ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ



ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΚΑΙ ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΕΡΟΝΑΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΆΛΛΟΝΤΟΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αριθμητική προσομοίωση και ανάλυση προαναμειγμένων και ελεύθερα διαδιδόμενων φλογών & φλογών διάχυσης αντιρροής σε μείγματα προπανίου υδρογόνου

Λάμπρου Γεώργιος

1085190

Κούτμος Παναγιώτης, Καθηγητής

ΠΑΤΡΑ, Ιανουάριος/2025

Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών Λάμπρου Γεώργιος

© 2025 - Με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας δεν υποδηλοί την αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. Κατά τη συγγραφή τηρήθηκαν οι αρχές της ακαδημαϊκής δεοντολογίας.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αριθμητική προσομοίωση και ανάλυση προαναμειγμένων και ελεύθερα διαδιδόμενων φλογών & φλογών διάχυσης αντιρροής σε μείγματα προπανίου - υδρογόνου

Λάμπρου Γεώργιος

Στην σημερινή εποχή, εν έτη 2025, κανείς δεν μπορεί να αμφισβητήσει ότι υπάρχει το τεράστιο παγκόσμιο πρόβλημα που ακούει στο όνομα κλιματική αλλαγή. Το πρόβλημα αυτό έχει δημιουργήσει την επιτακτική ανάγκη για πιο αποδοτικά και λιγότερο ρυπογόνα συστήματα καύσης, καθώς όπως είναι προφανές, μεγάλο μέρος της κλιματικής αλλαγής που βιώνει ο πλανήτης μας, οφείλεται στην ρύπανση του περιβάλλοντος, όπου αυτή με την σειρά της, δημιουργείται σ' ένα μεγάλο βαθμό από τις διεργασίες καύσης. Συνεπώς, σύσσωμη η επιστημονική κοινότητα που ασχολείται με τον τομέα της καύσης, προσπαθεί να βρει τρόπους μείωσης των ρυπογόνων ουσιών, είτε αυτοί μπορεί να είναι η δημιουργία καινοτόμων συστημάτων καύσης είτε η δοκιμή νέων καυσίμων, τα οποία να παράγουν λιγότερους ρύπους, παράγοντας το ίδιο αποτέλεσμα. Στα πλαίσια των νέων καυσίμων, εντάσσεται και η περίπτωση του υδρογόνου. Το υδρογόνο, το οποίο εδώ και κάποια χρόνια έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται πιλοτικά σε διατάξεις καύσης, για πολλούς αποτελεί το καύσιμο του μέλλοντος. Αυτό διότι, έχει κάποιες ενδιαφέρουσες ιδιότητες, οι οποίες είναι πολλά υποσχόμενες σε ότι αφορά την μείωση των εκπομπών ρυπογόνων ουσιών αλλά και την αύξηση της απόδοσης της καύσης. Σε πρώτη φάση ωστόσο, ειδικότερα σε ερευνητικό επίπεδο, αυτό που έχει περισσότερο αξία, είναι να διερευνηθεί η ανάμειξη του υδρογόνου σε ένα μικρό ποσοστό, με άλλα καύσιμα τα οποία ήδη γρησιμοποιούνται ευρέως, όπως για παράδειγμα το μεθάνιο ή το προπάνιο. Στα πλαίσια της παρούσας Σπουδαστικής Εργασίας που ακολουθεί, θα γίνει υπολογιστική διερεύνηση της ανάμειξης υδρογόνου σε προπάνιο σε ποσοστό 0 (καθαρό προπάνιο), 10% και 20%. Η διερεύνηση έγινε σε δύο διαφορετικές περιπτώσεις φλόγας. Η πρώτη αφορά την ελεύθερα διαδιδόμενη φλόγα προανάμειξης, μία φλόγα στην οποία καύσιμο και οξειδωτικό αναμειγνύονται πριν εισέλθουν στον χώρο της καύσης, και η δεύτερα προσομοίωση αφορά μία φλόγα διάχυσης αντιρροής,

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

δηλαδή μη προαναμειγμένη, στην οποία καύσιμο και οξειδωτικό αναμειγνύονται καθώς καίγονται. Σημειώνεται ότι το οξειδωτικό σε όλες τις περιπτώσεις ήταν ο αέρας και ότι όλες οι προσομοιώσεις έγιναν θεωρώντας στρωτή μονοδιάστατη φλόγα. Ο σκοπός της εργασίας ήταν να μελετηθεί στις δύο αυτές περιπτώσεις φλόγας, η επίδραση που έχει η προσθήκη υδρογόνου στο προπάνιο. Για να διερευνηθεί η επίδραση αυτή, επιλέχθηκαν κάποια σημαντικά μεγέθη τα οποία μας δίνουν χρήσιμες πληροφορίες για την καύση αλλά και για την παραγωγή ρυπογόνων ουσιών. Αυτά ήταν η ταχύτητα διάδοσης της στρωτής φλόγας (S_l), η αδιαβατική θερμοκρασία της φλόγας (T_{max}), το γραμμομοριακό κλάσμα του μονοξειδίου του αζώτου (NO), το γραμμομοριακό κλάσμα του ριζικού υδροζυλίου (OH), και το γραμμομοριακό κλάσμα του Κεφαλαίου 4. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο μηχανισμός που χρησιμοποιήθηκε για όλες τις προσομοιώσεις είναι ο μηχανισμός του "San Diego" για το προπάνιο, και υπάρχει αυτούσιος στο Παράρτημα της εργασίας. Τέλος, όλες οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν με το εμπορικό πακέτο Chemkin της εταιρείας ΑΝSYS.

Λέξεις Κλειδιά:

Μείγματα προπανίου – υδρογόνου, χημικός μηχανισμός, στρωτή φλόγα, προαναμειγμένη και ελεύθερα διαδιδόμενη φλόγα, φλόγα διάχυσης αντιρροής

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

ABSTRACT

Numerical Simulation and Analysis of Premixed and Freely Propagating Flames, and Diffusion Counterflow Flames in Hydrogen-Propane Mixtures

Georgios Lamprou

In today's era, as of the year 2025, the global issue of climate change is undeniably prominent. This pressing problem has necessitated the development of more efficient and less polluting combustion systems, as a significant portion of climate change stems from environmental pollution, much of which is caused by combustion processes. Consequently, the scientific community dedicated to combustion research strives to identify methods to reduce pollutant emissions, whether through innovative combustion system designs or testing new fuels capable of achieving similar performance with fewer emissions. Among these new fuels is hydrogen, which has been piloted in combustion systems for several years and is considered by many as the "fuel of the future." Hydrogen's promising properties show potential in reducing pollutant emissions while improving combustion efficiency. At an initial research level, the focus is on blending hydrogen in small proportions with widely used fuels, such as methane or propane. This student project investigates the computational effects of blending hydrogen with propane in proportions of 0% (pure propane), 10%, and 20%. The study examines two distinct flame configurations: (1) premixed and freely propagating flames, where fuel and oxidizer mix before entering the combustion chamber, and (2) diffusion counterflow flames, where fuel and oxidizer mix as they burn. Air served as the oxidizer in all scenarios, and simulations assumed a one-dimensional laminar flame. The objective of this work is to analyze the impact of hydrogen addition on propane combustion in the two flame cases. Key metrics were selected to provide valuable insights into combustion performance and pollutant generation. These metrics include the laminar flame propagation speed, adiabatic flame temperature, molar fraction of nitric oxide, molar fraction of hydroxyl radicals, and molar fraction of acetylene. Results are presented in the graphs of Chapter 4.It is noteworthy that the simulations utilized the "San Diego" mechanism for propane, detailed

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

in the Appendix. All simulations were conducted using the commercial Chemkin package from ANSYS.

Keywords:

Propane – hydrogen mixtures, chemical mechanism, laminar flame, premixed and freely propagating flame, diffusion counterflow flame

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Κατηγοριοποίηση των φαινομένων καύσης	8
Πίνακας 2: Ιδιότητες του προπανίου και του υδρογόνου ως καύσιμα	30
Πίνακας 3: Οι 3 περιπτώσεις περιεκτικότητας του υδρογόνου στο προπάνιο	55

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Πειραματική διαμόρφωση κώνου Bunsen σε φλόγα πλήρους πρόμιξης προπανίου,
(Souflas, et al., 2015)
Εικόνα 2: Ενδεικτικό διάγραμμα Ορίων Ευφλεκτότητας
Εικόνα 3: Μηχανή Εσωτερικής Καύσης
Εικόνα 4: Τομή Αεριοστρόβιλου
Εικόνα 5: Γραφική αναπαράσταση μιας δασικής πυρκαγιάς
Εικόνα 6: Διάγραμμα Ενέργειας Ενεργοποίησης σε εξώθερμη αντίδραση
Εικόνα 7: Τα μόρια στην Θεωρία των Συγκρούσεων για την μονοδιάστατη περίπτωση
Εικόνα 8: Στιγμιότυπο του αντιδραστήρα Closed Homogeneous από το Chemkin
Εικόνα 9: Στιγμιότυπο του αντιδραστήρα Flame Speed από το Chemkin
Εικόνα 10: Στιγμιότυπο του αντιδραστήρα Pre-mixed Laminar Burner – Stabilized Flame από το
Chemkin
Εικόνα 11: Στιγμιότυπο του αντιδραστήρα Diffusion or Pre-mixed Opposed – flow Flame 53
Εικόνα 12: Στιγμιότυπο του αντιδραστήρα Extinction of Diffusion or Pre-mixed Opposed – flow
Flame
Εικόνα 13: Γράφημα $Sl - \varphi$ για προαναμειγμένη φλόγα με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου 63
Εικόνα 14: Γράφημα $Tmax - \varphi$ για προαναμειγμένη φλόγα με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου 63
Εικόνα 15: Γράφημα NOmax – φ για προαναμειγμένη φλόγα με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου
Εικόνα 16: Γράφημα ΟΗmax – φ για προαναμειγμένη φλόγα με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου
Εικόνα 17: Γράφημα C2H2max – φ για προαναμειγμένη φλόγα με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου

Εικόνα 18: Κατανομή της θερμοκρασίας για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για
$\alpha = 80 \ s - 1 \dots 69$
Εικόνα 19: Κατανομή της θερμοκρασίας για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για
$\alpha = 120 \ s - 1$
Εικόνα 20: Κατανομή της θερμοκρασίας για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για
$\alpha = 160 \ s - 1$
Εικόνα 21: Κατανομή της θερμοκρασίας για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για
$\alpha = 200 \ s - 1$
Εικόνα 22: Κατανομή mole fraction NO για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για
$\alpha = 80 \ s - 1$
Εικόνα 23: Κατανομή mole fraction NO για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για
$\alpha = 120 \ s - 1$
Εικόνα 24: Κατανομή mole fraction NO για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για
$\alpha = 160 \ s - 1$
Εικόνα 25: Κατανομή mole fraction NO για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για
$\alpha = 200 \ s - 1$
Εικόνα 26: Κατανομή mole fraction OH για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για
$\alpha = 80 \ s - 1$
Εικόνα 27: Κατανομή mole fraction OH για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για
$\alpha = 120 \ s - 1$
Εικόνα 28: Κατανομή mole fraction OH για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για
$\alpha = 160 \ s - 1$
Εικόνα 29: Κατανομή mole fraction OH για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για
$\alpha = 200 \ s - 1$

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

Εικόνα 30: Κατανομή mole fraction C2H2 για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου
για $\alpha = 80 \ s - 1$
Εικόνα 31: Κατανομή mole fraction C2H2 για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου
για $\alpha = 120 \ s - 1$
Εικόνα 32: Κατανομή mole fraction C2H2 για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου
για $\alpha = 160 \ s - 1$
Εικόνα 33: Κατανομή mole fraction C2H2 για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου
για $\alpha = 200 \ s - 1$

ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ

Σύμβολο	Ορισμός			
$S_L[m/s]$	Ταχύτητα διάδοσης μετώπου στρωτής			
	φπογας			
H[kJ/kg]	Θερμογόνος δύναμη			
$T_{max}[K]$	Θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας			
A/F [-]	Λόγος μάζας καυσίμου – αέρα			
F/O [-]	Λόγος μάζας καυσίμου – οξειδωτικού			
	Στοιχειομετρική αναλογία καυσίμου			
$(F/O)_{st}$ [-]	οξειδωτικού			
y [-]	Κλάσμα μάζας			
x [-]	Γραμμομοριακό κλάσμα			
	Λόγος ισοδυναμίας ή σχετικός λόγος			
φ [–]	καυσίμου – αέρα			
$P[N/m^2]$	Στατική πίεση			
	Στοιχειομετρικός συντελεστής			
v _{i,r}	αντιδρώντων			
n,''	Στοιχειομετρικός συντελεστής			
^v l,r	προϊόντων			
M _i [kg/kmol]	Γραμμομοριακό βάρος <i>i</i> συστατικού			
c. [kmo] /m ³]	Γραμμομοριακή συγκέντρωση i			
	συστατικού			
N _s [-]	Αριθμός συστατικών στην αντίδραση			

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

t [s]	Χρόνος			
ώ _i [kmol/m³s]	Ρυθμός μεταβολής ί συστατικού			
$\omega [kmol/m^3s]$	Ρυθμός αντίδρασης			
$k_f[-]$	Εκθετική σταθερά ρυθμού αντίδρασης			
$ au_{ch}\left[s ight]$	Χρονική κλίμακα μιας αντίδρασης			
$k_b[-]$	Ειδική σταθερά ρυθμού αντίστροφης αντίδρασης			
$K_c[-]$	Σταθερά χημικής ισορροπίας			
E _a [cal/mol]	Ενέργεια ενεργοποίησης			
$R^{o}\left[J/kmol * K\right]$	Παγκόσμια σταθερά αερίων			
A [-]	Προ-εκθετικός παράγοντας			
$T_a[K]$	Θερμοκρασία ενεργοποίησης			
B [-]	Σταθερά στον νόμο Arrhenius			
Ar [-]	Αριθμός Arrhenius			
$\bar{V}_i [m/s]$	Μέση ταχύτητα συστατικού <i>i</i>			
$m_i [kg]$	Μάζα συστατικού <i>i</i>			
k [-]	Σταθερά Boltzmann			
$Z_{i,j}$	Αριθμός συγκρούσεων μεταξύ μορίων			
A^o [-]	Αριθμός Avogadro			
E* [J]	Ενέργεια σύγκρουσης μεταξύ των μορίων			

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗΙν
ABSTRACTVI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΙΚΟΝΩΝΙΧ
ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙΧΙΙ
IIEPIEXOMENAXIV
ΠΡΟΛΟΓΟΣ1
1.0 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΑΙ ΘΕΩΡΙΕΣ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗ
1.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ
1.2 KAYΣIMA
1.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ
1.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΣΤΗΝ
ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΗΣ ΣΤΡΩΤΗΣ ΦΛΟΓΑΣ5
1.4.1 Επίδραση Φυσικών Μεταβολών5
1.4.2 Επίδραση Χημικών Μεταβολών6
1.5 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΚΑΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ
ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΦΛΟΓΩΝ7
1.5.1 Φλόγες πλήρους Πρόμιξης (Premixed Flames)10
1.5.2 Φλόγες Διάχυσης (Diffusion Flames) 11
1.5.3 Φλόγες μερικής Προανάμιξης και Διαστρωμένες Φλόγες
1.6 ΦAINOMENA FLASH - BACK KAI BLOW – OFF 13
1.7 ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΑΠΟΚΟΛΛΗΣΗΣ Η LIFT – OFF
Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

1.	8	ЮP	ΙΑ ΕΥΦΛΕΚΤΟΤΗΤΑΣ	14
1.	9	EK	ΠΟΜΠΗ ΡΥΠΩΝ	15
		1.9.1	Διοξείδιο του Άνθρακα - <i>CO2</i>	16
		1.9.2	Μονοξείδιο του Άνθρακα – <i>CO</i>	17
		1.9.3	Άκαυστοι Υδρογονάνθρακες - <i>UHC</i>	18
		1.9.4	Αιθάλη – Soot	18
		1.9.5	Οξείδια του Αζώτου - <i>NOx</i>	19
		1.9.6	Οξείδια του Θείου - SOx	21
1.	10	TY	ΡΒΩΔΕΣ ΠΕΔΙΟ	21
		1.10.1	Γενικά χαρακτηριστικά του Τυρβώδους Πεδίου	22
		1.10.2	Χαρακτηριστικά Τυρβώδων Φλογών	24
1.	11	EФ	ΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ	24
1.	12	MF	ΣΙΓΜΑΤΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ C3H8 – H2	27
		1.12.1	Παραγωγή και Αποθήκευση Υδρογόνου	28
		1.12.2	Εμπλουτισμός καυσίμου Προπανίου με Υδρογόνο	29
		1.12.3	Οξείδωση μείγματος C3H8 – H2	31
2.0		XHMIK	Η ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ	33
2.	1	ХН	MIKH KINHTIKH	33
		2.1.1	Νόμοι των Χημικών Αντιδράσεων	33
		2.1.2	Αμφίδρομες Αντιδράσεις	35
		2.1.3	Αντιδράσεις Πολλαπλών Βημάτων (Multistep Reactions)	36
		2.1.4	Προσέγγιση της Μόνιμης Κατάστασης (steady – state)	38
Τμήμα	Mı	2.1.5 ηχανολόγ	Προσέγγιση της Μερικής Ισορροπίας (Partial Equilibrium) ων και Αεροναυπηγών Μηχανικών	38

	2.	.1.6	Προσέγγιση μέσω συνολικών ή ημισυνολικών αντιδράσ	εων 39	
2.2	.2 ΘΕΩΡΙΕΣ ΡΥΘΜΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ				
	2.	.2.1	Ο Νόμος του Arrhenius	40	
	2.	.2.2	Ενέργεια Ενεργοποίησης		
	2.	.2.3	Η Θεωρία των Συγκρούσεων		
2.3	3	XH	ΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ		
3.0	Г	ENIKH	Η ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ	CHEMKIN –	
APION	1HT	IKH M	ΙΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ		
3.1	1	ΓΕΙ	ΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ CHEMKIN		
3.2	2	BA	ΣΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΤΟΥ CHEMKIN		
3.3	3	AP	ΙΘΜΗΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	54	
	3.	.3.1	Φλόγα προανάμειξης (Premixed Flame)	55	
	3.	.3.2	Φλόγα Διάχυσης (Diffusion Flame)	56	
4.0	А	ПОТЕ	ΛΕΣΜΑΤΑ	59	
4.1	l	ΦΛ	ΟΓΑ ΠΡΟΑΝΑΜΕΙΞΗΣ	59	
4.2	2	ΦΛ	ΟΓΑ ΔΙΑΧΥΣΗΣ	66	
4.3	3	ΣΥ	ΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ	ΕΡΓΑΣΙΑΣ 77	
ПАРАІ	РТН	MA			
ВІВЛІ	ОГР	AΦIA			

προλογος

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες μου ευχαριστίες προς τον επιβλέποντα Καθηγητή κύριο Παναγιώτη Κούτμο, ο οποίος καθ' όλη της διάρκεια της πορείας της παρούσας εργασίας, μου προσέφερε αμέριστα την βοήθεια και την καθοδήγηση του. Θα ήθελα να ευχαριστήσω εξίσου και τον υποψήφιο Διδάκτωρ του τμήματος, κύριο Μιχάλη Μανουδάκη, του οποίου η βοήθεια και η στήριξη σε οτιδήποτε και αν χρειάστηκα, καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας, ήταν παραπάνω από σημαντική. Τέλος, νοιώθω την ανάγκη να εκφράσω ιδιαίτερες ευχαριστίες στην οικογένεια μου και τους φίλους μου, οι οποίοι ήταν σ' όλο αυτό το ταξίδι δίπλα μου, προσφέροντας μου αμέριστη στήριξη και συμπαράσταση.

1.0 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΑΙ ΘΕΩΡΙΕΣ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗ

Το παρών κεφάλαιο αποτελεί μία εισαγωγή στις βασικές αρχές και θεωρίες του επιστημονικού πεδίου της καύσης. Αρχικά, θα δοθεί ορισμός για το φαινόμενο της καύσης. Στην συνέχεια θα ταξινομηθούν τα βασικά καύσιμα, θα παρουσιαστούν τα χαρακτηριστικά μεγέθη της καύσης και θα συζητηθεί η διάκριση των διαφόρων φαινομένων καύσης ανάλογα με κάποια χαρακτηριστικά της. Τέλος, θα αναφερθούν κάποια από τα κυριότερα προβλήματα που μπορεί να προκύψουν σε μια διεργασία καύσης και θα γίνει μία αρχική ανάλυση για τα μείγματα καυσίμου $C_3H_8 - H_2$, που είναι το βασικό θέμα που πραγματεύεται η σπουδαστική εργασία.

Αναμφίβολα, το φαινόμενο της καύσης, αποτελεί ένα ιδιαίτερα πολύπλοκο φαινόμενο, καθώς εμπλέκει πολλούς επιστημονικούς τομείς. Η χημική κινητική, η μηχανική των ρευστών, η μετάδοση μάζας και θερμότητας, η τύρβη αλλά και η επιστήμη των υλικών συνυπάρχουν και αλληλοεπιδρούν σε κάθε στάδιο της διαδικασίας, καθιστώντας την ανάλυση της καύσης ιδιαίτερα απαιτητική και συνδυαστική.

1.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

Με τον όρο καύση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε χημική αντίδραση συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας και φωτός. Πρόκειται για μία εξώθερμη, οξειδοαναγωγική αντίδραση. Στο παρελθόν, ο όρος καύση χρησιμοποιούνταν αποκλειστικά για τις αντιδράσεις με το οξυγόνο (O_2), κατά τις οποίες εκλύεται θερμότητα και φως. Ωστόσο, σήμερα γνωρίζουμε ότι και άλλα στοιχεία, όπως το φθόριο (F_2) και το χλώριο (Cl_2), μπορούν να προκαλέσουν καύσεις. Παρ' όλα αυτά, στην επιστημονική κοινότητα έχει επικρατήσει ότι όταν γίνεται λόγος για καύση χωρίς περαιτέρω διευκρίνηση, αναφέρεται σε αντιδράσεις που συμβαίνουν με το οξυγόνο ή με τον αέρα. Απαραίτητο για την κατανόηση των όσων θα ακολουθήσουν, κρίνεται και η εξήγηση της έννοιας της φλόγας. Φλόγα ορίζεται η περιοχή όπου εμφανίζεται έντονο φως και ακτινοβολία στο ορατό φάσμα, ως αποτέλεσμα της εκλυόμενης θερμότητας, η οποία προκύπτει από τις χημικές αντιδράσεις. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες φλογών, οι οποίες θα εξηγηθούν σε επόμενη ενότητα.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

1.2 ΚΑΥΣΙΜΑ

Καύσιμα ορίζονται οι ουσίες οι οποίες με εξώθερμη χημική αντίδραση με κάποιο οξειδωτή, παράγουν θερμότητα. Η χρήση των καυσίμων είναι σε πληθώρα τεχνικών εφαρμογών για την παραγωγή κατά κύριο λόγο θερμικής ενέργειας. Μία πρώτη ταξινόμηση των καυσίμων, μπορεί να γίνει με βάση την φυσική τους κατάσταση, σε:

- Στερεά Καύσιμα: λιθάνθρακες, ξύλο, κάρβουνο, λιγνίτης κ.α.
- Υγρά Καύσιμα: βενζίνη, αργό πετρέλαιο, diesel κίνησης, κηροζίνη κ.α.
- Αέρια Καύσιμα: Φυσικό Αέριο, υδρογόνο, υγραέριο (LPG) κ.α.

Μία δεύτερη κατηγοριοποίηση των καυσίμων θα μπορούσε να είναι ο τρόπος χρήσης τους. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχουν τα φυσικά και τα τεχνητά καύσιμα. Τα φυσικά, χρησιμοποιούνται απευθείας από την φύση. Τέτοια είναι οι λιθάνθρακες, το αργό πετρέλαιο, το μεθάνιο, το ξύλο κ.α.. Αντίθετα, τα τεχνητά καύσιμα απαιτούν μίας μορφής επεξεργασίας, πριν χρησιμοποιηθούν, όπως για παράδειγμα η βενζίνη, το πετρέλαιο, το υδρογόνο κ.α.

Τέλος, αξίζει να αναφερθούμε και στο ουράνιο, το οποίο θεωρείται πυρηνικό καύσιμο, σε αντίθεση με όλα τα προαναφερθέντα που θεωρούνται συμβατά.

1.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

Στην ενότητα αυτήν, περιγράφονται και εξηγούνται τα κυριότερα μεγέθη της καύσης, τα οποία είναι αναγκαίο να γνωρίζει κανείς, έτσι ώστε να είναι σε θέση να αναλύσει το φαινόμενο της καύσης.

- T_{max}: Θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας, είναι η θερμοκρασία στην οποία φθάνουν τα προϊόντα μιας διεργασίας καύσης, η οποία λαμβάνει χώρα υπό αδιαβατικές συνθήκες, χωρίς παραγωγή έργου ή μεταβολές στην κινητική ή δυναμική ενέργεια του συστήματος.
- *A*/*F*: Αναλογία μάζας αέρα καυσίμου.

- F/0: Αναλογία μάζας καυσίμου οξειδωτικού
- (F/O)_{st}: Στοιχειομετρική αναλογία καυσίμου οξειδωτικού. Στην αναλογία αυτή, έχουμε πλήρη καύση και κατά συνέπεια απουσία του οξειδωτικού στα προϊόντα.
- Η: Θερμογόνος δύναμη του καυσίμου, είναι η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την πλήρη καύση του καυσίμου, όταν τα προϊόντα της καύσης, ψυχθούν και επανέλθουν στην αρχική θερμοκρασία.
- y: Κλάσμα μάζας
- *x*: Κλάσμα mol
- Φ = (F/O)/(F/O)st: Λόγος ισοδυναμίας ή σχετικός λόγος καυσίμου αέρα. Με τον λόγο ισοδυναμίας, προσδιορίζεται η αναλογία καυσίμου αέρα, σε σχέση με την στοιχειομετρική αναλογία καυσίμου αέρα. Όταν έχουμε: Φ = 1, υπάρχει στοιχειομετρικό μείγμα, για Φ < 1, λέμε ότι το μείγμα καυσίμου αέρα είναι φτωχό (lean), ενώ για Φ > 1, το μείγμα είναι πλούσιο (rich).
- Ταχύτητα διάδοσης του μετώπου της στρωτής φλόγας (Flame Speed S_l): Ορίζεται ως η ταχύτητα με την οποία ένα επίπεδο μέτωπο φλόγας διαδίδεται, σε σχέση με τα άκαυστα αντιδρώντα, σε μία διεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια της φλόγας.
- Θερμοκρασία ανάφλεξης ή έναυσης (Flash Point ή Ignition Temperature): Είναι η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να ξεκινήσει καύση, και να συντηρηθεί εντός ομογενούς μείγματος.

- Θερμοκρασία αυτανάφλεξης (Auto-ignition Temperature): Η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία ένα μείγμα καυσίμου – αέρα μπορεί να αναφλεγεί αυτόματα, χωρίς την παρουσία σπίθας.
- Αριθμός Lewis (Le): Ορίζεται ως το κλάσμα του θερμικού ρυθμού διάχυσης προς την διάχυση της μάζας μιας ροής. Χρησιμοποιείται ως ένα μέτρο του πάχους του θερμικού οριακού στρώματος προς το πάχος του οριακού στρώματος της ταχύτητας.
- Αριθμός Prandtl (Pr): Πρόκειται για τον λόγο της διάχυσης της ορμής προς την θερμική διάχυση.
- Αριθμός Schmidt (Sc): Υπολογίζεται ως το κλάσμα του αριθμού Lewis προς τον αριθμό Prandtl, και αποτελεί ένα μέτρο της αναλογίας της διάχυσης της ορμής προς την διάχυση της μάζας.

