### POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea in Ingegneria Aerospaziale

Tesi di Laurea Magistrale

### Sviluppo di modelli per la cinetica chimica in endoreattori a propellenti liquidi



**Relatore** Prof. Filippo Masseni **Laureando** Mnar Abdulaal

Correlatori: Lorenzo Folcarelli Leonardo Stumpo

Aprile 2025

### Sommario

La simulazione dei processi di combustione negli endoreattori a propellenti liquidi richiede l'impiego di meccanismi di reazione estremamente complessi, caratterizzati da un elevato numero di reazioni e specie chimiche. Questi modelli, pur essendo fondamentali per riprodurre accuratamente il comportamento dei processi combustivi, comportano costi computazionali notevoli, rendendo necessaria l'adozione di tecniche di semplificazione per ottenere modelli predittivi efficienti. La presente tesi si focalizza sul caso metano-ossigeno  $(CH_4 - O_2)$  e propone di fornire una base metodologica per imparare a ridurre i meccanismi di reazione, sviluppando tecniche che consentano di identificare e selezionare le reazioni e le specie più rilevanti, eliminando quelle superflue senza compromettere l'accuratezza predittiva negli intervalli operativi di pressione, temperatura e rapporti di equivalenza scelti. In particolare, il lavoro mira a bilanciare l'accuratezza dei modelli completi con la necessità di ottenere simulazioni computazionalmente più efficienti, idonee a supportare applicazioni pratiche nel campo propulsivo e aerospaziale. In una prima fase, è stata condotta un'ampia indagine bibliografica sulle modalità di semplificazione dei meccanismi di reazione e sulle tecniche di modellizzazione dei processi combustivi negli endoreattori. Tale analisi ha permesso di definire il contesto, identificare le criticità e mettere in luce le principali metodologie presenti in letteratura, quali l'approssimazione quasi-stazionaria, l'approssimazione di equilibrio parziale, l'analisi del flusso di reazione e le tecniche di analisi di sensibilità. Successivamente, il lavoro si è concentrato sull'analisi comparativa di due meccanismi di reazione: il GRI30, ampiamente utilizzato per la combustione del metano, e il meccanismo di Zhukov, studiato per condizioni ad alte pressioni. Attraverso l'implementazione di simulazioni numeriche con il software open source Cantera, è stata utilizzata la tecnica dell'analisi di sensibilità per ridurre i meccanismi in specifiche condizioni operative. Si sono poi confrontati i modelli semplificati con quelli originali analizzando l'effettiva affidabilità predittiva dei modelli ridotti. L'approccio presentato offre un valido supporto per lo sviluppo di modelli predittivi e per la progettazione ottimizzata di sistemi propulsivi, con rilevanti implicazioni per il settore aerospaziale.

## Indice

El	enco	delle t	tabelle	V
El	enco	delle f	figure	IX
1	Intr	oduzio	one	1
	1.1	Combi	ustione in LRE	1
	1.0	1.1.1	Reazioni di combustione	2
	1.2	Obiett	1V1	3
<b>2</b>	Cine	etica c	himica	5
	2.1	Richia	mi di cinetica chimica $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	5
		2.1.1	Dipendenza dalla temperatura	6
		2.1.2	Dipendenza dalla pressione	7
3	Med	canisn	ni di reazione	11
	3.1	Reazio	oni a catena	11
	3.2	Cinetie	ca chimica dei meccanismi	12
	3.3	Metod	i numerici	13
		3.3.1	Metodi espliciti $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	13
		3.3.2	Metodi impliciti	14
	3.4	Metod	i di semplificazione e riduzione $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	14
		3.4.1	Approssimazione quasi-stazionaria $QSS$	15
		3.4.2	Equilibrio parziale	17
		3.4.3	Analisi di sensibilità	19
		3.4.4	Analisi del flusso di reazione	20
		3.4.5	Analisi degli autovalori	21
		3.4.6	Linearizzazione del problema	22
	3.5	Model	li di simulazione di flussi reagenti	23
		3.5.1	Modelli 0D	23

		3.5.2	Modelli 1D	25
<b>4</b>	Rid	uzione	di meccanismi di reazione con Cantera	29
	4.1	Simula	zioni con Cantera	29
	4.2	Mecca	nismo di reazione GRI-Mech 3.0	30
		4.2.1	Simulazione del meccanismo completo in <i>batch reactor</i>	31
		4.2.2	Riduzione del meccanismo in <i>batch reactor</i>	34
		4.2.3	Simulazione del meccanismo completo in $PSR$	53
		4.2.4	Riduzione del meccanismo in $PSR$	55
		4.2.5	Meccanismo ridotto finale per <i>batch reactor</i> e $PSR$	58
		4.2.6	Risultati e validazione del meccanismo ridotto finale	59
<b>5</b>	Med	canisn	ni di reazione per alte pressioni	69
	5.1	Mecca	nismo di Zhukov	70
	5.2	Mecca	nismo di Zhukov-Kong	70
	5.3	Riduzi	one del meccanismo di Zhukov	71
		5.3.1	Simulazione del meccanismo completo in <i>batch reactor</i>	72
		5.3.2	Riduzione del meccanismo in <i>batch reactor</i>	75
		5.3.3	Simulazione del meccanismo completo in $PSR$	94
		5.3.4	Riduzione del meccanismo in $PSR$	95
		5.3.5	Meccanismo ridotto finale per batch reactor e $PSR$	104
		5.3.6	Risultati e validazione del meccanismo ridotto finale	104
6	Con	clusio	ni e sviluppi futuri	129
	6.1	Conclu	usioni	129
	6.2	Svilup	pi futuri	130
Bi	Bibliografia 133			

## Elenco delle tabelle

4.1	Condizioni iniziali per la simulazione del <i>batch reactor</i> a pres- sione costante	31
4.2	Errori percentuali sul tempo di ignizione e sulla temperatura massima per i meccanismi ridotti di ogni condizione e il ri- spettivo numero minimo di reazioni per $\epsilon_r \leq 1\%$ , simulazione batch reactor.	51
4.3	Condizioni iniziali per la simulazione del <i>PSR</i> a pressione costante	55
4.4	Confronto tra il meccanismo originale e quello ridotto unificato nel <i>PSR</i> per le varie condizioni, $\tau = 0.05 s$ : errori relativi sulle frazioni molari per le specie di interesse, tolleranza del 5%	58
4.5	Tempi di simulazione per il meccanismo completo e quello ridotto, per 120 simulazioni in <i>batch.</i>	67
4.6	Tempi di simulazione per il meccanismo completo e quello ridotto, per 120 simulazioni in <i>PSR</i>	67
5.1	Tipiche condizioni operative per LRE $(LCH_4 - LO_2)$	70
5.2	Specie chimiche del meccanismo di Zhukov-Kong	71
5.3	Condizioni iniziali per la simulazione del <i>batch reactor</i> a pres- sione costante, meccanismo di Zhukov	72
5.4	Errori relativi percentuali su $t_{ign}$ e $T_{max}$ dei meccanismi ri- dotti e il rispettivo numero minimo di reazioni per $\epsilon \leq 3\%$ , simulazione <i>batch reactor</i> .	75
5.5	Errori percentuali sul tempo di ignizione e sulla temperatura massima del meccanismo ridotto unificato <i>batch</i> rispetto al meccanismo originale di Zhukov, simulazione <i>batch reactor</i>	78
5.6	Errori percentuali dei meccanismi ridotti, unificato <i>batch</i> "r" e Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov	10
	"Z" per $t_{ign}, p_0 = 60  bar, \phi = 0.5.$	79

5.7	Errori percentuali dei meccanismi ridotti, unificato <i>batch</i> "r" e	
	Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov	
	"Z" per $t_{ign}, p_0 = 60  bar, \phi = 1.$	80
5.8	Errori percentuali dei meccanismi ridotti, unificato <i>batch</i> "r" e	
	Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov	
	"Z" per $t_{iqn}, p_0 = 60  bar, \phi = 1.5.$	81
5.9	Errori percentuali dei meccanismi ridotti, unificato <i>batch</i> "r" e	
	Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov	
	"Z" per $T_{max}, p_0 = 60  bar, \phi = 0.5$	82
5.10	Errori percentuali dei meccanismi ridotti, unificato <i>batch</i> "r" e	
	Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov	
	"Z" per $T_{max}, p_0 = 60  bar, \phi = 1$	83
5.11	Errori percentuali dei meccanismi ridotti, unificato <i>batch</i> "r" e	
	Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov	
	"Z" per $T_{max}, p_0 = 60  bar, \phi = 1.5$	84
5.12	Errori percentuali medi dei meccanismi ridotti, unificato <i>batch</i>	
	"r" e Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhu-	
	kov "Z" al variare di $T_0 = 800 \div 1500 K$ , $p_0 = 60 bar e \phi =$	
	[0.5, 1, 1.5]	86
5.13	Tempi di simulazione del meccanismo ridotto unificato <i>batch</i> ,	
	del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong e del meccanismo	
	completo di Zhukov, 150 simulazioni in reattore <i>batch</i> a pres-	
	sione costante.	86
5.14	Errori percentuali medi sulle frazioni molari di $O_2$ , $CH_4$ , $CO_2$ ,	
	$CO, H_2O, OH$ al variare di $T_0 = 800 \div 1500 K$ del meccanismo	
	ridotto di Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo	~ -
	Zhukov "Z", $p_0 = 60 \text{ bar e } \phi = [0.5, 1, 1.5]$	87
5.15	Errori percentuali medi sulle frazioni molari di $O_2$ , $CH_4$ , $CO_2$ ,	
	$CO, H_2O, OH$ al variare di $T_0 = 800 \div 1500 K$ del meccanismo	
	ridotto unificato <i>batch</i> "r" rispetto al meccanismo completo	07
F 10	Znukov "Z", $p_0 = 60 \ bar \ e \ \phi = [0.5, 1, 1.5]$ .	87
5.10	Errori percentuali medi dei meccanismi ridotti, unificato <i>batch</i>	
	r e Znukov-Kong ZK rispetto al meccanismo completo Znu-	
	Kov $\Sigma$ al variare di $\phi = 0.3 \div 1.5$ , $p_0 = 60.0ar$ e $I_0 = [800 : 100 \div 1500] K$	01
517	Tompi di simulazione del messeniame ridette unificate batch	91
9.17	del messanismo ridetto di Zhukov Kong o del messanismo	
	complete di Zhukov 240 simulazioni in resttore hatch e pres	
	sione costante	09
		$\mathcal{I}$

5.18	Errori percentuali medi sulle frazioni molari di $O_2$ , $CH_4$ , $CO_2$ , $CO_2$ , $H_2O_2$ , $OH$ al variare di $\phi = 0.5 \div 1.5$ del meccanismo	
	ridotto di Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z", $p_0 = 60 \text{ bar e } T_0 = [800:100:1500] \text{ K.}$	. 92
5.19	Errori percentuali medi sulle frazioni molari di $O_2$ , $CH_4$ , $CO_2$ , $CO$ , $H_2O$ , $OH$ al variare di $\phi = 0.5 \div 1.5$ del meccanismo ridotto <i>batch</i> "r" rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z",	
5 20	$p_0 = 60 \text{ bar e } T_0 = [800:100:1500] \text{ K.} \dots \dots \dots \dots$ Condizioni iniziali per la simulazione del <i>PSR</i> a pressione	. 93
0.20	costante, meccanismo di Zhukov	. 94
5.21	Errore percentuale sulle frazioni molari e temperatura all'equi- librio nel $PSR$ del meccanismo ridotto unificato $PSR$ in alto e del meccanismo ridotto Zhukov-Kong in basso, tolleranza 5 %	
5.22	per $\tau = 0.01  s.$	. 102
5.23	per $\tau = 0.05 s. \ldots$ Errore percentuale sulle frazioni molari e temperatura all'equi- librio nel <i>PSR</i> del meccanismo ridotto unificato <i>PSR</i> in alto e del meccanismo ridotto Zhukov-Kong in basso, tolleranza 5 %	. 102
5.24	per $\tau = 0.1 s.$	. 103
5.25	completo di Zhukov, 9 simulazioni in reattore <i>PSR</i> a pressione costante	. 103
0.20	le, del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong e del meccani- smo completo di Zhukov, 240 simulazioni in reattore <i>batch</i> a pressione costante.	. 109
5.26	Errori percentuali medi sulle frazioni molari di $O_2$ , $CH_4$ , $CO_2$ , $CO$ , $H_2O$ , $OH$ al variare di $\phi = 0.5 \div 1.5$ del meccanismo ridot- to unificato finale in alto e del meccanismo ridotto di Zhukov- Kong in basso, rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z"	
5.27	$p_0 = 60 \text{ bar e } T_0 = [800:100:1500]  K. \dots \dots \dots$ Errori percentuali medi dei meccanismi ridotti, unificato fi- nale "rf" e Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo com-	. 110
	piero Zinukov Z al variare di $\phi = 0.5 \div 1.5, p_0 = 60  bar$ e $T_0 = [800:100:1500]  K. \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	. 111

5.28	Errori percentuali medi al variare di $\phi = 0.5 \div 1.5$ sulla temperatura massima $T_{max}$ e sulla temperatura di equilibrio $T_{eq}$ dei meccanismi: ridotto unificato finale "rf" e ridotto di Zhukov-	
	Kong "ZK" rispetto a quello completo di Zhukov "Z", $p_0 = 60$ bar reattore $PSR$	114
5.29	Errori percentuali sulle frazioni molari per il meccanismo ri- dotto di Zhukov-Kong "ZK", $p_0 = 60 \text{ bar e } \tau = 0.01 \text{ s}$ , reattore $PSR$ .	. 124
5.30	Errori percentuali sulle frazioni molari per il meccanismo ridotto unificato finale "rf", $p_0 = 60 bar e \tau = 0.01 s$ , reattore	104
5.31	Errori percentuali sulle frazioni molari per il meccanismo ri- dotto di Zhukov-Kong "ZK", $p_0 = 60 \text{ bar e } \tau = 0.05 \text{ s}$ , reattore	. 124
5.32	<i>PSR.</i>	. 125
5.33	PSR.	. 125
5.34	<i>PSR.</i>	. 126
5.35	PSR.	. 126
5.36	alto e ridotto di Zhukov-Kong "ZK" in basso, rispetto a quello completo di Zhukov "Z", $p_0 = 60$ bar, reattore <i>PSR</i> Tempi di simulazione del meccanismo ridotto unificato fina- le, del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong e del meccani- smo completo di Zhukov 33 simulazioni in reattore <i>PSR</i> a	. 127
	pressione costante.	. 127

# Elenco delle figure

1.1	Schema di combustione in un endoreattore a propellenti liquidi	
	$LRE [20]. \ldots \ldots$	2
1.2	$I_{sp,vac}$ al variare del $MR = \dot{m_o}/\dot{m_f}$ per vari propellenti [12]	3
3.1	Evoluzione temporale esatta delle concentrazioni nella reazio-	
	ne $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , con $k_2 = 10k_1 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	15
3.2	Evoluzione temporale con approssimazione $QSS$ delle concen-	
	trazioni nella reazione $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , con $k_2 = 10k_1$	16
3.3	Frazioni molari $\chi_H,\chi_O,\chi_{OH}$ in fiamma premiscelata di $H_2$ -aria	
	a $p = 1 \ bar, T_u = 298 \ K$ (temperatura del gas non combusto)	
	in funzione della temperatura locale [23]. $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	18
3.4	Combustore di Tsuji [23] $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	26
3.5	Esempi di fiamme in controflusso: fronte di fiamma piano e	
	curvo [4]	27
4.1	Profilo di temperatura e $dT/dt$ nel tempo per batch reactor	
	a pressione costante con $p_0 = 4 bar$ , $\phi = 1 e T_0 = 950 K$ ,	~~
4.0	meccanismo completo.	32
4.2	Top reazioni più sensibili (1-20) per $p_0 = 4 bar$ , $\phi = 1$ e $T_0 = 0.50 K$	20
4.9	950 K	32
4.3	Top reazioni più sensibili (21-80) per $p_0 = 4 bar$ , $\phi = 1$ e	<u>-</u>
4 4	$I_0 = 950 \text{ K}$	აა
4.4	Top reaction plu sension (81-100) per $p_0 = 40ar$ , $\phi = 1$ e	24
15	$I_0 = 950 \text{ K}$	36
4.5	$T_{1} = 0$ $T_{2} = 0$ $T_{1} = 0$ $T_{2} = 0$ $T_{2$	50
4.0	$t_{ign} \in T_{max}$ at variate definititeto di reazioni per $T_0 = 550 \text{ K}, \psi = 0.5 \text{ e} n_0 = [3, 4] \text{ bar}$	37
47	$t_{im} \in T_{max}$ al variate del numero di reazioni per $T_0 = 950 K \phi = 0.000 K$	01
1.1	$[0.5, 1] e p_0 = [5, 3] bar$	38
4.8	$t_{icn} \in T_{max}$ al variate del numero di reazioni per $T_0 = 950 K \phi =$	
1.0	$1 e p_0 = [4, 5] bar \dots \dots$	39
	10 [/]	

4.9	$t_{ign} \in T_{max}$ al variare del numero di reazioni per $T_0 = 950 K, \phi = 1.5 \in p_0 = [3, 4] bar$	40
4.10	$t_{ign} \in T_{max}$ al variare del numero di reazioni per $T_0 = [950, 1050]$ $K, \phi = [1.5, 0.5] \in p_0 = [5, 3] bar$	41
4.11	$t_{ign} \in T_{max}$ al variare del numero di reazioni per $T_0 = 1050 K$ , $\phi = 0.5 \in p_0 = [4, 5] bar \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	42
4.12	$t_{ign} \in T_{max}$ al variare del numero di reazioni per $T_0 = 1050 K$ , $\phi = 1 \in p_0 = [3, 4] bar$ .	43
4.13	$t_{ign} \in T_{max}$ al variare del numero di reazioni per $T_0 = 1050 K$ , $\phi = [1, 1.5] \in p_0 = [5, 3] bar$	44
4.14	$t_{ign} \in T_{max}$ al variare del numero di reazioni per $T_0 = 1050 K$ , $\phi = 1.5 \text{ e } p_0 = [4, 5] \text{ bar}$	45
4.15	$t_{ign} \in T_{max}$ al variare del numero di reazioni per $T_0 = 1150 K$ , $\phi = 0.5 \in p_0 = [3, 4] bar$	46
4.16	$\varphi = 0.5 \circ p_0 = [0, 1] \circ a$ , $1 \circ 1 $	10
4.17	$\varphi = [0.5, 1] \in p_0 = [5, 5] \delta a^{-1} \cdots \cdots$	41
4.18	$\varphi = 1 \text{ e } p_0 = [4, 5] \text{ bar}$ $t_{ign} \text{ e } T_{max}$ al variare del numero di reazioni per $T_0 = 1150 \text{ K}$ ,	40
4.19	$ \phi = 1.5 \text{ e } p_0 = [5, 4]  bar \dots \dots$	49
4.20	$\phi = 1.5 \text{ e } p_0 = 5 \text{ bar}$	50
4.21	unificato	$\frac{53}{54}$
4.22	Profilo di temperatura nel tempo, $4 bar$ , $\phi = 1.5 e \tau = 0.05 s$ .	55
4.23	Frazioni molari di $OH$ , $CH_4$ , $CO$ nel tempo, $4 bar$ , $\phi = 1.5$ e $\tau = 0.05 s.$	56
4.24	Frazioni molari di $CO_2$ , $H_2O$ , $O_2$ nel tempo, $4 bar$ , $\phi = 1.5$ e $\tau = 0.05 s$ .	57
4.25	Tempo di ignizione $t_{ign}$ in funzione di $1000/T_0$ al variare di $\phi = \begin{bmatrix} 0.5 & 1 & 1.5 \end{bmatrix}$ per $p_0 = \begin{bmatrix} 3 & 4 & 5 \end{bmatrix} bar$ (batch reactor)	60
4.26	$\varphi = [0.0, 1, 1.0], \text{ por } p_0 = [0, 1, 0] \text{ out of feature for } (\text{out of feature for }).$ Temperatura massima $T_{max}$ in funzione di $\phi$ al variare di $T_0 = [0.50, 10.50, 11.50] K$ , por $n = [2, 4, 5] \text{ bar}$ (batch register)	61
4.27	Frazioni molari di $CH_4$ , $CO \in CO_2$ in funzione di $\phi$ , per $p_0 = \begin{bmatrix} 2 & 4 & 5 \end{bmatrix} bar (barch reactor)$ .	60
4.28	[5, 4, 5] <i>var</i> e $\tau = 0.05 s$ ( <i>PSR</i> )	02
	[3, 4, 5] bar e $\tau = 0.05 s$ ( <i>PSR</i> )	63

4.29	Temperatura di equilibrio $T_{eq}$ e temperatura massima $T_{max}$ in	
	funzione di $\phi$ , per $p_0 = [3, 4, 5] bar$ e $\tau = 0.05 s$ e frazione	
	molare $CH_4$ per $\tau = 0.1 s$ ( <i>PSR</i> )	64
4.30	Frazioni molari di $CO$ , $CO_2 \in H_2O$ in funzione di $\phi$ , per $p_0 =$	
	$[3, 4, 5]$ bar e $\tau = 0.1 s$ (PSR)	65
4.31	Frazioni molari di $O_2$ , $OH$ e temperatura di equilibrio $T_{eq}$ in	
	funzione di $\phi$ , per $p_0 = [3, 4, 5] bar$ e $\tau = 0.1 s$ ( <i>PSR</i> )	66
4.32	Temperatura massima $T_{max}$ in funzione di $\phi$ , per $p_0 = [3, 4, 5]$	
	$bar e \tau = 0.1 s (PSR).$	67
5.1	Profilo di temperatura e $dT/dt$ nel tempo per batch reactor	
	a pressione costante con $p_0 = 60 \text{ bar}, \phi = 1 \text{ e } T_0 = 850 \text{ K},$	
	meccanismo completo di Zhukov.	72
5.2	Top reazioni più sensibili (1-40) per $p_0 = 60 bar$ , $\phi = 1$ e	
	$T_0 = 850 K.$	73
5.3	Top reazioni più sensibili (41-100) per $p_0 = 60 bar$ , $\phi = 1$ e	
	$T_0 = 850 K.$	74
5.4	$t_{ian} \in T_{max}$ al variare del numero di reazioni per $T_0 = [850, 1000]$	
	$\vec{K}, \ \phi = 1 \ e \ p_0 = 60 \ bar \ \dots \ $	76
5.5	$t_{iqn} \in T_{max}$ al variare del numero di reazioni per $T_0 = [1200, 1400]$	
	$\vec{K}, \phi = 1 e p_0 = 60 bar \dots$	77
5.6	$t_{iqn}$ al variare di $T_0$ per $p_0 = 60 bar$ e $\phi = 0.5$ , confronto tra	
	meccanismo ridotto unificato <i>batch</i> , meccanismo di Zhukov-	
	Kong e meccanismo completo di Zhukov	79
5.7	$t_{ign}$ al variare di $T_0$ per $p_0 = 60 bar$ e $\phi = 1$ , confronto tra	
	meccanismo ridotto unificato <i>batch</i> , meccanismo di Zhukov-	
	Kong e meccanismo completo di Zhukov	80
5.8	$t_{ign}$ al variare di $T_0$ per $p_0 = 60  bar$ e $\phi = 1.5$ , confronto tra	
	meccanismo ridotto unificato <i>batch</i> , meccanismo di Zhukov-	
	Kong e meccanismo completo di Zhukov	81
5.9	$T_{max}$ al variare di $T_0$ per $p_0 = 60 bar$ e $\phi = 0.5$ , confronto tra	
	meccanismo ridotto unificato <i>batch</i> , meccanismo di Zhukov-	
	Kong e meccanismo completo di Zhukov	82
5.10	$T_{max}$ al variare di $T_0$ per $p_0 = 60 bar$ e $\phi = 1$ , confronto tra	
	meccanismo ridotto unificato <i>batch</i> , meccanismo di Zhukov-	
	Kong e meccanismo completo di Zhukov	83
5.11	$T_{max}$ al variare di $T_0$ per $p_0 = 60 bar$ e $\phi = 1.5$ , confronto tra	
	meccanismo ridotto unificato <i>batch</i> , meccanismo di Zhukov-	
	Kong e meccanismo completo di Zhukov	84

