

**ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITA' DI BOLOGNA**

**SCUOLA DI INGEGNERIA**

Sede di Forlì

Corso di Laurea in  
**INGEGNERIA AEROSPAZIALE**  
Classe L-9

**ELABORATO FINALE DI LAUREA in**  
Propulsione Aerospaziale

**Analisi della dipendenza del tempo di ritardo  
all'autoaccensione da temperatura, pressione e rapporto di  
miscela**

CANDIDATO  
Vittorio Baraldi

RELATORE:  
Fabrizio Ponti

Anno Accademico 2018/2019



## Abstract

Nel seguente elaborato si analizza il tempo di ritardo dell'autoaccensione di miscele per motori a pistoni a diversi valori di rapporto aria/combustibile ( $\lambda$ ) in condizioni differenti di temperatura iniziale, pressione iniziale, numero di ottano e altri parametri.

In particolare si vuole analizzare l'influenza di pressione, temperatura e rapporto  $\lambda$  sul TRA con relativi grafici ed eventuali formule che ne colleghino le dipendenze. Per fare questo si fa riferimento a esperimenti già utilizzati e a dati sperimentali raccolti in diverse situazioni per giungere a conclusioni finali che integrino i risultati già ottenuti.

In particolare si utilizzano modelli di cinetica chimica (CHEMKIN) che riproducano il più fedelmente possibile tubi di shock o simili. Gli esperimenti condotti non computazionalmente sono stati svolti utilizzando riproduzioni di shock tubes o simili, oppure motori monocilindrici HCCI. Di particolare interesse sarà anche la sensibilità del carburante, direttamente collegata al potere antidetonante del combustibile stesso.

## Introduzione

Definiamo il tempo di ritardo dell'autoaccensione come il tempo trascorso il quale il combustibile all'interno di una miscela posta all'interno di un cilindro si accende spontaneamente in diversi punti o 'spot', portando a un brusco aumento del gradiente di pressione e ad un conseguente combustione ruvida del motore. L'autoaccensione avviene per via del fatto che la temperatura aumenta eccessivamente superando la temperatura di autoaccensione (la quale dipende dalla miscela). Questa condizione prende il nome di detonazione o 'knocking'. Il knocking non interessa tutta la porzione di miscela non ancora raggiunta dal fronte di fiamma della combustione ma bensì piccole zone dette centri esotermici che possono essere parti di cattiva diluizione aria/miscela oppure parti che vengono riscaldate dai gas residui del ciclo precedente.

Per evitare il knocking è necessario che il tempo di combustione ( $T_c$ ) sia inferiore al tempo di ritardo ( $T_r$ ). La rilevazione del knocking all'interno di un motore a pistoni viene effettuata tramite analisi di frequenze e tale fenomeno è tipicamente caratterizzato da un secco rumore metallico. Il knocking infatti produce delle onde e vibrazioni che possono essere rilevate applicando determinati filtri passa-alto all'interno di una fascia di frequenze ben definita (5-20 kHz).

Nel seguente elaborato si analizzano esperimenti condotti su miscele di vario genere utilizzando modelli di cinetica chimica con lo scopo di far avvenire detonazione a diverse condizioni di temperatura iniziale, pressione iniziale, angolo di rotazione dell'albero motore, rapporto  $\lambda$ , numero di ottano e percentuale di miscelazione con altre molecole (etanolo). E' risultato nello specifico che il TRA aumenta con la diminuzione di pressione e temperatura, parametri ai quali verrà poi legato da una legge empirica. Il rapporto  $\lambda$  influisce positivamente sul TRA in quanto questi aumenta all'aumentare della quantità d'aria nella miscela. Inoltre, per diluizioni con etanolo si vede come

fino a un dato valore di temperatura interna (950-1000K) il TRA aumenti per poi diminuire oltre tale valore. Per altre influenze si rimanda agli esperimenti esposti nei capitoli seguenti, che sono di interesse marginale per l'elaborato in questione. Introduciamo il parametro  $\phi$  utilizzato negli esperimenti tale per cui  $\phi=1/\lambda$  e che rappresenta nello specifico il rapporto fra combustibile su ossidante e combustibile su ossidante in valore stechiometrico. In formula

$$\phi = \frac{(m_{fuel}/m_{ox})}{(m_{fuel}/m_{ox})_{st}} \quad (\text{eq.1})$$

Importante accennare anche il concetto di scala ottanica e numero di ottano utilizzato in seguito. Il numero di ottano in particolare è l'indice di resistenza alla detonazione di una miscela, o poter anti-detonante. La scala ottanica va da 0 (normaleptano) a 100 (isottano). La verifica del numero ottanico viene effettuato utilizzando un motore a 4 tempi monocilindrico a rapporto di compressione variabile (tramite testata mobile) utilizzando inizialmente la benzina il cui numero di ottano deve essere determinato e aumentando il rapporto di compressione finché non si raggiunge detonazione. A questo punto viene mantenuto il rapporto di compressione critico e si fa funzionare il motore con una miscela pura di isottano al quale viene aggiunto gradualmente normaleptano, finché non si incorre nuovamente nella detonazione. In base alla percentuale di isottano e normaleptano all'interno della miscela si conosce esattamente il numero di ottano della benzina utilizzata inizialmente. In particolare il numero di ottano è un numero che varia da 1 a 100 e rappresenta la quantità di isottano presente in miscela (per dare un'idea, la benzina commerciale ha un numero di ottano di 95 RON). Risulta importante distinguere le diverse tipologie di scala. Ne verranno nominate 2 nel corso di questo elaborato: il RON (Research Octane Number) è la prova che consiste nel verificare il numero di ottano in un motore a freddo con il metodo appena descritto; il MON (Motor Octane Number) è una prova più severa, dove il motore di prova è il medesimo del sistema RON, ma viene testato sotto carico, con il motore ad un regime di rotazione superiore, inoltre l'anticipo d'accensione è più alto rispetto al metodo RON, per testare il potere antidetonante (per completezza, la benzina commerciale è caratterizzata da 85 MON). Si verifica che miscele ad alta sensibilità possiedono potere antidetonante maggiore, definita la sensibilità come la differenza tra RON e MON

$$S = RON - MON \quad (\text{eq.2})$$

Analizzeremo nell'elaborato anche la sensibilità in quanto per verificarne l'efficacia si utilizzano gli stessi modelli di cinetica chimica confrontando in particolare proprio il tempo di ritardo dell'autoaccensione e gli intermedi di reazione, ossia quelle entità molecolari che i reagenti formano in una reazione chimica e che possono poi reagire ulteriormente a formare ulteriori intermedi o i prodotti finali della reazione, questo perché generalmente si tratta di reazioni che avvengono in più stadi.

## Indice generale

Sommario.....	2
Introduzione.....	2
1 Cenni a esperimenti precedenti.....	4
2 Analisi di carburanti.....	7
2.1 Scala della pressione.....	7
2.2 normaleptano.....	9
2.3 Benzina e surrogati.....	9
2.4 Influenza del rapporto $\phi$ .....	10
3 Autoaccensione della miscela benzina-etanolo/aria.....	11
3.1 Dati dell'esperimento.....	11
3.2 Effetti della temperatura e dell'etanolo.....	11
3.3 Effetto della pressione.....	13
3.4 Effetto del rapporto aria/combustibile.....	14
3.5 Effetto dei gas residui.....	14
4 Analisi specifica della zona NTC.....	16
4.1 Percorsi di reazione.....	16
4.2 Sensibilità.....	17
Bibliografia.....	19

## 1 Cenni a esperimenti precedenti

Varie formule sono state stilate nel corso degli anni per valutare il tempo di ritardo dell'autoaccensione in dipendenza alla temperatura, pressione, ricircolo dei gas di scarico e rapporto aria/miscela. Tutte queste formulazioni hanno in comune il fatto di avere come base di partenza i principi di Arrhenius, quindi hanno tutte una forma del tipo

$$\tau = Ap^{-n} e^{\left(\frac{B}{T}\right)} \quad (\text{eq.3})$$

dove A, n e B sono parametri che dipendono dalla miscela e sono generalmente correlati al numero di ottano, ai componenti chimici della miscela stessa che ne determinano l'energia di attivazione e al rapporto stechiometrico. T e p rappresentano rispettivamente temperatura e pressione.