1.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΣΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΗΣ ΣΤΡΩΤΗΣ ΦΛΟΓΑΣ

Η ταχύτητα της στρωτής φλόγας (S_l), της οποίας ο ορισμός δόθηκε παραπάνω, αποτελεί ένα από τα πιο θεμελιώδη μεγέθη μιας φλόγας, και γι' αυτό τον λόγο θα μας απασχολήσει ιδιαίτερα στην μελέτη μας, ο υπολογισμός της. Εξαιτίας αυτού, κρίνεται αναγκαίο, να δώσουμε ιδιαίτερη έμφαση στις μεταβολές που μπορούν να συμβούν κατά την διάρκεια μας καύσης, και να επηρεάσουν την ταχύτητα της φλόγας. Οι μεταβολές αυτές διακρίνονται σε φυσικές και χημικές.

1.4.1 Επίδραση Φυσικών Μεταβολών

• Επίδραση από την πίεση: Η ταχύτητα της στρωτής φλόγας, εξαρτάται από την πίεση, με

βάση την ακόλουθη σχέση: $S_l \approx p^{\frac{n-2}{n}}$, όπου n είναι η τάξη της αντίδρασης.

Επίδραση από την θερμοκρασία της φλόγας και του μείγματος: Παρατηρείται αύξηση της ταχύτητας στρωτής φλόγας, με αύξηση της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος. Η αύξηση του S_l ακολουθεί την κινητική εξίσωση του Arrhenius: S_l~e^{-Ea/2RuT}. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η ύπαρξη αντιδράσεων διάσπασης, οι οποίες ευνοούνται από τις υψηλές θερμοκρασίες, και παράγουν ριζικά στην φλόγα.

1.4.2 Επίδραση Χημικών Μεταβολών

- Επίδραση του λόγου (F/O): Κύριος παράγοντας που επηρεάζει την ταχύτητα διάδοσης
 της φλόγας είναι η μεταβολή της θερμοκρασίας, συναρτήσει του λόγου (F/O).
- Επίδραση της μοριακής δομής του καυσίμου: Η μεταβολή της μοριακής δομής του καυσίμου, επηρεάζει την ταχύτητα, καθώς η αύξηση του αριθμού των δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα αυξάνει την ταχύτητα διάδοσης όταν για καύσιμο έχουμε υδρογονάνθρακες.
- Επίδραση προσθετικών: Αν προσθέσουμε στο μείγμα, διάφορα ανενεργά συστατικά, όπως για παράδειγμα CO_2 , N_2 , Ar, αυτά έχουν την ιδιότητα να αλλάζουν τον συντελεστή θερμικής διαχυτότητας, και μ' αυτό τον τρόπο επηρεάζεται και η ταχύτητα στρωτής φλόγας. Εάν προστεθεί επιπλέον καύσιμο ή οξειδωτικό, η επίδραση στο S_l θα είναι παρόμοια μ' αυτήν από τα ανενεργά συστατικά. Την συγκεκριμένη επίδραση θα την αναλύσουμε εκτενώς σε επόμενο κεφάλαιο της εργασίας, με την προσθήκη ενός ποσοστού υδρογόνου στο καύσιμο, το οποίο στην προκειμένη περίπτωση είναι το προπάνιο. Αξίζει να σημειωθεί ότι, όταν αναμειγνύονται καύσιμα συστατικά με ίσες ταχύτητες καύσης,

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

σύμφωνα με τον νόμο του Mallard – Le Chatelier, η ταχύτητα καύσης του τελικού μείγματος παραμένει αναλλοίωτη.

1.5 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΚΑΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΦΛΟΓΩΝ

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, τα φαινόμενα καύσης είναι πολύπλοκα και συνδυαστικά, καθώς εμπλέκουν πολλούς διαφορετικούς επιστημονικούς τομείς. Συνεπώς, κρίνεται σκόπιμο να βρεθούν τρόποι να γίνει μία ταξινόμηση των φαινομένων αυτών, ανάλογα με την εκάστοτε συνθήκη που μας ενδιαφέρει, έτσι ώστε να εξυπηρετείται η μελέτη τους. Οι κυριότερες συνθήκες, βάσει των οποίων ταξινομούνται οι φλόγες και τα φαινόμενα καύσης είναι η ύπαρξη ή όχι της φλόγας, οι συνθήκες της ροής, η χωρική και η χρονική εξάρτηση των μεταβλητών, η συμπιεστότητα της ροής, η ταχύτητα του κύματος καύσης, η τοπολογία και η συνθήκη μετάδοσης της θερμότητας. Οι κατηγορίες αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά στον ακόλουθο πίνακα:

Συνθήκη Καύσης	Κατηγοριοποίηση				
Ροή	Ροή Στρωτή		Τυρβώδης		
Χρονική Εξάρτηση	Μόνιμη		Μη μόνιμη		
Χωρική Εξάρτηση	Χωρική Εξάρτηση Μονοδιάστατη		Τρισδιάστατη		
Επίπεδα Συμπιεστότητας	Συμπιεστή		Ασυμπίεστη		
Ταχύτητα Κύματος Καύσης	Υποηχητική		Υπερηχητική		
Αρχική Ανάμιξη	Προαναμεμειγμένα	Μη –	Ιη – Προαναμεμειγμένα		
Αντιδρώντων					
Εμφάνιση Φλόγας	Με φλόγα		Χωρίς φλόγα		
Μετάδοση Θερμότητας	Φυσική	Εξαναγκασμένη			
Ρυθμός Αντίδρασης	Χημική Ισορροπία	Πεπ	Πεπερασμένος Ρυθμός		
		Av	Αντίδρασης		
Φάση Αντιδρώντων	Μονοφασική	Πολυφασική			

Πίνακας 1: Κατηγοριοποίηση των φαινομένων καύσης

Πέρα από τις συνθήκες που αναφέρονται στον παραπάνω πίνακα, ένας ακόμα σημαντικός διαχωρισμός των προβλημάτων καύσης, αποτελεί ο βαθμός εξάρτησης τους πρωταρχικά από την διάχυση ή από την χημική κινητική. Ο διαχωρισμός αυτός, είναι ζωτικής σημασίας για τα περισσότερα προβλήματα καύσης, αλλά και για την δική μας μελέτη στην παρούσα εργασία, συνεπώς θα ακολουθήσει εκτενής ανάλυση.

Ανάλογα με την εξάρτηση των φαινομένων καύσης πρωταρχικά από την διάχυση ή από την χημική κινητική, προκύπτουν οι ακόλουθες κατηγορίες:

• Φαινόμενα που ορίζονται πρωταρχικά από την χημική κινητική: Στην κατηγορία αυτή

εντάσσονται κατά κύριο λόγο, φαινόμενα όπου το καύσιμο και το οξειδωτικό είναι

προανεμεμειγμένα, πριν γίνει η εισαγωγή τους στον χώρο καύσης, συνεπώς αναφερόμαστε σε φλόγες προανάμειξης (premixed flames). Στην περίπτωση αυτή, συναντάμε φαινόμενα όπως:

- Έναυση (Ignition)
- ο Σταθεροποίηση της φλόγας (stabilization)
- Μετάδοση της φλόγας (flame spread) και σε πολύ υψηλές ταχύτητες διάδοσης
 κρουστική μετάδοση ή έκρηξη (Denotation or Explosion)
- Ψύξη ή σβήσιμο της φλόγας (Quenching Blow off)
- Φαινόμενα που ορίζονται πρωταρχικά από τη διάχυση μάζας, ορμής και άλλες φυσικές διεργασίες ανάμειξης: Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται τα φαινόμενα στα οποία η επαφή και η ανάμειξη του καυσίμου και του οξειδωτικού γίνεται στο χώρο που πραγματοποιείται η καύση. Στην περίπτωση αυτή, η φλόγα ονομάζεται φλόγα διάχυσης (diffusion flame). Ο λόγος που τα φαινόμενα αυτά ορίζονται πρωταρχικά από την διάχυση, είναι ότι ο ρυθμός αντίδρασης είναι πολύ πιο γρήγορος απ' ότι ο ρυθμός διάχυσης. Ενδεικτικά, παρατίθενται παρακάτω ορισμένα φαινόμενα που ανήκουν στην κατηγορία αυτή:
 - Καύση σταγονιδίων ή στερεών σωματιδίων
 - Στρωτές και τυρβώδεις φλόγες διάχυσης
- Φαινόμενα στα οποία ο ρόλος της χημικής κινητικής και της φυσικής ανάμειξης είναι της
 ίδιας σημασίας. Τέτοια φαινόμενα μπορεί να είναι:
 - ο Στρωτές και τυρβώδεις φλόγες μερικής ή πλήρους προανάμειξης
 - Καύση στις μηχανές εσωτερικής καύσης (Μ.Ε.Κ.)

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

- ο Καύση σε κινητήρες Ramjet
- Πυρκαγιές

Στην παραπάνω ανάλυση των 3 κατηγοριών ανάλογα με την εξάρτηση των φαινομένων καύσης πρωταρχικά από την διάχυση ή την χημική κινητική, αναφέρθηκαν οι όροι φλόγες προανάμιξης και φλόγες διάχυσης. Συνεπώς, δεδομένου της θεμελιώδους σημασίας που έχουν οι συγκεκριμένοι όροι για την κατανόηση των φαινομένων της καύσης, κρίνεται αναγκαίο για την συνέχεια της παρούσας μελέτης να γίνει αναλυτική επεξήγηση και εμβάθυνση στις συγκεκριμένες έννοιες.

1.5.1 Φλόγες πλήρους Πρόμιξης (Premixed Flames)

Στις προαναμεμειγμένες φλόγες το καύσιμο και το οξειδωτικό αναμειγνύονται σε μοριακό επίπεδο πριν την ανάφλεξη. Η καύση εκδηλώνεται σαν ένα μέτωπο φλόγας που κινείται μέσα από τα άκαυστα αντιδρώντα. Σε ότι αφορά την μοντελοποίηση τους, οι προαναμεμειγμένες φλόγες είναι πιο δύσκολο να μοντελοποιηθούν σε σχέση με τις μη προαναμεμειγμένες, επειδή συνήθως έχουν λεπτό μέτωπο φλόγας που μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά από την τύρβη. Ο ρυθμός διάδοσης της φλόγας εξαρτάται από την ταχύτητα της στρωτής φλόγας (S₁) και την ένταση της τύρβης. Η ταχύτητα στης στρωτής φλόγας με την σειρά της καθορίζεται από την μεταφορά θερμότητας αλλά και από το ποσοστό των αντιδρώντων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Θεμελιώδες μέγεθος στις φλόγες πλήρους πρόμιξης αποτελεί η ταχύτητα διάδοσης της φλόγας. Για να υπολογιστεί, πρέπει να αναλυθεί λεπτομερώς η εσωτερική δομή της φλόγας. Πιο συγκεκριμένα, να ληφθούν υπόψη η χημική κινητική και οι διαδικασίες διάχυσης σε μοριακό επίπεδο. Εξαιτίας του μετώπου της φλόγας, του οποίου το πάχος είναι πολύ μικρό, της τάξης του χιλιοστού ή και μικρότερο, οι απαιτήσεις για ακριβή μοντελοποίηση είναι υψηλές, γεγονός που αυξάνει υπερβολικά το υπολογιστικό κόστος μιας τέτοιας μελέτης. Η επίδραση της τύρβης είναι να προκαλεί «ρυτίδωση» και επιμήκυνση της φλόγας, αυξάνοντας μ' αυτό τον τρόπο την επιφάνεια της και επιταχύνοντας τη διάδοση της.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών



Εικόνα 1: Πειραματική διαμόρφωση κώνου Bunsen σε φλόγα πλήρους πρόμιζης προπανίου, (Souflas, et al., 2015)

1.5.2 Φλόγες Διάχυσης (Diffusion Flames)

Φλόγα διάχυσης ορίζεται η φλόγα, όπου το καύσιμο και το οξειδωτικό εισέρχονται στο θάλαμο καύσης χωριστά, καίγονται καθώς αναμειγνύονται και η ζώνη της φλόγας παρατηρείται στην περιοχή όπου το καύσιμο και το οξειδωτικό αναμειγνύονται σε στοιχειομετρική αναλογία. Η ανάμειξη είναι αυτή που καθορίζει την θέση της φλόγας. Στο μπροστινό άκρο της φλόγας, η τιμή της θερμοκρασίας είναι σχεδόν η ίδια με την αδιαβατική θερμοκρασία της φλόγας. Η ζώνη της φλόγας διαχωρίζει την εισροή του καυσίμου από αυτή του οξειδωτικού. Το κυριότερο χαρακτηριστικό των φλογών διάχυσης είναι ότι ο ρυθμός μείξης είναι πολύ αργός σε σχέση με το ρυθμό χημικής αντίδρασης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η μείζη να ελέγχει τον ρυθμό καύσης. Σε αντίθεση με τις φλόγες πρόμιξης, οι οποίες έχουν πολύ λεπτή ζώνη αντίδρασης, οι φλόγες διάχυσης έχουν μία πλατύτερη περιοχή όπου η σύσταση του μείγματος αλλάζει σημαντικά. Η αλλαγή αυτή, οφείλεται κυρίως στην διάχυση των αντιδρώντων και των προϊόντων, αφού η πραγματική αντίδραση φαίνεται να λαμβάνει χώρα σε μία λεπτή ζώνη. Δεδομένων όλων αυτών, η έννοια της ταχύτητας της φλόγας, την οποία αναφέραμε εκτενώς στις φλόγες πρόμιξης, δεν Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

ισχύει στις φλόγες διάχυσης. Σ΄ αυτές τις φλόγες χρησιμοποιούνται, συνήθως όροι όπως, ο ρυθμός καύσης καυσίμου, το ύψος της φλόγας ή ο βαθμός σκέδασης του βαθμωτού μεγέθους (scalar dissipation). Μία σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει τις τυρβώδεις φλόγες διάχυσης είναι η αναλογία του χρόνου Kolmogorov προς το χρόνο χημείας. Ο χρόνος Kolmogorov αναφέρεται στην κλίμακα χρόνου των μικρότερων δινών της τύρβης, ενώ ο χρόνος χημείας αναφέρεται στο χρόνο που απαιτείται για να ολοκληρωθούν οι χημικές αντιδράσεις καύσης. Η αναλογία αυτών των δύο χρόνων μας δίνει τον αντίστροφο αριθμό Karlovitz. Αν η καύση είναι γρήγορη σε σχέση με το χρόνο Kolmogorov, τότε η φλόγα μπορεί να θεωρηθεί φαινομενικά σταθερή, δηλαδή οι χημικές αντιδράσεις ολοκληρώνονται πριν η τύρβη επηρεάσει σημαντικά την φλόγα. Αν όμως ο χρόνος Kolmogorov είναι συγκρίσιμος ή μικρότερος από τον χρόνο χημεία, τότε δημιουργούνται περιοχές με έντονη ανάμειξη και αντίδραση. Σ' αυτές τις περιοχές, όπως γίνεται και στην προαναμειγμένη καύση, οι αντιδράσεις καύσης κατανέμονται σε μία ευρύτερη ζώνη, η οποία ονομάζεται περιοχή κατανεμημένης (distributed) ζώνης αντίδρασης. Οι φλόγες διάχυσης μπορούν να χωρισθούν σε:

- Στρωτές
- Τυρβώδεις

Οι παράγοντες που καθορίζουν το αν η φλόγα είναι στρωτή ή τυρβώδεις μπορεί να είναι:

- Η ταχύτητα διάδοσης της φλόγας
- Η διάμετρος του σωλήνα
- Το ιξώδες του μείγματος
- Η τραχύτητα των τοιχωμάτων

1.5.3 Φλόγες μερικής Προανάμιξης και Διαστρωμένες Φλόγες

Μία ενδιάμεση κατάσταση με μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον είναι η περίπτωση της μερικής προανάμιξης. Στην περίπτωση της μερικής προανάμιξης (Partial Premixed Flames), η σύνθεση

του αντιδρώντος μείγματος, πριν την προσαγωγή του στη ζώνη των χημικών αντιδράσεων, μπορεί να κυμαίνεται από έναν πολύ φτωχό έως και έναν πολύ πλούσιο σχετικό λόγο καυσίμου αέρα, *φ*, χωρίς να αποκλείεται η πιθανότητα μέρος του μείγματος να είναι και εκτός των ορίων ευφλεκτότητας. Φλόγες μερικής προανάμιζης συναντώνται σε πολλές πρακτικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα σε καυστήρες αερίων καυσίμων με υψηλή ένταση στροβιλισμού ή σε μηχανές εσωτερικής καύσης με πολλαπλή έγχυση καυσίμου. Μία δεύτερη υποκατηγορία, αυτών των φλογών, με μεγάλο ενδιαφέρον, αποτελούν οι φλόγες με διαστρωμάτωση του σχετικού λόγου καυσίμου αέρα στο μείγμα. Στις φλόγες αυτές, ο σχετικός λόγος καυσίμου – αέρα στο αντιδρών μείγμα, έχει μεν διακυμάνσεις, αλλά περιορίζεται πάντοτε εντός των ορίων ευφλεκτότητας και ουσιαστικά οι φλόγες αυτές αποτελούν υποκατηγορία των προαναμειγμένων φλογών.

Ένα από τα πλεονεκτήματα από την αξιοποίηση και διαμόρφωση της μερικής προανάμειξης ή διαστρωμάτωσης κατά την προσαγωγή του μετώπου της φλόγας και δημιουργίας κατάλληλων προϋποθέσεων κρουστικής καύσης. Επιπροσθέτως, είναι εφικτό υπό συνθήκες διαστρωμάτωσης να βελτιστοποιηθεί η απόδοση της καύσης και να μειωθούν οι εκπομπές ρυπογόνων ουσιών, όπως τα οξείδια του αζώτου, άκαυστοι υδρογονάνθρακες ή η αιθάλη. Αξίζει να σημειωθεί, ότι μία από τις μεγάλες προκλήσεις στον επιστημονικό κλάδο της καύσης, αποτελεί η σταθεροποίηση των φλογών διαστρωμάτωσης. Ο λόγος είναι ότι οι φλόγες αυτές εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία σε έντονες ροϊκές διακυμάνσεις, οι οποίες δημιουργούνται στα τυρβώδη ροϊκά πεδία θαλάμων καύσης πρακτικών εφαρμογών, και γι' αυτό τον λόγο η σταθεροποίηση τους είναι αρκετά πιο δύσκολη σε σχέση με τις φλόγες διάχυσης. Συνηθίζεται, για την σταθεροποίηση αυτών των φλογών να γίνεται χρήση τοπικών στροβιλισμών.

1.6 ΦAINOMENA FLASH - BACK KAI BLOW – OFF

Το φαινόμενο Flash – Back, ή στα ελληνικά οπισθοδρόμηση ή αναστροφή της φλόγας, παρατηρείται όταν η ταχύτητα του μετώπου της φλόγας είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα κίνησης του φρέσκου άκαυστου κύματος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η φλόγα να διαδίδεται μέσα από το φρέσκο μείγμα. Εάν συμβαίνει το αντίστροφο, έχουμε το εκφύσημα της φλόγας (Blow –

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

off). Με το αντίστροφο εννοούμε ότι η υπερβολική τροφοδοσία μείγματος σπρώχνει τη φλόγα βαθιά μέσα στα καυσαέρια. Τα παραπάνω δύο φαινόμενα αναλύονται σε εργαστηριακό επίπεδο με την χρήση μίας συσκευής η οποία ονομάζεται λύχνος Bunsen. Σ' αυτή την συσκευή, αέριο καύσιμο υψηλής ταχύτητας, προσάγεται σ' ένα σωλήνα από τη βάση του και αναρροφά με τη σειρά του αέρα του περιβάλλοντος από τις οπές που υπάρχουν στην βάση του σωλήνα. Η συγκεκριμένη συσκευή είναι ευρέως διαδεδομένη και χρησιμοποιούμενη από την επιστημονική κοινότητα, καθώς παρέχει την δυνατότητα για πειραματικό προσδιορισμό θεμελιωδών μεγεθών και φαινομένων καύσης.

1.7 ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΑΠΟΚΟΛΛΗΣΗΣ Η LIFT – OFF

Όταν έχουμε έναν σωλήνα μέσα στον οποίο εκρέει το καύσιμο, και αρχίσουμε να αυξάνουμε την ταχύτητα εκροής του, υπάρχει μία κρίσιμη τιμή ταχύτητας στην οποία γίνεται αποκόλληση της φλόγας από το στόμιο του σωλήνα. Τότε, παρατηρούμε το φαινόμενο η φλόγα να αιωρείται σε κάποιο ύψος. Η αποκόλληση, σαν φαινόμενο εξαρτάται από τις τοπικές ιδιότητες της φλόγας και της ροής κοντά στο χείλος του σωλήνα καύσης. Για να γίνει κατανοητό το φαινόμενο του Lift – Off, ας θεωρήσουμε μία σταθεροποιημένη φλόγα σε έναν κυκλικής διατομής σωλήνα. Όταν έχουμε χαμηλές ταχύτητες ροής, το χείλος της φλόγας της φλόγας βρίσκεται αρκετά κοντά στο χείλος του καυστήρα, και η φλόγα θεωρείται κολλημένη (attached). Με περεταίρω αύξηση της ταχύτητας της ροής, φθάνουμε την κρίσιμη ταχύτητα, στην οποία η φλόγα μεταπηδάει στην κατεύθυνση του ρεύματος μακριά από το χείλος του καυστήρα. Από την στιγμή που η φλόγα μεταπηδάει στη θέση αυτή, λέμε ότι είναι αποκολλημένη (lifted). Αν συνεχίσουμε να αυξάνουμε την ταχύτητα παραπάνω από αυτή την κρίσιμη τιμή, δηλαδή την τιμή του lift off, η απόσταση της αποκόλλησης αυξάνεται να σβήσει απότομα (blow off).

1.8 ΟΡΙΑ ΕΥΦΛΕΚΤΟΤΗΤΑΣ

Μία έννοια η οποία αναφέρθηκε παραπάνω και αποτελεί σημαντικό κομμάτι στην επιστήμη της καύσης είναι τα όρια ευφλεκτότητας. Ο λόγος είναι ότι, ο ρυθμός της αντίδρασης δεν υποστηρίζει την εμφάνιση και τη διάδοση της φλόγας πάντοτε, αλλά μόνο κάτω από ορισμένες συνθήκες. Από Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

τις κυριότερες παραμέτρους που προσδιορίζει τις συνθήκες αυτές είναι ο λόγος καυσίμου – οξειδωτή (F/O) στο καύσιμο μείγμα. Για να γίνει πιο πρακτική και πιο κατανοητή, η έννοια των ορίων ευφλεκτότητας, υπάρχει ένα γράφημα για κάθε διαφορετικό λόγο ισοδυναμίας. Το γράφημα αυτό, έχει σαν παραμέτρους τον σχετικό λόγο καυσίμου – αέρα, την θερμοκρασία και την πίεση του μείγματος. Μέσω αυτού του γραφήματος, προσδιορίζεται η περιοχή όπου το μείγμα είναι δυνατόν να αναφλεχθεί με δεδομένο ποσό ενέργειας, για παράδειγμα μέσω σπινθηριστή. Τα όρια ευφλεκτότητας, δίνονται συνήθως μέσω του καθορισμού του εύρους των συνθηκών κάτω από τις οποίες η έναυση είναι δυνατή. Παρακάτω ακολουθεί ένα ενδεικτικό γράφημα προσδιορισμού των ορίων ευφλεκτότητας.



Εικόνα 2: Ενδεικτικό διάγραμμα Ορίων Ευφλεκτότητας

1.9 ΕΚΠΟΜΠΗ ΡΥΠΩΝ

Ένα από τα κυριότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει, και θα αντιμετωπίζει η ανθρωπότητα για αρκετά ακόμα χρόνια είναι αυτό της εκπομπής ρυπογόνων ουσιών από την καύση Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών υδρογονανθράκων. Ο λόγος είναι ότι οι ρύποι έχουν βλαβερή επίδραση τόσο στην υγεία των ανθρώπων και σ' όλους τους ζωντανούς οργανισμούς όσο και στο περιβάλλον. Γι' αυτό τον λόγο λοιπόν, έχει καταστεί αναγκαίο να βρεθούν τρόποι και λύσεις, έτσι ώστε να έχουμε ελάττωση των εκπομπών ρύπων. Σύσσωμη η επιστημονική κοινότητα, προσπαθεί να βρει πρωτοποριακές τεχνικές και μεθόδους, οι οποίες θα οδηγήσουν σε αποδοτικότερες θερμικές μηχανές με λιγότερες εκπομπές ρυπογόνων ουσιών. Η αρχή στην λύση ενός προβλήματος, είναι να γνωρίζεις καλά το πρόβλημα που προσπαθείς να επιλύσεις. Στην προκειμένη περίπτωση, είναι η γνώση των σημαντικότερων ρύπων που προέρχονται από την καύση. Συνεπώς, ακολουθεί παρακάτω μία σύντομη παρουσίαση όλων αυτών.

1.9.1 Διοξείδιο του Άνθρακα - CO2

Ένα από τα κυριότερα προβλήματα του περιβάλλοντος είναι το γνωστό σε όλους μας φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο προκαλεί με την σειρά του υπερθέρμανση του πλανήτη. Το βασικό υπαίτιο στοιχείο το οποίο το προκαλεί είναι η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα, καθώς έχει την ικανότητα να απορροφά μεγάλου μήκους ακτινοβολία μη αφήνοντας την να απομακρυνθεί από τη γη. Για την παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα ευθύνονται όλα τα ορυκτά καύσιμα. Συνεπώς, αν προσπαθήσουμε να μειώσουμε αυτόν τον ρύπο, αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα να μειωθεί και η κατανάλωση ενέργειας. Για να γίνει πιο κατανοητή η συλλογιστική πορεία, παρατίθεται παρακάτω η εξίσωση καύσης ενός τυχαίου υδρογονάνθρακα με τον αέρα ως οξειδωτικό, που είναι σχεδόν πάντα η περίπτωση στη βιομηχανική καύση:

$$C_{x}H_{y} + \left(x + \frac{y}{4}\right)O_{2} + 3.76\left(x + \frac{y}{4}\right)N_{2} \rightarrow xCO_{2} + \left(x + \frac{y}{2}\right)H_{2}O + 3.76(x + y/4)N_{2}$$

Παρατηρώντας την παραπάνω εξίσωση, είναι προφανές ότι η παραγωγή του CO₂ δεν μπορεί να αποφευχθεί με κανένα τρόπο. Επομένως, η μόνη λύση που υπάρχει, είναι να μειωθεί η παραγωγή του. Ο τρόπος για να συμβεί αυτό είναι η μείωση της κατανάλωσης καυσίμου, μέσω της αύξησης της απόδοσης των διαφόρων εγκαταστάσεων καύσης, έτσι ώστε, με λιγότερη κατανάλωση Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

καυσίμου, άρα και μικρότερη παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, να παράγεται το ίδιο ποσό ενέργειας.

1.9.2 Μονοξείδιο του Άνθρακα - CO

Ευρήματα επιστημόνων δείχνουν ότι το μονοξείδιο του άνθρακα είναι τοξικό και υπεύθυνο για θανάτους αλλά και διάφορα άλλα προβλήματα υγείας σε πολλές χώρες. Σε ότι αφορά την αιτία παραγωγής του, έχει βρεθεί ότι αυτή είναι η έλλειψη οξυγόνου στη διαδικασία της καύσης, η οποία προκαλεί σχηματισμό *CO* αντί για *CO*₂. Με άλλα λόγια, στις πλούσιες σε μείγμα καυσίμου – αέρα καύσεις ($\varphi > 1$), ο ανεπαρκής αέρας δεν φθάνει για να μετατρέψει όλο τον άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και γι' αυτό τον λόγο υπάρχει στα προϊόντα μονοξείδιο του άνθρακα.