5.12	Valore assoluto dell'errore percentuale del meccanismo unifi-	
	cato ridotto batch e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong	
	su $t_{iqn} \in T_{max}$ al variare di $T_0 \in \phi$ , $p_0 = 60 \text{ bar}$ .	. 85
5.13	$t_{iqn}$ al variare di $T_0 \in \phi$ , per $p_0 = 60 \ bar$ , confronto tra mecca-	
	nismo ridotto unificato <i>batch</i> , meccanismo di Zhukov-Kong e	
	meccanismo completo di Zhukov.	. 88
5.14	$T_{max}$ al variare di $T_0 \in \phi$ , per $p_0 = 60  bar$ , confronto tra mec-	
	canismo ridotto unificato <i>batch</i> , meccanismo di Zhukov-Kong	
	e meccanismo completo di Zhukov.	. 89
5.15	Valore assoluto dell'errore percentuale del meccanismo unifi-	
	cato ridotto <i>batch</i> e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong	
	al variare di $T_0 \in \phi$ , $p_0 = 60 \text{ bar} (1-2)$ .	. 90
5.16	Valore assoluto dell'errore percentuale del meccanismo unifi-	
	cato ridotto <i>batch</i> e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong	
	su $t_{ian} \in T_{max}$ al variare di $T_0 \in \phi$ , $p_0 = 60 \text{ bar} (3)$ , $\ldots$	. 91
5.17	Profilo di temperatura nel tempo, $60 bar e \phi = 0.5$ , reattore	-
	$PSR \operatorname{con} \tau = 0.01s, \dots, \dots, \dots, \dots, \dots, \dots, \dots, \dots, \dots, \dots$	. 95
5.18	Profilo di temperatura nel tempo. $60 bar e \phi = [0.5, 1, 1.5].$	
0.20	reattore $PSR$ con $\tau = [0.01, 0.05] s$ .	. 96
5.19	Profilo di temperatura nel tempo. $60 bar e \phi = [0.5, 1, 1.5].$	
0.20	reattore $PSR$ con $\tau = [0.05, 0.1]s$ .	. 97
5.20	Profilo di temperatura nel tempo, $60 bar e \phi = [1, 1.5]$ , reat-	
	tore $PSR$ con $\tau = 0.1s$ .	. 98
5.21	Andamento delle frazioni molari nel tempo, $p_0 = 60 \ bar$ , $\phi = 1$	
	$e \tau = 0.01 s$ , reattore $PSR$	. 99
5.22	Andamento delle frazioni molari nel tempo, $p_0 = 60 bar$ , $\phi = 1$	
	e $\tau = 0.05 s$ , reattore $PSR$	. 100
5.23	Andamento delle frazioni molari nel tempo, $p_0 = 60 bar$ , $\phi = 1$	
	e $\tau = 0.1 s$ , reattore $PSR$	. 101
5.24	$t_{ian}$ al variare di $T_0 \in \phi$ per $p_0 = 60  bar$ , confronto tra mecca-	
	nismo ridotto unificato finale, meccanismo di Zhukov-Kong e	
	meccanismo completo di Zhukov.	. 105
5.25	$T_{max}$ al variare di $T_0 e \phi$ per $p_0 = 60 bar$ , confronto tra mec-	
	canismo ridotto unificato finale, meccanismo di Zhukov-Kong	
	e meccanismo completo di Zhukov.	. 106
5.26	Valore assoluto dell'errore percentuale del meccanismo unifi-	
	cato ridotto finale "RF" e del meccanismo ridotto di Zhukov-	
	Kong "ZK" su $t_{ian} \in T_{max}$ al variare di $T_0 \in \phi$ , $p_0 = 60 bar$	
	$(1). \ldots \ldots$	. 107

5.27	Valore assoluto dell'errore percentuale del meccanismo unifi- cato ridotto finale "RF" e del meccanismo ridotto di Zhukov- Kong "ZK" su $t_{ign}$ e $T_{max}$ al variare di $T_0$ e $\phi$ , $p_0 = 60 bar$ (2)	108
5.28	Valore assoluto dell'errore percentuale del meccanismo unifi- cato ridotto finale "RF" e del meccanismo ridotto di Zhukov- Kong "ZK" su $t_{ign}$ e $T_{max}$ al variare di $T_0$ e $\phi$ , $p_0 = 60 bar$ (3).	109
5.29	Temperatura di equilibrio al variare di $\phi$ per i 3 meccanismi, $p_0 = 60 \ bar \ e \ \tau = 0.01 \ s$ , reattore $PSR$	111
5.30	Temperatura di equilibrio al variare di $\phi$ per i 3 meccanismi, $p_0 = 60 \ bar \ e \ \tau = [0.05, \ 0.1] \ s$ , reattore <i>PSR</i>	112
5.31	Temperatura massima al variare di $\phi$ per i 3 meccanismi, $p_0 = 60 \text{ bar e } \tau = [0.01, 0.05] \text{ s}$ , reattore <i>PSR</i>	113
5.32	Temperatura massima al variare di $\phi$ per i 3 meccanismi, $p_0 = 60 \text{ bar e } \tau = 0.1 \text{ s}$ , reattore <i>PSR</i>	114
5.33	Andamento delle frazioni molari al variare di $\phi$ per i 3 mecca- nismi $p_0 = 60  bar  e  \tau = 0.01  s$ reattore <i>PSB</i>	115
5.34	Andamento delle frazioni molari al variare di $\phi$ per i 3 mecca- nismi, $p_0 = 60 \ bar \ e \ \tau = 0.05 \ s$ , reattore $PSR$ .	116
5.35	Andamento delle frazioni molari al variare di $\phi$ per i 3 mecca- nismi, $p_0 = 60  bar$ e $\tau = 0.1  s$ , reattore <i>PSR</i> .	117
5.36	Errore percentuale sulla temperatura di equilibrio al variare di $\phi$ del meccanismo ridotto unificato finale "rf" e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo originale	
5.37	di Zhukov "Z", $p_0 = 60 \text{ bar e } \tau = [0.01, 0.05] \text{ s.} \dots \dots \dots$ Errore percentuale sulla temperatura di equilibrio $T_{eq}$ e sulla temperatura massima $T_{max}$ al variare di $\phi$ del meccanismo ri- dotto unificato finale "rf" e del meccanismo ridotto di Zhukov- Kong "ZK" rispetto al meccanismo originale di Zhukov "Z",	118
5.38	$p_0 = 60 \text{ bar e } \tau = [0.01, 0.1] \text{ s.} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$ Errore percentuale sulla temperatura massima $T_{max}$ al variare di $\phi$ del meccanismo ridotto unificato finale "rf" e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo	119
5.39	originale di Zhukov "Z", $p_0 = 60 \text{ bar e } \tau = [0.05, 0.1] \text{ s }$ . Errore percentuale sulle frazioni molari al variare di $\phi$ del mec- canismo ridotto unificato finale "rf" e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo originale di Zhukov	120
	"Z", $p_0 = 60 \text{ bar e } \tau = 0.01 \text{ s.} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	121

5.40	Errore percentuale sulle frazioni molari al variare di $\phi$ del mec-
	canismo ridotto unificato finale "rf" e del meccanismo ridotto di
	Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo originale di Zhukov
	"Z", $p_0 = 60 \ bar \ e \ \tau = 0.05 \ s. \ \dots \ $
5.41	Errore percentuale sulle frazioni molari al variare di $\phi$ del mec-
	canismo ridotto unificato finale "rf" e del meccanismo ridotto di
	Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo originale di Zhukov
	"Z", $p_0 = 60  bar  e  \tau = 0.1  s.  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  $

# Capitolo 1 Introduzione

### 1.1 Combustione in LRE

In un endoreattore a propellenti liquidi (LRE), il propellente può essere introdotto nella camera di combustione con o senza premiscelamento. Nel secondo caso, il combustibile e l'ossidante vengono iniettati separatamente in un ambiente dove avviene successivamente l'atomizzazione, la vaporizzazione, il miscelamento e, infine, la reazione di combustione. Ognuna di queste fasi si svolge in un tempo determinato, che dipende prevalentemente dal design degli iniettori, dall'eventuale presenza di apposite zone di ricircolo, dalla natura chimica del propellente e dalle condizioni termodinamiche nella camera. Affinché la reazione di combustione possa completarsi correttamente, garantendo la massima efficienza del processo e pertanto una maggiore estrazione di energia chimica contenuta nel combustibile, è necessario che i tempi di residenza dei gas nella camera di combustione siano sufficientemente elevati per assicurare il completamento di tutti i processi precedentemente elencati. In Figura 1.1 è schematizzato il processo di combustione in endoreattori a propellenti liquidi [20]. La prima zona è detta di iniezione/atomizzazione, qui i propellenti liquidi vengono iniettati attraverso fori di iniezione a velocità elevate. I getti liquidi si frammentano in goccioline tramite impatti reciproci, instabilità intrinseche e interazione con gas a velocità e temperature differenti. Questo processo è detto atomizzazione. Le goccioline ricevendo calore per irraggiamento proveniente dalle zone più a valle e per convezione, evaporano e si creano aree locali ricche di vapore di carburante o ossidante, generando un ambiente altamente eterogeneo. Nella zona di combustione rapida iniziano le reazioni chimiche con il progressivo riscaldamento dei gas. Pur essendoci ancora gradienti di temperatura e composizione, il rilascio di calore accelera le reazioni e aumenta la velocità assiale dei gas, portandoli verso una condizione più reattiva. Infine nella zona *streamtube* le reazioni di ossidazione proseguono a un ritmo più lento mentre il flusso si organizza in *streamlines*. La miscelazione trasversale è limitata, per cui la composizione tende ad uniformarsi, pur mantenendo lievi variazioni dovute al pattern di iniezione iniziale. In questa zona il sistema si avvicina all'equilibrio chimico. Diventa dunque importante conoscere l'evoluzione chimica delle reazioni di combustione per prevedere quelle che sono le prestazioni dell'endoreattore.



Figura 1.1: Schema di combustione in un endoreattore a propellenti liquidi LRE [20].

### 1.1.1 Reazioni di combustione

Le reazioni di combustione sono reazioni di ossidoriduzione esotermica, con rilascio di energia sotto forma di calore, in cui l'elemento ossidante (ossigeno) riceve elettroni dall'elemento riducente che li cede (combustibile). Nel caso della combustione del metano, lo schema semplificativo della reazione completa è il seguente:

$$CH_4 + 2O_2 \to CO_2 + 2H_2O \tag{1.1}$$

In realtà una reazione di combustione è molto più complessa e formata da numerose reazioni intermedie, anche più di 1000 come nel caso del meccanismo dettagliato di *Zhukov* [25]. L'insieme di queste reazioni elementari è chiamato meccanismo di reazione. Si osserva quindi che simulare flussi reagenti in cui avvengono centinaia o addirittura migliaia di reazioni chimiche è molto oneroso dal punto di vista computazionale e di tempo.

### 1.2 Obiettivi

L'obiettivo principale di questa tesi è sviluppare un approccio metodologico robusto e affidabile per la riduzione di meccanismi di reazione complessi, con particolare riferimento alla combustione tra metano liquido e ossigeno liquido alle alte pressioni, condizioni tipiche degli endoreattori a propellenti liquidi. La scelta del metano liquido come combustibile è dovuta al suo impatto ambientale contenuto, essendo un propellente relativamente green che produce minori emissioni inquinanti rispetto al kerosene e garantisce una maggiore sicurezza nella manipolazione e nello stoccaggio rispetto all'idrogeno liquido. La sua elevata densità permette inoltre di realizzare serbatoi di dimensioni più ridotte e sistemi di raffreddamento meno complessi, fattori che contribuiscono a incrementare il *payload* trasportabile. Sebbene l'impulso specifico caratteristico risulta essere minore rispetto all'idrogeno, ma superiore di poco al kerosene (Figura 1.2), il metano emerge come un'alternativa estremamente competitiva, capace di coniugare buone prestazioni con vantaggi economici e ambientali significativi [2, 20]. Inoltre, sia le applicazioni attuali che quelle future prevedono un ruolo di primo piano per il metano, destinato a diventare uno dei combustibili principali grazie alla sua versatilità [24, 2, 11].



Figura 1.2:  $I_{sp,vac}$  al variare del  $MR = \dot{m_o}/\dot{m_f}$  per vari propellenti [12].

In un primo stadio, la ricerca si concentrerà sull'esplorazione delle diverse tecniche di semplificazione e approssimazione dei meccanismi di reazione e si selezionerà il metodo più idoneo in relazione agli obiettivi specifici dello studio. Tale scelta sarà motivata dalla necessità di affrontare le sfide computazionali legate alla simulazione di sistemi di reazione di elevata complessità, dove la presenza di flussi reagenti e la dinamicità delle reazioni comportano costi computazionali elevati e tempi di simulazione prolungati.

Successivamente, verrà sviluppato un metodo di riduzione dei meccanismi basato sull'analisi di sensibilità, che consentirà di identificare le reazioni più influenti nel determinare il comportamento del sistema. Il metodo verrà inizialmente testato e validato su un meccanismo di riferimento, come il GRI3.0 [19], per poi essere applicato al meccanismo metano-ossigeno di Zhukov [26, 27, 25, 28] alle alte pressioni. L'approccio proposto mira a mantenere una elevata fedeltà nella riproduzione dei parametri critici, garantendo al contempo una significativa riduzione dei tempi di simulazione. In questo modo, si intende fornire un compromesso ottimale tra accuratezza e costi computazionali, rendendo il modello ridotto non solo affidabile, ma anche adatto a contesti applicativi reali.

Attraverso il raggiungimento di questi obiettivi, la tesi si propone di contribuire allo sviluppo di strumenti di simulazione avanzati per la progettazione e l'ottimizzazione dei sistemi combustibili a propellenti liquidi, offrendo al contempo un *framework* metodologico che possa essere applicato a vari contesti in cui la riduzione dei meccanismi chimici rappresenta una sfida fondamentale.

# Capitolo 2 Cinetica chimica

Conoscere l'evoluzione temporale delle specie chimiche durante la combustione consente di determinare con precisione le proprietà dei gas combusti, che possono poi essere utilizzate per valutare le prestazioni del sistema o per condurre ulteriori analisi. Per questo motivo è di primaria importanza lo studio della cinetica chimica.

### 2.1 Richiami di cinetica chimica

La cinetica chimica studia l'evoluzione delle reazioni chimiche nel tempo e la loro velocità, che dipende dalle condizioni del sistema reagente, tra cui:

- concentrazione e natura dei reagenti
- temperatura
- energia di attivazione
- presenza di catalizzatori o inibitori
- pressione

questi sono alcuni dei fattori più importanti che influenzano il tasso con cui i reagenti si trasformano in prodotti e su di essi si può agire per controllare la velocità con cui ciò avviene. Considerando la generica reazione:

$$\nu_a A + \nu_b B \frac{k_f}{k_b} \nu_c C \tag{2.1}$$

avendo identificato con  $\nu_j$  i coefficienti stechiometrici e con  $k_f$  e  $k_b$  rispettivamente le costanti di velocità di reazione "forward" e "backward" è possibile valutare la variazione di concentrazione  $([\cdot])$  nel tempo della specie prodotta C:

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = \nu_c k_f [A]^{\nu_a} [B]^{\nu_b} - \nu_c k_b [C]^{\nu_c}$$
(2.2)

in generale si può scrivere, per una singola reazione che coinvolge n specie, sia j la specie j-esima:

$$\sum_{j=1}^{n} \nu'_{j} M_{j} \underset{k_{b}}{\underbrace{\underset{j=1}{\overset{n}{\leftarrow}}} \sum_{j=1}^{n} \nu''_{j} M_{j}$$

$$(2.3)$$

e quindi, la variazione nel tempo della concentrazione della specie *i*-esima:

$$\frac{\partial[M_i]}{\partial t} = \left(\nu_i'' - \nu_i'\right) k_{f,b} \prod_{j=1}^n [M_j]^{\nu_j'}$$
(2.4)

È definito ordine di reazione  $\sum_{j=1}^{n} \nu'_{j}$  e indica la dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione dei reagenti.

Per reazioni elementari, in cui i reagenti si trasformano in prodotti senza reazioni intermedie:

$$\sum_{j=1}^{n} \nu_{j}^{'} M_{j} \xrightarrow{k_{f}} \sum_{j=1}^{n} \nu_{j}^{''} M_{j}$$

$$(2.5)$$

$$\frac{\partial[M_i]}{\partial t} = \left(\nu_i'' - \nu_i'\right) k_f \prod_{j=1}^n [M_j]^{\nu_j'}$$
(2.6)

quì la molecolarità, ovvero il numero di molecole reagenti che interagiscono per diventare prodotti coincide con l'ordine di reazione:

> $A \rightarrow P$  (unimolecolare)  $A + B \rightarrow P$  (bimolecolare)  $A + B + C \rightarrow P$  (trimolecolare)

### 2.1.1 Dipendenza dalla temperatura

L'effetto della temperatura sulla velocità di reazione è assolutamente non trascurabile. Secondo la teoria sviluppata da Arrhenius:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{2.7}$$

si osserva una dipendenza non lineare della costante di velocità dalla temperatura. A è il termine pre-esponenziale tipico delle varie reazioni,  $E_a$  rappresenta l'energia di attivazione necessaria per avviare la reazione e R la costante universale dei gas. Recentemente, studi più accurati hanno mostrato una lieve dipendenza del fattore pre-esponenziale dalla temperatura [23]:

$$k = AT^b e^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{2.8}$$

tuttavia in prima approssimazione si può trascurare questa dipendenza, essendo quella esponenziale dominante. Valori tipici di A sono:

$$A = 10^{14} \div 10^{15} \,\mathrm{s}^{-1} \quad \text{(monomolecolare)}$$
$$A = 10^{13} \div 10^{14} \,\mathrm{cm}^3/\mathrm{mol} \cdot \mathrm{s} \quad \text{(bimolecolare)}$$

e valori più bassi per reazioni trimolecolari. Infatti, il fattore pre-esponenziale è direttamente legato alla probabilità di collisione molecolare simultanea. Si osserva, a fissata reazione (quindi  $E_a \in A$ ), un aumento della velocità di reazione al crescere della temperatura.

### 2.1.2 Dipendenza dalla pressione

La dipendenza della velocità di reazione dalla pressione può essere studiata utilizzando il modello di Lindemann [23]. Una reazione apparentemente elementare può avvenire se è presente una molecola che può collidere con la molecola reagente A per dare vita alla molecola attivata  $A^*$ :

$$A + M \xrightarrow{k+a} A^* + M \tag{2.9}$$

questa molecola attivata può disattivarsi tornando nello stato iniziale oppure completare la reazione nei prodotti P:

$$A^* + M \xrightarrow{k_{-a}} A + M \tag{2.10}$$

$$A^* \xrightarrow{k_u} P \tag{2.11}$$

considerando la variazione di concentrazione nel tempo:

$$\frac{\partial[P]}{\partial t} = k_u[A^*] \tag{2.12}$$

$$\frac{\partial [A^*]}{\partial t} = k_{+a}[A][M] - k_{-a}[A^*][M] - k_u[A^*]$$
(2.13)

assumendo uno stato quasi stazionario della molecola attivata:

$$[A^*] = \frac{k_{+a}[A][M]}{k_{-a}[M] + k_u}$$
(2.14)

$$\frac{\partial[P]}{\partial t} = \frac{k_u k_{+a}[A][M]}{k_{-a}[M] + k_u} \tag{2.15}$$

Si osservano due estremi:

1. Bassa pressione, dove la concentrazione del partner di collisione [M] è molto bassa per cui:

$$\frac{\partial[P]}{\partial t} = k_{+a}[A][M] = k_0[A][M]$$
(2.16)

in questo caso  $k_{+a}$  è comunemente detto  $k_0$ . La legge di variazione della concentrazione dei prodotti nel tempo è del secondo ordine, in quanto dipendente dalle concentrazioni di A ed M.

2. Alta pressione, in cui la concentrazione del partner di collisione [M] è molto alta:

$$\frac{\partial[P]}{\partial t} = \frac{k_u k_{+a}[A]}{k_{-a}} = k_\infty[A] \tag{2.17}$$

dove si è introdotto il valore della costante di velocità di reazione ad alte pressioni  $k_{\infty}$ . In questo caso la legge di variazione è del primo ordine e non dipende dalla concentrazione delle molecole M.

Quindi è possibile scrivere la costante di velocità di reazione effettiva come:

$$k_f = \frac{k_0[M]}{1 + \frac{k_0}{k_\infty}[M]} \tag{2.18}$$

Molti sistemi in realtà cadono nella regione di lavoro intermedia detta *fall-off range region* dove è possibile sfruttare la formulazione di Troe [8] per valutare la velocità di reazione:

$$k_f = \frac{k_0[M]}{1 + \frac{k_0}{k_\infty}[M]}F$$
(2.19)

dove:

$$\log_{10}(F) = \frac{\log_{10}(F_{cent})}{1 + f_1^2} \tag{2.20}$$

$$F_{cent} = (1 - A)e^{-T/T_3} + Ae^{-T/T_1} + e^{-T_2/T}$$
(2.21)

$$f_1 = \frac{\log_{10}(P_r) + C}{N - 0.14 \left(\log_{10}(Pr) + C\right)}$$
(2.22)

avendo definito:

$$Pr = \frac{k_0[M]}{k_\infty} \tag{2.23}$$

$$C = -0.4 - 0.67 \log_{10}(F_{cent}) \tag{2.24}$$

$$N = 0.75 - 1.27 \log_{10}(F_{cent}) \tag{2.25}$$

Noti quindi i parametri di Troe  $(A, T_1, T_2, T_3)$ , la concentrazione di [M] e le costanti:

$$k_0 = A_0 T^{b_0} \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) \quad \text{(bassa } p\text{)} \tag{2.26}$$

$$k_{\infty} = A_{\infty} T^{b_{\infty}} \exp\left(\frac{-E_{\infty}}{RT}\right)$$
 (alta  $p$ ) (2.27)

è possibile stimare il valore di  $k_f$  al variare della pressione e temperatura.

# Capitolo 3 Meccanismi di reazione

La combustione di idrocarburi, come il metano  $(CH_4)$ , coinvolge un gran numero di reazioni che costituiscono il meccanismo completo. L'evoluzione e l'interazione di queste reazioni determinano l'intero processo di combustione. In questo capitolo verranno esaminate le principali proprietà di questi meccanismi, le problematiche numeriche legate alla loro modellizzazione e i metodi per la loro semplificazione.

### 3.1 Reazioni a catena

I processi di combustione sono caratterizzati da reazioni a catena, in cui la trasformazione dei reagenti in prodotti non avviene direttamente. Una molecola reagente (quella con  $E_{a,min}$ ) si dissocia per generare un radicale, il quale avvia la reazione a catena, suddivisibile in tre fasi:

- Iniziazione: formazione dei radicali liberi, essenziali per avviare la reazione;
- **Propagazione**: i radicali reagiscono con altre molecole, generando nuovi radicali e continuando il processo;
- **Terminazione**: i radicali si combinano per formare specie chimiche stabili, interrompendo la reazione a catena.

Le reazioni a catena possono essere classificate come *lineari* o *ramificate*. Nelle reazioni lineari, ogni passaggio genera un numero fisso di radicali intermedi senza ramificazioni. Al contrario, nelle reazioni ramificate, un singolo radicale può partecipare a reazioni che producono ulteriori radicali, i quali possono avviare altre reazioni, creando così una rete complessa di interazioni.

### 3.2 Cinetica chimica dei meccanismi

Per un meccanismo di reazione composto da R reazioni e N specie [9]:

$$\sum_{j=1}^{N} \nu'_{jr} M_j \xleftarrow{k_{fr}}{k_{br}} \sum_{j=1}^{N} \nu''_{jr} M_j \quad r = 1, \dots, R$$
(3.1)

e il rateo netto della reazione r-esima, detto  $q_r$ é:

$$q_r = k_{fr} \prod_{j=1}^{N} [M_j]^{\nu'_{jr}} - k_{br} \prod_{j=1}^{N} [M_j]^{\nu''_{jr}} \quad r = 1, \dots, R$$
(3.2)

e la variazione temporale della concentrazione della specie i-esima, per via della reazione r-esima:

$$\left[\dot{M}_{i}\right]_{r} = \frac{\partial[M_{i}]_{r}}{\partial t} = \left(\nu_{ir}'' - \nu_{ir}'\right)q_{r} = \nu_{ir}q_{r} \quad i = 1, \dots, N$$
(3.3)

quindi considerando tutte le reazioni del meccanismo e la sola variazione temporale della concentrazione della specie i-esima:

$$\begin{bmatrix} \dot{M}_i \end{bmatrix} = \sum_{r=1}^R \begin{bmatrix} \dot{M}_i \end{bmatrix}_r = \sum_{r=1}^R \nu_{ir} q_r \quad i = 1, \dots, N$$
 (3.4)

scrivendo il problema in forma compatta:

$$\begin{bmatrix} [\dot{M}_{1}] \\ [\dot{M}_{2}] \\ \vdots \\ [\dot{M}_{N}] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_{1}(t, [M_{1}], \dots, [M_{N}], k_{f1}, k_{b1}, \dots, k_{fR}, k_{bR}) \\ f_{2}(t, [M_{1}], \dots, [M_{N}], k_{f1}, k_{b1}, \dots, k_{fR}, k_{bR}) \\ \vdots \\ f_{N}(t, [M_{1}], \dots, [M_{N}], k_{f1}, k_{b1}, \dots, k_{fR}, k_{bR}) \end{bmatrix}$$
(3.5)
$$\begin{bmatrix} [M_{1}(t_{0})] \\ [M_{2}(t_{0})] \\ \vdots \\ [M_{N}(t_{0})] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} [M_{1}]_{0} \\ [M_{2}]_{0} \\ \vdots \\ [M_{N}]_{0} \end{bmatrix}$$
(3.6)

si ottiene quindi un sistema di equazioni differenziali ordinarie del primo ordine non lineare che descrive l'evoluzione delle N specie  $[M_i]$  (variabili dipendenti) coinvolte nel tempo (variabile indipendente) a partire dalla conoscenza delle condizioni iniziali e dei parametri del problema  $k_{f,b_r}$ . Esplicitando ogni reazione direttamente come reazione elementare, cioè:

$$A \xrightarrow[k_b]{k_b} B$$

come:

$$\begin{array}{c} A \xrightarrow{k_f} B \\ B \xrightarrow{k_b} A \end{array}$$

il problema assume le dimensioni di  $N \times 2R$ . Nel caso del meccanismo dettagliato di Zhukov [25], dove ci sono 2518 reazioni e 549 specie, si ha quindi un problema  $549 \times 5036$ .