Douaud e Ezyat [10] hanno condotto esperimenti sulla normale benzina comunemente utilizzata per poterne valutare i parametri, giungendo a una formula finale

$$\tau = 7,29 \cdot 10^{-3} * e^{(4341/T)} * p^{-1.685} \quad (\text{eq.4})$$

Solitamente queste tipologie di andamenti sono il risultato sia di analisi computazionali che di analisi sperimentali, solitamente basate su tubi di shock a determinate condizioni iniziali di temperatura e pressione.

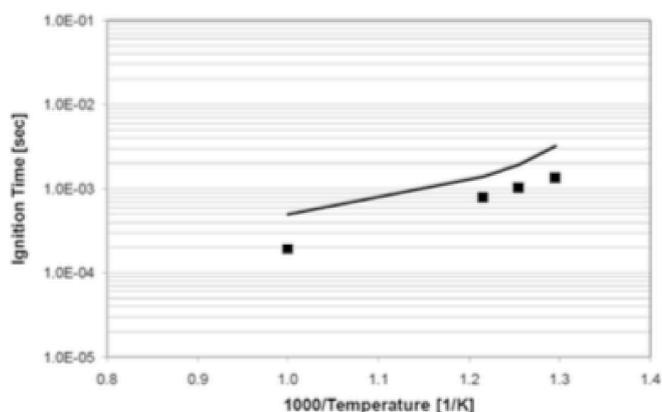
Milpied [11] introdusse per la prima volta analisi sperimentali e computazionali sull'utilizzo dell'etanolo nelle miscele, sostenendo il fatto che l'etanolo possiede un RON sufficientemente alto

da poter incrementare la resistenza anti-detonante della miscela di un 60% in più rispetto alla stessa miscela senza addizione dell'etanolo, tutto ciò grazie al suo elevato calore latente di vaporizzazione. Inoltre, secondo Gulder [12], miscele arricchite di etanolo richiedono uno spark advance minore, anche se su questo punto ci sono opinioni discordanti. Probabilmente la valutazione dipende fortemente dal numero di ottano della miscela e da quanta percentuale di etanolo vi si immette: eccessive quantità possono portare a svantaggi quali la sovraformazione di catene aldeidiche che possono reagire con ioni idrossido (OH) formando CHO, acqua e elementi meno reattivi come l'HO<sub>2</sub> che rendono in generale meno reattiva la miscela e ritardano la combustione.

Ciezki e colleghi [13] eseguirono esperimenti su una pura miscela di normaleptano verificandone la dipendenza dell'autoaccensione da temperatura, pressione e rapporto lambda, verificando la teoria prettamente computazionale precedentemente elaborata da Curran [14] [15]. Gli esperimenti vennero condotti in un range di temperature interne iniziali tra i 600K e i 1350K, tra 3.2 e 42 bar e con un rapporto  $\lambda$  variabile tra 0.3 e 2 (sempre utilizzando shock tubes). Gli esperimenti confermarono le teorie antecedenti portando ai grafici che seguono a pagina 6.

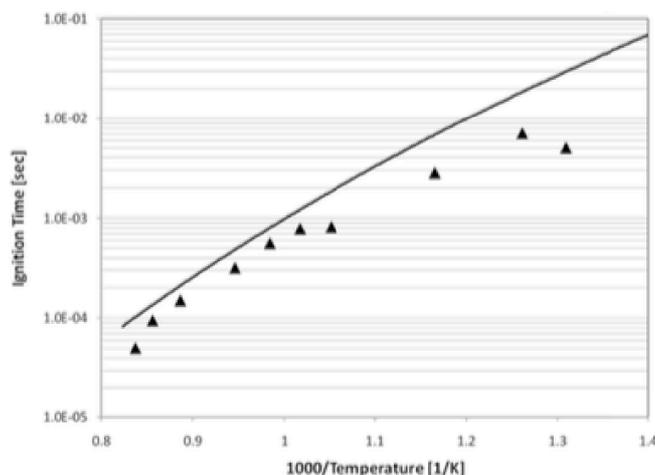
Sull'argomento sono stati inoltre condotti numerosi esperimenti accomunati dall'utilizzo della stessa tipologia di motore HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) il quale prevede un'accensione per compressione alternativa sia a quella classica (diesel) che a quella ad accensione comandata (benzina) di una miscela premixata che viene introdotta poi in camera di combustione. I vantaggi che presenta riguardano principalmente l'efficienza notevolmente incrementata e in secondo luogo le emissioni ridotte. Un altro vantaggio è il fatto teorico di poterlo utilizzare anche con combustibili di tipo benzina, nonostante siano richieste temperature di autoaccensione più alte e quindi più complesse da realizzare.

Nei capitoli seguenti si analizzerà l'andamento grafico del tempo di ritardo dell'autoaccensione rispetto a temperatura, pressione e rapporto di miscela, con influenza di altri parametri, con lo scopo di confermare gli andamenti matematici esplicitati da Douaud e Ezyat e colleghi.



**Figure 1: Comparazione dei dati sperimentali (■) e computazionali (-) del TRA della benzina-95 a 80 bar e  $\phi=1$**

**Figure 2: Comparazione dei dati sperimentali (▲) e computazionali (-) del TRA a 30 bar e  $\phi=1$  (40% etanolo)**



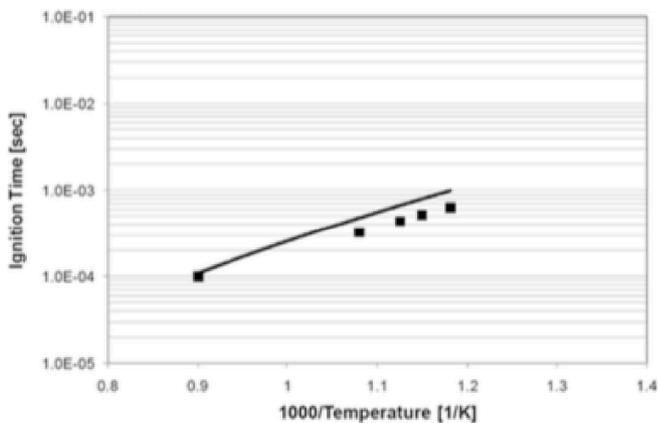


Figure 4: Comparazione dei dati sperimentali (■) e computazionali (-) del TRA della benzina-95 a 120 bar e  $\phi=1$

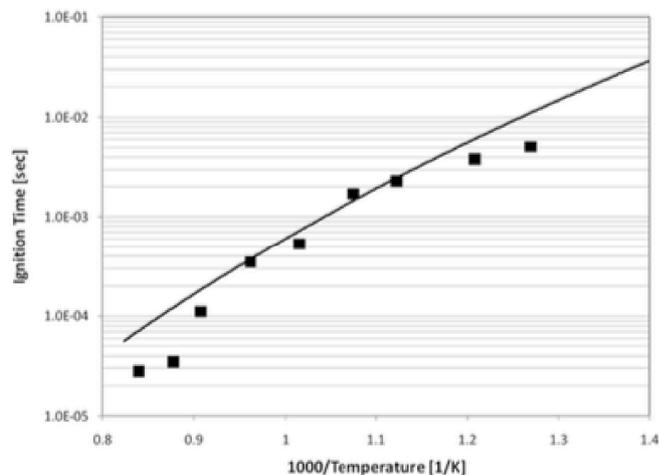


Figure 3: Comparazione dei dati sperimentali (■) e computazionali (-) del TRA a 50 bar e  $\phi=1$  (40% etanolo)

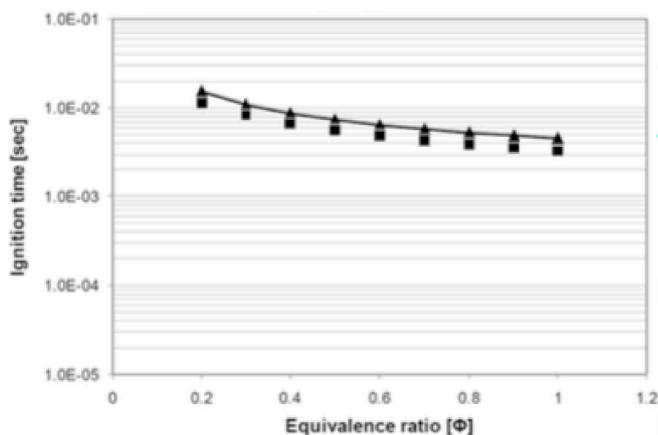


Figure 5: Comparazione dei dati sperimentali (■) e computazionali (▲) del tempo di ritardo dell'autoaccensione per l'isottano alla pressione di 20 bar e 970K per diversi valori di  $\phi$

## 2 Analisi di carburanti

Nella sezione che segue si misura il tempo di ritardo dell'autoaccensione del normaleptano, della benzina tradizionale e di carburanti a diversa composizione percentuale di normaleptano, isotano e toluene. Gli esperimenti sono stati condotti prevalentemente in un tubo di shock attraversato inizialmente da elio ad alta e bassa pressione [22]. In generale le condizioni di funzionamento sono simili a quelle che si ritrovano nei motori HCCI (motori ad accensione per compressione). Si utilizzano 6 trasduttori piezoelettrici collocati assialmente attraverso la sezione del tubo di shock, atti a rilevare la velocità dell'incidenza dell'onda di shock in 5 intervalli differenti per avere la massima accuratezza. La velocità attraverso la sezione di uscita è ottenuta attraverso interpolazione

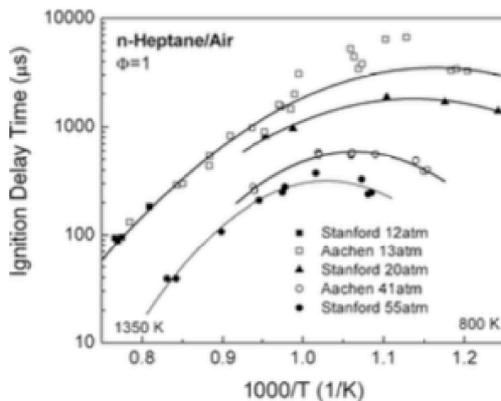
$\phi$	EGR (%)	$T_5$ (K)	$1000/T$ (1/K)	$P_5$ (atm)	$\tau_{ign}$ ( $\mu$ s)	$\phi$	EGR (%)	$T_5$ (K)	$1000/T$ (1/K)	$P_5$ (atm)	$\tau_{ign}$ ( $\mu$ s)
<i>n</i> -Heptane 15–25 atm						<i>n</i> -Heptane 45–60 atm					
1	0	806	1.241	20.0	1377	1	0	909	1.100	53.9	254
1	0	850	1.176	19.9	1653	1	0	923	1.083	60.0	244
1	0	906	1.104	19.8	1836	1	0	926	1.080	60.6	233
1	0	1012	0.988	18.1	944	1	0	932	1.073	55.4	323
1	0	1048	0.954	16.7	854	1	0	985	1.015	48.6	364
Gasoline 15–25 atm						1	0	1007	0.993	57.7	232
1.0	0	986	1.014	23.6	1317	1	0	1013	0.987	53.6	292
1.0	0	1011	0.989	18.7	1395	1	0	1023	0.978	54.2	261
1.0	0	1048	0.954	21.6	908	1	0	1027	0.974	59.1	237
1.0	0	1053	0.950	16.5	1068	1	0	1057	0.946	50.0	194
1.0	0	1153	0.867	23.6	208	1	0	1063	0.941	53.1	179
1.0	0	1158	0.864	17.3	271	1	0	1115	0.897	52.3	102
1.0	0	1280	0.781	15.4	51	Gasoline 45–60 atm					
1.0	20	1014	0.986	17.9	1651	1.0	0	902	1.109	53.4	1558
1.0	20	1048	0.954	18.0	1122	1.0	0	903	1.107	48.1	1299
1.0	20	1081	0.925	17.9	759	1.0	0	929	1.076	54.4	1265
1.0	20	1191	0.840	15.6	241	1.0	0	947	1.056	60.9	890
1.0	30	1042	0.960	18.1	1321	1.0	0	977	1.024	54.0	734
1.0	30	1081	0.925	18.0	841	1.0	0	1015	0.985	54.6	465
1.0	30	1143	0.875	18.3	421	1.0	0	1045	0.957	47.8	355
1.0	30	1160	0.862	16.3	390	1.0	0	1083	0.923	48.6	229
0.5	0	1031	0.970	16.1	1805	0.5	0	988	1.012	49.5	1243
0.5	0	1125	0.889	15.3	661	0.5	0	1111	0.900	45.0	281
0.5	20	1067	0.937	15.8	1445	0.5	20	1091	0.917	46.9	463
0.5	20	1227	0.815	15.5	186	0.5	20	1115	0.897	51.1	341
1.9	0	1023	0.978	16.5	1367	1.6	0	916	1.092	55.2	928
2.1	0	1144	0.874	14.9	411	1.8	0	1048	0.954	53.0	233

**Table 1: Dati sperimentali per il *n*-leptano e la benzina nel range delle alte pressioni dei dati. Analizzeremo nel capitolo solamente il normaleptano e la benzina tradizionale.**

Per le analisi ad alta e bassa temperatura sono stati utilizzati tubi di shock differenti: a basse pressioni (2-11 atm) con un diametro di 15.2 cm e ad alte pressioni (50 atm) con un diametro inferiore (5 cm).

## 2.1 Scala della pressione

Come già affermato nel capitolo 1 la pressione segue un andamento di tipo esponenziale secondo una legge approssimabile a  $p^n$ , dove  $n$  è un numero che dipende strettamente dalla miscela. Anche gli esperimenti di Gauthier [22] hanno portato alle stesse conclusioni, verificando che nei range di bassa temperatura  $n=0,55$  mentre per le alte temperatura  $n=1,64$  (per il normaleptano). Nelle tabelle sottostanti riportiamo i dati sperimentali dei valori del TRA per il n-leptano, la benzina commerciale e alcuni surrogati con composizioni differenti. I valori di  $n$  ricavati vennero già determinati in precedenza da diversi esperimenti con incertezze dell'1-3% da Aachen e Horning.



Come si nota dalla figura 6 i risultati dell'esperimento rilevano in tutti i casi la presenza di una zona NTC (zona a coefficiente negativo di temperatura) e pertanto è necessario separare l'analisi alle basse temperature e alle temperature più alte. La zona NTC si presenta in un range fra i 775K e i 1100 K circa ed è dipendente in particolare dalla tipologia di carburante (quindi dal suo numero di ottano) e in maniera inferiore dalla pressione, come si nota già dai confronti grafici.

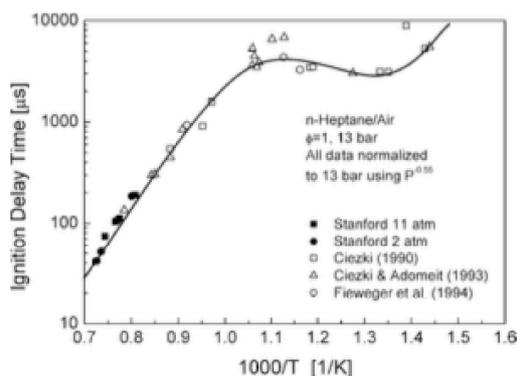
**Figure 6: Comparazione dei risultati sperimentali attuali (Stanford) e quelli di Aachen. Tutti i dati vengono adeguatamente interpolati da polinomi quadratici e l'effetto della pressione sposta solamente la curva senza influenzarne l'andamento.**

$\Phi$	EGR (%)	$T_5$ (K)	$1000/T$ (1/K)	$P_5$ (atm)	$\tau_{ign}$ ( $\mu s$ )
<i>n</i> -Heptane 2 atm					
1.0	0	1249	0.801	1.97	529
1.0	0	1299	0.770	1.89	311
1.0	0	1358	0.736	1.85	152
1.0	0	1378	0.726	1.99	117
<i>n</i> -Heptane 10–12 atm					
1.0	0	1305	0.766	10.62	117
1.0	0	1236	0.809	11.24	207
1.0	0	1299	0.770	10.25	122
1.0	0	1344	0.744	10.27	85
1.0	0	1290	0.775	11.88	118

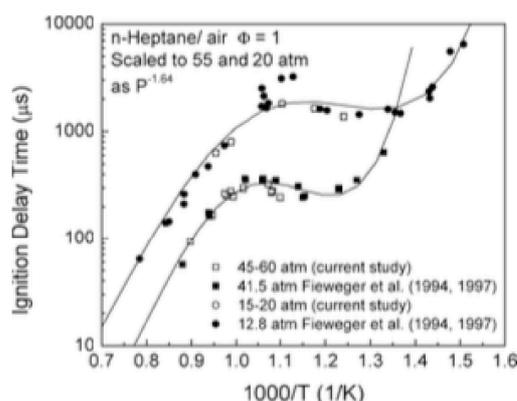
**Table 2: Dati sperimentali per il *n*-leptano alle basse pressioni**

## 2.2 Normaleptano

I grafici che seguono mostrano la valutazione dell'autoaccensione di una miscela *n*-leptano/aria in condizioni stechiometriche a pressioni variabili fra 2 e 11 atm, sotto i 1200 K (figura 8) (zona di bassa pressione). Per effettuare un confronto con i dati di altri esperimenti (Aachen, Ciezki), i dati sperimentali sono stati normalizzati a 13 bar con una scala di pressione di  $p^{-0.55}$ . Risulta evidente che i dati combacino in maniera significativa dando valore alle conclusioni. Nella figura 7 segue la valutazione per temperature sopra i 1200K a sua volta suddiviso in range di pressioni differenti confrontando i risultati ottenuti con esperimenti precedenti, per una miglior accuratezza di valutazione. La scelta di utilizzare il normaleptano (già applicata come abbiamo visto nel capitolo 1 in altri esperimenti) è dovuta al fatto che il *n*-leptano presenta un comportamento molto simile a quello di un carburante tipo diesel per via del numero di cetano identico (56) ed è estremamente più facile da sfruttare nelle sperimentazioni poiché il suo punto di ebollizione è molto più basso rispetto al diesel e quindi viene totalmente eliminato il problema dell'eventuale mancata vaporizzazione completa della miscela.



**Figure 8: Autoaccensione della miscela normaleptano/aria in valore stechiometrico per la zona di bassa pressione**

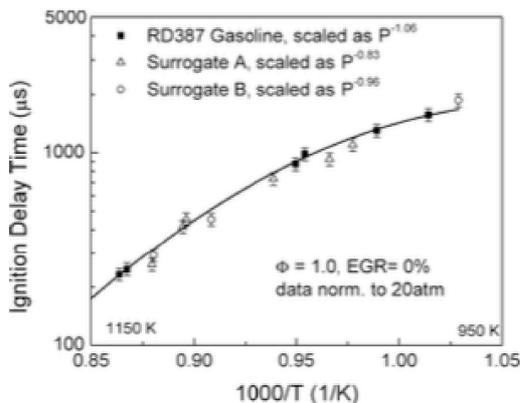


**Figure 7: Autoaccensione della miscela *n*-leptano/aria in valore stechiometrico nella zona di alta pressione e a range differenti di pressione (vedi legenda)**

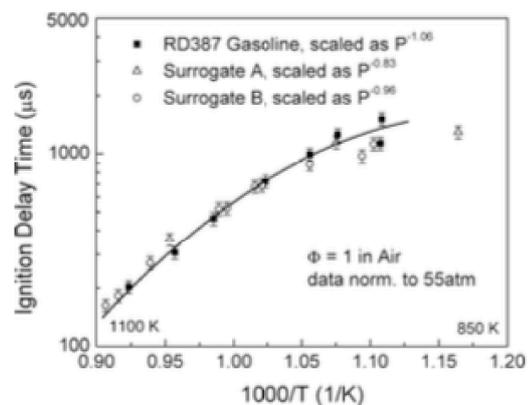
E' interessante notare dai grafici come l'andamento non cambi ma sia solo leggermente più o meno accentuato il flesso della curva a livello della zona NTC. Ciò dipende probabilmente dal fatto che a pressioni più elevate la dipendenza del TRA dalla temperatura nella zona di coefficiente negativo è maggiore e pertanto più evidente a livello grafico.

## 2.3 Benzina e surrogati

Nei grafici che seguono si analizza il confronto fra il tempo di ritardo dell'autoaccensione della normale benzina commerciale paragonata a surrogati ottenuti con variazioni delle percentuali dei componenti (isottano, normaleptano, toluene) attraverso una normalizzazione a due livelli di pressione, corrispondenti a 20 bar per l'analisi alle basse pressioni e 55 bar per la zona ad alta pressione. Come si nota facilmente dai grafici normalizzati anche i surrogati riproducono fedelmente gli andamenti già misurati per la benzina e in generale anche quelli analizzati per il normaleptano nel capitolo 2.2 . La presenza della zona NTC non è rilevata in questa analisi, come si evince dai grafici. Questo perché la raccolta dati si ferma a un determinato valore di temperatura, oltre il quale sarebbe presente il flesso caratteristico della zona NTC. La motivazione più plausibile per questa omissione di dati è che sotto un certo valore di temperatura il tempo di ritardo è talmente alto da non rappresentare più un valore critico del quale tener conto.



**Figure 10: Tempo di ritardo dell'autoaccensione per la benzina ( $P^{-1,05}$ ), surrogato A ( $P^{0,83}$ ) e surrogato B ( $P^{-0,96}$ ) a  $\phi=1$  e alla pressione di 20 atm**

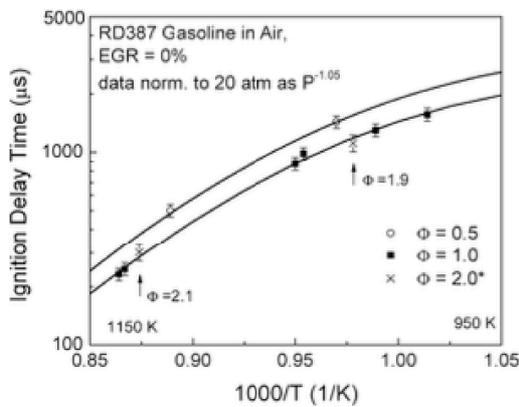


**Figure 9: Tempo di ritardo dell'autoaccensione per la benzina ( $P^{-1,05}$ ), surrogato A ( $P^{-0,83}$ ) e surrogato B ( $P^{-0,96}$ ) a  $\phi=1$  e alla pressione di 55 atm**

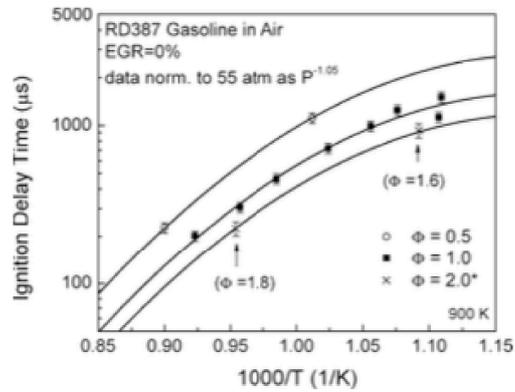
## 2.4 Influenza del rapporto $\phi$

Nei due grafici sottostanti si analizza l'effetto del rapporto  $\phi$  sul tempo dell'autoaccensione per quanto riguarda la benzina. Nelle sperimentazioni si rilevano anche i dati per le miscele surrogate ma anche in questo caso in precedenza le curve combaciano e gli andamenti sono confermati, per questo non verranno esplicitate nei grafici poiché la loro rilevanza consiste semplicemente nel confermare le teorie e i risultati sperimentali ottenuti dalle analisi sulla benzina.

Per valori di miscela magri il tempo di ritardo aumenta, quindi la miscela impiega più tempo ad autoaccendersi. Per quanto riguarda il trend a miscele grasse si vede dal grafico come il parametro  $\phi$  non influisca alle basse pressioni, mentre per quanto riguarda i range ad alta pressione l'influenza sul TRA è molto più evidente.



**Figure 11: Tempo di ritardo dell'autoaccensione per le basse pressioni (15-25 atm). Si nota come a  $\phi=2$  non esista una curva rilevante poiché essa combacia perfettamente con la curva per  $\phi=1$**



**Figure 12: Tempo di ritardo dell'autoaccensione per la zona di alta pressione (45-60 atm). A differenza del range di bassa pressione appare un chiaro andamento per  $\phi=2$**

### 3 Autoaccensione della miscela benzina-etanolo/aria

#### 3.1 Dati dell'esperimento

I risultati che seguiranno nello svolgimento dell'elaborato derivano da esperimenti condotti sul software CHEMKIN [5], atto alla risoluzione di complessi problemi di cinetica chimica e termodinamica. In particolare si utilizza il modello di un reattore omogeneo del software. Nelle simulazioni la miscela utilizzata è composta dal 17% di normaleptano, 63% di isotano e 20% di toluene e la composizione non varia mai. Conseguentemente i valori di RON e MON sono di 88 e 85 rispettivamente (valori quindi che si avvicinano alla benzina comunemente utilizzata quanto basta da poter ritenere i risultati plausibili e applicabili).

Nella seguente tabella vengono indicati i range di pressione iniziale, temperatura iniziale, percentuale di etanolo aggiunta, rapporto aria/combustibile e percentuale di diluizione con i gas residui all'interno dei quali si è deciso di valutare gli andamenti del tempo di ritardo dell'autoaccensione. Per pressione e temperatura iniziali si intende un valore di riferimento dal quale far partire la simulazione. Dati tali valori iniziali si valuta dopo quanto tempo la miscela si autoaccenderà.

Etanolo (%)	Pressione (bar)	Temperatura (K)	Diluizione (%)	Aria/Combustibile ( $\lambda$ )
0, 20, 40, 60, 85	20-60	800-1200	0-32	0.7, 1, 2

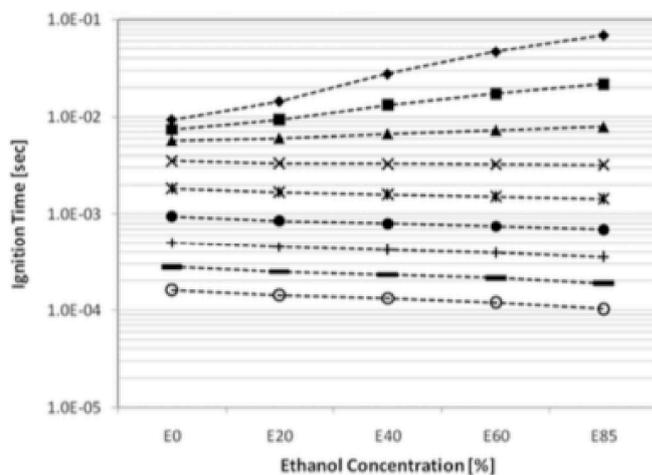
(Tabella 1)

Il modello in questione è rappresentabile nella realtà da un sistema adiabatico a volume costante contenente il carburante e una quantità stechiometrica di aria perfettamente miscelati. Questa situazione si ritiene essere la più vicina alla realizzazione di un tubo di shock o di una Rapid Compression Machine (RCM), dove le condizioni iniziali di temperatura e pressione sono note e si identifica il tempo di ritardo dell'autoaccensione come il punto in cui il gradiente termico è maggiore.

Come già detto, si sceglie di effettuare le rilevazioni aggiungendo etanolo poiché esso possiede altissima sensibilità e quindi potere antidetonante notevole, per questo motivo avrà logicamente effetti positivi sull'autoaccensione.

### 3.2 Effetti della temperatura e dell'etanolo

I grafici seguenti mostrano l'andamento del tempo di ritardo dell'autoaccensione a una pressione costante di 20 bar, a lavaggio perfetto (senza gas residui), a diverse temperature (800-1200K) con lambda stechiometrico e all'aumentare della percentuale di etanolo immessa nella camera di combustione nei range già citati precedentemente. Un grafico è in funzione della temperatura e uno in funzione della percentuale di etanolo, come indicato. Nella figura 13 la temperatura varia in maniera decrescente dalla curva più in basso a quella più in alto.



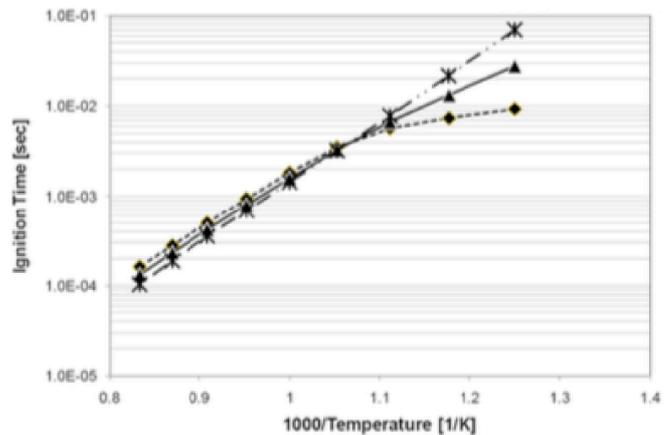
**Figure 13: Effetto della variazione di etanolo percentuale sul tempo dell'autoaccensione alla pressione di 20 bar,  $\phi=1$  e con percentuali irrisorie di gas residui**

Come si nota il tempo di ritardo va aumentando con l'aumento della percentuale di etanolo. Questo fino alla temperatura di 950K (raggiunge il picco a 800K con un aumento dell'85%), superati i 1000K di temperatura, invece, il tempo dell'autoaccensione comincia a diminuire con l'aumentare dell'etanolo in miscela. Una spiegazione a questo fenomeno venne data da Viljoen [16], che condusse esperimenti su carburanti a vari numeri di ottano i quali dimostrarono che aumentando il ON (Octane Number) il tempo di ritardo aumenta alle basse temperature, mentre decresce anche se in piccola percentuale alle

temperature più alte. Essendo l'etanolo un forte antidetonante, si può supporre che aumenti il numero di ottano della miscela fino al punto in cui si verifica questa variazione di andamento. Andrae e Head [17] trovarono simili riscontri verificando che l'aggiunta di etanolo favorisse su alte percentuali l'autoaccensione. Interessante notare come tutto ciò accada dopo i 950K circa di

temperatura, dopo la zona NTC (Negative Temperature Coefficient). Non solo, ma si verifica come dopo una certa percentuale di etanolo aggiunto la zona NTC svanisce e con essa il flesso che si genera all'interno del grafico. Questo fa sì che le valutazioni fatte finora sull'influenza dell'etanolo sul TRA siano coerenti, infatti carburanti con un NTC inferiore o tendente al nullo sono generalmente quelli a sensibilità ottanica più elevata e quindi minor resistenza alla detonazione alle alte temperature.

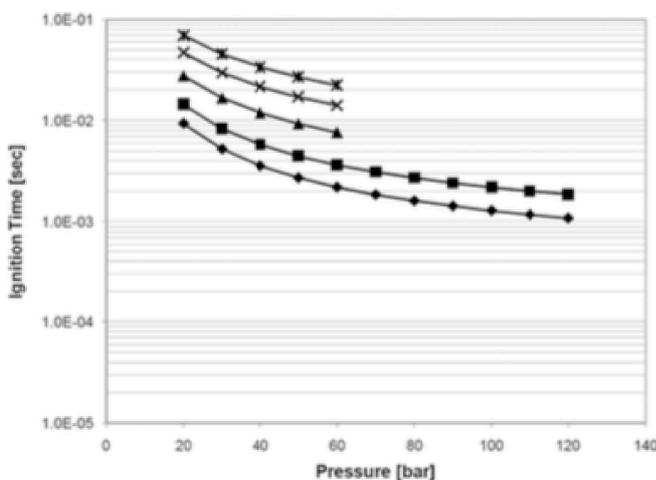
Nella figura 14 le varie curve rappresentano l'analisi a diverse condizioni percentuali di etanolo presente in miscela. Nello specifico l'etanolo aumenta con l'aumentare del tempo di ritardo quindi in maniera crescente dal basso verso l'alto. Si nota quindi come dopo una certa concentrazione di etanolo aggiunta si ha un andamento TRA-temperatura pressoché lineare.



**Figure 14: Effetto della variazione di temperatura a diverse concentrazioni di etanolo.  $P=20$  bar,  $\phi=1$ , 0% di gas residui**

### 3.3 Effetto della pressione

Gli esperimenti condotti portano a concludere che l'aumento di pressione abbia un effetto negativo sull'autoaccensione, infatti più la pressione incrementa più la miscela tende ad autoaccendersi prima. In particolare dall'equazione (3) si vede come il tempo di ritardo vari con la pressione in proporzione  $p^{-n}$ . Gauthier [19] verificò nello specifico che per una miscela composta puramente da normaleptano operante in range di temperatura iniziali simili a quelli analizzati in questo elaborato, il valore di 'n' vale circa 1.64. Anche Herzler [18] giunse a conclusioni simili per una miscela di



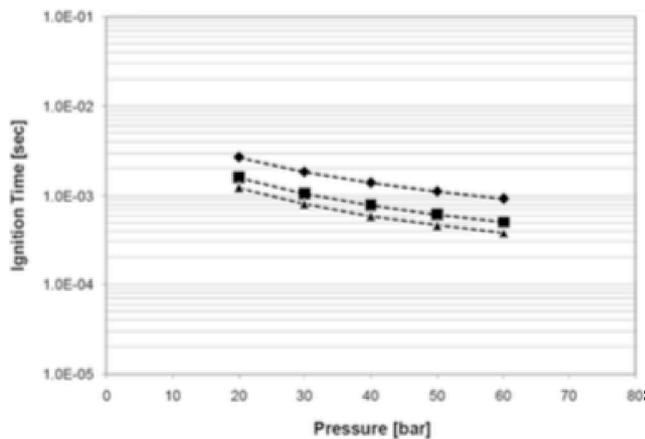
**Figure 15: Effetto della variazione della pressione e della percentuale di etanolo a  $T=800K$ ,  $\phi=1$  a lavaggio perfetto. Le curve aumentano la concentrazione di etanolo in maniera crescente dal basso verso l'alto**

normaleptano e toluene dove  $n=0.883$ . Tutte queste analisi si ritengono pressoché affidabili poiché l'unica variante è la composizione del carburante, ma le condizioni di operazione sono simili, per lo più si tratta nello specifico di analisi computazionali tramite modelli matematici di cinetica chimica che approssimano al meglio tubi di shock.

Nel grafico si hanno le variazioni del tempo di ritardo al variare della pressione con anche l'influenza della variazione della percentuale di etanolo nella miscela. In particolare si vede

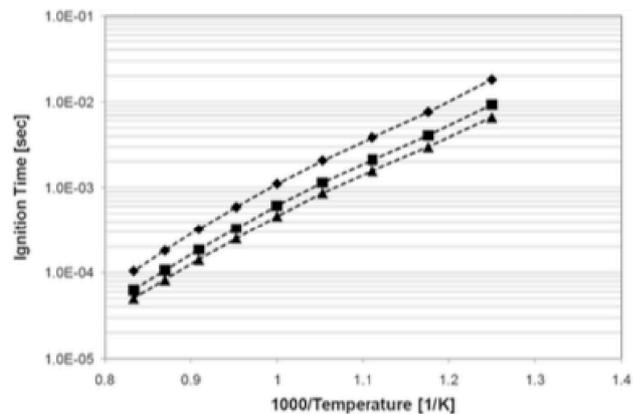
come la curva trasli verso l'alto all'aumentare della percentuale di diluizione con etanolo. Il TRA diminuisce con l'aumento della pressione. Per essere più precisi, si è riscontrata una diminuzione del 40-60% sul tempo di autoaccensione per ogni 10 bar in più di pressione e il valore di 'n' è risultato essere compreso fra 0.92 e 1.1 circa, a seconda di quanto etanolo fosse presente in miscela. Effetto del rapporto aria/combustibile

Nei grafici sottostanti si può notare la dipendenza dell'autoaccensione dal rapporto  $\lambda$  come variazione della posizione della curva nei grafici temperatura-TRA e pressione-TRA. In particolare si nota come più la miscela tenda ad autoaccendersi prima nel caso di  $\lambda$  grassi (la curva trasla verso l'alto) e viceversa per  $\lambda$  magri. Importante precisare il fatto che, per un'analisi più completa, l'influenza del rapporto  $\lambda$  sul tempo di ritardo dell'autoaccensione è inferiore quando si passa da valori stechiometrici a valori grassi.



**Figure 16: Effetto della variazione della pressione e del rapporto  $\phi$  a  $T=1000K$ , 40% di etanolo e 0% di gas residui**

▲  $\phi=1.5$  ■  $\phi=1$  ◆  $\phi=0.5$



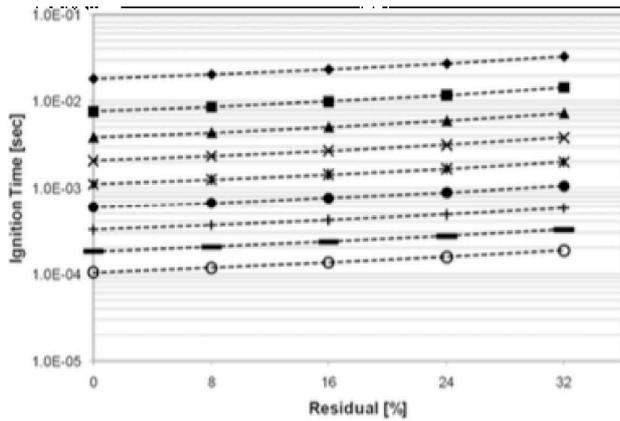
**Figure 17: Effetto del rapporto  $\phi$  al 40% di etanolo, 50 bar di pressione e a lavaggio perfetto**

▲  $\phi=1.5$  ■  $\phi=1$  ◆  $\phi=0.5$

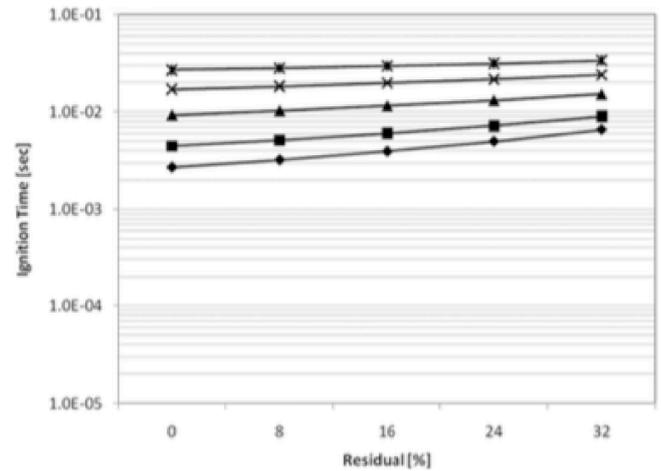
I risultati hanno effettivamente un senso logico in quanto una miscela grassa è una miscela con più carburante al suo interno rispetto a una miscela stechiometrica ed è quindi tendenzialmente più reattiva. Questo la porta ad essere più incline alla detonazione e ad autoaccendersi anticipatamente.

### 3.4 Effetto dei gas residui

L'effetto del ricircolo dei gas di scarico all'interno del cilindro ha una evidente importanza sia dal punto di vista termico (si tratta infatti di gas già combusti) che da un punto di vista chimico (le specie possono reagire tra loro variando la reattività della miscela), pertanto è utile citare l'effetto che essi hanno sul tempo di ritardo dell'autoaccensione. Si utilizzano nelle considerazioni che seguono, gas residui del tipo  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ . La percentuale di diluizione con la miscela principale varia in un range 0-32% (come già indicato nel capitolo 2.1).



**Figure 19: Effetto della percentuale di gas residui con il variare della temperatura di ingresso (trasla la curva verso il basso).  $p=50$  bar,  $E=40\%$ ,  $\phi=0.5$**



**Figure 18: Effetto dell'aumento dei gas residui con aumento della percentuale di etanolo nella miscela (crescente dal basso verso l'alto).  $T=1000K$ ,  $p=50$  bar,  $\phi=1$**

Dai grafici si evince come più siano presenti gas residui più la miscela acquista potere anti-detonante e il TRA aumenta.

Machrafi [20] diede una spiegazione interessante a questo fenomeno. Dopo aver eseguito esperimenti su un motore HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition), ossia un motore con accensione per compressione, verificò che la capacità termica dell'anidride carbonica ( $37 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ) e dell'acqua ( $37.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ) essendo inferiori rispetto a quella dell'aria ( $29.2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ) provocano un aumento della capacità termica della miscela in generale. Questo fa sì che all'interno del cilindro il picco di temperatura sia inferiore e di conseguenza questo ci riporta alla dipendenza dalla temperatura (capitolo 2.2). Conseguentemente più la percentuale di gas residui è maggiore più il TRA aumenta e la miscela impiegherà più tempo ad autoaccendersi.

## 4 Analisi specifica della zona NTC

Definiamo la zona a coefficiente negativo di temperatura (NTC) come il range di valori di temperatura fra la fine delle reazioni a basse temperature, atte a formare gli intermedi di reazione (cap.4.1), e l'inizio della combustione principale. Durante la fase NTC l'incremento di temperatura è principalmente dovuto alla compressione (nei motori HCCI ha il vantaggio di essere un incremento inferiore dato che le "low temperature reactions" impiegano un tempo inferiore).

Analizziamo ora nello specifico la dipendenza del TRA dalla temperatura e pressione, poiché si vedono in tali grafici alcuni punti di flesso a determinati valori di pressione e temperatura che si possono identificare come direttamente dipendenti dalla zona NTC (Negative Temperature Coefficient). Come si è visto dal confronto con esperimenti storicamente documentati, la variazione del tempo dell'autoaccensione varia pressoché linearmente con la temperatura sia per valori "low temperature" (<900K) che per valori "high temperature" (>1100K). Nella zona intermedia fra le temperature indicate il tempo di ritardo mostra sì una dipendenza dai valori di temperatura, la quale però condiziona molto meno il TRA stesso. In sintesi, a parità di variazione di temperatura, la variazione percentuale del tempo di autoaccensione è inferiore nel range 900K-1100K (l'intervallo può variare leggermente a seconda della composizione della miscela, della pressione e altri fattori).

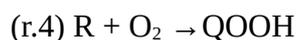
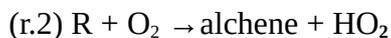
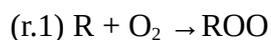
Questo flesso presente nel grafico è dovuto al fatto che la reattività della miscela subisca ingenti variazioni in tale intervallo di temperatura, ed è inoltre verificato sperimentalmente (anche se solo da un punto di vista computazionale) che un aumento di pressione all'interno del cilindro faccia slittare questa zona di transizione a temperature più alte. Chiaro è che, come già accennato, al di sotto di determinate temperature il tempo di ritardo può assumere valori talmente elevati da non risultare un dato rilevante in nessun senso, sia che lo si voglia sfruttare oppure evitare.

### 4.1 Percorsi di reazione

Si cerca ora di entrare in un'analisi più specifica della zona NTC per comprenderne quanto meglio il funzionamento e soprattutto la dipendenza. Diventa fondamentale conoscere le reazioni che avvengono all'interno del cilindro e in particolare la variazione che esse presentano alle varie temperature [1] [9].

In questo sottocapitolo si fornisce un'analisi generale dell'ossidazione del propano ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), principale componente del petrolio in forma liquida utilizzato nel campo degli autoveicoli nonché negli impianti di riscaldamento sotto forma di gas e nelle produzioni petrolchimiche. Nello specifico, sono le reazioni di propagazione a catena le principali responsabili del comportamento dei radicali idrocarburici all'interno della chimica dell'autoaccensione alle basse temperature (sottrazione di atomi di idrogeno dalla catena idrocarburica da parte di uno ione OH, e in quantità minore da ossigeno molecolare e  $\text{HO}_2$ ). Ovviamente, gli intermedi di reazione possono variare sensibilmente ed è importante sapere quali dei vari possibili ha la "precedenza" quando la reazione

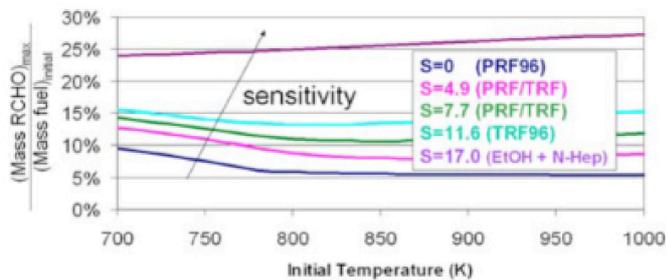
avviene: ad esempio, un propano a cui viene sottratto un idrogeno può trasformarsi in un radicale come n-propile o i-propile, i quali poi tendono ad avere comportamenti diversi in quanto l'idrogeno sottratto si trova in punti diversi della catena. Di seguito riportiamo alcune tipologie di prodotti in seguito alla reazione di radicali alchilici, R, con ossigeno molecolare



Naturalmente il tipo di prodotto che ne risulta è fortemente influenzato dalle condizioni di temperatura e pressione a cui avviene la reazione. In sostanza, a basse temperature e condizioni di media pressione, radicali alchilici procedono prevalentemente per associazione formando alchil perossidi (r.1). In situazioni di combustione, ovvero quelle che competono quest'analisi, il comportamento è più complesso e non ancora compreso nella sua totalità. Con l'aumentare della temperatura infatti gli alchil perossidi possono causare situazioni differenti all'interno della miscela che hanno poi influenze diverse sull'autoaccensione della stessa. Delle varie situazioni che possono intercorrere, quella che più interessa e che si reputa essere causa della formazione di una zona a coefficiente negativo di temperatura, è la formazione a partire da ROO di un alchene e un HO<sub>2</sub>, ossia una dissociazione dell'alchil perossido dovuta probabilmente alla temperatura in eccessivo aumento (dipende generalmente più da questo che dalla pressione, anche se quest'ultima si verifica avere influenza per quanto di minor rilevanza). La bassa reattività dell'HO<sub>2</sub> è con tutta probabilità la causa innanzitutto dell'arresto della reazione di propagazione a catena e in secondo luogo della brusca diminuzione della reattività generale della miscela, da cui deriva la NTC region all'interno del grafico TRA-temperatura. In conclusione identifichiamo l'autoaccensione come un processo che avviene in due parti: la prima riguarda le reazioni a bassa temperatura, responsabili della creazione degli intermedi di reazione; la seconda è anche chiamata "Main Combustion Stage" (MCS) e si identifica come il processo in cui viene rilasciata la maggior parte di calore ed energia e l'aumento di temperatura è principalmente dovuto alla compressione. La NTC si colloca esattamente fra questi due stadi. Vi sarebbero molte altre considerazioni da fare sulle composizioni chimiche delle miscele e sulle reazioni che le caratterizzano, ma ciò esula dagli obiettivi di questo elaborato. (Si rimanda alla pubblicazione di Judit Zádor, Craig A. Taatjes e Ravi X. Fernande [4])

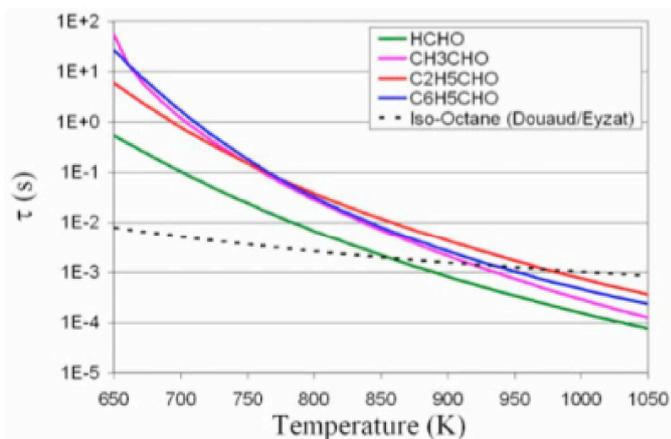
## 4.2 Sensibilità

La maggior parte delle reazioni dovute all'autoaccensione si verificano durante lo stadio intermedio della formazione di aldeidi, ossia nella zona NTC [8]. In particolare si verifica che i processi di autoaccensione sono più lenti alle basse temperature e estremamente velocizzati alle temperature sopra i 1100K. L'analisi delle reazioni di propagazione, come già detto, sono state effettuate tramite modelli di cinetica chimica, pertanto i dati vengono interpolati nel seguente grafico, che rappresenta il tasso di formazione di catene aldeidiche in base alla sensibilità (eq.2) del carburante, a partire dal confronto ricavato sperimentalmente da Douaud-Eyzat per l'isottano.



**Figure 20: Il massimo quantitativo di catene aldeidiche (RCHO) prodotte come intermedi di reazione a temperatura diverse e pressione costante  $p=50$  bar. Il risultato porta a verificare che carburanti più sensibili producono più aldeidi.**

Si vede chiaramente come carburanti più sensibili tendano a formare più aldeidi e conseguentemente carburanti più sensibili avranno una dipendenza maggiore, nella zona di transizione (NTC), dalla temperatura, come verificato da Mittal, Heywood e Green [8]. In conclusione, la formazione di composti meno reattivi è la causa della formazione della zona NTC, mentre la formazione di aldeidi come intermedi di reazione (che sono uno degli sviluppi possibili a partire dalla reazione 1-2 ecc., nelle quali non si entrerà in merito), porta a una dipendenza più o meno forte in tale zona di transizione del tempo di ritardo dell'autoaccensione rispetto alla temperatura. Segue un grafico TRA-temperatura di esempio per diversi aldeidi come descritto in legenda.



**Figure 21: Tempo di ritardo dell'autoaccensione derivante da valutazioni computazionali per formaldeide (HCHO), benzaldeide ( $C_6H_5CHO$ ), acetaldeide ( $CH_3CHO$ ) e propionaldeide ( $C_2H_5CHO$ ). E' incluso per confronto il risultato sperimentale di Douaud-Eyzat per l'isottano.**

## 5 Conclusioni

In base ai numerosi esperimenti condotti, basati principalmente su simulazioni matematiche basate su modelli di cinetica chimica, si traggono le seguenti conclusioni per quanto riguarda il tempo di ritardo dell'autoaccensione del motore a pistoni:

- il tempo di ritardo dell'autoaccensione aumenta (la miscela si autoaccende più tardi) con l'aumento della concentrazione di etanolo nella miscela alle basse temperature, mentre presenta una leggera diminuzione alle temperature più alte. In particolare, sotto i 950 K, il tempo di ritardo aumenta dal 5% al 20% per ogni 20% in più di etanolo presente in miscela, mentre diminuisce del 7% circa per temperature sopra i 1000 K;
- il TRA diminuisce (la miscela si autoaccenderà prima) con l'aumentare della pressione, in particolare del 40-60% per ogni 10 bar di pressione;
- il TRA aumenta con l'aumentare della magrezza del rapporto aria/combustibile. Più la miscela è magra, più la miscela impiega tempo per autoaccendersi;
- il TRA aumenta del 20-60% con l'aumentare della percentuale di gas residui (0-32%)

Tutti i risultati ricavati derivano principalmente dall'esperimento descritto nel capitolo 3 [5] confrontati con risultati di altri esperimenti i quali sono basati per lo più su analisi computazionali o su esperimenti che sfruttano la riproduzione di shock tubes a determinate condizioni o utilizzando motori monocilindrici HCCI. I risultati grafico/numerici hanno una incertezza del 10-15% quindi mediamente affidabili per quanto riguarda le eventuali applicazioni pratiche e rispecchiano comunque le formule di Arrhenius descritte da Douaud e Ezyat (vedi capitolo 1). Pertanto si può confermare che il TRA ha un andamento polinomiale esponenziale come già accennato e gli andamenti dei grafici visti nell'elaborato confermano la teoria matematica.

Per quanto riguarda la dipendenza del tempo di ritardo dell'autoaccensione dalla temperatura è verificato che diminuisca con l'aumentare della temperatura stessa. Di particolare interesse rimane il discorso della zona NTC, la quale è più o meno ristretta a seconda di parametri variabili con la miscela e comunque rimane in un range di temperature fra i 750 K e i 1100 K. Le valutazioni all'interno di questa zona sono ancora poco affidabili e la sua dipendenza è poco chiara soprattutto numericamente. Si verifica comunque che sia legata con molta probabilità al numero di ottano, alla pressione e in maniera meno significativa anche ai gas residui di combustione. La formazione di questa area NTC è dovuta ai percorsi di reazione dovuti all'accensione per compressione, infatti la formazione di intermedi di reazione meno reattivi porta a un leggero aumento del TRA prima della fase di combustione principale dove la temperatura aumenta in maniera più critica e la reattività della miscela presenta il suo picco maggiore. In conclusione, la presenza di questa zona è notevolmente condizionante i risultati finali e al fine di ottenere i comportamenti richiesti (a seconda di ciò che si vuole ottenere) conviene variare i parametri sopra descritti per ridurre il range di temperature in cui entra in gioco la NTC e per cambiarne l'impulsività della variazione. Ciò detto si potrebbe concludere che sotto un determinato valore di temperatura il tempo di ritardo sia talmente elevato da potersi permettere di non considerarlo in eventuali valutazioni, quindi per

evitare analisi eccessivamente onerose si potrebbe considerare l'andamento del grafico TRA-temperatura come lineare fino alla zona NTC, e costante dopo di essa, per questioni semplificative.

## Bibliografia

- 1) S.M Gallagher, H.J. Curran, W.K. Metcalfe, D. Healy, J.M. Simmie, G. Bourque, "A rapid compression machine study of the oxidation of propane in the negative temperature coefficient regime", *Combustion and flames* vol.153, 2008
- 2) Yoshida, Y., Takeda, K., Lin, Z., Yamada, M. et al., "A Study of Knocking in a Lean Mixture Using an Optically Accessible Engine," SAE Technical Paper 2016-32-0002, 2016, doi:10.4271/2016-32-0002
- 3) Xu, K., Xie, H., Chen, T., Wan, M. et al., "Effect of Flame Propagation on the Auto-Ignition Timing in SI-CAI Hybrid Combustion (SCHC)," SAE Technical Paper 2014-01-2672, 2014, doi:10.4271/2014-01-2672.
- 4) Judit Zádor, Craig A. Taatjes, Ravi X. Fernandes, "Kinetics of elementary reactions in low temperature autoignition chemistry", *Progress in Energy and Combustion Science* vol. 37, 2011
- 5) Iltesham Zameer Syed, Abhijit Mukherjee and Jeffrey D. Naber, "Numerical Simulation of Autoignition of Gasoline- Ethanol/Air Mixtures under Different Conditions of Pressure, Temperature, Dilution, and Equivalence Ratio.", SAE Technical Paper 2011-01-0341, 2011
- 6) Mahdi Shahbakhti, Robert Lupul and Charles Robert Koch, "Predicting HCCI Auto-Ignition Timing by Extending a Modified Knock-Integral Method", SAE Technical Paper 2007-01-0222, 2007
- 7) Lucien Koopmans And Elna Strömberg, "The Influence of PRF and Commercial Fuels with High Octane Number on the Auto-ignition Timing of an Engine Operated in HCCI Combustion Mode with Negative Valve Overlap", SAE Technical Paper 2004-01-1967, 2004
- 8) V. Mittal, J.B. Heywood, W.H. Green, "The Underlying physics and chemistry behind fuel sensitivity", SAE Technical Paper 2010-01-0617, 2010
- 9) A. Parejiya, M. Chaudhary, S.M.P. Valleti, M. Dixit, A. Bhargav, S.R. Choudury, "Understanding the negative temperature coefficient phenomenon in methan/air mixture at high pressures", ScienceDirect, 2014
- 10) Douaud, A. M. and Eyzat, P., "Four-Octane-Number Method for Predicting the Anti-Knock Behavior of Fuels and Engines," SAE Technical Paper 780080, 1978, doi: 10.4271/780080.
- 11) Milpied, J., Jeuland, N., Plassat, G., Guichaous, S., et al., "Impact of Fuel Properties on the Performance and Knock Behaviour of a Downsized Turbocharged DI SI Engine - Focus on Octane Numbers and Latent Heat of Vaporization," SAE Int. J. Fuels Lubr. 2(1): 118-126, 2009, doi: 10.4271/2009-01-0324.
- 12) Gulder, O. L., "Laminar Burning Velocities of Methanol, Ethanol and Iso-octane-Air Mixtures.," Proceedings of the Combustion Institute, vol. 19, pp. 275-281, 1982

- 13) Ciezki, H. K. and Adomeit, G., “*Shock-tube investigation of self-ignition of n-heptane-air mixtures under engine relevant conditions,*” *Combustion and Flame*, vol. 93, pp. 421-433, 1993.
- 14) Curran, H. J., et al., “*A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation,*” *Combustion and Flame*, vol. 114, pp. 149-177, 1998.
- 15) Curran, H. J., et al., “*A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation,*” *Combustion and Flame*, vol. 129, pp. 253-280, 2002.
- 16) Viljoen, C., Yates, A., Swarts, A., Balfour, G., Moller, K., “*An Investigation of the Ignition Delay Character of Different Fuel Components and an Assessment of Various Autoignition Modeling Approaches,*” SAE Technical Paper 2005-01-2084, 2005, doi:10.4271/2005-01-2084.
- 17) Andrae, J. C. G. and Head, R. A., “*HCCI experiments with gasoline surrogate fuels modeled by a semidetained chemical kinetic model,*” *Combustion and Flame*, vol. 156, pp. 842-851, 2009.
- 18) Herzler, J., et al., “*Shock-tube study of the autoignition of n-heptane/toluene/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures,*” *Combustion and Flame*, vol. 149, pp. 25-31, 2007.
- 19) Gauthier, B. M., et al., “*Shock tube determination of ignition delay times in full-blend and surrogate fuel mixtures,*” *Combustion and Flame*, vol. 139, pp. 300-311, 2004.
- 20) Machrafi, H., et al., “*An experimental and numerical investigation on the influence of external gas recirculation on the HCCI autoignition process in an engine: Thermal, diluting, and chemical effects,*” *Combustion and Flame*, vol. 155, pp. 476-489, 2008.
- 21) Machrafi, H., et al., “*An experimental and numerical analysis of the HCCI auto-ignition process of primary reference fuels, toluene reference fuels and diesel fuel in an engine, varying the engine parameters,*” *Fuel Processing Technology*, vol. 89, pp. 1007-1016, 2008.
- 22) B.M. Gauthier, D.F. Davidson, R.K. Hanson, “*Shock tube determination of ignition delay times in full-blend and surrogate fuel mixtures*”, *Combustion and Flames* vol.139, pp. 300-311, 2004.