Ανάλογα με τα επίπεδα θερμοκρασίας της αντίδρασης, έχουμε δύο διαφορετικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται:

• Μία γρήγορη αντίδραση (σε υψηλές θερμοκρασίες):

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$$

Μία πιο αργή αντίδραση (σε χαμηλές θερμοκρασίες):

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

Αντιλαμβανόμαστε λοιπόν ότι το μονοξείδιο του άνθρακα εντοπίζεται σε αφθονία στις περιοχές χαμηλής θερμοκρασίας. Οι παράγοντες που μπορεί να προκαλέσουν την παραγωγή του μπορεί να είναι ο ανεπαρκής χρόνος παρουσίας στη ζώνη αντίδρασης, οι πολλοί χαμηλοί ή πολύ υψηλοί λόγοι ισοδυναμίας ή η ανεπαρκής ανάμιξη, η οποία προκαλεί ζώνες πολύ αδύναμες για να συντηρήσουν καύση. Ο τρόπος για να ελαχιστοποιηθεί η εκπομπή του μονοξειδίου του άνθρακα είναι να μειωθεί ο χρόνος και ο χώρος που η φλόγα εργάζεται σε πλούσιο μείγμα.

1.9.3 Άκαυστοι Υδρογονάνθρακες - UHC

Η θεωρία της καύσης ορίζει ότι όποιο καύσιμο εισαχθεί σε μια φλόγα καίγεται. Συνεπώς, όταν μια ποσότητα άκαυστου καυσίμου εκπέμπεται από ένα καυστήρα, έχουμε εκπομπή άκαυστων υδρογονανθράκων (Unburned hydrocarbons – UHC), η οποία προκαλείται από καύσιμο που «αποφεύγει» την ζώνη της φλόγας. Οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες εμφανίζονται με διάφορες μορφές, όπως ατμοί, σταγονίδια καυσίμου ή παράγωγα θερμικής επεξεργασίας των καυσίμων. Η παραγωγή τους μπορεί να οφείλεται σε διάφορους λόγους. Ενδεικτικά παρουσιάζονται ορισμένοι παρακάτω:

- Ατομικοποίηση του καυσίμου: Η καύση δυσκολεύεται αν το καύσιμο δεν ατομικοποιηθεί σωστά, δηλαδή αν δεν διαχωριστεί σε λεπτά σταγονίδια, με αποτέλεσμα να μην καεί πλήρως.
- Ανεπαρκής ρυθμός καύσης: Όταν η καύση δεν έχει τον απαραίτητο χρόνο ή τις κατάλληλες συνθήκες για να ολοκληρωθεί, αφήνει άκαυστα κατάλοιπα.
- Ψύξη στα όρια των τοιχωμάτων: Στα τοιχώματα του θαλάμου καύσης, η θερμοκρασία μπορεί να είναι χαμηλότερη, με αποτέλεσμα να ψύχονται τα καυσαέρια και να διακόπτεται η καύση.
- Υψηλοί λόγοι ισοδυναμίας: Όταν έχουμε μεγάλη αναλογία καυσίμου αέρα, δηλαδή πολύ πλούσιο μείγμα (Φ >> 1), τότε δεν υπάρχει αρκετό οξυγόνο για πλήρη καύση, και αυτό οδηγεί σε άκαυστους υδρογονάνθρακες.

1.9.4 Αιθάλη – Soot

Η αιθάλη είναι σκούρα με μορφή σκόνης επικάθιση άκαυστων υπολοίπων του καυσίμου, που συνήθως αποτελείται από άμορφο άνθρακα. Αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα συστατικά του

καπνού που εμφανίζεται στην καύση πλούσιων σε άνθρακα οργανικών καυσίμων σε περίπτωση ελλείψεως οξυγόνου, δηλαδή κυρίως σε πλούσια μείγματα. Η παραγωγή της αιθάλης είναι μια περίπλοκη διαδικασία που αποτελείται από αρκετές χημικές αντιδράσεις που διαδέχονται η μία την άλλη. Στην ζώνη πυρόλυσης, τα μόρια του καυσίμου διασπώνται σε διάφορα τμήματα, συμπεριλαμβανομένων κυκλικών αλυσίδων άνθρακα, ριζικά *CH*, καθώς και μονοατομικό και διατομικό υδρογόνο. Καθώς η καύση εξελίσσεται, τα ριζικά γρήγορα συνδυάζονται σε νέες δομές, εκλύοντας θερμότητα. Αυτές οι δομές πολυμερίζονται σε μεγαλύτερες «προ-αιθάλης» αλυσίδες και έπειτα ενώνονται σε σχηματισμούς πλούσιων σε υδρογόνο σφαιρών στη ζώνη έναρξης του σχηματισμού της αιθάλης. Στη ζώνη αύξησης της παραγωγής αιθάλης αυτές οι σφαίρες εγκαταλείπουν το υδρογόνο τους μέσω διάχυσης με αποτέλεσμα την μετατροπή τους σε στερεές δομές αποτελούμενες από συνενωμένες σφαίρες σε αλυσίδες. Αυτή είναι η περιοχή της φλόγας με το φωτεινό κίτρινο χρώμα.

Αν είχαμε μία περίπτωση ιδανικής τέλειας καύσης, η αιθάλη θα είχε αντικατασταθεί από διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η ενέργεια που εκπέμπεται από την αιθάλη συμβάλλει σημαντικά στη διαδικασία της καύσης που εξελίσσεται, καθώς ψύχει τη φλόγα πέρα από το κίτρινο μέρος της και τροφοδοτεί ενέργεια πίσω στη ζώνη της πυρόλυσης. Ο διαχωρισμός της φλόγας σε ζώνες με διαφορετικές χημικές αντιδράσεις οφείλεται σε συναγωγή που ωθεί τα θερμά αντιδρώντα προς τα πάνω. Σε αντίθεση με το μονοξείδιο του άνθρακα, ο σχηματισμός της αιθάλης αυξάνεται με αύξηση της πίεσης. Οι λόγοι που συμβαίνει αυτό, είναι ότι με την αύξηση της πίεσης, λόγω αύξησης των ορίων ευφλεκτότητας, επιτρέπεται ο σχηματισμός περιοχών πλούσιων σε καύσιμο και επίσης ότι η αύξηση της πίεσης επηρεάζει το μέγεθος της σταγόνας του καυσίμου και κατά συνέπεια τη δυνατότητα εξάτμισης και καύσης του. Τέλος, ακόμα ένας παράγοντας που μπορεί να έχει επιρροή στην παραγωγή αιθάλης, είναι ο τύπος του καυσίμου, αφού με μείωση της αναλογίας ατόμων υδρογόνου προς τα άτομα άνθρακα, η παραγωγή αιθάλης αυξάνεται.

1.9.5 Οξείδια του Αζώτου - *NO_x*

Τα οξείδια του αζώτου, τα λεγόμενα NO_x, αποτελούν αποδεδειγμένα έναν από τους πιο επικίνδυνους ρύπους, τόσο για την υγεία του ανθρώπου, όσο και για το περιβάλλον. Από την μία, Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

σε ότι αφορά τον άνθρωπο, επιστήμονες ισχυρίζονται ότι προκαλούν προβλήματα άσθματος, ενώ σε σχέση με το περιβάλλον, λέγεται ότι οφείλονται σε μεγάλο βαθμό στην παραγωγή όζοντος στην ατμόσφαιρα. Ουσιαστικά αυτό που συμβαίνει είναι ότι σχηματίζονται νιτρικά οξέα, τα οποία, διαλυόμενα στην υγρασία που υπάρχει στην ατμόσφαιρα, σχηματίζουν ένα από τα συστατικά της όξινης βροχής. Σε σχέση με την δημιουργία των οξειδίων του αζώτου, αυτό που γνωρίζουμε είναι ότι, ας πάρουμε για παράδειγμα μία μηχανή εσωτερικής καύσης, στην οποία ένα μείγμα αέρα και καυσίμου καίγεται. Σε περίπτωση στοιχειομετρικής αναλογίας, οι θερμοκρασίες της φλόγας φτάνουν σ' ένα αρκετά υψηλό όριο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, να προκαλούνται ενδοθερμικές αντιδράσεις ανάμεσα στο άζωτο και στο οξυγόνο, προς δημιουργία οξειδίων του αζώτου. Τα αποτελέσματα αυτού, μπορούν να παρατηρηθούν σε μεγάλες πόλεις με τη μορφή σκούρων καφέ σύννεφων αιθαλομίχλης, το γνωστό σε όλους μας νέφος. Στο επιστημονικό πεδίο της καύσης, αναγνωρίζονται τρεις διαφορετικές πηγές NO_x , οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω:

- Thermal NO_x (Θερμικό NO_x): Αυτή η μορφή NO_x, μεταξύ άλλων λέγεται και θερμικό NO_x κατά Zeldovich, παράγεται όταν το άζωτο που υπάρχει στον αέρα, αντιδρά με το οξυγόνο που υπάρχει στον αέρα, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως πάνω από 1500°C. Ο θερμικός μηχανισμός NO_x είναι κυρίαρχος σε φλόγες υψηλής θερμοκρασίας και ενισχύεται όταν υπάρχει πλούσιο μείγμα καυσίμου, το οποίο διατηρεί την θερμοκρασία αυξημένη. Η συγκεκριμένη πηγή NO_x είναι η πλέον σημαντική πηγή παραγωγής απ' όλες όσες θα αναφερθούν παρακάτω.
- Fuel NO_x (Καύσιμο NO_x): Το καύσιμο NO_x παράγεται όταν το άζωτο που είναι χημικά δεσμευμένο στο καύσιμο οξειδώνεται κατά την καύση. Καύσιμα που περιέχουν άζωτο είναι ορισμένοι λιγνίτες και πετρέλαια. Η παραγωγή καύσιμου NO_x εξαρτάται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε άζωτο και είναι κρίσιμη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το θερμικό NO_x.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών
Prompt NO_x (Άμεσο NO_x): Το άμεσο NO_x, το οποίο λέγεται και NO_x κατά Fennimore, παράγεται από γρήγορες αντιδράσεις του αζώτου που υπάρχει στον αέρα, με ενδιάμεσα προϊόντα της καύσης, ιδιαίτερα σε ζώνες καύσης με πλούσιο μείγμα. Ενδιάμεσα προϊόντα της καύσης, μπορεί να είναι ριζικά καυσίμων όπως τα CH₂, C, CH. Αξίζει να αναφερθεί ότι σε καύσιμα, που περιέχουν άζωτο, και κυριαρχεί η παραγωγή του fuel NO_x, η έκταση της παραγωγής οξειδίων μ' αυτό τον τρόπο είναι ανεπαίσθητη.

1.9.6 Οξείδια του Θείου - SO_x

Τα οξείδια του θείου (SO_x) είναι ρυπογόνα αέρια, τα οποία προκύπτουν κυρίως από την καύση ορυκτών καυσίμων, όπως για παράδειγμα το πετρέλαιο ή ο άνθρακας, τα οποία περιέχουν θείο ως πρόσμιξη. Σε μια καύση, υπάρχουν δύο ενδεχόμενα σχηματισμού οξειδίων του θείου. Το πρώτο είναι σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου σχηματίζεται το διοξείδιο του θείου:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

Το δεύτερο ενδεχόμενο, συναντάτε όταν έχουμε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στην περίπτωση αυτή, σχηματίζεται το τριοξείδιο του θείου:

$$SO_2 + 0.5O_2 \rightarrow SO_3$$

Τα οξείδια αυτά, όταν απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα, συμβάλλουν ενεργά στη δημιουργία όξινης βροχής ενώ παράλληλα έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, καθώς και στο περιβάλλον, προκαλώντας διάβρωση και βλάβες σε οικοσυστήματα.

1.10 ΤΥΡΒΩΔΕΣ ΠΕΔΙΟ

Στην ενότητα αυτή, θα γίνει μία προσπάθεια περιγραφής του τυρβώδους πεδίου, αναλύοντας τα γενικά χαρακτηριστικά του και εν συνεχεία κάνοντας μια σύντομη αναφορά στα γενικά χαρακτηριστικά των τυρβώδων φλογών.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

1.10.1 Γενικά χαρακτηριστικά του Τυρβώδους Πεδίου

Ακολουθεί μία παρουσίαση με τα κυριότερα χαρακτηριστικά που συναντάμε στο τυρβώδες πεδίο μιας ροής:

- Αταξία (Irregularity): Είναι ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά του τυρβώδους πεδίου. Με τον όρο αταξία, εννοούμε ότι ο υπολογισμός του ροϊκού πεδίου με βάση τις εξισώσεις Navier-Stokes είναι πολύ δύσκολος και γι' αυτό τον λόγο καταφεύγουμε στη βοήθεια της στατιστικής ανάλυσης.
- Διαχυτότητα (Diffusivity): Εξαιτίας της χαοτικής κίνησης, παρατηρείται έντονη ανάμειξη και αυξημένες τυρβώδεις εγκάρσιες ροές ορμής, θερμότητας και μάζας. Ο υπολογισμός αυτών των ροών είναι ο βασικός στόχος σε όλα σχεδόν τα τεχνικά προβλήματα.
- Μεγάλος αριθμός Reynolds: Όπως γνωρίζουμε ο αριθμός Reynolds εκφράζει τον λόγο των αδρανειακών δυνάμεων προς τις δυνάμεις ιξώδους σ' ένα ρευστό. Όλες οι τυρβώδεις ροές εμφανίζονται σε μεγάλους αριθμούς Re, δηλαδή όταν οι αδρανειακές δυνάμεις κυριαρχούν. Αυτό σημαίνει ότι η τυρβώδης ροή είναι αποτέλεσμα δυναμικής αστάθειας των εξισώσεων Navier-Stokes.
- Τρισδιάστατες διακυμάνσεις στροβιλότητας (Vorticity): Η τύρβη είναι πάντα τρισδιάστατη ακόμα κι αν το πεδίο ροής είναι κατά κύριο λόγο μονοδιάστατο ή δισδιάστατο. Η στροβιλότητα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη δυναμική αστάθεια της ροής.
- Εκφυλισμός ή απορρόφηση (Dissipation) της Τυρβώδους Κινητικής Ενέργειας: Με τον ίδιο τρόπο με τον οποίο το ιξώδες επενεργεί διαχυτικά, με το να μετατρέπει την Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

κινητική ενέργεια σε θερμότητα, το ίδιο ακριβώς παρατηρείται και με την τύρβη. Αν η ροή δεν τροφοδοτείται συνεχώς με μηχανική ενέργεια, η ενέργεια της τύρβης εκφυλίζεται και στο τέλος μετατρέπεται σε θερμότητα με επακόλουθο την εξαφάνιση της τύρβης.

- Συνεχές πεδίο ροής (Continuum): Η τύρβη είναι ένα συνεχές φαινόμενο το οποίο περιγράφεται κατά κύριο λόγο από τις εξισώσεις της μηχανικής των ρευστών. Η μικρότερη κλίμακα τύρβης είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή της μοριακής δομής του ρευστού.
- Χαρακτηριστικό της ροής: Η τύρβη εμφανίζεται μόνο όταν υπάρχουν μη μηδενικές ταχύτητες στο ρευστό, δηλαδή ουσιαστικά όταν υπάρχει ροή. Με άλλα λόγια, η τύρβη είναι χαρακτηριστικό της ροής και όχι ιδιότητα του ρευστού.

Σε ότι αφορά τη βασική διαφορά μεταξύ του στρωτού και του τυρβώδους πεδίου, αυτή είναι η χρονική συμπεριφορά μιας διαταραχής ορισμένου πλάτους και συχνότητας που δημιουργείται μέσα στο πεδίο ροής. Στρωτή ροή έχουμε αν το πλάτος μιας τυχαίας διαταραχής που δημιουργείται μέσα στο πεδίο ροής, εξαιτίας της τραχύτητας του σωλήνα για παράδειγμα, ελαττώνεται με το χρόνο. Αντίθετα, σε μια τυρβώδη ροή, το πλάτος μιας τυχαίας διαταραχής αυξάνεται με το χρόνο. Αντίθετα, σε μια τυρβώδη ροή, το πλάτος μιας τυχαίας διαταραχής αυξάνεται με το χρόνο. Στην περίπτωση αυτή, η αρχική διαταραχή μπορεί να αφαιρέσει από τη ροή κινητική ενέργεια και στη συνέχεια να δημιουργήσει και άλλες διαταραχές μικρότερου πλάτους και διαφορετικής συχνότητας. Γι' αυτό τον λόγο, απαραίτητη είναι η χρήση μεθόδων στατιστικής. Στη στατιστική ανάλυση περιλαμβάνονται:

- Η εύρεση των μέσων τιμών διάφορων κρίσιμων ποσοτήτων και των ροπών αυτών (moments)
- > Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας (Probability Density Function PDF)

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

1.10.2 Χαρακτηριστικά Τυρβώδων Φλογών

Ξεκινώντας την ανάλυση μας για τα χαρακτηριστικά των τυρβώδων φλογών, κρίνεται σκόπιμο να γίνει μία σύντομη σύγκριση ανάμεσα στις στρωτές και στις τυρβώδης φλόγες. Στην τυρβώδη φλόγα λοιπόν, παρατηρείται, σε αντίθεση με την στρωτή, θόρυβος και γρήγορες διαταραχές των ορίων της φλόγας. Σε ότι αφορά την ταχύτητα διάδοσης του μετώπου της φλόγας, στη στρωτή περίπτωση, αυτή εξαρτάται μόνο από τη σύνθεση (Φ) και τις ιδιότητες του (Φ) και τις ιδιότητες του ρευστού. Αντιθέτως, στην περίπτωση της τυρβώδους φλόγας, εξαρτάται και από τις συνθήκες του τυρβώδους πεδίου. Μερικά επιπρόσθετα χαρακτηριστικά των τυρβώδων φλογών που είναι χρήσιμο να αναφέρουμε ακολουθούν παρακάτω:

- Η ταχύτητα της τυρβώδους φλόγας είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή της στρωτής λόγω αυξημένων ιδιοτήτων μεταφοράς, όπως η θερμική αγωγιμότητα (λ), το δυναμική ιξώδες (μ) και ο συντελεστής μοριακής διάχυσης (D).
- Η ζώνη αντίδρασης είναι αρκετά πιο παχιά, σε αντίθεση με την στρωτή φλόγα.
- Η ταχύτητα διάδοσης S_l αυξάνεται, καθώς αυξάνεται ο αριθμός Reynolds, ενώ παρατηρείται και ένα «ζάρωμα» του τυρβώδους μετώπου της φλόγας.

1.11 E ΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

Στην συγκεκριμένη ενότητα θα αναφερθούμε ενδεικτικά σε μηχανολογικές διατάξεις στις οποίες βρίσκει εφαρμογή η θεωρία της καύσης.

• Μηχανές Εσωτερικής Καύσης

Έχοντας σαν βάση τις αρχές και την θεωρία της καύσης, είμαστε σε θέση να μελετήσουμε με λεπτομέρεια μια μηχανή εσωτερικής καύσης. Ειδικότερα, μπορούμε να σχεδιάσουμε επιτυχώς τη γεωμετρία ενός θαλάμου καύσης, να μελετήσουμε τις ιδιότητες του καυσίμου, την πληρότητα της καύσης, τα χαρακτηριστικά του σπινθήρα και τέλος τη σύσταση και τη θερμοκρασία των εκπεμπόμενων καυσαερίων. Επιπροσθέτως, κατέχοντας σε βάθος όλες τις παραπάνω γνώσεις που αναφέρθηκαν σε ολόκληρο το κεφάλαιο, έχουμε την ικανότητα να μοντελοποιήσουμε την καύση σε κινητήρες βενζίνης έμμεσης έγχυσης καυσίμου, έχοντας σαν βάση τις αρχές των φλογών πρόμιξης, ενώ μπορούμε επίσης να κάνουμε μοντελοποιήσεις σε καύσεις κινητήρων diesel, βάσει των αρχών των φλογών διάχυσης.



Εικόνα 3: Μηχανή Εσωτερικής Καύσης

• Αεριοστρόβιλοι

Μία ακόμα μεγάλη πρακτική εφαρμογή της καύσης, στο κομμάτι της μηχανολογίας, είναι η περίπτωση των αεριοστροβίλων. Μέσω της θεωρίας της καύσης, μπορούμε να προχωρήσουμε στον υπολογισμό βασικών χαρακτηριστικών λειτουργίας του θαλάμου καύσης. Για παράδειγμα, μπορούμε να διερευνήσουμε την αποτελεσματική σταθεροποίηση του μετώπου της φλόγας μέσω bluff bodies, την απαιτούμενη κατανομή ψυκτικού αέρα στα εγκάρσια jet και στο στροβιλιστή για την επίτευξη δεδομένης λειτουργικής συμπεριφοράς, την επίδραση του spray του ψεκαστή σταγονιδίων στη λειτουργία του καυστήρα και στην επανέναυση, την εκπομπή ρύπων και τέλος την κατανομή της θερμοκρασίας. Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω, μπορούμε να πούμε ότι χρησιμοποιώντας τις αρχές της καύσης στους αεριοστροβίλους, είμαστε σε θέση να βελτιώσουμε την απόδοση και τη σταθερότητα της καύσης.



Εικόνα 4: Τομή Αεριοστρόβιλου

Πυρκαγιές

Σε ότι αφορά περισσότερο το περιβάλλον και λιγότερο μια μηχανολογική διάταξη, η επιστήμη της καύσης, δίνει πολύτιμες απαντήσεις στο θέμα των πυρκαγιών, είτε πρόκειται για πυρκαγιές σε δάση είτε για πυρκαγιές σε κλειστούς χώρους. Η θεωρία της καύσης λοιπόν, δίνει πληροφορίες για την ποιότητα του καυσίμου και του εδάφους, για τις μετεωρολογικές συνθήκες, για την πιθανότητα έναυσης αλλά και τον ρυθμό εξάπλωσης μιας πυρκαγιάς. Ο σκοπός όλων αυτών δεν είναι άλλος, από την εύρεση μεθόδων για αντιπυρική προστασία.



Εικόνα 5: Γραφική αναπαράσταση μιας δασικής πυρκαγιάς

1.12 ΜΕΙΓΜΑΤΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ $C_3H_8 - H_2$

Το κεντρικό θέμα που πραγματεύεται η παρούσα Σπουδαστική Εργασία είναι οι επιδράσεις που θα προκύψουν, σε ορισμένα θεμελιώδη μεγέθη που μελετιούνται στην επιστήμη της καύσης, αν προσθέσουμε υδρογόνο σε φλόγες προπανίου, είτε πρόμιξης, είτε διάχυσης. Το συγκεκριμένο θέμα, έχει απασχολήσει αρκετά την επιστημονική κοινότητα παγκοσμίως τα τελευταία χρόνια. Ο λόγος είναι ότι η προσθήκη υδρογόνου στο προπάνιο, αλλά και σε άλλους υδρογονάνθρακες όπως το μεθάνιο για παράδειγμα, αποτελεί πιθανή λύση στην απανθρακοποίηση της καταναλισκόμενης ενέργειας, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε καύση μειωμένων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου,

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

όπως αυτά που αναλύσαμε παραπάνω. Η απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και η μετάβαση σε καθαρότερες πηγές ενέργειας, μπορεί να επιτευχθεί με αντικατάσταση των ορυκτών αερίων με αέρια χαμηλών ανθρακούχων εκπομπών, όπως είναι το υδρογόνο.

Στο παρόν κεφάλαιο, γίνεται μία σύντομη αναγνωριστική αναφορά σε βασικά ζητήματα τα οποία εμπλέκονται στο θέμα του υδρογόνου, όπως η παραγωγή και η αποθήκευση του καθώς και στα μείγματα αλλά και στην οξείδωση των μειγμάτων προπανίου – υδρογόνου.

1.12.1 Παραγωγή και Αποθήκευση Υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι ένα συστατικό το οποίο δεν συναντάται ελεύθερο στην φύση. Συνεπώς, όπως είναι εύκολα κατανοητό οι διαδικασίες παραγωγής του είναι μια σημαντική παράμετρος, που θα πρέπει να μας απασχολεί, αναφορικά με την χρήση του σε διεργασίες καύσης. Οι μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο σε βιομηχανικό επίπεδο, είναι αυτή της ηλεκτρόλυσης, της αναμόρφωσης ορυκτών καυσίμων ή της μερικής οξείδωσης.

Ως ηλεκτρόλυση ορίζεται η ηλεκτροχημική διεργασία, η οποία απαιτεί τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας για τον διαχωρισμό του νερού στα συστατικού του. Περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$H_2O+\varDelta h_r\to H_2+\frac{1}{2}O_2$$

Το κρίσιμο ζήτημα στην συγκεκριμένη μέθοδο παραγωγής του υδρογόνου, είναι η προέλευση της ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία απαιτείται για την διάσπαση του νερού. Στην περίπτωση όπου η ηλεκτρική ενέργεια, προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, για παράδειγμα ηλιακή ή αιολική ενέργεια, τότε μπορούμε να πούμε ότι πρόκειται για μια φιλική προς το περιβάλλον διεργασία, η οποία δεν συνοδεύεται από εκπομπές ρύπων υπεύθυνων για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Να σημειωθεί ότι στην επιστημονική κοινότητα το υδρογόνο, το οποίο προέρχεται από διεργασίες, πλήρως φιλικές προς το περιβάλλον, ονομάζεται «Πράσινο Υδρογόνο» (Green Hydrogen). Το δυσάρεστο στατιστικό στοιχείο, το οποίο έχει προέλθει από έρευνες χρόνων, είναι ή μόνο το 4%, περίπου, της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου προέρχεται από την ηλεκτρόλυση του νερού.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

Η πιο συνήθης χρησιμοποιούμενη διαδικασία παραγωγής υδρογόνου είναι μέσω αναμόρφωσης ορυκτών καυσίμων (Steam Reforming). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί κατά κύριο λόγο φυσικό αέριο ως πρώτη ύλη. Το φυσικό αέριο, αποτελείται κατά περίπου 95% από μεθάνιο. Το μεθάνιο αντιδρά με υδρατμούς σε υψηλές θερμοκρασίες, παράγοντας υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Η διαδικασία περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια:

Το πρώτο είναι η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 + \Delta h_r$

Και το δεύτερο είναι η μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα:
 $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Στα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου παραγωγής υδρογόνου, εντάσσεται ότι αποτελεί την πιο οικονομική και αποδοτική μέθοδο σε βιομηχανική κλίμακα. Αντίθετα, το μειονέκτημα της είναι προφανές, και αυτό είναι ότι παράγει μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα, συμβάλλονται στην εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου.

Κλείνοντας την παρούσα ενότητα, είναι χρήσιμο να αναφερθεί ότι, λόγω του χαμηλού του μοριακού βάρους, $(MV(H_2) = 2.02 \ g/mol)$, σε σχέση με τους υδρογονάνθρακες, οι οποίοι είναι αρκετά βαρύτερες ουσίες, δημιουργείται το εξής πρόβλημα. Για την ίδια ποσότητα ενέργειας απαιτείται αρκετά μεγαλύτερη δεξαμενή αποθήκευσης και μεταφοράς, αν έχουμε υδρογόνο, συγκριτικά με την περίπτωση του να έχουμε μεθάνιο για παράδειγμα. Συνεπώς, η χαμηλή του πυκνότητα, που οφείλεται στο χαμηλό του μοριακό βάρος, σε συνδυασμό με την αυξημένη επικινδυνότητα του σε συνθήκες συμπίεσης, καθιστούν την παραγωγή, μεταφορά και αποθήκευση του υδρογόνου μια πρόκληση.