### 3.3 Metodi numerici

La presenza di numerose reazioni chimiche comporta variazioni significative nei tassi di reazione e nelle concentrazioni delle specie su scale temporali molto diverse. Questo fenomeno rende il sistema "*stiff*" e difficile da risolvere con metodi numerici tradizionali. In questi contesti, alcune variabili evolvono rapidamente, mentre altre lo fanno molto più lentamente, generando difficoltà numeriche: i metodi espliciti tradizionali richiedono infatti passi temporali estremamente piccoli per catturare le dinamiche rapide, anche se l'interesse principale è rivolto a quelle più lente.

### 3.3.1 Metodi espliciti

Un esempio di metodo esplicito è il *metodo di Eulero esplicito* [3], che approssima l'equazione differenziale ordinaria:

$$\frac{dy(t)}{dt} = f(t, y(t)), \quad y(t_0) = y_0 \tag{3.7}$$

nel modo seguente:

$$\tilde{y}(t_k) = \tilde{y}(t_{k-1}) + (t_k - t_{k-1}) f(t_{k-1}, \tilde{y}(t_{k-1}))$$
(3.8)

dove  $\tilde{y}$  rappresenta la soluzione approssimata,  $(t_k - t_{k-1})$  è comunemente indicato come h, k i passi in cui si divide l'intervallo di integrazione temporale e  $\tilde{y}(t_{k-1})$  è la soluzione esatta a partire da  $y_0$  solo al passo k = 1. Questo metodo, se convergente con un'adeguata scelta di h, presenta un ordine di convergenza pari a p = 1. L'ordine di convergenza di un metodo numerico descrive come l'errore della soluzione numerica varia al variare della dimensione del passo h:

$$E(h) = kh^p \tag{3.9}$$

Ciò implica che raddoppiando il numero di passi, l'errore si riduce di circa la metà. Il principale vantaggio di questi metodi è associato alla facilità di implementazione, richiedendo la risoluzione diretta ad ogni passo temporale. Tuttavia, presentano anche svantaggi, tra cui scarse condizioni di stabilità: è necessaria una scelta di h molto piccolo, che porta a un elevato numero di step per coprire un intervallo di integrazione temporale  $[0 \le t \le T]$ , aumentando così il costo computazionale. Esistono anche metodi espliciti di *Runge-Kutta* che possono avere un ordine di convergenza superiore, ampliando la regione di stabilità e consentendo l'uso di h maggiori.

### 3.3.2 Metodi impliciti

Per superare queste limitazioni, vengono impiegati metodi numerici avanzati, come i metodi impliciti, che gestiscono efficacemente diverse scale temporali senza la necessità di ridurre eccessivamente il passo temporale. Questi metodi riducono il costo computazionale e mantengono la stabilità della soluzione anche per sistemi particolarmente complessi.

Un esempio è il *metodo di Eulero implicito* [3], che approssima l'ODE di partenza nel modo seguente:

$$\tilde{y}(t_k) = \tilde{y}(t_{k-1}) + (t_k - t_{k-1}) f(t_k, \tilde{y}(t_k))$$
(3.10)

I principali punti di forza di questi metodi sono legati alla loro stabilità, anche se risultano più complessi da implementare e risolvere. Spesso sono necessarie iterazioni per risolvere le equazioni implicite, per tale motivo aumenta il costo e il tempo di calcolo. Inoltre, la loro convergenza è sensibile alla scelta del punto iniziale. Tuttavia, i vantaggi superano di gran lunga gli svantaggi, e questi metodi sono frequentemente utilizzati. Occorre infine ricordare la non linearità dei sistemi di ODE, che complica ulteriormente il problema dal punto di vista numerico. Anche quì si possono citare metodi di *Runge-Kutta* di ordine superiore [1].

### 3.4 Metodi di semplificazione e riduzione

La semplificazione e riduzione dei meccanismi di reazione, tramite tecniche trattate in questo capitolo, permette di eliminare le reazioni meno rilevanti, semplificando il problema sia dal punto di vista fisico che numerico. Questo approccio consente di ottenere soluzioni approssimate, adeguate alla potenza di calcolo disponibile.

### 3.4.1 Approssimazione quasi-stazionaria QSS

Considerando un semplice meccanismo di reazione:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \tag{3.11}$$

si può scrivere:

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = -k_1[A] \tag{3.12}$$

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = k_1[A] - k_2[B] \tag{3.13}$$

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = k_2[B] \tag{3.14}$$

e note le condizioni iniziali  $[A(t_0)] = [A]_0$ ,  $[B(t_0)] = 0$ ,  $[C(t_0)] = 0$ , l'evoluzione delle concentrazioni nel tempo presenta una soluzione analitica esatta:

$$\begin{cases} [A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \\ [B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_1 - k_2} \left( e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t} \right) \\ [C] = [A]_0 \left( 1 - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} \right) \end{cases}$$
(3.15)

Se si assume un intermedio B altamente reattivo e quindi  $k_1 < k_2$  (ad esempio  $k_2 = 10k_1$ ), la soluzione è riportata nella figura seguente:



Figura 3.1: Evoluzione temporale esatta delle concentrazioni nella reazione  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , con  $k_2 = 10k_1$ .

Se ora si considera l'ipotesi quasi-stazionaria (QSS - quasi steady state) per B, ovvero il tasso di formazione dell'elemento intermedio uguale al tasso di consumo:

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = -k_1[A] \tag{3.16}$$

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = k_1[A] - k_2[B] \approx 0 \Rightarrow k_1[A] = k_2[B] \tag{3.17}$$

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = k_2[B] = -\frac{\partial[A]}{\partial t} \tag{3.18}$$

da cui la soluzione esatta, integrando nel tempo, è:

$$\begin{cases} [A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \\ [B] = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-k_1 t} \\ [C] = [A]_0 \left(1 - e^{-k_1 t}\right) \end{cases}$$
(3.19)

si ottiene:



Figura 3.2: Evoluzione temporale con approssimazione QSS delle concentrazioni nella reazione  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , con  $k_2 = 10k_1$ .

Osservando i due grafici (Figure 3.1, 3.2), si notano lievi discrepanze nei primi istanti temporali della reazione. Tanto più  $k_2 > k_1$ , tanto più le due soluzioni tendono ad avvicinarsi. Inoltre, per tempi sufficientemente lunghi,

le due soluzioni sono praticamente identiche. Il principale vantaggio dell'approssimazione di stato quasi-stazionario è la significativa semplificazione nell'analisi dei meccanismi di reazione complessi. Questa approssimazione consente di evitare la necessità di misurare le concentrazioni dei radicali intermedi, spesso difficili da determinare sperimentalmente. Si assume che queste concentrazioni rimangano costanti durante il processo, permettendo così di calcolare le costanti di velocità di reazione basandosi solo sulle specie iniziali e sui prodotti finali. Questa semplificazione risulta particolarmente utile nello studio di reazioni a catena lineari o con bassa ramificazione, dove i passi di propagazione predominano rispetto a quelli di inizio e terminazione.

#### 3.4.2 Equilibrio parziale

Nei sistemi di combustione, molte reazioni chimiche avvengono simultaneamente. Alcuni gruppi di reazioni possono procedere rapidamente verso uno stato di equilibrio parziale, mentre altre avanzano più lentamente. Analizzando il meccanismo di combustione dell'idrogeno [23], si osserva sperimentalmente che, a temperature superiori a T > 1800 K e a una pressione di p = 1 bar, per tempi di residenza sufficientemente lunghi da permettere il raggiungimento dell'equilibrio chimico (un'ipotesi ampiamente valida nel caso dell'idrogeno, data la rapidità con cui questo equilibrio è raggiunto), le reazioni:

$$H + O_2 \stackrel{k_1}{\underset{k_2}{\longleftarrow}} OH + O \tag{3.20}$$

$$H_2 + O \underbrace{\frac{k_3}{k_4}}_{k_4} OH + H \tag{3.21}$$

$$H_2 + OH \stackrel{k_5}{\underset{k_6}{\longrightarrow}} H_2O + H \tag{3.22}$$

sono così veloci da raggiungere l'equilibrio. Di conseguenza, si ha:

$$\begin{cases} k_1[H][O_2] = k_2[OH][O]\\ k_3[H_2][O] = k_4[OH][H]\\ k_5[H_2][OH] = k_6[H_2O][H] \end{cases}$$

Questa assunzione consente di esprimere le concentrazioni delle specie reattive, che sono difficilmente misurabili, in termini di grandezze misurabili delle specie stabili. Infatti, si ha:

$$\begin{cases} [H] = \sqrt{\frac{k_1 k_3 k_5^2 [O_2] [H_2]}{k_2 k_4 k_6 [H_2 O]^2}} \\ [O] = \frac{k_1 k_5 [O_2] [H_2]}{k_2 k_6 [H_2 O]} \\ [OH] = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} [O_2] [H_2]} \end{cases}$$
(3.23)

Trascurando i tratti non fisici in cui  $\chi_i > 1$ , si osserva l'andamento del



Figura 3.3: Frazioni molari  $\chi_H, \chi_O, \chi_{OH}$  in fiamma premiscelata di  $H_2$ -aria a  $p = 1 \ bar, T_u = 298 \ K$  (temperatura del gas non combusto) in funzione della temperatura locale [23].

meccanismo esatto (cerchi pieni) e l'assunzione di equilibrio parziale (cerchi vuoti) (Figura 3.3). Per temperature superiori a 1600 K l'ipotesi è valida, mentre al di sotto i risultati si scostano per via dell'equilibrio non stabilito.

### 3.4.3 Analisi di sensibilità

L'analisi di sensibilità è una tecnica utilizzata per identificare e comprendere quali variabili, parametri o passaggi in un meccanismo chimico influenzano maggiormente il risultato finale. Essa permette di:

- Identificare i passaggi limitanti della velocità (*rate-limiting steps*), ossia quelli che hanno l'impatto maggiore sulla velocità complessiva della reazione;
- Valutare l'influenza dei parametri chiave (come le costanti di velocità delle reazioni) sulle variabili di output principali;
- Ottimizzare modelli complessi, consentendo di semplificarli o raffinarli e di concentrarsi sui parametri più rilevanti.

Nella gestione di sistemi del tipo (3.5) con condizioni iniziali (3.6), è cruciale identificare quali reazioni nel meccanismo siano meno sensibili alle variazioni dei parametri  $k_r$ . In altre parole, si tratta delle reazioni per cui una modifica di  $k_r$  non comporta una variazione significativa nella soluzione  $[M_i(t)]$  nel tempo, nel caso di sensibilità sulle concentrazioni molari. Questo implica che, per tali reazioni, non è necessario determinare il valore della costante di velocità con elevata precisione.

Al contrario, le reazioni più sensibili richiedono un valore accurato di k e sono note come *rate-limiting steps*, poiché influenzano in modo determinante la velocità complessiva del sistema.

Si definiscono [23] sensibilità assoluta:

$$E_{i,r} = \frac{\partial[M_i]}{\partial k_r} \tag{3.24}$$

e sensibilità relativa:

$$E_{i,r}^{\ rel} = \frac{\partial [M_i]/[M_i]}{\partial k_r/k_r} \tag{3.25}$$

che rappresentano la sensibilità della specie *i*-esima al variare della costante di velocità  $k_r$  della reazione *r*-esima. Per valutare la sensibilità della specie *i*-esima alla costante di velocità *r*-esima, si ha:

$$\frac{\partial}{\partial k_r} \left( \frac{\partial [M_i]}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial k_r} f_i(t, [M_1], \dots, [M_N], k_{f1}, k_{b1}, \dots, k_{fR}, k_{bR})$$
(3.26)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial [M_i]}{\partial k_r} \right) = \frac{\partial f_i}{\partial k_r} + \sum_{n=1}^{N=1} \left[ \left( \frac{\partial f_i}{\partial [M_n]} \right) \left( \frac{\partial [M_n]}{\partial k_r} \right) \right]$$
(3.27)

e quindi:

$$\frac{\partial E_{i,r}}{\partial t} = \frac{\partial f_i}{\partial k_r} + \sum_{n}^{N=1} \left[ \left( \frac{\partial f_i}{\partial [M_n]} \right) \left( \frac{\partial [M_n]}{\partial k_r} \right) \right]$$
(3.28)

che risulta essere un sistema di equazioni differenziali lineare, risolto tipicamente in modo simultaneo con (3.5).

Nelle reazioni di combustione, le reazioni limitanti sono relativamente poche, mentre la maggior parte risulta poco sensibile alle variazioni di k. Questo ci consente di utilizzare valori di k approssimati per un numero maggiore di reazioni, riservando invece valori di k precisi, tipicamente ottenuti attraverso misurazioni sperimentali, per un numero significativamente inferiore di reazioni.

### 3.4.4 Analisi del flusso di reazione

L'analisi del flusso di reazione (*reaction flow analysis*) è utilizzata per individuare il contributo di ciascuna reazione in un meccanismo complesso alla formazione o consumo di una determinata specie chimica. Questa analisi permette di individuare le specie e reazioni dominanti [23]. Tipicamente si possono condurre due analisi:

- Analisi locale del flusso di reazione, considera la formazione e il consumo delle specie chimiche in modo locale, ovvero in momenti specifici per problemi dipendenti dal tempo o in posizioni specifiche per problemi stazionari con dipendenza spaziale;
- Analisi integrale del flusso di reazione, valuta la formazione o il consumo complessivo delle specie durante il processo di combustione. Nei sistemi dipendenti dal tempo, i risultati sono integrati su tutto il periodo temporale, mentre nei sistemi stazionari con dipendenza spaziale, l'integrazione avviene sull'intera zona di reazione.

Dai risultati di entrambe le analisi è possibile costruire diagrammi di flusso che evidenziano le reazioni principali per la produzione o il consumo delle specie, ovvero le reazioni più veloci del meccanismo.

Il contributo di ciascuna reazione r alla produzione della specie *i*-esima normalizzato è dato da [9]:

$$[M_i]_r^p = \frac{max(\nu_{ir}, 0)q_r}{\sum_{r=1}^R max(\nu_{ir}, 0)q_r}$$
(3.29)

e quello alla distruzione della specie i-esima:

$$[M_i]_r^d = \frac{\min(\nu_{ir}, 0)q_r}{\sum_{r=1}^R \min(\nu_{ir}, 0)q_r}$$
(3.30)

### 3.4.5 Analisi degli autovalori

Tornando al semplice meccanismo descritto nell'equazione (3.11), possiamo scrivere il sistema di equazioni differenziali ordinarie ODE lineari in forma vettoriale come segue, indicando  $\frac{dA}{dt} = \dot{A}$  (si omettono le [·]):

$$\begin{cases} \dot{A} \\ \dot{B} \\ \dot{C} \end{cases} = \begin{bmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \end{bmatrix} \begin{cases} A \\ B \\ C \end{cases}$$
(3.31)

questa espressione è della forma:

$$\vec{M} = \mathbf{K}\vec{M} \tag{3.32}$$

gli autovalori del sistema sono i seguenti:  $\lambda_1 = 0, \lambda_2 = -k_2 \in \lambda_3 = -k_1$ . Ricordando la definizione di autovalori  $\lambda_i$  e autovettori  $\vec{v_i}$ :

$$\mathbf{K}\vec{v_i} = \lambda_i \vec{v_i} \tag{3.33}$$

possiamo determinare i tre autovettori associati:

$$\vec{v_1} = \{0; 0; 1\}^T, \quad \vec{v_2} = \{0; 1; -1\}^T, \quad \vec{v_3} = \{k_1 - k_2; -k_1; k_2\}^T$$
 (3.34)

Definendo V come la matrice degli autovettori e  $\Lambda$  come la matrice diagonale degli autovalori, possiamo scrivere:

$$\mathbf{K} = \mathbf{V} \mathbf{\Lambda} \mathbf{V}^{-1} \tag{3.35}$$

in questo modo, il sistema può essere disaccoppiato:

$$\mathbf{V}^{-1}\vec{\dot{M}} = \mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^{-1}\vec{M} \tag{3.36}$$

ciò conduce a:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \left( [A] + [B] + [C] \right) = 0 \\ \frac{d}{dt} \left( \frac{k_1}{k_1 - k_2} [A] + [B] \right) = -k_2 \left( \frac{k_1}{k_1 - k_2} [A] + [B] \right) \\ \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{k_1 - k_2} [A] \right) = -k_1 \left( \frac{1}{k_1 - k_2} [A] \right) \end{cases}$$
(3.37)
e integrando rispetto al tempo, otteniamo:

$$\begin{cases} [A] + [B] + [C] = [A]_0 + [B]_0 + [C]_0 \\ \left(\frac{k_1}{k_1 - k_2} [A] + [B]\right) = \left(\frac{k_1}{k_1 - k_2} [A]_0 + [B]_0\right) e^{-k_2 t} \\ [A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \end{cases}$$
(3.38)

Osservando il sistema di equazioni appena derivato, si nota che il primo processo, associato all'autovalore  $\lambda_1$ , riflette la conservazione della massa e ha un tempo caratteristico di  $\infty$ . I secondi e terzi processi hanno tempi caratteristici di  $\tau_2 = k_2^{-1}$  e  $\tau_3 = k_1^{-1}$ , rispettivamente. Se  $k_2 \gg k_1$ , il termine esponenziale nella seconda equazione tende a zero molto rapidamente, e quindi:

$$\left(\frac{k_1}{k_1 - k_2}[A] + [B]\right) = 0 \Rightarrow k_1[A] \approx k_2[B] \tag{3.39}$$

Questa espressione coincide con l'approssimazione nota come QSS (3.17). Pertanto, l'analisi degli autovalori fornisce una visione più precisa della dinamica del sistema, e il valore più negativo di  $\lambda_i$  definisce il momento in cui si raggiungono le condizioni quasi-stazionaria o di equilibrio parziale [23]. E' possibile inoltre osservare il sistema *stiff*, in quanto gli autovalori, e quindi i tempi caratteristici sono su scale notevolmente differenti.

## 3.4.6 Linearizzazione del problema

Tuttavia, i sistemi di ODE coinvolti non sono sempre lineari. Nel caso più generale, descritto dall'equazione (3.5), è possibile condurre un'analisi locale degli autovalori nell'intorno di una condizione iniziale "0", approssimando le funzioni  $f_i$  tramite uno sviluppo di Taylor al primo ordine centrato nel punto di valutazione. Considerando le costanti di velocità note, il sistema (3.5) può essere espresso come:

$$\frac{d[M_i]}{dt} = f_i([M_1], \dots, [M_N]) \quad i = 1, \dots, N$$
(3.40)

Procedendo con la linearizzazione, otteniamo:

$$f_i([M_1]_0 + d[M_1], \dots, [M_N]_0 + d[M_N]) = f_i([M_1]_0, \dots, [M_N]_0) + \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial f_i}{\partial [M_j]}\right) d[M_j]$$
(3.41)

In forma vettoriale, questo diventa:

$$\vec{f}([\vec{M}]_0 + d[\vec{M}]) = \vec{f}([\vec{M}]_0) + \mathbf{J}d[\vec{M}]$$
(3.42)

dove  $\mathbf{J}$  è la matrice Jacobiana del sistema:

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial [M_1]} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial [M_N]} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_N}{\partial [M_1]} & \cdots & \frac{\partial f_N}{\partial [M_N]} \end{bmatrix}$$
(3.43)

Infine, otteniamo un sistema di ODE lineare:

$$\frac{d[\vec{M}]}{dt} = \vec{f}([\vec{M}]_0) + \mathbf{J}([\vec{M}] - [\vec{M}]_0)$$
(3.44)

Di questo sistema è possibile valutare autovalori e autovettori, che forniscono informazioni sulle scale temporali delle reazioni chimiche [23].

# 3.5 Modelli di simulazione di flussi reagenti

Per studiare e analizzare sistemi di flussi reagenti, è fondamentale definire modelli ideali di reattore e di flusso capaci di riprodurre con precisione le condizioni reali. Tali modelli permettono di simulare le caratteristiche essenziali di un sistema chimico, garantendo un buon compromesso tra accuratezza e semplicità. L'obiettivo è di ottenere simulazioni che forniscano risultati affidabili e rappresentativi di un caso pratico, così da facilitare l'interpretazione dei processi chimici che avvengono durante la reazione.

# 3.5.1 Modelli 0D

Tra i modelli più utilizzati si trovano il *Batch Reactor* e il *Perfectly Stirred Reactor* (PSR), ciascuno con caratteristiche specifiche:

- Batch Reactor, questo reattore opera in condizioni chiuse, senza flusso continuo di reagenti o prodotti. I reagenti vengono caricati all'inizio della reazione, e il sistema evolve in modo isolato fino al completamento della reazione stessa. Il *Batch Reactor* è particolarmente utile per studiare reazioni in cui si desidera osservare l'evoluzione temporale della miscela di gas in condizione di pressione controllata (o volume controllato).
- Perfectly Stirred Reactor (PSR): a differenza del Batch Reactor, il PSR è un reattore aperto caratterizzato da un flusso continuo di reagenti in ingresso e di prodotti in uscita. Progettato per garantire una miscelazione omogenea, assicura che composizione e temperatura siano

uniformi in tutto il volume del reattore. Questo modello risulta particolarmente indicato per simulare reazioni stazionarie ad alte temperature, tipiche della combustione nei razzi, e per determinare le condizioni di equilibrio, quali temperatura, frazioni molari e altri parametri rilevanti.

Si definiscono ora le equazioni di governo per entrambi i reattori [16]. Poiché i modelli di *Perfectly Stirred Reactor* (PSR) e di *Batch Reactor* sono considerati 0D, l'equazione di conservazione della quantità di moto non è necessaria per queste simulazioni.

Per il Batch Reactor:

l'equazione di conservazione della massa di tutte le specie presenti diventa:

$$\frac{dm_i}{dt} = \dot{w}_i W_i V \tag{3.45}$$

dove si è usato  $\dot{w}_i = \frac{d[M_i]}{dt}$  per semplicità di notazione,  $W_i$  è la massa molare della specie *i*-esima e V il volume del sistema. Introducendo la frazione massica della specie *i*-esima  $Y_i = \frac{m_i}{m}$ , l'equazione (3.45) si può scrivere come equazione di conservazione delle specie:

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{\dot{w}_i W_i}{\rho} \tag{3.46}$$

e usando la legge dei gas perfetti:

$$\rho = \frac{p}{RT\sum_{i=1}^{N} Y_i/W_i} \tag{3.47}$$

L'equazione di bilancio dell'energia, invece, è diversa a seconda dell'ipotesi di volume costante o pressione costante. Se si considera pressione costante:

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = -\sum_{i=1}^N h_i \dot{w}_i W_i + \frac{\overline{h}A}{V} \left(T_\infty - T\right)$$
(3.48)

invece nel caso di volume costante:

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = -\sum_{i=1}^N e_i \dot{w}_i W_i + \frac{\overline{h}A}{V} \left(T_\infty - T\right)$$
(3.49)

dove  $e_i$  e  $h_i$  rappresentano l'energia interna specifica e l'entalpia specifica della specie *i*-esima,  $\overline{h}$  è il coefficiente di scambio termico con le pareti del reattore, A l'eventuale superficie di scambio termico,  $T_{\infty}$  la temperatura dell'ambiente che circonda il reattore e  $c_p$ ,  $c_v$  sono i calori specifici a pressione e volume costante della miscela di gas:

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

$$c_v = \sum_{i=1}^{N} Y_i c_{v,i}$$
(3.50)

Per il *Perfectly Stirred Reactor*: nel caso di *LRE*, l'equazione di bilancio della massa:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^{N} \dot{m}_{in_i} - \sum_{i=1}^{N} \dot{m}_{out_i} = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out}$$
(3.51)

la conservazione delle specie:

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{\dot{m}_{in}}{\rho V} \left( Y_{i,in} - Y_i \right) + \frac{\dot{w}_i W_i}{\rho} \tag{3.52}$$

e il bilancio dell'energia:

$$c_{p}\frac{dT}{dt} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{h_{i}\dot{w}_{i}W_{i}}{\rho} + \frac{\dot{m}_{in}}{\rho V} \left(h_{in} - \sum_{i=1}^{N} h_{i}Y_{i,in}\right)$$
(3.53)

dove  $\dot{m}_{in}$  e  $\dot{m}_{out}$  rappresentano le portate in ingresso e uscita totali del *PSR*,  $Y_{i,in}$  è la frazione massica della specie *i*-esima in ingresso al reattore,  $Y_i$  è la frazione massica della specie *i*-esima nel reattore e  $h_{in}$  è l'entalpia specifica del gas in ingresso.

