailed chemical kinetic schemes for modeling SOFC system components. Chapters 6 and 7 focus on the modeling of thermal partial oxidation (TPOX) chemistry for SOFC reforming applications, while Chapter 8 presents a numerical tool for the analysis and modeling of a stabilized cool flame vapourizer (SCFV) reactor for liquid fuel SOFC reforming. In particular, numerical simulation of a prototype TPOX reformer operating on methane is presented in **Chapter 6**. Computations are performed using a reactor network approach incorporating the herein developed detailed chemistry and results are successfully compared against experimental hydrocarbon species data obtained along reactor axis⁶. Results are further exploited to identify optimum reformer operating conditions in terms of syngas yield maximization and carbonaceous pollutants minimization. Subsequently, methane pyrolysis, regarded as an extreme reforming condition, is also studied. Detailed simulations of the atmospheric pressure pyrolysis of pure methane, biogas and of a methane/ethane mixture in a laboratory scale plug flow reactor⁷, have been performed. The model is also utilized in order to scrutinize the effect of the CO₂ in the reactivity of the system.

Chapter 7 explores SOFC reformer operation on potential conventional and alternative hydrocarbon fuels in terms of syngas yield, thermal efficiency and pollutants formation. First, an ethanol TPOX reactor is investigated in terms of the dynamics of both syngas and soot precursors chemistry. Then, the complete kinetic scheme is further utilized to numerically assess the reforming of methane, a typical biogas (comprising of 60% CH₄ and 40% CO₂), methanol and ethanol. The study supports design guidelines aiming towards identification of optimum operating conditions, for particular applications and fuels. The analysis reveals that the extent of coupling between syngas formation and molecular growth processes, is strongly dependent on fuel and operating conditions choice, and identifies windows of efficient operation, for each case. In addition to the above, **Chapter**

⁶ TPOX experiments conducted in the Technical University of Freiberg, Germany (see, Chapter 6 and Al-Hamamre, 2008).

⁷ The experimental campaign have been conducted at the University of Zaragoza, Spain (see, Chapter 6 and Keramiotis, 2013)

8 deals with the development of an extensive multi-dimensional chemical database, aimed at the numerical simulation of diesel oil spray evaporation devices, used in SOFC reforming applications, operating in the “stabilized” cool flame regime. Normal heptane is used as a surrogate for diesel fuel. The “tabulated chemistry” tool is constructed by performing a large number of numerical simulations, corresponding to n-heptane atmospheric pressure perfectly stirred reactor conditions, using a detailed n-heptane oxidation chemical kinetics mechanism from the literature. The obtained predictions have been used to develop an indicative thermo-chemical behaviour “map”, which assists the estimation of the expected oxidation regime (e.g. cool flame or ignition) in technical devices. This is of major practical importance for further coupling of the fuel preparation unit with the rest of the SOFC plant.

In *Part D*, **Chapter 9** demonstrates a computational methodology for the thermo-chemical assessment of a state-of-the-art SOFC system operated on both conventional and alternative gaseous and liquid fuels. In particular, operation on n-heptane is considered. Computations have been performed at a component level with reactor networks specially derived for the SCFV and the TPOX reactors, on the basis of CFD calculations, coupled with detailed kinetic mechanisms, as well as at a system level. A previously published semi-detailed kinetic model for the oxidation of n-heptane, has been used in the simulations. The proposed methodology has been shown to accurately reproduce key individual component exhaust products. The individual components are subsequently integrated at a system level and parametric analyses were performed so as to determine optimum conditions for efficient and clean SOFC operation. Computational results were used to identify the elementary kinetic aspects coupled to fuel partial oxidation and molecular growth and pollutant formation.

In the final **Chapter 10** of the thesis, the concluding remarks of the work are presented while a framework for further work is also proposed. **The originality of the work lies in:**

(a) The development of a single comprehensive detailed chemical kinetic mechanism for the oxidation and combustion of conventional and alternative C₁-C₆ hydrocarbon fuels, following a solid methodological approach based on a critical assessment of recent experimental and numerical determinations of kinetic and thermodynamic parameters of key elementary reactions. The developed mechanism is able to describe major combustion characteristics, intermediate oxidation steps and gaseous pollutants formation for a wide range of fuels under broad operating conditions (temperatures, pressures, stoichiometries, reactor residence times). The exploitation of a sole detailed combustion chemistry model, such as the one developed in the frame of this thesis, allows the assessment of fuel interchangeability in practical energy conversion systems, both in terms of performance and emissions, also offering in-depth understanding of the underlying controlling elementary steps.

(b) The development of an integrated approach, its analysis and its implementation in a prototype high temperature fuel cell system for domestic applications. The approach provides quantitative predictions for species of interest within individual system components and across the entire system and identifies critical

processes from a thermo-chemical optimization perspective. The developed approach is a means of utilizing detailed chemical kinetic models for the description of complex flow-chemistry interactions in kinetically controlled systems, with emphasis on pollutants formation. The proposed methodology is shown to be a versatile conceptual design tool for accurate parameterization and optimization of both SOFC components and system in order to enhance performance and reduce emissions, contributing to sustainability of resources.

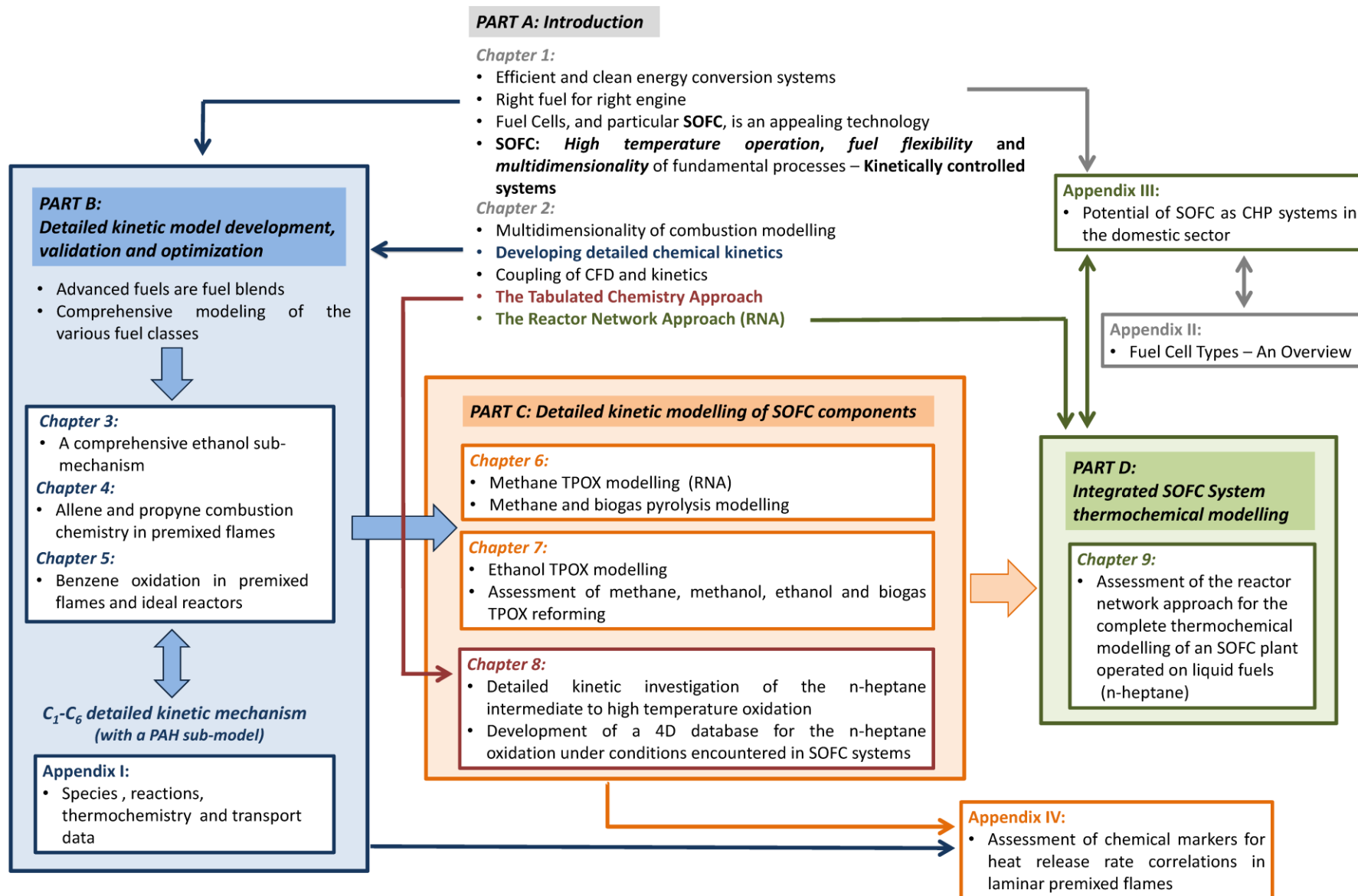


Figure 2.5 The structure of the present thesis

PART B - Detailed kinetic model development, validation and optimization

Chapter 3 - A detailed chemical kinetic model for ethanol combustion

Chapter 3 Summary

Ethanol is particularly attractive as an alternative fuel and as a fuel additive with the potential of reducing soot emissions from practical combustion devices. However, ethanol combustion invariably results in increased emissions of potentially hazardous oxygenated compounds and a reliable emissions assessment requires a thorough understanding of ethanol kinetics under typical combustion conditions. The present chapter provides a succinct review on the current state-of-the-art in ethanol combustion, both in terms of available experimental data and detailed kinetic models. A detailed kinetic mechanism for ethanol pyrolysis, oxidation and combustion is developed and extensively validated against laminar flame speeds, ignition delay times and species data from laminar premixed flames, flow and stirred reactors. The mechanism is developed also based on a judicious assessment of recent experimental and numerical determinations of kinetic parameters of crucial elementary reactions. Pressure effects on specific reactions are also explicitly incorporated. The developed mechanism is shown to satisfactorily reproduce major ethanol combustion features and capture the evolution of key stable and radical intermediates for a wide range of temperatures, pressures and stoichiometries. Notable mechanism features include isomerization reactions involving linear and cyclic C_2H_5O and C_2H_4O species as well as an ethenol (CH_2CH_2OH) sub-mechanism. The destruction chemistry of the three C_2H_5O isomer radicals is shown to largely control the levels of key C_1 - C_2 intermediates. The dynamics of molecular growth processes in the rich ethanol flames are also assessed and it is shown that propargyl radical recombination is the dominant benzene formation path.

3.1 Experimental Studies

There is a wealth of experimental investigations on ethanol pyrolysis and oxidation in homogeneous systems. Early work has been reviewed in Kasper *et al.* (2007). Cooke *et al.* (1971) were the first to report ignition delay times in shock tubes for stoichiometric methanol and ethanol mixtures diluted with argon under high temperatures (1570 – 1870 K). Data were obtained on the basis of OH, CH and CO₂ excited species emission and results were corrected for boundary layer effects. The authors observed that ignition delay times based on OH emission are shorter than those based on CH emission, with those based on CO₂ emission being the longer ones. Investigation of the ignition of ethanol/oxygen/argon mixtures in the 1300–1700 K temperature range, for pressures of 1.0 and 2.0 atm, and for equivalence ratios of $\phi = 0.5, 1.0, \text{ and } 2.0$ was carried out by Natarajan and Bhaskaran (1981). The ignition event was associated with the first visible light emission, irrespective of the emitting species.

Ethanol ignition in shock tubes was also investigated by Simmie and co-workers (Dunphie *et al.*, 1991; Curran *et al.*, 1992). Ethanol and oxygen mixtures diluted in argon (more than 90%) were investigated for equivalence ratios ranging from lean ($\phi = 0.25$) to rich ($\phi = 2.0$) stoichiometries, pressures of 1.8 to 4.6 bar, and temperatures in the range of 1080–1900 K. The ignition event was associated either with pressure rise or with light emission from OH and CO₂ excited species. Experimental ignition delay times at higher temperatures are found to be about three times shorter than the ones measured by Natarajan and Bhaskaran (1981) under the same conditions. The authors concluded that a CO₂ emission based correlation for the ignition delay time is the most satisfactory one, whilst OH correlation is the worst. Finally, high pressure ($p = 10\text{-}50$ bar) ignition delay times of lean ($\phi = 0.3$) and stoichiometric ethanol-synthetic air mixtures, over the intermediate temperature range of 650 – 1220 K have recently experimentally determined by Cancino *et al.* (2010). In the latter study, the ignition event is linked to the steepest increase of the CH chemiluminescence signal.

Gülder (1982) investigated laminar flame speeds of ethanol-air gas mixtures in a constant volume bomb for a wide range of unburned gas pressures, 1 – 8 atm, unburned gas temperatures, 300 – 500 K, and equivalence ratios $\phi = 0.7 - 1.4$. For atmospheric conditions at 300 K, the maximum ethanol-air laminar flame speed ($\approx 47\text{cm/s}$) occurred at an equivalence ratio of about $\phi = 1.1$. The inverse dependence of pressure and the positive effect of temperature on ethanol-air burning velocities were confirmed. However, no pressure effect was observed on the stoichiometry at which the maximum flame speed was determined. An empirical temperature and pressure dependence correlation was developed for the examined conditions range. It exhibits a simple power law relation for both temperature and pressure. The above dataset also constitutes the only high pressure data of ethanol-air flame speeds to date, at least in the open literature.

Egolfopoulos *et al.* (1992) used the counterflow twin flame technique to measure laminar flame speeds at atmospheric pressure conditions, over the equivalence ratio range of $\phi = 0.55 - 1.8$ and at temperatures of 363,

428 and 453 K. They reported that the maximum burning velocity (about 66, 80 and 91 cm/s respectively) for ethanol-air flames occurs at around $\phi = 1.15$ for all the examined temperatures under atmospheric pressure conditions. Maximum values of this dataset are found to be generally about 10% lower than those derived when the empirical temperature dependence correlation of Gülder (1982) is used.

Liao *et al.* (2007), measured ethanol flame speeds in a constant volume bomb. Atmospheric pressure ethanol-air mixtures flame speeds at 358K with stoichiometries varying from $\phi = 0.7$ to 1.4 were experimentally determined. The maximum flame speed was also found at an equivalence ratio $\phi = 1.1$, but its value (≈ 58 cm/sec) was somewhat lower than those reported by Gülder (1982) and Egolfopoulos *et al.* (1992). Additionally, Liao *et al.*, conducted experiments for lean ($\phi = 0.8$), stoichiometric ($\phi = 1.0$) and rich ($\phi = 1.2$) atmospheric pressure ethanol flames featuring initial temperatures of the unburned mixture in the range of 358 – 480 K. Their values are in close agreement (within 10%) with those found in the literature under conditions of same temperature and stoichiometry (Gülder, 1982; Egolfopoulos *et al.*, 1992). An empirical formula so as to take into account the effects of initial temperature and pressure in the burning velocity was also proposed and compared to available experimental data (Gülder, 1982; Egolfopoulos *et al.*, 1992; Liao *et al.*, 2007). Based on their elevated temperature experiments of flame speed, the authors also proposed a stoichiometry-dependant temperature coefficient, resulting thus to a more realistic expression compared to that of (Gülder, 1982).

More recently, Bradley *et al.* (2009), determined high pressure (up to 14 atm), lean to rich ($\phi = 0.7 - 1.5$) ethanol-air burning velocities in the temperature range of $T = 300 - 393$ K, using a spherical explosion bomb. Their values are systematically 10 – 15% lower than those of Gülder (1982) and Egolfopoulos *et al.* (1992).

Flame speed and ignition delay time data, although useful, are limited in the sense that deal with global characteristics of the combustion process and thus provide limited information of its major chemical aspects. A more thorough understanding of fundamental chemical processes can be achieved by looking at other fundamental configurations such as stirred and flow reactors.

Ethanol pyrolysis in atmospheric pressure flow reactors at high temperatures (> 1000 K) has been studied by Rotzoll (1985), who performed experiments in a plug flow reactor under isothermal conditions and overall residence time of 5.3 to 6.6 ms. Within this timescale, ethanol was found to be completely reacted at a temperature near 1300 K. The gas mixture was analyzed at reactor's exit by molecular beam sampling mass spectrometry and measurements were reported for hydrogen, water, carbon monoxide, methane, ethylene and acetaldehyde. In a relative study, Li *et al.* (2001) performed high pressure ($p = 3 - 12$ atm) ethanol pyrolysis experiments at a constant temperature of about 950 K in the Princeton Variable Pressure Flow Reactor (VPFR). Stable species profiles, including fuel and formaldehyde were obtained along reactor's axis using the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technique. Additional, O_2 , CO and CO_2 measurements were conducted. Though the overall residence time was of the order of 1s, ethanol was not found to be completely reacted. Peg *et*

al. (2007), also obtained stable species measurements in an isothermal quartz flow reactor for atmospheric ethanol pyrolysis at temperatures from 700 to 1200 K. Quantification of CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ and H₂ was performed by analyzing the product gas at reactor's exit in a GC-TCD/FID* system. Overall residence time was varied from 1.4 to 2.4s.

Ethanol oxidation in an atmospheric jet stirred reactor was studied by Dagaut *et al.* (1992) under highly diluted stoichiometric and rich ($\phi = 2.0$) conditions. Initial temperature was varied from 1055 – 1077 K while residence time ranged from 0.08 to 0.24 sec. Concentrations of fuel, major intermediates such as methane, acetaldehyde and CO, C₂ species (C₂H₄ and C₂H₆) and final product (CO₂) of ethanol combustion were measured through gas sampling and GC-FID analysis. The same group of authors, have also recently extended their stirred reactor data for a residence time of 0.07 sec and four stoichiometry values ($\phi = 0.25, 0.5, 1.0$ and 2.0) (Leplat *et al.*, 2011).

Ethanol oxidation has been studied by in the Princeton VPFR by Dryer and co-workers (Norton and Dryer, 1992; Li *et al.*, 2007). Norton and Dryer (1992) reported extensive species measurements from lean ($\phi = 0.61$) to moderately rich ($\phi = 1.24$) atmospheric pressure ethanol-oxygen mixtures at temperatures around 1100 K, while recently, Li *et al.* (2007) extended the above dataset to higher pressures (3 – 12 atm) and to lower temperatures (800 – 950 K). In both studies nitrogen was used as a carrier gas, and species profiles measurements were conducted using GS analysis in the former and FTIR spectrometry for the majority of stable species in the latter study. Profiles for fuel, major species, C₁-C₂ stable intermediates, including oxygenated formaldehyde and acetaldehyde, were well presented.

Finally, Alzueta and Hernandez (2002) conducted an experimental study of the oxidation of ethanol in an isothermal quartz flow reactor at atmospheric pressure and in the temperature range of 700 – 1500 K. Their dataset consist of measurements for ethanol, CO and CO₂ concentrations at reactor's exit. Gas analysis was performed by means of a FTIR spectrometer.

While valuable information on ethanol chemistry can be gained from studies of homogeneous systems, studies on flame structure can in principle provide greater insight on the fundamentals of the combustion process itself, by providing a rudimentary description of the flow-chemistry interaction encountered in real combustion applications. In an early effort, Tanoff *et al.* (1992) used a continuous microprobe sampling mass spectrometry technique for analyzing a lean ($\phi = 0.5$) low pressure (P = 30 mbar) ethanol laminar premixed flame. Major species including stable intermediates H₂ and CO are reported. Recently, experimental studies of ethanol oxidation in flames are fast appearing. Kasper *et al.* (2007), obtained comprehensive MBMS data sets from stoichiometric ($\phi = 1.00$) and rich ($\phi = 2.57$), low pressure (P = 50 mbar) ethanol laminar premixed flames. They measured concentration profiles of major species and C₁-C₂ stable intermediates, including formaldehyde and

* GC: Gas chromatography. TCD: Thermal conductivity detector. FID: Flame ionization detector.

C₂H₄O isomers. Their data, which include radical species (CH₃, HCO, C₃H₃) and benzene profiles, are particularly valuable in assessing stoichiometric effects on the major ethanol consumption paths and on molecular growth processes. The benzene profile was determined by means of REMPI-MBMS (Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization, Molecular Beam Mass Spectroscopy) system and flame temperature profiles were measured by NO-LIF (laser induced fluorescence of seeded NO). The authors reported an accuracy of approximately 40% for stable species and a factor of 5 for radicals, due to difficulties related to oxygenated species quantification.

The laminar premixed flame configuration was also used by Taatjes *et al.* (2006) for the investigation of the combustion chemistry of enols. They studied a moderately rich ($\phi = 1.96$) ethanol/oxygen/argon flat premixed low pressure ($p = 35$ Torr) flame and obtained fuel, ethane and ethanol mole fraction profiles by using a MBMS system. They reported a $\pm 40\%$ accuracy for ethenol (vinyl alcohol, CH₂CHOH) measurement and highlighted the importance of ethane+OH reaction to its formation. The above dataset is the only one that includes CH₂CHOH measurements. Saxena and Williams (2007) investigated partially premixed and diffusion atmospheric counterflow ethanol flames. They acquired species profile measurements for fuel and major species as well as C₁-C₂ stable intermediates. However, their dataset does not contain any information regarding oxygenated intermediates. Thermocouple measurements of temperature profiles had been employed in this study while concentration profiles were determined by gas chromatographic analysis of samples withdrawn through quartz probes. More recently, Leplat *et al.* (2008), used an MBMS system to analyse a stoichiometric, low pressure, flat premixed burner stabilized ethanol flame. The study is the first to report quantitative OH measurements in ethanol flames in addition to major and stable C₁ and C₂ intermediate species. An extension of the above work (Leplat *et al.*, 2011) provided experimental data also for two more (featuring equivalence ratios of $\phi = 0.75$ and $\phi = 1.25$) burner stabilized low pressure ($p = 50$ mbar) laminar premixed flames.

3.2 Numerical Modelling

Early modelling work on ethanol combustion chemistry was conducted by Natarajan and Bhaskaran (1981), who proposed a compact (56 elementary reactions among 26 species) mechanism successfully reproducing their ignition delay time shock tube data. The mechanism was assembled on the basis of appropriate reaction rates from published methanol and acetaldehyde reaction kinetics studies. Initial ethanol breakdown is solely realized through the bimolecular decomposition reaction $C_2H_5OH + M = CH_2OH + CH_3 + M$. The same reaction, but without taking into account pressure effect, was also proposed as the major initiation step in the experimental work of Cooke *et al.* (1971). Hydrogen atom abstraction reactions from ethanol molecule were also reported to be important for fuel consumption. The authors found the OH path to be dominant and assumed the α -hydroxyethyl radical (CH₃CHOH) to be the single product of H abstraction from ethanol. The proposed mechanism assumed acetaldehyde (CH₃CHO) and the acetyl radical (CH₃CO) as the sole C₂H₄O and C₂H₃O isomers respectively. This mechanism was never validated against any other experimental dataset nor under different conditions.

Simmie and co-workers (Curran *et al.*, 1992; Dunphy and Simmie, 1991) have also performed detailed kinetic modelling of ethanol oxidation so as to reproduce their shock tube experimental results. Dunphy and Simmie (1991), extended a previously published methanol oxidation mechanism with ethanol related species and reaction, and performed rate constant optimization. The resulting mechanism of 97 steps among 30 species features a single ethanol decomposition reaction, namely the one leading to CH_3 and CH_2OH , but at a faster rate compared to Natarajan and Bhaskaran (1981). Respective to the three $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ isomers, both α - and β -hydroxyethyl (CH_3CHOH and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) were taken into account in this kinetic scheme, but not ethoxy ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$).

Norton and Dryer (1992) were the first to provide a full representation of the $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ isomers chemistry and outlined their importance in ethanol combustion. The authors developed a detailed kinetic scheme of 142 elementary reactions, largely based on their methanol oxidation mechanism (Norton and Dryer, 1992), primarily for modelling their flow reactor species profiles data. Two unimolecular ethanol decomposition reaction were considered, namely, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$, with the rate of the former being clearly slower than that proposed previously (Natarajan and Bhaskaran, 1981; Dunphy and Simmie, 1991). Hydrogen atom abstraction reactions, were assumed to lead to the $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ isomers, which in turns lead to formation of C_1 and C_2 species. In particular, formaldehyde and the methyl radical are formed from ethoxy, while acetaldehyde and ethylene come from the β - and the α -hydroxyethyl radical respectively. Additionally, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ decomposition to C_2H_4 and OH has been included and is found to be the major ethylene formation path. As far as relative distribution of different $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ isomers is concerned, the authors report that α -hydroxyethyl is the dominant product at lower temperatures, with other two products being more significant at higher temperatures, at least for the conditions considered. The model finally reproduced the authors' experimental data quite satisfactorily. The abstraction reaction rates of (Norton and Dryer, 1992) were subsequently adjusted by Curran *et al.* (1992) in order to accurately reproduce their shock tube ignition time delay data.

Dagaut *et al.* (1992), proposed a detailed mechanism of 432 reactions among 61 species in order to model their jet stirred reactor ethanol oxidation data. The mechanism was further satisfactorily validated against ethanol-air flame speeds (Gülster, 1982), ethanol ignition delay times (Natarajan and Bhaskaran, 1981; Dunphy and Simmie, 1991) and ethanol pyrolysis (Rotzoll, 1985). Ethanol direct dehydration ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$) was included in the mechanism which featured in total three decomposition paths. The chemistry of all three $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ isomers was also taken into consideration.

More recently, a comprehensive detailed kinetic mechanism for ethanol oxidation has been developed by Marinov (1991) and validated against almost every then available ethanol laminar flame speeds, ignition delay times and species profiles from jet stirred and turbulent flow reactors with significant success. The developed mechanism consists of 372 elementary reactions among 56 species, up to and including C_3 chemistry. Marinov

performed RRKM*/Master equation theory computations and showed the significance of ethanol decomposition fall-off kinetics. Pressure dependant rates for four ethanol decomposition paths were thus proposed. Ethanol abstraction reaction rates were either derived from theoretical calculations or from analogies to similar reactions. Extensive reaction path and sensitivity analyses were performed and it was found that under stoichiometric conditions in jet-stirred and flow reactors, ethanol is primarily consumed by the C_2H_5OH+OH path and secondarily by reactions with O and H radical. Among C_2H_5O isomers, the CH_3CHOH radical was reported to be dominant, leading to acetaldehyde formation through OH and H attack. On the other hand, formaldehyde was principally formed through the sequence $C_2H_5OH \rightarrow CH_3CH_2O \rightarrow CH_2O$; the first step realized through reaction with OH radical with a unimolecular decomposition path accounting for the second. Ethylene was also shown to be a key intermediate since it is produced by two almost equally important paths; C_2H_5OH leading to C_2H_4OH formation which in turns decomposes to C_2H_4 and OH, as well as ethanol dehydration, $C_2H_5OH = C_2H_4+H_2O$ directly ending to ethylene formation. The other ethanol decomposition steps, were found to be significant only under shock tube conditions.

Later modelling efforts, e.g. (Li *et al.*, 2007; Saxena and Williams, 2007) have been largely based on Marinov's description of the major C_2H_5OH and C_2H_5O reaction pathways up to acetaldehyde formation and destruction chemistry. Li *et al.* (2007) reconsidered decomposition channels of ethanol so as to successfully reproduce their flow reactor ethanol pyrolysis data (Li *et al.*, 2001). The pressure dependent rates for ethanol decomposition to C_2H_4 and to CH_3 used in the above study were adopted from (Li *et al.*, 2004). On the other hand, Saxena and Williams (2007), augmented a mechanism for satisfactorily describing their ethanol counterflow flame data. The authors proposed fall-off expressions for the two considered ethanol initiation decomposition reactions; $C_2H_5OH(+M) = C_2H_4+H_2O(+M)$ and $C_2H_5OH(+M) = CH_2OH+CH_3(+M)$. The model is shown to achieve very good agreement compared to counterflow flame data, and is further tested against ethanol shock tube (Natarajan and Bhaskaran, 1981; Dunphie and Simmie, 1991) and flame speed data (Egolfopoulos *et al.*, 1992), achieving acceptable agreement.

In a related work, Leplat *et al.* (2008) performed a comparative numerical assessment of published detailed kinetic mechanisms (namely those of: Dagaut *et al.*, 1992; Norton and Dryer, 1992; Dunphie and Simmie, 1991; Marinov, 1999). It was found that major species were satisfactorily reproduced by all four mechanisms but discrepancies were observed in predictions of minor species. An overall conclusion of the work was that a better evaluation of the some kinetic parameters is needed so as problems in ethanol combustion modelling are overcome. In a continuation of the above work, Leplat *et al.* (2011) developed a detailed kinetic mechanism comprising of 252 elementary reactions among 36 species in order to describe their laminar premixed flame and jet stirred reactor (JSR) experimental data. The model was also validated against high pressure JSR data (Dagaut and Togbe, 2008) with very good agreement. Finally, Frassoldati *et al.* (2010) presented a semi-detailed kinetic

* The Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus theory.

mechanism featuring a lumped description of the primary propagation reactions and some intermediate species, in order to model the oxidation of ethanol and gasoline mixtures.

More than a decade has passed since the publication of seminal Marinov's mechanism. This time period has seen the emergence of a wealth of theoretical and experimental determination of rates related to ethanol pyrolysis, oxidation and combustion. Clearly, a critical evaluation of these new kinetic data in view of recent experimental data is of major importance in establishing a comprehensive modelling and analysis tool. In addition, data of ethanol flow reactors and ethanol laminar premixed flames have been recently become available opening up further validation possibilities. In this content, a direct comparison of a single detailed kinetic mechanism against data from a total of four laminar premixed ethanol flames is performed, providing the opportunity for a critical assessment of both experimental data and numerical predictions under similar conditions. The primary objective of the present work is to develop a comprehensive detailed kinetic mechanism for pyrolysis, oxidation and combustion with particular emphasis on laminar premixed flames. Summarizing, computations have been compared against experimental data from shock tubes (Natarajan and Bhaskaran, 1981; Curran *et al.*, 1992), laminar flame speeds (Gülder, 1982; Egolfopoulos *et al.*, 1992; Liao *et al.*, 2007, Bradley *et al.*, 2009) atmospheric stirred reactors (Dagaut *et al.*, 1992), atmospheric (Peg *et al.*, 2007; Norton and Dryer, 1992) and high pressure (Li *et al.*, 2007) turbulent flow reactors and stoichiometric (Kasper *et al.*, 2007; Taatjes *et al.*, 2006; Leplat *et al.*, 2008) and rich low-pressure burner stabilized laminar premixed flames (Kasper *et al.*, 2007; Leplat *et al.*, 2008), amounting to a total of 50 validation targets. Validation targets of the presented work are summarized in Table 3.1. Initial and boundary conditions for the ethanol premixed flames considered are given in detail Table 3.2.

Reactor	Pressure	Temperature	ϕ	References
Laminar Premixed flames	30-50 mbar	Experiment	1.00-2.57	Kasper <i>et al.</i> , 2007 Taatjes <i>et al.</i> , 2006 Leplat <i>et al.</i> , 2008
Turbulent Flow Reactors (Oxidation)	1-12 atm	700-1500 K	0.03-1.40	Norton and Dryer, 1992 Alzueta and Hernandez, 2002 Li <i>et al.</i> , 2007
Turbulent Flow Reactors (Pyrolysis)	1-12 atm	950-1473 K		Li <i>et al.</i> , 2001 Peg <i>et al.</i> , 2007
Jet Stirred Reactors	1 atm	1064-1077 K	1.00-2.00	Dagaut <i>et al.</i> , 1992
Laminar Flames Speeds	1 bar	298-550 K*	0.60-1.80	Gülder, 1982 Egolfopoulos <i>et al.</i> , 1992 Liao <i>et al.</i> , 2007 Bradley <i>et al.</i> , 2009
Ignition Time Delay	1-4.6 bar	1050-1600 K	0.25-2.00	Cooke <i>et al.</i> , 1971 Natarajan and Bhaskaran, 1981 Curran <i>et al.</i> , 1992

Table 3.1 Validation targets for the mechanism development in the present study. *Initial Temperature.

#	Stoichiometry ϕ	$X_{C_2H_5OH}$	X_{O_2}	X_{Ar}	Pressure (Torr)	Mass flux ($gr/cm^2 s$)	v_{in} (cm/s)	T_{adiab} (K)	$T_{measured}$ (K)	Reference
1	1.00	0.1875	0.5625	0.2500	37.5	-	50	2652	1960	Kasper <i>et al.</i> , 2007
2	1.96	0.2700	0.4130	0.3170	35	$3.83 \cdot 10^{-3}$	-	2360	2245	Taatjes <i>et al.</i> , 2006
3	2.57	0.3462	0.4038	0.2500	37.5	-	50	1938	1900	Kasper <i>et al.</i> , 2007
4	1.0	0.6090	0.2060	0.7250	37.5	-	55.7	1883	2355	Leplat <i>et al.</i> , 2008

Table 3.2 Premixed flames experimental conditions as given in their reference papers; X_i : species mole fraction; T_{adiab} has been calculated using the EQUIL module of CHEMKIN suite and the proposed detailed mechanism, at 300K. $T_{measured}$: T_{max} , see text for information about the experimental technique in each case.

3.3 Ethanol Consumption Chemistry

A snapshot of ethanol combustion chemistry is presented in Fig. 3.1. The diagram depicts major reaction pathways for two distinct validation cases: the rich ($\phi = 2.57$), low pressure ($p = 50$ mbar), laminar premixed flame of Kasper *et al.* (2007), and the lean ($\phi = 0.6$), high pressure ($p = 6$ atm), low temperature ($T = 860$ K) turbulent flow reactor of Li *et al.* (2007). Quantitative information has been obtained by performing a rate-of-production analysis and is expressed in terms of chemical fluxes for each reaction path. Initial ethanol breakdown is realized through abstraction and unimolecular decomposition reactions, the latter being absolutely dominant under lean and stoichiometric, moderate temperature conditions with the former favoured in high temperature and oxygen-deficient environments. Ethanol abstraction reactions lead to the formation of the three C_2H_5O isomers, while decomposition reaction directly feed into the C_1 and C_2 chains. The destruction of C_2H_5O isomers provides further branching to C_1 and C_2 species, at rates strongly dependent on the exact conditions, as it will be addressed in the remaining of the section.

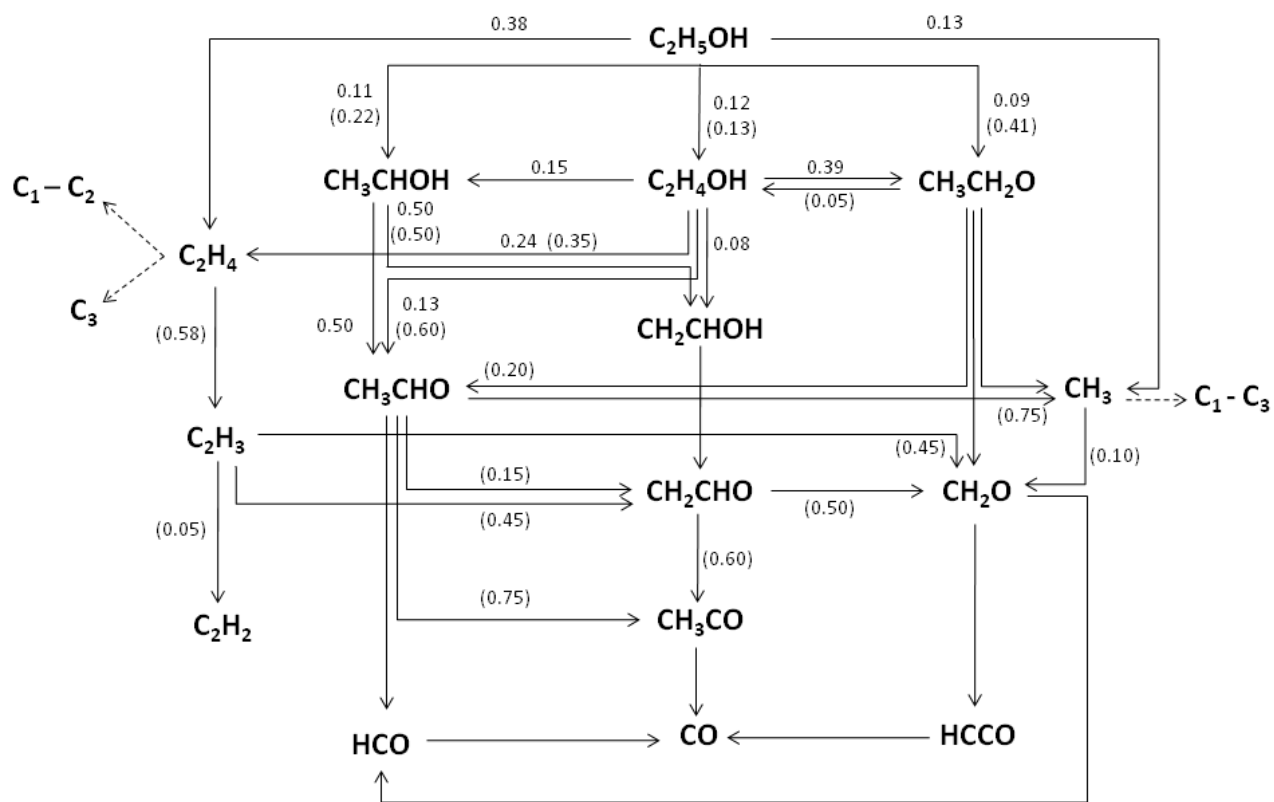


Figure 3.1 Major reaction pathways in (a) the rich ($\phi = 2.57$), low pressure ($p = 50$ mbar) laminar premixed ethanol flame of Kasper *et al.* (2007) (plain numbers) and in (b) the lean ($\phi = 0.60$), high pressure ($p = 6$ atm) turbulent ethanol flow reactor of Li *et al.* (2007) (numbers in parenthesis)

3.3.1 Ethanol decomposition reactions

Following Marinov (1999), four possible decomposition pathways have been considered in the present work:



There is a general consensus regarding the relative importance of each of the above channels (e.g. Li *et al.*, 2004; Tsang, 2004; Park *et al.*, 2002). Reaction R279 is dominant under atmospheric conditions with reaction R277 dominating at very high pressures and combustion temperatures. The $\text{C}_2\text{H}_5+\text{OH}$ channel also becomes competitive at high temperatures and pressures with reaction R280 being of secondary significance. However, there are still uncertainties regarding rate constant parameters. The ab initio/molecular orbital RRKM calculations of Park *et al.* (2002) for reaction R279 are in very close agreement with the suggestion of Marinov (1999) over a wide pressure range. However, the rate constants proposed by Li *et al.* (2004) and Tsang (2004) for the same reaction are substantially faster than those of Park *et al.* (2002), particularly at high temperatures. On the other hand, the high pressure rates of Park *et al.* (2002) and Li *et al.* (2004) for reaction R212 are in excellent agreement, with that of Marinov (1999) being substantially faster. Furthermore, Saxena and Williams (2007), proposed fall-off curves for reactions R212 and R214 based on the data of Li *et al.* (2004).

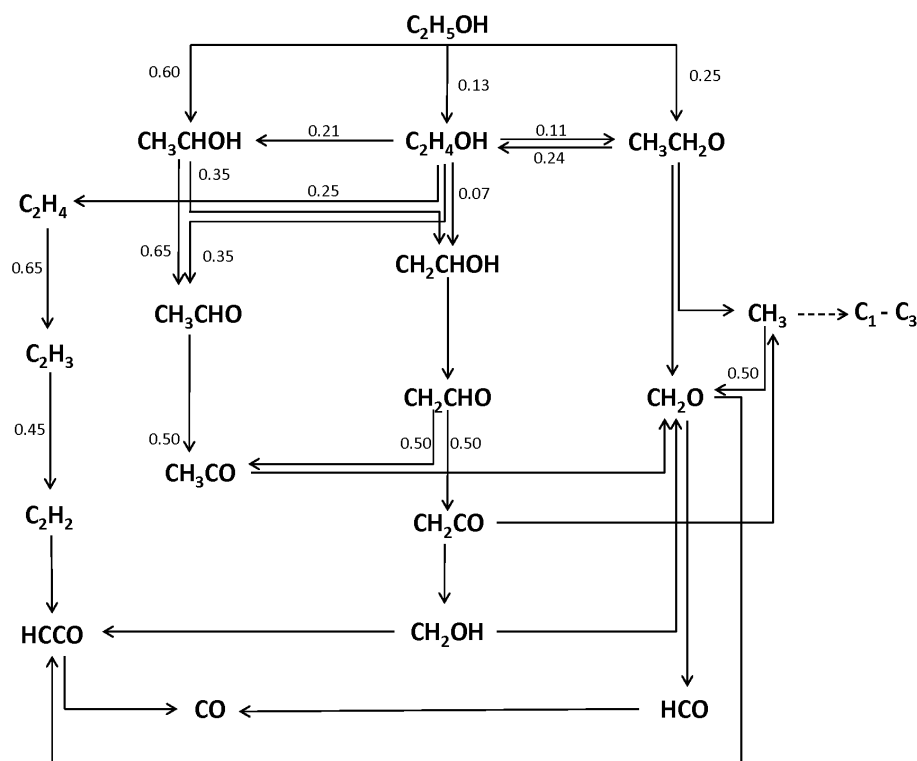


Figure 3.2 Major reaction pathways in (a) the stoichiometric ($\phi = 1.00$), low pressure ($P = 50$ mbar) laminar premixed ethanol flame of Leplat *et al.* (2008)

These variations in rate constants parameters will naturally translate into differences regarding the initial ethanol breakdown into C_1 (reaction R212) and C_2 (reaction R214) chains. Differences are particularly pronounced in the intermediate temperature range. In order to resolve these uncertainties computation were performed for ethanol pyrolysis in a plug flow reactor in the temperature range of $T = 973 - 1473$ K for atmospheric pressure (Norton and Dryer, 1992). Computations performed using the fall-off curves of Marinov (1999), Tsang (2004) and Saxena and Williams (2007), as well as the multi-pressure rates of Li *et al.* (2004) and Park *et al.* (2002). Results indicate that the rates of Marinov resulted in optimum agreement with measured CH_4 and C_2H_4 profiles while computations performed using all other rates led to unacceptable over-predictions of the experimentally determined C_2H_4/CH_4 ratio. For example, at a temperature of 1073 K the experimental C_2H_4/CH_4 ratio has a value of 0.5; the corresponding values using Marinov, Park *et al.*, Saxena and Williams and Li *et al.* rates, were 0.8, 0.75, 1.5, 2.4 respectively. Further computations in the rich ethanol oxidation of Dagaut *et al.* (1992) resulted in similar arguments, with Marinov rates exhibiting closer agreement with experimental values. On the other hand, the rates of (Tsang, 2004) are extreme slow under both of the above atmospheric pressure conditions, failing even to initiate ethanol pyrolysis (Peg *et al.*, 2007). Given that unimolecular decomposition reactions are the sole ethanol destruction pathways in the above experiments, the rates of Marinov, which appear to be adequate to capture the dynamics of ethanol decomposition, have been retained in the present mechanism.

3.3.2 Ethanol abstraction reactions

Hydrogen radical abstraction from ethanol leads to the formation of three possible isomers, CH_3CHOH , C_2H_4OH and CH_3CH_2O . The thermochemistry of the above species is still not settled, (e.g. Xu *et al.*, 2009). A summary of the preferred heats of formation of some previous ethanol mechanisms as well as the corresponding values form the Burcat database (2011) are presented in Table 3.3. Clearly, the α -hydroxyethyl radical is the more stable one, while ethoxy radical is the more unstable. In the present work, the thermochemistry of the Burcat database, which is in very good agreement with the recent theoretical predictions of Matus *et al.* (2007), has been adopted for all three isomers. Further, the preferred heat of formation for the ethoxy radical agrees very well with the theoretical prediction of (Xu *et al.*, 2009).

Reference	CH_3CHOH	C_2H_4OH	CH_3CH_2O
Burcat and co-workers (Burcat database 2011)	-54.03	-23.85	-13.60
Marinov, 1999	-43.09	-34.31	-17.15
Konnov Mechanism (Konnov, 2000)	-20.81	-20.81	-16.64
San Diego Mechanism (Saxena and Williams, 2007)	-41.11	-30.01	-17.17
Norton and Dryer, 1992	-63.59	-54.81	-17.15

Table 3.3 A summary of the preferred heats of formation of some previous ethanol mechanisms and the corresponding values form the Burcat database. Values are in kJ/kmol and refer to 298 K.

Marinov (1999) proposed empirical rate constants for abstraction reactions based on extensive literature review and following analogies to similar reactions. Recently, Lin and co-workers performed theoretical computations

on the kinetics of ethanol reactions with H (Park *et al.*, 2003), O (Wu *et al.*, 20007), OH (Xu and Lin, 2007) and CH₃ (Xu *et al.*, 2004). Abstraction reactions with the hydroxyl radical are expected to be dominant due to the presence of the OH functional group in the ethanol molecule. However, there are substantial uncertainties regarding the rate and product distribution of the C₂H₅OH+OH reaction. Xu and Lin (2007) favour α -hydroxyethyl radical formation over the whole temperature range of interest while Marinov (1999) indicates ethoxy as the dominant C₂H₅O isomer. However, the total rate of (Xu *et al.*, 2007) appears to be noticeably faster compared both to Marinov (1999) and Saxena and Williams (2007) rates, Fig. 3.3. Computations using the above rate and product distribution in the stoichiometric ethanol low pressure premixed flame of Leplat *et al.* (2008) and in the lean ($\phi = 0.6$) intermediate temperature (T = 960 K) ethanol plug flow oxidation of Li *et al.* (2007) resulted in significant increase in the overall ethanol reactivity leading to noticeable over-predictions of OH radical (more than a factor of 50%, (Leplat *et al.*, 2008)) and acetaldehyde levels (more than a factor of two, (Li *et al.*, 2007)). In view of the evidence above, the Marinov recommendation has been retained for the C₂H₅OH+OH channel.

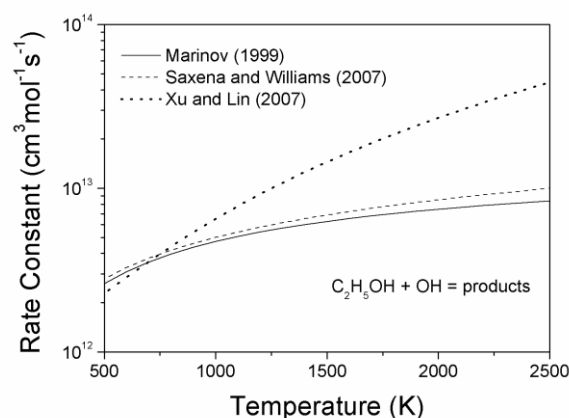


Figure 3.3 Selected rate constants and product distribution of the C₂H₅OH+OH reaction.

Regarding the other abstraction paths, all available studies indicate CH₃CHOH and C₂H₄OH as the dominant products of the C₂H₅OH+H and C₂H₅OH+CH₃ reactions respectively. Wu *et al.* (2007) experimentally determined the rate of the C₂H₅OH+O pathway in the temperature range 782 – 1410 K and their predicted total rate coefficients also agree with earlier lower temperature experimental observations, as well as with the proposed rate of Marinov. The rates of (Park *et al.*, 2003) for the C₂H₅OH+H reaction is significantly faster (up to a factor of three) than the corresponding rate of Marinov, and give superior agreement with the experimental data of Dagaut *et al.* (1992) under conditions where the above channel is dominant. Further, the rates and product distribution of the methyl radical attack to ethanol are very similar for both Marinov (1999) and Xu *et al.* (2004). Accordingly, the rates of Lin and co-workers have been adopted for all the above reactions.

3.3.3 C₂H₅O chemistry

The destruction chemistry of the C₂H₅O isomers is crucial for the balancing of the secondary ethanol reaction paths and the overall branching of C₁ and C₂ chains. Experimental and theoretical investigations of ethoxy radical decomposition have been reviewed by Curran (2006). The reaction is generally thought to proceed through the CH₂O+CH₃ and CH₃CHO+H channels, the former being substantially faster than the latter, e.g. (Caralp *et al.*, 1999). The high pressure rates proposed by Carralp *et al.* (1999), based on experiments and theoretical calculations are in good agreement with those recommended by Curran at high temperatures. Hoyermann *et al.* (1999) have investigated ethoxy decomposition both experimentally, in a discharge flow reactor, and numerically, by RRKM calculations, and have determined the high pressure Arrhenius parameters for both reactions R268 and R270. Zhang *et al.* (2004a, 2004b) have presented direct ab initio studies of the thermal rate constants of the two ethoxy unimolecular decomposition reactions over the temperature range of 200 – 2500 K. Recently, Xu *et al.* (2009) have calculated rate constant for the decomposition reactions of the ethoxy radical using the microcanonical TST^{*}/RRKM theory. The high pressure limit rate of the latter study, as well as the branching ratio, are in excellent agreement with the rates of Zhang *et al.* (2004a; 2004b) and in very close agreement with the review of Curran (Curran, 2006). Selected high pressure limit rate constants for ethoxy decomposition are plotted in Fig. 3.4 together with the preferred rates of Marinov (1999) and Li *et al.* (2007). Clearly, the rates of Marinov and, to a lesser extent, of Li *et al.* are significantly faster, particularly in low to intermediate temperatures and in marked disagreement with all experimental and theoretical determinations.



Both reactions R231 and R232 are naturally pressure dependant. Complete fall-off curves for reaction R232 in the temperature range of T = 391 – 471 K are provided in (Caralp *et al.*, 1999). Zhang *et al.* (Zhang *et al.*, 2004a; 2004b) have also carried out master-equation computations regarding the fall-off behaviour for both ethoxy decomposition reactions in the same temperature range. Both studies agree that the high pressure limit, for both reactions is reached at approximately atmospheric pressure for a temperature of 391 K and also that the rates decrease rapidly with decreasing pressure. As temperature increases the high pressure limit is reached at significantly higher pressures. It can thus be concluded that at combustion temperatures, both reactions would inevitable be in the fall-off regime, irrespective of the operational pressure. The calculations also confirm that pressure effects are indeed very important. For example the rate of reaction R232 at 1500 K and at atmospheric pressure, is almost two orders of magnitude slower than the high pressure limit. The multiple pressure rates of Xu *et al.* (2009) have been adopted in the present work.

* TST: Transition state theory.

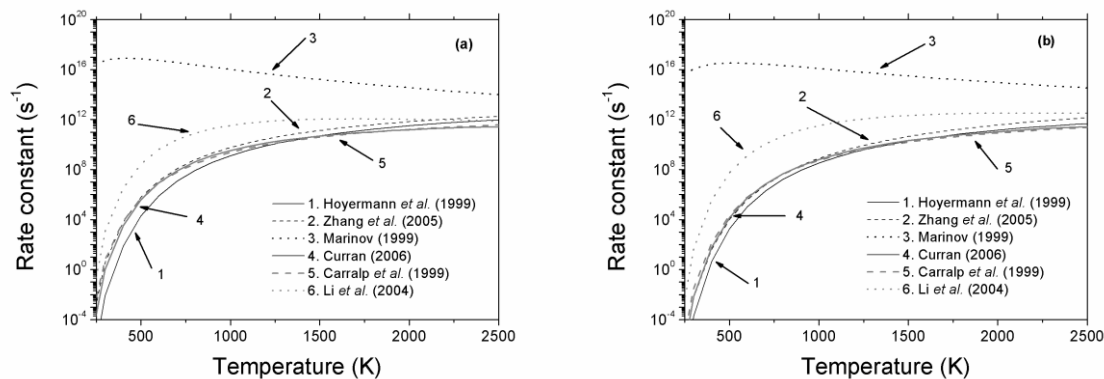


Figure 3.4 Selected high pressure limit rate constants for (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$ and (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$ unimolecular decomposition reactions

There is relatively limited information on the decomposition reactions of the hydroxyethyl radicals. Hippler and Viskolcz (2000) have assumed acetaldehyde and ethanol as the only decomposition products of the CH_3CHOH unimolecular decomposition reaction. Decomposition to formaldehyde and methyl radical is also a possibility as proposed by Xu *et al.* (2009). In the present work the following pathways have been considered for the α -hydroxyethyl radical.



Both studies indicate the acetaldehyde path to be dominant in high pressures while ethanol path becomes competitive at atmospheric pressure and high temperatures. Reaction R261 appears to be of secondary importance under all conditions studied. The pressure dependant rates of Xu *et al.* (2009) have been adopted in the present work.

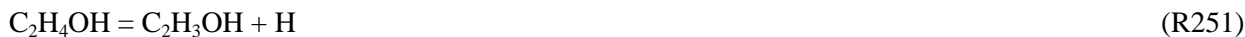
The combustion chemistry of the β -hydroxyethyl radical is strongly related to the $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$ reaction. The above reaction is crucial in combustion modelling (e.g. Senosiain *et al.*, 2006; Pilling, 2010) and generally proceeds through $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ adduct formation. However, there are significant uncertainties in the exact reaction path sequence. At low temperatures the reaction proceeds by adduct stabilisation while at higher temperatures isomerisation and hydrogen abstraction paths become dominant. In the present study, the following pathways have been considered for the $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$ reaction.





The pressure dependant rate constants of Senosiain *et al.* (2006), have been adopted for the above reactions. As far as reaction R171 is concerned, it is sensible to assign $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ as the primary product of adduct stabilization. However the above reaction plays a crucial role in the combustion chemistry of ethanol and would be further discussed below in the chapter.

The β -hydroxyethyl radical can also decompose to ethenol through reaction R251 (Xu *et al.*, 2009, Hippler and Viskolcz, 2000).



The high pressure limit rate constant of Xu *et al.* (2009) is faster (about an order of magnitude) than the corresponding rate constant of Hippler and Viskolcz (2000). In the present work the pressure dependant rate constants of Xu *et al.* (2009) have been adopted.

Earlier modelling work, e.g. (Saxena and Williams, 2007; Marinov, 1999), has not considered direct isomerization reactions between the three $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ isomers. However, these are expected to be important in intermediate and high temperature ($T > 600$ K) environments and have been considered in detail in the present work. There is evidence to suggest that ethoxy radical isomerisation to α -hydroxyethyl (e.g. Kaprichev *et al.*, 2008) and β -hydroxyethyl radicals proceed at almost equal rates, both reactions being significantly slower than the unimolecular decomposition reactions R268 and R270 (Hoyermann *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2005). On the other hand the rate of β -hydroxyethyl radical isomerization to ethoxy, is comparable to the decomposition rate of reaction R251 (Hippler and Viskolcz, 2000). The following isomerization reactions have been included in the current mechanism, with the high pressure limit rate constants of Hippler and Viskolcz (2000).



3.3.4 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O}_2$ chemistry

The low to intermediate temperature ethanol oxidation has recently received increased interest, particularly due to considerations of using ethanolic fuels in internal combustion engines (e.g. Haas *et al.*, 2009). In this framework, reactions of $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ isomers with molecular oxygen are of significant importance (e.g. da Silva *et al.*, 2009). Recently, Zador *et al.* (Zádor *et al.*, 2011), studied, both theoretically and experimentally, the reaction of O_2 with both α - and β -hydroxyethyl radicals in the temperature range of 250-1000 K. Acetaldehyde is found to be the predominant product of the $\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O}_2$ reaction. However, the exact product distribution of the $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{O}_2$ channel remains unclear (e.g. Zador *et al.*, 2011), and so acetaldehyde is assigned as the sole product of the above reaction.





Assigning rate constants for the above reactions is problematic. The measurements of Zador *et al.* (2009) indicate that the rate of R255 is very similar to the rate of R266, although the latter seems to exhibit stronger negative temperature dependence, as shown in Fig. 3.5. Da Silva *et al.* (2009), have theoretically determined pressure dependant rate constants for reaction R266, however their rate is substantially slower over the whole temperature range. The relatively old rate constant of Grotheer *et al.* (1988), which is also recommended by Baulch *et al.* (2005) for reaction R266, does indeed show a negative temperature dependence and agrees very well with the high pressure values of (Zador *et al.*, 2009) at temperature below 800 K, but is extremely fast at combustion temperatures. In the present work the recommended rate of (Baulch *et al.*, 2005) for the very similar $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$ reaction has been adopted for both channels as a very reasonable compromise, see Fig. 3.5.

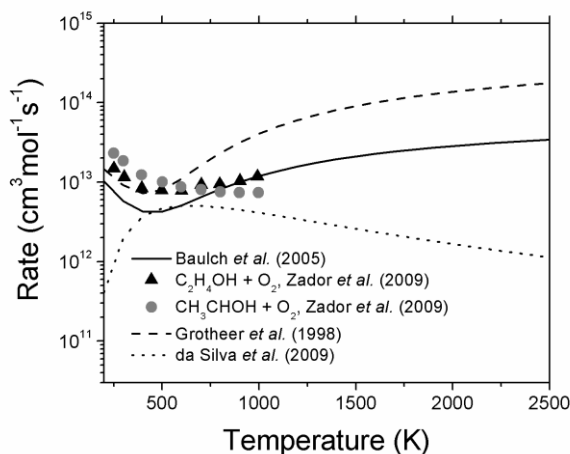
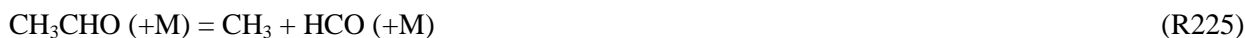


Figure 3.5 Selected rate constants for the reaction of O_2 attack on α - and β -hydroxyethyl radicals.

3.3.5 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ isomers chemistry

A comprehensive sub-mechanism has also been assembled for $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ isomeric structures, namely acetaldehyde (CH_3CHO), oxirane ($c\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$) and ethenol ($\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$). Acetaldehyde decomposition may lead to a range of products under combustion conditions, with paths to $\text{CH}_3 + \text{HCO}$ and $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$ being dominant. Gupte *et al.* (2007) have studied both experimentally, through shock-tube, and numerically, with RRKM calculations, acetaldehyde decomposition and showed that the channel leading to $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$ is less than 5% of the total rate and thus was not included in the present mechanism. Additionally, it has been shown that the $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$ path is unimportant even under shock-tube intermediate to high temperatures pyrolysis (Yasunaga *et al.*, 2008). Bentz *et al.* (2008) have also performed a shock-tube study of the thermal decomposition of CH_3CHO and their results are in reasonable agreement with those of Gupte *et al.* (2007). In view of the above, only the path leading to the methyl and formyl radicals, reaction R228, has been considered in the present study. The rate of (Gupte *et al.*, 2007) has been retained for the above reaction, while the preferred rates and suggested product distributions of Baulch *et al.* (2005) have been retained for the abstraction channels of acetaldehyde.



Ethenol has only relatively recently been identified as an intermediate in ethanol flames (Taatjes *et al.*, 2006), and is a direct product of the $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ decomposition reactions (see reactions R238, R239 and R245) as well as OH addition to ethylene (reaction R193). In the present mechanism three more reactions leading to ethenol production are included (reactions R246 – R248):



There are virtually no kinetic data for ethenol consumption chemistry. However, there are several experimental determinations for the similar propenol+OH reaction. A recent review by Takahashi *et al.* (2010), provides rate constant values for the above reaction at room temperature and atmospheric pressure. Based on (Takahashi *et al.*, 2010), the rate of reaction R238 has been assigned a temperature independent value of $3.1013 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Hydrogen abstraction reactions, also leading to the 2-oxoethyl radical (CH_2CHO), with H, O, HO_2 and CH_3 radicals, have also been included in the mechanism.

The destruction chemistry of oxirane has been adopted from the work of Joshi *et al.* (2005). Decomposition to the CH_3+HCO path is favoured under typical combustion conditions. Isomerisation reactions between oxirane and acetaldehyde and oxirane and ethenol are also included (Joshi *et al.*, 2005).

3.4 Mechanism validation – results and discussion

The developed mechanism is here validated against more than 50 distinct validation targets. Results are first presented for ignition time delays and laminar flame speeds, followed by ethanol pyrolysis and oxidation in perfectly stirred and plug flow reactors. The last part of the section relates to validation against speciation data from laminar premixed flames.

3.4.1 Ignition delay times

A comparison between experimentally determined (Cooke *et al.*, 1971; Nataraja and Bhaskaran, 1981; Curran *et al.*, 1992) and numerically derived values of ethanol ignition delay time is presented in Figs 3.6-3.8. The numerical simulations are shown to be in good agreement with all datasets, with some notable exceptions. As shown in Fig 3.7, excellent agreement is observed for atmospheric lean and stoichiometric ethanol mixtures but the mechanism predicts longer ignition time delays, in particular at higher temperatures, for the rich $\phi = 2.0$ mixture. Pressure effects on stoichiometric ethanol ignition are shown in Fig 3.8. While the model results in very good agreement for all pressures at high temperatures ($T > 1300 \text{ K}$), a progressive deterioration is observed as the pressure is increased and the temperature lowered. This appears to be a common feature of recent published ethanol mechanisms e.g. (Li *et al.*, 2007; Saxena and Williams, 2007; Frassoldati *et al.*, 2010).

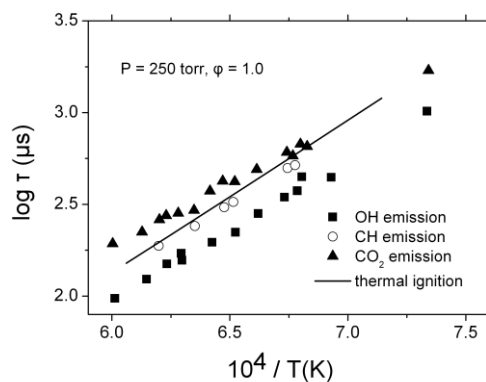


Figure 3.6 Comparison between computed (lines) and experimental (symbols) ignition delay times of $C_2H_5OH/O_2/Ar$ mixtures. Experimental data from: Cooke *et al.* (1971).

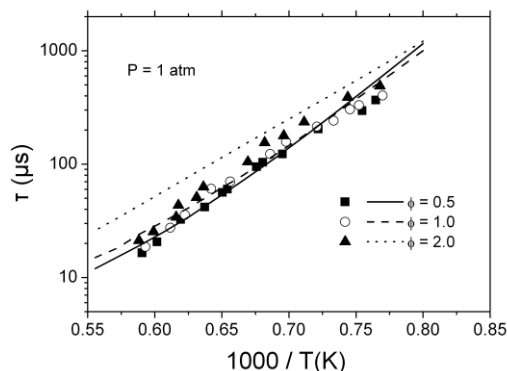


Figure 3.7 Comparison between computed (lines) and experimental (symbols) ignition delay times of $C_2H_5OH/O_2/Ar$ mixtures. Experimental data from: (Natarajan and Bhaskaran (1981).

Sensitivity analysis has been performed so as to highlight important elementary steps during ignition process and provide a means for explaining the observed discrepancy. Figure 3.9 shows sensitivity coefficients for the reactions that have the largest effect on the gas temperature for stoichiometric ($\phi = 1.0$) and rich ($\phi = 2.0$) ethanol mixtures at atmospheric pressure for an initial temperature of 1550 K (Natarajan and Bhaskaran, 1981). These cases directly correspond to obtained results for ignition time delay (cf. Fig. 3.7), since for the $\phi = 1.0$ case excellent agreement between experimental and numerical data is achieved, while for the $\phi = 2.0$ case discrepancies are noticed. For each case, the sensitivity coefficients computation was performed at the time where the maximum temperature gradient is observed. Note that, if the sensitivity coefficient exhibits a positive value that would indicate an increase in the overall reactivity of the chemical system, a negative value would imply a decrease in the overall reactivity. Larger sensitivity coefficient values indicate a strong influence of the reaction kinetics on ethanol ignition time delay. Figure 10 shows sensitivity coefficients for the reactions that have the largest effect on the gas temperature for stoichiometric ethanol mixtures at higher pressures for two temperatures; (a) $p = 2$ atm, $T_{in} = 1350$ K and (b) $p = 4.5$ atm, $T_{in} = 1150$ K (Curran *et al.*, 1992).

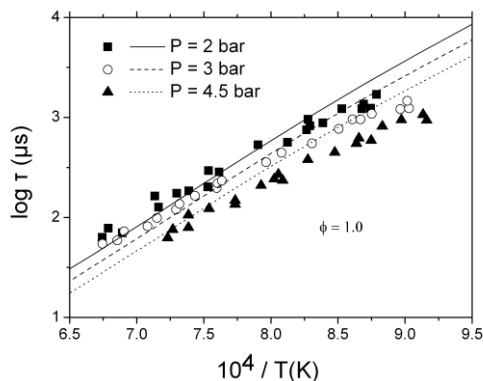


Figure 3.8 Comparison between computed (lines) and experimental (symbols) ignition delay times of $C_2H_5OH/O_2/Ar$ mixtures. Experimental data from: Curran et al. (1992).

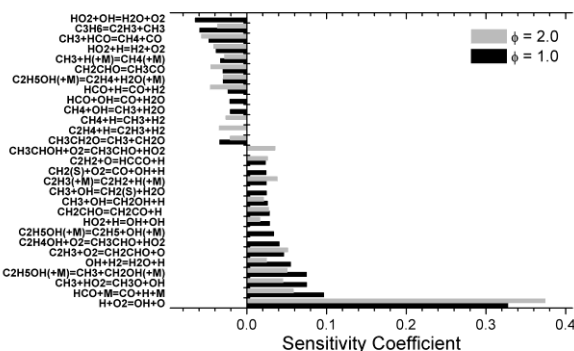


Figure 3.9 Sensitivity coefficients for the reactions that have the largest effect on the gas temperature for stoichiometric ($\phi = 1.0$) and rich ($\phi = 2.0$) ethanol mixtures at atmospheric pressure for an initial temperature of 1550 K. Computations refer to data of Natarajan and Bhaskaran (1981).

In all cases considered, the dominant reaction for determining the temperature during ignition as well as time delay is the endothermic, chain branching reaction R1:



Reaction R1 has more pronounced effect for rich mixtures, in the lower temperature region and pressurized environments. An increase in temperature would have a positive effect to ignition process thus resulting into shorter time delays and the overall system reactivity is enhanced. Decomposition of the formyl radical (R104) also plays a dominant role for higher initial temperatures. Additionally, ethanol decomposition reaction to CH_3+CH_2OH (R277) feeds reaction R88 with methyl radicals thus boosting ignition. On the other hand and for all the stoichiometric cases, negative effect on the time delay is due to the chain termination reaction R8 and the H radical consuming reaction R7:





Decomposition of propene to the methyl and vinyl radical is found to largely determine the ignition of rich ethanol mixtures. Ethanol decomposition to $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (R279) also inhibits system reactivity as it directly competes to C_1 ethanol decomposition path, reaction R277. Furthermore, methyl radical consumption reactions to methane negatively affect time delay times for temperatures above 1350 K.

Sensitivity analyses indicate that reactions with the hydroperoxyl radical have a strong influence on ignition time delay, especially for the 1150K temperature case. This was somewhat expected, since the region of about 1100 – 1200K is considered to be a transitional regime between low and high temperature combustion chemistry, and the importance of HO_2 chemistry in the low temperature oxidation regime is well documented (e.g. Zádor, *et al.*, 2011). Thus, hydroperoxyl radical attack on ethanol leading to formation of the α -hydroxyethyl radical and subsequent HO_2 attack to acetaldehyde largely promotes the ignition incident. Hydrogen peroxide decomposition in favour of OH radicals is also a main chain branching reaction. On the other hand, HO_2 and CH_3 consuming reactions strongly competes to formerly mentioned reactions and result in negative sensitivity coefficients.

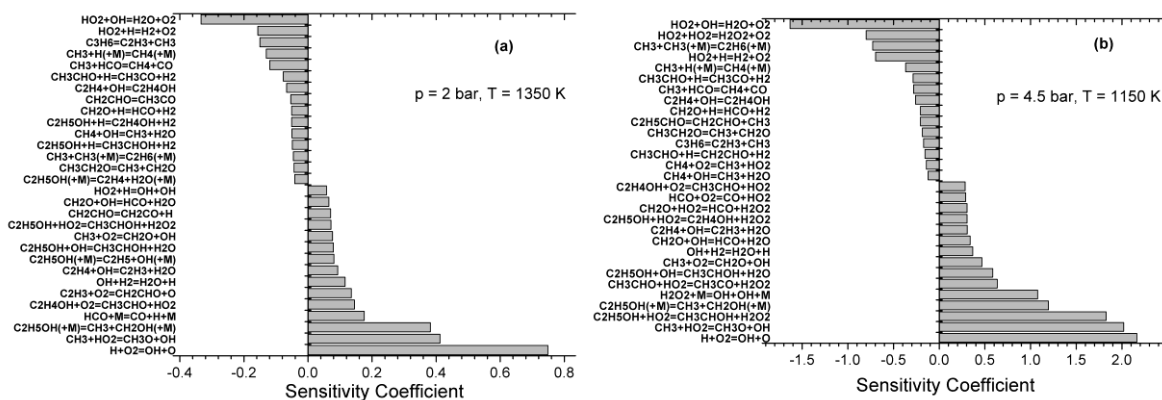


Figure 3.10 Sensitivity coefficients for the reactions that have the largest effect on the gas temperature for stoichiometric ethanol mixtures at higher pressures for two temperatures; (a) $p = 2 \text{ atm}$, $T_{in} = 1350 \text{ K}$ and (b) $p = 4.5 \text{ atm}$, $T_{in} = 1150 \text{ K}$. Computations refer to data of Curran *et al.* (1992).

3.4.2 Laminar flame speed

In Figs 3.11 and 3.12 comparisons between experimental and numerical data of laminar flame speeds are presented. Computations have been performed for an initial temperature of 358 K, and are compared against the experimental data of Bradley *et al.* (2009), and Liao *et al.* (2007), also both at 358 K, the data of Egolfopoulos *et al.* (1992), at 363 K and the data of Gülder (1982), at 350 K. There is generally very good agreement for lean and stoichiometric mixtures, but computations tend to be on the low side of measurements for rich mixtures. The same qualitative trend is also observed for the variation of burning velocities with temperature at three distinct stoichiometries, shown in Fig. 3.12.

A sensitivity analysis has been performed for the cases of $\phi = 1.0$ and $\phi = 1.3$ (Fig 3.13) at an initial temperature of 363 K. Results indicate that the flame speed in the stoichiometric case is largely determined by the chemistry of CO/H₂/O₂ system, through the highly chain branching loop HCO+M = CO+H+M (R104), CO+OH = CO₂+H (R23) and H+O₂ = OH+O (R1). The formyl radical mainly comes from acetaldehyde decomposition, CH₃CHO(+M) = CH₃+HCO(+M) (R225). Competing with the above sequence are the major H and OH radicals consumption routes O₂+H+M = HO₂+M (R5), H+OH+M = H₂O+M (R21) and HO₂+OH = H₂O+O₂ (R8). On the other hand and complementary to the above, under rich conditions, the methyl radical chemistry becomes of major importance. The latter is also initiated by the acetaldehyde decomposition, and is mainly determined by the competition between the abstraction reactions CH₃+O = CH₂O+H (R81) and CH₃+HO₂ = CH₃O+OH (R88), leading to fast H and OH radical production respectively, and the chain terminating reactions CH₃+H(+M) = CH₄(+M) and C₃H₆ = CH₃+C₂H₃. It may be argued that the under-prediction of burning velocities for rich mixtures is caused by a less than satisfactory representation of the pressure dependency of the above reactions, and is not directly linked to ethanol destruction steps and is thus beyond the scope of the present work.

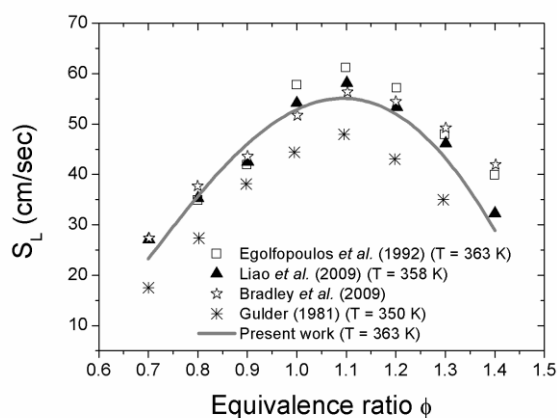


Figure 3.11 Comparison between computed (lines) and experimental (symbols) laminar flame speeds of atmospheric pressure ethanol-air mixtures for initial temperature of 358 K. Experimental data from: Gülder, (1982), Egolopoulos et al. (1992), Liao et al. (2007).

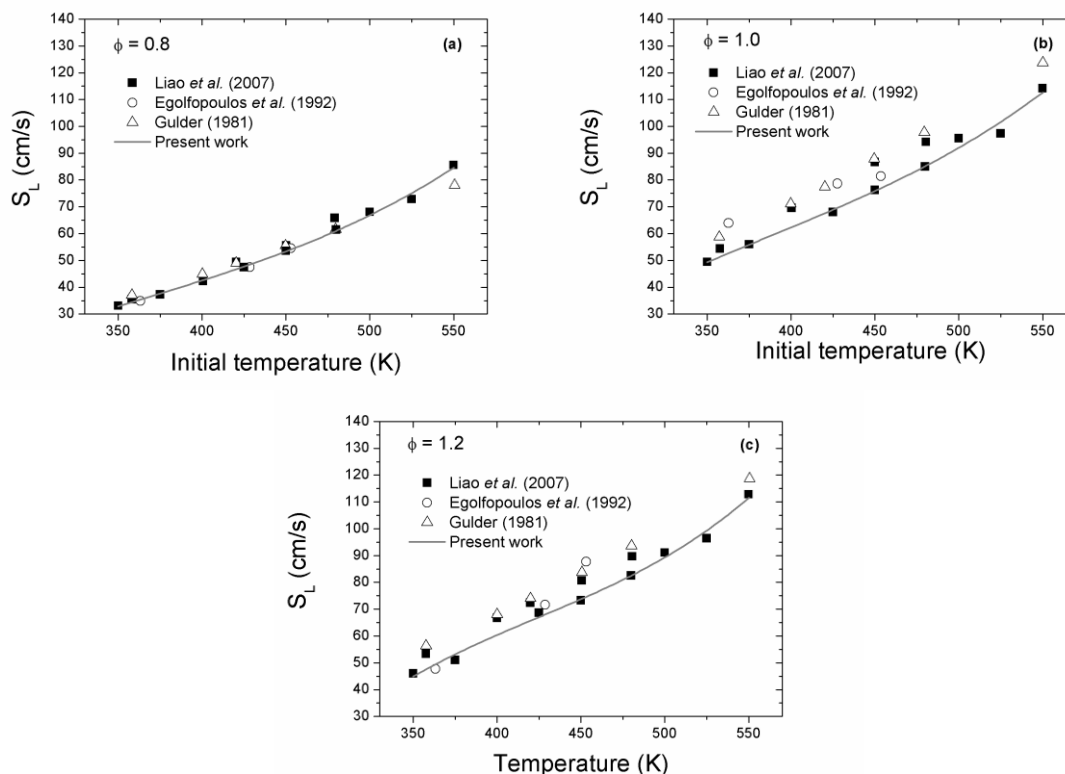


Figure 3.12 Comparison between computed (lines) and experimental (symbols) laminar flame speeds of atmospheric pressure ethanol-air mixtures for various initial temperatures. Experimental data from: Gulder, (1982), Egolfopoulos et al. (1992), Liao et al. (2007).

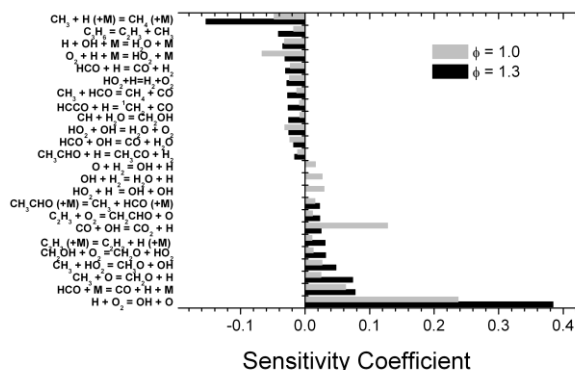


Figure 3.13 Sensitivity coefficients for the reactions that have the largest effect on the laminar flame speed for the $\phi = 0.9$ and the $\phi = 1.3$ ethanol-air mixtures

3.4.3 Ethanol Pyrolysis

Figure 3.14 herein provides additional validation of the mechanism against the PFR pyrolysis experimental data of Peg et al. (2007), where excellent agreement is observed, especially for temperatures higher than 1100 K. Under such pyrolytic conditions ethanol mainly (70%) follows the C_2 ($C_2H_4+H_2O$) and C_1 (CH_3+CH_2OH) decomposition paths, with a relative ratio of 4:1 in favour of the C_2 path, while the remaining fuel undergoes H

radical abstraction to the α -hydroxyethyl radical. This results in almost one order of magnitude higher ethylene exhaust levels than methane for the whole temperature domain. Ethylene is directly formed through ethanol decomposition reaction R279. Methane formation paths, reactions R94, R235 and R240, are directly linked to CH_3 chemistry. Methyl radical recombination also provides more than 30% of the total ethane levels, leading to excellent agreement with experimental data.

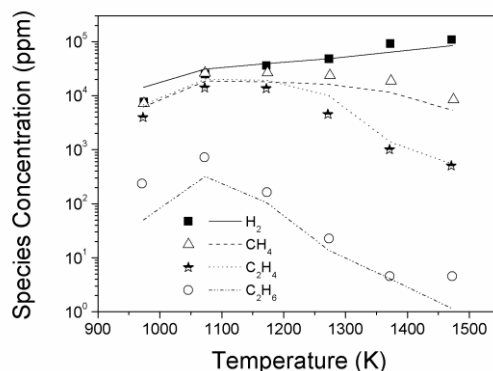
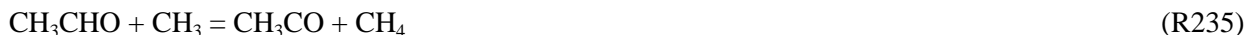


Figure 3.14 Computed (lines) and experimental (symbols) H_2 , CH_4 , C_2H_4 and C_2H_6 exhaust values for high temperature ethanol pyrolysis of Peg *et al.* (2007).

3.4.4 PFR ethanol oxidation

Alzueta and coworkers (46) have also studied ethanol oxidation in a plug flow reactor and for pressure and temperature conditions very similar to their pyrolysis data. Typical results for a $\phi = 0.88$ mixture are shown in Fig. 3.15, where very good agreement is observed both for fuel decay rate and CO and CO_2 exhaust levels. A snapshot of lean ethanol oxidation process has already been presented in Fig. 3.1. Under these slightly lean conditions, ethanol is mainly consumed via OH and H radical abstraction channels, while direct decomposition path to ethylene also contributes to fuel consumption. Carbon monoxide is formed via the major carbon route, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CO}$ that eventually would lead to CO_2 . Lean ethanol oxidation has also been extensively studied by Dryer and co-workers (Norton and Dryer, 1992; Li *et al.*, 2007). Their data uniquely span a wide range of stoichiometry, temperature and pressure conditions (See supplementary table for details). Figures 3.16 and 3.17 present validation of the mechanism against major and intermediate species profiles along the atmospheric pressure reactor of (Norton and Dryer, 1992) for lean mixtures ($\phi = 0.61$ and $\phi = 0.81$) and initial temperatures of about 1090 K, where very good agreement is observed. More recently, Li *et al.*, (2007), have extended the above dataset to higher pressures ($p = 3 - 12$ atm) and richer mixtures ($\phi = 0.6 - 1.4$). Results from the high pressure ($p = 3$ bar), low temperature ($T = 950$ K) lean ($\phi = 0.6$) ethanol oxidation in the

Princeton VPFR are presented in Figs 3.18 and 3.19. Under such conditions, ethanol is mainly consumed via OH abstraction reactions. As expected, due to the branching ratio of the preferred Marinov rates, the path leading to ethoxy radical is favoured, and more than 40% of ethanol is converted to $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$. The latter is found to isomerise in favour of $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ and to suffer molecular oxygen attack to exclusively form acetaldehyde, in a path accounting for 70% of the total CH_3CHO formation rate. Ethoxy and β -hydroxyethyl radical almost equally contribute to the remaining CH_3CHO levels through direct decomposition (reaction R268) and O_2 attack (reaction R255) reactions respectively. In particular, R255 stands for the consumption of the 60% of 2-hydroxyethyl radical, with the rest forming ethylene (reaction R171). Destruction of CH_3CHO is mainly realized through reaction R226 to CH_3CO formation. The latter decomposes fast to $\text{CH}_3 + \text{CO}$ (reaction R221).

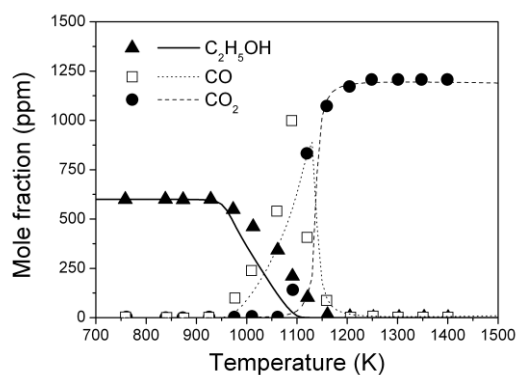


Figure 3.15 Computed (lines) and experimental (symbols) for $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO and CO_2 exhaust levels from lean ($\lambda = 1.13$) ethanol oxidation in PFR of (Alzueta and Hernandez, 2002) as a function of temperature.

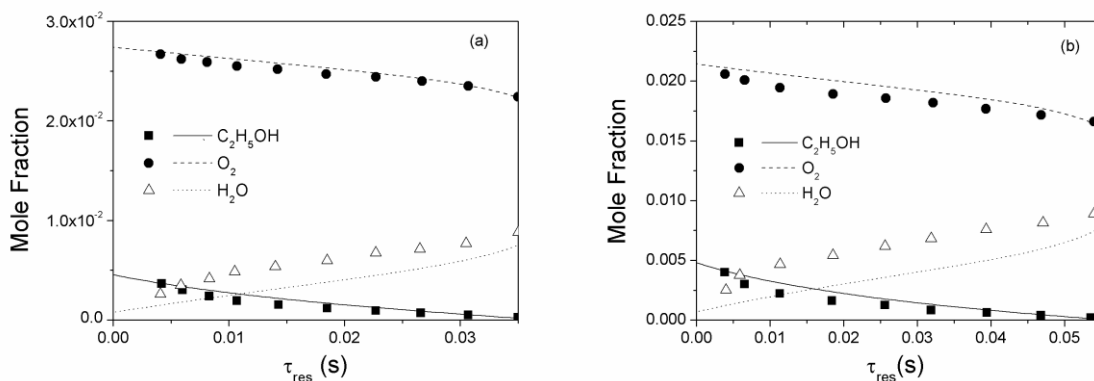


Figure 3.16 Computed (lines) and experimental (symbols) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, O_2 and H_2O profiles in the atmospheric pressure flow reactor of Norton and Dryer (1992) (a) $\phi = 0.61$, $T_{in} = 1092$ K and (b) $\phi = 0.81$, $T_{in} = 1090$ K. Following the suggestion of (Norton and Dryer, 1992), results are presented up to times corresponding to the experimental CO peak mole fraction and computational profiles are shifted so as to match the first experimental point.

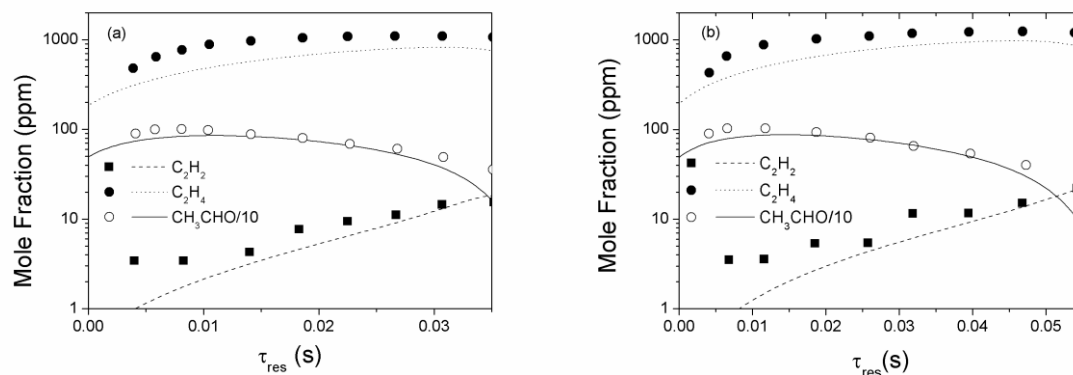


Figure 3.17 Computed (lines) and experimental (symbols) C_2H_2 , C_2H_4 and CH_3CHO profiles in the atmospheric pressure flow reactor of Norton and Dryer (1992) (a) $\phi = 0.61$, $T_{in} = 1092$ K and (b) $\phi = 0.81$, $T_{in} = 1090$ K. Following the suggestion of (Norton and Dryer, 1992), results are presented up to times corresponding to the experimental CO peak mole fraction and computational profiles are shifted so as to match the first experimental point.

Although the overall level of agreement is good, two issues cause some concern. The first is the systematic over-prediction of formaldehyde and the second the corresponding over-prediction of ethylene levels, see Fig. 3.20. Going into detail in Fig 3.1, CH_2O is almost equally formed via decomposition of CH_3O (reaction R121), which in turn is directly linked to the acetaldehyde chemistry, and through ethoxy radical decomposition reaction R270. A sensitivity analysis for the CH_2O peak mole fraction has also been performed, Fig. 3.21a. Formaldehyde levels are largely determined by reactions R293 and R283, both having a positive effect on CH_2O levels, with the former reaction being the major CH_3CHO supplying path and the latter the major ethoxy formation route. On the other hand, CH_2O destruction paths through OH and H abstraction reactions, leading to formyl radical formation, naturally have the larger negative effect on formaldehyde levels.

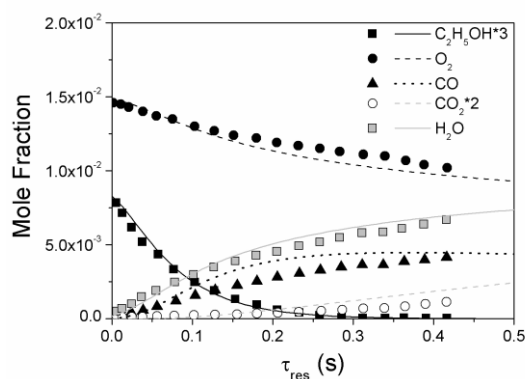


Figure 3.18 Computed (lines) and experimental (symbols) major species profiles (C_2H_5OH , O_2 , CO , CO_2 , H_2O) in the high pressure ($p = 3$ atm) lean ($\phi = 0.61$) ethanol plug flow reactor oxidation of Li et al. (2007)

Extensive sensitivity analysis has also been performed for the ethylene levels under the same plug flow conditions (Fig. 3.21b). Results indicate that ethylene levels are sensitive to the same group of reactions, as compared to the formaldehyde case. The notable exception is reactions of the β -hydroxyethyl radical.

Particularly, the O_2 attack on C_2H_4OH has the largest inhibiting effect. From the modeling point of view, it may be plausible to drastically improve the agreement for either CH_2O or C_2H_4 by adjusting the rate coefficients of the corresponding reactions. However, such a procedure would naturally lead to a worse picture regarding the other one of the aforementioned species.

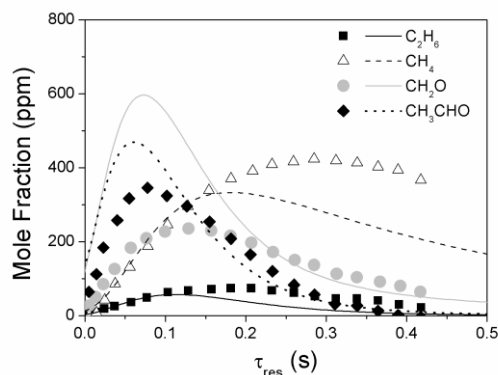


Figure 3.19 Computed (lines) and experimental (symbols) CH_4 , CH_2O , CH_3CHO and C_2H_6 profiles in the high pressure ($p = 3 \text{ atm}$) lean ($\phi = 0.61$) ethanol plug flow reactor oxidation of Li *et al.* (2007).

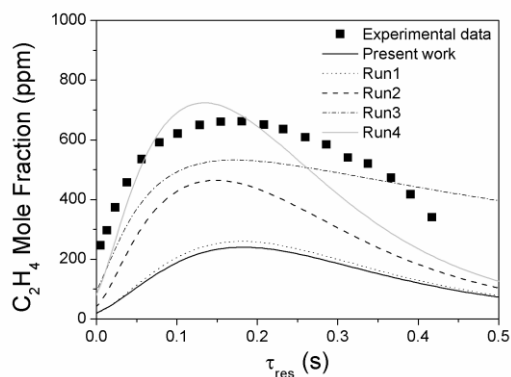


Figure 3.20 Computed (lines) and experimental (symbols) C_2H_4 profiles in the high pressure ($p = 3 \text{ atm}$) lean ($\phi = 0.61$) ethanol plug flow reactor oxidation of Li *et al.* (2007). Each line corresponds to an individual sensitivity run (see text for details).

In order to gain more insight on ethylene chemistry in the plug flow oxidation dataset of Li *et al.* (2007), a series of sensitivity runs for have also been conducted and are presented in Fig 3.20. Sensitivity runs deal with the product of the adduct stabilization reaction R171, and the chemistry of the β -hydroxyethyl radical, as indicated from the sensitivity analysis. A theoretical determination of the pressure dependent rate constant for the latter direct path is provided by Xu *et al.* (2009). Using the rate of Xu *et al.* (2009) in both flames and plug flow reactors, results in very similar (within a factor of two) absolute reaction rates to those obtained by using the rate constant of Senosiain *et al.* (2006) for reaction R171 and still in severe under prediction of C_2H_4 levels in the dataset of Li *et al.* (2007), (Run1 in Fig. 3.20). Acceptable agreement is obtained when ethoxy is assigned as the

product of the addition path of the C_2H_4+OH reaction (Run2 in Fig. 3.20). The choice of the less stable C_2H_5O isomer ethoxy radical as the product of the above reaction, has also been explicitly suggested recently by Blanquart *et al.* (2009), and implied by theoretical and experimental work (Hoyermann *et al.*, 1999; Faulhaber *et al.*, 2005). In such a case, isomerisation reactions between the three C_2H_5O isomers, thermochemistry and relative species concentrations, would determine the dominant pathways in each case. Computations in both the rich flame of Kasper *et al.* (2007) and the stoichiometric flame of Leplat *et al.* (2008), do show an isomerisation of C_2H_4OH to CH_3CH_2O and a fast decomposition of the latter to C_2H_4+OH . This has the same net effect as a direct decomposition of C_2H_4OH to C_2H_4+OH . However, this choice of paths and rates result in unacceptable over prediction of ethylene levels in the JSR data of Dagaut *et al.*, and from a chemical kinetic point of view, ethoxy radical seems to gain an artificially enhanced role in ethanol oxidation process. Sensitivity Run3 in Fig. 3.20 takes also into account C_2H_4OH decomposition to ethylene while retaining ethoxy radical as the product of the adduct stabilization. This choice does not provide an accurate representation of the lean PFR ethanol oxidation, resulting in erroneous C_2H_4 profile shape. Nevertheless, excellent agreement is achieved when the rate of the $C_2H_4OH + O_2 = CH_3CHO + HO_2$ (reaction R255) is divided by 10 while retaining the C_2H_5O/C_2H_4 kinetic scheme of Run3 (see Run4, Fig. 3.20).

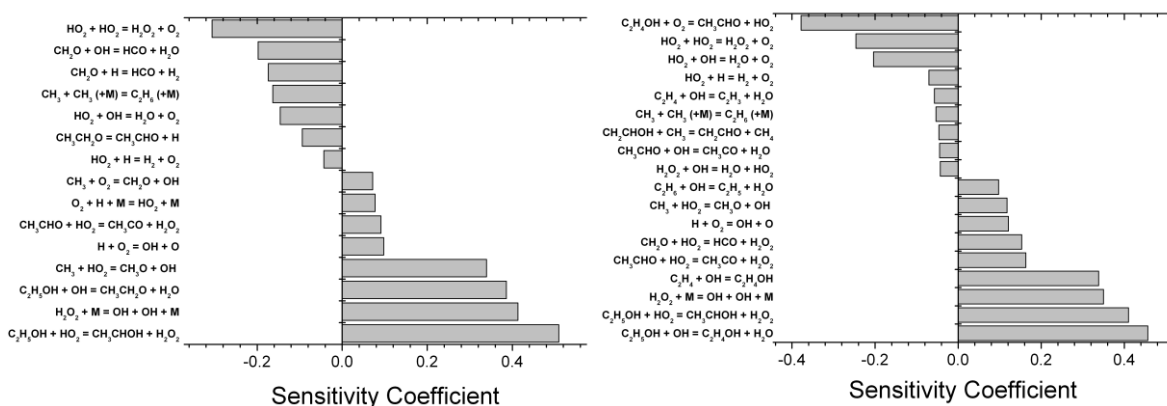


Figure 3.21 Sensitivity coefficients for the reactions that have the largest effect on the peak concentration levels of (a) CH_2O and (b) C_2H_4 species in the lean, $\phi = 0.60$, high pressure, $p = 3$ atm, initial temperature of $T_{in} = 950$ K, plug flow ethanol reactor of Li *et al.* (2007).

However, a kinetic scheme cannot be solely based on a single dataset, especially once mechanism performance in other datasets with very similar conditions, is more than satisfactory. With the current kinetic scheme and choice of rates, ethylene is equally formed by the direct decomposition reaction of the β -hydroxyethyl radical (reaction -R171) and the C_2H_5 unimolecular decomposition (reaction -R182), while it is subsequently mainly consumed to C_2H_3 (reaction R167)



The effect of stoichiometry on major C_1 (methane) and C_2 (acetaldehyde) species for two distinct cases of pressures, $p = 3$ atm and $p = 6$ atm, is presented in Fig 3.22. In general, very good agreement is achieved for all

speciation data. Especially for the levels, shapes, and peak positions of CH_3CHO profiles, experimental data and numerical results appear to be insensitive both to initial mixture stoichiometry. This can be promptly explained by considering the plethora of different reaction paths involved in the chemistry of both methane and acetaldehyde, also look at Fig 3.1. Peak position and profile shape are pressure dependent (Figs 3.22 and 3.23) while peak values are essentially unaffected. The mechanism can satisfactorily reproduce changes in profile shapes, capturing thus the overall system reactivity change across the operating pressure range. Finally, data from high pressure ($p = 12$ atm), stoichiometric ethanol plug flow reactor of Li *et al.* (2007), are also very well reproduced, Fig 3.24.

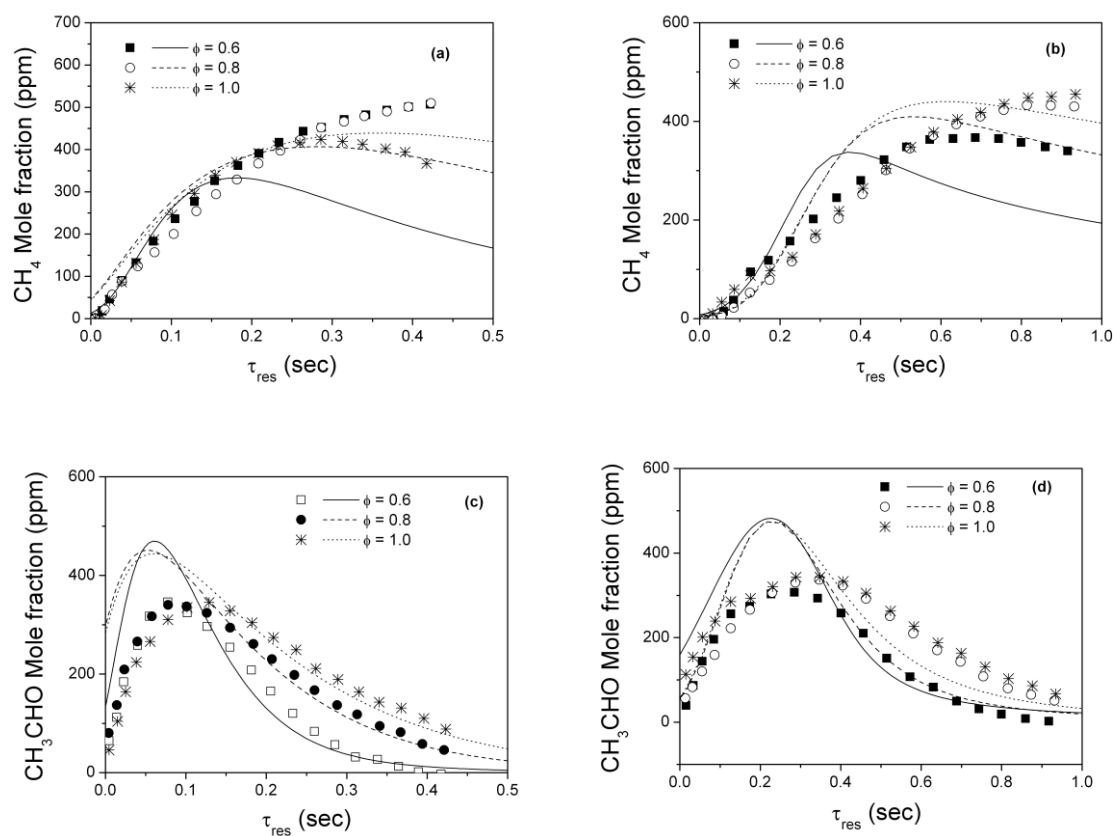


Figure 3.22 Effect of stoichiometry ($\phi = 0.60, 0.80$ and 1.00) on computed (lines) and experimental (symbols) (a, b) CH_4 and (c, d) CH_3CHO profiles in the high pressure ($p = 3$ atm and $p = 6$ atm respectively) ethanol plug flow reactor of Li *et al.* (2007).

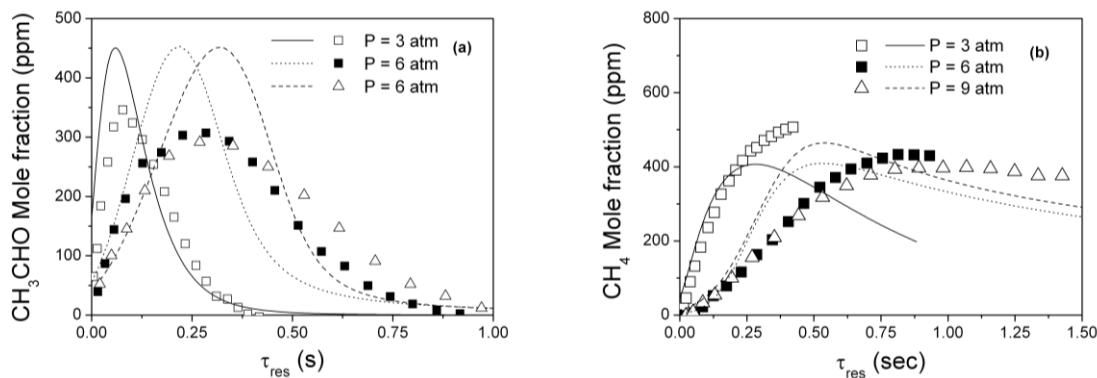


Figure 3.23 Effect of pressure ($p = 3, 6$ and 9 atm) on computed (lines) and experimental (symbols) (a) CH_3CHO and (b) CH_4 profiles in the lean ($\phi = 0.60$) and stoichiometric ($\phi = 1.00$) ethanol flow reactor of Li *et al.* (2007) respectively.

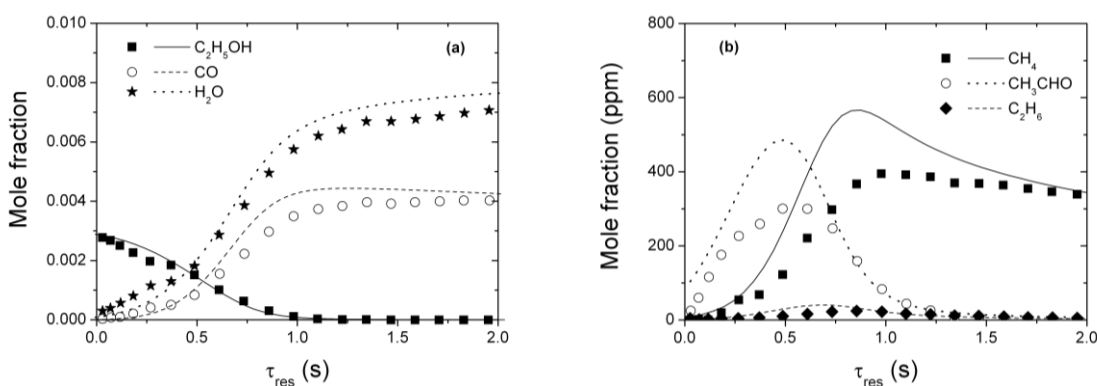


Figure 3.24 Computed (lines) and experimental (symbols) (a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO and H_2O and (b) CH_4 , CH_3CHO and C_2H_6 profiles in the flow reactor of Li *et al.* (2007) ($\phi = 1.00$, $p = 12$ atm).

3.4.5 Ethanol PSR Oxidation

Validation against data from atmospheric pressure jet stirred reactor ethanol oxidation of Dagaut *et al.* (1992), is presented here in Figs 3.25 and 3.26. The mechanism results in very satisfactory predictions of major stable and intermediate species for both the stoichiometric ($\phi = 1.0$) and rich ($\phi = 2.0$) cases.

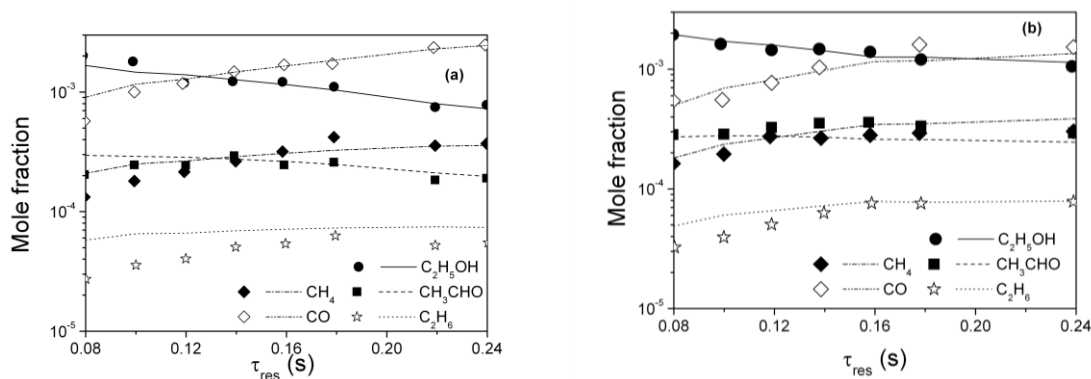


Figure 3.25 Computed (lines) and experimental (symbols) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CHO , C_2H_6 , CH_4 and CO profiles in the (a) stoichiometric ($\phi = 1.00$) and (b) rich ($\phi = 2.00$) jet-stirred reactor of Dagaut *et al.* (1992).

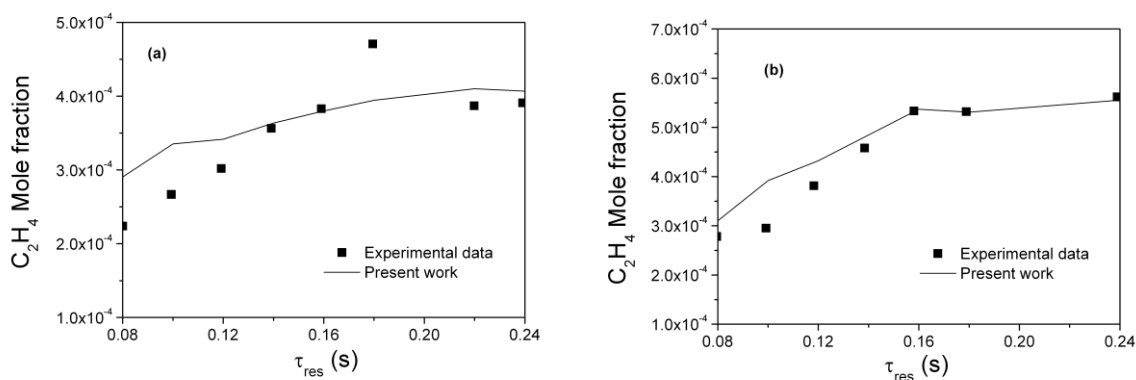


Figure 3.26 Computed (lines) and experimental (symbols) ethylene profiles in the (a) stoichiometric ($\phi = 1.00$) and (b) rich ($\phi = 2.00$) jet-stirred reactor of Dagaut *et al.* (1992).

The above datasets uniquely provide the opportunity for investigation of the effect of stoichiometry in ethanol oxidation major chemical pathways. The main carbon route from fuel to carbon monoxide remains essentially the same ($C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHOH \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3CO \rightarrow CO$), as in the plug flow oxidation discussed above. Initial ethanol breakdown is mainly realized through H and OH abstraction reactions to CH_3CHOH and CH_3CH_2O respectively, while direct decomposition to C_2H_4 is also important under fuel rich conditions. The relative branching of the total H and OH abstractions channels is found to be 1.5:1 for the $\phi = 1.0$ case and 1:1 for the $\phi = 2.0$ case. The subsequent α -hydroxyethyl radical consumption to acetaldehyde, occurs via unimolecular decomposition reaction R261 and reaction with molecular oxygen (reaction R266), with relative ratios of about 1:9 ($\phi = 1.0$) and 1:3 ($\phi = 2.0$). In contrast, ethylene chemistry remains essentially unaffected by stoichiometry, as direct the decomposition of the β -hydroxyethyl radical, reaction -R172, produces almost half of C_2H_4 levels, with pressure dependant reactions R182 and R279 equally contributing for the rest.



3.4.6 Laminar premixed flames

The mechanism generally results in very satisfactory predictions of fuel and oxygen consumption rates and major species profiles. Typical results are shown for the stoichiometric ($\phi = 1.00$), low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Kasper *et al.* (2007), Fig 3.27, and Leplat *et al.* (50), Figs 3.28 and 3.29, as well as for the rich ($\phi = 2.57$), low pressure ($p = 50$ mbar) flame of (Kasper *et al.*, 2007), Fig. 3.30. Note that the key OH radical profile in (Leplat *et al.*, 2008), Fig 3.29, is accurately reproduced. As already has been discussed, flame computations have been performed using the experimentally determined temperature profiles occasionally shifted by some 0.5 mm to account for probe sampling effects.

Reaction path analysis in the rich ethanol flame of Kasper *et al.* (2007) (cf. Fig 3.1), shows that reaction R279 constitutes more than 35% of the total C_2H_5OH consumption rate, while the C_1 decomposition paths constitutes about 13%. Abstraction reactions with H radical are of equal importance leading mainly to 1-hydroxyethyl radical formation

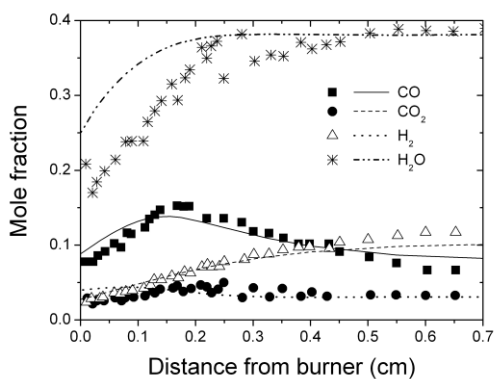


Figure 3.27 Computed (lines) and experimental (symbols) CO , CO_2 , H_2 and H_2O profiles in the stoichiometric flame of Kasper *et al.* (2007) ($\phi = 1.00$, $p = 50$ mbar).

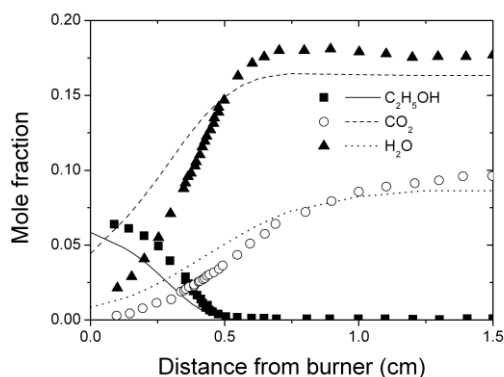


Figure 3.28 Computed (lines) and experimental (symbols) C_2H_5OH , CO_2 and H_2O profiles in the stoichiometric flame of Leplat *et al.* (2008) ($\phi = 1.00$, $p = 50$ mbar).

Reaction paths leading to the C_2H_4OH (reaction R284) and CH_3CH_2O (reaction R283) radicals each constitute approximately 10% of ethanol consumption rate respectively. The proposed kinetic scheme results into a ratio between fuel decomposition and abstraction reactions of the order of about 5:3. On the contrary, in the stoichiometric ethanol flame of Kasper *et al.* (2007), H abstraction reactions R285 and R284 (at a relative ratio of about 3:1) constitute about 50% of ethanol consumption rate with OH abstraction reactions R283 and R282 (at a ratio of about 2:1) another 40%. Decomposition reactions are not initiated at all under such conditions.

Contrary, in the stoichiometric, high pressure and low temperature flow reactor of (Li *et al.*, 2007), almost 90% of fuel consumption proceeds via abstraction reactions leading to CH_3CHOH and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ at almost equal rates.

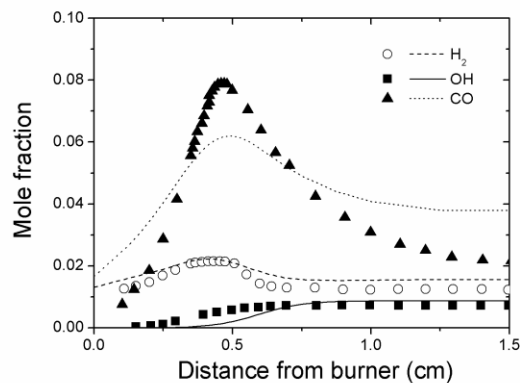


Figure 3.29 Computed (lines) and experimental (symbols) H_2 , CO and OH profiles in the flame of Leplat *et al.* (2008) ($\phi = 1.00$, $p = 50$ mbar).

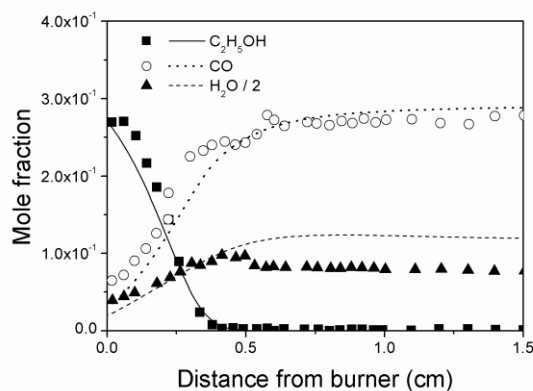


Figure 3.30 Computed (lines) and experimental (symbols) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO , and H_2O profiles in the rich flame of Kasper *et al.* (2007) ($\phi = 2.57$, $p = 50$ mbar).

The chemistry of the $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ and $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ isomers is a strong function of stoichiometry and pressure. Unlike to the high pressure and low temperature conditions of Li *et al.* (2007), (where isomerization reactions are insignificant and the α - and β -hydroxyethyl radicals are quantitatively consumed to acetaldehyde by abstraction reactions involving O_2), $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ isomerisation reactions are expected to play an important role, especially under rich flame conditions. In the rich flame of Kasper *et al.* (2007), isomerization reactions are of significance, with isomerisation reaction R257 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) constituting 40% of the total $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ consumption rate, and reaction R258 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} = \text{CH}_3\text{CHOH}$) a noticeable 15%. Further, the former reaction R257 constitutes the major (more than 45%) ethoxy formation path with reaction R283 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) being the

second most important (almost 40%). The ethoxy radical subsequently decomposes exclusively (ratio of reactions R270 and R269 of the order of 20:1) to formaldehyde and the methyl radical, reaction R270.



On the other hand, isomerisation reaction R258 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} = \text{CH}_3\text{CHOH}$) is insignificant for CH_3CHOH formation, which in turn comes directly from ethanol and is consumed to acetaldehyde and vinyl alcohol (ethanol) through reactions R260 and R266, at almost equal rates.



The latter path (reaction R266) accounts for about 75% of CH_3CHO formation. Finally, acetaldehyde is quantitatively consumed to the methyl radical through direct decomposition reaction R270, at a marked difference to what happens under plug flow conditions where acetaldehyde abstraction reactions lead to the CH_3CO radical and unimolecular decomposition of the latter leads to CH_3 formation. Under stoichiometric flame environments, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ isomerization reactions are not significant and so abstraction reactions R285, R284 and R283 are the major α -, β -hydroxyethyl and ethoxy radicals production routes respectively. Similarly to the rich ethanol flame, ethoxy radical is subsequently consumed to formaldehyde and the methyl radical via reaction R270. The α - and β -hydroxyethyl radical are consumed to acetaldehyde through reactions with molecular oxygen, namely reactions R266 and R255 respectively.

As shown in Fig. 3.1 and already demonstrated in the previous sections of the chapter, acetaldehyde plays a major role in ethanol oxidation and combustion. In the present work extensive acetaldehyde validation has been performed and the mechanism results in very acceptable agreement between computed and experimental acetaldehyde levels in both rich flames and stoichiometric flames, Fig. 3.31. Note that the relevant acetaldehyde chemistry remains essentially unaffected by initial stoichiometry, not only under low pressure high temperature flame environments, but also under high pressure intermediate temperature plug flow conditions (cf. Fig 3.21). Kasper *et al.* (2007) do not distinguish between $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ isomers but computations indicate that acetaldehyde levels are almost an order of magnitude higher than ethenol (vinyl alcohol, $\text{CH}_2=\text{CHOH}$). With the current choice of rates, vinyl alcohol is mainly formed by unimolecular decomposition of the β -hydroxyethyl radical, reaction R251, with reaction R170 ($\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH} = \text{CH}_2\text{CHOH}+\text{H}$) being equally significant. Ethenol is subsequently consumed to the CH_2CHO radical via abstraction reactions. Ethenol levels are satisfactorily predicted, Fig.3.32. Computations performed with the present mechanism indeed confirm that ethenol is also unimportant (generally more than two orders of magnitude lower than acetaldehyde) under high pressure plug flow reactor conditions.

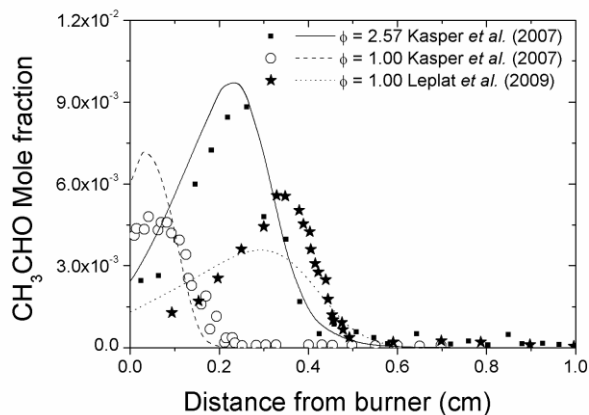


Figure 3.31 Computed (lines) and experimental (symbols) CH_3CHO profiles in the rich ($\phi = 2.57$) and stoichiometric ($\phi = 1.00$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Kasper *et al.* (2007) and the stoichiometric ($\phi = 1.00$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Leplat *et al.* (2008).

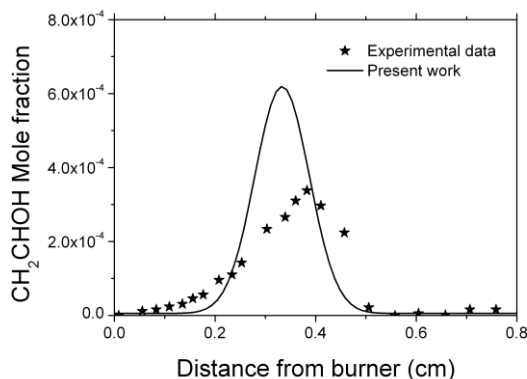


Figure 3.32 Computed (lines) and experimental (symbols) vinyl alcohol profiles in the rich ($\phi = 1.96$) ($p = 50$ mbar) flame of Taatjes *et al.* (2006).