1.12.2 Εμπλουτισμός καυσίμου Προπανίου με Υδρογόνο

Η πρόσμιξη προπανίου και υδρογόνου μπορεί να οδηγήσει σε καύση με ιδιότητες έντονου πρακτικού ενδιαφέροντος. Τις ιδιότητες αυτές και τα μεγέθη ενδιαφέροντος θα τα αναλύσουμε σε επόμενη ενότητα της εργασίας, αφότου περιγράψουμε αναλυτικά όλες τις συνθήκες και την αριθμητική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για να εκτελεστούν οι προσομοιώσεις και να λάβουμε τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

Στην παρούσα ενότητα, αυτό που κρίνεται σκόπιμο είναι να γίνει μια αναφορά στα κυριότερα χαρακτηριστικά του προπανίου και του υδρογόνου ως καύσιμα. Έχοντας σαν υπόβαθρο αυτά τα χαρακτηριστικά, θα μας είναι ευκολότερο αργότερα να εξηγήσουμε τα αποτελέσματα τα οποία θα πάρουμε από τις προσομοιώσεις.

Ακολουθεί ο πίνακας με τα κυριότερα χαρακτηριστικά του προπανίου και του υδρογόνου αλλά και τις τιμές αυτών:

	<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈	H ₂
Πυκνότητα [kg/m^3]	1.87	0.08
Μοριακό Βάρος [g/mol]	44.1	2.02
Αδιαβατική Θερμοκρασία Φλόγας (φ = 1) [K]	2200	2400
Όρια ευφλεκτότητας (25°C , 1 bar) (% vol)	2.1 - 9.5	4.0 - 75.0
Ενέργεια ενεργοποίησης ($φ$ = 1 , 1 bar) [mJ]	0.25	0.02
Ανώτερη Θερμαντική Αξία [<i>MJ/kg</i>]	50.4	141.75
Ανώτερη Θερμαντική Αξία κατ' όγκο [<i>MJ/Nm</i> ³]	93.1	11.6
Κατώτερη Θερμαντική Αξία [<i>MJ/kg</i>]	46.3	120.3
Κατώτερη Θερμαντική Αξία κατ' όγκο [<i>MJ/Nm</i> ³]	84	10.6
Κατώτερη Θερμαντική Αξία κατ' όγκο $(\boldsymbol{\varphi} = 1) \; [MJ / Nm^3]$	3.7	3.143

Πίνακας 2: Ιδιότητες του προπανίου και του υδρογόνου ως καύσιμα

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

$(A/F)_{st}$	15.6	34.3

1.12.3 Οξείδωση μείγματος $C_3H_8 - H_2$

Ο εμπλουτισμός ενός μείγματος καυσίμου προπανίου με υδρογόνο χαρακτηρίζεται από το μοριακό κλάσμα ξ υδρογόνου στο καύσιμο, το οποίο προσδιορίζεται από τους αντίστοιχους όγκους V για το υδρογόνο και το προπάνιο:

$$\xi = \frac{V_{H_2}}{V_{H_2} + V_{C_3 H_8}}$$

Η αντίδραση ενός σταδίου της καύσης του προπανίου με τον αέρα για οξειδωτικό δίνεται από την σχέση:

$$C_3H_8 + 5(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 18.8N_2$$

Η αντίστοιχη καύση του υδρογόνου περιγράφεται ως εξής:

$$2H_2 + O_2 + 3.76N_2 \rightarrow 2H_2O + 3.76N_2$$

Από τις δύο παραπάνω αντιδράσεις προκύπτει, ότι για μοριακό κλάσμα υδρογόνου στο καύσιμο ίσο με ξ, η στοιχειομετρική συνολική αντίδραση ενός σταδίου της οξείδωσης μείγματος καυσίμου, εμπλουτισμένου με υδρογόνο να είναι:

$$(1-\xi)C_{3}H_{8} + \xi H_{2} + \left(5(1-\xi) + \frac{\xi}{2}\right)(O_{2} + 3.72N_{2}) \rightarrow 3(1-\xi)CO_{2} + 4(1-\xi)H_{2}O + \xi H_{2}O + 3.76\left[5(1-\xi) + \frac{\xi}{2}\right]N_{2}$$

Στην παρούσα μελέτη θα εξεταστούν οι ακόλουθες τρεις διαφορετικές περιπτώσεις:

- $\xi = 0$, δηλαδή καύση προπανίου
- $\xi = 0.1$, δηλαδή μείγμα με 90% προπάνιο και 10% υδρογόνο κατ' όγκο
- ξ = 0.2, δηλαδή μείγμα με 80% προπάνιο και 20% υδρογόνο κατ' όγκο

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

2.0 ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ

Στο παρόν κεφάλαιο θα συζητηθούν και αναλυθούν οι βασικοί νόμοι και θεωρήματα που διέπουν την Χημική Κινητική. Στην συνέχεια, θα παρουσιαστεί ο Χημικός Μηχανισμός ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τις μοντελοποιήσεις που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Το κεφάλαιο αυτό είναι εξαιρετικά κρίσιμο για την κατανόηση σε βάθος των εννοιών που πραγματεύεται η εργασία.

2.1 XHMIKH KINHTIKH

Το βασικό αντικείμενο το οποίο πραγματεύεται η χημική κινητική, είναι να μελετά ποσοτικά τους ρυθμούς των χημικών αντιδράσεων και τους παράγοντες που τους επηρεάζουν. Το αντικείμενο αυτό σε πρώτη φάση, περιλαμβάνει την πειραματική μελέτη των ρυθμών κάθε αντίδρασης. Ακολούθως, την ανάπτυξη θεωριών και συστημάτων χημικής κινητικής που προσπαθούν να εξηγήσουν και να αναπαράγουν τα πειραματικά αποτελέσματα των ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών μεγεθών των φλογών, με χρήση σωστά δομημένων συστημάτων ή βιβλιοθηκών χημικοκινητικών μηχανισμών. Αναλυτικότερα νόμοι και αρχές που διέπουν την χημική κινητική ακολουθούν παρακάτω.

2.1.1 Νόμοι των Χημικών Αντιδράσεων

Οι ρυθμοί των χημικών αντιδράσεων εξαρτώνται από τις πιο σημαντικές συνθήκες του συστήματος. Αυτές μπορεί να είναι η συγκέντρωση των αντιδρωσών ουσιών, η θερμοκρασία, η πίεση, η παρουσία ενός καταλύτη ή ενός αναστολέα, η επίδραση της ακτινοβολίας και φυσικά η τύρβη.

Ας θεωρήσουμε για αρχή, μία πρόσθια χημική αντίδραση γενικής μορφής, η οποία σε παραγοντική μορφή, μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\sum_{i=1}^N v'_i M_i \to k_f \to \sum_{i=1}^N v''_i M_i$$

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

Όπου:

- v'_i , v''_i : είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των αντιδρώντων και των προϊόντων
- *M_i* : η κάθε χημική ουσία
- Ν : ο συνολικός αριθμός των ουσιών

Ο ρυθμός μεταβολής της γραμμομοριακής συγκέντρωσης *c_i* για κάθε ουσία *i* δίνεται από τον τύπο:

$$\dot{\omega}_i = \frac{dc_i}{dt}$$

Αν θεωρήσουμε μία άλλη ουσία έστω j με ρυθμό μεταβολής $\dot{\omega}_j$, τότε ισχύει η σχέση:

$$\frac{\dot{\omega}_i}{v''_i - v'_i} = \frac{\dot{\omega}_j}{v''_j - v'_j} = \omega$$

Αυτό που γίνεται σαφές από τον παραπάνω τύπο είναι ότι το ω είναι ανεξάρτητο από τις χημικές ουσίες. Το ω ονομάζεται ρυθμός αντίδρασης και σύμφωνα με τον νόμο δράσης των μαζών, δίνεται από τον τύπο:

$$\omega = k_f(T) \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i}$$

Ο παράγοντας k_f ονομάζεται ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης (specific reaction rate constant). Γνωρίζουμε ότι εξαρτάται από την θερμοκρασία, και έχει το γράμμα f σαν δείκτη για να δείξει την φορά της αντίδρασης (forward).

Ακόμα ένα κρίσιμο μέγεθος για τις χημικές αντιδράσεις, στο οποίο πρέπει να δώσουμε έμφαση είναι το χρονικό διάστημα που διαρκούν. Το μέγεθος αυτό, μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με τις συνθήκες. Η χρονική κλίμακα λοιπόν μιας χημικής αντίδρασης, δίνεται από την σχέση:

$$\tau_{ch,i} = \frac{c_i}{\dot{\omega}_i} = \frac{c_i}{\sum_i^N (\nu''_i - \nu'_i)\omega}$$

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

Ο λόγος που οι κλίμακες χρόνου των χημικών αντιδράσεων είναι ένα πολύ σημαντικό μέγεθος για την διεργασία της καύσης συνολικά, είναι ότι αυτές συγκρίνονται με τις χρονοκλίμακες των διεργασιών διάχυσης ορμής, θερμότητας και μάζας. Με τον τρόπο αυτόν, αναλύεται η επιρροή που μπορεί να έχει η χημική διεργασία, συγκριτικά με τα υπόλοιπα φαινόμενα που εξελίσσονται στο μέτωπο της φλόγας.

2.1.2 Αμφίδρομες Αντιδράσεις

Κάθε μία αντίδραση η οποία είναι «προς τα εμπρός» (forward), είναι συσχετισμένη και με την αντίστοιχη «προς τα πίσω» αντίδραση (backward). Σε παραγοντική μορφή αντίστοιχα με την πρόσθια αντίδραση αυτή γράφεται:

$$\sum_{i=1}^N v^{\prime\prime}{}_i M_i \to k_b \to \sum_{i=1}^N v^{\prime}{}_i M_i$$

Κάθε τέτοια αντίδραση, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί και πρόσθια και αντίστροφα ονομάζεται αμφίδρομη αντίδραση. Ο καθαρός ρυθμός αντίδρασης μιας αμφίδρομης αντίδρασης, είναι:

$$\dot{\omega}_i = \dot{\omega}_{i,f} + \dot{\omega}_{i,b} = (v^{\prime\prime}_i - v^{\prime}_i) (\omega_f - \omega_b) = (v^{\prime\prime}_i - v^{\prime}_i) \omega$$

Και το ω δίνεται από την σχέση:

$$\omega = k_f(T) \prod_{i=1}^{N} c_i^{\nu'_i} - k_b(T) \prod_{i=1}^{N} c_i^{\nu''_i}$$

Όταν έχουμε μία αμφίδρομη αντίδραση, μας αρκεί να υπολογίσουμε μόνο μία εκ των δύο σταθερών του ρυθμού αντίδρασης k_f , k_b . Αυτό συμβαίνει διότι όταν βρισκόμαστε σε κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή έχουμε $\omega = 0$, οι ρυθμοί αντίδρασης της πρόσθιας και της αντίστροφης αντίδρασης, είναι ίσοι. Συνεπώς, εύκολα μπορούμε να δούμε ότι προκύπτει η σχέση:

$$\frac{k_f}{k_b} = \prod_{i=1}^N c_i^{(\nu^{\prime\prime}_i - \nu^{\prime}_i)}$$

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

Ο λόγος των δύο ρυθμών αντίδρασης, λέγεται σταθερά χημικής ισορροπίας και συμβολίζεται ως εξής:

$$K_c = \frac{k_f}{k_b}$$

Η σταθερά χημικής ισορροπίας K_c έχει μεγάλη σημασία για την ανάλυση μιας αντίδρασης, καθώς μπορεί να βρεθεί με μεγάλη ακρίβεια, σε αντίθεση με την σταθερά για την αντίστροφη αντίδραση. Υπάρχουν ορισμένες περιπτώσεις, στις οποίες, η αντίστροφη αντίδραση (backward) έχει πολύ πιο αργό ρυθμό από την πρόσθια (forward). Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται όταν έχουμε αμφίδρομες αντιδράσεις, που στα προϊόντα υπάρχουν ριζικά, τα οποία είναι γνωστό ότι θα είναι σε μικρότερες ποσότητες. Η συχνότητα των αντιδράσεων αντίστροφης αντίδρασης θα είναι σημαντικά μικρότερη από την πρόσθια. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας αντίδρασης είναι η οξείδωση του ριζικού υδρογόνου: $H + O_2 \rightarrow OH + O$. Στην εξίσωση αυτήν, στα προϊόντα βρίσκονται δύο ριζικά, ενώ στα αντιδρώντα βρίσκεται ένα ριζικό.

Κάτι ακόμα που αξίζει να αναφερθεί στο σημείο αυτό, είναι η ύπαρξη διεργασιών καύσης, στις οποίες τα προϊόντα συνεχώς απάγονται από την περιοχή της αντίδρασης, με αποτέλεσμα να καταλήγει να ισχύει: $C_{products} \cong 0$. Σ' αυτή την περίπτωση, η εξίσωση για τον ρυθμό αντίδρασης μπορεί να απλοποιηθεί στην ακόλουθη σχέση:

$$\omega \cong k_f(T) \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i}$$

Τέτοιου είδους αντιδράσεις καλούνται αναντιστρεπτές.

2.1.3 Αντιδράσεις Πολλαπλών Βημάτων (Multistep Reactions)

Το φαινόμενο να έχουμε αντιδράσεις στις οποίες τα αρχικά αντιδρώντα αλληλοεπιδρούν σ' ένα βήμα σε μοριακό επίπεδο, και παράγουν προϊόντα, στην πραγματικότητα είναι σπάνιο. Η αναπαράσταση για παράδειγμα της στοιχειομετρικής οξείδωσης του μεθανίου ως : $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$, αποτελεί μια υπεραπλούστευση. Και αυτό διότι, στην πραγματικότητα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός ενδιάμεσων στοιχειωδών βημάτων, με τη δημιουργία ενδιάμεσων Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

συστατικών πριν καταλήξουμε στην τελική παραγωγή των προϊόντων, δηλαδή του διοξειδίου του άνθρακα και του νερού.

Χρήσιμο είναι να αναφέρουμε την γενική έκφραση μιας κλιμακωτής αντίδρασης με R ενδιάμεσα βήματα:

$$\sum_{i}^{N} v'_{i,r} M_{i} \xrightarrow{k_{f},k_{b}} \sum_{i}^{N} v''_{i,r} M_{i} \text{ , } r = 1,2,...R$$

Και τότε ο γενικοποιημένος Νόμος Δράσης των Μαζών γράφεται:

$$\omega_r = k_{r,f} \prod_{i}^{N} C_{M_i}^{\nu'_{i,r}} - k_{r,b} \prod_{i}^{N} C_{M_i}^{\nu''_{i,r}} , \qquad r = 1,2, \dots R$$

Έτσι ώστε: $\omega''_i = \sum_i^R (v''_{i,x} - v'_{i,x}) \omega_r$

Όπως γίνεται σαφές λοιπόν, αυτό το σύστημα χημικών αντιδράσεων είναι αρκετά πολύπλοκο και για να το υπολογίσουμε, πρέπει να γνωρίζουμε αρκετά από τα στοιχεία που το απαρτίζουν. Για παράδειγμα, πρέπει να γνωρίζουμε ακριβώς τα χημικά συστατικά που συμμετέχουν, τα βήματα των χημικών αντιδράσεων και τους πρόσθιους και αντίστροφους ρυθμούς αντίδρασης (k_f , k_b). Εάν είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε τα R θεμελιώδη βήματα, σε συνδυασμό με τις σταθερές αντίδρασης, τότε οι ρυθμοί παραγωγής και καταστροφής των διαφόρων συστατικών μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις που καλούμαστε να αντιμετωπίσουμε, τα στοιχεία αυτά δεν είναι γνωστά. Ωστόσο, σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι και να γνωρίζουμε αυτά τα στοιχεία, η επίλυση του προβλήματος είναι εξαιρετικά δύσκολη, και κάνει το πρόβλημα αυτό που λέμε, "Stiffness Problem". Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι τα συμμετέχοντα συστατικά είναι πολλά σε αριθμό αλλά και ότι υπάρχουν μεγάλες διαφορές στους χρόνους αντίδρασης μεταξύ των διαφόρων στοιχειωδών βημάτων. Συνεπώς, τέτοια συστήματα μπορούν να επιλυθούν μόνο με προσεγγιστικές τεχνικές, οι οποίες θα συζητηθούν παρακάτω.

2.1.4 Προσέγγιση της Μόνιμης Κατάστασης (steady - state)

Κατά την διάρκεια ενός πολύπλοκου συστήματος χημικών αντιδράσεων, καθώς λαμβάνει χώρα η μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα, παράγεται ένας μεγάλος αριθμός ενδιάμεσων συστατικών. Αυτά τα ενδιάμεσα συστατικά που πολλές φορές καλούνται και φορείς της αλυσίδας (chain carriers), διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της αντίδρασης, καθώς παρέχουν τον σύνδεσμο μεταξύ των ανεξάρτητων αντιδράσεων. Υπάρχουν περιπτώσεις που μπορεί να κάνουμε την υπόθεση ότι η παραγωγή και η κατανάλωση αυτών των ενδιάμεσων συστατικών, συμβαίνει με γοργούς, αλλά και ίσους μεταξύ τους ρυθμούς. Το «κέρδος» από αυτή την υπόθεση είναι ότι οι συγκεντρώσεις τους μπορούν να θεωρηθούν ότι παραμένουν σταθερές.

M' αυτό τον τρόπο, αν *i* είναι ένα ενδιάμεσο συστατικό και εκφράσουμε το ρυθμό αντίδρασης του ως εξής:

$$\omega_i'' = \frac{dC_{M_i}}{dt} = \omega_i''^{(+)} - \omega_i''^{(-)}$$

όπου τα +, – παριστάνουν όλες τις παραγωγές και τις καταναλώσεις τότε η προσέγγιση της σταθερής ή μόνιμης κατάστασης, κάνει την υπόθεση ότι:

$$\frac{dC_{M_i}}{dt} = 0$$

έτσι ώστε κατά συνέπεια να ισχύει:

$$\omega_i^{\prime\prime(+)} = \omega_i^{\prime\prime(-)}$$

Η προσέγγιση της μόνιμης κατάστασης (steady – state), μας επιτρέπει να μετατρέψουμε ουσιαστικά την λύση μιας διαφορικής εξίσωσης στη λύση μιας αλγεβρικής εξίσωσης, η οποία όπως είναι προφανές επιλύεται πολύ πιο εύκολα.

2.1.5 Προσέγγιση της Μερικής Ισορροπίας (Partial Equilibrium)

Η προσέγγιση της Μερικής Ισορροπίας (partial equilibrium) κάνει την υπόθεση ότι οι πρόσθιοι και οι αντίστροφοι ρυθμοί αντίδρασης μιας αντίδρασης *r* είναι πολύ μεγαλύτεροι από τον καθαρό

ρυθμό αντίδρασης ω_r . Αυτό συμβαίνει έτσι ώστε στην συνέχεια, να μπορούμε να υποθέσουμε ότι $\omega_r \cong 0$, και να πάρουμε την παρακάτω σχέση:

$$k_{r,f}\prod_{i}^{N}C_{M_{i}}^{\nu\prime_{i,r}}=k_{r,b}\prod_{i}^{N}C_{M_{i}}^{\nu\prime\prime_{i,r}}$$

Αυτό που πρέπει να προσέξουμε όταν κάνουμε εφαρμογή αυτής της προσέγγισης είναι ότι το ω_r είναι μικρό συγκριτικά με τους πρόσθιους και τους αντίστροφους ρυθμούς αντίδρασης. Γι' αυτό τον λόγο δεν μπορεί απευθείας να εφαρμοστεί ότι $\omega_r = 0$, αλλά μόνο εάν συγκριθεί με τους ρυθμούς την αμφίδρομης αντίδρασης και βγει πολύ μικρότερο.

2.1.6 Προσέγγιση μέσω συνολικών ή ημισυνολικών αντιδράσεων

Η προσέγγιση μέσω συνολικών ή ημισυνολικών (global or semiglobal) αντιδράσεων, παρέχει μία συστηματική μέθοδο ελάττωσης ενός πλήρους κινητικού μηχανισμού σ' έναν απλούστερο. Το τελικό αποτέλεσμα εξαρτάται από τις κινητικές σταθερές των αρχικών στοιχειωδών βημάτων. Μια εντελώς διαφορετική προσέγγιση απλούστευσης είναι να αναπαραστήσουμε ένα λεπτομερές κινητικό σχήμα μέσω λίγων, αποδεκτών άνευ προσεγγίσεων αντιδράσεων, στις οποίες να συμμετέχουν τα πιο κρίσιμα συστατικά. Οι κινητικές σταθερές αυτών των λίγων βημάτων μπορούν να προσδιοριστούν εμπειρικά. Η απλούστατη έκφραση αυτής της προσέγγισης είναι η συνολική αντίδρασης ενός βήματος, η οποία ονομάζεται "global". Σ' αυτήν συμμετέχουν μόνο τα αρχικά αντιδρώντα και τα τελικά προϊόντα. Ο ρυθμός αντίδρασης για την πρόσθιας φοράς αντίδρασης δίνεται από την σχέση:

$$\omega = k_f \prod_{i}^{N} C_{M_i}^{n_i}$$

Να σημειωθεί εδώ ότι ο εκθέτης n'_i της συγκέντρωσης C_{M_i} , ονομάζεται τάξη της αντίδρασης, και μαζί με τον συντελεστή k_f προσδιορίζονται εμπειρικά.

Ας φέρουμε για παράδειγμα μια πρακτική εφαρμογή στην οποία χρησιμοποιείται η συνολική έκφραση για την αντίδραση:

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

$$v_f(Fuel) + v_{0_2}(0_2) + v_i(Inert) \rightarrow v_p(Product)$$

Και επίσης χρησιμοποιούνται εμπειρικοί συσχετισμοί για τον ρυθμό της αντίδρασης:

$$\frac{d[Fuel]}{dt} = -Aexp\left(-\frac{E}{\overline{R}T}\right)[Fuel]^{n}[O_{2}]^{m}[Inert]^{l}$$

Είναι προφανές ότι μόνο λίγα κινητικά σχήματα εκφράζονται επαρκώς μέσω μόνο ενός βήματος. Η πιο συνήθης πρακτική για πολύπλοκα κινητικά σχήματα είναι προσεγγίζονται μέσω δύο, τριών και τεσσάρων βημάτων, καθώς μ' αυτό τον τρόπο προκύπτουν αρκούντως ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τέτοια σχήματα λέγονται ημισυνολικά (semi-global).

2.2 ΘΕΩΡΙΕΣ ΡΥΘΜΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Οι θεωρίες ρυθμών αντίδρασης αποτελούν θεμελιώδεις έννοιες για την κατανόηση των χημικών αντιδράσεων και της χημικής κινητικής γενικότερα. Οι έννοιες που θα γίνει προσπάθεια να εξηγηθούν στην παρούσα ενότητα είναι ο Νόμος του Arrhenius, η Ενέργεια Ενεργοποίησης και η Θεωρία των Συγκρούσεων. Αυτές οι θεμελιώδεις έννοιες και θεωρίες επεξηγούν με ποιόν τρόπο επηρεάζεται η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης από διάφορους παράγοντες, όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία ή οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων.

2.2.1 Ο Νόμος του Arrhenius

Παραπάνω αναφέρθηκε ότι οι ρυθμοί αντίδρασης έχουν μεγάλη εξάρτηση από την θερμοκρασία. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ο ειδικός ρυθμός αντίδρασης *k*(*T*). Για να γίνει πιο κατανοητό αυτό, παρατίθεται παρακάτω, ο νόμος του Arrhenius για μία στοιχειώδη αντίδραση:

$$\frac{dlnk(T)}{dT} = \frac{E_a}{R^o T^2}$$

Στην εξίσωση αυτή, το E_a ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης και έχει μονάδες μέτρησης [cal/mole]. Για την ενέργεια ενεργοποίησης θα μιλήσουμε εκτενέστερα στην συνέχεια. Αν η ενέργεια ενεργοποίησης δεν μεταβάλλεται με την θερμοκρασία, τότε μπορούμε να ολοκληρώσουμε την παραπάνω σχέση και να προκύψει:

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{R^o T}}$$

Στην παραπάνω σχέση, έχουμε:

R°: είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων

Α: παράγων συχνότητας ή προ-εκθετικός παράγοντας

Τ: θερμοκρασία

Τα δύο πρώτα μεγέθη, δηλαδή το R^o και το A είναι σταθερά. Γι' αυτό τον λόγο λοιπόν, μπορεί να οριστεί μία νέα ποσότητα η οποία ονομάζεται θερμοκρασία ενεργοποίησης, και δίνεται απ' τον τύπο:

$$T_a = \frac{E_a}{R^o}$$

Γνωρίζοντας ότι ο προ-εκθετικός παράγοντας A είναι και αυτός συνάρτηση της θερμοκρασίας, ο τρόπος με τον οποίο έχει καθιερωθεί να εκφράζεται ο νόμος του Arrhenius είναι ο εξής:

$$k(T) = BT^a e^{\frac{-E_a}{R^o T}}$$

Στην παραπάνω σχέση έχουμε:

B: είναι μία σταθερά

α: είναι ένας εκθέτης που μεταβάλλεται από 0 έως 1

Οι δύο παραπάνω όροι στον νόμο του Arrhenius, μπορούν να προσδιοριστούν μόνο από πειραματικά δεδομένα. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι όταν γίνεται χρήση τέτοιων εκφράσεων για τους ρυθμούς αντίδρασης, είναι αναγκαίο να προσδιορίζεται εκ των προτέρων το θερμοκρασιακό εύρος.

Για αντιδράσεις σαν αυτές που αναφέρθηκαν σε προηγούμενες ενότητες, δηλαδή για συνολικές ή ημισυνολικές αντιδράσεις, οι εκφράσεις των ρυθμών αντίδρασης είναι αρκετά πιο πολύπλοκες από αυτές των στοιχειωδών αντιδράσεων. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι ουσιαστικά γίνεται μια προσπάθεια με αριθμητικές προσαρμογές στα πειραματικά δεδομένα, ένας χημικός μηχανισμός να συμμορφώνεται με μια πιο απλή μορφή. Κάθε στοιχειώδης αντίδραση έχει την Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

δικιά της ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία καθορίζει ουσιαστικά το εύρος θερμοκρασιών, μέσα στο οποίο η αντίδραση είναι πιο αποτελεσματική. Συνεπώς, κάθε μία ημισυνολική αντίδραση, έχει την δικιά της προ-εκθετική σταθερά, τον δικό της εκθέτη θερμοκρασίας, την δικιά της ενέργεια ενεργοποίησης και εύρος θερμοκρασιών στο οποίο είναι έγκυρη.

2.2.2 Ενέργεια Ενεργοποίησης

Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι η ελάχιστη ποσότητα ενέργειας, όπου τα συγκρουόμενα μόρια πρέπει να αποκτήσουν για να καταστεί πιθανή η αντίδραση. Η ενέργεια ενεργοποίησης ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό για την ευαισθησία μιας χημικής αντίδρασης από την μεταβολή της θερμοκρασίας. Για μια δεδομένη θερμοκρασία, ο εκθετικός παράγοντας $e^{\frac{-E_a}{R^{o_T}}}$ στον Νόμο του Arrhenius θα μειωθεί, αν έχουμε αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης, όπως φαίνεται και από τον τύπο. Σε μεγάλες ενέργειες ενεργοποίησης, η αντίδραση γίνεται πολύ ευαίσθητη σε μεταβολές της θερμοκρασίας.

Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται η ενέργεια ενεργοποίησης μιας πρόσθιας εξώθερμης αντίδρασης, στην οποία τα αντιδρώντα πρέπει να περάσουν από μία υψηλή ενεργειακά στάθμη, προτού μετατραπούν σε προϊόντα. Τα αντιδρώντα έχουν αποθηκευμένη μια ποσότητα ενέργειας, η οποία είναι η θερμότητα που θα απελευθερωθεί στην αντίδραση. Για την αντίστροφη αντίδραση, η ενέργεια ενεργοποίησης θα ήταν το ποσό ενέργειας που έχουν αποθηκευμένα τα αντιδρώντα και η πρόσθια ενέργεια ενεργοποίησης. Είναι ξεκάθαρο ότι επειδή πρόκειται για μια εξώθερμη αντίδραση, η αντίστροφη διαδικασία είναι πιο αργή, καθώς έχει μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης.



Εικόνα 6: Διάγραμμα Ενέργειας Ενεργοποίησης σε εζώθερμη αντίδραση

Το πόσο μεγάλη, ποσοτικά, είναι η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να μετρηθεί από τον αριθμό Arrhenius, που δίνεται από τον τύπο:

$$Ar = \frac{E_a}{R^o T_{max}} = \frac{T_a}{T_{max}}$$

Η T_{max} είναι μια θερμοκρασία αναφοράς, η μέγιστη που υπολογίζεται σ' ένα πεδίο ροής, όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία στο μέτωπο της φλόγας. Ο αριθμός Ar είναι ο λόγος της ενέργειας ενεργοποίησης προς την μέγιστη θερμική ενέργεια της ροής.

2.2.3 Η Θεωρία των Συγκρούσεων

Η θεωρία των συγκρούσεων (collision theory) συσχετίζει τον ρυθμό αντίδρασης μιας χημικής αντίδρασης, με τον ρυθμό των μοριακών συγκρούσεων. Για να είναι επιτυχής μια σύγκρουση χρειάζεται μια ενέργεια, η οποία ονομάζεται ενέργεια σύγκρουσης, η οποία να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης. Για τις διεργασίες των χημικών αντιδράσεων της καύσης, μπορεί Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

να χρησιμοποιηθεί η συνάρτηση κατανομής της ταχύτητας του Maxwell. Ο ρυθμός αντίδρασης γίνεται να βρεθεί αν αθροιστούν όλες οι πιθανές συγκρούσεις των στοιχείων, ικανοποιώντας ταυτόχρονα το κριτήριο για την ελάχιστη ενέργεια συγκρούσεων.

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η απλή μονοδιάστατη περίπτωση των μοριακών συγκρούσεων, και αυτό διότι για τα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας, δεν χρειάζεται παραπάνω ανάλυση σε μια πιο πολύπλοκη περίπτωση. Γίνεται μια αρχική υπόθεση όγκου με n_i μόρια από i συστατικά και n_j μόρια από j συστατικά. Τα μόρια αυτά, θα αναπαρασταθούν σαν δύσκαμπτες σφαίρες μάζας m_i , m_j και διαμέτρου σ_i , σ_j . Την στιγμή της σύγκρουσης μεταξύ ενός στοιχείου i και ενός στοιχείου j τα σφαιρίδια θα απέχουν: $\sigma_{i,j} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$, και έχουν μία μέση ταχύτητα $\overline{V_{i,j}}$. Αυτή η μέση ταχύτητα μπορεί να υπολογιστεί από την κατανομή Maxwell για μια θερμοκρασία T, με χρήση του τύπου:

$$\overline{V_{i,j}} = \left(\frac{8kT}{\pi m_{i,j}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

όπου:

k: σταθερά Boltzmann

 $m_{i,j} = rac{m_i m_j}{m_i + m_j}$: είναι η μειωμένη μάζα

Αν αθροίσουμε για όλα τα μόρια, ο συνολικός αριθμός των συγκρούσεων ανά όγκο και ανά μονάδα χρόνου, ανάμεσα στα συστατικά *i*, *j* είναι:

$$Z_{i,j} = \pi \sigma_{i,j}^2 n_i n_j \left(\frac{8kT}{\pi m_{i,j}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Στην παρακάτω εικόνα, παρουσιάζεται ένα σχηματικό γράφημα με το πως είναι οι δύο δύσκαμπτες σφαίρες, που αναφέρθηκαν παραπάνω, λίγο πριν την σύγκρουση:



Εικόνα 7: Τα μόρια στην Θεωρία των Συγκρούσεων για την μονοδιάστατη περίπτωση

Το ενδιαφέρον βρίσκεται στο ότι δεν είναι όλες οι συγκρούσεις ικανές, για να προκαλέσουν μία χημική αντίδραση. Η κατανομή Boltzmann έχει την ικανότητα να δείξει τον αριθμό των μορίων n*, τα οποία υπερβαίνουν ενεργειακά την ενέργεια σύγκρουσης E* που αναφέραμε παραπάνω. Τα μόρια αυτά λοιπόν, δίνονται από τον τύπο:

$$\frac{n^*}{n} = e^{\frac{-E^*}{TR^o}}$$

Στην συνέχεια μπορεί να οριστεί η συχνότητα των ικανών συγκρούσεων για τα συστατικά i, j με ενέργειες σύγκρουσης E_i^* , E_j^* και να τεθεί για την ενέργεια ενεργοποίησης $E_a = E_i^* + E_j^*$, ως η ελάχιστη ποσότητα ενέργειας που θα προκαλέσει αντίδραση. Έτσι λοιπόν έχουμε την συχνότητα:

$$Z_{i,j}^* = Z_{i,j} e^{\frac{-E_a}{TR^o}}$$

Προσδιορίζοντας ως:

$$Z_{i,j}^* = -\frac{dn_i}{dt} = -\frac{dn_j}{dt}$$

Και έχοντας υπόψιν ότι $c_i = n_i/A^o$, όπου $A = 6.022 * 10^{23}$ είναι ο αριθμός Avogadro, καταλήγουμε ότι ο ρυθμός αντίδρασης θα είναι:

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

$$\omega = -\frac{dc_i}{dt} = -\frac{dc_j}{dt} = A^o \sigma_{i,j}^2 \left(\frac{8kT}{\pi m_{i,j}}\right)^{\frac{1}{2}} c_i c_j e^{\frac{-E_a}{TR^o}}$$

Στην παραπάνω εξίσωση μπορεί να οριστεί ένας παράγοντας συχνότητας *A*(*T*), ο οποίος εξαρτάται από την θερμοκρασία και δίνεται από την σχέση:

$$A(T) = A^o \sigma_{i,j}^2 \left(\frac{8kT}{\pi m_{i,j}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Κάνοντας χρήση του παράγοντα συχνότητας *A*(*T*), ο ρυθμός αντίδρασης που παρέθεσα παραπάνω μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\omega = A(T)c_i c_j e^{\frac{-E_a}{TR^o}}$$

Αφού ολοκληρώσαμε την παραπάνω ανάλυση και καταλήξαμε σε μία σχέση που μας δίνει τον ρυθμό αντίδρασης, πρέπει να πούμε ότι για να βρεθεί αυτό το αποτέλεσμα έγιναν σε πολλά από τα βήματα της ανάλυσης, αρκετές υποθέσεις. Οι υποθέσεις αυτές όπως γίνεται εύκολα κατανοητό οδηγούν σε ανακρίβειες και σφάλματα στο τελικό αποτέλεσμα. Ενδεικτικά, θα αναφέρω ορισμένες απ' αυτές τις υποθέσεις. Αρχικά, τα μόρια δεν είναι αναγκαστικά τέλειες σφαίρες, όπως εμείς θεωρήσαμε, και η συχνότητα των συγκρούσεων σχετίζεται με την γεωμετρία και την διεύθυνση του κάθε μορίου την στιγμή της σύγκρουσης. Συνεπώς, οποιαδήποτε ανάλυση κάναμε για την συχνότητα των συγκρούσεων εμπεριέχει μέσα το σφάλμα της γεωμετρίας των μορίων. Επιπλέον, τα μόρια περιστρέφονται και ταλαντεύονται ταυτόχρονα με την μεταφορική τους κίνηση. Αυτό το φαινόμενο τους δίνει και άλλες μορφές ενέργειας και προσθέτει μια ακόμη περιπλοκότητα στην όλη ανάλυση.

2.3 ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ

Παραπάνω συζητήθηκε η έννοια μιας συνολικής (global) χημικής αντίδρασης. Ωστόσο, όπως εξηγήθηκε στο αντίστοιχο κεφάλαιο, μια γενική χημική εξίσωση (global equation), δεν είναι δυνατόν να αναπαριστά με αξιόπιστο τρόπο την πραγματική διαδικασία της καύσης, και αυτό διότι κατά την διάρκεια μιας καύσης, λαμβάνουν χώρα εκατοντάδες αντιδράσεις με δεκάδες Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

διαφορετικά στοιχειά. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα, σε βάθος πολλών ετών, οι ερευνητές έχουν αναπτύξει και εξελίξει διάφορους χημικούς μηχανισμούς, με σκοπό να περιγράψουν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο την πραγματική χημική διεργασία.

Ο κάθε χημικός μηχανισμός, ανάλογα με το πρόγραμμα προσομοίωσης στο οποίο θες να τον εισάγεις, αποτελείται από συγκεκριμένα αρχεία. Το πρόγραμμα το οποίο χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη είναι το Chemkin της εταιρείας Ansys. Συνεπώς, θα γίνει αναφορά στα αρχεία που χρειάζεται το Chemkin για να κάνει χρήση του μηχανισμού, και αν μας δώσει αποτελέσματα για την καύση. Στο Chemkin λοιπόν, εισάγονται 3 αρχεία. Το πρώτο είναι το αρχείο των αντιδράσεων (Reaction Mechanism File). Το αρχείο αυτό περιέχει την λίστα με τις χημικές αντιδράσεις και τις αντίστοιχες κινητικές παραμέτρους. Το δεύτερο αρχείο είναι αυτό που περιέχεις τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των χημικών ειδών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις και λέγεται Thermodynamic Data File. Το τρίτο και τελευταίο αρχείο που χρειάζεται το Chemkin είναι αυτό που περιέχει τις φυσικοχημικές ιδιότητες μεταφοράς των ειδών, όπως για παράδειγμα το ιξώδες, η θερμική αγωγιμότητα και ο συντελεστής διάχυσης.

Στην δικιά μας περίπτωση, ο χημικός μηχανισμός ο οποίος επιλέχθηκε ήταν ο μηχανισμός "San Diego". Ο συγκεκριμένος μηχανισμός αναπτύχθηκε από ερευνητές του Πανεπιστημίου του San Diego στην Καλιφόρνια των Η.Π.Α. Περιλαμβάνει 45 χημικά στοιχεία και 200 χημικές αντιδράσεις. Είναι κατάλληλος για καύση υδρογονανθράκων από 0 έως και 4 άνθρακες, αλλά και για καύση υδρογόνου. Επίσης, προσφέρεται για τη μελέτη ρύπων όπως των NO_x και του CO, καθώς περιλαμβάνει αντιδράσεις που περιγράφουν τους μηχανισμούς παραγωγής τους. Τέλος, ο συγκεκριμένος μηχανισμός παρέχει ένα αρκετά καλό ισοζύγιο μεταξύ ακρίβειας και υπολογιστικής απόδοσης, καθώς παρόλο που είναι λεπτομερής, είναι σχετικά απλοποιημένος σε σύγκριση με μεγαλύτερους μηχανισμούς, κάτι που τον καθιστά κατάλληλο για προσομοιώσεις όπου η υπολογιστική αποδοτικότητα είναι σημαντική, όπως στην δικιά μας περίπτωση.

3.0 ΓΕΝΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ CHEMKIN – ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στο παρόν κεφάλαιο, γίνεται προσπάθεια να παρουσιαστούν τα βασικά χαρακτηριστικά του προγράμματος Chemkin, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη εργασία. Έπειτα, θα παρουσιαστούν και θα εξηγηθούν με σύντομο τρόπο, οι βασικοί αντιδραστήρες που προσφέρει το πρόγραμμα για μοντελοποίηση και τέλος, θα αναλυθεί η αριθμητική μεθοδολογία η οποία ακολουθήθηκε στην παρούσα μελέτη.

3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ CHEMKIN

Το πρόγραμμα Chemkin της εταιρείας Ansys, είναι ένα υπολογιστικό πρόγραμμα, το οποίο χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση και προσομοίωση χημικών αντιδράσεων σε αέρια καύσης αλλά και σε άλλα χημικά συστήματα. Επιλύει τις εξισώσεις της χημικής κινητικής και της μηχανικής των ρευστών στο πεδίο της καύσης, προσφέροντας μεγάλη ακρίβεια. Παρέχει την δυνατότητα για λεπτομερή ανάλυση των μηχανισμών καύσης και της χημικής κινητικής των αντιδράσεων, επιτρέποντας την μελέτη της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς, της ταχύτητας διάδοσης της φλόγας, των εκπομπών ρύπων καθώς και άλλων χημικών ειδών που παράγονται ή καταναλώνονται στη διαδικασία της καύσης. Ουσιαστικά, ο βασικός σκοπός του προγράμματος είναι να μοντελοποιεί ιδεατούς αντιδραστήρες, τους οποίους θα αναλύσουμε στην συνέχεια, με σκοπό να διερευνώνται χαρακτηριστικές ιδιότητες της καύσης. Τέτοιες μπορεί να είναι ο χρόνος ανάφλεξης, η δομή της φλόγας, η εξασθένιση της ή σταθερότητα της καύσης. Σημαντικό για να κατανοήσει κανείς την ικανότητα του Chemkin να διαχειριστεί με μεγάλη ακρίβεια την περιπλοκότητα που εμπεριέχουν οι χημικές εξισώσεις, είναι να αναφερθεί ότι το πρόγραμμα λύνει προβλήματα μέχρι μίας διάστασης. Συνεπώς, αυτό του επιτρέπει να έχει μεγάλη ακρίβεια σε θεμελιώδη μεγέθη της καύσης, με μικρό σχετικά υπολογιστικό κόστος.

3.2 ΒΑΣΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΤΟΥ CHEMKIN

Παρακάτω ακολουθεί μία σύντομη παρουσίαση των βασικών αντιδραστήρων του Chemkin και πως αυτοί λειτουργούν:

Closed Homogeneous Batch Reactor: O Closed Homogeneous Batch Reactor είναι ένας αντιδραστήρας που προσομοιώνει τη χημική αντίδραση ενός κλειστού συστήματος, όπου το μείγμα αντιδρώντων και προϊόντων παραμένει ομοιόμορφα κατανεμημένο και δεν υπάρχει ανταλλαγή μάζας με το περιβάλλον. Ο αντιδραστήρας είναι σχεδιασμένος για να μελετάει τη χρονική εξέλιξη των χημικών αντιδράσεων υπό συνθήκες σταθερού όγκου ή πίεσης επιτρέποντας την ανάλυση της κινητικής των αντιδράσεων και της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του μείγματος. Ένα κρίσιμο μέγεθος που δύναται να βρεθεί κάνοντας χρήση του συγκεκριμένου αντιδραστήρα είναι η λεγόμενη καθυστέρηση έναυσης ή "ignition delay" ενός καυσίμου. Ο χρόνος "ignition delay" είναι κομβικής σημασίας για τον σχεδιασμό της καύσης, καθώς καθορίζει το χρόνο για το οποίο με τις κατάλληλες συνθήκες θα υπάρξει ανάφλεξη.



Εικόνα 8: Στιγμιότυπο του αντιδραστήρα Closed Homogeneous από το Chemkin

• Premixed Laminar Flame – Speed Calculation: Ο αντιδραστήρας "Premixed Laminar Flame – Speed Calculation" χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για τον υπολογισμό της ταχύτητας διάδοσης μιας προαναμειγμένης στρωτής φλόγας. Το Chemkin, ορίζει σαν ταχύτητα διάδοσης στρωτής φλόγας, την ταχύτητα του άκαυστου προαναμεμειγμένου μείγματος, που μετακινείται προς την φλόγα και την διατηρεί αγκιστρωμένη σ' ένα σταθερό σημείο. Σε ότι αφορά τον αντιδραστήρα, πρόκειται για μία προσομοίωση που αναλύει την ταχύτητα που ανέφερα. Η ταχύτητα αυτή, όπως έχει εξηγηθεί αναλυτικά και σε παραπάνω κεφάλαιο, εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του μείγματος, όπως η θερμοκρασία, η πίεση και ο λόγος ισοδυναμίας. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο οι ιδιότητες αυτές απαιτούνται να καθοριστούν για την χρήση του συγκεκριμένου αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας αυτός είναι ιδιαίτερα σημαντικός, σε ότι αφορά την κατανόηση της συμπεριφοράς της καύσης σε διάφορες συνθήκες και είναι χρήσιμος στη μελέτη της απόδοσης καυσίμων, της σταθερότητας της φλόγας και της παραγωγής ρύπων

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

σε συστήματα καύσης. Ο αντιδραστήρας αυτός θα χρησιμοποιηθεί για την πρώτη εκ των δύο προσομοιώσεων που εξετάζονται στην παρούσα εργασία, συνεπώς θα αναλυθεί εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο.



Εικόνα 9: Στιγμιότυπο του αντιδραστήρα Flame Speed από το Chemkin

• Premixed Laminar Burner – Stabilized Flame: Ο αντιδραστήρας "Premixed Laminar Burner – Stabilized Flame" προσομοιώνει τη συμπεριφορά μιας σταθεροποιημένης στρωτής φλόγας που σχηματίζεται από ένα προαναμειγμένο μείγμα καυσίμου και οξειδωτικού σ' έναν καυστήρα. Το μοντέλο αυτό επιτρέπει τη μελέτη της δομής της φλόγας, της κατανομής της θερμοκρασίας και της χημικής σύστασης των αντιδρώντων και των προϊόντων, υπό συνθήκες που διατηρούν τη φλόγα σταθερή. Η χρήση αυτού του αντιδραστήρα, βοηθά στην κατανόηση της καύσης σε συστήματα καυστήρων, όπου η σταθερότητα και η απόδοση της φλόγας είναι κρίσιμες για την αποδοτική και ασφαλή λειτουργία.



Εικόνα 10: Στιγμιότυπο του αντιδραστήρα Pre-mixed Laminar Burner – Stabilized Flame από το Chemkin

• Diffusion or Premixed Opposed – flow Flame: Ο αντιδραστήρας "Diffusion or Premixed Opposed – flow Flame" είναι ένας αντιδραστήρας αντικρυστών ακροφυσίων. Δηλαδή, υπάρχουν δύο ακροφύσια, σε δύο αντίθετα ρεύματα αερίου, το ένα απέναντι στο άλλο. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, μπορεί να έχουμε την προσομοίωση μιας φλόγας προανάμειζης ή μιας φλόγας διάχυσης. Στην περίπτωση της φλόγας διάχυσης, το καύσιμο και το οξειδωτικό τροφοδοτούνται ξεχωριστά, το κάθε ένα από ένα ακροφύσιο, και αναμειγνύονται μόνο στη περιοχή της φλόγας. Στην περίπτωση της προαναμειγμένης φλόγας, το καύσιμο και το οξειδωτικό είναι πλήρως αναμεμειγμένα πριν φθάσουν στην φλόγα. Συνήθως η μεθοδολογία που ακολουθείται σ' αυτή την περίπτωση είναι, από το ένα ακροφύσιο να ρέει το προαναμειγμένο μείγμα καυσίμου και οξειδωτικού, και από το άλλο ακροφύσιο να ρέει κάποιο αδρανές συστατικό, για παράδειγμα το άζωτο. Ο αντιδραστήρας αυτός είναι ιδιαίτερα χρήσιμος για τη μελέτη της σταθερότητας είτε μιας φλόγας προαναμειγμένης, για την κατανομή της θερμοκρασίας

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

σε μια φλόγα αλλά και για την παραγωγή ρυπογόνων ουσιών. Ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας, με φλόγας διάχυσης, χρησιμοποιείται για την δεύτερη παραμετρική μελέτη που πραγματοποιείται στην παρούσα εργασία. Συνεπώς, περισσότερες λεπτομέρειες γι' αυτόν θα ακολουθήσουν παρακάτω.



Εικόνα 11: Στιγμιότυπο του αντιδραστήρα Diffusion or Pre-mixed Opposed – flow Flame

Extinction of Diffusion or Pre-mixed Opposed – flow Flame: Ο αντιδραστήρας
"Extinction of Diffusion or Pre-mixed Opposed – flow Flame" χρησιμοποιείται για τη μελέτη της εξασθένισης (extinction) μιας φλόγας, η οποία σχηματίζεται από δύο αντικρυστά ακροφύσια, όπως ακριβώς και στην προηγούμενη περίπτωση αντιδραστήρα. Η φλόγα μπορεί να είναι είτε φλόγα πρόμιξης είτε φλόγα διάχυσης. Η προσομοίωση αυτή αναλύει τις συνθήκες υπό τις οποίες η φλόγα σβήνει. Οι λόγοι που μπορεί να σβήσει η φλόγα ποικίλουν. Για παράδειγμα, λόγω μείωσης της θερμοκρασίας, λόγω ανεπαρκούς τροφοδοσίας καυσίμου ή οξειδωτικού ή λόγω υπερβολικής αύξησης της ταχύτητας των ρευμάτων αερίων. Ο αντιδραστήρας αυτός έχει μεγάλη χρησιμότητα όταν μας ενδιαφέρει

να μάθουμε και να κατανοήσουμε τα όρια σταθερότητας της φλόγας αλλά και τους μηχανισμούς που επηρεάζουν την καύση σε συνθήκες υψηλής καταπόνησης.



Εικόνα 12: Στιγμιότυπο του αντιδραστήρα Extinction of Diffusion or Pre-mixed Opposed – flow Flame

3.3 ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στην συγκεκριμένη ενότητα θα αναλυθεί η αριθμητική μεθοδολογία που επιλέχθηκε για τις δύο παραμετρικές μελέτες που πραγματεύεται η εργασία. Θα συζητηθούν αναλυτικά όλα τα νούμερα και οι αριθμητικές επιλογές που έγιναν στο Chemkin. Και για τις δύο προσομοιώσεις χρησιμοποιήθηκε το Chemkin 2024 R2.

3.3.1 Φλόγα προανάμειξης (Premixed Flame)

Η πρώτη εκ των δύο, παραμετρική μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, είναι μία φλόγα προανάμειξης, στην οποία καίγονται τρία διαφορετικά μείγματα προπανίου – υδρογόνου, με τον αέρα για οξειδωτικό. Για την συγκεκριμένη μελέτη έγινε χρήση του αντιδραστήρα Premixed Laminar Flame. Η σύνθεση των τριών μειγμάτων φαίνεται στον παρακάτω πίνακα χρησιμοποιώντας το μοριακό κλάσμα ξ που αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο της εργασίας:

	Μείγμα Καυσίμου C ₃ H ₈ – H ₂
1 ^η περίπτωση	$\xi = 0$
2 ^η περίπτωση	$\xi = 0.1$
3η περίπτωση	$\xi = 0.2$

Πίνακας 3: Οι 3 περιπτώσεις περιεκτικότητας του υδρογόνου στο προπάνιο

Ουσιαστικά, έτρεξα τρεις διαφορετικές προσομοιώσεις, στις οποίες το μόνο που άλλαζε ήταν το ποσοστό του υδρογόνου στο μείγμα. Η πίεση και η θερμοκρασία του άκαυστου μείγματος καυσίμου – αέρα ήταν σταθερά στα 1 bar και 300 K αντίστοιχα. Ο λόγος ισοδυναμίας κυμαίνεται από 0.7 έως 1.4 με βήμα 0.05. Η επιλογή αυτή για τον λόγο ισοδυναμίας έγινε, καθώς το εύρος αυτό είναι κατάλληλο για να μελετηθούν σε βάθος τα μεγέθη ενδιαφέροντος. Η ταχύτητα εισόδου (Inlet Velocity) ορίστηκε για όλες τις περιπτώσεις στα 40 cm/s. Οι συντελεστές μεταφοράς υπολογίστηκαν με χρήση της φόρμουλας "Multicomponent Transport" του Chemkin. Η συγκεκριμένη επιλογή αποτελεί την ακριβέστερη προσέγγιση για τον υπολογισμό των συντελεστών μεταφοράς, ωστόσο είναι υπολογιστικά ακριβότερη, σε σύγκριση με την προεπιλεγμένη επιλογή του Chemkin, η οποία ήταν η "Mixture Average Transport". Όλες οι μοντελοποιήσεις έγιναν με απόλυτη και σχετική ακρίβεια 10^{-9} και 10^{-4} αντίστοιχα, καθώς αυτές είναι προεπιλεγμένες τιμές που δίνει το Chemkin για τέτοιες παραμετρικές μελέτες. Ο

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

προσαρμοστικός έλεγχος του πλέγματος από την κλίση (gradient) ορίστηκε 0.1 ενώ της καμπυλότητας (curvature) ορίστηκε 0.5. Σε ότι αφορά το αρχικό πλέγμα (initial grid), έγινε επιλογή της φόρμουλας να διαμορφώσει μόνο του πρόγραμμα το αρχικό πλέγμα, ανάλογα με το θερμοκρασιακό προφίλ, και να αυξάνει κάθε φορά τον αριθμό των κόμβων το πολύ κατά 10, με μέγιστο επιτρεπόμενο αριθμό κόμβων τους 250. Με αυτές τις επιλογές, ο υπολογιστικός χρόνος είναι εντός του επιθυμητού χρόνου, δεδομένου ότι πρόκειται για ένα μονοδιάστατο πρόβλημα. Παράλληλα, το σημαντικό είναι ότι η ακρίβεια παρέμεινε σε ικανοποιητικά επίπεδα. Στο σημείο αυτό να πούμε ότι όλες οι επιλογές που αναφέρθηκαν παραπάνω, προέκυψαν έπειτα από πολλές δομικές και αλλαγές των τιμών αυτών. Συμβουλευμένοι λοιπόν και άλλες παρόμοιες μελέτες που βρήκαμε στο διαδίκτυο και φυσικά παρατίθενται στις βιβλιογραφικές αναφορές, και αφού έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων με άλλα παρόμοια αποτελέσματα που βρέθηκαν στο δίκτυο, καταλήξαμε σ' αυτές τις επιλογές.