#### 3.5.2 Modelli 1D

I modelli unidimensionali semplificano il problema riducendolo a una singola dimensione spaziale, e si basano su delle assunzioni di comportamento. Uno dei più diffusi nelle simulazioni di combustione per endoreattori è il seguente:

 Counterflow Non-Premixed Laminar Flame, la fiamma laminare in controflusso rappresenta una configurazione ideale, spesso utilizzata come analogia semplificata dei processi di combustione in motori a razzo. L'idea di base di questa disposizione fu inizialmente proposta da Tsuji [21], con lo scopo di ridurre il dominio di combustione a una geometria monodimensionale. Assumendo quindi che:

- -la temperatura e le frazioni in massa di tutte le specie siano funzione della sola coordinata ynormale alla fiamma
- la velocità normale  $v_y$  sia solo funzione di y
- -la velocità tangenziale  $v_x$  è proporzionale alla coordinata tangenziale alla fiamma x
- -si considera la soluzione lungo y

Si ottiene un sistema di equazioni in cui le uniche variabili indipendenti sono  $t \in y$ . Le equazioni di governo sono di seguito riportate, tratte da [23] e descrivono la dinamica di tale sistema:



Figura 3.4: Combustore di Tsuji [23]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + 2\rho G + \frac{\partial (\rho v_y)}{\partial y} = 0 \tag{3.54}$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} + \frac{J}{\rho} + G^2 - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu \frac{\partial G}{\partial y} \right) + v_y \frac{\partial G}{\partial y} = 0$$
(3.55)

$$\frac{\partial v_y}{\partial t} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{4}{3\rho} \frac{\partial (\mu G)}{\partial y} - \frac{2\mu}{\rho} \frac{\partial G}{\partial y} - \frac{4}{3\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu \frac{\partial v_y}{\partial y} \right) + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \qquad (3.56)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial t} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{1}{\rho c_p} \sum_i c_{p,i} j_{i,y} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{1}{\rho c_p} \sum_i h_i r_i = 0 \quad (3.57)$$

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} + v_y \frac{\partial w_i}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial j_{i,y}}{\partial} = \frac{r_i}{\rho}$$
(3.58)

In queste espressioni,  $\rho$  indica la densità,  $w_i$  la frazione in massa, T la temperatura, p la pressione, t il tempo,  $\mu$  la viscosità,  $c_{p,i}$  il calore specifico a pressione costante della specie i-esima,  $c_p$  il calore specifico a pressione costante della miscela,  $\lambda$  la conducibilità termica della miscela,  $h_i$  l'entalpia specifica della specie i-esima,  $r_i$  il rateo di formazione in massa della specie i-esima  $[kg/m^3s]$ ,  $j_{i,y}$  il flusso di massa in direzione y della specie i-esima, G è il gradiente di velocità tangenziale  $\partial v_x/\partial x$  e J è il gradiente di pressione tangenziale  $\partial p/\partial x$ , costante nel campo. Una volta specificate le condizioni al contorno il problema è risolvibile. In questo modo, la fiamma in controcorrente riduce il problema della combustione a un sistema monodimensionale, consentendo uno studio più agevole dei fenomeni di trasporto e reazione chimica. Il modello unidimensionale di fiamma laminare in controcorrente non premiscelata risulta estremamente utile per lo studio degli endoreattori a propellenti liquidi, in quanto permette di simulare accuratamente l'interazione tra due flussi opposti, uno contenente il carburante e l'altro l'ossidante, in un'area di miscelazione controllata. Questa configurazione ricrea le condizioni reali, dove la miscelazione e la diffusione di specie chimiche e di calore influenzano significativamente la stabilità e l'efficienza della combustione. Consente di analizzare il comportamento della fiamma identificando i limiti di estinzione e le condizioni di equilibrio, oltre a fornire una stima accurata di parametri critici come la temperatura massima e la distribuzione delle specie. In questo modo, il modello diventa uno strumento per prevedere le prestazioni operative del sistema combustore.



Figura 3.5: Esempi di fiamme in controflusso: fronte di fiamma piano e curvo [4].

Essendo la simulazione 1D piuttosto onerosa dal punto di vista computazionale, una strategia che si può adottare per inizializzare il modello è utilizzare la legge di scalabilità di Fiala e Sattelmayer [6] per trasportare la soluzione numerica di una fiamma laminare controflusso convergente, ottenuta in condizioni note, verso condizioni operative estreme tipiche dei motori a razzo. Tale legge consente di preservare il rapporto:

$$a_{medio} = \left|\frac{\Delta v_y}{\Delta y}\right|$$

definito *strain rate* o fattore di stiramento medio in questo caso, che regola la struttura della fiamma, e garantisce la convergenza numerica in un regime di condizioni molto differenti. Un alto *a* accelera la miscelazione dei reagenti e rende la zona reattiva più sottile. Tuttavia, se questo tasso supera un certo limite critico, le reazioni chimiche possono essere interrotte, portando all'estinzione della fiamma. Inoltre, il valore del fattore di stiramento influisce sul tipo di fiamma: ad esempio, in una fiamma controflusso un elevato stiramento può determinare una struttura più "affilata" e sensibile, mentre valori moderati favoriscono una combustione più robusta e stabile [15].

Il procedimento si articola in due fasi. Nella prima fase, la pressione viene aumentata progressivamente mentre si scalano simultaneamente il dominio, le portate e i profili di velocità in modo da mantenere costante il fattore di stiramento. In questo modo si trasporta la soluzione stabile a bassa pressione in condizioni estreme, senza alterare il regime di combustione. Nella seconda fase, a pressione costante, si incrementa intenzionalmente lo *strain rate* attraverso ulteriori *scaling*, fino a raggiungere un valore target. Inoltre, a pressioni crescenti il fattore di estinzione critico aumenta [22], consentendo di simulare in maniera sicura la fiamma per valori di *a* maggiori all'aumentare della pressione.

Adottare un procedimento di *scaling* permette di partire da condizioni numeriche ben convergenti e di evolvere gradualmente verso regime operativi estremi, mantenendo invariati i rapporti adimensionali critici e riducendo il rischio di instabilità numerica. Questo approccio consente, inoltre, di risparmiare risorse computazionali e di ottenere soluzioni affidabili, che riflettono fedelmente la fisica della combustione in condizioni realistiche, rispetto a una simulazione diretta che potrebbe risultare instabile o troppo onerosa dal punto di vista computazionale [6].

# Capitolo 4

# Riduzione di meccanismi di reazione con Cantera

# 4.1 Simulazioni con Cantera

In questa tesi le simulazioni vengono effettuate utilizzando **Cantera** [10]. **Cantera** è una suite open-source che integra un insieme di librerie e strumenti per la simulazione di reazioni chimiche, fenomeni termodinamici e processi di trasporto ed è stato scelto per la sua natura gratuita, il supporto online eccellente, la documentazione dettagliata e la sua interfaccia con numerosi linguaggi di programmazione, in particolare Python, che è impiegato per lo scripting e la post-elaborazione dei dati. Grazie all'interfaccia Python, offre un ambiente flessibile per simulare l'avanzamento temporale delle reazioni chimiche, analizzare percorsi di reazione e condurre analisi di sensibilità. Per le simulazioni 0D è stato impiegato il modulo IdealGasConstPressureReactor, il quale consente di modellare reattori omogenei a pressione costante. Per le simulazioni 1D, invece, è possibile impiegare il modulo CounterflowDiffusionFlame, adatto alla simulazione di fiamme laminari non premiscelate in configurazioni a controflusso e, la funzione FreeFlame per simulare fiamme laminari premiscelate.

Il meccanismo chimico viene letto direttamente da un file in formato YAML, che permette di specificare in maniera dettagliata le reazioni, le proprietà termodinamiche e di trasporto senza necessità di conversioni intermedie. I diagrammi dei percorsi reazionari, utili per analizzare i flussi netti degli atomi, sono visualizzabili mediante Graphviz [7]. Questo approccio consente di eseguire simulazioni avanzate in modo flessibile ed efficiente, sfruttando le potenzialità di Cantera e l'interoperabilità con strumenti di analisi e visualizzazione come Python e Matplotlib [13]. Per utilizzare i meccanismi chimici originariamente formattati secondo lo standard Chemkin [17], Cantera fornisce il convertitore ck2yaml. Questo strumento consente di prendere in input i file Chemkin contenenti i dati cinetici, termodinamici e di trasporto, e di convertirli in un file in formato YAML, che può essere importato direttamente in Cantera.

# 4.2 Meccanismo di reazione GRI-Mech 3.0

Nel presente lavoro, **Cantera** è stato impiegato inizialmente per simulare il meccanismo dettagliato *GRI-Mech 3.0* [19], diffuso in letteratura per simulare la combustione del metano in varie condizioni operative. Il meccanismo originale include 325 reazioni e 53 specie, ed è stato validato per un intervallo di temperatura compreso tra  $T = 1000 \div 2500$  K, un intervallo di pressioni  $p = 10^{-2} \div 10$  bar e rapporti di equivalenza  $\phi = 0.1 \div 5$ , con prestazioni ottimali per  $\phi = 0.6 \div 1.6$ . Esso è ottimizzato per sistemi premiscelati e include le specie C<sub>2</sub> e la chimica del propano.

Successivamente, è stata effettuata una riduzione del meccanismo per diminuire il numero di reazioni e specie, garantendo comunque un'adeguata accuratezza nei seguenti due casi:

- predizione del tempo di ignizione  $t_{ign}$  e della temperatura massima  $T_{max}$ in un *batch reactor* a pressione costante;
- valutazione della temperatura e delle frazioni molari delle specie all'equilibrio in un *PSR*.

Si definisce rapporto di equivalenza o equivalence ratio:

$$\phi = \frac{\dot{m}_f / \dot{m}_{ox}}{\left( \dot{m}_f / \dot{m}_{ox} \right)_{st}} \tag{4.1}$$

dove  $\dot{m}_f e \dot{m}_{ox}$  rappresentano le portate di combustibile e ossidante e il pedice "st" indica le condizioni stechiometriche.. Può essere scritto anche in funzione del rapporto di miscela o *mixture ratio*:

$$MR = \frac{\dot{m}_{ox}}{\dot{m}_f} \tag{4.2}$$

ottenendo:

$$\phi = \frac{MR_{st}}{MR} \tag{4.3}$$

# 4.2.1 Simulazione del meccanismo completo in *batch* reactor

Si è inizialmente scelto di avviare una simulazione considerando un reattore di tipo *batch* a pressione costante con condizioni iniziali di:

$p_0$ [bar]	$\phi$	$T_0 \left[ \mathrm{K} \right]$	
3, 4, 5	0.5, 1, 1.5	950, 1050, 1150	

Tabella 4.1: Condizioni iniziali per la simulazione del *batch reactor* a pressione costante

La simulazione in un reattore *batch* a pressione costante ci consente simulare la combustione assunta isobara [20] di una miscela di gas e di valutare il tempo di ignizione  $t_{ign}$  partendo da una condizione iniziale  $T_0$ , inoltre ci permette di osservare il raggiungimento di una temperatura massima  $T_{max}$ . Per il tempo di ignizione esistono differenti definizioni in letteratura, in questa tesi si considererà l'inizio dell'accensione della miscela quando la derivata della temperatura rispetto al tempo è massima:

$$t_{ign} = t_{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{max}}$$

La composizione iniziale della miscela è definita come:

$$CH_4 = 1$$
  $O_2 = 2$   $N_2 = 7.52$ 

dove i valori sono espressi come numero di moli, considerando che l'aria è composta per circa il 21% in volume da ossigeno e il restante 79% da azoto. La simulazione è stata condotta monitorando l'evoluzione della temperatura nel tempo. Inoltre, l'analisi di sensibilità delle reazioni del meccanismo in relazione alla temperatura è stata svolta per tutti gli istanti di simulazione. Questo approccio ha consentito di approfondire le dinamiche chimiche e termodinamiche del sistema, gettando le basi per una successiva riduzione del meccanismo chimico.

Di seguito si riporta il grafico che rappresenta l'andamento della temperatura e della sua derivata nel tempo nel caso di esempio ( $p_0 = 4 bar$ ,  $\phi = 1$ ,  $T_0 = 950 K$ ), con  $t_{iqn} = 0.5595 s$  e  $T_{max} = 2584.02 K$ :



Figura 4.1: Profilo di temperatura e dT/dt nel tempo per batch reactor a pressione costante con  $p_0 = 4 bar$ ,  $\phi = 1 e T_0 = 950 K$ , meccanismo completo.

Analogamente si possono ottenere grafici e risultati per le altre condizioni. Gli errori nei vari casi saranno riportati in seguito nella tabella 4.2. Per la stessa condizione si riportano le prime 100 reazioni più sensibili, normalizzate rispetto alla reazione più sensibile dell'intervallo considerato:



Figura 4.2: Top reazioni più sensibili (1-20) per  $p_0 = 4 bar$ ,  $\phi = 1 e T_0 = 950 K$ .



Figura 4.3: Top reazioni più sensibili (21-80) per  $p_0 = 4 bar$ ,  $\phi = 1 e T_0 = 950 K$ .



Figura 4.4: Top reazioni più sensibili (81-100) per  $p_0 = 4 bar$ ,  $\phi = 1 e T_0 = 950 K$ .

#### 4.2.2 Riduzione del meccanismo in *batch reactor*

Per ridurre il meccanismo si è sfruttata la tecnica dell'analisi di sensibilità (sezione 3.4.3). Dall'analisi di sensibilità sono state identificate le reazioni dominanti che influenzano maggiormente la dinamica del problema per ogni condizione, essendo le più sensibili alle variazioni delle costanti cinetiche. La sensibilità normalizzata rispetto alla costante di velocità  $k_f$  di una reazione è calcolata come:

$$S_{y,k_f} = \frac{\partial \ln y}{\partial \ln k_f} = \frac{k_f}{y} \cdot \frac{\partial y}{\partial k_f}$$
(4.4)

dove y rappresenta la variabile monitorata (in questo caso la temperatura) e  $k_f$  è la costante di velocità della reazione diretta. Per le reazioni reversibili ( $\leftrightarrow$ ), il contributo della reazione inversa è incluso automaticamente, poiché  $k_r$  è legato a  $k_f$  attraverso la costante di equilibrio  $K_{eq}$ . Il calcolo delle sensibilità è già implementato in **Cantera**.

Il procedimento seguito (schematizzato in Figura 4.5) per la riduzione del meccanismo è strutturato nei seguenti passaggi:

1. Definizione delle condizioni di simulazione: si specificano i parametri iniziali del sistema, in particolare la pressione  $p_0$ , la temperatura  $T_0$ , il rapporto di equivalenza  $\phi$  e il tipo di simulazione 0D (nel caso PSR occorrerà specificare anche il tempo di residenza  $\tau$  come si vedrà in seguito). Queste condizioni stabiliscono l'ambiente in cui il meccanismo completo verrà analizzato e successivamente ridotto;

- 2. Simulazione 0D con il meccanismo completo: con le condizioni operative fissate, si simula il meccanismo completo in un reattore *batch* (o *PSR*) a pressione costante. L'obiettivo è determinare il tempo di innesco  $t_{ign}$  e la temperatura massima raggiunta  $T_{max}$  in *batch*, oppure la temperatura di equilibrio  $T_{eq}$  e le frazioni molari all'equilibrio in un reattore *PSR*;
- 3. Calcolo della sensibilità: durante l'intera simulazione, si calcola la sensibilità di ciascuna reazione del meccanismo completo. Questo passaggio viene effettuato per ogni istante temporale lungo l'intervallo di simulazione, consentendo di valutare l'impatto di ogni reazione sul comportamento globale del sistema;
- 4. Identificazione delle reazioni più sensibili: a ciascuna reazione viene assegnato il valore massimo di sensibilità registrato durante la simulazione. Successivamente, le reazioni vengono ordinate dalla più sensibile alla meno sensibile (in valore assoluto, quindi potranno essere sia positive che negative), in modo da individuare quelle che hanno il maggiore impatto sul processo di combustione;
- 5. Costruzione del meccanismo ridotto: si parte da una base iniziale costituita dalla prima reazione più sensibile,  $n_R = 1$  base;
- 6. Iterazione: il meccanismo ridotto viene simulato per verificare se i valori di  $t_{ign} \in T_{max}$  (o  $T_{eq} \in \chi_{eq}$ ) risultanti siano in accordo con quelli ottenuti dal meccanismo originale. Se l'errore relativo  $\epsilon_r$  è minore o uguale alla tolleranza prefissata, il meccanismo ridotto viene considerato valido per le condizioni analizzate. In caso contrario, si integra il meccanismo base aggiungendo la prima reazione più sensibile esclusa (la  $n_R + j - esima$  reazione più sensibile) e il procedimento viene iterato fino al raggiungimento della convergenza desiderata;
- 7. Confronto finale e validazione: una volta ottenuto un meccanismo ridotto che rispetti il criterio di errore, si effettua un confronto approfondito tra il meccanismo ridotto e quello originale, valutandone la capacità di replicare accuratamente le dinamiche della combustione nelle condizioni desiderate.



Figura 4.5: Digramma di flusso del processo di riduzione per ogni condizione.

Esempio di evoluzione: si sceglie il tipo di reattore 0D (batch o PSR), la pressione  $p_0$ , la temperatura  $T_0$ , il rapporto di equivalenza  $\phi$  e eventualmente il tempo di residenza  $\tau$ . Si procede con la simulazione del meccanismo completo per il calcolo dei valori target ( $t_{ign} \in T_{max}$  per batch,  $T_{eq} \in \chi_j$  per PSR) e per la determinazione delle reazioni più sensibili nell'intervallo temporale per la condizione scelta. A questo punto, ordinando le reazioni dalla più sensibile alla meno sensibile, si parte utilizzando una reazione (la prima più sensibile per quella condizione) e si simula il meccanismo base ridotto per vedere se soddisfa il criterio di tolleranza. Se ciò accade, si ottiene il meccanismo ridotto finale per la condizione scelta, altrimenti al set base si aggiunge la prima reazione più sensibile esclusa, ovvero la seconda e si itera. Il loop si ripete fino al soddisfacimento del criterio di tolleranza. Questa procedura ci consente di ottenere dei meccanismi ridotti per ogni condizione desiderata. Così si conosce il minor numero di reazioni che consente di ottenere un errore inferiore all'1% sul tempo di ignizione e sulla temperatura massima per ogni condizione di  $p_0, T_0 \in \phi$ . Ovviamente ogni condizione necessiterà di un numero minimo di reazioni diverso, per cui il meccanismo che assicura la tolleranza nella condizione j, non è detto che l'assicuri nella condizione k. Si riportano di seguito i grafici con l'andamento della temperatura massima e del tempo di ignizione per le varie condizioni al variare del numero di reazioni:



(b)  $T_0 = 950 K$ ,  $\phi = 0.5$ ,  $p_0 = 4 bar$ 

Figura 4.6:  $t_{ign} \in T_{max}$  al variare del numero di reazioni per  $T_0 = 950 K$ ,  $\phi = 0.5 \in p_0 = [3, 4] bar$ 



(b) 
$$T_0 = 950 K$$
,  $\phi = 1.0$ ,  $p_0 = 3 bar$ 

Figura 4.7:  $t_{ign}$  <br/>e $T_{max}$ al variare del numero di reazioni pe<br/>r $T_0=950\,K,\,\phi=[0.5,\,1]$ e $p_0=[5,\,3]\,bar$ 



(b)  $T_0 = 950 K, \ \phi = 1.0, \ p_0 = 5 \ bar$ 

Figura 4.8:  $t_{ign} \in T_{max}$ al variare del numero di reazioni per $T_0 = 950\,K,\,\phi = 1$ e $p_0 = [4,\,5]\,bar$ 



(b)  $T_0 = 950 K$ ,  $\phi = 1.5$ ,  $p_0 = 4 bar$ 

Figura 4.9:  $t_{ign}$  <br/>e $T_{max}$ al variare del numero di reazioni pe<br/>r $T_0=950\,K,\,\phi=1.5$ e $p_0=[3,\,4]\,bar$ 



(b) 
$$T_0 = 1050 K$$
,  $\phi = 0.5$ ,  $p_0 = 3 bar$ 

Figura 4.10:  $t_{ign} \in T_{max}$  al variare del numero di reazioni per  $T_0 = [950, 1050]$  $K, \phi = [1.5, 0.5] \in p_0 = [5, 3] bar$ 



(b)  $T_0 = 1050 K$ ,  $\phi = 0.5$ ,  $p_0 = 5 bar$ 

Figura 4.11:  $t_{ign}$  <br/>e $T_{max}$ al variare del numero di reazioni pe<br/>r $T_0=1050\,K,$   $\phi=0.5$ e $p_0=[4,\,5]\,bar$ 



(b)  $T_0 = 1050 K$ ,  $\phi = 1.0$ ,  $p_0 = 4 bar$ 

Figura 4.12:  $t_{ign}$  <br/>e $T_{max}$ al variare del numero di reazioni per<br/>  $T_0=1050\,K,$   $\phi=1$ e $p_0=[3,\,4]\,bar$ 



(b) 
$$T_0 = 1050 K$$
,  $\phi = 1.5$ ,  $p_0 = 3 bar$ 

Figura 4.13:  $t_{ign}$  <br/>e $T_{max}$ al variare del numero di reazioni per<br/>  $T_0=1050\,K,$   $\phi=[1,\,1.5]$  e $p_0=[5,\,3]\,bar$ 



(b) 
$$T_0 = 1050 K$$
,  $\phi = 1.5$ ,  $p_0 = 5 bar$ 

Figura 4.14:  $t_{ign}$  <br/>e $T_{max}$ al variare del numero di reazioni per<br/>  $T_0=1050\,K,$   $\phi=1.5$  e $p_0=[4,\,5]\,bar$ 



(b)  $T_0 = 1150 K$ ,  $\phi = 0.5$ ,  $p_0 = 4 bar$ 

Figura 4.15:  $t_{ign} \in T_{max}$  al variare del numero di reazioni per  $T_0 = 1150 K$ ,  $\phi = 0.5 \in p_0 = [3, 4] bar$ 



(b) 
$$T_0 = 1150 K$$
,  $\phi = 1.0$ ,  $p_0 = 3 bar$ 

Figura 4.16:  $t_{ign}$  <br/>e $T_{max}$ al variare del numero di reazioni per<br/>  $T_0=1050\,K,$   $\phi=[0.5,\,1]$  e $p_0=[5,\,3]\,bar$ 



(b) 
$$T_0 = 1150 K$$
,  $\phi = 1.0$ ,  $p_0 = 5 bar$ 

Figura 4.17:  $t_{ign}$  <br/>e $T_{max}$ al variare del numero di reazioni per<br/>  $T_0=1150\,K,$   $\phi=1$ e $p_0=[4,\,5]\,bar$ 



(b)  $T_0 = 1150 K$ ,  $\phi = 1.5$ ,  $p_0 = 4 bar$ 

Figura 4.18:  $t_{ign}$  <br/>e $T_{max}$ al variare del numero di reazioni per<br/>  $T_0=1150\,K,$   $\phi=1.5$  e $p_0=[3,\,4]\,bar$ 



(a)  $T_0 = 1150 K$ ,  $\phi = 1.5$ ,  $p_0 = 5 bar$ 

Figura 4.19:  $t_{ign} \in T_{max}$  al variare del numero di reazioni per  $T_0 = 1150 K$ ,  $\phi = 1.5 \in p_0 = 5 bar$ 

Le analisi per le diverse combinazioni di condizioni iniziali evidenziano un trend comune. In particolare, sia i grafici relativi al tempo di ignizione  $t_{ign}$ che quelli della temperatura massima  $T_{max}$  mostrano, nelle fasi iniziali delle oscillazioni. Questo comportamento si spiega considerando che le reazioni sono ordinate in base alla loro sensibilità, che può essere sia positiva che negativa. Le reazioni più sensibili vengono aggiunte per prime, e queste influenzano in modo predominante il sistema.

Con l'aggiunta progressiva delle reazioni meno sensibili, l'effetto combinato risulta meno intenso e, di conseguenza, le oscillazioni si attenuano.

Dopo un certo numero di reazioni, il comportamento del sistema si stabilizza, avvicinandosi ai valori di riferimento ottenuti dal meccanismo completo.

In ultima analisi, la dimensione del meccanismo ridotto dipende dall'accuratezza richiesta: maggiore è l'esigenza di riprodurre fedelmente i valori di  $t_{ign} \in T_{max}$  del meccanismo originale, maggiore sarà il numero di reazioni da includere nel meccanismo ridotto.

$p_0$ [bar]	$\phi$	$T_0$ [K]	$\epsilon_{t_{ign}}$ [%]	$\epsilon_{T_{max}}$ [%]	R
3.0	0.5	950	0.10	-0.59	74
3.0	1.0	950	0.31	0.48	59
3.0	1.5	950	0.25	0.05	55
4.0	0.5	950	0.00	-0.46	77
4.0	1.0	950	0.23	0.49	61
4.0	1.5	950	0.31	0.05	57
5.0	0.5	950	-0.03	-0.42	88
5.0	1.0	950	-0.05	0.50	62
5.0	1.5	950	0.27	0.04	57
3.0	0.5	1050	0.29	0.66	53
3.0	1.0	1050	0.75	0.45	41
3.0	1.5	1050	0.71	0.08	51
4.0	0.5	1050	0.26	0.67	58
4.0	1.0	1050	0.57	0.52	44
4.0	1.5	1050	0.91	0.08	49
5.0	0.5	1050	0.33	0.68	61
5.0	1.0	1050	0.74	0.36	46
5.0	1.5	1050	0.50	0.07	50
3.0	0.5	1150	0.43	0.75	55
3.0	1.0	1150	0.70	0.53	67
3.0	1.5	1150	-0.72	0.13	65
4.0	0.5	1150	0.00	0.76	54
4.0	1.0	1150	0.81	0.53	40
4.0	1.5	1150	-0.65	0.11	65
5.0	0.5	1150	0.00	0.77	52
5.0	1.0	1150	0.52	0.54	40
5.0	1.5	1150	-0.41	0.11	65

4.2 – Meccanismo di reazione GRI-Mech 3.0

Tabella 4.2: Errori percentuali sul tempo di ignizione e sulla temperatura massima per i meccanismi ridotti di ogni condizione e il rispettivo numero minimo di reazioni per  $\epsilon_r \leq 1\%$ , simulazione *batch reactor*.

A questo punto si vuole determinare il meccanismo unico per tutte e simulazioni. Una volta definite le condizioni operative, come continuazione del lavoro precedentemente svolto, il procedimento per ottenere il meccanismo ridotto unificato, in grado di riprodurre fedelmente il comportamento del meccanismo originale in tutte le condizioni iniziali, si articola nei seguenti passaggi:

- 1. **Definizione delle condizioni di simulazione:** come in precedenza si sceglie il tipo di reattore (ad esempio un *batch reactor* a pressione costante) e si definiscono le grandezze operative caratterizzanti (temperatura, pressione, rapporto di equivalenza, ecc.);
- 2. Simulazione 0D con il meccanismo completo: per ciascuna condizione iniziale si esegue una simulazione con il meccanismo completo. Queste simulazioni forniscono i valori di riferimento, in particolare il tempo di ignizione  $t_{ign}$  e la temperatura massima  $T_{max}$  nel caso di batch reactor ( $T_{eq} \in \chi_i$  all'equilibrio nel caso di PSR), che saranno usati per confrontare le performance dei meccanismi ridotti;
- 3. Analisi di sensibilità e selezione delle reazioni più influenti: per ogni condizione iniziale si calcola la sensibilità di ciascuna reazione rispetto alla temperatura lungo l'intera simulazione e si assegna ad ogni reazione il valore massimo assunto nell'intervallo. Da questo calcolo si ottiene una lista ordinata in base all'impatto (in valore assoluto) decrescente delle reazioni più sensibili;
- 4. Costruzione del meccanismo ridotto per ciascuna condizione: partendo da una base di una reazione per il meccanismo ridotto, si esegue la simulazione e si verifica se i parametri  $t_{ign}$  e  $T_{max}$  rientrano nei limiti di tolleranza (in questo caso  $\epsilon_r \leq 1\%$ ) rispetto ai valori di riferimento. Se la tolleranza non viene soddisfatta, si aggiunge progressivamente, una reazione alla volta (seguendo l'ordine di sensibilità), fino a ottenere il meccanismo minimo che garantisca l'accuratezza desiderata per quella condizione;
- 5. Unione degli insiemi di reazioni ridotti: i meccanismi ridotti ottenuti per ciascuna condizione vengono quindi uniti per formare un set unificato di reazioni. In questo modo si raccoglie l'insieme di tutte le reazioni che sono risultate critiche almeno per una condizione;
- 6. Verifica del meccanismo unificato e iterazione: con il meccanismo unificato si eseguono nuovamente le simulazioni per tutte condizioni. Se

per una o più condizioni il criterio di errore non viene soddisfatto, si identifica, per ciascuna condizione problematica, la prima reazione in ordine di sensibilità (originariamente esclusa dal set minimo) e la si aggiunge al meccanismo unificato. Successivamente si ripete la simulazione e il controllo dell'errore per verificare se l'integrazione della nuova reazione consente di soddisfare il criterio  $\epsilon_r \leq 1\%$ . L'iterazione continua finché il meccanismo unificato risulta accurato per tutte le condizioni.

Il procedimento è schematizzato nel diagramma seguente:



Figura 4.20: Digramma di flusso del processo di riduzione per il meccanismo unificato.

Per i casi sopra specificati si ottiene dunque un meccanismo ridotto unificato avente **90 reazioni** e **28 specie**, in grado di replicare i risultati del meccanismo completo in un *batch reactor* a pressione costante con errore relativo percentuale sui tempi di ignizione e temperatura massima inferiore all'1%.

## 4.2.3 Simulatione del meccanismo completo in *PSR*

Si procede ora alla simulazione del meccanismo completo in un reattore *PSR*. Il caso studio è così definito: miscela metano-aria con ingresso assunto a temperatura di  $T_0 = 300 K$  e tempi di residenza di  $\tau = [0.05, 0.1] s$ .

Il reattore viene simulato a pressione costante: i gas di scarico vengono convogliati in un serbatoio collegato alla camera di combustione tramite un regolatore di pressione, mentre la miscela fresca, immagazzinata in un serbatoio a monte, viene dosata al reattore tramite un regolatore di portata. Per favorire l'innesco viene impiegato un iniettore gaussiano di radicali H[10], la cui portata è data da:

$$\dot{m}_{ign} = a \cdot e^{\frac{-(t-t_0)^2}{2b^2}} \tag{4.5}$$

con:

$$a_{\tau_1} = 5 \, kg/s, \quad a_{\tau_2} = 3 \, kg/s$$
$$b = \frac{fwhm}{2\sqrt{2 \, \ln(2)}}$$

$$fwhm = 0.2, t_0 = 0.3 s$$

tale configurazione permette di modulare la portata di ignizione, evitando variazioni significative nella composizione chimica dei gas reagenti. Di conseguenza, viene predisposto un ulteriore serbatoio a monte contenente radicali H a  $T_0 = 300 K$ , che verranno iniettati secondo il profilo descritto. Lo schema del reattore è illustrato in Figura 4.21, è omessa la presenza del serbatoio H.



Figura 4.21: Schema PSR [10].

La simulazione viene estesa fino a 5 s per ciascuna condizione specificata, registrando i valori di equilibrio della temperatura  $T_{eq}$  e delle frazioni molari  $\chi$  delle specie  $CO, CO_2, H_2O, CH_4, O_2 \in OH$ .

$p_0$ [bar]	$\phi$	$T_0 \left[ \mathrm{K} \right]$	$\tau \left[ s  ight]$
3, 4, 5	0.5, 1, 1.5	300	0.05, 0.1

Tabella 4.3: Condizioni iniziali per la simulazione del PSR a pressione costante

#### 4.2.4 Riduzione del meccanismo in *PSR*

Seguendo l'approccio adottato per la riduzione del meccanismo nel *batch* reactor (sezione 4.2.2), si effettua un'analisi di sensibilità delle reazioni per ciascuna condizione, secondo il diagramma di flusso illustrato in Figura 4.5. In questa fase viene applicata una tolleranza del 5 % sui valori di equilibrio della temperatura,  $T_{eq}$ , e delle frazioni molari,  $\chi_i$ , confrontando il meccanismo ridotto con quello originale per le diverse condizioni operative. Una volta individuati i meccanismi ridotti che soddisfano i criteri prestabiliti, si procede all'unificazione, ottenendo così un unico meccanismo ridotto in grado di riprodurre in modo fedele il comportamento del sistema completo in tutte le condizioni desiderate. L'unificazione viene eseguita seguendo lo stesso procedimento adottato per il *batch reactor*, come illustrato nel diagramma di flusso in Figura 4.20. Si ottiene dunque un meccanismo ridotto unificato per il *PSR* di **215 reazioni** e **48 specie**.

Di seguito si riportano i grafici della condizione  $p_0 = 4 bar$ ,  $\phi = 1.5$  e  $\tau = 0.05 s$ :



Figura 4.22: Profilo di temperatura nel tempo, 4 bar,  $\phi = 1.5 \text{ e} \tau = 0.05 s$ .



Figura 4.23: Frazioni molari di  $OH,\,CH_4,\,CO$ nel tempo, 4 $bar,\,\phi=1.5$ e $\tau=0.05\,s.$ 



Figura 4.24: Frazioni molari di  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  nel tempo, 4 bar,  $\phi = 1.5$  e  $\tau = 0.05 s$ . 57
Si osserva come per tutti i casi il meccanismo ridotto e quello completo risultano quasi perfettamente sovrapposti. All'equilibrio le grandezze monitorate restano nella tolleranza di  $\pm 5 \%$ . Analogamente si possono diagrammare gli andamenti per le altre condizioni, gli altri grafici non sono riportati in questa tesi. L'errore sulla temperatura di equilibrio è praticamente nullo in ogni condizione. Si osserva inoltre che il meccanismo ridotto unificato *PSR* è in grado di catturare molto accuratamente il transitorio di accensione e il picco di temperatura massima, coincidente al caso completo.

Nº	$p_0$ [bar]	$\phi$	$\epsilon_{CH_4}$ [%]	$\epsilon_{O_2}  [\%]$	$\epsilon_{OH}  [\%]$	$\epsilon_{CO}  [\%]$	$\epsilon_{CO_2}$ [%]	$\epsilon_{H2O} \left[\%\right]$
1	3.0	0.5	0.0272	0.0003	0.0255	0	0	0
2	3.0	1.0	0.0753	0.1266	0.0696	0	0	0
3	3.0	1.5	0.1028	0.0919	0.2279	0	0	0
4	4.0	0.5	0.0435	0.0005	0.0413	0	0	0
5	4.0	1.0	0.0745	0.1367	0.0699	0	0	0
6	4.0	1.5	0.0882	0.1299	0.2163	0	0	0
7	5.0	0.5	0.0539	0.0007	0.0512	0	0	0
8	5.0	1.0	0.0750	0.1455	0.0706	0	0	0
9	5.0	1.5	0.0771	0.1528	0.2075	0	0	0

Tabella 4.4: Confronto tra il meccanismo originale e quello ridotto unificato nel *PSR* per le varie condizioni,  $\tau = 0.05 s$ : errori relativi sulle frazioni molari per le specie di interesse, tolleranza del 5%.

## 4.2.5 Meccanismo ridotto finale per batch reactor e PSR

Per ottenere il meccanismo ridotto finale sono stati definiti i seguenti requisiti:

- 1. Batch Reactor: il meccanismo deve riprodurre, con un errore massimo del  $\pm 1\%$  rispetto al meccanismo completo, sia il tempo di ignizione  $t_{ign}$  che la temperatura massima  $T_{max}$  in un reattore *batch* a pressione costante, per le condizioni operative considerate;
- 2. Perfectly Stirred Reactor (*PSR*): il meccanismo deve riprodurre, con un errore massimo del  $\pm 5\%$  rispetto al meccanismo completo, sia la temperatura di equilibrio  $T_{eq}$  che le frazioni molari delle specie CO,  $CO_2$ ,

 $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $O_2 \in OH$  in un reattore PSR, per le condizioni operative considerate.

Si procede quindi all'unificazione dei due meccanismi ridotti: quello sviluppato per il reattore batch (90 reazioni e 28 specie) e quello per il PSR (215 reazioni e 48 specie). Il procedimento, analogo a quello adottato per l'unificazione dei meccanismi in base alle diverse condizioni operative, prevede il mantenimento delle reazioni comuni e l'integrazione di quelle critiche per almeno uno dei due casi. Si ottiene così il meccanismo ridotto finale, costituito da **220 reazioni** e **49 specie**. Si testa ora il meccanismo ottenuto nelle condizioni di riduzione e in un intorno di esse per valutarne l'affidabilità predittiva.

### 4.2.6 Risultati e validazione del meccanismo ridotto finale

Ottenuto il meccanismo ridotto finale che soddisfa i requisiti specificati in sezione 5.3.5, si simula questo nelle varie condizioni e si verifica l'affidabilità predittiva nel contesto di interesse. Di seguito vengono riportati per le due tipologie di reattore i seguenti output:

- **Batch Reactor**: tempo di ignizione  $t_{ign}$  per le varie pressioni  $p_0 = [3, 4, 5] bar$  al variare di  $T_0$  e  $\phi = [0.5, 1, 1.5]$ . Inoltre, per questo caso è riportata anche la temperatura massima  $T_{max}$  al variare di  $\phi$  per le varie pressioni  $p_0 = [3, 4, 5] bar$  e temperature iniziali della miscela  $T_0 = [950, 1050, 1150] K$ ;
- Perfectly Stirred Reactor (*PSR*): si riporta l'andamento delle frazioni molari delle specie *CO*, *CO*<sub>2</sub>, *H*<sub>2</sub>*O*, *OH*, *O*<sub>2</sub>, *CH*<sub>4</sub> e della temperatura  $T_{eq}$  all'equilibrio al variare di  $\phi$  per i valori di  $p_0 = [3, 4, 5] bar$ .

I risultati sono confrontati con *GRI-Mech 3.0* [19]. Dalle simulazioni in batch reactor (Figura 4.25 e Figura 4.26) emerge che il meccanismo ridotto predice correttamente  $t_{ign}$  per  $T_0 = 900 \div 1400 K$  (condizioni di  $\phi =$ [0.5, 1, 1.5] e  $p_0 = [3, 4, 5] bar$ ) e  $T_{max}$  per  $\phi = 0.5 \div 1.5$  (condizioni di  $T_0 = [950, 1050, 1150] K e p_0 = [3, 4, 5] bar$ ), con  $\epsilon_r < 1\%$ . Per le simulazioni in *PSR* (Figure da 4.27 a 4.32), il meccanismo ridotto riproduce fedelmente le frazioni molari delle specie scelte e la temperatura all'equilibrio, in un intervallo di  $\phi$  compreso tra  $0.5 \div 1.5$  (condizioni di  $p_0 = [3, 4, 5] bar$  e  $\tau =$ [0.05, 0.1] s), con un errore inferiore al 5%. Le linee continue rappresentano il meccanismo ridotto, mentre i markers il meccanismo completo.



Figura 4.25: Tempo di ignizione  $t_{ign}$  in funzione di  $1000/T_0$  al variare di  $\phi = [0.5, 1, 1.5]$ , per  $p_0 = [3, 4, 5] bar$  (batch reactor).



Figura 4.26: Temperatura massima  $T_{max}$  in funzione di  $\phi$  al variare di  $T_0 = [950, 1050, 1150] K$ , per  $p_0 = [3, 4, 5] bar$  (batch reactor).



Frazione molare di CH4 all' equilibrio al variare di  $\phi$ ,  $\tau$  = 0.05 s

Figura 4.27: Frazioni molari di  $CH_4$ ,  $CO \in CO_2$  in funzione di  $\phi$ , per  $p_0 = [3, 4, 5] bar \in \tau = 0.05 s (PSR)$ .



Figura 4.28: Frazioni molari di  $H_2O$ ,  $O_2 \in OH$  in funzione di  $\phi$ , per  $p_0 = [3, 4, 5] bar \in \tau = 0.05 s (PSR)$ .



Figura 4.29: Temperatura di equilibrio  $T_{eq}$  e temperatura massima  $T_{max}$  in funzione di  $\phi$ , per  $p_0 = [3, 4, 5] bar$  e  $\tau = 0.05 s$  e frazione molare  $CH_4$  per  $\tau = 0.1 s \ (PSR)$ . 64



Figura 4.30: Frazioni molari di CO,  $CO_2 \in H_2O$  in funzione di  $\phi$ , per  $p_0 = [3, 4, 5] bar \in \tau = 0.1 s (PSR)$ .



Figura 4.31: Frazioni molari di  $O_2$ , OH e temperatura di equilibrio  $T_{eq}$  in funzione di  $\phi$ , per  $p_0 = [3, 4, 5] bar$  e  $\tau = 0.1 s$  (*PSR*). 66



Figura 4.32: Temperatura massima  $T_{max}$  in funzione di  $\phi$ , per  $p_0 = [3, 4, 5]$ bar e  $\tau = 0.1 s$  (*PSR*).

Il meccanismo ridotto soddisfa i requisiti richiesti, garantendo risultati affidabili con tempi di simulazione e costi computazionali inferiori, inoltre si ha un errore sulla temperatura massima del 0.02%, praticamente nullo. Ciò rende il meccanismo ridotto affidabile anche nella previsione del transitorio di accensione. Di seguito i costi in termini di tempo per le simulazioni *batch* e *PSR* (processore M1):

Meccanismo	$\mathrm{N^o}_S$	$\mathrm{N^o}_R$	$t\left[s ight]$	$G\left[\% ight]$
GRI-Mech 3.0	53	325	31.74	0
Reduced GRI-Mech 3.0	49	220	7.52	-76.31

Tabella 4.5: Tempi di simulazione per il meccanismo completo e quello ridotto, per 120 simulazioni in *batch*.

Meccanismo	$\mathrm{N}^{\mathrm{o}}{}_S$	$\mathrm{N}^{\mathrm{o}}{}_R$	$t\left[s ight]$	$G\left[\% ight]$
GRI-Mech 3.0	53	325	430.56	0
Reduced GRI-Mech 3.0	49	220	295.2	-31.44

Tabella 4.6: Tempi di simulazione per il meccanismo completo e quello ridotto, per 120 simulazioni in PSR.

### Capitolo 5

# Meccanismi di reazione per alte pressioni

I razzi alimentati a metano operano in condizioni estreme che impongono una precisa caratterizzazione della cinetica delle reazioni di combustione. In particolare, la camera di combustione è soggetta a pressioni elevate, fino a oltre 200 bar, condizioni che influenzano in modo sostanziale le costanti cinetiche e la formazione di specie intermedie. Accanto a queste pressioni elevate, le temperature raggiunte all'interno della camera possono superare di gran lunga i 2000 K, arrivando anche a oltre 3000 K, accelerando notevolmente le reazioni chimiche e stimolando la formazione di radicali liberi. Queste peculiarità operative rendono evidente la necessità di impiegare meccanismi cinetici validati ad alte pressioni. I modelli sviluppati per basse pressioni non sono sempre in grado di catturare la complessità delle interazioni chimiche e fisiche che emergono in ambienti così estremi, portando a previsioni inaccurate riguardo alla velocità della combustione e alla formazione dei prodotti. Per garantire una descrizione realistica del processo di combustione, è quindi fondamentale adottare meccanismi sviluppati per elevate pressioni. Tipiche condizioni operative di endoreattori a propellenti liquidi metano-ossigeno sono riportate in Tabella 5.1 [20], [14].

Tipiche condizioni operative LRE $(LCH_4 - LO_2)$					
Pressione in camera	$40 \div 100 \mathrm{bar}$				
Temperatura in camera	$3000 \div 3600 \mathrm{K}$				
Temperatura di iniezione	$LCH_4: 300 \div 500 \mathrm{K},$				
	$LO_2: 100 \div 300 \mathrm{K}$				
Rapporto di miscela I <sub>sp,max</sub>	3.4				
Rapporto di equivalenza $I_{sp,max}$	$\phi \approx 1.18$				

Tabella 5.1: Tipiche condizioni operative per LRE  $(LCH_4 - LO_2)$ .

#### 5.1 Meccanismo di Zhukov

Il meccanismo di Zhukov [25] è un modello cinetico concepito per descrivere l'ossidazione degli alcani, abbracciando una serie omologa che va dal metano al n-eptano. Questo modello unificato, composto da 549 specie e 2518 reazioni, è stato sviluppato per fornire una rappresentazione dettagliata e coerente dei processi di combustione degli idrocarburi. La validazione è stata eseguita confrontando le simulazioni con dati sperimentali ottenuti in *shock tube*, evidenziando un'ottima corrispondenza per temperature comprese tra 850 K e 1700 K e pressioni fino a 530 *atm*, permettendo di interpretare in maniera accurata il comportamento dell'innesco e della combustione degli alcani in condizioni operative estreme.

### 5.2 Meccanismo di Zhukov-Kong

Il meccanismo di Zhukov-Kong [28] è stato sviluppato per descrivere la combustione di miscele di metano e ossigeno in condizioni di alta pressione, tipiche delle camere di combustione dei razzi. Partendo dal meccanismo dettagliato, è stata effettuata una riduzione del modello mediante l'eliminazione di specie e reazioni ritenute non essenziali. Tale processo si è basato su analisi dei percorsi di reazione e di sensibilità, che hanno permesso di identificare i passaggi chimici più influenti nella dinamica della combustione. Il risultato finale è un meccanismo scheletrico composto da 23 specie e 51 reazioni, che, sebbene semplificato, mantiene un elevato grado di accuratezza nel riprodurre il comportamento reattivo. La validazione, eseguita mediante confronti con il meccanismo originale, altri modelli ridotti e dati sperimentali di innesco a pressioni elevate, ha evidenziato come il meccanismo di Zhukov-Kong offra ottimi risultati e risparmio computazionale.

Specie chimiche $(23)$				
$H_2, H, O, O_2, OH$				
$H_2O, HO_2, H_2O_2, CH_2, CH_3$				
$CH_4$ , $CO$ , $CO_2$ , $HCO$ , $CH_2O$				
$CH_{3}O, C_{2}H_{3}, C_{2}H_{4}, C_{2}H_{5}, C_{2}H_{6}$				
$CH_3O_2$ , $N_2$ , Ar				

Tabella 5.2: Specie chimiche del meccanismo di Zhukov-Kong

#### 5.3 Riduzione del meccanismo di Zhukov

Per il caso studio si analizzerà un endoreattore avente pressione in camera  $p_c = 60 \, bar$ . Si vuole costruire un meccanismo di reazione ridotto che permetta di simulare accuratamente il tempo di ignizione  $t_{ign}$  e la temperatura massima  $T_{max}$  raggiunta dalla miscela in un reattore batch a pressione costante con una tolleranza del 3% e prevedere con un'accuratezza del 5% la temperatura di equilibrio in camera di combustione  $T_{eq}$  e le frazioni molari delle specie  $CO, CO_2, H_2O, O_2, CH_4, OH$  all'equilibrio in un reattore PSR. Si procede in maniera analoga a quanto fatto nel capitolo 4:

- si definisce il meccanismo completo di partenza, in questo caso il meccanismo di Zhukov [25] (sezione 5.1);
- si effettua una prima riduzione in un reattore *batch*;
- si effettua una seconda riduzione in un reattore PSR e, infine, si unificano i due meccanismi ridotti per ottenere un unico meccanismo ridotto;
- si confrontano i risultati del meccanismo ridotto con quello completo e con il meccanismo ridotto di Zhukov-Kong [28] (sezione 5.2), e si valida il meccanismo ridotto per le condizioni operative scelte.

### 5.3.1 Simulazione del meccanismo completo in *batch* reactor

Inizialmente è stato simulato il meccanismo completo di Zhukov in un reattore *batch* a pressione costante con condizioni iniziali di:

$p_0$ [bar]	$\phi$	$T_0 \left[ \mathrm{K}  ight]$
60	1	850, 1000, 1200, 1400

Tabella 5.3: Condizioni iniziali per la simulazione del *batch reactor* a pressione costante, meccanismo di Zhukov

La simulazione mira a determinare il tempo di ignizione  $t_{ign}$  e la temperatura massima  $T_{max}$  della miscela metano-ossigeno nel reattore, che vengono usati come riferimento. Viene inoltre effettuata un'analisi di sensibilità della temperatura su tutte le reazioni in un intervallo di 60 ms, ottenendo 4 condizioni di simulazione. Di seguito, si riporta l'output della temperatura e della sua derivata per la simulazione a  $p_0 = 60 bar$ ,  $\phi = 1 e T_0 = 850 K$ .



Figura 5.1: Profilo di temperatura e dT/dt nel tempo per *batch reactor* a pressione costante con  $p_0 = 60 \text{ bar}, \phi = 1 \text{ e } T_0 = 850 \text{ K}$ , meccanismo completo di Zhukov.

L'analisi di sensibilità identifica e ordina le reazioni dalla più alla meno influente. Per una data condizione di simulazione, esse vengono progressivamente integrate in un meccanismo inizialmente ridotto, partendo dalla base minima di una reazione, e si verifica se il meccanismo risultante rispetti la tolleranza stabilita. In caso contrario, si aggiunge la prima reazione più significativa tra quelle ancora escluse, ripetendo il procedimento in modo iterativo.

La medesima metodologia è stata applicata nel meccanismo descritto a capitolo 4.

Le prime 100 reazioni più sensibili, normalizzate rispetto alla reazione più sensibile dell'intervallo considerato, per la medesima condizione sono:



Figura 5.2: Top reazioni più sensibili (1-40) per  $p_0 = 60 bar$ ,  $\phi = 1 e T_0 = 850 K$ .



Figura 5.3: Top reazioni più sensibili (41-100) per  $p_0 = 60 bar$ ,  $\phi = 1 e T_0 = 850 K$ .

Allo stesso modo si sono ottenuti gli output per le altre condizioni, non sono riportati graficamente in questa tesi ma verranno proposti nella successiva tabella 5.4.

#### 5.3.2 Riduzione del meccanismo in batch reactor

Analogamente a quanto fatto in sezione 4.2.2, si procede a ridurre il meccanismo nelle varie condizioni operative. Facendo riferimento allo schema a blocchi 4.5, il procedimento è il seguente: per la riduzione del meccanismo si inizia definendo le condizioni operative (pressione  $p_0$ , temperatura  $T_0$ , rapporto di equivalenza  $\phi$  e, nel caso di un reattore *PSR*, anche il tempo di residenza  $\tau$ ) per stabilire l'ambiente di analisi. Con tali parametri, il meccanismo completo viene simulato in un reattore *batch* a pressione costante (o PSR) per determinare il tempo di innesco  $t_{ign}$  e la temperatura massima  $T_{max}$ (o  $T_{eq} \in \chi_{eq}$ ). Durante la simulazione del meccanismo completo, si calcola la sensibilità di ogni reazione, assegnando a ciascuna il massimo valore registrato e ordinandole dalla più alla meno influente. Per costruire il meccanismo ridotto si parte aggiungendo la prima reazione più sensibile. Successivamente viene testato il meccanismo ridotto confrontando i valori di  $t_{ign} \in T_{max}$  con quelli del meccanismo originale. Se l'errore relativo  $\epsilon_r$  non supera il 3%, il meccanismo è considerato valido, altrimenti si integra progressivamente aggiungendo la reazione successiva più sensibile e si ripete il procedimento fino al raggiungimento della convergenza desiderata. Infine, una volta ottenuto il meccanismo ridotto, si effettua un confronto finale per verificare che riproduca fedelmente le dinamiche della combustione nelle condizioni stabilite. Si riportano i grafici con gli andamenti di  $t_{ign} \in T_{max}$  all'aumentare del numero di reazioni del meccanismo ridotto per ogni condizione:

$p_0$ [bar]	$\phi$	$T_0$ [K]	$\epsilon_{t_{ m ign}}$ [%]	$\epsilon_{T_{\max}}$ [%]	R
60	1	850	1.07	-0.22	41
60	1	1000	-0.50	-0.10	43
60	1	1200	0.2	-0.02	61
60	1	1400	0.19	-0.25	67

Tabella 5.4: Errori relativi percentuali su  $t_{ign} \in T_{max}$  dei meccanismi ridotti e il rispettivo numero minimo di reazioni per  $\epsilon \leq 3\%$ , simulazione batch reactor.



(b)  $T_0 = 1000 K$ ,  $\phi = 1$ ,  $p_0 = 60 bar$ 

Figura 5.4:  $t_{ign}$  <br/>e $T_{max}$ al variare del numero di reazioni pe<br/>r $T_0=[850,\,1000]$   $K,~\phi=1$ e $p_0=60\,bar$ 



(b)  $T_0 = 1400 K$ ,  $\phi = 1$ ,  $p_0 = 60 bar$ 

Figura 5.5:  $t_{ign} \in T_{max}$  al variare del numero di reazioni per  $T_0 = [1200, 1400]$  $K, \phi = 1 \in p_0 = 60 bar$ 

L'analisi evidenzia un andamento comune: in una prima fase il tempo di ignizione  $t_{iqn}$ , e la temperatura massima  $T_{max}$  manifestano oscillazioni dovute all'ordine in cui vengono integrate le reazioni, le quali possono possedere sensibilità sia positive che negative. Durante il processo di arricchimento del meccanismo ridotto, le reazioni più influenti vengono incorporate inizialmente: quelle con sensibilità positiva intensificano l'accelerazione del sistema e l'incremento termico, mentre quelle con sensibilità negativa, pur essendo notevoli in modulo, tendono a moderare tali effetti. Con l'aggiunta progressiva di reazioni meno sensibili, le fluttuazioni si attenuano gradualmente, culminando in uno stato di stabilità. Si può dire che comunemente, oltre un certo numero minimo di reazioni, i meccanismi ridotti riproducono con precisione i risultati del meccanismo completo, indicando che ulteriori aggiunte non influenzano significativamente l'accuratezza. In tabella 5.4 è riportato il numero minimo di reazioni per ogni condizione che consente di soddisfare la tolleranza imposta. Si procede ora con la determinazione del meccanismo ridotto unificato per il batch reactor nelle condizioni operative precedentemente specificate.

Analogamente a quanto fatto nella sezione 4.2.2, utilizzando il diagramma di flusso 4.20 per l'unificazione, si ottiene il meccanismo ridotto unificato di **77 reazioni** e **29 specie**. In tabella 5.5 sono riportati gli errori commessi dal meccanismo ridotto unificato *batch* nella stima del tempo di ignizione e della temperatura massima per ogni condizione.

Nº	$T_0$ [K]	$p_0$ [bar]	$\phi$	$\epsilon_{T_{max}} \left[\%\right]$	$\epsilon_{t_{ign}}$ [%]
1	850	60	1.0	0.26	0.30
2	1000	60	1.0	0.26	0.08
3	1200	60	1.0	0.27	0.63
4	1400	60	1.0	0.26	1.43

Tabella 5.5: Errori percentuali sul tempo di ignizione e sulla temperatura massima del meccanismo ridotto unificato *batch* rispetto al meccanismo originale di Zhukov, simulazione *batch reactor*.

Si conclude che con 77 reazioni e 29 specie si determinano accuratamente i valori di  $t_{ign}$  e  $T_{max}$  in una simulazione in reattore *batch* a pressione costante con condizioni iniziali 5.3. Di seguito si riporta un confronto tra il meccanismo ridotto unificato *batch* e quello ridotto di Zhukov-Kong, a  $p_0 = 60 bar$ ,  $T_0 = 800 \div 1400 K e \phi = [0.5, 1, 1.5]$ :



Figura 5.6:  $t_{ign}$  al variare di  $T_0$  per  $p_0 = 60 bar$  e  $\phi = 0.5$ , confronto tra meccanismo ridotto unificato *batch*, meccanismo di Zhukov-Kong e meccanismo completo di Zhukov.

$T_0$	$t_{ign,Z}\left[ms ight]$	$\epsilon_{t,ZK}$ [%]	$\epsilon_{t,r}  [\%]$
800	226.60	121.19	0.56
900	19.87	31.89	0.12
1000	2.43	10.98	0.06
1100	0.45	5.33	0.16
1200	0.12	3.26	0.47
1300	0.04	2.11	0.91
1400	0.02	1.77	1.36
1500	0.01	2.23	1.80

Tabella 5.6: Errori percentuali dei meccanismi ridotti, unificato *batch* "r" e Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z" per  $t_{ign}$ ,  $p_0 = 60 \, bar$ ,  $\phi = 0.5$ .



Figura 5.7:  $t_{ign}$  al variare di  $T_0$  per  $p_0 = 60 bar$  e  $\phi = 1$ , confronto tra meccanismo ridotto unificato *batch*, meccanismo di Zhukov-Kong e meccanismo completo di Zhukov.

$T_0$	$t_{ign,Z}\left[ms ight]$	$\epsilon_{t,ZK}$ [%]	$\epsilon_{t,r}  [\%]$
800	163.56	161.15	0.72
900	15.48	41.62	0.14
1000	1.99	14.01	0.08
1100	0.39	5.65	0.24
1200	0.12	1.44	0.63
1300	0.05	0.96	1.07
1400	0.02	1.46	1.43
1500	0.01	0.76	1.76

Tabella 5.7: Errori percentuali dei meccanismi ridotti, unificato *batch* "r" e Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z" per  $t_{ign}$ ,  $p_0 = 60 \, bar$ ,  $\phi = 1$ .



Figura 5.8:  $t_{ign}$  al variare di  $T_0$  per  $p_0 = 60 bar$  e  $\phi = 1.5$ , confronto tra meccanismo ridotto unificato *batch*, meccanismo di Zhukov-Kong e meccanismo completo di Zhukov.

$T_0$	$t_{ign,Z}\left[ms ight]$	$\epsilon_{t,ZK}$ [%]	$\epsilon_{t,r}  [\%]$
800	139.54	182.73	0.81
900	13.70	46.85	0.15
1000	1.82	15.52	0.10
1100	0.38	5.07	0.34
1200	0.13	0.90	0.86
1300	0.06	3.78	1.30
1400	0.03	3.92	1.60
1500	0.01	2.83	1.85

Tabella 5.8: Errori percentuali dei meccanismi ridotti, unificato *batch* "r" e Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z" per  $t_{ign}$ ,  $p_0 = 60 \, bar$ ,  $\phi = 1.5$ .



Figura 5.9:  $T_{max}$  al variare di  $T_0$  per  $p_0 = 60 bar$  e  $\phi = 0.5$ , confronto tra meccanismo ridotto unificato *batch*, meccanismo di Zhukov-Kong e meccanismo completo di Zhukov.

$T_0$	$T_{max,Z}\left[K ight]$	$\epsilon_{T,ZK}$ [%]	$\epsilon_{T,r}$ [%]
800	3383.89	0.00	-0.41
900	3413.48	0.00	-0.41
1000	3443.22	0.00	-0.41
1100	3473.01	0.00	-0.41
1200	3502.70	0.00	-0.41
1300	3532.23	0.00	-0.40
1400	3561.54	0.00	-0.39
1500	3590.60	0.00	-0.36

Tabella 5.9: Errori percentuali dei meccanismi ridotti, unificato *batch* "r" e Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z" per  $T_{max}$ ,  $p_0 = 60 \ bar$ ,  $\phi = 0.5$ .



Figura 5.10:  $T_{max}$  al variare di  $T_0$  per  $p_0 = 60 bar$  e  $\phi = 1$ , confronto tra meccanismo ridotto unificato *batch*, meccanismo di Zhukov-Kong e meccanismo completo di Zhukov.

$T_0$	$T_{max,Z}\left[K ight]$	$\epsilon_{T,ZK}$ [%]	$\epsilon_{T,r}$ [%]
800	3696.16	0.00	-0.26
900	3716.28	0.00	-0.26
1000	3736.99	0.00	-0.26
1100	3758.20	0.00	-0.27
1200	3779.79	0.00	-0.27
1300	3801.68	0.00	-0.26
1400	3823.78	0.00	-0.26
1500	3846.05	0.00	-0.24

Tabella 5.10: Errori percentuali dei meccanismi ridotti, unificato *batch* "r" e Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z" per  $T_{max}$ ,  $p_0 = 60 \ bar$ ,  $\phi = 1$ .



Figura 5.11:  $T_{max}$  al variare di  $T_0$  per  $p_0 = 60 bar$  e  $\phi = 1.5$ , confronto tra meccanismo ridotto unificato *batch*, meccanismo di Zhukov-Kong e meccanismo completo di Zhukov.

$T_0$	$T_{max,Z}\left[K ight]$	$\epsilon_{T,ZK}$ [%]	$\epsilon_{T,r}$ [%]
800	3542.74	0.00	-0.03
900	3573.76	0.00	-0.03
1000	3605.04	0.00	-0.03
1100	3636.42	0.00	-0.04
1200	3667.70	0.00	-0.04
1300	3698.75	0.00	-0.04
1400	3729.48	0.00	-0.05
1500	3759.85	0.00	-0.05

Tabella 5.11: Errori percentuali dei meccanismi ridotti, unificato *batch* "r" e Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z" per  $T_{max}$ ,  $p_0 = 60 \ bar$ ,  $\phi = 1.5$ .



Figura 5.12: Valore assoluto dell'errore percentuale del meccanismo unificato ridotto *batch* e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong su  $t_{ign}$  e  $T_{max}$  al variare di  $T_0 \in \phi$ ,  $p_0 = 60 \ bar$ .

Definendo quindi un errore medio come:

$$\bar{\epsilon}_{t,T} = \frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \epsilon_{i_{t,T}}$$
(5.1)

si ottiene:

$\phi$	$\bar{\epsilon}_{t,ZK}$ [%]	$\bar{\epsilon}_{T,ZK}[\%]$	$\bar{\epsilon}_{t,r}  [\%]$	$\bar{\epsilon}_{T,r}[\%]$
0.5	15.71	0	0.61	-0.40
1	19.45	0	0.68	-0.26
1.5	22.51	0	0.80	-0.04

Tabella 5.12: Errori percentuali medi dei meccanismi ridotti, unificato *batch* "r" e Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z" al variare di  $T_0 = 800 \div 1500 K$ ,  $p_0 = 60 bar$  e  $\phi = [0.5, 1, 1.5]$ .

inoltre, per 150 simulazioni del reattore *batch* a pressione costante (50 simulazioni con  $T_0 = 800 \div 1500 K$  per ogni valore di  $\phi$ ) si riporta il tempo computazionale di simulazione:

Meccanismo	$N_R$	$N_S$	$t\left[s ight]$	$G\left[\% ight]$
Completo Zhukov	2518	549	227.84	0
Ridotto Zhukov-Kong	51	23	3.18	-98.6
Ridotto batch	77	29	33.71	-85.2

Tabella 5.13: Tempi di simulazione del meccanismo ridotto unificato *batch*, del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong e del meccanismo completo di Zhukov, 150 simulazioni in reattore *batch* a pressione costante.

Dai risultati sopra illustrati, emerge con chiarezza che il meccanismo ridotto unificato *batch*, seppur comportando un costo computazionale leggermente superiore rispetto al meccanismo di Zhukov-Kong, garantisce tempi di ignizione notevolmente più accurati nell'intervallo  $T_0 = 800 \div 1400 K$ , registrando un errore medio massimo pari a 0.80 % contro il 22.51 % dell'approccio alternativo. In maniera analoga, la stima della temperatura massima evidenzia un errore medio massimo dell'ordine di -0.40 %, valore praticamente trascurabile, mentre il corrispondente indice di precisione per il meccanismo di Zhukov-Kong risulta prossimo a zero. Per le medesime simulazioni sono stati altresì calcolati gli errori percentuali medi riguardanti le frazioni molari delle specie  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ , CO, OH,  $H_2O$ , come riportato nelle tabelle 5.14 e 5.15:

$\phi$	$\bar{\epsilon}_{O_2} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CH_4}  [\%]$	$\bar{\epsilon}_{CO_2} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CO} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{H2O}\left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{OH}  [\%]$
0.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.0	0.00	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00
1.5	0.00	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabella 5.14: Errori percentuali medi sulle frazioni molari di  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ , CO,  $H_2O$ , OH al variare di  $T_0 = 800 \div 1500 K$  del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z",  $p_0 = 60 bar$  e  $\phi = [0.5, 1, 1.5]$ .

$\phi$	$\bar{\epsilon}_{O_2}  [\%]$	$\bar{\epsilon}_{CH_4}$ [%]	$\bar{\epsilon}_{CO_2} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CO}  [\%]$	$\bar{\epsilon}_{H2O} \left[\%\right]$	$\bar{\epsilon}_{OH}  [\%]$
0.5	1.57	0.00	0.28	4.69	0.29	1.97
1.0	4.39	13.32	1.41	2.95	0.28	0.13
1.5	8.07	11.57	2.50	1.74	1.13	2.33

Tabella 5.15: Errori percentuali medi sulle frazioni molari di  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ , CO,  $H_2O$ , OH al variare di  $T_0 = 800 \div 1500 K$  del meccanismo ridotto unificato *batch* "r" rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z",  $p_0 = 60 bar$  e  $\phi = [0.5, 1, 1.5]$ .

In questo contesto, il modello ridotto unificato *batch* si distingue per prestazioni inferiori, mostrando errori medi locali sulle frazioni molari dell'ordine dell'8 %, valori comunque superiori rispetto a quelli ottenuti mediante il meccanismo ridotto di Zhukov-Kong. Questo comportamento è giustificato dal fatto che il processo di riduzione è stato compiuto richiedendo precisione su  $t_{ign}$  e  $T_{max}$  e non su  $\chi$ .

Si riportano ora gli andamenti di  $t_{ign}$ ,  $T_{max}$  e del valore assoluto degli errori percentuali per il meccanismo ridotto unificato *batch* e il meccanismo ridotto Zhukov-Kong, analizzati per 8 valori di  $T_0 = [800 : 100 : 1500] K$  (a passi di 100 K) al variare di  $\phi = 0.5 \div 1.5$ , per  $p_0 = 60 \ bar$ :



Figura 5.13:  $t_{ign}$  al variare di  $T_0 \in \phi$ , per  $p_0 = 60 \, bar$ , confronto tra meccanismo ridotto unificato *batch*, meccanismo di Zhukov-Kong e meccanismo completo di Zhukov.



5.3 – Riduzione del meccanismo di Zhukov

Figura 5.14:  $T_{max}$  al variare di  $T_0 \in \phi$ , per  $p_0 = 60 \, bar$ , confronto tra meccanismo ridotto unificato *batch*, meccanismo di Zhukov-Kong e meccanismo completo di Zhukov.



Figura 5.15: Valore assoluto dell'errore percentuale del meccanismo unificato ridotto *batch* e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong al variare di  $T_0 \in \phi$ ,  $p_0 = 60 \text{ bar}$  (1-2).



Figura 5.16: Valore assoluto dell'errore percentuale del meccanismo unificato ridotto *batch* e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong su  $t_{ign}$  e  $T_{max}$  al variare di  $T_0 e \phi$ ,  $p_0 = 60 bar$  (3).

gli errori medi, considerando però il valore assoluto degli errori singoli, sono:

$T_0$	$\bar{\epsilon}_{t,ZK} \left[\%\right]$	$\bar{\epsilon}_{T,ZK}$ [%]	$\bar{\epsilon}_{t,r} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{T,r}  [\%]$
800	157.98	0.00	0.71	0.25
900	40.85	0.00	0.14	0.24
1000	13.74	0.00	0.08	0.25
1100	5.50	0.00	0.24	0.25
1200	1.55	0.00	0.64	0.25
1300	1.69	0.00	1.08	0.25
1400	1.83	0.00	1.45	0.24
1500	1.43	0.00	1.78	0.23

Tabella 5.16: Errori percentuali medi dei meccanismi ridotti, unificato *batch* "r" e Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z" al variare di  $\phi = 0.5 \div 1.5$ ,  $p_0 = 60 \ bar$  e  $T_0 = [800 : 100 : 1500] K$ .

e il tempo computazionale di ogni meccanismo per 240 simulazioni (avendo diviso il range di  $\phi = 0.5 \div 1.5$  in 30 punti per tutte le 8 temperature iniziali) è il seguente:

Meccanismo	$N_R$	$N_S$	$t\left[s ight]$	$G\left[\% ight]$
Completo Zhukov	2518	549	754.80	0
Ridotto Zhukov-Kong	51	23	11.53	-98.47
Ridotto batch	77	29	113.25	-85

Tabella 5.17: Tempi di simulazione del meccanismo ridotto unificato *batch*, del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong e del meccanismo completo di Zhukov, 240 simulazioni in reattore *batch* a pressione costante.

Anche in questo caso si può osservare che il meccanismo ridotto unificato *batch* presenta un errore medio massimo inferiore al meccanismo ridotto di Zhukov-Kong di 1.78% contro 157.98% su  $t_{ign}$  e prossimo a 0 sulla temperatura massima. Il tempo computazionale di simulazione è circa 10 volte maggiore rispetto a Zhukov-Kong, ma 7 volte inferiore al meccanismo completo di Zhukov. Calcolando gli errori medi percentuali (considerando il valore assoluto degli errori singoli) commessi sulle frazioni molari in queste condizioni e riportando i risultati nelle tabelle 5.18 e 5.19:

$T_0$	$\bar{\epsilon}_{O_2} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CH_4} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CO_2} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CO} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{H2O} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{OH}  [\%]$
800	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00
900	0.00	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00
1000	0.00	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00
1100	0.00	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00
1200	0.00	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00
1300	0.00	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00
1400	0.00	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00
1500	0.00	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabella 5.18: Errori percentuali medi sulle frazioni molari di  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ , CO,  $H_2O$ , OH al variare di  $\phi = 0.5 \div 1.5$  del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z",  $p_0 = 60 \text{ bar e } T_0 = [800:100:1500] \text{ K}.$ 

$T_0$	$ar{\epsilon}_{O_2} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CH_4} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CO_2} \left[\%\right]$	$\bar{\epsilon}_{CO} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{H2O} \left[\%\right]$	$\bar{\epsilon}_{OH} \left[\%\right]$
800	4.39	10.79	1.28	3.09	0.39	1.16
900	4.49	11.32	1.31	3.07	0.40	1.16
1000	4.59	11.42	1.34	3.08	0.41	1.16
1100	4.68	11.53	1.37	3.09	0.43	1.15
1200	4.74	12.07	1.39	3.10	0.44	1.14
1300	4.74	11.97	1.39	3.06	0.44	1.11
1400	4.65	11.68	1.36	2.97	0.44	1.06
1500	4.48	11.66	1.31	2.82	0.43	1.00

5.3 – Riduzione del meccanismo di Zhukov

Tabella 5.19: Errori percentuali medi sulle frazioni molari di  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ , CO,  $H_2O$ , OH al variare di  $\phi = 0.5 \div 1.5$  del meccanismo ridotto *batch* "r" rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z",  $p_0 = 60 \ bar$  e  $T_0 = [800 : 100 : 1500] K$ .

si nota un errore medio locale massimo dell'ordine del 12 %, per la stima delle frazioni molari in reattore *batch* in condizioni stazionarie, questo perchè, come detto precedentemente, il processo di riduzione è stato svolto senza alcun criterio di tolleranza su  $\chi$ , volendo catturare altri aspetti della combustione. In definitiva, avendo analizzato per  $p_0 = 60 \text{ bar}$  i 3 meccanismi si può affermare che:

- per simulazioni in reattori *batch* a pressione costante (miscela metanoossigeno) in cui si vuole determinare  $t_{ign} \in T_{max}$  nel range di temperature iniziali  $T_0 = 800 \div 1500 K$  e nel range di rapporti di equivalenza  $\phi = 0.5 \div 1.5$ , il meccanismo ridotto unificato *batch* permette di ottenere dei risultati ottimi con errori medi massimi dell'ordine del 2%;
- il meccanismo ridotto unificato *batch* permette di risparmiare molto tempo nella simulazione rispetto al meccanismo completo di Zhukov, mantenendo degli ottimi risultati.
#### 5.3.3 Simulazione del meccanismo completo in *PSR*

L'utilizzo del reattore PSR ha come obiettivo la simulazione della camera di combustione di un endoreattore in cui si ha un costante flusso di reagenti in ingresso e di gas combusti in uscita. Quì avviene la reazione assunta isobara in condizioni di alta pressione e temperatura.

Si sceglie come caso di analisi: miscela metano-ossigeno con ingresso dei reagenti assunto ideale senza alcun ciclo termodinamico precedente alla temperatura di ingresso  $T_0 = 300 K$  e si decide di effettuare la simulazione per 3 valori di tempo di residenza  $\tau = [0.01, 0.05, 0.1] s$ .

Il reattore viene simulato a pressione costante: i gas di scarico vengono convogliati in un serbatoio collegato alla camera di combustione tramite un regolatore di pressione, mentre la miscela fresca, immagazzinata in un serbatoio a monte, viene dosata al reattore tramite un regolatore di portata. Per favorire l'innesco viene impiegato un iniettore gaussiano di radicali H, la cui portata è data da 4.5, con:

$$a_{\tau_1} = 18 \ kg/s, \ a_{\tau_2} = 5 \ kg/s, \ a_{\tau_3} = 2.5 \ kg/s$$
  
 $b = \frac{fwhm}{2\sqrt{2 \ln(2)}}$   
 $fwhm = 0.2, \ t_0 = 0.3 \ s$ 

tale configurazione permette di modulare la portata di ignizione, evitando variazioni significative nella composizione chimica dei gas reagenti e permettendo una corretta accensione per i diversi tempi di residenza. Di conseguenza, viene predisposto un ulteriore serbatoio a monte contenente radicali Ha  $T_0 = 300 K$ , che verranno iniettati secondo il profilo descritto. Lo schema del reattore è illustrato in Figura 4.21.

La simulazione viene estesa fino a 2s per ciascuna condizione specificata, registrando i valori di equilibrio della temperatura  $T_{eq}$  e delle frazioni molari  $\chi$  delle specie  $CO, CO_2, H_2O, CH_4, O_2 \in OH$ , che serviranno da riferimento.

$p_0$ [bar]	$\phi$	$T_0 \left[ \mathrm{K} \right]$	$ au\left[s ight]$
60	0.5, 1, 1.5	300	0.01,0.05,0.1

Tabella 5.20: Condizioni iniziali per la simulazione del PSR a pressione costante, meccanismo di Zhukov

#### 5.3.4 Riduzione del meccanismo in *PSR*

Per la riduzione del meccanismo nel reattore PSR si segue quanto illustrato in test 4.2.4. Si esegue un'analisi di sensibilità sull'intervallo simulato del meccanismo originale di Zhukov, assegnando ad ogni reazione il massimo valore di sensibilità rilevato e ordinando, per ciascuna condizione, le reazioni in ordine decrescente di sensibilità. Si crea poi un meccanismo ridotto aggiungendo le reazioni più sensibili, partendo da una e iterando fino a trovare il numero minimo di reazioni che permette di soddisfare il target (Figura 4.5). Una volta ottenuti i meccanismi ridotti per ogni condizione di *PSR* si procede all'unificazione (Figura 4.20), si uniscono i set di reazioni minime che assicurano il criterio di tolleranza di ogni condizione e si itera. In questo modo si ottiene il meccanismo unificato ridotto per il *PSR* avente **455 reazioni e** 106 specie. Per ogni valore di  $\phi \in \tau$  si riportano gli andamenti della temperatura all'equilibrio nel *PSR* e, per  $\phi = 1$  e  $\tau = [0.01, 0.05, 0.1] s$  si riporta l'andamento delle frazioni molari nel tempo. I grafici che rappresentano l'andamento della temperatura (Figure 5.17 - 5.20) mostrano il comportamento estremamente accurato del meccanismo ridotto unificato PSR nella previsione della temperatura in camera sia all'equilibrio, ma generalmente durante tutta l'evoluzione. Questo permette di catturare adeguatamente anche la temperatura massima raggiunta che caratterizza il transitorio di accensione.



Figura 5.17: Profilo di temperatura nel tempo, 60 bar e  $\phi = 0.5$ , reattore  $PSR \operatorname{con} \tau = 0.01s$ .



Figura 5.18: Profilo di temperatura nel tempo, 60 bar e  $\phi = [0.5, 1, 1.5]$ , reattore PSR con  $\tau = [0.01, 0.05] s$ .



Figura 5.19: Profilo di temperatura nel tempo, 60 bar e  $\phi = [0.5, 1, 1.5]$ , reattore *PSR* con  $\tau = [0.05, 0.1] s$ . 97



Figura 5.20: Profilo di temperatura nel tempo, 60 bar <br/>e $\phi = [1, 1.5],$ reattorePSR con $\tau = 0.1s.$ 

Per semplicità di rappresentazione si riporta l'andamento delle frazioni molari nel tempo della sola condizione  $\phi = 1$ , per  $\tau = [0.01, 0.05, 0.1] s$ :



Figura 5.21: Andamento delle frazioni molari nel tempo,  $p_0=60\,bar,\,\phi=1$ e $\tau=0.01\,s,$ reattorePSR



Figura 5.22: Andamento delle frazioni molari nel tempo,  $p_0=60\,bar,\,\phi=1$ e $\tau=0.05\,s,$ reattorePSR



Figura 5.23: Andamento delle frazioni molari nel tempo,  $p_0 = 60 \ bar$ ,  $\phi = 1$  e  $\tau = 0.1 \ s$ , reattore PSR

analogamente si possono rappresentare gli andamenti delle frazioni molari nelle altre condizioni. In tutti i casi, il meccanismo ridotto segua fedelmente l'andamento della temperatura e delle frazioni molari nel tempo del meccanismo completo originale.

Meccanismi di reazione per alte pressioni

$\phi$	$\epsilon_{CH_4}$ [%]	$\epsilon_{O_2}$ [%]	$\epsilon_{OH}$ [%]	$\epsilon_{CO}$ [%]	$\epsilon_{H2O}$ [%]	$\epsilon_{CO_2}$ [%]	$\epsilon_T \ [\%]$
0.5	0.036	0.000	0.002	-0.012	0.000	0.002	0.000
1.0	0.515	-0.003	0.001	-0.004	-0.001	0.004	0.000
1.5	4.600	-0.003	0.001	-0.003	-0.002	0.010	0.000
$\phi$	$\epsilon_{CH_4}$ [%]	$\epsilon_{O_2}$ [%]	$\epsilon_{OH}$ [%]	$\epsilon_{CO}$ [%]	$\epsilon_{H2O}$ [%]	$\epsilon_{CO_2}$ [%]	$\epsilon_T \ [\%]$
0.5	7.662	0.000	-0.002	0.004	0.000	-0.001	-0.001
1.0	19.426	0.001	0.000	0.000	-0.001	0.000	-0.001

Tabella 5.21: Errore percentuale sulle frazioni molari e temperatura all'equilibrio nel *PSR* del meccanismo ridotto unificato *PSR* in alto e del meccanismo ridotto Zhukov-Kong in basso, tolleranza 5 % per  $\tau = 0.01 s$ .

Come si osserva dalle tabelle 5.21, 5.22, 5.23, per il meccanismo ridotto unificato PSR gli errori percentuali rispetto al meccanismo originale di Zhukov sono contenuti e rispettano il criterio di tolleranza del 5%. La temperatura e le frazioni molari all'equilibrio sono calcolate in modo quasi esatto con errori massimi dell'ordine del 0.010%, tranne per il metano in cui si raggiunge il 4.6%. Differentemente, il meccanismo ridotto di Zhukov-Kong presenta errori fino al 78% sulla stima della frazione molare di metano all'equilibrio, gli altri valori sono analoghi al meccanismo ridotto in questa tesi.

$\phi$	$\epsilon_{CH4}$ [%]	$\epsilon_{O2}$ [%]	$\epsilon_{OH}$ [%]	$\epsilon_{CO}$ [%]	$\epsilon_{H2O}$ [%]	$\epsilon_{CO2}$ [%]	$\epsilon_T \ [\%]$
0.5	0.036	0.000	0.002	-0.012	0.000	0.002	0.000
1.0	0.515	-0.003	0.001	-0.004	-0.001	0.004	0.000
1.5	4.569	-0.005	-0.001	-0.003	-0.002	0.010	0.000
$\phi$	$\epsilon_{CH_4}$ [%]	$\epsilon_{O_2}$ [%]	$\epsilon_{OH}$ [%]	$\epsilon_{CO}$ [%]	$\epsilon_{H2O}$ [%]	$\epsilon_{CO_2}$ [%]	$\epsilon_T \ [\%]$
$\phi$ 0.5	$\epsilon_{CH_4}  [\%]$ 7.665	$\epsilon_{O_2}  [\%]$ 0.000	$\epsilon_{OH}$ [%] 0.000	$\epsilon_{CO}$ [%] 0.000	$\epsilon_{H2O}$ [%] 0.000	$\epsilon_{CO_2}$ [%] 0.000	$\epsilon_T \ [\%] \\ 0.000$
$\phi \\ 0.5 \\ 1.0$	$\epsilon_{CH_4}$ [%] 7.665 19.421	$\epsilon_{O_2}$ [%] 0.000 0.000	$\epsilon_{OH}$ [%] 0.000 0.000	$\epsilon_{CO}$ [%] 0.000 -0.001	$\epsilon_{H2O}$ [%] 0.000 0.000	$\epsilon_{CO_2}$ [%] 0.000 0.001	$\epsilon_T \ [\%] \ 0.000 \ 0.000$

Tabella 5.22: Errore percentuale sulle frazioni molari e temperatura all'equilibrio nel *PSR* del meccanismo ridotto unificato *PSR* in alto e del meccanismo ridotto Zhukov-Kong in basso, tolleranza 5 % per  $\tau = 0.05 s$ .

$\phi$	$\epsilon_{CH4}$ [%]	$\epsilon_{O2}$ [%]	$\epsilon_{OH}$ [%]	$\epsilon_{CO}$ [%]	$\epsilon_{H2O}$ [%]	$\epsilon_{CO2}$ [%]	$\epsilon_T \ [\%]$
0.5	0.036	0.000	0.002	-0.012	0.000	0.002	0.000
1.0	0.514	-0.003	0.001	-0.004	-0.001	0.004	0.000
1.5	4.525	-0.005	-0.001	-0.003	-0.002	0.010	0.000
$\phi$	$\epsilon_{CH4}$ [%]	$\epsilon_{O2}$ [%]	$\epsilon_{OH}$ [%]	$\epsilon_{CO}$ [%]	$\epsilon_{H2O}$ [%]	$\epsilon_{CO2}$ [%]	$\epsilon_T \ [\%]$
0.5	7.665	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000
1.0	19.411	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.001	0.000
15		0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000

5.3 – Riduzione del meccanismo di Zhukov

Tabella 5.23: Errore percentuale sulle frazioni molari e temperatura all'equilibrio nel *PSR* del meccanismo ridotto unificato *PSR* in alto e del meccanismo ridotto Zhukov-Kong in basso, tolleranza 5% per  $\tau = 0.1 s$ .

Infine, si calcolano i tempi per 9 simulazioni in reattore PSR per i 3 meccanismi:

Meccanismo	$N_R$	$N_S$	$\tau \left[ s  ight]$	t[min]	$G\left[\% ight]$
			0.01	95.62	0
Completo Zhukov	2518	549	0.05	69.53	0
			0.10	81.12	0
			0.01	2.78	-97.1
Ridotto Zhukov-Kong	51	23	0.05	1.76	-97.47
			0.10	1.34	-98.35
			0.01	59.96	-37.3
Ridotto PSR	455	106	0.05	38.60	-44.48
			0.10	32.83	-59.53

Tabella 5.24: Tempi di simulazione del meccanismo ridotto unificato PSR, del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong e del meccanismo completo di Zhukov, 9 simulazioni in reattore PSR a pressione costante.

### 5.3.5 Meccanismo ridotto finale per batch reactor e PSR

Per ottenere il meccanismo ridotto finale sono stati definiti i seguenti requisiti:

- 1. **Batch Reactor**: il meccanismo deve riprodurre, con un errore massimo del  $\pm 3\%$  rispetto al meccanismo completo, sia il tempo di ignizione  $t_{ign}$  che la temperatura massima  $T_{max}$  in un reattore *batch* a pressione costante, per le condizioni operative considerate;
- 2. Perfectly Stirred Reactor (*PSR*): il meccanismo deve riprodurre, con un errore massimo del  $\pm 5\%$  rispetto al meccanismo completo, sia la temperatura di equilibrio  $T_{eq}$  che le frazioni molari delle specie CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$  e OH in un reattore *PSR*, per le condizioni operative considerate.

Si procede quindi all'unificazione dei due meccanismi ridotti: quello sviluppato per il reattore batch (77 reazioni e 29 specie) e quello per il PSR (455 reazioni e 106 specie). Si ottiene così il meccanismo ridotto finale, costituito da **455 reazioni** e **106 specie** rispetto al meccanismo originale completo di Zhukov formato da 2518 reazioni e 549 specie.

## 5.3.6 Risultati e validazione del meccanismo ridotto finale

Si valida ora il meccanismo ridotto unificato finale, confrontando i risultati ottenuti con quelli esatti del meccanismo di Zhukov e quelli del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong. Di seguito vengono riportati per le due tipologie di reattore i seguenti output:

- Batch Reactor: tempo di ignizione  $t_{ign}$  a pressione  $p_0 = 60 \ bar$  al variare di  $T_0 e \phi = 0.5 \div 1.5$ . Per questo caso è riportata anche la temperatura massima  $T_{max}$  al variare di  $\phi$  e temperature iniziali della miscela  $T_0 = [800, 1000, 1200, 1400] K$ . Si rappresentano inoltre gli errori percentuali sulla temperatura massima e sul tempo di ignizione;
- Perfectly Stirred Reactor (*PSR*): si riporta l'andamento delle frazioni molari delle specie *CO*, *CO*<sub>2</sub>, *H*<sub>2</sub>*O*, *OH*, *O*<sub>2</sub>, *CH*<sub>4</sub>, della temperatura  $T_{eq}$  all'equilibrio al variare di  $\phi = 0.5 \div 1.5$  e  $\tau = [0.01, 0.05, 0.1] s$ per  $p_0 = 60 bar$  e gli errori percentuali sulle frazioni molari e sulla temperatura di equilibrio.



Figura 5.24:  $t_{ign}$  al variare di  $T_0 \in \phi$  per  $p_0 = 60 \, bar$ , confronto tra meccanismo ridotto unificato finale, meccanismo di Zhukov-Kong e meccanismo completo di Zhukov.



Figura 5.25:  $T_{max}$  al variare di  $T_0 e \phi$  per  $p_0 = 60 bar$ , confronto tra meccanismo ridotto unificato finale, meccanismo di Zhukov-Kong e meccanismo completo di Zhukov.

Nelle condizioni di temperatura iniziale di  $800 \div 1500 K$  e rapporto di equivalenza  $0.5 \div 1.5$  analizzate, il meccanismo ridotto unificato finale risulta essere molto accurato nella stima del tempo di ignizione e della temperatura massima, in accordo con i dati esatti di Zhukov. Inoltre, per basse temperature, il meccanismo ridotto di Zhukov-Kong è meno preciso del meccanismo ridotto nella valutazione dell'autoaccensione, si osservi la figura 5.24. L'analisi dell'errore percentuale nel *batch reactor* (Figure 5.26, 5.27 e 5.28) permette di osservare che nella valutazione del tempo di ignizione, il meccanismo ridotto è praticamente esatto, mentre il meccanismo ridotto di Zhukov-Kong presenta degli errori anche superiori al 100%. Per il calcolo della temperatura massima, sebbene il meccanismo ridotto presenti un errore superiore, questo è dell'ordine del 0.02 %, quindi trascurabile. Nelle tabelle 5.26 e 5.27 è rappresentato l'errore medio (considerando  $|\epsilon_i|$ ) su  $T_{max}$ ,  $t_{ign} \in \chi_i$  in condizioni stazionarie per ogni caso per i due meccanismi ridotti: ridotto unificato finale e ridotto Zhukov-Kong.



Figura 5.26: Valore assoluto dell'errore percentuale del meccanismo unificato ridotto finale "RF" e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK" su  $t_{ign}$  e  $T_{max}$  al variare di  $T_0 \in \phi$ ,  $p_0 = 60 bar$  (1).



Figura 5.27: Valore assoluto dell'errore percentuale del meccanismo unificato ridotto finale "RF" e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK" su  $t_{ign}$  e  $T_{max}$  al variare di  $T_0 \in \phi$ ,  $p_0 = 60 \ bar$  (2).



Figura 5.28: Valore assoluto dell'errore percentuale del meccanismo unificato ridotto finale "RF" e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK" su  $t_{ign}$  e  $T_{max}$  al variare di  $T_0 \in \phi$ ,  $p_0 = 60 \ bar$  (3).

Anche quì è possibile notare l'affidabilità del meccanismo ridotto unificato finale per la simulazione in *batch reactor* nelle condizioni analizzate, con errori medi massimi trascurabili sul tempo di ignizione e sulla temperatura massima, e del 1.5% sulle frazioni molari in condizioni stazionarie. Di seguito i tempi per 240 simulazioni in reattore *batch* per i 3 meccanismi:

Meccanismo	$N_R$	$N_S$	$t\left[s ight]$	$G\left[\% ight]$
Completo Zhukov	2518	549	818.67	0
Ridotto Zhukov-Kong	51	23	12.58	-98.5
Ridotto unificato finale	455	106	84.06	-89.73

Tabella 5.25: Tempi di simulazione del meccanismo ridotto unificato finale, del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong e del meccanismo completo di Zhukov, 240 simulazioni in reattore *batch* a pressione costante.

$T_0$	$ar{\epsilon}_{O_2} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CH_4}  [\%]$	$\bar{\epsilon}_{CO_2} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CO} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{H2O} \left[\%\right]$	$\bar{\epsilon}_{OH} [\%]$
800	0.33	1.56	0.08	0.23	0.05	0.09
900	0.32	1.54	0.08	0.23	0.05	0.09
1000	0.31	1.52	0.08	0.22	0.05	0.08
1100	0.31	1.49	0.08	0.22	0.05	0.08
1200	0.30	1.46	0.08	0.21	0.05	0.07
1300	0.28	1.40	0.07	0.19	0.05	0.07
1400	0.25	1.33	0.07	0.17	0.04	0.06
1500	0.22	1.24	0.06	0.15	0.04	0.05
$T_0$	$ar{\epsilon}_{O_2} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CH_4}  [\%]$	$\bar{\epsilon}_{CO_2} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CO} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{H2O} \left[\%\right]$	$\bar{\epsilon}_{OH}  [\%]$
<i>T</i> <sub>0</sub> 800	$\bar{\epsilon}_{O_2} \left[\%\right]$ 0.00	$\bar{\epsilon}_{CH_4}  [\%]$ $0.58$	$\bar{\epsilon}_{CO_2} \left[\%\right]$ $0.00$	$\bar{\epsilon}_{CO} \left[\%\right]$ 0.00	$\bar{\epsilon}_{H2O} \left[\%\right]$ $0.00$	$\overline{\epsilon}_{OH} \left[\%\right]$ $0.00$
$T_0$ 800 900	$ar{\epsilon}_{O_2}  [\%] \ 0.00 \ 0.00$	$\bar{\epsilon}_{CH_4}$ [%] 0.58 0.58	$\bar{\epsilon}_{CO_2} [\%]$ 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{CO} [\%]$ 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{H2O}  [\%]$ 0.00 0.00	$ \bar{\epsilon}_{OH}  [\%] $ 0.00 0.00
$T_0$ 800 900 1000	$\bar{\epsilon}_{O_2} [\%]$ 0.00 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{CH_4}$ [%] 0.58 0.58 0.57	$\bar{\epsilon}_{CO_2}$ [%] 0.00 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{CO}$ [%] 0.00 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{H2O}$ [%] 0.00 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{OH} [\%]$ 0.00 0.00 0.00
$     \begin{array}{r}       T_0 \\       800 \\       900 \\       1000 \\       1100     \end{array} $	$\bar{\epsilon}_{O_2} [\%]$ 0.00 0.00 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{CH_4}$ [%] 0.58 0.58 0.57 0.57	$\bar{\epsilon}_{CO_2}$ [%] 0.00 0.00 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{CO}$ [%] 0.00 0.00 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{H2O}$ [%] 0.00 0.00 0.00 0.00	$ \bar{\epsilon}_{OH} [\%]  0.00  0.00  0.00  0.00  0.00 $
$     \begin{array}{r}       T_0 \\       800 \\       900 \\       1000 \\       1100 \\       1200     \end{array} $	$\bar{\epsilon}_{O_2}$ [%] 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{CH_4}$ [%] 0.58 0.58 0.57 0.57 0.57	$\bar{\epsilon}_{CO_2}$ [%] 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{CO}$ [%] 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{H2O}$ [%] 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	$ \bar{\epsilon}_{OH} [\%] $ 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
$     \begin{array}{r}       T_0 \\       800 \\       900 \\       1000 \\       1100 \\       1200 \\       1300     \end{array} $	$\bar{\epsilon}_{O_2}$ [%] 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	$ \bar{\epsilon}_{CH_4} [\%] $ 0.58 0.58 0.57 0.57 0.56 0.56	$\bar{\epsilon}_{CO_2}$ [%] 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{CO}$ [%] 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{H2O}$ [%] 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	$ \bar{\epsilon}_{OH} [\%] $ 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0
$\begin{array}{c} T_0 \\ 800 \\ 900 \\ 1000 \\ 1100 \\ 1200 \\ 1300 \\ 1400 \end{array}$	$\bar{\epsilon}_{O_2}$ [%] 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	$ \bar{\epsilon}_{CH4} [\%] $ 0.58 0.58 0.57 0.57 0.56 0.56 0.55	$\bar{\epsilon}_{CO_2}$ [%] 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.	$\bar{\epsilon}_{CO}$ [%] 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{H2O}$ [%] 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	$ \bar{\epsilon}_{OH} [\%] $ 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0

Meccanismi di reazione per alte pressioni

Tabella 5.26: Errori percentuali medi sulle frazioni molari di  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ , CO,  $H_2O$ , OH al variare di  $\phi = 0.5 \div 1.5$  del meccanismo ridotto unificato finale in alto e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong in basso, rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z",  $p_0 = 60 \text{ bar e } T_0 = [800 : 100 : 1500] \text{ K}.$ 

Il processo di riduzione nel reattore *batch* è stato condotto senza adottare un criterio di tolleranza per le frazioni molari in regime stazionario, il che porta a una stima di  $\chi_i$  meno accurata rispetto al meccanismo ridotto di Zhukov-Kong. È altresì importante osservare che il meccanismo ridotto unificato finale, pur consentendo l'esecuzione di 240 simulazioni in un tempo quasi 10 volte inferiore rispetto al meccanismo completo, garantisce un'elevata accuratezza; al contrario, il meccanismo ridotto di Zhukov-Kong richiede un tempo di calcolo circa 7 volte inferiore a quello del ridotto unificato finale, sebbene ciò comporti una minore precisione nella stima del tempo di ignizione.

$T_0$	$\bar{\epsilon}_{t,ZK} \left[\%\right]$	$\bar{\epsilon}_{T,ZK} [\%]$	$\bar{\epsilon}_{t,rf} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{T,rf}$ [%]
800	157.56	0.00	0.00	0.01
900	40.75	0.00	0.00	0.01
1000	13.71	0.00	0.00	0.01
1100	5.48	0.00	0.00	0.01
1200	1.58	0.00	0.00	0.01
1300	1.78	0.00	0.01	0.01
1400	1.90	0.00	0.01	0.01
1500	1.50	0.00	0.01	0.01

5.3 – Riduzione del meccanismo di Zhukov

Tabella 5.27: Errori percentuali medi dei meccanismi ridotti, unificato finale "rf" e Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo completo Zhukov "Z" al variare di  $\phi = 0.5 \div 1.5$ ,  $p_0 = 60 \, bar$  e  $T_0 = [800 : 100 : 1500] K$ .

Si riportano ora i risultati delle simulazioni in PSR del meccanismo ridotto unificato finale:



Figura 5.29: Temperatura di equilibrio al variare di  $\phi$  per i 3 meccanismi,  $p_0 = 60 \, bar$  e  $\tau = 0.01 \, s$ , reattore PSR



Figura 5.30: Temperatura di equilibrio al variare di  $\phi$  per i 3 meccanismi,  $p_0 = 60 \text{ bar e } \tau = [0.05, 0.1] \text{ s}$ , reattore *PSR*.



Figura 5.31: Temperatura massima al variare di  $\phi$  per i 3 meccanismi,  $p_0 = 60 \text{ bar e } \tau = [0.01, 0.05] \text{ s}$ , reattore *PSR*.



Figura 5.32: Temperatura massima al variare di  $\phi$  per i 3 meccanismi,  $p_0 = 60 \text{ bar e } \tau = 0.1 \text{ s}$ , reattore *PSR*.

Nel contesto delle simulazioni in PSR, il meccanismo ridotto unificato finale dimostra un'accuratezza estremamente elevata nel range di  $\phi = 0.5 \div 1.5$ e per tempi di residenza  $\tau = [0.01, 0.05, 0.1] s$ . In particolare, la stima della temperatura di equilibrio, della temperatura massima e, in generale, del transitorio di accensione risulta notevolmente precisa, pur non essendo stata quest'ultima la finalità principale della riproduzione. Come evidenziato dalla Tabella 5.28, gli errori percentuali medi risultano costantemente inferiori allo 0.1%.

$\tau \left[ s \right]$	$\bar{\epsilon}_{Tmax,rf} \left[\%\right]$	$\bar{\epsilon}_{Tmax,ZK} \left[\%\right]$	$\bar{\epsilon}_{Teq,rf}$ [%]	$\bar{\epsilon}_{Tmax,ZK}$ [%]
0.01	-0.0845	-0.0454	0.001	0.004
0.05	-0.0845	-0.0673	0.002	0.008
0.1	-0.0722	-0.0582	0.001	0.002

Tabella 5.28: Errori percentuali medi al variare di  $\phi = 0.5 \div 1.5$  sulla temperatura massima  $T_{max}$  e sulla temperatura di equilibrio  $T_{eq}$  dei meccanismi: ridotto unificato finale "rf" e ridotto di Zhukov-Kong "ZK" rispetto a quello completo di Zhukov "Z",  $p_0 = 60$  bar, reattore *PSR*.



Figura 5.33: Andamento delle frazioni molari al variare di  $\phi$  per i 3 meccanismi,  $p_0 = 60 \ bar$  e  $\tau = 0.01 \ s$ , reattore *PSR*.



Figura 5.34: Andamento delle frazioni molari al variare di  $\phi$  per i 3 meccanismi,  $p_0 = 60 \, bar$  e  $\tau = 0.05 \, s$ , reattore *PSR*.



Figura 5.35: Andamento delle frazioni molari al variare di  $\phi$  per i 3 meccanismi,  $p_0 = 60 \ bar$  e  $\tau = 0.1 \ s$ , reattore *PSR*.



Figura 5.36: Errore percentuale sulla temperatura di equilibrio al variare di  $\phi$  del meccanismo ridotto unificato finale "rf" e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo originale di Zhukov "Z",  $p_0 = 60 \ bar$  e  $\tau = [0.01, \ 0.05] \ s.$ 



Figura 5.37: Errore percentuale sulla temperatura di equilibrio  $T_{eq}$  e sulla temperatura massima  $T_{max}$  al variare di  $\phi$  del meccanismo ridotto unificato finale "rf" e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo originale di Zhukov "Z",  $p_0 = 60 \text{ bar e } \tau = [0.01, 0.1] \text{ s.}$ 



Figura 5.38: Errore percentuale sulla temperatura massima  $T_{max}$  al variare di  $\phi$  del meccanismo ridotto unificato finale "rf" e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo originale di Zhukov "Z",  $p_0 = 60 \ bar$  e  $\tau = [0.05, 0.1] \ s$ .



Errore percentuale sulle frazioni molari,  $\tau = 0.01$ 

Figura 5.39: Errore percentuale sulle frazioni molari al variare di  $\phi$  del meccanismo ridotto unificato finale "rf" e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo originale di Zhukov "Z",  $p_0 = 60 \text{ bar e } \tau = 0.01 \text{ s.}$ 



Errore percentuale sulle frazioni molari,  $\tau = 0.05$ 

Figura 5.40: Errore percentuale sulle frazioni molari al variare di  $\phi$  del meccanismo ridotto unificato finale "rf" e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo originale di Zhukov "Z",  $p_0 = 60 \, bar$  e $\tau = 0.05 \, s.$ 



Errore percentuale sulle frazioni molari,  $\tau = 0.1$ 

Figura 5.41: Errore percentuale sulle frazioni molari al variare di  $\phi$  del meccanismo ridotto unificato finale "rf" e del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK" rispetto al meccanismo originale di Zhukov "Z",  $p_0 = 60 \, bar \, e \, \tau = 0.1 \, s$ .

$\phi$	$\epsilon_{O_2}[\%]$	$\epsilon_{CH_4}$ [%]	$\epsilon_{CO_2}[\%]$	$\epsilon_{CO}[\%]$	$\epsilon_{H_2O}[\%]$	$\epsilon_{OH}$ [%]
0.5	0.00	7.66	0.00	0.00	0.00	0.00
0.6	0.00	8.75	0.00	0.00	0.00	0.00
0.7	0.00	10.31	0.00	0.00	0.00	0.00
0.8	0.00	12.44	0.00	0.00	0.00	0.00
0.9	0.00	15.35	0.00	0.00	0.00	0.00
1.0	0.00	19.43	0.00	0.00	0.00	0.00
1.1	0.00	25.28	0.00	0.00	0.00	0.00
1.2	0.01	33.81	0.00	0.00	0.00	0.00
1.3	0.01	46.01	0.00	0.00	0.00	0.00
1.4	0.03	61.90	0.00	0.00	0.00	0.01
1.5	0.07	78.72	0.00	0.00	0.00	0.01

Meccanismi di reazione per alte pressioni

Tabella 5.29: Errori percentuali sulle frazioni molari per il meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK",  $p_0 = 60 \, bar$  e  $\tau = 0.01 \, s$ , reattore *PSR*.

$\phi$	$\epsilon_{O_2}[\%]$	$\epsilon_{CH_4}$ [%]	$\epsilon_{CO_2}[\%]$	$\epsilon_{CO}[\%]$	$\epsilon_{H_2O}[\%]$	$\epsilon_{OH}[\%]$
0.5	0.00	0.04	0.00	-0.01	0.00	0.00
0.6	0.00	0.07	0.00	-0.01	0.00	0.00
0.7	0.00	0.12	0.00	-0.01	0.00	0.00
0.8	0.00	0.21	0.00	-0.01	0.00	0.00
0.9	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00
1.0	0.00	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00
1.1	0.00	0.82	0.01	0.00	0.00	0.00
1.2	0.00	1.38	0.01	0.00	0.00	0.00
1.3	-0.01	2.35	0.01	0.00	0.00	0.00
1.4	0.00	3.66	0.01	0.00	0.00	0.00
1.5	0.00	4.60	0.01	0.00	0.00	0.00

Tabella 5.30: Errori percentuali sulle frazioni molari per il meccanismo ridotto unificato finale "rf",  $p_0 = 60 bar e \tau = 0.01 s$ , reattore *PSR*.

$\phi$	$\epsilon_{O_2}[\%]$	$\epsilon_{CH_4}[\%]$	$\epsilon_{CO_2}[\%]$	$\epsilon_{CO}[\%]$	$\epsilon_{H_2O}[\%]$	$\epsilon_{OH}$ [%]
0.5	0.00	7.66	0.00	0.00	0.00	0.00
0.6	0.00	8.75	0.00	0.00	0.00	0.00
0.7	0.00	10.31	0.00	0.00	0.00	0.00
0.8	0.00	12.44	0.00	0.00	0.00	0.00
0.9	0.00	15.35	0.00	0.00	0.00	0.00
1.0	0.00	19.42	0.00	0.00	0.00	0.00
1.1	0.00	25.26	0.00	0.00	0.00	0.00
1.2	0.00	33.76	0.00	0.00	0.00	0.00
1.3	0.00	45.87	0.00	0.00	0.00	0.00
1.4	0.01	61.60	0.00	0.00	0.00	0.00
1.5	0.01	78.22	0.00	0.00	0.00	0.00

5.3 – Riduzione del meccanismo di Zhukov

Tabella 5.31: Errori percentuali sulle frazioni molari per il meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK",  $p_0 = 60 \ bar$  e  $\tau = 0.05 \ s$ , reattore *PSR*.

$\phi$	$\epsilon_{O_2}[\%]$	$\epsilon_{CH_4}[\%]$	$\epsilon_{CO_2}[\%]$	$\epsilon_{CO}[\%]$	$\epsilon_{H_2O}[\%]$	$\epsilon_{OH}[\%]$
0.5	0.00	0.04	0.00	-0.01	0.00	0.00
0.6	0.00	0.07	0.00	-0.01	0.00	0.00
0.7	0.00	0.12	0.00	-0.01	0.00	0.00
0.8	0.00	0.21	0.00	-0.01	0.00	0.00
0.9	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00
1.0	0.00	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00
1.1	0.00	0.82	0.00	0.00	0.00	0.00
1.2	0.00	1.37	0.01	0.00	0.00	0.00
1.3	0.00	2.34	0.01	0.00	0.00	0.00
1.4	-0.01	3.64	0.01	0.00	0.00	0.00
1.5	0.00	4.57	0.01	0.00	0.00	0.00

Tabella 5.32: Errori percentuali sulle frazioni molari per il meccanismo ridotto unificato finale "rf",  $p_0 = 60 bar e \tau = 0.05 s$ , reattore *PSR*.

$\phi$	$\epsilon_{O_2}[\%]$	$\epsilon_{CH_4}$ [%]	$\epsilon_{CO_2}[\%]$	$\epsilon_{CO}[\%]$	$\epsilon_{H_2O}[\%]$	$\epsilon_{OH}$ [%]
0.5	0.00	7.67	0.00	0.00	0.00	0.00
0.6	0.00	8.75	0.00	0.00	0.00	0.00
0.7	0.00	10.31	0.00	0.00	0.00	0.00
0.8	0.00	12.44	0.00	0.00	0.00	0.00
0.9	0.00	15.35	0.00	0.00	0.00	0.00
1.0	0.00	19.41	0.00	0.00	0.00	0.00
1.1	0.00	25.23	0.00	0.00	0.00	0.00
1.2	0.00	33.68	0.00	0.00	0.00	0.00
1.3	0.00	45.69	0.00	0.00	0.00	0.00
1.4	0.00	61.21	0.00	0.00	0.00	0.00
1.5	0.01	77.54	0.00	0.00	0.00	0.00

Meccanismi di reazione per alte pressioni

Tabella 5.33: Errori percentuali sulle frazioni molari per il meccanismo ridotto di Zhukov-Kong "ZK",  $p_0 = 60 \, bar$  e  $\tau = 0.1 \, s$ , reattore *PSR*.

$\phi$	$\epsilon_{O_2}[\%]$	$\epsilon_{CH_4}$ [%]	$\epsilon_{CO_2}[\%]$	$\epsilon_{CO}[\%]$	$\epsilon_{H_2O}[\%]$	$\epsilon_{OH}[\%]$
0.5	0.00	0.04	0.00	-0.01	0.00	0.00
0.6	0.00	0.07	0.00	-0.01	0.00	0.00
0.7	0.00	0.12	0.00	-0.01	0.00	0.00
0.8	0.00	0.21	0.00	-0.01	0.00	0.00
0.9	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00
1.0	0.00	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00
1.1	0.00	0.82	0.00	0.00	0.00	0.00
1.2	0.00	1.37	0.01	0.00	0.00	0.00
1.3	0.00	2.33	0.01	0.00	0.00	0.00
1.4	-0.01	3.61	0.01	0.00	0.00	0.00
1.5	-0.01	4.52	0.01	0.00	0.00	0.00

Tabella 5.34: Errori percentuali sulle frazioni molari per il meccanismo ridotto unificato finale "rf",  $p_0 = 60 bar e \tau = 0.1 s$ , reattore *PSR*.

$\tau \left[ s \right]$	$\bar{\epsilon}_{O_2} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CH_4}  [\%]$	$\bar{\epsilon}_{CO_2} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CO} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{H_2O}\left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{OH} [\%]$
0.01	0.00	1.28	0.00	0.00	0.00	0.00
0.05	0.00	1.27	0.00	0.00	0.00	0.00
0.1	0.00	1.27	0.00	0.00	0.00	0.00
$\tau \left[ s  ight]$	$ar{\epsilon}_{O_2} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CH_4} \left[\%\right]$	$\bar{\epsilon}_{CO_2} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{CO} \left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{H_2O}\left[\% ight]$	$\bar{\epsilon}_{OH} [\%]$
$\frac{\tau \left[s\right]}{0.01}$	$\bar{\epsilon}_{O_2} \left[\%\right]$ 0.01	$\bar{\epsilon}_{CH_4}  [\%]$ 29.06	$\bar{\epsilon}_{CO_2} [\%]$ $0.00$	$\bar{\epsilon}_{CO} \left[\%\right]$ 0.00	$\bar{\epsilon}_{H_2O} \left[\%\right]$ $0.00$	$\overline{\epsilon}_{OH} \left[\%\right]$ 0.00
$ au [s] \\ 0.01 \\ 0.05 \\  ext{}$	$\bar{\epsilon}_{O_2}  [\%]$ 0.01 0.00	$\bar{\epsilon}_{CH_4} [\%]$ 29.06 28.97	$\bar{\epsilon}_{CO_2} [\%]$ 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{CO} [\%]$ 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{H_2O}  [\%]$ 0.00 0.00	$\bar{\epsilon}_{OH}  [\%]$ 0.00 0.00

5.3 – Riduzione del meccanismo di Zhukov

Tabella 5.35: Errori percentuali medi al variare di  $\phi = 0.5 \div 1.5$  sulle frazioni molari dei meccanismi: ridotto unificato finale "rf" in alto e ridotto di Zhukov-Kong "ZK" in basso, rispetto a quello completo di Zhukov "Z",  $p_0 = 60$  bar, reattore *PSR*.

Nella stima delle frazioni molari all'equilibrio, il meccanismo ridotto unificato finale presenta degli errori medi massimi su  $\chi_{CH_4}$  dell'ordine di 1.28 %, mentre gli errori commessi sulle altre specie sono trascurabili. Il meccanismo di Zhukov-Kong, differentemente, presenta errori percentuali medi maggiori su  $\chi_{CH_4}$ , fino al 29.06 %. Infine , i tempi per 33 simulazioni in *PSR* per i 3 meccanismi sono:

Meccanismo	$N_R$	$N_S$	t[min]	$G\left[\% ight]$
Completo Zhukov	2518	549	824.32	0
Ridotto Zhukov-Kong	51	23	15.60	-98.11
Ridotto unificato finale	455	106	430.12	-47.82

Tabella 5.36: Tempi di simulazione del meccanismo ridotto unificato finale, del meccanismo ridotto di Zhukov-Kong e del meccanismo completo di Zhukov, 33 simulazioni in reattore PSR a pressione costante.

In definitiva, si può affermare che:

• il meccanismo ridotto unificato finale consente di determinare con elevata precisione i tempi di ignizione e la temperatura massima nel reattore *batch*, rispettando il criterio di tolleranza del 3% e riducendo sensibilmente i tempi di simulazione rispetto al meccanismo completo; • lo stesso approccio permette di stimare accuratamente la temperatura di equilibrio, le frazioni molari e la temperatura massima nel reattore PSR, aderendo al criterio di tolleranza del 5% e ottenendo una significativa diminuzione dei tempi di calcolo rispetto al meccanismo completo.

### Capitolo 6

# Conclusioni e sviluppi futuri

#### 6.1 Conclusioni

Nel corso di questa tesi sono state esplorate diverse strategie di riduzione dei meccanismi di reazione, con un'attenzione particolare all'applicazione dell'analisi di sensibilità. Sebbene non rappresenti l'unica metodologia disponibile, l'approccio adottato ha dimostrato una notevole efficacia nel raggiungimento degli obiettivi prefissati. I meccanismi di reazione, fondamentali per la modellizzazione dei processi di combustione in endoreattori a propellenti liquidi, sono intrinsecamente complessi e richiedono un elevato impiego di risorse computazionali. La riduzione dei meccanismi si configura, pertanto, come una soluzione indispensabile, in grado di garantire risparmi significativi in termini di tempo di simulazione, pur mantenendo un livello di accuratezza adeguato per le analisi preliminari.

Il lavoro svolto, pur limitandosi alle simulazioni 0D in reattori *batch* e PSR, ha evidenziato l'efficacia del metodo nel garantire accuratezza e risparmio computazionale, aprendo la possibilità di applicarlo anche a contesti più complessi, come analisi 1D e multi-dimensionali. È emerso, inoltre, che l'incremento del numero di reazioni ritenute più impattanti contribuisce ad aumentare l'accuratezza dei modelli, ma comporta al contempo un maggior costo computazionale. Questo evidenzia la necessità di un attento *trade-off* tra ciò che si intende ottenere e il tempo a disposizione per le simulazioni, poiché in alcune aree potrebbe essere preferibile una maggiore fedeltà dei risultati a scapito della rapidità, mentre in altre si potrebbe optare per una
simulazione più veloce con una precisione leggermente ridotta.

Nell'ambito della strategia di riduzione proposta, si osserva inoltre che l'unificazione di più meccanismi ridotti, finalizzata a garantire un funzionamento multifunzionale su diverse condizioni operative, comporta inevitabilmente un aumento della dimensione minima del meccanismo ridotto, con il conseguente incremento del costo computazionale. Di conseguenza, risulta spesso più vantaggioso disporre di differenti meccanismi ridotti, ciascuno ottimizzato per specifici range operativi, così da operare in maniera adattativa e selezionare di volta in volta la riduzione più adatta alla condizione in esame, minimizzando in tal modo le risorse di calcolo necessarie.

Infine, la tecnica di analisi di sensibilità, applicata in questa tesi per riprodurre fedelmente determinate grandezze, si conferma uno strumento versatile che può essere esteso ad ulteriori tipologie di simulazione, offrendo la possibilità di modulare la strategia di riduzione in base alle esigenze specifiche dell'analisi. In conclusione, questo lavoro ha fornito una solida base per la riduzione della complessità computazionale dei modelli cinetici, delineando le premesse per futuri sviluppi che potranno contribuire in modo significativo al progresso nel campo della modellizzazione dei processi di combustione.

## 6.2 Sviluppi futuri

Guardando al futuro, molteplici prospettive di sviluppo potrebbero ampliare e perfezionare il lavoro qui presentato. Un primo passo consiste nell'estensione delle strategie di riduzione alle simulazioni 1D e multi-dimensionali, contesti in cui la crescente complessità del sistema impone tecniche computazionali ancor più efficienti, soprattutto quando il numero di reazioni e specie chimiche si fa considerevole.

Un possibile avanzamento riguarda l'impiego di algoritmi di ottimizzazione [5] e metodologie *multifidelity* [18], che consentano di combinare in modo dinamico modelli di diversa risoluzione o complessità, bilanciando con maggior flessibilità accuratezza e rapidità di calcolo. Tale approccio si rivelerebbe particolarmente vantaggioso nelle fasi transitorie, ossia nei periodi iniziali in cui il sistema evolve rapidamente e le variabili subiscono cambiamenti significativi, richiedendo una risoluzione temporale elevata che, tuttavia, può comportare un notevole incremento dei tempi di elaborazione. Sfruttando e combinando diverse strategie di riduzione in maniera adattiva, sarebbe poi possibile costruire meccanismi specializzati per specifiche applicazioni o range operativi, minimizzando ulteriormente i costi computazionali, anche in fase di riduzione stessa, poichè fare calcoli di sensibilità in ogni istante di tempo durante tutta la simulazione risulta essere particolarmente oneroso.

Parallelamente, l'adozione di dati sperimentali per validare e calibrare i modelli ridotti ne accrescerebbe la robustezza, ampliandone il campo di applicazione e rendendone più solide le previsioni. In quest'ottica, l'interfaccia tra meccanismi ridotti e simulazioni CFD (Computational Fluid Dynamics) offrirebbe notevoli vantaggi: da un lato consentirebbe di indagare la dinamica in spazi multidimensionali con tempi di calcolo contenuti, dall'altro renderebbe possibile la valutazione preliminare delle prestazioni di un endoreattore a propellente liquido in modo più rapido, soprattutto in fasi progettuali iniziali.

Da ultimo, un filone di ricerca particolarmente promettente riguarda l'introduzione di tecniche di apprendimento automatico per identificare in modo automatico i parametri critici e ottimizzare l'intero processo di riduzione. Grazie a reti neurali, si potrebbe accelerare la definizione dei meccanismi ridotti, migliorare la capacità di adattarsi a condizioni operative eterogenee e, conseguentemente, garantire simulazioni ulteriormente efficienti.

In questo scenario, il presente lavoro costituirebbe la base per un sistema di modellizzazione sempre più versatile, in grado di affrontare problemi di combustione via via più complessi, offrendo soluzioni affidabili, accurate e sufficientemente rapide a supporto della ricerca e dell'industria.

## Bibliografia

- [1] Uri M Ascher, Steven J Ruuth, and Raymond J Spiteri. Implicit-explicit runge-kutta methods for time-dependent partial differential equations. *Applied Numerical Mathematics*, 25(2-3):151–167, 1997.
- [2] Holger Burkhardt, Martin Sippel, Armin Herbertz, and Josef Klevanski. Kerosene vs. methane: a propellant tradeoff for reusable liquid booster stages. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 41(5):762–769, 2004.
- [3] John Charles Butcher. Numerical methods for ordinary differential equations. John Wiley & Sons, 2016.
- [4] K Chung. Law. combustion physics. New York, 2006.
- [5] Lionel Elliott, Derek B Ingham, Adrian G Kyne, Nicolae S Mera, Mohamed Pourkashanian, and Christopher W Wilson. Reaction mechanism reduction and optimization using genetic algorithms. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(4):658–667, 2005.
- [6] Thomas Fiala and Thomas Sattelmayer. Nonpremixed counterflow flames: scaling rules for batch simulations. *Journal of Combustion*, 2014(1):484372, 2014.
- [7] Emden R Gansner and Stephen C North. An open graph visualization system and its applications to software engineering. *Software: practice* and experience, 30(11):1203–1233, 2000.
- [8] RG Gilbert, K\_ Luther, and J Troe. Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. ii. weak collision rate constants. *Berichte* der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 87(2):169–177, 1983.
- [9] Irvin Glassman, Richard A Yetter, and Nick G Glumac. *Combustion*. Academic press, 2014.
- [10] David G. Goodwin, Harry K. Moffat, Ingmar Schoegl, Raymond L. Speth, and Bryan W. Weber. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. https://www.cantera.org, 2023. Version 3.0.0.

- [11] D Haeseler, V Bombelli, P Vuillermoz, R Lo, T Marée, and F Caramelli. Green propellant propulsion concepts for space transportation and technology development needs. In Proceedings of the 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion (ESA SP-557). 7-8 June 2004, Chia Laguna (Cagliari), Sardinia, Italy. Editor: A. Wilson. Published on CDROM., id. 4.1, volume 557, 2004.
- [12] Oskar J Haidn. Advanced rocket engines. Advances on propulsion technology for high-speed aircraft, 1:6–1, 2008.
- [13] John D Hunter. Matplotlib: A 2d graphics environment. Computing in science & engineering, 9(03):90–95, 2007.
- [14] Dieter K Huzel and David H Huang. Design of liquid propellant rocket engines second edition. Technical report, 1967.
- [15] Matthew Juniper, Nasser Darabiha, and Sébastien Candel. The extinction limits of a hydrogen counterflow diffusion flame above liquid oxygen. *Combustion and flame*, 135(1-2):87–96, 2003.
- [16] Robert J Kee, Michael E Coltrin, and Peter Glarborg. *Chemically reacting flow: theory and practice.* John Wiley & Sons, 2005.
- [17] Robert J Kee, Fran M Rupley, and James A Miller. Chemkin-ii: A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. Technical report, Sandia National Lab.(SNL-CA), Livermore, CA (United States), 1989.
- [18] Yu-Ting Liu, Chuan-Yu Wu, Tao Chen, and Yuan Yao. Multi-fidelity surrogate modeling for chemical processes with physics-informed neural networks. In *Computer Aided Chemical Engineering*, volume 52, pages 57–63. Elsevier, 2023.
- [19] Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, Jr. William C. Gardiner, Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin. GRI-Mech 3.0, 2013.
- [20] George P Sutton and Oscar Biblarz. Rocket propulsion elements. John Wiley & Sons, 2011.
- [21] Hiroshi Tsuji. Counterflow diffusion flames. Progress in energy and combustion science, 8(2):93–119, 1982.
- [22] D Urzica and E Gutheil. Counterflow combustion modeling of ch4/air and ch4/o2 including detailed chemistry. *Italy: ILASS*, 2008.
- [23] J. Warnatz, U. Maas, and R.W. Dibble. Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation. Springer Berlin Heidelberg, 2006.

- [24] Christopher R Webster, Paul R Mahaffy, Sushil K Atreya, Gregory J Flesch, Michael A Mischna, Pierre-Yves Meslin, Kenneth A Farley, Pamela G Conrad, Lance E Christensen, Alexander A Pavlov, et al. Mars methane detection and variability at gale crater. *Science*, 347(6220):415–417, 2015.
- [25] Victor P. Zhukov. Kinetic model of alkane oxidation at high pressure from methane to n-heptane. *Combustion Theory and Modelling*, 13(3):427–442, 2009.
- [26] Victor P Zhukov, VA Sechenov, and A Yu Starikovskii. Autoignition of a lean propane-air mixture at high pressures. *Kinetics and catalysis*, 46:319–327, 2005.
- [27] Victor P. Zhukov, Vladislav A. Sechenov, and Andrey Yu Starikovskii. Autoignition of n-decane at high pressure. *Combustion and Flame*, 153(1-2):130–136, 2008.
- [28] V.P. Zhukov and A.F. Kong. A compact reaction mechanism of methane oxidation at high pressures. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 43(1):62–78, 2018.