The evaluation of C_2H_4 and C_2H_2 chemistry in premixed ethanol flames poses some problems. Computed ethylene and acetylene levels in the stoichiometric flame of Kasper *et al.* (2007) are in excellent agreement with experimental data, Fig. 3.33. Furthermore, mechanism predictions for both C_2H_4 and C_2H_2 in the rich $\phi = 2.57$ flame of Kasper *et al.* (2007), shown in Fig. 3.34, are almost three times higher than the measured values.

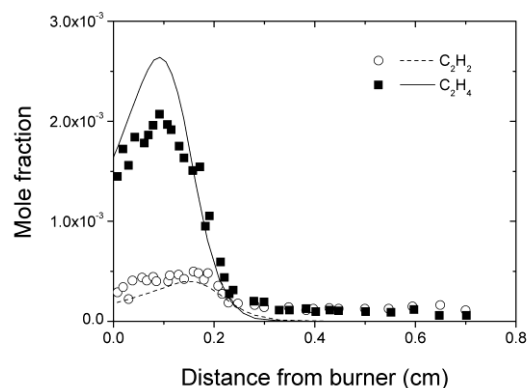


Figure 3.33 Computed (lines) and experimental (symbols) ethylene and acetylene profiles in the stoichiometric ($\phi = 1.00$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Kasper *et al.*, (2007).

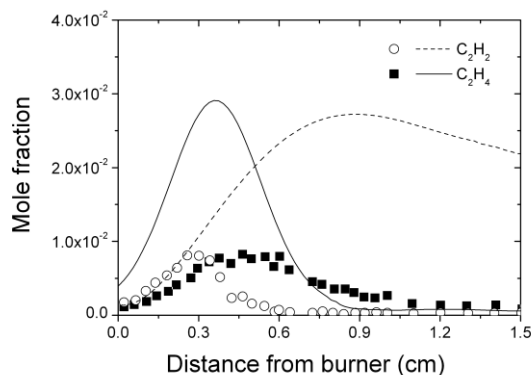


Figure 3.34 Computed (lines) and experimental (symbols) ethylene and acetylene profiles in the rich ($\phi = 2.57$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Kasper *et al.*, (2007)

Reaction path analysis indicates that in the stoichiometric flame of Kasper *et al.* (2007), decomposition of C_2H_4OH directly to C_2H_4 (reaction R171) and reaction R182 ($C_2H_5+M = C_2H_4+H+M$), equally contribute as major ethylene production paths, with reaction R279 being also important, constituting almost 25% of the total rate. Note that under stoichiometric conditions, decomposition reaction to ethylene, R171, is the second major consumption route of the β -hydroxyethyl radical, after reaction with molecular oxygen, R255 (with a relative ratio of about 1.5:1). Acetylene, is a directly linked to the ethylene consumption chemistry, through vinyl radical reactions. The above demonstrated excellent agreement between computations and experiments, provides validation for the adequacy of the relevant part of the mechanism. On the contrary, in the rich flame (Kasper *et al.*, 2007) ethylene is mainly, more than 70% of the total rate, formed directly from ethanol, reaction R279, and is consumed by abstraction reactions leading to the vinyl radical, exactly as in the stoichiometric flame described above.

Sensitivity analysis has also been performed for the rich $\phi = 2.57$ low pressure ethanol premixed flame (Kasper *et al.* (2007)) and is presented in Fig. 3.35. Clearly, decomposition reaction R279 largely determines ethylene

formation. However, the same reaction is the sole C_2H_4 formation path in ethanol pyrolysis of Peg *et al.* (2007), and by far the major formation path in the atmospheric pressure rich ($\phi = 2.0$) ethanol PSR of Dagaut *et al.* (1992), where ethylene levels are accurately predicted. Further, ethylene destruction chemistry remains unaffected by stoichiometry and is clearly not the cause of the discrepancy, since the agreement in the $\phi = 1.0$ is very good. It can thus be argued that the low pressure limit of R279 is somewhat fast and sensitivity runs performed by arbitrarily reducing the latter by an order of magnitude led to acceptable agreement (within 30% of experiment). In such a case, acetylene levels are also accurately predicted. Finally note that the computed C_2H_4/C_2H_2 is, under all scenarios considered, adequately reproduced.

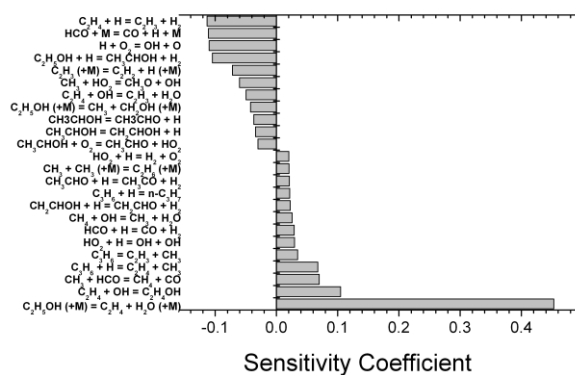


Figure 3.35 Sensitivity coefficients for the reactions that have the largest effect on the peak concentration levels of ethylene in the rich ($\phi = 2.57$) low pressure ($p = 50$ mbar) premixed ethanol flame of Kasper *et al.* (2007).

Furthermore, the developed mechanism accurately reproduces the changes in levels of C_1 intermediates as a function of flame stoichiometry as shown in Figs. 3.36 and 3.37. In both stoichiometric and rich ethanol premixed flames, methyl radical (Fig. 3.36) is a direct product of acetaldehyde destruction chemistry and is mainly consumed by O and OH reactions, as discussed in detail in (Lindstedt and Skevis, 1997; Vourliotakis *et al.*, 2008b), and leads eventually to formaldehyde formation. The latter is also formed (~35%) by the unimolecular decomposition of the ethoxy radical, reaction R270, both under stoichiometric and rich conditions as well. Experimental data are excellently reproduced in both the stoichiometric and rich ethanol flames of Kasper *et al.* (2007) see Fig. 3.37. Methane formation paths under stoichiometric conditions involve reactions R89 and R93, while under richer flame environments reactions R290 and R240 become also significant. However, under all conditions destruction of methane occurs through abstraction reactions. While methane levels are accurately predicted in the low pressure stoichiometric premixed flame of Kasper *et al.* (2007) in the high temperature atmospheric pyrolysis, Fig. 3.14, and in the high pressure flow reactor experiments, Fig. 3.19, almost a factor of two over-prediction is observed in the rich flame of Kasper *et al.* (2007). Unfortunately there are no C_2H_6 measurements in the dataset of Kasper *et al.* (2007). However, ethane chemistry is accurately captured both under high temperature atmospheric pyrolysis, Fig. 3.14, and low temperature high pressure oxidation, Fig. 3.19, conditions.

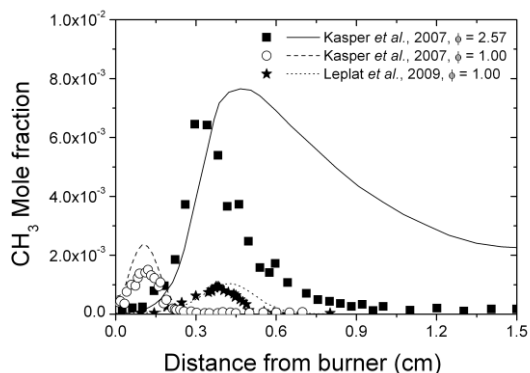


Figure 3.36 Computed (lines) and experimental (symbols) CH_3 profiles in the rich ($\phi = 2.57$) and stoichiometric ($\phi = 1.00$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Kasper *et al.* (2007) and the stoichiometric ($\phi = 1.00$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Leplat *et al.*, (2008).

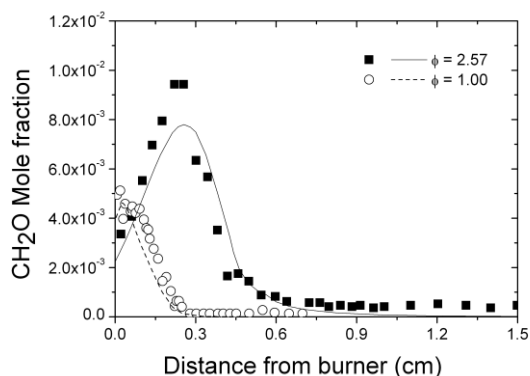


Figure 3.37 Computed (lines) and experimental (symbols) formaldehyde profiles in the rich ($\phi = 2.57$) and stoichiometric ($\phi = 1.00$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Kasper *et al.*, (2007).

3.4.7. Molecular growth processes in ethanol premixed flames

Propargyl chemistry in flames is of particular interest through its links to benzene and subsequent PAH and soot formation processes. In the present work, a re-evaluation of the heat of formation of C_3H_3 has been performed, and the preferred value of the Burcat database (2011) (which is 7.2 kJ/Kg lower than the one used in earlier versions of the mechanism) has been adopted. In the rich ($\phi = 2.57$) flame (Kasper *et al.*, 2007) propargyl radical is formed through two distinct pathways. The first involves singlet methylene radical insertion to acetylene



The second path is initiated by methyl radical addition to the vinyl radical leading to propene formation. Propene is primarily consumed by H radical abstraction reactions leading to allyl radical. The latter decomposes to allene which isomerizes to propyne and eventually leads to propargyl radical through the reaction



The branching ratio between reactions R55 and R346 is of the order of 1.3. A comparison between computed and experimental C_3H_3 levels is shown in Fig. 3.38. The mechanism results in very good agreement for C_3H_3 peak levels, although predicted values near the burner surface are still under-predicted. The source of such discrepancy is unclear. Given that computed levels of the major, stable propargyl radical precursors (C_2H_4 , $p\text{-C}_3\text{H}_4$ and C_3H_6) are non-zero in the beginning of the computational domain, the above discrepancy may indicate uncertainties in the propargyl radical consumption chemistry in the early part of the flame (e.g. the rate and product distribution of the $\text{C}_3\text{H}_3+\text{O}_2$ reaction). Furthermore, the mechanism provides a comprehensive description of C_3H_4 species isomerisation and consumption. Allene isomerizes to propyne through the cyclopropene intermediate and propargyl radical is formed by H radical abstraction reactions from both allene and propyne. The rate of the $a\text{-C}_3\text{H}_4+\text{H} = \text{C}_3\text{H}_3+\text{H}_2$ reaction is more than two times slower than the rate of the $p\text{-C}_3\text{H}_4+\text{H} = \text{C}_3\text{H}_3+\text{H}_2$ reaction under rich flame conditions.

A range of benzene formation paths has been considered in the present work. These include propargyl radical recombination, propargyl radical addition to allene, acetylene addition to the $n\text{-C}_4\text{H}_3$ and (1,3)- C_4H_5 radicals and vinyl radical addition to 1,3-butadiene and vinylacetylene. Reaction path analysis reveals that propargyl radical recombination constitutes the dominant (~75%) benzene formation path, while some contribution (~20%) is made by the $\text{C}_2\text{H}_3+\text{C}_4\text{H}_4$ channel. However, the contribution of the latter may be over-estimated given the not insignificant ethylene over-prediction in this flame. Computed benzene levels are very satisfactorily predicted, as also shown in Fig. 3.38. Pressure effects for the propargyl recombination sequence would be important, as also discussed in detail by Miller and co-workers (Miller and Klippenstein, 2003; Miller *et al.*, 2008). However, the elementary reaction sequence, thermochemistry and rate constants used in the present mechanism for the $\text{C}_3\text{H}_3+\text{C}_3\text{H}_3$ system result in very good agreement with experimental benzene levels not only in the present dataset but also in a range of other low pressure hydrocarbon flames (e.g. Lindstedt and Skevis, 1997; 2000).

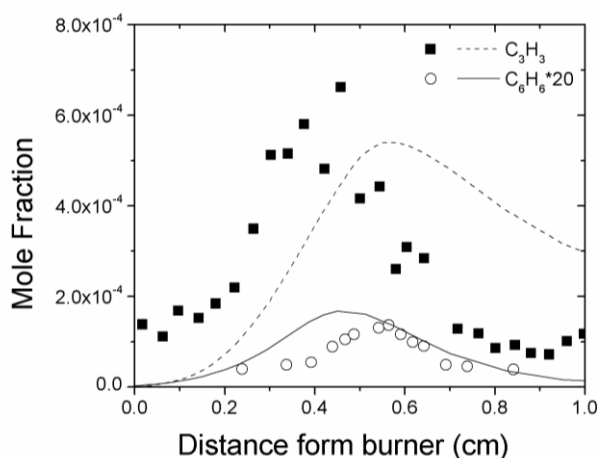


Figure 3.38 Computed (lines) and experimental (symbols) propargyl radical and benzene profiles in the rich ($\phi = 2.57$) low pressure ($p = 50$ mbar) flames of Kasper *et al.* (2007).

Chapter 4 - Detailed kinetic modeling of allene and propyne in premixed flames

Chapter 4 Summary

The combustion chemistry of allene and propyne is critical for the breakdown of higher hydrocarbon fuels and for molecular growth processes. Allene and propyne consumption reactions are primary sources of the key propargyl and allyl radicals which are closely linked to benzene, PAH and soot formation paths. Further, allene and propyne constitute the smallest pair of isomers encountered in combustion studies. However, uncertainties still exist concerning aspects of the C_3H_4 isomers chemistry and only recently have the first set of neat allene and propyne flame data appeared in the literature. The chapter is part of optimization study of the comprehensive kinetic mechanism for the high temperature combustion of small (C_1 - C_6) hydrocarbon species developed within the present thesis. The mechanism has been validated against species data from stoichiometric and fuel-rich laminar premixed allene and propyne flames with considerable success. A critical evaluation of C_3H_4 consumption pathways has been carried out and the dynamics of benzene formation and destruction are discussed. Acetylene and the propargyl radical are found to be the the major intermediate products for both fuels, while propargyl radical addition to allene is the dominant benzene formation path in all flames with the exception of the stoichiometric propyne flame where propargyl recombination dominates. Updates in the thermochemistry of key C_3H_x species have also been conducted.

4.1 Introduction

The combustion chemistry of allene and propyne is critical for the breakdown of higher hydrocarbon fuels and in the molecular growth processes of almost all common hydrocarbons, e.g. (Richter and Howard, 2002). Allene and propyne constitute the smallest pair of isomers encountered in combustion studies and provide an early insight into the effects of structural differences in combustion performance and emissions. There is also substantial experimental and numerical evidence linking the above species to the formation of benzene, PAH and eventually soot. Allene and propyne are found to be major stable intermediates in flames of higher hydrocarbons, like n-heptane and iso-octane, e.g. (Douté *et al.*, 1997) and practical fuels, e.g. gasoline (Huang *et al.*, 2006), where are also the major sources of propargyl radical. Propargyl radical recombination is generally considered the major benzene formation path under most fuel and flame conditions, e.g. (Douté *et al.*, 1997; Huang *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2009). Further, the reaction of C₃H₄ isomers with phenyl radical is a potentially important step molecular growth in flames, e.g. (Tokmakov *et al.*, 2006), particularly in indene formation, e.g. (Lindstedt *et al.*, 2001, Slavinskaya *et al.*, 2011).

Early work on allene and propyne combustion in flames was almost exclusively focused on doped flames. Pauwels *et al.* (1995) studied the oxidation of allene in a rich, low-pressure laminar premixed hydrogen flame and obtained stable species concentration profiles using mass spectrometry. OH radical levels were also quantified using laser induced fluorescence (LIF). In a related work Miller *et al.* (1996) studied the effect of allene addition to a rich acetylene flame. Quantitative OH and CH concentration profiles were also reported. Speciation data from allene-doped ethylene (Law *et al.*, 20005) and methane (Law *et al.*, 20005) flames have also been reported. Gueniche *et al.* (2006) also studied propyne addition to a rich methane flame and concluded that isomeric effects on reactivity and product formation were minor although propyne-doped flames exhibited lower benzene formation rates than allene-doped flames.

Recently advances in combustion diagnostics have provide the opportunity to distinguish between structural isomers in flames with considerable accuracy. Hansen *et al.* (2007, 2009) used flame-sampling photoionization molecular beam mass spectrometry with tunable vacuum-ultraviolet synchrotron radiation to uniquely obtain stable species profiles (up to phenol) in stoichiometric and rich allene and propyne laminar premixed flames.

Several detailed kinetic mechanisms for the combustion chemistry of allene and propyne have been developed over the last two decades partly based on the above flame data. These include work by Curran *et al.* (1996), Fournet *et al.* (1999), Davis *et al.* (1999) and Faravelli *et al.* (2000). More recently, Hansen *et al.* (2007, 2009) updated an existing detailed kinetic mechanism in order to model their flame data with success. Despite the successes of the above models several unresolved issues remain, primarily related to the initial fuel breakdown, the allene to propyne isomerization, the C₃H_X isomeric forms and their chemistry, as well as the molecular growth processes resulting eventually to C₆ isomers formation. Table 4.1 provides a summary of selected published mechanisms suitable for the description of the allene and propyne combustion chemistry.

Mechanism	Species	Reactions	Indicative Reference	Comments
NTUA.HMCS	121	733	Vourliotakis <i>et al.</i> , 2011a, 2011c	Premixed flames and reactors of C ₁ -C ₆ H/C fuels, and C ₁ -C ₂ alcohols
DLR	109	832	Braun-Unkhoff <i>et al.</i> , 2010 Slavinskaya and Frank, 2009	Premixed flames and reactors of C ₁ -C ₆ HC, PAH chemistry in atmospheric flames
USC: “High-Temperature Combustion Reaction Model of H ₂ /CO/C ₁ -C ₄ Compounds”	111	784	Wang <i>et al.</i> , 2007	H ₂ /CO/C ₁ -C ₄ Compounds
Nancy University Mechanism	175	1134	Gueniche <i>et al.</i> , 2008	C ₁ -C ₄ flames, PAH
Konnov Mechanism (version 0.5)	127	1207	Konnov, 2009	C ₁ -C ₃ , N-H-O chemistry and in-flame NO _x formation and reburning
San Diego Mechanism (version 2009)	46	235	University of California San Diego, 2009 Petrova and Williams, 2006 Saxena and Williams, 2007	C ₁ -C ₃ , flames, ignition, detonation

Table 4.1 Selected published mechanisms for the C₃H₄ combustion. Please note that the selection has been limited to mechanisms being able to tackle C₃H₄ fuel chemistry and not only C₃H₄ intermediate species chemistry. The selection of the above mechanism has been partly based on the preliminary study on the C₃ chemistry assessment presented in Vourliotakis *et al.* (2011c).

The objective of the present work is to address the above uncertainties within the framework of constant improvement and development of the NTUA.HMCS detailed kinetic mechanism for C₁-C₆ hydrocarbons. The mechanism development has been largely based on the experimental data from the low-pressure, stoichiometric ($\phi = 1.0$) and rich ($\phi = 1.80$) allene and propyne laminar premixed flames (Hansen *et al.*, 2007; 2009), while the work also provides a critical evaluation of C₃ species thermochemistry and recent experimental and theoretical kinetic data involving C₃H_x species. Initial and boundary conditions for all flames are summarized in Table 4.2. Extensive reaction path and sensitivity analyses are employed in order to delineate the early stages of allene and propyne combustion, in particular the branching between C₁, C₂ and C₃ chains and the importance of isomerization reactions, and to the formation of higher hydrocarbon including benzene.

Flame	Fuel	ϕ	Diluent	p (mbar)	u_0 (cm/s)	Reference
A	a-C ₃ H ₄	1.00	Ar (44.4%)	33.3	43.2	Hansen <i>et al.</i> , 2009
B	p-C ₃ H ₄	1.00	Ar (44.4%)	33.3	43.2	Hansen <i>et al.</i> , 2009
C	a-C ₃ H ₄	1.80	Ar (40.8%)	33.3	48.2	Hansen <i>et al.</i> , 2007
D	p-C ₃ H ₄	1.80	Ar (40.8%)	33.3	48.2	Hansen <i>et al.</i> , 2007

Table 4.2 Experimental conditions for C₃H₄ low pressure laminar premixed flames computed in the present work. Information is exclusively based on the explicit data given in original references. Velocity values refers to 298 K conditions. In all flames, the measured temperature profile was imposed on computations.

4.2 Allene and propyne breakdown chemistry

A snapshot of C_3H_4 destruction paths corresponding to both allene and propyne flames of Hansen *et al.* (2007, 2009) are depicted in Figs 4.1 and 4.2 respectively. The graph presents major carbon paths from the fuel molecule down to carbon monoxide formation. Presented rate-of-production analyses for all four flames have been performed at the 50% of the total fuel consumption (corresponding to 0.05, 0.10, 0.16 and 0.19 cm above the burner surface, for flames A, B, C and D respectively).

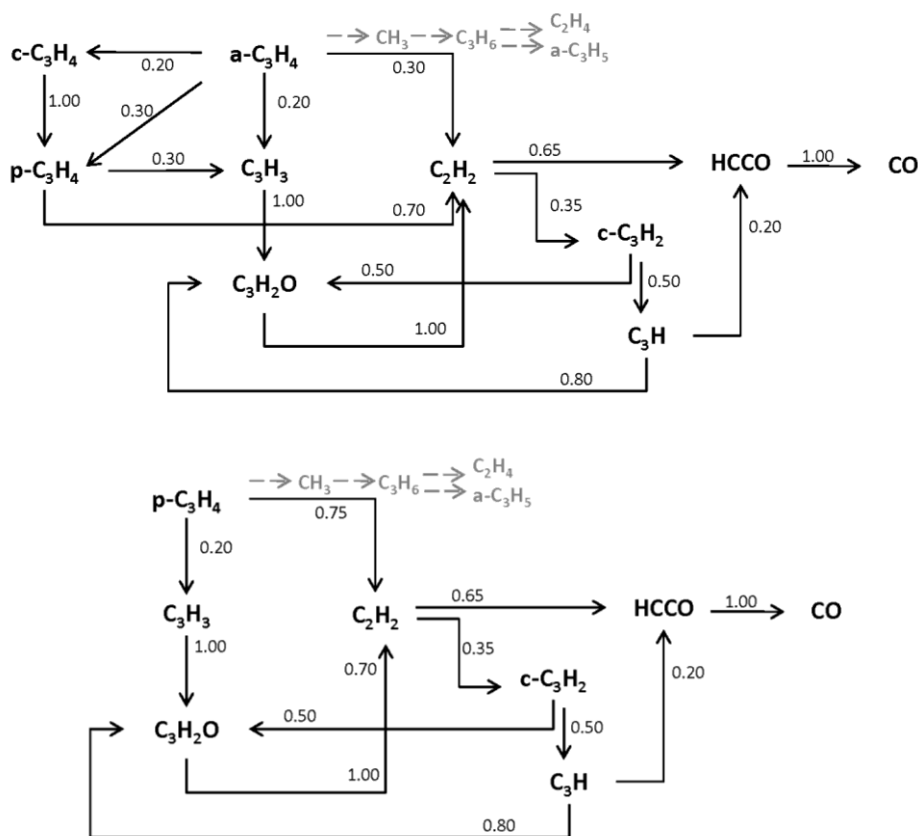


Figure 4.1 Major reaction carbon pathways from fuel down to CO formation in the rich ($\phi = 1.80$) low-pressure ($p = 45$ mbar) (a) allene (Flame C) and (b) propyne (Flame D) laminar premixed flames. Minor fuel destruction paths leading to the formation of important stable intermediate species are also indicated (gray lines).

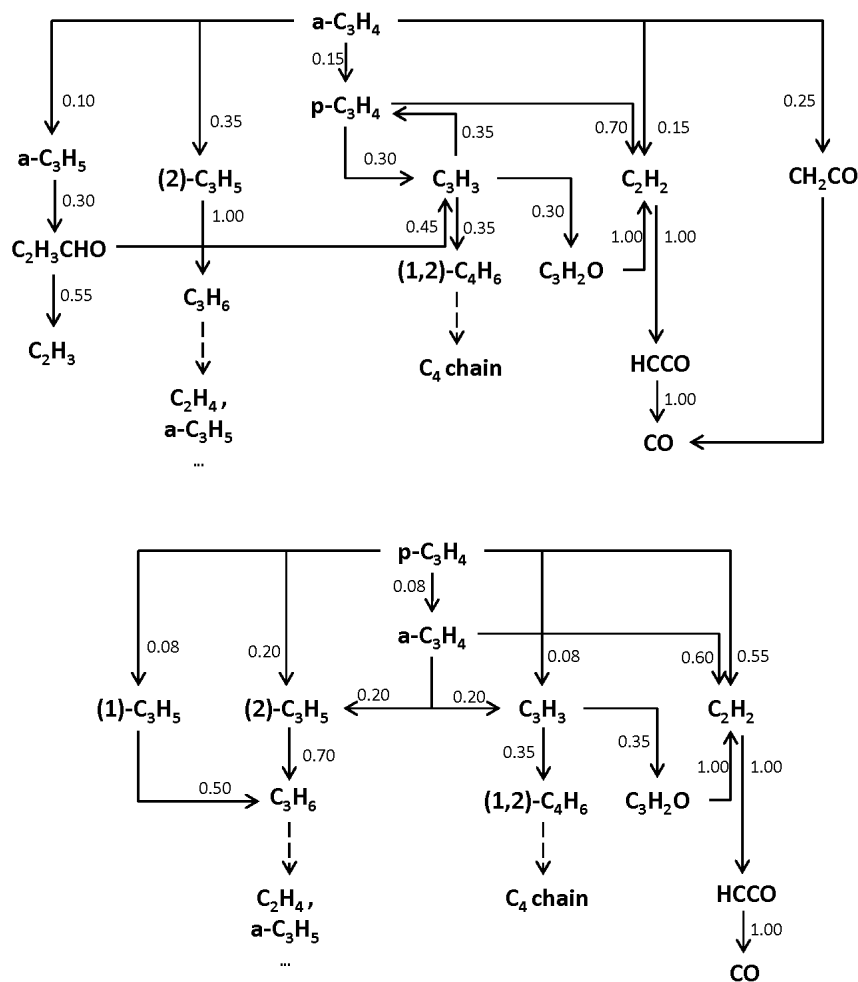


Figure 4.2 Major reaction carbon pathways from fuel down to CO formation in the stoichiometric ($\phi = 1.00$) low-pressure ($p = 45$ mbar) (a) allene (Flame A) and (b) propyne (Flame B) laminar premixed flames.

The assembled mechanism results in excellent agreement for major stable species in all flames, as indicatively is presented in Fig. 4.3 for the stoichiometric propyne flame (Flame B – Fig. 4.3a) and the rich allene flame (Flame C – Fig. 4.3b). Computed and experimental fuel decay profiles are presented in Fig. 4.4 for all four flames. The computed datasets provided an excellent starting point for the investigation of the major allene and propyne destruction paths, under high temperature flame conditions, and in particular the early C_3H_4 species breakdown into either the C_3 or the C_1 - C_2 chains. There are some possible destruction paths for allene and propyne. These include abstraction reactions leading to propargyl radical, addition reactions leading either to C_3H_5 isomers formation or to $C_2H_2 + CH_3$ formation, and unimolecular decomposition (to propargyl and H radical) and isomerization reactions, also to cyclopropene, c - C_3H_4 .

A thorough investigation of recent experimental and theoretical work on allene and propyne abstraction reactions has been carried out. Initial computations using the rates from the early work Hidaka *et al.* (1989) for abstraction reactions with H (reactions R327, R330) and OH (reactions R342, R347) radicals, resulted in low propargyl

radical predictions in all C_3H_4 flames. This was mainly due to the very low rates for the above reactions. More recently, both theoretical and experimental rate constant determinations, have conclusively demonstrated that these rates should be considerably faster, see Fig. 4.5. As an indication, the rate constant of (Hansen *et al.*, 2009) for reaction R327 is almost 50 times faster than the corresponding rate of (Hidaka *et al.*, 1989) at typical flame temperatures. Careful examination of kinetic data also reveals that reactions of C_3H_4 species with H radical, are almost two times faster than those with OH, at least under higher temperatures, while the branching ratio between the paths of each H and OH abstraction reactions appears essentially the same for both allene and propyne isomers.

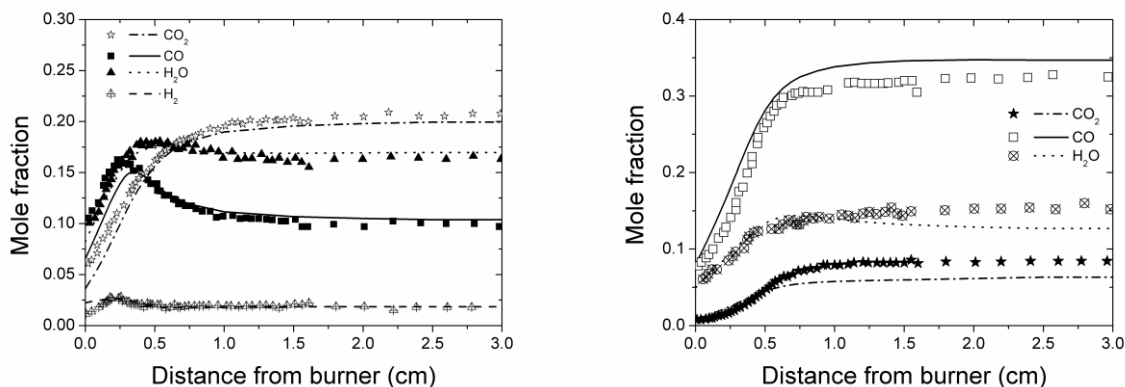


Figure 4.3 Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) major products profiles in (a) Flame B (stoichiometric propyne flame) and (b) Flame C (rich allene flame).

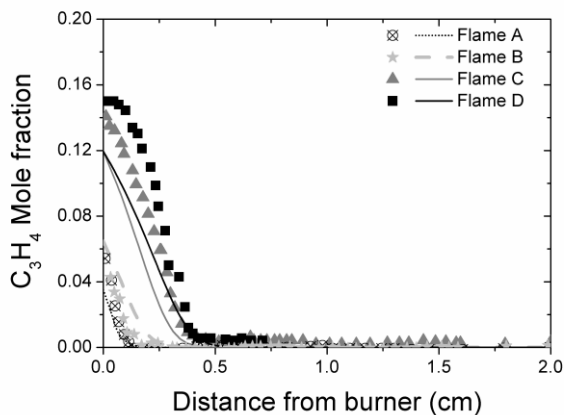


Figure 4.4 Computed (lines) and experimental (symbols) fuel decay profiles in the stoichiometric and rich C_3H_4 isomers flames A-D.

In view of the above, the recent suggestions of Hansen *et al.* (2007, 2009) have been adopted for all four reactions, considered as a reasonable compromise.



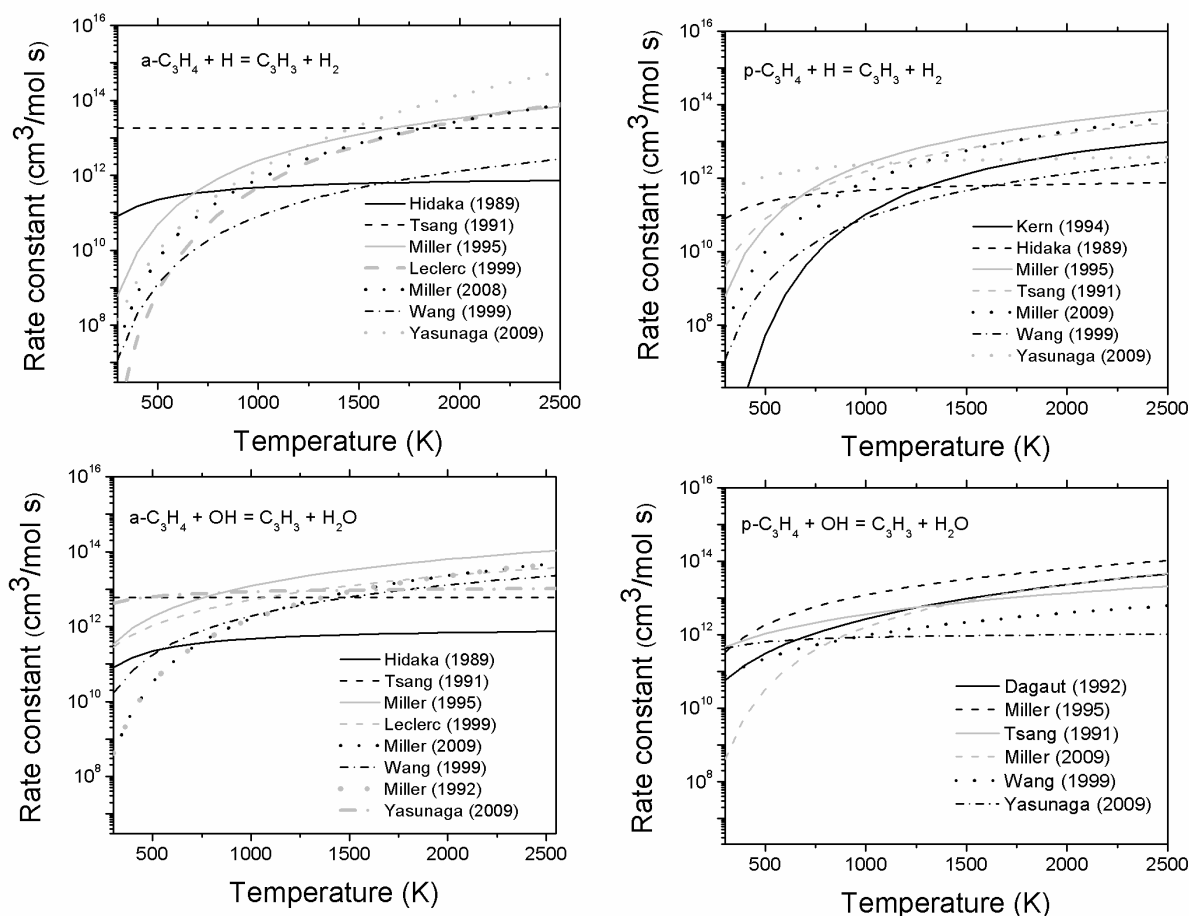


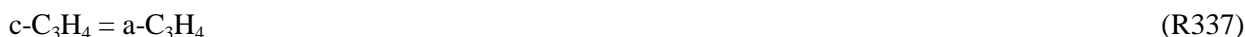
Figure 4.5 Selected rate constants for H and OH abstraction reactions for allene and propyne.

The rate constants and pressure distribution for the H addition reactions leading to allyl (a-C₃H₅; CH₂=CH-C*H₂), 1-propenyl (1-methylvinyl, (1)-C₃H₅; CH₃-CH=C*H) and 2-methylvinyl ((2)-C₃H₅; CH₃-C*=CH) isomer radicals have been retained from the mechanism of Lindstedt and Skevis (1997; 2000). Naturally, H addition to allene does not lead to (1)-C₃H₅, while allyl radical is not a direct product of the propyne+H reaction. Adoption of the (Hansen *et al.*, 2009) rates for the C₃H₄+H=C₃H₅ reactions in the core mechanism, resulted in a relatively superior agreement for C₃H₅ in allene flames, but in a significant under-prediction in C₂H₂ levels, particularly in both rich flames. However, the rates of the original mechanism for the H radical addition reaction to allene (leading either to allyl or to (2)-C₃H₅ species), are in a quite good agreement with the more recent proposal of Yasunaga *et al.*, (2009) and have thus been retained in the present work. Reactions leading to acetylene are of crucial importance in the overall C₃H₄ destruction chemistry. The rate constant of reaction R322 has been

adopted from the work of Hansen *et al.* (2009), while the rate for reaction R321 has been retained from the original work in the absence of any recent recommendations.



Significant updates have been made to the C₃ species thermochemistry. The thermochemistry of C₃H₄ isomers appears to be well established, with most of the published detailed mechanisms featuring similar heat of formation values, see Table 4.3. On the contrary, the thermochemistry of C₃H₅ isomers has been updated to the most recent determinations of the Burcat database (2011). Furthermore, following the recent theoretical calculations of Vasquez *et al.* (2009) the heat of formation of the propargyl radical has been set to 331.8 kJ/kmol. Updates in thermochemistry would naturally affect the unimolecular decomposition and isomerization reactions. The formulation of an adequate sequence for allene/propyne isomerization poses some difficulties. Generally, isomerization steps are expected to play a major role in C₃H₄ pyrolysis (Poddar *et al.*, 2011) and also in the rich C₃H₄ flames, as also shown below in this work. Lindstedt and Skevis (1997) proposed a reaction sequence involving isomerizations of both allene and propyne to the cyclopropene intermediate, reactions R337 and R338. The isomerization via cyclopropene has also been discussed in detail in Walsh (2005). The same approach has also been followed by Davis *et al.*, (1999) in their propene oxidation kinetic model and has also been theoretically supported (RRKM calculation) by Miller and Klippenstein (2003). A direct isomerization step is also possible, especially under a flame environment, as more recently suggested e.g. by Miller *et al.* (2008). Bentz *et al.*, (2007) have suggested that besides the direct isomerization path, an H atom assisted isomerization reaction is also activated when significant amounts of H radicals are present. Following also the arguments found in e.g. Davis *et al.* (1998) both H-assisted and indirect (through c-C₃H₄) isomerization reactions have been included in the present mechanism, with the rate of Hansen *et al.* (2009) for the former path. Reaction path analyses in the rich flames, indicate that both routes make almost equal contributions.



Recently, Giri *et al.* (2011) have performed shock tube measurements using atomic resonance absorption spectrometry (ARAS) for studying the unimolecular decomposition of allene and propyne as compared to their mutual isomerizations reaction. They concluded that the isomerization reaction is faster than the unimolecular decomposition ones. This is also true for the current mechanism under all studied cases.

Species	Structure	Name	Ref.	ΔH_f (kJ/mol) at 298 K
C_3H_2O		2-Propynal	Kwon <i>et al.</i> 2006	124.85
C_3H_3	$HC\equiv C-CH_2^\bullet$	Propargyl Radical	Burcat, 2011	331.79
$l-C_3H_2$	$HC\equiv C-CH:$	Prop-2-Vinylidene (Single linear C_3H_2)	Taatjes <i>et al.</i> 2005	587.89
$c-C_3H_2$		Cyclopropenylidene (singlet cyclic C_3H_2)	Vasquez <i>et al.</i> 2009	497.01
C_3H	$C\equiv C-CH:$	2-Propynylidene	Aguilera-Iparraguirre <i>et al.</i> 2008	709.52
$a-C_3H_5$		Allyl Radical	Burcat, 2011	163.59
$l-C_3H_5$		1-Methylvinyl Radical	Burcat, 2011	265.51
$2-C_3H_5$		2-Methylvinyl Radical	Burcat, 2011	237.65

Table 4.3 Heat-of-formation values (at 298K) used in the present mechanism for important C_3H_x species ($x=1, 2, 3, 4, 5$) and C_3H_2O .

With the current choice of rates, the mechanism results in a overall very good agreement. Figure 4.7 presents propargyl radical profiles, while Figs. 4.8 and 4.9 present C_3H_4 , C_3H_5 and profiles respectively. Generally the agreement between computations and measurements is very satisfactory. In particular propargyl and allyl radicals are exceptionally captured in all flames, implying that the proposed branching to the C_3 chain is adequate, at least for the high temperature flame environments encountered here. This is further corroborated by the excellent prediction of acetylene levels, as shown in Fig. 4.10. It is interesting to observe that peak C_2H_2 levels in propyne flames are attained slightly earlier in the spatial domain as compared to allene flames. Peak values are almost the same in both rich flames while the stoichiometric propyne flame results in ca. 60% higher C_2H_2 mole fraction.

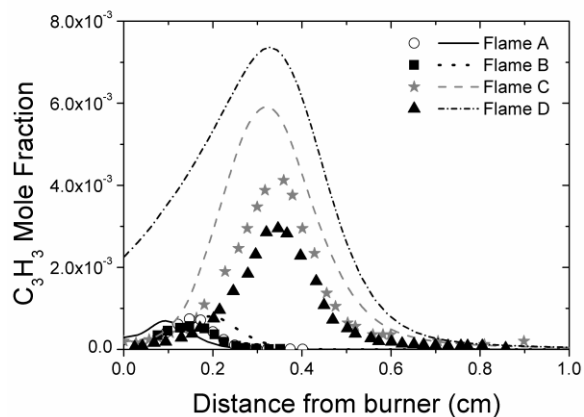


Figure 4.6
A, B and C.

Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_3H_3 profiles in Flames

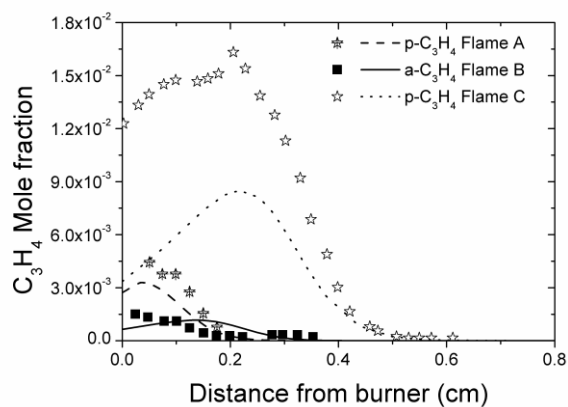


Figure 4.7
A, B and C.

Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_3H_4 profiles in Flames

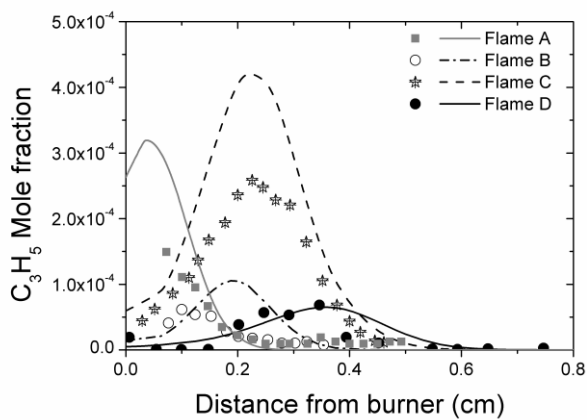


Figure 4.8
B, C and D.

Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) $a-C_3H_5$ profiles in Flames

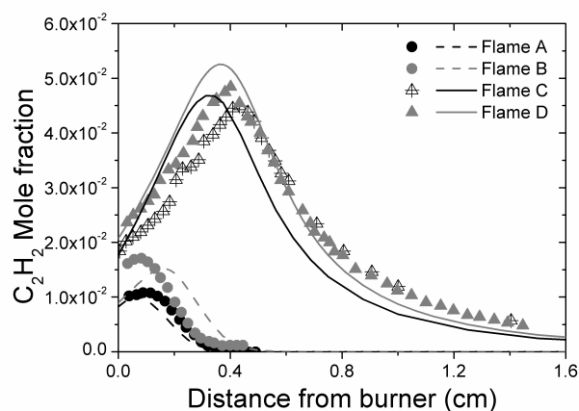


Figure 4.9 Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_2H_2 profiles in Flames A-D.

A closer inspection in Figs 4.7-4.10 reveals that there is a notable under-prediction of propyne in the early part of the rich allene flame, Fig. 4.8, probably related to uncertainties regarding C_3H_4 isomerization steps. Note that the experimental values of allene in the propyne flames is less than half of the corresponding value of propyne in the allene flames. On the other hand, the proposed kinetic scheme accurately reproduces the C_3H_3/C_3H_5 ratio as well as the respective radical levels and their peak positions, as a function of stoichiometries and isomeric structure. This is an additional indication that the initial fuel branching through abstraction and addition reaction is valid at least under these conditions.

The major fuel consumption pathways in all four flames were determined using reaction path and sensitivity analyses. Rate-of-production analysis determines the contribution of each reaction to the net production or destruction rate of a species and provides a static picture of the whole system reaction network. Species formation and destruction paths are revealed through such an analysis. On the other hand, sensitivity analysis offers information about the influence of a specific reaction to a certain species, providing thus a more dynamic understanding of chemical interactions.

Hydrogen atom addition to the initial fuel molecule (either allene or propyne) leading to acetylene and methyl radical formation is the dominant fuel consumption path in all flames considered, its contribution reaching approximately 60% in the rich propyne flame. For the latter case, another 30% of fuel is consumed to the propargyl radical via reaction R321. The picture is not much different in the stoichiometric propyne flame, where the addition path to the (2)- C_3H_5 (reaction R340) also accounts for 15% of fuel destruction rate. However, allene consumption appears to be more convoluted. In the rich Flame C, the H assisted isomerisation reaction is directly competing to the acetaldehyde path (reaction R321), each contributing about 30% of the total consumption rate, while ketene formation through OH attack on allene (reaction R329) becomes important in the stoichiometric Flame A.



Abstraction reactions leading to propargyl radical formation are also very important. Rich allene flame is characterized by a large contribution from the allene-propyne isomerisation sequence (almost 50% of the total consumption rate). Addition reactions leading to C_3H_5 isomers make some (secondary) contributions only in the stoichiometric flames. It can thus be concluded that with the current choice of rates, the dynamics of allene and propyne breakdown, and thus, acetylene and propargyl radical formation, are more dependent on the initial stoichiometry, and less dependent on the isomeric structure.

Further downstream in the carbon path, the methyl radical is directly linked to fuel destruction chemistry through C_3H_4 reactions with H radicals, reactions R322 and R321. Both paths contribute the same to CH_3 formation rate in the rich flames. Destruction paths are the same irrespective of fuel and stoichiometry. Computed levels for the stoichiometric flames as well as the rich ones, agree for both allene and propyne. In the propyne case peak levels are reached a bit further downstream in the flame. This is in accordance with the computed and the experimental profiles of fuel decay, see Fig. 4.4. However, methyl radical profiles in both rich flames are over-predicted by more than a factor of 2, as shown in Fig. 4.11. Formaldehyde, a primary product of methyl radical consumption chemistry, is very well predicted in the rich allene flame but under-predicted (almost a factor of 2) in the rich propyne flame, as shown in Fig. 4.12.

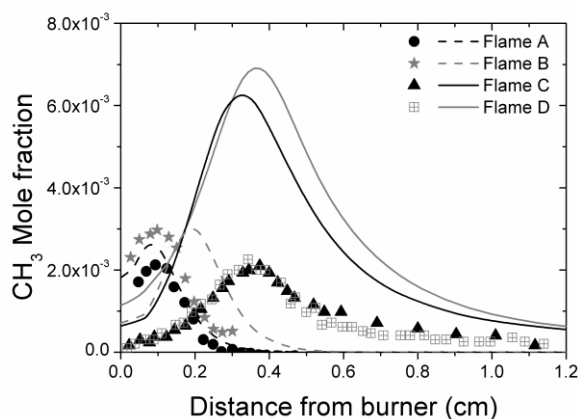


Figure 4.10 Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) CH_3 profiles in Flames A-D.

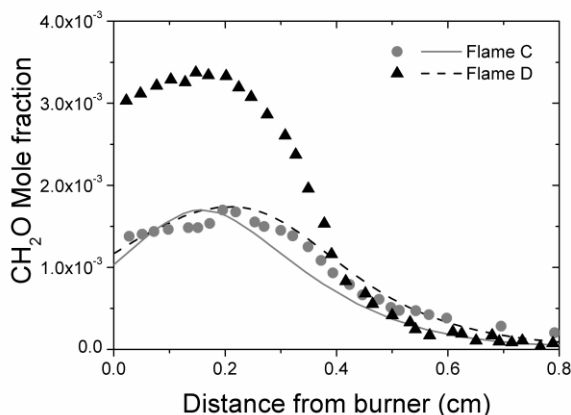


Figure 4.11 Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) CH_2O profiles in Flames C and D.

4.3 Secondary paths in C_3H_4 flames

In both stoichiometric flames propargyl is consumed to propynal through reaction R317 with the O atom. In the rich flames, propargyl recombination to benzene – see below – and abstraction reactions leading to the C_3H_2 isomers also make almost equal contributions.



There is some uncertainty concerning the nature of the C_3H_2 isomers. There are six possible structural isomers: the linear singlet and triplet propargylene (HCCCH), the linear singlet and triplet propadienyldiene (H_2CCC) biradical and the singlet and triplet cyclopropenyldiene ($\text{c-C}_3\text{H}_2$). Among them, the singlet cyclopropenyldiene is the energetically most stable C_3H_2 isomer, while the triplet cyclopropenyldiene is the most unstable (e.g. Taatjes *et al.*, 2005). However, as also explained in the (Hansen *et al.*, 2009b), the assignment of a measured C_3H_2 species to one of the isomers, is not a straightforward procedure. Most of the published mechanisms include one C_3H_2 isomer (e.g. Richter and Howard, 2002; Oßwald *et al.*, 2011; Marinov *et al.*, 1998; Blanquart *et al.*, 2009). In the present work, a single linear and a single cyclic isomer were chosen; the singlet propargylene, (assigned as $\text{l-C}_3\text{H}_2$ in the mechanism, with the thermochemistry of Taatjes *et al.* (2005)) for the former, and the triplet cyclopropenyldiene (assigned as $\text{c-C}_3\text{H}_2$, with the thermochemistry of Vazquez *et al.* (2009)) for the latter. The thermochemistry of 2-propynal ($\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$) and 2-propynylidene (C_3H) has also been revised. The heat of formation of $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$ was set according to the calculations performed by Kwon *et al.* (2006) and the heat-of-formation of C_3H was adopted from Aquilera-Ipparraguirre *et al.* (2008).

It is also very interesting to note that the mechanism correctly reproduces fuel effects in C_3H_2 formation, although the absolute values are over-predicted by a factor of 2, see Fig 4.13. Finally note that the mechanism satisfactorily captures the evolution of the $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ isomers (acetaldehyde and ethanol) in both stoichiometric

flames, also shown in Fig. 4.14. Finally, Fig. 4.15 presents model predictions against combined propene and ketene experimental data in both stoichiometric flames.

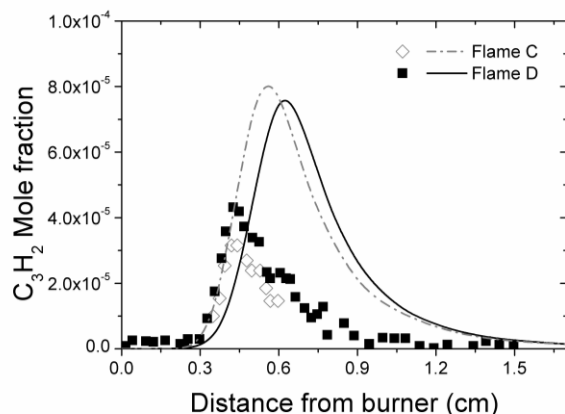


Figure 4.12 Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) of C_3H_2 profiles in Flames C-D.

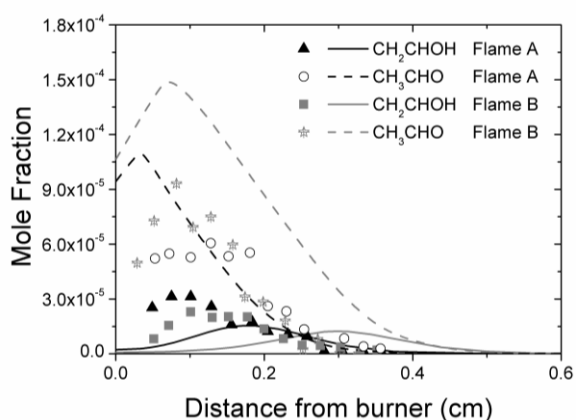


Figure 4.13 Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) of C_2H_4O isomer species profiles in Flames A and B.

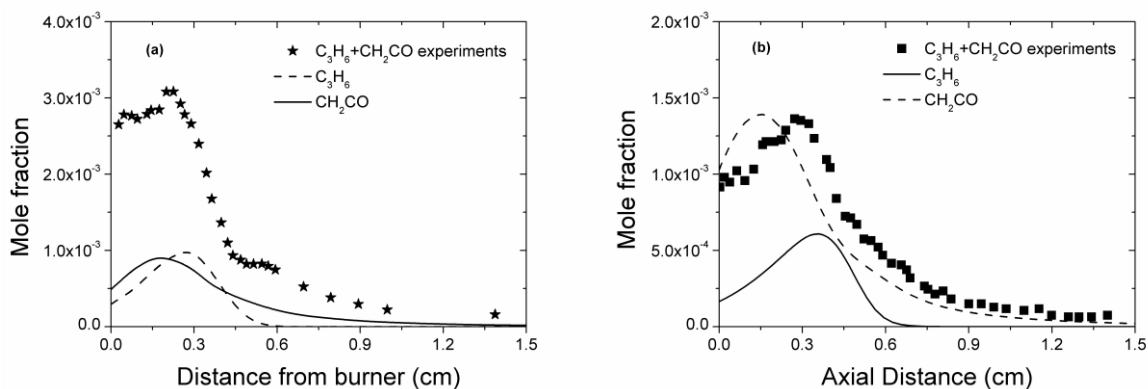


Figure 4.14 Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) for propene and ketene in (a) Flame A and in (b) Flame B.

4.4 Molecular growth paths and benzene formation paths

Molecular growth is initiated by methylidyne (CH) radical insertion to either allene or propyne leading directly to vinylacetylene.



The rates of reactions R504 and R505 have been adopted from Baulch *et al.* (2005), by analogy to similar ethylene and acetylene reactions respectively. Note that the above reactions do not considerably contribute as fuel consumption paths. The agreement between computed and measured C_4H_4 profiles in all flames is more than satisfactory, as shown in Fig. 4.16.

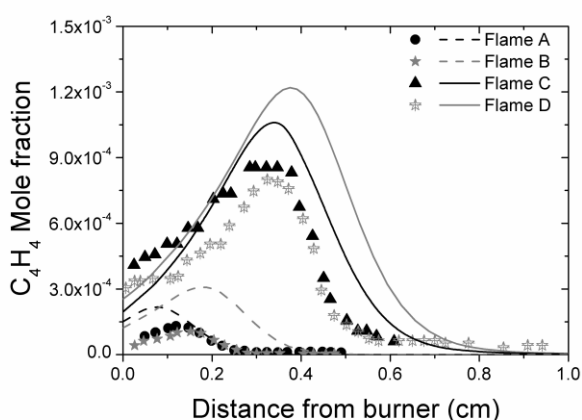


Figure 4.15 Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_4H_4 profiles in Flames C and D.

Vinylacetylene can undergo either abstraction reactions leading to the C_4H_3 isomers (both $n\text{-C}_4\text{H}_3$ and $i\text{-C}_4\text{H}_3$ isomers are included in the kinetic scheme) and eventually to diacetylene (C_4H_2), or addition reactions leading to C_4H_5 radicals formation. The C_4H_5 radicals will later be consumed to C_4H_4 creating thus a looping sequence. On the other hand, C_4H_2 is exclusively consumed to acetylene, either directly through reaction R473, which constitutes the major destruction path, or indirectly via butadienone (reactions R487 and R488). Both C_4H_5 and C_4H_2 profiles are adequately predicted in rich flames as shown in Figs. 4.17 and 4.18, respectively. Reaction path analyses in the stoichiometric flames remain qualitatively the same, though peak mole fraction values of C_4 chain species are one order of magnitude smaller.



The C_5 chemistry is also largely initiated by CH_x radical species addition reaction to either diacetylene or vinylacetylene. For example, a major formation path for cyclopentadiene, which is the dominant C_5 species in

both rich flames, is triplet methylene addition to vinylacetylene, reaction R5960, while reaction between the cyclopentadienyl and H radicals accounts for the rest. Cyclopentadiene is consumed through reaction R599 to acetylene and the allyl radical, while C_5H_5 radical isomerization reaction to the linear C_5H_5 opens the sequence $l-C_5H_5 \rightarrow l-C_5H_4 \rightarrow l-C_5H_3 \rightarrow i-C_4H_3$, with reaction R590 being the last step of the above path. Computed C_5 species levels are shown in Fig. 4.19.

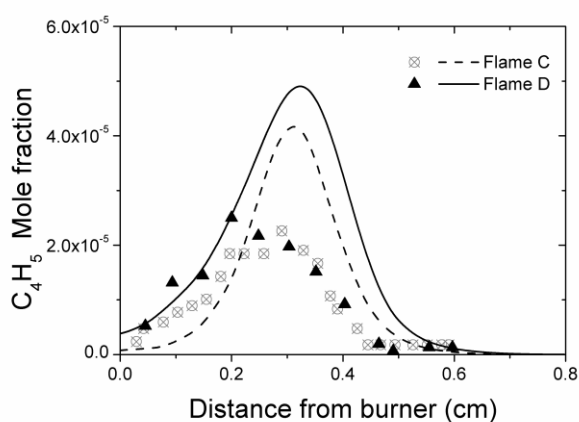


Figure 4.16 Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_5 species profiles in (a) Flame C and (b) Flame D.

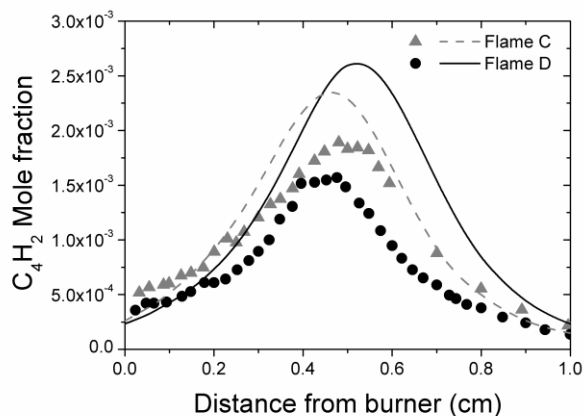


Figure 4.17 Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_4H_2 profiles in Flames C and D.

Allene and propyne flames constitute an excellent proving ground for the evaluation of proposed benzene formation paths. Benzene formation paths considered in the present mechanism include (e.g. Vourliotakis *et al.* 2011c) (a) propargyl recombination passing via 1,5-hexadiyne, 1,2-hexadien-5-yne, 1,2,4,5-hexatetraene and

fulvene, (b) propargyl radical addition to allene leading to benzene via $1\text{-C}_6\text{H}_7$ (c) acetylene addition to $n\text{-C}_4\text{H}_3$ leading to $1,3\text{-C}_6\text{H}_5$ and subsequent isomerization to the phenyl radical, (d) acetylene addition to the 1,3-butadienyl radical followed by a rapid isomerization of the resulting 1,3,5-hexatrienyl radical to the cyclohexadienyl radical followed by unimolecular decomposition to benzene, (e) vinyl radical addition to 1,3-butadiene leading to 1,4-cyclohexadiene, (f) vinyl radical addition to vinylacetylene leading directly to benzene formation, (g) methyl radical addition to the cyclopentadienyl radical leading to fulvene. Following Senosiain and Miller (2007) additional benzene formation paths involving acetylene addition to $1,2\text{-C}_4\text{H}_5$ and $1,3\text{-C}_4\text{H}_5$ radicals leading to either fulvene and/or directly to benzene have also been included.

Reaction path analysis clearly indicates, Fig. 4.20, that propargyl radical addition to allene is the dominant benzene formation path not only in allene flame but also in the rich propyne flame. Propargyl radical recombination dominates (almost 80% of the total rate) in the stoichiometric propyne flame. Benzene levels are generally very well predicted, as shown in Fig. 4.22, with the exception of the rich allene flame where benzene is over-predicted by a factor of 30%. It is important to note that benzene experimental profiles are very similar for both stoichiometries and for both fuels.

By comparing Figs. 4.7 and 4.21, it is clear that the mechanism over-predicts propargyl radical levels in the rich propyne flame, but results in a very good agreement in benzene profile, while one would expect even worse agreement, due to the dominance of C_3H_3 radical recombination as a benzene formation path. Thus, it is arguable to assume that the current choice of rates results in an overall slow C_3H_3 to C_6H_6 path. However, adoption of the newest C_3H_3 recombination scheme of Miller *et al.* (2003) and Hansen *et al.* (2009), resulted in severe over-prediction of benzene levels, (e.g. a factor of 3 in the stoichiometric allene and a factor of 7 in the rich propyne flame).

Finally, triacetylene levels are also very well predicted in the rich C_3H_4 flames, as shown in Fig. 4.22. Triacetylene formation is linked to benzene through the sequence $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow 1\text{-C}_6\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2$ and is then consumed to C_4H_2 and C_2H_2 with a relative ratio of 9:1.

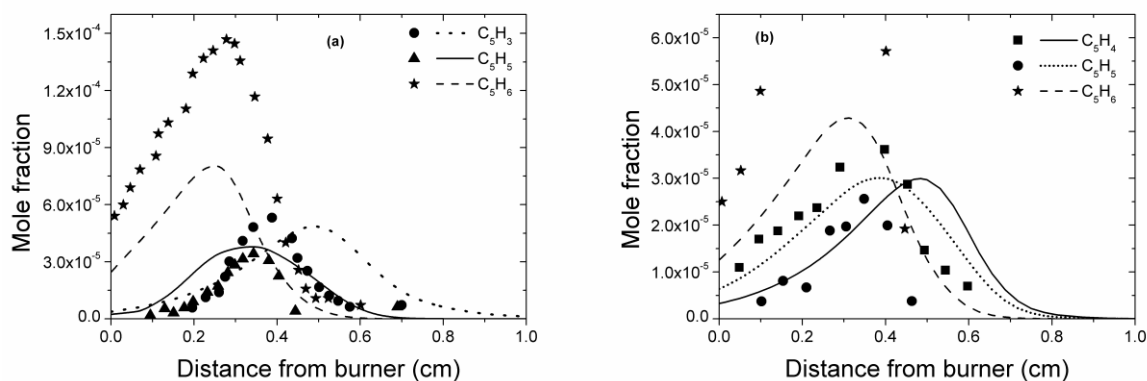


Figure 4.18 Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_5 species profiles in (a) Flames C and in (b) Flame D.

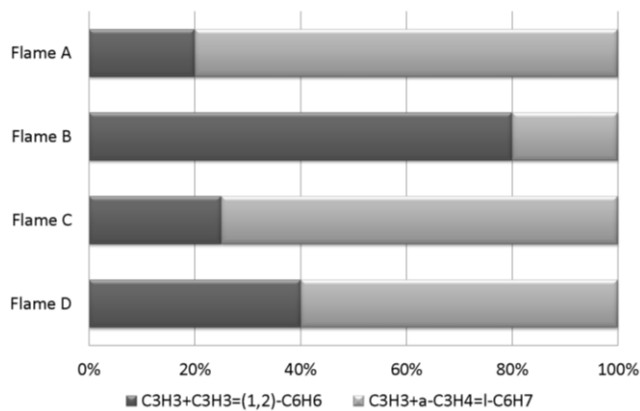


Figure 4.19 Relative contribution of benzene formation pathways in Flames A-D.

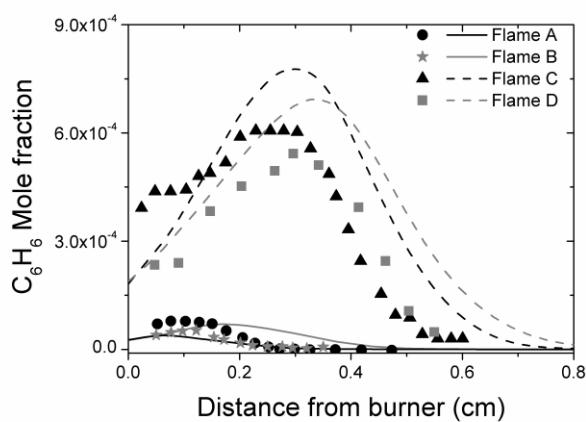


Figure 4.20 Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_6H_6 profiles in Flames A-D.

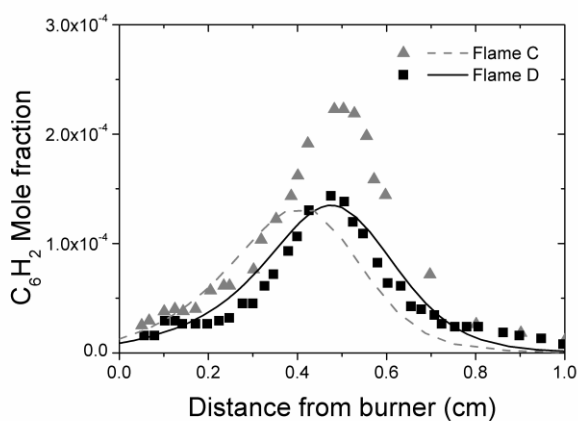


Figure 4.21 Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_6H_2 profiles in Flames C and D.

Chapter 5 – A Detailed Kinetic Modeling Study of Benzene Oxidation and Combustion in Premixed Flames and Ideal Reactors

Chapter 5 Summary

The pyrolysis and oxidation of benzene occupies a critical role in the combustion chemistry of practical fuels. Despite numerous experimental and numerical investigations, uncertainties still exist regarding even major benzene combustion features. Recent benzene premixed flame data sets offer a unique possibility for the judicious evaluation of mechanisms developed solely on the basis of a single flame. In this context, a validated detailed kinetic mechanism for benzene oxidation and combustion has been further developed and assessed against recently available premixed flame data and data from shock tubes and stirred and flow reactors. Speciation data from phenol and benzoquinone pyrolysis and oxidation are additionally used as validation targets. This approach provides the opportunity for a more systematic evaluation of uncertainties associated with experimental data obtained under similar conditions. A re-evaluation of the phenyl radical oxidation, phenol/phenoxy chemistry, and a cyclopentadiene submechanism is proposed in view of both new rate data and validation targets. Benzene oxidation is shown to be largely controlled by oxidation of phenoxy and cyclopentadienyl radicals, with C_5 and C_6 linearization reactions also being crucial. A notable exception is benzyne, which is predominantly consumed to a linear isomer. The mechanism is shown to successfully reproduce benzene experimental data covering a wide range of operating conditions. Phenol and benzoquinone pyrolysis and oxidation are also adequately captured. Further, the chemistry of C_1 - C_4 small hydrocarbons is satisfactorily reproduced. Uncertainties related to both kinetic and thermodynamic data are evaluated. Finally, the study identifies aspects of benzene combustion chemistry where further work is required, most notably the rate and product distribution of the $C_6H_5+O_2$ reaction.

5.1 Benzene Oxidation and pyrolysis – A literature review

Incomplete combustion results in reduced efficiency and formation of pollutants such as oxygenated species (fuel-lean), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs; fuel-rich), and eventually soot, with deleterious consequences for both engine operation and human health (Richter and Howard, 2000; Frenklach, 2002). This is even more pronounced in the case of practical transportation fuels having a high aromatic content. Additionally, advanced engine technologies, utilizing low temperatures and lean fuel/air mixtures, present favorable conditions for the formation of oxygenated aromatic compounds, which, in turn, may lead to the formation of dioxins and furans (Altarawneh *et al.*, 2009). Cyclic oxygenates, such as benzoquinones, are also present in the exhaust of conventional automotive engines (Jakober *et al.*, 2007) and toxic aromatic compounds are a byproduct of municipal waste incinerators (Schöbel-Ostertag *et al.*, 2005). Though still largely unregulated, such species are of great importance, especially in the case of a wider use of second generation biofuels, produced from lignocellulosic feedstock and built up from C₄-C₆ oxygenates (Boot *et al.*, 2009). The rate-limiting step for PAH and soot in combustion systems is the formation of the first aromatic ring (Richter and Howard, 2000; Frenklach, 2002). The oxidation of the first aromatic ring would lead to the formation of oxygenated toxic species, such as phenol, quinones, and catechol, and persistent organic radicals, such as phenoxy (Lemieux *et al.*, 2004). A thorough understanding of benzene chemistry under both low- and high-temperature conditions is thus crucial.

The combustion chemistry of benzene, has been a subject of numerous studies. In their pioneering work, Bittner and Howard (1981) were the first to measure a rich (equivalence ratio $\phi = 1.8$), near sooting, low pressure (20 Torr, 26.66 mbar) premixed C₆H₆/O₂/Ar flame using MBMS. Renewed interest in the combustion of aromatic compounds has resulted in the emergence of new experimental datasets. Defoeux *et al.* (2005) studied the structure of a rich ($\phi = 2.0$) low-pressure ($p = 50$ mbar) C₆H₆/O₂/Ar flame, also using MBMS. A comprehensive experimental study of a similar ($\phi = 1.78$, $p = 40$ mbar) flame, has been performed by Yang *et al.* (2007), using tunable synchrotron photoionization and MBMS. The above experimental technique is particularly useful since it allows isomers identification. Dettleux and Vandooren (2008, 2009) reported MBMS data from low-pressure ($p = 45$ mbar), lean ($\phi = 0.7$), stoichiometric ($\phi = 1.0$), and rich ($\phi = 2.0$), C₆H₆/O₂/Ar flames. The latter study is of importance since it provides the opportunity for a direct comparison of the effect of stoichiometry on benzene combustion pathways and flame structure.

Benzene oxidation has also been studied in shock tubes, flow and stirred reactors. Shock tubes have mainly been used for the determination of the induction time of benzene-oxygen mixtures, including the early the work of Burcat *et al.* (1986) and Thyagarajan and Bhaskaran (1991). More recently, da Costa *et al.*, (2003) performed ignition time delay experiments of C₆H₆/O₂/Ar mixtures ($0.5 < \phi < 3.0$), in the temperature and pressure range of 1230 – 1970 K and 7.3 – 9.5 atm respectively. Additionally, shock tubes have also been utilized for the study of benzene pyrolytic reactions (Sivaramakrishnan *et al.*, 2006), and also to measure the temperature dependence of

the rate coefficients of several reactions, crucial to benzene oxidation, such as benzene+H and phenyl+H (Giri *et al.*, 2009), and benzyne thermal dissociation (Xu *et al.*, 2007).

Furthermore, the intermediate temperature oxidation of benzene has been studied under plug flow environments. Early experimental work was mainly carried out in the Princeton plug flow reactor (Emdee *et al.*, 1992; Lovell *et al.*, 1989). Experiments included fuel lean ($\phi = 0.65$) to fuel rich ($\phi = 1.38$) mixtures and were conducted at a temperature around 1100 K and at atmospheric pressure. Reported data include phenol, cyclopentadiene and CO profiles. Alzueta *et al.*, (2000), have measured exhaust CO and CO₂ concentrations in lean and stoichiometric benzene plug flow oxidation in the temperature range of 900 – 1450 K, under atmospheric pressure conditions and a residence time of the order of 150 ms. On the other hand, well stirred reactor data are available from the work of Chai and Pfefferle (1998) who also studied lean and stoichiometric benzene oxidation at 350 Torr (467 mbar), in the temperature range of 900 – 1300 K and for a 50 ms mean residence time. The study provides the only available benzoquinone measurements in a benzene oxidation experiment. More recently, benzene oxidation in well stirred reactor environments has been reported by Ristori *et al.* (2001) and da Costa *et al.* (2003). Both studies were carried out under atmospheric pressure conditions, with the former considering lean to moderately rich mixtures ($0.3 < \phi < 1.5$) in the temperature range of 950 – 1300 K and for a residence time of 70 ms, and the latter focusing on very rich mixtures ($1.9 < \phi < 3.6$) and long residence times (almost 10 s) at 923 K.

Several detailed kinetic models of benzene oxidation exist in the literature (da Costa *et al.*, 2003; Emdee *et al.*, 1992; Ristori *et al.*, 2001; Lindstedt and Skevis, 1994; Tan and Frank, 1996; Zhang and McKinnon, 1995; Shandross *et al.*, 1996; Davis *et al.*, 1996; Richter and Howard, 2002). Most of these, however, have been developed on the basis of the flame data of Bittner and Howard (1981). Lindstedt and Skevis (1994), proposed a detailed kinetic scheme to adequately predict major and intermediate species of benzene combustion in premixed flames. Later efforts include the mechanisms of Tan and Frank (1996), the modified Zhang and McKinnon (1995) model of Shandross *et al.* (1996), and the modified EBG scheme (Emdee *et al.*, 1992) of Davis *et al.* (1996). Finally, Richter and Howard (2002), also based on the work of Shandross *et al.* (1996), proposed a detailed kinetic model for the formation and the consumption of single-ring aromatic hydrocarbons in premixed acetylene, ethylene and benzene flames. Detailed kinetic models for benzene oxidation, such as those proposed by Ristori *et al.* (2001) and da Costa *et al.* (2003), and largely developed on the basis of stirred reactor data, have also been shown capable of adequately simulating the Bittner and Howard flame.

Despite the numerous experimental and modelling efforts, significant uncertainties still exist regarding even major benzene combustion features, particularly under lean and stoichiometric conditions (Dettleux and Vandooren, 2009). These are mainly related to the initial stages of benzene oxidation and include the chemistry of the phenyl radical and the fate of the oxygenated C₆ and C₅ species. In this context, a detailed kinetic mechanism for benzene oxidation and combustion is further developed and validated against all the above

premixed flame data and data from shock tubes, stirred and flow reactors. Initial and boundary conditions for all validation targets are summarized in Tables 5.1-5.6. A systematic approach is adopted aiming to address existing uncertainties. The presentation follows the chemistry of the fuel from its initial breakdown to small hydrocarbon species formation. Particularly, benzene and the phenyl radical chemistry is primarily assessed followed by a re-evaluation of the phenol/phenoxy chemistry and the chemistry of key C₅ species. Secondary paths to small hydrocarbons are also discussed.

	Flame A	Flame B	Flame C	Flame D	Flame E	Flame F
Reference	Bittner and Howard, 1981	Defoeux <i>et al.</i> , 2005	Yang <i>et al.</i> , 2007	Detilleux and Vandooren, 2009		
ϕ	1.8	2.0	1.78	0.7	1.0	2.0
C₆H₆ (mole fraction)	0.135	0.118	0.095	0.030	0.030	0.120
O₂ (mole fraction)	0.565	0.442	0.405	0.290	0.200	0.440
Ar (mole fraction)	0.300	0.440	0.500	0.680	0.770	0.440
\dot{m} (mg/cm ² s)			2.1	2.931	2.984	3.102
u_0 (cm/s)	50	35				
P (mbar)	26.7	50	40	45	45	45

Table 5.1 Experimental conditions for benzene laminar premixed flames computed in the present work. Information is exclusively based on the explicit data given in original references. In all flames the measured temperature profile was imposed on computations.

	JSR	PSR
Reference	Ristori <i>et al.</i> , 2001	Chai and Pfefferle, 1998
ϕ	1.5	1.02
C₆H₆ (mole fraction)	0.15	0.0051
O₂ (mole fraction)	0.75	0.2013
N₂ (mole fraction)	99.12	-
Ar (mole fraction)	-	0.7936
T (K)	1100 - 1350	900 - 1300
P (atm)	1	0.46
τ_{res} (s)	0.07	0.05
V (cm³)	30.5	0.011

Table 5.2 Experimental conditions for benzene jet (JSR) and perfectly (PSR) stirred reactors computed in the present work. Information is exclusively based on the explicit data given in original references.

	PFR
Reference	Emdee <i>et al.</i> , 1992
ϕ	0.91
C₆H₆ (%)	0.1495
O₂ (%)	1.230
N₂ (%)	98.6204
T_{in} (K)	1096
P (atm)	1
τ_{res}(s)	0.15

Table 5.3 Experimental conditions for benzene flow reactor computed in the present work. Information is exclusively based on the explicit data given in original references.

	PFR 1	PFR 2	PFR 3
Reference	Lovell <i>et al.</i> , 1989	Alzueta <i>et al.</i> , 2000	
ϕ	pyrolysis	1/1274	pyrolysis
C₆H₅OH (%)	0.2016	0.0028	0.005
O₂ (%)	-	25	-
H₂O (%)	-	4.7	2.0
T_{in} (K)	1162	900 - 1500	900 - 1500
P (atm)	1	1.036	1.036
τ_{res}(s)	0.18	115/T(K)	165/T(K)

Table 5.4 Experimental conditions for phenol plug flow reactor pyrolysis and oxidation experiments considered in the present work. Information is exclusively based on the explicit data given in original references. In all cases nitrogen was the dilution gas.

	τ_{ign} 1	τ_{ign} 2
Reference	Burcat <i>et al.</i> , 1986	
ϕ	1.0	2.0
C₆H₆ (%)	1.69	1.35
O₂ (%)	12.675	5.09
T (K)	1250 - 1650	1300 - 1850
P₅ (atm)	2.04 – 3.01	2.05 – 3.02

Table 5.5 Experimental conditions for ignition time delay experiments considered in the present work. Information is exclusively based on the explicit data given in original references. In all cases argon was the dilution gas.

	PFR 1	PFR 2	PFR 3	PFR 4	PFR 5
Reference	Alzueta <i>et al.</i> , 1998				
p-C₆H₄O₂ (%)	0.0052	0.0108	0.0081	0.0064	0.004
O₂ (%)	0.005	0.005	0.1	4.1	3.8
H₂O (%)	2.4	5.1	1.8	1.8	1.6
CO (%)	-	-	-	-	0.014
T_{in} (K)	600 - 1400	600 - 1400	600 - 1400	600 - 1400	600 - 1400
P (atm)	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
τ_{res}(s)	210/T(K)	202/T(K)	240/T(K)	197/T(K)	220/T(K)

Table 5.6 Experimental conditions for p-benzoquinone plug flow reactor pyrolysis and oxidation experiments considered in the present work. Information is exclusively based on the explicit data given in original references. In all cases nitrogen was the dilution gas

5.2 Benzene And Phenyl Radical Chemistry

A snapshot of benzene destruction paths corresponding to the rich benzene flame of Yang *et al.* (2007) (Flame C, Table 5.1) and to the stoichiometric benzene flame of Detilleux and Vandooren (2009) (Flame E, Table 5.1), is depicted in Fig. 5.1. The graph presents major carbon paths up to C_2H_2 formation (solid lines), while only the formation routes of key C_1 and C_2 species are shown (dashed lines). Presented rate-of-production analyses for Flames C and E have been performed at the 50% of fuel consumption (0.53 and 0.85 cm above burner surface respectively). Figure 5.2 presents comparison between experimental data and numerical results for benzene consumption profiles in the four rich flames computed in the present work. Note that for the rich Flames A and F, temperature profiles have been shifted for 1 mm. The initial steps of the benzene breakdown process appear relatively well established (Richter and Howard, 2002). A crucial issue is the branching between abstraction (phenyl) and addition reactions leading to oxygenated (phenol/phenoxy) and/or higher C_6 (cyclohexane) species.

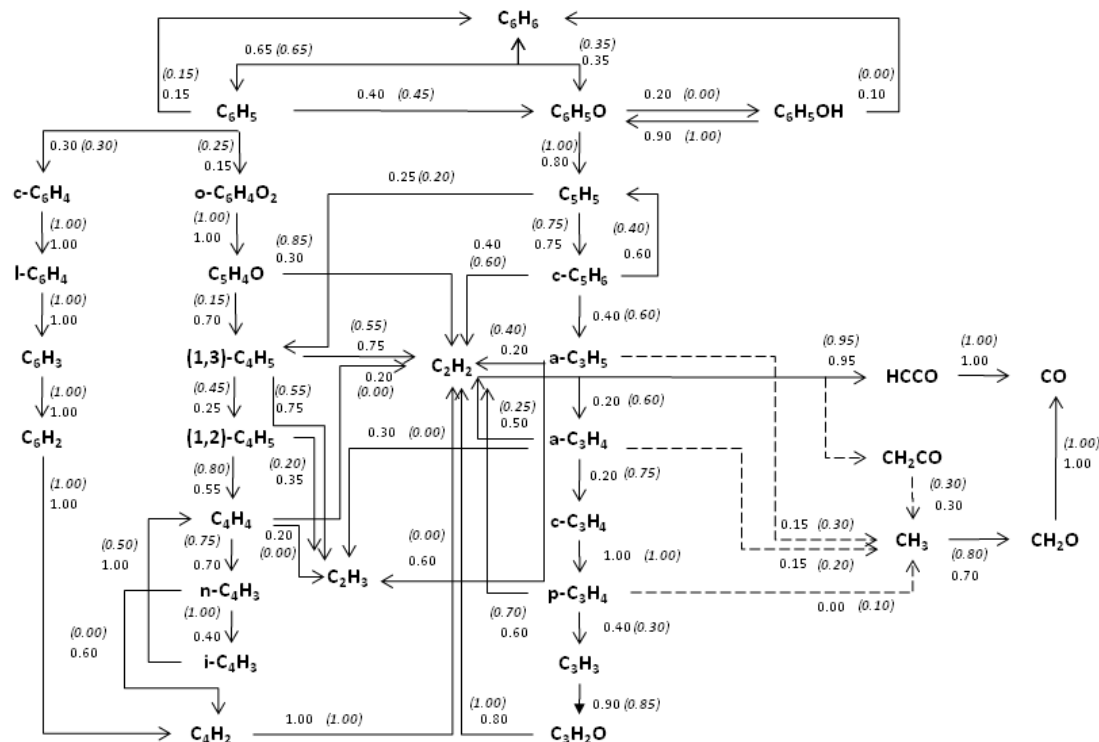
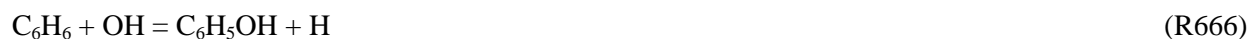


Figure 5.1 Major reaction carbon pathways up to and including acetylene formation in (a) the stoichiometric ($\phi = 1.00$), low pressure ($p = 45$ mbar) laminar premixed benzene flame of Detilleux and Vandooren (2009) (plain numbers) and in (b) the rich ($\phi = 1.78$), low pressure ($p = 40$ mbar) laminar premixed benzene flame of Yang *et al.* (2007) (numbers in parenthesis). Dash lines correspond to key C_1 and C_2 species formation routes (see text).

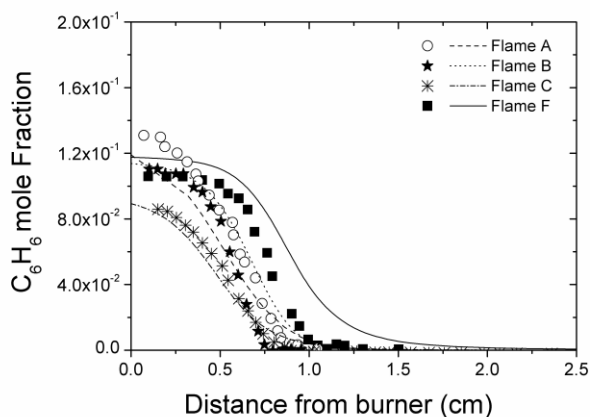


Figure 5.2 Computed (lines) and experimental (symbols) benzene profiles in the rich Flames A-C and F.

Reactions with H and OH radicals predominantly lead to phenyl radical formation. Reaction R661 is the dominant phenyl formation path in all rich flames, while reaction R665 dominates under stoichiometric and lean (both flame and reactors) environments. The experimentally determined rate constant of Kiefer *et al.* (1985), (shock tube experiments with the laser-schlieren technique and MBMS) also in agreement with the more recent theoretical estimation (calculations with a modified G2M scheme) of Mebel *et al.* (1997), was retained for the above reaction R661. The branching ratio between the OH abstraction and addition paths is of the order of 20:1. The preferred rates of Baulch *et al.* (2005), which are in close agreement with the recent evaluation of Seta *et al.* (2006), have been adopted for reactions R665 and R666. On the other hand, the addition path R664 dominates for the C_6H_6+O reaction, even at combustion temperatures, as also supported by theoretical calculations (Nguyen *et al.*, 2007). With the present choice of rates, 70% of benzene consumption in rich environments, e.g. both Flame C and the PSR of Ristori *et al.* (2001), goes through phenyl radical, whereas the remaining is channeled primarily via phenoxy. Under leaner flame conditions, Flame D ($\phi = 0.70$), the relative ratio for C_6H_5/C_6H_5O formation from the initial fuel breakdown, becomes 0.55/0.45, while in the lean ($\phi = 0.91$) plug flow reactor of Emdee *et al.* (1992), benzene is equally consumed to both phenyl and phenoxy radicals. The molecular decomposition of C_6H_6 (reaction R670) does not contribute to benzene consumption, but instead proceeds in the reverse direction forming benzene accounting for a modest (less than 7% even in the rich ($\phi = 2.00$) high temperature premixed flame of Detilleux and Vandooren, 2009) fraction of the total phenyl radical consumption rate. Figure 5.3 presents computed phenyl radical profiles in Flames A-C and in the rich ($\phi = 1.80$) flame of Richter *et al.* (2000). In all cases, there is more than satisfactory agreement, suggesting that the overall phenyl radical chemistry is adequately captured. In more detail, in the case of Flame A (Bittner and Howard 1981; Richter *et al.*, 2000) both peak levels and peak location are excellently captured, while the profile shape is broader. In the case of Defoeux *et al.* (2005), agreement with peak levels and profile width is very good, although the predicted peak location is slightly shifted to the right. Note that, Yang *et al.* (2007), provide only a

single peak value, that is also very well predicted. All the above may also suggest uncertainties in the thermodynamics of the equilibrated C_6H_5/C_6H_5O system in the post flame regime.



The complexity of phenyl radical destruction chemistry is well documented (Richter and Howard, 2000; 2002; Sebbar *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2000). In the present kinetic scheme, the phenyl radical is assumed to undergo isomerization reactions to linear C_6H_5 species (1,3-hexadiene-5-yne-1-yl, 1- C_6H_5), abstraction reactions to cyclic C_6H_4 species (o-benzyne, c- C_6H_4), and reaction with HO_2 and O_2 leading to oxygenated compounds. Particularly, and as rate-of-production analyses indicate, the reaction with molecular oxygen is crucial. The reaction has been extensively studied both experimentally (Frank *et al.*, 1994) and theoretically (Tokmakov *et al.*, 2004; Sebbar *et al.*, 2008). However, there is relatively little direct kinetic information available for the above $C_6H_5+O_2$ reaction. There are limited experimental determinations (Yu *et al.*, 1994; Gu *et al.*, 2007), all at low temperatures, and there is no general consensus, both on the product distribution and branching ratios as well as its pressure dependence (Tokmakov *et al.*, 2004; da Silva *et al.*, 2008). Generally, the reaction is thought to proceed through the formation of the phenyl peroxy radical (C_6H_5OO) intermediate, the latter decomposing fast to form stable products (see reactions R677, R678, R.I and R.II below) (Xu *et al.*, 2007). The phenoxy path is found to be dominant under all temperature and pressure conditions relevant to this work. Frank *et al.* (1994), assumed p-benzoquinone as the product of reaction R678. However, there is evidence suggesting o-benzoquinone to be the most likely product (Alzueta *et al.*, 2001; Richter and Howard, 2002) while the para isomer is more thermally stable (Frank *et al.*, 1994; Alzueta *et al.*, 1998). Additional paths are also possible, leading, for example, to cyclopentadiene and pyranyl, as also suggested by ab initio G2M calculations of Tokmakov *et al.* (2005), which were further experimentally investigated by Gu *et al.* (2007).

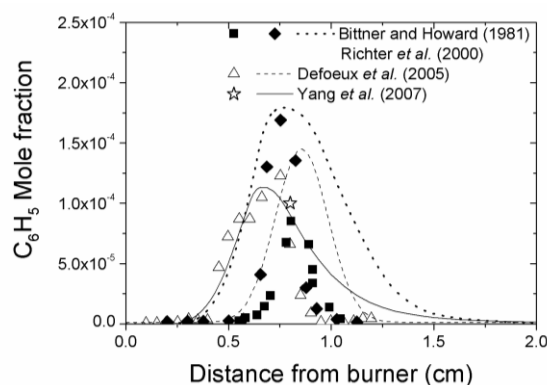


Figure 5.3 Computed (lines) and experimental (symbols) phenyl radical profiles in Flames A-C and in the rich ($\phi = 1.8$) flame of Richter *et al.* (2000).

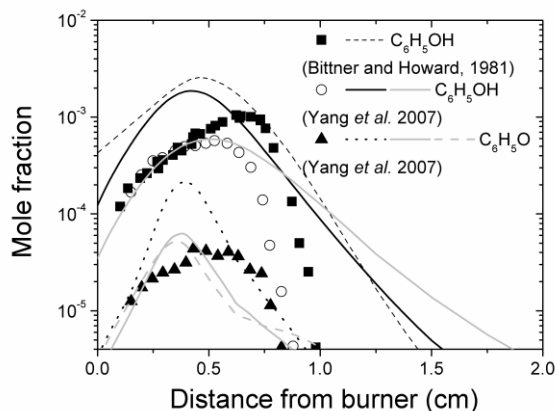


Figure 5.4 Computed (lines) and experimental (symbols) phenol and phenoxy radicals profiles in Flame A and Flame C. Solid grey lines correspond to computations obtained using the provisional $C_6H_5+O_2$ product distribution based on the work of Tokmakov *et al.*, (2005). Dashed grey lines correspond to $C_6H_5+O_2$ rate sensitivity computations using the total rate of Emdee *et al.* (1992) with the branching ratio of Frank *et al.*, (1994) (see text).

Earlier modelling work assumed phenoxy as the sole reaction product (Lindstedt and Skevis, 1994; Richter and Howard, 2002) leading to severe over-predictions of C_6H_5O concentrations in flames. Here, and in the absence of any direct rate constant determination for the C_5 pathways (reactions R.I and R.II), the reaction products are specified as phenoxy and o-benzoquinone, with the rate constant of Frank *et al.* (1994) adopted for both channels. This results in a branching ratio 3:1 in favour of reaction (673), leading to over-predictions of more than a factor of 2.5 for both phenol and phenoxy radical in Flame C, Fig. 5.4, and to p-benzoquinone levels almost 10 times higher than the experimental data of Chai and Pfefferle (1998). On the other hand, computations in the lean ($\phi = 0.91$) and rich ($\phi = 1.5$) atmospheric pressure reactors of Emdee *et al.*, (1992), and Ristori *et al.*, (2001), respectively, result in very good agreement for phenol, Fig. 5.5. The addition channel R673 is indeed dominant at lower temperatures and relatively high pressures. However, for high temperatures and lower pressures, adduct stabilization may be not easily achieved. Indications from similar reactions (Alzueta *et al.*, 1998), e.g. $C_2H_3+O_2$, suggest possible β -scission processes leading to ring opening. In order to assess such a possibility, a very tentative computation has been performed including paths R.I and R.II. The total rate of Frank *et al.* (1994) has been retained and an activation energy of 26.5 kJ/mol (which is the apparent activation energy of the total reaction rate) has been assigned to both reactions R.I and R.II. Also, based on the theoretical work of Tokmakov *et al.* (2005), a relative branching ratio of 50:30:10:10 for reactions R677:R678:(R.I):(R.II) has been assumed. Such a product distribution leads to a branching ratio of 80:20 in favour of C_5 paths and results in a perfect matching of phenol and phenoxy levels in Flames A and C, Fig. 5.4. Further, the total rate for reactions R677 and R678 given by Frank *et al.* (1994) is more than 20 times faster than the rate of Emdee *et al.* (1992). An alternative computation using the total rate of the latter with the product distribution of the former, resulted in excellent agreement for both phenol and phenoxy in Flame C, but more than five times over-predictions for phenyl. The above discussion is summarized in Fig. 5.4, where solid grey lines correspond to computations obtained using the provisional $C_6H_5+O_2$ product distribution based on the work of Tokmakov *et al.* (2005), and

dashed grey lines correspond to $C_6H_5+O_2$ rate sensitivity computations, using the total rate of Emdee *et al.* (1992) with the branching ratio of Frank *et al.* (1994). Clearly, as also suggested (Alzueta *et al.*, 2000), the rate of Frank *et al.* (1994) is rather fast, at least for the present conditions (note that originally the rate had experimentally derived for a pressure of about 2 bar), and it can be argued that a somewhat slower rate coupled with a product distribution in favour of C_5 species will accommodate the early part of the flame. Although there is no evidence to solidly support such a choice, it is clear that further investigation of the $C_6H_5+O_2$ reaction is needed. Finally, note that the above augmented kinetic scheme (i.e. including reactions R.I and R.II) for the $C_6H_5+O_2$ reaction also results in slightly superior agreement between computed and measured $c-C_5H_6$ levels in the flame of Yang *et al.* (2007).

With the current choice of rates, the mechanism accurately captures the phenol to phenoxy ratio and their relative peak locations. This indicates that their destruction chemistry can be at least adequately described. Results obtained for phenol pyrolysis (Lovell *et al.*, 1989) and oxidation (Alzueta *et al.*, 2000), Fig. 5.6, further support this argument. In particular, both CO and C_5H_6 levels are well captured, except for very early residence times, where plug flow conditions are questionable. On the other hand, some discrepancies are observed for benzene levels at longer residence times. Note that reaction path analysis indicates that benzene is exclusively formed directly from phenol through reaction R666 with other formation paths (e.g. C_3+C_3 , C_2+C_4 , C_1+C_5) being negligible (less than 1% of the total C_6H_6 formation rate for a residence time of 0.1 s). In any case, numerical results are within a factor of two of the measured values. Generally, phenol is exclusively consumed to phenoxy radical, however slightly different pathways predominate under specific conditions. Particularly, phenol pyrolysis is initiated by reaction R680, followed by phenoxy decomposition, reaction R679.

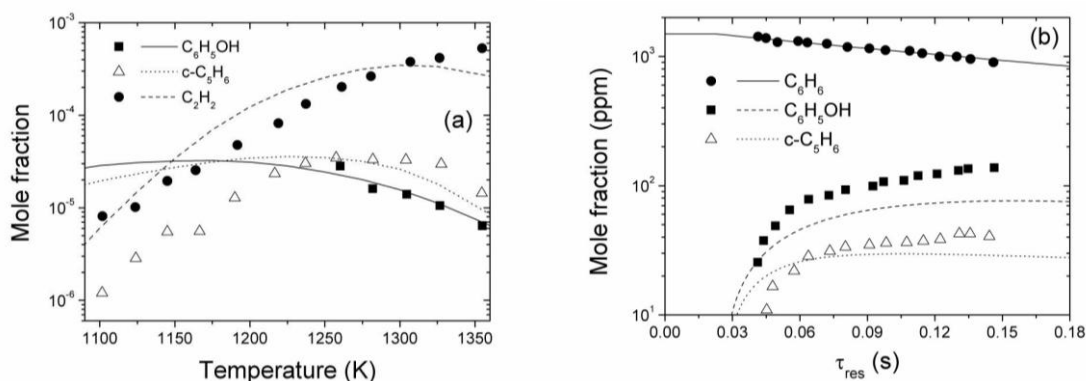
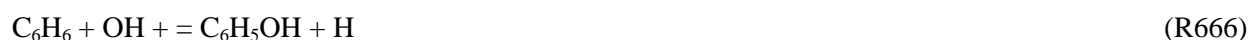


Figure 5.5 Comparison between computations (lines) and measurements (symbols) in (a) the rich ($\phi = 1.5$) atmospheric pressure JSR of Ristori *et al.* (2001), and (b) the lean ($\phi = 0.91$) atmospheric pressure PFR of Emdee *et al.* (1992)

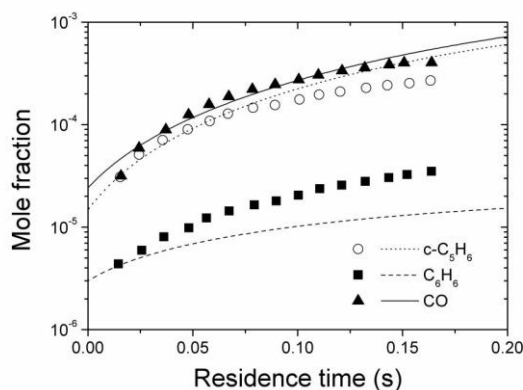


Figure 5.6 Comparison between computations (lines) and measurements (symbols) in the phenol flow reactor of Lovell *et al.* (1989).

The fall-off curves of Wang and Frencklach (1997) have been adopted for reaction R680. Further downstream, C_5H_5 reacts with phenol to produce phenoxy radicals, thus sustaining a chain mechanism. Under rich flame conditions, phenoxy is formed by H and OH radical abstraction reactions and is consumed by reaction R681, as suggested by Tan and Frank (1996). Abstraction reactions (Buth *et al.*, 1994) are generally unimportant as phenoxy destruction paths.



It has also been suggested that a possible phenol destruction path may involve unimolecular decomposition to cyclopentadiene and early CO formation. However, computations involving the rate of Xu and Lin (2006) have lead to unacceptable over-predictions of both CO and $c-C_5H_6$ levels in the dataset of Lovell *et al.* (1989), where this reaction is of major importance, while made no significant changes to any of the other targets (particularly in rich flames (Yang *et al.*, 2007) and JSR oxidation (Ristori *et al.*, 2001) and thus the above path is not included in the present mechanism.

The second major product of the $C_6H_5+O_2$ reaction is *o*-benzoquinone, as discussed above. Benzoquinone destruction chemistry is generally unclear. Alzueta *et al.* (1998, 2000), proposed two possible channels for the initial breakdown of *p*-benzoquinone ($p-C_6H_4O_2$), leading to 2,4-cyclopentadien-1-one (C_5H_4O) and 1,4-pentadiyne ($l-C_5H_4$).



Initial computations using both product paths with the rate constants of Alzueta *et al.*, resulted in factor of 20 over-predictions of $l-C_5H_4$ levels in Flames A and C. Assuming C_5H_4O as the sole product of both *p*- and *o*-benzoquinone decomposition leads to excellent agreement for C_5H_4 levels in both flames. Using the above choice of rates, decomposition of *o*-benzoquinone, reaction R691, is more than two orders of magnitude greater

than the decomposition of its para isomer, reaction R690, under the maximum temperature gradient conditions in Flame C, and the mechanism correctly reproduce CO and CO₂ exhaust levels in the p-benzoquinone pyrolysis and oxidation experiments of Alzueta *et al.* (1998), as is indicatively shown in Fig. 5.7. However, the sharp increase in CO₂ concentration is predicted to occur ca. 100K higher than in the experiments.

The C₆H₅+O₂ reaction is the dominant phenyl radical consumption route even in rich flames. Reaction path analyses indicate that phenyl linearization reactions are of secondary importance and that the H abstraction reaction to c-C₆H₄ (o-benzyne) is the second most important phenyl consumption path (up to 25% of the total rate in Flame C). Benzyne subsequently isomerizes to 1,3-dien-6-yne, initiating the linear C₆ chain. In Fig. 5.8, data from Flames A and B are compared to the computed sum of cyclic and linear C₆H₄ isomers, while both isomers are shown for Flame C. In all three flames, linear C₆H₄ is predicted to be dominant by up to a factor of 3. This is in contrast to earlier modeling work (Richter and Howard, 2002), where the more thermodynamically stable benzyne was reported to dominate. It should be noted that both Lindstedt and Skevis (1994) and Richter and Howard (2002) predict an earlier ring opening, through phenyl radical isomerization to the 1,3-dien-6-ynyl radical, leading to an almost a factor of 8 over-prediction of the overall C₆H₄ levels in Flame A (Richter and Howard, 2002). Improvement in the quality of predictions can partly be attributed to updated benzyne thermodynamics (Xu *et al.*, 2007; Goos *et al.*, 2011). Specifically, the heat of formation of benzyne has been changed from a value of 115 kcal/mole (Lindstedt and Skevis, 2000) to the most recent estimate of 110.21 kcal/mole (Goos *et al.*, 2011). This resulted in a five-fold increase in benzyne, bringing it in line with available experimental data.

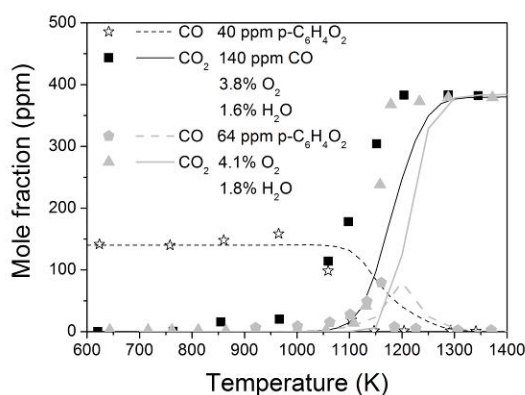


Figure 5.7 Computed (lines) and experimental (symbols) exhaust CO and CO₂ values in p-C₆H₄O₂ oxidation in a PFR (Alzueta *et al.*, 1998).

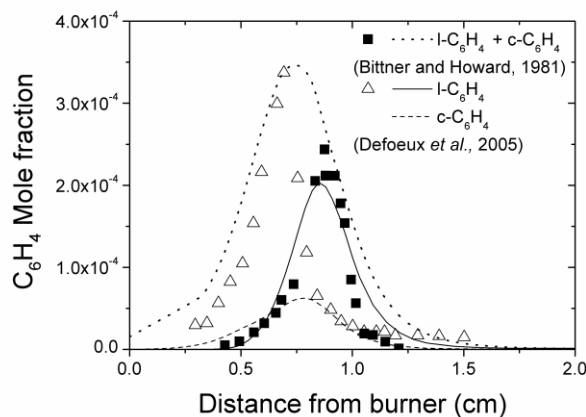


Figure 5.8 Comparison between computed (lines) and experimentally determined (symbols) C_6H_4 profiles in Flame A and Flame B.

5.3 Major Benzene Combustion Features And Cyclopentadiene Chemistry

Major benzene combustion features are generally satisfactorily predicted by the present mechanism. As a typical example, major species mole fraction profiles in Flames D-F are presented in Fig. 5.9a-d. Changes in absolute values and peak positions are excellently captured as a function of stoichiometry. Additionally, the model predictions for H and OH radicals in Flame A, Fig. 5.10, are also exceptionally good. Unfortunately, there are no experimental data for the above radicals in any of the more recent benzene flames.

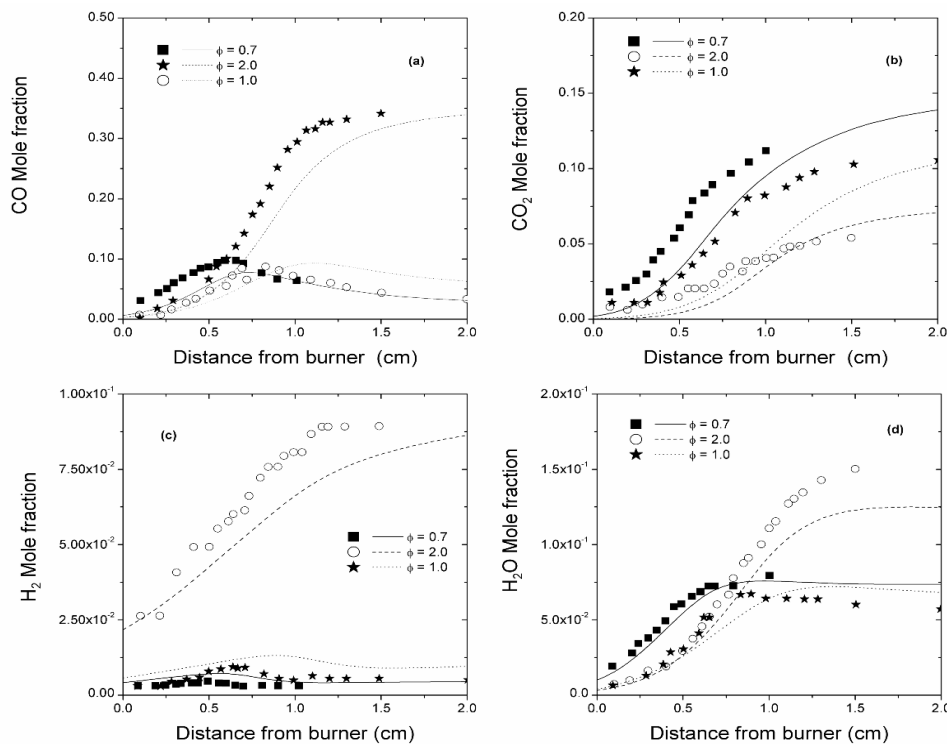


Figure 5.9 Comparison between computed (lines) and experimentally determined (symbols) (a) CO, (b) CO_2 , (c) H_2 and (d) H_2O in Flames D-F.

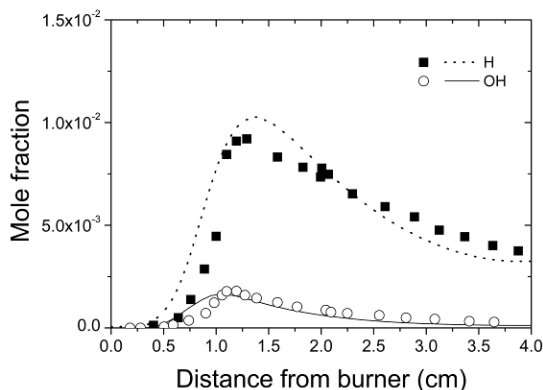


Figure 5.10 Comparison between computed (lines) and experimentally determined (symbols) H and OH radical profiles in the Flame A.

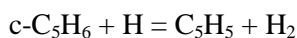
Ignition time delays for benzene mixtures of similar stoichiometries and at moderate pressures are also accurately reproduced. Typical results are shown in Fig. 5.11a for stoichiometric ($\phi = 1.0$) and rich ($\phi = 2.0$) $C_6H_6/O_2/Ar$ mixtures at a pressure of about 2.5 bar (Ristori *et al.*, 2001). Sensitivity analysis for the peak temperature gradient in the case of the rich mixture at a temperature of 1400 K is presented in Fig 5.10b. Note that, an increase in the rate constant of a reaction with positive logarithmic sensitivity coefficient would result in a decrease in the ignition delay times. Apart from the main chain branching step, $H+O_2 = OH+O$, reaction sequences involving phenoxy and cyclopentadienyl radicals appear to control system reactivity. Particularly, phenoxy decomposition to C_5H_5 and oxidation of the latter through ring opening to C_4 species enhance the overall reactivity. Competing with the above sequence is the chain termination reaction R610, which depletes the two most active radicals in the benzene oxidation process. A large negative effect is also observed for the similar H radical addition to phenoxy, reaction R680.

Cyclopentadienyl radical levels tend to be over-predicted, with cyclopentadiene under-predicted. Path analysis in Flame C shows that C_5H_5 mainly forms $c-C_5H_6$ through reaction R610 while the linearization reaction is less important (approximately 20% of the total rate).



There are uncertainties regarding the rate and fall-off curves of reaction R610. Use of the rate constants of Tokmakov *et al.* (2004), for the dissociation reaction resulted in an unacceptable $c-C_5H_6/C_5H_5$ ratio. Roy *et al.* (2001) proposed a temperature dependant rate constant for the addition reaction with a peak value of about $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This value is in agreement with the high pressure limit rate of both studies (Tokmakov *et al.*, 2004; Roy *et al.*, 2001), for the dissociation reaction. Here, a rate constant of $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the addition reaction is used as a conceivable upper limit. Cyclopentadiene is mainly consumed by reactions R599 and R602, at a 3:2 branching ratio.





(R602)

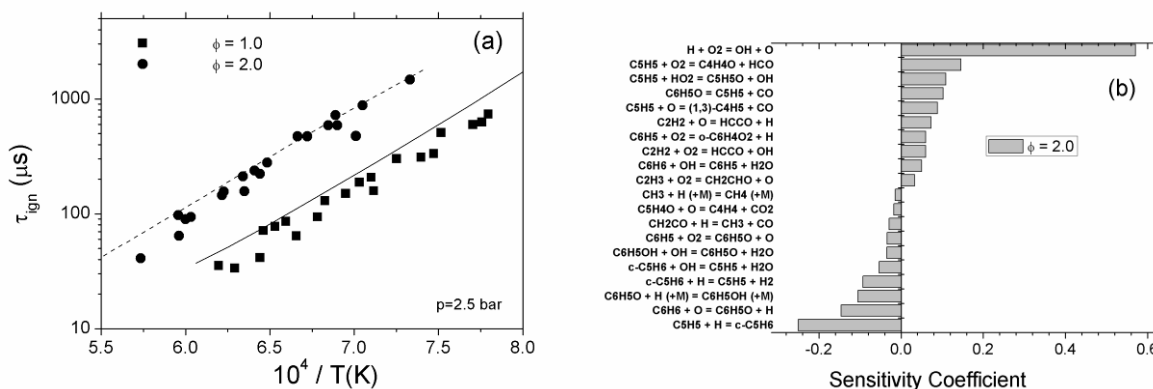


Figure 5.11 (a) Ignition time delays for $\text{C}_6\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ mixtures (Burcat *et al.*, 1986) (b) Temperature gradient sensitivity coefficients for the $\phi = 2.0$ case.

The rate of Roy *et al.* (2001), which is more than an order of magnitude slower than that of Emdee *et al.* (1992), has been assigned to (598), but the rate of Richter and Howard (2002) has been retained for (595). Use of the rate of Roy *et al.* (2001) for the latter reaction, results in unacceptable C_5H_5 over-predictions in all flames. Cyclopentadienyl levels are generally well predicted for Flame A, but are over-predicted by a factor of 3 (in line with the generally observed phenoxy levels over-prediction) in Flame C, Fig. 5.12b. Furthermore, peak cyclopentadiene levels are very well predicted in the flame of Bittner and Howard (1981) and in stirred reactors (Fig. 5.5) but are under-predicted by 50% in Flames B and C (see Fig. 5.12a).

In order to gain more insight in the $\text{C}_5\text{H}_5/c\text{-C}_5\text{H}_6$ system, sensitivity analyses were performed at their peak locations for the case of the rich Flame C of Yang *et al.* (2007). Results are presented in Fig. 5.13. Sensitivity analysis clearly reveals that the reactions that are responsible for the development of both species profiles are identical. This indicates that the chemistry of both species is closely linked and decreasing the levels of one (e.g. C_5H_5) will increase the levels of the other (e.g. $c\text{-C}_5\text{H}_6$). This, at least in principle, can be achieved in three distinct ways. The first involves a decrease in phenoxy radical levels which in turn can be achieved by channelling the products of the $\text{C}_6\text{H}_5+\text{O}_2$ reaction away from phenoxy and more into either benzoquinone (as indicated by sensitivity analysis) or C_5 species (as discussed earlier in the text). Alternatively, decreases in phenoxy levels are also expected by assuming $c\text{-C}_5\text{H}_6$ to be a primary product of the $\text{C}_6\text{H}_6+\text{O}$ reaction (as suggested by the recent work of Taatjes *et al.*, 2010). A second option would be to increase the rate of cyclopentadienyl radical linearization through e.g. decreasing the heat of formation of the linear C_5H_5 isomer. A final option would be to alter the relative thermodynamic stability of the $\text{C}_5\text{H}_5/c\text{-C}_5\text{H}_6$ system. However, the heats of formations of both species appear relatively well established and computations performed by using a higher heat of formation value that has recently appeared in the literature (da Silva *et al.*, 2010) for C_5H_5 did not result in any appreciable changes in its predicted levels. Given the above uncertainties and the level of agreement

for C_3 and C_4 species that are direct products of C_5H_5 destruction chemistry, the current choice of rate constants and thermochemistry appears adequate.

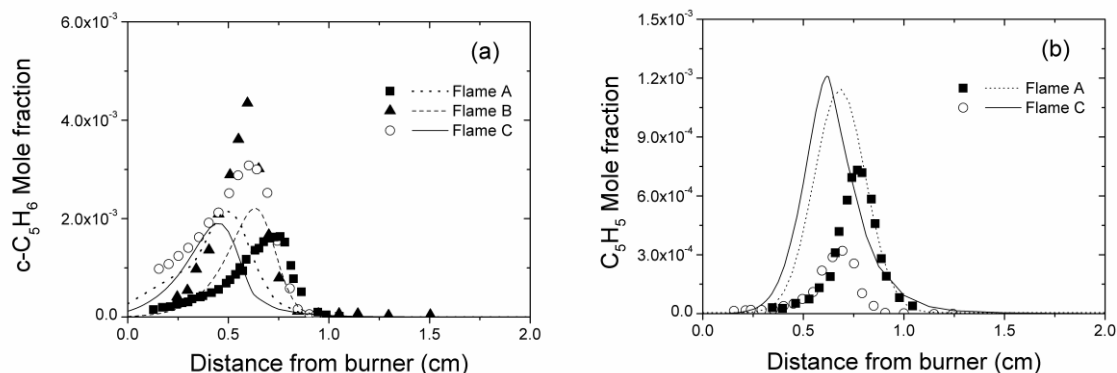


Figure 5.12 Computed (lines) and experimental (symbols) (a) cyclopentadiene and (b) cyclopentadienyl radical profiles in Flames A-C.

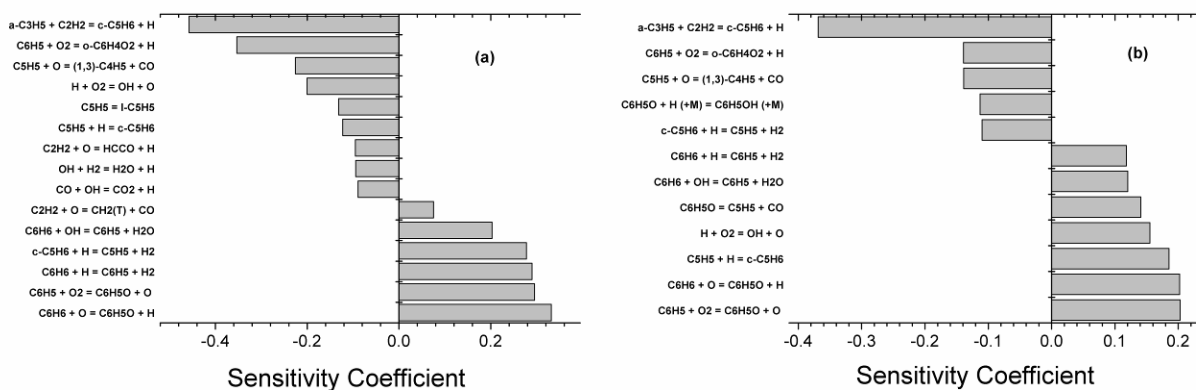


Figure 5.13 Computed sensitivity coefficients for the peak (a) cyclopentadiene and (b) cyclopentadienyl radical levels in the rich Flame C.

5.4 Secondary Paths In Benzene Premixed Flames

The destruction chemistry of C_5 species largely determines the levels of C_4 and C_3 intermediates in rich benzene flames. The C_4 chain is initiated by reactions R611 and R634 leading to 1,3-butadienyl radical formation.



The latter is almost equally consumed either to the dominant 1,2- C_4H_5 radical (through isomerization reaction) or to vinyl radical and acetylene (via decomposition reaction), thus initiating the C_2 chain. Total C_4H_5 levels are very well captured in Flame C, as presented in Fig. 5.14c. Vinylacetylene is the dominant C_4 species in all flames and is also a major product of 1,2- C_4H_5 destruction. Vinylacetylene levels for Flames A and B shown in Fig. 5.14b, are very well predicted; however the agreement in Flame C is rather poor (a factor of 2.5 under-

prediction). Note that measured values in the latter flame are an order of magnitude higher than the other two flames, well above the reported experimental uncertainty ($\sim 40\%$) expected in such a measurement (Yang *et al.*, 2007), while computations naturally indicate very similar values for all flames. Vinylacetylene is almost exclusively consumed to the $n\text{-C}_4\text{H}_3$ radical which in turn isomerizes to the dominant $i\text{-C}_4\text{H}_3$ radical. The agreement for C_4H_3 levels in Flame C is very satisfactory, as shown in Fig. 5.14a.

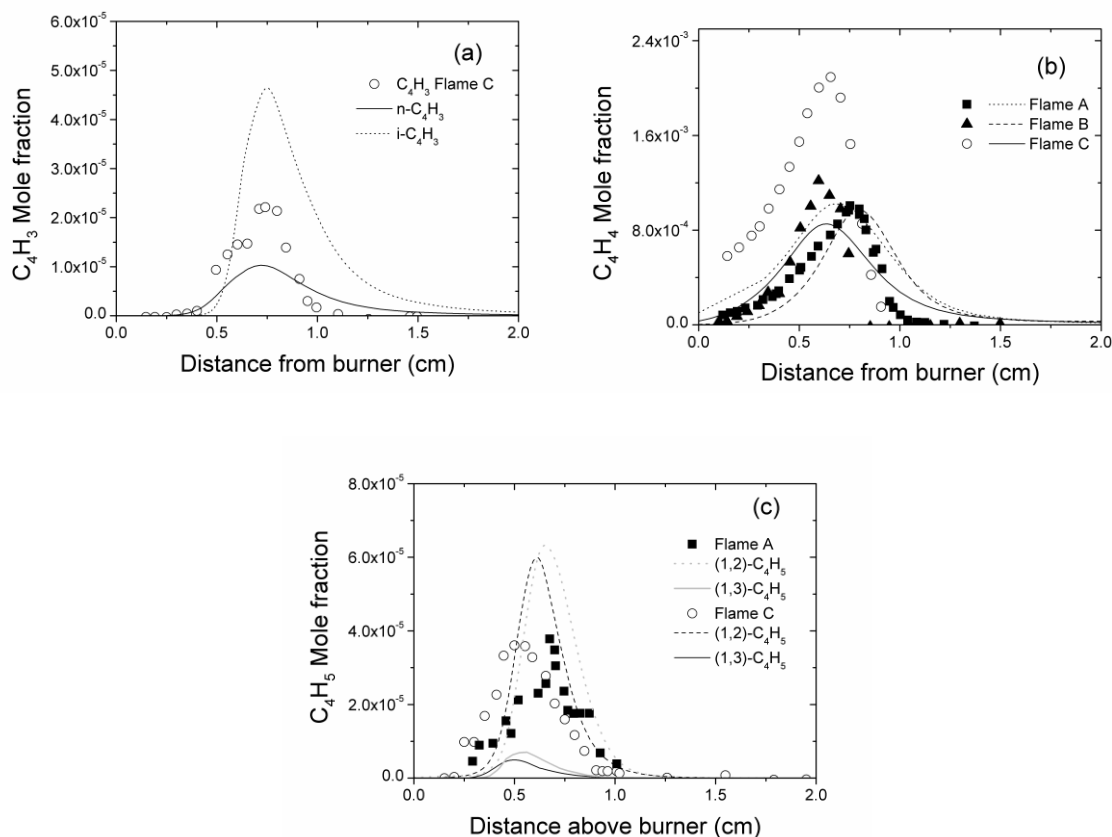
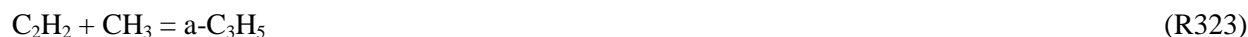


Figure 5.14 Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) (a) C_4H_3 (b) C_4H_4 and (c) C_4H_5 species profiles in Flames A-C.

The C_3 chain is initiated by reaction R599 and allyl radical levels are acceptably predicted (within a factor of two overprediction in Flame C). Subsequently, the allyl radical is consumed to $a\text{-C}_3\text{H}_4$ and C_2H_2 through unimolecular decomposition reactions R326 and R323 respectively, at a 3:2 ratio.



Allene then isomerizes to propyne through the cyclic C_3H_4 intermediate (reactions R337 and R338). Note that recent experimental investigations of C_3H_4 isomers in flames (Hansen *et al.*, 2009), provide significant insight in

unraveling the pressure dependency and isomerization patterns of the C_3H_4/C_3H_3 system and is the subject Chapter 4. With the current choice of rates for the above reactions R337 and R338, excellent agreement is observed for both total C_3H_4 peak values and profile shape for the dataset of Yang *et al.* (2007), as presented in Fig 5.15. Additionally, computations reproduce the 3:2 propyne to allene peak levels ratio quoted in Yang *et al.*, (2007). Defoeux *et al.* (2005), and Bittner and Howard (1981) do not distinguish between C_3H_4 isomers. However, Defoeux *et al.* (2005) explicitly state that experimental data can be ascribed to either allene or propyne. As shown in Fig 5.16, the agreement is very good if measured values are assigned to allene, but a factor of two over-prediction is observed if values are assigned to propyne. The same argument holds true for the data of Bittner and Howard, see also Fig 5.16. Such an over-prediction can be attributed to the rate and product distribution on the H radical attack on cyclopentadiene. It is possible that either the rate of reaction R599 is too fast, or that competing reactions leading for example to C_5H_7 species are too slow. In any case, and given the overall over-prediction of the phenoxy radical, the level of agreement of C_3 species is satisfactory.

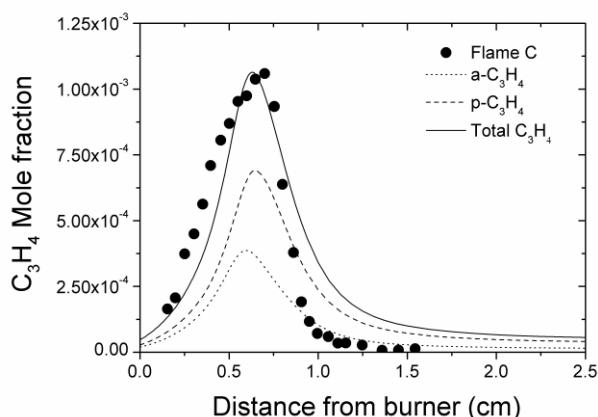


Figure 5.15 Comparison between computations (lines) and experimentally determined (symbols) C_3H_4 species profiles in Flame C.

Propargyl radical is also mainly a product of C_5 chemistry, through the isomerization of cyclopentadienyl to the 1-pentyne-3-ene-5-yl radical and unimolecular decomposition of the latter. A not insignificant path, of the order of 25% of the total C_3H_3 formation rate in the flame of Defoeux *et al.* (2005), comes directly from benzene isomerization reactions. On the other hand, propargyl radical is mainly consumed to propynal, which quantitatively decomposes to acetylene. Predictions of propargyl levels are in excellent agreement with experimental data in the Flame A and a factor of 2 lower in the Flame B. On the contrary, the model fails to capture propargyl data of Flame C. Nevertheless, note that the measured C_3H_3 values of Yang *et al.* (2007) are significantly higher than the corresponding experimental values (Bittner and Howard, 1981; Defoeux *et al.*, 2005) by factors of 10 and 4 respectively. Such a discrepancy is surprising, given the fact that all flames operate at almost identical conditions. The above discussion is summarized in Fig 5.17. Finally note here that for the benzene fueled premixed flames examined in the present work, the chemistry of C_3 species is significantly

different than in cases of other fuels, where, for example C_3H_3 chemistry largely determines the levels of C_6H_6 (as in intermediate/product species).

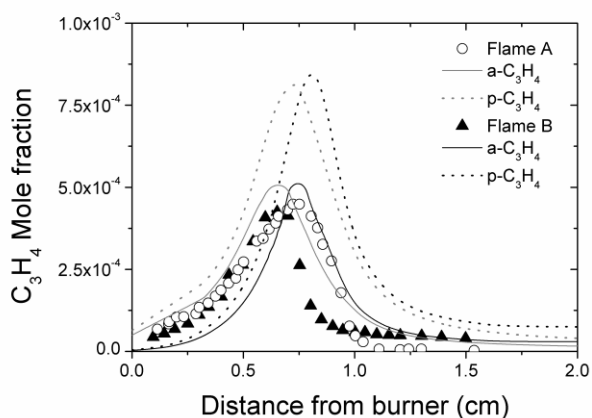


Figure 5.16 Comparison between computations (lines) and experimentally determined (symbols) C_3H_4 species profiles in Flame A and Flame B.

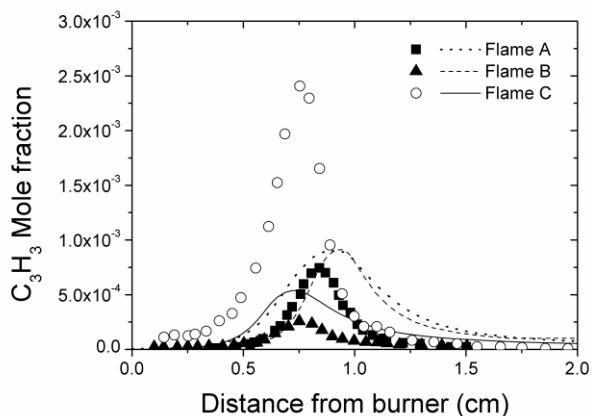


Figure 5.17 Comparison between computations (lines) and experimentally determined (symbols) propargyl radical profiles in Flames A – C.

Vinyl radical chemistry is also coupled to the C_4 chain, with reactions R513 ($C_2H_2 + C_2H_3 = 1,3-C_4H_5$) and R467 ($C_2H_2 + C_2H_3 = C_4H_4 + H$) being the dominant C_2H_3 formation paths. Vinyl radical predictions in Flame C are excellent, Fig 5.18. Ethylene, as also shown in Fig 5.18, is very well predicted in both Flames A and B. In both cases C_2H_4 is a product of C_1 species recombination, either directly (e.g. $^3CH_2 + CH_3 = C_2H_4 + H$, reaction R75) or indirectly through methyl radical recombination to ethane and subsequent abstraction reactions to C_2H_5 and unimolecular decomposition of the latter. The same pathways are also responsible for ethylene formation in Flame C. However, the measured C_2H_4 values in the latter flame are almost a factor of 3 higher than those reported in Flame B while the computed values are in close agreement with the other two similar flames, and lie

almost on the average of the two datasets. Given the fact that Flames A and B are almost identical, the variation in the measured profiles is an indication of the experimental uncertainty.

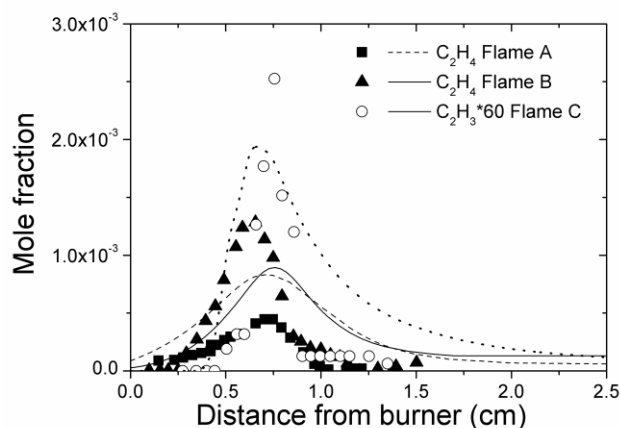


Figure 5.18 Comparison between computed (line) and experimentally determined (symbols) C_2 species profiles in Flames A – C.

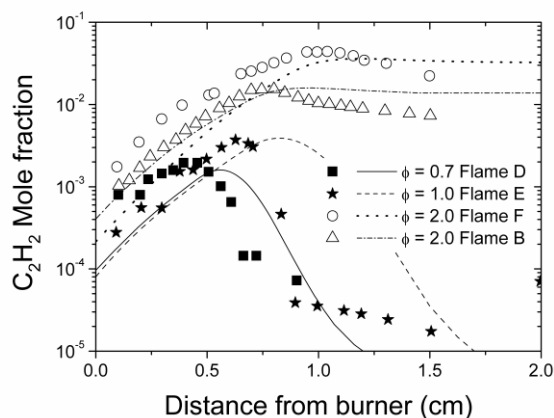
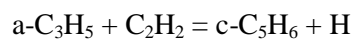


Figure 5.19 Computed (lines) and experimental (symbols) acetylene profiles in Flame B and in Flames D–F.

Further downstream in the carbon path, acetylene formation is primarily due to C_5 species destruction chemistry, with reactions R599 and R633 accounting for about 40% (with a relative ratio of 1) of the total formation rate. Unimolecular decomposition of propynal, reaction R416, provides another 25% of C_2H_2 formation rate, while other C_2 - C_4 paths being of less importance. The agreement for acetylene is very good in all flames considered, as shown in Fig. 5.19. Particularly, the mechanism captures both acetylene rise in the early part of the flames and its peak value across a wide stoichiometry spectrum ($\phi = 0.7 - 2.0$) and wide range of values (spanning almost two orders of magnitude).





(R599)

Finally, the present model results in good agreement with the methane profile of Bittner and Howard and the point measurement of Defoeux *et al.* (2005), as shown in Fig 5.20.

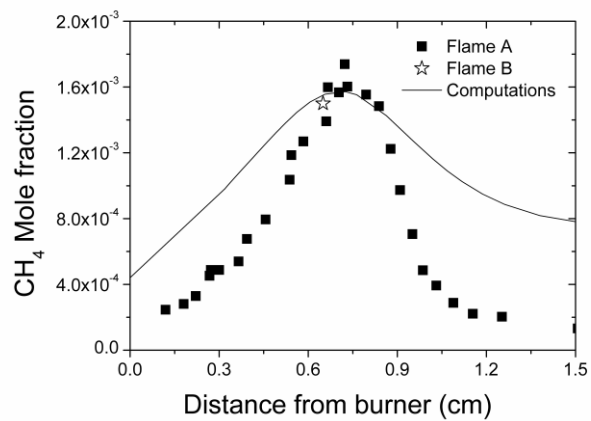


Figure 5.20 Computed (lines) and experimental (symbols) methane profiles in Flame A and in Flame C.

PART C: – Detailed kinetic modeling of SOFC components

Chapter 6 – Detailed kinetic modeling of methane and biogas thermal partial oxidation reforming and pyrolysis

Chapter 6 Summary

A very promising technology for SOFC reforming applications involves thermal partial oxidation (TPOX) in an inert porous material. In order to achieve efficient operation in the absence of a catalyst, high temperatures in excess of 1000 K are required. However, high temperatures combined with fuel rich reformat mixtures provide ideal conditions for carbon deposits. Efficient operation of the fuel cell system requires not only optimization of the hydrogen/syngas yield, under a wide range of operating conditions, but also minimization of the potentially harmful carbonaceous species formation. The present Chapter 6 provides extensive numerical investigation of the methane thermal partial oxidation reforming potential. Experimental data from a prototype TPOX reformer operating with methane are successfully simulated utilizing the reactor network approach incorporating the detailed kinetic mechanism presented in the previous Part B of the thesis. Computational results are further used to identify the elementary kinetic pathways for hydrocarbon fuel partial oxidation, molecular growth and pollutant formation as well as to identify optimum reformer operating conditions. Subsequently detailed simulation of the atmospheric pressure pyrolysis of pure methane and of a methane/ethane mixture in a laboratory scale plug flow reactor is performed. Pyrolysis studies can in principle provide great insight in the thermal partial oxidation reforming since it can be considered as the TPOX extreme regime. Both N_2 and CO_2 have been utilized as a diluent gas in and a numerical investigation of the role of CO_2 as a diluent or as an oxidizer has been conducted. Exhaust C_1 - C_6 gaseous species have been adequately modelled. A numerical parametric investigation for the reforming potential (in terms of syngas efficiency) of different biogas fuels (varying CO_2 levels in the initial fuel mixture), have also been conducted.

6.1 Methane Thermal Partial Oxidation

6.1.1 TPOX reactor design and operation

The experimental investigation of the partial oxidation process of methane was performed in an alumina mixer porous⁸ TPOX reactor⁹. Detailed information on the reactor design can be found in Al-Hamamre (2009) and thus only a short description of the reactor itself and of the experimental setup used will be presented here. The reaction zone comprises an alumina (Al₂O₃) fiber static-mixer porous media structure and silicon carbide (SiC) foams. The reformer consists of an initial conical section followed by a longer cylindrical section, as shown in Fig. 6.1. The reaction front (oxidation zone) is stabilized in the diverging conical section while the reforming reactions take place in the subsequent cylindrical section (100 mm diameter), especially at higher thermal loads (higher inlet velocities provoking the attainment of the reforming required residence time to be reached further downstream inside the reactor). An insulation layer was used in order to reach near adiabatic conditions. The process air was preheated (up to 700 °C) and premixed with methane just before entering the porous reaction zone. The outlet temperature of the reformer was in the range of 1180 – 1480 °C (ca. 1450 – 1750 K). Temperature and species (CH₄, O₂, CO, CO₂, H₂, and C₂H₂) mole fraction profiles were obtained in the centre line along the reformer axis and at the locations indicated in Fig. 6.1 for a wide range of thermal loads (i.e. thermal power outputs, P_{th}). The experimental setup and the uncertainties of the used gas analyser systems can be found in detail in Al-Hamamre *et al.* (2007a), Raimondi *et al.* (2011), and are summarized in Table 6.1. The concentration of H₂O was calculated from mass balance. The soot probe was drawn according to the Bacharach method at the reactor outlet. Temperatures along the reactor axis were taken using S-type thermocouples and at the reactor's exit using K-type. Further details of the experimental instrumentation are given in Al-Hamamre *et al.* (2007a), Al-Hamamre *et al.* (2007b). Experiments were conducted for various CH₄/air mixtures (λ value range: 0.45 – 0.51), various thermal outputs (P_{th} range: 6 – 30 kW) and for four air preheat temperatures (T_{air,in} = 400 – 700 °C at 100 K intervals). Here λ is defined as the actual (mass) air-to-fuel ratio over the stoichiometric air-to-fuel ratio.

Component	Operating principle	Uncertainty
H ₂	Heat conductivity measurement	±0.4%vol
CH ₄ : 0-1000 ppm and 0-20%	Infrared Spectroscopy	±10 ppm and ±0.2% vol
CO ₂	Infrared Spectroscopy	±0.4% vol
O ₂	Paramagnetic measurement	±0.25% vol
CO	Infrared Spectroscopy	±0.3% vol
C ₂ H ₂		±50 ppm

Table 6.1 Gas analyzers system (adopted from Al-Hamamre *et al.*, 2007a)

⁸ The reforming process is further enhanced with the insertion of an inert porous medium (ceramic packed bed) into the reformer's reaction volume. The porous matrix enhances heat recuperation towards the incoming flow and the homogeneous distribution of heat and mass.

⁹ The reactor was developed at TU-Bergakademie Freiberg, (TU-BAF) Germany (Al-Hamamre, 2008; www.flamesofc.org).

Depending on the air preheat temperature and the thermal output P_{th} , the λ value is directly related to the total mass flow. On the other hand, fuel mass flow is only related to the thermal output. Experiments have shown that it is a matter of the flame stabilization process whether lower lambdas values can be established or not, for a given thermal output. Experimental conditions for the testing of the above prototype TPOX reactor, were carefully chosen also based on thermodynamic equilibrium calculations. Such calculations reveal thermodynamic trends in reactor operation and highlight operational limits (e.g. by predicting the soot limit temperature for each thermal load) (Al-Hamamre *et al.*, 2007a).

The effect of the thermal load on the reactor temperature and the concentration of the reformat major species for $\lambda = 0.46$ and air preheating temperature of 700 °C with alumina mixer as a reaction zone is presented in Figs. 6.2 and 6.3 respectively. It can be seen that with high thermal loads the hydrogen concentration was higher than in the case of low thermal loads although the residence time is lower. This is due to the fact that the relative heat losses at high thermal loads are lower than in the case of low thermal loads. Consequently, lower temperature levels were measured in the low thermal load case. Also, the soot point at higher thermal loads was detected at a lower air ratio (i.e. fuel richer mixtures) than in the case of low thermal loads.

The air preheating temperature has a lesser influence on the final H_2 concentration. However, it does affect the temperature profile in the reactor and the soot point. Figures 6.4 and 6.5 show the effect of the air preheating temperature on the temperature level in the reformer and the concentration profiles of the main species for $\lambda = 0.46$ and a thermal load of 9 kW_{th}, for different preheating temperatures. Higher temperature levels were measured in the reactor for the 700 °C preheating temperature case than for the 500 °C and 600 °C cases. Also, for the 500 °C case, soot was detected at $\lambda = 0.48$, while the limit was at $\lambda = 0.45$ for the 700 °C case.

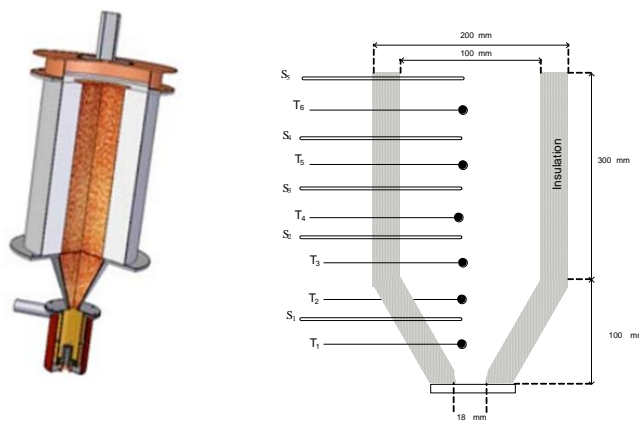


Figure 6.1 (a) 3D CAD representation of the TPOX reformer. (b) Schematic representation of the TPOX reformer. Position of thermocouples along the reactor are also indicated. Temperature measurements were taken at the centre axis of the TPOX reactor using S-type thermocouples and at the reactor outlet with K-type one. Courtesy of TU-BAF (Al-Hamamre *et al.*, 2007a).

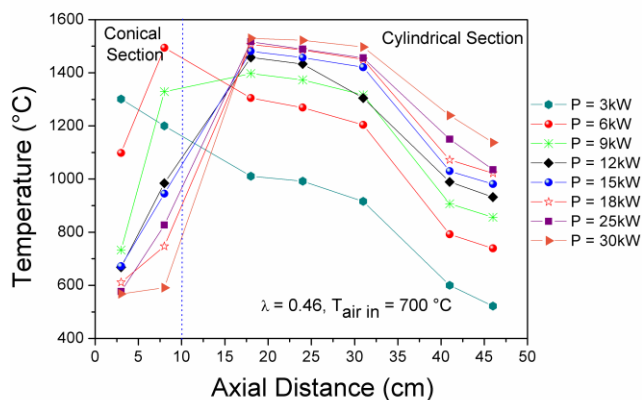


Figure 6.2 Effect of thermal load on the temperature profile in the TPOX reformer for an initial methane/air mixture $\lambda = 0.46$ and air preheat temperature of $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Courtesy of TU-BAF (Vourliotakis et al., 2008b; Al-Hamamre et al., 2009).

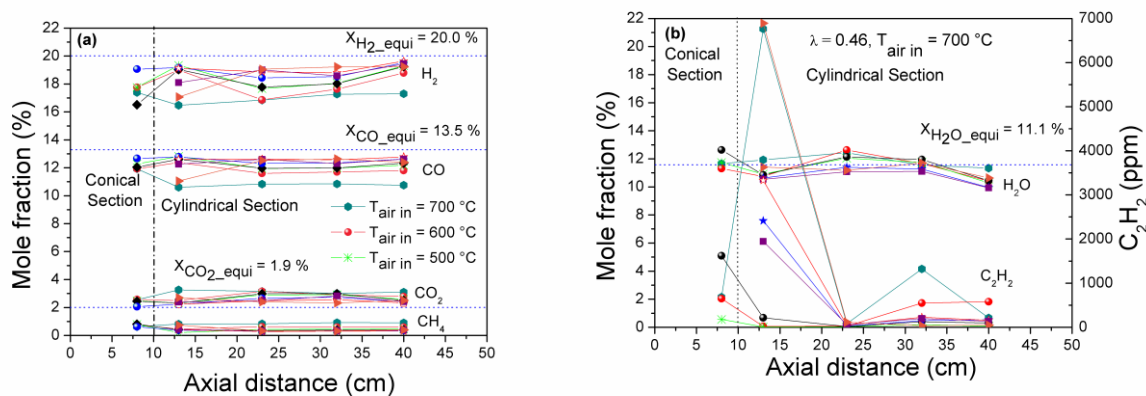


Figure 6.3 Effect of thermal load on the concentration profiles of the main species in the TPOX reformer for an initial methane/air mixture of $\lambda = 0.46$ and air preheating temperature of $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Equilibrium values from thermodynamic equilibrium calculations using the CHEMKIN EQUIL application (Reaction Design, 2006) and the NTUA.HMCS mechanism. Courtesy of TU-BAF (Vourliotakis et al., 2008b; Al-Hamamre et al., 2009).

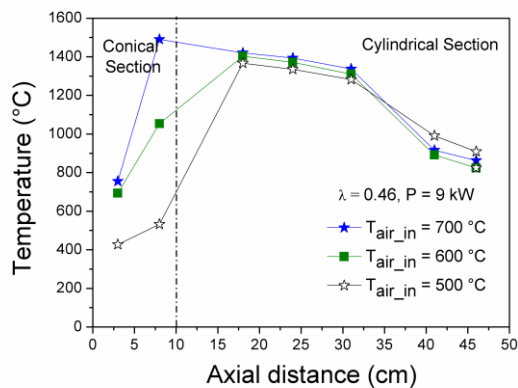


Figure 6.4 Effect of air preheating temperature on the temperature profile in the TPOX reformer for initial methane/air mixture of $\lambda = 0.46$ and thermal load of 9 kW . Courtesy of TU-BAF (Vourliotakis et al., 2008b; Al-Hamamre et al., 2009).

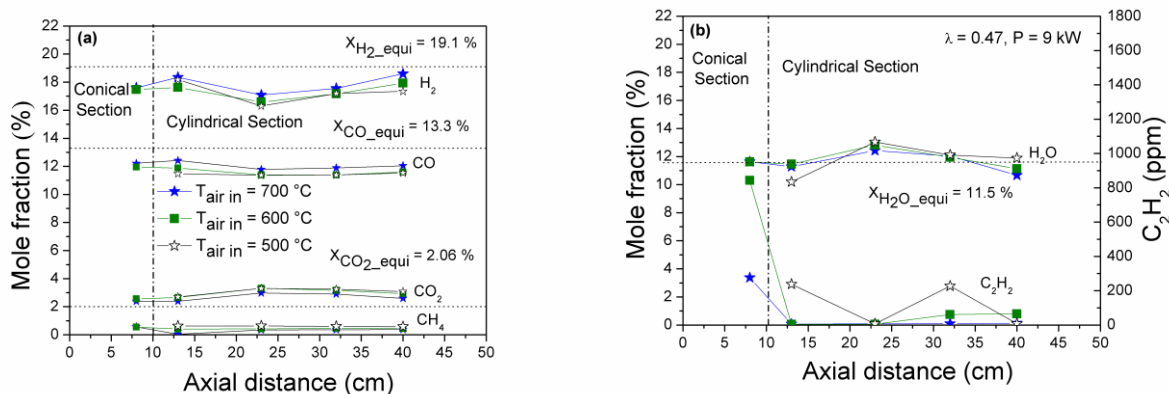


Figure 6.5 Effect of air preheating temperature on the concentration profiles of the main species in the TPOX reformer for initial methane/air mixture of $\lambda = 0.46$ and thermal load of 9 kW. Courtesy of TU-BAF (Vourliotakis *et al.*, 2008b; Al-Hamamre *et al.*, 2009).

6.1.2 Mechanism performance under TPOX conditions

The NTUA.HMCS mechanism has been extensively presented and discussed in the second part of the thesis (Chapters 3-5). Here, some additional validation is presented for fuels and conditions relevant to TPOX operation. Thus, as shown in Fig. 6.6, excellent agreement between computed and experimental species profiles from the oxidation of a natural gas blend in a JSR (Dagaut and Nicolle, 2005) under fuel rich conditions ($\phi = 2.0$) and over the temperature range of 1100-1450 K is obtained. In Fig. 6.7, computed major and selected intermediate species profiles are compared against experimental data from a lean ($\phi = 0.20$), high pressure ($p = 6$ atm) methane-air plug flow reactor (Hunter *et al.*, 1994). Operating temperatures were in the range $T = 950 - 1000$ K and the temperature profile was imposed on the calculations. Results indicate that the mechanism accurately predicts the rate of methane consumption, the rate of hydrogen formation as well as the levels of key intermediates such as formaldehyde. However, the mechanism tends to over-predict the rate of CO formation at early residence times.

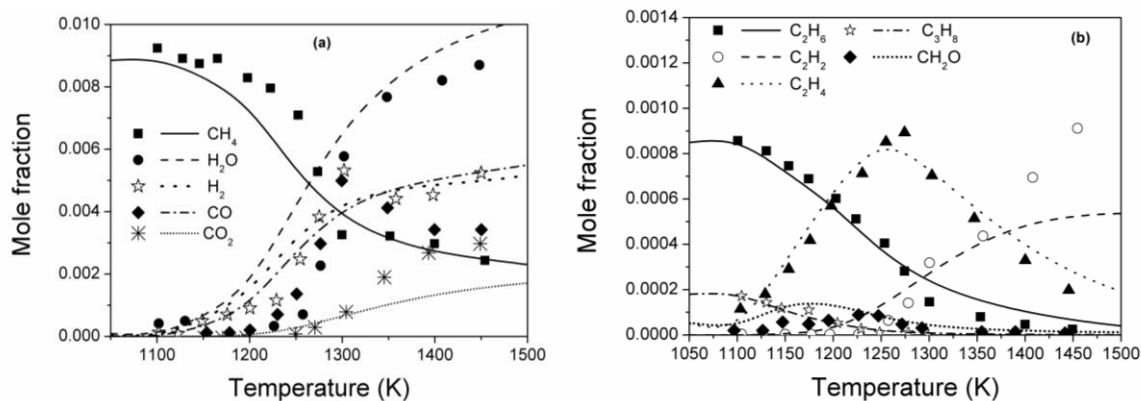


Figure 6.6 Comparison between computed (lines) and measured (symbols) species profiles for the oxidation of a natural gas blend (89.2% CH₄, 8.8% C₂H₆, 2% C₃H₈) in a JSR. Initial conditions are $p = 1$ atm, $\lambda = 0.5$, $\tau = 120$ ms. Experimental data are from Dagaut and Nicolle (2005).

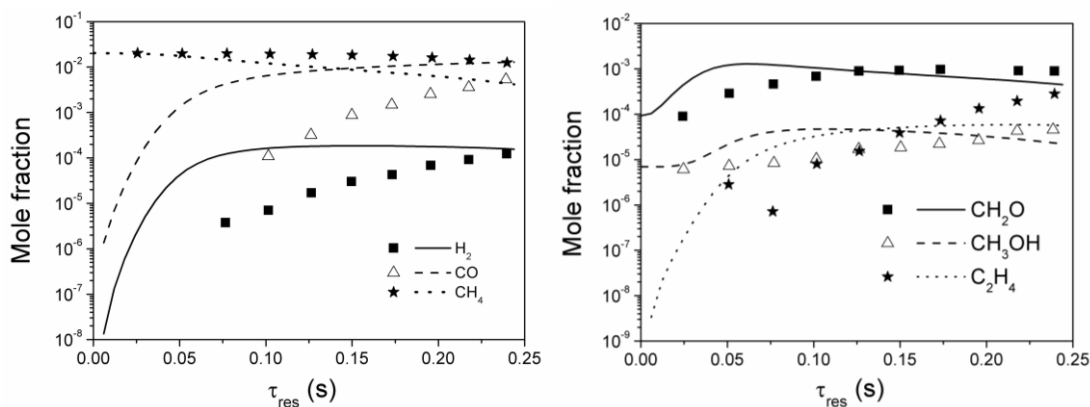


Figure 6.7 Comparison between computed (lines) and measured (symbols) species profiles in a methane plug flow reactor. Initial conditions are $p = 6 \text{ atm}$, $\lambda = 5$. Experimental data are from Hunter *et al.* (1994).

6.1.3 Numerical simulation of methane TPOX reformer

Efficient operation of the SOFC system requires optimization of the hydrogen yield under a wide range of operating conditions while minimizing the potentially harmful carbonaceous species formation. Naturally, an accurate quantification of hydrogen yields and pollutant emissions requires a comprehensive description of intermediate and high temperature hydrocarbon oxidation chemistry. However, detailed kinetic computations of turbulent reacting flows are currently impractical. An alternative approach would be to use a simplified mixing representation while retaining full detailed chemistry. As it has also been stated earlier in Chapter 2, such an approach, involving the development of reactor networks, has been successfully used for pollutant emission predictions from practical combustors. Recently, simplified reactor networks have also been used for the chemical modelling of catalytic partial oxidation processes. Chaniotis and Poulikakos (2005) used a single surface perfectly stirred reactor (SPSR) to model methane catalytic partial oxidation (CPOX) reforming and further showed that their hydrogen yield prediction agreed satisfactory with predictions obtained on the basis of 2-D Navier-Stokes simulations. In a related work, Moallemi *et al.* (1999) used a series of connected PSR's to successfully model the catalytic combustion of methane-air mixtures on platinum and palladium catalysts.

6.1.3.1 Plug Flow Reactor Calculations

Preliminary computations have been performed by modelling the TPOX reformer as a single plug flow reactor (PFR). In order to ensure equality between the volume of the real device and the PFR model volume, an equivalent diameter was introduced. Plug flow calculations assume that there are no velocity, temperature or species gradients in the radial reactor direction. Additionally, reactions were assumed to take place solely in the gas phase and the porous material was considered inert. An inlet velocity of 11.7 m/s was specified based on experimentally determined volumetric flow rates and thus resulting in a bulk residence time based on inlet velocity and total reactor length, of 34 ms. Simulations were carried out using the CHEMKIN 4.1.1 commercial software (Reaction Design, 2006). Further, two distinct cases were considered: the first involved adiabatic flow while in the second the experimentally determined temperature profile was imposed on the computations.

Typical results are shown in Fig. 6.8 for rich ($\lambda = 0.46$) methane partial oxidation at a preheat temperature of 700 °C and for a thermal power output of 9 kW_{th}. Several important conclusions can be drawn from these results. Clearly, a single PFR approximation appears adequate only for rough estimates of the exhaust levels of major species and only when the experimentally determined temperature profile is imposed on the computations. Adiabatic computations predict extremely fast fuel consumption in a very narrow reaction zone. As a result computed residual methane and unburnt hydrocarbons are close to zero in marked disagreement with experimental data. Further, the model totally fails to capture acetylene levels along the reactor length, even in the case of fixed temperature computations. This further indicates substantial heat losses, or, thermal behaviour of the SiC porous foam not adequately described through the present methodology.

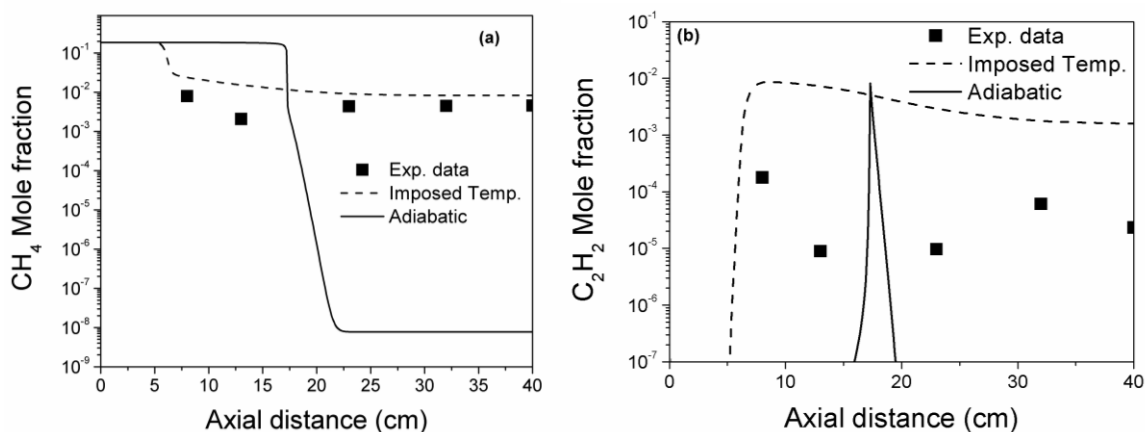


Figure 6.8 Comparison between computed (lines) and measured (symbols) (a) methane and (b) acetylene profiles in the TPOX reformer using a single PFR model and for both adiabatic and fixed temperature conditions. Experimental conditions are $\lambda = 0.47$, $P_{th} = 9$ kW, $T_{in} = 700$ °C.

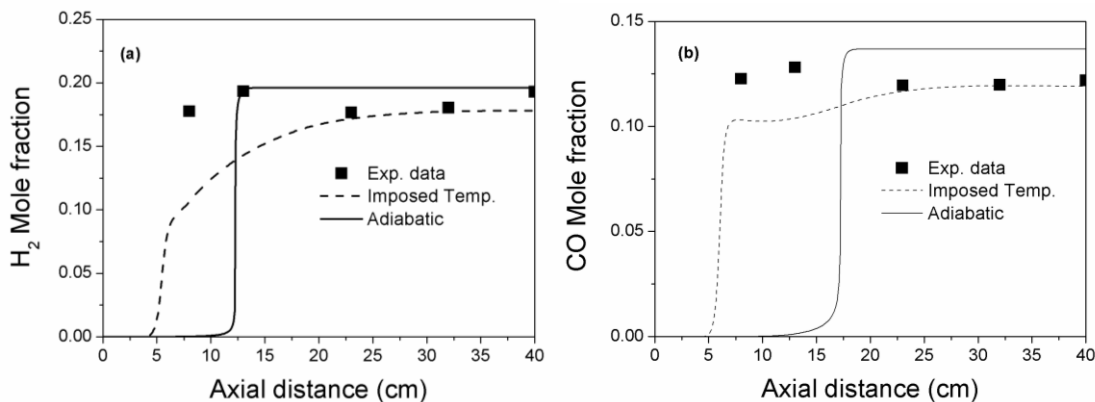


Figure 6.9 Comparison between computed (lines) and measured (symbols) (a) hydrogen and (b) carbon monoxide profiles in the TPOX reformer using a single PFR model and for both adiabatic and fixed temperature conditions. Experimental conditions are $\lambda = 0.47$, $P_{th} = 9$ kW, $T_{in} = 700$ °C.

6.1.3.2 TPOX Reactor Network Calculations

The second step in the numerical modelling of methane partial oxidation under TPOX conditions involved the representation of the latter as a simplified reactor network, using a combination of perfectly stirred (PSR) and plug flow (PFR) reactors. The reactor network has been constructed on the basis of CFD calculations performed with the in-house developed 2-PHASE multi-phase, multi-component, reacting code (Kolaitis and Founti, 2006a, 2006b). The steady, incompressible and turbulent flow is computed by solving the time-averaged continuity, momentum transfer, energy and species conservation equations. The resulting system of equations is solved via a finite volume method based on a staggered grid arrangement, by using the SIMPLE algorithm, utilizing a hybrid discretization scheme. The turbulent flow-field is described using a modified two equation k - ϵ model. Typical results are shown here for the case of a rich ($\lambda = 0.48$) mixture at a preheat temperature of 400 °C and for a thermal power output of 18 kW. The flow was considered isothermal and non-reactive. Axial and radial velocity contours, Fig. 6.10, indicate that the flow is essentially parabolic with a very small radial velocity component. The computed residence time within the cylindrical section is of the order of 1.6 s.

An equivalent reactor network has been assembled based on the results of the above computations and is schematically shown in Fig. 6.11. The network consists of two PSRs in series with a PFR. The first PSR represents the mixing chamber while the second PSR represents the conical section. The measured temperature profile has been imposed on the computations. Computations show that the proposed methodology result in excellent agreement between computed and experimental species profiles. A typical case is illustrated in Fig. 6.12 for rich ($\lambda = 0.48$) methane oxidation and at preheat levels of 400 °C and 700 °C. In the high temperature case hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide levels are particularly well predicted throughout the reactor length. In the lower temperature case the calculations indicate a slower rate of fuel conversion near the exit of the conical section which may be related to uncertainties in the temperature profile.

The developed network can also be used to quantify the dynamics of soot precursors formation under TPOX conditions. The soot formation process is closely linked to the formation and destruction of aromatic compounds in flames and benzene can be assumed the indicative species for soot nucleation. The chemistry of acetylene is closely linked both to benzene formation and soot mass growth processes e.g. Lindstedt and Skevis (1994, 2000), Frenklach (2002), Wang (2010). Accordingly, a quantification of acetylene formation dynamics is expected to be a valuable indicator of similar trends in soot formation. Computations indicate, Fig. 6.13, that acetylene levels are satisfactorily predicted especially at the reformer exit.

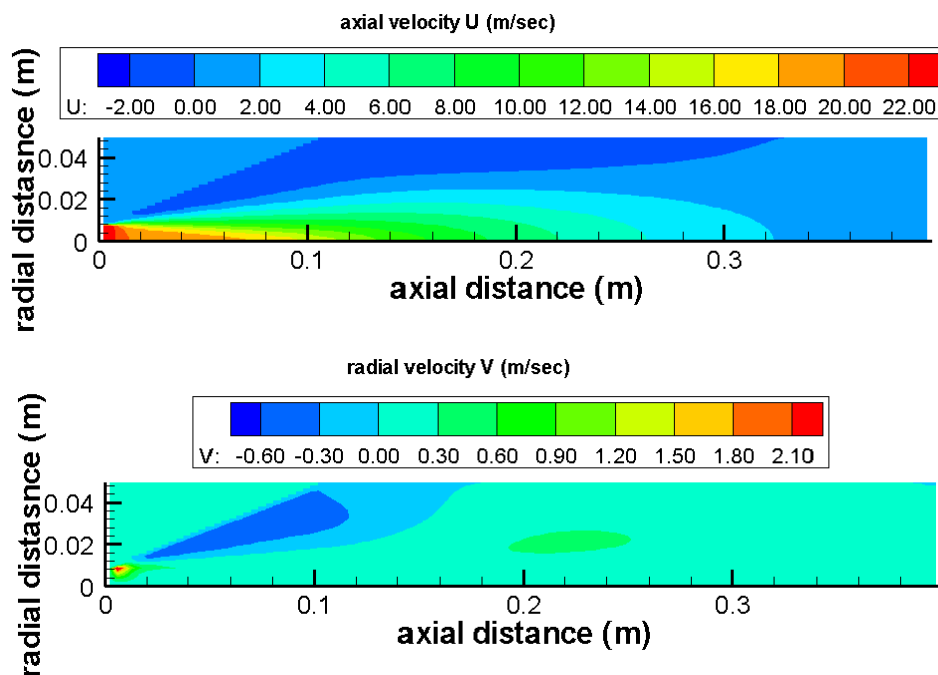


Figure 6.10 Computed (a) axial and (b) radial velocity profiles in the TPOX reformer for the case of a rich ($\lambda = 0.46$) mixture at a preheat temperature of 700 °C and for a thermal power input of 9 kW_{th}.

6.1.4 Results analysis and discussion

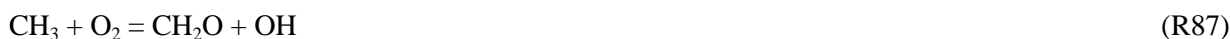
An extensive reaction path and sensitivity analysis has been performed in order to delineate the major chemical pathways controlling the reforming process and potentially determining soot formation under a wide range of typical conditions. In the early part of the reforming process methane is mainly consumed by reaction with molecular oxygen



Further downstream, oxygen has been depleted so that methane consumption is realized either via thermal decomposition, reaction R93, or reaction with the H radical



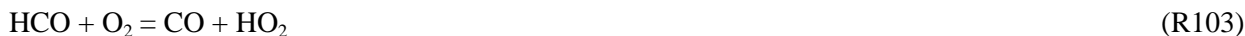
In either case methane is totally consumed to the methyl radical. The latter follows different consumption routes depending both on mixture stoichiometry and reactor location. As an example, consider the case of rich ($\lambda = 0.48$) methane oxidation at a preheat temperature of 500 °C. In the upstream reformer section the methyl radical is mainly consumed by reaction with the hydroxyl radical leading to methoxy radical (CH₃O) formation or by reaction with molecular oxygen leading to formaldehyde (CH₂O) formation.



The branching ratio of reactions R88 and R87 is of the order of 2:1. The methoxy radical is subsequently consumed to formaldehyde, either directly, reaction R121, or through hydroxymethyl (CH₂OH) radical formation (reactions R122 and R116).



Formaldehyde is quantitatively consumed to the formyl radical (HCO) and subsequently to carbon monoxide through the reactions



Reaction R103 is dominant at lower temperatures and relatively high oxygen levels while at high temperature, oxygen free regions reaction R104 dominates. It is further interesting to note that the overall fuel consumption sequence follows the C₁ chain, with recombination steps to the C₂ chain, such as reactions R79 and R80, contributing no more than 10% of the total rate.



The situation is markedly different further downstream inside the reactor, where the absence of molecular oxygen and the overall rich conditions favour hydrocarbon recombination and molecular growth processes. Thus, methane consumption mainly follows the C₂ chain initiated by reactions R79 and R80 and eventually leading to acetylene (C₂H₂) formation through the sequence



Acetylene is further consumed to ketene (CH₂CO) either directly



or indirectly



The branching ratio between the direct and indirect channels is of the order of 1. Finally, ketene is almost quantitatively consumed to carbon monoxide through the reaction



The contribution of the C_2 chain in methane consumption for the case of the $\lambda = 0.40$ mixture is of the order of 70% with the remaining channelled through the C_1 chain. The above branching ratio is a strong function of stoichiometry with the contribution of the C_2 chain decreasing for leaner mixtures and reaching a value of around 45% for $\lambda = 0.40$. Accordingly acetylene levels drop substantially as the air-fuel ratio is increased, as clearly illustrated in Fig. 6.14.

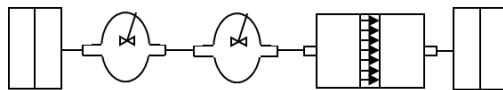


Figure 6.11 Schematic representation of the equivalent TPOX reactor network consisting of two PSR in a row followed by a PFR.

A similar variation is observed in the reformate composition, as also shown in Fig. 6.14, with the molar H_2/CO ratio increasing with decreasing air-fuel ratio. This may appear counterintuitive although it can be easily explained by considering the respective carbon monoxide and hydrogen formation pathways. Carbon monoxide is formed from reactions involving either the formyl radical or ketene, the former being dominant for leaner mixtures while the latter for richer. Both HCO and CH_2CO are oxygenated species and their levels are expected to drop as the mixture becomes richer. At the same time, rich conditions favour both hydrogen radical and unburned hydrocarbons formation, thus promoting H abstraction reactions, such as R94 and R163, which lead directly to H_2 formation.

Figure 6.15 illustrates the variation in the reformate composition and the exhaust acetylene levels as a function of preheat temperature and for an initial mixture stoichiometry of $\lambda = 0.48$. Both H_2 and CO exhaust levels show a slight increase with increasing preheat. However, C_2H_2 levels show a pronounced drop (more than two orders of magnitude) at temperatures higher than $500\text{ }^\circ\text{C}$. This is attributed to changes in the overall methane combustion process. Lower temperatures generally inhibit methane consumption leading to increased unburned hydrocarbon, including methyl radical, levels that promote acetylene formation. The methane consumption rate shows a sharp increase above $500\text{ }^\circ\text{C}$ which results to fast formyl radical formation and decreased molecular growth. At the same time, the faster overall reaction rate favours both H_2 and CO formation. Further, it is also interesting to note that, as shown in Fig. 6.14, acetylene levels at $\lambda = 0.40$ and for a preheat temperature of $500\text{ }^\circ\text{C}$ are equal to those formed at $400\text{ }^\circ\text{C}$ with a substantially leaner (but still rich enough; $\lambda = 0.48$) mixture. These parametric results are qualitatively in good agreement with the experimental values obtained in Loukou *et al.* (2009a), for a very similar reactor operated on a considerably less thermal output ($2\text{-}8\text{ kW}_{th}$).

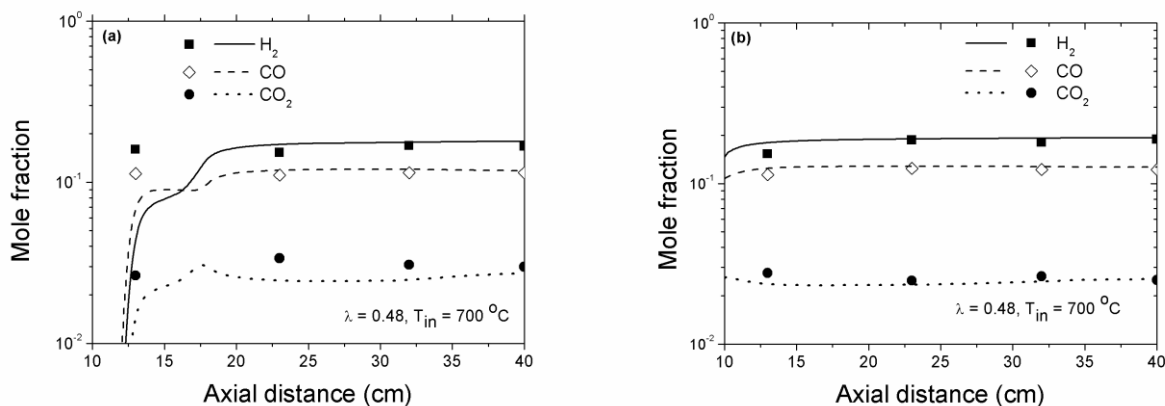


Figure 6.12 Comparison between computed (lines) and measured (symbols) H_2 , CO and CO_2 profiles in the TPOX reformer using an equivalent reactor network. Experimental conditions are (a) $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 400$ °C $P_{th} = 18$ kW and (b) $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 700$ °C $P_{th} = 30$ kW.

In general, it can strongly be argued that the reactor network formulation can be used for very accurate estimates of reformate composition and emitted pollutants from TPOX reactors at a fraction of the computational cost as compared to full CFD computations. As an example, a typical TPOX simulation employing the developed network and using the GRI3.0 detailed mechanism¹⁰ requires about 5s of CPU time in a Pentium 4 2.86 GHz PC, while a full scale 3D CFD simulation using the same detailed kinetic mechanism requires more than a week of CPU time in a similar PC cluster (Al-Hamamre *et al.*, 2007c). Moreover, similar reactor networks can be readily developed for all SOFC constituent components (e.g. stack, soot trap, off-gases burner) which can then be integrated at a system level resulting in a complete thermochemical description and providing a reliable design with fast and accurate parametrization and optimization capabilities (see Chapter 9).

It should finally be noted that, although the developed reactor network appears perfectly adequate for the present investigation, several improvements are possible. These include, for example, a more accurate description of the flow field and corresponding determination of the overall residence time, on the basis of CFD computations that take explicitly into account the porous structure of the reformer. Additionally, the effect of surface chemistry reactions both on reformate composition and on soot formation should also be thoroughly investigated.

¹⁰ GRI 3.0 mechanism consists of 325 reactions among 53 species. Note that the GRI mechanism has not been optimized for rich combustion, see also http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/version30/text30.html.

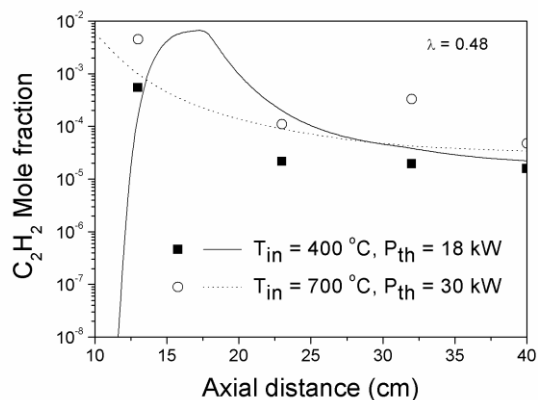


Figure 6.13 Comparison between computed (lines) and measured (symbols) acetylene profiles in the TPOX reformer using an equivalent reactor network. Experimental conditions are (a) $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 400$ °C $P_{th} = 18$ kW and (b) $\lambda = 0.48$, $T_{in} = 700$ °C $P_{th} = 30$ kW.

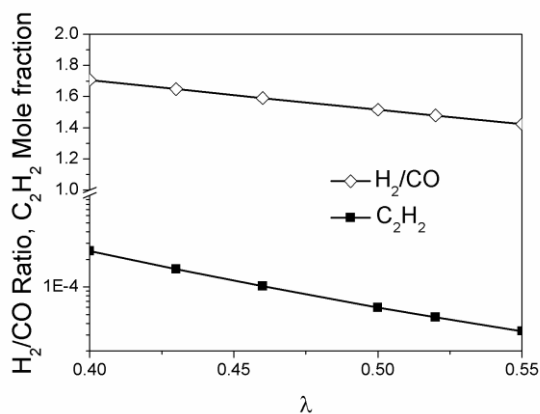


Figure 6.14 Computed exhaust H_2/CO and C_2H_2 levels as a function of mixture stoichiometry and for an air preheat temperature of 500 °C.

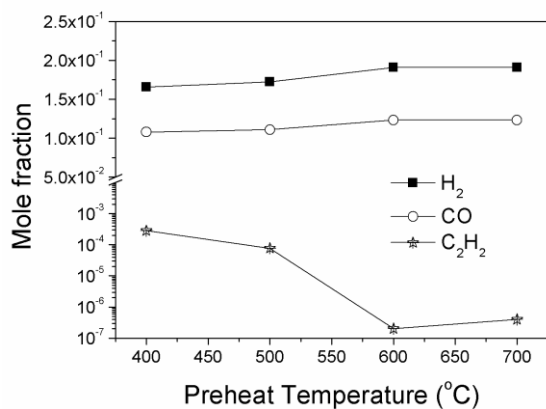


Figure 6.15 Computed exhaust H_2 , CO and C_2H_2 levels as a function of air preheat and for a mixture stoichiometry of $\lambda = 0.48$.

6.2 Methane and biogas pyrolysis

6.2.1 Introduction

Hydrogen yield is enhanced under fuel rich conditions and, naturally, it is anticipated that it could be maximized under pyrolytic conditions. In the latter case, however, soot and non-gaseous carbonaceous products may be maximized as well. Methane pyrolysis in shock tubes (e.g. Hidaka *et al.*, 1999, Agafonov *et al.*, 2008), JSRs (e.g. Tan *et al.*, 1994; Tan *et al.*, 1995) and flow reactors (e.g. Arutyunov and Vedenev, 1991; Olsvik *et al.*, 1995) has been extensively studied over the past decades. However, most of the above studies focus at high temperatures (>1500 K) and relatively high pressures. Methane pyrolysis at low temperatures (<1250 K) was reported in an early work by Chen *et. al* (1975, 1976) and more recently by Su *et. al* (1976). Mendiara *et al.* (2004) studied the formation of soot from methane pyrolysis at 1373 K in a similar flow reactor of the present work. A number of studies have also addressed the pyrolysis of methane/ethane mixtures (considered as a Natural Gas surrogate) (e.g. Bilbao *et al.*, 1997), even though less emphasis has been given to soot formation.

Very recent experimental data from methane mixtures pyrolysis in a plug flow reactor have been reported in (Keramiotis *et al.*, 2012; Keramiotis, 2013) where extensive details on the experimental set-up are provided. Experiments have been performed in an isothermal plug flow reactor (PFR) in the temperature range of 1000-1200 °C under well controlled conditions. The initial conditions of the mixtures experimentally studied are presented in Table 6.2. Exhaust gases from the PFR were monitored and quantitatively analysed online, using a gas chromatographic (GC) system. Total soot was determined by collecting and weighing soot samples from the reactor's exit as well as from deposits along the reactor for each case. In addition, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), also collected along the reactor and at the reactor exit, were measured using a coupled gas chromatographic and molecular spectrometric system (GC-MS), at selected temperatures.

Case	CH ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)	CO ₂ (%)	N ₂ (%)
A	10	-	-	90
B	10	-	33	57
C	9	1	-	90

Table 6.2 Initial species mole fractions for the experiments of Cases A-C. Gas residence time t_{res} (s) = $4550/T(K)$ Experiments reported in Keramiotis *et al.* (2012).

The importance of studying a methane/CO₂ mixture lies in two reasons. First, such a mixture can be typically encountered in SOFC applications utilizing the outcome of a biomass gasification processes e.g. (Lorente *et al.*, 2012; Colpan *et al.*, 2012; Ahrenfeldt *et al.*, 2012). Additionally, the effect of CO₂ addition to methane mixtures is of particular importance since it is related to the increasing interest of incorporating biogas mixtures in practical applications e.g. (Xuan *et al.*, 2009). From a chemical kinetic point of view, an investigation on the role of CO₂ as a diluent (as compared to N₂) or as an oxidant can be realized, both in terms of syngas yield and efficient. Literature data relating to the effect of CO₂ dilution of methane mixtures on soot formation are generally scarce. On the other hand there are several experimental e.g. (Du *et al.*, 1991) and numerical e.g. (Liu

et al., 2001) studies of the effect of CO₂ addition on soot formation in flames. The effect of CO₂ addition on combustion performance and soot formation has mainly studied in flames. Additionally, the results of such an investigation can also be utilized for evaluating the performance and optimization of emissions in e.g. devices incorporating exhaust gas recirculation (EGR) strategies (Bermúdez *et al.*, 2011; Abián *et al.*, 2011; Natelson *et al.*, 2010).

6.2.2 Fuel conversion and syngas production

First, results for fuel conversion and major products are presented. Experimental data for key intermediate species participating into the molecular growth processes, and eventually, soot formation, are presented in the following section. Figure 6.16 presents fuel conversion and hydrogen production data at the reactor exit for the pyrolysis of pure methane, Case A (Fig. 6.16a) and of a methane/ethane mixture, Case C (Fig. 6.16b). Results for methane pyrolysis in the presence of CO₂, Case B, are shown in Fig. 6.17. Numerical simulations using the detailed kinetic mechanism, described previously in the thesis, are also presented for all cases.

Generally, the results confirm the enhanced reactivity of the methane/ethane mixture as compared to pure methane, which is also in agreement with earlier studies e.g. (Bilbao *et al.*, 1997; Alzueta *et al.*, 1997). For example, methane conversion in Case A is of the order of 25% at a temperature of 1323 K, while total initial carbon (CH₄ and C₂H₆) conversion reaches almost 50%, at the same temperature, in Case C. This is due to the fact that, at such temperatures, the relatively more unstable ethane molecule decomposes to the ethyl and hydrogen radicals, reaction R181. The hydrogen radical subsequently feeds into reaction R94 and accelerates methane conversion (Bilbao *et al.*, 2007). At higher temperatures, reaction R181 becomes significantly slower than the ethane thermal decomposition reaction R80 and, as a result, hydrogen radical production diminishes.



On the other hand, the addition of carbon dioxide has no discernible effect on methane conversion at low temperatures. As the temperature is increased, hydrogen radicals produced from methane pyrolysis reaction R93 favour the CO₂+H = CO+OH reaction leading to enhanced OH radical formation rate. The latter initiates H radical abstraction reactions from methane, thus enhancing its conversion.

Despite the differences in the respective fuel consumption rates, hydrogen yield is of the same level in both Cases A and C, as shown in Fig. 6.16. On the other hand, H₂ production is greatly diminished when CO₂ is added; for example, at a temperature of 1473 K, experimentally determined molar H₂ exhaust levels in Case B are less than 8%, less than half of the H₂ yield in Cases A and C (about 18%). However, total syngas (H₂ and

CO) yield is retained in terms of volume fraction but not in terms of energy content, due to the lower heat of formation of CO. This can have a direct effect on the reforming efficiency, as it will be further analyzed below.

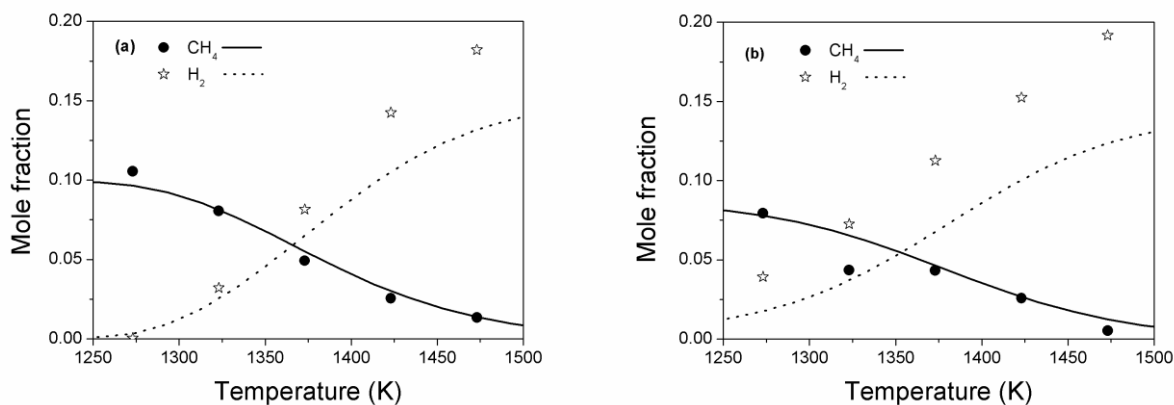


Figure 6.16 Comparison between experimental data and numerical simulations for methane conversion and hydrogen yield in (a) pure methane pyrolysis (Case A) and (b) methane/ethane pyrolysis (Case C).

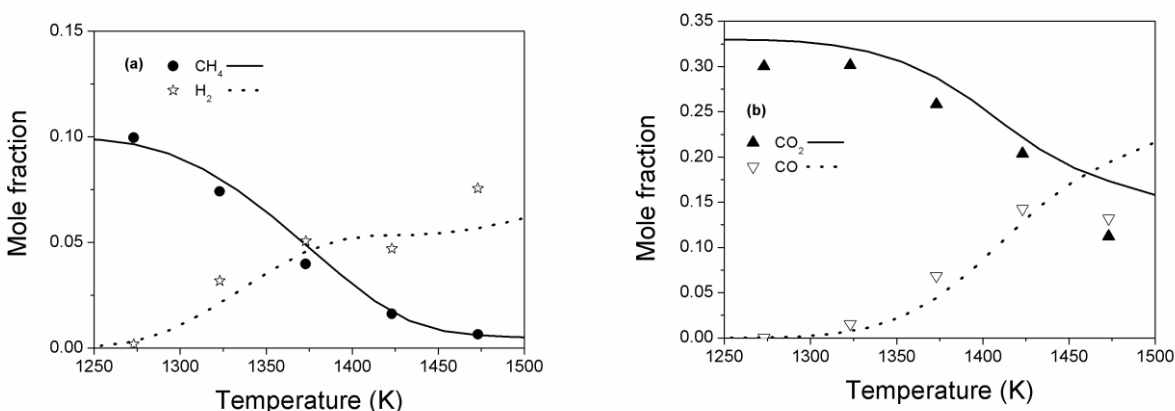
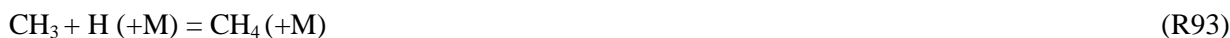


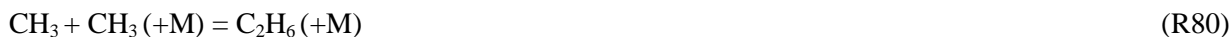
Figure 6.17 Comparison between experimental data and numerical simulation for (a) methane conversion and hydrogen yield and (b) CO and CO₂ exhaust levels in methane pyrolysis in the presence of CO₂ (Case B).

Overall, numerical predictions for major species lie within reasonable agreement with the experimental data for all cases. The mechanism is shown to be able to reproduce methane conversion and H₂/CO production trends along the temperature range studied, with hydrogen levels being a notable exception, particularly under high temperatures ($T > 1400$ K), mainly in Cases A and C. The reason for this discrepancy is discussed below.

Rate-of-production analysis has been performed in order to investigate the chemical processes occurring during methane and the methane/ethane mixture pyrolysis. Computations for all path analyses have been performed at the location of 50% fuel consumption inside the reactor. In all cases studied, the overall reaction starts with methane thermal decomposition to produce methyl and hydrogen radicals, through the unimolecular reaction R93. Subsequent H radical attack on methane (reaction R94), provides the system with more CH₃.



This is essentially a chain initiating sequence leading to the net generation of a methyl radical for each methane molecule consumed. The above sequence also contributes almost 50% of the total molecular hydrogen in Case A. Methyl radical is then exclusively consumed to C_2H_6 , via the self-recombination reaction R80, initiating the C_2 chain. Hydrogen radicals act as chain carriers to a sequence of H abstraction reactions leading from ethane down to acetylene and shedding H_2 molecules along the way.



It is interesting to note that the above sequence is not a radical chain sequence since H radicals formed by reactions R182 and R153 are consumed at equal rates by reactions R184 and R163.

The above described paths (reactions R94, R185, R163) account for the H_2 production. However, the mechanism tends to under-predict hydrogen mole fractions at higher temperatures ($T > 1350$ K) and in particular in Cases A and C, with discrepancies of the order of 30%. Such discrepancies cannot easily be attributed to deficiencies of the two major H_2 production paths described above (reactions R184, R163). The reason is that methane consumption profile and total C_2 levels, particularly in higher temperatures, are adequately captured. This implies that, there may be additional hydrogen production paths, such as thermal cracking reactions, possibly involving higher aliphatic, e.g. C_4 , or (poly-) aromatic species. However, analysis of trial computations including some molecular elimination reactions, such as reaction R.I¹¹, reveals that there is not any appreciable contribution to H_2 formation due to R.I. Also note that molecular hydrogen is “numerically” locked in higher PAH species, since the current version of the NTUA.HMCS mechanism does not include any soot reactions.



On the other hand, hydrogen levels are satisfactorily reproduced in Case B. This is due to the CO_2 presence which induces an oxidative character into the pyrolytic process, resulting into a more balanced chemistry. For instance, and at the case of 1473 K, in addition to reaction R94 and the C_2 chain paths discussed above, there is a substantial contribution to H_2 formation from reactions involving oxygenated species, such as formaldehyde, ketene and propionaldehyde.

¹¹ Reaction R.I rate constant: $k_{f,R.I.} = 3.5 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-35984/T)$ with enhanced collision coefficients: N_2 :1.5 and H_2O : 10 (Abián *et al.*, 2010).

As far as Case B is concerned, the picture is not totally different from the one described above. However, the H radical also initially produced by the thermal decomposition of methane, reaction R93, promptly attacks CO₂ molecules producing CO and a hydroxyl radical, reaction R23. Thus, in the presence of CO₂ abstraction reactions with OH constitute a considerable fraction of the total fuel abstraction reactions and lead to water formation, competing thus to H₂ production. As a result, hydrogen yield in Case B is almost half as compared to Cases A and C, The above discussion suggests that CO₂ act as an oxidizer and not as a mere diluent, like N₂. The issue is further numerically explored below in the present section.



In the experimental data set of Keramiotis *et al.* (2012), the production of a significant amount of water was found, which is in agreement with the findings of Abián *et al.* (2012). Figure 6.18 presents estimated water levels at the reactor exit. These estimated values were obtained through balancing the H atom content in the inlet mixture, with the total H atom content in the gaseous (C₁-C₇) species quantified at the reactors exit. The difference is roughly proportional to the water levels, since contributions from hydrogen contained in PAH species can be assumed to be minor. Estimated water values presented in Fig. 6.18 are thus an upper threshold and carry an uncertainty level of 25%. Computations are also presented in Fig. 6.18. The mechanism qualitatively captures the trend in water formation, with also satisfactory agreement in peak values. A closer examination of the numerical and estimated H₂O results, reveals that there are essentially two distinct regions; a sharp increase in exhaust water levels followed by a plateau. The transition point occurs at around 1450 K. In order to explain such a behavior, rate-of- production analyses have been performed at 1325 K and 1475 K, the former being chosen as the starting point of the sharp increase while the latter is located well within the plateau. Under lower temperatures, water is still being formed by OH radical attack to the fuel, reaction R96, with a minor (up to 20%) contribution from reaction R3. At higher temperatures, water achieves steady state behavior; it is now formed through reaction R3 and destroyed mainly via addition reactions with C₂ (mainly acetylene) and C₃ (mainly propargyl radical) hydrocarbons leading to the formation of C₂ and C₃ oxygenated species.



Changes in water behavior are directly related to a more subtle alteration in the overall system behavior, from a purely kinetically controlled to a partially equilibrated regime. This is clearly illustrated in Fig. 6.19, which presents the values of the reaction species quotient of the water-gas-shift reaction calculated by using computational species profiles and compared with the equilibrium constant proposed by Moe (1962), as commonly used (Abian *et al.*, 2012; Choi and Stenger, 2003). Clearly, above 1450 K, the water-gas-shift reaction quotient, although close, is markedly distinct from the thermodynamic equilibrium.

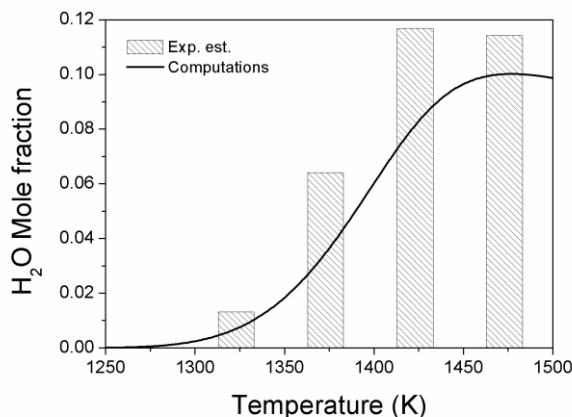


Figure 6.18 Comparison between estimated water levels against numerical predictions at the reactor.

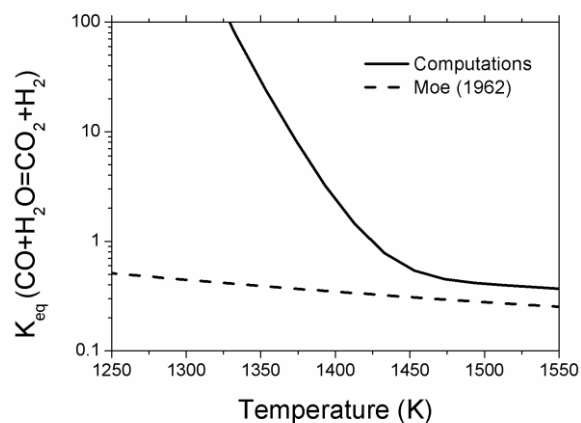


Figure 6.19 Reaction quotient and equilibrium constant for the water-gas-shift reaction.

6.2.3 Molecular growth processes and soot precursors chemistry

Soot formation tendency is closely linked to the chemistry of several key soot precursors. Acetylene and benzene, in particular, are closely linked both to PAH formation and soot mass growth processes. Acetylene is an indicative species for soot mass growth process while benzene largely determines soot nucleation. Accordingly, a quantification of the acetylene and benzene formation dynamics is expected to provide valuable information on carbonaceous formation and deposition processes.

Experimental and predicted data for C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 and $a-C_3H_4$ (allene) are shown in Figs. 6.20-6.24, respectively. The initiation of the C_2 chain, starting from C_2H_6 formation and finally leading to acetylene formation, has been described above (sequence of reactions R184-R182-R163-R153), and found to be directly linked to the fuel consumption chemistry. Overall, the agreement is satisfactory, although there is room for improvement.

The mechanism over-estimates C_2H_6 levels under lower temperatures, for Cases A and B, by a factor of 5 (Fig. 6.20). Since C_2H_6 comes exclusively from methyl radical recombination, and the latter in the low temperature regime is determined by the rate of reaction R93, it is reasonable to argue that the rate constant of the latter reaction is inappropriate. Reaction R93 is pressure dependent, with a temperature independent high pressure limit, and an enhanced collision efficiency for ethane of 5 for the low pressure limit (Baulch *et al.*, 2005). Thus, the above reaction is catalyzed under the studied conditions by the high C_2H_6 levels in the system, resulting in such an over-prediction. This further indicates that the rate is not appropriate for such pyrolytic conditions. At higher temperatures reaction $-R93$ becomes irrelevant for CH_3 production, since abstraction reaction R94 dominates, and the level of agreement between experimental and predicted data improves. Finally, for Case B, the sudden drop in C_2H_6 profiles for temperatures above 1373 K, is corroborated by the lack of detection in the same range implying that ethane levels are below TCD (Thermal Conductivity Detector) detection limit under the present conditions. Further downstream the C_2 chain, ethylene levels are in general satisfactorily described, Fig. 6.21.

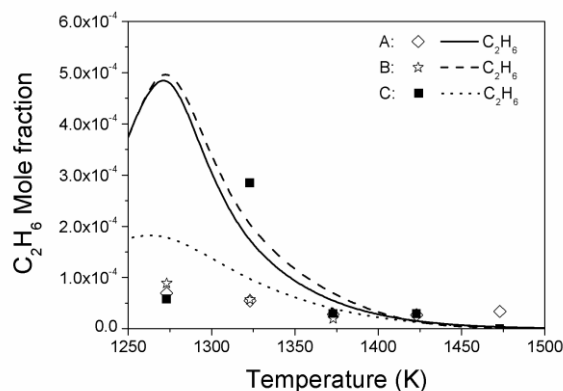


Figure 6.20 Comparison between experimental data (symbols) and numerical simulation (lines) for C_2H_6 exhaust levels in (a) Case A, (b) Case B and (c) Case C.

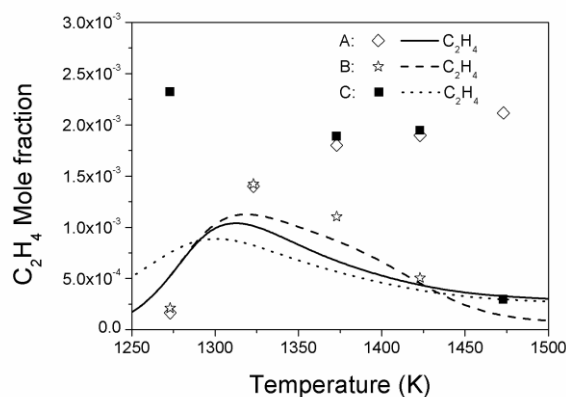


Figure 6.21 Comparison between experimental data (symbols) and numerical simulation (lines) for C_2H_4 exhaust levels in (a) Case A, (b) Case B and (c) Case C.

Acetylene levels are generally well reproduced, see Fig. 6.22. Peak acetylene levels for all three cases, and within the studied temperature range, are similar, with values of around 2000 ppm. The acetylene formed, is quantitatively consumed to C_3H_4 species which, in turn, initiate further molecular growth reactions. In particular, the C_3 chain is initiated by CH_3 radical addition to acetylene, reactions R321 and -R322, leading to allene and propyne respectively.



C_3H_4 species are exclusively consumed to the propargyl radical, which, in turn, recombines to form benzene. Propene (Fig. 6.23) is also formed by CH_3 addition to C_2H_4 either directly, reaction -R382, or indirectly, through the n-propyl radical, reaction R401, and subsequently goes down the C_3 chain, as described above.



Further upstream in the C_3 chain, C_3H_6 levels are over-predicted by a factor of two, see Fig. 6.23. Since propene formation is solely due to the methyl vinyl radical recombination, the above over-prediction can be attributed to the overall CH_3 over-prediction, as discussed earlier. Exhaust benzene levels as a function of temperature are shown in Fig. 6.25. Experimental data appear to be insensitive to temperature, while numerical results show distinct peaks at intermediate temperatures. Generally, the simulated pyrolysis of the methane/ethane mixture (Case C) appears to result in significantly higher benzene levels, particularly at lower temperatures and as compared to the pure methane pyrolysis case (Case A). Since numerical results are generally higher than experimental data, the discrepancies found are attributed to the fact that the formation of soot is not included in the models and this suggests the need for further improvement in the current models (Esarte *et al.*, 2009) in order to reproduce the complex behavior of soot formation.

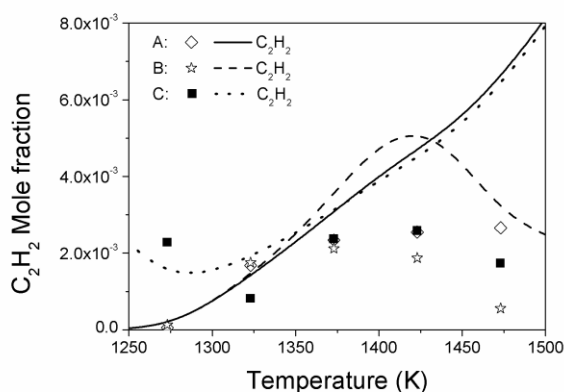


Figure 6.22 Comparison between experimental data (symbols) and numerical simulation (lines) for C_2H_2 exhaust levels in (a) Case A, (b) Case B and (c) Case C.

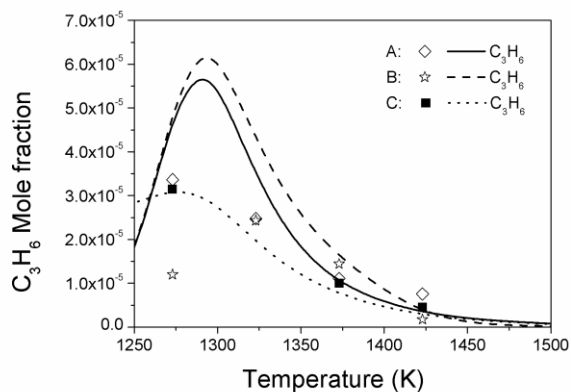


Figure 6.23 Comparison between experimental data (symbols) and numerical simulation (lines) for C_3H_6 exhaust levels in (a) Case A, (b) Case B and (c) Case C.

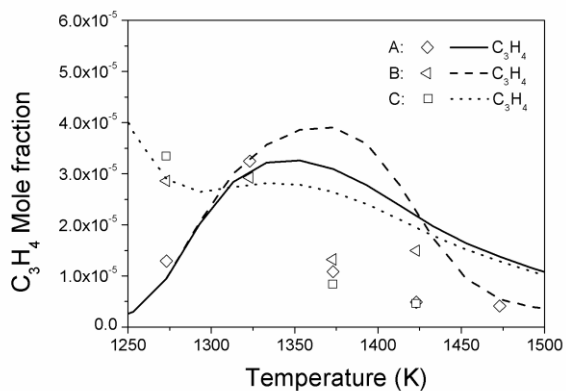


Figure 6.24 Comparison between experimental data (symbols) and numerical simulation (lines) for $a-C_3H_4$ (allene) exhaust levels in (a) Case A, (b) Case B and (c) Case C.

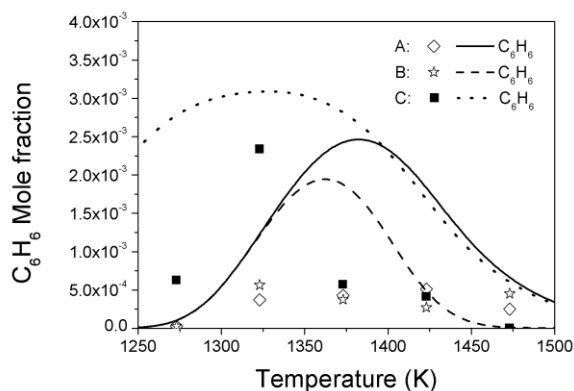


Figure 6.25 Comparison between experimental data (symbols) and numerical simulation (lines) for C_6H_6 exhaust levels in (a) Case A, (b) Case B and (c) Case C.

6.2.4 CO₂ content and syngas yield - Numerical parametric study

In order to further investigate the effect of CO₂ in syngas yield as well as the role of CO₂ as a diluent or oxidizer a parametric study was conducted. The computations were performed for 10% methane and 90% diluent, corresponding to the previously described conditions, as far as PFR geometry and flow rate are concerned. The first case corresponds to pure nitrogen diluent (case A) and the last to pure CO₂ diluent, resembling dry reforming for SOFC applications. Naturally, the intermediate cases correspond to varying N₂/CO₂ ratios, including case B which was also experimentally described earlier in the present work. The studied mixtures are listed in Table 6.3.

Mixture	CH ₄ (%)	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	Comments
I	10	90	-	Case A
II	10	80	10	
III	10	57	33	Case B
IV	10	30	60	
V	10	-	90	

Table 6.3 Initial species mole fractions for the CO₂ dilution parametric study.

Figure 6.26a demonstrates the effect of the CO₂ content in the mixture on the syngas yield. It can be seen that the presence of 10% CO₂ does not significantly affect syngas yield whereas, hydrogen production is significantly depressed with increasing CO₂ content in the mixture, in agreement with the experimental data. Naturally, when the CO₂ becomes the dominant diluent in the mixture, CO increases dramatically. In addition, Fig.6.26b, presents the difference in mixture reactivity through monitoring the fuel consumption. It is clear that the CO₂ presence acts in favor of faster fuel conversion in lower temperatures (1050-1100 °C), whereas the fuel is totally consumed when higher temperatures (1200 °C) are reached, in all cases. Nevertheless, it can be anticipated that even with higher amounts of CO₂ in the initial mixture, the syngas yield in higher temperatures is satisfactory and resemble SOFC operating conditions with biogas. For assessing the effect of the mixture conversion upon the final energy content, the syngas yield was computed as described in similar cases e.g. (Lau *et al.*, 2012), hence the syngas efficiency can be simply defined as:

$$\eta_{ref} = \frac{LHV_{H_2} \cdot \dot{m}_{H_2} + LHV_{CO} \cdot \dot{m}_{CO}}{LHV_{fuel} \cdot \dot{m}_{fuel}}$$

where LHV_{*i*} and m_{*i*} are the lower heating value (expressed in MJ/kg) and the mass flow rate (kg/s) of species *i*. The results of the later computations are presented in Fig. 6.27. It is clear that since the diluent contributes on the energy content of the final products, the total yield reaches unrealistic values and this remains an issue for adopting a more appropriate formula. However, the results suggest that a small addition (e.g. 10%) of CO₂ diluent affects dramatically the syngas energy content, whereas higher amounts of CO₂ diluent do not come with the same impact.

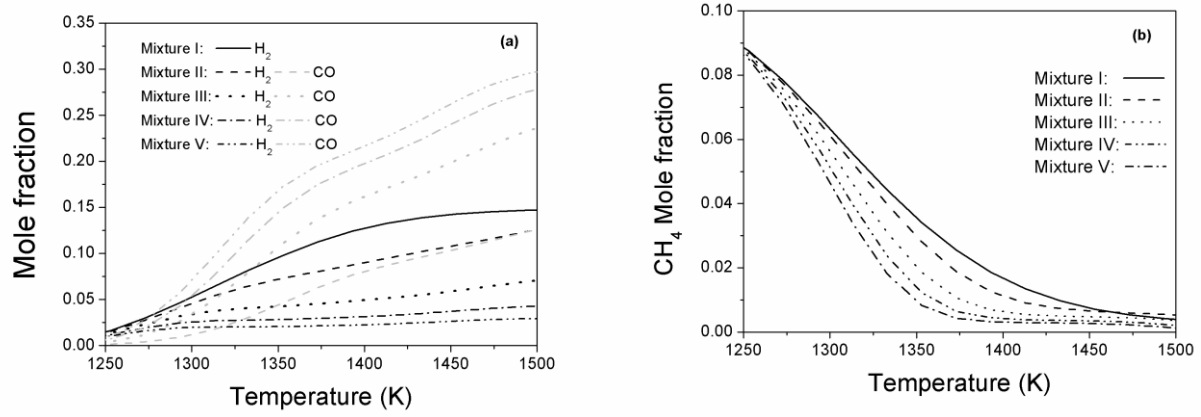


Figure 6.26 Exhaust syngas yield (a) and fuel consumption (b) as a function of CO₂ dilution and reactor temperature.

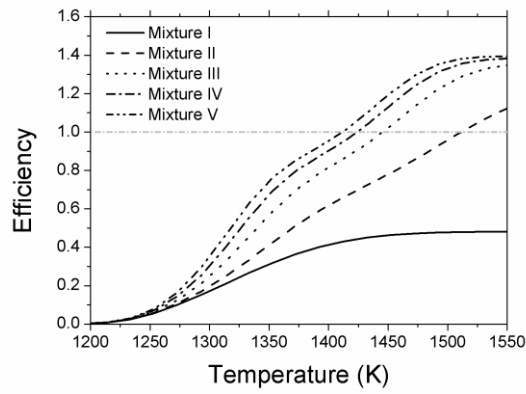


Figure 6.27 Overall syngas efficiency for parametric computations I-V.

Chapter 7 – Detailed kinetic assessment of alternative fuels thermal partial oxidation reforming for high temperature applications

Chapter 7 Summary

Chapter 7 deals with the detailed kinetic modeling of alcohol and biogas fuels non-catalytic thermal partial oxidation reforming for SOFC applications. First, a thorough assessment of the potential of the reforming of ethanol for SOFC application is performed. The comprehensive detailed sub-mechanism for ethanol oxidation, pyrolysis and combustion presented in Chapter 3, is implemented and further validated against data from ethanol reformers operated under atmospheric pressure and fuel rich conditions ($\phi = 3 - 6$) in the temperature range of 873 – 1073 K. Comparisons between computations and experimentally determined major and intermediate species data are shown to be satisfactory, while a critical analysis of the results, suggest ethanol as an ideal candidate for use in high temperature SOFC system. The second part of Chapter 7, extends the above investigation and provides a comparative assessment of SOFC reformer operation on conventional and alternative hydrocarbon fuels in terms of syngas yield, thermal efficiency and pollutants formation. The reforming of methane, a typical biogas (comprising of 60% CH₄ and 40% CO₂), methanol and ethanol is numerically assessed under common typical SOFC reforming conditions by utilizing the present C₁-C₆ model, augmented with a PAH model. Chemical aspects of the fuel reforming process are investigated through rate-of-production and sensitivity analyses, while the work demonstrates the limitations of the thermodynamic equilibrium approach. The study supports design guidelines aiming towards identification of optimum operating conditions, for specific applications and fuels. The analysis reveals that the extent of coupling between syngas formation and molecular growth processes is strongly dependent on fuel and operating conditions choice and identifies windows of efficient operation, for each case.

7.1 Introduction

Recently, there is a growing interest in developing fuel-flexible systems capable of operating with highly variable and potentially low quality fuels, while also producing minimal air pollutants (Lieuwen *et al.*, 2008). For SOFC systems, fuel flexibility is essential, particularly in their operation at district level, where specific fuel availability may be limited or constrained. SOFC systems are fuel flexible, capable of utilizing both conventional and alternative, renewable gaseous and liquid hydrocarbon fuels, and largely contributing to the sustainability of energy resources. Currently, methane is the fuel of choice in fuel cell applications mainly in view of its high hydrogen to carbon ratio, e.g. (Naidja *et al.*, 2003). Reforming of higher pure hydrocarbons and practical fuels (e.g. heptane) is also an option but has been shown to result in a reduced overall fuel conversion into hydrogen, e.g. (Pastore and Mastorakos, 2011). On the other hand, the use of alternative, non-fossil fuels as syngas sources is steadily increasing.

Biogas, practically being a mixture of methane and CO₂, is a promising, environmentally-friendly, alternative fuel for use in SOFC applications, particularly for small scale domestic applications, e.g. (Keramiotis *et al.*, 2012; Vakouftsi *et al.*, 2011; Lau *et al.*, 2011). The potential of utilizing biomass derived fuels, including bio-alcohols, has also been extensively reviewed, e.g. (Xuan *et al.*, 2009). Ethanol is a renewable fuel, provided it is derived from feedstock, biomass (McLean and Lave, 2003) and waste products (Agarwal, 2007), and has a high enough hydrogen content in order to be a candidate for hydrogen production in fuel cell systems through a reforming process (Joensen and Rostrup-Nielsen, 2005). Additionally, methanol is a readily available and low-cost liquid fuel that has an energy density not very different from gasoline, e.g. (Larminie and Dicks, 2003). This has led to the development of the Direct Methanol Fuel Cells (DMFC), which can essentially be regarded as another type of a PEM fuel cell. However, methanol is also an excellent hydrogen carrier and its reforming for SOFC applications has been considered in numerous experimental and theoretical/numerical studies, e.g. (Leone *et al.*, 2012; Lo Faro *et al.*, 2011; Paradis *et al.*, 2011; Gao *et al.*, 2011; Pomfret *et al.*, 2011).

The scope of the present Chapter 7 is to assess the fuel flexibility potential of TPOX reforming for SOFC systems in terms of conversion efficiency and pollutants formation. The first part of this chapter deals with the assessment of the non-catalytic thermal partial oxidation reforming of ethanol for application in SOFC systems, with particular emphasis on syngas and potential carbonaceous deposits formation. The detailed kinetic sub-mechanism presented in Chapter 3, optimized for ethanol oxidation, pyrolysis and combustion, is validated against experimental data from a literature ethanol TPOX reformer. Comparisons between computations and experimental major and intermediate species data were shown to be satisfactory. Then, the augmented kinetic model (see Chapter 6) is further utilized so as to provide a comparative assessment of SOFC reformer operation on conventional and alternative hydrocarbon fuels in terms of syngas yield, thermal efficiency and pollutants formation. In particular, the reforming of methane, a typical biogas (comprising of 60% CH₄ and 40% CO₂), methanol and ethanol is numerically assessed. First, the tendency of each fuel to ignite under conditions typically

encountered in TPOX reformers, is quantified. An extensive numerical investigation is then performed on the reformer operation relevant to syngas yield, thermal efficiency and carbonaceous species formation propensity for all fuels. A thorough analysis of the above data is utilized in order to provide design guidelines aiming towards identification of optimum operating conditions, for particular applications and fuels.

7.2 Ethanol partial thermal oxidation reforming

7.2.1 Potential of ethanol reforming for SOFC applications

The potential of reforming ethanol for hydrogen production has been explored in the literature through experimental and numerical evaluation of the available technologies, such as steam reforming, partial oxidation and autothermal reforming. Steam reforming appears to be the more efficient in terms of hydrogen yield while the exothermic partial oxidation process appears advantageous in terms of system complexity and integration since there is no need for an external heat source or a water balance. For example, thermodynamic analysis of ethanol steam reforming has been shown to result in high H₂ yields (of the order of 70 %) under relatively high temperatures (about 1000 K) and water to ethanol molar ratios of the order of 5 (Joensen and Rostrup-Nielsen, 2005). On the other hand, partial oxidation can produce comparable H₂ yields, at similar temperatures, only under near pyrolytic conditions (Joensen and Rostrup-Nielsen, 2005). In order to enhance the overall conversion, reforming takes place in a catalytic environment. Ethanol steam reforming using noble metal catalysts can be realized with 95% hydrogen selectivity, e.g. (Rabenstein and Hacker, 2008). Additionally, catalytic partial oxidation supported by e.g. Rh–Ce catalysts, results in a more than 95% ethanol direct conversion into hydrogen (Lima da Silva *et al.*, 2009). Syngas production from ethanol steam reforming and sequential use in SOFC systems has also been demonstrated, e.g. (Ni *et al.*, 2008).

However, as it has also been discussed in Chapter 6, non-catalytic thermal partial oxidation reforming constitutes a promising alternative and is on the focus in the present work. Ethanol reforming in a non-catalytic reactor has been investigated by Christensen *et al.* (2004). The experimental set up consisted of a quartz flow reactor located in a tubular furnace, which serves to control the reactor temperature. The furnace temperature was kept constant at either 600 or 800 °C. For each temperature, experiments were performed for mixture equivalence ratios of $\phi = 3$ and $\phi = 6$, and for bulk residence times of $\tau_{res} = 2$ and $\tau_{res} = 4$ s. Here ϕ is defined as the actual fuel-to-air ratio over the stoichiometric fuel-to-air ratio, while bulk residence times have been computed on the basis of isothermal and non-reactive flow. System pressure was kept constant at 1.7 bar. Experimental data for major and stable intermediate species were obtained at the reactor's exit with a GC-TCD/FID system. In the present work, numerical simulation of the above experiments has been carried out using the PFR module of the CHEMKIN software with the experimentally determined temperature profile imposed. The validity of the PFR assumption for similar computations has been discussed in previous publications, e.g. (Vourliotakis *et al.*, 2008b; Raja *et al.*, 2005).

Comparisons between experiments and calculations for typical cases are shown in Fig. 7.1 and are generally satisfactory. The mechanism correctly predicts the relative increase in syngas production and unburned $C_1 - C_2$ hydrocarbon formation as a function of stoichiometry. Carbon monoxide levels are particularly well predicted with errors within the experimental uncertainty. On the other hand, hydrogen levels are consistently under-predicted by an average factor of 35 %. Methane levels are slightly (up to 20 %) over-predicted while C_2 intermediates are excellently reproduced. Although the overall level of agreement is satisfactory, hydrogen under-prediction is worrisome. Simple inspection of the results may indicate that methane appears to serve as a hydrogen sink. Whether such a causal relation between these two species exists and how the dynamics of hydrogen, carbon monoxide and higher hydrocarbons are affected, will be analyzed systematically in the next section.

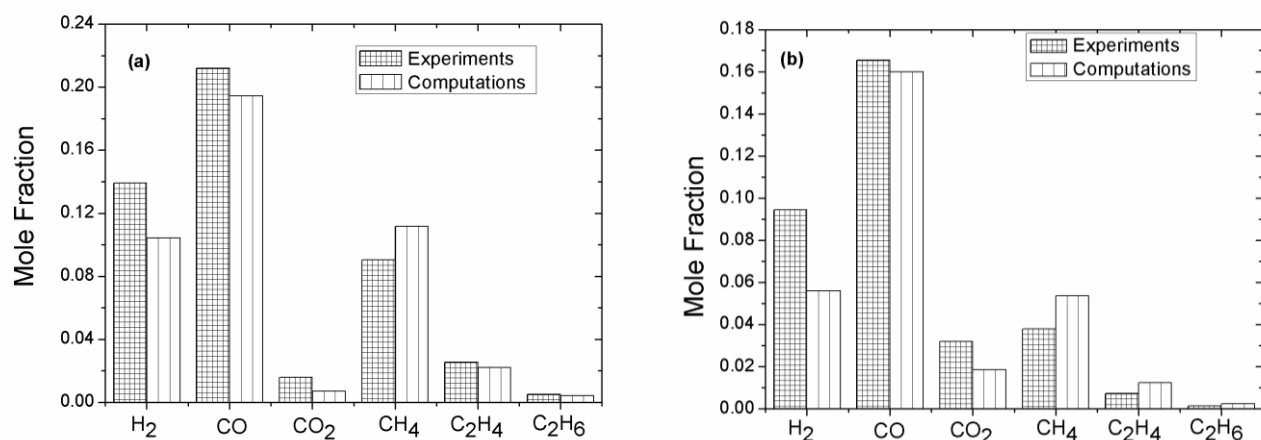


Figure 7.1 Comparison between computed and experimentally determined major species (H_2 , CO , CO_2) and intermediates (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6) at an ethanol reformer exit. (a) $\phi = 6$, $\tau_{res} = 2$ s, $T = 800$ °C and (b) $\phi = 3$, $\tau_{res} = 4$ s, $T = 800$ °C. Experimental data are from Christensen et al. (2004).

7.2.2 Syngas formation and molecular growth processes

Figure 7.2 presents fuel and major species profiles along the reactor axis for a temperature of 800 °C, mixture stoichiometry $\phi = 6$ and residence time $\tau_{res} = 2$ s. Three distinct regions are observed. An induction zone, covering the first 5 cm of the reactor, a primary reaction zone characterized by fast fuel conversion to CO_2 and H_2O and a secondary reaction zone where the excess fuel is slowly converted to CO and H_2 . Carbon dioxide and water attain their exhaust values by the end of the primary reaction zone (at about 8 cm from the reactor inlet) while carbon monoxide and hydrogen attain partial equilibrium close to the reactor's exit.

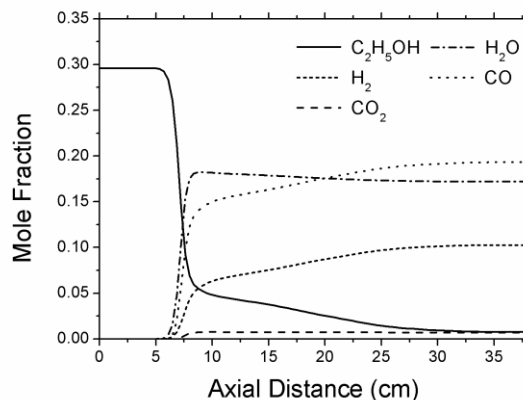


Figure 7.2 Computed major species profiles along an ethanol reformer (Christensen et al. (2004)) for $\phi = 6$, $\tau_{res} = 2$ s, $T = 800$ °C.

Extensive reaction path and sensitivity analyses have been performed in selected locations along the reformer in order to delineate the major chemical pathways controlling the ethanol reforming process and potentially highlighting the mechanisms being responsible for hydrogen (and carbon monoxide) production. In the early part of the reforming process, for the conditions of Fig. 7.2, reaction path analysis reveals that ethanol is mainly consumed by reaction with the hydrogen radical, leading to the α -hydroxyethyl radical (CH_3CHOH).



The latter is subsequently mainly consumed to acetaldehyde (CH_3CHO) through reaction R259.



Acetaldehyde is consumed to the acetyl radical (CH_3CO) via H atom abstraction reactions, R226 and R235, proceeding at almost equal rates.



The above reactions account for almost 90% of CH_3CO formation. Finally, the acetyl radical quantitatively decomposes to methyl radical and carbon monoxide through reaction R221.



Reaction R222 is also the source of almost 90% of the methyl radical and provides for more than half of the total carbon monoxide levels in that location. The remaining carbon monoxide comes through reaction R104.



Formyl radical (HCO) comes exclusively from formaldehyde through reaction R105.



For less rich mixtures (e.g. $\phi = 3$) ethanol is still mainly consumed to both 1-hydroxyethyl and ethoxy ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) radicals via abstraction reactions with OH and HO_2 radicals, reactions R282, R283 and R293.



The destruction chemistry of the CH_3CHOH radical is very similar to the $\phi = 6$ case described above. Ethoxy radical is consumed by reaction R271. In this case, reaction R271 contributes almost 50% to the total CH_3 reaction rate, the remaining coming from the acetyl path, reaction R221. The latter reaction, together with reaction R104 are the major sources of carbon monoxide, as discussed above.

Reaction pathways related to hydrogen are more complicated. At the end of the primary reaction zone, molecular hydrogen is formed directly from ethanol, mainly by reactions R285 and R226. The relative contribution of the formaldehyde path, reaction R105, is of the order of 30%. The situation is not much different in the secondary reaction zone. The under-prediction of hydrogen exhaust levels can be thus attributed either to a low overall ethanol conversion rate or to an under-prediction of the formaldehyde path. However, ethanol flame computations (see Chapter 3) using the same mechanism have revealed an over-prediction of the overall ethanol conversion rate. Accordingly, the present choice of rate constants for ethanol abstraction reactions appears to be a reasonable compromise. A potential solution to the problem would be a rebalancing of the methyl radical chemistry favouring formaldehyde instead of methane formation. Such a change would increase both H_2 and CO levels while at the same time decreasing CH_4 levels, and thus improving agreement with experimental data.

In order to further investigate the dynamics of hydrogen formation, sensitivity analysis was performed at two different locations inside the reformer; the first at the end of the primary reaction zone (10 cm from inlet) and the second in the middle of the secondary reaction zone (25 cm from inlet) and for the conditions of Fig. 7.2. Sensitivity coefficients for reactions having the greatest influence on hydrogen concentration are shown in Fig. 7.3.

In the primary reaction zone, H_2 chemistry is largely dependent on the fate of the hydroperoxyl radical (HO_2), as shown in Fig. 7.3a. Fuel conversion chemistry is initiated by HO_2 attack on ethanol, reaction R293, which also produces hydrogen peroxide (H_2O_2).



The latter decomposes via reaction R16, the most sensitive reaction for hydrogen formation and also a highly chain branching reaction, producing two hugely reactive OH radicals in place of a single unreactive H_2O_2 molecule. On the other hand, by far the most inhibiting reaction for hydrogen formation is the HO_2 radical

recombination reaction R11, a hugely chain terminating reaction, which removes HO_2 radicals, directly competes with reaction R293 and decreases overall system reactivity.



The picture is much more complicated in the secondary reaction zone, as shown in Fig 7.3b. Hydrogen levels are very sensitive to the key $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, methyl and formyl radicals chemistry. The methyl radical reacts with HO_2 leading to methoxy radical, reaction R88, the most sensitive H_2 promoting reaction in that location. Hydrogen is then produced through the following sequence of reactions.



Competitive with the above sequence are reactions R103 and R117 which divert methyl and formyl radicals to non-hydrogen producing paths.

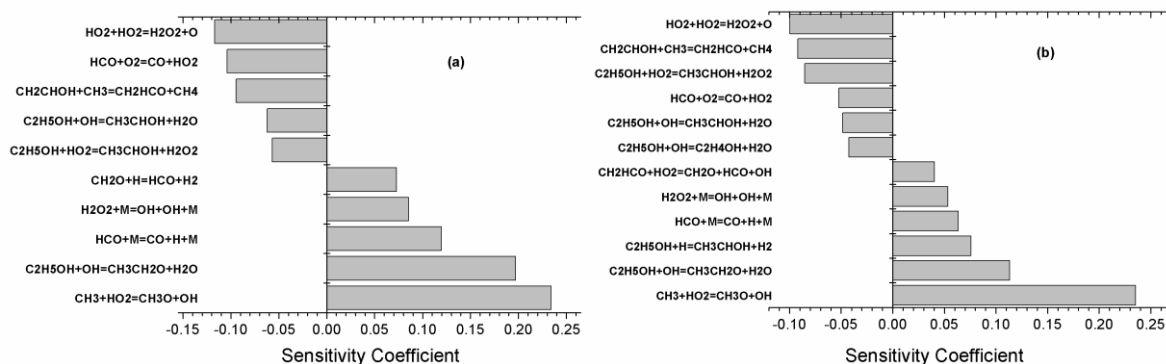


Figure 7.3 Sensitivity coefficients for H_2 concentration (a) at a distance of 10 cm from the reactor inlet and (b) at a distance of 25 cm from the reactor inlet (Christiensen et al., 2004). Computations performed for $\phi = 6$, $\tau_{res} = 2$ s, $T = 800$ °C.

The syngas formation process is directly inhibited by molecular growth processes, which are particularly pronounced in the rich POX conditions. In this context the chemistry of C_2 hydrocarbons is crucial, since C_2 species in general, and acetylene in particular, are closely linked both to benzene formation and soot mass growth processes, e.g. (Lindstedt and Skevis, 2000)¹². Accordingly, a quantification of the acetylene and benzene formation dynamics is expected to provide valuable information on carbonaceous formation and

¹² Acetylene is an indicative species for soot mass growth process while benzene largely determines soot nucleation.

deposition processes. Unfortunately, there are no acetylene measurements in the data set of (Christensen *et al.*, 2004). However, the kinetic mechanism is known to accurately reproduce acetylene combustion chemistry (see Part B and Appendix Id of the present thesis) and, further, ethylene and ethane levels are very well reproduced in the data set of (Christensen *et al.*, 2004), as already shown in Fig. 7.1.

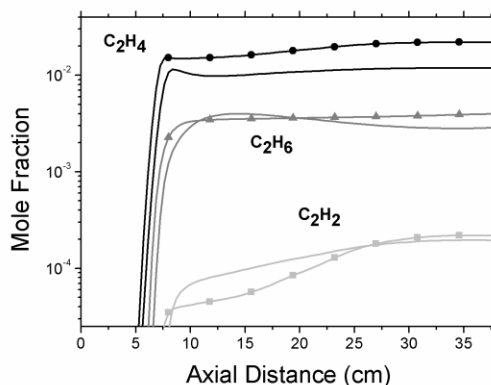


Figure 7.4 Acetylene, ethylene and ethane concentration profiles along an ethanol reformer (Christensen *et al.*, 2004) for $\tau_{res} = 2$ s, $T = 800$ °C. Symbols refer to the $\phi = 6$ case and lines to the $\phi = 3$ case.

Figure 7.4 presents C_2H_2 , C_2H_4 and C_2H_6 concentration profiles along the reactor for both the $\phi = 3$ and $\phi = 6$ cases, for a temperature of 800 °C and a bulk residence time of $\tau_{res} = 2$ s. It is observed that ethylene levels show a pronounced dependence on stoichiometry due to their direct link with the fuel conversion chemistry (e.g. reaction R172). On the other hand, ethane and acetylene appear insensitive to mixture composition. In order to explain this apparent paradox, reaction path analysis has been performed. In the secondary reaction zone, ethane is almost exclusively formed through the methyl radical recombination reaction R80. Computations reveal that the methyl radical is also independent of stoichiometry.



The picture is more complicated in the case of acetylene, which is formed through two distinct pathways namely the decomposition of the vinyl radical (C_2H_3) and the destruction of C_3 species. Vinyl radical comes exclusively from ethylene which in turn is strongly coupled with the fuel destruction processes. On the other hand, C_3 chemistry is initiated by methyl radical addition to C_2H_5 , reaction R407. The ethyl radical is mainly produced from ethane, also a product of methyl radical recombination.



Propane is consumed by successive abstraction reactions to C_3H_5 and C_3H_4 isomers that eventually lead to acetylene. Accordingly, more than 60 % of acetylene formation chemistry is coupled with CH_3 chemistry.

Benzene formation chemistry is also considered here in detail. In contrast to C_2 chemistry, benzene levels are strongly correlated to mixture stoichiometry. Thus, in the $\phi = 6$ case, for a temperature of 800 °C and a bulk

residence time of $\tau_{\text{res}} = 4$ s, benzene is continuously being formed along the reactor, reaching exhaust levels of 4 ppm. Rate-of-production analysis reveals that significant differences exist in the major benzene formation paths along the reactor. Near the reformer exit C_6H_6 is almost exclusively formed via propargyl radical addition to allene ($\text{a-C}_3\text{H}_4$) through the sequence below, with reaction R406 being the rate limiting step.



Note that both allene and the propargyl radical originate from the propane destruction chemistry, as discussed earlier, and are thus directly linked to the methyl radical recombination chemistry.

However, the picture is somewhat different in the secondary reaction zone, at the location of maximum benzene production rate, which is also close to the temperature peak (about 25 cm from the reformer inlet). Here, the allene+propargyl path accounts for about 50% of the total formation rate, while the remaining comes from vinyl radical addition to 1,3-butadiene ($1,3\text{-C}_4\text{H}_6$), reaction R635.



1,3-Butadiene is formed by vinyl radical addition to ethylene. Vinyl radical in turn, is formed exclusively from ethylene, which is a direct product of fuel decomposition through the reaction sequence



A sensitivity analysis for benzene levels in the location of its maximum formation was also performed and is presented in Fig. 7.5. Benzene levels are largely controlled by the β -hydroxyethyl radical chemistry through its decomposition path to ethylene and its reaction with molecular oxygen. Ethanol abstraction reactions are also competing ethanol decomposition to the C_1+C_2 channel. Note also the positive influence of $\text{c-C}_6\text{H}_8$ decomposition to 1,3-butadiene.

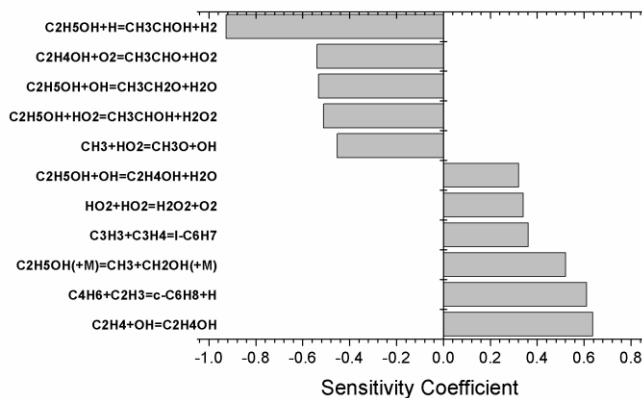


Figure 7.5 Sensitivity coefficients for C_6H_6 levels at the location of its maximum formation rate (at a distance of 25 cm from the reactor inlet (Christensen *et al.*, 2004). Computations performed for $\phi = 6$, $\tau_{res} = 4$ s, $T = 800$ °C.

7.3 Assessment of the reforming potential of common fuels for practical applications

7.3.1 Numerical methodology

In order to assess the TPOX reforming potential of common fuels, two kinds of computations have been performed in this work. The first relates to the quantification of the ignition propensity of the fuel mixtures considered, for typical TPOX conditions. This would provide rough guidelines for the operation of real reforming devices. The onset of ignition has been investigated through transient calculations in a closed, constant pressure, adiabatic, perfectly stirred reactor (PSR). Computations have also been performed in an isothermal, atmospheric pressure plug flow reactor (PFR) in order to provide a detailed representation of fuel fate and product formation within the TPOX reactor. The results of these computations will lead to an accurate prediction of product yield, conversion efficiency and carbonaceous species formation tendency (see section 4). For both numerical investigations, a wide range of operating conditions have been considered; initial temperatures from 650 K to 1500 K, fuel – air mixture stoichiometries in the range $\phi = 2 - 6$. In the context of the present work stoichiometry is expressed in terms of the equivalence ratio, defined as the actual (mass) fuel-to-air ratio over the stoichiometric fuel-to-air ratio.

7.3.2 Onset of ignition

The present section presents fundamental computations relating to the onset of ignition in the reformer. The onset of ignition is defined as the time corresponding to the maximization of the temporal temperature derivative in the closed adiabatic PSR against residence time. The latter parameter has been limited to 1 s, which is also the order of magnitude of typical SOFC reforming applications, e.g. (Holtappels and Stimming, 2003; Voss *et al.*, 2009). Computations are presented for initial temperatures ranging from 650 K to the highest temperature, for each fuel, for which ignition occurs after a predefined time interval. For the present work, this time has been set

to 5 ms. For higher temperatures, the model predicts an instantaneous ignition. Results are presented in Fig. 7.6 for all four fuels and for a stoichiometry of $\phi = 2$.

As generally expected, induction time becomes shorter as the initial temperature increases. Methane and biogas feature similar, relatively long, induction times, while both alcohols ignite much faster. For example, at a temperature of 1000 K, methane and biogas ignite at approximately 300 ms, while ethanol ignites at less than 20 ms and methanol at less than 10 ms. These qualitative trends are directly related to differences in fuel reactivity. The above values are also in qualitative agreement with fundamental studies of ignition delay times in shock tubes (e.g. Sabia *et al.*, 2012; Lamoureux and Paillard, 2003). Also note that these values constitute a lower limit for the induction time since in practical applications finite heat losses control system reactivity. However, it could be anticipated that the above trends would also be applicable for real systems. Finally, it can be argued that, reforming systems specifically designed for operation on relatively unreactive fuels may suffer the risk of undesired ignition, when operated with other fuels.

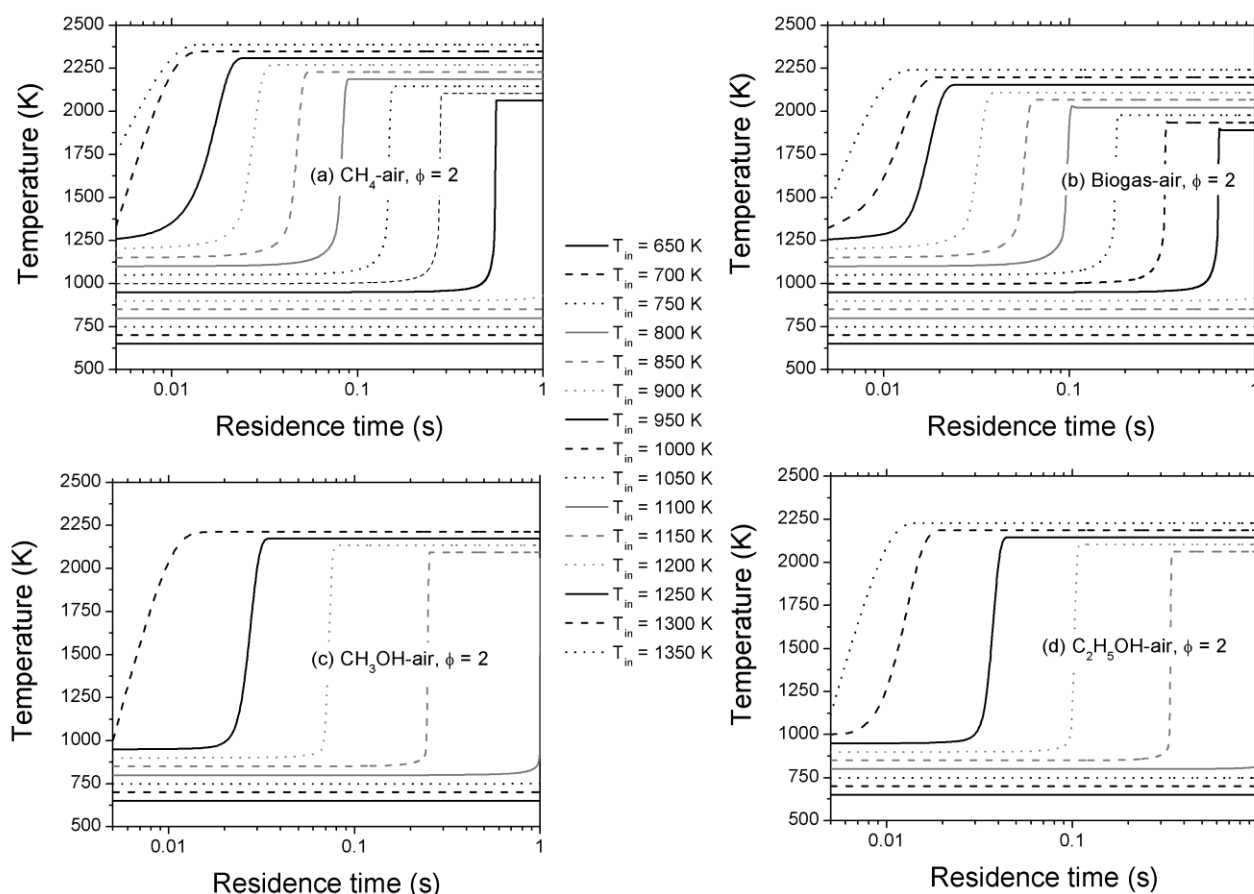


Figure 7.6 Temperature evolution as a function of time in a closed PSR for initial temperatures from $T_{in} = 650$ K to the highest T_{in} where ignition occurs after 5 ms (see text). (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.

7.3.3 Detailed kinetic assessment of the reforming process

7.3.3.1 Fuel conversion and syngas formation processes

A numerical assessment of the reforming process in a single PFR for the four fuels considered here have been performed by using the developed C₁-C₆ detail kinetic mechanism. Computations were carried out under isothermal conditions for all fuel–air mixtures for temperatures of 650 to 1500 K, mixture stoichiometries of $\phi = 2$ –6 and for residence times up to 10 s. Typical computed H₂ and CO exhaust levels at a stoichiometry value of $\phi = 2$, are presented in Figs. 7.7 and 7.8 respectively, for all fuels.

Hydrogen levels increase almost monotonically as temperature and residence time increase for all fuel mixtures. This is clearly the case for methane and biogas. For the two alcohols considered here, hydrogen levels sharply increase for low and high temperatures, while remain essentially constant over the intermediate temperature regime, irrespective of residence time value. Methane reforming results in approximately 10% more H₂, on a molar basis, for lower temperatures, to almost 40%, at higher temperatures, as compared to biogas. Methanol and ethanol produce similar amounts of hydrogen at high temperatures, with methanol producing twice as much hydrogen as compared to ethanol at lower temperatures, due to its higher reactivity. Note that, for low to intermediate temperatures (up to 1200 K), methanol produces generally more H₂ than methane, while, methane is clearly superior at very high temperature. It is also noteworthy, that with increasing temperature, there is not a significant increase in the H₂ levels for alcoholic fuels reforming, as it is the case for methane. This is due to the fact that high temperature conditions accelerate the high activation energy molecular elimination reactions R93, R153 and R182, which feed the system with reactive H radicals, that in turn attack both the remaining methane and stable C₂ molecules that have been also produced by high activation energy recombination reactions. The major H₂ production sequence is outlined below.



In the case of alcohols, the fuel bound oxygen prevents the attainment of pyrolytic conditions, and does not allow the above described sequence to be activated at high temperatures. Hydrogen production path ways are similar for both low and high temperatures.

On the other hand, CO yield (Fig. 7.8) does not follow the same trends as compared to H₂. For all fuels examined, with the exception of biogas, CO levels appear to be independent of reforming temperature at longer

residence times. In fact, CO formation in alcohols is practically instantaneous under high temperatures, and decreases as residence time becomes longer. Overall, it is clear that the reforming of alcohols results in significantly higher CO levels than methane. For example, and at a temperature of 1200 K and a residence time of 1 s, exhaust CO values for methanol and ethanol reforming are around 15%, while for the case of methane is less than 10%. Biogas is considered to be a distinct case due to the presence of CO₂ in the initial fuel composition. For this reason, CO is constantly increasing as reforming temperature and reactor residence time increase.

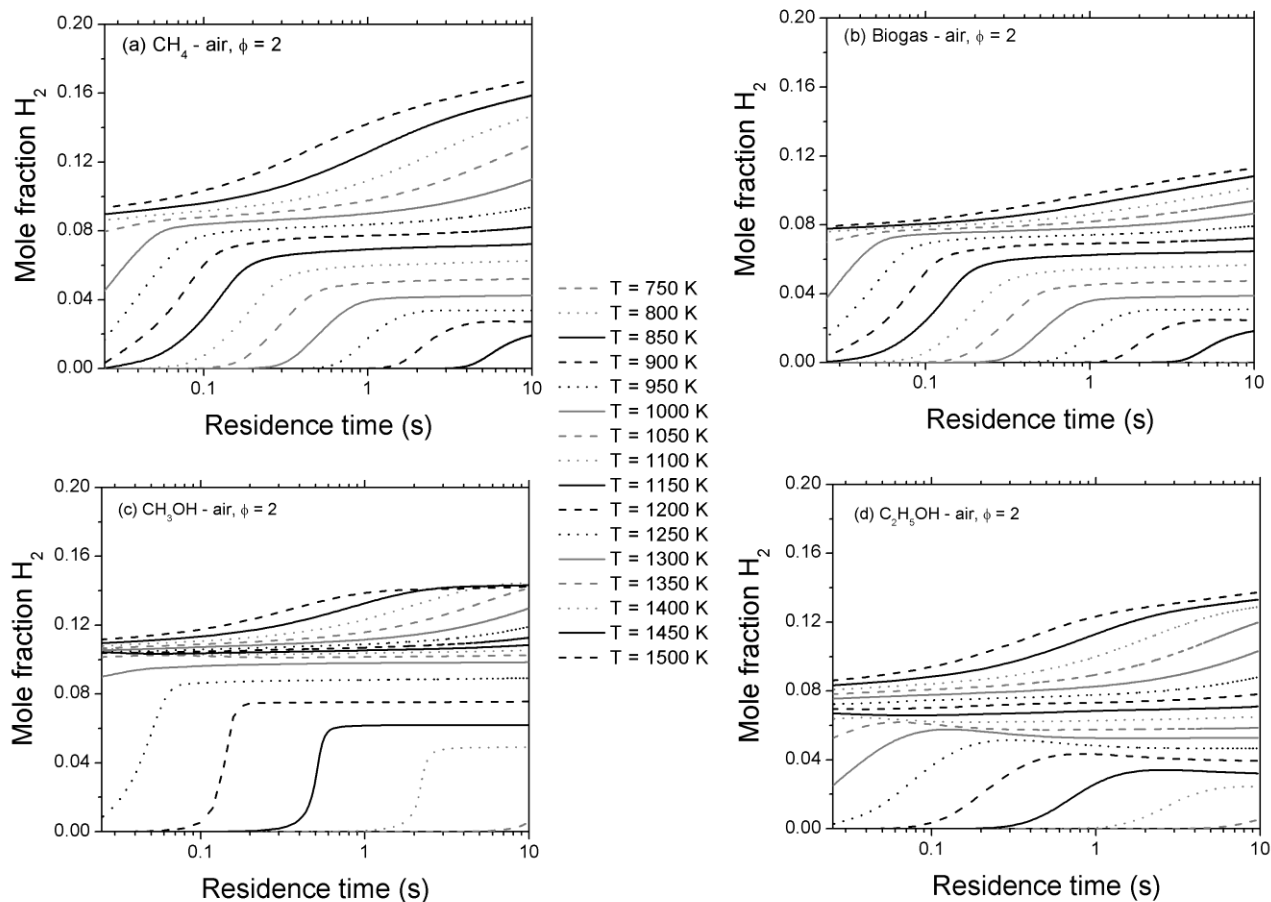


Figure 7.7 Computed H_2 mole fraction profiles as a function of time in a PFR for temperatures in the range 750 – 1500 K and for a stoichiometry of $\phi = 2$. (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.

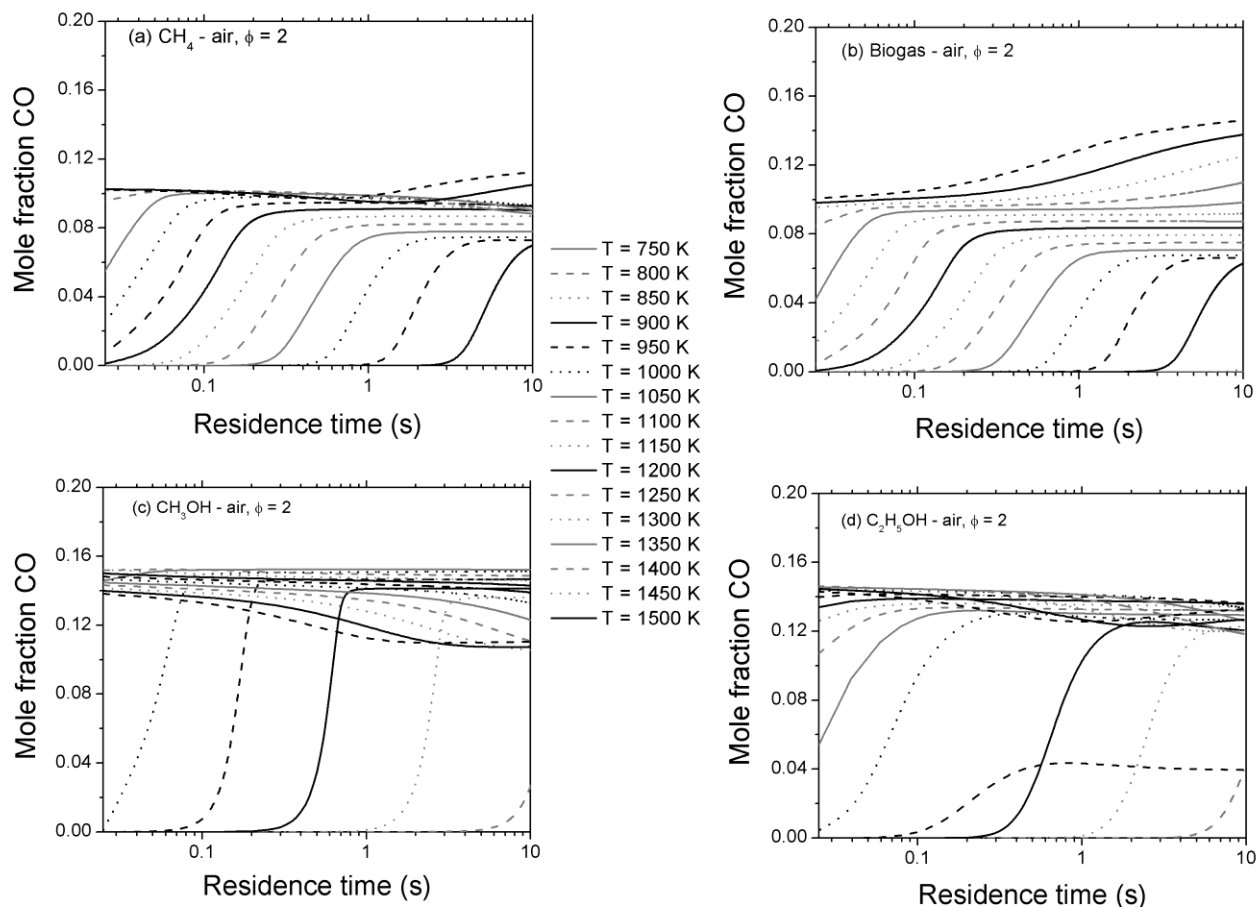


Figure 7.8 Computed CO mole fraction profiles as a function of time in a PFR for temperatures in the range 750 – 1500 K and for a stoichiometry of $\phi = 2$. (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.

Kinetic arguments can be used to scrutinize the above convoluted picture. Thus, in the case of methane, a molecular growth path, initiated by CH_3 formation accounts for almost the entire CO formation, over the whole residence time domain. In particular, initial methane fuel is consumed to the methyl radical through mainly the H abstraction reaction R94. Subsequently, methyl radical recombination to C_2H_6 (reaction R80) initiates the C_2 chain down to the formation of acetylene. The latter is qualitatively consumed to HCCO which eventually decomposes to CO, as it has also been described in Chapter 6, and summarized in the sequence below.



At higher temperatures, the recombination sequence is accelerated, feeding the above chain with extra carbonaceous species, e.g.



As it is shown in Fig. 7.8, methanol reforming leads to higher CO levels than in the case of methane. This can be attributed to the initiation of a secondary reaction route, linked with the oxygenated nature of alcoholic fuels. In particular, apart from the molecular growth sequence initiated by CH_3 radical recombination, described above, an additional chemical path, through hydroxy-methyl (CH_2OH) formation and subsequent consumption of the latter to formaldehyde and formyl radical and eventually to CO, is being activated.



However, at the higher investigated temperatures, two observations can be made: there is a lack of a molecular growth path, as in the case of methane, and at the same time, the radical pool formation initiates CO conversion to CO_2 . The combination of the above two effects lead to a drop in CO levels at longer residence times. Note that there is a striking similarity between methanol and ethanol in terms of CO levels. However, the absence of the pronounced CO drop at longer residence times in the case of ethanol is due to the fact that CO formation in ethanol is less dependent on the CH_2O formation path, as described above, than in methanol. Furthermore, the molecular growth route to CO, as described for the case of methane, contributes appreciatively due to the larger amounts of carbon contained in the ethanol molecule.

In biogas, the same qualitative observations made for methane are still valid, the only difference being that due to the significant CO_2 levels (initially present in the fuel mixture), CO is being continuously formed, at the expense of H_2 . It is interesting to investigate the fate of CO at longer residence times. Reaction path analysis reveals that CO is being formed through the reaction $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ (reaction R23). This reaction, under the conditions encountered in the present work, is under partial equilibrium, and since CO_2 reaches significant levels, and H radical features two orders of magnitude higher concentration than OH radical, CO formation is favoured.

The above detailed analysis offers valuable information regarding the design and optimization of a fuel reforming process. Alcohols are more reactive than methane, resulting in an overall higher syngas yield under most conditions of relevance. The relative unreactiveness of methane can be explained by the fact that, the formation of a series of stable C_2 and C_3 intermediate species delay the overall fuel conversion process, resulting to a later CO growth. Thus, in terms of syngas yield, the only operating conditions that methane is superior, is

the high temperature and long residence time regime. On the other hand, if shorter residence times and/or lower to intermediate temperatures are required, then alcohols are the fuel of choice. Note that biogas can also be a viable option since it can compensate for the low CO yield of pure methane.

Apart from H₂ and CO, the reforming process results in a range of other species. This is of particular importance when integration of the components to a system level is concerned. The species distribution across the PFR at a particular residence time would correspond to the composition of the exhaust mixture for a reformer featuring the same residence time. Figure 7.9 presents species distribution, for all four fuel mixtures, at a residence time of 500 ms, for a typical TPOX reformer operation temperature of T = 1200 K and an initial mixture stoichiometry of $\phi = 2$. Only species with molar concentration higher than $1.0 \cdot 10^{-3}$ are shown. Alcohol reforming results indeed in a higher syngas yield (H₂+CO) than methane and biogas. It is also interesting to note that, methane exists in considerable quantities, either as a non-reacted fuel (methane and biogas cases), or as an intermediate product of the fuel conversion process (alcohols cases), whereas methanol and ethanol are depleted in much shorter residence time. Further, methanol is characterized by a complete absence of C₂ species.

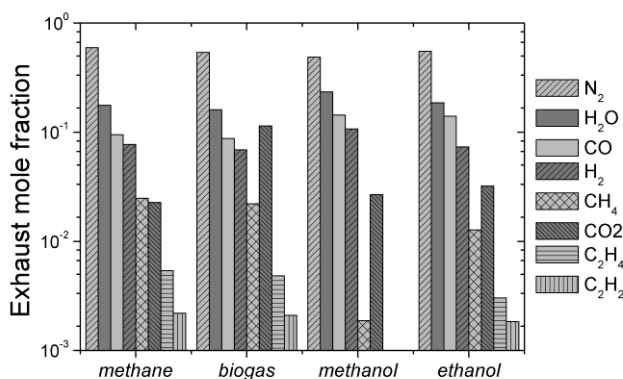


Figure 7.9 Computed exhaust species mole fraction profiles for a typical TPOX reformer having a characteristic residence time of 500 ms.

7.3.3.2 Molecular growth processes

Molecular growth processes are an inherent part of the fuel conversion process as shown above for the case of CO formation. Such processes can be either beneficial or detrimental for the overall reforming efficiency depending on the particular operating conditions. However, they invariably lead to the formation of a sequence of high molecular weight species, eventually leading to PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon) and soot formation. Soot formation is a complicated process. Nonetheless the soot tendency of a particular fuel can be correlated to the evolution of several indicative species. These are benzene, a safe indicator of soot nucleation, acetylene, a marker for soot mass growth, and higher PAH species such as pyrene (Frenklach, 2002).

Figure 7.10 presents the temporal evolution of benzene for all four fuels, at an initial mixture stoichiometry of $\phi = 4$, and in the temperature range of $T = 1100 - 1500$ K. The above stoichiometry has been chosen in order to better highlight the underlying principles, since molecular growth effects are more pronounced for richer mixtures. The most striking observation is that methane, biogas and ethanol generally exhibit similar peak benzene levels, or the order of $1.0 \cdot 10^{-3}$, whereas benzene levels in methanol reforming are three orders of magnitude lower. This is linked to benzene formation paths which, for most hydrocarbons, are initiated by recombination reactions involving acetylene and ethylene, leading to the formation of the resonance-stabilized propargyl, cyclopentadienyl and benzyl radicals, and through them to benzene. The virtual absence of benzene in methanol reforming is thus associated with the corresponding very low levels of C_2 hydrocarbons, as shown in Fig. 7.9.

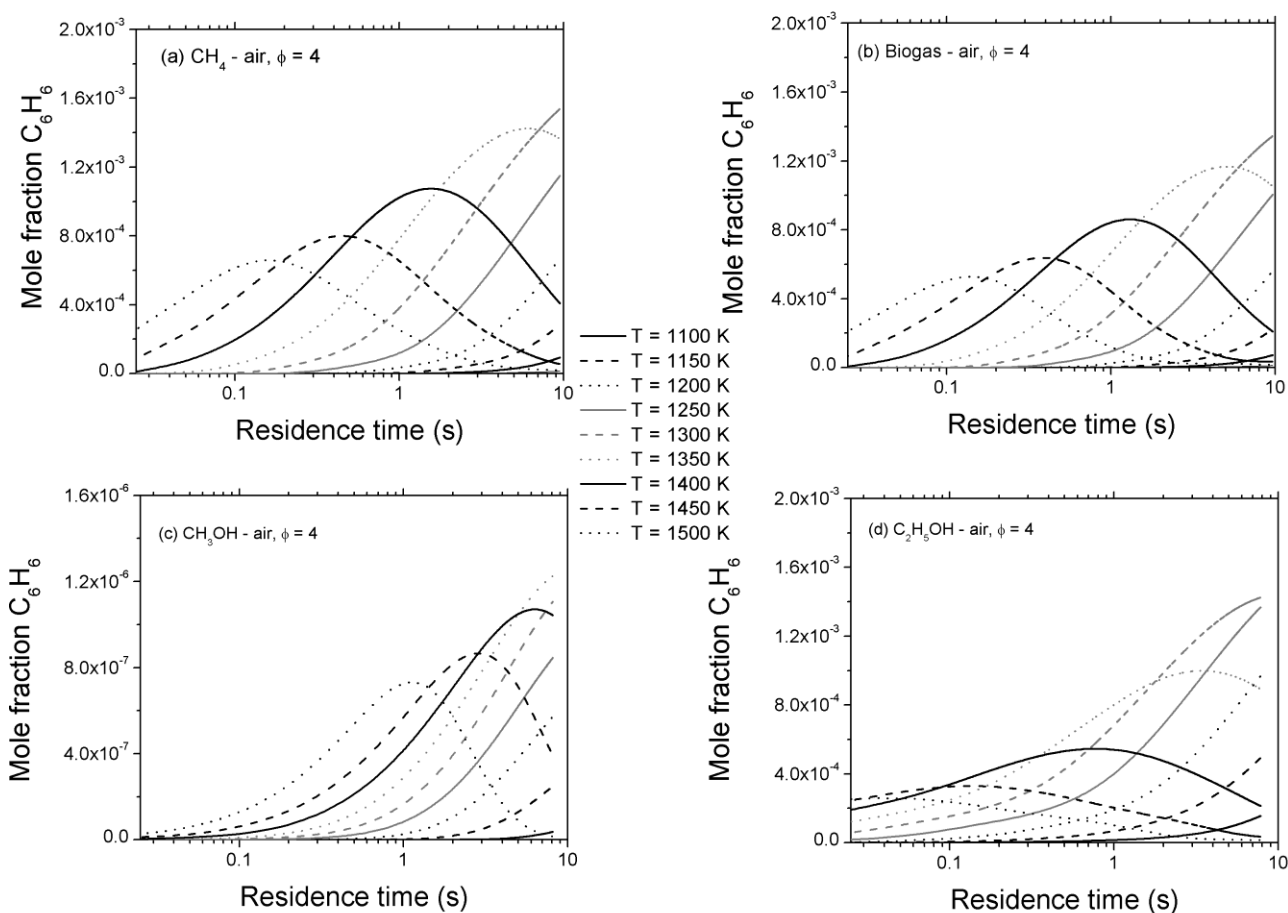
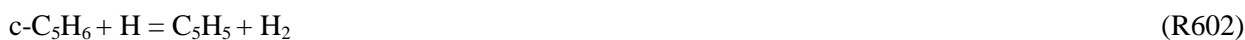


Figure 7.10 Computed C_6H_6 mole fraction profiles as a function of time in a PFR for temperatures in the range 750–1500 K and for a stoichiometry of $\phi = 4$. (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.

In contrast to syngas formation processes, peak benzene levels are not observed at the highest operation temperature. Instead, for most cases, benzene levels increase as a function of residence time, reach a maximum and then decrease. The benzene peak location is shifted towards shorter residence times, as temperature

increases. For example, in the case of methane and for a temperature of $T = 1350$ K, benzene reaches its peak levels after approximately 6 s, while for a temperature of $T = 1500$ K peak location occurs at around 0.15 s.

For the other three remaining fuels, different characteristics in the temporal evolution of benzene do exist. Benzene formation in biogas–air mixtures features the same qualitative behaviour as in methane mixtures, with peak levels only marginally reduced (approximately 10%). For ethanol mixtures, benzene is formed generally earlier than methane. For example, for a temperature of $T = 1200$ K and a residence time of 1 s, benzene levels in the case of ethanol are four times higher than in the case of methane. There is also some difference in the relative formation paths. Benzene in methane mixtures mainly comes from recombination reactions involving C_3 species, namely propargyl radical recombination ($C_3H_3 + C_3H_3$) and propargyl radical addition to allene ($C_3H_3 + a-C_3H_4$) leading to a series of isomerisation reactions of C_6H_6 species, and eventually to benzene. Of almost equal importance is the additional path outlined below, also initiated by the C_3 chain, and passing through C_5 and C_7 intermediates.



The above sequence accounts also for more than 60% of the benzene formation rate in the case of ethanol, while the remaining coming via recombination of C_2 species through the sequence:



The above discussion can be linked to the quantitative differences related to syngas and benzene formation in methane and ethanol reforming. In the case of methane, benzene formation precedes syngas formation. This is due to the pyrolytic nature of rich methane reforming and is even more pronounced at higher temperatures, where the prominent role of the recombination reactions promote the formation of higher order species, not only enhancing benzene, but also late CO (e.g. R427 and R428) and H_2 (via abstraction channels, e.g. R163 and R184) formation, as described in some detail in the previous section. Ethanol reforming is more oxidative in nature, characterized by an early shedding of CO (and H_2) molecules and a delay of recombination reactions.

The effect of mixture stoichiometry on reformate composition has also been numerically investigated. Figures 7.11 and 7.12 illustrate the variation in hydrogen and carbon monoxide levels respectively, for rich ($\phi = 2-6$) methane–air, biogas–air, methanol–air and ethanol–air and mixtures, under high temperature ($T = 1200$ K) conditions. In general, syngas yield is roughly proportional to mixture stoichiometry for all fuels, and especially for the case of methanol. Hydrogen yield appears to be insensitive to stoichiometry values under very rich

conditions ($\phi = 4$ and $\phi = 6$) for methane based fuels. However, for the methane and biogas cases, what is earned for richer mixtures in terms of syngas from the H_2 increase, is compensated by the slight drop in CO levels. Note that for residence times longer than 1 s, all H_2 and CO profiles reach a plateau. This is more pronounced for the case of ethanol, where, under the conditions encountered presently ($T = 1200$ K), both species are very sharply formed early in the process and reach nearly constant values.

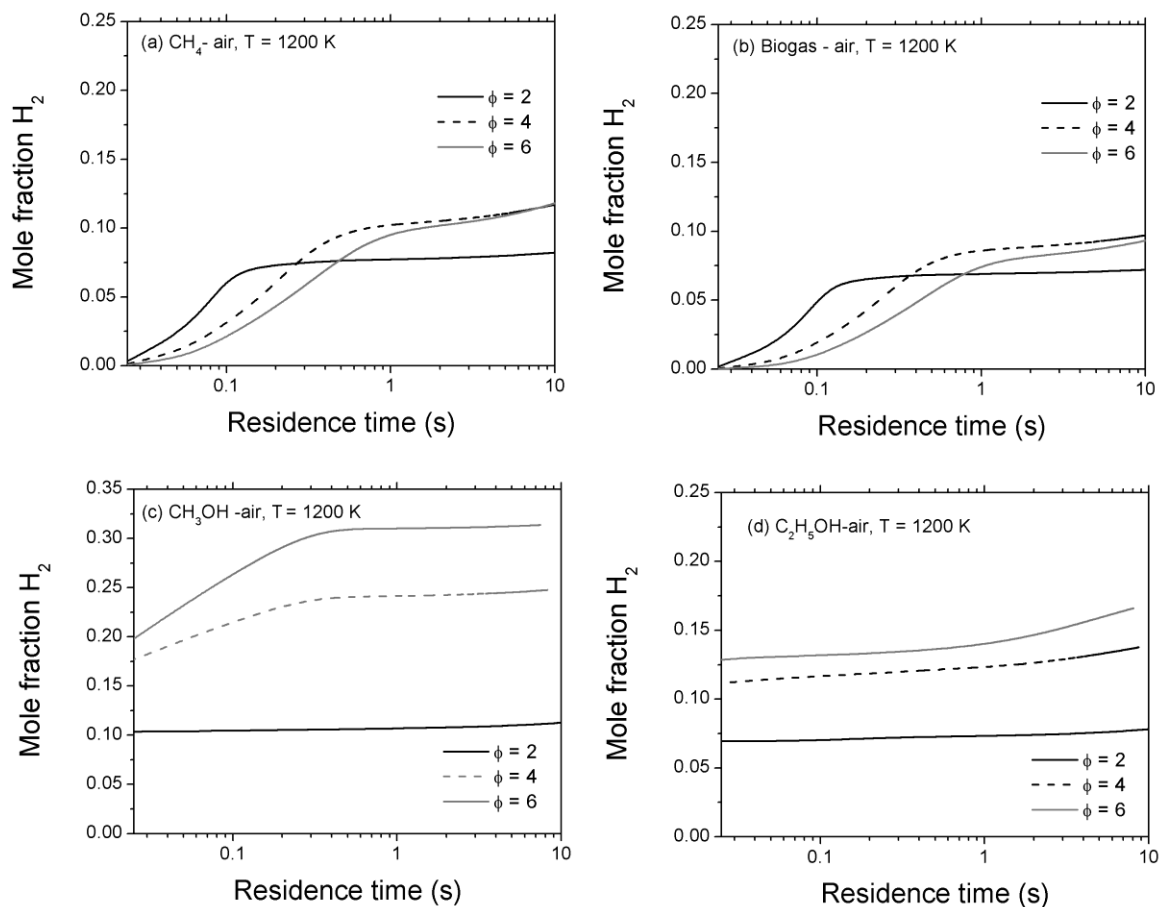


Figure 7.11 Computed H_2 mole fraction profiles as a function of time in a PFR for temperatures of 900 K and 1200 K and for a stoichiometry range of $\phi = 2 - 6$. (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.

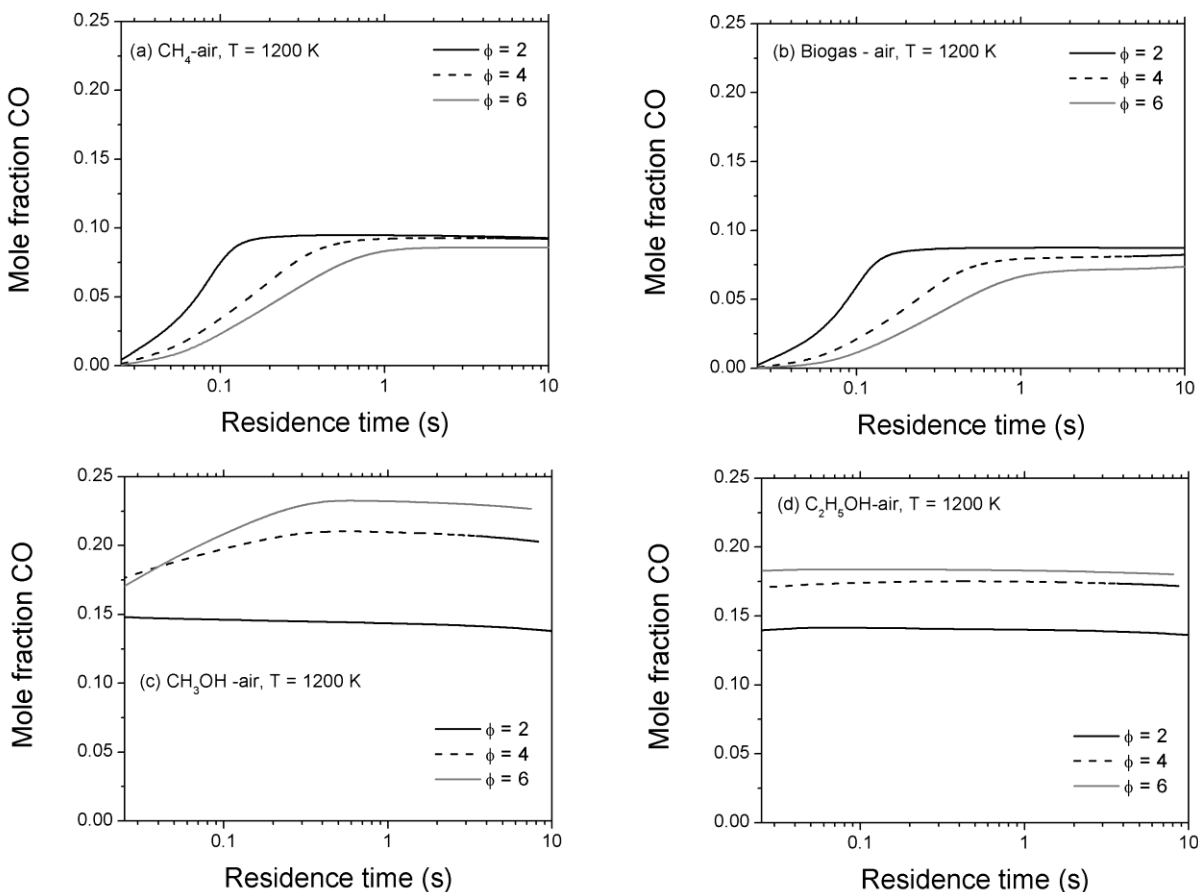


Figure 7.12 Computed CO mole fraction profiles as a function of time in a PFR for temperatures of 900 K and 1200 K and for a stoichiometry range of $\phi = 2 - 6$. (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.

Stoichiometry also has an effect on benzene concentration as shown in Fig. 7.13. There is a qualitative difference between methane and biogas on one hand and ethanol on the other. For the ethanol case, there is constant increase in benzene levels as stoichiometry increases whereas, for methane and biogas, no further increase is observed for stoichiometry higher than $\phi = 4$. The latter variation is reminiscent of a similar variation in syngas yield.

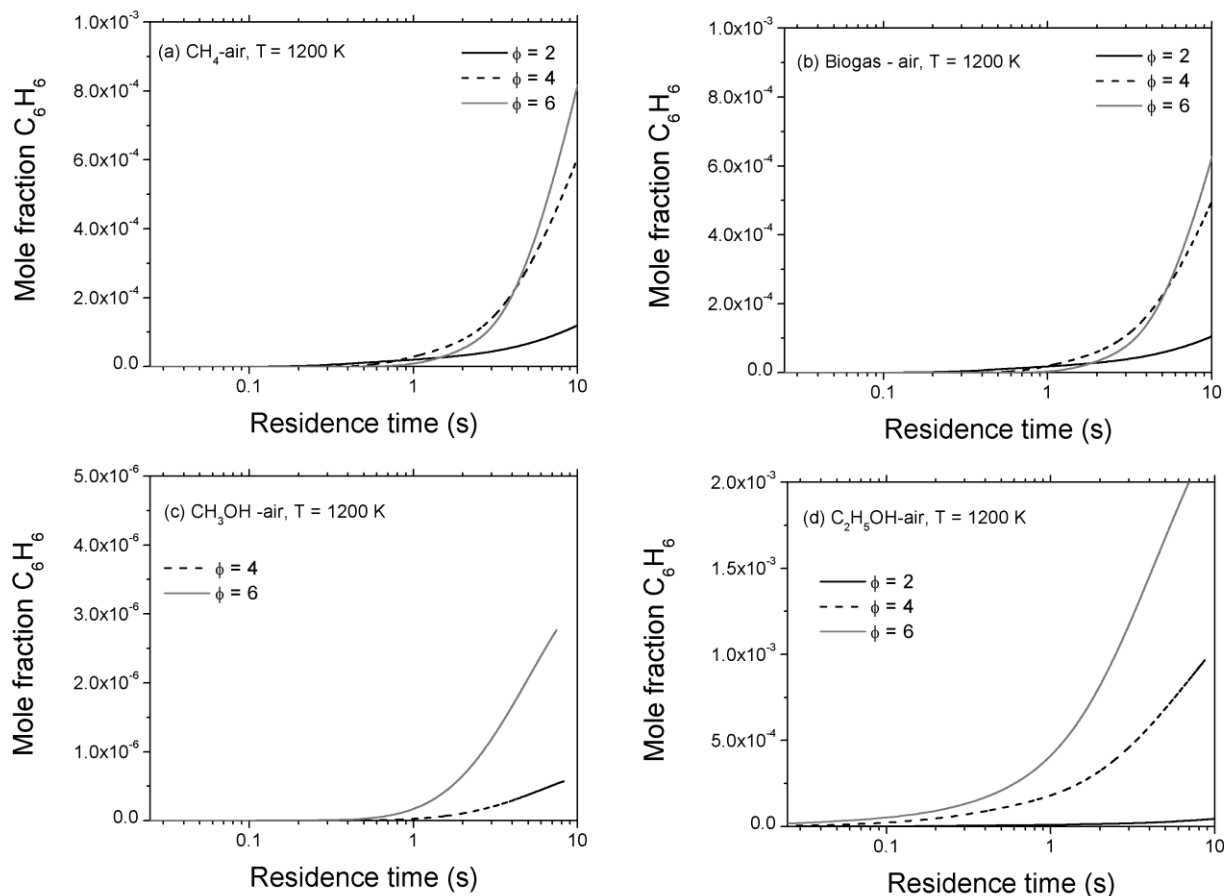


Figure 7.13 Computed C_6H_6 mole fraction profiles as a function of time in a PFR for temperatures of 900 K and 1200 K and for a stoichiometry range of $\phi = 2 - 6$. (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.

7.3.3.3 Efficiency

The above discussion has provided a detailed picture of the fuel conversion, syngas formation and molecular growth processes for the reforming of four commonly used fuels. However, absolute yield values can only provide information about the chemical activity of a particular fuel, and cannot be used to compare fuels having different energy content. An appropriate expression for reformer efficiency, taking into account the energy content of each fuel, has been defined in §6.2.2 as:

$$\eta_{ref} = \frac{LHV_{H_2} \cdot \dot{m}_{H_2} + LHV_{CO} \cdot \dot{m}_{CO}}{LHV_{fuel} \cdot \dot{m}_{fuel}}$$

where LHV_i and m_i are the lower heating value (expressed in MJ/kg) and the mass flow rate (kg/s) of species i respectively. Typical results for all fuel mixtures, under rich $\phi = 2$ and $\phi = 4$ conditions and for temperatures of 900 K and 1200 K are shown in Fig. 7.14.

Generally, methane and biogas exhibit very similar behaviour whereas methanol and ethanol do have some marked differences among each other but also as compared to methane and biogas. For the low temperature cases, the efficiency of both alcohols increases sharply before reaching a plateau. On the other hand, due to their relative reduced reactivity, methane and biogas delay to attain constant efficiency levels. For example, after a period of 3 s, for the $T = 900$ K and $\phi = 2$ case, methane and biogas feature only about 80% of their maximum efficiency value, while both alcohols have already reached their peak efficiency. This results in efficiency values, at that particular residence time, of ca. 45% for methane and of about 55% for the methanol case. Moving to higher temperatures, the most striking observation is the extremely high efficiencies in the cases of methane and biogas, which reach values of the order of 95%. This is due to relative sharp increase in reactivity exhibited by methane, as a function of temperature. On the other hand, increasing the temperature does not result in any appreciable change in the plateau values of ethanol and methanol efficiencies. The only effect is the almost instantaneous attainment of the above values and the rapid expulsion of CO in very short residence times, as explained in the previous section. Stoichiometry effects are more pronounced in the case of methane and biogas. For example, at a residence time of 5 s, a doubling in stoichiometry halves efficiency. This is attributed to the strong coupling between syngas production and molecular growth processes. On the other hand, for the same stoichiometry change, methanol efficiency increases from 65% to 80%. This is due to the fact that syngas production and molecular growth processes are completely decoupled.

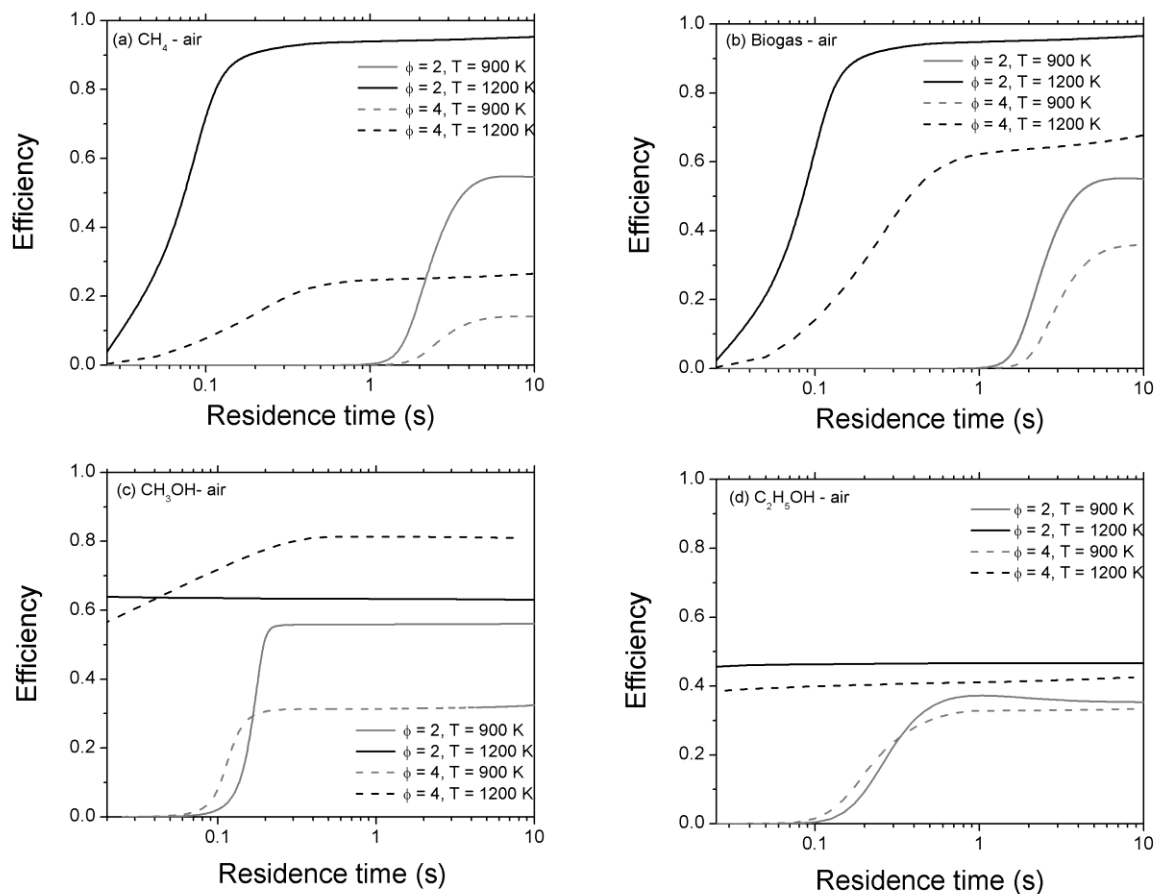


Figure 7.14 Computed efficiencies as a function of time in a PFR for temperatures of 900 K and 1200 K and for a stoichiometries range of $\phi = 2$ and $\phi = 4$. (a) methane (b) biogas (c) methanol (d) ethanol.

It is interesting to note that, for the temperature and stoichiometry range considered in the present study, efficiency values are significantly removed from their thermodynamic equilibrium values for all four fuels, see Table 7.1. The thermodynamic efficiency of each fuel is mainly independent of the stoichiometry value, while this is not the case for the kinetically determined efficiency. On the other hand, as already discussed for the kinetically determined efficiency, operating temperature has a strong influence on the thermodynamic efficiency for all four fuels considered. Generally, biogas and methanol have a somewhat higher thermodynamic efficiency than methane and ethanol respectively, for all cases considered. In particular, biogas appear to feature a greater than one thermodynamic efficiency value for the richer and higher temperature case, but this is due to the reforming efficiency definition. Finally note that the difference between the thermodynamic and kinetically determined efficiency values is more pronounced in short residence times.

Stoichiometry	Temperature (K)	Methane	Biogas	Methanol	Ethanol
$\phi = 2$	900	0.669	0.697	0.641	0.622
	1200	0.668	0.699	0.641	0.621
$\phi = 4$	900	0.934	0.973	0.937	0.907
	1200	0.977	1.015	0.940	0.909

Table 7.1 Equilibrium reforming efficiency values for the cases considered in Fig. 7.19.

The obtained results have direct and significant implications for the practical operation of TPOX reformers and highlight the necessity of a detailed kinetic approach for the accurate quantification of reformer performance addressing issues of syngas yield (related to the stack efficiency of the fuel cell), thermal efficiency (related to fuel conversion and energetic output and having direct implications for fuel interchange-ability) and molecular growth processes (related to the formation and deposition of unwanted carbonaceous species and pollutants across the system). The results can serve to provide design guidelines towards identification of optimum operating conditions for a particular application and fuel.

A closer inspection of the results presented in Figs. 7.16 – 7.19, identifies two major regimes of desired operation. The first is defined by reformer operation at very short residence times, generally of the order of some milliseconds and intermediate temperatures. This is relevant to fuels that are characterized by a decoupling between syngas and molecular growth processes. On the other extreme, fuels involving a more convoluted coupling between the two processes will require reforming over long residence times and high temperatures. In the context of the present study, the first case relates to alcohols which exhibit an oxidative mode of fuel conversion featuring early syngas yield and a delayed molecular growth. The second regime is relevant to the reforming of methane mixtures, exhibiting a pyrolytic mode of fuel conversion. Although all the above remarks are generally valid, each fuel is a distinct case, and a detailed kinetic analysis would reveal features that may appear to be counterintuitive. This is the case with methanol, which shows an exceptionally high efficiency for very rich conditions, in contrast to all other fuels. This, in turn, is due to complete absence of molecular growth processes in methanol reforming, at least for the conditions of the present work. Another interesting feature is the enhanced efficiency of biogas mixtures, as compared to methane, due to the chemical effect of the CO₂ presence in the fuel mixture. Additionally, useful conclusions can be drawn regarding the choice of reforming stoichiometry. For most fuels and cases studied here, there appears to be an optimum stoichiometry, beyond which the penalty paid for increased pollutant formation is not compensated by significant gains in syngas yield.

Chapter 8 – Detailed kinetic investigation of n-heptane behavior under stabilized cool flame reforming conditions

Chapter 8 Summary

Pre-ignition chemical phenomena (i.e. low-temperature oxidation, cool flames, autoignition) are often neglected in simulations of practical combustion systems; however, they have a significant impact on the thermo-chemical behaviour of specific technical devices, e.g. compression ignition ICEs, premixed combustion devices or fuel reformers for fuel cell applications. Accurate modelling of pre-ignition chemical phenomena, especially in the case of practical liquid fuels such as diesel oil, requires a detailed description of the respective low-temperature oxidative reactions. However, the implementation of a detailed kinetic mechanism in a multi-phase CFD code is still prohibitive due to the high associated computational costs. In order to overcome this difficulty, an alternative numerical approach, i.e. “tabulated chemistry”, can be used, allowing accurate description of the main thermo-chemical phenomena with a relatively low computational cost. The present Chapter 8 focuses on the development of an extensive multi-dimensional chemical database, aimed at the numerical simulation of diesel oil spray evaporation devices, operating in the “stabilized” cool flame regime. Since the detailed description of diesel oil ignition kinetics is still an open question, n-heptane is used as a surrogate fuel. The “tabulated chemistry” tool is constructed by performing a large number of numerical simulations, corresponding to n-heptane atmospheric pressure Perfectly Stirred Reactor (PSR) conditions, using a detailed n-heptane oxidation chemical kinetics mechanism. Three independent parameters, i.e. temperature, fuel concentration and residence time, are used, spanning both the low-temperature oxidation and the autoignition regimes. Simulation results for the rates of heat release, fuel consumption and stable or radical species production allow the comparative assessment of the impact of the independent parameters on the thermo-chemical behaviour of the system. The obtained results provide the physical and chemical insight needed in order to assess the performance of the tool when incorporated in a CFD codes, either directly (using multi-linear interpolation techniques) or through poly-parametric polynomial correlations. Multi-dimensional thermo-chemical behaviour “maps” are created, demonstrating that cool flame activity is favoured in fuel-rich conditions, whereas the respective temperature region is increased with increasing fuel concentration. Also, increasing the residence time results in broadening of the temperature region where cool flame reactions emerge.

8.1 Cool flame vaporization for *n*-heptane reforming

8.1.1 Technological aspects: The SCFV as a fuel processing unit component

A unique feature of SOFCs is their fuel flexibility, which allows operation either directly on hydrocarbon or on reformed-hydrocarbon fuels, e.g. (Kee *et al.*, 2005; Andersson *et al.*, 2011). In almost all cases, SOFCs utilize a suitable reforming technology to convert the primary energy carrier into H₂ or into a mixture of H₂ and CO (syngas). A fuel flexible SOFC system can in principle operate on both liquid and gaseous fuels. In the former case, a liquid fuel vaporizing unit is needed so as to suitably evaporate the liquid fuel and to prepare the desired fuel/air mixture. Subsequently, the fuel/air mixture enters the reformer in order to be converted into a hydrogen rich reformat mixture. The reformat mixture is then fed to SOFC stack anode, where electrochemical reactions take place.

Practical liquid fuels, such as gasoline and diesel can also be utilized in SOFCs, provided the use of an efficient preparation system for the formation of a homogeneous reformat mixture, Such a fuel preparation system will implement appropriate liquid and/or gas reforming technologies. Small scale (limited up to 10 kW_{th}) liquid fuels reformers for fuel cell applications have already been demonstrated, mainly for use in automotive applications. For example, Trabold *et al.* (2012), performed an experimental campaign to study carbon formation during diesel reforming for a solid oxide fuel cell-based auxiliary power unit (APU) application in heavy-duty trucks, while Creaser *et al.*, (2011) studied both experimentally and numerically the performance of a 5 kW_{el} scale autothermal diesel fuel reformer with an engineered monolith-supported Rh based catalyst. Furthermore, several issues must be resolved for a wider use of practical fuels in SOFCs, as is the high sulfur content, e.g. (Yoon *et al.*, 2011). Note that in almost all cases, a suitable catalyst was necessary for the efficient operation of the conversion process. On the other hand, syngas production from liquid fuels in a non-catalytic porous burner have been extensively studied by Pastore and Mastorakos (2010, 2011). Alternatively, a stabilized cool flame vapouriser (SCFV) is a promising technology that utilizes the “cool flame” phenomenon (Kolaitis and Founti, 2006) for achieving mixture homogenization.

The term “cool flame” is conventionally used to collectively describe the low- and intermediate-temperature (approximately 500 K - 900 K) oxidative pre-ignition reactions emerging in reactive systems fed with organic fuels, such as saturated and unsaturated hydrocarbons, alcohols, aldehydes, ketones, acids, oils, ethers and waxes. Cool flame reactions are modestly exothermic, converting 5%-10%, on a mass basis, of the fuel energy into heat and result in the formation of a large variety of long-lived intermediate species (e.g. alcohols, acids, aldehydes, peroxides) (e.g. Lignola and Reverchon, 1987; Harrison and Cairnie, 1988; Griffiths, 1995). Cool flames occur preferentially under fuel-rich conditions (Dagaut *et al.*, 1995) and are characterized by the appearance of a faint bluish light, which is attributed to the chemiluminescence of excited formaldehyde (Sheinson and Williams, 1973). In a more technical perspective, cool flames appear in the form of a self-quenching temperature and pressure pulse, during the two-stage hydrocarbon fuel ignition and are associated

with the “ignition delay time” phenomenon, as well as “knocking” phenomena in spark-ignition ICE (Griffiths, 1995; Pilling, 1997).

However, the cool flame phenomenon is unstable in nature and possible further exploitation of such technique requires deep understanding of the underlying physical and chemical principles. The cool flame oxidation region is characterized by a competition between chain-termination and chain-branching reactions (Griffiths, 1995). At lower temperatures, chain-branching reactions are favoured, leading to the acceleration of the overall reaction rate. When the temperature is increased, the decomposition of chain-branching precursors is enhanced; in contrast, chain-termination reactions become more important, since their activation energy is decreasing with increasing temperature. As a result, a Negative Temperature Coefficient (NTC) region emerges in the temperature regime where transition between the low- and intermediate-temperature oxidative mechanisms occurs. In the NTC region the overall reaction rate is decreasing with increasing temperature; this behaviour is a distinctive characteristic of cool flame reactions, being a unique phenomenon in hydrocarbon oxidation. Cool flame reactions can be “stabilized” when a technical device operates in the NTC region. In this case, the heat losses through the device boundaries are fully compensated by the heat release of the exothermal cool flame reactions; the device achieves steady-state operation, without being followed by thermal ignition (Lucka and Koehne, 1999). The utilization of such innovative Stabilized Cool Flame (SCF) reactors allows better control over the combustion process in liquid fuel premixed combustion systems, and can thus also be used to assist liquid fuel (e.g. Diesel oil) reforming to a hydrogen-rich gas for fuel cell applications (Hartmann *et al.*, 2003; Naidja *et al.*, 2003; Matos da Silva *et al.*, 2004).

8.1.2 Modelling aspects and approaches

The exploitation of the cool flame phenomenon for the development of SCF liquid fuel reforming devices, lies mainly in understanding the interacting physical and chemical phenomena occurring. A variety of different modelling approaches has been utilized, ranging from 1-D thermo-chemical simulations using global (Katsourinis *et al.*, 2006), reduced (Kolaitis and Founti, 2006a; Katsourinis and Founti, 2008; Katsourinis *et al.*, 2006) and detailed (Kolaitis and Founti, 2006b; Chatzopoulou *et al.*, 2007; Kolaitis and Founti, 2004) kinetic mechanisms, to two-dimensional (Founti and Kolaitis, 2005; Founti *et al.*, 2005, 2007) or three-dimensional (Kolaitis and Founti, 2010a, 200b; Kolaitis *et al.*, 2009) multiphase Computational Fluid Dynamics (CFD) simulations of full-scale plug-flow and recirculating flow SCF Vaporizer (SCFV) devices. However, due to the high computational costs associated with implementing detailed chemical kinetics mechanisms in multi-phase CFD tools (Aggarwal, 1998; Montgomery *et al.*, 2002), cool flames are usually not taken into account in detailed CFD simulations of turbulent reactive flows. A broad range of methodologies has been proposed to decrease the high computational cost associated with the solution of the resulting stiff system of non-linear differential equations, when a chemical kinetics mechanism is implemented in multi-phase CFD codes (Pilling 1997; Griffiths, 1995). The most commonly used methodology is the “reduction” of the detailed chemical kinetics

scheme, aiming to significantly decrease the number of the required chemical species and chemical reactions. However, the complex nature of low-temperature oxidation reactions cannot be accurately simulated by using reduced kinetics mechanisms (Kolaitis and Founti, 2009; Tu and Law, 2009).

8.2 Towards a tabulated chemistry tool for n-heptane cool flame behavior simulation

8.2.1 Numerical methodology

The “tabulated chemistry” modelling approach, aims to reduce the heavy computational load imposed by the implementation of detailed kinetics schemes into the CFD solver. The methodology is capable of simulating the thermo-chemical behaviour of n-heptane in the low-temperature oxidation and autoignition regimes, by utilizing the information of a detailed kinetic mechanism. The development of the “tabulated chemistry” tool focuses on accuracy and ease of implementation in multi-phase CFD codes, e.g. (Ban and Duic, 2011; Ribert *et al.*, 2012; Knop *et al.*, 2011). In contrast to a previous “tabulated chemistry” approach developed by the NTUA.HMCS (Kolaitis and Founti, 2006), which focused solely on the SCF regime, the present investigation is capable of describing the entire low- and intermediate-temperature oxidation region, including auto-ignition phenomena. The latter are important when certain technical devices, such as fuel reformers for fuel cell applications, for which ignition is highly undesirable. In addition to the development of the “tabulated chemistry” tool, the obtained numerical results are utilized to evaluate the impact of varying significant operational parameters on the thermo-chemical behavior of the system. Therefore, this study can provide the basis in order to develop a more accurate simulation tool (tabulated chemistry) focused on the simulation of technical devices utilizing Diesel oil fuel for fuel cell reforming application.

However, diesel oil fuel is essentially a mixture of a large variety of organic species; the exact composition of the commercially available diesel oil fuel mixture varies significantly, depending on the fuel source and refinement processes. As a result, detailed chemical kinetics models describing diesel oil fuel’s oxidation behavior are not currently available; contemporary modelling approaches are focused on simulating surrogate fuels that are considered thermo-chemically “equivalent” to diesel oil fuel (Battin-Leclerc 2008; Pitz and Mueller, 2011). In the present study, n-heptane is used as a surrogate fuel for diesel oil fuel; this assumption is considered reasonable (Kolaitis and Founti, 2009), especially in the case of auto-ignition modelling, since n-heptane’s cetane number is very close to that of diesel oil (Montgomery, 2002; Tao *et al.*, 2000).

There is a broad body of literature focusing on the development of reduced/skeletal and detailed chemical kinetic mechanisms for n-heptane, covering low-temperature oxidation and auto-ignition phenomena (e.g. Slavinskaya and Haidn, 2003; Muharam and Warnatz, 2007; Chaos *et al.*, 2007; Zeuch *et al.*, 2008). However, the majority of the available reduced kinetic schemes have been developed aiming to describe the high-temperature, high-pressure conditions prevailing in an ICE cylinder; as a result, they are not capable of accurately reproducing the

thermo-chemical characteristics of the NTC region in low-temperature, atmospheric pressure conditions. In a recent comparative study of seven reduced, skeletal, semi-detailed and detailed n-heptane oxidation mechanisms, under conditions relevant to Diesel oil fuel SCF reactor operation (Kolaitis and Founti, 2006), two mechanisms were found to yield relatively accurate results in all three modelled cases, for which experimental measurements were available for validation; these were the detailed kinetic mechanism of Curran *et al.* (1998), consisting of 550 species and 2481 reactions, and the semi-detailed mechanism of Tao *et al.* (2004), involving 57 species and 290 reactions. The mechanism of Tao *et al.* (2004) has been used in a previous effort of developing a “tabulated chemistry” tool capable of simulating Diesel oil fuel’s cool flame oxidation characteristics (Kolaitis and Founti, 2009; Kanury, 1994); in the current study, aiming to extend the applicability of the developed tool to higher temperatures, beyond auto-ignition, the more detailed kinetic mechanism of Curran *et al.* (1998) is utilized.

In order to generate the look-up table data matrix, a large number of chemical kinetic simulations were performed using the Perfectly Stirred Reactor (PSR) assumption. Since low-temperature oxidative phenomena are considered to be kinetically-controlled (Lignola and Reverchon, 1987; Kanury, 1998; Peters, 2000), the PSR approach is considered to be a valid assumption. In this case, each computational cell of the CFD simulations is considered to be an “infinitely fast mixing” PSR exhibiting spatially uniform temperature and mixture composition (Kong *et al.*, 2001); turbulence timescale variations are indirectly accounted for through the property transport calculations, whereas the completely homogeneous mixture is exclusively affected by chemical kinetics. A known limitation of the utilized PSR assumption is the need to estimate the mean residence time in each computational (CFD) cell. If each numerical grid cell is assumed to be an independent “equivalent PSR”, local velocities and numerical grid length scales can be used to determine the respective residence time; in this case, the obtained results theoretically depend on the selected grid size. However, a range of grid independence studies in a variety of SCF reactors and operational conditions has revealed that the obtained results are not significantly affected by the size of the computational grid, since cool flame heat release rate predictions are monotonously increasing with increasing residence time (Kolaitis and Founti, 2006, 2009). Another possibility would be to consider the k/ϵ ratio as the linking time variable between the CFD code and the chemistry look-up table. The differential equations describing mass, energy and species conservation were solved using the CHEMKIN 4.1.1 package (Reaction Design, 2006).

8.2.2 Selection of Parameters

It is well documented that the main operational parameters affecting cool flame behaviour are pressure, temperature and fuel concentration (e.g. Pekalski *et al.*, 2002; Griffiths, 1995; Dagaut *et al.*, 1995). Since the current study focuses on atmospheric pressure conditions, pressure was not selected as a system variable. As a result, the 3 operational parameters selected to be varied for the data matrix generation process were the inlet temperature (T_{in}), the inlet fuel concentration (expressed via the respective fuel mass fraction, Y_{fuel}) and the total residence time in the PSR (t_{res}). The range of variation for each parameter was decided utilizing relevant

information obtained both in experimental (Steinbach, 2002; Edenhofer *et al.*, 2007) and simulation (Kolaitis and Founti, 2006, 2009) studies; the limiting values were selected to extend beyond the typical values expected in the corresponding technical devices. Inlet temperature values extended from 550 K to 1000 K, thus covering the entire low- and intermediate-temperature oxidation regions, as well as autoignition phenomena. Fuel mass fraction values extended from 0.005 to 0.5; the majority of the selected values are distributed near the stoichiometric values. In the present work, the fuel mass fraction has been used instead of the fuel (ϕ) or air (λ) equivalence ratio, in order to facilitate the developed tool's implementation into standard CFD tools. Finally, residence time values spanned 3 orders of magnitude, ranging from 0.5 ms to 0.5 s. All in all, 34848 different chemical kinetic PSR simulations were performed, corresponding to all triplet combinations of the respective values given in Table 8.1.

Parameter	Symbol	Units	Range	Number of nodes
Inlet temperature	T_{in}	K	550 - 1000	33
Fuel mass fraction	Y_{fuel}	kg _{fuel} /kg _{mixture}	0.005 - 0.5	33
Residence time	t_{res}	s	0.0005 - 0.5	32

Table 8.1 Variation range of selected independent parameters.

For each triplet (T_{in} , Y_{fuel} , t_{res}) combination, values of the obtained simulation results have been stored to the data matrix. The stored values regarded both thermal, such as total heat release per unit volume (HR) and outlet temperature (T_{out}), and kinetic, e.g. species rate of production or destruction (ω_i) and outlet species mole fraction (X_i), quantities. In principle, there is information for all 550 species of the mechanism, as well as their respective reaction and heat release rates. However, the size of the obtained database can be easily customized, by excluding unneeded information, depending on the required accuracy of the performed CFD simulations. For instance, if only a rather simplistic approximation of the thermo-chemical behaviour of the cool flame region is needed, the size of the database may be significantly reduced so as to contain only simulation results regarding heat release rate, which is introduced to the CFD code as a local heat “source” term, and fuel consumption rate, which corresponds to a fuel concentration “sink” term in the CFD code. Despite the significant simplifying assumptions, this methodology appears to yield adequately accurate predictions in the case of multi-phase CFD simulations of atmospheric pressure SCF Diesel oil evaporation devices, as demonstrated in recent validation studies, e.g. (Kolaitis and Founti, 2006, 2009).

8.2.3 Results and Discussion

The numerical results, obtained by performing 34848 PSR simulations to formulate the “tabulated chemistry” tool, allow a systematic investigation of the effect of the examined independent parameters (i.e. temperature, fuel concentration and residence time) on the thermo-chemical behaviour of n-heptane, both in the low-temperature oxidation and auto-ignition regimes. A selection of characteristic results is presented in the following sections, aiming to highlight the most prominent observations regarding the aforementioned effects. Furthermore, in order to obtain a more in-depth understanding of the thermo-chemical behaviour of the n-heptane oxidation, extensive

reaction path and sensitivity analyses have been performed aiming to delineate the major chemical pathways controlling the heat release and species production/consumption processes occurring during n-heptane oxidation. The nomenclature of the original paper that the kinetics mechanism has been presented (Curran *et al.*, 1998) was retained in the present analysis, both in terms of species naming as well as reaction numbering.

8.2.3.1 Predictions of Heat Release

A typical snapshot of the formulated database is presented in Fig. 8.1, where predictions of heat release per unit volume (HR) are depicted as a function of both inlet temperature and fuel mass fraction, for a constant residence time value ($t_{res} = 5$ ms). Two main chemical activity regimes can be identified. The conventional “ignition” region emerges at temperatures higher than 880 K; the corresponding exothermal activity practically ceases at extremely fuel rich conditions ($Y_{fuel} > 0.3$). This “quenching” behaviour is attributed to the significant reduction of essential radical species concentrations observed at high temperatures ($T_{in} > 900$ K) and fuel-rich mixtures; in fact, predictions of the H and OH radicals outlet mole fractions are decreased by almost five orders of magnitude, when the inlet fuel concentration is quintupled, from a near stoichiometric value ($Y_{fuel} = 0.06$, $\lambda = 1.04$) to significantly fuel-rich conditions ($Y_{fuel} = 0.3$, $\lambda = 0.16$ or $\phi = 6.25$). On the other hand, heat release due to cool flame reactions is intensified with increasing fuel concentration; the “cool flame” regime is mainly observed at the low- and intermediate-temperature oxidation region, extending approximately between 620 K and 800 K. Maximum heat release values in the cool flame regime are found to emerge at the highest fuel concentration levels considered in this study ($Y_{fuel} = 0.5$) and correspond to approximately 70% of the maximum heat release values observed at the ignition regime, which are located near the stoichiometric mixture ($Y_{fuel, st} = 0.062$) conditions.

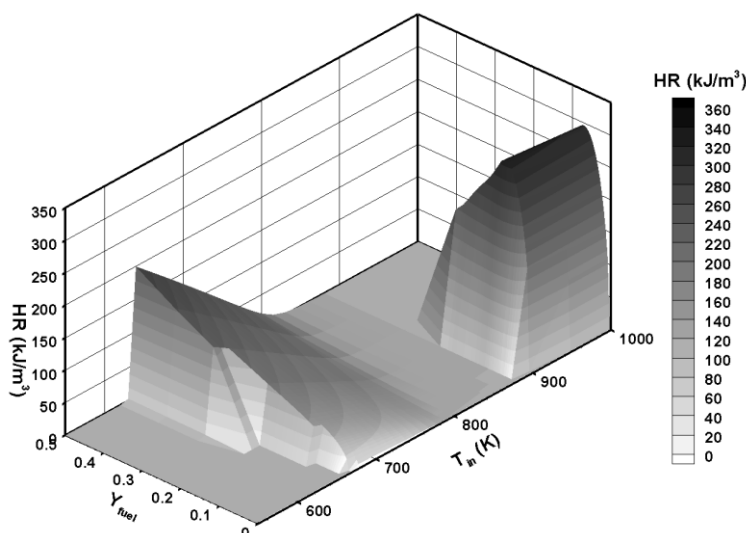


Figure 8.1 Predictions of heat release per unit volume as a function of inlet temperature and fuel concentration, for a constant residence time value ($t_{res} = 5$ ms).

By further investigating the information stored in the formulated chemical database, taking into consideration similar multi-parameter plots corresponding to all the investigated residence time values, certain observations are

found to be universally valid. In general, the “cool flame” regime broadens with increasing fuel concentration; the temperature where the respective peak heat release value is observed, is decreasing with increasing fuel concentration. On the other hand, the ignition regime appears to be rather insensitive to the variation of the main operating parameters; peak values correspond invariably to approximately stoichiometric mixture conditions, whereas a “pre-ignition” regime featuring moderate heat release values is found to be formed for richer mixtures. An interesting observation is that cool flame heat release peak values become roughly equal to those observed in the ignition regime, when sufficient residence time is provided ($t_{res} = 0.3 - 0.5$ s). Note that the above results in qualitative agreement with those reported in (Kolaitis, 2006), at least up to temperatures prior to ignition (i.e. $T_{in} < 880$ K).

In Fig. 8.2, predictions of heat release per unit volume are depicted as a function of inlet temperature, for five characteristic fuel concentration levels, at a constant residence time ($t_{res} = 30$ ms). It is evident that the cool flame exothermal activity is enhanced with increasing inlet fuel quantities; such behaviour is corroborated by similar findings in relevant experimental studies (Dagaut *et al.*, 1995; Aggarwal, 1998). The “peak” of the cool flame heat release predictions becomes more pronounced at fuel-rich conditions, resulting in steeper curve slopes at the NTC region; the characteristic inlet temperature that corresponds to the maximum heat release value decreases with increasing fuel concentration. However, the temperature region where cool flame activity is observed remains practically constant (580 K – 800 K), with the sole exception of extremely fuel-rich conditions ($Y_{fuel} = 0.3$), where the respective temperature limits are broadened (550 K – 840 K). On the other hand, the temperature region where high-temperature oxidation is observed remains practically constant ($T_{in} > 850$ K) for all the considered fuel concentration values. Peak heat release predictions at the ignition regime are observed for the stoichiometric mixture conditions; the respective values are constantly decreasing when fuel concentration is either increasing (fuel-rich region) or decreasing (fuel-lean region).

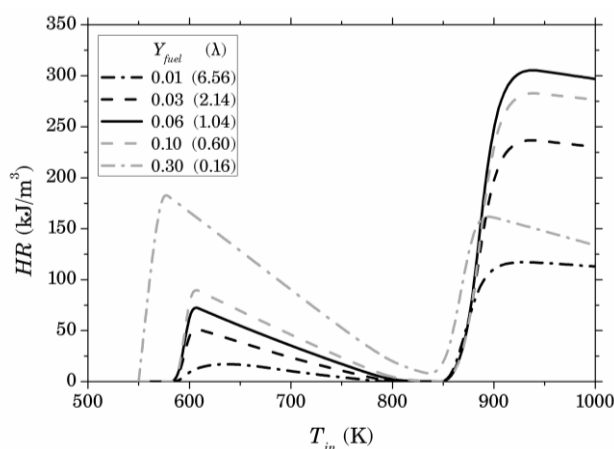


Figure 8.2 Predictions of heat release per unit volume as a function of inlet temperature for five characteristic values of fuel concentration ($t_{res} = 30$ ms).

The variation of heat release per unit volume predictions as a function of inlet temperature, for five characteristic residence time values, at a constant fuel concentration level ($Y_{fu} = 0.06$), corresponding to nearly stoichiometric conditions, are depicted in Fig. 8.3. As expected, longer residence times result in higher heat release values. The effect of residence time variation on the cool flame activity regime is prominent; when the residence time is increased, the temperature region of the cool flame regime is significantly extended, whereas the maximum heat release value is “shifted” towards lower temperatures. A kinetic interpretation of such behaviour could be based on the fact that given sufficient time, the continuous production of intermediate species (e.g. aldehydes) results in the increased production of hydroperoxyalkyl radical and hydrogen peroxide, which favour the chain-propagation reaction, thus leading to enhanced cool flame exothermal activity (Benson, 1981). The respective effects on the ignition regime are less prominent; increasing the residence time results in a slight decrease of the lower temperature limit of the respective region, as well as a slight increase of the observed maximum value.

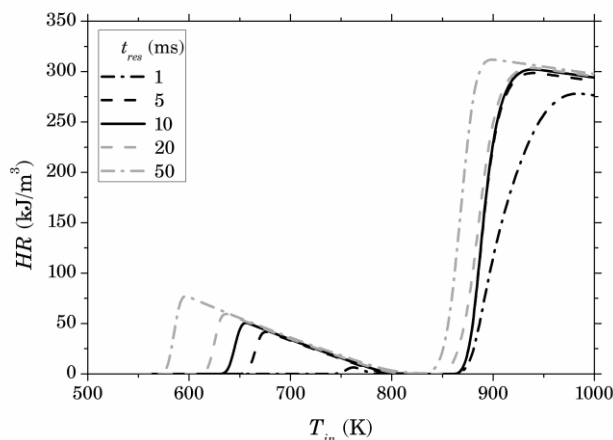


Figure 8.3 Predictions of heat release per unit volume as a function of inlet temperature for five characteristic values of residence time ($Y_{fuel} = 0.06$).

Predictions of heat release per unit volume as a function of residence time, for five characteristic fuel concentration levels, at a constant inlet temperature ($T_{in} = 740$ K), corresponding to the main cool flame activity region, are depicted in Fig. 8.4. For clarity, since the investigated residence time values spanned three orders of magnitude, the abscissa of the graph is presented in logarithmic scale. The cool flame exothermal activity is initially increased; at residence time values higher than approximately 3 ms, the predicted heat release values are practically constant. A further increase is observed at residence times higher than 0.05 s, only under extremely fuel-rich conditions ($Y_{fuel} = 0.3$).

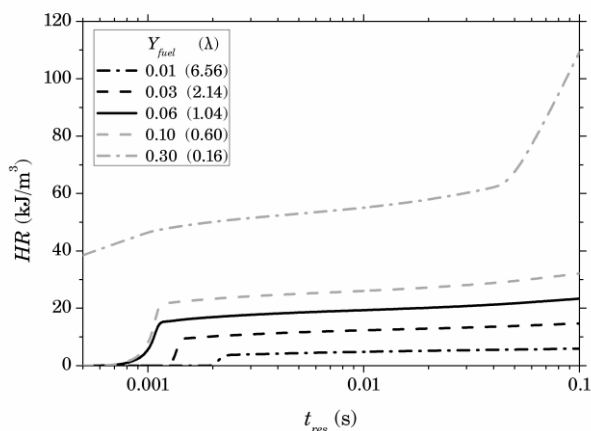


Figure 8.4 Predictions of heat release per unit volume as a function of residence time for five characteristic values of fuel concentration ($T_{in} = 740$ K).

8.2.3.2 Predictions of Species Production/Destruction

Information regarding the exact mixture composition is very important for a large variety of technical applications (e.g. high temperature reforming for fuel cell applications, HCCI ICE). Figure 8.5 presents predictions of the fuel mass rate of consumption per unit volume as a function of both inlet temperature and fuel concentration, for a constant residence time value ($t_{res} = 5$ ms), identical to the one used in Fig. 8.1. It is noted that the actual quantity depicted in the figure is the fuel mass rate of consumption per unit volume, which corresponds essentially to the negative value of the calculated fuel mass rate of production per unit volume (ω_{fuel}). Fuel consumption rates in the cool flame regime are almost double compared to the respective values observed in the ignition regime. Interestingly enough, despite the fact that there is no significant exothermic heat release observed in the fuel rich region at higher temperatures (cf. Fig. 8.1), modest fuel consumption rates are observed in the same region.

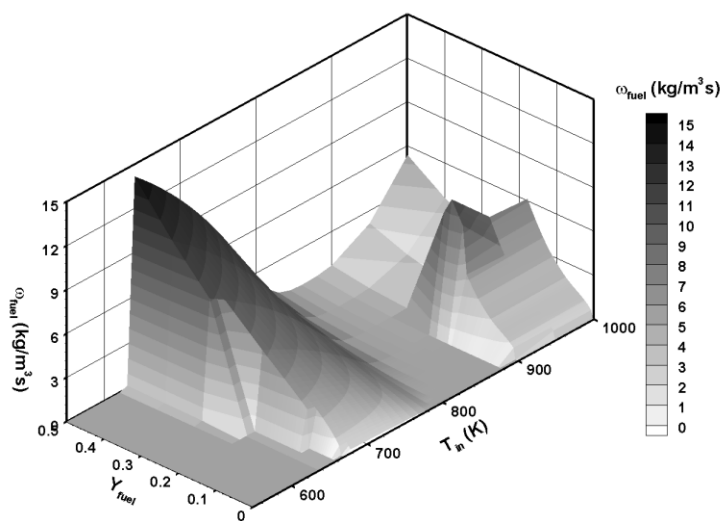


Figure 8.5 Predictions of fuel mass rate of consumption per unit volume as a function of inlet temperature and fuel concentration, for a constant residence time value ($t_{res} = 5$ ms).

In order to further investigate the thermo-chemical behaviour of the fuel-rich high-temperature oxidation regime, a reaction path analysis has been performed; in the fuel-rich mixture case ($Y_{fuel} = 0.3$, $T_{in} = 950$ K), the fuel molecule is equally (each type of reactions accounts for almost 40% of the total fuel consumption rate) consumed through the competing *endothermic* H-abstraction reactions with the HO_2 radical and the *exothermic* reactions with the OH radical. Therefore, although the fuel molecule is being consumed, the net heat production from gas-phase reactions is slightly negative. Decreasing the inlet fuel concentration ($Y_{fuel} = 0.2$, $T_{in} = 950$ K) and moving towards stoichiometric conditions, the H-abstraction reactions as well as fuel decomposition reactions to C_6+C_1 (e.g. $n-C_7H_{16} = C_6H_{13} + CH_3$), C_5+C_2 (e.g. $n-C_7H_{16} = C_5H_{11} + C_2H_5$) and C_4+C_3 (e.g. $n-C_7H_{16} = pC_4H_9 + n-C_3H_7$) become dominant. Due to the high outlet temperature (predicted $T_{out} > 2000$ K), the aforementioned fuel decomposition reactions serve as initiation steps, despite their high activation energy. Subsequently, the formed C_4 and C_5 species, promptly further decompose to C_2 and C_3 species, thus initiating the heat release producing chain, from C_2H_4 down to CO; therefore, significant exothermal activity emerges near the stoichiometric mixture conditions (c.f. Fig. 8.1).

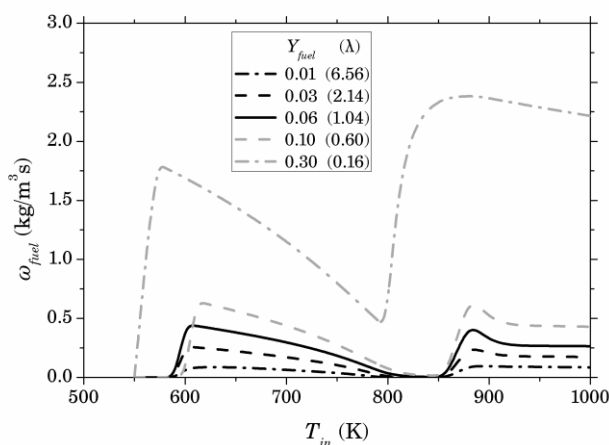


Figure 8.6 Predictions fuel mass consumption rate per unit volume as a function of inlet temperature for five characteristic values of fuel concentration ($t_{res} = 30$ ms).

In Figure 8.6, predictions of the fuel mass consumption rate per unit volume are depicted as a function of inlet temperature, for five characteristic fuel concentration levels, at a constant residence time ($t_{res} = 30$ ms). The emerging “cool flame” and “ignition” regimes are once more identified; as expected, increasing initial fuel concentration results in higher fuel consumption rates. The general form of the obtained curves is similar to that of the respective curves corresponding to heat release predictions (c.f. Fig. 8.2); however, as mentioned before, the significant fuel consumption rates observed in the ignition regime under fuel rich conditions are not accompanied by respective important exothermic heat release.

The variation of the fuel mass consumption rate per unit volume as a function of inlet temperature, for five characteristic residence time values, at a constant (near stoichiometric) fuel concentration level ($Y_{fuel} = 0.06$), are depicted in Fig. 8.7. As expected, increasing the residence time results in decreasing fuel consumption rate values, since the latter correspond, essentially, to time gradients; this is evident in the ignition region, when the residence time is sufficiently small ($t_{res} = 1$ ms). Similar to the respective heat release predictions (c.f. Fig. 8.3), the effect of residence time variation on the cool flame activity regime is prominent; when the residence time is increased, the cool flame regime is significantly extended, whereas the maximum fuel consumption rate values are “shifted” towards lower temperatures. Once more, the moderate fuel consumption rates observed in the ignition region result in significantly higher exothermic heat release, compared to the respective values of the cool flame regime (c.f. Fig. 8.3).

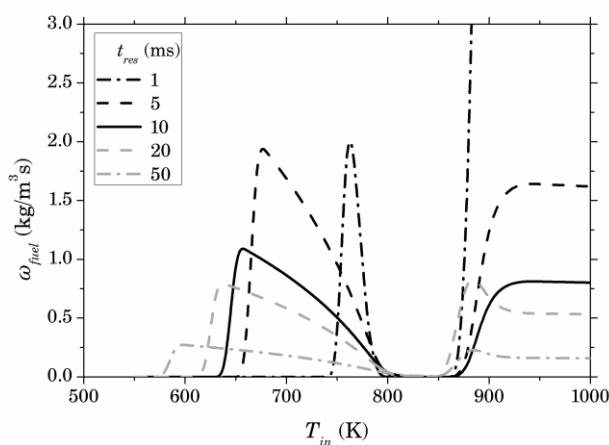


Figure 8.7 Predictions of fuel mass consumption rate per unit volume as a function of inlet temperature for 5 characteristic values of residence time ($Y_{fuel} = 0.06$).

In order to further investigate the different kinetic paths prevailing in the cool flame and ignition regimes, which have been found to significantly affect the thermo-chemical behaviour of n-heptane oxidation, predictions of several major stable and radical species are presented in Fig. 8.8. The depicted mole fraction predictions are presented as a function of inlet temperature ($t_{res} = 5$ ms), for two fuel concentration levels, one corresponding to approximately stoichiometric conditions ($Y_{fuel} = 0.06$) and the other referring to fuel-rich conditions ($Y_{fuel} = 0.2$). It is evident that species concentration levels are significantly different in the low- and high-temperature oxidation regimes. In terms of radical species, the cool flame region is characterized by significant hydroxyl and hydrogen peroxide formation, whereas the ignition region is dominated by H and OH production. Also, while the major stable species emerging in the ignition region are CO and H_2 , the cool flame regime is characterized by significant production of a large variety of species, such as CH_2O , H_2O_2 , C_2H_4 , C_3H_6 etc.

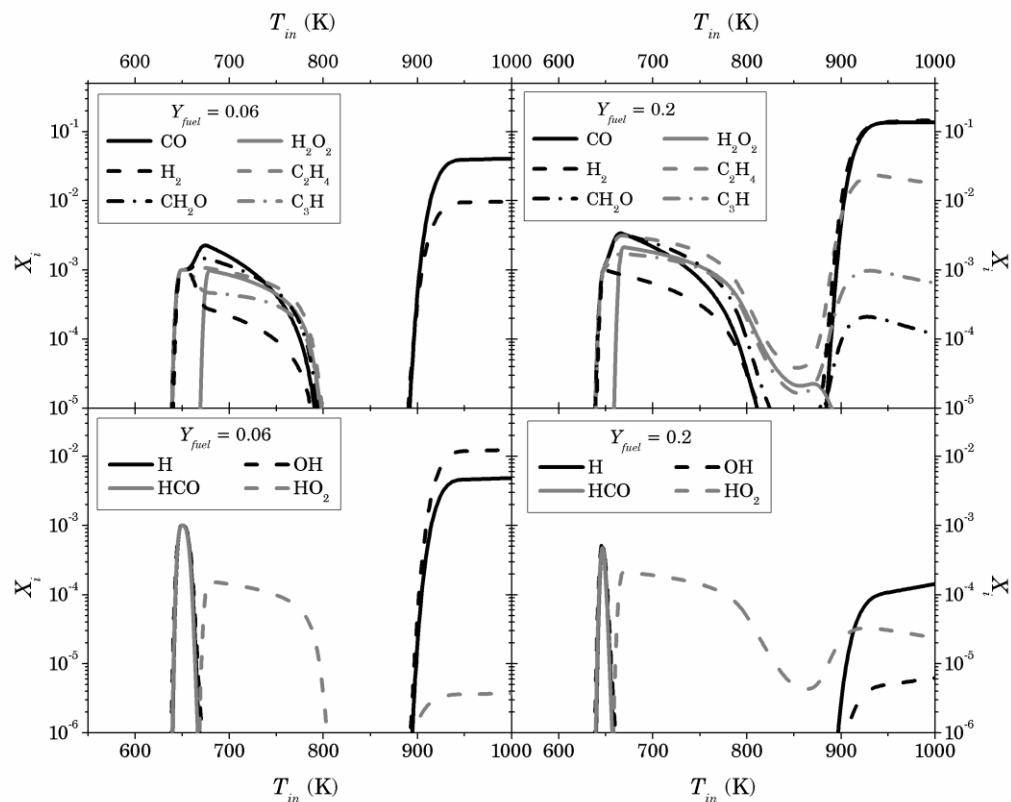


Figure 8.8 Predictions of species mole fraction as a function of inlet temperature for 2 characteristic inlet fuel concentration values ($t_{res} = 5$ ms).

The prevailing kinetic mechanisms governing the oxidative reactions of n-heptane are continuously changing depending on the temperature of the mixture; this remark is clearly elucidated by comparing predictions of the mass rate of production per unit volume for various important stable (CH_2O , CO) and radical (HO_2 , OH) species, which are depicted in Fig. 8.9. The selected species are indicative of the difference in reactivity between the low- and high-temperature oxidation regimes. For instance, increasing inlet fuel concentrations results in significant production of formaldehyde in the cool flame regime; in the ignition regime, the produced quantities are rather insignificant. On the contrary, the respective rates of production for carbon monoxide are higher in the ignition regime, with the sole exception of the extremely fuel-rich mixture. Similar observations are obtained regarding the important radical species. HO_2 production is significant only in the cool flame regime (increasing with increasing fuel concentration), whereas OH is essentially produced only under high-temperature oxidation conditions; in the latter case, maximum values are observed near stoichiometric conditions.

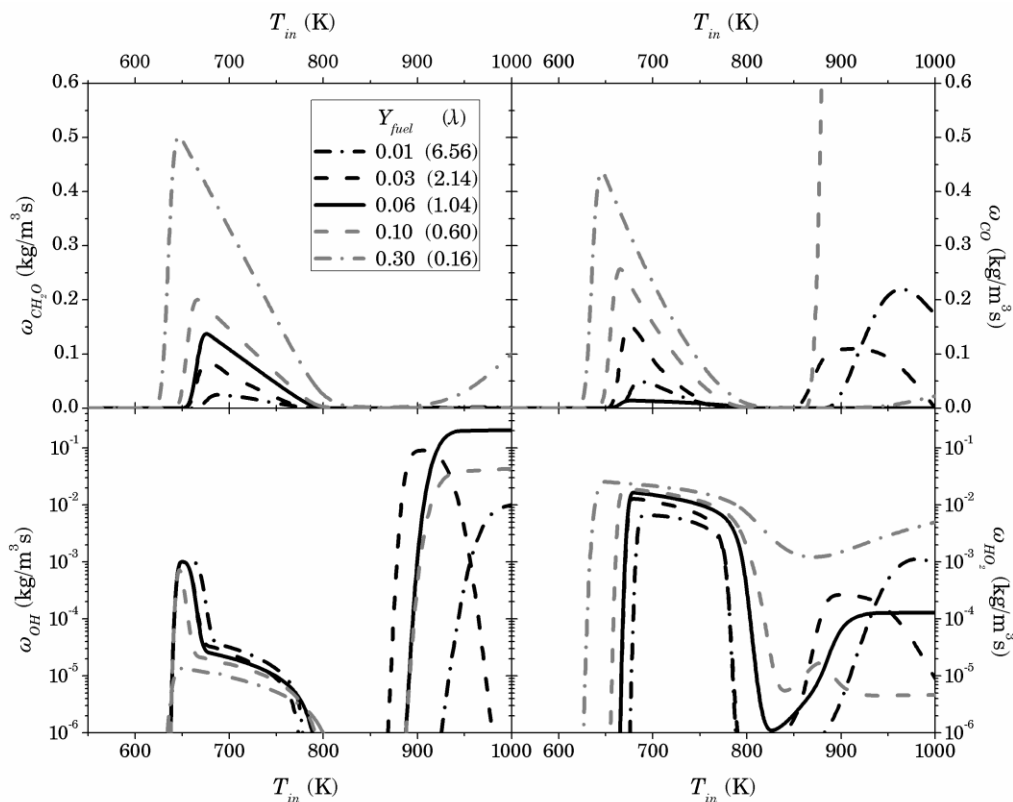


Figure 8.9 Predictions of CH_2O , CO , OH and HO_2 mass rate of production per unit volume as a function of inlet temperature for five characteristic values of fuel concentration, at a constant residence time ($t_{res} = 5$ ms).

8.2.3.3 Sensitivity Analysis

Figure 8.10 presents the elementary reactions exhibiting maximum absolute endothermic and exothermic heat release values, for a near stoichiometric ($Y_{fuel} = 0.06$) and a rich ($Y_{fuel} = 0.2$) n-heptane/air mixture, at two different inlet temperatures; one indicative of the cool flame regime ($T_{in} = 700$ K) and the other corresponding to the ignition regime ($T_{in} = 950$ K). Clearly, residence time and mixture stoichiometry have a less prominent effect on the system's behavior as compared to that imposed by the inlet temperature. In the cool flame regime, decomposition reactions of the ketohydroperoxides (n-C₇ket) species are the major endothermic chemical steps. The thermo-chemical behaviour is also controlled by the competition between isomerisation (endothermic) and decomposition (exothermic) alkylperoxy reactions. Naturally, fuel depletion reactions through OH radical attack and HO_2 production processes largely contribute to the overall exothermicity. On the other hand, heat release processes at higher temperatures where ignition occurs, are largely determined by the H_2/O_2 system. Note that in the case of the fuel-rich mixture ($Y_{fuel} = 0.2$), HCCO chemistry becomes important, as well as reactions of C_3 species (c.f. predicted C_3H_6 levels in Fig. 8.8).

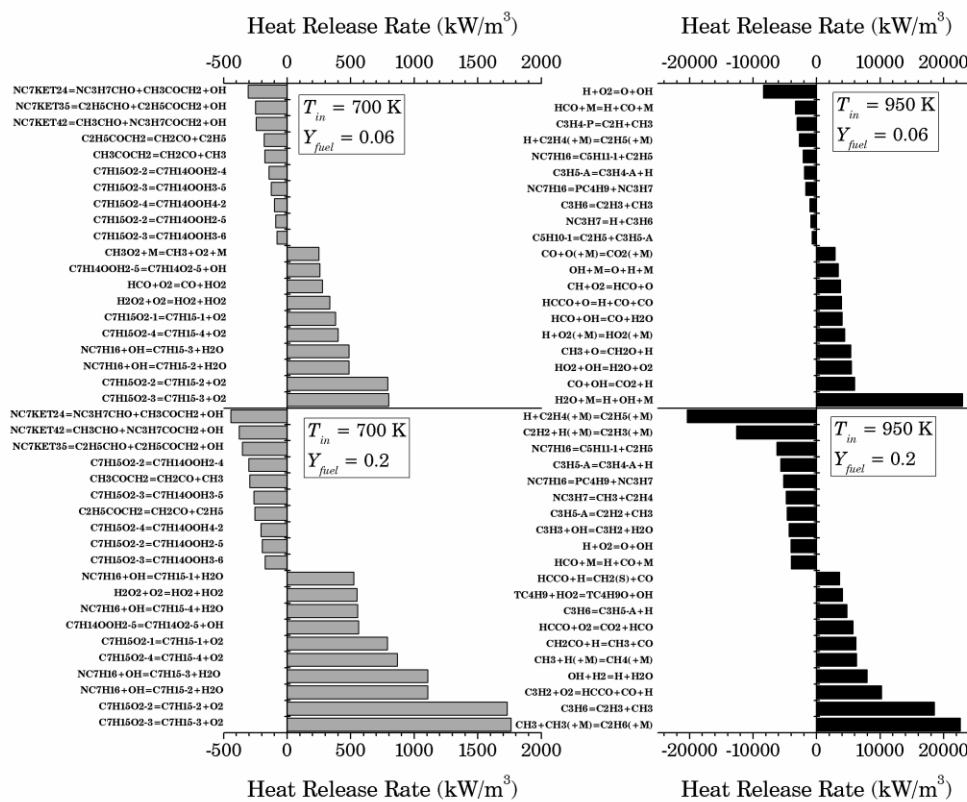


Figure 8.10 Predictions of heat release rate per unit volume for the reactions exhibiting maximum absolute endothermic and exothermic values ($t_{res} = 5$ ms).

The calculated outlet temperature sensitivity coefficients for elementary reactions exhibiting the largest corresponding values are shown in Fig. 8.11, for two inlet temperature values, $T_{in} = 700$ K (cool flame regime) and $T_{in} = 950$ K (ignition regime), and two residence time values ($t_{res} = 5$ and 30 ms), at a constant inlet fuel concentration ($Y_{fuel} = 0.06$). Positive values of the sensitivity coefficient indicate that an increase in the particular reaction rate constant results in a corresponding increase in the outlet temperature value. As it has been already demonstrated in similar studies e.g. (Kolaitis and Founti, 2009; Zeuch *et al.*, 2008; Kazakov *et al.*, 2006), the sensitivity analysis of the Curran *et al.* mechanism may reveal the kinetic paths prevailing under different operating conditions.

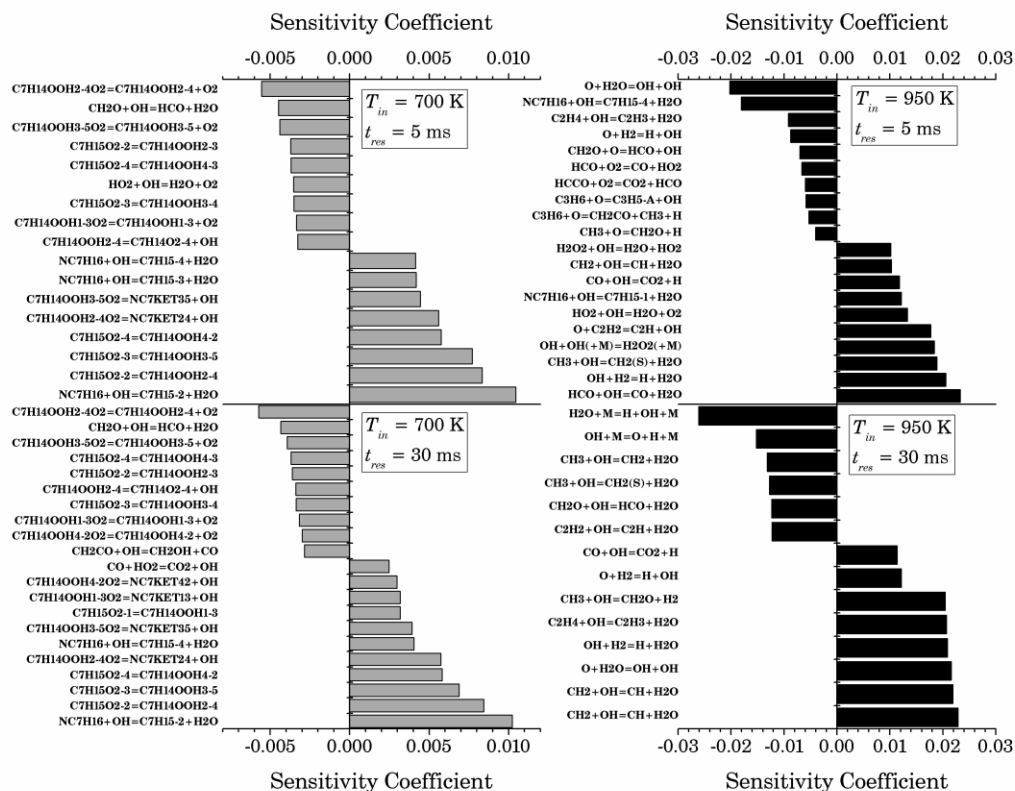


Figure 8.11 Computed outlet temperature sensitivity coefficients.

In the cool flame regime, residence time has a negligible impact on the temperature sensitivity; however, it does play a role in the high-temperature oxidation regime. It is evident that the elementary reactions affecting the heat release are significantly different in the two main oxidation regimes. An interesting observation is that, in the cool flame regime ($T_{in} = 700$ K), the alkylperoxy radical isomerisation reaction class (e.g. $C_7H_{15}O_2 = C_7H_{14}OOH$) results in both positive and negative sensitivity coefficients. The major fuel oxidation paths involving OH radical attack and nC_7 ket species production reactions favour temperature rise. On the other hand, $O_2C_7H_{14}OOH$ decomposition reactions and the OH consuming reactions (e.g. $CH_2O + OH = HCO + H_2O$ and $HO_2 + OH = H_2O + O_2$) tend to decrease the observed outlet temperature values. In the case of the high-temperature regime, no fuel specific reactions appear to control ignition. In fact, the system's overall exothermic activity is exclusively controlled by the fate of the available radical pool, which in turn results from the competition of chain-branching and chain-terminating reactions.

8.2.6 Thermo-Chemical Behaviour

The information obtained in the process of developing the tabulated chemistry tool can be also utilized to develop characteristic thermo-chemical behaviour “maps”, which enable the assessment of the expected conditions emerging in technical devices when certain operational parameter values are employed. Such multi-dimensional maps are essentially similar to 2-D “ignition diagrams”, describing the thermal behaviour of technical devices operating in the low- to high-temperature oxidation regimes (Hartmann *et al.*, 2003; Edenhofer

et al., 2007). In Fig. 8.12, an indicative thermo-chemical behaviour map is depicted; the main operating regions, i.e. cool flame and autoignition, are identified by utilizing the predicted temperature increase, between the reactor's inlet and outlet ($\Delta T = T_{out} - T_{in}$). Conventionally, a temperature increase lower to 200 K (Edenhofer *et al.*, 2007) corresponds to the cool flame regime, whereas a temperature increase higher than 500 K suggests that autoignition is occurring. Each point depicted in the 4-D plot corresponds to the predicted temperature increase for each of the 34848 PSR simulations; however, for the sake of clarity, operating conditions resulting to negligible ΔT (cf. areas of near zero heat release in Fig. 8.1) are not shown.

The 4-D graph of T_{in} , Y_{fuel} , t_{res} and ΔT , enables the definition of broad chemical activity regions. It is evident that ignition is observed regardless of the specific value of residence time, for temperatures higher than 900 K and inlet fuel mass fractions lower than 0.2. When sufficient time is available ($t_{res} = 0.1$ s), ignition may also occur at slightly lower inlet temperatures ($T_{in} = 860$ K). On the other hand, cool flame activity extends to a broad region, spanning a much broader range of the investigated parameter space. Cool flame activity is favoured in fuel-rich conditions; the respective temperature region is increased with increasing inlet fuel concentration. In addition, increasing the residence time results in broadening of the temperature region, where cool flame reactions emerge.

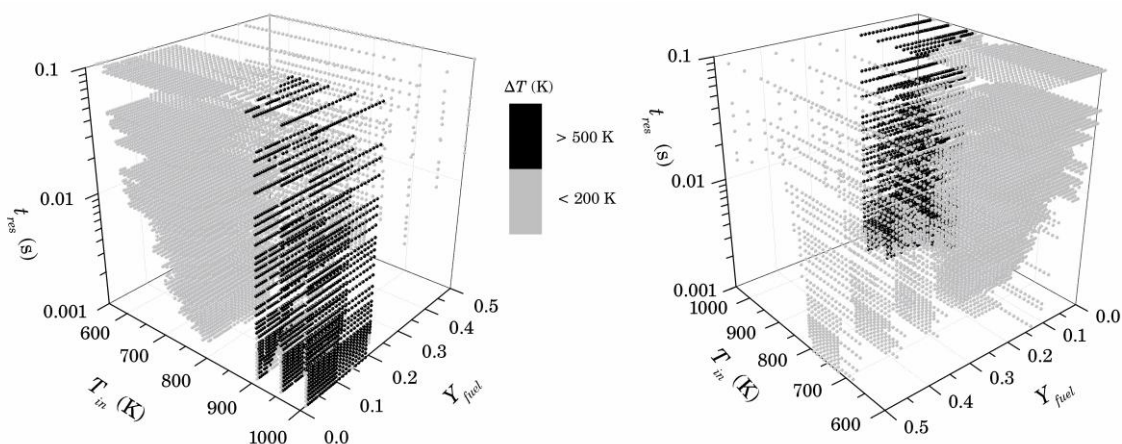


Figure 8.12 Predictions of PSR temperature increase as a function of inlet temperature, fuel concentration and residence time.

Y_{fuel} (kg C_7H_{16} /kg mix.)	λ	ϕ	X_{fuel} (mole C_7H_{16} /mole mix.)	X_{O_2} (mole O_2 /mole mix.)	X_{N_2} (mole N_2 /mole mix.)
0.005	13.19	0.08	0.0014	0.2097	0.7889
0.010	6.56	0.15	0.0029	0.2094	0.7877
0.015	4.35	0.23	0.0044	0.2091	0.7866
0.020	3.25	0.31	0.0058	0.2088	0.7854
0.025	2.59	0.39	0.0073	0.2085	0.7842
0.030	2.14	0.47	0.0088	0.2081	0.7830
0.035	1.83	0.55	0.0103	0.2078	0.7818
0.040	1.59	0.63	0.0119	0.2075	0.7806
0.045	1.41	0.71	0.0134	0.2072	0.7794
0.050	1.26	0.79	0.0149	0.2069	0.7782
0.055	1.14	0.88	0.0165	0.2065	0.7770
0.060	1.04	0.96	0.0180	0.2062	0.7757
0.065	0.95	1.05	0.0196	0.2059	0.7745
0.070	0.88	1.14	0.0212	0.2055	0.7732
0.075	0.82	1.22	0.0228	0.2052	0.7720
0.080	0.76	1.31	0.0244	0.2049	0.7707
0.085	0.71	1.40	0.0261	0.2045	0.7694
0.090	0.67	1.49	0.0277	0.2042	0.7681
0.095	0.63	1.58	0.0293	0.2038	0.7668
0.100	0.60	1.68	0.0310	0.2035	0.7655
0.110	0.54	1.86	0.0344	0.2028	0.7628
0.120	0.49	2.06	0.0378	0.2021	0.7602
0.130	0.44	2.25	0.0413	0.2013	0.7574
0.140	0.41	2.46	0.0448	0.2006	0.7546
0.150	0.38	2.66	0.0484	0.1998	0.7518
0.160	0.35	2.87	0.0520	0.1991	0.7489
0.170	0.32	3.09	0.0557	0.1983	0.7460
0.180	0.30	3.31	0.0595	0.1975	0.7430
0.190	0.28	3.54	0.0633	0.1967	0.7400
0.200	0.27	3.77	0.0672	0.1959	0.7369
0.300	0.15	6.46	0.1099	0.1869	0.7032
0.400	0.10	10.06	0.1611	0.1762	0.6628
0.500	0.07	15.08	0.2236	0.1630	0.6134

Table 8.2 Initial composition and stoichiometry values (expressed both as air-to-fuel and fuel-to-air equivalence ratio) for all the mixtures considered in the present work.

PART D: – Detailed kinetic modeling of SOFC practical systems

Chapter 9 – Assessment of the reactor network approach for integrated modelling of an SOFC system

Chapter 9 Summary

SOFC system operation on practical liquid fuels requires an efficient preparation system for the formation of a homogeneous reformat mixture. This can be accomplished with the use of a stabilized cool flame vapouriser (SCFV) combined with a thermal partial oxidation (TPOX) reformer, and such systems are already under development. The successful and efficient thermochemical operation of an SOFC system requires an accurate determination of the optimum conditions for each constituent component (e.g. fuel processing unit, fuel cell stack, off-gas burner) and for the integrated system as a whole. The present work demonstrates a computational methodology for the thermochemical assessment of a novel SOFC system operated on liquid fuels. Simulations have been performed, both at component and system levels, using a reactor network approach, involving a simplified flow and mixing representation, while retaining full detailed chemistry. Computations are performed at a component level with reactor networks specially formulated for the SCFV and the TPOX reactors, derived on the basis of CFD calculations, coupled with detailed kinetic mechanisms for n-heptane, a reasonable diesel fuel surrogate. Model predictions are compared against experimental data, wherever possible. The individual components are integrated at a system level and parametric analyses are performed so as to determine optimum conditions for efficient and clean operation. The proposed methodology is shown to be a versatile conceptual design tool for accurate SOFC parametrization and optimization (e.g. “thermal” vs SCFV vapourization), both at component and system level, and can supplement steady-state and dynamic system modelling approaches.

9.1 Modelling of an integrated SOFC system

Efficient and clean operation of an SOFC system requires optimization of the fuel preparation and reforming processes under a wide range of operating conditions while minimizing potentially harmful emissions. The high temperatures and fuel rich conditions prevailing in SOFC reformers and/or the stack anode provide ideal conditions for soot and coke formation and deposition which in turn can seriously affect system performance. Depending on the primary fuel composition, pollutants such as NO_x , SO_x and toxic oxygenated species (e.g. aldehydes) may also be formed. Naturally, an accurate quantification of syngas yield, anode performance and pollutant emissions requires a comprehensive description of intermediate and high temperature gas-phase and heterogeneous hydrocarbon chemistry that can only be performed through a detailed kinetics approach.

An important issue related to SOFC system integration lies in reformate's thermo-chemical activity, not only in the reformer and the off-gas burner, but also in several auxiliary components, such as the connecting pipes between the reformer and the stack. The extent of such chemical activity largely controls efficiency and can also result in highly undesirable kinetically controlled phenomena, such as ignition and soot formation, anywhere in the system. In order to study and predict such thermo-chemical behaviour, a solely thermodynamic approach is not sufficient, and can, at best, provide limited information for syngas yield, and only under a narrow range of operating conditions, mainly for near stoichiometric mixtures at very high temperatures, not relevant to SOFC operation. Instead, a detailed kinetic methodology is essential for accurate predictions and a complete representation of both fuel conversion and carbon formation processes. This is even more the case when evaluating advanced fuel cell operation concepts, including mass integration (e.g. Voos *et al.* 2009; Yoon *et al.*, 2011). Mass integrated SOFC systems, incorporate anode flue gas recirculation in order to improve system efficiency and avoid carbon deposition within the reformer and the stack (Yi *et al.*, 2005). Such systems operate very close to the carbon deposition limit, thus requiring efficient control strategies (flue gas composition and enthalpy state determination, dilution rate and so on) that can only be properly defined by resorting to detailed chemical considerations. The above picture becomes even more complicated when reforming of complex practical fuel mixtures is considered.

An additional difficulty relates to the complex interactions of fundamental processes in several SOFC components, e.g. (Janardhanan and Deutschmann 2007; Faghri, 2006) which are characterized by complex flow patterns coupled with chemical processes spanning a wide range of timescales (e.g. Grew and Chiu, 2012). A complete thermochemical description of fuel cell reformer unit, stack and off-gas burner performance and emissions would require direct implementation of detailed chemistry into a CFD code, which is currently impractical. An alternative approach would be to use a simplified mixing representation while retaining full detailed chemistry through a reactor network formulation.

Chapter 2 has presented the recipe for a reactor network formulation, while a methane TPOX reformer has been used as an application of the reactor network approach at a component level, see Chapter 6. Thus, only the major steps are summarized here. A reactor network consists of idealized interconnected chemical reactors and is derived on the basis of CFD calculations. First, the flow, temperature and concentration (stoichiometry) fields are obtained from a CFD simulation using a simplified chemical kinetic approach. Computational cells are then clustered into homogeneous zones depending on their temperature and stoichiometry and the prevalent flow pattern. Each zone is modelled as a 0D (perfectly stirred, PSR) or 1D (plug flow, PFR) reactor and assigned a properly averaged temperature and stoichiometry value. The reactor volume is simply the sum of the single cell volumes and appropriate mixing representation is attained by ensuring similar residence time distribution in CFD and reactor network computations. Finally, detailed kinetic computations are performed in each reactor.

Current practices for SOFC system modelling include zero dimensional thermodynamic, e.g. (Bo *et al.*, 2009; Lutz *et al.*, 2004) and dynamic, e.g. (Tsourapas *et al.*, 2007; Hotz *et al.*, 2006; Bhattacharyya and Rengaswamy, 2009), and one or two dimensional energetic and/or exergetic, e.g. (Mueller *et al.*, 2006; Yu *et al.*, 2010) approaches. Although the above approaches generally satisfactorily predict system temperature and performance, e.g. (Bhattacharyya and Rengaswamy, 2009) they are characterized by a rather rudimentary description of fuel conversion chemistry (mainly based on steady-state assumptions) that cannot be used to provide reliable predictions of species concentrations along the whole system. A thorough review on the mathematical modeling of the behavior and the control strategies for SOFC fuel cells is provided in (Bavarian *et al.*, 2010). Following the discussion made in Chapter 6, simplified reactor networks featuring detailed kinetics are available for individual SOFC components, such as reforming and partial oxidation reactors, e.g. (Chaniotis and Poulidakos, 2006) and post-combustors, e.g. (Raberger *et al.*, 2009). The reactor network approach can also be readily extended to provide a complete description of fuel conversion and pollutants formation at a system level. However, validated reactor networks for integrated SOFC systems incorporating detailed chemistry, are not currently available in the open literature.

The objective of the present work is to develop a computational tool based on chemical kinetics modelling, which allows the incorporation of detailed chemistry of practical fuels into complex reacting flow systems that comprise components with diverse operating conditions. The approach allows thorough thermochemical assessment of a SOFC system, both at a component and system level, while retaining basic flow physics and it results in accurate and detailed quantification of emission levels at every single component/part or sub-system of the examined system. The approach saves computational time and resources when compared to e.g. full CFD modelling, thus providing the opportunity for quick parameterization. In this chapter, the approach is applied to the integrated thermochemical modelling of a prototype SOFC system, for performance and emissions calculations. In the present work, the issue of the detailed kinetic mechanism choice is at first addressed, while reactor networks of increasing complexity are subsequently formulated on the basis of CFD simulations of SOFC prototype components. Computational results are compared with experimental temperature and species

data, where available. The methodology is further exploited in order to investigate alternative design scenarios or explore fundamental fuel chemistry issues. Within this frame, the methodology is also used for the investigation of the effect of different preheat and homogenization concepts on the system performance.

A schematic depiction of the SOFC system¹³ is presented in Fig. 9.1 (cf. Fig. 1.4). Such a conceptual system can in principle operate both with gaseous fuels, such as natural gas or LPG, as well as with liquid fuels, including industrial gas oil (IGO) and biodiesel. The overall system consists of three main sections: the fuel processing stage, providing the stack with a suitable fuel mixture, the SOFC stack with associated power electronics and the balance-of-plant (BoP) section, mainly responsible for heat delivery in CHP applications. Liquid fuels are preheated and vapourized in the stabilised cool flame vapourizer (SCFV) reactor, before entering the thermal partial oxidation (TPOX) reformer, where conversion to syngas takes place. A heat recuperator employs the TPOX exhaust gases in order to preheat the SCFV inlet air. The reformatte subsequently passes through a soot trap before entering the fuel cell stack anode. Anode exhaust gases are further burned in a suitable off-gas (porous or conventional) burner, which in turn provides heat both to the cathode and to the reforming process if needed. In the present work reactor networks developed on the basis of CFD calculations are presented for selected fuel preparation components. These are coupled with simple representation of the stack, the off-gas burner and the basic BoP features (such as recuperator and air preheaters) into a complete reactor network model of the conceptual SOFC plant. Information about typical operating temperatures (Voss *et al.*, 2009; Loukou *et al.*, 2009) along such an integrated system, are also given in Fig. 9.1.

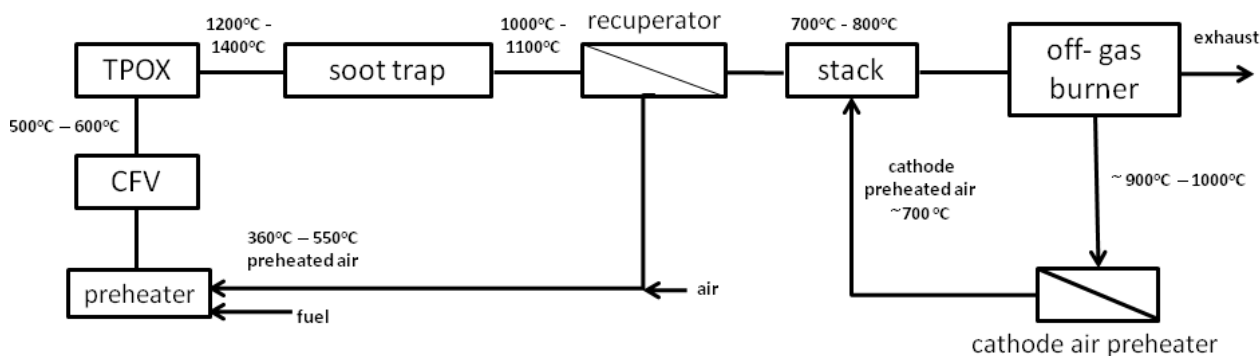


Figure 9.1 The conceptual integrated SOFC system considered in this work.

The fuel of choice is n-heptane which is generally considered a reasonable surrogate for diesel fuel. An important issue is the availability of detailed kinetic mechanisms, for the particular fuel, valid for the wide range of temperatures and stoichiometries encountered during SOFC operation. From a chemical point of view, there are two distinct regions: a low temperature oxidation regime, such as that encountered in the fuel processing unit

¹³ The integrated SOFC system layout is based on the units proposed and developed within the framework of the FlameSOFC (www.flamesofc.org) and the FC-District (www.fc-district.eu) projects, co-funded by the EU in the frame of FP6 and FP7, respectively.

and a high temperature combustion regime typical, for example, of the off-gas burner. For the latter, a plethora of chemical mechanisms are available, e.g. (de Jager *et al.*, 2007; Slavinskaya and Haidn, 2003) (see also Chapter 8) but generally fail to predict low temperature chemistry. Recently, Kolaitis and Founti (2009) have presented a comparative study of reduced, skeletal, semi-detailed and detailed n-heptane oxidation mechanism. Two mechanisms stand out from the above comparison, the detailed kinetic mechanism of Curran *et al.* (1998), consisting of 550 species and 2481 reactions, and the semi-detailed mechanism of Tao *et al.* (2004), involving 57 species and 290 reactions. Both mechanisms are considered in the present work.

9.2 Fuel reforming components

9.2.1 The SCFV reactor

As it has also been presented in Chapter 8, the operation of SOFC systems with liquid hydrocarbon fuels requires an efficient preparation system for the formation of a homogeneous fuel vapour-air mixture. A novel technology for mixture homogenization utilizes the cool flame phenomenon, a low temperature process during which the fuel is partially oxidized, releasing modest amounts of heat and it is usually characterized by a Negative Temperature Coefficient (NTC) behaviour, in which the overall reaction rate decreases with increasing temperature, e.g. (Naidja *et al.*, 2003). In terms of system integration, the key point is the separation of the combined vapourizing/mixing zone from combustion zone that follows, to avoid auto ignition. The slightly exothermic cool flame reactions supply the vapourizing enthalpy by converting 5%-10%, on a mass basis, of the fuel energy into heat. The separation of the two main phenomena involved (droplet evaporation and fuel combustion) is crucial for phenomenon stabilization (e.g. Katsourinis and Founti, 2008).

A possible reactor design is that of an atmospheric pressure SCFV loop type reactor, with in-built recirculation zones for improved mixture homogeneity. Such a reactor has been investigated by Filippou *et al.* (2007) who obtained detailed temperature measurements along the reactor symmetry axis and along the main recirculation zone. Experiments were conducted for thermal powers in the range of 9-15 kW_{th}. Numerical computations have also been performed by the same authors (Filippou *et al.*, 2007; Katsourinis, 2008) using a CFD approach with reduced n-heptane chemistry. In the present work an equivalent reactor network has been formulated on the basis of the above CFD calculations. The general layout of the SCFV loop type reactor and the equivalent reactor network are shown in Fig. 9.2.

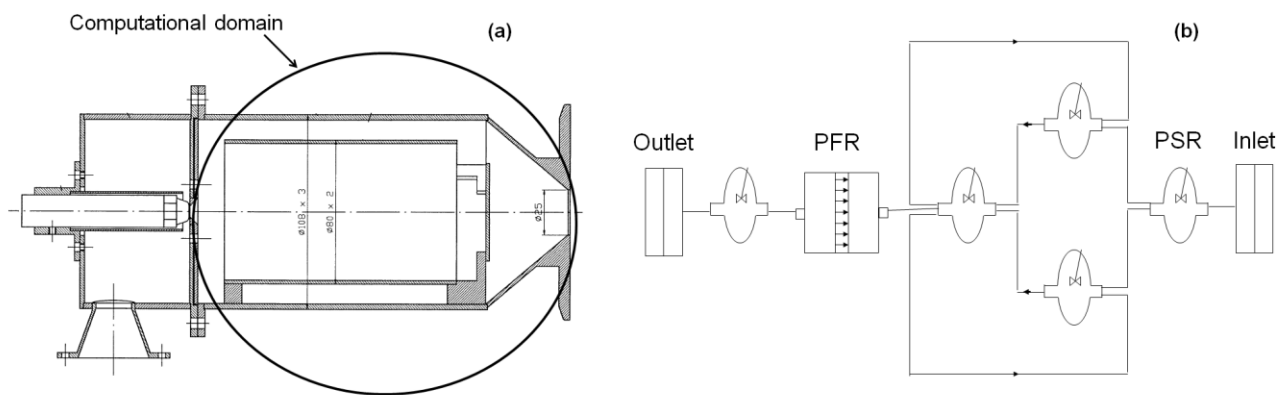


Figure 9.2 (a) General layout of the SCFV loop type reactor, courtesy of Katsourinis (2008). (b) Equivalent reactor network.

The network consists of five PSRs and a PFR. The first PSR accounts for the mixing zone near the reactor inlet. The recirculation zones are depicted by the three looping PSRs while the inner flow cylinder is modelled as a single PFR. Finally, the conical section near the reactor exit is modelled as a PSR. Each reactor is appropriately dimensioned so as to account for the actual residence time distribution. All reactors are treated as adiabatic and the energy equation is solved. The actual experimental inlet mass flow and mixture composition are used in the present computations. The solution obtained in the first PSR is directly fed it to the subsequent three PSR cluster. The recycling streams allows for the definition of a certain fraction of exit mass flow from one reactor to other reactors in the network. The recycling fraction must be a non-negative number and the sum of recycling fractions from a reactor must equal to one, so as to conserve mass. Despite the phenomenological similarity between the actual system and the formulated network in Fig. 9.2, one should bear in mind that solution plots of a reactor network are difficult to interpret because the reactors alignment does not necessarily correspond to their actual location in the flow field.

Simulations with the two detailed kinetic models described above were carried out using the commercial CHEMKIN 4.1.1 software (Reaction Design, 2006). The PSR, the PFR, the EQUIL and the PREMIXED modules of CHEMKIN 4.1.1 have been used for the model formulation. The modules have been used without any modifications. The exact form of the conservation equations corresponding to each module can be found in the software documentation. The choice of the CHEMKIN software for the purpose of the present work is largely based on its ease to deal with complex chemical kinetic schemes. With this approach, the reforming and oxidation processes are described at an elementary level, in marked disagreement with a global thermodynamic equilibrium chemistry approach.

Figure 9.3 presents a comparison of reactor exit temperatures between the CFD calculations of (Katsourinis, 2008) and the current formulation for an initial mixture stoichiometry of $\lambda = 1.2$ ($\phi = 0.83$) and three initial temperatures. It is apparent that the proposed methodology, coupled with the mechanism of Tao *et al.* (2004),

successfully reproduces the CFD derived temperatures. On the other hand, the mechanism of Curran *et al.* (1998) consistently gives higher exhaust values. Although the reactor network formulation does not recognize spatial variation in the computed variables, it is not unreasonable to compare the experimentally determined temperature of the recirculation zone with the average temperature of the three looping PSRs. As an example, for the 9 kW_{th} case and an initial temperature of 683 K measured temperatures in the recirculation zone vary in the range 700-720 K while the predicted average value, using the mechanism of (Tao *et al.*, 2004), is 716 K.

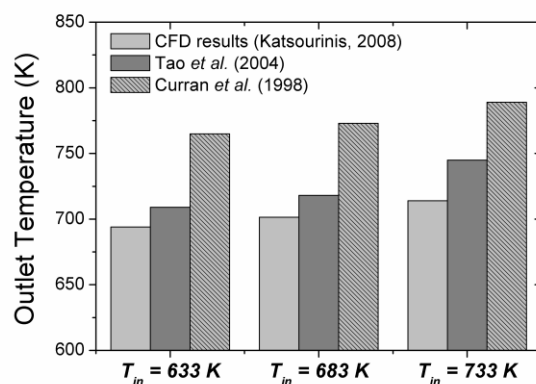


Figure 9.3 Predicted temperatures at the reactor exit using CFD (spatially averaged) and reactor network methodologies for three initial temperatures and for power of 9 kW_{th}

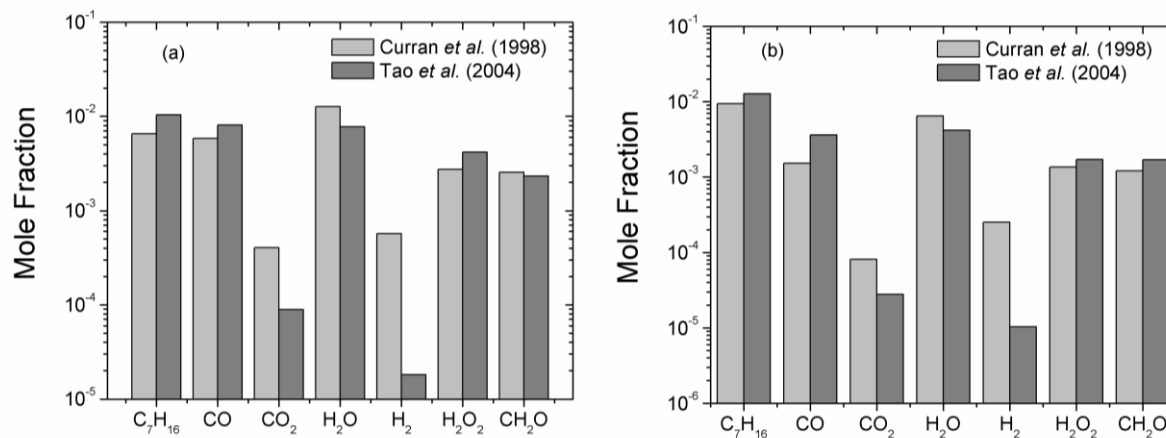


Figure 9.4 Computed exhaust mixture composition for (a) $T_{in} = 633$ K, $P = 9$ kW_{th} and (b) $T_{in} = 733$ K, $P = 12$ kW_{th}.

Unfortunately there are no species measurements at the SCFV reactor exit. Figure 9.4 compares the predicted fuel and key intermediate species mole fraction exhaust values using both mechanisms. Predicted fuel conversion using the mechanism of (Tao *et al.*, 2004) is found to be within the expected range, approximately 30% on a molar basis for the cases considered in Fig. 9.4. The predicted conversion, when the mechanism of Curran *et al.* (1998) is used, is significantly higher due to the relevant temperature over-prediction (cf. Fig. 9.3).

The fuel is mainly consumed to CO and H₂O, while appreciable amounts of formaldehyde and hydrogen peroxide are also present.

Formaldehyde is directly linked to the cool flame phenomenon itself, e.g. (Naidja *et al.*, 2003) while H₂O₂ chemistry dominates under low temperature oxidation environments. There is also a remarkable difference (up to two orders of magnitude) between the two mechanisms predictions for the case of hydrogen. This clearly reveals the need for a detailed and accurate kinetic scheme for reliable performance and efficiency calculations.

An alternative, simpler design, consisting of a cylindrical steel tube, has been proposed by Edenhofer *et al.* (2007), who obtained temperature profile measurements along the reactor axis for a wide range of stoichiometries ($\lambda = 0.1-1.2$, $\phi = 0.83 - 10.0$), initial temperatures ($T = 590-830$ K) and thermal power of about 10 kW_{th}. Cool flames were stabilized for temperatures below 740 K. The reactor can safely be modelled as a plug flow reactor. Preliminary computational work for the above experimental dataset has already presented in (Chatzopoulou *et al.*, 2007) and is further extended here. As shown in Fig. 9.5, the choice of mechanism is crucial for accurately reproducing the observed phenomenon. Thus, the Tao *et al.* (2004) mechanism correctly captures the modest temperature rise along the stoichiometry range for an initial temperature of the order of 650 K. Interestingly, the Curran *et al.* (1998) mechanism predicts a two-stage ignition for rich mixtures and a slow oxidation, at considerably higher temperatures than those determined experimentally, for leaner mixtures.

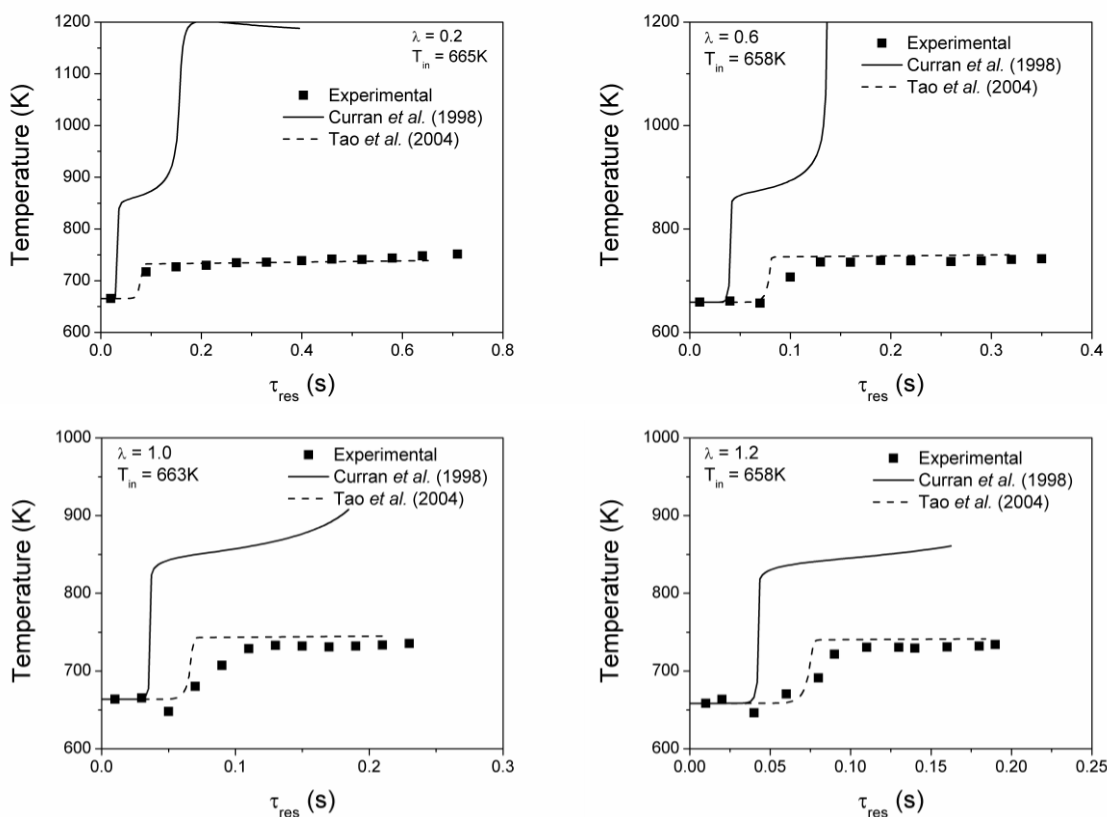


Figure 9.5 Measured and simulated temperature profiles in the SCFV of Edenhofer *et al.* (2007).

In practical SOFC applications ignition inside the SCFV is naturally highly undesirable and it is imperative to predict the onset of ignition for a given mixture and set of initial conditions. Fig. 9.6 presents computed temperature profiles as a function of reactor residence time for a rich, $\lambda = 0.6$, n-heptane-air mixture along a wide initial temperature range, conditions typical for stable system operation (Voss *et al.*, 2009). Again the mechanism of (Tao *et al.*, 2004) indicates that ignition occurs for temperatures higher than 823 K in surprisingly good agreement with experimental observations (Edenhofer *et al.*, 2007). On the other hand the Curran *et al.* (1998) mechanism completely fails to predict the establishment of the cool flame regime. This one more highlights the importance and significance of detailed chemistry in the evaluation and prediction of SOFC components operation.

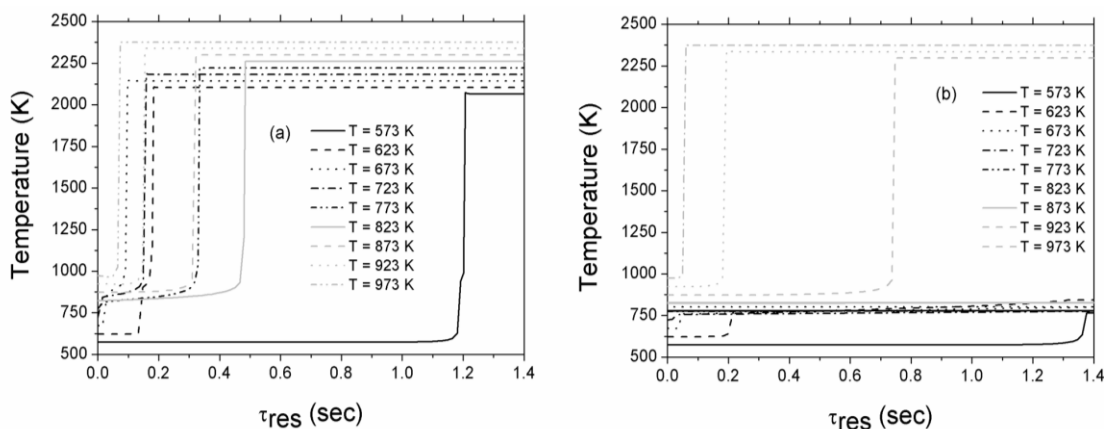


Figure 9.6 Predicted onset of ignition in the SCFV of Edenhofer *et al.* (2007) with (a) Curran *et al.* (1998) and (b) Tao *et al.* (2004) mechanisms. Computations performed in an adiabatic closed PSR.

9.2.2 Thermal Partial Oxidation Reactor

The gaseous reformat mixture is subsequently subjected to a reforming process in order to yield sufficient amounts of syngas. Mixture reforming process is usually carried out in the presence of a catalyst, e.g. (Cheekatamarl and Finnerty, 2006). However, thermal partial oxidation (TPOX) reforming is also a promising alternative, e.g. (Al-Hamamre *et al.*, 2009, Kang *et al.*, 2006), as it has been extensively discussed in Chapters 6 and 7. As far as integration of such a reformer into a SOFC system, it should be noted here that TPOX reactor has a good dynamic response and simple system design. Furthermore a TPOX reactor is very fuel flexible since the fuel conversion and product yield depend on operating parameters and are not constrained by potential fuel-catalyst incompatibilities (Cheekatamarl and Finnerty, 2006). On the other hand, in order to achieve efficient operation in the absence of a catalyst, high temperatures in excess of 1000 K are required. However, this is not an issue in SOFC systems since they already operate at elevated temperatures.

In the present work, the reactor network of Chapter 6 has been used for the TPOX reactor. The network consists of two PSRs in series with a PFR. The first PSR represents the mixing chamber while the second PSR represents

the conical section. Computations show that the proposed methodology results in excellent agreement between computed and experimental species profiles.

9.2.3 Fuel reforming unit efficiency

From an engineering perspective, a very important measure of the reformer performance is its thermal efficiency. The TPOX reformer efficiency has been defined in §7.3.3.3 simply as the ratio of useful syngas energy output to fuel energy input. In the case of some liquid fuels, such as n-heptane, the TPOX reformer cannot operate without a vapourizer. However, the aforementioned efficiency expression would be still valid but it would refer to the efficiency of the combined fuel preparation unit. As an example, for a rich, $\lambda = 0.6$, n-heptane-air mixture with an initial temperature of 700 K and using the SCFV of Edenhofer *et al.* (2007) a reforming efficiency of 61.5% is obtained. By comparison, the efficiency of the SCFV alone is less than 2%. It is very instructive to consider the reforming unit efficiency as a function of initial mixture stoichiometry as shown in Fig. 9.7. A maximum efficiency of almost 70% is achieved at an air-to-fuel ratio of about 0.471 whilst a severe deterioration is observed either side this value. On the other hand, a thermodynamic approach would predict a monotonic linear increase of reforming efficiency with mixture stoichiometry and thus fail to capture the significant decrease in efficiency for very rich mixtures. The latter is caused by the significantly increased molecular growth rate leading to the formation of large, and relatively unreactive, hydrocarbon species at the expense of carbon monoxide and hydrogen formation as discussed in Chapter 7.

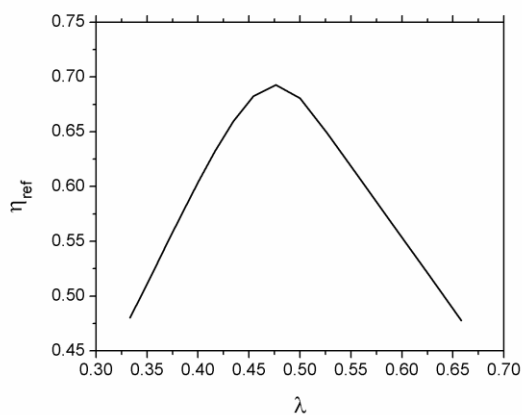


Figure 9.7 Reforming unit efficiency as a function of initial n-heptane-air mixture stoichiometry. Initial temperature: 700 K.

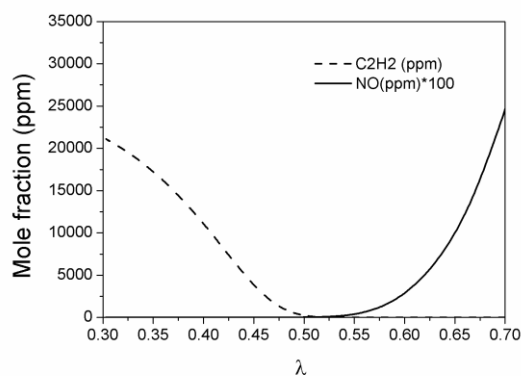


Figure 9.8 Computed NO and C₂H₂ levels at the fuel preparation unit exit as a function of initial n-heptane-air mixture stoichiometry. Initial temperature: 700 K.

It is also interesting to note that the air-to-fuel ratio corresponding to the maximum reforming efficiency also results in a minimization of pollutants formation. Figure 9.8 shows the variation of computed NO and C₂H₂ levels at the exit of the fuel preparation unit, as a function of initial mixture composition. Acetylene is both a soot precursor and an indicative species for soot mass growth processes and sharply increases as the mixture becomes richer. On the other hand, NO is favoured under leaner conditions due to higher reactor temperatures and oxygen availability in the system.

9.3 The SOFC system thermo-chemical modelling

9.3.1 Formulation of the system reactor network

The reactor network approach outlined in the previous section can be extended to provide a complete thermochemical description of the entire SOFC system. A reactor network representation of the prototype SOFC plant (Voss *et al.*, 2009) is shown in Fig. 9.9. It consists of the simple SCFV reactor of Edenhofer *et al.* (2007) feeding to the TPOX reactor of Chapter 6. The reformate enters the recuperator which is modelled as a single PFR assuming appropriate heat losses so as to achieve the desired SCFV inlet air preheating and the appropriate anode inlet temperature. The SOFC stack is modelled as an isothermal, e.g. (Zhu *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2010) honeycomb monolith, e.g. (Yamaguchi *et al.*, 2010), holding the plug flow assumption, e.g. (Zhu *et al.*, 2005). A temperature of 1030 K is assigned as an indicative average of the SOFC stack temperature operation range (Filippou *et al.*, 2007). High temperatures, typically between 900 and 1273 K, are required in order for the solid electrolyte (mostly yttria-stabilized zirconia, YSZ) to attain sufficient conductivity. In the model, a pressure drop of 24 mbar/cm has been assigned following (Al-Hamamre *et al.*, 2009), also in accordance with the observations of Voss *et al.* (2007). The SOFC stack is anode-supported with an active area of 200 cm², as proposed in the frame of the FlameSOFC project (www.flamesofc.org). Typical dimensions of relevant planar stacks have been used here for the simulations. However, the methodology can also be used for a tubular stack as well, provided that typical dimensions and basic characteristics of such a design are available. Preliminary computations

considering a tubular geometry and using data from (Zhu *et al.*, 2006) resulted in negligible changes in the flue gas composition. The heterogeneous chemistry of Li *et al.* (2010), optimized to model surface chemistry of anode-supported SOFCs fuelled with syngas and with Ni as a catalyst, has been adopted in the present study. Finally, the off-gas burner is simply modelled as a plug flow reactor, suitably dimensioned to feature a typical combustor residence time. Also, depending on the exact system design and requirements, additional air may be fed at the stack cathode and/or off-gas burner, as also shown in Fig. 9.9, in order to achieve a more efficient operation or to control emissions. For example, when the system is operated on natural gas with an initial TPOX mixture stoichiometry of $\lambda = 0.5$ ($\phi = 2.0$), the required additional off-gas burner air results in an overall lean mixture of $\lambda = 2.0$ ($\phi = 0.5$) (Voss *et al.*, 2007) (see Fig. 9.10).

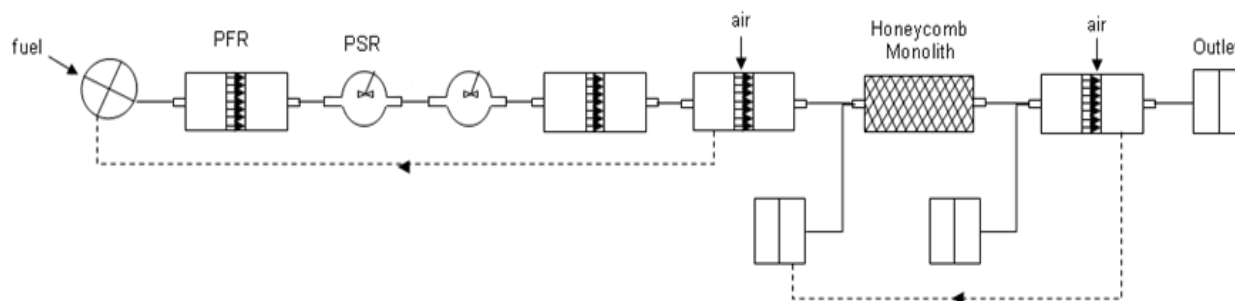


Figure 9.9 The integrated SOFC reactor network.

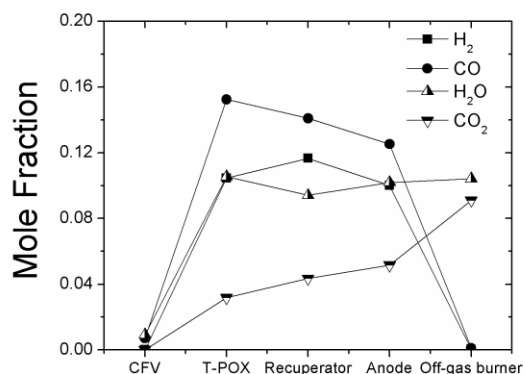


Figure 9.10 Simulated evolution of major species along the integrated SOFC system operating on *n*-heptane with an initial mixture composition of $\lambda = 0.6$ and SCFV inlet temperature of 700 K. Nominal power of 10 kW. Values refer to each component exit.

9.3.2 System analysis and optimization

The above tool can be used to predict the fate of fuel, oxidizer and reformate, and intermediate species of interest along the system and enables a quick and accurate parametric investigation of system thermochemical performance and efficiency. As a base case scenario, a typical initial *n*-heptane/air mixture of $\lambda = 0.6$ ($\phi = 1.67$) has been chosen. This is not far from the predicted optimum stoichiometry for maximum reforming efficiency

and also ensures soot free operation. The premixed mixture enters the SCFV with a temperature of 700 K resulting in a nominal power of approximately 10 kW. The moderate heat release in the cool flame vapourizer results in a reformat exit temperature of about 760 K and a fuel molar conversion of the order of 35%. The reformat subsequently enters the TPOX reactor where rapid conversion to H₂ and CO takes place. Eventually H₂ and CO are fully consumed to H₂O and CO₂ in the off-gas burner. Figure 9.10 presents the evolution of major species along the SOFC system.

Several interesting observations can be drawn from this figure, most notably that significant chemical activity takes place to the recuperator. It is also interesting to note that, while CO is slowly converted to CO₂ inside the recuperator, H₂ is still produced at expense to H₂O. In order to investigate this apparent paradox, rate-of-production analysis for the H₂/H₂O system has been performed along the SOFC network. The analysis reveals that hydrogen to water conversion occurs through the following reaction:



The reaction R1 is partially equilibrated so that the rate of conversion is largely determined by the relative H and OH radical concentrations. Figure 9.11 presents the computed OH to H radical ratio along the SOFC network, at each component exit. High ratio values imply that reaction (R1) proceeds in the forward direction while low values entail the opposite. Despite the overall fuel rich operation conditions the radical pool is mainly controlled by the OH radical. In particular, under cool flame conditions, increased peroxy species activity results in high H₂O₂, HO₂ and OH concentrations triggering a leaner combustion mode. On the other hand, the additional air supplied to the off-gas burner does provide for an overall lean environment.

The methodology can also be used in order to quantify the effects of adjusting key operational parameters on the thermo-chemical performance of a particular design. This can result in reliable estimates of optimum conditions for maximum efficiency and reduced environmental impact. Possible parametric studies can be conducted, among others, for initial mixture stoichiometry and temperature, recuperator efficiency, stack temperature and cathode air supply and off-gas burner air-to-fuel ratio. The methodology also opens up the possibility of coupling individual components on arbitrary configuration that can provide either alternative design scenarios or explore fundamental fuel chemistry issues. As an example we use the methodology to assess the impact of the SCFV on the combustion process as compared to a “thermal” vapourizer. Two distinct computations are performed. In the first case, an SCFV operating on a rich $\lambda = 0.6$ n-heptane-air mixture is coupled with a premixed burner, while in the second an already vapourized n-heptane-air mixture featuring the same stoichiometry as before is introduced directly to the burner at an inlet temperature equal to that at the exit of the SCFV. Direct comparison of exhaust stream composition in both scenarios is used in order to assess the impact of changes in the radical pool on combustion and emissions. Results indicate that for both cases the exhaust gas composition is similar. In the case of “thermal” vapourization slightly longer residence times are required for the combustion to be completed (Fig. 9.12). On the other hand, leaner overall combustion is observed in the case of

cool flame vapourization since the cool flame reactions increase the oxygenated species concentration and lower H radical levels, as shown in Fig. 9.13b. Naturally, inclusion of an SCFV reactor results in higher overall fuel consumption at lower temperatures. It is interesting to note that “thermal” vapourization results in slightly increased overall heat release (by approximately 6% - Fig. 9.13a). It then becomes a matter of design decision whether heat release in early residence times is preferable over greater overall energy supply.

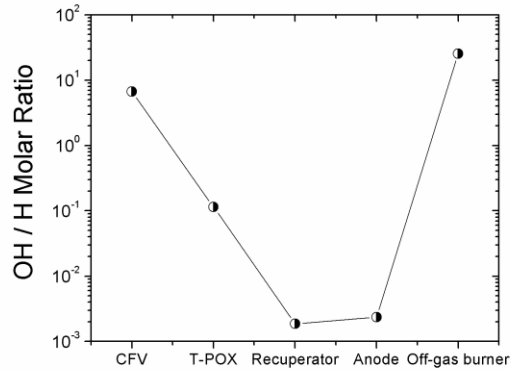


Figure 9.11 Computed molar OH to H ratio along the SOFC reactor network. Operation conditions same as in Fig. 9.10.

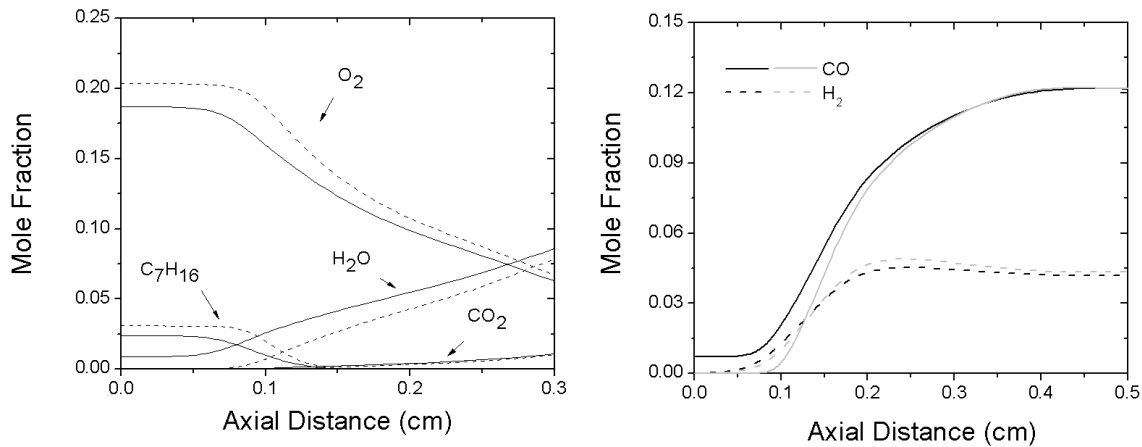


Figure 9.12 Comparison between computed species profiles in the off-gas burner following “thermal” (grey dashed) and cool flame (black solid) vapourization.

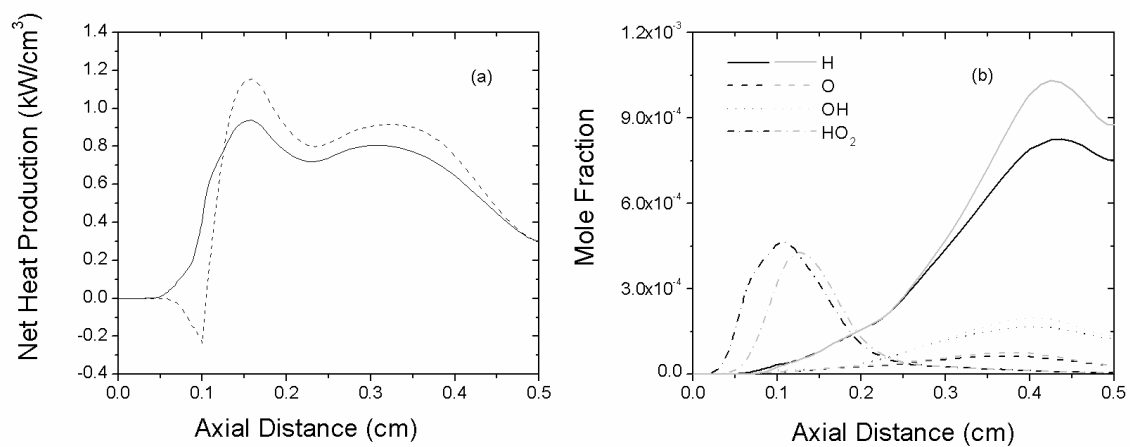


Figure 9.13 Comparison between computed (a) net heat release and (b) radical species profiles in the off-gas burner following "thermal" (grey dashed) and cool flame (black solid) vapourization.

Chapter 10 – Concluding remarks and further work

10.1 General comments

Combustion is currently, and will also be in the foreseeable future, the dominant energy conversion process. However, the urgent and continuous need for more efficient and cleaner energy production requires the development of advanced tools able to provide deeper understanding of the associated fundamental phenomena, better control strategies and more efficient design of novel thermo-chemical engines and systems of energy conversion. In the framework of the above context, the present thesis deals with the development of thermo-chemical methods for reacting flows simulation. In particular, the work offers a perspective on the utilization of detailed chemical kinetic approaches for the understanding and thermo-chemical modeling of energy conversion systems. The contribution of the present thesis lies in three distinct directions.

(a) First a comprehensive detailed chemical kinetic scheme for the oxidation and combustion of C_1 - C_6 fuels is developed and validated against available experimental data from fundamental configurations, such as plug flow and stirred reactor, laminar premixed flame and shock tube configurations. Algorithmic tools, namely, rate-of-production and sensitivity analyses have been extensively implemented in order to scrutinize mechanism behavior for a variety of fuels a broad set of operating conditions (temperatures, pressures, stoichiometries, reactor residence times).

(b) The model is further optimized and used for the simulation of practical prototype reforming reactors while additional validation against experimental data obtained under real operating conditions is also reported. A wide parametric analysis of the aforementioned practical reformers has been conducted, providing thus operational guidelines.

(c) At a final stage, two methodologies for incorporating detailed kinetic schemes in CFD simulations of real combustion devices and systems have been explored. In particular, the tabulated chemistry approach and the reactor network approach, have been utilized for the analysis and modeling of both SOFC components and a SOFC system.

10.1.1 Detailed chemical kinetic mechanism (Part B)

The developed herein mechanism is internally consistent, comprehensive, and has been validated and evaluated for a wide range of conditions, while it can reproduce experimental data and quantify trends in the combustion chemistry of different fuel classes. Furthermore, the use of algorithmic analysis tools such as rate-of-production and sensitivity analyses, offer the opportunity to delineate chemical features of specific applications and can provide significant insight in the overall understanding of a combustion problem. The development of the C_1 - C_6 detailed chemical kinetic mechanism follows a sound methodological approach involving three inter-related steps:

- (a) Assembly of elementary gas phase reaction data from the literature or other sources (e.g. postulate reaction rates based on similarity with other reactions arguments).
- (b) Validation of the formulated mechanism against credible experimental data from fundamental configurations.
- (c) Critical evaluation of the obtained results.

The above three stages have been applied for the development of an ethanol (Chapter 3), an allene and propyne (Chapter 4) and a benzene (Chapter 5) sub-mechanism. In this respect, the entire procedure stemming from steps (a)-(c) above, is exemplary demonstrated and extensively presented in Chapter 3.

The detailed kinetic mechanism for ethanol pyrolysis, oxidation and combustion has been developed and extensively validated against several experimental data from shock tubes, turbulent flow reactors and stirred reactors and four laminar premixed flames. In total, more than 50 individual validation targets have been taken into consideration. The mechanism development has been based on a critical assessment of available kinetic information for crucial ethanol and C_2H_5O isomers reactions, as well as a succinct review of virtually all experimental ethanol oxidation and combustion data from fundamental configurations. Notable features of the mechanism include isomerization reactions involving linear and cyclic C_2H_5O and C_2H_4O species as well as an ethenol (vinyl alcohol, C_2H_3OH) sub-mechanism. The kinetic model has shown to satisfactorily reproduce major ethanol combustion features and capture the evolution of key stable and radical intermediates as a function of pressure and stoichiometry. A significant rebalancing of C_2 oxygenated species chemistry has been performed taking into account recent experimental and theoretical rate determinations. The destruction chemistry of the ethoxy radical is shown to largely control C_1 - C_2 branching and the levels of key intermediates. Computations indicate that ethenol is an indirect product of ethanol destruction chemistry and that the C_2H_4+OH path is inadequate to account for measured C_2H_3OH levels. Uncertainties relating to the ethylene chemistry in flames and flow reactors have been discussed, also through a critical evaluation of the available experimental data. The dynamics of molecular growth processes in the rich ethanol flames have been also assessed and it is shown that propargyl radical recombination is the dominant benzene formation path.

The combustion chemistry of allene and propyne has been also extensively studied in order to assess existing uncertainties regarding C_3H_4 isomers chemistry. Computations have been performed in four low-pressure, stoichiometric ($\phi = 1.0$) and rich ($\phi = 1.80$) laminar premixed allene and propyne flames and a very good agreement between computed and measured species profile data has been observed. It is concluded that the dynamics of allene and propyne breakdown are more dependent on the initial stoichiometry, and less dependent on the isomeric structure. Acetylene and the propargyl radical are the major intermediate products for both fuels, with the isomerization path to the cyclic c - C_3H_4 isomer also being important for rich flames. Recent theoretical and experimental studies on the thermochemistry of key C_3H_x species have resulted in significant updates that have been taken into account in the present work. Propargyl radical addition to allene was found to be the

dominant benzene formation path in all flames with the exception of the stoichiometric propyne flame where propargyl recombination dominates.

The C_6H_6 detailed kinetic sub-mechanism has been thoroughly validated against recent experimental data from a total of six laminar premixed benzene flames, as well as data from shock tubes and stirred and flow reactors. The model provides the opportunity for a critical assessment of benzene oxidation and combustion chemistry under a broad range of operating conditions, in terms of temperature, pressure, and stoichiometry. Phenyl radical oxidation chemistry has been thoroughly evaluated. It has been shown that a provisional product distribution in favor of C_5 species for the $C_6H_5+O_2$ reaction leads to a superior description of the early benzene oxidation steps. Further work is required regarding both the rate and product distribution of the above reaction. An updated cyclopentadiene submechanism has been assembled in view of both new rate data and validation targets. Phenol and benzoquinone pyrolysis and oxidation are also adequately captured. The linearization reaction of C_5 and C_6 species largely determines ring rupture, leading to C_1 - C_4 hydrocarbon formation that is generally successfully reproduced by the model.

10.1.2 Detailed kinetic modeling of SOFC components (Part C)

The validated detailed chemical kinetic scheme developed in the framework of the present thesis, has been further utilized to simulate the thermo-chemical processes in a prototype TPOX reformer for SOFC hydrocarbon fuel rich reforming. A reactor network derived on the basis of CFD simulations and incorporating the fully detailed gas-phase chemistry model previously described, has been formulated. The proposed methodology has been shown to accurately reproduce major and intermediate hydrocarbon species levels along the reactor axis and for a wide range of operating conditions. Experimentally observed trends, such as the marked increase in the H_2/CO ratio as a function of decreasing air–fuel ratio, are also very satisfactorily captured. Further, computations indicate a sharp increase in acetylene, and possibly soot, levels at a threshold preheat temperature of approximately 500 °C. Computational results were used to identify the elementary kinetic pathways for hydrocarbon fuel partial oxidation, molecular growth and pollutant formation.

While speciation data from the rich methane TPOX reforming are adequately capture, novel methane and biogas pyrolysis experiments in a plug flow reactor have been used to further optimized mechanism performance. Modeling of experimental data from atmospheric pressure pyrolysis of pure methane, a 90% methane/10% ethane mixture (considered as a natural gas surrogate), and biogas, within the temperature range of 1000-1200°C has been performed by utilizing the developed kinetic model of Part B, coupled with a PAH model, up to benzo-[a]-pyrene ($C_{20}H_{12}$), from the literature. Numerical predictions are found to be in good agreement for major pyrolysis products. Methane and natural gas pyrolysis yielded hydrogen of the order of 20% in the temperature range of 1200 °C, whereas the numerical results slightly under predict this potential. An investigation on the role of CO_2 as an oxidizer or as a diluent, has also been conducted. In the case CO_2 presence, hydrogen production was suppressed and CO was also present at the exhaust of the reactor. Key species for soot formation, such as

ethylene, acetylene, allene and benzene were also measured and compared against numerical predictions. The numerical predictions captured the trends of the mixture behavior for all cases, but failed to accurately quantify benzene levels. Finally, a numerical parametric investigation for the reforming potential (in terms of syngas efficiency) of different biogas fuels (varying CO₂ levels in the initial fuel mixture, also including the extreme of dry reforming conditions), has been conducted.

The developed mechanism has also been used for the numerical assessment of the noncatalytic ethanol reforming process. The model has been validated against literature data from an ethanol TPOX reformer. Comparisons between computations and experimental major and intermediate species data were shown to be satisfactory. Chemical aspects of the fuel reforming process were thoroughly investigated through rate-of-production and sensitivity analyses with particular emphasis on syngas and potential carbonaceous deposit formation. It has been shown that the dynamics of both syngas and soot precursors chemistry are largely controlled by the same elementary chemical processes. Soot precursor chemistry has also been shown to have a complicated dependence on fuel and operating parameters, such as stoichiometry, temperature and residence time.

Computations have been further extended in order to assess the reforming potential of common fuels used in practical applications. Direct comparison of fuel rich ($\phi = 2 - 6$) methane, methanol, ethanol and a typical biogas (comprising of 60% CH₄ and 40% CO₂) air mixtures has been performed under atmospheric pressure ideal reactor conditions in the temperature range of 650 K to 1500 K and for reactor residence times up to 10 s. The obtained results have direct and significant implications for the practical operation of TPOX reformers and highlight the necessity of a detailed kinetic approach for the accurate quantification of reformer performance addressing issues of syngas yield (related to the stack efficiency of the fuel cell), thermal efficiency (related to fuel conversion and energetic output and having direct implications for fuel interchangeability) and molecular growth processes (related to the formation and deposition of unwanted carbonaceous species and pollutants across the system). The results can serve to provide design guidelines towards identification of optimum operating conditions for a particular application and fuel. In particular, two major regimes of desired operation have been identified. The first is defined by reformer operation at very short residence times, generally of the order of some milliseconds and intermediate temperatures. This is relevant to fuels that are characterized by a decoupling between syngas and molecular growth processes. On the other extreme, fuels involving a more convoluted coupling between the two processes will require reforming over long residence times and high temperatures. In the context of the present work, the first case relates to alcohols which exhibit an oxidative mode of fuel conversion featuring early syngas yield and a delayed molecular growth. The second regime is relevant to the reforming of methane mixtures, exhibiting a pyrolytic mode of fuel conversion. Although all the above remarks are generally valid, each fuel is a distinct case, and a detailed kinetic analysis would reveal features that may appear to be counterintuitive. This is the case with methanol, which shows an exceptionally

high efficiency for very rich conditions, in contrast to all other fuels. This, in turn, is due to complete absence of molecular growth processes in methanol reforming, at least for the conditions of the present work. Another interesting feature is the enhanced efficiency of biogas mixtures, as compared to methane, due to the chemical effect of the CO₂ presence in the fuel mixture. Additionally, useful conclusions can be drawn regarding the choice of reforming stoichiometry. For most fuels and cases studied here, there appears to be an optimum stoichiometry, beyond which the penalty paid for increased pollutant formation is not compensated by significant gains in syngas yield.

While the above investigation can be of significant importance for optimum reactor design, a complete investigation would require the direct incorporation of the detailed kinetic scheme into a CFD computation. However, this is computationally prohibitive, especially in the case of practical liquid fuels commonly considered for transportation applications. Within the framework of the present thesis, a tabulated chemistry tool, capable of simulating the thermo-chemical behaviour of n-heptane oxidation in the low-, intermediate- and high-temperature regimes, has been developed. The thermo-kinetic behaviour of diesel oil was simulated by using n-heptane as a surrogate fuel. The numerical tool was developed by performing 34848 numerical simulations, using a detailed n-heptane oxidation chemical kinetics mechanism and utilizing the perfectly stirred reactor assumption. Three independent parameters have been varied in order to construct the chemical database; inlet temperature, inlet fuel concentration and residence time. The comprehensive parametric analysis of the obtained predictions, i.e. heat release, outlet temperature, species production and consumption rates, species mole fractions etc., allowed the comparative assessment of the impact of the varying variables on the thermo-chemical behavior of n-heptane. Two main chemical activity regimes appeared in all cases; the conventional “ignition” region emerged at temperatures higher than 880 K, whereas the “cool flame” oxidation region extended approximately between 620 K and 800 K. Cool flame activity was found to be favoured under fuel-rich conditions. When the residence time was increased, the temperature region of the cool flame regime was significantly extended and the maximum heat release value was “shifted” towards lower temperatures; however, residence time variations were found to slightly affect the characteristics of the ignition regime. Rate of production and sensitivity analyses have been also performed, aiming to elucidate the different chemical paths prevailing in each oxidative region. Finally, the obtained predictions have been used to develop an indicative thermo-chemical behaviour “map”, which assists the estimation of the expected oxidation regime (e.g. cool flame or ignition) in technical devices.

10.1.3 Detailed thermo-chemical modeling of an SOFC system (Part D)

In the present work, a reactor network based computational methodology for the thermo-chemical assessment of a state-of-the-art SOFC system operated on liquid fuels have been developed. Simulations have been performed, both at component and system levels, using a reactor network approach, involving a simplified flow and mixing representation, while retaining full detailed chemistry. Whereas common SOFC system thermo-chemical

modeling tools deal mainly with temperature and H₂/CO levels predictions, the proposed approach quantifies the exact mixture composition along the system in order to predict the overall system efficiency and assess any adverse environmental impact. Computations have been performed at a component level with reactor networks specially derived for the SCFV and the TPOX reactors, on the basis of CFD calculations, coupled with detailed kinetic mechanisms for n-heptane. The proposed methodology has been shown to accurately reproduce temperature levels at the SCFV exhaust, as well as along the reactor axis, for a wide range of operating conditions. The individual components were subsequently integrated at a system level and parametric analyses were performed so as to determine optimum conditions for efficient and clean SOFC operation. Computational results were used to identify elementary kinetic aspects relevant to fuel partial oxidation and molecular growth and pollutant formation. The developed computational tool supports the design and improves the efficiency of both SOFC components and of the entire system. Its advantages have been shown e.g. in the assessment of “thermal” versus “cool flame” vaporization of liquid hydrocarbon fuels by calculating detailed radical species profiles, heat release and fuel consumption rates in terms of residence times. The originality of the work lies in the development of the integrated approach, the particular analysis and implementation to a prototype fuel cell system for domestic applications, the provision of quantitative predictions for species of interest within individual components and across the system and the further identification of critical processes in view of thermo-chemical optimization.

10.2 Further work

A framework of future possible research related with the present thesis is illustrated.

10.2.1 Detailed kinetic mechanism development

- Optimization of the H₂/O₂ system in order to accommodate hydrogen reactors.
- Further study on the combustion chemistry of small C₁-C₂ oxygenated species in the low (T < 600 K) temperature regime.
- Further improvement of the C₄ and C₅ chemistry parts when such species are considered as fuels.
- Investigation of the uncertainties related to the pyrolysis chemistry, primarily of C₁-C₃ species.
- Mechanism optimization for intermediate (p > 10 atm) and high pressure (p > 50 atm) combustion.
- Development of a detailed and validated kinetic scheme for the combustion and oxidation of cyclic oxygenates, such as quinones and polyphenols.
- Further optimization of the PAH submodel under premixed flame conditions. Incorporation of a soot model. Such a task would result in a complete and validated gaseous phase and soot kinetic model suitable for a wide range of practical combustion applications.

10.2.2 Detailed kinetic mechanism evaluation

- Establish benchmarks and methodologies for quantification of the agreement between experimental data and numerical results in reactors and flames.
- Development of methodologies and tools for comparing different detailed mechanisms under the same dataset conditions and at the same level of numerical accuracy (i.e. taking into account grid formulation and convergence issues).

10.2.3 Model reduction techniques

- Mechanism reduction and further evaluation of the reduced scheme in key validation targets.
- Implementation of the developed n-heptane “look-up-table” tool into CFD simulations of real devices. Such a task would require the development of “smart” retrieval algorithms for linking the database information to the CFD code and/or accurate curve fitting of the multi-parameter database. Application in cool flame and SOFC reforming reactors would be a novelty.
- Implementation of an algorithmic and automated procedure for the formulation of a reactor network.

10.2.4 SOFC system modeling

- Extension of the model to take into account catalytic reactions occurring in typical SOFC CPOX reactors.
- Enhancement of the mechanism with surface reactions (e.g. including a Pt/Rh catalyst for methane reforming and Ni reactions for the anode).
- Development of a small scale reactor network for the modeling of the SOFC anode in order to evaluate the effect of gaseous, catalytic and heterogeneous chemistries in overall SOFC performance.
- Automated algorithmic capabilities could potentially provide a solid basis for a further two-way coupling of an holistic reactor network approach with other systemic (e.g. ASPEN-type or Simulink type) or component (e.g. CFD and CAE) design and analysis tools for SOFC system modeling.

References

- Abián M., Giménez-López J., Bilbao R., Alzueta M.U. (2011) Effect of different concentration levels of CO₂ and H₂O on the oxidation of CO: Experiments and modeling. *Proc. Combust. Inst.* 33:317–323.
- Abián M., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. (2012) Experimental study on the effect of different CO₂ concentrations on soot and gas products from ethylene thermal decomposition. *Fuel* 91:307-12.
- Abián M., Silva S.L., Millera Á., Bilbao R., Alzueta M.U. (2010) Effect of operating conditions on NO reduction by acetylene–ethanol mixtures, *Fuel Process. Technol.* 91:1204-1211.
- Agafonov G.L., Borisov A.A., Smirnov V.N., Troshin K.Y., Vlasov P.A., Warnatz J. (2008) Soot formation during pyrolysis of methane and rich methane/oxygen mixtures behind reflected shock waves. *Comb. Sci. Technol.* 180:1876–1899.
- Agarwal A.K. (2007) Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Prog. Energy Combust. Sci.* 33:233-271.
- Aggarwal S.K. (1998) A review of spray ignition phenomena: present status and future research, *Prog. Energy Combust. Sci.* 24:565-600.
- Aguilera-Iparraguirre J., Boese A.D., Klopper W., Ruscic B. (2008) Accurate ab initio computation of thermochemical data for C₃H_x (x=0,...,4) species. *Chem. Phys.* 346:56-68.
- Ahrenfeldt J., Thomsen T.P., Henriksen U., Clausen, L.R. (2011) Biomass gasification cogeneration - A review of state of the art technology and near future perspectives. *Appl. Therm. Eng.* Article in Press, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2011.12.040.
- Al-Hamamre Z. (2008) Development of a small-scale multi-fuel processor for synthesis gas production by thermal partial oxidation. *PhD Dissertation*, Technische Universitaet Bergakademie Freiberg, Germany.
- Al-Hamamre Z., Voss S., Al-Zoubi A., Trimis D. (2007b) Experimental and numerical investigation of the partial oxidation of methane in a porous reactor. In: *9th International Conference on Energy for a Clean Environment – Clean Air*. Lisbon, Portugal.
- Al-Hamamre Z., Voss S., Al-Zoubi A., Trimis D. (2007c). Detailed investigation of the partial oxidation of methane in a porous reactor for synthesis gas production: Experimental and numerical study. In: *23. Deutscher Flammentag, Berlin, Germany*.
- Al-Hamamre Z., Voss S., Trimis D. (2007a) Detailed experimental and numerical investigation of the partial oxidation of methane in a porous reactor. In: *3rd European Combustion Meeting ECM2007*, Chania, Greece.
- Al-Hamamre Z., Voss S., Trimis D. (2008) Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reformer. *Int J Hydrogen Energy* 34:827-32.
- Al-Hamamre Z., Voß S., Trimis D. (2009) Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reformer. *Int J Hydrogen Energy*, 34:827-832.
- Al-Hamamre Z., Voss S., Trimis D. (2009) Investigation of the intermediate oxidation regime of Diesel fuel. *Combust Flame* 156:1791-8.
- Altarawneh M., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M., Mackie J.C. (2009) Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Prog. Energy Combust. Sci.* 35:245-274.
- Alzueta M. U. Hernandez J. M. (2002) Ethanol Oxidation and Its Interaction with Nitric Oxide. *Energy Fuels* 16;166-171.
- Alzueta M.U., Glarborg P., Dam-Johansen K. (2000) Experimental and Kinetic Modeling Study of the Oxidation of Benzene. *Int. J. Chem. Kinet.* 32:498-522.

- Alzueta M.U., Oliva M., Glarborg P. (1998) Parabenzoquinone Pyrolysis and Oxidation in a Flow Reactor. *Int. J. Chem. Kinet.* 30:683-697.
- Andersson M., Paradis H., Yuan J., Sundén B. (2011) Modeling analysis of different renewable fuels in an anode supported SOFC. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 8:031013.
- Andreini A, Facchini B. (2004) Gas turbines design and off-design performance analysis with emissions evaluation. *J Eng Gas Turb Power* 126:83-91.
- Arutyunov V.S., Vedenev V.I. (1991) Pyrolysis of the methane in the temperature range 1000-1700K. *Uspekhi Khimii* 60: 2663-2684.
- Ayoola B.O., Balachandran R., Frank J.H., Mastorakos E., Kaminski C.F. (2006) Spatially resolved heat release rate measurements in turbulent premixed flames. *Combust. Flame*, 144:1-16.
- Babajimopoulos A., Assanis D.N., Flowers D.L., Aceves S.M., Hessel R.P. (2005) A fully coupled computational fluid dynamics and multi-zone model with detailed chemical kinetics for the simulation of premixed charge compression ignition engines *Int. J. Engine Res.* 6:497-512
- Bakali, A.E., Ribaucour, M., Saylam, A., Vanhove, G., Therssen, E., Pauwels, J.-F. (2006) Benzene addition to a fuel-stoichiometric methane/O₂/N₂ flat flame and to n-heptane/air mixtures under rapid compression machine. *Fuel*. 85:881.
- Balat M., Balat H., Calide O. (2008) Progress in bioethanol processing. *Prog. Energy Combust. Sci.* 34:551-573.
- Ballester J., Garcia-Armingol T. (2010) Diagnostic techniques for the monitoring and control of practical flames. *Prog. Energy Combust. Sci.* 36:375-411.
- Ban M., Duic N. (2011) Adaptation of n-heptane autoignition tabulation for complex chemistry mechanisms. *Thermal Science* 15:135-144.
- Battin-Leclerc F. (2008) Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. *Prog Energy Combust Sci.* 34:440-498.
- Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J., Cox R.A., Just T., Kerr J.A., Pilling M.J., Stocker D., Troe J., Tsang W., Walker R.W., Warnatz J. (2005) Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 34:757-1359.
- Bavarian M., Soroush M., Kevrekidis I.G., Benziger J.B. (2010) Mathematical modeling, steady-state and dynamic behavior, and control of fuel cells: a review. *Ind Eng Chem Res* 49:7922-50.
- Beér, J.M. (2000) Combustion technology developments in power generation in response to environmental challenges *Prog Energy Combust Sci.* 26:301-327.
- Benson S.W. (1981) The kinetics and thermochemistry of chemical oxidation with application to combustion and flames, *Prog Energy Combust Sci.* 7:125-34.
- Bentz T., Giri B.R., Hippler H., Olzmann M., Striebel F., Szori M.J. (2007) Reaction of hydrogen atoms with propyne at high temperatures: An experimental and theoretical study. *Phys. Chem. A* 111:3812-3818.
- Bentz T., Striebel F., Olzmann M. (2008) Shock-Tube Study of the Thermal Decomposition of CH₃CHO and CH₃CHO+H Reaction. *J. Phys. Chem. A* 112:6120-6124.
- Bermúdez V., Lujan J.M., Pla B., Linares W.D. (2011) Effects of low pressure exhaust gas recirculation on regulated and unregulated gaseous emissions during NEDC in a light-duty diesel engine. *Energy* 36:5655-5665.
- Bhargava A., Colket M., Sowa W., Casleton K., Maloney D. (2000) An experimental and modeling study of humid air premixed flames. *J Eng Gas Turb Power* 122:405-11.
- Bhargava A., Westmoreland P.R. (1998) Measured Flame Structure and Kinetics in a Fuel-Rich Ethylene Flame. *Combust. Flame* 113:333-347.

- Bhattacharyya D., Rengaswamy R. (2009) A review of solid oxide fuel cell (SOFC) dynamic models. *Ind Eng Chem Res* 48:6068-86.
- Bilbao R., Millera A., Alzueta M.U., Prada L. (1997) Evaluation of the use of different hydrocarbon fuels for gas reburning. *Fuel* 76:1401-7.
- Bittkner D.A., Soullin V.J. (1984) GCKP-84-General Chemical Kinetics Code for Gas Flow and Batch Processing including Heat Transfer. NASA TP-2320
- Bittner J.D., Howard J.B. (1981) Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame. *Proc. Combust. Inst.* 28;1105-1116.
- Blanquart G., Pepiot-Desjardins P., Pitsch H. (2009) Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors. *Combust. Flame*, 156;588-607.
- Bo C., Yuan C., Zhao X., Wu C.B., Li M.Q. (2009) Parametric analysis of solid oxide fuel cell. *Clean Techn Environ Policy* 11;391-399.
- Bohn H., Braun-Unkhoff M. (2008) Numerical study of the effect of oxygenated blending compounds on soot formation in shock tubes. *Combust. Flame* 153;84-96.
- Böhringer Ch. (2003) The Kyoto Protocol: A Review and Perspectives, *ZEW Discussion Papers*, No. 03-61, <http://hdl.handle.net/10419/23995>
- Boot M., Frijters P., Luijten C., Somers B., Baert R., Donkerbroek A., Klein-Douwel R.L.H., Dam N. (2009) Cyclic Oxygenates: A New Class of Second-Generation Biofuels for Diesel Engines? *Energy Fuel* 23;1808-1817
- BP (British Petroleum) (2011). Statistical Review, BP Energy Outlook 2030, London, January 2011.
- Bradley D., Lawes M., Mansour M.S. (2009) Explosion bomb measurements of ethanol-air laminar gaseous flame characteristics at pressures up to 1.4 MPa. *Combust. Flame*. 156;1462-1470.
- Brandon M., Tompsett D., Eds. (2005) Fuel Cells Compendium, Elsevier, Amsterdam.
- Brock L.R., Mischler B., Rohlfig E.A., Bise R.T., Neumark D.M. (1997) Laser-induced fluorescence spectroscopy of the ketyl radical. *J. Chem. Phys.* 107:665-668.
- Brock L.R., Mischler B.E., Rohlfig A. (1999) Laser-induced fluorescence spectroscopy of the B²Π-X²A" band system of HCCO and DCCO. *J. Chem. Phys.* 110:6773-6782.
- Brown J.E., Hendry C.N., Harborne P. (2007) An emerging market in fuel cells? Residential combined heat and power in four countries. *Energy Policy* 35:2173-2186.
- Brown N.J., Bastien L.A.J., Price P.N. (2011) Transport properties for combustion modeling, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 37;565-582
- Brückner-Kalb J.R., Krösser M., Hirsch C., Sattelmayer T. (2010) Emission Characteristics of a Premixed Cyclic-Periodical-Mixing Combustor Operated With Hydrogen-Natural Gas Fuel Mixtures. *J. Eng. Gas Turb. Power* 132:021505-1.
- Burcat A.; Snyder C.; Brabbs T. (1986) Ignition delay times of benzene and toluene with oxygen in argon mixtures, NASA TM-87312.
- Buth R.; Hoyermann K.; Seeba J. (1994) Reactions of phenoxy radicals in the gas phase. *Proc. Combust. Inst.* 25;841-849.
- Cancino L.R., Fikri M., Oliveira A.A.M., Schulz C. (2010) Measurement and Chemical Kinetics Modeling of Shock-Induced Ignition of Ethanol-Air Mixtures. *Energy Fuels* 24;2830-2840.
- Caralp F., Devolder P., Fittschen C., Gomez N., Hippler H., Méreau R., Rayez M.T., Striebel F., Viskolcz B. (1999) The thermal unimolecular decomposition rate constants of ethoxy radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1;2935-2944.

- Carl S.A., Vereecken L., Peeters J. (2007) Kinetic parameters for gas-phase reactions: Experimental and theoretical challenges. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9:4071-4084.
- Case Western Reserve University (2012). <http://electrochem.cwru.edu> (last accessed May 2012).
- Cavaliere A., de Joannon M. (2004) Mild combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.* 30:329-366.
- Celik M.B. (2008) Experimental determination of suitable ethanol-gasoline blend rate at high compression ratio for gasoline engine. *Appl. Therm. Eng.* 28:396-404.
- Chai Y., Pfefferle L.D. (1998) An experimental study of benzene oxidation at fuel-lean and stoichiometric equivalence ratio conditions *Fuel* 77:313-320.
- Chaniotis A.K., Poulidakos D. (2005) Modelling and optimization of catalytic partial oxidation methane reforming for fuel cells. *J. Power Sources* 142:184-93.
- Chaos M., Dryer F.L. (2010) Chemical-kinetic modeling of ignition delay: Considerations in interpreting shock tube data *Int. J. Chem. Kinet.* 42:143-150.
- Chaos M., Kazakov A., Zhao Z., Dryer F.L. (2007) A high-temperature chemical kinetic model for primary reference fuels. *Int J Chem Kin* 39:399-414.
- Chapman L. (2007) Transport and climate change: a review. *J. Transport Geography* 15:354-367.
- Chatzopoulou M., Katsourinis D., Skevis G., Founti M.A. (2007) Numerical simulation of a cool flame vaporizer: comparison of lumped and detailed kinetic approaches. In: *3rd European Combustion Meeting ECM2007*, Chania, Greece.
- Cheekatamarl P.K., Finnerty C.M. (2006) Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell application. *J Power Sources* 160:490-9.
- Chen C.J., Back M.H., Back R.A. (1976) The thermal decomposition of methane. II. Secondary reactions, autocatalysis and carbon formation; non-Arrhenius behavior in the reaction of CH₃ with ethane *Can. J. Chem.* 54:3175-3184.
- Chen C.J., Back M.H., Back R.A. (1975) The Thermal Decomposition of Methane. I. kinetics of the Primary Decomposition to C₂H₆+H₂; Rate Constant for the Homogeneous Unimolecular Dissociation of Methane and its Pressure Dependence. *Can. J. Chem.* 53:3580-3590.
- Chen, J.Y., Kollmann, W., Dibble, R.W. (1989) Pdf Modeling of Turbulent Methane-Air Nonpremixed Jet Flames. *Combust. Sci. Technol.* 64:315-346
- Choi Y., Stenger H.G. (2003) Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen. *J Power Sources* 124:432-9.
- Christensen D.O., Silveston P.L., Croiset E., Hudgins RR. (2004) Production of hydrogen from the noncatalytic partial oxidation of ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43:2636-2642.
- Christiansen N, Holm-Larsen H, Jorgensen MJ, Wandel M, Hagen A, Ramousse S (2010) Status of development and manufacture of Solid Oxide Fuel Cells at Topsoe Fuell Cell A/S and Riso-DTU. In: *Proceedings of European Fuel Cell Forum*, Lucerne, Switzerland.
- Colin O., Pirès da Cruz A., Jay S. (2005) Detailed chemistry based auto-ignition model including low temperature phenomena applied to 3-D engine calculations. *Proc Combust Inst* 30:2649-2656;
- Colket, M., Edwards, T., Williams, S., Cernansky, N.P., Miller, D.L., Egolfopoulos, F., Lindstedt, P., Seshadri, K., Dryer, F.L., Law, C.K., Friend, D., Lenhart, D.B., Pitsch, H., Sarofim, A., Smooke, M., Tsang, W. (2007) Development of an experimental database and kinetic models for surrogate jet fuels. In: *Collection of Technical Papers - 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting*, 14:9446-9466.
- Colpan, C.O., Fung, A.S. (2012) Hamdullahpur, F. Modeling of an integrated two-stage biomass gasifier and solid oxide fuel cell system. *Biomass Bioenergy*, 42:132-142.

- Cooke D.F., Dodson M.G., Williams F.A. (1971) A Shock-Tube Study of the Ignition of Methanol and Ethanol with Oxygen. *Combust. Flame* 16:233-236.
- Creaser D., Karatzas X., Lundberg B., Pettersson L.J., Dawody J. (2011) Modeling study of 5 kWe-scale autothermal diesel fuel reformer. *Appl. Catal., A* 404:129–140
- Curran H., Simmie J.M., Dagaut P., Voisin D., Cathonnet M. (1996) The ignition and oxidation of allene and propyne: Experiments and kinetic modeling. *Proc. Combust. Inst.* 26:613-620.
- Curran H.J. (2006) Rate Constant Estimation for C₁ to C₄ Alkyl and Alkoxy Radical Decomposition. *Int. J. Chem. Kinet.* 38:250-275.
- Curran H.J., Dunphie M.P., Simmie J.M., Westbrook C.K., Pitz W.J. (1992) Shock tube ignition of ethanol, isobutene and MTBE: experiments and modeling. *Proc. Combust. Inst.* 24:769-776.
- Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. (1998) A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation. *Combust Flame* 114:149-77.
- da Costa I., Fournet R., Billaud F., Battin-Leclerc F. (2003) Experimental and Modeling Study of the Oxidation of Benzene *Int. J. Chem. Kinet.* 35:503-524.
- da Silva G., Bozzelli J.W. (2008) Variational Analysis of the Phenyl+O₂ and Phenoxy+O Reactions *J. Phys. Chem. A* 112:3566-3575.
- da Silva G., Bozzelli J.W., Liang L., Farrell J.T. (2009) Ethanol oxidation: Kinetics of the α -hydroxyethyl radical+O₂ reaction. *J. Phys. Chem. A* 113:8923–8933.
- da Silva G., Cole J.A., Bozzelli J.W. (2010) Kinetics of the cyclopentadienyl+acetylene, fulvenallene+H, and 1-ethynylcyclopentadiene+H reactions. *J. Phys. Chem. A* 114:2275–2283.
- Dagaut P., Reuillon M., Cathonnet M. (1995) Experimental study of the oxidation of n-heptane in a jet stirred reactor from low to high temperature and pressures up to 40 Atm. *Combust. Flame* 101:132-40.
- Dagaut P., Boettner J.C., Cathonnet M. (1992) Kinetic modeling of ethanol pyrolysis and combustion. *J. Chem. Phys.* 89:867-884.
- Dagaut P., Nicolle A. (2005) Experimental and detailed kinetic modelling study of hydrogen-enriched natural gas blend oxidation over extended temperature and equivalence ratio ranges. *Proc. Combust. Inst.* 30:2631-8
- Dagaut P., Reuillon M., Voisin D., Cathonnet M., McGuinness M., Simmie J.M. (1995) Acetaldehyde Oxidation in a JSR and Ignition in Shock Waves: Experimental and Comprehensive Kinetic Modeling. *Combust. Sci. Technol.* 107:301-316.
- Dagaut P., Togbe C. (2008) Experimental and Modeling Study of the Kinetics of Oxidation of Ethanol–Gasoline Surrogate Mixtures (E85 Surrogate) in a Jet-Stirred Reactor. *Energy Fuels*, 22:3499-3505.
- Dagaut P., Togbe C. (2010) Experimental and modeling study of the kinetics of oxidation of ethanol-n-heptane mixtures in a jet-stirred reactor. *Fuel*, 89:280-286.
- Davidson D.F., Hanson R.K. (2004) Interpreting shock tube ignition data. *Int. J. Chem. Kinet.* 36:510–523.
- Davis S.G., Law C.K., Wang H. (1999) An experimental and kinetic modeling study of propyne oxidation. *Proc. Comb. Inst.* 27:305-312.
- Davis S.G., Law C.K., Wang H. (1999) Propyne Pyrolysis in a Flow Reactor: An Experimental, RRKM, and Detailed Kinetic Modeling Study. *J. Phys. Chem. A* 103:5889-5899.
- Davis S.G., Wang H., Brezinsky K., Law C.K. (1996) Laminar flame speeds and oxidation kinetics of benzene-air and toluene-air flames *Proc. Combust. Inst.* 26:1025-1033.
- de Jager B., Kok J.B.W., Skevis G. (2007) The effects of water addition on pollutant formation from LPP gas turbine combustors. *Proc Combust Inst* 31:3123-30.

- Defoeux F., Dias V., Renard C., Van Tiggelen P.J., Vandooren J. (2005) Experimental investigation of the structure of a sooting premixed benzene/oxygen/argon flame burning at low pressure *Proc. Combust. Inst.* 30:1407-1415.
- Demirbas A. (2007) Progress and recent trends in biofuels, *Prog. Energy Combust. Sci.* 33:1-18
- Demirbas A. (2008) Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Convers. Manage.* 49:2106-2116.
- Detilleux V.; Vandooren J. (2008) Molecular Beam Mass Spectrometry Analysis of PAH Production Pathways in $C_6H_6/O_2/Ar$ and $C_6H_6/C_2H_2/O_2/Ar$ Flames *Combust. Sci. Tech.* 180:1347-1369.
- Detilleux V.; Vandooren J. (2009) Experimental Study and Kinetic Modeling of Benzene Oxidation in One-Dimensional Laminar Premixed Low-Pressure Flames. *Combust. Expl. Shock Waves* 45:392-403.
- Dias, V., Duynslaegher, C., Contino, F., Vandooren, J., Jeanmart, H. (2012) Experimental and modeling study of formaldehyde combustion in flames. *Combust. Flame*, 159:1814-1820.
- Dooley S., Won S.H., Chaos M., Heyne J., Ju Y., Dryer F.L., Kumar K., Sung C.J., Wang H., Oehlschlaeger, M.A., Santoro, R.J., Litzinger, T.A. (2010) A jet fuel surrogate formulated by real fuel properties. *Combust. Flame* 157:2333-2339
- Dooley S., Won S.H., Jahangirian S., Ju Y., Dryer F.L., Wang H., Oehlschlaeger M.A. (2012) The combustion kinetics of a synthetic paraffinic jet aviation fuel and a fundamentally formulated, experimentally validated surrogate fuel. *Combust. Flame* 159:3014-3020.
- Douté C., Delfau J.L., Akrich R., Vovelle C. (1997) Experimental study of the chemical structure of low-pressure premixed n-heptane- O_2 -Ar and iso-octane- O_2 -Ar flames. *Combust. Sci. Tech.* 124:249-276.
- Du D.X., Axelbaum R.L., Law C.K. (1991) The influence of carbon dioxide and oxygen as additives on soot formation in diffusion flames. *Proc. Combust. Inst.* 23:1501-1507.
- Dunphie M.P., Simmie J.M. (1991a) High-temperature Oxidation of Ethanol Part 1-Ignition Delays in Shock Waves. *J. Chem. Faraday Trans.* 87:1691-1696.
- Dunphie M.P., Simmie J.M. (1991b) High-temperature Oxidation of Ethanol Part 2-Kinetic Modelling. *J. Chem. Faraday Trans.* 87:2449-2559.
- Dupont L., El-Bakali A., Pauwels J.-F., da Costa I., Meunier P., Richter H. (2003) Investigation of stoichiometric methane/air/benzene (1.5%) and methane/air low pressure flames. *Combust. Flame* 135:171-183.
- Dupont L., El-Bakali A., Pauwels J.F., da Costa I., Meunier P., Richter H. (2003) Investigation of stoichiometric methane/air/benzene (1.5%) and methane/air low pressure flames. *Combust. Flame*, 135, 171.
- Dworkin S.B., Schaffer A.M., Connelly B.C., Long M.B., Smooke M.D., Puccio M.A., McAndrew B., Miller, J.H. (2009) Measurements and calculations of formaldehyde concentrations in a methane/ N_2 /air, non-premixed flame: Implications for heat release rate. *Proc. Combust. Inst.* 32:1311.
- EC (2008a) "Proposal for a directive 2008/0016 (COD) of the European Parliament and of the council on the Promotion of the Use of Energy from Renewable Sources", 23 January 2008.
- EC (2008b) "20 20 by 2020 Europe's climate change opportunity", 23 January 2008.
- EC (2009) "Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the council on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC", 23 April 2009.
- Echekki T. and Mastorakos E. Eds. (2011). Turbulent combustion modeling: Advances, new trends and perspectives. Springer Verlag.
- Eckstein J., Sattelmayer T. (2006) Low-order modeling of low-frequency combustion instabilities in aeroengines. *J. Propul. Power* 22:425-432.

- Edenhofer R, Lucka K, Kohne H. (2007) Low temperature oxidation of diesel-air mixtures at atmospheric pressure. *Proc Combust Inst* 31:2947-54.
- Egolfopoulos F.N., Du D. X., Law C.K. (1992) A study on ethanol oxidation kinetics in laminar premixed flames, flow reactors, and shock tubes. *Proc. Combust. Inst* 24:833-841.
- Electropaedia, <http://www.mpoweruk.com/index.htm>
- Emdee J. L.; Brezinsky K.; Glassman I. (1992) A Kinetic Model for the Oxidation of Toluene near 1200 K *J. Phys. Chem.* 96:2151-2161.
- Engineering Employers Federation (EEF), UK manufacturers' organization, <http://www.eef.org.uk>.
- Esarte C., Callejas A., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. (2011) Influence of the concentration of ethanol and the interaction of compounds in the pyrolysis of acetylene and ethanol mixtures. *Fuel* 90:844-849
- Esarte C., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. (2009) Gas and soot products formed in the pyrolysis of acetylene-ethanol blends under flow reactor conditions. *Fuel Process. Technol.* 90:496-503
- European Automotive Partner Association (2011). R&D Technology Roadmap, FURORE.
- Eveloy V. (2012) Numerical analysis of an internal methane reforming solid oxide fuel cell with fuel recycling. *Applied Energy* 93:107-115.
- Faghri A. (2006) Unresolved issues in fuel cell modelling. *Heat Transfer Eng* 27:1-3.
- Falcitelli M., Pasini S., Rossi N., Tognotti L. (2002) CFD+Reactor network analysis: An integrated methodology for the modeling and optimization of industrial systems for energy saving and pollution reduction. *Appl Therm Eng* 22:971-979.
- Falcitelli M., Tognotti L. (2002) An algorithm for extracting chemical reactor network models from CFD simulation of industrial combustion systems. *Combust Sci Technol* 174:27-42.
- Faravelli T., Bua L., Frassoldati A., Antifora A., Tognotti L., Ranzi E. (2001) A new procedure for predicting NO_x emissions from furnaces. *Comput Chem. Eng.* 25:613-8
- Faravelli T., Goldaniga A., Zappella L., Ranzi E., Dagaut P., M. Cathonnet (2000) An experimental and kinetic modeling study of propyne and allene oxidation. *Proc. Combust. Inst.* 28:2601-2607.
- Farhad S., Yoo Y., Hamdullahpur F. (2009) Developing fuel map to predict the effect of fuel composition on the maximum efficiency of solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 193:632-8.
- Farhad S., Yoo Y., Hamdullahpur F. (2010) Performance evaluation of different configurations of biogas-fuelled SOFC micro-CHP systems for residential applications. *J Power Sources* 195:1446-53.
- Farrell J.T., Cernansky N.P., Dryer F.L., Friend D.G., Hergart C.A., Law C.K., McDavid R.M., Mueller C.J., Patel A.K., Pitsch H. (2007) Development of an Experimental Database and Kinetic Models for Surrogate Diesel Fuels. *SAE paper 2007-01-0201*.
- Faulhaber A.E., Szpunar D.E., Kautzman K.E., Neumark D.M. (2005) Photodissociation dynamics of the ethoxy radical investigated by photofragment coincidence imaging. *J. Phys. Chem. A* 109:10239-10248.
- Fayoux A., Zahringer K., Gicquel O., Rolon J.C. (2005) Experimental and numerical determination of heat release in counterflow premixed laminar flames. *Proc. Combust. Inst.* 30:251-257.
- FC-District: New μ -CHP network technologies for energy efficient and sustainable districts (FP7– 260105, 2010-2014) www.fc-district.eu.
- Fichet V, Kanniche M, Plion P, Gicquel O. (2010) A reactor network model for predicting NO_x emissions in gas turbines. *Combust Flame* 89:2202-10.

- Filippou D, Katsourinis D, Founti M. (2007) Investigation of a “stabilized cool flame” loop type reactor: Experiments and CFD simulations. In: *3rd European Combustion Meeting ECM2007*, Chania, Greece.
- FlameSOFC: Fuel Flexible, Air-regulated, Modular and Electrically Integrated Solid Oxide Fuel Cell System (FP6-019875, 2005 – 2010), www.flamesofc.org.
- Föger K (2010) Commercialisation of CFCL’s Residential Power Station - BluGenTM, In: *Proceedings of the 9th European SOFC Forum*, Lucerne, Switzerland.
- Founti, M.A., Katsourinis, D.I., Kolaitis, D.I. (2007) Turbulent Sprays Evaporating Under “Stabilized Cool Flame” Conditions: Assessment of two CFD Approaches. *Numer. Heat Transfer, Part B* 52:51–68.
- Founti, M.A., Kolaitis, D.I., (2005) Numerical Simulation of Diesel Spray Evaporation Exploiting the “Stabilized Cool Flame Phenomenon”. *Atomization Spray* 15:1-17.
- Fournet R., Bauge J.C., Battin-Leclerc F. (1999) Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene. *Int. J. Chem. Kinet.* 31:361-379.
- Frank P.; Herzler J.; Just Th.; Wahl C. (1994) High-temperature reactions of phenyl oxidation *Proc. Combust. Inst.* 25:833-840.
- Frassoldati A, Frigerio S, Colombo E, Inzoli F, Faravelli T. (2005) Determination of NO_x emissions from strong swirling confined flames with an integrated CFD-based procedure. *Chem Eng Sci* 60:2851-2869.
- Frassoldati A., Cuoci A., Faravelli T., Ranzi E. (2010) Kinetic modeling of the oxidation of ethanol and gasoline surrogate mixtures. *Combust. Sci. Technol.* 182:653-667
- Frenklach M. (2002) Reaction mechanism of soot formation in flames *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4:2028-2037.
- Frenzel I., Loukou A., Trimis D., Schroeter F., Mir L., Marin R., Egilegor B., Manzanedo J., Raju G., de Bruijne M., Wesseling R., Fernandes S., Pereira J.M.C., Vourliotakis G., Founti M.A., Posdziech O. (2012). Development of an SOFC based micro-CHP system in the framework of the European project FC-DISTRICT, *Energy Procedia* 28, 140 – 152.
- Gao J., Jiang D., Huang Z. (2007) Spray properties of alternative fuels: A comparative analysis of ethanol–gasoline blends and gasoline. *Fuel* 86:1645-1650.
- Gao Z., Raza R., Zhu B., Mao Z. Development of methanol-fueled low-temperature solid oxide fuel cells (2011) *Int. J. Energy Res.* 35:690-696.
- Gazi A., Vourliotakis G., Skevis G., Founti M.A. (2011a) A modelling study of allene and propyne combustion in flames. In: *5th European Combustion Meeting ECM2011*, Cardiff, UK.
- Gazi A., Vourliotakis G., Skevis G., Founti M.A. (2011b) Assessment of appropriate chemical markers for heat release rate correlation in laminar premixed flames. In: *5th European Combustion Meeting ECM2011*, Cardiff, UK.
- Giannopoulos D, Founti M (2010) Life Cycle Assessment of a SOFC micro CHP Unit. In: *Proceedings of the 9th European SOFC Forum*, Lucerne, Switzerland.
- Gicquel O, Darabiha N, Thevenin D. (2000) Laminar premixed hydrogen/air counterflow flame simulations using flame prolongation of ILDM with differential diffusion. *Proc Combust Inst* 28:1901–198;
- Giddey S., Badwal S.P.S., Kulkarni A., Munnings C. (2012) A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 38:360-399.
- Giddey S., Badwal S.P.S., Kulkarni A., Munnings C., (2012) A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology, *Prog. Energy Combust. Sci.* 38:360-399
- Giri B.R., Fernandes R.X., Bentz T., Hippler H., Olzmann M. (2011) High-temperature kinetics of propyne and allene: Decomposition vs. isomerization. *Proc. Combust. Inst.* 33:267-272.

- Giri B.R.; Bentz T.; Hippler H.; Olzmann M. (2009) Shock-Tube Study of the Reactions of Hydrogen Atoms with Benzene and Phenyl Radicals *Z. Phys. Chem.* 223:539–549.
- Glassman I. and R. Yetter (2008) Combustion, 4th Edition, Academic Press.
- Goos E., Burcat A., Ruscic B. Ideal Gas Thermochemical Database with updates from Active Thermochemical Database with updates from Active Thermochemical Tables available at <http://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics>.
- Gordon R.L., Masri A.R., Mastorakos E. (2009) Heat release rate as represented by $[\text{OH}]^*[\text{CH}_2\text{O}]$ and its role in autoignition. *Combust. Theory Model.* 13:645-670.
- Gorte R.J, Vohs J.M. (2003) Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *J Catal* 23:477–86.
- Graham L. A., Belisle S. L., Baas C-L. (2008) Emissions from light duty gasoline vehicles operating on low blend ethanol gasoline and E85. *Atmos. Environ.* 42:4498–4516.
- Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- Grew K.N., Chiu W.K.S. (2012) A review of modeling and simulation techniques across the length scales for the solid oxide fuel cell. *J.Power Sources* 199:1-13.
- Griffiths J.F (1995) Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems, *Prog Energy Combust Sci* 21:25-107.
- Grotheer H.H., Riekert G., Walter D., Just T. (1988) Non-Arrhenius behavior of the reaction of hydroxymethyl radicals with molecular oxygen. *J. Phys. Chem.* 92:4028-4030.
- Gu X., Zhang F., Kaiser R.I. (2007) Crossed beam reaction of the phenyl radical, (C_6H_5 , X^2A') with molecular oxygen ($\text{O}_2, X^3\Sigma_g^-$): Observation of the phenoxy radical, ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, X^2A') *Chem. Phys. Lett.* 448:7-10.
- Gueniche H.A., Glaude P.A., Dayma G., Fournet R., Battin-Leclerc F. (2006) Rich methane premixed laminar flames doped with light unsaturated hydrocarbons. I. Allene and propyne. *Combust. Flame* 146:620-634.
- Gülnder O. (1982) Laminar burning velocities of methanol, ethanol and isooctane-air mixtures. *Proc. Combust. Inst.* 19:275-281.
- Gupte K.S., Kiefer J.H., Tranter R.S., Klippenstein S.J., Harding L.B. (2007) Decomposition of acetaldehyde: Experiment and detailed theory. *Proc. Combust. Inst.* 31:167-174.
- Haas F. M., Chaos M., Dryer F.L. (2009) Low and intermediate temperature oxidation of ethanol and ethanol-PRF blends: An experimental and modeling study. *Combust. Flame* 156:2346–2350.
- Hansen A.C., Zhang Q., Lyne P.W.L. (2005) Ethanol-diesel fuel blends — a review. *Bioresour. Technol.* 96:277-285.
- Hansen N., Cool T.A., Westmoreland P.R., Köhse-Hoinghaus K. (2009) Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry. *Prog. Energy Combust. Sci.* 35:168-191.
- Hansen N., Miller J.A., Taatjes C.A., Wang J., Cool T.A., Law M.E., Westmoreland P.R. (2007) Photoionization mass spectrometric studies and modeling of fuel-rich allene and propyne flames. *Proc. Combust. Inst.* 31:1157-1164.
- Hansen N., Miller J.A., Westmoreland P.R., Kasper T., Köhse-Höihghaus K., Wang J., Cool T.A. (2009) Isomer-specific combustion chemistry in allene and propyne flames. *Combust. Flame* 156:2153-2164.
- Hardalupas Y., Orain, M., (2004) Local measurements of the time-dependent heat release rate and equivalence ratio using chemiluminescent emission from a flame. *Combust. Flame* 139:188-207.

- Hardalupas Y., Panoutsos C.S., Taylor A.M.K.P. (2010) Spatial resolution of a chemiluminescence sensor for local heat-release rate and equivalence ratio measurements in a model gas turbine combustor. *Exp. Fluids* 49:883-909.
- Harrison A.J, Cairnie L.R. (1988) The development and experimental validation of a mathematical model for predicting hot-surface autoignition hazards using complex chemistry. *Combust Flame* 71:1-21.
- Hartlieb A.T., Atakan B., Kohse-Höinghaus K. (2000) Temperature measurement in fuel-rich non-sooting low-pressure hydrocarbon flames. *Appl. Phys. B* 70:435-445.
- Hartmann L., Lucka K., Kohne H. (2003) Mixture preparation by cool flames for diesel-reforming technologies. *J Power Sources* 118:286-297.
- Heddrich M, Jahn M, Stelter M, Paulus J (2010) Development of robust SOFC micro CHP systems, In: *Proceedings of the 9th European SOFC Forum*, Lucerne, Switzerland.
- Herrmann K. (2002) Flammencharakterisierung und Stickoxid-Bildung in Turbulenten Vormischflammen. PhD Thesis, ETH, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Switzerland.
- Hidaka Y, Sato K, Henmi Y, Tanaka H, Inami K. (1999) Shock-Tube study of methane pyrolysis and oxidation. *Combust. Flame* 118:340-358.
- Hidaka Y., Nakamura T., Miguchi A., Shiraishi T., Kawano H. (1989) Thermal decomposition of propyne and allene in shock waves *Int. J. Chem. Kinet.* 21:643-666.
- Hippler H., Viskolcz B. (2000) Addition complex formation vs. direct abstraction in the OH+C₂H₄ reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2:3591-3596.
- Holtappels P, Stimming U. (2003) Solid oxide fuel cells (SOFC). In: Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A., Eds. *Handbook of fuel cells. Fundamentals, technology and applications.* Wiley.
- Hotz N., Senn S.M., Poulidakos D. (2006) Exergy analysis of a solid oxide fuel cell micro power plant. *J Power Sources* 158:333-47.
- Hoyermann K., Olzmann M., Seeba J., Viskolcz B. (1999) Reactions of C₂H₅ Radicals with O, O₃, and NO₃: Decomposition Pathways of the Intermediate C₂H₅O Radical. *J. Phys. Chem. A* 103:5692-5698.
- Huang C., Wei L., Yang B., Wang J., Li Y., Sheng L., Zhang Y., Qi F. (2006) Lean premixed gasoline/oxygen flame studied with tunable synchrotron vacuum UV photoionization. *Energ Fuel* 20:1505-1513.
- Hunter T.B., Wang H., Litzinger T.A., Frenklach M. (1994) The oxidation of methane at elevated pressures: experiments and modelling. *Combust. Flame* 97:201-24.
- International Energy Agency (IEA) (2011) CO₂ emissions from fuel combustion: Highlights.
- Jacobson A. (2010) Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *Chem. Mater.*, 22:660-674.
- Jakober C.A., Riddle S.G., Robert M.A., Destailats H., Charles M.J., Green P.G., Kleeman M.J. (2007) Quinone Emissions from Gasoline and Diesel Motor Vehicles *Environ. Sci. Technol.* 41:4548-4554.
- Janardhanan V.M., Deutschmann O. (2007) Modelling of solid-oxide fuel cells. *Z Phys Chem* 221:443-78.
- Joensen F., Rostrup-Nielsen J.R. (2005) Conversion of hydrocarbon and alcohols for fuel cells. *J. Power Sources* 105:195-201.
- Joshi A., You X., Barckholtz T.A., Wang H. (2005) Thermal Decomposition of Ethylene Oxide: Potential Energy Surface, Master Equation Analysis, and Detailed Kinetic Modeling. *J. Phys. Chem. A* 109:8016-8027.
- Kamphus M., Liu N.-N., Atakan B., Qi F., McIlroy A. (2002) Rempi temperature measurement in molecular beam sampled low-pressure flames. *Proc. Combust. Inst.* 29:2627-2633.
- Kang I., Bae J., Bae G. (2006) Performance comparison of autothermal reforming for liquid hydrocarbons, gasoline and diesel for fuel cell applications. *J Power Sources* 163:538-46.

- Kanniche M. (2010) Coupling CFD with chemical reactor network for advanced NO_x prediction in gas turbine. *Clean Techn Environ Policy* 12:661–670.
- Kanury A.M. (2004) Introduction to Combustion Phenomena. Gordon and Breach Science Publishers.
- Kaprichev B., Edwards L.W., Wei J., Reisler H. (2008) Electronic Spectroscopy and Photodissociation Dynamics of the 1-Hydroxyethyl Radical CH₃CHOH. *J. Phys. Chem. A* 112:412-418.
- Kasper T.S., Osswald P., Kamphus M., Kohse-Höinghaus K. (2007) Ethanol flame structure investigated by molecular beam mass spectrometry. *Combust. Flame* 31:220-231.
- Kathrotia T., Riedel U., Seipel A., Moshhammer K., Brockhinke A. (2012) Experimental and numerical study of chemiluminescent species in low-pressure flames. *Appl. Phys. B*: 107:585-589.
- Katsourinis D.I. (2008) Development of computational tools for the numerical simulation of heterogeneous mixture processes. *PhD Dissertation*, National Technical University of Athens, Greece.
- Katsourinis D.I., Founti M.A. (2008) CFD modelling of a “stabilized cool flame” reactor with reduced mechanisms and a direct integration approach. *Chem Eng Sci* 63:424-33.
- Kaufmann T.G., Kaldor A., Stuntz G.F., Kerby M.C., Ansell L.L. (2000) Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels. *Catalysis Today*, 62:77-90
- Kaundinya DP, Balachandra P, Ravindranah NH (2009) Grid-connected versus stand-alone energy systems for decentralized power—A review of literature. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 13:2041-2050
- Kazakov A., Chaos M., Zhao Z., Dryer F.L. (2006) Computational singular perturbation analysis of two-stage ignition of large hydrocarbons. *J. Phys Chem A* 110:7003-9.
- Kee R.J., Zhu H., Goodwin D.G. (2005) Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels. *Proc Combust Inst* 30:2379–404.
- Kee R.J., Zhu H., Sureshini A.M., Jackson G.S. (2008) Solid oxide fuel cells: operating principles, current challenges, and the role of syngas. *Combust Sci Technol* 180:1207-44.
- Keramiotis Ch. (2013) Development of intrusive and non-intrusive combustion diagnostic tools and assessment of premixed combustion systems. Implementation on a porous inert medium burner. *PhD Dissertation*, National Technical University of Athens, Greece.
- Keramiotis Ch., Vourliotakis G., Skevis G., Founti M.A., Esarte C., Sánchez N.E., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. (2012) Experimental and computational study of methane mixtures pyrolysis in a flow reactor under atmospheric pressure. *Energy* 43:103-110.
- Kiefer J.H., Mizerka L.J., Patel M.R., Wei H.C. (1985) A shock tube investigation of major pathways in the high-temperature pyrolysis of benzene. *J. Phys. Chem.* 89:2013-2019.
- Kim K.T., Hochgreb S. (2011) The nonlinear heat release response of stratified lean-premixed flames to acoustic velocity oscillations. *Combust. Flame* 158:2482-2499.
- Klippenstein S. J. (2010) Ab Initio Theoretical Chemical Kinetics. Lecture notes in the 1st Combustion Energy Frontier Research Center (CEFRC) Summer School, June 27-July 3, Princeton University, Princeton, U.S.
- Knop V., Michel J-B., Colin O. (2011) On the use of a tabulation approach to model auto-ignition during flame propagation in SI engines. *Applied Energy* 88:4968–4979.
- Knuth E.L. (1995) Composition distortion in MBMS sampling. *Combust. Flame* 103:171-180
- Kohse-Höinghaus K., Osswald P., Struckmeier U., Kasper T., Hansen N., Taatjes C.A., Wang J., Cool T.A, Gon S., Westmoreland P.R. (2007) The influence of ethanol addition on premixed fuel-rich propene–oxygen–argon flames. *Proc. Combust. Inst.* 31:1119-1127.
- Kolaitis D.I., Founti M.A. (2006c). A tabulated chemistry approach for numerical modeling of diesel spray evaporation in a “stabilized cool flame” environment. *Combust. Flame* 45:259-271.

- Kolaitis D.I., Founti M.A. (2009a) Numerical simulation of diesel spray evaporation in a “Stabilized Cool Flame” reactor: a comparative study. *Flow Turbulence Combust.* 82:599-619.
- Kolaitis D.I., Founti M.A. (2009b) On the assumption of using nheptane as a “surrogate fuel” for the description of the cool flame oxidation of diesel oil. *Proc Combust Inst* 32:3197-205.
- Kolaitis D.I., Founti M.A. (2010b) Cool Flames, in: Handbook of Combustion, Volume 1: Fundamentals and Safety, Lackner M., Winter F. and Agarwal A.K., Eds., Wiley-VCH, Weinheim.
- Kolaitis D.I., Founti, M.A. (2006b) Numerical Modelling of Transport Phenomena in a Diesel Spray “Stabilized Cool Flame” Vaporizer, *Combust. Sci. Technol.* 178:1087–1115.
- Kolaitis D.I., Founti, M.A. (2010a) A 3D CFD Modelling Study of a Diesel Oil Evaporation Device Operating in the “Stabilized Cool Flame” Regime, *J. Comput. Multiphase Fl.* 2:219-233.
- Kolaitis DI, Founti MA (2006a). A comparative study of numerical models for Eulerian-Lagrangian simulations of turbulent evaporating sprays. *Int. J. Heat Fluid Fl.* 27:424-435.
- Kong S.C., Marriott C.D., Reitz R.D., Christensen M. (2001) Modeling and experiments of HCCI engine combustion using detailed chemical kinetics with multidimensional CFD, SAE Transactions, Paper No. 2001-01-1026.
- Konnov A.A. (2000) Proc. Combust. Inst. 28, Abstr. Symp. Pap. p. 317 (mechanism version 0.5: http://homepages.ulb.ac.be/~akonnov/science/mechanism/version0_5.html) (last accessed: September 2011)
- Konnov A.A. (2009) Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism. *Combust. Flame*, 156:2093-2105.
- Kordesch K., Simander G. (1996) Fuel Cells and Their Applications, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Germany.
- Korobeinichev O.P., Yakimov S.A., Knyazkov D.A., Bolshova T.A., Shmakov, A.G., Yang J., Qi F. (2011) A study of low-pressure premixed ethylene flame with and without ethanol using photoionization mass spectrometry and modeling. *Proc. Combust. Inst.* 33:569-576.
- Kuo K.K. (2005) Principles of Combustion, 2nd Edition, Wiley.
- Kwon L.K., Nam M.J., Youn S.E., Joo S.K., Lee H., Choi J.H, (2006) Crossed-beam radical-radical reaction dynamics of $O(^3P)+C_3H_3 \rightarrow H(^2S)+C_3H_2O$. *J. Chem. Phys.* 124:204320.
- Lam S.H., Goussis, D.A. (1994) CSP method for simplifying kinetics. *Int. J. Chem. Kinet.*, 26:461-486.
- Lamoureux N., Paillard, C.E. (2003) Natural gas ignition delay times behind reflected shock waves: Application to modelling and safety. *Shock Waves* 13:57-68.
- Lapuerta M., Armas O., Herreros J.M. (2008) Emissions from a diesel–bioethanol blend in an automotive diesel engine. *Fuel* 87:25-31.
- Larminie J. and Dicks A., (2003) Fuel Cell Systems Explained, 2nd edition. John Wiley & Sons, New York.
- Lau C.S., Allen D., Tsolakis A., Golunski S.E., Wyszynski M.L. (2012) Biogas upgrade to syngas through thermochemical recovery using exhaust gas reforming *Biomass Bioenergy*, 40:86-95.
- Lau C.S., Tsolakis A., Wyszynski M.L. (2011) Biogas upgrade to syngas (H_2 -CO) via dry and oxidative reforming. *Int J Hydrogen Energy* 36:397-404.
- Lauer M., Sattelmayer T. (2010) On the adequacy of chemiluminescence as a measure for heat release in turbulent flames with mixture gradients. *J. Eng. Gas Turb. Power* 132:061502.
- Law C.K. (2007) Combustion at a crossroads: Status and prospects. *Proc. Combust. Inst.* 31:1-29.
- Law C.K. (2011) Fuel Options for Next Generation Chemical Propulsion. In: 49th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition 4 - 7 January 2011, Orlando, Florida, USA.

- Law M.E., Carriere T., Westmoreland P.R. (2005) Allene addition to a fuel-lean ethylene flat flame *Proc. Combust. Inst.* 30:1353-1361.
- Lemieux P.M., Lutes C.C., Santoianni D.A. (2004) Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Prog. Energy Combust. Sci.* 30:1-32.
- Lemke B., Roodhouse C., Glumac N., Krier H. (2005) Hydrogen synthesis via combustion of fuel-rich natural gas/air mixtures at elevated pressure. *Int J Hydrogen Energy* 30:893–902
- Leone P., Lanzini A., Ortigoza-Villalba G.A., Borchiellini R. (2012) Operation of a solid oxide fuel cell under direct internal reforming of liquid fuels. *Chem. Eng. J.* 191:349– 355
- Leplat N., Dagaut P., Togbe C., Vandooren J. (2011) Numerical and experimental study of ethanol combustion and oxidation in laminar premixed flames in jet-stirred reactor. *Combust. Flame* 158:705-725.
- Leplat N., Seydi A., Vandooren J. (2008) An Experimental Study of the Structure of a Stoichiometric Ethanol/Oxygen/Argon Flame. *Combust. Sci. and Tech.* 180:519–532.
- Li C., Shi Y., Cai N. (2010) Elementary reaction kinetic model of an anode-supported solid oxide fuel cell fueled with syngas. *J Power Sources* 195:2266-82.
- Li J. (2004) Experimental and Numerical Studies of Ethanol Chemical Kinetics. *PhD Dissertation*, Princeton University, USA.
- Li J., Kazakov A., Chaos M., Dryer F.L. (2007) Chemical kinetics of ethanol oxidation. In: *5th US Combustion Meeting*, San Diego, USA.
- Li J., Kazakov A., Dryer F.L. (2001) Ethanol Pyrolysis Experiments in a Variable Pressure Flow Reactor. *Int. J. Chem. Kinet.* 33:859-867.
- Li J., Kazakov A., Dryer F.L. (2004) Experimental and Numerical Studies of Ethanol Decomposition Reactions. *J. Phys. Chem. A* 108:7671-7680,
- Li J., Richecoeur F., Schuller T. (2012) Determination of heat release rate disturbances in unconfined flames based on fluctuations in the travel time of ultrasonic waves. *Combust. Sci. Technol.* 184:533-555.
- Liao S.Y., Jiang D.M., Huang Z.H., Zeng K., Cheng Q. (2007) Determination of the laminar burning velocities for mixtures of ethanol and air at elevated temperatures. *Appl. Therm. Eng.* 27:374-380.
- Lieuwen T., McDonell V., Petersen E., Santavicca D. (2008) Fuel flexibility influences on premixed combustor blowout, flashback, autoignition, and stability. *J Eng Gas Turbines Power* 130:011506.
- Lignola P.G., Reverchon E. (1987) Cool flames. *Prog. Energy Combust. Sci.* 13:75-96.
- Lima da Silva A, Malfatti CF, Müller IL. (2009) Thermodynamic analysis of ethanol steam reforming using Gibbs energy minimization method: A detailed study of the conditions of carbon deposition. *Int. J. Hydrogen Energy* 34: 4321–4330
- Lin M.C., Mebel A.M. (1995) Ab initio molecular orbital study of the O+C₆H₆ Reaction. *J. Phys. Org. Chem.* 8:407-420.
- Linã A. and Williams F.A. (1993) *Fundamental Aspects of Combustion*. Oxford University Press, Oxford.
- Lindstedt P., Maurice L., Meyer M. (2001) Thermodynamic and kinetic issues in the formation and oxidation of aromatic species. *Faraday Discuss.* 119:409-432.
- Lindstedt R.P., Rizos K.A. (2003) The formation and oxidation of aromatics in cyclopentene and methyl-cyclopentadiene mixtures, *Proc. Combust. Inst.* 29:2291-2298.
- Lindstedt R.P. (1998) Modeling of the chemical complexities of flames. *Proc. Combust. Inst.* 27:269-285.
- Lindstedt R.P., Skevis G. (1994) Detailed kinetic modeling of premixed benzene flames. *Combust. Flame*, 99:551-561.
- Lindstedt R.P., Skevis G. (1997) Chemistry of acetylene flames. *Combust. Sci. Tech.* 125:72-137.

- Lindstedt R.P., Skevis G. (2000) Molecular growth and oxygenated species formation in laminar ethylene flames. *Proc. Combust. Inst.* 28:1801-1807.
- Lindström B., Karlsson J.A.J., Ekdunge P., De Verdier L., Häggendal B., Dawody J., Nilsson M., Pettersson L.J. (2009) Diesel fuel reformer for automotive fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* 34:3367-3381.
- Liu F., Guo H., Smallwood G.J., Gülder O. (2001) The Chemical Effects of Carbon Dioxide as an Additive in an Ethylene Diffusion Flame: Implications for Soot and NO_x Formation. *Combust. Flame* 125:778–787.
- Lo Faro M., Stassi A., Antonucci V., Modafferi V., Frontera P., Antonucci P., Aric A.S. (2011) Direct utilization of methanol in solid oxide fuel cells: An electrochemical and catalytic study. *Int. J. Hydrogen Energy* 36:9977-9986.
- Lorente E., Millan M., Brandon N.P. (2012) Use of gasification syngas in SOFC: Impact of real tar on anode materials. *Int. J. Hydrogen Energy* 37:7271-7278.
- Loukou A. (2012) Thermal partial oxidation in porous media with focus on soot formation. *PhD Dissertation*, Technische Universitaet Bergakademie Freiberg, Germany.
- Loukou A., Frenzel I., Klein J., Trimis, D. (2012) Experimental study of hydrogen production and soot particulate matter emissions from methane rich-combustion in inert porous media. *Int. J. Hydrogen Energy* 37:16686-16696.
- Loukou A., Raimondi A., Trimis D., Saracco G. (2009a) An innovative hydrocarbon Fuel Processing Unit on the Basis of combined Operation of a thermal partial oxidation Reformer and a self-regenerable soot particle filter. In: *10th Conference on Energy for a Clean Environment*, Lisboa, Portugal.
- Loukou A., Voss S., Mendes M., Raimondi A., Trimis D. (2009b) Parametric Experimental Investigation of a small scale packed bed reactor for thermal partial oxidation. In: *4th European Combustion Meeting ECM2009*, Vienna, Austria.
- Lovell A.B., Brezinsky K.; Glassman I. (1989) Benzene oxidation perturbed by NO₂ addition. *Int. J. Chem. Kinet.* 21:547-560.
- Lu T., Law C.K. (2009) Towards accommodating realistic fuel chemistry in large-scale computations. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 35:192-215
- Lucka K, Koehne H. (1999) Usage of cold flames for the evaporation of liquid fuels. In: *5th International Conference On Clean Air Technology*, Lisbon, Portugal.
- Luo Z., Plomer M., Lu T., Som S., Longman D.E., Sarathy S.M., Pitz W.J. (2012) A reduced mechanism for biodiesel surrogates for compression ignition engine applications, *Fuel* 99:143-153
- Lutz A.E., Bradshaw R.W., Bromberg L. Rabinovich. (2004) Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming. *Int J Hydrogen Energy* 29:809-16.
- Maas U., Pope S.B. (1992) Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. *Combust. Flame*;88 239–264
- MacKay D. (2009) Sustainable Energy – without the hot air. <http://www.withouthotair.com>
- Marinov N.M. (1999) A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation. *Int. J. Chem. Kinet.* 31:183-220.
- Marinov N.M., Pitz W.J., Westbrook C.K., Hori M., Matsunaga N. (1998) An Experimental and Kinetic Calculation of the Promotion Effect of Hydrocarbons on the NO-NO₂ Conversion in a Flow Reactor. *Proc. Combust. Inst.* 27:389-396.
- Martina, E., Rodriguez, E., Escarela-Perez, R., Alvarez-Ramirez, J. (2011) Multiscale entropy analysis of crude oil price dynamics. *Energy Economics* 33:936-947.

- Matos da Silva J., Hermann I., Mengel C., Lucka K., Koehne H. (2004) Autothermal reforming of gasoline using a cool flame vaporizer. In: *AICHe J.* 50:1042-50.
- Matus M.H., Nguyen M.T., Dixon D.A. (2007) Theoretical Prediction of the Heats of Formation of C₂H₅O Radicals Derived from Ethanol and of the Kinetics of β-C-C Scission in the Ethoxy Radical. *J. Phys. Chem. A* 111:113-126.
- McEnally C.S., Pfefferle L.D. (2007) The effects of dimethyl ether and ethanol on benzene and soot formation in ethylene nonpremixed flames. *Proc. Combust. Inst.* 31:603-610
- McLean G.F., Niet T., Prince-Richard S., Djilali N. (2002) An assessment of alkaline fuel cell technology *Int. J. Hydrogen Energy*, 27:507-526.
- McLean H.L., Lave L.B. (2003) Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies. *Prog. Energy Comb. Sci.* 29:1-69.
- McNesby K.L., Miziolek A.W., Nguyen T., Delucia F.C., Skaggs R.R., Litzinger T.A. (2005) Experimental and computational studies of oxidizer and fuel side addition of ethanol to opposed flow air/ethylene flames. *Combust. Flame* 142:413-427.
- McPhail S.J. (2011) Status and challenges of molten carbonate fuel cells. *Industrial Ceramics*, 31:145-151.
- Mebel A.M., Lin M.C., Yu T., Morokuma K. (1997) Theoretical study of potential energy surface and thermal rate constants for C₆H₅+H₂ and C₆H₆+H reactions. *J. Phys Chem. A* 101:3189-3196.
- Mehl M., Pitz W.J., Westbrook C.K., Curran H.J. (2011). Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions. *Proc Combust Inst*, 33:193–200.
- Mendiara T., Domene M.P., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. (2004) An experimental study of the soot formed in the pyrolysis of hydrocarbons. In: *Proceedings of the 16th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis*, Alicante, Spain.
- Merle G., Wessling M., Nijmeijer K. (2011) Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *J. Membr. Sci.*, 377:1-35.
- Meyer L., Tsatsaronis G., Buchgeister J., Schebek L. (2009) Exergoenvironmental analysis for evaluation of the environmental impact of energy conversion systems. *Energy*, 34:75-89.
- Migliorini F., De Iuliis S., Cignoli F., Zizak G. (2008) How "flat" is the rich premixed flame produced by your McKenna burner? *Combust. Flame* 153:384–393
- Miller J.A., Klippenstein S.J. (2003) The recombination of propargyl radicals and other reactions on a C₆H₆ potential. *J. Phys. Chem. A*, 107:7783-7799.
- Miller J.A., Senosiain J.P., Klippenstein S.J., Georgievskii Y. (2008) Reactions over multiple, interconnected potential wells: Unimolecular and bimolecular reactions on a C₃H₅ potential. *J. Phys. Chem.* 112:9429-9438.
- Miller J.A., Volponi J.V., Pauwels J.F. (1996) The effect of allene addition on the structure of a rich C₂H₂/O₂/Ar flame. *Combust. Sci. Tech.* 105:451-461.
- Miller, J.A., Pilling, M.J., Troe, J. (2005) Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions. *Proc. Combust. Inst.* 30:43-88.
- Moallemi F., Batley G., Dupont V., Foster T.J., Pourkashanian M., Williams A. (1999) Chemical modelling and measurements of the catalytic combustion of CH₄/air mixtures on platinum and palladium catalysts. *Catal. Today* 47:235-44.
- Moe J.M. (1962) Design of wateregas shift reaction. *Chem. Eng. Prog.* 58:33-39.
- Montgomery C.J., Cremer M.A., Chen J.Y., Westbrook C.K., Maurice L.Q. (2002) Reduced chemical kinetic mechanisms for hydrocarbon fuels. *J Propul Power* 18:192-198.

- Mueller F, Brouwer J, Jabbari F, Samuelsen S. (2006) Dynamic simulation of an integrated solid oxide fuel cell system including current-based fuel flow control. *J Fuel Cell Sci Technol* 3:144-154.
- Muharam Y, Warnatz J. (2007) Kinetic modelling of the oxidation of large aliphatic hydrocarbons using an automatic mechanism generation. *Phys Chem Chem Phys* 9:4218-429.
- Nagy T., Turányi T. (2009) Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization. *Combust. Flame* 156:417-428
- Naidja A., Krishna C.R., Butcher T., Mahajan D. (2003) Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems. *Prog Energy Combust Sci* 29:155-91.
- Najm H.N., Paul, P.H., Mueller C.J., Wyckoff P.S. (1998) On the Adequacy of Certain Experimental Observables as Measurements of Flame Burning Rate. *Combust. Flame* 113:312-332.
- NASA (2012) <http://climate.nasa.gov/effects/> (last accessed: May 2012).
- Natarajan K., Bhaskaran K. A. (1981) An experimental and analytical investigation of high temperature ignition of ethanol. In: *13th International Symp. On Shock Tubes and Waves*, Niagara Falls, Canada.
- Natelson R.H., Johnson R.O., Kurman M.S., Cernansky N.P., Miller D.L. (2010) Comparison of reactivity in a flow reactor and a single cylinder engine. *Exp. Therm. Fluid. Sci.* 34:928-932.
- Nedstack (2012) www.nedstack.com (last accessed: May 2012).
- Nguyen T.L.; Peeters J.; Vereecken L. (2007) Theoretical Reinvestigation of the O(³P)+C₆H₆ Reaction: Quantum Chemical and Statistical Rate Calculations. *J. Phys. Chem. A* 111;3836-3849.
- Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H. (2008) A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* 33:2816-2825.
- Nikolaou Z.M., Chen J-Y, Swaminathan N (2012) A 5-step reduced mechanism for combustion of CO/H₂/H₂O/CH₄/CO₂ mixtures with low hydrogen/methane and high H₂O content, *Combust. Flame*, 10.1016/j.combustflame.2012.09.010.
- Niksa S., Liu G-S. (2005) Pulverized coal flame structures at elevated pressures. Part 2. Interpreting NO_x production with detailed reaction mechanisms *Fuel* 84:1575-85.
- Niven R.K. (2005) Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 9;535-555.
- Norton T.S., Dryer F.L. (1989) Some new observations on methanol oxidation chemistry. *Combust. Sci. and Tech.* 63;107-129
- Norton T.S., Dryer F.L. (1992) An experimental and modeling study of ethanol oxidation kinetics in an atmospheric pressure flow reactor. *Int. J. Chem. Kinet.* 24:319-344.
- Novoselov I.V., Malte P.C. Development and application of an eight-step global mechanism for CFD and CRN simulations of lean-premixed combustors (2008) *J Eng Gas Turb Power* 130:021502.
- Novoselov I.V., Malte P.C., Yuan S., Srinivasan R., Lee J.C.Y. (2006) Chemical reactor network application to emissions prediction for industrial gas turbine. In *ASME Turbo Expo 2006*, Paper No. GT2006-90282.
- Nystedt A., Shemeikka J., Klobut K. (2006) Case analyses of heat trading between buildings connected by a district heating network. *Energy Convers. Manage.* 47:3652-3658.
- Olsvik O., Rokstad Holmen A. Pyrolysis of methane in the presence of hydrogen (1995). *Chem. Eng. Technol* 18: 349-358.
- Onovwiona H.I., Ugursal V.I. (2006) Residential cogeneration systems: review of the current technology. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2006:389-431

- Orbegoso E.M.M., Da Silva L.F.F., Novgorodcev Jr. A.R. (2011) On the predictability of chemical kinetics for the description of the combustion of simple fuels. *J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng.*, 33:492-505.
- Osborn D.L. (2003) The Reaction of HCCO+O₂: Experimental Evidence of Prompt CO₂ by Time-Resolved Fourier Transform Spectroscopy. *J Phys Chem A*, 107:3728-3732.
- Oßwald P., Kohse-Höinghaus K., Struckmeier U., Zeuch T., Seidel L., Leon L., Mauss F. (2011) Combustion chemistry of the butane isomers in premixed low-pressure flames. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 225:1029-1054.
- Paradis H., Andersson M., Yuan J., Sundén B. (2011) Simulation of alternative fuels for potential utilization in solid oxide fuel cells. *Int. J. Energy Res.*, 35:107-1117.
- Park J., Xu Z.F., Lin M.C. (2003) Thermal decomposition of ethanol. II. A computational study of the kinetics and mechanism for the H+C₂H₅OH reaction. *J. Chem. Phys.* 118:9990-9996.
- Park J., Zhu R.S., Lin M.C. (2002) Thermal decomposition of ethanol. I. Ab Initio molecular orbital/ Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus prediction of rate constant and product branching ratios. *J. Chem. Phys.* 117:3224-3231.
- Pastore A., Mastorakos E. (2010) Rich n-heptane and diesel combustion in porous media. *Exp. Therm Fluid Sci.*, 34:359-365.
- Pastore A., Mastorakos E. (2011) Syngas production from liquid fuels in a non-catalytic porous burner. *Fuel* 90:64-76.
- Paul P.H., Najm H.N. (1998) Planar laser-induced fluorescence imaging of flame heat release rate. *Proc. Combust. Inst.* 27: 43-50.
- Pauwels J.F., Volponi J.V., Miller J.A. (1995) The Oxidation of Allene in a Low-Pressure H₂/O₂/Ar-C₃H₄ Flame. *Combust. Flame* 110:249-276.
- Pedersen-Mjaanes H., Chan L., Mastorakos E. (2005) Hydrogen production from rich combustion in porous media. *Int J Hydrogen Energy* 30:579–92.
- Peg M., Ruiz M.P., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U., Ethanol pyrolysis and formation of soot. In: *3rd European Combustion Meeting ECM2007*, Chania, Greece.
- Pehnt M., Cames M., Fischer C., Praetorius B., Schneider L., Schumacherand K., Voß J.P. (2006) *Micro Cogeneration Towards Decentralised Energy Systems*, Springer, Netherlands.
- Pekalski A.A., Zevenbergen J.F., Pasman H.J., Lemkowitz S.M., Dahoe A.E., Scarlett B. (2002) The relation of cool flames and auto-ignition phenomena to process safety at elevated pressure and temperature. *J Hazard Mater* 93:93-105.
- Pera C, Colin O, Jay S. (2009) Development of a FPI detailed chemistry tabulation methodology for internal combustion engines. *Oil Gas Sci Technol* 64:243–58.
- Perry M.L., Fuller T.F. (2002) A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century. *J. Electrochem. Soc.*, 149:S59-S67
- Peters N. (2000) *Turbulent Combustion*. Cambridge University Press.
- Peters N., Williams F.A. (1987) The asymptotic structure of stoichiometric methane/air flames. *Combust. Flame*, 68:185-207.
- Petrova M.V., Williams F.A. (2006) A small detailed chemical-kinetic mechanism for hydrocarbon combustion. *Combust. Flame* 144:526-544.
- Picarelli A, Sabia P, de Joannon M, Ragucci R. (2010) Auto-ignition delay times of methane/air diluted mixtures. Numerical and experimental approaches. In *Processes and Technologies for a Sustainable Energy, PTSE2010*, Ischia, Italy.
- Pilling M.J. (2008) Interactions between theory and experiment in the investigation of elementary reactions of importance in combustion. *Chem. Soc. Rev.*, 37:676-685.

- Pilling M.J. (2009) From elementary reactions to evaluated chemical mechanisms for combustion models. *Proc. Combust. Inst.*, 32:27-44.
- Pirès da Cruz A. (2004) Three-dimensional modeling of self-ignition in HCCI and conventional diesel engines. *Combust Sci Technol* 176:867–87;
- Pitz W.J., Mueller C.J. (2011) Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. *Prog Energy Combust Sci* 37:330-50
- Poddar N.B., Thomas S., Wornat M.J. (2011) Polycyclic aromatic hydrocarbons from the co-pyrolysis of catechol and propyne. *Proc. Combust. Inst.* 33:541-548.
- Poinsot D. and Veynante T. (2001) Theoretical and numerical combustion, R.T. Edwards.
- Pomfret M.B., Steinhurst D.A., Owrutsky J.C. (2011) Methanol and ethanol fuels in solid oxide fuel cells: A thermal imaging study of carbon deposition. *Energy Fuels*, 25:2633-2642.
- Pope S.B. (1997) Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation. *Combust Theor Model* 1:41–63
- Prasad S., Singh A., Joshi H.C. (2007) Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. *Resour. Conserv. Recycl.* 50:1-39.
- Pratt D.T., Radhakrishnan K. (1984) CREK-ID: A computer code for transient gas-phase combustion kinetics, *NASA Technical Memorandum* TM-83806.
- Rabenstein G., Hacker V. (2008) Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. *J. Power Sources* 185:1293-1304.
- Raberger N.B., Stutz M.J., Hotz N., Poulidakos D. (2009) Simulation of the post-combustor for the treatment of toxic and flammable exhaust gases of a micro-solid oxide fuel cell. *J Fuel Cell Sci Technol* 6:041002-1.
- Radetzki M. Politics-not OPEC interventions-explain oil's extraordinary price history (2012) *Energy Policy*, 46:382-385.
- Raimondi A., Loukou A., Fino D., Trimis D. (2011) Experimental analysis of soot abatement in reducing syngas for high temperature fuel cell feeding. *Chem. Eng. J.*, 176-177:295-301.
- Raja L.L., Kee R.J., Deutschmann O., Warnatz J., Schmidt L.D. (2000) A critical evaluation of Navier-Stokes, boundary-layer, and plug-flow models of the flow and chemistry in a catalytic-combustion monolith. *Catal. Today* 59:47-60.
- Rakopoulos D.C., Rakopoulos C.D., Kakaras E.C., Giakoumis E.G. (2008) Effects of ethanol–diesel fuel blends on the performance and exhaust emissions of heavy duty DI diesel engine. *Energy Convers. Manage.* 49:3155-3162.
- Reaction Design (2006) CHEMKIN Collection, Release 4.1.1, Inc., San Diego, CA.
- Ren Z., Goldin G.M. (2011) An efficient time scale model with tabulation of chemical equilibrium. *Combust Flame* 158:1977-1979
- Ribeiro N. M., Pinto A. C., Quintella C. M., da Rocha G. O., Teixeira O L. S. G., Guarieiro L. L. N., do C. Rangel M., Veloso M. C. C., Rezende M. J. C., da Cruz R. S., de Oliveira A. M., Torres E. A., de Andrade J. B. (2007) The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels: A Review. *Energy Fuels* 21:2433-2445.
- Ribert G., Wang K., Vervisch L. (2012) A multi-zone self-similar chemistry tabulation with application to auto-ignition including cool-flames effects. *Fuel*, 91:87-92.
- Richter H., Howard J.B. (2000) Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot-a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energy Combust. Sci.* 26:565-608.
- Richter H.; Benish T.G.; Mazyar O.A.; Green W.H.; Howard J.B. (2000) Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their Radicals in a nearly sooting premixed benzene flame *Proc. Combust. Inst.* 28:2609-2618.

- Richter H.; Howard J.B. (2002) Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4:2038–2055.
- Ristori A., Dagaut P., El Bakali A.; Pengloan G.; Cathonnet M. (2001) Benzene Oxidation: Experimental Results in a JDR and Comprehensive Kinetic Modeling in JSR, Shock-Tube and Flame *Combust. Sci. Tech.* 167:223-256.
- Rogaume T., Auzauneau M., Jabouille F., Goudeau J.C. (2003) Computational model to investigate the effect of different airflows on the formation of pollutants during waste incineration. *Combust Sci Technol* 175:1501-33.
- Rotzoll G. (1985) High-temperature pyrolysis of ethanol. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 9:43-52.
- Roy K., Braun-Unkhoff M., Frank P., Just Th. (2001) Kinetics of the Cyclopentadiene Decay and the Recombination of Cyclopentadienyl Radicals with H-Atoms: Enthalpy of Formation of the Cyclopentadienyl Radical. *Int. J. Chem. Kinet.* 33:821-833.
- Sahin Z., Durgun O. (2009) Prediction of the Effects of Ethanol-Diesel Fuel Blends on Diesel Engine Performance Characteristics, Combustion, Exhaust Emissions, and Cost. *Energy Fuels* 23:1707-1717.
- Sang Mo An, Woo Shik Kim, Sang Yong Lee (2011) Spraying of liquid fuel for improvement of reforming performance for hydrogen generation, *Int. J. Hydrogen Energy* 36:5342-5349
- Sarathy S.M., Westbrook C.K., Mehl M., Pitz W.J., Togbe C., Dagaut P., Wang H., Oehlschlaeger M.A., Niemann U., Seshadri K., Veloo P.S., Ji C., Egolfopoulos F.N., Lu T. (2012) Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of 2-methylalkanes from C7 to C20. *Combust Flame*, 158:2338-2357.
- Saxena P., Williams F.A. (2007) Numerical and experimental studies of ethanol flames. *Proc. Combust. Inst.* 31:1149-1156.
- Sayin C., Uslu K. (2008) Influence of advanced injection timing on the performance and emissions of CI engine fueled with ethanol-blended diesel fuel. *Int. J. Energy Res.* 32:1006–1015.
- Schaub G., Vetter A. (2008) Biofuels for Automobiles – An Overview. *Chem. Eng. Technol.* 31:721-729.
- Schöbel-Ostertag A.; Braun-Unkhoff M.; Wahl C.; Krebs L. (2005) The oxidation of benzene under conditions encountered in waste incinerators. *Combust. Flame* 140:359-370.
- Schuler A., Nerlich V., Doerk T., Mai A. (2010) Galileo 1000N – Status of Development and Operation Experiences, In: *Proceedings of the 9th European SOFC Forum*, Lucerne, Switzerland.
- Scott K., Xing L. (2012) Direct Methanol Fuel Cells. *Adv Chem Eng*, 41:145-195.
- Scott, K., Xing, L. (2012) Direct Methanol Fuel Cells. *Adv Chem Eng*, 41:145-195
- Sebbar N.; Bockhorn H.; Bozelli J.W. (2008) Thermochemical Similarities Among Three Reaction Systems: Vinyl+O₂ - Phenyl+O₂ - Dibenzofuranyl+O₂. *Combust. Sci. Tech.* 180:959-974.
- Senosiain J.P., Klippenstein S.J., Miller J.A. (2006) Reaction of Ethylene with Hydroxyl Radicals: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A* 110:6960-6970.
- Senosiain J.P., Miller J.A. (2007) The reaction of n- and i-C₄H₅ with acetylene. *J. Phys. Chem. A* 111:3740-3747.
- Seta T., Nakajima M., Miyoshi A. (2006) High-Temperature Reactions of OH Radicals with Benzene and Toluene. *J. Phys. Chem. A* 110:5081-5090.
- Shandross R.A., Longwell J.P., Howard J.B. (1996) Destruction of benzene in high-temperature flames: Chemistry of benzene and phenol. *Proc. Combust. Inst.* 26:711-719.
- Sheinson R.S., Williams F.W. (1973) Chemiluminescence spectra from cool and blue flames: Electronically excited formaldehyde. *Combust Flame* 21:221-30.
- Shi Y., Ge H.-W., Brakora J.L., Reitz, R.D. (2010) Automatic chemistry mechanism reduction of hydrocarbon fuels for HCCI engines based on DRGEP and PCA methods with error control. *Energy Fuels* 24 1646-1654
- Singhal S.C. (2000) Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics* 135:305–13.

- Singhal S.C., Kendall K. (2004) High-Temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications. Amsterdam: Elsevier Science.
- Sivaramakrishnan R., Brezinsky K., Vasudevan H., Tranter R.S. (2006) A Shock Tube Study of the High Pressure Thermal Decomposition of Benzene. *Combust. Sci. Technol.*, 178;285-305.
- Skodje R.T., Tomlin A.S., Klippenstein S.J., Harding L.B., Davis, M.J. (2010) Theoretical validation of chemical kinetic mechanisms: Combustion of methanol. *J. Phys. Chem. A*, 114;8286-8301.
- Slavinskaya N.A., Frank P. (2009) A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames. *Combust. Flame*, 156;1705-1722.
- Slavinskaya N.A., Haidn O.J. (2003) Modeling of n-heptane and iso-octane oxidation in air. *J. Propul. Power*, 19;1200-1216.
- Slavinskaya N.A., Zizin A., Aigner M. (2010) On model design of a surrogate fuel formulation *J. Eng. Gas Turbines Power*, 132:111501
- Somers L.M.T., "Reduced chemical models", in, J.M.Burgerscentrum Course on Combustion, Ed. K.R.A.M. Schreel, 2005 (www.combustion.tue.nl/course/lecturenotes.pdf).
- Sørensen B. (2010) Renewable Energy: Physics, Engineering, Environmental Impacts, Economics & Planning, Fourth Edition, Academic Press
- Staffell I., Ingram A., Kendall K. (2012) Energy and carbon payback times for solid oxide fuel cell based domestic CHP Int. *J. Hydrogen Energy*, 37:2509-2523.
- Steinbach N. (2002) Untersuchungen zum Zuendverhalten von Heizoel EL-Luft-Gemischen unter atmosphärischem Druck. *Ph.D. Thesis*, RWTH - Aachen, Germany.
- Sun Qi, Tang Y., Gavalas G.R. (2000) Methane Pyrolysis in a Hot Filament Reactor. *Energy Fuels* 14: 490– 494.
- Sundarrajan S., Allakhverdiev S.I., Ramakrishna S. (2012) Progress and perspectives in micro direct methanol fuel cell *Int J Hydrogen Energy*, 37:8765-8786.
- Taatjes C.A., Hansen N., Miller J.A., Cool T.A., Wang J., Westmoreland P.R., Law M.E., Kasper T., Kohse-Höinghaus K. (2006) Combustion Chemistry of Enols: Possible Ethanol Precursors in Flames. *J. Phys. Chem. A* 110:3254-3260.
- Taatjes C.A., Klippenstein S.J., Hansen N., Miller J.A., Cool T. A., Wang J., Law M.E., Westmoreland P.R. (2005) Synchrotron photoionization measurements of combustion intermediates: Photoionization efficiency and identification of C₃H₂ isomer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7:806-813.
- Taatjes C.A., Osborn D.L., Selby T.M., Meloni G., Trevitt A.J., Epifanovsky E., Krylov A.I., Sirjean B., Dames E., Wang H. (2010) Products of the Benzene+O(³P) Reaction. *J. Phys. Chem. A* 114:3355–3370.
- Takahashi K., Hurley M.D., Wallington T.J. (2010) Kinetics and mechanisms of OH-initiated oxidation of small unsaturated alcohols. *Int. J. Chem. Kin.*, 42:151-158.
- Tan Y., Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C. (1994) Oxidation and ignition of methane-propane and methane-ethane-propane mixtures: Experiments and modeling. *Comb. Sci. Technol.* 103:133–151.
- Tan Y., Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C. (1995) Pyrolysis, oxidation and ignition of C₁ and C₂ hydrocarbons - Experiments and modeling. *J. Chim. Phys.* 92:726–746.
- Tan Y., Frank P. (1996) A detailed comprehensive kinetic model for benzene Oxidation using the recent kinetic results. *Proc. Combust. Inst.* 26:677-684.
- Tanoff M.A., Schear D.M., Olsson J.O., Andersson L.A. (1992) Combustion of ethanol in laminar flames - probing with continuous microprobe sampling mass spectrometry. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 101:839-850.

- Tao F., Golovitchev V.I., Chomiak J. (2000) Self - ignition and early combustion process of n–heptane sprays under diluted air conditions: numerical studies based on detailed chemistry”, SAE Transactions, Society of Automotive Engineers, Paper 2000-01-2931.
- Tao F., Golovitchev V.I., Chomiak J. (2004) A phenomenological model for the prediction of soot formation in diesel spray combustion. *Combust Flame* 136:270-82.
- Thomas S.D., Bhargava A., Westmoreland P.R., Lindstedt R.P., Skevis G. (1996) Propene oxidation chemistry in laminar premixed flames. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 105:501-512.
- Thyagarajan K., Bhaskaran K.A. (1991) Effect of argon dilution on the pre-ignition oxidation kinetics of benzene. *Int. J. Energy Res.* 15:235-248.
- Togkalidou A. (2008) Simulation of thermo-chemical phenomena during the combustion of liquid and gaseous fuels in industrial applications, *PhD Dissertation*, National Technical University of Athens, Greece.
- Tokmakov I.V., Moskaleva L.V., Lin M.C. (2004) Quantum chemical/vRRKM study on the thermal decomposition of cyclopentadiene. *Int. J. Chem. Kinet.* 36:139-151.
- Tokmakov I.V., Park J., Lin M.C. (2005) Experimental and computational studies of the phenyl radical reaction with propyne. *Chem. Phys. Chem.* 6:2075-2085.
- Tokmakov I.V.; Kim G-S.; Kislov V.V.; Mebel A.M.; Lin M.C. (2005) The Reaction of Phenyl Radical with Molecular Oxygen: A G2M Study of the Potential Energy Surface. *J. Phys. Chem A* 109:6114-6127.
- Tomlin A.S. (2006) The use of global uncertainty methods for the evaluation of combustion mechanisms *Reliab. Eng. Syst. Saf.*, 91:1219-1231.
- Tomlin A.S. (2012) The role of sensitivity and uncertainty analysis in combustion modelling, *Proc. Combust. Inst.* Article in press, doi: 10.1016/j.proci.2012.07.043.
- Tomlin A.S., Pilling, M.J., Turanyi, T., Merkin, J.H., Brindley, J. (1992) Mechanism reduction for the oscillatory oxidation of hydrogen: Sensitivity and quasi-steady-state analyses. *Combust. Flame*, 91;107-130
- Tomlin A.S., Turányi T., Pilling M.J. (1997) Mathematical tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanisms, in: *Low-Temperature Combustion and Autoignition*, Ed. M.J. Pilling, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 35, Elsevier, Amsterdam.
- Tonse S.R., Moriarity N.W., Brown N.J., Frenklach M. (1999) PRISM: Piecewise Reusable Implementation of Solution Mapping. An economical strategy for chemical kinetics. *Israel J. Chem.* 39:97–106
- Trabold T.A., Lylak J.S., Walluk M.R., Lin J.F., Troiani D.R. (2012) Measurement and analysis of carbon formation during diesel reforming for solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37:5190-5201
- Tsang W. (2004) Energy Transfer Effects During the Multichannel Decomposition of Ethanol. *Int J Chem Kinet* 36:456–465
- Tsourapas V, Stefanopoulou A, Sun J. (2007) Model based control of an integrated fuel cell and fuel processor with exhaust heat recirculation. In: *IEEE Trans Control Syst Technol* vol. 15(No. 2).
- Turns S. (2012) *An introduction to Combustion*. McGraw Hill, 3rd edition.
- University of California San Diego (2009) UCSD Mechanism, <http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
- US DoE (Department of Energy) (2004). SOFC handbook: EG&G Technical Services, Inc., Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, P.O. Box 880, Morgantown, West Virginia 26507-0880, November 2004
- US DoE (Department of Energy), EIA (Energy Information Administration) (2011) Monthly Energy Review September 2011

- US EIA (Energy Information Administration) (2011) World Energy Outlook 2011 (<http://www.worldenergyoutlook.org/>).
- US GPO (Government printing office) (2007). Energy Independence and Security Act 2007, Public Law 110-140.
- Vakouftsi E., Marnellos G.E., Athanasiou C., Coutelieris F. (2011) CFD modeling of a biogas fuelled SOFC. *Solid State Ionics* 192:458-63.
- van Oijen J.A., Lammers F.A., de Goey L.P.H. (2001) Modeling of complex premixed burner systems by using flamelet-generated manifolds. *Combust Flame*;127:2124–34.
- van Rheinberg O., vom Schloss J., Lucka K., Köhne H., Tonnesen T., Kaiser A., Telle R. (2007) Porous Ceramic Structures for Thermal Partial Oxidation of Liquid Hydrocarbons, in: *Ecercs2007berlin.de - 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, Berlin, Germany
- Vandooren J., van Tiggelen P.J. (1981) Experimental investigation of methanol oxidation in flames: mechanisms and rate constants of elementary steps. *Proc. Combust. Inst.* 18:473-783.
- Vasquez J., Harding M.E., Gauss J., Stanton J.F. (2009) High-accuracy extrapolated ab initio thermochemistry of the propargyl radical and the singlet C₃H₂ Carbenes. *J. Phys. Chem. A* 113:12447-12453.
- Verissimo, A.S., Rocha, A.M.A., Costa, M. (2011) Operational, combustion, and emission characteristics of a small-scale combustor. *Energy Fuels* 25, 2469.
- Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA, eds. (2003) Handbook of fuel cells. Fundamentals, technology and applications. Wiley.
- Vob S., Al-Hamamre Z., Trimis D. (2007) Experimental and numerical investigations of a post combustion system on the base of the porous burner technology for the application in SOFC fuel cell systems. In: *9th conference on Energy for a Clean Environment*, Lisbon, Portugal.
- Vogler M. (2009) Elementary kinetic modeling applied to solid oxide fuel cell pattern anodes and a direct flame fuel cell system, *PhD Dissertation*, University of Hedelberg, Germany.
- Voss S., Trimis D., Posdziech O., Valldorf J. (2009) Preliminary operational results of a SOFC-based mCHP system within the framework of the EU project FlameSOFC. In: *Proceedings of the Third European Fuel Cell Technology and Applications Conference EFC2009*, Rome, Italy.
- Vourliotakis G., Skevis G., Founti M.A. (2008a) A comprehensive detailed kinetic mechanism for ethanol pyrolysis, oxidation and combustion, Poster 1P12. In *32nd International Symposium on Combustion*, Montreal, Canada.
- Vourliotakis G., Skevis G., Founti M.A., Al-Hamamre Z., Trimis D. (2008b) Detailed Kinetic Modelling of the T-POX Reforming Process Using a Reactor Network Approach. *Int. J. Hydrogen Energy* 33:2816-2825.
- Vourliotakis G.; Skevis G.; Founti M.A. (2009) Detailed Kinetic Modelling of Non-Catalytic Ethanol Reforming for SOFC Applications. *Int. J. Hydrogen Energy* 34:7626-7637.
- Vourliotakis G., Skevis G., Founti M.A. (2011a) A detailed kinetic modelling study of benzene oxidation in premixed flames and ideal reactors, *Energy Fuels*, 25:1950-1963.
- Vourliotakis G., Skevis G., Founti M.A. (2011b). Assessment of the reactor network approach for integrated modelling of an SOFC system. *Int J Hydrogen Energy* 2011:36:6112-22
- Vourliotakis G., Braun-Unkhoff M., Gazi A, Skevis G, Founti M.A. (2011c) Assessment of detailed chemical kinetic mechanisms for C₃ hydrocarbon combustion. In: *Cleaner Combustion 2011, 2nd Annual meeting of the EU COST CM0901 Action "Detailed chemical kinetic models for a cleaner combustion"*, Zaragoza, Spain.
- Vourliotakis, G., Skevis, G., Founti, M.A. (2012) Combustion chemistry aspects of alternative fuels reforming for high-temperature fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* 37:16649–16662
- Walsh R. (2005) The cyclopropene pyrolysis story. *Chem. Soc. Rev.* 34:714-732.

- Wang H., Frenklach M. (1997) A Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames. *Combust. Flame* 110:173-221.
- Wang H., Laskin A., Moriarty N.W., Frenklach M. (2000) On unimolecular decomposition of phenyl radical. *Proc. Combust. Inst.* 28;1545-1555.
- Wang H., You X., Joshi A. V., Davis S. G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C. K. (2007) USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H₂/CO/C₁-C₄ Compounds. http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm.
- Wang, H. (2011) Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames *Proc. Combust. Inst.*, 33:41-67.
- Wang, H. (2012) Combustion Chemistry. Lecture notes in the 3rd Combustion Energy Frontier Research Center (CEFRC) Summer School, June 24 - 30, Princeton University, Princeton, U.S.
- Wang, Y., Chen, K.S., Mishler, J., Cho, S.C., Adroher, X.C. (2011) A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, 88:981-1007.
- Westbrook, C. (2010) Fundamental Concepts in Combustion Kinetics. Lecture notes in: the 1st Combustion Energy Frontier Research Center (CEFRC) Summer School, June 27-July 3, Princeton University, Princeton, U.S.
- Westbrook, C.K., Dryer, F.L. (1984) Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. *Prog. Energy Combust Sci*, 10:1-57
- Westmoreland P.R., Howard J.B., Longwell J.P. (1986) Tests of published mechanisms by comparison with measured laminar flame structure in fuel-rich acetylene combustion. *Proc. Combust. Inst.*, 21:773-782.
- Westmoreland P.R., Howard, J.B., Longwell J.P. (1986) Tests of published mechanisms by comparison with measured laminar flame structure in fuel-rich acetylene combustion. *Proc. Combust. Inst.*, 21:773.
- Williams P. R. D., Cushing C. A., Sheehan P. J. (2003) Data Available for Evaluating the Risks and Benefits of MTBE and Ethanol as Alternative Fuel Oxygenates. *Risk Analysis*, 23:1085-1115.
- Won S.H., Dooley S., Dryer F.L., Ju Y. (2011) A radical index for the determination of the chemical kinetic contribution to diffusion flame extinction of large hydrocarbon fuels. *Combust. Flame* 159:541-551.
- Wu C.W., Lee Y.P., Xu S., Lin M.C. (2007) Experimental and Theoretical Studies of Rate Coefficients for the Reaction O(³P)+C₂H₅OH at High Temperatures. *J. Phys. Chem. A* 111:6693-6703.
- Xu C., Braun-Unkhoff M., Naumann C., Frank P. (2007) A shock tube investigation of H atom production from the thermal dissociation of ortho-benzyne radicals. *Proc. Combust. Inst.* 31:231-239.
- Xu S., Lin M.C. (2007) Theoretical study on the kinetics for OH reactions with CH₃OH and C₂H₅OH. *Proc. Combust. Inst.* 31:159-166.
- Xu Z.F., Park J., Lin M.C. (2004) Thermal decomposition of ethanol. III. A computational study of the kinetics and mechanism for the CH₃+C₂H₅OH reaction. *J. Chem. Phys.* 120:6593-6599.
- Xu Z.F., Xu K., Lin M.C. (2009) Ab Initio Kinetics for Decomposition/Isomerization Reactions of C₂H₅O Radicals. *Chem Phys Chem* 10:972 – 982.
- Xu Z.F.; Lin M.C. (2006) Ab Initio Kinetics for the Unimolecular Reaction C₆H₅OH → CO+C₃H₆. *J. Phys. Chem. A* 110:1672-1677.
- Xuan J., Leung M.K.H., Leung D.Y.C., Ni M. (2009) A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. *Renewable Sustainable Energy Rev* 13:1301-13.
- Yamaguchi T., Suzuki T., Fujishiro Y., Awano M., Shinizu S. (2010) Novel electrode-supported honeycomb solid oxide fuel cell: design and fabrication. *J Fuel Cell Sci Technol* 7:1-4.
- Yang B., Li Y., Wei L., Huang C., Wang J., Tian Z., Yang R., Sheng L., Zhang Y., Qi F. (2007) An experimental study of the premixed benzene/oxygen/argon flame with tunable synchrotron photoionization. *Proc. Combust. Inst.* 31:555-563.

- Yasunaga K., Kubo S., Hoshikawa H., Kamesawa T., Hidaka Y. (2008) Shock-tube and modeling study of acetaldehyde pyrolysis and oxidation. *Int. J. Chem. Kin.* 40:73-102.
- Yasunaga K., Kuraguchi Y., Ikeuchi R., Masaoka H., Takahashi O., Koike T., Hidaka Y. (2009) Shock tube and modeling study of isobutene pyrolysis and oxidation. *Proc. Comb. Inst.* 32:453-460.
- Yi Y., Rao A.D., Brouwer J., Scott Samuelsen G. (2005) Fuel flexibility study of an integrated 25kW SOFC reformer system. *J Power Sources* 144:67-76.
- Yoon S., Lee S., Bae J. (2011) Development of a self-sustaining kW-class integrated diesel fuel processing system for solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 36:10302-10310.
- Yoon S.S., Anh D.H., Chung S.H. (2008) Synergistic effect of mixing dimethyl ether with methane, ethane, propane, and ethylene fuels on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation. *Combust. Flame* 154:368-377.
- Yu T., Lin M.C. (1994) Kinetics of the $C_6H_5+O_2$ Reaction at Low Temperatures. *J Am Chem. Soc.* 116:9571-9576.
- Yu Z., Han J., Cao X., Chen W., Zhang B. (2010) Analysis of total energy system based on solid oxide fuel cell for combined cooling and power applications. *Int J Hydrogen Energy* 35:2703-7.
- Zador J., Fernandes R.X., Georgievskii Y., Meloni G., Taatjes C.A., Miller J.A. (2009) The reaction of hydroxyethyl radicals with O_2 : A theoretical analysis and experimental product study. *Proc Combust Inst* 32:271-277.
- Zádor, J., Taatjes, C.A., Fernandes, R.X. (2011) Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry. *Prog. Energy Combust Sci*, 37:371-421.
- Zeuch T, Moreac G, Ahmed SS, Mauss F. (2008) A comprehensive skeletal mechanism for the oxidation of n-heptane by chemistry-guided reduction. *Combust Flame* 155:651-74.
- Zhang H.R., Eddings E.G., Sarofim A.F., Westbrook C.K (2009) Fuel dependence of benzene pathways *Proc. Combust. Inst.* 32 377-385.
- Zhang H.Y., McKinnon J.T. (1995) Elementary reaction modeling of high-temperature Benzene combustion. *Combust. Sci. Tech.* 107:261-300.
- Zhang X., Chan S.H., Li G., Ho H.K., Li J., Feng Z. (2010) A review of integration strategies for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 195:685-702.
- Zhang Y., Zhang S., Li Q.S. (2004a) A Dual-Level Ab Initio and Hybrid Density Functional Theory Dynamics Study on The Unimolecular Decomposition Reaction $C_2H_5O \rightarrow CH_2O + CH_3$. *J Comput. Chem.* 25:218-226.
- Zhang Y., Zhang S., Li Q.S. (2004b) A theoretical study on the b-C-H fission of ethoxy radical. *Chemical Physics* 296:79-86
- Zhang Y., Zhang S., Li Q.S. (2005) Ab initio calculations and mechanism of two proton migration reactions of ethoxy radical. *Chemical Physics* 308:109-116.
- Zhu H., Colclasure A.M., Kee R.J., Lin Y., Barnett S.A.. (2006) Anode barrier layers for tubular solid-oxide fuel cells with methane fuel streams. *J Power Sources* 161:413-9.
- Zhu H., Kee R.J., Janardhanan V.M., Deutschmann O., Goodwin D.G. (2005) Modeling elementary heterogeneous chemistry and electrochemistry in solid-oxide fuel cells. *J Electrochem Soc* 152:A2427-40.
- Zieba M., Brink A., Schuster A., Hupa M., Scheffknecht G. (2009) Ammonia chemistry in a flameless jet. *Combust Flame* 156:1950-6.
- Zink F., Lu Y, Schaefer L. (2007) A solid oxide fuel cell system for buildings. *Energy Convers Manage* 48:809-18.

APPENDICES¹⁴

Appendix I: The detailed kinetic model

Appendix Ia: List of reactions

¹⁴ Citations in the Appendices are provided in the Reference section of the main text.

no	REACTIONS	A	b	E		ref
1	H+O2=OH+O	1.99E+14	0	70300		LS97
2	O+H2=OH+H	5.12E+04	2.7	26300		LS97
3	OH+H2=H2O+H	1.00E+08	1.6	13800		LS97
4	OH+OH=H2O+O	3.57E+04	2.4	-8840		LS97
5	O2+H+M=HO2+M	2.00E+18	-0.8	0	a	LS97
6	HO2+H=OH+OH	1.68E+14	0	3660		LS97
7	HO2+H=H2+O2	4.27E+13	0	5900		LS97
8	HO2+OH=H2O+O2	2.89E+13	0	-2080		LS97
9	HO2+H=H2O+O	3.00E+13	0	7200		LS97
10	HO2+O=OH+O2	3.19E+13	0	0		LS97
11	HO2+HO2=H2O2+O2	1.86E+12	0	6440		LS97
12	H2O2+H=H2O+OH	1.00E+13	0	15000		LS97
13	H2O2+H=HO2+H2	1.70E+12	0	15710		LS97
14	H2O2+O=HO2+OH	6.62E+11	0	16600		LS97
15	H2O2+OH=H2O+HO2	7.83E+12	0	5570		LS97
16	H2O2+M=OH+OH+M	1.20E+17	0	190000	b	LS97
17	H+H+M=H2+M	6.53E+17	-1	0	c	LS97
18	H+H+H2=H2+H2	9.20E+16	-0.6	0		LS97
19	H+H+H2O=H2+H2O	6.00E+19	-1.2	0		LS97
20	H+H+CO2=H2+CO2	5.49E+20	-2	0		LS97
21	H+OH+M=H2O+M	2.20E+22	-2	0	d	LS97
22	O+O+M=O2+M	1.00E+17	-1	0	e	LS97
23	CO+OH=CO2+H	4.40E+06	1.5	-3100		LS97
24	CO+HO2=CO2+OH	1.50E+14	0	98930		LS97
25	CO+O+M=CO2+M	5.30E+13	0	-19008	f	LS97
26	CO+O2=CO2+O	2.53E+12	0	200000		LS97
27	C+O2=CO+O	2.00E+13	0	0		LS97
28	C+OH=CO+H	5.00E+13	0	0		LS97
29	C+CH3=C2H2+H	5.00E+13	0	0		LS97
30	C+CH2=C2H+H	5.00E+13	0	0		LS97
31	C+C+M=C2+M	1.80E+21	-1.6	0		LS97

32	CH+H=C+H2	1.50E+14	0	0		LS97
33	CH+O2=CO+OH	2.11E+13	0	0		LS97
34	CH+CO2=HCO+CO	3.43E+12	0	2900		LS97
35	CH+O=CO+H	4.00E+13	0	0		LS97
36	CH+OH=HCO+H	3.00E+13	0	0		LS97
37	CH+OH=C+H2O	4.00E+07	2	12552		LS97
38	CH+H2O=CH2OH	5.73E+12	0	-3159		LS97
39	CH+CH2O=CH2CO+H	9.64E+13	0	-2160		LS97
40	CH+CH2=C2H2+H	4.00E+13	0	0		LS97
41	CH+CH3=C2H3+H	3.00E+13	0	0		LS97
42	CH+CH4=C2H4+H	6.00E+13	0	0		LS97
43	CH+C2H2=C3H+H2	3.15E+13	0	-510		LS97
44	CH+C2H2=c-C3H2+H	1.78E+14	0	-510		LS97
45	CH+M=C+H+M	1.00E+14	0	267950		LS00
46	CH2(S)+H2=CH3+H	7.23E+13	0	0		LS97
47	CH2(S)+H=CH+H2	7.00E+13	0	0		LS97
48	CH2(S)+O=CO+H+H	1.50E+13	0	0		LS97
49	CH2(S)+O=CO+H2	1.50E+13	0	0		LS97
50	CH2(S)+OH=CH2O+H	3.00E+13	0	0		LS97
51	CH2(S)+O2=CO+OH+H	3.30E+13	0	0		LS97
52	CH2(S)+CO2=CH2O+CO	3.00E+12	0	0		LS97
53	CH2(S)+CH3=C2H4+H	1.80E+13	0	0		LS97
54	CH2(S)+CH4=CH3+CH3	4.28E+13	0	0		LS97
55	CH2(S)+C2H2=H2CCCH+H	8.00E+13	0	0		LS97
56	CH2(S)+C2H2=c-C3H4	8.00E+13	0	0		LS97
57	CH2(S)+CH2CO=C2H4+CO	1.26E+14	0	0		LS97
58	CH2(S)+C2H4=C3H6	6.60E+13	0	0		LS97
59	CH2(S)+C2H6=C2H5+CH3	1.14E+14	0	0		LS97
60	CH2(S)+M=CH2+M	1.00E+13	0	0		LS97
61	CH2+M=C+H2+M	1.15E+14	0	233700		LS97
62	CH2+H2=CH3+H	3.00E+09	0	0		LS97
63	CH2+H=CH+H2	6.03E+12	0	-74800		LS97

64	CH ₂ +O=CO+H+H	4.88E+13	0	0		LS97
65	CH ₂ +O=CO+H ₂	3.25E+13	0	0		LS97
66	CH ₂ +OH=CH+H ₂ O	1.13E+07	2	12560		LS97
67	CH ₂ +OH=CH ₂ O+H	2.50E+13	0	0		LS97
68	CH ₂ +O ₂ =CO+H+OH	1.64E+21	-3.3	12000		LS97
69	CH ₂ +O ₂ =CO ₂ +H+H	3.28E+21	-3.3	12000		LS97
70	CH ₂ +O ₂ =CH ₂ O+O	3.28E+21	-3.3	12000		LS97
71	CH ₂ +O ₂ =CO ₂ +H ₂	2.63E+21	-3.3	12000		LS97
72	CH ₂ +O ₂ =CO+H ₂ O	2.24E+22	-3.3	12000		LS97
73	CH ₂ +CO ₂ =CH ₂ O+CO	1.10E+11	0	4187		LS97
74	CH ₂ +CH ₂ =C ₂ H ₂ +H+H	1.20E+14	0	3320		LS97
75	CH ₂ +CH ₃ =C ₂ H ₄ +H	4.21E+13	0	0		LS97
76	CH ₂ +HCCO=C ₂ H ₃ +CO	3.00E+13	0	0		LS97
77	CH ₂ +C ₂ H ₂ =c-C ₃ H ₄	1.20E+13	0	27700		LS97
78	CH ₂ +C ₂ H ₄ =C ₃ H ₆	1.80E+10	0	0		LS97
79	CH ₃ +CH ₃ =C ₂ H ₅ +H	5.00E+12	0.1	44360		LS97
80	CH ₃ +CH ₃ (+M)=C ₂ H ₆ (+M)	3.60E+13	0	0		LS97
	Low pressure limit:	1.27E+41	-7.0	11600	h, 1	
81	CH ₃ +O=CH ₂ O+H	8.43E+13	0	0		LS97
82	CH ₃ +OH=CH ₂ OH+H	1.50E+14	0	34460		LS97
83	CH ₃ +OH=CH ₂ (S)+H ₂ O	4.00E+13	0	10470		LS97
84	CH ₃ +OH=CH ₂ O+H ₂	1.02E+12	0	0		LS97
85	CH ₃ +OH=CH ₃ O+H	5.74E+12	-0.2	58280		LS97
86	CH ₃ +O ₂ =CH ₃ O+O	1.32E+14	0	131360		LS97
87	CH ₃ +O ₂ =CH ₂ O+OH	3.30E+11	0	37410		LS97
88	CH ₃ +HO ₂ =CH ₃ O+OH	1.80E+13	0	0		LS97
89	CH ₃ +HCO=CH ₄ +CO	1.20E+14	0	0		LS97
90	CH ₃ +M=CH ₂ (S)+H+M	1.90E+16	0	382444		LS97
91	CH ₃ +M=CH+H ₂ +M	6.90E+14	0	345031		LS97
92	CH ₃ OH+M=CH ₃ +OH+M	1.90E+19	0	384040		LS97
93	CH ₃ +H(+M)=CH ₄ (+M)	2.11E+14	0	0	j, 2	LS97
	Low pressure limit:	1.86E+24	-1.8	0		

94	CH ₄ +H=CH ₃ +H ₂	3.86E+06	2.1	32426		LS97
95	CH ₄ +O=CH ₃ +OH	9.03E+08	1.6	35500		LS97
96	CH ₄ +OH=CH ₃ +H ₂ O	1.56E+07	1.8	11640		LS97
97	CH ₄ +HO ₂ =CH ₃ +H ₂ O ₂	9.03E+12	0	103090		LS97
98	CH ₄ +O ₂ =CH ₃ +HO ₂	3.97E+13	0	238000		LS97
99	HCO+H=CO+H ₂	9.00E+13	0	0		LS97
100	HCO+O=CO+OH	3.00E+13	0	0		LS97
101	HCO+O=CO ₂ +H	3.00E+13	0	0		LS97
102	HCO+OH=CO+H ₂ O	1.00E+14	0	0		LS97
103	HCO+O ₂ =CO+HO ₂	4.52E+17	-1.9	1468		LS97
104	HCO+M=CO+H+M	1.86E+17	-1	71130	k	LS97
105	CH ₂ O+H=HCO+H ₂	2.19E+08	1.8	12550		LS97
106	CH ₂ O+O=HCO+OH	4.15E+11	0.6	11560		LS97
107	CH ₂ O+OH=HCO+H ₂ O	1.13E+09	1.2	-1870		LS97
108	CH ₂ O+O ₂ =HCO+HO ₂	6.00E+13	0	170000		LS97
109	CH ₂ O+HO ₂ =HCO+H ₂ O ₂	2.00E+12	0	48800		LS97
110	CH ₂ O+CH ₃ =HCO+CH ₄	4.09E+12	0	37000		LS97
111	CH ₂ O+M=HCO+H+M	1.26E+16	0	326000	1	LS97
112	CH ₂ OH+H=CH ₂ O+H ₂	3.00E+13	0	0		LS97
113	CH ₂ OH+O=CH ₂ O+OH	4.21E+13	0	0		LS97
114	CH ₂ OH+OH=CH ₂ O+H ₂ O	2.41E+13	0	0		LS97
115	CH ₂ OH+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	1.00E+14	0	21000		LS97
116	CH ₂ OH+M=CH ₂ O+H+M	1.22E+28	-4	133420		LS97
117	CH ₃ O+H=CH ₂ O+H ₂	2.00E+13	0	0		LS97
118	CH ₃ O+O=CH ₂ O+OH	6.00E+12	0	0		LS97
119	CH ₃ O+OH=CH ₂ O+H ₂ O	1.80E+13	0	0		LS97
120	CH ₃ O+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	6.62E+10	0	10890		LS97
121	CH ₃ O+M=CH ₂ O+H+M	5.45E+13	0	56500		LS97
122	CH ₃ O+CH ₃ OH=CH ₂ OH+CH ₃ OH	3.01E+11	0	17040		LS97
123	CH ₃ OH+M=CH ₂ OH+H+M	2.00E+17	0	315890		LS97
124	CH ₃ OH+M=CH ₂ (S)+H ₂ O+M	7.00E+15	0	277990		LS97
125	CH ₃ OH+H=CH ₂ OH+H ₂	4.00E+13	0	25500		LS97

126	CH3OH+H=CH3O+H2	4.00E+12	0	25500		LS97
127	CH3OH+H=CH3+H2O	5.01E+12	0	22170		LS97
128	CH3OH+O=CH2OH+OH	3.88E+05	2.5	12900		LS97
129	CH3OH+O=CH3O+OH	1.00E+13	0	19590		LS97
130	CH3OH+OH=CH2OH+H2O	3.00E+04	2.6	-3700		LS97
131	CH3OH+OH=CH3O+H2O	5.30E+03	2.6	-3700		LS97
132	CH3OH+CH3=CH2OH+CH4	3.19E+01	3.2	30000		LS97
133	CH3OH+O2=CH2OH+HO2	2.05E+13	0	188000		LS00
134	CH3OH+HO2=CH2OH+H2O2	3.98E+13	0	81224		LS00
135	C2+O=CO+C	3.61E+14	0	0		LS00
136	C2+O2=CO+CO	8.97E+12	0	4100		LS00
137	C2H+H2=C2H2+H	5.68E+10	0.9	8340		LS97
138	C2H+O=CO+CH	1.00E+13	0	0		LS97
139	C2H+OH=HCCO+H	2.00E+13	0	0		LS97
140	C2H+H2O=CH2CO+H	1.14E+13	0	1663		LS97
141	C2H+O2=CO+CO+H	9.04E+12	0	-1910		LS97
142	C2H+CH3=H2CCCH+H	2.41E+13	0	0		LS97
143	C2H+C2H=C2H2+C2	1.81E+12	0	0		LS00
144	C2H+H=C2+H2	3.61E+13	0	118250		LS00
145	C2H2+O=CH2+CO	7.23E+05	2.1	6530		LS97
146	C2H2+O=HCCO+H	6.51E+06	2.1	6530		LS97
147	C2H2+OH=C2H+H2O	3.37E+07	2	58576		LS97
148	C2H2+OH=CH2CO+H	3.79E+06	1.7	4184		LS97
149	C2H2+O2=C2H+HO2	1.20E+13	0	311700		LS97
150	C2H2+O2=HCCO+OH	2.00E+08	1.5	126000		LS97
151	C2H2+HO2=CH2CO+OH	6.00E+09	0	33260		LS97
152	C2H2+M=C2H+H+M	4.00E+16	0	447000		LS97
153	C2H3(+M)=C2H2+H(+M)	2.00E+14	0	166280		LS97
	Low pressure limit:	4.16E+41	-7.5	190000	3	LS97
154	C2H3+H=C2H2+H2	3.00E+13	0	0		LS97
155	C2H3+O=CH2CO+H	3.00E+13	0	0		LS97
156	C2H3+OH=C2H2+H2O	2.00E+13	0	0		LS97

157	C2H3+O2=HCO+CH2O	1.64E+21	-2.8	10560		LS97
158	C2H3+O2=C2H2+HO2	1.66E+14	-0.8	10630		LS97
159	C2H3+O2=CH2HCO+O	2.50E+12	0.1	3970		LS97
160	C2H3+HO2=CH2HCO+OH	3.00E+13	0	0		LS97
161	C2H3+CH=C2H2+CH2	5.00E+13	0	0		LS97
162	C2H3+C2H=C2H2+C2H2	3.00E+13	0	0		LS97
163	C2H4+H=C2H3+H2	1.32E+06	2.5	51210		LS97
164	C2H4+O=CH3+HCO	8.10E+06	1.9	760		LS97
165	C2H4+O=CH2HCO+H	4.70E+06	1.9	760		LS97
166	C2H4+O=CH2CO+H2	6.75E+05	1.9	760		LS97
167	C2H4+OH=C2H3+H2O	1.31E-01	4.2	-3600		SE06
168	C2H4+OH=CH2O+CH3	1.78E+05	1.7	8621		SE06
169	C2H4+OH=CH3CHO+H	2.38E-02	3.9	7208		SE06
170	C2H4+OH=CH2CHOH+H	3.19E+05	2.2	21990		SE06
171	C2H4+OH=CH2CH2OH	6.02E+37	-8.1	33655		SE06
	DUPLICATE					
172	C2H4+OH=CH2CH2OH	7.29E+31	-6.9	11947		SE06
	DUPLICATE					
173	C2H4+M=C2H3+H+M	2.60E+17	0	404000		LS97
174	C2H5+O=CH3CHO+H	5.30E+13	0	0		BA05
175	C2H5+O=CH2O+CH3	3.98E+13	0	0		BA05
176	C2H5+O=C2H4+OH	2.65E+13	0	0		BA05
177	C2H5+O=CO+CH4+H	6.62E+12	0	0		BA05
178	C2H5+O=CO+CH3+H2	6.62E+12	0	0		BA05
179	C2H5+OH=C2H4+H2O	2.41E+13	0	0		TS88
180	C2H5+H=C2H4+H2	1.81E+12	0	0		TS88
181	C2H6(+M)=C2H5+H(+M)	8.85E+20	-1.2	427700	m, 4	ST89
	Low pressure limit:	4.90E+42	-6.43	448000		
182	C2H4+H(+M)=C2H5(+M)	3.98E+09	1.3	5407	5	BA05
	Low pressure limit:	4.72E+18	0	3160		
183	C2H5+O2=C2H4+HO2	1.02E+10	0	-9140		LS97
184	C2H6+H=C2H5+H2	1.44E+09	1.5	31000		LS97

185	C2H6+O=C2H5+OH	1.81E+05	2.8	24277		BA05
186	C2H6+OH=C2H5+H2O	9.15E+06	2	4157		BA05
187	C2H6+HO2=C2H5+H2O2	1.10E+05	2.5	70503		BA05
188	C2H6+O2=C2H5+HO2	7.28E+05	2.5	205688		BA05
189	C2O+H=CH+CO	5.00E+13	0	0		LS97
190	C2O+O=CO+CO	5.00E+13	0	0		LS97
191	C2O+OH=CO+CO+H	2.00E+13	0	0		LS97
192	C2O+O2=CO+CO+O	2.00E+13	0	0		LS97
193	HCCO+H=CH2(S)+CO	1.00E+14	0	0		LS97
194	HCCO+O=CO+CO+H	9.64E+13	0	0		LS97
195	HCCO+OH=C2O+H2O	3.00E+13	0	0		LS97
196	HCCO+O2=CO+CO+OH	1.00E+13	0	0		LS97
197	HCCO+O2=CO2+CO+H	1.00E+13	0	0		LS97
198	HCCO+CH=C2H2+CO	5.00E+13	0	0		LS97
199	HCCO+HCCO=C2H2+CO+CO	1.00E+13	0	0		LS97
200	HCCO+C2H2=H2CCCH+CO	1.00E+11	0	12600		LS97
201	CH+CO=HCCO	1.38E+13	0	8314		LS97
202	CH2+CO=CH2CO	6.03E+08	0	0		LS97
203	CH2CO+H=CH3+CO	1.11E+07	2	8368		LS97
204	CH2CO+H=HCCO+H2	1.80E+14	0	35982		LS97
205	CH2CO+O=CO2+CH2	2.00E+13	0	9603		LS97
206	CH2CO+O=HCCO+OH	2.00E+07	2	41680		LS97
207	CH2CO+OH=CH2OH+CO	1.02E+13	0	0		LS97
208	CH2CO+OH=HCCO+H2O	1.00E+07	2	12560		LS97
209	CH2CO+CH3=C2H5+CO	9.00E+10	0	0		LS97
210	CH2CO+CH3=HCCO+CH4	7.50E+12	0	54392		LS97
211	CH2HCO+H=CH3+HCO	5.00E+13	0	0		MA99
212	CH2HCO+H=CH2CO+H2	2.00E+13	0	0		MA99
213	CH2HCO+O=CH2O+HCO	1.00E+14	0	0		MA99
214	CH2HCO+OH=CH2CO+H2O	3.00E+13	0	0		MA99
215	CH2HCO+O2=CH2O+CO+OH	3.00E+10	0	0		MA99
216	CH2HCO+CH3=C2H5+CO+H	4.90E+14	-0.5	0		MA99

217	CH2HCO+HO2=CH2O+HCO+OH	7.00E+12	0	0		MA99
218	CH2HCO+HO2=CH3CHO+O2	3.00E+12	0	0		MA99
219	CH2HCO=CH3CO	1.00E+13	0	184100		LS97
220	CH2HCO=CH2CO+H	1.58E+13	0	196550		LS00
221	CH3CO(+M)=CH3+CO(+M)	2.80E+13	0	71747		LS00
	Low pressure limit:	6.02E+15	0	58900		
222	c-C2H3O=CH2HCO	8.74E+31	-6.9	62735		YO06
223	c-C2H3O=CH3+CO	7.31E+12	0	59747		YO06
224	c-C2H3O=CH2CO+H	4.96E+13	0	62187		YO06
225	CH3CHO(+M)=CH3+HCO(+M)	4.29E+22	-1.9	357648	6	est., GU07
	Low pressure limit:	2.22E+76	-11.8	398000		
226	CH3CHO+H=CH3CO+H2	2.87E+09	1.2	10060		est., BA05
227	CH3CHO+H=CH2HCO+H2	1.23E+09	1.2	10060		est., BA05
228	CH3CHO+O=CH3CO+OH	5.26E+12	0	7566		est., BA05
229	CH3CHO+O=CH2HCO+OH	5.84E+11	0	7566		est., BA05
230	CH3CHO+O2=CH3CO+HO2	1.20E+05	2.5	157134		est., BA05
231	CH3CHO+OH=CH3CO+H2O	2.46E+08	1.4	-6585		est., BA05
232	CH3CHO+OH=CH2HCO+H2O	4.34E+07	1.4	-6585		est., BA05
233	CH3CHO+HO2=CH3CO+H2O2	4.09E+04	2.5	42692		est., BA05
234	CH3CHO+CH2=CH3CO+CH3	2.50E+12	0	15890.8		LS00
235	CH3CHO+CH3=CH3CO+CH4	3.49E-08	6.2	6817		est., BA05
236	CH2CHOH+H=CH2HCO+H2	1.00E+14	0	0		
237	CH2CHOH+O=CH2HCO+OH	5.00E+13	0	0		
238	CH2CHOH+OH=CH2HCO+H2O	5.00E+13	0	0		
239	CH2CHOH+HO2=CH2HCO+H2O2	1.00E+13	0	0		
240	CH2CHOH+CH3=CH2HCO+CH4	1.00E+13	0	0		
241	c-C2H4O+H=CH2HCO+H2	5.00E+13	0	37656		YO05
242	c-C2H4O+H=c-C2H3O+H2	2.00E+13	0	34727		YO05
243	c-C2H4O+H=C2H4+OH	9.51E+10	0	20920		YO05
244	c-C2H4O+O=c-C2H3O+OH	1.91E+12	0	21966		YO05
245	c-C2H4O+OH=c-C2H3O+H2O	1.78E+13	0	15104		YO05
246	c-C2H4O+CH3=c-C2H3O+CH4	1.07E+12	0	49497		YO05

247	c-C2H4O=CH3CHO	3.18E+12	-0.8	194238		YO05
248	c-C2H4O=CH3+HCO	5.57E+13	0.4	258922		YO05
249	c-C2H4O=CH3CO+H	2.43E+13	0.2	273257		YO05
250	c-C2H4O=CH4+CO	1.07E+13	0.1	266868		YO05
251	CH2CH2OH=CH2CHOH+H	2.67E+15	-1.9	122947		XU09
	Rate coefficient at P=1.32E-03 atm	2.67E+15	-1.9	122947		
	Rate coefficient at P=1.00E+00 atm	3.31E+28	-5.3	148887		
	Rate coefficient at P=1.00E+02 atm	2.67E+27	-4.4	155671		
	Rate coefficient at P=1.00E+08 atm	2.00E+13	0	143416	hpl	HI00
252	CH2CH2OH+H=CH2CHOH+H2	8.00E+13	0	0		p.w., est.
253	CH2CH2OH+O=CH2CHOH+OH	2.00E+13	0	0		p.w., est.
254	CH2CH2OH+OH=CH2CHOH+H2O	2.00E+13	0	0		p.w., est.
255	CH2CH2OH+O2=CH3CHO+HO2	7.20E+13	0	15630		est., BA05
	DUPLICATE					
256	CH2CH2OH+O2=CH3CHO+HO2	2.90E+16	-1.5	0		est., BA05
	DUPLICATE					
257	CH2CH2OH=CH3CH2O	7.00E+12	0	136765		HI00
258	CH2CH2OH=CH3CHOH	2.00E+13	0	168358		HI00
259	CH3CHOH=CH3CHO+H					XU09
	Rate coefficient at P=1.32E-03 atm	8.96E+13	-1.6	120678		
	Rate coefficient at P=1.00E+00 atm	8.34E+27	-5.2	148845		
	Rate coefficient at P=1.00E+02 atm	5.47E+27	-4.7	157667		
	Rate coefficient at P=1.00E+08 atm	5.00E+14	0	99177	hpl	HI00
260	CH3CHOH=CH2CHOH+H					XU09
	Rate coefficient at P=1.32E-03 atm	4.44E+21	-3.2	153002		
	Rate coefficient at P=1.00E+00 atm	2.00E+28	-5.1	164758		
	Rate coefficient at P=1.00E+02 atm	1.22E+30	-5.2	175362		
	Rate coefficient at P=1.00E+08 atm	1.00E+12	0	159477	hpl	HI00
261	CH3CHOH=CH3+CH2O					XU09
	Rate coefficient at P=1.32E-03 atm	5.92E+11	-1	120237		
	Rate coefficient at P=1.00E+00 atm	1.14E+22	-3.6	145021		
	Rate coefficient at P=1.00E+02 atm	4.36E+23	-3.5	161824		

262	CH3CHOH+H=C2H4+H2O	3.00E+13	0	0		MA99
263	CH3CHOH+H=CH3+CH2OH	3.00E+13	0	0		MA99
264	CH3CHOH+O=CH3CHO+OH	2.00E+13	0	0		MA99
265	CH3CHOH+OH=CH3CHO+H2O	2.00E+13	0	0		MA99
266	CH3CHOH+O2=CH3CHO+HO2	7.20E+13	0	15630		est., BA05
	DUPLICATE					
267	CH3CHOH+O2=CH3CHO+HO2	2.90E+16	-1.5	0		est., BA05
	DUPLICATE					
268	CH3CH2O=CH3CHO+H					XU09
	Rate coefficient at P=1.32E-03 atm	7.25E+31	-7.6	89409		
	Rate coefficient at P=1.00E+00 atm	1.33E+38	-8.6	106743		
	Rate coefficient at P=1.00E+02 atm	2.61E+19	-2.1	92028		
	Rate coefficient at P=1.00E+08 atm	5.43E+15	-0.7	93010	hpl	CU06
	DUPLICATE					
269	CH3CH2O=CH3CHO+H					XU09
	Rate coefficient at P=1.32E-03 atm	2.14E-34	11.6	-65481		
	Rate coefficient at P=1.00E+00 atm	4.25E-32	11.5	-69206		
	Rate coefficient at P=1.00E+02 atm	1.64E-27	10.5	-64076		
	DUPLICATE					
270	CH3CH2O=CH3+CH2O					XU09
	Rate coefficient at P=1.32E-03 atm	2.71E+24	-4.5	87937		
	Rate coefficient at P=1.00E+00 atm	1.03E+23	-3.8	80762		
	Rate coefficient at P=1.00E+02 atm	5.31E+21	-3	81835		
	Rate coefficient at P=1.00E+08 atm	1.32E+20	-2	86818	hpl	CU06
	DUPLICATE					
271	CH3CH2O=CH3+CH2O					XU09
	Rate coefficient at P=1.32E-03 atm	1.87E-28	10.4	-54016		
	Rate coefficient at P=1.00E+00 atm	4.40E-29	10.7	-67967		
	Rate coefficient at P=1.00E+02 atm	9.56E-17	7.7	-30995		
	DUPLICATE					
272	CH3CH2O+H=CH3+CH2OH	3.00E+13	0	0		MA99
273	CH3CH2O+H=C2H4+H2O	3.00E+13	0	0		MA99

274	CH ₃ CH ₂ O+O=CH ₃ CHO+OH	2.00E+13	0	0		MA99
275	CH ₃ CH ₂ O+OH=CH ₃ CHO+H ₂ O	2.00E+13	0	0		MA99
276	CH ₃ CH ₂ O+O ₂ =CH ₃ CHO+HO ₂	4.00E+10	0	4602		MA99
277	C ₂ H ₅ OH(+M)=CH ₃ +CH ₂ OH(+M)	5.94E+23	-1.7	381426		MA99
	Low pressure limit:	2.88E+85	-18.9	460000	n, 7	
278	C ₂ H ₅ OH(+M)=C ₂ H ₅ +OH(+M)	1.25E+23	-1.5	401685	n, 8	MA99
	Low pressure limit:	3.25E+85	-18.8	481000		
279	C ₂ H ₅ OH(+M)=C ₂ H ₄ +H ₂ O(+M)	2.79E+13	0.1	276713	o, 9	MA99
	Low pressure limit:	2.57E+83	-18.91	362000		
280	C ₂ H ₅ OH(+M)=CH ₃ CHO+H ₂ (+M)	7.24E+11	0.1	380773	o, 10	MA99
	Low pressure limit:	4.46E+87	-19.4	484000		
281	C ₂ H ₅ OH+OH=CH ₂ CH ₂ OH+H ₂ O	1.74E+11	0.3	2510		MA99
282	C ₂ H ₅ OH+OH=CH ₃ CHOH+H ₂ O	4.64E+11	0.1	0		MA99
283	C ₂ H ₅ OH+OH=CH ₃ CH ₂ O+H ₂ O	7.46E+11	0.3	6837		MA99
284	C ₂ H ₅ OH+H=CH ₂ CH ₂ OH+H ₂	1.88E+03	3.2	29922		PA03
285	C ₂ H ₅ OH+H=CH ₃ CHOH+H ₂	1.79E+05	2.5	14308		PA03
286	C ₂ H ₅ OH+H=CH ₃ CH ₂ O+H ₂	5.36E+04	2.5	36622		PA03
287	C ₂ H ₅ OH+O=CH ₂ CH ₂ OH+OH	9.70E+02	3.2	19488		WU07
288	C ₂ H ₅ OH+O=CH ₃ CHOH+OH	1.45E+05	2.5	3666		WU07
289	C ₂ H ₅ OH+O=CH ₃ CH ₂ O+OH	1.46E-03	4.7	7225		WU07
290	C ₂ H ₅ OH+CH ₃ =CH ₂ CH ₂ OH+CH ₄	3.30E+02	3.3	51422		XU04
291	C ₂ H ₅ OH+CH ₃ =CH ₃ CHOH+CH ₄	2.00E+01	3.4	31942		XU04
292	C ₂ H ₅ OH+CH ₃ =CH ₃ CH ₂ O+CH ₄	2.00E+00	3.6	32308		XU04
293	C ₂ H ₅ OH+HO ₂ =CH ₃ CHOH+H ₂ O ₂	8.20E+03	2.5	44978		
294	C ₂ H ₅ OH+HO ₂ =CH ₂ CH ₂ OH+H ₂ O ₂	1.23E+04	2.5	65898		
295	C ₂ H ₅ OH+HO ₂ =CH ₃ CH ₂ O+H ₂ O ₂	2.50E+12	0	100416		
296	C ₃ H+O=C ₂ H+CO	6.80E+13	0	0		LS97
297	C ₃ H+OH=C ₂ H ₂ +CO	6.80E+13	0	0		LS97
298	C ₃ H+O ₂ =HCCO+CO	9.04E+12	0	-1910		LS97
299	C ₃ H+H ₂ O=C ₃ H ₂ O+H	1.15E+13	0	1663		LS97
300	C ₃ H+CH=C ₄ H+H	7.00E+13	0	0		LS97
301	C ₃ H+CH ₂ (S)=C ₄ H ₂ +H	8.00E+13	0	0		LS97

302	C ₃ H+CH ₂ =C ₄ H ₂ +H	8.00E+13	0	0		LS97
303	C ₃ H+CH ₃ =H ₂ CCCCCH+H	4.00E+13	0	0		LS97
304	1-C ₃ H ₂ +H=C ₃ H+H ₂	1.00E+14	0	0		LS97
305	1-C ₃ H ₂ +OH=C ₃ H+H ₂ O	2.00E+13	0	0		LS97
306	c-C ₃ H ₂ +O=C ₂ H+CO+H	1.40E+14	0	0		LS97
307	c-C ₃ H ₂ +OH=C ₃ H+H ₂ O	6.00E+13	0	0		LS97
308	c-C ₃ H ₂ +O ₂ =C ₂ H ₂ +CO ₂	2.00E+12	0	0		LS97
309	c-C ₃ H ₂ +O ₂ =C ₃ H ₂ O+O	2.00E+12	0	0		est.
310	c-C ₃ H ₂ +H=C ₃ H+H ₂	1.00E+14	0	0		LS97
311	c-C ₃ H ₂ +H ₂ O=C ₃ H ₂ O+H ₂	5.73E+12	0	-3160		LS97
312	c-C ₃ H ₂ +CH ₃ =C ₄ H ₄ +H	4.00E+13	0	0		LS97
313	c-C ₃ H ₂ +CH ₂ (S)=H ₂ CCCCCH+H	8.00E+13	0	0		LS97
314	c-C ₃ H ₂ +CH=C ₄ H ₂ +H	7.00E+13	0	0		LS97
315	H ₂ CCCH+H=1-C ₃ H ₂ +H ₂	2.63E+08	1.6	52600		MI03
	Rate coefficients at P=1.00E-06 atm	2.63E+08	1.6	52600		
	Rate coefficients at P=4.00E-02 atm	2.95E+09	1.3	56400		
	Rate coefficients at P=1.00E+00 atm	3.67E+10	0.0	58300		
	Rate coefficients at P=1.00E+01 atm	3.31E+13	0.2	73600		
316	H ₂ CCCH+H=c-C ₃ H ₂ +H ₂	9.12E+03	2.2	56100		MI03
	Rate coefficients at P=1.00E-06 atm	9.12E+03	2.2	56100		
	Rate coefficients at P=4.00E-02 atm	1.07E+07	1.4	65100		
	Rate coefficients at P=1.00E+00 atm)	1.35E+07	1.3	484000		
	Rate coefficients at P=1.00E+01 atm	7.24E+09	0.6	76800		
317	H ₂ CCCH+O=C ₃ H ₂ O+H	1.40E+14	0.0	0.0		LS97
318	H ₂ CCCH+OH=C ₃ H ₂ O+H ₂	4.00E+13	0.0	0.0		est, WA97
319	H ₂ CCCH+O ₂ =CH ₂ CO+HCO	3.00E+10	0.0	12000		LS97
320	H ₂ CCCH+H ₂ O=C ₂ H ₃ CHO+H	1.15E+13	0.0	100660		LS97
321	C ₂ H ₂ +CH ₃ =C ₃ H ₄ +H	3.10E+12	0.0	71120		LS97
322	p-C ₃ H ₄ +H=C ₂ H ₂ +CH ₃	4.26E+10	1.0	17288.3		MI08
323	C ₂ H ₂ +CH ₃ =C ₃ H ₅	1.09E+48	-10.9	119545		LS97
324	C ₂ H ₂ +CH ₃ =(1)-C ₃ H ₅	2.43E+46	-10.9	83627		LS97
325	C ₃ H ₄ +H=(2)-C ₃ H ₅	8.50E+12	0.0	8370.0		LS97

326	C3H4+H=C3H5	4.00E+12	0.0	11300		LS97
327	C3H4+H=H2CCCH+H2	6.30E+03	3.1	23104		HA09
328	C3H4+O=C2H3+HCO	1.10E-02	4.6	-17800		LS97
329	C3H4+OH=CH2CO+CH3	3.12E+12	0.0	-1660		LS97
330	C3H4+OH=H2CCCH+H2O	2.00E+07	2.0	20900		MI09
331	C3H4+O2=H2CCCH+HO2	4.00E+13	0.0	257500		LS97
332	C3H4+CH3=H2CCCH+CH4	2.00E+12	0.0	32200		LS97
333	C3H4+C2H=H2CCCH+C2H2	1.00E+13	0.0	0.0		LS97
334	C3H4+C3H4= C3H5+H2CCCH	5.00E+14	0.0	270880		LS97
335	C3H4+C3H5=H2CCCH+C3H6	2.00E+12	0.0	32240		LS97
336	C3H4+M=H2CCCH+H+M	2.00E+18	0.0	334717		LS97
337	c-C3H4=C3H4	1.51E+14	0.0	211000		LS97
338	c-C3H4=p-C3H4	7.08E+13	0.0	182960		LS97
339	C3H4+H=p-C3H4+H	8.31E+12	0.3	21233.8		MI09
340	p-C3H4+H=(2)-C3H5	6.50E+12	0.0	8373.0		LS97
341	p-C3H4+H=(1)-C3H5	5.80E+12	0.0	12980		LS97
342	p-C3H4+H=H2CCCH+H2	3.57E+04	2.8	20171		HA09
343	p-C3H4+O=H2CO+CH2	6.40E+12	0.0	8410		LS97
344	p-C3H4+O=2H3+HCO	3.20E+12	0.0	8410		LS97
345	p-C3H4+O=CCO+CH3	6.30E+12	0.0	8410		LS97
346	p-C3H4+OH=C2H4+HCO	5.00E-04	4.5	-4190		LS97
347	p-C3H4+OH=H2CCCH+H2O	2.00E+07	2.0	20920		HA09
347	p-C3H4+O2=HCCO+CH2+OH	2.00E+08	1.5	126000		LS97
348	p-C3H4+O2=H2CCCH+HO2	5.00E+12	0	213000		LS97
349	p-C3H4+CH3=H2CCCH+CH4	2.00E+12	0	32200		LS97
350	p-C3H4+C2H=H2CCCH+C2H2	1.00E+13	0	0		LS97
351	p-C3H4+C3H5=H2CCCH+C3H6	2.00E+12	0	32240		LS97
352	p-C3H4+M=H2CCCH+H+M	4.70E+18	0	334170		LS97
353	C3H5+H=C3H4+H2	1.81E+13	0	0		LS97
354	C3H5+O=C2H3CHO+H	1.81E+14	0	0		LS97
355	C3H5+O2=C2H3CHO+OH	4.21E+09	0	-9623		LS97

356	C3H5+CH3=C3H4+CH4	3.00E+12	-0.3	-549		LS97
357	C3H5+C2H3=C2H4+C3H4	2.41E+12	0	0		LS97
358	C3H5+C2H5=C2H6+C3H4	9.60E+11	0	-549		LS97
359	C3H5+C3H5=C3H4+C3H6	8.43E+10	0	-1097		LS97
360	C3H5+OH=C2H2+CH2O+H2	1.50E+13	0	0		LS97
361	C3H5+O2=c-C2H3O+CH2O	7.81E+09	0	-9623		LS97
362	C3H5+HO2=c-C3H5O+OH	8.91E+12	0	0		LS97
363	(1)-C3H5+H=C3H4+H2	1.81E+13	0	0		LS97
364	(1)-C3H5+O=CH2CO+CH3	1.81E+14	0	0		LS97
365	(1)-C3H5+O2=C2H3CHO+OH	2.17E+12	0	0		LS97
366	(1)-C3H5+O2=CH2HCO+CH2O	2.17E+12	0	0		LS97
367	(1)-C3H5+CH3=C3H4+CH4	1.00E+11	0	0		LS97
368	(1)-C3H5+C2H3=C2H4+C3H4	1.00E+11	0	0		LS97
369	(1)-C3H5+C2H5=C2H6+C3H4	1.00E+11	0	0		LS97
370	(2)-C3H5+H=C3H4+H2	1.81E+13	0	0		LS97
371	(2)-C3H5+O=HCCO+CH3+H	1.81E+14	0	0		LS97
372	(2)-C3H5+O2=C2H3CHO+OH	2.17E+12	0	0		LS97
373	(2)-C3H5+O2=CH3CO+CH2O	2.17E+12	0	0		LS97
374	(2)-C3H5+CH3=C3H4+CH4	1.00E+11	0	0		LS97
375	(2)-C3H5+C2H3=C2H4+C3H4	1.00E+11	0	0		LS97
376	(2)-C3H5+C2H5=C2H6+C3H4	1.00E+11	0	0		LS97
377	C3H6=C2H3+CH3	1.10E+21	-1.2	408840		LS97
378	C3H6=C3H5+H	4.57E+14	0	372200		LS97
379	C3H6=(1)-C3H5+H	7.59E+14	0	424120		LS97
380	C3H6=(2)-C3H5+H	1.45E+15	0	410560		LS97
381	C3H6+H=C2H4+CH3	2.60E+08	1.5	8364		LS97
382	C3H6+H=C3H5+H2	1.73E+05	2.5	10425		LS97
383	C3H6+H=(1)-C3H5+H2	4.10E+05	2.5	40980		LS97
384	C3H6+H=(2)-C3H5+H2	8.04E+05	2.5	51390		LS97
385	C3H6+O=C2H5+HCO	5.22E+07	1.6	-2629		LS97
386	C3H6+O=C2H4+CH2O	3.48E+07	1.6	-2629		LS97
387	C3H6+O=CH3+CH3+CO	6.96E+07	1.6	-2629		LS97

388	$C_3H_6+OH=C_3H_5+H_2O$	1.23E+13	0	28870		LS97
389	$C_3H_6+OH=(1)-C_3H_5+H_2O$	4.10E+12	0	28870		LS97
390	$C_3H_6+OH=(2)-C_3H_5+H_2O$	4.10E+12	0	28870		LS97
391	$C_3H_6+O_2=C_3H_5+HO_2$	1.95E+12	0	163280		LS97
392	$C_3H_6+O_2=(1)-C_3H_5+HO_2$	2.00E+13	0	199290		LS97
393	$C_3H_6+O_2=(2)-C_3H_5+HO_2$	2.00E+13	0	184220		LS97
394	$C_3H_6+CH_3=C_3H_5+CH_4$	2.22E+00	3.5	23740		LS97
395	$C_3H_6+CH_3=(1)-C_3H_5+CH_4$	8.42E-01	3.5	48770		LS97
396	$C_3H_6+CH_3=(2)-C_3H_5+CH_4$	1.35E+00	3.5	53760		LS97
397	$C_3H_6+C_2H_5=C_3H_5+C_2H_6$	2.22E+00	3.5	27770		LS97
398	$n-C_3H_7+H=C_3H_8$	2.00E+13	0	0		LS97
399	$n-C_3H_7+O_2=C_3H_6+HO_2$	1.00E+12	0	20910		LS97
400	$n-C_3H_7=C_2H_4+CH_3$	3.00E+14	0	139000		LS97
401	$C_3H_6+H=n-C_3H_7$	7.23E+12	0	12140		LS97
402	$i-C_3H_7+H=C_3H_8$	2.00E+13	0	0		LS97
403	$i-C_3H_7+O_2=C_3H_6+HO_2$	1.00E+12	0	12500		LS97
404	$i-C_3H_7=C_2H_4+CH_3$	2.00E+10	0	123500		LS97
405	$i-C_3H_7=C_3H_6+H$	6.30E+13	0	154390		LS97
406	$C_3H_8(+M)=C_2H_5+CH_3(+M)$	1.10E+17	0	353000	11	LS97
	Low pressure limit:	7.83E+18	0	272000		LS97
407	$C_3H_8+H=n-C_3H_7+H_2$	1.30E+14	0	40600		LS97
408	$C_3H_8+H=i-C_3H_7+H_2$	1.00E+14	0	34900		LS97
409	$C_3H_8+O=n-C_3H_7+OH$	3.00E+13	0	24100		LS97
410	$C_3H_8+O=i-C_3H_7+OH$	2.60E+13	0	18700		LS97
411	$C_3H_8+OH=n-C_3H_7+H_2O$	5.75E+08	1.4	3558		LS97
412	$C_3H_8+OH=i-C_3H_7+H_2O$	4.79E+08	1.4	3558		LS97
413	$C_3H_8+CH_3=n-C_3H_7+CH_4$	9.03E-01	3.6	29900		LS97
414	$C_3H_8+CH_3=i-C_3H_7+CH_4$	1.51E+00	3.5	22900		LS97
415	$C_3H_2O=C_2H_2+CO$	8.51E+14	0	297000		LS97
416	$C_3H_2O+O=HCO+HCCO$	1.00E+13	0	0		LS97
417	$C_3H_2O+OH=HCO+CH_2CO$	1.00E+13	0	0		LS97
418	$C_2H_3CO=C_2H_3+CO$	1.00E+12	0	138270		LS97

419	$C_2H_3CO+H=C_3H_2O+H_2$	6.00E+13	0	0		LS97
420	$C_2H_3CO+O=C_3H_2O+OH$	7.83E+13	0	0		LS97
421	$C_2H_3CHO=C_2H_3+HCO$	1.00E+14	0	422000		LS97
422	$C_2H_3CHO+H=C_2H_3CO+H_2$	3.98E+13	0	17580		LS97
423	$C_2H_3CHO+O=C_2H_3CO+OH$	5.00E+12	0	7500		LS97
424	$C_2H_3CHO+OH=C_2H_3CO+H_2O$	1.00E+13	0	0		LS97
425	$C_2H_3CHO+HO_2=C_2H_3CO+H_2O_2$	1.70E+12	0	44800		LS97
426	$C_2H_5CO=CH_2CO+CH_3$	8.00E+13	0	125520		LS97
427	$C_2H_5CO=C_2H_5+CO$	2.95E+12	0	46442		LS97
428	$C_2H_4CHO=C_2H_4+HCO$	8.00E+13	0	83680		LS97
429	$C_2H_4CHO+O_2=C_2H_3CHO+HO_2$	1.74E+11	0	7327		LS97
430	$CH_3COCH_2=CH_2CO+CH_3$	8.00E+13	0	108784		LS97
431	$c-C_3H_5O=C_2H_5CO$	1.84E+14	0	244760		LS97
432	$c-C_3H_5O=C_2H_4CHO$	1.84E+14	0	244760		LS97
433	$c-C_3H_5O=CH_2CO+CH_3$	1.51E+14	0	250622		LS97
434	$c-C_3H_5O=C_2H_4+HCO$	2.45E+14	0	244764		LS97
435	$c-C_3H_5O=C_2H_3+CH_2O$	3.24E+13	0	246020		LS97
436	$C_2H_5CHO=C_2H_5+HCO$	7.25E+16	0	344760		LS97
437	$C_2H_5CHO=CH_2HCO+CH_3$	4.78E+16	0	351460		LS97
438	$C_2H_5CHO+H=C_2H_5CO+H_2$	1.00E+14	0	37656		LS97
439	$C_2H_5CHO+H=C_2H_4CHO+H_2$	1.00E+14	0	37656		LS97
440	$C_2H_5CHO+O=C_2H_5CO+OH$	5.68E+12	0	6452		LS97
441	$C_2H_5CHO+O=C_2H_4CHO+OH$	5.68E+12	0	6452		LS97
442	$C_2H_5CHO+OH=C_2H_5CO+H_2O$	1.21E+13	0	0		LS97
443	$C_2H_5CHO+OH=C_2H_4CHO+H_2O$	1.21E+13	0	0		LS97
444	$C_2H_5CHO+CH_3=C_2H_5CO+CH_4$	5.00E+12	0	33472		LS97
445	$C_2H_5CHO+CH_3=C_2H_4CHO+CH_4$	5.00E+12	0	33472		LS97
446	$CH_3COCH_3=CH_3CO+CH_3$	2.48E+16	0	340578		LS97
447	$CH_3COCH_3+H=CH_3COCH_2+H_2$	2.00E+14	0	37656		LS97
448	$CH_3COCH_3+OH=CH_3COCH_2+H_2O$	1.02E+12	0	4989		LS97
449	$CH_3COCH_3+O=CH_3COCH_2+OH$	1.00E+13	0	24943		LS97
450	$CH_3COCH_3+CH_3=CH_3COCH_2+CH_4$	5.00E+12	0	33472		LS97

451	$C_3H_6+HO_2=c-C_3H_6O+OH$	1.29E+12	0	62380		LS97
452	$c-C_3H_6O=c-C_3H_5O+H$	8.00E+14	0	383928		LS97
453	$c-C_3H_6O=c-C_2H_3O+CH_3$	8.00E+15	0	384928		LS97
454	$c-C_3H_6O+H=c-C_3H_5O+H_2$	5.00E+12	0	6276		LS97
455	$c-C_3H_6O+OH=c-C_3H_5O+H_2O$	2.00E+13	0	12803		LS97
456	$c-C_3H_6O+O=c-C_3H_5O+OH$	3.00E+13	0	21757		LS97
457	$c-C_3H_6O+HO_2=c-C_3H_5O+H_2O_2$	3.24E+11	0	62342		LS97
458	$c-C_3H_6O=CH_3COCH_3$	1.01E+14	0	250620		LS97
459	$c-C_3H_6O=C_2H_5CHO$	1.84E+14	0	244760		LS97
460	$C_3H_6+OH=C_3H_6OH$	2.75E+12	0	-4350		LS97
461	$C_3H_6OH=C_2H_5+CH_2O$	1.41E+09	0	72000		LS97
462	$C_3H_6OH=CH_3CHO+CH_3$	1.00E+09	0	72000		LS97
463	$C_3H_6OH+O_2=CH_3CHO+CH_2O+OH$	1.00E+12	0	-4600		LS97
464	$C_2H_2+C_2H_2=n-C_4H_3+H$	1.00E+12	0	276140		LS97
465	$C_2H_2+C_2H_2=H_2CCCCH+H$	2.00E+12	0	268000		LS97
466	$C_2H_3+C_2H_2=C_4H_4+H$	4.68E+12	0	21700		LS97
467	$c-C_3H_2+CH_2=H_2CCCCH+H$	8.00E+13	0	0		LS97
468	$H_2CCCH+CH=n-C_4H_3+H$	7.00E+13	0	0		LS97
469	$H_2CCCH+CH=H_2CCCCH+H$	7.00E+13	0	0		LS97
470	$H_2CCCH+CH_2=C_4H_4+H$	8.00E+13	0	0		LS97
471	$H_2CCCH+CH_2(S)=C_4H_4+H$	8.00E+13	0	0		LS97
472	$C_2H_2+C_2H=C_4H_2+H$	1.20E+14	0	0		LS97
473	$C_2H_4+C_2H=C_4H_4+H$	1.21E+13	0	0		LS97
474	$C_2H_3+C_2H=C_4H_4$	1.00E+14	0	0		LS97
475	$C_2H+C_4H_2=C_6H_2+H$	1.20E+14	0	0		LS97
476	$C_2H+C_6H_2=C_8H_2+H$	1.20E+14	0	0		LS97
477	$C_2H+C_2H=C_4H+H$	1.00E+14	0	0		LS97
478	$C_4H+H_2=C_4H_2+H$	4.07E+05	2.4	840		LS97
479	$C_4H+C_2H_2=C_6H_2+H$	1.20E+14	0	0		LS97
480	$C_4H+C_4H_2=C_8H_2+H$	1.20E+14	0	0		LS97
481	$C_4H_2=C_4H+H$	7.80E+14	0	502400		LS97
482	$C_4H_2+C_4H_2=C_8H_2+H+H$	1.50E+14	0	234500		LS97

483	$C_2H_2+C_4H_2=C_6H_2+H+H$	1.50E+14	0	234500		LS97
484	$C_2H_2+C_6H_2=C_8H_2+H+H$	1.50E+14	0	234500		LS97
485	$C_4H_2+O=c-C_3H_2+CO$	9.00E+11	0	0		LS97
486	$C_4H_2+OH=C_4H_2O+H$	6.69E+12	0	-1716		LS97
487	$C_4H_2O+OH=C_2H_2+CO+CO+H$	1.00E+15	0	0		LS97
488	$n-C_4H_3(+M)=C_4H_2+H(+M)$	1.00E+14	0	150720		LS97
	Low pressure limit:	1.00E+14	0	126000		
489	$n-C_4H_3+H=C_4H_2+H_2$	8.13E+13	0	0		LS97
490	$n-C_4H_3+OH=C_4H_2+H_2O$	3.00E+13	0	0		LS97
491	$H_2CCCCH=n-C_4H_3$	1.50E+13	0	283450		LS97
492	$H_2CCCCCH(+M)=C_4H_2+H(+M)$	1.00E+14	0	230270		LS97
	Low pressure limit:	2.00E+15	0	201000		
493	$H_2CCCCCH+H=C_4H_2+H_2$	8.13E+13	0	0		LS97
494	$H_2CCCCCH+O=C_4H_2+OH$	2.00E+13	0	0		LS97
495	$H_2CCCCCH+OH=C_4H_2+H_2O$	3.00E+13	0	0		LS97
496	$H_2CCCCCH+O_2=C_4H_2+HO_2$	1.00E+12	0	12550		LS97
497	$C_4H_4=H_2CCCCCH+H$	8.63E+09	0	246860		LS97
498	$C_4H_4+H=n-C_4H_3+H_2$	2.00E+07	2	25170		LS97
499	$C_4H_4+O=C_3H_4+CO$	2.95E+12	0	0		LS97
500	$C_4H_4+OH=n-C_4H_3+H_2O$	1.00E+07	2	12600		LS97
501	$C_4H_4+C_2H=H_2CCCCCH+C_2H_2$	3.98E+13	0	0		LS97
502	$C_4H_4+CH=C_5H_5$	8.00E+13	0	0		LS97
503	$C_3H_4+CH=C_4H_4+H$	2.77E+14	0	0		LS97
504	$p-C_3H_4+CH=C_4H_4+H$	2.77E+14	0	0		LS97
505	$(1,2)-C_4H_5(+M)=C_4H_4+H(+M)$	1.00E+14	0	209200		LS97
	Low pressure limit:	2.00E+15	0	176000		
506	$(1,2)-C_4H_5+H=C_4H_4+H_2$	1.00E+14	0	0		LS97
507	$(1,2)-C_4H_5+OH=C_4H_4+H_2O$	2.00E+07	2	4180		LS97
508	$(1,2)-C_4H_5+O=CH_2CO+C_2H_3$	1.81E+14	0	0		LS97
509	$(1,2)-C_4H_5+O_2=C_2H_3CO+CH_2O$	4.15E+10	0	10500		LS97
510	$(1,2)-C_4H_5=(1,3)-C_4H_5$	1.50E+13	0	283450		LS97
511	$(1,3)-C_4H_5(+M)=C_4H_4+H(+M)$	1.00E+14	0	154900		LS97

	Low pressure limit:	1.00E+14	0	126000		
512	C2H2+C2H3=(1,3)-C4H5	9.30E+38	-8.8	50241.6		LS97
513	(1,3)-C4H5+H=C4H4+H2	1.00E+14	0	0		LS97
514	(1,3)-C4H5+OH=C4H4+H2O	2.00E+07	2	4180		LS97
515	(1,3)-C4H5+O=C3H4+HCO	1.81E+14	0	0		LS97
516	(1,3)-C4H5+O2=c-C2H3O+CH2CO	2.00E+12	0	0		LS97
517	(1,3)-C4H5+O2=C2H3CHO+HCO	5.00E+11	0	0		LS97
518	(1,3)-C4H5+O2=C4H4O+OH	5.00E+11	0	0		LS97
519	(1,3)-C4H5+HO2=C3H4+HCO+OH	8.91E+12	0	0		LS97
520	i-C4H5=(1,3)-C4H5	1.50E+13	0	283450		LS97
521	i-C4H5(+M)=C4H4+H(+M)	1.00E+14	0	209340		LS97
	Low pressure limit:	2.00E+15	0	1.7600		
522	i-C4H5+H=C4H4+H2	1.00E+14	0	0		LS97
523	i-C4H5+OH=C4H4+H2O	2.00E+07	2	4180		LS97
524	i-C4H5+O=CH2CO+C2H3	1.81E+14	0	0		LS97
525	i-C4H5+O2=c-C2H3O+CH2CO	4.15E+10	0	10500		LS97
526	(1,2)-C4H6=H2CCCH+CH3	2.00E+11	0	248900		LS97
527	(1,2)-C4H6=i-C4H5+H	4.20E+15	0	387100		LS97
528	(1,2)-C4H6+H=C2H3+C2H4	4.00E+11	0	0		LS97
529	(1,2)-C4H6+H=(1,2)-C4H5+H2	1.00E+14	0	60710		LS97
530	(1,2)-C4H6+H=C3H4+CH3	6.00E+12	0	8786		LS97
531	(1,2)-C4H6+O=C2H3CO+CH3	3.58E+12	0	0		LS97
532	(1,2)-C4H6+OH=(1,2)-C4H5+H2O	1.62E+13	0	0		LS97
533	(1,2)-C4H6+CH3=(1,2)-C4H5+CH4	7.00E+13	0	25000		LS97
534	(1,2)-C4H6+H2CCCH=(1,2)-C4H5+C3H4	1.00E+13	0	25000		LS97
535	(1,2)-C4H6+H2CCCH=(1,2)-C4H5+p-C3H4	1.00E+13	0	25000		LS97
536	C2H3+C2H3=C4H6	1.00E+13	0	0		LS97
537	C4H6=i-C4H5+H	4.20E+15	0	414216		LS97
538	C4H6+H=(1,3)-C4H5+H2	6.30E+10	0.7	25100		LS97
539	C4H6+H=C2H3+C2H4	5.00E+11	0	0		LS97
540	C4H6+H=C3H4+CH3	6.00E+12	0	29710		LS97
541	C4H6+O=c-C4H6O	6.30E+08	1.4	-3592		LS97

542	C4H6+O=CH2CO+C2H4	1.00E+12	0	0		LS97
543	C4H6+O=p-C3H4+CH2O	1.00E+12	0	0		LS97
544	C4H6+OH=(1,3)-C4H5+H2O	2.00E+07	2	20930		LS97
545	C4H6+OH=C3H5+CH2O	2.81E+12	0	-3660		LS97
546	C4H6+OH=C2H3CHO+CH3	2.81E+12	0	-3660		LS97
547	C4H6+OH=CH2HCO+C2H4	2.81E+12	0	-3660		LS97
548	C4H6+O2=(1,3)-C4H5+HO2	4.00E+13	0	242000		LS97
549	C4H6+HO2=C2H3CHO+CH2O+H	1.30E+12	0	62600		LS97
550	C4H6+C2H3=(1,3)-C4H5+C2H4	6.31E+13	0	60700		LS97
551	C4H6+CH3=(1,3)-C4H5+CH4	7.00E+13	0	25000		LS97
552	C4H6+H2CCCH=(1,3)-C4H5+C3H4	2.00E+12	0	75312		LS97
553	C4H6+H2CCCH=(1,3)-C4H5+p-C3H4	1.00E+13	0	75312		LS97
554	CH2(S)+p-C3H4=c-C4H6	1.60E+14	0	0		LS97
555	c-C4H6=C4H6	3.00E+13	0	177000		LS97
556	c-C4H6=(1,2)-C4H6	3.00E+13	0	183000		LS97
557	c-C4H6=(2)-C4H6	5.25E+12	0	158000		LS97
558	C3H4+CH2(S)=c-C4H6	1.60E+14	0	0		LS97
559	C3H4+CH2=c-C4H6	1.60E+13	0	0		LS97
560	p-C3H4+CH2=c-C4H6	1.60E+13	0	0		LS97
561	(2)-C4H6=C4H6	3.00E+13	0	271960		LS97
562	(2)-C4H6=(1,2)-C4H6	3.00E+13	0	280328		LS97
563	(2)-C4H6+H=p-C3H4+CH3	6.50E+04	2.5	4184		LS97
564	(2)-C4H6+O=C3H6+CO	6.00E+13	0	7480		LS97
565	(1)-C4H6=(1,2)-C4H6	2.50E+13	0	271960		LS97
566	(1)-C4H6=H2CCCH+CH3	3.00E+13	0	317147		LS97
567	(1)-C4H6+H=C3H4+CH3	1.30E+05	2.5	4184		LS97
568	(1)-C4H6+H=C2H5+C2H2	6.50E+04	2.5	4184		LS97
569	(1)-C4H6+O=C3H6+CO	2.00E+13	0	6940		LS97
570	C4H4O=p-C3H4+CO	1.78E+15	0	324258		LS97
571	C4H4O=CH2CO+C2H2	5.01E+14	0	324258		LS97
572	c-C4H6O=C3H5CHO	1.35E+15	0	211707		LS97
573	c-C4H6O=c-C2H3O+C2H3	1.00E+16	0	284512		LS97

574	C3H5CHO=C3H6+CO	1.09E+16	0	305433		LS97
575	n-C4H3+CH=1-C5H3+H	1.60E+14	0	0		LS97
576	H2CCCCCH+CH=1-C5H3+H	1.60E+14	0	0		LS97
577	n-C4H3+CH2(S)=1-C5H4+H	1.60E+14	0	0		LS97
578	n-C4H3+CH2=1-C5H4+H	1.60E+14	0	0		LS97
579	H2CCCCCH+CH2(S)=1-C5H4+H	1.60E+14	0	0		LS97
580	H2CCCCCH+CH2=1-C5H4+H	1.60E+14	0	0		LS97
581	C4H2+CH2(S)=1-C5H3+H	7.00E+13	0	0		LS97
582	C4H2+CH2=1-C5H3+H	7.00E+13	0	0		LS97
583	C4H2+CH=1-C5H2+H	8.00E+13	0	0		LS97
584	1-C5H4+H=1-C5H3+H2	1.00E+13	0	0		LS97
585	1-C5H4+OH=-C5H3+H2O	1.00E+13	0	83680		LS97
586	1-C5H4+CH=1-C6H4+H	8.00E+13	0	0		LS97
587	1-C5H3+H=1-C5H4	1.00E+13	0	0		LS97
588	1-C5H3+H=1-C5H2+H2	1.00E+13	0	0		LS97
589	1-C5H3+O=H2CCCCCH+CO	1.00E+14	0	0		LS97
590	1-C5H3+OH=1-C5H2+H2O	1.00E+13	0	0		LS97
591	1-C5H3+CH2(S)=1-C6H4+H	7.00E+13	0	0		LS97
592	1-C5H3+CH2=1-C6H4+H	7.00E+13	0	0		LS97
593	1-C5H2+H=C5H+H2	1.00E+14	0	0		LS97
594	1-C5H2+OH=C4H2+HCO	1.00E+13	0	0		LS97
595	C5H+O=C4H+CO	6.80E+13	0	0		LS97
596	C5H+OH=C4H2+CO	6.80E+13	0	0		LS97
597	C5H+O2=C3H+CO+CO	3.29E+21	-3.3	12000		LS97
598	C3H5+C2H2=C5H6+H	4.00E+14	0	104140		LS97
599	C4H4+CH2(S)=C5H6	7.00E+13	0	0		LS97
600	C4H4+CH2=C5H6	7.00E+13	0	0		LS97
601	C5H6+H=C5H5+H2	2.19E+08	1.8	12550		LS97
602	C5H6+H=C5H7	2.40E+73	-17.9	131796		AL00
603	C5H6+O=C5H5+OH	1.81E+13	0	12870		LS97
604	C5H6+O=C5H5O+H	8.90E+12	-0.1	2469		AL00
	DUPLICATE					

605	C5H6+O=C5H5O+H	5.60E+12	-0.1	839		
	DUPLICATE					
606	C5H6+OH=C5H5+H2O	3.43E+09	1.2	-1870		LS97
607	C5H6+HO2=C5H5+H2O2	2.00E+12	0	48780		LS97
608	C5H6+O2=C5H5+HO2	2.00E+13	0	104600		LS97
609	C5H5+H=C5H6	5.00E+14	0	0	est	LS97
610	C5H5+O=(1,3)-C4H5+CO	1.00E+14	0	0		LS97
611	C5H5+O=C5H5O	1.00E+13	0	0		LS97
612	C5H5+OH=C5H4OH+H	3.50E+57	-12.2	202296		AL00
613	C5H5+OH=C5H5OH	6.50E+14	-0.8	-11422		AL00
	DUPLICATE					
614	C5H5+OH=C5H5OH	1.10E+43	-8.8	78366		
	DUPLICATE					
615	C5H5+OH=C5H5OH	1.10E+59	-13.1	139955		
	DUPLICATE					
616	C5H5+HO2=C5H5O+OH	6.30E+29	-4.7	48744		AL00
617	C5H5+O2=C4H4O+HCO	1.20E+19	-2.5	45898		AL00
618	C5H5O=(1,3)-C4H5+CO	4.50E+11	0	183680		LS97
619	C5H5O=C5H4O+H	2.90E+32	-6.5	88784		AL00
620	C5H5OH+H=C5H4OH+H2	3.20E+12	0	0		AL00
621	C5H5OH+H=C5H5O+H2	4.00E+13	0	25497		AL00
622	C5H5OH+O=C5H4OH+OH	4.70E+11	0	0		AL00
623	C5H5OH+O=C5H5O+OH	1.00E+13	0	19594		AL00
624	C5H5OH+OH=C5H4OH+H2O	5.50E+12	0	7242		AL00
625	C5H5OH+OH=C5H5O+H2O	1.00E+13	0	19594		AL00
626	C5H5OH+HO2=C5H4OH+H2O2	3.60E+03	2.5	44062		AL00
627	C5H5OH+HO2=C5H5O+H2O2	1.00E+13	0	66107		AL00
628	C5H4OH=C5H4O+H	2.10E+13	0	200830		LS97
629	C5H4OH+H=C5H4O+H2	2.10E+13	0	223956		AL00
630	C5H4OH+H=C5H5OH	1.00E+14	0	0		AL00
631	C5H4OH+O2=C5H4O+HO2	3.00E+03	0	20920		AL00
632	C5H4O=CO+C2H2+C2H2	1.00E+15	0	326570		LS97

633	C5H4O+H=(1,3)-C4H5+CO	2.10E+61	-13.3	170749		AL00
634	C5H4O+O=C4H4+CO2	1.00E+13	0	8368		AL00
635	C5H6=l-C5H6	1.00E+14	0	235000		LS97
636	C5H5=l-C5H5	1.00E+14	0	334000		LS97
637	H2CCCH+C2H2=l-C5H5	1.00E+10	0	0		LS97
638	l-C5H5+H=l-C5H6	1.00E+13	0	0		LS97
639	l-C5H6+H=l-C5H5+H2	1.00E+12	0	0		LS97
640	l-C5H6+O=C3H2O+C2H3+H	2.00E+13	0	126000		LS97
641	l-C5H6+OH=l-C5H5+H2O	1.00E+13	0	0		LS97
642	l-C5H5+H=l-C5H4+H2	1.00E+13	0	0		LS97
643	l-C5H5+O=i-C4H5+CO	1.00E+14	0	0		LS97
644	l-C5H5+OH=l-C5H4+H2O	1.00E+13	0	0		LS97
645	l-C5H5+O2=C2H3+HCCO+HCO	1.00E+12	0	155000		LS97
646	C5H7=l-C5H7	3.20E+15	0	165268		LS97
647	l-C5H7+O2=C2H3CHO+CH2HCO	1.20E+36	-7.2	140582		LS97
648	H2CCCH+c-C3H2=l-C6H4+H	1.00E+13	0	0		LS97
649	H2CCCH+H2CCCH=(1,2)-C6H6	1.00E+13	0	0		LS97
650	H2CCCH+H2CCCH=(1,5)-C6H6	1.00E+13	0	0		LS97
651	H2CCCH+H2CCCH=(1,2,4,5)-C6H6	1.00E+13	0	0		LS97
652	H2CCCH+C3H4=l-C6H7	3.00E+11	0	12560		LS97
653	n-C4H3+C2H2=(1,3)-C6H5	4.12E+06	1.6	10467		LS97
654	C4H4+C2H3=A1+H	1.90E+12	0	10500		LS97
655	(1,3)-C4H5+C2H2=l-C6H7	1.72E+06	1.8	9378		LS97
656	C4H6+C2H3=c-C6H8+H	5.60E+11	0	6900		LS97
657	c-C6H8=A1+H2	1.00E+06	0	0		LS97
658	c-C6H8=c-C6H7+H	5.01E+15	0	303746		LS97
659	C5H5+CH3=f-C6H6+H2					LR03
	Rate coefficient at P=1.00E-02 atm	4.89E+09	0	57581		
	Rate coefficient at P=1.00E+00 atm	1.15E+10	0	69744		
	Rate coefficient at P=1.00E+01 atm	3.67E+10	0	85802		
	Rate coefficient at P=1.00E+02 atm	1.99E+11	0	110973		
660	A1+H=A1-+H2	2.50E+14	0	66940		LS97

661	A1+H=c-C6H7	4.00E+13	0	18042		LS97
662	A1+O=A1-+OH	2.00E+13	0	61520		LS97
663	A1+O=C6H5O+H	2.40E+13	0	19539		LS97
664	A1+OH=A1-+H2O	1.63E+08	1.4	6100		LS97
665	A1+OH=C6H5OH+H	1.32E+13	0	44315		LS97
666	A1+CH3=A1-+CH4	4.36E-04	5	51497		LS97
667	A1+HO2=A1-+H2O2	5.50E+12	0	120918		LS97
668	A1+O2=A1-+HO2	6.30E+13	0	251040		BA05
669	A1-+H=A1	7.83E+13	0	0		LS97
670	A1-=(1,3)-C6H5	4.00E+13	0	303400		LS97
671	A1-+c-C6H4+H	3.00E+13	0	372376		LS97
672	A1-+H=c-C6H4+H2	1.50E+14	0	0		LS97
673	A1-+O=c-C6H4+OH	2.00E+13	0	0		LS97
674	A1-+OH=c-C6H4+H2O	2.00E+13	0	0		LS97
675	A1-+HO2=C6H5O+OH	5.00E+13	0	4186		LS97
676	A1-+O2=C6H5O+O	2.60E+13	0	25610		FR94
677	A1-+O2=o-C6H4O2+H	3.00E+13	0	37577		FR94
678	C6H5O=C5H5+CO	4.50E+11	0	183680		LS97
679	C6H5O+H(+M)=C6H5OH(+M)	2.50E+14	0	0	p, 12	WF97
	Low pressure limit:	1.00E+94	-21.8	58200		
680	C6H5O+H=C5H6+CO	1.10E+53	-10.7	173278		TF96
681	C6H5O+O=p-C6H4O2+H	2.55E+13	0	0		VU11
682	C6H5O+O=o-C6H4O2+H	2.55E+13	0	0		VU11
683	C6H5O+O=C5H5+CO2	1.70E+13	0	0		LS97
684	C6H5OH+HO2=C6H5O+H2O2	1.00E+12	0	4184		AL00
685	C6H5OH+CH3=C6H5O+CH4	1.80E+11	0	32317		MW65
686	C6H5OH+O2=C6H5O+HO2	1.13E+13	0	158992		AL00
687	C6H5OH+C5H5=C6H5O+C5H6	2.67E+14	0	105620		LS97
688	C6H5OH+A1-=C6H5O+A1	4.90E+12	0	18410		AL00
689	p-C6H4O2=C5H4O+CO	3.70E+11	0	246856		AL98
690	o-C6H4O2=C5H4O+CO	1.00E+12	0	167360		AL00
691	C6H3+H=C6H2+H2	1.00E+14	0	0		LS97

692	C6H3+O=C6H2+OH	2.00E+13	0	0		LS97
693	C6H3+OH=C6H2+H2O	2.00E+13	0	0		LS97
694	l-C6H4+H=C6H3+H2	1.00E+14	0	0		LS97
695	l-C6H4+O=C6H3+OH	2.00E+13	0	0		LS97
696	l-C6H4+OH=C6H3+H2O	2.00E+13	0	0		LS97
697	c-C6H4=l-C6H4	1.00E+12	0	138072		LS97
698	(1,3)-C6H5=l-C6H4+H	2.50E+58	-13.8	208000		LS97
699	(1,3)-C6H5+H=l-C6H4+H2	1.00E+14	0	0		LS97
700	(1,3)-C6H5+O=l-C6H4+OH	2.00E+13	0	0		LS97
701	(1,3)-C6H5+OH=l-C6H4+H2O	2.00E+13	0	0		LS97
702	(1,3)-C6H5=(1,5)-C6H5	1.00E+11	0	0		LS97
703	(1,5)-C6H5=l-C6H4+H	6.00E+11	0	188000		LS97
704	(1,5)-C6H5+H=l-C6H4+H2	1.00E+14	0	0		LS97
705	(1,5)-C6H5+O=l-C6H4+OH	2.00E+13	0	0		LS97
706	(1,5)-C6H5+OH=l-C6H4+H2O	2.00E+13	0	0		LS97
707	(1,5)-C6H6=(1,2,4,5)-C6H6	5.40E+11	0	149660		LS97
708	(1,2,4,5)-C6H6=m-C6H6	5.00E+11	0	92000		LS97
709	(1,2,4,5)-C6H6=f-C6H6	5.00E+11	0	132400		LS97
710	m-C6H6=f-C6H6	4.26E+13	0	206000		LS97
711	(1,2)-C6H6=f-C6H6	5.00E+11	0	144000		LS97
712	(1,5)-C6H6=(1,3)-C6H6	1.00E+12	0	224000		LS97
713	f-C6H6=(1,3)-C6H6	1.00E+13	0	342000		LS97
714	(1,3)-C6H6=A1	5.00E+11	0	200000		LS97
715	f-C6H6=A1	7.58E+13	0	309000		LS97
716	(1,5)-C6H6=(1,5)-C6H5+H	1.40E+15	0	326600		LS97
717	(1,2)-C6H6=(1,5)-C6H5+H	7.00E+14	0	326600		LS97
718	(1,2)-C6H6+H=(1,5)-C6H5+H2	1.00E+14	0	0		LS97
719	(1,2)-C6H6+O=(1,5)-C6H5+OH	2.00E+13	0	0		LS97
720	(1,2)-C6H6+OH=(1,5)-C6H5+H2O	2.00E+13	0	0		LS97
721	(1,5)-C6H6+H=(1,5)-C6H5+H2	1.00E+14	0	0		LS97
722	(1,5)-C6H6+O=(1,5)-C6H5+OH	2.00E+13	0	0		LS97
723	(1,5)-C6H6+OH=(1,5)-C6H5+H2O	2.00E+13	0	0		LS97

724	(1,3)-C6H6+H=(1,3)-C6H5+H2	1.00E+14	0	46000		LS97
725	(1,3)-C6H6+O=(1,3)-C6H5+OH	2.00E+13	0	0		LS97
726	(1,3)-C6H6+OH=(1,3)-C6H5+H2O	2.00E+13	0	12600		LS97
727	c-C6H7=l-C6H7	3.00E+14	0	209200		LS97
728	i-C4H5+C3H4=C7H8+H	2.00E+11	0	15380.9		SF09
729	i-C4H5+H2CCCH=C7H7+H	1.50E+35	-7.2	35201.5		SF09
730	A1+CH2=C7H8	1.70E+13	0	36332.2		SF09
731	A1+CH2(S)=C7H8	4.00E+13	0	36332.2		SF09
732	C7H8=A1-+CH3	1.40E+16	0	414868.6		SF09
733	C7H8+O2=C7H7+HO2	1.00E+14	0	172099.8		SF09
734	C7H8+O=C7H7+OH	6.30E+11	0	0		SF09
735	C7H8+H=A1+CH3	1.20E+13	0	21200.7		SF09
736	C7H8+H=C7H7+H2	6.00E+13	0	34087.4		SF09
737	C7H8+OH=C7H7+H2O	5.18E+09	1	3658.2		SF09
738	C7H8+HO2=C7H7+H2O2	4.00E+11	0	62188.7		SF09
739	C7H8+CH3=C7H7+CH4	3.16E+12	0	46475.3		SF09
740	C7H8+C2H3=C7H7+C2H4	4.00E+12	0	33921.1		SF09
741	C7H8+H2CCCH=C7H7+C3H4	1.60E+12	0	63020.1		SF09
742	C7H8+C3H5=C7H7+C3H6	5.00E+12	0	62188.7		SF09
743	C7H8+C5H5=C7H7+C5H6	1.60E+12	0	46392.1		SF09
744	C7H8+A1=C7H7+A1	7.94E+13	0	46525.1		SF09
745	A1-+CH3=C7H7+H	5.00E+13	0	0		SF09
746	C7H7=C4H4+H2CCCH	2.00E+15	0	349188		SF09
747	C7H7=C5H5+C2H2	5.10E+13	0	302629.6		SF09
748	C7H7+O=A1+HCO	3.50E+13	0	0		SF09
749	C7H7+O=A1-+CH2O	3.50E+13	0	0		SF09
750	C7H7+H=C7H8	2.60E+14	0	0		SF09
751	C7H7+HO2=A1+HCO+OH	3.50E+13	0	0		SF09
752	C7H7+HO2=A1-+CH2O+OH	1.17E+14	0	0		SF09
753	C7H7+H+OH=A1+CH2OH	1.20E+13	0	21549.9		SF09
754	i-C4H5+C4H2=A1C2H+H	3.16E+11	0	7482.6		SF09
755	A1C2H+H(+M)=A1C2H(+M)	1.00E+14	0	0	q, 13	SF09

	Low pressure limit:	6.60E+75	-16.3	7000		
756	H2CCCCH+C4H2=A1C2H-	9.60E+70	-17.8	130197.2		SF09
757	A1+C4H2=A1C2H+C2H	2.00E+11	0	0		SF09
758	A1+C2H3=A1C2H+H2	7.90E+12	0	26604.8		SF09
759	A1+C4H4=A1C2H+C2H3	3.20E+11	0	5656.5		SF09
760	A1+C2H=A1C2H+H	1.00E+12	0	0		SF09
761	A1+C2H=A1C2H	5.24E+14	-0.5	2494.2		SF09
762	A1C2H+O=A1C2H+OH	1.10E+13	0	34087.4		SF09
763	A1C2H+O=A1-HCCO	2.10E+07	2	7898.3		SF09
764	A1C2H+O=C6H5O+C2H	2.20E+13	0	18789.6		SF09
765	A1C2H+H=A1C2H	7.80E+13	0	0		SF09
766	A1C2H+H=A1C2H+H2	2.70E+13	0	40588.9		SF09
767	A1C2H+H=A1+C2H2	2.00E+14	0	40588.9		SF09
768	A1C2H+H=n-C8H7	3.00E+43	-9.2	63286.2		SF09
769	A1C2H+OH=A1C2H+H2O	2.10E+13	0	19122.2		SF09
770	A1C2H+OH=A1+CH2CO	2.18E-04	4.5	-4157		SF09
771	A1C2H+OH=A1+HCCO	2.44E+03	3	46342.2		SF09
772	A1C2H+C2H=A1C2H+C2H2	2.00E+13	0	0		SF09
773	2C4H4=A1C2H3	1.80E+20	-1.9	168192.2		SF09
774	i-C4H5+C4H4=A1C2H3+H	3.16E+11	0	2494.2		SF09
775	C5H5+H2CCCH=A1C2H3	3.00E+36	-7.2	35201.5		SF09
776	C5H5+H2CCCH=A1C2H3*+H	3.00E+35	-7.2	35201.5		SF09
777	A1+C2H3=A1C2H3+H	7.90E+11	0	26604.8		SF09
778	A1+C2H3=A1C2H3	1.06E+26	-4	22032.1		SF09
779	A1+C2H4=A1C2H3+H	2.51E+12	0	25731.8		SF09
780	A1+C4H4=A1C2H3+C2H	3.20E+11	0	7961		SF09
781	A1+C4H6=A1C2H3+C2H3	3.20E+11	0	7961		SF09
782	C7H7+CH2=A1C2H3+H	2.40E+14	0	0		SF09
783	A1C2H3+H=n-C8H7+H2	6.65E+06	2.5	50881.7		SF09
784	A1C2H3+H=A1C2H3*+H2	3.03E+02	3.3	23861.2		SF09
785	A1C2H3+O=A1+CH2HCO	3.00E+08	1.4	3741.3		SF09
786	A1C2H3+O=A1+CH3+CO	1.92E+07	1.8	914.5		SF09

787	A1C2H3+O=C2H3+C6H5O	2.20E+13	0	18831.2		SF09
788	A1C2H3+O=n-C8H7+OH	7.55E+06	1.9	15630.3		SF09
789	A1C2H3+OH=n-C8H7+H2O	3.10E+06	2	14258.5		SF09
790	A1C2H3+OH=>C6H5O+C2H4	1.30E+13	0	44064.2		SF09
791	A1C2H3+OH=A1C2H3*+H2O	1.63E+08	1.4	6092.2		SF09
792	A1C2H3+OH=C7H7+CH2O	1.40E+12	0	0		SF09
793	A1C2H3+O2=C6H5O+CH2HCO	1.88E+11	0	31249.8		SF09
794	A1C2H3*+O2=C6H5O+CH2CO	1.88E+12	0	31249.8		SF09
795	A1C2H3*+H(+M)=A1C2H3(+M)	1.00E+14	0	0	r, 13	SF09
	Low pressure limit:	6.60E+75	-16.3	7000		
796	C5H5+H2CCCCH=n-C8H7+H	1.50E+35	-7.2	35201.5		SF09
797	A1+C2H=n-C8H7	7.00E+38	-8	68174.8		SF09
798	A1+C2H2=n-C8H7	4.00E+13	0	48869.7		SF09
799	A1+C2H3=n-C8H7+H	9.40E+00	4.1	96583.7		SF09
800	n-C8H7+M=A1C2H+H+M	2.00E+17	0	166280		SF09
801	n-C8H7+H=A1C2H3	5.40E+12	0	10059.9		SF09
802	n-C8H7+H=A1C2H+H2	1.00E+13	0	0		SF09
803	n-C8H7+OH=A1C2H+H2O	1.00E+13	0	0		SF09
804	C5H5+H2CCCCH=INDENE	1.50E+36	-7.2	35201.5		SF09
805	C5H5+C4H4=INDENE+H	3.30E+33	-5.7	106003.5		SF09
806	A1+H2CCCH=INDENE	6.46E+12	0	0		SF09
807	A1+C3H4=INDENE+H	1.00E+16	0	138012.4		SF09
808	INDENE=INDENYL+H	1.10E+15	0	322583.2		SF09
809	INDENE+O=INDENYL+OH	5.00E+13	0	0		SF09
810	INDENE+O=C7H7+HCCO	2.00E+13	0	16628		SF09
811	INDENE+H=INDENYL+H2	5.00E+13	0	0		SF09
812	INDENE+H=C7H7+C2H2	3.00E+14	0	191222		SF09
813	INDENE+H=A1C2H+CH3	4.00E+14	0	191222		SF09
814	INDENE+H=A1+H2CCCH	2.00E+14	0	203693		SF09
815	INDENE+OH=C7H7+CH2CO	1.00E+13	0	41570		SF09
816	INDENE+OH=A1C2H+CH3O	1.00E+13	0	41570		SF09
817	INDENE+OH=INDENYL+H2O	5.00E+13	0	0		SF09

818	INDENE+CH3=INDENYL+CH4	1.00E+13	0	58198		SF09
819	INDENE+H2CCCH=INDENYL+C3H4	7.80E+10	0	23031		SF09
820	INDENE+A1-=INDENYL+A1	5.00E+11	0	24942		SF09
821	INDENE+C7H7=INDENYL+C7H8	1.00E+11	0	29099		SF09
822	INDENYL=C5H5+C4H2	5.00E+13	0	311775		SF09
823	INDENYL=>C2H2+C4H2+H2CCCH	1.00E+14	0	311775		SF09
824	INDENYL+O=n-C8H7+CO	1.00E+14	0	0		SF09
825	INDENYL+O=A1C2H3*+CO	1.00E+14	0	0		SF09
826	INDENYL+HO2=>n-C8H7+CO+OH	1.00E+13	0	0		SF09
827	INDENYL+HO2=>A1C2H+CO+H2O	1.00E+13	0	0		SF09
828	INDENYL+HO2=>A1C2H3*+CO+OH	1.00E+13	0	0		SF09
829	A1+A1=P2+H	1.10E+23	-2.9	61939.3		SF09
830	2A1-=P2	2.00E+19	-2	12055.3		SF09)
831	2A1-=P2+H	2.30E-01	4.6	120553		SF09
832	P2=P2+H	1.10E+19	-2.7	476392.2		SF09
833	P2=INDENE+c-C3H2	2.50E+12	0	374130		SF09
834	P2+O2=A2+HCO+CO	2.00E+12	0	30761.8		SF09
835	P2+H=P2+H2	2.50E+14	0	66512		SF09
836	P2+OH=P2+H2O	1.60E+08	1.4	6401.8		SF09
837	i-C4H5+A1=A2+H2+H	5.00E+11	0	12499.9		SF09
838	2C5H5=A2+2H	4.30E+13	0	40641.3		SF09
839	2C5H5=A2+H2	4.30E+36	-6.3	189850.2		SF09
840	A1+H2CCCH=A2	3.18E+23	-3.2	17708.8		SF09
841	A1+H2CCCH=A2+H	2.00E-10	7.1	6536.4		SF09
842	A1+C4H4=A2+H	3.30E+33	-5.7	106003.5		SF09
843	C7H7+H2CCCH=A2+2H	6.00E+11	0	0		SF09
844	A1C2H+C2H2=A2-	4.00E+13	0	42401.4		SF09
845	A1C2H3*+C2H2=A2+H	1.60E+16	-1.3	27436.2		SF09
846	n-C8H7+C2H2=A2+H	1.60E+16	-1.3	22447.8		SF09
847	INDENYL+CH3=A2+H2	3.00E+18	0	303461		SF09
848	INDENE+CH2=A2+2H	2.00E+13	0	33339.1		SF09
849	INDENE+CH2(S)=A2+2H	4.00E+13	0	33339.1		SF09

850	A2+O=CH2CO+A1C2H	2.20E+13	0	18831.2		SF09
851	A2+O=>INDENYL+CO+H	3.60E+14	0	183681.2		SF09
852	A2+O=n-C8H7+HCCO	2.00E+13	0	16628		SF09
853	A2+O=A1C2H3*+HCCO	2.00E+13	0	16628		SF09
854	A2+H=A2+H2	2.50E+14	0	66512		SF09
855	A2+OH=A2+H2O	2.10E+13	0	19122.2		SF09
856	A2+OH=>A1C2H+CH2CO+H	1.30E+13	0	44064.2		SF09
857	A2+CH3=A2+CH4	2.00E+12	0	62604.4		SF09
858	A2+C2H=A2+C2H2	5.00E+13	0	66512		SF09
859	A2+C2H=A2C2H+H	5.00E+13	0	0		SF09
860	A2+O2=>A1C2H+HCO+CO	2.00E+13	0	30761.8		SF09
861	A2+O=>INDENYL+CO	1.00E+14	0	0		SF09
862	A2+H=A2	7.80E+13	0	0		SF09
863	A2+HO2=>INDENYL+CO+OH	1.00E+13	0	0		SF09
864	A2+C2H2=A2C2H+H	1.30E+24	-3.1	93948.2		SF09
865	A2C2H+H=A2C2H*+H2	2.50E+14	0	66512		SF09
866	A2C2H+OH=A2+CH2CO	2.18E-04	4.5	-4157		SF09
867	A2C2H+OH=A2C2H*+H2O	2.10E+13	0	19122.2		SF09
868	INDENYL+H2CCCH=A2C2H+2H	6.00E+11	0	0		SF09
869	A2+CH2=A2CH3	2.20E+13	0	30595.5		SF09
870	A2+CH2(S)=A2CH3	4.40E+13	0	30595.5		SF09
871	A2CH3=A2+CH3	1.00E+16	0	405723.2		SF09
872	A2CH3=A2CH2+H	2.81E+15	0	371635.8		SF09
873	A2CH3+O2=A2CH2+HO2	3.00E+14	0	172997.7		SF09
874	A2CH3+O=A2CH2+OH	1.20E+13	0	5379.2		SF09
875	A2CH3+H=A2CH2+H2	3.98E+02	3.4	12969.8		SF09
876	A2CH3+H=A2+CH3	1.20E+13	0	21200.7		SF09
877	A2CH3+OH=A2CH2+H2O	5.19E+08	1	3658.2		SF09
878	A2CH3+HO2=A2CH2+H2O2	4.00E+11	0	58198		SF09
879	A2CH3+CH3=A2CH2+CH4	1.58E+12	0	45727		SF09
880	A2CH2+O=A2+CH2O	1.65E+14	0	0		SF09
881	A2CH2+HO2=A2+CH2O+OH	1.00E+13	0	0		SF09

882	A2CH2+CH2=A2C2H+H2+H	2.40E+14	0	0		SF09
883	A2CH2+H2CCCH=A3+2H	5.00E+12	0	0		SF09
884	A1C2H-+C4H4=A2R5+H	1.60E+16	-1.3	27436.2		SF09
885	A1C2H3*+C4H2=A2R5+H	1.60E+16	-1.3	22447.8		SF09
886	n-C8H7+C4H2=A2R5+H	1.60E+16	-1.3	22447.8		SF09
887	INDENYL+H2CCCH=A2R5+2H	8.30E+13	0	40641.3		SF09
888	INDENE+H2CCCH=A2R5+H+H2	5.10E+23	-2.9	66595.1		SF09
889	INDENYL+H2CCCH=A2R5+H2	9.50E+12	0	0		SF09
890	A2-+C2H2=A2R5+H	1.90E+31	-5.3	87297		SF09
891	A2C2H*+H=A2R5	5.00E+13	0	0		SF09
892	A2C2H+H=A2R5+H	4.60E+37	-7	96026.7		SF09
893	A2R5-+H(+M)=A2R5(+M)	1.00E+14	0	0	s, 13	SF09
	Low pressure limit:	6.60E+75	-16.3	3.5		
894	A2R5=A1C2H+C4H2	1.00E+10	0	332560		SF09
895	A2R5+O=A2R5-+OH	2.00E+13	0	61523.6		SF09
896	A2R5+O=A2-+HCCO	2.00E+13	0	16628		SF09
897	A2R5+H=A2R5-+H2	2.50E+14	0	66512		SF09
898	A2R5+OH=A2R5-+H2O	1.60E+08	1.4	6027.6		SF09
899	A2R5+OH=A2-+CH2CO	1.00E+13	0	41570		SF09
900	A1C2H+A1-+A3+H	1.10E+23	-2.9	66595.1		SF09
901	A1C2H-+A1=A3+H	1.10E+23	-2.9	66595.1		SF09
902	INDENYL+C5H5=A3+2H	4.30E+13	0	40641.3		SF09
903	INDENYL+C5H5=A3+H2	4.30E+36	-6.3	187314.4		SF09
904	A2-+C4H4=A3+H	3.30E+33	-5.7	106003.5		SF09
905	A2-+C4H2=A3-	3.30E+33	-5.7	106003.5		SF09
906	P2-+C2H2=A3+H	4.64E+06	2	30179.8		SF09
907	A2C2H*+C2H2=A3-	1.10E+62	-14.6	137596.7		SF09
908	A2R5-+C2H2=A3-	7.00E+37	-8	68174.8		SF09
909	A3=A2R5+C2H2	2.00E+11	0	374130		SF09
910	A3=A2+C4H2	1.00E+11	0	374130		SF09
911	A3+O=A2C2H+CH2CO	2.20E+13	0	22988.2		SF09
912	A3+O=A3-+OH	2.00E+13	0	61523.6		SF09

913	A3+O=HCCO+P2-	2.00E+13	0	16628		SF09
914	A3+H=A3-+H2	2.50E+14	0	66512		SF09
915	A3+OH=A3-+H2O	1.70E+12	1.4	6260.4		SF09
916	A3+OH=A2C2H+CH2CO+H	1.30E+13	0	41570		SF09
917	A3+OH=CH2CO+P2-	1.00E+13	0	41570		SF09
918	A3+CH3=A3-+CH4	2.00E+12	0	62604.4		SF09
919	A3+C2H=A3C2H+H	5.00E+13	0	0		SF09
920	A3C2H+H=A3C2H*+H2	3.03E+02	3.3	23861.2		SF09
921	A3C2H+OH=A3-+CH2CO	2.18E-04	4.5	-4157		SF09
922	A3-+O2=CO+HCO+A2R5	2.00E+12	0	30761.8		SF09
923	A3-+H=A3	1.00E+14	0	0		SF09
924	A3-+C2H2=A3C2H+H	1.20E+26	-3.4	125541.4		SF09
925	A3+CH2=A3CH3	2.20E+13	0	29897.1		SF09
926	A3+CH2(S)=A3CH3	4.20E+13	0	29897.1		SF09
927	A3CH2+H=A3-+CH3	1.00E+16	0	405723.2		SF09
928	A3CH3=A3CH2+H	2.81E+15	0	371635.8		SF09
929	A3CH3+O2=A3CH2+HO2	3.00E+14	0	172997.7		SF09
930	A3CH3+O=A3CH2+OH	1.20E+13	0	5341.7		SF09
931	A3CH2+O=A3-+CH2O	1.65E+14	0	0		SF09
932	A3CH3+H=A3CH2+H2	1.20E+14	0	34918.8		SF09
933	A3CH3+H=A3+CH3	1.20E+13	0	21200.7		SF09
934	A3CH3+OH=A3CH2+H2O	1.26E+13	0	10600.4		SF09
935	A3CH3+HO2=A3CH2+H2O2	4.00E+11	0	58198		SF09
936	A3CH3+CH3=A3CH2+CH4	1.58E+12	0	45727		SF09
937	A3CH2+HO2=A3-+CH2O+OH	8.00E+13	0	0		SF09
938	A3CH2+CH2=A4+H2+H	2.40E+14	0	0		SF09
939	A4=C4H2+A2R5	1.00E+11	0	374130		SF09
940	A1C2H+A1C2H-+A4+H	1.10E+24	-2.9	66595.1		SF09
941	n-C8H7+A1C2H-=>A4+2H	4.30E+14	0	40641.3		SF09
942	n-C8H7+A1C2H=>A4+H2+H	1.10E+24	-2.9	66595.1		SF09
943	A1C2H3*+A1C2H=>A4+H2+H	1.10E+24	-2.9	66595.1		SF09
944	A1C2H3*+A1C2H-+A4+H2	4.30E+37	-6.3	187314.4		SF09

945	INDENYL+C7H7=>A4+2H2	4.30E+37	-6.3	187314.4	SF09
946	2INDENYL=>A4+C2H2+H2	4.30E+36	-6.3	187314.4	SF09
947	A2+C6H=A4-	7.00E+37	-8	68174.8	SF09
948	A2+A1-=A4+H+H2	1.00E+11	0	20785	SF09
949	A2+A1=A4+H+H2	1.00E+12	0	20785	SF09
950	A2+A1=>A4+H2	4.30E+37	-6.3	187314.4	SF09
951	A2+C6H2=A4-	7.00E+37	-8	68174.8	SF09
952	A2C2H*+C4H4=A4+H	3.30E+33	-5.7	106003.5	SF09
953	A2R5+C4H2=A4-	7.00E+37	-8	68174.8	SF09
954	A2R5+H2CCCCH=A4	3.18E+23	-3.2	17708.8	SF09
955	A3+C2H2=A4+H	6.60E+24	-3.4	73994.6	SF09
956	A3C2H+H=A4+H	9.00E+38	-7.4	86465.6	SF09
957	A4+O=A3+HCCO	2.20E+13	0	18706.5	SF09
958	A4+H=A4+H2	2.50E+14	0	66512	SF09
959	A4+OH=A4+H2O	1.70E+08	1.4	6092.2	SF09
960	A4+OH=A3+CH2CO	1.30E+13	0	44064.2	SF09
961	A4+CH3=A4+CH4	3.03E+02	3.3	23861.2	SF09
962	A4+O2=2CO+A3-	2.00E+12	0	30761.8	SF09
963	A4+H=A4	1.00E+14	0	0	SF09
964	A4+C2H2=A4C2H+H	1.20E+26	-3.4	125541.4	SF09
965	A4C2H+H=A4C2H*+H2	2.50E+14	0	66512	SF09
966	A4C2H+H=BGHIF+H	4.60E+37	-7	96026.7	SF09
967	A4C2H*+H=BGHIF	5.00E+13	0	0	SF09
968	P2+C6H=C18H11	7.00E+37	-8	68174.8	SF09
969	P2+C6H2=BGHIF+H	1.10E+24	-2.9	66595.1	SF09
970	P2+C6H2=C18H11	7.00E+37	-8	68174.8	SF09
971	A3+C4H4=C18H12+H	3.30E+33	-5.7	106003.5	SF09
972	A3C2H*+C2H2=BGHIF+H	1.60E+16	-1.3	27436.2	SF09
973	BGHIF=A2R5+C6H2	1.00E+11	0	374130	SF09
974	A1C2H+A2=>BGHIF+H2+H	2.10E+24	-2.9	66595.1	SF09
975	A1C2H+A2=>BGHIF+H2+H	2.10E+24	-2.9	66595.1	SF09
976	INDENE+INDENYL=>C18H12+H2+H	1.10E+24	-2.9	66595.1	SF09

977	2INDENYL=>C18H12+2H	4.30E+14	0	40641.3	SF09
978	2INDENYL=>BGHIF+2H2	8.30E+38	-6.3	187314.4	SF09
979	A2+C8H2=BGHIF	6.47E+12	0	125541.4	SF09
980	A2C2H*+n-C8H7=BAPYR+H2	8.30E+38	-6.3	187314.4	SF09
981	A2C2H*+A1C2H3*=BAPYR+H2	8.30E+38	-6.3	187314.4	SF09
982	A2C2H+A1=C18H12+H	1.10E+24	-2.9	66595.1	SF09
983	A2C2H*+A1=C18H12+H	1.10E+24	-2.9	66595.1	SF09
984	A2R5+A1=>BGHIF+2H	4.30E+15	0	40641.3	SF09
985	A2R5+A1=>BGHIF+H2+H	1.10E+25	-2.9	66595.1	SF09
986	A3C2H*+C4H4=BAPYR+H	3.30E+33	-5.7	106003.5	SF09
987	A4+C4H4=BAPYR+H	3.30E+33	-5.7	106003.5	SF09
988	A4C2H*+C2H2=BAPYR*S	7.00E+37	-8	68174.8	SF09
989	BAPYR*S+H=BAPYR	1.00E+14	0	0	SF09
990	P2+A1C2H=>BAPYR+2H	4.30E+15	0	40641.3	SF09
991	P2+A1C2H=>BAPYR+H2	8.30E+38	-6.3	187314.4	SF09
992	P2+A1C2H=>BAPYR+H2+H	1.10E+24	-2.9	66595.1	SF09
993	P2+A1C2H3*=>BAPYR+2H2	8.30E+38	-6.3	187314.4	SF09
994	P2+n-C8H7=>BAPYR+2H2	8.30E+38	-6.3	187314.4	SF09
995	A2R5+A1C2H=BAPYR	8.30E+38	-6.3	187314.4	SF09
996	A2R5+A1C2H=BAPYR+H	1.10E+25	-2.9	66595.1	SF09
997	A2R5+A1C2H=BAPYR+H	1.10E+25	-2.9	66595.1	SF09
998	C18H11+O2=HCO+CO+A4	2.00E+13	0	30761.8	SF09
999	C18H11+H=BGHIF+H2	1.00E+14	0	0	SF09
1000	C18H11+C2H=BAPYR	5.24E+14	-0.5	2909.9	SF09
1001	C18H11+C2H2=BAPYR+H	2.10E+24	-3.4	73994.6	SF09
1002	C18H12=C4H2+A3	1.00E+11	0	374130	SF09
1003	C18H12=C2H2+A4	1.00E+11	0	374130	SF09
1004	C18H12+O=C18H11+OH	2.00E+13	0	61523.6	SF09
1005	C18H12+H=C18H11+H2	3.03E+02	3.3	23861.2	SF09
1006	C18H12+OH=C18H11+H2O	1.70E+08	1.4	6092.2	SF09
1007	BGHIF+O=HCCO+A4-	2.20E+13	0	18706.5	SF09
1008	BGHIF+OH=CH2CO+A4-	1.30E+13	0	44064.2	SF09

1009	BAPYR*S+O2=HCO+CO+BGHIF	2.00E+13	0	30761.8		SF09
1010	BAPYR=C4H2+A4	1.00E+11	0	374130		SF09
1011	BAPYR+O=HCCO+C18H11	2.20E+13	0	18706.5		SF09
1012	BAPYR+OH=CH2CO+C18H11	1.30E+13	0	44064.2		SF09
1013	BGHIF+C2H2=BAPYR	5.10E+21	-3.4	73994.6		SF09

p.w. = present work

Fall-off parameters

1	$F_c = 0.38\exp(-T/73)+0.62(-T/1180)$	Troe formulation
2	$F_c = 0.63\exp(-T/3315)+0.37(-T/61)$	Troe formulation
3	$F_c = 0.65\exp(-T/10e-30)+0.35(-T/10e+30)$	Troe formulation
4	$F = 0.4761\exp(-16182/T)+\exp(-T/3371)^X$, $X = 1/[1+(\log P_r)^2]$, $P_r = k_0[M]/k_\infty$	SRI formulation
5	$F_c = 0.24\exp(-T/40)+0.76(-T/1025)$	Troe formulation
6	$F_c = 0.89\exp(-T/10e+31)+0.11(-T/10e-29)$	Troe formulation
7	$F_c = 0.5\exp(-T/200)+0.5\exp(-T/890) + \exp(-4600/T)$	Troe formulation
8	$F_c = 0.5\exp(-T/300)+0.5\exp(-T/900) + \exp(-5000/T)$	Troe formulation
9	$F_c = 0.3\exp(-T/350)+0.7\exp(-T/800) + \exp(-3800/T)$	Troe formulation
10	$F_c = 0.1\exp(-T/900)+0.9\exp(-T/1100) + \exp(-3500/T)$	Troe formulation
11	$F_c = 0.76\exp(-T/380)+0.24\exp(-T/1946)$	Troe formulation
12	$F_c = 0.957\exp(-T/304)+0.043\exp(-T/60000) + \exp(-5896/T)$	Troe formulation
13	$F_c = \exp(-T/584.9) + \exp(-6113/T)$	Troe formulation

Enhanced collision efficiencies

a	H ₂ O = 2.00, O ₂ = 2.50, H ₂ = 3.00, CO = 2.00, CO ₂ = 5.00
b	H ₂ O = 12.0, H ₂ = 2.50, CO = 1.90, CO ₂ = 3.80
c	H ₂ O = 0.00, H ₂ = 0.00, CO ₂ = 0.0
d	H ₂ O = 2.00, O ₂ = 2.50, H ₂ = 3.00, CO = 2.00, CO ₂ = 5.00
e	H ₂ O = 12.0, H ₂ = 2.50, CO = 1.90, CO ₂ = 3.80
f	H ₂ O = 12.0, H ₂ = 2.50, CO = 1.90, CO ₂ = 3.80
g	H ₂ O = 4.00, N ₂ = 0.36, CH ₄ = 0.70, CO = 0.36, CO ₂ = 0.36, C ₂ H ₂ = 5.00, C ₂ H ₄ = 1.40, C ₂ H ₆ = 2.20
j	C ₂ H ₆ = 5.00
k	H ₂ O = 12.0, H ₂ = 1.89, CO = 2.50, CO ₂ = 2.50
l	H ₂ O = 16.0, H ₂ = 2.50, CO = 1.90, CO ₂ = 1.90
m	H ₂ O = 5.70, O ₂ = 1.90, H ₂ = 1.10, CO = 1.90, CO ₂ = 3.30, N ₂ = 1.60
n	H ₂ O = 5.00, H ₂ = 2.00, CO = 3.00, CO ₂ = 2.00
o	H ₂ O = 5.00
p	H ₂ O = 6.00, H ₂ = 2.00, CO = 1.50, CO ₂ = 2.00, CH ₄ = 2.00, C ₂ H ₆ = 3.00, Ar = 0.70
q	H ₂ O = 6.00, H ₂ = 2.00, CO = 1.50, CO ₂ = 2.00, CH ₄ = 2.00, C ₂ H ₆ = 3.00
r	H ₂ O = 6.00, H ₂ = 2.00, CO = 1.50, CO ₂ = 2.00, CH ₄ = 2.00, C ₂ H ₆ = 3.00
s	H ₂ O = 6.50, CH ₄ = 3.00, CO = 0.75, CO ₂ = 1.50, O ₂ = 0.40, C ₂ H ₆ = 3.00, Ar = 0.20

Units are mol, cubic centimeters, seconds, Kelvin and J/mol.

References (see Reference section in the main text for details)

- LS97: Lindstedt and Skevis (1997) WU07: Wu *et al.* (2007)
LS00: Lindstedt and Skevis (2000) XU04: Xu *et al.* (2004)
BU05: Baulch *et al.*, (2005) MI03: Miller Klippenstein (2003)
SE06: Senosiain *et al.* (2006) LR03: Lindstedt and Rizos (2003)
TS88: Tsang *et al.* (1988) HA09: Hansen *et al.* (2009)
ST89: Stewart *et al.*, 1989 AL00: Alzueta *et al.* (2000)
VU08: Vourliotakis *et al.* (2008a) VU11: Vourliotakis *et al.* (2011a)
MA99: Marinov (1999) BA94: Baulch *et al.* (1994)
YO05: Yoshi *et al.* (2005) FR94: Frank *et al.* (1994)
GU07: Gupte *et al.* (2007) WF97: Wang and Frenklach (1997)
XU09: Xu *et al.* (2009) TF96: Tan and Frank (1996)
HV00: Hippler and Viskolcz (2000) AL08: Alzueta *et al.* (1998)
CU06: Curran (2006) SF90: Slavinskaya and Frank (2009)
PA03: Park *et al.* (2003)

Table A1a.1 *List of reactions considered in the detailed kinetic scheme (including the PAH sub-model) and their rate constantskinetic parameters.*

Appendix Ib: Thermodynamic data

The JANAF polynomial coefficients for all species considered in the mechanism are presented below. The list also includes the PAH related species from the Slavinskaya and Frank (2009) mechanism. Original thermodynamic data for these species have been retained in the present work. A separate list of names, structures and heats of formation for each species including in the C₁-C₆ mechanism developed in the present thesis, is provided in Appendix Id.

Typical record of JANAF tables - Key to Table A.Ib:

In the first line:

“H” = species name

“C.....0”, “H.....1” = species elementary composition

“G” = phase (gaseous)

“0300.00.....3000.00” = Temperature range

Gray cells in the table = coefficients for the polynomial covering the $T_{\text{mid}} < T < T_{\text{high}}$.

Cells with no fill = coefficients for the polynomial covering the $T_{\text{low}} < T < T_{\text{mid}}$.

T_{mid} is usually 1000K.

2.50000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
2.54716270E+04	-4.60117630E-01	2.50000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
0.00000000E+00	0.00000000E+00	2.54716270E+04	-4.60117620E-01	

H H 1 G 0300.00 3000.00 1
0.25000000E+01 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
0.25471627E+05 0.46011763E+00 0.25000000E+01 0.00000000E+00 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.25471627E+05 0.46011762E+00 4

OH O 1H 1 G 0300.00 3000.00 1
0.28827305E+01 0.10139743E-02 0.22768771E-06 0.21746837E-10 0.51263053E-15 2
0.38868879E+04 0.55957122E+01 0.36372659E+01 0.18509105E-03 0.16761646E-05 3
0.23872027E-08 0.84314418E-12 0.36067817E+04 0.13588605E+01 4

O O 1 G 0300.00 3000.00 1
0.25420597E+01 0.27550619E-04 0.31028033E-08 0.45510674E-11 0.43680515E-15 2
0.29230803E+05 0.49203081E+01 0.29464288E+01 0.16381665E-02 0.24210317E-05 3
-0.16028432E-08 0.38906963E-12 0.29147644E+05 0.29639949E+01 4

C C 1 G 0300.00 3000.00 1
0.26055830E+01 0.19593434E-03 0.10673722E-06 0.16423940E-10 0.81870580E-15 2
0.85411742E+05 0.41923868E+01 0.25542395E+01 0.32153772E-03 0.73379223E-06 3
-0.73223487E-09 0.26652144E-12 0.85442681E+05 0.45313085E+01 4

HO2 O 2H 1 G 0300.00 3000.00 1
0.41722659E+01 0.18812098E-02 0.34629297E-06 0.19468516E-10 0.17609153E-15 2
0.61818851E+02 0.29577974E+01 0.43017880E+01 0.47490201E-02 0.21157953E-04 3
-0.24275961E-07 0.92920670E-11 0.29480876E+03 0.37167010E+01 4

H2 H 2 G 0300.00 3000.00 1
0.29914234E+01 0.70006441E-03 0.56338287E-07 0.92315782E-11 0.15827518E-14 2
-0.83503399E+03 0.13551102E+01 0.32981243E+01 0.82494417E-03 0.81430153E-06 3
-0.94754343E-10 0.41348722E-12 0.10125209E+04 0.32940941E+01 4

H2O H 2O 1 G 0300.00 3000.00 1
0.26721456E+01 0.30562929E-02 0.87302601E-06 0.12009964E-09 0.63916179E-14 2
-0.29899209E+05 0.68628168E+01 0.33868425E+01 0.34749825E-02 0.63546963E-05 3
0.69685813E-08 0.25065884E-11 0.30208113E+05 0.25902328E+01 4

H2O2 H 2O 2 G 0300.00 3000.00 1
0.45731667E+01 0.43361363E-02 0.14746888E-05 0.23489037E-09 0.14316536E-13 2
-0.18006961E+05 0.50113696E+00 0.33887536E+01 0.65692260E-02 0.14850126E-06 3
-0.46258055E-08 0.24715147E-11 0.17663147E+05 0.67853631E+01 4

O2 O 2 G 0300.00 3000.00 1
0.36975782E+01 0.61351969E-03 0.12588419E-06 0.17752815E-10 0.11364353E-14 2
-0.12339302E+04 0.31891656E+01 0.32129364E+01 0.11274863E-02 0.57561505E-06 3
0.13138772E-08 0.87685539E-12 0.10052490E+04 0.60347376E+01 4

CO C 1O 1 G 0300.00 3000.00 1
0.30250781E+01 0.14426885E-02 0.56308278E-06 0.10185813E-09 0.69109515E-14 2
-0.14268349E+05 0.61082177E+01 0.32624516E+01 0.15119408E-02 0.38817552E-05 3
0.55819442E-08 0.24749512E-11 0.14310539E+05 0.48488969E+01 4

CO2 C 1O 2 G 0300.00 3000.00 1
0.44536228E+01 0.31401687E-02 0.12784105E-05 0.23939967E-09 0.16690332E-13 2
-0.48966961E+05 0.95539588E+00 0.22757246E+01 0.99220723E-02 0.10409113E-04 3
0.68666868E-08 0.21172801E-11 0.48373141E+05 0.10188488E+02 4

CH C 1H 1 G 0300.00 3000.00 1
0.25209062E+01 0.17653726E-02 0.46147581E-06 0.59288567E-10 0.33473209E-14 2
0.71134082E+05 0.74053223E+01 0.34898166E+01 0.32383554E-03 0.16889906E-05 3
0.31621733E-08 0.14060907E-11 0.70799939E+05 0.20840111E+01 4

HCO C 1H 1O 1 G 0300.00 3000.00 1
0.35572712E+01 0.33455728E-02 0.13350060E-05 0.24705726E-09 0.17138509E-13 2
0.39163245E+04 0.55522995E+01 0.28983297E+01 0.61991466E-02 0.96230842E-05 3
0.10898249E-07 0.45748852E-11 0.41599219E+04 0.89836139E+01 4

CH2(S) C 1H 2 G 0300.00 3000.00 1
3.13501686E+00 2.89593926E-03 8.16668090E-07 1.13572697E-10 6.36262835E-15 2
5.05040504E+04 4.06030621E+00 4.19331325E+00 2.33105184E-03 8.15676451E-06 3
-6.62985981E-09 1.93233199E-12 5.03662246E+04 7.46734310E-01 5.15727280E+04 4

CH2 C 1H 2 G 0300.00 3000.00 1
3.14631886E+00 3.03671259E-03 9.96474439E-07 1.50483580E-10 8.57335515E-15 2
4.60412605E+04 4.72341711E+00 3.71757846E+00 1.27391260E-03 2.17347251E-06 3
-3.48858500E-09 1.65208866E-12 4.58723866E+04 1.75297945E+00 4.70504920E+04 4

CH2O C 1H 2O 1 G 0300.00 3000.00 1
0.31694807E+01 0.61932742E-02 0.22505981E-05 0.36598245E-09 0.22015410E-13 2
-0.14478425E+05 0.60423533E+01 0.47937036E+01 0.99081518E-02 0.37321459E-04 3
-0.37927902E-07 0.13177015E-10 0.14308955E+05 0.60288702E+00 4

CH3 C 1H 3 G 0300.00 3000.00 1
0.28440516E+01 0.61379741E-02 0.22303452E-05 0.37851608E-09 0.24521590E-13 2
0.16437808E+05 0.54526973E+01 0.24304428E+01 0.11124099E-01 0.16802203E-04 3
0.16218287E-07 0.58649526E-11 0.16423781E+05 0.67897939E+01 4

CH3OH C 1H 4O 1 G 0300.00 3000.00 1
0.36012593E+01 0.10243223E-01 0.35999217E-05 0.57251951E-09 0.33912719E-13 2
-0.25997155E+05 0.47056025E+01 0.57153948E+01 0.15230920E-01 0.65244182E-04 3
-0.71080873E-07 0.26135383E-10 0.25642765E+05 0.15040970E+01 4

CH3O C 1H 3O 1 G 0300.00 3000.00 1
0.37707996E+01 0.78714974E-02 0.26563839E-05 0.39444314E-09 0.21126164E-13 2
0.12783252E+03 0.29295749E+01 0.21062040E+01 0.72165951E-02 0.53384719E-05 3
-0.73776363E-08 0.20756105E-11 0.97860107E+03 0.13152177E+02 4

CH2OH C 1H 3O 1 G 0300.00 3000.00 1
0.46776733E+01 0.65608772E-02 0.22636864E-05 0.35530469E-09 0.20842959E-13 2
-0.28928048E+04 0.48041879E+00 0.38644027E+01 0.55913161E-02 0.59514635E-05 3
-0.10477176E-07 0.43793199E-11 0.25050493E+04 0.54710652E+01 4

CH4 C 1H 4 G 0300.00 3000.00 1
0.16834788E+01 0.10237235E-01 0.38751286E-05 0.67855849E-09 0.45034231E-13 2
-0.10080787E+05 0.96233949E+01 0.77874148E+00 0.17476683E-01 0.27834090E-04 3
0.30497080E-07 0.12239307E-10 0.98252285E+04 0.13722195E+02 4

C2O C 2O 1 G 0300.00 3000.00 1
0.51512722E+01 0.23726722E-02 0.76135971E-06 0.11706415E-09 0.70257804E-14 2
0.33241888E+05 0.22183135E+01 0.28648610E+01 0.11990216E-01 0.18362448E-04 3
0.15769739E-07 0.53897452E-11 0.33749932E+05 0.88867772E+01 4

C2H	C	2H	1	G	0300.00	3000.00	1	CH3CH2O	C	2H	50	1	G	200.000	6000.000	1				
0.36646060E+01	0.38218694E-02	-0.13650743E-05	0.21324828E-09	-0.12309430E-13	0.67297055E+05	0.39134973E+01	0.29018020E+01	0.13285982E-01	-0.28050886E-04	0.28930184E-07	-0.10744742E-10	0.67190326E+05	0.61723506E+01	0.66889982E+01	0.13125676E-01	-0.47038840E-05	0.75858552E-09	-0.45413306E-13		
														-0.47457832E+04	-0.96983755E+01	0.43074268E+01	0.64147205E-02	0.31139714E-04		
														-0.43314083E-07	0.17276184E-10	-0.34027524E+04	0.59025837E+01	-0.16357022E+04		
HCCO	C	2H	10	1	G	0300.00	3000.00	1	c-C2H4O	C	2H	40	1	G	200.000	6000.000	1			
0.42603635E+01	0.48274243E-02	-0.16661974E-05	0.26140685E-09	-0.15325901E-13	0.17880484E+05	0.39788463E+01	0.27659287E+01	0.14174259E-01	-0.23260615E-04	0.21573491E-07	-0.75853929E-11	0.18085633E+05	0.10540898E+02	0.54887641E+01	0.12046190E-01	-0.43336931E-05	0.70028311E-09	-0.41949088E-13		
														-0.91804251E+04	-0.70799605E+01	0.37590532E+01	-0.94412180E-02	0.80309721E-04		
														-0.10080788E-06	0.40039921E-10	-0.75608143E+04	0.78497475E+01			
C2H2	C	2H	2	G	0300.00	3000.00	1	CH2CHOH	L	8/89C	2H	40	1	0G	200.000	6000.000	1			
0.44367704E+01	0.53760391E-02	-0.19128167E-05	0.32863789E-09	-0.21567095E-13	0.25667664E+05	-0.28003383E+01	0.20135622E+01	0.15190446E-01	-0.16163189E-04	0.90789918E-08	-0.19127460E-11	0.26124443E+05	0.88053779E+01	0.68220305E+01	0.11059739E-01	-0.39224574E-05	0.62778505E-09	-0.37355714E-13		
														-0.18038769E+05	-0.83716090E+01	0.30137746E+01	0.10203771E-01	0.25405637E-04		
														-0.42341002E-07	0.18267561E-10	-0.16497347E+05	0.13873511E+02			
CH2CO	C	2H	20	1	G	0300.00	3000.00	1	CH3CHO	C	2H	40	1	G	0300.00	3000.00	1			
0.60388174E+01	0.58048405E-02	-0.19209538E-05	0.27944846E-09	-0.14588675E-13	-0.85834023E+04	-0.76575813E+01	0.29749708E+01	0.12118712E-01	-0.23450457E-05	-0.64666850E+08	-0.39056492E-11	-0.76326367E+04	0.86735525E+01	0.54041108E+01	0.11723059E-01	-0.42263137E-05	0.68372451E-09	-0.40984863E-13		
														-0.22593122E+05	-0.34807917E+01	0.47294595E+01	-0.31932858E-02	0.47534921E-04		
														-0.57458611E-07	0.21931112E-10	-0.21572878E+05	0.41030159E+01			
C2H3	C	2H	3	G	0300.00	3000.00	1	c-C2H3O	C	2H	30	1	G	200.000	6000.000	1				
0.59334679E+01	0.40177456E-02	-0.39667395E-06	-0.14412665E-09	0.23786435E-13	0.33854346E+05	-0.85303125E+01	0.24592764E+01	0.73714764E-02	0.21098729E-05	-0.13216421E-08	-0.11847838E-11	0.35352250E+05	0.11556202E+02	5.60158035E+00	9.17613962E-03	-3.28028902E-06	5.27903888E-10	-3.15362241E-14		
														1.71446252E+04	-5.47228512E+00	3.58349017E+00	-6.02275805E-03	6.32426867E-05		
														-8.18540707E-08	3.30444505E-11	1.85681353E+04	9.59725926E+00	1.97814471E+04		
C2H5	C	2H	5	G	0300.00	3000.00	1	C2	C	2			G	0300.00	3000.00	1				
0.42878814E+01	0.12433893E-01	-0.44139119E-05	0.70654102E-09	-0.42035136E-13	0.12056455E+05	0.84602583E+00	0.43058580E+01	0.41833638E-02	0.49707270E-04	-0.59905874E-07	0.23048478E-10	0.12841714E+05	0.47100236E+01	0.37913706E+01	0.51650473E-03	-0.25486960E-07	-0.82263554E-11	0.10086168E-14		
														0.99023059E+05	0.28151802E+01	0.86470550E+00	0.39353120E-01	-0.11981818E-03		
														0.13908103E-06	-0.55205503E-10	0.98731303E+05	0.11530141E+02			
C2H6	C	2H	6	G	0300.00	3000.00	1	CH2HCO	C	2H	30	1	G	0300.00	3000.00	1				
0.48259382E+01	0.13840429E-01	-0.45572588E-05	0.67249672E-09	-0.35981614E-13	-0.12717793E+05	-0.52395067E+01	0.14625387E+01	0.15494667E-01	0.57805073E-05	-0.12578319E-07	-0.45862671E-11	-0.11239176E+05	0.14432295E+02	0.59756699E+01	0.81305914E-02	-0.27436245E-05	0.40703041E-09	-0.21760171E-13		
														0.49032178E+03	-0.50320879E+01	0.34090624E+01	0.10738574E-01	0.18914925E-05		
														-0.71585831E-08	0.28673851E-11	0.15214766E+04	0.95714535E+01			
C2H4	C	2H	4	G	0300.00	3000.00	1	CH3CO	C	2H	30	1	G	200.000	6000.000	1				
0.35284188E+01	0.11485184E-01	-0.44183853E-05	0.78446005E-09	-0.52668485E-13	0.44282886E+04	0.22303891E+01	-0.86148798E+00	0.27961628E-01	-0.33886772E-04	0.27851522E-07	-0.97378789E-11	0.55730459E+04	0.24211487E+02	0.53137165E+01	0.91737793E-02	-0.33220386E-05	0.53947456E-09	-0.32452368E-13		
														-0.36450414E+04	-0.16757558E+01	0.40358705E+01	0.87729487E-03	0.30710010E-04		
														-0.39247565E-07	0.15296869E-10	-0.26820738E+04	0.78617682E+01			
C2H5OH	C	2H	60	1	G	200.000	6000.000	1	C3H	C	3H	1	G	0300.00	3000.00	1				
0.65624365E+01	0.15204222E-01	-0.53896795E-05	0.86225011E-09	-0.51289787E-13	-0.31525621E+05	-0.94730202E+01	0.48586957E+01	-0.37401726E-02	0.69555378E-04	-0.88654796E-07	0.35168835E-10	-0.29996132E+05	0.48018545E+01	0.58073854E+01	0.42385035E-02	-0.19671047E-05	0.47412085E-09	-0.47972880E-13		
														0.83335789E+05	0.46873131E+01	0.44259849E+01	0.88522080E-02	-0.83902914E-05		
														0.49670792E-08	-0.13500496E-11	0.83688570E+05	0.22808187E+01			
CH2CH2OH	C	2H	50	1	G	200.000	6000.000	1	c-C3H2	C	3H	2	G	0300.00	3000.00	1				
7.02824536E+00	1.20037746E-02	-4.21306455E-06	6.69471213E-10	-3.96371893E-14	-5.92493321E+03	-9.40355948E+00	4.47893092E+00	7.59782301E-03	2.81794908E-05	-4.26953487E-08	1.78878934E-11	-4.71446256E+03	6.38921206E+00	0.24422543E+01	0.13996769E-01	-0.83465666E-05	0.24095441E-08	-0.26986163E-12		
														0.58396938E+05	0.10432946E+02	0.46141168E+00	0.26145408E-01	-0.27529015E-04		
														0.15766940E-07	-0.36897811E-11	0.58965066E+05	0.24335863E+02			
CH3CHOH	C	2H	50	1	G	200.000	6000.000	1	l-C3H2	C	3H	2	G	0300.00	3000.00	1				
6.35842302E+00	1.24356276E-02	-4.33096839E-06	6.84530381E-10	-4.03713238E-14	-9.37900432E+03	-6.05106112E+00	4.22283250E+00	5.12174798E-03	3.48386522E-05	-4.91943637E-08	2.01183723E-11	-8.20503939E+03	8.01675700E+00	1-C3H2	C	3H	2	G	0300.00	3000.00
														1						

0.67803278E+01 0.64243022E-02-0.33160684E-05 0.93768937E-09-0.11179213E-12	2	i-C3H7	C	3H	7	G	0300.00	3000.00	1	
0.68399008E+05-0.91080770E+01 0.58255758E+01 0.10300572E-01-0.91639977E-05	3	0.65294638E+01 0.17193288E-01-0.57153220E-05 0.83408080E-09-0.43663532E-13	2							
0.48514108E-08-0.10991020E-11 0.68583969E+05-0.45229344E+01	4	0.77179102E+04-0.91399021E+01 0.14461584E+01 0.20989975E-01 0.77172672E-05	3							
		-0.18481391E-07 0.71269024E-11 0.98206094E+04 0.20108200E+02	4							
C3H20		C	3H	20	1	G	0300.00	3000.00	1	
0.56750145E+01 0.15960250E-01-0.87396011E-05 0.22258633E-08-0.21895411E-12	2	C3H8	C	3H	8	G	0300.00	3000.00	1	
0.12352553E+05-0.59620819E+01 0.15316681E+01 0.27684720E-01-0.21080161E-04	3	0.75252171E+01 0.18890340E-01-0.62839244E-05 0.91793728E-09-0.48124099E-13	2							
0.81598213E-08-0.13934758E-11 0.13498601E+05 0.15420595E+02	4	-0.16464547E+05-0.17843903E+02 0.89692080E+00 0.26689861E-01 0.54314251E-05	3							
		-0.21260007E-07 0.92433301E-11-0.13954918E+05 0.19355331E+02	4							
H2CCCH		C	3H	3		G	0300.00	3000.00		
1		C2H3CO	C	3H	30	1	G	0300.00	3000.00	1
7.14221719E+00 7.61902211E-03-2.67460030E-06 4.24914904E-10-2.51475443E-14	2	6.90703955E+00 1.02341927E-02-3.65649593E-06 5.87914100E-10-3.51359226E-14	2							
3.72008859E+04-1.25848690E+01 1.35110873E+00 3.27411291E-02-4.73827407E-05	3	7.62708561E+03-7.29856114E+00 4.11237192E+00 5.05829116E-03 3.17832265E-05	3							
3.76310220E-08-1.18541128E-11 3.83979206E+04 1.52058598E+01 3.99061400E+04	4	-4.55489258E-08 1.86325507E-11 8.99713585E+03 1.01743843E+01	4							
C3H4		C	3H	4		G	0300.00	3000.00		
0.63168722E+01 0.11133728E-01-0.39629378E-05 0.63564238E-09-0.37875540E-13	2	C2H3CHO	C	3H	40	1	G	0300.00	3000.00	1
0.20117495E+05-0.10995766E+02 0.26130445E+01 0.12122575E-01 0.18539880E-04	3	0.48353180E+01 0.19772601E-01-0.10426628E-04 0.26525803E-08-0.26278207E-12	2							
-0.34525149E-07 0.15335079E-10 0.21541567E+05 0.10226139E+02	4	-0.11557837E+05 0.18853144E+01 0.11529584E+01 0.28040214E-01-0.15072153E-04	3							
		0.15905842E-08 0.84930371E-12-0.10417694E+05 0.21453279E+02	4							
p-C3H4		C	3H	4		G	0300.00	3000.00		
0.60252400E+01 0.11336542E-01-0.40223391E-05 0.64376063E-09-0.38299635E-13	2	c-C3H5O	C	3H	50	1	G	0300.00	3000.00	1
0.19620942E+05-0.86043785E+01 0.26803869E+01 0.15799651E-01 0.25070596E-05	3	0.91206991E+01 0.12196117E-01-0.42929777E-05 0.12616892E-08-0.15705367E-12	2							
-0.13657623E-07 0.66154285E-11 0.20802374E+05 0.98769351E+01	4	0.91765012E+04-0.22071447E+02 0.70599393E+00 0.25629797E-01 0.71080411E-05	3							
		-0.29693495E-07 0.14360721E-10 0.11909268E+05 0.23610039E+02	4							
c-C3H4		C	3H	4		G	0300.00	3000.00		
0.66999931E+01 0.10357372E-01-0.34551167E-05 0.50652949E-09-0.26682276E-13	2	c-C3H6O	C	3H	60	1	G	0300.00	3000.00	1
0.30199051E+05-0.13378770E+02-0.24621047E-01 0.23197215E-01-0.18474357E-05	3	0.86900558E+01 0.16020987E-01-0.53971753E-05 0.79941542E-09-0.42656366E-13	2							
-0.15927593E-07 0.86846155E-11 0.32334137E+05 0.22729762E+02	4	-0.15420694E+05-0.22485016E+02 0.48733836E+00 0.28519690E-01 0.30096162E-05	3							
		-0.22652642E-07 0.10706728E-10-0.12556434E+05 0.22605270E+02	4							
C3H5		C	3H	5		G	0300.00	3000.00		
0.70094568E+01 0.13106629E-01-0.46533442E-05 0.74514323E-09-0.44350051E-13	2	C3H6OH	C	3H	70	1	G	0300.00	3000.00	1
0.16412909E+05-0.13946114E+02 0.14698036E+01 0.19034365E-01 0.14480425E-04	3	0.87109009E+01 0.20803801E-01-0.73841230E-05 0.11817484E-08-0.70349614E-13	2							
-0.35468652E-07 0.16647594E-10 0.18325831E+05 0.16724114E+02 0.19675772E+05	4	-0.13443662E+05-0.18900965E+02 0.52779942E+01 0.80866061E-03 0.82154818E-04	3							
		-0.10848818E-06 0.43488690E-10-0.11153823E+05 0.57052684E+01	4							
(1)-C3H5		C	3H	5		G	0300.00	3000.00		
6.05091412E+00 1.34052084E-02-4.73450586E-06 7.55380897E-10-4.48421084E-14	2	CH3COCH3	C	3H	60	1	G	0300.00	3000.00	1
2.90860210E+04-6.73692060E+00 3.33277282E+00 1.06102499E-02 2.17559727E-05	3	0.72975991E+01 0.17566207E-01-0.63170456E-05 0.10203086E-08-0.61094016E-13	2							
-3.47145235E-08 1.44476835E-11 3.03404530E+04 9.78922358E+00 3.19361425E+04	4	-0.29817680E+05-0.12756981E+02 0.55557943E+01-0.28365428E-02 0.70568945E-04	3							
		-0.87810488E-07 0.34028266E-10-0.28113337E+05 0.23226600E+01	4							
(2)-C3H5		C	3H	5		G	0300.00	3000.00		
0.61101805E+01 0.14673395E-01-0.53676822E-05 0.86904932E-09-0.51932006E-13	2	C2H5CHO	C	3H	60	1	G	0300.00	3000.00	1
0.25532442E+05-0.83555712E+01 0.25544033E+01 0.10986798E-01 0.30174305E-04	3	0.33137982E+01 0.26619606E-01-0.10475596E-04 0.18815334E-08-0.12761310E-12	2							
-0.47253568E-07 0.19771073E-10 0.27150242E+05 0.13207592E+02 0.28582707E+05	4	-0.25459603E+05 0.96608447E+01 0.76044596E+01-0.86403564E-02 0.73930097E-04	3							
		-0.79687398E-07 0.28004927E-10-0.25489789E+05-0.67643691E+01	4							
C3H6		C	3H	6		G	0300.00	3000.00		
0.67213974E+01 0.14931757E-01-0.49652353E-05 0.72510753E-09-0.38001476E-13	2	C2H5CO	C	3H	50	1	G	0300.00	3000.00	1
-0.92453149E+03-0.12155617E+02 0.14575157E+01 0.21142263E-01 0.40468012E-05	3	0.30445698E+01 0.23236429E-01-0.86317936E-05 0.14799550E-08-0.96860829E-13	2							
-0.16319003E-07 0.70475153E-11 0.10740208E+04 0.17399460E+02	4	-0.61787211E+04 0.13122302E+02 0.67368294E+01-0.26945299E-02 0.49927017E-04	3							
		-0.50025808E-07 0.15011503E-10-0.65703366E+04-0.23398732E+01	4							
n-C3H7		C	3H	7		G	0300.00	3000.00		
0.77026987E+01 0.16044203E-01-0.52833220E-05 0.76298590E-09-0.39392284E-13	2	C2H4CHO	C	3H	50	1	G	0300.00	3000.00	1
0.82984336E+04-0.15480180E+02 0.10515518E+01 0.25991980E-01 0.23800540E-05	3	0.30445698E+01 0.23236429E-01-0.86317936E-05 0.14799550E-08-0.96860829E-13	2							
-0.19609569E-07 0.93732470E-11 0.10631863E+05 0.21122559E+02	4	-0.18787211E+04 0.13122302E+02 0.67368294E+01-0.26945299E-02 0.49927017E-04	3							
		-0.50025808E-07 0.15011503E-10-0.28703366E+04-0.23398732E+01	4							

CH3COCH2	C 3H 5O 1	G 0300.00 3000.00	1	c-C4H6	C 4H 6	G 0300.00 3000.00	1
0.72554278E+01 0.15458520E-01-0.55798138E-05 0.90356727E-09-0.54203987E-13			2	0.77061882E+01 0.15477240E-01-0.22161657E-05-0.17662189E-08 0.57283106E-12			2
-0.52833268E+04-0.11180177E+02 0.39944373E+01 0.40814746E-02 0.52034636E-04			3	0.25267377E+05-0.15592457E+02-0.19918253E+02 0.17644100E+00-0.35904226E-03			3
-0.70009530E-07 0.27882479E-10-0.33976925E+04 0.10569296E+02			4	0.33266232E-06-0.11036895E-09 0.29933167E+05 0.10893895E+03			4
C4H	C 4H 1	G 0300.00 3000.00	1	c-C4H6O	C 4H 6O 1	G 0300.00 3000.00	1
0.62428318E+01 0.61936825E-02-0.20859315E-05 0.30822034E-09-0.16364825E-13			2	0.81249151E+01 0.22126706E-01-0.94601701E-05 0.18463787E-08-0.13361886E-12			2
0.94300187E+05-0.72108059E+01 0.50232468E+01 0.70923753E-02-0.60737619E-08			3	-0.16010285E+05-0.12988613E+02 0.65807557E+00 0.45671389E-01-0.39022765E-04			3
-0.22757522E-08 0.80869941E-12 0.94858125E+05-0.69425940E-01			4	0.19641071E-07-0.44435727E-11-0.14048275E+05 0.24973042E+02			4
C4H2	C 4H 2	G 0300.00 3000.00	1	C4H2O	C 4H 2O 1	G 0300.00 3000.00	1
0.86670035E+01 0.67166371E-02-0.23544995E-05 0.37383079E-09-0.22118914E-13			2	0.10268878E+02 0.48961640E-02-0.48850800E-06-0.27085660E-09 0.51070130E-13			2
0.52878439E+05-0.21114205E+02-0.39518508E+00 0.51955813E-01-0.91786616E-04			3	0.23469020E+05-0.28159850E+02 0.48109710E+01 0.13139988E-01 0.98650730E-06			3
0.80523929E-07-0.26917088E-10 0.54473214E+05 0.20969101E+02			4	-0.61207200E-08 0.16400028E-11 0.25458030E+05 0.21134240E+01			4
n-C4H3	C 4H 3	G 0300.00 3000.00	1	(2)-C4H6	C 4H 6	G 0300.00 3000.00	1
0.10752738E+02 0.53811530E-02-0.55496370E-06-0.30522660E-09 0.57617400E-13			2	0.80465832E+01 0.16485251E-01-0.5522272E-05 0.81235929E-09-0.42950784E-13			2
0.58814190E+05-0.31630250E+02 0.41538810E+01 0.17262870E-01-0.23893740E-06			3	0.13701305E+05-0.18017740E+02 0.31971083E+01 0.20255916E-01 0.65101922E-05			3
-0.10187000E-07 0.43405040E-11 0.60980700E+05 0.41365060E+01			4	-0.16584423E-07 0.64002822E-11 0.15715203E+05 0.99088230E+01			4
H2CCCCH	H 3C 4 0	OG 298.15 6000.00 1000.00	0 1	(1)-C4H6	C 4H 6	G 0300.00 3000.00	1
0.84874201E+01 0.86908937E-02-0.28544437E-05 0.41200798E-09-0.21301093E-13			2	0.80465832E+01 0.16485251E-01-0.5522272E-05 0.81235929E-09-0.42950784E-13			2
0.54044069E+05-0.19018509E+02 0.35539713E+01 0.19461986E-01-0.48102484E-05			3	0.16201305E+05-0.18017740E+02 0.31971083E+01 0.20255916E-01 0.65101922E-05			3
-0.97301225E-08 0.62390535E-11 0.55527377E+05 0.70829868E+01			4	-0.16584423E-07 0.64002822E-11 0.18215203E+05 0.99088230E+01			4
C4H4	C 4H 4	G 0300.00 3000.00	1	C3H5CHO	C 4H 6O 1	G 0300.00 3000.00	1
7.98456038E+00 1.20558816E-02-4.23587475E-06 6.73646140E-10-3.99059864E-14			2	0.81249151E+01 0.22126706E-01-0.94601701E-05 0.18463787E-08-0.13361886E-12			2
3.11993029E+04-1.67958975E+01 1.37368786E+00 2.88801256E-02-1.46863874E-05			3	-0.28950586E+04-0.12988613E+02 0.65807557E+00 0.45671389E-01-0.39022765E-04			3
-3.91045446E-09 4.78133572E-12 3.30633344E+04 1.75941274E+01 3.46213066E+04			4	0.19641071E-07-0.44435727E-11-0.93304871E+03 0.24973042E+02			4
(1,2)-C4H5	C 4H 5	G 0300.00 3000.00	1	C4H4O	C 4H 4O 1	G 0300.00 3000.00	1
0.40734210E+01 0.24907370E-01-0.13229540E-04 0.34159060E-08-0.34874460E-12			2	0.16174722E+01 0.37716053E-01-0.23935409E-04 0.72674178E-08-0.84449082E-12			2
0.33975420E+05 0.43252930E+01-0.19509230E+01 0.53281440E-01-0.65306770E-04			3	0.17129492E+04 0.13399043E+02-0.33123374E+01 0.54107033E-01-0.48252157E-04			3
0.46994220E-07-0.14204880E-10 0.35048460E+05 0.32542460E+02			4	0.26132914E-07-0.68544311E-11 0.30042001E+04 0.38434387E+02			4
(1,3)-C4H5	C 4H 5	G 0300.00 3000.00	1	C5H6	C 5H 6	G 0300.00 3000.00	1
0.72559180E+01 0.17141310E-01-0.74350450E-05 0.16410520E-08-0.15360780E-12			2	0.99757848E+01 0.18905543E-01-0.68411461E-05 0.11099340E-08-0.66680236E-13			2
0.40227410E+05-0.12422830E+02-0.20329280E+01 0.53630530E-01-0.63382690E-04			3	0.11081693E+05-0.32209454E+02 0.86108957E+00 0.14804031E-01 0.72108895E-04			3
0.40641440E-07-0.10398020E-10 0.42219650E+05 0.32787830E+02			4	-0.11338055E-06 0.48689972E-10 0.14801755E+05 0.21353453E+02			4
i-C4H5	C 4H 5	G 0300.00 3000.00	1	C5H5	C 5H 5	G 0300.00 3000.00	1
0.72559180E+01 0.17141310E-01-0.74350450E-05 0.16410520E-08-0.15360780E-12			2	0.10844072E+02 0.15392831E-01-0.55630422E-05 0.90189440E-09-0.54156619E-13			2
0.36339860E+05-0.13420580E+02 0.10251400E+02-0.25627670E-01 0.10715090E-03			3	0.26950886E+05-0.35254983E+02-0.95902849E+00 0.31396777E-01 0.26724050E-04			3
-0.11090190E-06 0.37550050E-10 0.37128550E+05-0.20574530E+02			4	-0.68942183E-07 0.33301983E-10 0.30779441E+05 0.29072780E+02			4
(1,2)-C4H6	C 4H 6	G 0300.00 3000.00	1	C5H5O	C 5H 5O 1	G 300.000 3000.000	1
0.17815570E+02-0.42575020E-02 0.10511850E-04-0.44738440E-08 0.58481380E-12			2	0.85405312E+01 0.22989510E-01-0.95437563E-05 0.17061612E-08-0.97459360E-13			2
0.12673420E+05-0.69826620E+02 0.10234670E+01 0.34959190E-01-0.22009050E-04			3	0.22263699E+05-0.20818825E+02-0.30777600E+01 0.52581679E-01-0.28856513E-04			3
0.69422720E-08-0.78791870E-12 0.18117990E+05 0.19750660E+02			4	-0.33885479E-08 0.63361399E-11 0.25510455E+05 0.39591522E+02 0.26570048E+05			4
C4H6	C 4H 6	G 0300.00 3000.00	1	C5H7	C 5H 7	G 200.000 6000.000	1
0.71309430E+01 0.20640080E-01-0.93239060E-05 0.21473070E-08-0.20613610E-12			2	9.74013709E+00 2.15079576E-02-7.71169114E-06 1.24352828E-09-7.43887470E-14			2
0.96126540E+04-0.14172220E+02-0.25309000E+01 0.53879690E-01-0.51739330E-04			3	1.56355223E+04-2.89664925E+01 2.31203194E+00 7.01023600E-03 9.35725543E-05			3
0.25107200E-07-0.43247260E-11 0.11876910E+05 0.33913880E+02			4	-1.33744658E-07 5.55553794E-11 1.91721662E+04 1.72892593E+01 2.07617132E+04			4

1-C5H7 5C 5H 7 G 200.000 6000.000 1
 1.01206141E+01 2.19623708E-02-8.13808356E-06 1.32677709E-09-7.97014062E-14 2
 1.97304588E+04-2.73862410E+01 2.36470149E+00 2.39388874E-02 3.85164588E-05 3
 -7.07659775E-08 3.11379069E-11 2.27262660E+04 1.71124336E+01 2.47104544E+04 4

C5H50H C 5H 60 1 G 200.000 6000.000 1
 0.12073957E+02 0.19167781E-01-0.69148807E-05 0.11197648E-08-0.67186779E-13 2
 -0.47916482E+04-0.40662174E+02 0.15607391E+01 0.22274522E-01 0.57195791E-04 3
 -0.99408942E-07 0.43757325E-10-0.83475005E+03 0.19351929E+02 0.95014619E+03 4

C5H40 C 5H 40 1 G 200.000 6000.000 1
 1.00806824E+01 1.61143465E-02-5.83314509E-06 9.46759320E-10-5.68972206E-14 2
 1.94364771E+03-2.94521623E+01 2.64576497E-01 3.34873827E-02 1.67738470E-06 3
 -2.96207455E-08 1.54431476E-11 5.11159287E+03 2.35409513E+01 6.64245999E+03 4

C5H40H C 5H 50 1 G 200.000 6000.000 1
 1.33741248E+01 1.51996469E-02-5.45685046E-06 8.80944866E-10-5.27493258E-14 2
 2.20358027E+03-4.59569069E+01-1.28398054E+00 4.90298511E-02-1.35844414E-05 3
 -2.92983743E-08 1.90820619E-11 6.37364803E+03 3.08073591E+01 8.00114499E+03 4

1-C5H5 C 5H 5 G 0300.00 3000.00 1
 0.94095519E+01 0.13173708E-01-0.40061435E-05 0.59642775E-09-0.35402340E-13 2
 0.43967887E+05-0.21271166E+02 0.22059680E+01 0.39193876E-01-0.40875017E-04 3
 0.25229634E-07-0.65871791E-11 0.45603065E+05 0.14330572E+02 4

1-C5H6 C 5H 6 G 0300.00 3000.00 1
 0.18941353E+02 0.85102411E-02-0.14014643E-05 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
 0.23852123E+05-0.77403470E+02-0.56457147E+00 0.48115796E-01-0.23131123E-04 3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.30647513E+05 0.28139042E+02 4

1-C5H4 C 5H 4 G 0300.00 3000.00 1
 0.91465524E+01 0.12847056E-01-0.32463853E-05 0.39700433E-09-0.19573305E-13 2
 0.48925483E+05-0.20999841E+02 0.17646776E+01 0.45425568E-01-0.58400827E-04 3
 0.43937642E-07-0.13555336E-10 0.50224909E+05 0.13861447E+02 4

1-C5H3 C 5H 3 G 0300.00 3000.00 1
 0.10296658E+02 0.10470124E-01-0.37746103E-05 0.61077326E-09-0.36621089E-13 2
 0.63439389E+05-0.27338507E+02 0.15946538E+01 0.43378369E-01-0.56253789E-04 3
 0.41304029E-07-0.12456939E-10 0.65491079E+05 0.15644812E+02 4

1-C5H2 C 5H 2 G 0300.00 3000.00 1
 0.11329175E+02 0.74240565E-02-0.26281887E-05 0.40825410E-09-0.23013326E-13 2
 0.78787062E+05-0.36184340E+02 0.30623217E+01 0.27099982E-01-0.10091697E-04 3
 -0.12727451E-07 0.91672191E-11 0.81149687E+05 0.70842413E+01 4

C5H C 5H 1 G 0300.00 3000.00 1
 0.86957493E+01 0.60543008E-02-0.20160105E-05 0.28928926E-09-0.14700995E-13 2
 0.90310687E+05-0.21029110E+02 0.16348248E+01 0.25095381E-01-0.12066364E-04 3
 -0.10465111E-07 0.88099883E-11 0.92124875E+05 0.15135100E+02 4

c-C6H4 C 6H 4 G 0300.00 3000.00 1
 1.05707063E+01 1.56860613E-02-5.68267148E-06 9.22956737E-10-5.54966417E-14 2
 5.04976657E+04-3.32563927E+01 7.21604591E-01 2.47976151E-02 3.16372209E-05 3
 -6.53230986E-08 2.96082142E-11 5.39797980E+04 2.16733825E+01 5.54615216E+04 4

(1,2)-C6H6 C 6H 6 G 0300.00 3000.00 1
 0.13411768E+02 0.14720221E-01-0.50817705E-05 0.79886354E-09-0.46950844E-13 2
 0.43917676E+05-0.41652032E+02 0.77929707E+00 0.54372126E-01-0.47873814E-04 3
 0.16187164E-07 0.33735744E-12 0.47064288E+05 0.22128592E+02 4

(1,5)-C6H6 C 6H 6 G 0300.00 3000.00 1
 0.13411768E+02 0.14720221E-01-0.50817705E-05 0.79886354E-09-0.46950844E-13 2
 0.44417676E+05-0.41652032E+02 0.77929707E+00 0.54372126E-01-0.47873814E-04 3
 0.16187164E-07 0.33735744E-12 0.47564288E+05 0.22128592E+02 4

(1,3)-C6H6 C 6H 6 G 0300.00 3000.00 1
 0.13411768E+02 0.14720221E-01-0.50817705E-05 0.79886354E-09-0.46950844E-13 2
 0.34835236E+05-0.42652032E+02 0.77929707E+00 0.54372126E-01-0.47873814E-04 3
 0.16187164E-07 0.33735744E-12 0.37981848E+05 0.21128592E+02 4

(1,5)-C6H5 C 6H 5 G 0300.00 3000.00 1
 0.13411768E+02 0.14720221E-01-0.50817705E-05 0.79886354E-09-0.46950844E-13 2
 0.59503716E+05-0.42652032E+02 0.77929707E+00 0.54372126E-01-0.47873814E-04 3
 0.16187164E-07 0.33735744E-12 0.62650312E+05 0.21128592E+02 4

(1,3)-C6H5 C 6H 5 G 0300.00 3000.00 1
 0.13411768E+02 0.14720221E-01-0.50817705E-05 0.79886354E-09-0.46950844E-13 2
 0.66050312E+05-0.41652032E+02 0.77929707E+00 0.54372126E-01-0.47873814E-04 3
 0.16187164E-07 0.33735744E-12 0.68596908E+05 0.22128592E+02 4

c-C6H7 C 6H 7 G 0300.00 3000.00 1
 0.12801758E+02 0.21924749E-01-0.79713001E-05 0.12972935E-08-0.78100416E-13 2
 0.17889539E+05-0.45804341E+02-0.10303140E+00 0.34393354E-01 0.39788466E-04 3
 -0.85116612E-07 0.39012224E-10 0.22425515E+05 0.26022350E+02 4

1-C6H7 C 6H 7 G 0300.00 3000.00 1
 0.13532274E+02 0.21389740E-01-0.86673463E-05 0.16190540E-08-0.11331597E-12 2
 0.40693867E+05-0.43202858E+02-0.29128010E+01 0.75948097E-01-0.81558552E-04 3
 0.48383356E-07-0.12099709E-10 0.44863027E+05 0.39691467E+02 4

(1,2,4,5)-C6H6 C 6H 6 G 0300.00 3000.00 1
 0.13411768E+02 0.14720221E-01-0.50817705E-05 0.79886354E-09-0.46950844E-13 2
 0.42134058E+05-0.42652032E+02 0.77929707E+00 0.54372126E-01-0.47873814E-04 3
 0.16187164E-07 0.33735744E-12 0.45280670E+05 0.21128592E+02 4

f-C6H6 C 6H 6 G 0300.00 3000.00 1
 1.19233607E+01 1.98993861E-02-7.21223888E-06 1.17141499E-09-7.04278845E-14 2
 2.27199368E+04-4.13488172E+01 1.25853571E-01 3.04056534E-02 0.01806332E-05 3
 -8.27651456E-08 3.77645005E-11 2.68838408E+04 2.44628931E+01 2.84820633E+04 4

m-C6H6 C 6H 6 G 0300.00 3000.00 1
 0.13411768E+02 0.14720221E-01-0.50817705E-05 0.79886354E-09-0.46950844E-13 2
 0.34835236E+05-0.46451032E+02 0.77929707E+00 0.54372126E-01-0.47873814E-04 3
 0.16187164E-07 0.33735744E-12 0.37981848E+05 0.17329458E+02 4

c-C6H8 C 6H 8 G 0300.00 3000.00 1
 0.11779870E+02 0.25519980E-01-0.92666947E-05 0.15068122E-08-0.90658701E-13 2
 0.65486686E+04-0.41618805E+02 0.17265319E+01 0.14887612E-01 0.94809230E-04 3
 -0.14083394E-06 0.58859873E-10 0.11021297E+05 0.19130886E+02 4

C6H2	C 6H 2	G 0300.00 3000.00	1	AR	AR 1	G 300.000 5000.000 1000.000	1
0.12532801E+02	0.87766321E-02-0.31329616E-05	0.50371820E-09-0.30071921E-13	2	0.02500000E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00 0.00000000E+00	2
0.79784338E+05	-0.38858580E+02-0.54109216E+00	0.74532628E-01-0.13578252E-03	3	-0.07453750E+04	0.04366000E+02	0.02500000E+02 0.00000000E+00 0.00000000E+00	3
0.12226630E-06	-0.41825207E-10 0.82115132E+05	0.21882710E+02	4	0.00000000E+00	0.00000000E+00-0.07453750E+04	0.04366000E+02	4
C6H3	C 6H 3	G 0300.00 3000.00	1	1-C7H7	C 7H 7	G 0300.00 3000.00	1
0.12761181E+02	0.10385573E-01-0.34791929E-05	0.51097326E-09-0.26909651E-13	2	0.14859274E+02	0.20012869E-01-0.65044005E-05	0.87259461E-09-0.24558031E-13	2
0.74777062E+05	-0.38917450E+02 0.50070896E+01	0.26928518E-01-0.59198655E-05	3	0.44566938E+05	-0.54048538E+02-0.49989891E+00	0.70203640E-01-0.69530965E-04	3
-0.15272335E-07	0.94083101E-11 0.77132000E+05	0.22256212E+01	4	0.36911000E-07	-0.78679745E-11 0.48398668E+05	0.23319450E+02	4
1-C6H4	C 6H 4	G 0300.00 3000.00	1	C7H60	C 7H 60 1	G 0300.00 3000.00	1
1.22328906E+01	1.36328237E-02-4.80871703E-06	7.66968774E-10-4.55328106E-14	2	0.13650737E+02	0.25680419E-01-0.10466729E-04	0.19413430E-08-0.13483792E-12	2
5.80208413E+04	-3.69903232E+01 2.21633052E-01	5.81529280E-02-7.13934059E-05	3	-0.11019744E+05	-0.47965796E+02-0.31627334E+01	0.66369245E-01-0.34816353E-04	3
4.76725943E-08	-1.28753162E-11 6.08064933E+04	2.23249817E+01 6.29146636E+04	4	-0.62999377E-08	0.85807101E-11-0.61169349E+04	0.40231735E+02	4
A1-	C 6H 5	G 0300.00 3000.00	1	C8H2	C 8H 2	G 0300.00 3000.00	1
0.11433509E+02	0.17014805E-01-0.58358992E-05	0.88020347E-09-0.47983644E-13	2	0.17007524E+02	0.93656848E-02-0.30485718E-05	0.47653534E-09-0.29169032E-13	2
0.34541625E+05	-0.38578339E+02-0.22878075E+01	0.42416330E-01-0.17666744E-05	3	0.10628021E+06	-0.59224564E+02 0.12470437E+01	0.78392526E-01-0.12416148E-03	3
-0.31422520E-07	0.16505464E-10 0.38870789E+05	0.35398270E+02	4	0.98381697E-07	-0.30063943E-10 0.10942891E+06	0.16048227E+02	4
C6H50	C 6H 50 1	G 0300.00 3000.00	1	C8H8	C 8H 8	G 0300.00 3000.00	1
0.13833984E+02	0.17618403E-01-0.60696257E-05	0.91988173E-09-0.50449181E-13	2	0.57468890E+01	0.48250760E-01-0.25794920E-04	0.65860550E-08-0.65297670E-12	2
-0.69212549E+03	-0.50392990E+02-0.18219433E+01	0.48122510E-01-0.46792302E-05	3	0.13434980E+05	-0.60621620E+01 0.11784510E+01	0.35972650E-01 0.63202020E-04	3
-0.34018594E-07	0.18649637E-10 0.42429180E+04	0.33526199E+02	4	-0.12341850E-06	0.57205890E-10 0.15406210E+05	0.22145280E+02	4
C6H50H	C 6H 60 1	G 0300.00 3000.00	1	C8H10	C 8H 10	G 200.000 6000.000	1
0.14943568E+02	0.18317845E-01-0.61606479E-05	0.91048524E-09-0.48410806E-13	2	0.38789780E+01	0.58100590E-01-0.31963800E-04	0.84489930E-08 0.86948250E-12	2
-0.18386828E+05	-0.56096741E+02-0.16677656E+01	0.52091170E-01-0.67895007E-05	3	-0.50249220E+03	0.38370990E+01-0.72668450E+01	0.10039890E+00-0.96517150E-04	3
-0.36257116E-07	0.20586241E-10-0.13287539E+05	0.32421951E+02	4	0.55659080E-07	-0.14533700E-10 0.19872900E+04	0.58577460E+02	4
A1	C 6H 6	G 0300.00 3000.00	1	C8H9	C 8H 9	G 0300.00 3000.00	1
0.12910740E+02	0.17232966E-01-0.50242106E-05	0.58934968E-09-0.19475212E-13	2	0.71588910E+01	0.48848290E-01-0.25544540E-04	0.64046460E-08-0.62730240E-12	2
0.36645117E+04	-0.50026993E+02-0.31380119E+01	0.47231030E-01-0.29622079E-05	3	0.13474790E+05	-0.12686970E+02-0.82283280E+01	0.10714390E+00-0.11722610E-03	3
-0.32628190E-07	0.17186919E-10 0.88900312E+04	0.36575729E+02	4	0.76758390E-07	-0.22156920E-10 0.16992210E+05	0.63080510E+02	4
p-C6H402	C 6H 40 2	G 200.000 6000.000	1	C8H6	C 8H 6	G 0300.00 3000.00	1
1.43886174E+01	1.81624210E-02-6.69934678E-06	1.10097880E-09-6.67372266E-14	2	0.63306952E+01	0.42378012E-01-0.23660930E-04	0.63243646E-08-0.65648718E-12	2
-2.12444054E+04	-5.02572901E+01 3.79867882E+00	2.51676569E-02 3.79846917E-05	3	0.33083576E+05	-0.90218239E+01-0.53688774E+01	0.86102039E-01-0.85647887E-04	3
-7.06777516E-08	3.06126573E-11-1.72429606E+04	9.80455363E+00	4	0.45469992E-07	-0.98395866E-11 0.35633689E+05	0.48312672E+02	4
o-C6H402	C 6H 40 2	G 200.000 3000.000	1	C7H70	C 7H 70 1	G 0300.00 3000.00	1
0.53270822E+01	0.34800295E-01-0.17912185E-04	0.42151602E-08-0.38272182E-12	2	-0.93710709E+00	0.63711032E-01-0.39299259E-04	0.11217669E-07-0.12150759E-11	2
-0.13942550E+05	-0.64045805E+00-0.14138210E+01	0.56124251E-01-0.40379684E-04	3	0.11671887E+05	0.31596107E+02-0.19170570E+01	0.64069577E-01-0.35999619E-04	3
0.12221919E-07	-0.50503406E-12-0.12351687E+05	0.33195492E+02	4	0.71819772E-08	0.14239142E-12 0.12110132E+05	0.37362877E+02	4
C6H50	C 7H 50 1	G 0300.00 3000.00	1	C7H6	C 7H 6	G 0300.00 3000.00	1
0.17622308E+02	0.16097949E-01-0.55804027E-05	0.87496123E-09-0.51136800E-13	2	0.98222523E+01	0.33532158E-01-0.18960140E-04	0.51221400E-08-0.52916027E-12	2
0.46269011E+04	-0.67675312E+02-0.24315751E+01	0.68883315E-01-0.71578368E-04	3	0.39350844E+05	-0.23534618E+02 0.10617721E+01	0.60266692E-01-0.48446786E-04	3
0.47745015E-07	-0.13654692E-10 0.11290687E+05	0.38843224E+02	4	0.18895387E-07	-0.27898133E-11 0.41581770E+05	0.20963522E+02	4
N2	N 2	G 0300.00 3000.00	1	C8H5	C 8H 5	G 0300.00 3000.00	1
2.95257637E+00	1.39690040E-03-4.92631603E-07	7.86010195E-11-4.60755204E-15	2	-0.25877289E+02	0.11646476E+00-0.87117420E-04	0.28873247E-07-0.35003265E-11	2
-9.23948688E+02	5.87188762E+00 3.53100528E+00	-1.23660988E-04-5.02999433E-07	3	0.73093461E+05	0.15948605E+03-0.22098993E+02	0.20414677E+00-0.37352796E-03	3
2.43530612E-09	-1.40881235E-12-1.04697628E+03	2.96747038E+00	4	0.32017644E-06	-0.99853313E-10 0.67389086E+05	0.11589723E+03	4

C12H10	C 12H 10	G 200.000 6000.000	1	A2CH3	C 11H 10 0 0G 200.000 6000.000	1
0.24289017E+02 0.34006648E-01-0.11722408E-04 0.17729298E-08-0.96812532E-13			2	2.17939213E+01 3.60214098E-02-1.33228698E-05 2.19304403E-09-1.33071380E-13		2
0.10287000E+05-0.10802374E+03-0.40739527E+01 0.86973310E-01-0.42353613E-05			3	3.16261439E+03-9.48675403E+01-1.03043715E+00 6.03358177E-02 5.45655719E-05		3
-0.64564460E-07 0.34150169E-10 0.19405965E+05 0.44741348E+02			4	-1.22769251E-07 5.54507327E-11 1.13241014E+04 3.22970611E+01 1.39642625E+04		4
C4H2	H 2C 4 0 0G 200.00 6000.00 1000.00		1	A2CH2	C 11H 9 0 0G 200.000 6000.000	1
8.66700350E+00 6.71663710E-03-2.35449950E-06 3.73830790E-10-2.21189140E-14			2	2.18977539E+01 3.26102636E-02-1.18401218E-05 1.92574628E-09-1.15903442E-13		2
4.98569330E+04-2.11142050E+01-3.95185080E-01 5.19558130E-02-9.17866160E-05			3	2.24571098E+04-9.41050741E+01-2.53234304E+00 7.32920338E-02 2.02974707E-05		3
8.05239290E-08-2.69170880E-11 5.14517090E+04 2.09691010E+01			4	-9.36547823E-08 4.70753594E-11 3.02906705E+04 3.79638513E+01 3.28097266E+04		4
CH2HCO	H 3O 1C 2 0G 300.00 5000.00 1000.00		1	A3CH3	000000N 00 0H 12C 15G 300 5000	1
5.97566990E+00 8.13059140E-03-2.74362450E-06 4.07030410E-10-2.17601710E-14			2	0.46607804E+02 0.10179218E-01 0.59266852E-05-0.31500266E-08 0.39569750E-12		2
-1.26585075E+03-5.03208790E+00 3.40906240E+00 1.07385740E-02 1.89149250E-06			3	0.22328338E+04-0.22664932E+03-0.79369803E+01 0.13524655E+00-0.83632891E-04		3
-7.15858310E-09 2.86738510E-12-2.34695926E+02 9.57145350E+00			4	0.91759897E-08 0.71082030E-11 0.19673138E+05 0.64058356E+02 0.22596825E+05		4
C4H7	C 4H 7 0 0G 300.00 3000.00 1000.00		1	A3CH2	000000N 00 0H 11C 15G 300 5000	1
0.5521420E+01 0.2683684E-01 -0.1286430E-04 0.3088640E-08 -0.3030856E-12			2	0.43243338E+02 0.11137307E-01 0.65271722E-05-0.34644928E-08 0.43517753E-12		2
0.1198044E+05 -0.4495640E+01 -0.1080514E+01 0.4638686E-01 -0.3464697E-04			3	0.23126036E+05-0.20715289E+03-0.12110885E+02 0.16696233E+00-0.16488808E-03		3
0.1401374E-07 -0.2395040E-11 0.1375538E+05 0.2933150E+02			4	0.88274525E-07-0.20358649E-10 0.38930176E+05 0.79721922E+02 0.41444551E+05		4
C4H8	C 4H 8 0 0G 300.000 5000.00 1000.0		1	A3*	C 13H 10 0 0G 300.000 3000.000	1
0.20535841E+01 0.34350507E-01-0.15883197E-04 0.33089662E-08-0.25361045E-12			2	0.55916473E+02-0.35253201E-01 0.52522926E-04-0.22672634E-07 0.31770584E-11		2
-0.21397231E+04 0.15556360E+02 0.11811380E+01 0.30853380E-01 0.50865247E-05			3	0.32654609E+04-0.27604980E+03-0.12275226E+02 0.15932256E+00-0.13862801E-03		3
-0.24654888E-07 0.11110193E-10-0.17904004E+04 0.21075639E+02-0.06494670E+03			4	0.69376767E-07-0.15105445E-10 0.23030492E+05 0.78889145E+02		4
C8H2	C 8H 2 0 0G 298.150 3000.000		1	A3*-	C 13H 9 0 0G 300.000 3000.000	1
0.19955998E+02 0.29536398E-02 0.16956475E-05-0.90388344E-09 0.11355616E-12			2	0.13089925E+02 0.65485027E-01-0.34665537E-04 0.87701789E-08-0.86278406E-12		2
0.10321490E+06-0.74999286E+02-0.88516491E+00 0.94558698E-01-0.16723542E-03			3	0.46447594E+05-0.47565296E+02-0.76706794E+01 0.12351534E+00-0.84795433E-04		3
0.14633724E-06-0.48960296E-10 0.10756838E+06 0.25014934E+02 0.11029348E+06			4	0.15999597E-07 0.47679838E-11 0.51969499E+05 0.59061015E+02		4
C8H	C 8H 1 0 0G 298.150 3000.000		1	C2H5O2H	C 2H 6O 2 0G 200.000 6000.00 1000.0	1
0.19955998E+02 0.29536398E-02 0.16956475E-05-0.90388344E-09 0.11355616E-12			2	9.99511555E+00 1.47311626E-02-5.30621235E-06 8.58442516E-10-5.14814807E-14		2
0.14458127E+06-0.74160941E+02-0.88516491E+00 0.94558698E-01-0.16723542E-03			3	-2.53850722E+04-2.53504050E+01 4.37310002E+00 1.04422436E-02 4.63854723E-05		3
0.14633724E-06-0.48960296E-10 0.14893475E+06 0.25853279E+02 0.15165985E+06			4	-7.02772770E-08 2.93034879E-11-2.29362227E+04 8.30134323E+00-2.08834916E+04		4
C10H2	C 10H 2 0 0G 298.150 3000.000		1	C2H5O2	C 2H 5O 2 00 300.00 5000.00 1000.00	1
0.24541991E+02 0.34771625E-02 0.19933223E-05-0.10628831E-08 0.13353310E-12			2	0.78275410E+01 0.15347060E-01-0.58108700E-05 0.10465070E-08-0.71520540E-13		2
0.12931072E+06-0.95932187E+02-0.13447112E+01 0.11740427E+00-0.20859887E-03			3	-0.45527100E+04-0.12726800E+02 0.39390180E+01 0.13991490E-01 0.21720800E-04		3
0.18298442E-06-0.61361877E-10 0.13471852E+06 0.28280558E+02 0.13802261E+06			4	-0.36137480E-07 0.14824910E-10-0.28469040E+04 0.10394470E+02		4
C10H	C 10H 1 0 0G 298.150 3000.000		1	HOC2H4O2	C 2H 5O 3 0G 300.000 5000. 1395.00	1
0.24541991E+02 0.34771625E-02 0.19933223E-05-0.10628831E-08 0.13353310E-12			2	9.22339915E+00 1.41346358E-02-4.75283025E-06 7.28795964E-10-4.18969629E-14		2
0.17067709E+06-0.95093842E+02-0.13447112E+01 0.11740427E+00-0.20859887E-03			3	-2.35984031E+04-1.53847386E+01 3.58811609E+00 2.99414161E-02-2.35156549E-05		3
0.18298442E-06-0.61361877E-10 0.17608489E+06 0.29118903E+02 0.17938898E+06			4	1.12635525E-08-2.28663686E-12-2.17409435E+04 1.42166729E+01		4
C12H2	C 12H 2 0 0G 298.150 3000.000		1	HE	HE 1 G 0300.00 5000.00 1000.00	1
0.29128026E+02 0.40005890E-02 0.22910752E-05-0.12219096E-08 0.15351333E-12			2	0.02500000E+02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00		2
0.15540653E+06-0.11686531E+03-0.18042544E+01 0.14024982E+00-0.24996225E-03			3	-0.07453750E+04 0.09153489E+01 0.02500000E+02 0.00000000E+00 0.00000000E+00		3
0.21963151E-06-0.73763425E-10 0.16186866E+06 0.31546170E+02 0.16575174E+06			4	0.00000000E+00 0.00000000E+00-0.07453750E+04 0.09153488E+01		4
C12H	C 12H 1 0 0G 298.150 3000.000		1	CH3O2	C 1H 3O 2 0G 200.000 6000.00	1
0.29128026E+02 0.40005890E-02 0.22910752E-05-0.12219096E-08 0.15351333E-12			2	5.55530486E+00 9.12236137E-03-3.23851661E-06 5.18713798E-10-3.08834151E-14		2
0.19677290E+06-0.11602696E+03-0.18042544E+01 0.14024982E+00-0.24996225E-03			3	-1.03569402E+03-3.99158547E+00 4.97169544E+00-5.29356557E-03 4.77334149E-05		3
0.21963151E-06-0.73763425E-10 0.20323503E+06 0.32384515E+02 0.20711811E+06			4	-5.77065617E-08 2.22219969E-11-1.29022161E+02 2.81501182E+00 1.43618036E+03		4

A1C2H	C 8H 6 0 0G	300.000 3000.000	1	A4-	T11/02 C 16H 9 0 0G	300.000 3000.000 1000.0	1		
0.24090759E+02	0.78232400E-03	0.11453964E-04	0.61620504E-08	0.93346685E-12	0.43516449E+02	0.10466222E-01	0.61169877E-05	0.32486200E-08	0.40807035E-12
0.27429445E+05	-0.10499631E+03	-0.52645016E+01	0.84511042E-01	-0.76597848E-04	0.38375056E+05	-0.21315625E+03	-0.42745225E+01	0.96637298E-01	0.27333563E-04
0.33216978E-07	-0.47673063E-11	0.35566242E+05	0.46378815E+02		-0.12478777E-06	0.62351161E-10	0.54004468E+05	0.45219996E+02	0.57045947E+05
C7H8	C 7H 8 0 0G	200.00 5000.00 1000.00	1	IC8H7	STYRENERAD T 2/99C 8H 70 0 0G	200.000 6000.000	1		
0.12940034E+02	0.26691287E-01	-0.96838505E-05	0.15738629E-08	-0.94663601E-13	1.80458471E+01	2.21498794E-02	-8.05082743E-06	1.30961070E-09	-7.88615885E-14
-0.69764908E+03	-0.46728785E+02	0.16152663E+01	0.21099438E-01	0.85366018E-04	3.87090843E+04	-7.17917960E+01	-8.85283632E-01	5.61565120E-02	1.16600084E-05
-0.13261066E-06	0.55956604E-10	0.40756300E+04	0.20282210E+02	0.60135835E+04	-6.99146159E-08	3.63590274E-11	4.45850990E+04	2.97497087E+01	4.67991499E+04
C7H7	C 7H 7 0 0G	200.00 5000.00 1000.00	1	A1C2H-	HW /94C 8H 5 0 0G	300.000 3000.000	1		
0.14043980E+02	0.23493873E-01	-0.85375367E-05	0.13890841E-08	-0.83614420E-13	0.12359501E+02	0.25453357E-01	-0.10606554E-04	0.18914603E-08	-0.10630622E-12
0.18564203E+05	-0.51665589E+02	0.48111540E+00	0.38512832E-01	0.32861492E-04	0.60930461E+05	-0.40900208E+02	-0.44495859E+01	0.76995067E-01	-0.66617038E-04
-0.76972721E-07	0.35423068E-10	0.23307027E+05	0.23548820E+02	0.25317186E+05	0.25038682E-07	-0.19756601E-11	0.65225926E+05	0.44427948E+02	
n-C8H7	C 8H 70 0 0G	200.000 6000.000	1	A1C2HP2	P10/91C 10H 6 0 0G	300.000 3000.000	1		
1.80458471E+01	2.21498794E-02	-8.05082743E-06	1.30961070E-09	-7.88615885E-14	0.13307197E+02	0.38067862E-01	-0.19533898E-04	0.48296885E-08	-0.46702513E-12
3.87090843E+04	-7.17917960E+01	-8.85283632E-01	5.61565120E-02	1.16600084E-05	0.58719465E+05	-0.45836694E+02	-0.58506606E+01	0.11142685E+00	-0.12888043E-03
-6.99146159E-08	3.63590274E-11	4.45850990E+04	2.97497087E+01	4.67991499E+04	0.79514703E-07	-0.20006638E-10	0.62883343E+05	0.47805278E+02	
C18H12	C 18H 12 0 0G	200.000 5000.000	1	A1C2H3	HW /94C 8H 8 0 0G	300.000 3000.000	1		
2.96559160E+01	5.84891457E-02	-2.41670003E-05	4.53859641E-09	-3.18308300E-13	0.11303213E+02	0.33709887E-01	-0.13208885E-04	0.21140962E-08	-0.87311377E-13
1.82004887E+04	-1.40400680E+02	-2.34768051E+00	9.51418980E-02	7.53347608E-05	0.11725388E+05	-0.34737919E+02	-0.38678493E+01	0.67947865E-01	-0.25230333E-04
-1.86896616E-07	8.69659877E-11	2.91123994E+04	3.62593629E+01	3.29784918E+04	-0.18017145E-07	0.12998470E-10	0.16200269E+05	0.45271770E+02	
A4C2H	C 18H 10 0 0G	200.000 3000.000	1	A1C2H3*	HW /94C 8H 7 0 0G	300.000 3000.000	1		
0.49933652E+02	0.11207337E-01	0.65322428E-05	-0.34711149E-08	0.43602805E-12	0.11563599E+02	0.30210810E-01	-0.11545593E-04	0.17302320E-08	-0.52379765E-13
0.35779883E+05	-0.24463046E+03	-0.19136844E+01	0.10303024E+00	0.28460395E-04	0.40498492E+05	-0.34882965E+02	-0.38868685E+01	0.68168961E-01	-0.34805875E-04
-0.12590007E-06	0.60953370E-10	0.52910157E+05	0.36411594E+02	0.56946115E+05	-0.56410254E-08	0.80714758E-11	0.44941359E+05	0.45943188E+02	
A4C2H*	C 18H 9 0 0G	200.000 3000.000	1	A3	HW /94C 14H 10 0 0G	300.000 3000.000	1		
0.48856712E+02	0.10496748E-01	0.61076774E-05	-0.32466511E-08	0.40783725E-12	0.55916473E+02	-0.35253201E-01	0.52522926E-04	-0.22672634E-07	0.31770584E-11
0.65965155E+05	-0.23827631E+03	-0.23978851E+01	0.11002396E+00	-0.44547503E-06	0.32654609E+04	-0.27604980E+03	-0.12275226E+02	0.15032256E+00	-0.13862801E-03
-0.93239474E-07	0.48673411E-10	0.82485624E+05	0.37458485E+02	0.86491460E+05	0.69376767E-07	-0.15105445E-10	0.23030492E+05	0.78889145E+02	
C10H6C2H	C 12H 7 0 0G	300.000 3000.000 1000.0	1	A3-	P10/91C 14H 9 0 0G	300.000 3000.000	1		
0.33301485E+02	0.74764586E-02	0.43577331E-05	-0.23156147E-08	0.29087855E-12	0.13089925E+02	0.65485027E-01	-0.34665537E-04	0.87701789E-08	-0.86278406E-12
0.64389548E+05	-0.15282711E+03	-0.73206849E+01	0.12883519E+00	-0.14978303E-03	0.46447594E+05	-0.47565296E+02	-0.76706794E+01	0.12351534E+00	-0.84795433E-04
0.10370350E-06	-0.32331548E-10	0.75732314E+05	0.56308452E+02	0.78139283E+05	0.15999597E-07	0.47679838E-11	0.51969499E+05	0.59061015E+02	
A3C2H*	C 16H 9 0 0G	300.000 3000.000 1000.0	1	A3C2H	HW /94C 16H 10 0 0G	300.000 3000.000	1		
0.44204291E+02	0.10032220E-01	0.58498692E-05	-0.31082339E-08	0.39044300E-12	0.52165146E+02	-0.13197318E-01	0.34353056E-04	-0.16283892E-07	0.23677362E-11
0.67415093E+05	-0.21191632E+03	-0.10557925E+02	0.16954463E+00	-0.18699493E-03	0.34235055E+05	-0.25406651E+03	-0.11602674E+02	0.16824394E+00	-0.16432030E-03
0.12098522E-06	-0.35615916E-10	0.82880610E+05	0.70914762E+02	0.85834737E+05	0.86394380E-07	-0.19310567E-10	0.52172836E+05	0.75515366E+02	
C18H11	T11/02C 18H 11 0 0G	300.000 3000.000 1000.0	1	A2	HW /94C 10H 8 0 0G	300.000 3000.000	1		
0.49537063E+02	0.12525991E-01	0.73355660E-05	-0.38941689E-08	0.48915230E-12	0.36468643E+02	-0.15419513E-01	0.30160038E-04	-0.13700120E-07	0.19582730E-11
0.40991488E+05	-0.24137865E+03	-0.10670424E+02	0.15564738E+00	-0.87652539E-04	0.35091445E+04	-0.17329489E+03	-0.94505043E+01	0.11137849E+00	-0.10345667E-03
-0.11814187E-07	0.20484283E-10	0.59281961E+05	0.76533816E+02	0.62226365E+05	0.52800392E-07	-0.11804439E-10	0.16695594E+05	0.65187668E+02	
C4	R00/79C 4 0 0 0G	200.000 6000.000	1	A2-	P10/91C 10H 7 0 0G	300.000 3000.000	1		
0.56307710E+01	0.48313818E-02	-0.15041681E-05	0.20289460E-09	-0.10036092E-13	0.91426146E+01	0.48075457E-01	-0.25327463E-04	0.63871480E-08	-0.62702705E-12
0.12250094E+06	-0.29887309E+01	0.33227750E+01	0.20259234E-01	-0.37345213E-04	0.42084170E+05	-0.25897291E+02	-0.58656481E+01	0.89199555E-01	-0.58293745E-04
0.35685909E-07	-0.12771861E-10	0.12272364E+06	0.68097958E+01	0.12434933E+06	0.74709024E-08	0.51396653E-11	0.46094867E+05	0.51332233E+02	

INDENYL	6/26/92	JWB	C	9H	7	0	0G	300.000	5000.000	1386.000	1	C18H12 TRIPH.	T2/00C	18H	12	0	0G	200.000	5000.000	1			
2.10785591E+01	2.09883995E-02	-7.22455211E-06	1.12797468E-09	-6.57476329E-14	2	2.96559160E+01	5.84891457E-02	-2.4167003E-05	4.53859641E-09	-3.18308300E-13	2	2.82004887E+04	-1.40400680E+02	-2.34768051E+00	9.51418980E-02	7.53347608E-05	3	1.82004887E+04	-1.40400680E+02	-2.34768051E+00	9.51418980E-02	7.53347608E-05	3
2.54357556E+04	-9.09663972E+01	-5.77670177E+00	8.55198785E-02	-6.63233092E-05	3	2.56579949E-08	-3.95933020E-12	3.44774838E+04	5.24545794E+01	4	-1.86896616E-07	8.69659877E-11	2.91123994E+04	3.62593629E+01	3.29784918E+04	4	-1.86896616E-07	8.69659877E-11	2.91123994E+04	3.62593629E+01	3.29784918E+04	4	
2.56579949E-08	-3.95933020E-12	3.44774838E+04	5.24545794E+01	4																			
INDENE	6/26/92	JWB	C	9H	8	0	0G	300.000	5000.000	1393.000	1	A3C2H*	T11/02 C	16H	9	0	0G	300.000	3000.000	1000.0	1		
2.24458330E+01	2.22802212E-02	-7.65262703E-06	1.19323736E-09	-6.94930551E-14	2	0.44204291E+02	0.10032220E-01	0.58498692E-05	-0.31082339E-08	0.39044300E-12	2	0.49537063E+02	0.12525991E-01	0.73355660E-05	-0.38941689E-08	0.48915230E-12	2	0.44204291E+02	0.10032220E-01	0.58498692E-05	-0.31082339E-08	0.39044300E-12	2
8.20637366E+03	-1.00737432E+02	-9.47656173E+00	1.01467414E-01	-8.26923708E-05	3	0.67415093E+05	-0.21191632E+03	-0.10557925E+02	0.16954463E+00	-0.18699493E-03	3	0.12098522E-06	-0.35615916E-10	0.82880610E+05	0.70914762E+02	0.85834737E+05	4	0.67415093E+05	-0.21191632E+03	-0.10557925E+02	0.16954463E+00	-0.18699493E-03	3
3.34202953E-08	-5.35069819E-12	1.86604975E+04	6.87876023E+01	4																			
P2	HW /94C	12H	10	0	0G	300.000	3000.000	1				C18H11	T11/02C	18H	11	0	0G	300.000	3000.000	1000.0	1		
0.50761871E+02	-0.34501564E-01	0.50293413E-04	-0.21559579E-07	0.30097192E-11	2	0.40991488E+05	-0.24137865E+03	-0.10670424E+02	0.15564738E+00	-0.87652539E-04	2	-0.11814187E-07	0.20484283E-10	0.59281961E+05	0.76533816E+02	0.62226365E+05	4	0.50761871E+02	-0.34501564E-01	0.50293413E-04	-0.21559579E-07	0.30097192E-11	2
0.21538867E+04	-0.24670712E+03	-0.10283234E+02	0.12428707E+00	-0.95990268E-04	3	0.32294793E-07	-0.23045229E-11	0.20165258E+05	0.72707947E+02	4	0.40991488E+05	-0.24137865E+03	-0.10670424E+02	0.15564738E+00	-0.87652539E-04	2	-0.11814187E-07	0.20484283E-10	0.59281961E+05	0.76533816E+02	0.62226365E+05	4	
0.32294793E-07	-0.23045229E-11	0.20165258E+05	0.72707947E+02	4																			
P2-	HW /94C	12H	9	0	0G	300.000	3000.000	1				C4	R00/79C	4	0	0	0G	200.000	6000.000	1			
0.44711853E+02	-0.22851825E-01	0.39102117E-04	-0.17352100E-07	0.24579375E-11	2	0.56307710E+01	0.48313818E-02	-0.15041681E-05	0.20289460E-09	-0.10036092E-13	2	0.12250094E+06	-0.29887309E+01	0.33227750E+01	0.20259234E-01	-0.37345213E-04	4	0.44711853E+02	-0.22851825E-01	0.39102117E-04	-0.17352100E-07	0.24579375E-11	2
0.33714000E+05	-0.21220692E+03	-0.11851097E+02	0.13545156E+00	-0.13310938E-03	3	0.35685909E-07	-0.12771861E-10	0.12272364E+06	0.68097958E+01	0.12434933E+04	3	0.35685909E-07	-0.12771861E-10	0.12272364E+06	0.68097958E+01	0.12434933E+04	4	0.33714000E+05	-0.21220692E+03	-0.11851097E+02	0.13545156E+00	-0.13310938E-03	3
0.73769911E-07	-0.18193003E-10	0.49878781E+05	0.81107361E+02	4																			
A2R5	6/29/97	THERMC	12H	8	0	0G	300.000	5000.000	1405.000	1	A4-	T11/02 C	16H	9	0	0G	300.000	3000.000	1000.0	1			
2.64701074E+01	2.66452920E-02	-9.17640113E-06	1.43201281E-09	-8.34048655E-14	2	0.43516449E+02	0.10466222E-01	0.61169877E-05	-0.32486200E-08	0.40807035E-12	2	0.38375056E+05	-0.21315625E+03	-0.42745225E+01	0.96637298E-01	0.27333563E-04	3	2.64701074E+01	2.66452920E-02	-9.17640113E-06	1.43201281E-09	-8.34048655E-14	2
2.46188465E+04	-1.21246590E+02	-1.08454077E+01	1.22966470E-01	-1.04776455E-04	3	0.38375056E+05	-0.21315625E+03	-0.42745225E+01	0.96637298E-01	0.27333563E-04	3	-0.12478777E-06	0.62351161E-10	0.54004468E+05	0.45219996E+02	0.57045947E+05	4	2.46188465E+04	-1.21246590E+02	-1.08454077E+01	1.22966470E-01	-1.04776455E-04	3
4.45548941E-08	-7.49993438E-12	3.64703661E+04	7.55936745E+01	4																			
A2C2H*	P10/91C	12H	7	0	0G	300.000	3000.000	1				A3C2H	HW /94C	16H	10	0	0G	300.000	3000.000	1			
0.13371511E+02	0.49965719E-01	-0.26226902E-04	0.65949435E-08	-0.64588505E-12	2	0.52165146E+02	-0.13197318E-01	0.34353056E-04	-0.16283892E-07	0.23677362E-11	2	0.34235055E+05	-0.25406651E+03	-0.11602674E+02	0.16824394E+00	-0.16432030E-03	3	0.13371511E+02	0.49965719E-01	-0.26226902E-04	0.65949435E-08	-0.64588505E-12	2
0.68490415E+05	-0.46487235E+02	-0.62538903E+01	0.11475301E+00	-0.10543091E-03	3	0.86394380E-07	-0.19310567E-10	0.52172836E+05	0.75515366E+02	4	0.86394380E-07	-0.19310567E-10	0.52172836E+05	0.75515366E+02	4								
0.47912748E-07	-0.79215725E-11	0.73249192E+05	0.51941262E+02	4																			
A2C2H	P10/91C	12H	8	0	0G	300.000	3000.000	1				BAPYR	4/24/97	THERMC	20H	12	0	0G	300.000	5000.000	1373.000	1	
0.13026372E+02	0.53584188E-01	-0.27968963E-04	0.70033410E-08	-0.68368991E-12	2	4.46587811E+01	4.38683433E-02	-1.55934247E-05	2.48422256E-09	-1.46748672E-13	2	1.24605731E+04	-2.25482194E+02	-2.08146408E+00	1.40317388E-01	-8.64400516E-05	3	0.13026372E+02	0.53584188E-01	-0.27968963E-04	0.70033410E-08	-0.68368991E-12	2
0.38513474E+05	-0.46225335E+02	-0.72648728E+01	0.12017002E+00	-0.10819079E-03	3	1.24605731E+04	-2.25482194E+02	-2.08146408E+00	1.40317388E-01	-8.64400516E-05	3	2.37333999E-08	-2.15247872E-12	2.99280993E+04	3.00065203E+01	4	0.38513474E+05	-0.46225335E+02	-0.72648728E+01	0.12017002E+00	-0.10819079E-03	3	
0.47536413E-07	-0.72895196E-11	0.43440312E+05	0.55607136E+02	4																			
A2R5-	P10/91C	12H	7	0	0G	300.000	3000.000	1				BAPYR*S	4/24/97	THERMC	20H	11	0	0G	300.000	5000.000	1367.000	1	
0.11953428E+02	0.52386072E-01	-0.27695257E-04	0.69858391E-08	-0.68493856E-12	2	4.42864852E+01	4.17445543E-02	-1.48863371E-05	2.37663494E-09	-1.40600809E-13	2	4.29850608E+04	-2.21959150E+02	-3.62587203E-01	1.30524557E-01	-7.53627823E-05	3	0.11953428E+02	0.52386072E-01	-0.27695257E-04	0.69858391E-08	-0.68493856E-12	2
0.53199520E+05	-0.40392492E+02	-0.73380268E+01	0.11196580E+00	-0.93282945E-04	3	1.75825498E-08	-8.69471980E-13	5.99859990E+04	2.32559064E+01	4	1.75825498E-08	-8.69471980E-13	5.99859990E+04	2.32559064E+01	4								
0.35866342E-07	-0.42660222E-11	0.58059767E+05	0.57350714E+02	4																			
A4	4/25/97	THERMC	16H	10	0	0G	300.000	5000.000	1375.000	1	BGHIF	6/29/97	THERMC	18H	10	0	0G	300.000	5000.000	1397.000	1		
3.55276450E+01	3.60097000E-02	-1.28056240E-05	2.04066160E-09	-1.20569087E-13	2	4.03484789E+01	3.60369349E-02	-1.25974449E-05	1.98535622E-09	-1.16421390E-13	2	2.33917123E+04	-2.03794640E+02	-1.35024568E+01	1.75273343E-01	-1.52006334E-04	3	3.55276450E+01	3.60097000E-02	-1.28056240E-05	2.04066160E-09	-1.20569087E-13	2
9.76014172E+03	-1.76514537E+02	-4.35203071E+00	1.22321279E-01	-8.21864945E-05	3	2.33917123E+04	-2.03794640E+02	-1.35024568E+01	1.75273343E-01	-1.52006334E-04	3	6.58323068E-08	-1.13175755E-11	4.05739002E+04	8.03624456E+01	4	9.76014172E+03	-1.76514537E+02	-4.35203071E+00	1.22321279E-01	-8.21864945E-05	3	
2.66888558E-08	-3.39428253E-12	2.43163073E+04	4.01394008E+01	4																			
A4C2H	Me/02C	18H	10	0	0G	200.000	3000.000	1				C6H	P10/91C	6H	1	0	0G	300.000	3000.000	1			
0.49933652E+02	0.11207337E-01	0.65322428E-05	-0.34711149E-08	0.43602805E-12	2	0.97886044E+01	0.10196179E-01	-0.46153805E-05	0.10576075E-08	-0.98877521E-13	2	0.12240261E+06	-0.21609130E+02	0.14598704E+01	0.51249200E-01	-0.82500267E-04	3	0.49933652E+02	0.11207337E-01	0.65322428E-05	-0.34711149E-08	0.43602805E-12	2
0.35779883E+05	-0.24463046E+03	-0.19136844E+01	0.10303024E+00	0.28460395E-04	3	0.12240261E+06	-0.21609130E+02	0.14598704E+01	0.51249200E-01	-0.82500267E-04	3	0.67390333E-07	-0.21271004E-10	0.12381771E+06	0.16995271E+02	4	0.35779883E+05	-0.24463046E+03	-0.19136844E+01	0.10303024E+00	0.28460395E-04	3	
-0.12590007E-06	0.60953370E-10	0.52910157E+05	0.36411594E+02	0.56946115E+05	4</																		

Appendix Ic: Transport data

no	SPECIES	Gm. ¹	ϵ/kB ²	σ ³	μ ⁴	α ⁵	Zrot ⁶
1	H	0	145.00	2.050	0.000	0.000	0.000
2	H2	1	38.000	2.920	0.000	0.790	280.0
3	H2O	2	572.40	2.605	1.844	0.000	4.000
4	H2O2	2	107.40	3.458	0.000	0.000	3.800
5	HO2	2	107.40	3.458	0.000	0.000	1.000
6	O	0	80.000	2.750	0.000	0.000	0.000
7	O2	1	107.40	3.458	0.000	1.600	3.800
8	OH	1	80.000	2.750	0.000	0.000	0.000
9	CO	1	98.100	3.650	0.000	1.950	1.800
10	CO2	1	244.00	3.763	0.000	2.650	2.100
11	C	0	71.400	3.298	0.000	0.000	0.000
12	CH	1	80.000	2.750	0.000	0.000	0.000
13	CH2(S)	1	144.00	3.800	0.000	0.000	0.000
14	CH2	1	144.00	3.800	0.000	0.000	0.000
15	CH3	1	144.00	3.800	0.000	0.000	0.000
16	CH4	2	141.40	3.746	0.000	2.600	13.000
17	HCO	2	498.00	3.590	0.000	0.000	0.000
18	CH2O	2	498.00	3.590	0.000	0.000	2.000
19	CH2OH	2	417.00	3.690	1.700	0.000	2.000
20	CH3O	2	417.00	3.690	1.700	0.000	2.000
21	CH3OH	2	481.80	3.626	0.000	0.000	1.000
22	C2	1	97.530	3.621	0.000	1.760	4.000
23	C2H	1	209.00	4.100	0.000	0.000	2.500
24	C2H2	1	209.00	4.100	0.000	0.000	2.500
25	C2H3	2	209.00	4.100	0.000	0.000	1.000
26	C2H4	2	280.80	3.971	0.000	0.000	1.500
27	C2H5	2	252.30	4.302	0.000	0.000	1.500
28	C2H6	2	252.30	4.302	0.000	0.000	1.500

29	C2O	1	232.40	3.828	0.000	0.000	1.000
30	HCCO	2	150.00	2.500	0.000	0.000	1.000
31	CH2CO	2	436.00	3.970	0.000	0.000	2.000
32	CH2HCO	2	436.00	3.970	0.000	0.000	2.000
33	CH3CO	2	436.00	3.970	0.000	0.000	2.000
34	c-C2H3O	2	280.80	3.971	0.000	0.000	2.000
35	CH3CHO	2	436.00	3.970	0.000	0.000	2.000
36	CH2CHOH	2	470.60	4.410	0.000	0.000	1.500
37	c-C2H4O	2	280.80	3.971	0.000	0.000	2.000
38	CH2CH2OH	2	436.00	3.970	0.000	0.000	2.000
39	CH3CHOH	2	436.00	3.970	0.000	0.000	2.000
40	CH3CH2O	2	436.00	3.970	0.000	0.000	2.000
41	C2H5OH	2	436.00	3.970	0.000	0.000	2.000
42	C3H	2	209.00	4.100	0.000	0.000	1.000
43	l-C3H2	1	209.00	4.100	0.000	0.000	1.000
44	c-C3H2	2	209.00	4.100	0.000	0.000	1.000
45	H2CCCH	2	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000
46	C3H4	1	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000
47	p-C3H4	1	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000
48	c-C3H4	2	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000
49	C3H5	2	260.00	4.850	0.000	0.000	1.000
50	(1)-C3H5	1	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000
51	(2)-C3H5	1	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000
52	C3H6	2	266.80	4.982	0.000	0.000	1.000
53	n-C3H7	2	266.80	4.982	0.000	0.000	1.000
54	i-C3H7	2	266.80	4.982	0.000	0.000	1.000
55	C3H8	2	266.80	4.982	0.000	0.000	1.000
56	C3H2O	1	209.00	4.100	0.000	0.000	1.000
57	C2H3CO	2	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000

George Vourliotakis

58	C2H3CHO	2	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000
59	C2H5CO	2	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000
60	C2H4CHO	2	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000
61	CH3COCH2	1	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000
62	c-C3H5O	2	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000
63	C2H5CHO	2	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000
64	CH3COCH3	1	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000
65	c-C3H6O	2	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000
66	C3H6OH	2	252.00	4.760	0.000	0.000	1.000
67	C4H	1	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
68	C4H2	1	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
69	n-C4H3	2	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
70	H2CCCCH	2	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
71	C4H4	2	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
72	(1,2)-C4H5	2	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
73	(1,3)-C4H5	2	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
74	i-C4H5	2	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
75	(1)-C4H6	2	330.00	5.280	0.000	0.000	1.000
76	(2)-C4H6	2	330.00	5.280	0.000	0.000	1.000
77	(1,2)-C4H6	2	330.00	5.280	0.000	0.000	1.000
78	C4H6	2	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
79	c-C4H6	2	330.00	5.280	0.000	0.000	1.000
80	C4H2O	2	374.40	5.494	0.000	0.000	1.000
81	C4H4O	2	374.40	5.494	0.000	0.000	1.000
82	C3H5CHO	2	374.40	5.494	0.000	0.000	1.000
83	c-C4H6O	2	374.40	5.494	0.000	0.000	1.000
84	C5H	1	426.96	5.029	0.000	0.000	1.000
85	l-C5H2	1	426.96	5.029	0.000	0.000	1.000
86	l-C5H3	1	426.96	5.029	0.000	0.000	1.000
87	l-C5H4	1	426.96	5.029	0.000	0.000	1.000
88	l-C5H5	2	426.96	5.029	0.000	0.000	1.000
89	C5H5	1	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000

PhD Thesis

90	l-C5H6	2	391.41	5.209	0.000	0.000	1.000
91	C5H6	1	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
92	C5H4O	2	464.80	5.290	0.000	10.32	0.000
93	C5H4OH	2	464.80	5.290	0.000	10.32	0.000
94	C5H5O	2	464.80	5.290	0.000	10.32	0.000
95	C6H2	1	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
96	C6H3	2	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
97	l-C6H4	2	412.30	5.349	0.000	0.000	1.000
98	c-C6H4	2	464.80	5.290	0.000	10.32	1.000
99	(1,3)-C6H5	2	412.30	5.349	0.000	0.000	1.000
100	(1,5)-C6H5	2	412.30	5.349	0.000	0.000	1.000
101	A1-	2	464.80	5.290	0.000	10.32	1.000
102	(1,2)-C6H6	2	412.30	5.349	0.000	0.000	1.000
103	(1,3)-C6H6	2	412.30	5.349	0.000	0.000	1.000
104	(1,5)-C6H6	2	412.30	5.349	0.000	0.000	1.000
105	(1,2,4,5)-C6H6	2	412.30	5.349	0.000	0.000	1.000
106	m-C6H6	2	412.30	5.349	0.000	0.000	1.000
107	f-C6H6	2	412.30	5.349	0.000	0.000	1.000
108	A1	2	464.80	5.290	0.000	10.32	1.000
109	l-C6H7	2	412.30	5.349	0.000	0.000	1.000
110	c-C6H7	2	464.80	5.290	0.000	10.32	1.000
111	c-C6H8	2	412.30	5.349	0.000	0.000	1.000
112	C6H5O	2	450.00	5.500	0.000	0.000	1.000
113	C6H5OH	2	464.80	5.290	0.000	10.32	0.000
114	C8H2	1	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
115	N2	1	97.530	3.621	0.000	1.760	4.000
116	AR	0	136.50	3.330	0.000	0.000	0.000
117	p-C6H4O2	2	412.30	5.349	0.000	0.000	1.000
118	o-C6H4O2	2	412.30	5.349	0.000	0.000	1.000
119	C5H5OH	2	450.00	5.500	0.000	0.000	1.000
120	C5H7	2	391.41	5.029	0.000	0.000	1.000
121	l-C5H7	2	391.41	5.029	0.000	0.000	1.000

122	C2H5O2	2	436.00	3.970	0.000	0.000	2.000
123	CH3O2	2	481.80	3.626	0.000	0.000	1.000
124	C2H5O2H	2	436.00	3.970	0.000	0.000	2.000
125	C4H7	2	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
126	C4H8	2	357.00	5.176	0.000	0.000	1.000
127	A1C2H	2	535.60	5.720	0.770	12.00	1.000
128	C7H8	2	495.30	5.680	0.430	12.30	0.000
129	A1C2H3	2	546.20	6.000	0.130	15.00	1.000
130	A1C2H3*	2	546.20	6.000	0.130	15.00	1.000
131	n-C8H7	2	536.20	5.693	0.000	0.000	0.000
132	C7H7	2	460.00	5.430	0.000	0.000	0.000
133	A1C2H-	2	535.60	5.720	0.770	12.00	1.000
134	A2	2	630.40	6.180	0.000	16.50	1.000
135	A2-	2	630.40	6.180	0.000	16.50	1.000
136	INDENE	2	402.90	6.744	0.000	0.000	1.000
137	INDENYL	2	402.90	6.744	0.000	0.000	1.000
138	P2	2	676.50	6.310	0.000	20.00	1.000
139	P2-	2	676.50	6.310	0.000	20.00	1.000
140	A2C2H*	2	693.10	6.470	0.000	18.00	1.000
141	A2R5	2	693.10	6.470	0.000	18.00	1.000
142	A2C2H	2	693.10	6.470	0.000	18.00	1.000
143	A2R5-	2	693.10	6.470	0.000	18.00	1.000

Notes:

- 1: An index indicating whether the molecule has a monatomic, linear or nonlinear geometrical configuration. If the index is 0, the molecule is a single atom. If the index is 1 the molecule is linear, and if it is 2, the molecule is nonlinear.
- 2: The Lennard-Jones potential well depth ϵ/k_B in Kelvins.
- 3: The Lennard-Jones collision diameter σ in Angstroms.
- 4: The dipole moment μ in Debye.
- 5: The polarizability α in cubic Angstroms.
- 6: The rotational relaxation collision number Z_{rot} at 298K.

Table A1c.1 Transport properties for the species considered in the present mechanism.

144	A3	2	772.00	6.960	0.000	38.80	1.000
145	A3-	2	837.50	7.275	0.000	0.000	0.000
146	A4	2	834.90	7.240	0.000	45.00	1.000
147	A4-	2	834.90	7.240	0.000	45.00	1.000
148	C18H12	2	879.60	7.561	0.000	0.000	0.000
149	C18H11	2	879.60	7.561	0.000	0.000	0.000
150	A3C2H	2	834.90	7.240	0.000	45.00	1.000
151	A3C2H*	2	879.60	7.561	0.000	0.000	0.000
152	C4	2	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
153	C6H	1	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
154	C8H	1	357.00	5.180	0.000	0.000	1.000
155	A4C2H	2	776.20	7.407	0.000	0.000	1.000
156	A4C2H*	2	776.20	7.407	0.000	0.000	1.000
157	BAPYR*S	2	833.06	8.087	0.000	0.000	1.000
158	BGHIF	2	870.70	7.559	0.000	0.000	1.000
159	BAPYR	2	833.06	8.087	0.000	0.000	1.000
160	A2CH3	2	693.10	6.470	0.000	18.00	1.000
161	A2CH2	2	693.10	6.470	0.000	18.00	1.000
162	A3CH3	2	879.60	7.561	0.000	0.000	0.000
163	A3CH2	2	879.60	7.561	0.000	0.000	0.000



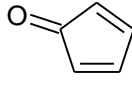
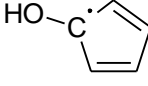
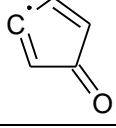
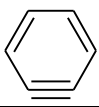
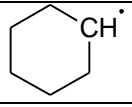
Appendix Id: Species naming, structures and heat of formation

no	Species	Structure	Name	ΔH_f° (kcal/mole)
1	H	H	Hydrogen Atom	52.103
2	H ₂	H—H	Hydrogen	0.000
3	H ₂ O		Water	-57.798
4	H ₂ O ₂	HO—OH	Hydrogen Peroxide	-32.531
5	HO ₂		Hydroperoxy Radical	3
6	O	O	Oxygen Atom	59.555
7	O ₂	O—O	Oxygen	0.000
8	OH	OH	Hydroxyl Radical	9.319
9	CO	C≡O	Carbon Monoxide	-26.417
10	CO ₂	O=C=O	Carbon Dioxide	-94.051
11	C	C	Carbon	171.291
12	CH	C—H	Methylidyne	142.000
13	CH ₂ (S)		Methylene Radical Singlet	102.49
14	CH ₂ (T)		Methylene Radical Triplet	93.5
15	CH ₃		Methyl Radical	34.821
16	CH ₄	CH ₄	Methane	-17.894
17	HCO		Formyl Radical	10.399
18	CH ₂ O		Formaldehyde	-25.95
19	CH ₂ OH		Hydroxymethyl Radical	-2.13
20	CH ₃ O		Methoxy Radical	3.9
21	CH ₃ OH		Methyl Alcohol; Methanol	-48.030
22	C ₂	C≡C	Dicarbon	198.58
23	C ₂ H	C≡C—H	Ethynyl Radical	136.03
24	C ₂ H ₂	HC≡CH	Acetylene	54.20
25	C ₂ H ₃	H ₂ C=CH·	Vinyl Radical	72.39
26	C ₂ H ₄	H ₂ C=CH ₂	Ethylene	12.541
27	C ₂ H ₅	H ₃ C—CH ₂ ·	Ethyl Radical	28.36
28	C ₂ H ₆	H ₃ C—CH ₃	Ethane	-20.04
29	C ₂ O	C≡C=O	Dicarbon Monoxide	69.560
30	HCCO	O·—C≡C—H	Ethynyloxy Radical, Ketenyl Radical	38.05
31	CH ₂ CO	H ₂ C=C=O	Ketene	-12.40

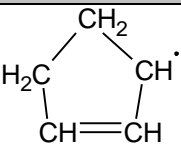
no	Species	Structure	Name	ΔH_f° (kcal/mole)
32	CH ₂ HCO		2-Oxoethyl	6.00
33	CH ₃ CO		Acetyl Radical	-2.46
34	c-C ₂ H ₃ O		Oxiranyl Radical	+39.31
35	CH ₃ CHO		Acetaldehyde	-39.72
36	CH ₂ CHOH		Vinyl alcohol	-29.80
37	c-C ₂ H ₄ O		Ethylene Oxide, Oxirane	-12.581
38	CH ₂ CH ₂ OH		β -hydroxyethyl radical	-5.70
39	CH ₃ CHOH		α -hydroxyethyl radical	-12.91
40	CH ₃ CH ₂ O		Ethoxy Radical, Ethyl-Oxide Radical	-3.25
41	C ₂ H ₅ OH		Ethanol, Ethyl alcohol	-56.15
42	C ₃ H		2-Propynylidene	169.58
43	l-C ₃ H ₂		Prop-2-Vinylidene Singlet	140.51
44	c-C ₃ H ₂		Cyclopropenylidene	118.79
45	C ₃ H ₃		Propargyl Radical	79.3
46	a-C ₃ H ₄		1,2-Propadiene, Allene	45.631
47	p-C ₃ H ₄		Propyne, Methylacetylene	44.312
48	c-C ₃ H ₄		Cyclopropene	66.228
49	a-C ₃ H ₅		Allyl Radical	39.10
50	(1)-C ₃ H ₅		1-Methylvinyl Radical	63.464
51	(2)-C ₃ H ₅		2-Methylvinyl Radical	56.800
52	C ₃ H ₆		Propene	4.88

no	Species	Structure	Name	ΔH_f° (kcal/mole)
53	n-C ₃ H ₇		n-Propyl Radical	24.02
54	i-C ₃ H ₇		Isopropyl Radical	22.30
55	C ₃ H ₈		Propane	-24.80
56	C ₃ H ₂ O		2-Propynal	29.84
57	C ₂ H ₃ CO		Acrolein Radical	21.159
58	C ₂ H ₃ CHO		Acrolein, 2-Propenal	-17.80
59	C ₂ H ₅ CO		Propionyl Radical	-8.61
60	C ₂ H ₄ CHO		3-Oxopropyl	-1.26
61	CH ₃ COCH ₂		2-Oxopropyl, Acetone Radical	-3.36
62	c-C ₃ H ₅ O		Propylene Oxide Radical	26.37
63	C ₂ H ₅ CHO		Propanal	-45.90
64	CH ₃ COCH ₃		Acetone	-51.90
65	c-C ₃ H ₆ O		Propylene Oxide, Oxirane	-22.17
66	C ₃ H ₆ OH		3-Hydroxypropyl	-17.91
67	C ₄ H		Butadiynyl Radical	192.10
68	C ₄ H ₂		1,3-Butadiyne	111.28
69	n-C ₄ H ₃		E-1-Butene-3-yne-1-yl Radical	125.13
70	H ₂ CCCH (i-C ₄ H ₃)		i-1-Butene-3-yne-2-yl Radical	114.05

no	Species	Structure	Name	ΔH_f° (kcal/mole)
71	C ₄ H ₄		1-Buten-3-yne, Vinylacetylene	68.8
72	(1,2)-C ₄ H ₅		1,2-Butadien-4-yl Radical	72.22
73	(1,3)-C ₄ H ₅		E-1,3-Butadien-1-yl Radical	86.470
74	i-C ₄ H ₅		1,3-Butadien-2-yl Radical	79.07
75	(1)-C ₄ H ₆		1-Butyne; Ethylacetylene	39.94
76	(2)-C ₄ H ₆		2-Butyne	34.97
77	(1,2)-C ₄ H ₆		1,2-Butadiene	39.34
78	C ₄ H ₆		1,3-Butadiene	26.05
79	c-C ₄ H ₆		1-Methylcyclopropene	58.17
80	C ₄ H ₂ O		Butadienone	54.600
81	C ₄ H ₄ O		Furan	+8.04
82	C ₃ H ₅ CHO		2-Butenal, Crotonaldehyde	1.96
83	c-C ₄ H ₆ O		Oxirane, Ethenyl Oxirane	-24.11
84	C ₅ H		2,4-Pentadiynylidyne	186.01
85	1-C ₅ H ₂		1,4-Pentadiyne-3-ylidene Radical	165.25
86	1-C ₅ H ₃		1,4-Pentadiyne-3-yl Radical	134.08
87	1-C ₅ H ₄		1,2-Pentadien-4-yne	104
88	1-C ₅ H ₅		1-Pentyn-3-ene-5-yl Radical	94.77

no	Species	Structure	Name	ΔH_f° (kcal/mole)
89	C ₅ H ₅		Cyclopentadienyl Radical	63.60
90	1-C ₅ H ₆	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	3-Penten-1-yne	64.41
91	c-C ₅ H ₆		1,3-Cyclopentadiene	32.10
92	C ₅ H ₄ O		2,4-Cyclopentadiene-1-one	13.200
93	C ₅ H ₄ OH		1-Hydroxy-2,4-Cyclopentadiene-1-yl Radical	15.900
94	C ₅ H ₅ O		1-Oxyl-1,4-Cyclopentadiene Radical	53.00
95	C ₆ H ₂	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	Hexatriyne	167.500
96	C ₆ H ₃	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}^{\cdot}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	1-Hexene-3,5-diyne-2-yl Radical	158.47
97	1-C ₆ H ₄	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}$	(E)-Hexa-1,5-diyne-3-ene	125.02
98	c-C ₆ H ₄		Benzynes	110.21
99	(1,3)-C ₆ H ₅	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$	1,3-Hexadiene-5-yne-1-yl Radical	140.800
100	(1,5)-C ₆ H ₅	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}^{\cdot}-\text{C}\equiv\text{CH}$	1,5-Hexadiyne-4-yl Radical	128.99
101	A1-(C ₆ H ₅)		Phenyl Radical	79.50
102	(1,2)-C ₆ H ₆	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	1,2-Hexadiene-5-yne	98.01
103	(1,3)-C ₆ H ₆	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	1,3-Hexadien-5-yne	79.97
104	(1,5)-C ₆ H ₆	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	1,5-Hexadiyne	99.01

no	Species	Structure	Name	ΔH_f° (kcal/mole)
105	(1,2,4,5)-C ₆ H ₆		1,2,4,5-Hexatetraene	94.47
106	m-C ₆ H ₆		Cyclobutene, 3,4-Dimethylenecyclobut- 1-ene	79.97
107	f-C ₆ H ₆		Fulvene, 1,3-Cyclopentadiene	56.60
108	C ₆ H ₆		Benzene, Benzol	19.81
109	l-C ₆ H ₇		1,3,5-Hexatriene-6-yl Radical	92.88
110	c-C ₆ H ₇		1,4-Cyclohexadiene-6-yl	47.94
111	c-C ₆ H ₈		1,3-Cyclohexadiene	25.41
112	C ₆ H ₅ O		Phenoxy Radical	11.40
113	C ₆ H ₅ OH		Phenol	-23.031
114	C ₈ H ₂	HC≡C-C≡C-C≡C-C≡CH	Octatetrayne	223.3
115	N ₂	N≡N	Nitrogen	0
116	AR	Ar	Argon	0
117	p-C ₆ H ₄ O ₂		1,4-Benzoquinone, Para- benzoquinone, Cyclohexa-2,5-diene-1,4- dione	-29.37
118	o-C ₆ H ₄ O ₂		1,2-Benzoquinone, Ortho- benzoquinone, cyclohexa-3,5-diene-1,2- dione	-21.09
119	C ₅ H ₅ OH		2,4-cyclopentadiene-1-ol	1.89

no	Species	Structure	Name	ΔH_f° (kcal/mole)
120	C_5H_7		Cyclo-1-penten-3-yl	41.26
121	1- C_5H_7	$H_2C=CH-CH\cdot-CH=CH_2$	1,4-pentadiene-3-yl	49.10

Note: Heat of formation values sources: See discussion in the main body of the thesis of individual references. Otherwise, values are taken from Lindstedt and Skevis (1997, 2000). Information on names, structures and heats of formation of the PAH sub-mechanism can be found in the original publication, Slavinskaya and Frank (2009).

Table Aid.1 Species name, structure and heat of formation at 298K.

Appendix Ie: Additional mechanism validation

A detailed discussion on the development and validation of the C₁-C₆ kinetic model has been presented in the main body of the Thesis. Here, additional validation of the entire mechanism against additional fuels and fuel mixtures is presented.

Methane Premixed Flames

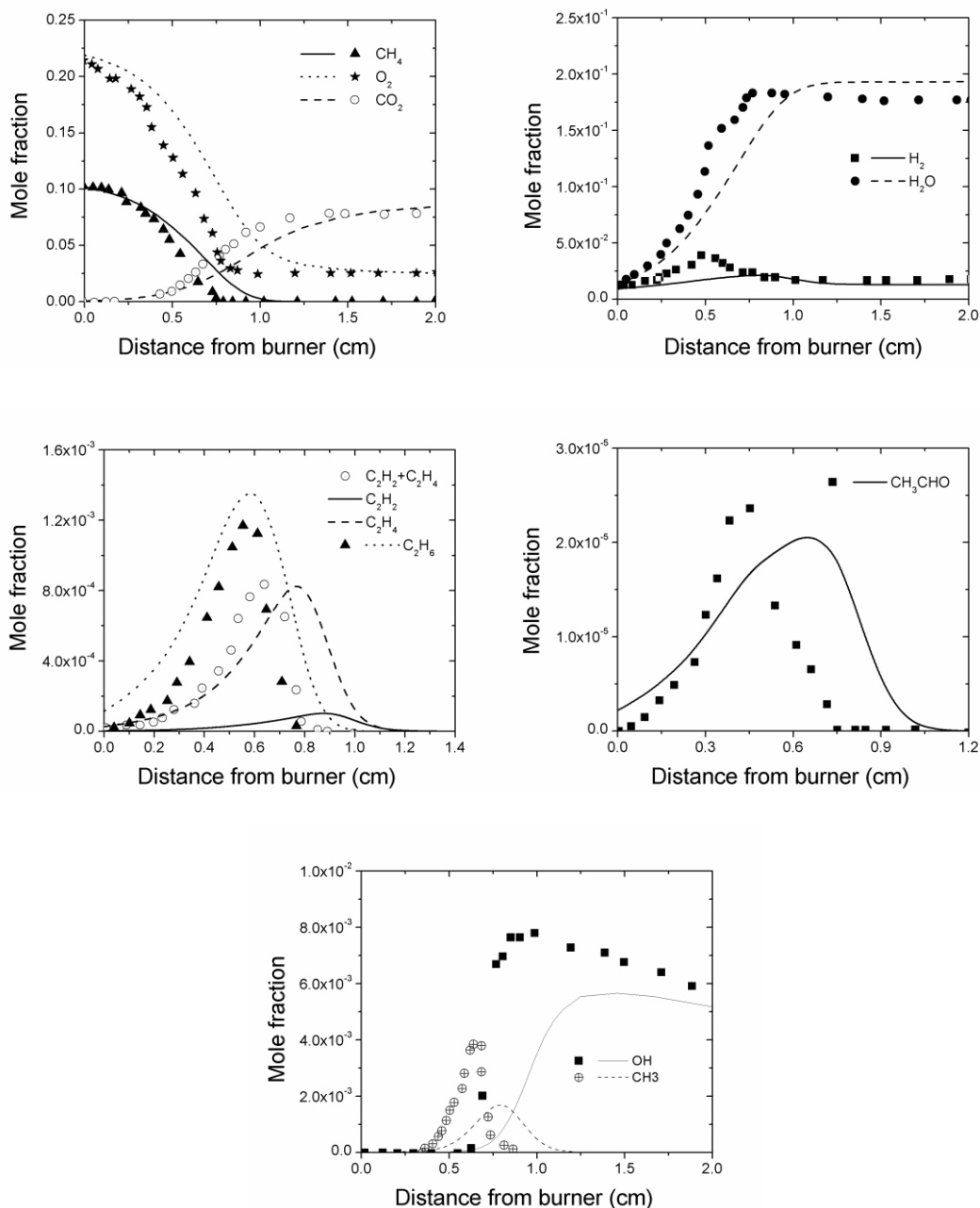


Figure A1e.1 Computed (lines) and experimental (symbols) species profiles in the stoichiometric ($\phi = 1.00$) methane premixed flame of Bakali *et al.* (2006). Boundary conditions: 11.1% CH₄, 22.2% O₂, 66.7% N₂ (on a molar basis), $p = 51.9$ mbar, cold flow velocity (300K): 1.8 cm/s.

Methanol Premixed Flames

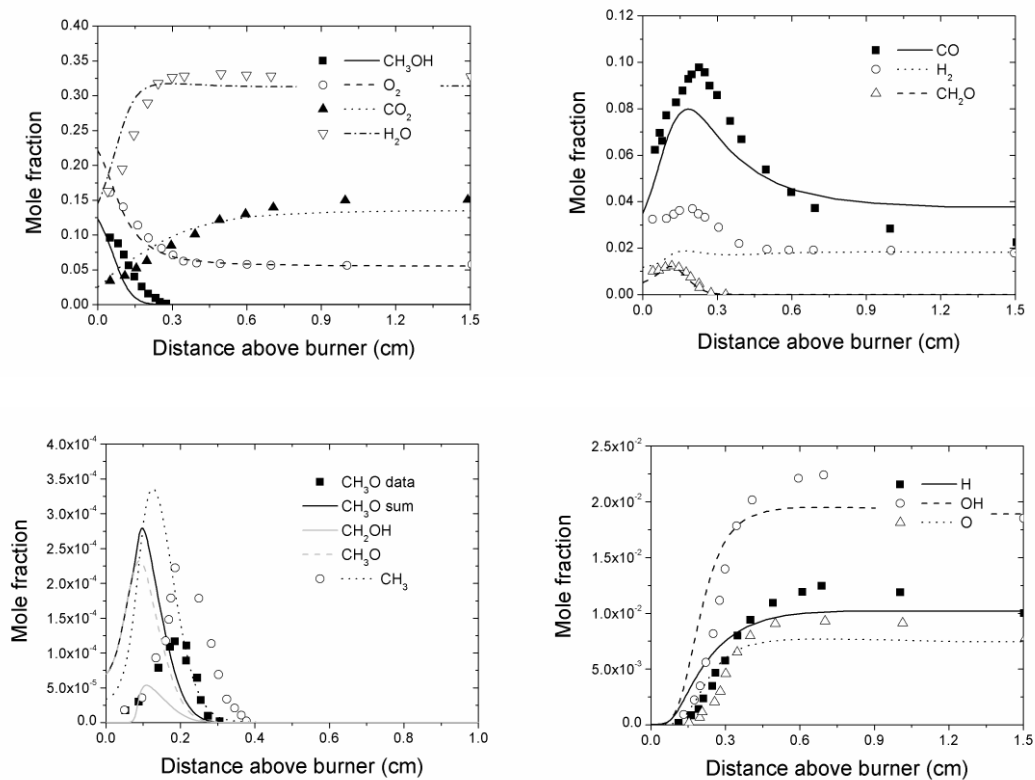


Figure A1e.2 Computed (lines) and experimental (symbols) species profiles in the lean ($\phi = 0.89$) methanol premixed flame of Vandooren and van Tiggelen (1981). Boundary conditions: 19.9% CH_3OH , 33.7% O_2 , 46.4% Ar (on a molar basis), $p = 53.3$ mbar, cold flow velocity (300K): 43 cm/s.

Formaldehyde Premixed Flames

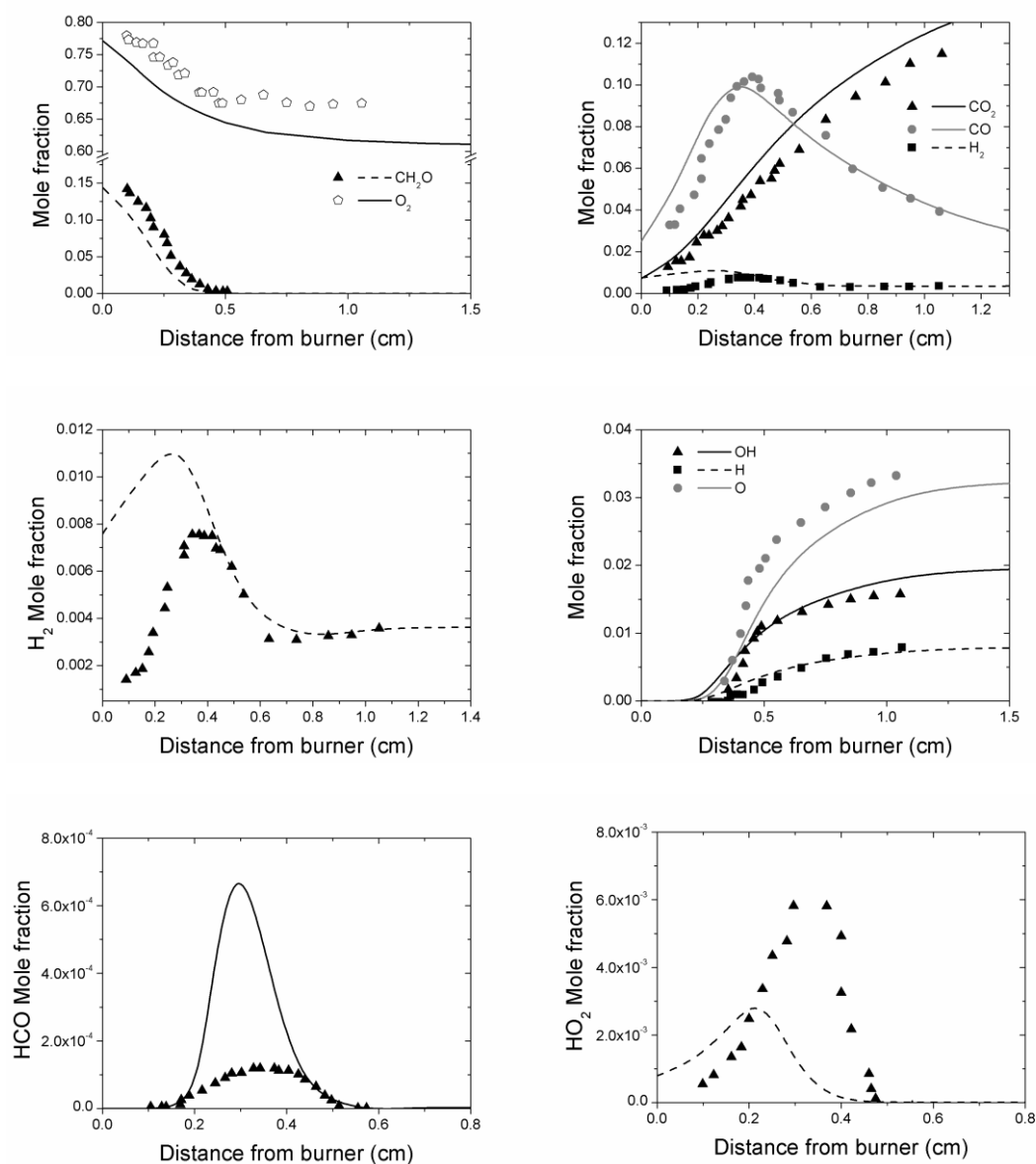


Figure A1e.3 Computed (lines) and experimental (symbols) species profiles in the lean ($\phi = 0.22$) formaldehyde premixed flame of Dias et al. (2012). Boundary conditions: 18% CH_2O and 82% O_2 (on a molar basis), $p = 30$ mbar, cold flow velocity (300K): 80 cm/s.

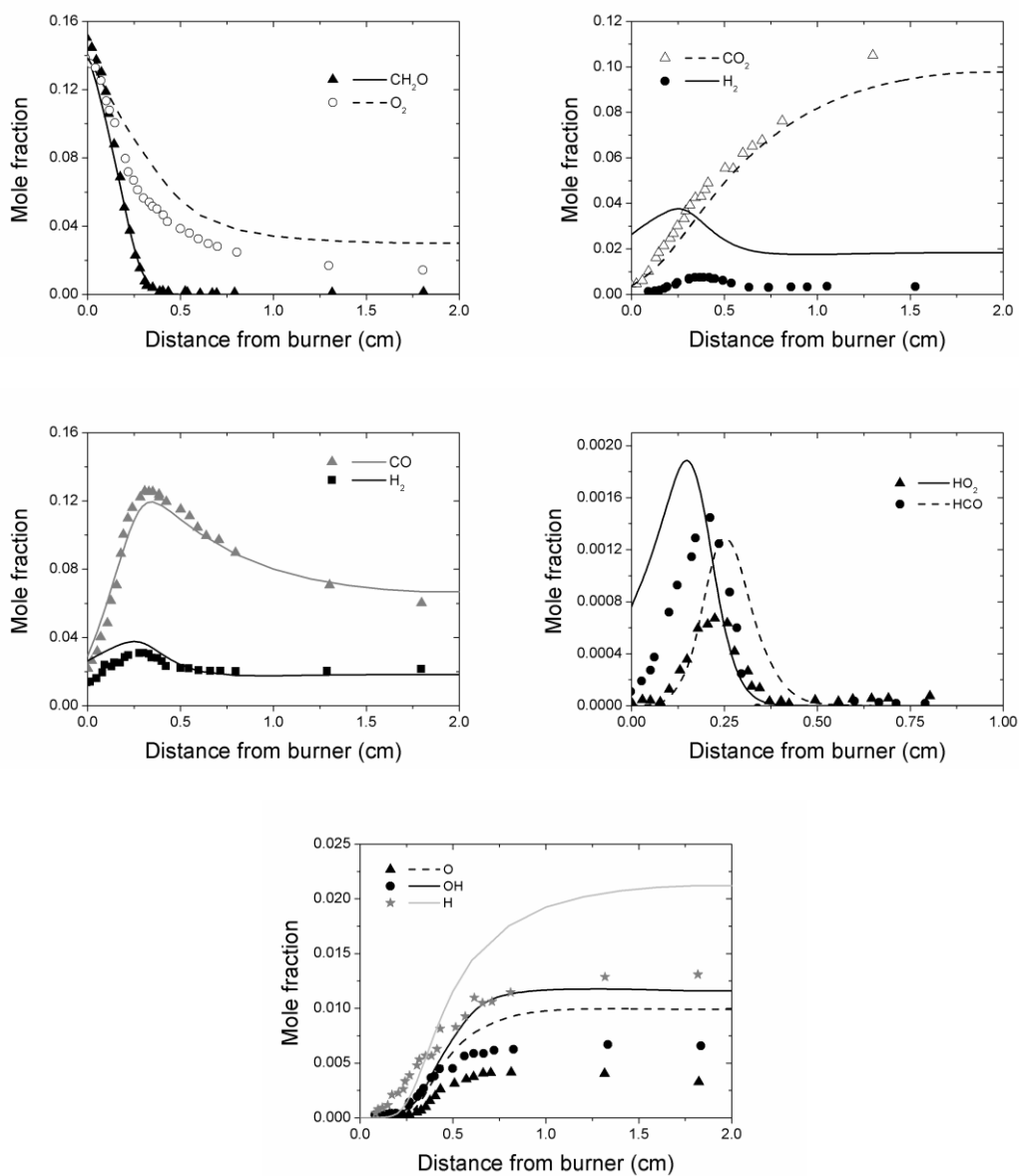


Figure A1e.4 Computed (lines) and experimental (symbols) species profiles in the stoichiometric ($\phi = 1.09$) formaldehyde premixed flame of Dias et al. (2012). Boundary conditions: 17.7% CH_2O , 16.3% O_2 and 66.0% Ar (on a molar basis), $p = 30$ mbar, cold flow velocity (300K): 80 cm/s.

Acetylene Premixed Flames

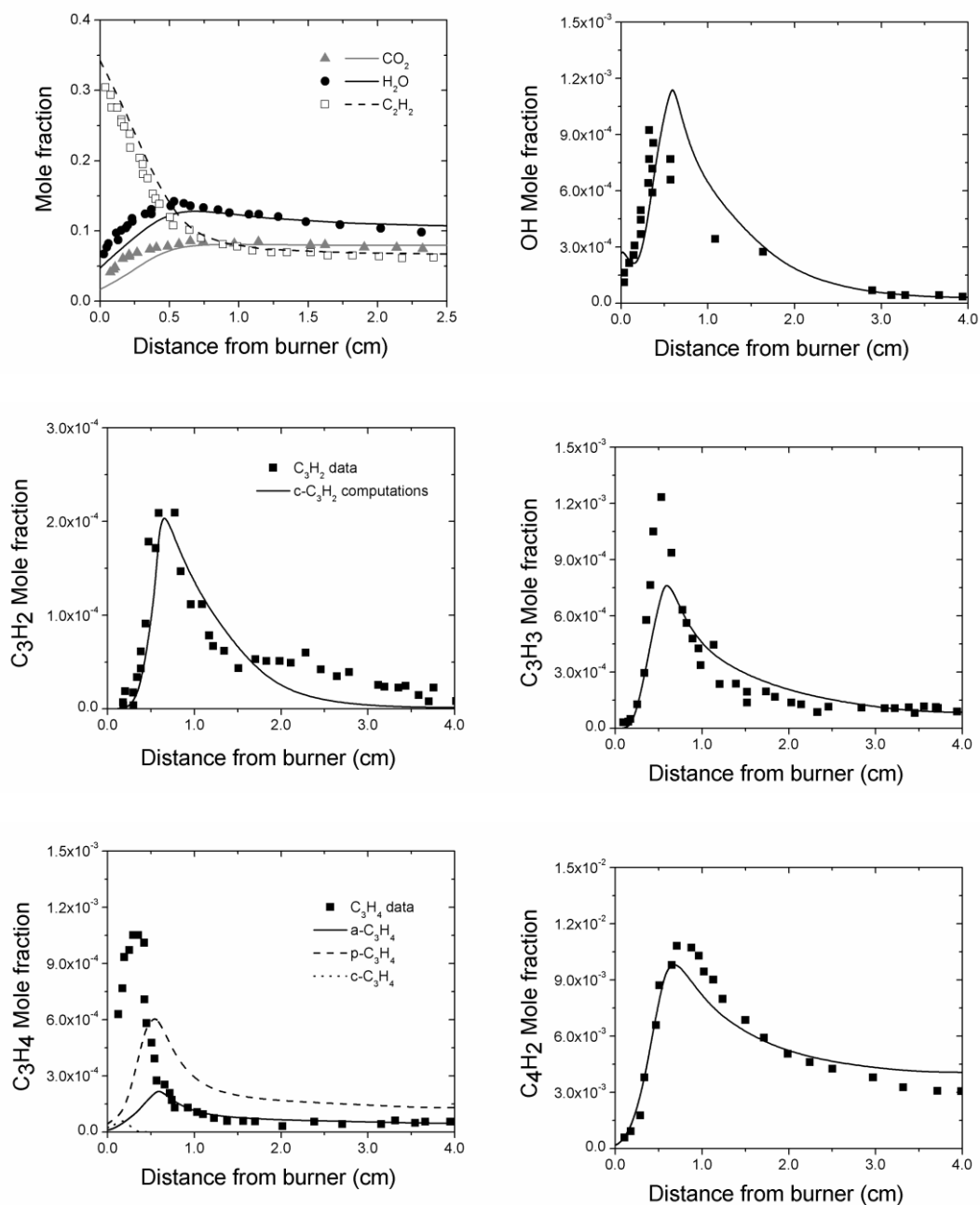


Figure A1e.5 Computed (lines) and experimental (symbols) species profiles in the rich ($\phi = 2.4$) acetylene premixed flame of Westmoreland et al. (1988). Boundary conditions: 46.5 % C_2H_2 , 48.5 mol% O_2 and 5.0% Ar (on a molar basis), $p = 26.7$ mbar, cold flow velocity (298K): 50 cm/s.

Ethylene Premixed Flames

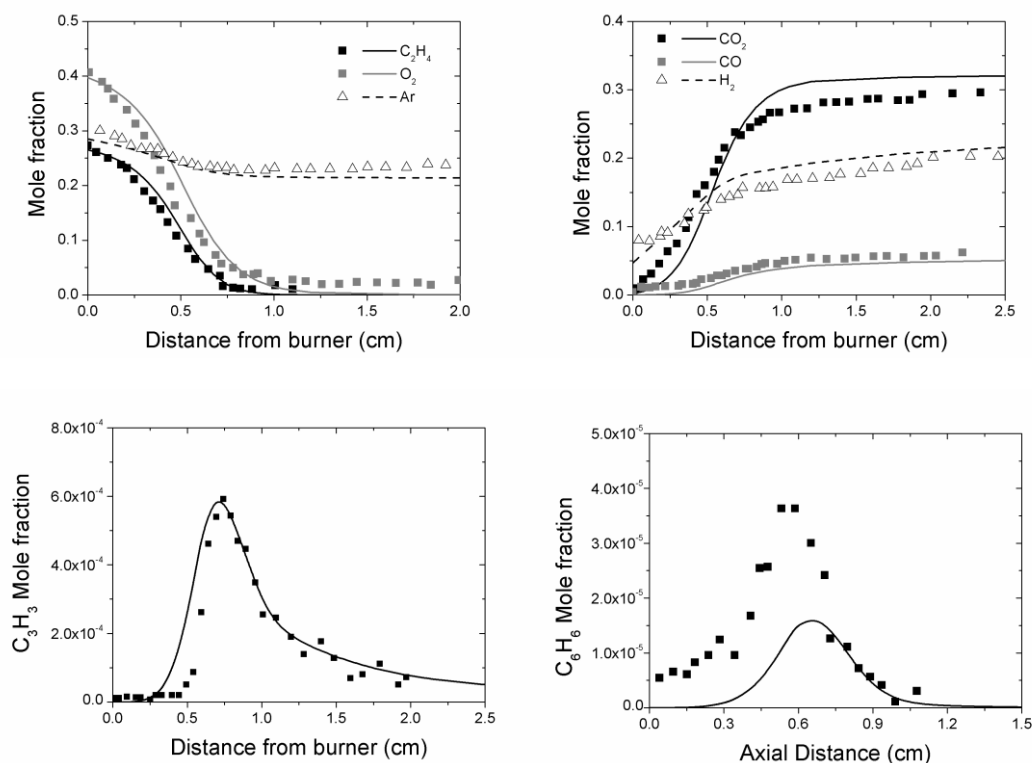


Figure A1e.6 Computed (lines) and experimental (symbols) species profiles in the rich ($\phi = 2.0$) acetylene premixed flame of Korobeinichev et al. (2011). Boundary conditions: 28 % C_2H_2 , 42 mol% O_2 and 30% Ar (on a molar basis), $p = 26.7$ mbar, cold flow velocity (298K): 37.33 cm/s.

Formaldehyde stirred reactors

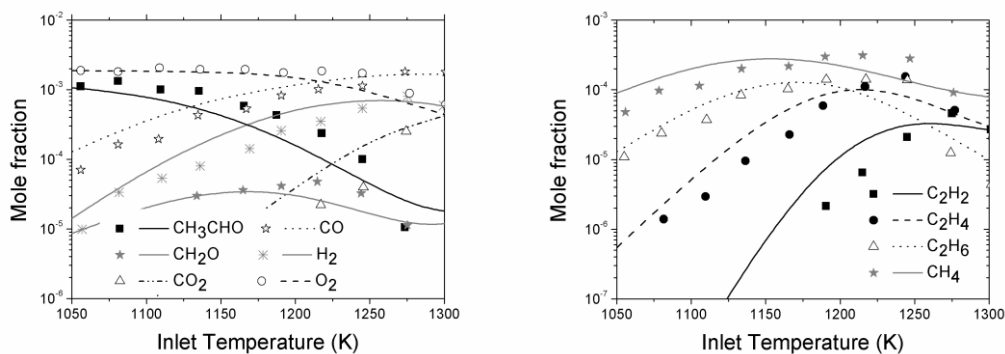


Figure A1e.7 Computed (lines) and experimental (symbols) species profiles in the rich ($\phi=1.61$) atmospheric pressure acetaldehyde oxidation in the JSR of Dagaut et al. (1995). Residence time: 0.08 s. Initial conditions: 0.12% CH_3CHO , 0.1875% O_2 , 99.693% N_2 (on a molar basis).

Allene and propyne ignition delay times

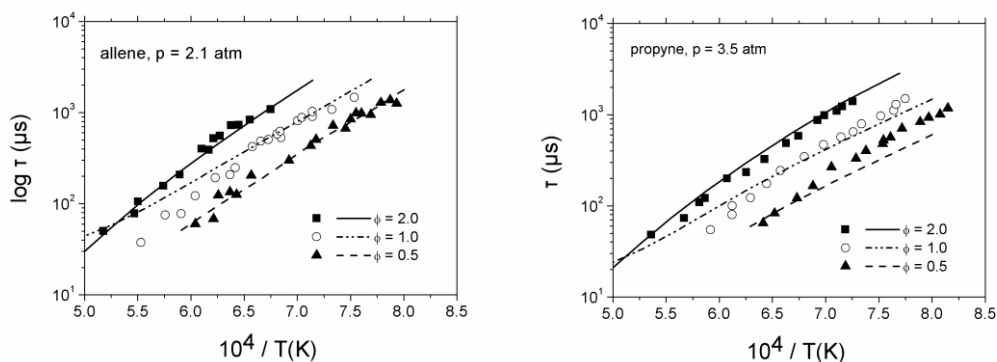


Figure A1e.8 Comparison between computed (lines) and experimental (symbols) ignition delay times of $C_3H_4/O_2/Ar$ mixtures (Curran *et al.*, 1996).

PAH species in benzene premixed flames

In order to realistically simulate fuel chemistry in a pyrolytic environment, where the formation of gaseous PAH species and eventually soot, is expected to be particularly pronounced, the detailed PAH sub-mechanism (reactions, thermodynamic and transport data) of Slavinskaya and Frank (2009) has been coupled with the NTUA.HMCS C_1 - C_6 detailed mechanism. This PAH model including 181 reactions among 42 species, up to benzo-[a]-pyrene, has been previously validated and optimized for rich methane combustion and has been shown to very accurately reproduce a series of PAH data (from toluene to pyrene) in atmospheric pressure rich methane and ethane premixed flames. The augmented mechanism consists of 1014 reactions among 164 species. The performance of the mechanism against rich benzene premixed flames has been shown (Yang *et al.*, 2007) to be very satisfactory. Benzene flames are particularly useful for validating PAH models, since uncertainties related to the formation of the first aromatic ring are minimized. Additional validation against measured PAH species profiles from the low pressure rich premixed benzene flame of Yang *et al.* (2007) is presented in Fig. Id-9.

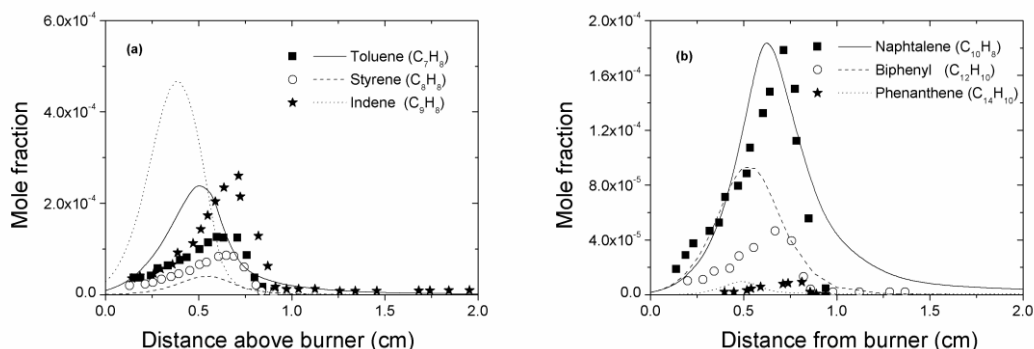


Figure A1e.9 Computed (lines) and experimental (symbols) (a) C_7 - C_9 aromatic species and (b) A2 (naphthalene), P2 (biphenyl) and A3 (phenanthrene) profiles from the rich ($\phi = 1.8$), low pressure ($p = 50$ mbar) benzene premixed flame of Yang *et al.* (2007).

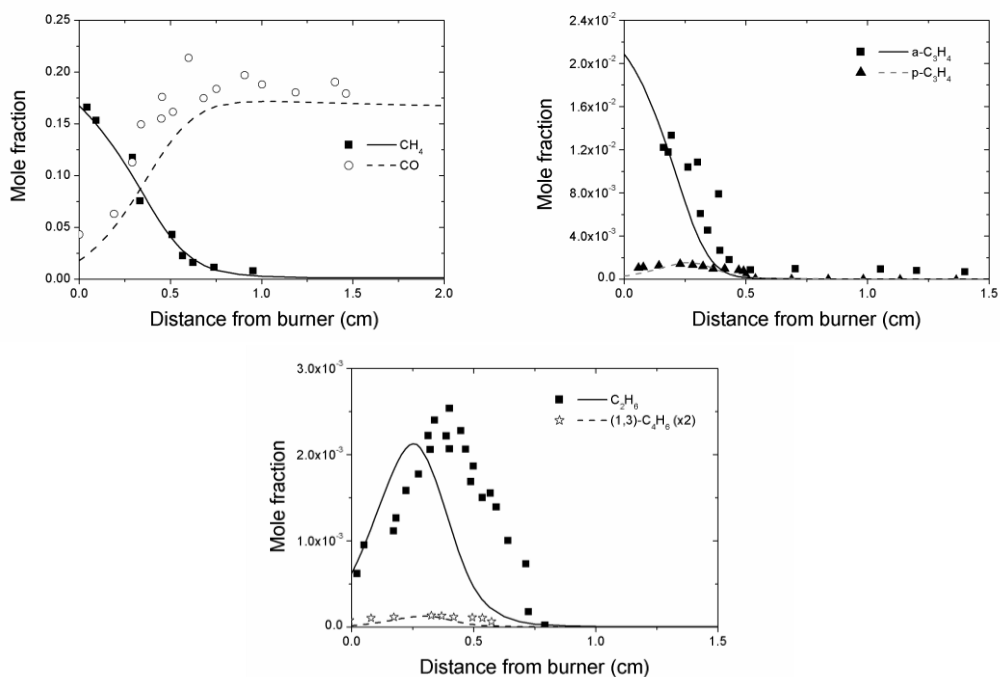
Methane - C₃H₄ mixtures

Figure A1e.10 Computed (lines) and experimental (symbols) species profiles in the rich ($\phi = 1.25$) methane-allene premixed flame of Gueniche et al. (2006). Boundary conditions: 20.9 % CH₄, 2.49 a-C₃H₄, 33.4 mol% O₂ and 43.2% Ar (on a molar basis), $p = 67$ mbar, cold flow velocity (333K): 36 cm/s.

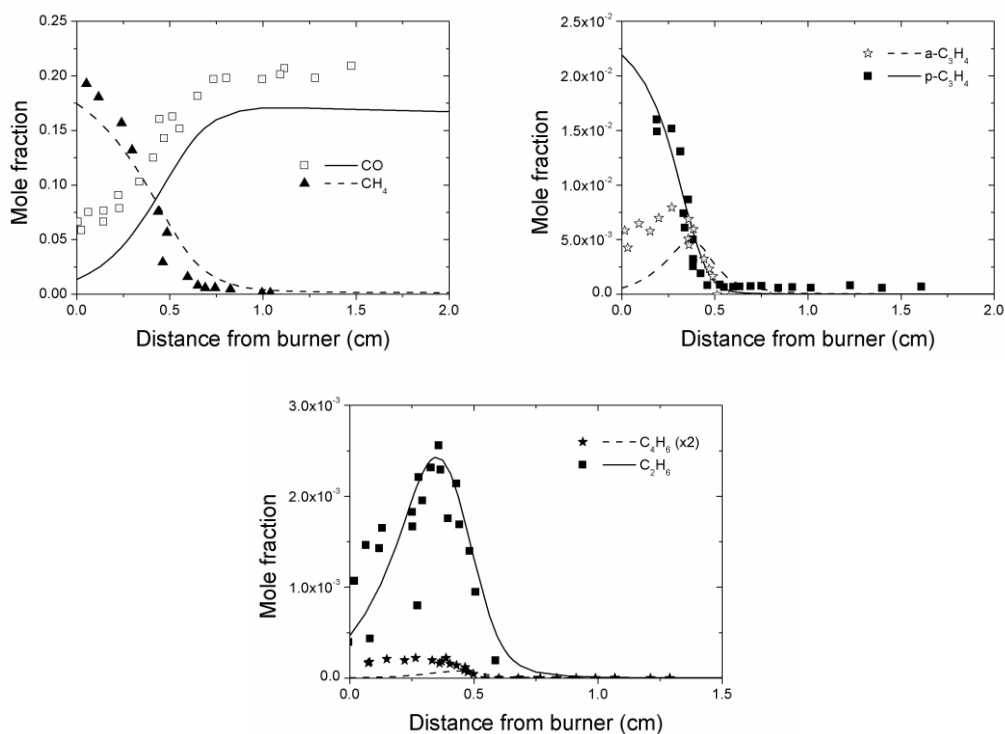


Figure Id.11 Computed (lines) and experimental (symbols) species profiles in the rich ($\phi = 1.25$) methane-propyne premixed flame of Gueniche et al. (2006). 20.9 % CH₄, 2.49 p-C₃H₄, 33.4 mol% O₂ and 43.2% Ar (on a molar basis), $p = 67$ mbar, cold flow velocity (333K): 36 cm/s.

Methane - Benzene

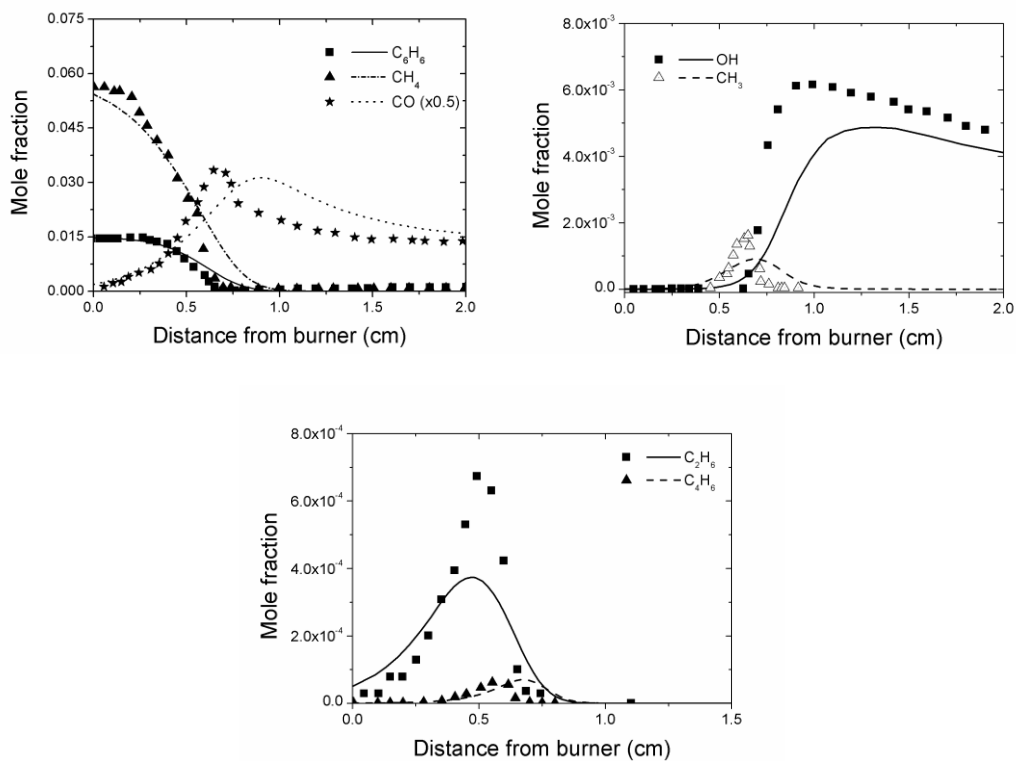


Figure A1e.12 Computed (lines) and experimental (symbols) species profiles in the rich ($\phi = 1.25$) methane-propyne premixed flame of Dupont et al. (2003). Boundary conditions: 6% CH_4 , 1.5% C_6H_6 , 23 mol% O_2 and 69.5% Ar (on a molar basis), $p = 53$ mbar, cold flow velocity (298K): 1.8 cm/s.

Ethylene - Ethanol

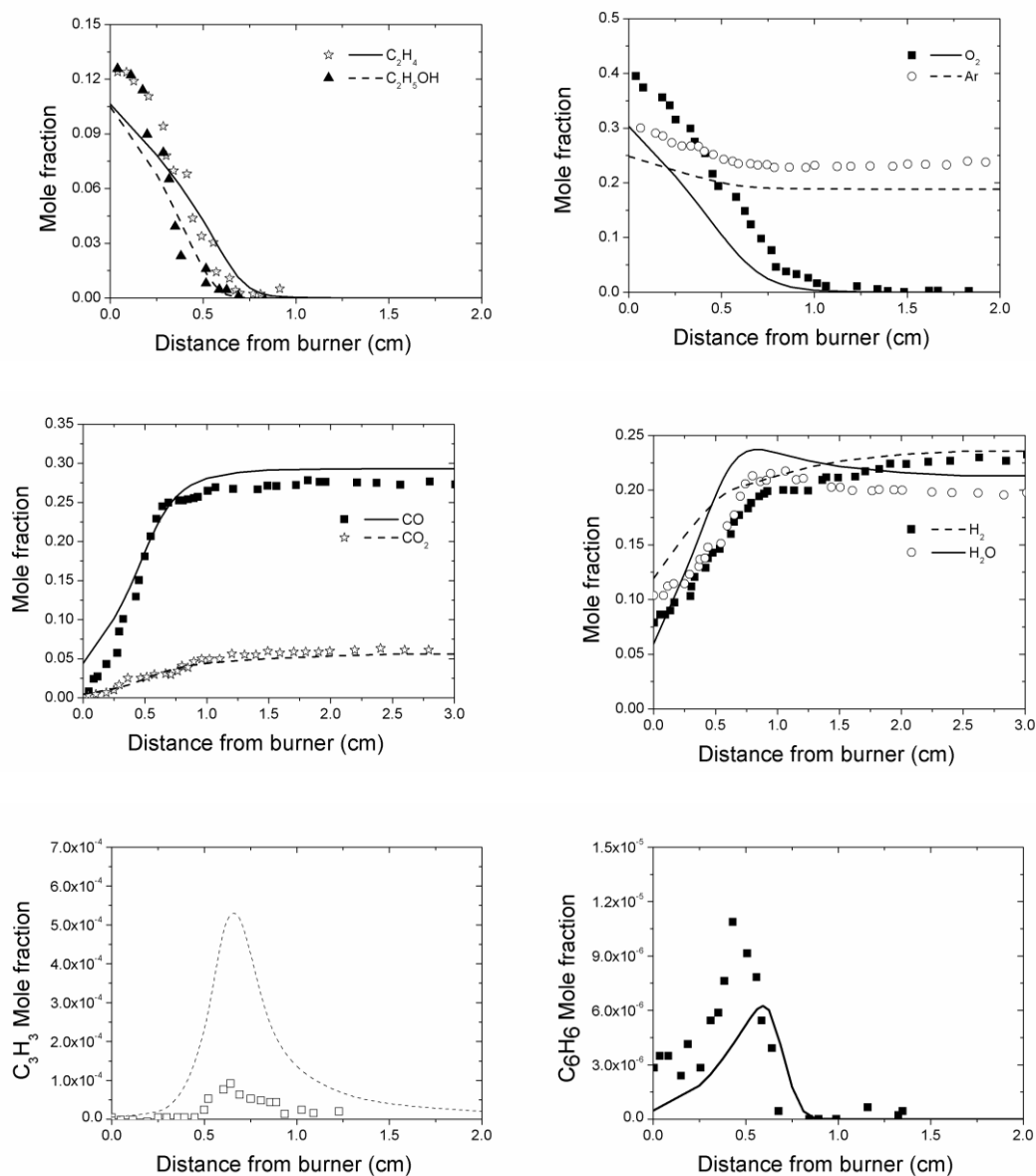


Figure A1e.13 Computed (lines) and experimental (symbols) species profiles in the rich ($\phi = 2.00$) methane-propyne premixed flame of Dupont et al. (2003). Boundary conditions: 14 % C_2H_4 , 14 % C_2H_5OH , 42 mol% O_2 and 30% Ar (on a molar basis), $p = 39.9$ mbar, cold flow velocity (298K): 37.33 cm/s.

Acetylene - Benzene mixture

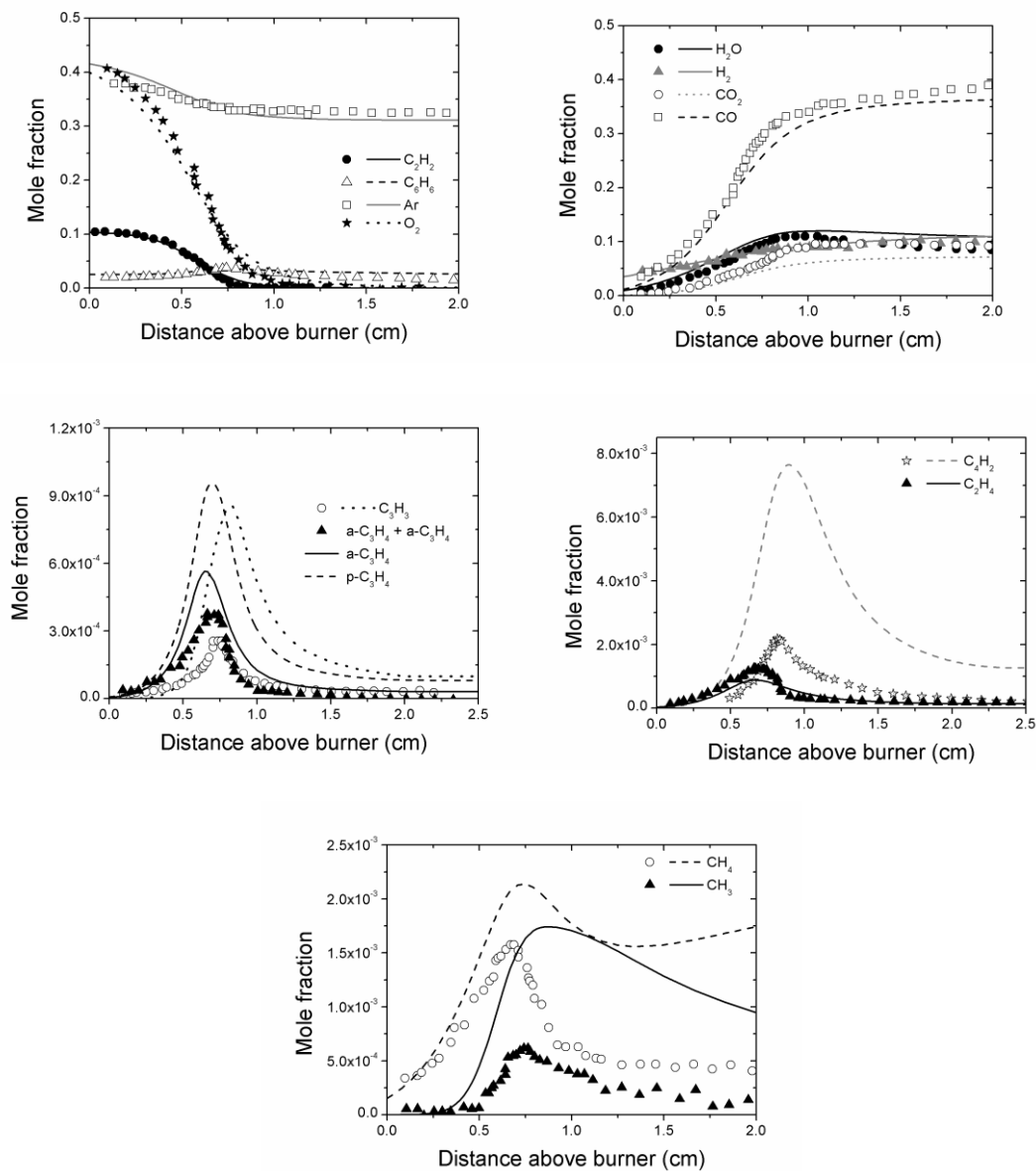


Figure A1e.14 Computed (lines) and experimental (symbols) species profiles in the stoichiometric ($\phi = 2.00$) methane premixed flame of Detilleux and Vandooren (2008). Boundary conditions: 10.7% C_2H_2 , 2.6% C_6H_6 , 43.2% O_2 , 43.5% N_2 (on a molar basis), $p = 45$ mbar, cold flow velocity (298K): 45 cm/s.

Appendix If: Mathematical formulation for reacting flow modeling involving detailed chemical kinetics

The present section aims to provide a brief presentation of the conservation equations for reacting flows featuring a detailed description of combustion chemistry. The details of derivation of these equations from mass, species or energy balances may be found in Kuo (1986); Poinso and Veynant (2001); Linán and Williams (1993); Glassman (1996); Turns (2012).

Consider a turbulent reacting flow. The conservation equations for mass and momentum, written utilizing the FANS¹⁵ formulation, can be written in the following form:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{u}_j) = 0 \quad (\text{Ie.1})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{u}_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j) = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\tau}_{ij} - \overline{\rho u_i'' u_j''}) \quad (\text{Ie.2})$$

The Reynold stress term in equation (Ie.2) is closed using the Boussinesq assumption:

$$\overline{\rho u_i'' u_j''} = \frac{2}{3} \delta_{ij} (\bar{\rho} \tilde{k} + \mu_t \frac{\partial \tilde{u}_k}{\partial x_k}) - \mu_t \left(\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{Ie.3})$$

with $\delta_{ij} = 1$ for $i=j$, and $\delta_{ij} = 0$ for $i \neq j$ (Kronecker's δ) and μ_t being the eddy viscosity coefficient.

The turbulent kinetic energy is defined as:

$$\tilde{k} = \frac{1}{2} \overline{u_j'' u_j''} \quad (\text{Ie.4})$$

The eddy viscosity coefficient is determined through a suitable turbulence model with the most widely used being the well-know k - ε two equation model:

$$\mu_t = C_\mu \rho \frac{\tilde{k}^2}{\tilde{\varepsilon}}, \text{ constant } C_\mu = 0.09 \quad (\text{Ie.5})$$

The relative equations for the turbulent kinetic energy k and the dissipation rate ε are presented below.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{k}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{k}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \tilde{k}}{\partial x_j} \right] + P_k - \bar{\rho} \tilde{\varepsilon} \quad (\text{Ie.6})$$

¹⁵ FANS: Favre Averaged Navier-Stokes.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\overline{\rho\tilde{\varepsilon}}) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\overline{\rho\tilde{u}_j\tilde{\varepsilon}}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial x_j} \right] + C_1 \frac{\tilde{\varepsilon}}{\tilde{k}} P_k - C_2 \overline{\rho} \frac{\tilde{\varepsilon}^2}{\tilde{k}} \quad (\text{Ie.7})$$

The source term P_k is given by the following expression:

$$P_k = -\overline{\rho u_j'' u_i''} \frac{\partial u_j''}{\partial x_i} \quad (\text{Ie.8})$$

The model constants are usually: $C_1=1.44$, $C_2=1.92$, $\sigma_k=1.00$, $\sigma_\varepsilon=1.3$.

Finally, the Favre averaged energy conservation equation in terms of specific enthalpy is:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\overline{\rho\tilde{h}}) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\overline{\rho u_j \tilde{h}}) = \overline{\dot{\omega}_T} + \frac{\partial \overline{p}}{\partial t} + \tilde{u}_j \frac{\partial \overline{p}}{\partial x_j} + u_j'' \frac{\partial \overline{p}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_j} - \overline{\rho u_j'' h''} \right) + \tau_{ji} \frac{\partial u_j}{\partial x_j} + \overline{q_R} \quad (\text{Ie.9})$$

with the conductive heat transfer term being modelled as:

$$\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_j} = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{c}_p} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_j} \quad (\text{Ie.10})$$

The enthalpy turbulent flux is generally closed using a classical gradient assumption:

$$\overline{\rho u_j'' h''} = -\frac{\mu_t}{Sc_t} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_j} \quad (\text{Ie.11})$$

In equation (Ie.9), q_R is the radiation source term, also requiring a suitable closure model, relative to the specific problem.

In a reacting flow problem, apart from the aforementioned equations, chemical species conversation should be taken into account. The relevant conservation equation for each species i , is:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\overline{\rho\tilde{Y}_i}) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\overline{\rho\tilde{Y}_i\tilde{u}_j}) = \frac{\partial}{\partial x_j} (D\overline{\rho} \frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial x_j}) - \frac{\partial}{\partial x_j} (\overline{\rho Y_i'' u_j''}) + \frac{\partial}{\partial x_j} D\rho \frac{\partial \overline{Y_i''}}{\partial x_j} + \overline{\dot{\omega}_i} \quad (\text{Ie.12})$$

The species turbulent flux is also closed using the classical gradient assumption:

$$\overline{\rho Y_i'' u_j''} = -\frac{\mu_t}{Sc_{kt}} \frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial x_j} \quad (\text{Ie.13})$$

Combustion chemistry deals with the closure of the source terms of rate of consumption/production of species i , $\dot{\omega}_i$ and rate of heat production due to chemical reactions, $\dot{\omega}_T$. Following a detailed chemical kinetic approach, the mathematical expressions of these terms is based on the principles of elementary reactions.

Elementary reaction is a reaction which occurs on a molecular level exactly in the way which is described by the reaction equation. By convention, species at the right hand side (r.h.s.) of the chemical equation are denoted as reactants, while products are the species at the left hand side (l.h.s.) of the equation. Elementary reactions can feature one (unimolecular), two (bimolecular), three (trimolecular) or more reactants. Most elementary reactions of interest in combustion are bimolecular; that is, two molecules collide and react to form two different molecules. For any arbitrary bimolecular reaction, this is expressed as:



In the above expression, ν_j are the stoichiometry coefficients for each species, while k_f and k_b denote the Arrhenius rate constants of the forward and the backward reactions respectively. The reaction rate of the forward reaction is proportional to species molar concentrations:

$$\dot{\omega}_f = k_f [A]^{\nu'_A} [B]^{\nu'_B} \quad (\text{Ie.15})$$

In general, the above expression of any elementary chemical reaction involving n reactants, is written as:

$$\dot{\omega}_f = k_f \prod_{j=1}^{REAC} [X_j]^{\nu'_j} \quad (\text{Ie.16})$$

where $[X_j]$ is the molar concentration of j species, corresponding to the Y_j mass fraction through the expression (N being the total number of gaseous species in the reacting system):

$$Y_j = \frac{[X_j] \cdot W_j}{\sum_{j=1}^N [X_j]} \quad (\text{Ie.17})$$

The Arrhenius reaction rate constant is

$$k(T) = BT^\alpha \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \quad (\text{Ie.18})$$

where the pre-exponential factor B (in 1/s, cm³/mol-s, cm⁶/mol-s for unimolecular, bimolecular and termolecular reactions respectively), the temperature exponent α , and the activation energy E_a (in kJ/mol or kcal/mole, notice

the relevant units of R_u) are a priori specified either through suitable theoretical calculations, targeted experiments, or empirical arguments. These three parameters are provided as input in the combustion codes in the tabulated form of Appendix Ia. The net reaction rate of an elementary reaction is given by:

$$\dot{\omega}_{j,net} = \dot{\omega}_{j,f} - \dot{\omega}_{j,b} \quad (\text{Ie.19})$$

The equilibrium has been reached when the forward and backward reactions have the same microscopic rate which means that no net reaction can be observed on a macroscopic level. The equilibrium constant, K_{eq} , represents the ratio of the rate coefficients of the forward and reverse reactions. For ideal gases, the equilibrium constant is calculated according to equation (Ie.20).

$$K_{eg} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{\prod_{j=1}^{PROD} [X_j]^{v'_j}}{\prod_{j=1}^{REAC} [X_j]^{v''_j}} = \left(\frac{p^0}{R_u T}\right)^{\sum_{k=1}^r v_{ik}} \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{R_u T}\right) \quad (\text{Ie.20})$$

The standard Gibbs function change of reaction is defined as:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (\text{Ie.21})$$

where the general relationships between the thermodynamic properties are valid:

$$\Delta H^0 = H^0 + \int_{298}^T C_p dT \quad (\text{Ie.22})$$

$$\Delta S^0 = S^0 + \int_{298}^T C_p d \ln T \quad (\text{Ie.23})$$

Under ideal gas conditions, c_p is not a function of pressure but is a function of temperature. Commonly, thermodynamic properties are tabulated (JANAF tables). Heat capacities in particular are introduced in combustion codes in the form of the so-called ‘‘JANAF polynomials’’:

$$\frac{C_p^{0j}}{R_u} = a_{1j} + a_{2j}T_j + a_{3j}T_j^2 + a_{4j}T_j^3 + a_{5j}T_j^4 \quad (\text{Ie.24})$$

$$\frac{H_p^{0j}}{R_u T_j} = a_{1j} + \frac{a_{2j}}{2}T_j + \frac{a_{3j}}{3}T_j^2 + \frac{a_{4j}}{4}T_j^3 + \frac{a_{5j}}{5}T_j^4 + \frac{a_{6j}}{6} \quad (\text{Ie.25})$$

$$\frac{S_p^{0j}}{R_u} = a_{1j} \ln T_j + a_{2j} T_j + \frac{a_{3j}}{2} T_j^2 + \frac{a_{4j}}{3} T_j^3 + \frac{a_{5j}}{4} T_j^4 + a_{7j} \quad (\text{Ie.26})$$

The polynomial fits are made for two separate temperature ranges ($T_{\text{low}} \leq T \leq T_{\text{mid}}$ and $T_{\text{mid}} \leq T \leq T_{\text{high}}$). There are 7 polynomial coefficients, a_i ($i=1,..7$), for each temperature range. These 14 coefficients for each species are given as an input in Appendix Ib. Note that these equations are in strict agreement with known relationships among the thermodynamic properties presented earlier.

The overall reaction rate of each elementary reaction is given as the difference between the forward and the backward reaction rates:

$$\dot{\omega}_k = \dot{\omega}_f - \dot{\omega}_b = k_f \prod_{j=1}^n \left(\frac{\rho Y_j}{W_j} \right)^{v'_j} - k_b \prod_{j=1}^n \left(\frac{\rho Y_j}{W_j} \right)^{v''_j} \quad (\text{Ie.27})$$

Considering a total of r elementary reactions in a combustion scheme, the total rate of production/consumption for each species i , would be the appropriately weighted sum of the reaction rates of each reaction the species i participates:

$$\dot{\omega}_i = W_i \sum_{k=1}^r v_{ik} \dot{\omega}_k \quad (\text{Ie.28})$$

with

$$v_{ik} = v''_{ik} - v'_{ik} \quad (\text{Ie.29})$$

The above total reaction rate $\dot{\omega}_i$ for each species i is then used to close the chemical source term in equation (Ie.12).

The heat release of the k -th reaction is given by:

$$Q_k = \sum_{i=1}^n v_{ik} W_i h_i \quad (\text{Ie.30})$$

where h_i is the specific enthalpy of species i participating in the reaction k .

The total heat release rate chemical source term in the energy conservation equation (Ie.9) is then expressed as the suitably weighed sum of each reaction heat release and the reaction rate as presented in equation (Ie.26):

$$\dot{\omega}_T = \frac{1}{c_p} \sum_{k=1}^r Q_k \dot{\omega}_k \quad (\text{Ie.31})$$

The complete forms of the above equations are rarely solved in combustion codes. Usual simplified forms utilize the assumption of constant pressure flames, equal heat capacity for all species or constant heat capacity for the mixture only (e.g. Poinso and Veynante, 2001). However, the chemical source term requires a distinct numerical treatment. The values of the parameters used to compute $\dot{\omega}_i$ and the stiffness associated with the determination of $\dot{\omega}_i$ create a central difficulty for numerical combustion. Thus, several numerical integration techniques have been used or developed specifically for reacting chemical systems e.g. (Bittker and Soullin, 1984; Pratt and Radhakrishnan, 1984).

As it has stated in the main body of the present thesis, development and validation of chemical kinetic models for combustion is based on computations performed in fundamental configuration, suitable for highlighting the chemical aspects of the particular problem. Below, the conservation equations for the three most common types of research reactors are briefly presented.

PSR equations.

The species and energy conservation equations for an adiabatic perfectly stirred reactor can be written respectively in the transient form as follows:

$$\rho V \frac{dY_j}{dt} = \dot{m}(Y_{j,0} - Y_j) + \dot{\omega}_j \cdot V \cdot W_j \quad (\text{Ie.32})$$

$$\rho \bar{c}_p V \frac{dT}{dt} = \dot{m} \sum_{j=1}^N Y_{j,in} (h_{j,in} - h_j) - V \sum_{j=1}^N h_j \dot{\omega}_j \cdot W_j \quad (\text{Ie.33})$$

where the subscript “0” denotes the reactant condition, V is the reactor volume, ρ is system mass density \dot{m}_j is the mass flow rate, Y_j , $\dot{\omega}_j$, W_j , denote the mass fraction, reaction of production/consumption and molecular weight of species j respectively.

The mean residence time is calculated as:

$$\tau = \frac{\rho V}{\dot{m}} \quad (\text{Ie.34})$$

The mass density is related to the pressure and gas temperature through the ideal gas equation of state.

Required initial conditions for the above set of differential equations are:

$$T(t = 0) = T_0 \quad (\text{Ie.35a})$$

$$Y_j(t = 0) = Y_{j,0} \quad (\text{Ie.35b})$$

PFR equations

The mass and gaseous species conservation equations for an adiabatic plug flow reactor can be written respectively as follows:

$$\rho u \frac{dA}{dx} + \rho A \frac{du}{dx} + uA \frac{d\rho}{dx} = 0 \quad (\text{Ie.36})$$

$$\rho u A \frac{dY_j}{dx} = W_j \dot{\omega}_j A \quad (\text{Ie.37})$$

In the above equations V is the reactor volume, ρ is system mass density, \dot{m}_j is the mass flow rate, Y_j , $\dot{\omega}_j$, W_j , denote the mass fraction, reaction of production/consumption and molecular weight of species i respectively. A is the cross sectional area.

The energy equation can be written as:

$$\rho u A \left(\sum_{j=1}^N h_j \frac{dY_j}{dx} + c_p \frac{dT}{dx} + u \frac{du}{dx} \right) + \sum_{j=1}^N h_j Y_j = 0 \quad (\text{Ie.38})$$

where h_j is the specific enthalpy of species j , c_p is the mean heat capacity per unit mass of the gas, T is the (absolute) gas temperature.

The momentum equation expresses the balance between pressure forces, inertia and viscous drag and can be written as:

$$A \frac{dP}{dx} + \rho u A \frac{du}{dx} + \frac{dF}{dx} = 0 \quad (\text{Ie.39})$$

The viscous drag force is given in terms of a friction factor:

$$\frac{dF}{dx} = a_i \frac{1}{2} \rho u^2 f \quad (\text{Ie.40})$$

The friction factor can in turn be expressed as a function of the local Reynolds number according to the type of flow (turbulent vs laminar) and the exact reactor geometry. This approach is only approximate, but viscous drag is usually of very minor importance in gas-phase reactors.

The above set of governing equations for the reactor is mathematically closed. However, the residence time t_R of the gas is often a quantity of interest, and it is thus useful to include an equation that computes it directly:

$$\frac{dt_R}{dx} = \frac{1}{u} \quad (\text{Ie.41})$$

The initial (inlet) conditions for the reactor involve:

$$T(t = 0) = T_0 \quad (\text{Ie.42a})$$

$$\rho(t = 0) = \rho_0 \quad (\text{Ie.42b})$$

$$Y_j(t = 0) = Y_{j,0} \quad (\text{Ie.42c})$$

$$t_R(t = 0) = 0 \quad (\text{Ie.42d})$$

Laminar Premixed Flames

The governing equations describing a steady, planar, adiabatic premixed flame are given by the following expressions for mass continuity, species and energy conservation respectively (e.g. Wang, 2012):

$$\dot{m} = \rho u A \quad (\text{Ie.43})$$

$$\rho u A \frac{dY_j}{dx} + \frac{d}{dx}(\rho A Y_j V_j) - \dot{\omega}_j W_j = 0 \quad (\text{Ie.44})$$

$$\rho u A c_p \frac{dT}{dx} - \frac{d}{dx}(\lambda A \frac{dT}{dx}) + A \sum_{j=1}^N \rho Y_j V_j c_{p,j} \frac{dT}{dx} - A \sum_{j=1}^N \dot{\omega}_j h_j W_j = 0 \quad (\text{Ie.45})$$

where x denotes the spatial coordinate, V_j is the diffusion velocity of species j , λ is the mixture conductivity, c_p is the mixture specific heat, and $c_{p,j}$ is the specific heat of the k^{th} species. Additionally, ρ is system mass density, \dot{m}_j is the mass flow rate, Y_j , $\dot{\omega}_j$, W_j , denote the mass fraction, reaction of production/consumption and molecular weight of species i respectively. A is the cross sectional area.

Depending on the specific type of a laminar flame, there are different boundary conditions. For a steady, planar, adiabatic, freely propagating premixed flame, the temperature at the cold boundary is equal to the unburned gas temperature, while there is not temperature gradient at the hot boundary:

$$T(x \rightarrow -\infty) = T_u \quad (\text{Ie.46a})$$

$$\frac{dT}{dx}(x \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{Ie.46b})$$

Similarly, species boundary conditions are:

$$Y_j(x \rightarrow -\infty) = Y_{j,0} \quad (\text{Ie.47c})$$

$$\frac{dY_j}{dx}(x \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{Ie.47d})$$

The above set of equations with their boundary conditions, form a two-point boundary problem and can be numerically solved given the $\dot{\omega}_j$ rates. Note that the mass flow \dot{m} is not known in advance and must be solved as an eigenvalue. Physically, the flame must be anchored to a specific location; this is done by explicitly specifying a particular temperature at a given spatial location.

$$T(x_{fl}) = T_1 > T_u \quad (\text{Ie.48})$$

The other type of laminar premixed flames, is known as the burner stabilized flame. For these flames, the mass flow rate is known, and the temperature and mass flux fraction are specified at the cold boundary and vanishing gradients are imposed at the hot boundary.

In a laminar premixed flame problem, particular attention must be paid for the mass transport processes through species diffusion and thermal diffusion. The diffusion velocity V_j can be thus decomposed in two parts:

$$V_j = V_{j,D} + V_{j,T} \quad (\text{Ie.49})$$

The species diffusion velocity $V_{j,D}$ is the result of spatial gradient in species concentration and follows a Fickian description can be followed. On the other hand, thermal diffusion velocity $V_{j,T}$ arises from non-uniform temperatures. The above velocities can be evaluated either using mixture-averaged formulas or a multicomponent diffusion model (see documentation Reaction Design, 2006). The respective formulas for the diffusion velocity are:

$$V_{j,D} = D_{jm} \frac{1}{X_j} \cdot \frac{dX_j}{dx} \quad (\text{Ie.50})$$

with D_{jm} being the mixture average diffusion coefficient, and

$$V_{j,D} = \frac{1}{X_j \cdot \bar{W}} \cdot \sum_{j \neq k}^N W_j D_{j,k} d_j \quad (\text{Ie.51})$$

where \bar{W} is the mean molar mass, W_j is j species molar mass and the parameter d_j is expressed as:

$$d_j = \nabla X_j + (X_j - Y_j) \frac{1}{P} \nabla P \quad (\text{Ie.52})$$

The mixture average diffusion coefficient in (Ie.51) is an expression of the binary diffusion coefficients $D_{j,k}$:

$$D_{jm} = \frac{1 - Y_j}{\sum_{j \neq k}^N X_j / D_{j,k}} \quad (\text{Ie.53})$$

The binary diffusion coefficients are in turn a function of the Lennard-Jones collision diameter σ_j , the Lennard-Jones potential well ε_j and the dipole moment μ_j of the chemical species j . The exact expression for the $D_{k,j}$ can be found in, e.g. Hirschfelder, Curtiss, Bird (1954). Note however that the above molecular transport parameter are given in Appendix Ic for each species considered in the mechanism.

Finally, the thermal diffusion velocity is given by (Ie.54) and (Ie.55) for the mixture average and the multicomponent approach respectively:

$$V_{j,T} = \frac{D_{jm} \cdot \Theta_j}{X_j} \cdot \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \quad (\text{Ie.54})$$

where Θ_j is the thermal diffusion ratio

$$V_{j,T} = \frac{D^T_j \cdot \rho Y_j}{\rho Y_j} \cdot \frac{1}{T} \nabla T \quad (\text{Ie.55})$$

where D^T_j is the thermal diffusion coefficient for species j . Both Θ_j and D^T_j are dependent on the Lennard-Jones collision diameter σ_j , the Lennard-Jones potential well ε_j , the dipole moment μ_j and rotational relaxation collision number Z_{rot} of the chemical species j .

Below, Figure A.If.1 schematically illustrates the procedure followed for the closure of diffusion velocity and the chemical source term in the the exemplary case of the energy conservation equation in the 1-D laminar premixed flame.

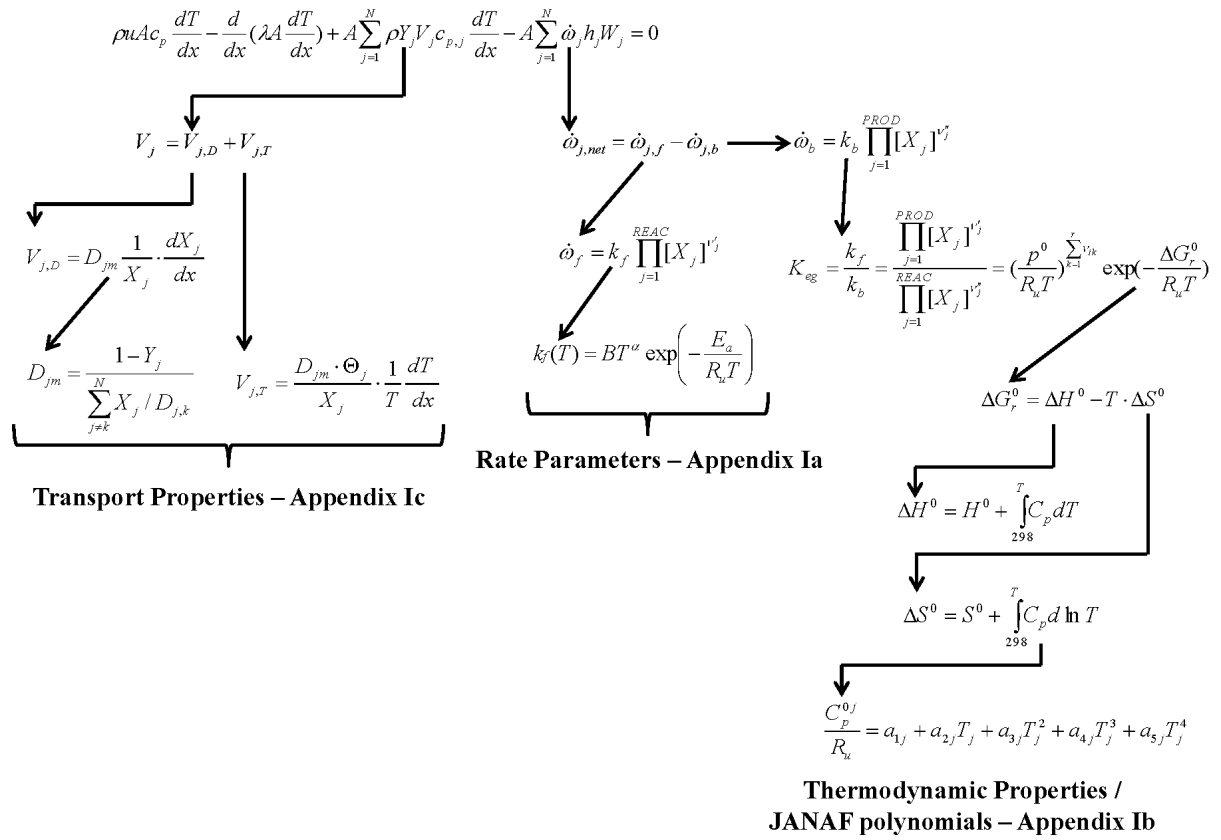


Figure A.If.1 Illustration of the procedure followed for the closure of the energy conservation equation for the case of 1-D laminar premixed flame using detailed chemical kinetics and mixture averaged transport properties.

Appendix II: Fuel Cell Types – An Overview

Parameter	AFC (Alkaline FC)	PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane FC)	PAFC (Phosphoric Acid FC)	DMFC (Direct Methanol FC)	MCFC (Molten Carbonate FC)	SOFC (Solid Oxide FC)	DCFC (Direct Carbon FC)
Operating Temp (°C)	<100	60-120	200-215	30-130	650	650-1000	650-900
Heat output (°C)	-	60-70	150-200	-	500-600	600-900	500-800
Electrical eff (%)	45-60	40-45	40-45	30-40	45-50	40-50 Planar, 50-65 Tubular	>80
CHP eff (%)	>80	>80	>80	20- 90	>80	>80	>90
Thermal Insulation	Low	Low	Medium	Low	High	High	High
BoP	Simple	Simple	Medium	Simple	Complex	Complex	Complex
Thermal Cycling	Unlimited	Unlimited	Good	as PEM	Restricted	Restricted	Restricted
Load following	Excellent	Excellent	Limited	as PEM	Limited	Limited	Limited
Start-up/Shut down	Very fast (sec)	Very fast (sec)	Slow (hours)	Fast (min)	Several hours	Several hours	Several hours
Fuel	H ₂	H ₂	H ₂	CH ₃ OH, H ₂	C _x H _y , CO, H ₂	C _x H _y , CO, H ₂	Carbon
Internal Reforming	No	No	No	No	Only with Steam	Only with Steam	Not applicable
Impurity Sensitivity	CO ₂ , CO, S	S, CO < 10 ppm	Sulphur	Sulphur	Sulphur	Sulphur	Unknown
Anode reaction	H ₂ + 2OH ⁻ = 2H ₂ O + 2e ⁻	H ₂ = 2H ⁺ + 2e ⁻	H ₂ = 2H ⁺ + 2e ⁻	CH ₃ OH + H ₂ O = CO ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻	H ₂ + CO ₃ ²⁻ = H ₂ O + CO ₂ + 2e ⁻	H ₂ + O ₂ ⁻ = H ₂ O + 2e ⁻	C + 2O ²⁻ = CO ₂ + 4e ⁻
Electrolyte	Potassium hydroxide, KOH	Ionomer (conducting polymer) PEM	Immobilized phosphoric acid, H ₃ PO ₄	Ionomer, PEM	Molten alkali carbonates	O ²⁻ conducting ceramic	Molten salt or O ²⁻ conducting ceramic
Charge Carrier	OH ⁻ (to anode)	H ⁺ (to cathode)	H ⁺ (to cathode)	H ⁺ (to cathode)	CO ₃ ²⁻ (to anode)	O ²⁻ (to anode)	O ²⁻ (to anode)
Oxidant	Air	Air	Air	Air	Air	Air	Air
Cathode reaction	1/2O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ = 2OH ⁻	1/2O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂ O	1/2O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂ O	3/2O ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻ = 3H ₂ O	1/2O ₂ + CO ₂ + 2e ⁻ = CO ₃ ²⁻	1/2O ₂ + 2e ⁻ = O ²⁻	O ₂ + 4e ⁻ = 2O ²⁻
Catalyst	Platinum	Platinum	Platinum	50:50 Platinum and Ruthenium	Nickel and Nickel Oxide	Perovskite and perovsike/metal	Anode: nickel, copper, gold.

						cement	Cathode: LSM.
Voltage interval (V)	0.85-0.6	0.75-0.6	0.8-0.6	0.6-0.4	0.95-0.75	0.95-0.6	1.0-0.4
Current densities (A/cm²)	0.1-0.4	0.4-0.9	0.15-0.4	0.05-0.2	0.1-0.2	0.3-1.0	0.05-0.3
Typical applications and power output range	Spacecraft 1-15 kW e.g. Apollo, Shuttle, niche vehicles 20 kW,	Transportation and mobile applications, lower power CHP systems	Stationary 200 kW	Transportation vehicles 100 kW, stationary 1-10 kW, portables <1.5 kW, portable electronic systems of low power, running for long times	Suitable for medium- to large-scale CHP systems, up to MW capacity, CHP large stationary, Power production, APU in marine applications, 200 kW – MW	Suitable for all sizes of CHP systems, 2kW to multi-MW, CHP stationary 5-200 kW, Power production, APU ~5 kW (aircrafts, heavy trucks)	Power production

Table AII.1. Summary of selected features of the most commonly considered fuel cell types (based on Giddley et al., 2012; Nedstack, 2012; Electropaedia, 2012).

Appendix III: Potential of Solid Oxide Fuel Cells as μ -CHP Systems for Domestic Applications

The high costs of delivered electricity to the end user can be partially attributed to a strong dependence on centralized energy systems, which operate mostly on fossil fuels and require huge investments for establishing transmission and distribution grids that can penetrate remote regions. Further, fossil fuel combustion may result in increased emission of greenhouse gases and noxious pollutants, which are directly related to global warming and health hazards (Kaundinya *et al.*, 2009). The use of efficient, sustainable and eco-friendly power generating technologies, operating on clean and/or alternative fuels, can help in mitigating the above concerns. Micro-co-generation systems, producing both heat and electricity, provide potential reductions in carbon emissions and costs through efficient fuel use and by offsetting the use of centrally-generated electricity from the grid. The life cycle energy saving and environmental benefits of a micro-CHP case have been quantified in previous works (Giannopoulos and Founti, 2010; Staffell *et al.*, 2012; Meyer *et al.*, 2009). Major benefits of Distributed Generation systems are savings in losses over the long transmission and distribution lines, reduced installation cost, local voltage regulation, and ability to add a small unit instead of a larger one during peak load conditions.

A possible solution would be to establish an optimized de-centralized micro-CHP network that is based both on electrical and thermal integration, taking thus maximum outcome from the CHP core technology, at a district level. The development and optimization of the proposed small scale district heating network based on fuel cell (particularly SOFC) systems will enable cogeneration to be profitably set up on a scale much smaller than classical district heating and will give significant push in the commercialization of such technologies.

The EU CHP directive defines micro-co-generation as “a co-generation unit with a maximum capacity below 50 kW_{el}”. However, a restriction to a maximum of 15 kW_{el} is more suited to small family houses and business buildings (Pehnt *et al.*, 2006; Onovwiona and Ugursal, 2006). Several power generating technologies (such as internal combustion engines (ICE), micro-turbines, the Stirling engine and fuel cells) can form the basis of a μ -CHP system (Onovwiona and Ugursal, 2006). The present study focuses on fuel cells due to their expected higher overall efficiencies (Onovwiona and Ugursal, 2006).

Fuel cells offer several advantages over conventional methods of power generation, such as high efficiencies with combined heat and power (CHP or tri-generation, i.e. heating, cooling and power, systems offering efficiencies approaching 90%), high power densities, simpler balance-of-plant (small foot print), low particulate and gas emissions, low noise and high quality power (no spikes or electrical noise). Fuel cells are modular in nature and do not suffer large energy penalties when scaled down to a small size (1-10 kW) when compared to other power producing technologies such as gas turbines or reciprocating engines which can be 50% less efficient at 1 kW scale compared to multi-megawatt systems using the same technology. This makes them

ideally suited for distributed power generation which avoids transmission and distribution losses (Giddey *et al.*, 2012).

There are at least four fuel cell types that have been extensively considered (Brown *et al.*, 2007) for domestic applications; SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell), and PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell). Details for each of the above technologies can be found in (Larminie and Dicks, 2003). Prototype systems for commercial and industrial applications ($\sim 10 \text{ kW}_{\text{el}}$) were based on PAFC, MCFC or SOFC types. However, not much economic benefit has appeared yet from the use of such large scale systems. On the other hand, the market of small stationary fuel cell power under $10 \text{ kW}_{\text{el}}$ seems to be a developing one, with the PEM and the solid SOFC currently being the most promising types for residential CHP (Nystedt *et al.*, 2006).

SOFC based μ -CHP domestic scale systems come closer to commercial application and several companies are focusing in the development of simple and robust systems for large scale demonstration. As it has been recently reviewed by Frenzel *et al.* (2012) there is significant research in Europe and elsewhere. Some units, however, seem to stand out, at least in terms of commercialization maturity.

Hexis AG has developed the “Galileo 1000N” μ -CHP unit for single-family houses with an electrical power of $1.0 \text{ kW}_{\text{el}}$ and a thermal power of $2.0 \text{ kW}_{\text{th}}$. The natural gas fed system features a Catalytic Partial Oxidation (CPOX) reformer ensuring the appropriate reformat composition for the SOFC stack. The systems that are in operation at customers site have demonstrated high reliability of the order of $>95\%$ and high overall efficiencies of about 90-105% (based on LHV). The electrical efficiency is in the range of 30-35% (Schuler *et al.*, 2010).

The Vaillant GmbH and their development partner Fraunhofer IKTS, have also designed an SOFC based μ -CHP system which uses CPOX for reforming of natural gas, and have performed field testing within the frame of the Callux program (Callux project, 2012). The high temperature ESC stacks from Staxera GmbH, are key system components, resulting in an electrical power output of $1.0 \text{ kW}_{\text{el}}$ and a thermal power output of $1.8 \text{ kW}_{\text{th}}$ with a modulation range of 1:2. The targeted electrical efficiency is 30% and the overall efficiency 85% (Heddrich *et al.*, 2010).

The Australian company Ceramic Fuel cells Ltd. (CFCL) has already commercialized its SOFC based system BlueGenTM including the GennexTM fuel cell module. The system has been designed as a highly efficient electrical generator with a peak electrical output of 2 kW_{el} at a maximum net AC electrical efficiency of 60% and a total efficiency of 85%. One of the main reasons for achieving these high electrical efficiencies is due to the use of internal steam reforming of natural gas (Föger, 2010).

A steam reformer for producing hydrogen-rich syngas from natural gas is also part of the PowerCoreTM developed by Topsoe Fuel Cell (TOFC). The PowerCoreTM has been developed for single family households, which have an average power demand of 1 kW_{el} nominal electrical power (Christiansen *et al.*, 2010).

The widespread commercialization of μ -CHP SOFC systems into the domestic/household sector, requires the matching of the core energy unit with building construction (e.g. thermal and electrical storage). Energy systems are primarily designed and manufactured as “single components” and are not optimized from the energy and end-user perspective. This does not allow for a holistic optimization of buildings and even less for the optimization of districts. New tendencies in construction go through lightweight buildings (e.g. steel skeleton buildings with dry wall systems) equipped with improved thermal insulation materials and systems. Thermal storage systems, accommodating the 24-hour day and seasonal cycles could be used to compensate energy demand variation. Forecasts on the growth of bioclimatic buildings in Europe suggest a great potential, since the advantages of the Distributed Storage concept could be combined with those of the Energy Distributed Generation concept (addressed via the eco-design Directive, Cogeneration Directive, the Bio fuels Directive, the Energy Services Directive, the Internal Market in Electricity Directive, the District Energy Initiative, etc).

However, current practices do not address an integrated approach that combines building design with energy production and storage systems, which could adapt their performance to the climatic conditions and energy demand of the building. The combination of μ -CHP energy system operation with active thermal storage (heat and cooling) either centrally or within the building elements is believed to create an impact in the European construction sector. The building will act as an active “heat hub” exchanging heat with neighbouring buildings. The “integrated energy system” will enable circulation of the thermal energy within the building through space and time responding to load variations and taking advantage of this energy that otherwise would be wasted. Such a development comprises thermal storage units together with pumps and controls. These technologies, when integrated with a μ -CHP appliance, face similar system needs-reliability, flexibility, affordability, etc. Developments in energy storage, cooling, controls, and integration methodologies will enhance the performance and operation of μ -CHP appliances enabling the user (or energy manager) to optimally run the power unit. Decoupling of heat and power will offer significant benefits in terms of matching power production either to the electrical demand within the building, or to the grid as a whole. A control strategy is needed to formulate the basic relation between household energy demand on the one hand, and generation of heat and electricity on the other hand. The main distinction is between following demand of heat (heat driven operation) versus following demand of electricity (electricity driven operation). In the former case, there will be either a shortage or an excess of electricity generated compared to the household demand for electricity. The shortage will be automatically met by importing from the grid. In case of excess electricity there are a number of alternatives: feed-in to the grid, store through a coil in the heat buffer, or store in a battery. When, the heat buffer or the battery is full, further excess electricity will be fed into the grid. Eventually, the reduction of total energy demand will reduce end users energy consumption.

Appendix IV: Assessment of chemical markers for heat release rate correlations in laminar premixed flames.

IV.1 Introduction

Heat release rate is a highly important fundamental flame property that largely characterizes the energetic outcome of the overall combustion process. Heat release distribution in practical combustors is crucial, not only for the identification of energy intensive flame regions, but also for the understanding and prediction of thermoacoustic instabilities, pulsed combustion and combustion noise (e.g. Ayoola *et al.*, 2006; Hardalupas *et al.*, 2010; Hardalupas *et al.*, 2004; Kim and Hochgreb, 2011; Li *et al.*, 2012). Combustion instabilities in practical combustors are initiated by flow field instabilities interacting with heat release fluctuations and can lead to severe structural damage. These are particularly important in gas turbine combustors operating in the rich-quench-lean (RQL) mode and also in stationary combustors utilizing concepts such as flameless oxidation (FLOX) and high temperature air combustion (HiTAC), all characterized by fuel rich distributed reaction zones (e.g. Eckstein and Sattelmayer, 2006; Cavaliere and Joannon, 2004; Verissimo *et al.*, 2011). The development of predictive tools for heat release distribution in flames is thus expected to be beneficial for the development of combustion monitoring and control techniques (Ballaster and Garcia-Armignol, 2010).

Direct measurement of temporally and spatially resolved heat release rate (HRR) in combustion devices is currently timely, costly and impractical. A way to overcome this problem is to formulate versatile correlations between HRR and appropriate chemical markers that can be experimentally determined with acceptable accuracy. Several such correlations have been proposed in the literature and they invariably correlate suitable detailed kinetic information (e.g. species mole fraction and/or elementary reaction rates) to the HRR in fundamental flame environments (e.g. Hardalupas *et al.*, 2004). Traditionally, light emission from flames (chemiluminescence) has been used as an indirect measure of HRR. It has been shown that CH* and OH* can provide reliable information for the location of the maximum HRR (Hardalupas *et al.*, 2010; Hardalupas and Orain, 2004) and for the integral HRR (Lauer and Sattelmayer, 2010). Hardalupas *et al.* (2004) have shown that C₂* chemiluminescence is also inappropriate as a marker for local HRR. Formyl radical concentrations have been shown to be very well correlated with temporal and spatial HRR distribution in methane flames (Najm *et al.*, 1998). However, due to its low levels, HCO laser-induced fluorescence (LIF) measurements in flames suffer from poor signal-to-noise ratio (Hardalupas *et al.*, 2010).

Currently, the most reliable approach for HRR quantification involves reaction-rate imaging combining simultaneous CH₂O and OH LIF measurements. The approach has been shown to yield excellent correlations mainly in laminar and turbulent premixed methane flames (Paul and Najm, 1998; Fayoux *et al.*, 2005, Gordon *et al.*, 2009). The rate of the CH₃+O reaction, which mainly leads to formaldehyde formation, has also been shown to correlate well with HRR in non-premixed methane-air flames (Dworkin *et al.*, 2009). The above works imply a phenomenological correlation, the validity of which is specific to methane combustion. More specifically, the

major pathways controlling heat release in methane oxidation, pointing towards the carbon sequence $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO}$ and the prominent role of the OH radical in initiating and sustaining the above route are well established. The validity of such formalism for other fuels is currently unclear and has been recently questioned on the basis of experimental and numerical investigations (e.g. Kathrotia *et al.*, 2012). The questions that have to be answered are whether the above sequence still represents the main carbon path in the oxidation of other fuels as well, and, if this is not the case, whether the underlying chemistry leads to any other reasonable formulation. In an idealized situation, such a formulation would be independent both of fuel type and operating conditions. The development of a generalized formulation would be of direct relevance in applications where fuel flexibility is desired, e.g. use of gas turbines for dispersed power generation utilizing locally available fuels or, in order to meet the constraints of existing and future regulations, e.g. in the aviation sector. It should further be noted that formulations of this kind have recently been proposed for the extinction strain rate in counterflow flames of various fuels (e.g. Won *et al.*, 2011).

The objective of the present study is to investigate the validity and applicability of correlations developed for methane to the combustion of other generic classes of hydrocarbons including alternative and oxygenated fuels and to underline a methodological approach for the development of more general correlations. Proposed correlations are assessed on the basis of species, elementary reaction and heat release rate data from burner-stabilized laminar premixed flames, by utilizing the developed detailed chemical kinetic mechanism of the present thesis. Note that mechanism validation has already been in Appendix Ie. In this section, the validity of the proposed correlations is assessed for flames of unsaturated hydrocarbons and alcohols, as well as for fuel mixtures. Furthermore, alternative and more generic correlations that appear to have a wide range of validity (e.g. independent of fuel structure), but still derived on the basis of sound methodological standards, are preliminary assessed.

IV.2 development of a flame database and numerical methodology

Although real working conditions of practical combustion devices are characterized by complex flow and chemistry interactions, the validity of any correlation between HRR and appropriate chemical marker needs to be established in a well controlled environment, with properly separated fluid and chemical timescales. A simple but yet realistic fundamental configuration suitable for the application of detailed chemistry is the laminar premixed flame. A prerequisite for the development of any methodological approach is the availability of experimental flame data for a variety of fuels as well as mechanisms able to accurately describe the relevant chemistry.

Recently, there is an increasing wealth of laminar premixed flame speciation data covering a wide range of fuel types and operating parameters in terms of temperature, stoichiometry and pressure. An accurate assessment of proposed correlations on the basis of numerical data, requires an extensive and successful model validation for the entire carbon flow. A total of 22 burner stabilised, low pressure laminar premixed flames have been

computed (see Table IV.1) in the context of the present thesis and utilized in the framework of the present HRR study. In particular, flames of different fuel classes, as well as fuel mixtures, have been considered in order to take into account the effect of isomeric structure and the interaction between single, double and triple bonds on HRR patterns.

Results of the detailed kinetic computations can be interrogated through suitable kinetic analysis tools (such as rate-of-production and sensitivity analyses) to assess and, to some extent, to propose appropriate detailed kinetic markers towards HRR correlations. Note that these correlations should not be considered as formulas for the calculation of the HRR, based e.g. on some species concentration, but rather as a phenomenological depiction of a global flame property against specific kinetic information. The flame heat release rate results from the weighted sum of the individual heat release rate of every elementary reaction (positive for exothermic ones and negative for endothermic ones) considered in the detailed kinetic scheme. Eventually, the calculated sum is provided as a heat source term in the energy equation (see also Appendix If and documentation Reaction Design, 2006). It should be emphasized that, the use of burner-stabilised instead of adiabatic flame data does not compromise the validity of the approach. On the contrary, it ensures its applicability to practical systems where stabilization, either through aerodynamic flame control (e.g. bluff body), or via heat transfer mechanisms (e.g. industrial furnaces) is always present.

#	Fuel	ϕ	p (mbar)	Reference
A	CH ₄	1.00	53	Bakali <i>et al.</i> (2006)
B	CH ₄ (80%)+C ₆ H ₆ (20%)	1.00	53	Bakali <i>et al.</i> (2006), Dupont <i>et al.</i> (2003)
C	CH ₄ (83%)+a-C ₃ H ₄ (17%)	1.25	67	Gueniche <i>et al.</i> (2006)
D	CH ₄ (83%)+p-C ₃ H ₄ (17%)	1.25	67	Gueniche <i>et al.</i> (2006)
E	CH ₃ OH	0.89	53.3	Vandooren and Van Tiggelen (1981)
F	C ₂ H ₅ OH	1.00	50	Kasper <i>et al.</i> (2007)
G	C ₂ H ₅ OH	1.00	50	Leplat <i>et al.</i> (2008)
H	C ₂ H ₅ OH	1.96	46.7	Taatjes <i>et al.</i> (2006)
I	C ₂ H ₅ OH	2.57	50	Kasper <i>et al.</i> (2007)
J	C ₂ H ₂	2.40	27	Westmoreland and Howard (1986)
K	C ₂ H ₄	1.90	27	Bhargava and Westmoreland (1998)
L	a-C ₃ H ₄	1.00	33.3	Hansen <i>et al.</i> (2009)
M	p-C ₃ H ₄	1.00	33.3	Hansen <i>et al.</i> (2009)
N	a-C ₃ H ₄	1.80	33.3	Hansen <i>et al.</i> (2007)
O	p-C ₃ H ₄	1.80	33.3	Hansen <i>et al.</i> (2007)
P	C ₆ H ₆	0.70	45	Detilleux and Vandooren (2009)
Q	C ₆ H ₆	1.00	45	Detilleux and Vandooren (2009)
R	C ₆ H ₆	1.78	40	Yang <i>et al.</i> (2007)
S	C ₆ H ₆	1.80	26.7	Bittner and Howard (1981)
T	C ₆ H ₆	2.00	50	Defoeux <i>et al.</i> (2005)
U	C ₆ H ₆	2.00	45	Detilleux and Vandooren (2009)
V	C ₂ H ₂ (80%)+C ₆ H ₆ (20%)	2.00	45	Detilleux and Vandooren (2009)

Table IV.1 Database of laminar premixed flames considered in the present work as validation targets for heat release rate correlations.

IV.3. Methane flames

This part of the study provides evidence on the validity of literature correlations (Najm *et al.*, 1998; Paul and Najm, 1998; Fayoux *et al.*, 2005; Gordon *et al.*, 2009; Dworkin *et al.*, 2009) for laminar premixed methane flames. In the present work, validation results for the literature HRR correlations are presented for stoichiometric neat (Flame A, Bakali *et al.*, 2006) and benzene doped (20% on a molar basis) methane flames (Flame B, (Bakali *et al.*, 2006; Dupont *et al.*, 2003), as well as rich, allene- (Flame C, Gueniche *et al.*, 2006) and propyne- (Flame D, Gueniche *et al.*, 2006) doped (17% on a molar basis) methane flames.

Figure IV.1 presents computed correlations between the overall heat release rate and the product of formaldehyde and hydroxyl radical concentrations in Flame A, while Fig. IV.2 shows the corresponding correlation for the net rate of the CH_3+O reaction. It is clear that the best correlation for stoichiometric methane-air mixtures is that involving the net rate of the CH_3+O reaction, as also suggested by Dworkin *et al.* (2009) for non-premixed methane flames. Interestingly enough correlations involving the CH_2O and OH species appear to perform slightly better in the doped methane Flames B-D, as it is also shown in Figs. IV.1 and IV.2. However, it can generally be argued that both literature-proposed correlations are more than acceptable.

In order to investigate into more detail the underlying chemistry of such correlations, extensive reaction path and sensitivity analyses have been performed for selected flame features in order to delineate the major chemical pathways controlling the combustion process and highlighting the mechanisms being most responsible for heat release rate.

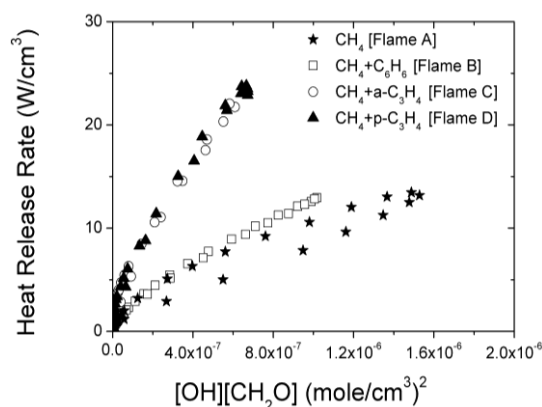


Figure IV.1 Correlation between HRR and the product of $[\text{CH}_2\text{O}]$ and $[\text{OH}]$ concentrations in Flames A-D.

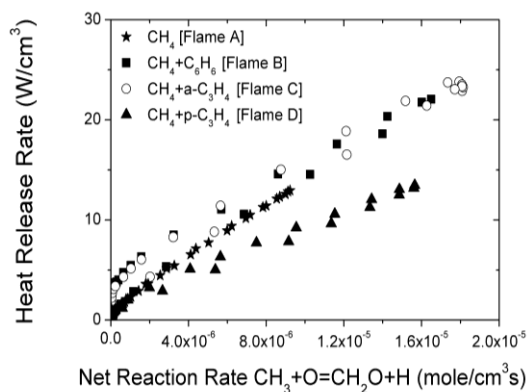


Figure IV.2 Correlation between HRR and the net rate of the CH_3+O reaction in Flames A-D.

Figure IV.3a presents sensitivity plot for the reactions having the greatest influence on HRR, for Flame A. Sensitivity plots for the reactions having the greatest influence on fuel depletion and CO formation, are shown in Fig. IV.4. It is clear that reaction R81, being also by far the major formaldehyde formation path in that flame, is also by far the major contributor to the overall HRR. On the other hand, although reaction R107 does not contribute significantly to the HRR, it is an important (though not the primary) source of formyl radicals. Formyl radicals are in turn a major source of H radicals (reaction R104) that feed into the major chain branching reaction R1 according to the sequence below. Note that the major HCO formation path, reaction R105, is also shown below.

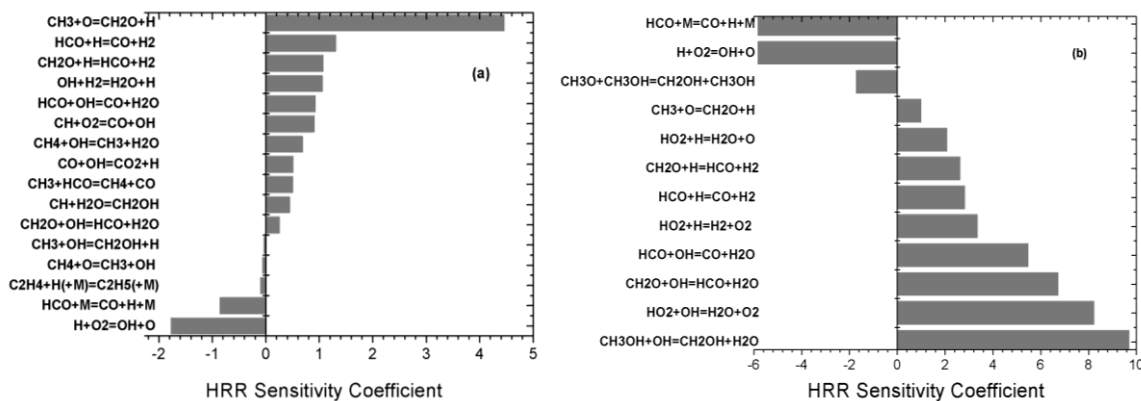


Figure IV.3 Sensitivity coefficients for HRR in (a) Flame A and (b) Flame E. Computations have been performed at the location of maximum HRR.

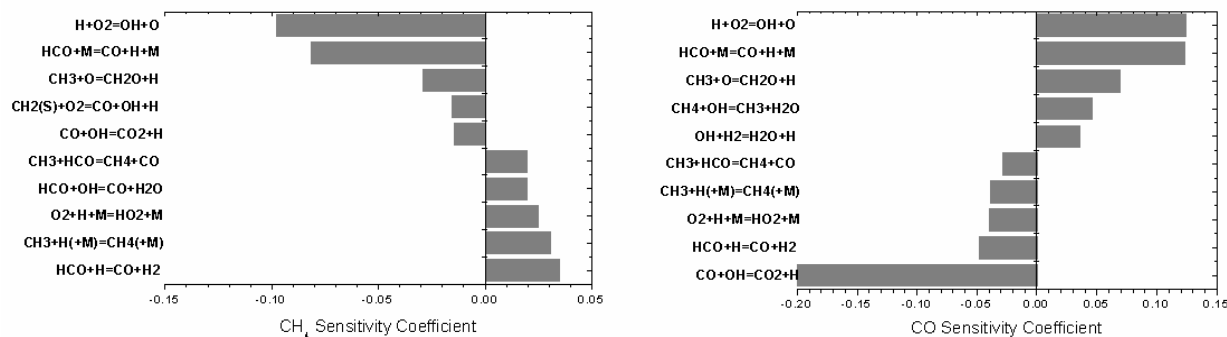


Figure IV.4 Sensitivity coefficients for (a) CH_4 and (b) CO in Flame E. Computations have been performed at the location of the 50% fuel consumption.

The above analysis is also valid for the methane doped Flames B-D. Due to the relatively low molar percentage contribution of the higher species added to each flame, methane consumption paths remain unaffected, retaining the major sequence $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO}$. As in the neat methane Flame A, in doped Flame B, CH_2O is also formed by reaction R81, while for the C_3H_4 doped Flames C-D, only a 20% of the total formaldehyde formation rate is attributed to reaction R115. Formyl radical formation is due to reaction R105 in all considered cases, with reaction R107 also playing a minor role (lower than 10%). Reaction R81 remains the most influential contributor to the HRR for all three methane doped mixtures (Flames B-D). Note that in the neat methane Flame A, $\text{CH}_3 + \text{O}$ is the most influential reaction (neglecting the H_2/CO system) for both fuel destruction and CO formation. In doped flames, other case specific reactions (relative to the species added in the initial fuel mixture) become equally important, e.g. reaction R664 in the case of Flame B.



IV.4. Methanol and ethanol flames

The next step in the investigation relates to methanol flames. The choice of methanol has been based on a number of reasons; it is the simplest alcohol, it has a very similar structure to methane and is adequately experimentally characterized. Furthermore, is considered as an alternative fuel by itself, e.g. (Scott *et al.*, 2012). It might have been expected that the HRR correlations shown to be valid for methane flames, would also be adequate for methanol flames. However, this is not the case as demonstrated in Fig. IV.5, for the near stoichiometric ($\phi = 0.89$) methanol Flame E (Vandooren and Van Tiggelen, 1981). Reaction path analysis, indicates that the major carbon flow in this flame is described by the sequence $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO}$. The major fuel depletion path, reaction R130, has also the largest influence on the heat release rate, see Fig. IV.3b, and constitutes an important initiation step in the above sequence. The hydroxymethyl radical is then quantitatively consumed to formaldehyde. The O atom attack on methyl radical (reaction R81) is a secondary consumption path and does not contribute significantly to CH_2O formation. Fig. IV.6 provides rate-of-production analysis for Flame E.



Based on similarity arguments with methane oxidation, CH_2OH is the major product of fuel destruction, the next species in the carbon path from fuel down to CO , and is involved in the major formaldehyde formation path, (through reaction R115), as playing essentially the role of CH_3 in the methane case. However, an HRR correlation with $[\text{CH}_2\text{OH}][\text{O}_2]$ does not work. Reactions R115 and R130, equally contribute to the total HRR, (each about 17% of the total). However, reaction R130 is the major fuel consumption path, and furthermore, is the most influential reaction to the HRR (featuring the largest positive sensitivity coefficient). As a result, excellent correlations can be formulated between HRR and both the product of methanol and OH radical concentrations, as well as the rate of reaction R130, as shown in Fig. IV.7.

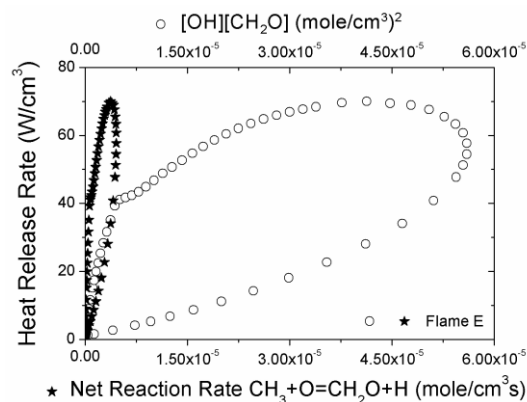


Figure IV.5 Correlation between HRR and: (i) the product of $[\text{CH}_2\text{O}]$ and $[\text{OH}]$ concentrations and (ii) the net rate of the CH_3+O reaction for Flame E.

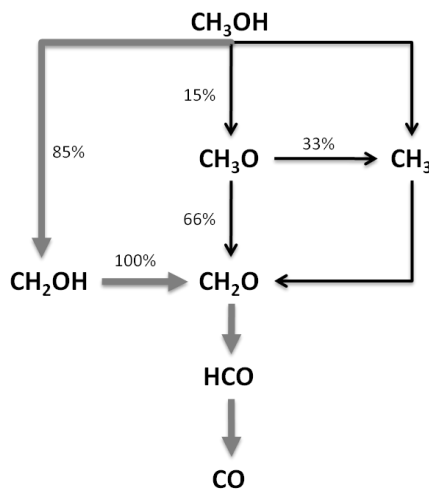


Figure IV.6 Major reaction carbon pathways in the near stoichiometric ($\phi = 0.89$) methanol low pressure premixed Flame E. Numbers refer to the percentage contribution of the particular path to the destruction of the upstream species. Bold gray solid lines indicate the dominant carbon flow. Computations have been performed at the location of the 50% fuel consumption.

A further step is to investigate whether the above line of arguments would apply to other fuel classes such as higher alkenes (C_2H_4 , $\alpha\text{-C}_3\text{H}_4$) alkynes (C_2H_2 , $p\text{-C}_3\text{H}_4$), aromatics (C_6H_6) and alcohols ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Starting from

the latter, we observe that no such simple correlations can be found, particularly under fuel rich conditions. Ethanol flames have been extensively studied in Chapter 3 of the present thesis. In the framework of this study two stoichiometric (Flame F, Kasper *et al.*, 2007) and Flame G, Leplat *et al.*, 2008) and two rich (Flame H, $\phi = 1.96$, Taatjes *et al.*, 2006; and Flame I, $\phi = 2.57$, Kasper *et al.*, 2007) ethanol-air flames have been considered. For compactness, the major carbon flow paths in Flame F and Flame I are shown both in Fig. IV.8. The sequence is markedly different for the stoichiometric and the rich cases, with the former being described by the path $C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHOH \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3CO \rightarrow CH_2O \rightarrow HCO \rightarrow CO$, and the latter by the path $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow HCCO \rightarrow CO$. In both flames, reaction R107 remains the dominant formaldehyde path, but $[OH][CH_2O]$ does not generally correlate with the HRR, as presented in Fig. IV. 9. Further sensitivity analyses for the heat release rate in both flames have revealed that in the stoichiometric Flame F, the CH_3+O path makes a significant contribution towards formaldehyde formation, but also results in a very poor correlation. On the other hand, ethanol specific reactions and C_2 chemistry do influence the magnitude of HRR in rich ethanol flames. However, no simple correlation can be formulated for richer mixtures.

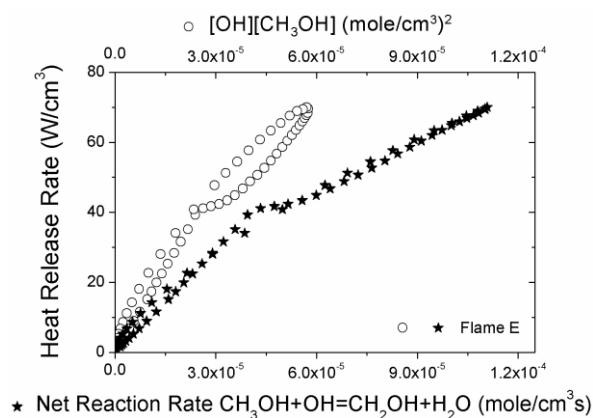


Figure IV.7 Correlation between HRR and (a) the product of $[CH_3OH]$ and $[O]$ concentrations and (b) the net rate of the CH_3OH+O reaction for Flame E.

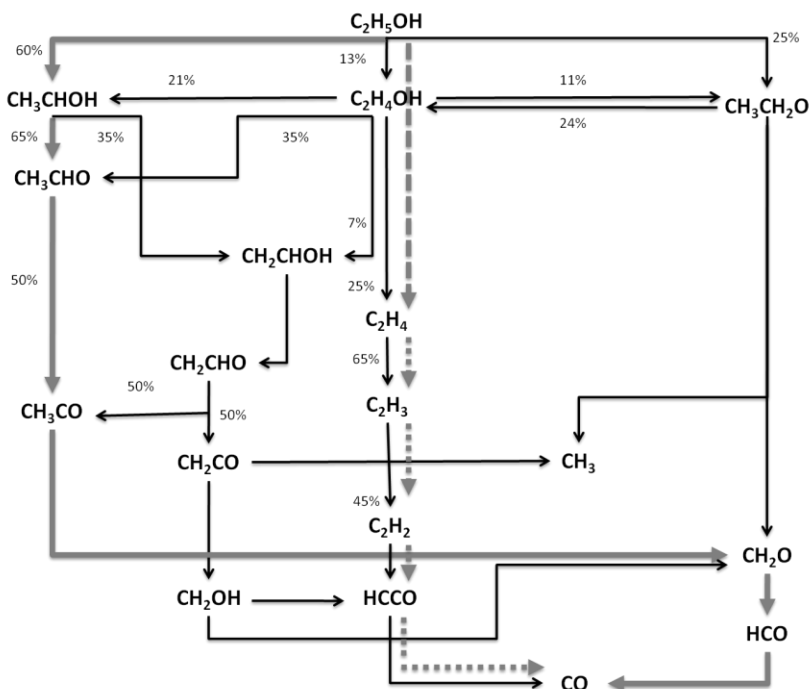


Figure IV.8 – Major reaction carbon pathways in the stoichiometric and rich ($\phi = 2.57$) ethanol low pressure premixed flames F and I. Numbers refer to the percentage contribution of the particular path to the destruction of the upstream species for Flame F. Bold gray solid lines indicate the dominant carbon flow in Flame F, bold gray dotted lines indicate the dominant carbon flow in Flame I. Computations have been performed at the location of the 50% fuel consumption.

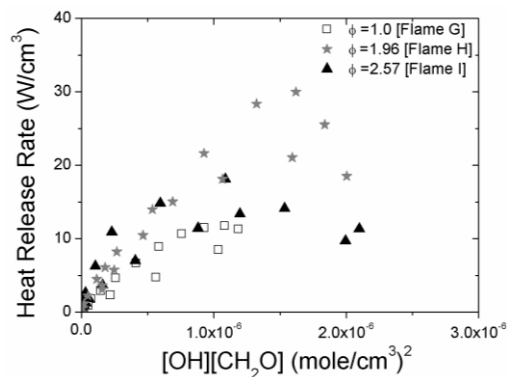


Figure IV.9 Correlation between HRR and the product of $[CH_2O]$ and $[OH]$ concentrations for Flames G, H, I.

IV.5. C_2 and C_3 fuels

The previous discussion has been confined to saturated molecules. This section deals with generic alkenic and alkynic structures. Acetylene is one of the major intermediates in almost every hydrocarbon combustion process and its chemistry is crucial for both heat release and molecular growth processes. In this study the rich ($\phi = 2.40$) acetylene Flame J (Westmoreland *et al.*, 1986) has been considered. Initial fuel consumption paths involve mainly O and OH addition reactions. The former lead to HCCO and triplet methylene radical while the later predominately lead to ketene, which subsequently is also consumed to the ketyl radical via H abstraction reactions. This analysis clearly outlines the crucial role of the ketyl radical in acetylene combustion chemistry.

The ketyl radical is consumed through two distinct paths. The first involves O_2 attack leading mainly to prompt CO_2 formation (Osborn, 2003), reaction R197. Carbon dioxide is then reacted with atomic hydrogen to yield $CO+OH$. Competing with the above path is the direct thermal decomposition of $HCCO$ to the singlet methyldene radical and CO , reaction R201. Reactions R197 and R201 largely control the HRR process in the above Flame J. Note that the CH_3+O reaction R81 does not contribute appreciably to the overall HRR. It thus not surprising that, as shown in Fig. IV.10, $[HCCO]*[O_2]$ is an excellent HRR marker for this particular flame, while the formaldehyde conjecture is not.

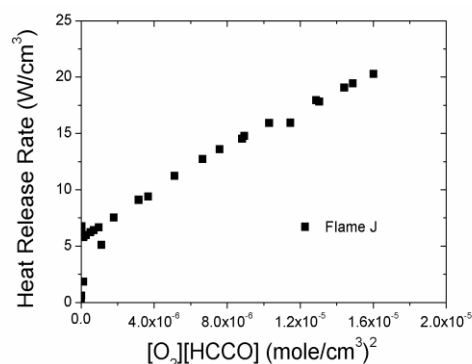


Figure IV.10 Correlation between HRR and the product of $[HCCO]$ and $[O_2]$ concentrations for Flame J.

Whether such arguments collectively characterize C_2 fuels has been also investigated. In the rich ($\phi = 1.90$) ethylene Flame K (Bhargava and Westmoreland, 1998), for example, the fuel is quantitatively consumed to the vinyl radical through H abstraction channels. The latter, would mainly be consumed to acetylene through thermal decomposition. However, a path involving O_2 attack and leading directly to formaldehyde formation, reaction R157, is not insignificant. As a result, the formaldehyde correlation cannot be totally disregarded, although is not the most appropriate. On the contrary, the $[HCCO]*[O_2]$, results in a very good probe, see Fig. IV.11.

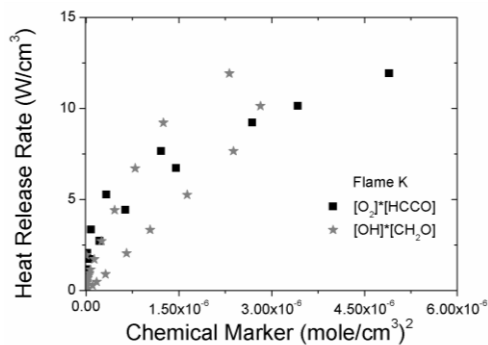


Figure IV.11 Correlation between HRR and the products of $[HCCO]*[O_2]$ and $[CH_2O]*[OH]$ concentrations for Flame K.

There is no requirement that these correlations are unique – it is possible that several correlations may be simultaneously valid in a particular flame. However, sound methodological arguments need to be followed in order to scrutinize the available options and suggest a correlation that will be valid for the widest range of fuels and can potentially be of practical application/implication. This is the case for the C_3H_4 isomers.

Allene and propyne constitute the smallest pair of isomers encountered in combustion studies; allene is structurally similar to ethylene, while propyne features the triple bond with a methyl radical attached. In this work, we have considered two stoichiometric (Flame L and Flame M, Hansen *et al.*, 2009) and two rich ($\phi = 1.80$, Flame N and Flame O, Hansen *et al.*, 2007) allene and propyne flames respectively. For this reason, and also due to the peculiarities of their destruction chemistry, correlations initially proposed mainly for methane, are also valid, see Fig. IV.12. This is not surprising for the case of propyne, where the prominent role of CH_3 is clear. The major initial fuel breakdown of propyne in the case of rich Flame O is the H addition/decomposition channel leading to acetylene and methyl radical formation. Acetylene is consumed directly to HCCO, while methyl radical is eventually consumed to the formyl radical, as described in detail above. In the case of allene, the initial breakdown to $C_2H_2+CH_3$ is still the dominant path, although its dynamics are slightly more convoluted (see Chapter 4 in the present thesis). For the same reasons, the ketyl correlation is also valid, as it will be presented later.

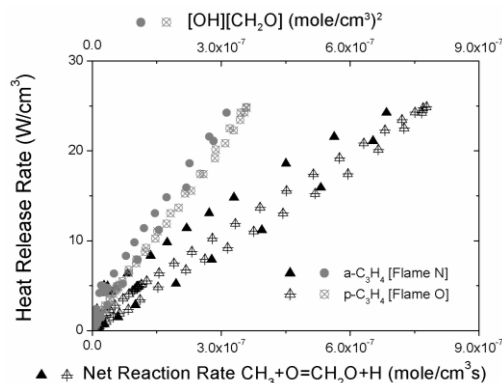


Figure IV.12 Correlation between HRR and (a) the product of $[CH_2O]$ and $[OH]$ concentrations and (b) the net rate of the CH_3+O reaction for Flames N-O.

IV.6. Benzene flames

Lean to near-sooting benzene flames have been extensively studied in Chapter 5 and the results of the computations are here employed to further assess the validity of proposed HRR correlations. Here the correlation between heat release rate and the product of CH_2O and OH concentrations is satisfactory, as shown in Fig. IV.13, for one lean (Flame P, $\phi = 0.70$, Detilleux and Vandooren, 2009), one stoichiometric (Flame Q, Detilleux and Vandooren, 2009) and four rich (Flame R, $\phi = 1.78$, Yang *et al.*, 2007; Flame S, $\phi = 1.80$, Bittner and Howard, 1981; Flame T, $\phi = 2.00$, Defoeux *et al.*, 2005 and Flame U, $\phi = 2.00$, Detilleux and Vandooren, 2009) benzene flames. The 20% C_6H_6 – 80% C_2H_2 rich ($\phi = 2.00$) Flame V is also shown. Significantly less satisfactory is the correlation with the net rate of the CH_3+O reaction as shown in Fig. IV.14. Although formaldehyde does

indeed come from methyl radical, the latter path is not a significant contributor to the major carbon flow and the total HRR. On the other hand, the major carbon path passes via acetylene and, subsequently, the ketyl radical, for rich as well as lean flames. For example, in the rich benzene Flames R and S, the major contributor to HRR is the $\text{HCCO} + \text{O}_2$ reaction. The second most important contributor is reaction R146. Similar observations also hold for most rich flames considered in this work. Accordingly the product $[\text{HCCO}] * [\text{O}_2]$ appears to correlate very satisfactorily with heat release rate, as shown in Fig. IV.15a. It can be argued that when C_2H_2 destruction goes through routes involving the methyl radical, the formaldehyde based correlation will be valid. On the other hand acetylene may destruct itself through routes bypassing CH_3 radical. In such a case the role of HCCO becomes prominent and ketyl based correlations become more appropriate. The question now arises whether the correlation $[\text{O}_2] * [\text{HCCO}]$ is also valid in cases which are controlled by CH_3 chemistry. In order to assess such a proposition, Fig. IV.15b summarizes the above correlation for the near stoichiometric flames considered in the present work. Clearly, the proposed correlation does not work for the stoichiometric C_3H_4 Flames L and M, while it appears to work for near stoichiometric methane based and neat benzene flames, although the slope of the relevant data is case dependant.



Note that, ketyl radical has been detected using LIF in photolysis experiments (e.g. Brock *et al.*, 1999, 1997). However, early efforts to detect HCCO in flames were not successful. There is active research in the field and advanced techniques are appearing, such as PF-LIF, that are yet to be tested in flames (e.g. Carl *et al.*, 2007).

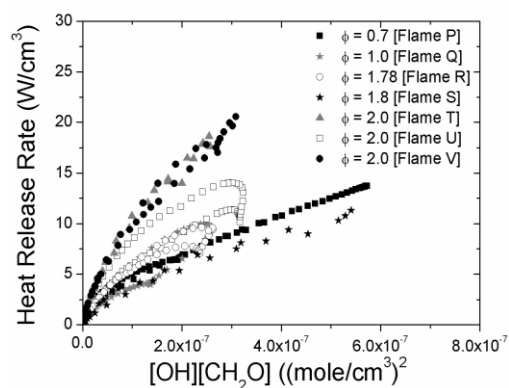


Figure IV.13 Correlation between HRR and the product of $[\text{CH}_2\text{O}]$ and $[\text{OH}]$ concentrations for Flames P-V.

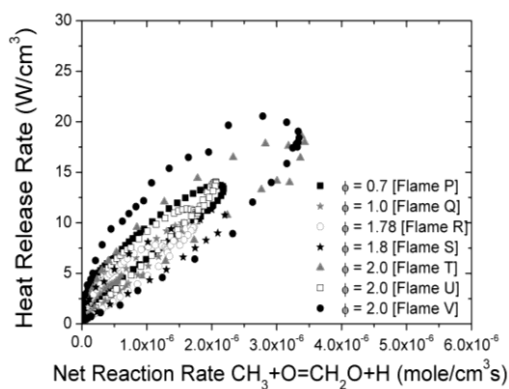


Figure IV.14 Correlation between HRR and the net rate of the CH_3+O reaction for Flames P-V.

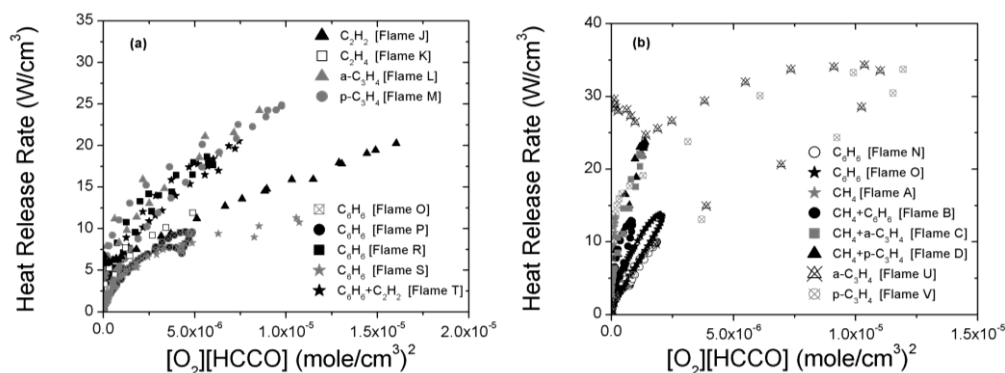


Figure IV.15 (a) Correlation between HRR and the product of $[\text{HCCO}]$ and $[\text{O}_2]$ concentrations for rich Flames H, I, N, O, R, U, V, and (b) for the near stoichiometric Flames A-D, L, M, P, Q.

IV.7. Concluding remarks

The current Appendix provides an appraisal of appropriate chemical markers for heat release rate correlations. Proposed correlations are assessed on the basis of species, elementary reaction and heat release rate data from burner stabilized laminar premixed flames computed utilizing the single comprehensive detailed kinetic mechanism developed in the present thesis. It is clearly shown that correlations involving the methyl radical→formaldehyde→formyl radical pathway are adequate for methane flames and only for some lean-to-stoichiometric hydrocarbon flames. This is definitely not the case for oxygenated fuels and particularly under rich conditions. Correlations based on major carbon flow paths seem to work for relatively simple fuels. Finally, generic correlations for rich combustion involving markers related to acetylene breakdown chemistry e.g. the $\text{HCCO}+\text{O}_2$ correlation have also been considered and preliminary assessed. The present study demonstrates that any proposed correlation of that kind should be based on sound methodological principles. Finally note that the applicability of any investigated correlation to practical combustion system will be limited by the availability and appropriateness of diagnostic tools.