Στην συγκεκριμένη παραμετρική μελέτη, τα αποτελέσματα που έλαβα είναι 5 θεμελιώδη μεγέθη, και παρουσιάζονται σε διαγράμματα, σε συνάρτηση με τον λόγο ισοδυναμίας φ, στο επόμενο κεφάλαιο. Τα μεγέθη αυτά είναι:

- Ταχύτητα διάδοσης στρωτής φλόγας (S_l)
- Αδιαβατική θερμοκρασία φλόγας T_{max}
- Μέγιστο γραμμομοριακό κλάσμα ΝΟ
- Μέγιστο γραμμομοριακό κλάσμα ΟΗ
- Μέγιστο γραμμομοριακό κλάσμα C2H2

3.3.2 Φλόγα Διάχυσης (Diffusion Flame)

Η δεύτερη παραμετρική μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, είναι μία φλόγα διάχυσης, στην οποία ακριβώς όπως και στην προηγούμενη περίπτωση καίγονται τρία διαφορετικά μείγματα προπανίου – υδρογόνου, με τον αέρα για οξειδωτικό. Η σύνθεση των τριών μειγμάτων είναι ακριβώς η ίδια με την μελέτη της φλόγας προανάμειξης. Για την συγκεκριμένη Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών
μελέτη έγινε χρήση του αντιδραστήρα Diffusion or Premixed Opposed – flow Flame. Στα πλαίσια αυτής της παραμετρικής μελέτης, το ζητούμενο ήταν να λάβουμε ποσοτικές αλλά και ποιοτικές πληροφορίες για σημαντικά μεγέθη της καύσης, για τα τρία αυτά διαφορετικά μείγματα καυσίμου, αλλά σ' αυτή την περίπτωση αυτό που διαφοροποιείται είναι ότι επιβάλλουμε στην φλόγα 4 διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης a (strain rate). Ο σκοπός είναι να δούμε πως μεταβάλλονται τα μεγέθη που θα συζητήσουμε σε σγέση με το ποσοστό του υδρογόνου στο καύσιμο αλλά και με τον ρυθμό παραμόρφωσης που επιβάλλουμε στην φλόγα, γωρίς ωστόσο να φθάσουμε ποτέ στα όρια που η φλόγα σβήνει. Οι 4 τιμές που επιλέχθηκαν για τον ρυθμό παραμόρφωσης a είναι οι εξής: $a = 80 s^{-1}$, $120 s^{-1}$, $160 s^{-1}$, $200 s^{-1}$. M' αυτό τον τρόπο δοκιμάζονται διαφορετικές συνθήκες της φλόγας με διαφορετικούς λόγους μειγμάτων και τάσεων της δομής της φλόγας. Στο πρόγραμμα Chemkin, που χρησιμοποιήθηκε, δεν υπάρχει δυνατότητα αλλαγής του ρυθμού παραμόρφωσης και γι' αυτό τον λόγο η ρύθμιση αλλαγής του ρυθμού παραμόρφωσης πραγματοποιήθηκε με κατάλληλη αλλαγή της ταχύτητας εκροής στην έξοδο των ακροφυσίων. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω που έγινε αναλυτική περιγραφή του αντιδραστήρα Diffusion or Premixed Opposed - flow flame, αυτός προσομοιώνεται με δύο αντικρυστά ακροφύσια. Στην παρούσα μελέτη, αυτό που εφαρμόστηκε είναι ουσιαστικά ότι από το ένα ακροφύσιο εκρέει το μείγμα καυσίμου, με μία ταχύτητα V_F , και από το άλλο ακροφύσιο εκρέει το οξειδωτικό, δηλαδή ο αέρας, με μία ταχύτητα Vo. Ο τύπος που βρέθηκε στην βιβλιογραφία, και συνδέει τον ρυθμό παραμόρφωσης a με τις ταχύτητες του καυσίμου και του οξειδωτικού είναι ο εξής:

$$a = \frac{2V_O}{L} \left(1 + \frac{V_f^2}{V_O^2} \frac{\rho_f}{\rho_0}\right)$$

Στον παραπάνω τύπο, έχουμε:

- V₀ : ταχύτητα του οξειδωτικού
- V_F : ταχύτητα του καυσίμου
- L : απόσταση που απέχουν τα δύο ακροφύσια
- ρ_f : πυκνότητα καυσίμου

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

• ρ_0 : πυκνότητα οξειδωτικού

Η τιμή που επιλέχθηκε για το L, είναι $L = 2 \, cm$. Συνεπώς, αυτό που κάναμε ήταν να επιλέξουμε 4 τιμές για τον ρυθμό παραμόρφωσης, μία τιμή για την ταχύτητα του καυσίμου κάθε φορά, και κάνοντας χρήση της παρακάτω σχέσης, η οποία εκφράζει την αρχή διατήρησης της ορμής, προκύπτει η ταχύτητα του οξειδωτικού:

$$\rho_f V_f^2 = \rho_0 V_0^2$$

Σε ότι αφορά όλες τις υπόλοιπες επιλογές του Chemkin, οι τιμές που επιλέχθηκαν είναι ακριβώς οι ίδιες με αυτές που επιλέχθηκαν και στην πρώτη παραμετρική μελέτη.

Στην περίπτωση της φλόγας διάχυσης, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται είναι 4 θεμελιώδη μεγέθη της καύσης, συναρτήσει της απόστασης των δύο ακροφυσίων. Τα μεγέθη είναι η θερμοκρασία της φλόγας, το γραμμομοριακό κλάσμα NO, το γραμμομοριακό κλάσμα OH και το γραμμομοριακό κλάσμα C₂H₂.

4.0 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα, για την προαναμειγμένη φλόγα και την φλόγα διάχυσης της καύσης μείγματος καυσίμου προπανίου – υδρογόνου με αέρα, όπως προαναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Παράλληλα γίνεται σχολιασμός και ανάλυση των αποτελεσμάτων σε σχέση με την επίδραση που έχει η προσθήκη υδρογόνου στο προπάνιο.

4.1 ΦΛΟΓΑ ΠΡΟΑΝΑΜΕΙΞΗΣ

Η στρωτή προαναμειγμένη φλόγα προπανίου με ανάμειξη ενός ποσοστού υδρογόνου, έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές, ειδικότερα τα τελευταία χρόνια, και στην βιβλιογραφία μπορεί κανείς να βρει αρκετά αποτελέσματα για ορισμένα από τα βασικά χαρακτηριστικά της. Στην πρώτη μελέτη αυτής της εργασίας, όπως αναφέρθηκε ήδη και στο προηγούμενο κεφάλαιο, μας ενδιαφέρει, με ποιόν τρόπο, ορισμένα θεμελιώδη μεγέθη της διεργασίας της καύσης, αλλά και κάποια σημαντικά ενδιάμεσα συστατικά, μεταβάλλονται σε σχέση με τον λόγο ισοδυναμίας φ , για διαφορετικές συγκεντρώσεις του υδρογόνου στο καύσιμο. Τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στην συνέχεια, περιλαμβάνουν, την ταχύτητα διάδοσης της στρωτής φλόγας (S_l), την αδιαβατική θερμοκρασία της φλόγας (T_{max}), το μέγιστο γραμμομοριακό κλάσμα μονοξειδίου του αζώτου (NO), το μέγιστο γραμμομοριακό κλάσμα του ακετυλενίου (C_2H_2). Όλα τα παραπάνω σε συνάρτηση με τον λόγο ισοδυναμίας φ , για τις τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες υδρογόνου που έχουν αναφερθεί παραπάνω, δηλαδή για 0% (καθαρό προπάνιο), 10% και 20%.

Στην εικόνα 13, παρουσιάζεται η κατανομή της στρωτής ταχύτητας διάδοσης της φλόγας συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας για τις 3 συγκεντρώσεις υδρογόνου. Καταρχάς, να πούμε ότι η μέγιστη ταχύτητα φλόγας, και για τις τρεις συγκεντρώσεις υδρογόνου, παρατηρείται στα ελαφρώς πλούσια μείγματα, περίπου στο $\varphi = 1.05$. Επίσης, όπως φαίνεται ξεκάθαρα σε όλους σχεδόν τους λόγους ισοδυναμίας, πέρα από $\varphi = 0.85$, παρουσιάζεται μία αύξηση του S_l , με την αύξηση της περιεκτικότητας του υδρογόνου στο μείγμα. Κατά μέσο όρο παρατηρείται μία αύξηση της τάξης του 3% για 10% υδρογόνο και της τάξης του 6% για 20% υδρογόνο. Το αποτέλεσμα Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

αυτό είναι κάτι που αναμέναμε να συμβεί, καθώς το υδρογόνο όταν καίγεται μόνο του με τον αέρα για οξειδωτικό, έχει περίπου 150% μεγαλύτερη ταχύτητα S_l, συνεπώς είναι λογικό όταν προστίθεται στο προπάνιο, να αυξάνει την ταχύτητα διάδοσης της στρωτής φλόγας.

Στην εικόνα 14, παρουσιάζεται η κατανομή της αδιαβατικής θερμοκρασίας της φλόγας σε συνάρτηση με το φ . Σε ότι αφορά την μέγιστη αδιαβατική θερμοκρασία της φλόγας, αυτή, και για τις τρεις περιεκτικότητες υδρογόνου, παρατηρείται στα ελαφρώς πλούσια μείγματα, περίπου στο $\varphi = 1.05$, όπως και στην περίπτωση της ταχύτητας. Ωστόσο, σ' αυτή την περίπτωση κοιτώντας το γράφημα, φαίνεται και πάλι ότι η θερμοκρασία αυξάνεται, με την αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου, αλλά όχι τόσο ξεκάθαρα όσο στην περίπτωση της ταχύτητας. Η μέση αύξηση του αναμέναμε να συμβεί ήταν σίγουρα αύξηση της T_{max} , εξαιτίας και της υψηλότερης μέγιστη θερμοκρασίας που έχει το υδρογόνο όταν καίγεται μόνο του, ωστόσο, περιμέναμε αυτή η αύξηση να ήταν μεγαλύτερη και πιο ξεκάθαρη για όλους τους λόγοις ισοδυναμίας για τους οποίους έγινε η διερεύνηση. Ο κυριότερος λόγος που δεν είδαμε τόσο καλά αποτελέσματα στην θερμοκρασία ήταν ο μηχανισμός San Diego που χρησιμοποιήθηκε. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός δεν ευδείκνυται για προσθήκη μεγάλου ποσοστού υδρογόνου στο προπάνιο, καθώς δεν εστιάζει τόσο στις αντιδράσεις του υδρογόνου. Συνεπώς, εξαρχής δεν αναμέναμε μεγάλες διαφορές στην παραμετρική μας μελέτη.

Στην εικόνα 15, βλέπουμε πως μεταβάλλεται το μέγιστο γραμμομοριακό κλάσμα μονοξειδίου του αζώτου σε συνάρτηση με τον λόγο ισοδυναμίας. Αρχικά, ο λόγος που επιλέχθηκε το μονοξείδιο του αζώτου είναι ότι αποτελεί έναν από τους κυριότερους ρύπους της καύσης υδρογονανθράκων, όπως αναφέρθηκε και στην αντίστοιχη ενότητα στο κεφάλαιο 1, και μας ενδιαφέρει ιδιαίτερα να βρούμε τρόπους για να μειώσουμε τις εκπομπές του. Σύμφωνα με τα αποτελείσματα του γραφήματος, βλέπουμε ότι με την προσθήκη υδρογόνου, μειώνεται το γραμμομοριακό κλάσμα (mole fraction) του NO. Κατά μέσο όρο η μείωση αυτή είναι της τάξης του 1.5% και 3% αντίστοιχα για 10% και 20% υδρογόνο. Η μείωση αυτή φαίνεται μικρή, ωστόσο μας δίνει αισιοδοξία ότι αν καταφέρουμε να φτιάξουμε διατάξεις στις οποίες το ποσοστό του υδρογόνου θα φθάνει σε μεγαλύτερα νούμερα, μπορούμε να μειώσουμε σημαντικά τις εκπομπές NO_x από την καύση. Στο γράφημα αυτό, ένα ακόμα σημείο που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι ότι ο μέγιστος

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

αριθμός NO συναντάται για πλούσια μείγματα, περίπου για $\varphi = 1.35$. Το αποτέλεσμα αυτό μας υποδεικνύει ότι αν θέλουμε να φθάσουμε σε καύσεις με χαμηλό ποσοστό παραγωγής NO_x, πρέπει να φροντίζουμε να κρατάμε τον λόγο ισοδυναμίας σε χαμηλά νούμερα, όσο το δυνατόν πιο κοντά στα όρια ευφλεκτότητας.

Σε ότι αφορά το υδροξύλιο, η κατανομή του μέγιστου γραμμομοριακού του κλάσματος, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που έβγαλε η παραμετρική μελέτη στο Chemkin, φαίνεται σε συνάρτηση με το φ στην εικόνα 16. Αρχικά, ο λόγος που επιλέχθηκε να παρουσιαστεί και να αναλυθεί το ριζικό ΟΗ, είναι ότι αποτελεί ένα θεμελιώδες ενδιάμεσο συστατικό σε μία καύση, καθώς διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στη γημική κινητική των αντιδράσεων καύσης για διάφορους λόγους. Μερικοί απ' αυτούς είναι, ότι μπορεί να προάγει την οξείδωση του εκάστοτε υδρογονάνθρακα, να ρυθμίζει την ταχύτητα της φλόγας, και να επηρεάζει την θερμοκρασία και την παραγωγή ρυπογόνων ουσιών. Συνεπώς, είναι κρίσιμο να μελετηθεί η συμπεριφορά του σε σχέση με τον λόγο ισοδυναμίας, αλλά και πως αυτό επηρεάζεται με την προσθήκη υδρογόνου. Παρατηρώντας το γράφημα, βλέπουμε αρχικά ότι η καμπύλη έχει μία παραβολικού τύπου μορφή, που εμφανίζει μέγιστο για $\varphi = 1$, δηλαδή για στοιχειομετρικό μείγμα, και στις τρεις περιπτώσεις υδρογόνου. Συνεπώς, καταλαβαίνουμε ότι αν σκοπός της καύσης μας είναι να κρατήσουμε το γραμμομοριακό κλάσμα του OH σε υψηλά επίπεδα, πρέπει να επιδιώζουμε να έχουμε μία στοιχειομετρική καύση. Σε σχέση με το υδρογόνο αυτό που παρατηρούμε, είναι ότι με την προσθήκη υδρογόνου, τα mole fraction του ΟΗ αυξάνονται, με μια μέση αύξηση περίπου 2% και 5% αντίστοιχα. Αυτό είναι κάτι που αναμέναμε να συμβεί διότι, με την προσθήκη υδρογόνου ενισχύονται οι αντιδράσεις που παράγουν το ΟΗ.

Το πέμπτο και τελευταίο γράφημα που παρουσιάζεται για την προαναμειγμένη φλόγα φαίνεται στην εικόνα 17, και απεικονίζει το μέγιστο γραμμομοριακό κλάσμα του ακετυλενίου, συναρτήσει του φ για τις τρεις συγκεντρώσεις υδρογόνου. Ο λόγος που επέλεξα να παρουσιάσω στα αποτελέσματα μου το C_2H_2 , είναι ότι παίζει κεντρικό ρόλο στη διαδικασία σχηματισμού της αιθάλης, καθότι αποτελεί βασικό δομικό στοιχείο για τη δημιουργία πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, οι οποίοι είναι πρόδρομοι της αιθάλης. Η αιθάλη όπως αναφέρθηκε εκτενώς στην ενότητα με τους ρύπους στο πρώτο κεφάλαιο, αποτελεί σημαντικό ρύπο στην καύση

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

υδρογονανθράκων, και αποτελεί επιτακτική ανάγκη να βρεθούν τρόποι να την περιορίσουμε. Αντλώντας δεδομένα από την καμπύλη του γραφήματος, καταλαβαίνουμε ότι η προσθήκη υδρογόνου θα μπορούσε να είναι ένας τρόπος να πετύχουμε μείωση της αιθάλης, αφού φαίνεται ότι με την προσθήκη υδρογόνου μειώνεται, σε όλους σχεδόν τους λόγους ισοδυναμίας η παραγωγή του C_2H_2 . Πρόκειται για μία μέση μείωση της τάξης του 2% και 4%. Σε ότι αφορά την μέγιστη παραγωγή ακετυλενίου, αυτή παρατηρείται στα πλούσια μείγματα, για $\varphi = 1.4$, γεγονός που μας κάνει να καταλάβουμε ότι τέτοια μείγματα πρέπει να αποφεύγονται αν μας ενδιαφέρει να μειώσουμε την παραγωγή αιθάλης.



Εικόνα 13: Γράφημα $S_l - \varphi$ για προαναμειγμένη φλόγα με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου



Εικόνα 14: Γράφημα $T_{max} - \varphi$ για προαναμειγμένη φλόγα με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου



Εικόνα 15: Γράφημα NO_{max} – φ για προαναμειγμένη φλόγα με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου



Εικόνα 16: Γράφημα $OH_{max} - \varphi$ για προαναμειγμένη φ λόγα με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου



Εικόνα 17: Γράφημα $C_2 H_{2_{max}} - \varphi$ για προαναμειγμένη φλόγα με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου

4.2 ΦΛΟΓΑ ΔΙΑΧΥΣΗΣ

Η δεύτερη παραμετρική μελέτη που έγινε για τους σκοπούς αυτής της εργασίας, αφορά μία φλόγα διάχυσης, των ίδιων μειγμάτων με την προηγούμενη περίπτωση, δηλαδή, προπάνιο με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις υδρογόνου, 0%, 10% & 20%. Τα μεγέθη ενδιαφέροντος με τα οποία θα ασχοληθούμε, παραμένουν τα ίδια με την πρώτη περίπτωση, πλην της στρωτής ταχύτητας διάδοσης της φλόγας, καθώς όπως εξηγήσαμε δεν υφίσταται αυτή η έννοια στις φλόγες διάχυσης. Εκτός από την ταχύτητα S₁, στις φλόγες διάχυσης δεν υφίσταται όπως προαναφέρθηκε και λόγος ισοδυναμίας φ . Συνεπώς, τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στην συνέχεια, περιλαμβάνουν την κατανομή των μεγεθών ενδιαφέροντος, συναρτήσει την απόστασης των δύο ακροφυσίων, τα οποία εγγέουν, το ένα το καύσιμο μείγμα και το άλλο το οξειδωτικό, δηλαδή τον αέρα. Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 3, ένα από τα στοιχεία ενδιαφέροντος είναι το πως επιδρά ο ρυθμός παραμόρφωσης στην φλόγα, και πως αυτός, σε συνδυασμό με τις διαφορετικές περιεκτικότητες υδρογόνου, επηρεάζουν τα μεγέθη ενδιαφέροντος, τα οποία είναι, η θερμοκρασία, το γραμμομοριακό κλάσμα NO, το γραμμομοριακό κλάσμα OH και το γραμμομοριακό κλάσμα C_2H_2 . Η ανάλυση των αποτελεσμάτων θα γίνεται για κάθε μέγεθος με τους 4 διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης ξεχωριστά, έτσι ώστε να γίνει μια προσπάθεια να φανεί καλύτερα η επιρροή του στο εκάστοτε μέγεθος.

Στις εικόνες 18, 19, 20, 21 παρουσιάζεται η κατανομή της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με την απόσταση, για τις 4 διαφορετικές τιμές του a, δηλαδή για $a = 80 \, s^{-1}$, 120 s^{-1} , 160 s^{-1} , 200 s^{-1} , αντίστοιχα. Στο κάθε γράφημα φαίνονται 3 διαφορετικές καμπύλες, μία για κάθε διαφορετική περιεκτικότητα υδρογόνου. Αρχικά, το πρώτο που αξίζει να σχολιαστεί κοιτώντας και τα 4 διαγράμματα είναι ότι, όπως και στην περίπτωση της προαναμειγμένης φλόγας, έτσι και εδώ, και για τους 4 ρυθμούς παραμόρφωσης, η μέγιστη θερμοκρασία της φλόγας αυξάνεται με την αύξηση του υδρογόνου στο καύσιμο μείγμα. Αυτό είναι κάτι που αναμέναμε, για τους ίδιους λόγους με πριν. Έπειτα, σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι, για όλους τους ρυθμούς παραμόρφωσης, παρατηρείται μία μετατόπιση προς τ' αριστερά, της μέγιστης τιμής της θερμοκρασίας, όσο το ποσοστό του υδρογόνου στο καύσιμο μείγμα αυξάνεται. Η θέση της μέγιστης τιμής, ουσιαστικά μας δείχνει το σημείο, μεταξύ της απόστασης των δύο ακροφυσίων, στο οποίο, καύσιμο και Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

οξειδωτικό βρίσκονται στις κατάλληλες αναλογίες, και πραγματοποιείται η καύση. Ο λόγος πίσω απ' αυτή την μετατόπιση προς τ' αριστερά, δηλαδή προς την πλευρά του ακροφυσίου το οποίο εγχέει το καύσιμο, είναι φυσικά το υδρογόνο και οι ιδιότητες του. Πιο συγκεκριμένα, το υδρογόνο έχει υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα και χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Συνεπώς, έχει ταχύτερη αντίδραση απ' ότι το προπάνιο. Κατά συνέπεια, η θερμότητα μεταφέρεται πιο γρήγορα και έτσι η καύση συμβαίνει πιο κοντά στο ακροφύσιο του καυσίμου. Τέλος, ένα ακόμα στοιχείο που αντλούμε παρατηρώντας και τα 4 διαγράμματα, για όλους τους ρυθμούς παραμόρφωσης που μελετήσαμε, είναι ότι για ίδια περιεκτικότητα του υδρογόνου, με την αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης μειώνεται η μέγιστη θερμοκρασία. Αυτό είναι κάτι που αναμέναμε να δούμε, καθώς είναι αποτέλεσμα της ενίσχυσης των απωλειών θερμότητας, της περιορισμένης χημικής δραστηριότητας και του μειωμένου χρόνου παραμονής στη φλόγα. Οι παράγοντες αυτοί συνδυαστικά μειώνουν τη θερμική απόδοση και κατά συνέπεια τη μέγιστη θερμοκρασία της φλόγας.

Προχωρώντας τον σχολιασμό των αποτελεσμάτων, έχουμε τις εικόνες 22, 23, 24, 25, στις οποίες φαίνεται η κατανομή των mole fraction του μονοξειδίου του αζώτου, συναρτήσει την απόστασης των δύο ακροφυσίων. Αρχικά, το πρώτο που πρέπει να σχολιαστεί είναι ότι, και στα 4 γραφήματα, με την αύξηση του ποσοστού του υδρογόνου, η μέγιστη τιμή του γραμμομοριακού κλάσματος του *NO* αυξάνεται. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την περίπτωση της προαναμειγμένης φλόγας, όπου εκεί με την αύξηση του υδρογόνου είχαμε μείωση του μονοξειδίου του αζώτου. Η αύξηση αυτή μπορεί να εξηγηθεί, αν σκεφτεί κανείς ότι το υδρογόνου ενισχύει τις υψηλές θερμοκρασίες και τις χημικές αντιδράσεις που προάγουν την παραγωγή του *NO*, κυρίως μέσω του θερμικού μηχανισμού. Σε ότι αφορά, την θέση της μέγιστης τιμής των mole fraction του *NO*, αυτή όπως και στην περίπτωση της περιεκτικότητας του υδρογόνου, για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Τέλος, κοιτώντας τις μέγιστες τιμές για ίδια περιεκτικότητα του υδρογόνου, βλέπουμε ότι όσο αυξάνεται η τιμή του ρυθμού παραμόρφωσης *α*, τόσο μειώνονται οι μέγιστες τιμές. Αυτό, όπως και στην περίπτωση της ταχύτητας, εξηγείται διότι όσο το *α* αυξάνεται, η φλόγα τείνει να σβήσει, συνεπώς, όλα τα μεγέθη εμφανίζουν χαμηλότερη μέγιστη τιμή.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

Στις εικόνες 26, 27, 28, 29, βλέπουμε την κατανομή των mole fraction του ριζικού υδροξυλίου συναρτήσει της απόστασης. Αρχικά, παρατηρούμε ότι με αύξηση της περιεκτικότητας του υδρογόνου, έχουμε αύξηση του OH. Το ίδιο συνέβαινε και στην περίπτωση της φλόγας προανάμειξης, και οι λόγοι που παρατηρούμε αύξηση είναι οι ίδιοι. Έπειτα, σε ότι αφορά την θέση της μέγιστης τιμής του OH, δεν μπορούμε να πούμε ότι υπάρχει ξεκάθαρη τάση για μετακίνηση δεξιά ή αριστερά με την προσθήκη υδρογόνου. Αυτό μας προξενεί εντύπωση, καθώς θα αναμέναμε όπως και στα υπόλοιπα μεγέθη μία μετακίνηση προς τα αριστερά. Ωστόσο, δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι όλα αυτά αποτελούν αποτελέσματα μια υπολογιστικής προσομοίωσης, η οποία όπως είναι προφανές ενδέχεται να περιλαμβάνει λάθη και ανακρίβειες σε ορισμένα σημεία. Σε σχέση με την μέγιστη τιμή, παρατηρούμε ότι αυτή μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης, όπως και σ' όλα τα άλλα μεγέθη.

Τέλος, στις εικόνες 30, 31, 32, 33, αναπαρίσταται η κατανομή του γραμμομοριακού κλάσματος του ακετυλενίου συναρτήσει της απόστασης. Κοιτώντας αυτά τα γραφήματα παρατηρούμε ότι με την προσθήκη του υδρογόνου αυξάνεται η μέγιστη τιμή του ακετυλενίου, ενώ δεν μπορούμε να εξάγουμε ξεκάθαρο συμπέρασμα για την θέση, μεταξύ των δύο ακροφυσίων, όπου λαμβάνεται αυτή η μέγιστη τιμή. Αυτές οι δύο παρατηρήσεις δεν μπορούν εύκολα να εξηγηθούν, καθώς περιμέναμε μείωση του C_2H_2 , και παράλληλα μετατόπιση της θέσης προς τ' αριστερά. Αυτό, αποτελεί και έναν λόγο που η μονοδιάστατη υπολογιστική μελέτη η οποία διενεργήσαμε, δεν είναι αρκετή για να εξάγουμε ξεκάθαρα συμπεράσματα την επιβολή συγκεκριμένου ρυθμού παραμόρφωσης. Περισσότερα για το πως θα μπορούσαμε να έχουμε πιο καθαρά αποτελέσματα βελτιώνοντας την μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης, όπως αναμέναμε.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών



Εικόνα 18: Κατανομή της θερμοκρασίας για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 80 \ s^{-1}$



Εικόνα 19: Κατανομή της θερμοκρασίας για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 120 \ s^{-1}$



Εικόνα 20: Κατανομή της θερμοκρασίας για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 160 \ s^{-1}$



Εικόνα 21: Κατανομή της θερμοκρασίας για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 200 \ s^{-1}$



Εικόνα 22: Κατανομή mole fraction NO για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 80 \ s^{-1}$



Εικόνα 23: Κατανομή mole fraction NO για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 120 \text{ s}^{-1}$



Εικόνα 24: Κατανομή mole fraction NO για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 160 \ s^{-1}$



Εικόνα 25: Κατανομή mole fraction NO για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 200 \text{ s}^{-1}$



Εικόνα 26: Κατανομή mole fraction OH για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 80 \ s^{-1}$



Εικόνα 27: Κατανομή mole fraction OH για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 120 \text{ s}^{-1}$



Εικόνα 28: Κατανομή mole fraction OH για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 160 \ s^{-1}$



Εικόνα 29: Κατανομή mole fraction OH για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 200 \text{ s}^{-1}$



Εικόνα 30: Κατανομή mole fraction C_2H_2 για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 80 \ s^{-1}$



Εικόνα 31: Κατανομή mole fraction C_2H_2 για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 120 \ s^{-1}$



Εικόνα 32: Κατανομή mole fraction C_2H_2 για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 160 \ s^{-1}$



Εικόνα 33: Κατανομή mole fraction C_2H_2 για φλόγα διάχυσης με 3 περιεκτικότητες υδρογόνου για $\alpha = 200 \ s^{-1}$

4.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Έχοντας ολοκληρώσει την παρούσα μελέτη είμαστε πλέον σε θέση να διατυπώσουμε ορισμένα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήσαμε. Αρχικά, για την περίπτωση της προαναμειγμένης φλόγας, το γενικό συμπέρασμα είναι ότι η προσθήκη υδρογόνου στο καύσιμο, επηρεάζει θετικά τα μεγέθη της καύσης, αλλά και τα συστατικά στοιχεία που μελετήσαμε. Δηλαδή, αυξάνει την ταχύτητα διάδοσης της στρωτής φλόγας, αυξάνει την μέγιστη θερμοκρασία, μειώνει την παραγωγή του μονοξειδίου του αζώτου, αυξάνει την παραγωγή του ριζικού υδροξυλίου και τέλος μειώνει την παραγωγή του ακετυλενίου. Όλα τα παραπάνω έγουν θετικό πρόσημο για μια διεργασία καύσης, συνεπώς, αυτό μας γεμίζει με αισιοδοξία για την εξέλιξη του υδρογόνου σαν μια ουσία η οποία θα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο χώρο των καυσίμων τα επόμενα χρόνια. Σε ότι αφορά το δεύτερο σκέλος αυτής της εργασίας, το οποίο αφορούσε μια φλόγα διάχυσης, και σ' αυτή την περίπτωση το γενικό συμπέρασμα το οποίο προέκυψε είναι ότι η προσθήκη υδρογόνου, έχει θετική επιρροή στην καύση. Στην συγκεκριμένη παραμετρική μελέτη, υπήρξε και ο ρυθμός παραμόρφωσης ο οποίος άλλαζε σε κάθε περίπτωση, γεγονός που έκανε την προσομοίωση αρκετά πιο περίπλοκη. Αυτός είναι και ένας λόγος, εξαιτίας του οποίου, τα αποτελέσματα για την φλόγα διάχυσης, δεν είναι τόσο ξεκάθαρα όσο για την προαναμειγμένη φλόγα, παρ' όλο που το γενικό συμπέρασμα παραμένει το ίδιο.

Αναμφίβολα, μπορούν να γίνουν αρκετές βελτιώσεις και τροποποιήσεις στις προσομοιώσεις οι οποίες έγιναν, έτσι ώστε να πετύχουμε καλύτερα και πιο αξιόπιστα αποτελέσματα. Για την μελλοντική εξέλιξη της εργασίας, θα μπορούσαν να γίνουν όλες οι παραπάνω μοντελοποιήσεις μέσω ενός πακέτου που επιτρέπει τις δισδιάστατες ή τρισδιάστατες προσομοιώσεις, καθώς όπως αναφέρθηκε, οι προσομοιώσεις που έγιναν, ήταν μέσω του Chemkin, το οποίο μοντελοποιεί την φλόγα στην μία διάσταση. Επίσης, θα μπορούσαν να δοκιμαστούν διαφορετικοί χημικοί μηχανισμοί, πιο λεπτομερής, με περισσότερα στοιχεία και αντιδράσεις, οι οποίοι να δίνουν παραπάνω έμφαση στις αντιδράσεις του υδρογόνου, έτσι ώστε να υπάρχει η δυνατότητα να αυξηθεί το ποσοστό μείξης του στο προπάνιο παραπάνω από 20%.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

ПАРАРТНМА

Χημικός Μηχανισμός Προσομοιώσεων

Στο σημείο αυτό παρατίθεται ο χημικός μηχανισμός "San Diego" του προπανίου, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε σ' όλες τις προσομοιώσεις της εργασίας, και αποτελείται από 45 χημικά στοιχεία και 200 χημικές αντιδράσεις.

ELEMENTS											
0	Н	С	N	AR							
END											
SPEC	CIES										
Н		0	(ЭH	HO2		H2				
H2O		H2C	02	O2	CH	I	С	H2			
CH2*	¢	CH.	3	CH4	Н	СО		CH2O			
CH30	Э	СН	20Н	CH3	ОН	СО)	CC	02		
C2O		C2H		C2H2	H	2CC		C2H3			
C2H4	ļ	C2H	ł5	C2H6	ł	łCCO		CH2	со		
CH30	CO	CI	H2CH	O CI	НЗСНО		СЗН	3	pC	3H4	
aC3H	[4	aCa	3H5	CH3C	CCH2	CH	I3CH	ЮН	С	3H6	
nC3H	17	iC3	H7	C3H8		C2H3C	сно	Ν	2		
OHs		CHs		CO2s	NC)	N	20			
AR		NO2		NH3	HN	Ю	1	N			
N2H		NH2	2	NH	H2	NO		HCN			
NCO		HN	CO	CN							
END											
REACTIONS											
H+O2<=>O+OH 2.644E+16 -0.671 17041.00											
O+H2<=>H+OH 4.589E+04 2.700 6260.00											
OH+H2<=>H+H2O 1.734E+08 1.510 3430.00											
2OH<	20H<=>O+H2O 3.973E+04 2.400 -2110.00										
<u>Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών</u>											

2H+M<=>H2+M	1.780E+18 -1.000 0.00		
H2/ 0.00/H2O/ 0.00/CO2/ 0.00/			
2H+H2<=>2H2	9.000E+16 -0.600 0.00		
2H+H2O<=>H2+H2O	5.624E+19 -1.250 0.00		
2H+CO2<=>H2+CO2	5.500E+20 -2.000 0.00		
H+OH+M<=>H2O+M	4.400E+22 -2.000 0.00		
H2/ 2.00/H2O/ 6.30/CO/ 1.75/CO2/	3.60/		
O+H+M<=>OH+M	9.428E+18 -1.000 0.00		
H2/ 2.00/H2O/ 12.00/CO/ 1.75/CO2/	3.60/		
2O+M<=>O2+M	1.200E+17 -1.000 0.00		
H2/ 2.40/H2O/ 15.40/CO/ 1.75/CO2/	3.60/		
H+O2(+M)<=>HO2(+M)	5.116E+12 0.440 0.00		
LOW / 0.63280E+20 -0.14000E+0	1 0.00000E+00 /		
TROE / 0.50000E+00 0.10000E-29	0.10000E+31 /		
H2O/ 11.89/O2/ 0.85/CO/ 1.09/CO2/	/ 2.18/		
H2+O2<=>HO2+H	5.916E+05 2.433 53502.00		
2OH(+M)<=>H2O2(+M)	1.110E+14 -0.370 0.00		
LOW / 0.20100E+18 -0.58400E+00 -0.22930E+04 /			
TROE / 0.73460E+00 0.94000E+02 0.17560E+04 0.51820E+04 /			
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CO/ 1.75/CO2/	3.60/		
HO2+H<=>O+H2O	3.970E+12 0.000 671.00		
HO2+H<=>2OH	7.485E+13 0.000 295.00		
HO2+O<=>OH+O2	4.000E+13 0.000 0.00		
2HO2<=>O2+H2O2	1.300E+11 0.000 -1630.00		
DUPLICATE			
2HO2<=>O2+H2O2	3.658E+14 0.000 12000.00		
DUPLICATE			
OH+HO2<=>H2O+O2	1.410E+18 -1.760 60.00		
DUPLICATE			
OH+HO2<=>H2O+O2	1.120E+85 -22.300 26900.00		
DUPLICATE			
Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών			

OH+HO2<=>H2O+O2	5.370E+70 -16.720 32900.00		
DUPLICATE			
OH+HO2<=>H2O+O2	2.510E+12 2.000 40000.00		
DUPLICATE			
!OH+HO2<=>H2O+O2	1.000+136 -40.000 34800.00		
!DUPLICATE			
H2O2+H<=>HO2+H2	6.050E+06 2.000 5200.00		
H2O2+H<=>OH+H2O	2.410E+13 0.000 3970.00		
H2O2+O<=>OH+HO2	9.630E+06 2.000 3970.00		
H2O2+OH<=>HO2+H2O	2.000E+12 0.000 427.00		
DUPLICATE			
H2O2+OH<=>HO2+H2O	2.670E+41 -7.000 37600.00		
DUPLICATE			
CO+O(+M)<=>CO2(+M)	1.362E+10 0.000 2384.00		
LOW / 0.11730E+25 -0.27900E+01 0.41910E+04 /			
H2/ 2.00/H2O/ 12.00/CO/ 1.75/CO2/ 3.60/			
CO+OH<=>CO2+H	7.046E+04 2.053 -355.67		
DUPLICATE			
CO+OH<=>CO2+H	5.757E+12 -0.664 331.83		
DUPLICATE			
CO+O2<=>CO2+O	1.119E+12 0.000 47700.00		
CO+HO2<=>CO2+OH	1.570E+05 2.180 17942.61		
HCO+H<=>CO+H2	1.200E+14 0.000 0.00		
HCO+O<=>CO+OH	3.000E+13 0.000 0.00		
HCO+O<=>CO2+H	3.000E+13 0.000 0.00		
HCO+OH<=>CO+H2O	3.020E+13 0.000 0.00		
HCO+M<=>CO+H+M	1.870E+17 -1.000 17000.00		
H2/ 2.00/H2O/ 0.00/CO/ 1.75/CO2/ 3.60/			
HCO+H2O<=>CO+H+H2O	2.244E+18 -1.000 17000.00		
HCO+O2<=>CO+HO2	1.204E+10 0.807 -727.00		
CO+H2(+M)<=>CH2O(+M)	4.300E+07 1.500 79600.00		
Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών			

LOW / 0.50700E+28 -0.34200E+01 0.84350E+05 / TROE / 0.93200E+00 0.19700E+03 0.15400E+04 0.10300E+05 / H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/ CH+O<=>CO+H 5.700E+13 0.000 0.00 CH+OH<=>HCO+H 3.000E+13 0.000 0.00 1.107E+08 1.790 1670.00 CH+H2<=>CH2+H CH+H2O<=>CH2O+H 5.710E+12 0.000 -755.00 CH+O2<=>HCO+O 3.300E+13 0.000 0.00 5.000E+13 0.000 CH+CO(+M)<=>HCCO(+M) 0.00 LOW / 0.26900E+29 -0.37400E+01 0.19360E+04 / TROE / 0.57570E+00 0.23700E+03 0.16520E+04 0.50690E+04 / H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/ CH+CO2<=>HCO+CO 3.400E+12 0.000 690.00 $HCO+H(+M) \leq >CH2O(+M)$ 1.090E+12 0.480 -260.00 LOW / 0.13500E+25 -0.25700E+01 0.14250E+04 / TROE / 0.78240E+00 0.27100E+03 0.27550E+04 0.65700E+04 / H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/ $CH2+H(+M) \leq >CH3(+M)$ 2.500E+16 -0.800 0.00 LOW / 0.32000E+28 -0.31400E+01 0.12300E+04 / TROE / 0.68000E+00 0.78000E+02 0.19950E+04 0.55900E+04 / H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/ CH2+O<=>HCO+H 8.000E+13 0.000 0.00 CH2+OH<=>CH2O+H 2.000E+13 0.000 0.00 CH2+OH<=>CH+H2O 1.130E+07 2.000 3000.00 CH2+H2<=>H+CH3 5.000E+05 2.000 7230.00 CH2+O2<=>HCO+OH 1.060E+13 0.000 1500.00 2.640E+12 0.000 1500.00 CH2+O2<=>CO2+2H 2.000E+13 0.000 CH2+HO2<=>CH2O+OH 0.00 CH2+CO(+M)<=>CH2CO(+M) 8.100E+11 0.500 4510.00 LOW / 0.26900E+34 -0.51100E+01 0.70950E+04 / TROE / 0.59070E+00 0.27500E+03 0.12260E+04 0.51850E+04 / Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

CH2+CH<=>C2H2+H	4.000E+13 0.000 0.00	
2CH2<=>C2H2+H2	3.200E+13 0.000 0.00	
CH2*+N2<=>CH2+N2	1.500E+13 0.000 600.00	
CH2*+H<=>CH+H2	3.000E+13 0.000 0.00	
CH2*+O<=>CO+H2	1.500E+13 0.000 0.00	
CH2*+O<=>HCO+H	1.500E+13 0.000 0.00	
CH2*+OH<=>CH2O+H	3.000E+13 0.000 0.00	
CH2*+H2<=>CH3+H	7.000E+13 0.000 0.00	
CH2*+O2<=>H+OH+CO	2.800E+13 0.000 0.00	
CH2*+O2<=>CO+H2O	1.200E+13 0.000 0.00	
CH2*+H2O(+M)<=>CH3OH(+M)	2.000E+13 0.000 0.00	
LOW / 0.27000E+39 -0.63000E+01	0.31000E+04 /	
TROE / 0.15070E+00 0.13400E+03	0.23830E+04 0.72650E+04 /	
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1	.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/	
CH2*+H2O<=>CH2+H2O	3.000E+13 0.000 0.00	
CH2*+CO<=>CH2+CO	9.000E+12 0.000 0.00	
CH2*+CO2<=>CH2+CO2	7.000E+12 0.000 0.00	
CH2*+CO2<=>CH2O+CO	1.400E+13 0.000 0.00	
CH2O+H(+M)<=>CH2OH(+M)	5.400E+11 0.454 3600.00	
LOW / 0.12700E+33 -0.48200E+01	0.65300E+04 /	
TROE / 0.71870E+00 0.10300E+03	0.12910E+04 0.41600E+04 /	
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/		
CH2O+H(+M)<=>CH3O(+M)	5.400E+11 0.454 2600.00	
LOW / 0.22000E+31 -0.48000E+01 0.55600E+04 /		
TROE / 0.75800E+00 0.94000E+02	0.15550E+04 0.42000E+04 /	
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/		
CH2O+H<=>HCO+H2	2.300E+10 1.050 3275.00	
CH2O+O<=>HCO+OH	3.900E+13 0.000 3540.00	
CH2O+OH<=>HCO+H2O	3.430E+09 1.180 -447.00	
CH2O+O2<=>HCO+HO2	1.000E+14 0.000 40000.00	
Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών		

H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/

CH2O+HO2<=>HCO+H2O2	1.000E+12 0.000 8000.00
CH2O+CH<=>CH2CO+H	9.460E+13 0.000 -515.00
CH3+H(+M)<=>CH4(+M)	1.270E+16 -0.630 383.00
LOW / 0.24770E+34 -0.47600E+01	0.24400E+04 /
TROE / 0.78300E+00 0.74000E+02	0.29410E+04 0.69640E+04 /
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1	.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/
CH3+O<=>CH2O+H	8.430E+13 0.000 0.00
CH3+OH(+M)<=>CH3OH(+M)	6.300E+13 0.000 0.00
LOW / 0.27000E+39 -0.63000E+01	0.31000E+04 /
TROE / 0.21050E+00 0.83500E+02	0.53980E+04 0.83700E+04 /
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1	.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/
CH3+OH<=>CH2+H2O	5.600E+07 1.600 5420.00
CH3+OH<=>CH2*+H2O	2.501E+13 0.000 0.00
CH3+O2<=>O+CH3O	3.083E+13 0.000 28800.00
CH3+O2<=>OH+CH2O	3.600E+10 0.000 8940.00
CH3+HO2<=>CH4+O2	1.000E+12 0.000 0.00
CH3+HO2<=>CH3O+OH	1.340E+13 0.000 0.00
CH3+H2O2<=>CH4+HO2	2.450E+04 2.470 5180.00
CH3+CH<=>C2H3+H	3.000E+13 0.000 0.00
CH3+HCO<=>CH4+CO	8.480E+12 0.000 0.00
CH3+CH2O<=>CH4+HCO	3.320E+03 2.810 5860.00
CH3+CH2<=>C2H4+H	4.000E+13 0.000 0.00
CH3+CH2*<=>C2H4+H	1.200E+13 0.000 -570.00
2CH3(+M)<=>C2H6(+M)	2.120E+16 -0.970 620.00
LOW / 0.17700E+51 -0.96700E+01	0.62200E+04 /
TROE / 0.53250E+00 0.15100E+03	0.10380E+04 0.49700E+04 /
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1	.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/
2CH3<=>H+C2H5	4.990E+12 0.100 10600.00
CH3+HCCO<=>C2H4+CO	5.000E+13 0.000 0.00
CH3+C2H<=>C3H3+H	2.410E+13 0.000 0.00
CH3O+H(+M)<=>CH3OH(+M)	5.000E+13 0.000 0.00
Τμήμα Μηχανολόγων και	Αεροναυπηγών Μηχανικών

LOW / 0.86000E+29 -0.40000E+01 0.30250E+04 /

TROE / 0.89020E+00 0.14400E+03 0.28380E+04 0.45569E+05 /

H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/

CH3O+H<=>CH2OH+H	3.400E+06 1.600 0.00
CH3O+H<=>CH2O+H2	2.000E+13 0.000 0.00
CH3O+H<=>CH3+OH	3.200E+13 0.000 0.00
CH3O+H<=>CH2*+H2O	1.600E+13 0.000 0.00
CH3O+O<=>CH2O+OH	1.000E+13 0.000 0.00
CH3O+OH<=>CH2O+H2O	5.000E+12 0.000 0.00
CH3O+O2<=>CH2O+HO2	4.280E-13 7.600 -3530.00
CH2OH+H(+M)<=>CH3OH(+M)	1.800E+13 0.000 0.00

LOW / 0.30000E+32 -0.48000E+01 0.33000E+04 /

TROE / 0.76790E+00 0.33800E+03 0.18120E+04 0.50810E+04 /

H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/

CH2OH+H<=>CH2O+H2	2.000E+13 0.000 0.00		
CH2OH+H<=>CH3+OH	1.200E+13 0.000 0.00		
CH2OH+H<=>CH2*+H2O	6.000E+12 0.000 0.00		
CH2OH+O<=>CH2O+OH	1.000E+13 0.000 0.00		
CH2OH+OH<=>CH2O+H2O	5.000E+12 0.000 0.00		
CH2OH+O2<=>CH2O+HO2	1.800E+13 0.000 900.00		
CH4+H<=>CH3+H2	6.600E+08 1.620 10840.00		
CH4+O<=>CH3+OH	1.020E+09 1.500 8600.00		
CH4+OH<=>CH3+H2O	1.000E+08 1.600 3120.00		
CH4+CH<=>C2H4+H	6.000E+13 0.000 0.00		
CH4+CH2<=>2CH3	2.460E+06 2.000 8270.00		
CH4+CH2*<=>2CH3	1.600E+13 0.000 -570.00		
CH4+C2H<=>C2H2+CH3	1.810E+12 0.000 500.00		
CH3OH+H<=>CH2OH+H2	1.700E+07 2.100 4870.00		
CH3OH+H<=>CH3O+H2	4.200E+06 2.100 4870.00		
CH3OH+O<=>CH2OH+OH	3.880E+05 2.500 3100.00		
CH3OH+O<=>CH3O+OH	1.300E+05 2.500 5000.00		
Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών			

CH3OH+OH<=>CH2OH+H2O	1.440E+06 2.000 -840.00			
CH3OH+OH<=>CH3O+H2O	6.300E+06 2.000 1500.00			
CH3OH+CH3<=>CH2OH+CH4	3.000E+07 1.500 9940.00			
CH3OH+CH3<=>CH3O+CH4	1.000E+07 1.500 9940.00			
C2H+H(+M)<=>C2H2(+M)	1.000E+17 -1.000 0.00			
LOW / 0.37500E+34 -0.48000E+01	0.19000E+04 /			
TROE / 0.64640E+00 0.13200E+03 0.13150E+04 0.55660E+04 /				
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/	1.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/			
C2H+O<=>CH+CO	5.000E+13 0.000 0.00			
C2H+OH<=>H+HCCO	2.000E+13 0.000 0.00			
C2H+O2<=>HCO+CO	5.000E+13 0.000 1500.00			
C2H+H2<=>H+C2H2	4.900E+05 2.500 560.00			
C2O+H<=>CH+CO	5.000E+13 0.000 0.00			
C2O+O<=>2CO	5.000E+13 0.000 0.00			
C2O+OH<=>2CO+H	2.000E+13 0.000 0.00			
C2O+O2<=>2CO+O	2.000E+13 0.000 0.00			
HCCO+H<=>CH2*+CO	1.000E+14 0.000 0.00			
HCCO+O<=>H+2CO	1.000E+14 0.000 0.00			
HCCO+O2<=>OH+2CO	1.600E+12 0.000 854.00			
HCCO+CH<=>C2H2+CO	5.000E+13 0.000 0.00			
HCCO+CH2<=>C2H3+CO	3.000E+13 0.000 0.00			
2HCCO<=>C2H2+2CO	1.000E+13 0.000 0.00			
HCCO+OH<=>C2O+H2O	3.000E+13 0.000 0.00			
C2H2(+M)<=>H2CC(+M)	8.000E+14 -0.520 50750.00			
LOW / 0.24500E+16 -0.64000E+00 0.49700E+05 /				
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H4/ 2.50/				
C2H6/ 3.00/				
C2H3(+M)<=>C2H2+H(+M)	3.860E+08 1.620 37048.20			
LOW / 0.25650E+28 -0.34000E+01 0.35799E+05 /				
TROE / 0.19816E+01 0.53837E+04 0.42932E+01 -0.79500E-01 /				
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H2/ 3.00/				
Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών				

C2H4/ 3.00/C2H6/ 3.00/

C2H2+O<=>C2H+OH	4.600E+19 -1.410 28950.00		
C2H2+O<=>CH2+CO	4.080E+06 2.000 1900.00		
C2H2+O<=>HCCO+H	1.632E+07 2.000 1900.00		
C2H2+OH<=>CH2CO+H	2.180E-04 4.500 -1000.00		
C2H2+OH<=>C2H+H2O	3.370E+07 2.000 14000.00		
C2H2+OH<=>CH3+CO	4.830E-04 4.000 -2000.00		
C2H2+HCO<=>C2H3+CO	1.000E+07 2.000 6000.00		
C2H2+CH2<=>C3H3+H	1.200E+13 0.000 6620.00		
C2H2+CH2*<=>C3H3+H	2.000E+13 0.000 0.00		
C2H2+HCCO<=>C3H3+CO	1.000E+11 0.000 3000.00		
C2H2+CH3<=>pC3H4+H	2.560E+09 1.100 13644.00		
C2H2+CH3<=>aC3H4+H	5.140E+09 0.860 22153.00		
C2H2+CH3<=>CH3CCH2	4.990E+22 -4.390 18850.00		
C2H2+CH3<=>CH3CHCH	3.200E+35 -7.760 13300.00		
C2H2+CH3<=>aC3H5	2.680E+53 -12.820 35730.00		
H2CC+H<=>C2H2+H	1.000E+14 0.000 0.00		
H2CC+OH<=>CH2CO+H	2.000E+13 0.000 0.00		
H2CC+O2<=>2HCO	1.000E+13 0.000 0.00		
CH2CO+H(+M)<=>CH2CHO(+M)	3.300E+14 -0.060 8500.00		
LOW / 0.38000E+42 -0.76400E+01	0.11900E+05 /		
TROE / 0.33700E+00 0.17070E+04 0.32000E+04 0.41310E+04 /			
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H2/ 3.00/			
C2H4/ 3.00/C2H6/ 3.00/			
CH2CO+H<=>HCCO+H2	5.000E+13 0.000 8000.00		
CH2CO+H<=>CH3+CO	1.500E+09 1.430 2690.00		
CH2CO+O<=>HCCO+OH	1.000E+13 0.000 8000.00		
CH2CO+O<=>CH2+CO2	1.750E+12 0.000 1350.00		
CH2CO+OH<=>HCCO+H2O	7.500E+12 0.000 2000.00		
C2H3+H(+M)<=>C2H4(+M)	6.080E+12 0.270 280.00		
LOW / 0.14000E+31 -0.38600E+01	0.33200E+04 /		

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

TROE / 0.78200E+00 0.20750E+03 0.26630E+04 0.60950E+04 / H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H2/ 3.00/

C2H4/ 3.00/C2H6/ 3.00/

C2H3+H<=>C2H2+H2	9.000E+13 0.000 0.00			
C2H3+H<=>H2CC+H2	6.000E+13 0.000 0.00			
C2H3+O<=>CH2CO+H	4.800E+13 0.000 0.00			
C2H3+O<=>CH3+CO	4.800E+13 0.000 0.00			
C2H3+OH<=>C2H2+H2O	3.011E+13 0.000 0.00			
C2H3+O2<=>C2H2+HO2	1.340E+06 1.610 -383.40			
C2H3+O2<=>CH2CHO+O	3.000E+11 0.290 11.00			
C2H3+O2<=>HCO+CH2O	4.600E+16 -1.390 1010.00			
C2H3+HO2<=>CH2CHO+OH	1.000E+13 0.000 0.00			
C2H3+H2O2<=>C2H4+HO2	1.210E+10 0.000 -596.00			
C2H3+HCO<=>C2H4+CO	9.033E+13 0.000 0.00			
C2H3+HCO<=>C2H3CHO	1.800E+13 0.000 0.00			
C2H3+CH3<=>C2H2+CH4	3.920E+11 0.000 0.00			
C2H3+CH3(+M)<=>C3H6(+M)	2.500E+13 0.000 0.00			
LOW / 0.42700E+59 -0.11940E+02 0.97698E+04 /				
TROE / 0.17500E+00 0.13406E+04 0.60000E+05 0.10140E+05 /				
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H4/ 3.00/				
C2H6/ 3.00/				
C2H3+CH3<=>aC3H5+H	1.500E+24 -2.830 18618.00			
2C2H3<=>C2H2+C2H4	9.600E+11 0.000 0.00			
CH2CHO<=>CH3+CO	7.800E+41 -9.147 46900.00			
CH2CHO+H(+M)<=>CH3CHO(+M) 1.000E+14 0.000 0.00				
LOW / 0.52000E+40 -0.72970E+01 0.47000E+04 /				
TROE / 0.55000E+00 0.89000E+04 0.43500E+04 0.72440E+04 /				
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50	0/CO2/ 2.00/C2H2/ 3.00/			
C2H4/ 3.00/C2H6/ 3.00/				
CH2CHO+H<=>CH3CO+H	5.000E+12 0.000 0.00			
CH2CHO+H<=>CH3+HCO	9.000E+13 0.000 0.00			
Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών				

CH2CHO+H<=>CH2CO+H2	2.000E+13 0.000 4000.00
CH2CHO+O<=>CH2CO+OH	2.000E+13 0.000 4000.00
CH2CHO+OH<=>CH2CO+H2O	1.000E+13 0.000 2000.00
CH2CHO+O2<=>CH2CO+HO2	1.400E+11 0.000 0.00
CH2CHO+O2<=>CH2O+CO+OH	1.800E+10 0.000 0.00
CH3+CO(+M)<=>CH3CO(+M)	4.850E+07 1.650 6150.00
LOW / 0.78000E+31 -0.53950E+01 0.8	36000E+04 /
TROE / 0.25800E+00 0.59800E+03 0.2	21002E+05 0.17730E+04 /
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50	/CO2/ 2.00/C2H2/ 3.00/
C2H4/ 3.00/C2H6/ 3.00/	
CH3CO+H(+M)<=>CH3CHO(+M)	9.600E+13 0.000 0.00
LOW / 0.38500E+45 -0.85690E+01 0.5	55000E+04 /
TROE/0.10000E+01 0.29000E+04 0.2	29000E+04 0.51320E+04 /
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50	/CO2/ 2.00/C2H2/ 3.00/
C2H4/ 3.00/C2H6/ 3.00/	
CH3CO+H<=>CH3+HCO	9.600E+13 0.000 0.00
CH3CO+O<=>CH2CO+OH	3.900E+13 0.000 0.00
CH3CO+O<=>CH3+CO2	1.500E+14 0.000 0.00
CH3CO+OH<=>CH2CO+H2O	1.200E+13 0.000 0.00
CH3CO+OH<=>CH3+CO+OH	3.000E+13 0.000 0.00
CH3CO+HO2<=>CH3+CO2+OH	3.000E+13 0.000 0.00
CH3CO+H2O2<=>CH3CHO+HO2	1.800E+11 0.000 8226.00
CH3+HCO(+M)<=>CH3CHO(+M)	1.800E+13 0.000 0.00
LOW / 0.22000E+49 -0.95880E+01 0.5	51000E+04 /
TROE / 0.61730E+00 0.13076E+02 0.2	20780E+04 0.50930E+04 /
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50	/CO2/ 2.00/C2H2/ 3.00/
C2H4/ 3.00/C2H6/ 3.00/	
CH3CHO+H<=>CH3CO+H2	4.100E+09 1.160 2400.00
CH3CHO+H<=>CH4+HCO	5.000E+10 0.000 0.00
CH3CHO+O<=>CH3CO+OH	5.800E+12 0.000 1800.00
CH3CHO+OH<=>CH3CO+H2O	2.350E+10 0.730 -1110.00
Τμήμα Μηχανολόγων και Αι	εροναυπηγών Μηχανικών

CH3CHO+CH3<=>CH3CO+CH4	2.000E-06 5.600 2460.00
CH3CHO+HCO<=>CO+HCO+CH4	8.000E+12 0.000 10400.00
CH3CHO+O2<=>CH3CO+HO2	3.000E+13 0.000 39100.00
C2H4(+M)<=>H2+H2CC(+M)	8.000E+12 0.440 88770.00
LOW / 0.70000E+51 -0.93100E+01	0.99860E+05 /
TROE / 0.73450E+00 0.18000E+03	0.10350E+04 0.54170E+04 /
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1	.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/
C2H4+H(+M)<=>C2H5(+M)	1.367E+09 1.463 1355.00
LOW / 0.20270E+40 -0.66420E+01	0.57690E+04 /
TROE / 0.15690E+01 -0.91470E+04	0.29900E+03 0.15240E+03 /
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1	.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/
C2H4+H<=>C2H3+H2	5.070E+07 1.900 12950.00
C2H4+O<=>C2H3+OH	1.510E+07 1.900 3740.00
C2H4+O<=>CH3+HCO	1.920E+07 1.830 220.00
C2H4+O<=>CH2+CH2O	3.840E+05 1.830 220.00
C2H4+OH<=>C2H3+H2O	3.600E+06 2.000 2500.00
C2H4+HCO<=>C2H5+CO	1.000E+07 2.000 8000.00
C2H4+CH<=>aC3H4+H	3.000E+13 0.000 0.00
C2H4+CH<=>pC3H4+H	3.000E+13 0.000 0.00
C2H4+CH2<=>aC3H5+H	2.000E+13 0.000 6000.00
C2H4+CH2*<=>H2CC+CH4	5.000E+13 0.000 0.00
C2H4+CH2*<=>aC3H5+H	5.000E+13 0.000 0.00
C2H4+CH3<=>C2H3+CH4	2.270E+05 2.000 9200.00
C2H4+CH3<=>nC3H7	3.300E+11 0.000 7700.00
C2H4+O2<=>C2H3+HO2	4.220E+13 0.000 60800.00
C2H5+H(+M)<=>C2H6(+M)	5.210E+17 -0.990 1580.00
LOW / 0.19900E+42 -0.70800E+01	0.66850E+04 /
TROE / 0.84220E+00 0.12500E+03	0.22190E+04 0.68820E+04 /
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1	.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/
C2H5+H<=>C2H4+H2	2.000E+12 0.000 0.00
C2H5+O<=>CH3+CH2O	1.604E+13 0.000 0.00
Τμήμα Μηχανολόγων και	Αεροναυπηγών Μηχανικών

C2H5+O<=>CH3CHO+H	8.020E+13 0.000 0.00	
C2H5+O2<=>C2H4+HO2	2.000E+10 0.000 0.00	
C2H5+HO2<=>C2H6+O2	3.000E+11 0.000 0.00	
C2H5+HO2<=>C2H4+H2O2	3.000E+11 0.000 0.00	
C2H5+HO2<=>CH3+CH2O+OH	2.400E+13 0.000 0.00	0
C2H5+H2O2<=>C2H6+HO2	8.700E+09 0.000 974.00	
C2H5+CH3(+M)<=>C3H8(+M)	4.900E+14 -0.500 0.00	

LOW / 0.68000E+62 -0.13420E+02 0.60000E+04 /

TROE / 0.10000E+01 0.10000E+04 0.14339E+04 0.53288E+04 / H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/ C2H5+C2H3<=>aC3H5+CH3 3.900E+32 -5.220 19747.00 C2H6+H<=>C2H5+H2 1.150E+08 1.900 7530.00 C2H6+O<=>C2H5+OH 8.980E+07 1.920 5690.00 C2H6+OH<=>C2H5+H2O 3.540E+06 2.120 870.00 C2H6+CH2*<=>C2H5+CH3 4.000E+13 0.000 -550.00 C2H6+CH3<=>C2H5+CH4 6.140E+06 1.740 10450.00 1.500E+13 0.000 C3H3+H<=>pC3H4 0.00 2.500E+12 0.000 C3H3+H<=>aC3H4 0.00 C3H3+O<=>CH2O+C2H 2.000E+13 0.000 0.00 C3H3+O2<=>CH2CO+HCO 3.000E+10 0.000 2868.00 C3H3+HO2<=>OH+CO+C2H3 8.000E+11 0.000 0.00 3.000E+11 0.000 C3H3+HO2<=>aC3H4+O2 0.00 C3H3+HO2<=>pC3H4+O2 2.500E+12 0.000 0.00 C3H3+HCO<=>aC3H4+CO 2.500E+13 0.000 0.00 C3H3+HCO<=>pC3H4+CO 2.500E+13 0.000 0.00 aC3H4+H<=>C3H3+H2 1.300E+06 2.000 5500.00 aC3H4+H<=>CH3CHCH 5.400E+29 -6.090 16300.00 aC3H4+H<=>CH3CCH2 9.460E+42 -9.430 11190.00 1.520E+59 -13.540 26949.00 aC3H4+H<=>aC3H5 aC3H4+O<=>C2H4+CO 2.000E+07 1.800 1000.00 5.300E+06 2.000 2000.00 aC3H4+OH<=>C3H3+H2O Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

aC3H4+CH3<=>C3H3+CH4	1.300E+12 0.000 7700.00
aC3H4+C2H<=>C2H2+C3H3	1.000E+13 0.000 0.00
pC3H4<=>aC3H4	5.150E+60 -13.930 91117.00
pC3H4+H<=>aC3H4+H	6.270E+17 -0.910 10079.00
pC3H4+H<=>CH3CCH2	1.660E+47 -10.580 13690.00
pC3H4+H<=>CH3CHCH	5.500E+28 -5.740 4300.00
pC3H4+H<=>aC3H5	4.910E+60 -14.370 31644.00
pC3H4+H<=>C3H3+H2	1.300E+06 2.000 5500.00
pC3H4+C3H3<=>aC3H4+C3H3	6.140E+06 1.740 10450.00
pC3H4+O<=>HCCO+CH3	7.300E+12 0.000 2250.00
pC3H4+O<=>C2H4+CO	1.000E+13 0.000 2250.00
pC3H4+OH<=>C3H3+H2O	1.000E+06 2.000 100.00
pC3H4+C2H<=>C2H2+C3H3	1.000E+13 0.000 0.00
pC3H4+CH3<=>C3H3+CH4	1.800E+12 0.000 7700.00
aC3H5+H(+M)<=>C3H6(+M)	2.000E+14 0.000 0.00

LOW / 0.13300E+61 -0.12000E+02 0.59678E+04 /

TROE / 0.20000E-01 0.10966E+04 0.10966E+04 0.68595E+04 / H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/ 1.800E+13 0.000 0.00 aC3H5+H<=>aC3H4+H2 aC3H5+O<=>C2H3CHO+H 6.000E+13 0.000 0.00 aC3H5+OH<=>C2H3CHO+2H 4.200E+32 -5.160 30126.00 6.000E+12 0.000 aC3H5+OH<=>aC3H4+H2O 0.00 4.990E+15 -1.400 22428.00 aC3H5+O2<=>aC3H4+HO2 aC3H5+O2<=>CH3CO+CH2O 1.190E+15 -1.010 20128.00 aC3H5+O2<=>C2H3CHO+OH 1.820E+13 -0.410 22859.00 2.660E+12 0.000 aC3H5+HO2<=>C3H6+O2 0.00 aC3H5+HO2<=>OH+C2H3+CH2O 6.600E+12 0.000 0.00 aC3H5+HCO<=>C3H6+CO 6.000E+13 0.000 0.00 aC3H5+CH3<=>aC3H4+CH4 3.000E+12 -0.320 -131.00 aC3H5<=>CH3CCH2 7.060E+56 -14.080 75868.00 aC3H5<=>CH3CHCH 5.000E+51 -13.020 73300.00 Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών
CH3CCH2<=>CH3CHCH	1.500E+48 -12.710 53900.00
CH3CCH2+H<=>pC3H4+H2	3.340E+12 0.000 0.00
CH3CCH2+O<=>CH3+CH2CO	6.000E+13 0.000 0.00
CH3CCH2+OH<=>CH3+CH2CO+H	5.000E+12 0.000 0.00
CH3CCH2+O2<=>CH3CO+CH2O	1.000E+11 0.000 0.00
CH3CCH2+HO2<=>CH3+CH2CO+OH	2.000E+13 0.000 0.00
CH3CCH2+HCO<=>C3H6+CO	9.000E+13 0.000 0.00
CH3CCH2+CH3<=>pC3H4+CH4	1.000E+11 0.000 0.00
CH3CHCH+H<=>pC3H4+H2	3.340E+12 0.000 0.00
CH3CHCH+O<=>C2H4+HCO	6.000E+13 0.000 0.00
CH3CHCH+OH<=>C2H4+HCO+H	5.000E+12 0.000 0.00
CH3CHCH+O2<=>CH3CHO+HCO	1.000E+11 0.000 0.00
CH3CHCH+HO2<=>C2H4+HCO+OH	2.000E+13 0.000 0.00
CH3CHCH+HCO<=>C3H6+CO	9.000E+13 0.000 0.00
CH3CHCH+CH3<=>pC3H4+CH4	1.000E+11 0.000 0.00
C3H6+H(+M)<=>nC3H7(+M)	1.330E+13 0.000 3260.70
LOW / 0.62600E+39 -0.66600E+01 0	.70000E+04 /
TROE / 0.10000E+01 0.10000E+04 0.	.13100E+04 0.48097E+05 /
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.5	0/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/
C3H6+H(+M)<=>iC3H7(+M)	1.330E+13 0.000 1559.80
LOW / 0.87000E+43 -0.75000E+01 0	.47218E+04 /
TROE / 0.10000E+01 0.10000E+04 0.	.64540E+03 0.68443E+04 /
H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.5	0/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/
C3H6+H<=>C2H4+CH3	8.000E+21 -2.390 11180.00
C3H6+H<=>aC3H5+H2	1.730E+05 2.500 2490.00
C3H6+H<=>CH3CCH2+H2	4.000E+05 2.500 9790.00
C3H6+H<=>CH3CHCH+H2	8.040E+05 2.500 12283.00
C3H6+O<=>CH2CO+CH3+H	8.000E+07 1.650 327.00
C3H6+O<=>C2H3CHO+2H	4.000E+07 1.650 327.00
C3H6+O<=>C2H5+HCO	3.500E+07 1.650 -972.00
C3H6+O<=>aC3H5+OH	1.800E+11 0.700 5880.00
Τμήμα Μηχανολόγων και Α	εροναυπηγών Μηχανικών

C3H6+O<=>CH3CCH2+OH	6.000E+10 0.700 7630.00
C3H6+O<=>CH3CHCH+OH	1.210E+11 0.700 8960.00
C3H6+OH<=>aC3H5+H2O	3.100E+06 2.000 -298.00
C3H6+OH<=>CH3CCH2+H2O	1.100E+06 2.000 1450.00
C3H6+OH<=>CH3CHCH+H2O	2.140E+06 2.000 2778.00
C3H6+HO2<=>aC3H5+H2O2	9.600E+03 2.600 13910.00
C3H6+CH3<=>aC3H5+CH4	2.200E+00 3.500 5675.00
C3H6+CH3<=>CH3CCH2+CH4	8.400E-01 3.500 11660.00
C3H6+CH3<=>CH3CHCH+CH4	1.350E+00 3.500 12848.00
C2H3CHO+H<=>C2H4+HCO	1.080E+11 0.454 5820.00
C2H3CHO+O<=>C2H3+OH+CO	3.000E+13 0.000 3540.00
C2H3CHO+O<=>CH2O+CH2CO	1.900E+07 1.800 220.00
C2H3CHO+OH<=>C2H3+H2O+CO	3.430E+09 1.180 -447.00
iC3H7+H(+M)<=>C3H8(+M)	2.400E+13 0.000 0.00

LOW / 0.17000E+59 -0.12080E+02 0.11264E+05 /

TROE / 0.64900E+00 0.12131E+04 0.12131E+04 0.13370E+05 / H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/ 1.400E+28 -3.940 15916.00 iC3H7+H<=>CH3+C2H5 iC3H7+H<=>C3H6+H2 3.200E+12 0.000 0.00 iC3H7+O<=>CH3CHO+CH3 9.600E+13 0.000 0.00 iC3H7+OH<=>C3H6+H2O 2.400E+13 0.000 0.00iC3H7+O2<=>C3H6+HO2 1.300E+11 0.000 0.00 iC3H7+HO2<=>CH3CHO+CH3+OH 2.400E+13 0.000 0.00 iC3H7+HCO<=>C3H8+CO 1.200E+14 0.000 0.00 2.200E+14 -0.680 iC3H7+CH3<=>CH4+C3H6 0.00 3.600E+13 0.000 nC3H7+H(+M)<=>C3H8(+M) 0.00 LOW / 0.30100E+49 -0.93200E+01 0.58336E+04 / TROE / 0.49800E+00 0.13140E+04 0.13140E+04 0.50000E+05 / H2/ 2.00/H2O/ 6.00/CH4/ 2.00/CO/ 1.50/CO2/ 2.00/C2H6/ 3.00/ nC3H7+H<=>C2H5+CH3 3.700E+24 -2.920 12505.00

nC3H7+H<=>C3H6+H2 1.800E+12 0.000 0.00

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

nC3H7+O<=>C2H5+CH2O	9.600E+13 0.000 0.00				
nC3H7+OH<=>C3H6+H2O	2.400E+13 0.000 0.00				
nC3H7+O2<=>C3H6+HO2	9.000E+10 0.000 0.00				
nC3H7+HO2<=>C2H5+OH+CH2O	2.400E+13 0.000 0.00				
nC3H7+HCO<=>C3H8+CO	6.000E+13 0.000 0.00				
nC3H7+CH3<=>CH4+C3H6	1.100E+13 0.000 0.00				
C3H8+H<=>H2+nC3H7	1.300E+06 2.540 6756.00				
C3H8+H<=>H2+iC3H7	1.300E+06 2.400 4471.00				
C3H8+O<=>nC3H7+OH	1.900E+05 2.680 3716.00				
C3H8+O<=>iC3H7+OH	4.760E+04 2.710 2106.00				
C3H8+OH<=>nC3H7+H2O	1.400E+03 2.660 527.00				
C3H8+OH<=>iC3H7+H2O	2.700E+04 2.390 393.00				
C3H8+O2<=>nC3H7+HO2	4.000E+13 0.000 50930.00				
C3H8+O2<=>iC3H7+HO2	4.000E+13 0.000 47590.00				
C3H8+HO2<=>nC3H7+H2O2	4.760E+04 2.550 16490.00				
C3H8+HO2<=>iC3H7+H2O2	9.640E+03 2.600 13910.00				
C3H8+CH3<=>CH4+nC3H7	9.030E-01 3.650 7153.00				
C3H8+CH3<=>CH4+iC3H7	1.510E+00 3.460 5480.00				
!Kathrotia from paper 2012					
!OHs reactions					
H+O+M<=>OHs+M			1.50E+13	0.0	5975.14
CH+O2<=>OHs+CO from Boz			8.00E+10	0.0	0.00 !updatef
OHs+H2O=>OH+H2O			5.93E+12	0.5	-863.64
OHs+CO2=>OH+CO2			2.76E+12	0.5	-970.36
OHs+CO=>OH+CO			3.23E+12	0.5	-789.47
OHs+H2=>OH+H2			2.95E+12	0.5	-444.55
OHs+O2=>OH+O2			2.10E+12	0.5	-482.79
OHs+OH=>OH+OH !updated			6.01E+12	0.5	-762.00
OHs+H=>OH+H		1.31E+13	0.5 -1	67.3 !uj	pdated last

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

OHs=>OH	1.45E+06	0.0	0.0	!ɛ	added				
!OHs+O=>OH+O							2.89E+11	0.0	461.28
!OHs+N2=>OH+N2 !removed							1.08E+11	0.5	-1240.44
OHs+CH4<=>OH+CH4							3.36E+12	0.5	-635.76
!CHs reactions from PhD									
!C2H+O<=>CHs+CO							1.8E+11	0.0	0.00
!C2H+O2<=>CHs+CO2							1.8E+11	0.0	0.00
!CHs+H2O<=>CH+H2O							5.30E+13	0.0	0.00
!CHs+CO2<=>CH+CO2							2.41E-1	4.3	-1696.94
!CHs+CO<=>CH+CO							2.44E+12	0.5	0.00
!CHs+H2<=>CH+H2							1.47E+14	0.0	1362.33
!CHs+O2<=>CH+O2							2.48E+6	2.14	-1720.84
!CHs+N2<=>CH+N2							3.03E+2	3.4	-382.41
!CHs+CH4=>CH+CH4							1.73E+13	0.0	167.30
!									
!CH(A) from paper - imperial 2017									
!									
C2H+O<=>CHs+CO last							2.5E+12	0.0	0.00 !updated
C2H+O2<=>CHs+CO2							3.2E+11	0.0	1599.96
CHs=>CH	1.86E+06	0.0	0.00	0					
CHs+H2O<=>CH+H2O							5.30E+13	0.0	0.00
CHs+CO2<=>CH+CO2							2.41E-1	4.3	-1696.94
CHs+CO<=>CH+CO							2.44E+12	0.5	0.00
CHs+H2<=>CH+H2							1.47E+14	0.0	1362.33
CHs+O2<=>CH+O2							2.48E+6	2.14	-1720.84
!CHs+N2<=>CH+N2							3.03E+2	3.4	-382.41
CHs+CH4=>CH+CH4							1.73E+13	0.0	167.30
CHs+H=>CH+H	2.01E+1	4 0.0	13	36	1.16 !added				
CHs+OH=>CH+OH	7.13E	2+13 (0.0	13	361.16 !added				

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

!

!Petersen,Kopp,AIAA						
CO+O+M<=>CO2s+M 4.00E+14 0.0 23	384.00					
H2/ 2.00/H2O/ 12/CO/ 1.75/CO2/ 3.6/						
HCO+O<=>CO2s+H			3.00E+13	0.0	0.00	
CO2s+H2O<=>CO2+H2O			8.34E+12	0.5	0.00	
CO2s+CO2<=>CO2+CO2			9.12E+12	0.5	0.00	
CO2s+CO<=>CO2+CO			9.69E+12	0.5	0.00	
CO2s+H<=>CO2+H				3.07E+13	0.5	0.00
CO2s+H2<=>CO2+H2			2.27E+13	0.5	0.00	
CO2s+O2<=>CO2+O2			8.77E+12	0.5	0.00	
CO2s+O<=>CO2+O			9.82E+12	0.5	0.00	
CO2s+OH<=>CO2+OH			9.87E+12	0.5	0.00	
CO2s+CH4<=>CO2+CH4			1.19E+13	0.5	0.00	
CO2s+N2<=>CO2+N2			9.96E+12	0.5	0.00	
CO2s<=>CO2	1	.00E+6	0.0	0.00		
!******************N******************	*****					
N2+O = N+NO 1.470E13 0.30	75286.81 !(92MiC/liM)) {				
N+O2 = NO+O 6.400E09 1.00	6285.85 !(Mb89)			Thermal n	nechanism	
N+OH = NO+H 3.800E13 0.00	0.00 !(glarbOrg94) }					
NH+H = N+H2 1.000E14 0.00 0.00 !	{					
NH+O = NO+H 9.200E13 0.00 0.00 ! GLA/	MIL98 CEC94					
NH+OH = HNO+H 4.000E13 0.00 0.00 ! GL	A/MIL98 JAM est					
NH+OH = N+H2O 5.000E11 0.50 2000.48 ! G	LA/MIL98 JAM est In	nidogen R	EACTION	S		
NH+O2 = HNO+O 4.600E05 2.00 6500.96 ! G	LA/MIL98 MIL/MEL92					
NH+NO = N2O+H 1.800E14 -0.351 -244.00 ! p	w 1.3.12 Klip					
NH+NO = N2+OH 2.200E13 -0.23 0.00 ! GL	A/MIL98 MIL/MEL92 {					
NH2+H = NH+H2 4.000E13 0.00 3652.01 ! GL	.A/MIL98 DAV/HAN90) {				
NH2+O = HNO+H 6.600E14 -0.50 0.00 ! GL	A/MIL98 DRA/WAG84	,JAM est				
NH2+O2 = H2NO+O 2.600E11 0.4872 29050.00	DB 96 UPDATE					
NH2+OH = NH+H2O 4.000E06 2.00 1001.43 !	GLA/MIL98 JAM est					
Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μ	[ηχανικών					

{

```
NH2+N = N2+H+H
                         7.000E13 0.00
                                         0.00 ! GLA/MIL98 WHY/PHI83 Amidogen reactions
                          2.800E20 -2.654 1258.00 ! MIL/GLA99 MIL/GLA99
NH2+NO = N2+H2O
NH2+NO = N2H+OH
                                   3.100E13 -0.48 1180.00
                                                           !
NH3+M = NH2+H+M
                         2.200E16 0.00 93451.24 ! GLA/MIL98 DAV/HAN90 {
NH3+H = NH2+H2
                         6.400E05 2.39 10181.64 ! GLA/MIL98 MIC/SUT86
NH3+O = NH2+OH
                          9.400E06 1.94 6465.11 ! GLA/MIL98 SUT/KLE90 Ammonia reactions
NH3+OH = NH2+H2O
                           2.040E06 2.04 566.44 ! GLA/MIL98 SAL/HAN84 {
N2H+O2 = N2+HO2
                          2.000E14 0.00
                                          0.00 ! GLA/MIL98 MIL/GLA96 {
                           6.500E07 0.00
                                         0.00 ! MIL/GLA99 MIL/GLA99
N2H(+M) = N2+H(+M)
  LOW/5.000E13 0.00
                    0.00/
N2H+H = N2+H2
                        1.000E14 0.00
                                         0.00 ! GLA/MIL98 JAM est NNH reactions
N2H+O = N2O+H
                        1.000E14 0.00
                                         0.00 ! GLA/MIL98 JAM est
N2H+OH = N2+H2O
                          5.000E13 0.00
                                          0.00 ! GLA/MIL98 JAM est {
H+NO(+M) = HNO(+M)
                          1.500E15 -0.40
                                           0.00 !
                                                           {
  LOW / 4.300e+14 0.206 -1554.97 /
AR/0.50/H2O/5.00/
                         4.400E11 0.72 650.10 ! (glarbOrg94)
HNO+H = NO+H2
                                                              Nitroxyl hydride
HNO+OH = NO+H2O
                           3.600E13 0.00
                                           0.00 ! (Mb89)
                                                             {
                           8.000E11 0.00 62619.50 !
N2O(+M) = N2+O(+M)
                                                            {
  LOW / 2.000e+14 0.000 56644.36 /
N2O+H = N2+OH
                        3.310E10 0.00 5090.00 ! 64 BaulcH
DUP
N2O+H = N2+OH
                        7.830E14 0.00 19390.00 ! 65 BaulcH
DUP
N2O+O = NO+NO
                         9.150E13 0.00 27693.00 ! 61 MeagHer J. PHys. cHem. a, 2000, 104(25), p 6003.
                                    2.000E13 0.00 40000.00 ! Mueller00 IJCK { Nitrous oxide reactions
N2O+OH = N2+HO2
NO2+M = NO+O+M
                                    1.100E16 0.00 65965.58 ! (Mb89)
H2O/16.25/
                                   2.100E12 0.00 -480.40 ! (glarbOrg94 )
NO+HO2 = NO2+OH
Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών
```

NO2+H = NO+OH	3.500E14 0.00 1500.96 ! kO/fONtijN
NO2+O = NO+O2	1.000E13 0.00 599.90 ! Konnov
H2NO+O = HNO+OH	3.000E07 2.00 2000.00 ! GLA/MIL98 JAM est
H2NO+O2 = HNO+HO2	3.000E12 0.00 25000.00 ! MIL/GLA99 JAM est
H2NO+HO2 = HNO+H2O2	2.900E04 2.69 -1600.00

!Prompt NOx(Li & Williams 1999)

N2+CH = HCN + N	4.40E12		0.00	21988.0	
HCN+O = NCO+H		1.40E6		2.10	6118.4
!Cyanoxy reactions					
NCO + M = N + CO + M	3.10E16		-0.50	48039	
N2/1.5/ O2/1.5/ H2O/18.6/					
NCO + H = CO + NH	5.00E13		0.00	0.0	
NCO + O = NO + CO	4.70E13		0.00	0.0	
NCO + H2 = HNCO + H		7.60E02		3.00	3991.3
!Isocyanic acid reactions					
HNCO + M = NH + CO + M	1.10E16	0.00	86040		
N2/1.5/ O2/1.5/ H2O/18.6/					
HNCO + H = NH2 + CO	2.20E07	1.70	3800.1		
HNCO + O = NCO + OH	2.20E06		2.11	11448.1	
HNCO + O = NH + CO2	9.60E07	1.41	8532.3		
HNCO + OH = NCO + H2O	6.40E05	2.00	2557.3		
!Formation and consumption of cyano					
CN + H2 = HCN + H	3.60E08	1.55	3011.4		
CN + H2O = HCN + OH	7.80E12	0.00	7456.8		
CN + OH = NCO + H		4.20E13	0.00	0.0	
CN + O2 = NCO + O	7.20E12	0.00	-430.2		

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

!Reburn by HCs						
NO + CH3 = HCN + H2O	8.30E11	0.00	16084.7			
NO + CH2 = HNCO + H	2.90E12	0.00	-597.5			
NO + CH = HCN + O		1.10E14	0.00	0.0		
! ENd NOx CHeMiStry************************************						

END

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1. Ali, S. M. (2017). On the extinction strain rates of counter-flow diffusion flames.
- 2. Ansys Chemkin-Pro Theory Manual. (2022). http://www.ansys.com
- Chen, R. H., Chaos, M., & Kothawala, A. (2007). Lewis number effects in laminar diffusion flames near and away from extinction. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 I(1), 1231–1237. https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.101
- Cheng, X., & Scribano, G. (2024). Effects of hydrogen addition on the laminar premixed flames and emissions of methane and propane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 53. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.040
- 5. Law Chunk K. (2006). Combustion Physics. Cambridge University Press.
- Mughees Ali, S., Varunkumar, S., & Ali, S. M. (2017). *The University of Sydney, NSW Australia 10 th-14 th.* https://www.researchgate.net/publication/322164934
- Scribano, G., Cheng, X., & Tran, M. V. (2022). Numerical study on the effects of ozone addition on the development of laminar premixed flames and emissions for methane and propane in a co-flow configuration. *Energy*, 243. https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122744
- Stephen R. Turns. (n.d.). An Introduction to Combustion Concepts and Applications (Third). Propulsion Engineering Research Center & Department of Mechanical & Nuclear Engineering.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών

- Κούτμος, Π., Καθηγητής, Α., Ελευθέριος, Δ., Γεώργιος, Π., & Κωνσταντίνος, Σ. (n.d.).
 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ. www.kallipos.gr
- 10. Παπανίκας Δημήτρης Γ. (2010). Εφαρμοσμένη Ρευστομηχανική.

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών