



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ-

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΥΣΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

Επίδραση της σύστασης μιγμάτων αερίων καυσίμων στην  
τάση σχηματισμού αιθάλης με χρήση λεπτομερών  
μοντέλων χημείας καύσης.

ANNA ΓΑΖΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΜΑΡΙΑ ΦΟΥΝΤΗ

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2010



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται τις διεργασίες σχηματισμού αιθάλης σε πρακτικά συστήματα καύσης και την επίδραση της σύστασης του καυσίμου στην απόδοση και στον σχηματισμό ρυπαντών.

Ο σχηματισμός αιθάλης σε ένα πρακτικό σύστημα καύσης είναι ανεπιθύμητος γιατί αφενός είναι απόρροια ατελούς καύσης και ένδειξη πλημμελούς εκμετάλλευσης της θερμικής ενέργειας του καυσίμου, και αφετέρου αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα με άμεση επίδραση στην ποιότητα ζωής και στην κλιματική αλλαγή. Στο πρώτο μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρατίθενται η φαινομενολογία και οι διεργασίες σχηματισμού αιθάλης και αναλύονται οι παράγοντες που τις επηρεάζουν. Στην συνέχεια, περιγράφονται οι μαθηματικές σχέσεις που διέπουν τις επί μέρους διεργασίες σχηματισμού και καταστροφής (οξειδωσης) της αιθάλης καθώς και η μεθοδολογία δημιουργίας μαθηματικού μοντέλου με σκοπό την ενσωμάτωσή του σε αλγορίθμους υπολογιστικής μηχανικής.

Από την μελέτη των διεργασιών σχηματισμού αιθάλης καταδεικνύεται η σημασία της χημείας αέριας φάσης. Προκειμένου να μελετηθεί η συσχέτιση της χημικής δομής των φλογών αερίων καυσίμων με τον σχηματισμό αιθάλης, γίνεται περιγραφή, περαιτέρω ανάπτυξη και χρήση λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής, ο οποίος αποτελείται από 141 χημικά είδη και 820 αντιστρεπτές χημικές αντιδράσεις. Σκιαγραφείται η μεθοδολογία ανάπτυξης και πιστοποίησης μηχανισμών χημικής κινητικής και τονίζεται η σημασία της θερμοχημείας στην μοντελοποίηση των φλογών αερίων καυσίμων. Για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων (ενθαλπία, εντροπία, θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση) ορισμένων οξυγονούχων κυκλικών αρωματικών ενώσεων αναπτύχθηκε υπορουτίνα σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN. Τα παραπάνω χημικά είδη ενσωματώθηκαν στον λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής.

Στη συνέχεια, ο ανεπτυχθείς μηχανισμός χημικής κινητικής χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το εμπορικό πακέτο CHEMKIN 4.1 με σκοπό την πιστοποίησή του σε φλόγες προανάμιξης διαφορετικών καυσίμων, μέσω της σύγκρισης των πειραματικών και των υπολογιστικών τιμών και για την μελέτη της χημικής δομής των φλογών και ιδιαίτερα την ταυτοποίηση των χημικών ειδών που σχετίζονται με τον σχηματισμό αιθάλης. Για τον σκοπό αυτό επιλύεται αριθμητικά μια στρωτή προαναμεμιγμένη φλόγα βενζολίου και με χρήση αλγοριθμικών εργαλείων παρουσιάζονται οι χημικές οδοί που οδηγούν από το καύσιμο στα τελικά προϊόντα της καύσης.

Επιπλέον, προκειμένου να μελετηθούν φαινόμενα συνέργειας κατά την χρήση μιγμάτων καυσίμου και να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση της σύστασης στην αποδοτικότητα και την εκπομπή ρύπων ενός συστήματος καύσης επιλύονται αριθμητικά δύο φλόγες αερίων μιγμάτων (ακετυλενίου-βενζολίου και μεθανίου-βενζολίου) και συγκρίνονται με άλλες έξι φλόγες, των οποίων το καύσιμο είναι μόνο ένα από τα συστατικά του μίγματος. Η σύγκριση γίνεται με βάση την στοιχειομετρία των φλογών, ενώ επιχειρείται και συσχέτιση της δομής της φλόγας με την αναλογία C/O του καυσίμου.

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι ο λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής που χρησιμοποιήθηκε αναπαράγει ικανοποιητικά τα βασικά χαρακτηριστικά της καύσης και προλέγει επιτυχώς τις συγκεντρώσεις βασικών σταθερών και ενδιάμεσων χημικών ειδών που προκύπτουν από την καύση.

Επιπλέον, από αυτήν την ανάλυση δείχθηκε ότι δεν υπάρχει σαφής τάση που να συσχετίζει την σύσταση των καυσίμων με την μέγιστη συγκέντρωση των παραγόμενων χημικών ειδών καθώς και ότι η αναλογία C/O του καυσίμου συσχετίζεται λογαριθμικά με την μέγιστη συγκέντρωση του  $C_2H_2$ , γραμμικά με την μέγιστη συγκέντρωση των ενδιάμεσων χημικών ενώσεων π.χ. CO,  $H_2$ ,  $C_3H_4$ , ενώ δεν υπάρχει καμία συσχέτιση της αναλογίας C/O του καυσίμου με την μέγιστη συγκέντρωση των κύριων προϊόντων της καύσης  $CO_2$ ,  $H_2O$ . Τέλος προέκυψε ότι η προσθήκη 20% βενζολίου αλλάζει εντελώς την χημική δομή της φλόγας μεθανίου, κάνοντάς την παρόμοια με την χημική δομή της φλόγας 100% βενζολίου.

Η εργασία κλείνει με προτάσεις για περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη.

## SUMMARY

This thesis deals with the process of soot formation in practical systems of combustion as well as with the effect of the fuel composition on the efficiency and the pollutant emissions of a combustion system.

Soot formation in a practical combustion system is undesirable because on the one hand it is the result of incomplete combustion and evidence of insufficient utilization of the thermal energy of the fuel; on the other hand, this poses an important environmental problem because it intensifies the greenhouse effect and it contributes to the overheating of the planet. In the first part of the thesis there is a detailed description of the phenomenology of soot as well as its formation processes and the factors which affect its production are mentioned. Furthermore, the mathematical relations which describe the creation and the destruction (oxidation) of soot are mentioned, and there is also a brief reference to the modeling of soot production in practical combustion systems.

It becomes evident from studying the soot formation process that it strongly depends on the chemical structure of the flame. In order to study the correlation of the chemical structure of the flames of gas fuels with soot formation, a detailed mechanism of chemical kinetics is used. In this thesis, the need to use detailed chemistry for such applications is explained and the methodology of development and validation of chemical kinetics mechanisms is outlined. Then, the importance of thermochemistry in the modeling of the flames of gas fuels is explained. Furthermore, the process of calculating the thermodynamic properties of some chemical species with an important role in soot formation which are incorporated in the existing detailed kinetic mechanism is presented.

In the chapters that follow, the numerical solution of laminar premixed flames of various fuels occurs in order to firstly, validate the used mechanism of chemical kinetics in various flames through the comparison of experimental and numerical values, secondly study the chemical structure of flames, and detect in particular the chemical species associated with soot formation and thirdly study the effect of the composition of the fuel on the chemical behavior of the flame.

The necessity of the latter becomes evident from the fact that the practically used fuels are complex mixtures of hundreds of components and it should be noted that their composition varies depending on the country in which they are available as well as the oil refinery where they are produced. In order to study the synergistic effect in fuels and draw conclusions regarding the influence of the fuel composition on the chemical behavior of a combustion system, two flames of gas mixtures are solved numerically and compared to six other flames, of which the fuel is only one of the components of the mixture. The comparison is conducted on the basis of the stoichiometry of the flames, while there is also an attempt at correlating the structure of the flame with the C/O ratio of the fuel.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Περίληψη	3
Summary	5
Πίνακας Περιεχομένων	6
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> - ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
1.1 Εισαγωγή στην Καύση	9
1.2 Καύσιμα Πρακτικών Εφαρμογών - Υποκατάστατα Καύσιμα	10
1.3 Σκοπός και Δομή της Εργασίας	15
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> - ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΑΙΘΑΛΗΣ ΣΕ ΣΤΡΩΤΕΣ ΦΛΟΓΕΣ ΠΡΟΑΝΑΜΙΞΗΣ	
2.1 Κίνητρο για την μελέτη σχηματισμού αιθάλης	18
2.2 Μορφολογία - Φαινομενολογία μορίου αιθάλης	20
2.3 Διεργασίες Σχηματισμού Αιθάλης	27
2.3.1 Προπομποί (Precursors) αιθάλης- HACA	27
2.3.2 Πυρηνοποίηση (Nucleation) μορίων αιθάλης	32
2.3.3 Επιφανειακές αντιδράσεις	33
2.3.3α Επιφανειακή αύξηση (Surface Growth)	34
2.3.3β Οξείδωση (Oxidation)	34
2.3.3γ Επιφανειακή γήρανση (Surface Aging)	35
2.3.4 Θρόμβωση (Coagulation)	35
2.3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τον σχηματισμό αιθάλης	36
2.3.5α Θερμοκρασία	36
2.3.5β Πίεση	37

2.3.5γ Καύσιμο	37
2.3.5δ Δομή Φλόγας	40
2.3.5ε Πρόσθετα	40
2.4 Μαθηματική Περιγραφή του Φαινομένου Σχηματισμού Αιθάλης	41
2.4.1 Στρωτές Φλόγες Προανάμιξης Αερίων Καυσίμων	41
2.4.2 Εξισώσεις Σχηματισμού Αιθάλης σε Στρωτές Φλόγες Προανάμιξης	42
2.5 Μοντελοποίηση Σχηματισμού Αιθάλης	47
2.5.1 Ημι-εμπειρικά Μοντέλα Σχηματισμού Αιθάλης	48
2.6 Σύνοψη Κεφαλαίου	54
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> - ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ	
3.1 Μοντελοποίηση Καύσης – Μηχανισμοί Αντίδρασης	55
3.2 Επίλυση στο CHEMKIN- Εισαγωγή	58
3.3 Θερμοδυναμικές Ιδιότητες	59
3.4 Εξισώσεις Θερμοδυναμικής	60
3.5 Πρόγραμμα FORTRAN για τον Προσδιορισμό των Πολυωνυμικών Συντελεστών	61
3.6 Τρόποι Προσδιορισμού Ενθαλπίας Σχηματισμού	65
3.7 Εφαρμογή: Προσθήκη Νέων Ειδών στον Χημικό Μηχανισμό	67
Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> - ΣΤΡΩΤΕΣ ΠΡΟΑΝΑΜΕΜΙΓΜΕΝΕΣ ΦΛΟΓΕΣ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ	
4.1 Χημεία Στρωτών Φλογών Προανάμιξης	73
4.2 Εργαστηριακές Στρωτές Φλόγες Προανάμιξης Βενζολίου	74
4.3 Φλόγα Yang et al. (2007)	77
4.4 Αριθμητική Επίλυση φλόγας στο CHEMKIN -Εφαρμογή στην Φλόγα Yang et al. (2007)	78
4.4.1 Ανάλυση ρυθμού παραγωγής της φλόγας των Yang et al. (2007)	81

4.4.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων της φλόγας των Yang et al. (2007)	82
4.4.3 Σχολιασμός Πειραματικών Δεδομένων	92
4.5 Μελέτη της Επίδρασης της Στοιχειομετρίας στις Φλόγες Βενζολίου	95
Κεφάλαιο 5 <sup>ο</sup> - ΣΤΡΩΤΕΣ ΠΡΟΑΝΑΜΕΜΙΓΜΕΝΕΣ ΦΛΟΓΕΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ	
5.1 Εισαγωγή	97
5.2 Φλόγα Ακετυλενίου – Βενζολίου	97
5.2 Φλόγα Μεθανίου – Βενζολίου	103
5.4 Σύγκριση Φλογών Μιγμάτων	108
5.4.1 Επίδραση Προσθήκης Βενζολίου σε Φλόγα Μεθανίου	117
Κεφάλαιο 6 <sup>ο</sup> – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
121	
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	
A. Πρόγραμμα υπολογισμού θερμοχημικών ιδιοτήτων	123
B. Λεπτομερής Μηχανισμός Χημικής Κινητικής	127
Γ. Συντελεστές Πολυωνύμων JANAF	136
Δ. Συντελεστές Ιδιοτήτων Μεταφοράς	145
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	
147	



## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

#### 1.1 Εισαγωγή στην Καύση

Η καύση είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο ταυτόχρονης μεταφοράς ορμής, θερμότητας, μάζας και χημικής αντίδρασης. Ο όρος καύση αποδίδεται σε μια ταχεία διεργασία μετατροπής μάζας και ενέργειας κατά την οποία η ενέργεια των χημικών δεσμών του καυσίμου μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια. Η καύση είναι εξώθερμη χημική αντίδραση μεταξύ καυσίμου και οξειδωτικού προς παραγωγή προϊόντων με χαμηλότερη ενέργεια χημικών δεσμών. Η καύση εξ ορισμού συντελείται με αρκετά μεγάλο βαθμό απόδοσης θερμότητας, έτσι ώστε η εκπεμπόμενη υπό μορφή θερμότητας ενέργεια να είναι τεχνικά εκμεταλλεύσιμη. Σκοπός των συνηθών συστημάτων καύσης είναι η μεγιστοποίηση της απελευθέρωσης της διαθέσιμης ενέργειας.

Η καύση χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πρακτικά συστήματα παραγωγής ενέργειας και πρόωσης, σχετίζεται άμεσα με θέματα ασφαλείας (π.χ. φωτιές, εκρήξεις, έκλυση τοξικών ενώσεων) και έχει σημαντική επίδραση στο περιβάλλον και την ποιότητα του αέρα. Επειδή τα συστήματα καύσης είναι τόσο διαδεδομένα είναι σημαντικό να βελτιωθεί η απόδοση και η αξιοπιστία τους καθώς επίσης να μειωθούν οι ρύποι που επιβαρύνουν το περιβάλλον. Η πρόγνωση της συμπεριφοράς τους για την επίτευξη της επιθυμητής βελτίωσης απαιτεί κατανόηση των βασικών φαινομένων και μηχανισμών που ελέγχουν την καύση. Η πειραματική και αναλυτική διερεύνηση των φαινομένων καύσης συνδυάζεται με την αριθμητική προσομοίωση, η οποία επιτρέπει να μελετηθούν και τα πιο πολύπλοκα φαινόμενα, όπως για παράδειγμα η ανάλυση της δομής της φλόγας λαμβάνοντας υπόψη πολύπλοκη κινητική, θερμοδυναμική και μεταφορά θερμότητας.

Το είδος του καυσίμου που χρησιμοποιείται σε ένα πρακτικό σύστημα καύσης καθορίζεται κυρίως από την τοπική διαθεσιμότητα, και καθορίζει με την σειρά του τον τύπο του καυστήρα και του θαλάμου καύσης, το σύστημα επεξεργασίας του καυσίμου, τα συστήματα αντιρρυπαντικής προστασίας και το ύψος της επένδυσης. Τα ορυκτά καύσιμα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: στερεά (π.χ. τύρφη, φαιάνθρακες, λιθάνθρακες, βιομάζα), υγρά (π.χ. μαζούτ, πετρέλαιο, βενζίνη, κηροζίνη) και αέρια (π.χ. φυσικό αέριο, φωταέριο). Στην βιομηχανική πράξη τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα καύσιμα είναι το φυσικό αέριο, τα κλάσματα του πετρελαίου, ο άνθρακας και το ξύλο.

Σύμφωνα με την θεωρία, τέλεια ονομάζεται η καύση κατά την οποία τα σχηματιζόμενα προϊόντα είναι οι πιο σταθερές ενώσεις των C, H, O, S και N, δηλαδή είναι CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>. Στην πράξη βέβαια κάθε διεργασία καύσης είναι ατελής, δηλαδή παράγονται και άλλες ενώσεις εκτός από τα παραπάνω στοιχεία. Η ατελής καύση γενικά σημαίνει πλημμελή εκμετάλλευση της χημικής ενέργειας των καυσίμων, άρα και μειωμένη απόδοση του συστήματος καύσης. Εξάλλου

η ατελής καύσης είναι ανεπιθύμητη γιατί κατά κανόνα συνοδεύεται από την εμφάνιση προϊόντων καύσης επιβλαβών για το σύστημα καύσης ή/και για το περιβάλλον.

Οι ρυπογόνες ουσίες που εκπέμπονται από τα πρακτικά συστήματα καύσης είναι το μονοξείδιο του άνθρακα CO, οι πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOC), οι αρωματικοί πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH) και η αιθάλη (Soot), τα οξειδία του αζώτου NO<sub>x</sub> και, στην περίπτωση όπου το καύσιμο περιέχει θείο, τα οξειδία του θείου SO<sub>x</sub>. Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής θα γίνει εκτενής παρουσίαση της διαδικασίας σχηματισμού των ρυπογόνων ουσιών PAH και αιθάλης, και θα μελετηθεί η εκπομπή CO για διαφορετικές συνθήκες καύσης.

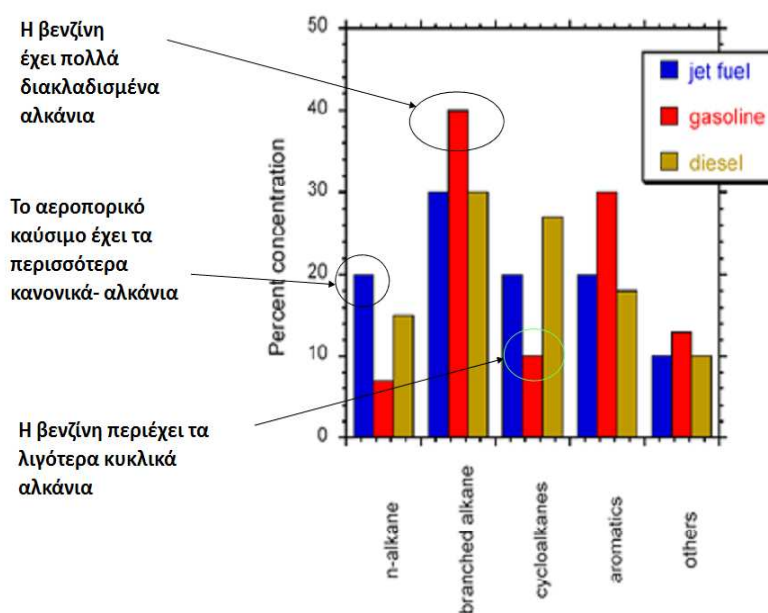
## **1.2 Καύσιμα Πρακτικών Εφαρμογών - Υποκατάστατα Καύσιμα**

Η σύσταση των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στις πρακτικές εφαρμογές (π.χ. βενζίνη, το πετρέλαιο κίνησης, τα αεροπορικά καύσιμα, το φυσικό αέριο) δεν είναι τυποποιημένη αλλά αποτελείται από ένα μίγμα εκατοντάδων μεμονωμένων ειδών. Επίσης οι ιδιότητες των υγρών καυσίμων δεν είναι σταθερές, αλλά μεταβάλλονται ανάλογα με την χώρα και την περιοχή στην οποία πωλείται το καύσιμο, γεγονός το οποίο οφείλεται στην ποικιλία των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών και στις διαφορετικές διεργασίες που συμβαίνουν σε κάθε διυλιστήριο (π.χ. Farrell et al., 2007). Η μελέτη της διεργασίας της καύσης προϋποθέτει ανάπτυξη λεπτομερών μοντέλων για κάθε καύσιμο, κάτι το οποίο είναι πρακτικά ανέφικτο (π.χ. Cathonnet et al., 2002). Επειδή λοιπόν τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται για τις πρακτικές εφαρμογές είναι περίπλοκα μίγματα από εκατοντάδες ή χιλιάδες διαφορετικές χημικές ενώσεις, δεν έχουν ακόμα αναπτυχθεί για αυτά μηχανισμοί χημικής κινητικής (βλ. § 3.1) που να αφορούν την καύση τους. Η πιο συνηθισμένη μεθοδολογία για την μελέτη της καύσης τους βασίζεται στην παρατήρηση ότι τα περισσότερα από τα χημικά συστατικά των παραπάνω καυσίμων μπορούν να χωριστούν σε ένα μικρό αριθμό δομικών τάξεων (structural classes), οι οποίες έχουν κοινή μοριακή δομή και κοινές ιδιότητες. Τέτοιες είναι τα κανονικά αλκάνια, οι ολεφίνες, τα αρωματικά μόρια, τα διακλαδωμένα αλκάνια και τα κυκλικά αλκάνια. Μία άλλη κατηγοριοποίηση θα μπορούσε να περιλαμβάνει τις εξής αντιπροσωπευτικές κλάσεις: αλκάνια, αλκένια, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, οξυγονωμένες και ετεροατομικές ενώσεις. Στα Σχήματα 1.1, 1.2, 1.6, 1.7 και 1.8 φαίνονται τέτοιες κατηγοριοποιήσεις σε κλάσεις για την βενζίνη, το πετρέλαιο κίνησης και τα αεροπορικά καύσιμα, από διάφορους ερευνητές. Με αυτήν την διαδικασία μπορούν να οριστούν τα υποκατάστατα καύσιμα (surrogate fuels), τα οποία περιέχουν τουλάχιστον μία αντιπροσωπευτική δομή από κάθε τάξη. Για καλύτερη προσομοίωση των ιδιοτήτων του καυσίμου, επιλέγονται από κάθε κλάση περισσότερες αντιπροσωπευτικές δομές.

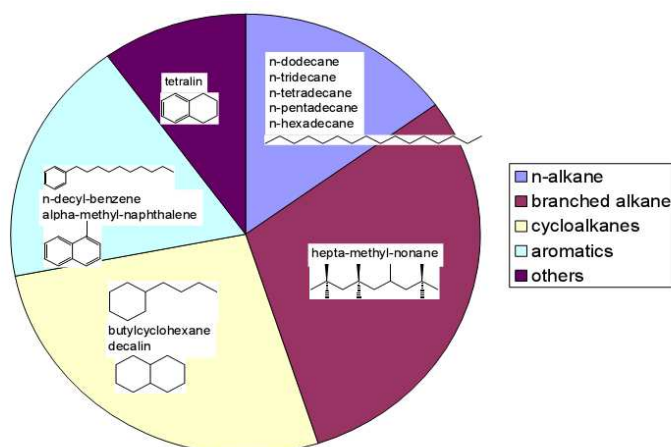
Προκειμένου λοιπόν να προβλεφθούν τα παραγόμενα προϊόντα από την καύση ενός σύνθετου μίγματος καυσίμου ορίζεται το υποκατάστατό του καύσιμο (surrogate fuel) το οποίο έχει τις ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες με το πρακτικό καύσιμο. Συγκεκριμένα, η σύσταση του υποκατάστατου καυσίμου επιλέγεται ώστε να πληροί ορισμένες αντικειμενικές λειτουργίες (π.χ.

ανάφλεξη, τάση για σχηματισμό αιθάλης, χημική σταθερότητα καυσίμου) αλλά και περιορισμούς (π.χ. απλότητα, κόστος συστατικών) (π.χ. Zhang et al., 2007).

Υπενθυμίζεται ότι το μέσο μοριακό βάρος της βενζίνης είναι μικρότερο από του αεροπορικού καυσίμου, και ότι γενικά και τα δύο είναι μικρότερα από το μέσο μοριακό βάρος του πετρελαίου κίνησης. Η πρακτική σημασία αυτής της διαπίστωσης είναι ότι όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του υπό εξέταση καυσίμου, τόσο αυξάνεται ο αριθμός των χημικών ειδών και των αντιδράσεων που αποτελούν τον χημικό μηχανισμό της καύσης, άρα χρειάζονται περισσότερος υπολογιστικός χώρος και μνήμη για της αριθμητική επίλυση του προβλήματος της καύσης του εκάστοτε καυσίμου (π.χ. Westbrook et al., 2008).



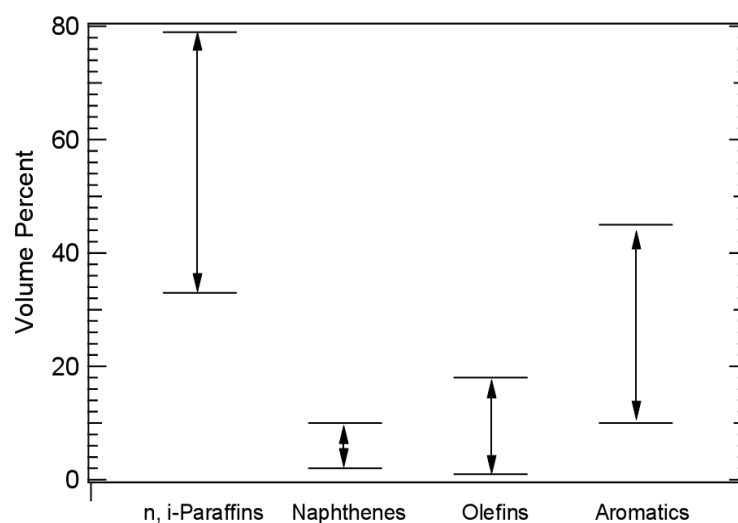
**Σχήμα 1.1** Οι συστάσεις των σημαντικότερων καυσίμων που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές, χωρισμένες σε χαρακτηριστικές κλάσεις (Westbrook et al., 2008).



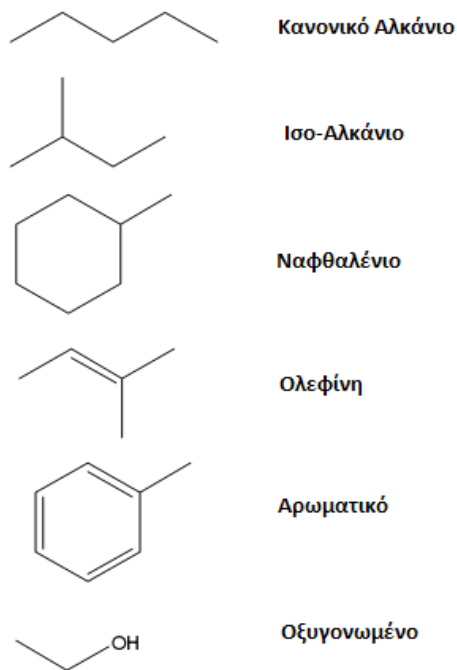
**Σχήμα 1.2** Αντιπροσωπευτικές δομές από κάθε χαρακτηριστική κλάση για ένα τυπικό πετρέλαιο κίνησης (Westbrook et al., 2008).

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ
Αριθμός Κετανίου	40-56
Αριθμός Ανθράκων	C <sub>10</sub> -C <sub>24</sub>
Σημείο Βρασμού (°C)	190-360
Σύσταση:	
% κανονικές, ισο-παραφίνες	25-50
% κυκλοπαραφίνες	20-40
% αρωματικά	15-40

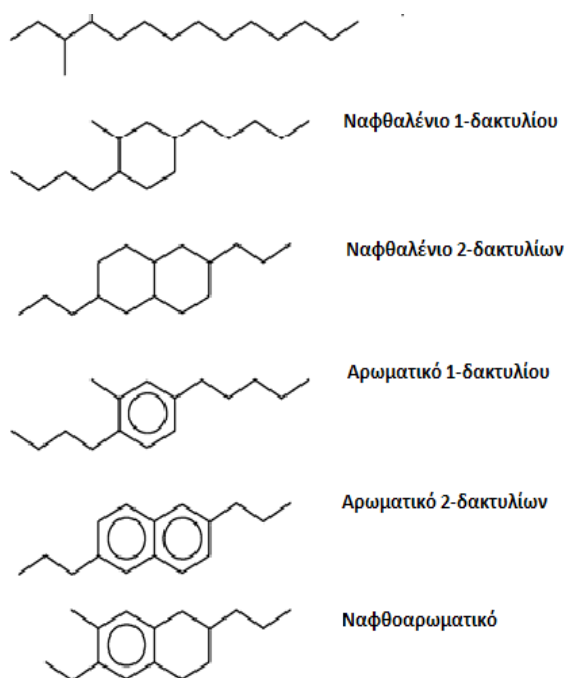
**Σχήμα 1.3** Χημικές και φυσικές ιδιότητες του τυπικού πετρελαίου κίνησης της Βόρειας Αμερικής (Farell et al., 2007).



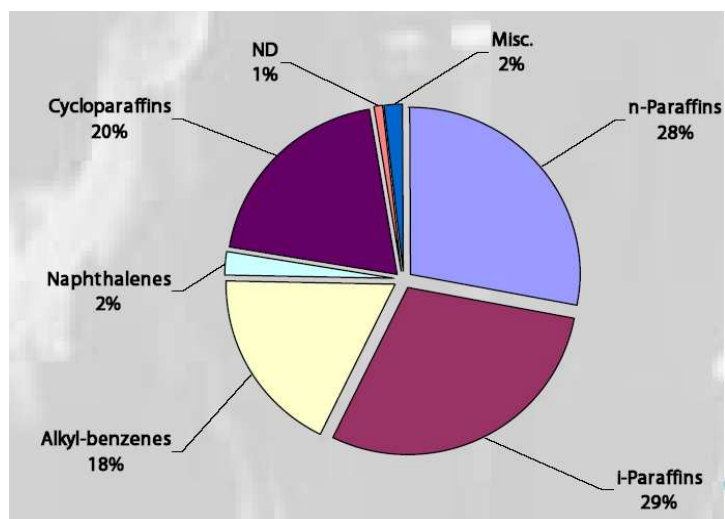
**Σχήμα 1.4** Η κατ' όγκον περιεκτικότητα της βενζίνης των Η.Π.Α σε παραφίνες, κυκλοπαραφίνες, ολεφίνες και αρωματικά μόρια (Pitz et al., 2007).



**Σχήμα 1.5** Αντιπροσωπευτικές μοριακές δομές των υδρογονανθράκων που περιέχονται στην βενζίνη που πωλείται στις Η.Π.Α (Pitz et al., 2007).



**Σχήμα 1.6** Μοριακές δομές κάποιων αντιπροσωπευτικών μορίων με 16 άνθρακες που περιέχονται στο πετρέλαιο κίνησης. Τα εμπορικά καύσιμα περιέχουν ένα πολύ μεγάλο αριθμό ισομερών κάθε τάξης (Farell et al., 2007).



**Σχήμα 1.7** Η σύσταση ενός τυπικού αεροπορικού καυσίμου (Jet A) χωρισμένη σε χαρακτηριστικές δομικές κλάσεις (Maurice et al., 2000).

	Κατ' Όγκον Περιεκτικότητα Μέσου Καυσίμου “World Fuel Survey”	Σύνθεση του Καυσίμου Jet A
Παραφίνες (n- και i-)	58.78	55.2
Μονοκυκλοπαραφίνες	10.89	17.2
Δικυκλοπαραφίνες	9.25	7.8
Τρικυκλοπαραφίνες	1.08	0.6
Αλκυλιωμένα Βενζόλια	13.36	12.7
Ινδάνια και Τετραλίνες	4.9	4.9
Ναφθαλένιο	0.13	<0.2
Υποκατεστημένα Ναφθαλένια	1.55	1.3

**Σχήμα 1.8** Πρόσφατα (2006) έγινε μελέτη της δομής των 55 ευρύτερα χρησιμοποιούμενων αεροπορικών καυσίμων παγκοσμίως (“World Fuel Survey”) Η μέση σύσταση ενός τυπικού αεροπορικού καυσίμου φαίνεται στον πίνακα (Colket et al., 2007).

Από την παραπάνω εισαγωγή γίνεται αντιληπτό ότι προκειμένου να κατανοηθεί καλύτερα το φαινόμενο της καύσης από τις πρακτικές συσκευές καύσης, πρέπει να γίνει εκτενής μελέτη της καύσης τόσο του κάθε συστατικού των πρακτικών καυσίμων ξεχωριστά, όσο και του μίγματος σαν ενιαίο καύσιμο. Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας θα βοηθήσουν στην βελτίωση της απόδοσης των πρακτικών συστημάτων καύσης καθώς και στον προσδιορισμό της ποσότητας και της σύστασης των ρυπογόνων ουσιών που παράγονται κατά την καύση. Επιπλέον με την μελέτη μιγμάτων καυσίμου μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για τα φαινόμενα συνέργειας (Synergistic Effect) που προκαλούνται λόγω της αλληλεπίδρασης των διαφορετικών συστατικών του καυσίμου. Συνέργεια ονομάζεται το φαινόμενο η αλληλεπίδραση δύο συστατικών σε ένα μίγμα να μην προκαλεί τα ίδια αποτελέσματα που θα είχε η επίδραση του καθενός από τα συστατικά αν δρούσε μεμονωμένα (π.χ.  $\text{Int}1^1$ ). Στην περίπτωση καύσης μίγματος, λόγω του φαινομένου συνέργειας, δεν μπορεί να προβλεφθεί με βεβαιότητα, εάν η παρουσία κάποιου από τα συστατικά του μίγματος θα επιδράσει ευεργετικά ή όχι στα αποτελέσματα της καύσης. Τα αποτελέσματα που αναφέρονται στον παραπάνω ορισμό αφορούν την απόδοση του συστήματος, αλλά και την παραγωγή τελικών προϊόντων και ρύπων. Εξάλλου η μελέτη των μιγμάτων στοχεύει στην ορθολογική ποσοτικοποίηση των επιπτώσεων αντικατάστασης καυσίμου (συμβατικού ή εναλλακτικού), ενώ είναι πολύ σημαντική και στην διαδικασία πιστοποίησης ενός μηχανισμού χημικής κινητικής (βλ. § 3.1). Είναι γνωστό ότι ένας επιτυχημένος λεπτομερής χημικός μηχανισμός πρέπει να προβλέπει με ακρίβεια τις συγκεντρώσεις των χημικών ουσιών που παράγονται κατά την καύση όταν αλλάζουν οι συνθήκες καύσης ή όπως στην συγκεκριμένη περίπτωση η σύσταση του καυσίμου.

### 1.3 Σκοπός και Δομή της Εργασίας

Στην σύντομη προηγηθείσα εισαγωγή αναφέρθηκε η έννοια της καύσης σε πρακτικό σύστημα καύσης, καθώς και η δυσκολία που η σύσταση των πρακτικά χρησιμοποιούμενων καυσίμων επιφέρει στην μελέτη των συστημάτων καύσης. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να διερευνηθεί η επίδραση της σύστασης των καυσίμων στην χημεία της καύσης, με ιδιαίτερη έμφαση στους εκπεμπόμενους ρύπους από ένα σύστημα καύσης. Ο ρύπος που κυριότερα απασχολεί την παρούσα εργασία είναι η αιθάλη.

Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται μια κριτική ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας σχετικά με την φαινομενολογία και την μοντελοποίηση του σχηματισμού αιθάλης σε συστήματα καύσης. Αρχικά παρουσιάζονται οι λειτουργικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις του σχηματισμού αιθάλης στα πρακτικά συστήματα καύσης, οι οποίες καθιστούν αναγκαία την ενδελεχή μελέτη του φαινομένου. Έπειτα αναφέρονται αναλυτικά τα στάδια και οι φυσικές και χημικές διεργασίες που διέπουν τον σχηματισμό αιθάλης, καθώς και οι παράγοντες που επηρεάζουν την παραγόμενη ποσότητα αιθάλης από ένα σύστημα καύσης. Στην συνέχεια, δίνονται οι εξισώσεις

---

<sup>1</sup> Για λόγους αισθητικής, δεν παρατίθενται στο κείμενο οι διευθύνσεις των ιστοσελίδων από όπου αντλήθηκαν οι πληροφορίες. Αυτές βρίσκονται με αύξοντα αριθμό στην βιβλιογραφία, όπου μπορεί να ανατρέξει ο αναγνώστης.

που περιγράφουν μαθηματικά τον σχηματισμό αιθάλης σε στρωτές φλόγες προανάμιξης και αναφέρονται διαφορετικοί τρόποι μοντελοποίησης του φαινομένου, ανάλογα με το σύστημα καύσης και τα διαθέσιμα υπολογιστικά εργαλεία. Στο τέλος του Κεφαλαίου 2 εξηγείται ότι η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην διερεύνηση της αέριας φάσης του σχηματισμού αιθάλης. Γι' αυτόν τον σκοπό χρησιμοποιείται ένας λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής, με την βοήθεια του οποίου μελετάται ο σχηματισμός ουσιών, κατά την καύση οποιουδήποτε καυσίμου, οι οποίες έχουν σημαντική επίδραση στην παραγωγή αιθάλης.

Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζονται ο αναλυτικός χημικός μηχανισμός και το εμπορικό πακέτο CHEMKIN, το οποίο χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία για την αριθμητική επίλυση φλογών αερίων καυσίμων και την εξαγωγή των επιθυμητών συμπερασμάτων. Στην συνέχεια, παρουσιάζονται βασικά στοιχεία της θερμοδυναμικής και η σημασία τους στην διαδικασία επίλυσης. Συγκεκριμένα, αναφέρονται οι εξισώσεις θερμοδυναμικής που επιλύονται από το CHEMKIN, η σημασία της ενθαλπίας σχηματισμού στην επίλυση αερίων φλογών και οι πειραματικοί τρόποι προσδιορισμού της ενθαλπίας σχηματισμού μιας χημικής ένωσης. Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται επίσης, η διαδικασία ενσωμάτωσης κάποιων νέων αερίων χημικών ενώσεων στον χρησιμοποιούμενο χημικό μηχανισμό προκειμένου να γίνει πιο πλήρης. Γι' αυτό το σκοπό δημιουργήθηκε και ένα πρόγραμμα σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN το οποίο υπολογίζει τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά αυτών των χημικών ενώσεων. Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται αναλυτική παρουσίαση αυτού του προγράμματος.

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται οι διαθέσιμες από την βιβλιογραφία στρωτές προαναμιγμένες φλόγες βενζολίου και επιλύεται αριθμητικά μία από αυτές. Η διαδικασία αριθμητικής επίλυσης αναλύεται διεξοδικά και στην συνέχεια συγκρίνονται τα αριθμητικά αποτελέσματα με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Έπειτα με χρήση αλγοριθμικών εργαλείων εντοπίζονται και αναφέρονται λεπτομερώς οι χημικές οδοί που οδηγούν από το βενζόλιο στα τελικά προϊόντα της καύσης. Με αυτόν τον τρόπο πρώτον, εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με την γενική χημική συμπεριφορά της καύσης βενζολίου, δεύτερον μελετάται η συγκέντρωση των χημικών ειδών που σχετίζονται με την παραγωγή αιθάλης και προκύπτουν από την καύση βενζολίου, και τρίτον επιχειρείται επικύρωση του χρησιμοποιούμενου μηχανισμού χημικής κινητικής σε αυτές τις συνθήκες καύσης. Στο τέλος του Κεφαλαίου 4, διερευνάται η επίδραση της στοιχειομετρίας στα τελικά προϊόντα που παράγονται αλλά και στην συγκέντρωση του κυρίου προπομπού της αιθάλης κατά την καύση του βενζολίου.

Στο Κεφάλαιο 5 μελετάται η καύση των μιγμάτων καυσίμων. Για αυτόν τον σκοπό επιλέγονται δύο φλόγες μίγματος καυσίμου διαφορετικής σύστασης και στοιχειομετρίας. Συγκεκριμένα μελετώνται μια φλόγα ακετυλενίου-βενζολίου και μια φλόγα μεθανίου-βενζολίου, τα κριτήρια της επιλογής των οποίων αναφέρονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5. Αυτές οι φλόγες επιλύονται αριθμητικά και συγκρίνονται με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές προκειμένου να μελετηθεί η παραγωγή των χημικών ουσιών που είναι σημαντικές στο σχηματισμό αιθάλης καθώς και να επικυρωθεί και σε αυτές τις συνθήκες ο χρησιμοποιούμενος χημικός μηχανισμός. Στη συνέχεια του Κεφαλαίου 5, οι δύο αυτές φλόγες συγκρίνονται με άλλες φλόγες διαφόρων



στοιχειομετριών, οι οποίες έχουν ως καύσιμο μόνο μία από τις χημικές ενώσεις του μίγματος. Για όλες αυτές τις φλόγες (8 τον αριθμό) συγκρίνονται οι πειραματικές και οι αριθμητικές τιμές των μέγιστων συγκεντρώσεων σημαντικών χημικών ειδών που προκύπτουν κατά την καύση. Με αυτόν τον τρόπο επιχειρείται η παρουσίαση και η κατανόηση του φαινομένου της συνέργειας στην καύση μιγμάτων και μελετάται η επίδραση της στοιχειομετρίας και της αναλογίας C/O του καυσίμου στην χημεία της καύσης.

Τέλος τα συμπεράσματα της εργασίας παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 6.

## Κεφάλαιο 2°

### ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΑΙΘΑΛΗΣ

#### 2.1 Κίνητρο για την μελέτη σχηματισμού αιθάλης

Η εκπομπή αιθάλης από μια διάταξη πέραν των περιβαλλοντικών της επιπτώσεων, είναι ένδειξη ατελούς και μη αποδοτικής καύσης. Στους εμβολοφόρους κινητήρες (κυρίως τους πετρελαιοκινητήρες) και στους αεριοστροβίλους ο σχηματισμός αιθάλης εκτός από το γεγονός ότι μειώνει τον βαθμό απόδοσης της καύσης, μπορεί να προκαλέσει και σημαντικά λειτουργικά προβλήματα. Για παράδειγμα η ύπαρξη σωματιδίων αιθάλης σε εμβολοφόρο πετρελαιοκινητήρα μπορεί να προκαλέσει φραγή των οπών του εγχυτήρα ή των διακένων ελατηρίου- εμβόλου, δρώντας επιζήμια στην ομαλή του λειτουργία (π.χ. Ρακόπουλος και Χουντάλας, 1998). Στην περίπτωση των αεριοστροβίλων, η εναπόθεση αιθάλης στα τοιχώματα του θαλάμου καύσης ή στα πτερύγια του στροβίλου μπορεί να προκαλέσει φαινόμενα διάβρωσης, ή να δημιουργήσει τοπικά θερμές περιοχές (hot spots), οι οποίες υφίστανται μεγαλύτερη καταπόνηση και κινδυνεύουν με αστοχία (π.χ. Μαθιουδάκης, 2007).

Από την άλλη πλευρά, υπάρχουν εφαρμογές όπου η παραγωγή αιθάλης είναι επιθυμητή, όπως για παράδειγμα σε πρακτικές συσκευές θέρμανσης ή σε ορισμένους βιομηχανικούς κλιβάνους. Σε τέτοιες εφαρμογές η ικανότητα των σωματιδίων αιθάλης να ακτινοβολούν αυξάνει την εκπεμπόμενη θερμότητα λόγω ακτινοβολίας και κατ' επέκταση την απόδοση των συσκευών. Σε τέτοιες περιπτώσεις το τεχνολογικό πρόβλημα είναι να ελεγχθεί ο σχηματισμός αιθάλης ώστε η διαδικασία της οξειδωσής να έχει ολοκληρωθεί πριν την έξοδο της αιθάλης με τα καυσαέρια από τον καυστήρα και την διασπορά της στην ατμόσφαιρα (π.χ. Haynes and Wagner, 1981).

Εκτός από τους λειτουργικούς λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω, η εκπομπή αιθάλης αποτελεί ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η αιθάλη σχετίζεται άμεσα με την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη και θεωρείται η δεύτερη ουσία μετά το διοξείδιο του άνθρακα που προκαλεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Όσο βρίσκεται στον αέρα εξαπλώνεται μέσω του ανέμου στην ατμόσφαιρα και αφού απορροφήσει την ηλιακή ακτινοβολία, ακτινοβολεί συμβάλλοντας στην άνοδο της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας. Πρόσφατοι υπολογισμοί έδειξαν ότι το φορτίο ακτινοβολίας λόγω της αιθάλης είναι 0.5-0.8 W/m<sup>2</sup>, ενώ το φορτίο του CO<sub>2</sub> είναι 1.46 W/m<sup>2</sup> και του CH<sub>4</sub> είναι 0.48 W/m<sup>2</sup> (π.χ. McEnally et al., 2006). Όταν η αιθάλη πέφτει σε χιονισμένο έδαφος ή στους πάγους των πόλων, επικαλύπτει τις λευκές επιφάνειες με μαύρο χρώμα και μειώνει την ικανότητά τους να αντανακλούν το ηλιακό φως, με αποτέλεσμα αφενός να λιώνουν με εντονότερο ρυθμό και αφετέρου να απορροφά η επιφάνεια της Γης περισσότερη ηλιακή ενέργεια και να προκαλείται υπερθέρμανσή της. Μελέτες που δημοσιεύονται στο επιστημονικό περιοδικό Science, έδειξαν ότι πριν το 1850 η αιθάλη που είχε κατακαθίσει στους πάγους προερχόταν κυρίως από πυρκαγιές δασών, ενώ μετά το 1850 περιέχει θείο, γεγονός που καταδεικνύει ότι οφείλεται στην βιομηχανική δραστηριότητα (π.χ. Int2). Οι επιστήμονες Desert

Research Institut υποστηρίζουν ότι η ποσότητα της αιθάλης επταπλασιάστηκε στο χιόνι της Αρκτικής στα τέλη του 19<sup>ου</sup> και αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα, εξαιτίας της αύξησης της βιομηχανικής δραστηριότητας (π.χ. Int3). Όσον αφορά την Ελλάδα, στοιχεία του ΚΑΠΕ δείχνουν ότι η ποσότητα αιθάλης που παράγουν σήμερα σε μια ώρα στην Αθήνα τα αυτοκίνητα και οι καυστήρες θέρμανσης είναι αντίστοιχη της ετήσιας ποσότητας που παραγόταν τον 19<sup>ο</sup> αιώνα σε όλη την χώρα (π.χ. Int4). Πρόσφατη έρευνα της NASA έδειξε ότι ο περιορισμός της αιθάλης μπορεί να προσφέρει κάποιες ελπίδες για άμεση αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου, αφού μόλις ελαττωθεί η έκλυση της εξαφανίζεται σχετικά γρήγορα από την ατμόσφαιρα ενώ το διοξείδιο του άνθρακα παραμένει για περισσότερο από 100 χρόνια (π.χ. Int5).

Σύμφωνα με ιατρικές μελέτες σε Ευρώπη και Ηνωμένες Πολιτείες (π.χ. McEnally et al., 2006, Kennedy, 2007) η αιθάλη κατατάσσεται στους πιο επικίνδυνους ρύπους αφού μπορεί να προκαλέσει προβλήματα, κυρίως σε ευπαθείς ομάδες του πληθυσμού. Μέσω της αναπνοής διεισδύει στους πνεύμονες και προκαλεί επιδείνωση του άσθματος, αύξηση των αναπνευστικών συμπτωμάτων, όπως βήχας και πόνος στην αναπνοή και χρόνια βρογχίτιδα. Επίσης δημιουργεί προβλήματα στην όραση και μπορεί να επιδεινώσει καρδιολογικά προβλήματα, ενώ ενοχοποιείται και για την πρόωγη θνησιμότητα ατόμων εκτεθειμένων σε αυτήν (π.χ. Int5). Εξάλλου οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, με τους οποίους συνδέεται άμεσα η παραγωγή αιθάλης (βλ. § 2.3.1), εισέρχονται με την αναπνοή στο ανθρώπινο σώμα και μεταβολίζονται από αυτό σε χημικά είδη (epoxies), τα οποία προσκολλώνται στις πρωτεΐνες και το DNA και εμποδίζουν τις διαδικασίες κυτταρικής διαίρεσης (π.χ. Dettileux and Vandooren, 2008). Επίσης τα PAH ενοχοποιούνται για πρόκληση καρκίνου του πνεύμονα και για άλλες μορφές καρκίνου, όπως του δέρματος και της ουροδόχου κύστης (π.χ. Int6).



*Σχήμα 2.1 Το νέφος πάνω από την Αθήνα. Η ρύπανση από τα επικίνδυνα μικροσωματίδια προβλέπεται ότι θα κόβει ως το 2020 ως και τεσσερισήμισι μήνες ζωής από κάθε Έλληνα (Int9).*



**Σχήμα 2.2** Εκπομπή αιθάλης (a) από πετρελαιοκίνητο όχημα (Int7), (b) στα καυσαέρια βιομηχανικής μονάδας (Int8).

## 2.2 Μορφολογία - Φαινομενολογία μορίου αιθάλης

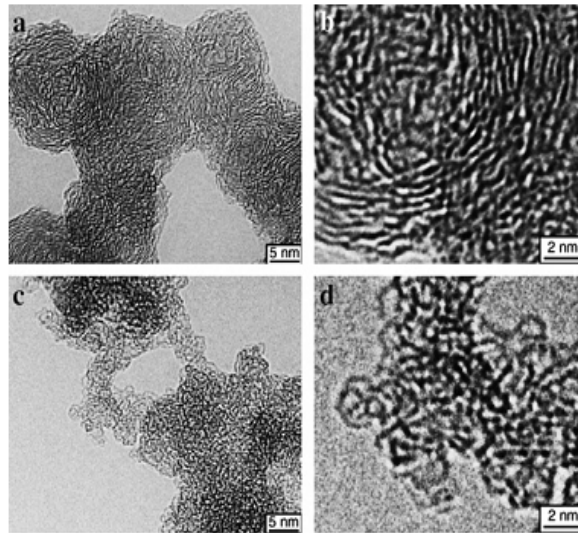
Ο όρος αιθάλη χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια ευρεία ποικιλία ανθρακωδών στερεών υλικών, τα οποία παράγονται κατά την καύση. Σε αυτά τα ανθρακώδη υλικά εμπεριέχονται σημαντικές ποσότητες υδρογόνου, καθώς και οργανικές και ανόργανες ενώσεις που προέρχονται από το καύσιμο. Οι ιδιότητες των στερεών ανθρακωδών υλικών μεταβάλλονται σημαντικά ανάλογα με τις συνθήκες της καύσης, συνεπώς μπορούν να παρατηρηθούν αρκετές διαφορετικές ποικιλίες στερεού άνθρακα. Οι κυριότερες διαφορές που παρατηρούνται εξαρτώνται από τον μηχανισμό σχηματισμού της μάζας άνθρακα, δηλαδή από το αν σχηματίζεται από μια ομογενή αντίδραση αέριας φάσης, από μία στερεή επιφάνεια η οποία εμφανίζεται στην ζώνη αντίδρασης ή κοντά σε αυτή, ή από πυρόλυση υγρής φάσης (π.χ. Glassman, 1996).

Ο καπνός που εκπέμπεται από τα συστήματα καύσης και περιέχει σωματίδια αιθάλης, έχει χαρακτηριστικό γκρι χρώμα και γίνεται εύκολα οπτικά αντιληπτός. Η πυκνότητά της αιθάλης έχει μετρηθεί στα  $1.84 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$  από τους Chloi et al., τιμή με την οποία συμφωνούν οι περισσότερες μετρήσεις (π.χ. Tree and Svensson, 2007).

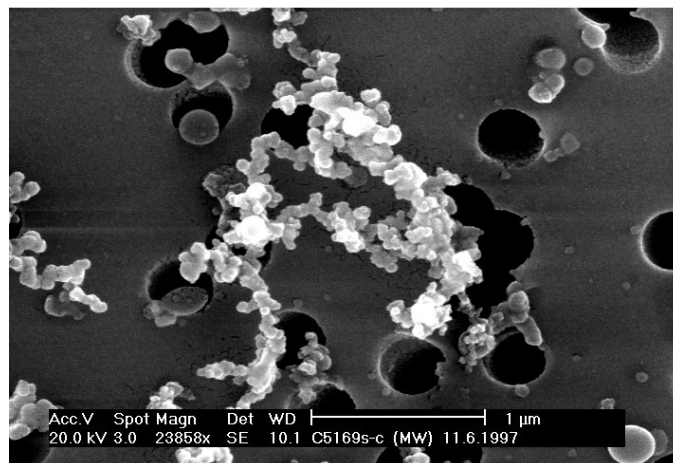
Γενικά η αιθάλη παράγεται κατά την καύση των υδρογονανθράκων ή την πυρόλυση τους σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. Kennedy, 1997). Ο σχηματισμός αιθάλης συνήθως εμφανίζεται στις πιο ενεργές περιοχές της φλόγας π.χ. στην πρωτεύουσα ζώνη καύσης, όπου το περιβάλλον είναι πλούσιο σε υδρογόνο και φτωχό σε οξυγόνο και όταν ο τοπικός λόγος C/O υπερβεί την μονάδα (π.χ. Haynes and Wagner, 1981).

Όπως έχει παρατηρηθεί με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, η αιθάλη αποτελείται από σύνολα πρωτογενών σωματιδίων, σφαιρικού ή σχεδόν σφαιρικού σχήματος, τα οποία ονομάζονται

σφαιρίδια (spherules). Τα σωματίδια αιθάλης αποτελούνται από συναθροίσεις (aggregates) αυτών των σφαιριδίων. Κάθε σφαιρίδιο αποτελεί συσσωμάτωση περίπου  $10^5 \div 10^6$  ατόμων άνθρακα. Τα μεμονωμένα σωματίδια ποικίλλουν σε εμφάνιση από συγκροτήματα (clusters) σφαιριδίων, στα οποία περιέχονται έως και 4000 σφαιρίδια, έως και αλυσίδες (chains) σφαιριδίων ακανόνιστης (fractal) δομής. Τα σφαιρίδια είναι σωματίδια τα οποία παράγονται κατά την καύση παρουσιάζουν μια κατανομή διαμέτρων στην περιοχή  $10 \div 80$  nm, με την πλειοψηφία αυτών να ανήκουν στην περιοχή  $15 \div 30$  nm (π.χ. Ταο, 2003).

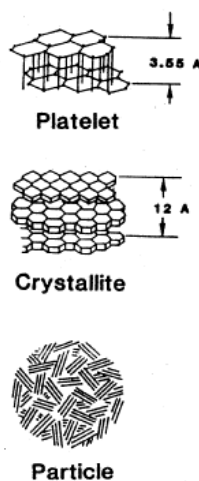


**Σχήμα 2.3** Εικόνες a και b: Μόριο αιθάλης από μηχανή diesel βαρέως φορτίου της κατηγορίας Euro IV, Εικόνες c και d: μόριο αιθάλης με πολλές ενεργές περιοχές (Kennedy, 2007).



**Σχήμα 2.4** Μεγέθυνση μορίου αιθάλης. Στο σχήμα διακρίνεται ένα συσσωμάτωμα σφαιριδίων αιθάλης, με διάμετρο της τάξης του 1 nm (Int10).

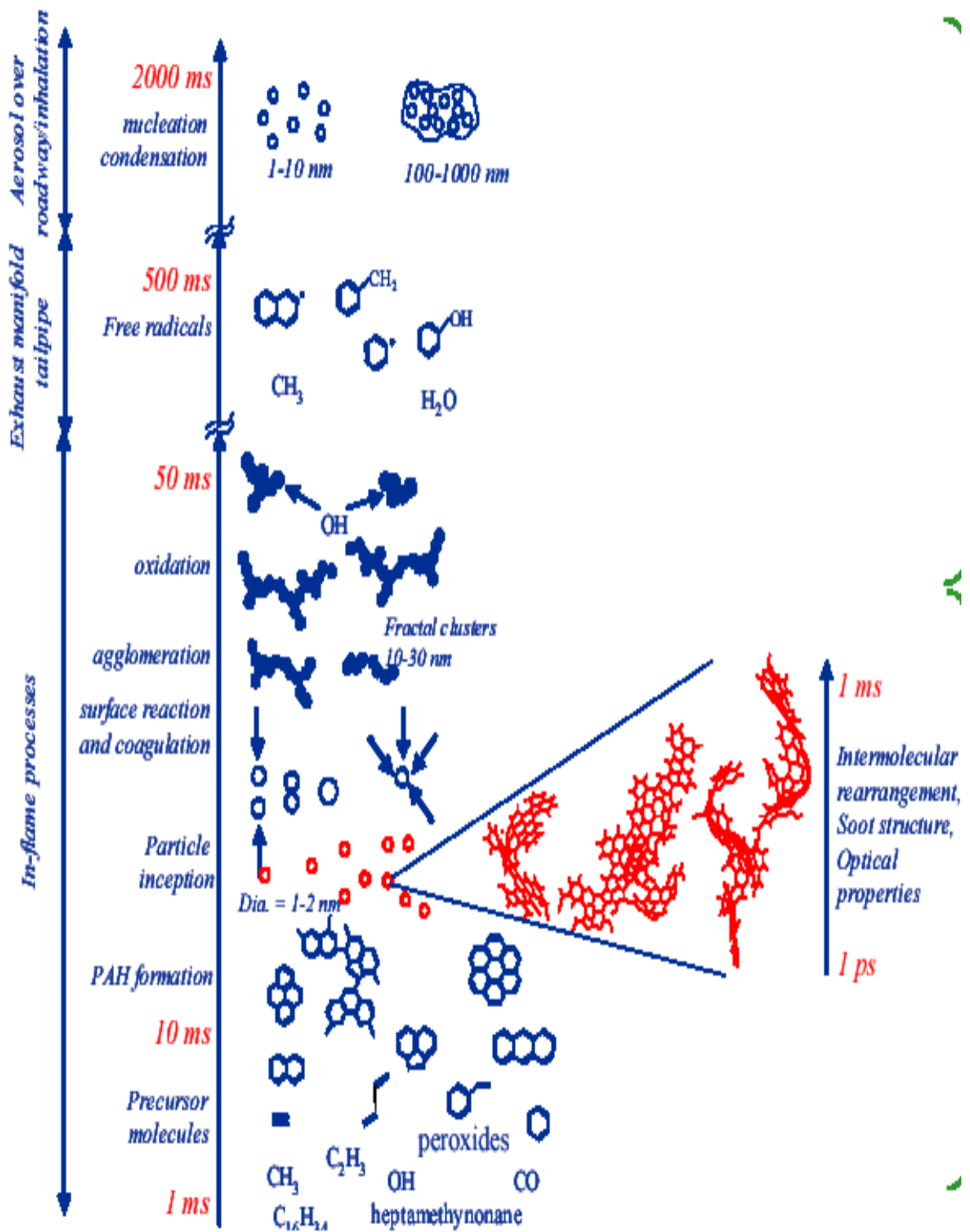
Με παρατήρηση του μορίου αιθάλης με διάθλαση ακτίνων-X (X-ray diffraction) διαπιστώνεται ότι τα άτομα άνθρακα του πρωτογενούς σφαιριδίου αιθάλης σχηματίζουν εξαγωνικές δομές, οι οποίες συνήθως ονομάζονται πετάλια (platelets), (βλ. Σχήμα 2.5). Δύο έως πέντε στρώσεις πεταλίων αποτελούν έναν κρυσταλλίτη, ενώ σε κάθε πρωτογενές σφαιρίδιο αιθάλης περιέχονται 1000 κρυσταλλίτες (π.χ. Tao, 2003).



**Σχήμα 2.5** Μικροδομή ενός σωματιδίου αιθάλης (Tao, 2003).

Ο σχηματισμός αιθάλης ξεκινά με ένα μόριο καυσίμου που περιέχει περίπου 12 με 22 άτομα άνθρακα και λόγο ατόμων H/C περίπου 2. Τα πρώτα μόρια αιθάλης που σχηματίζονται έχουν διάμετρο 1-2 nm και μάζα 2000 amu. Έπειτα αυξάνονται και ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας αλυσίδες των οποίων τα δομικά στοιχεία είναι σφαιροειδούς σχήματος διαμέτρου 10-30 nm. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.6, το μόριο αιθάλης μπορεί να φτάσει σε διάμετρο από 100 nm ως και 1000 nm. Το μόριο αιθάλης αποτελείται κυρίως από άνθρακα, ενώ άλλα στοιχεία όπως υδρογόνο και οξυγόνο βρίσκονται σε μικρότερες ποσότητες. Ένα τυπικό μόριο αιθάλης έχει κατά μάζα περιεκτικότητα σε υδρογόνο  $X_H = 0.1 - 0.2$ , η οποία μειώνεται καθώς εξελίσσεται η διαδικασία σχηματισμού (π.χ. Haynes and Wagner, 1981). Ο λόγος άνθρακα-υδρογόνου μεταβάλλεται από 2:1 για νεαρά μόρια έως 10:1 καθώς τα μόρια ‘γερνούν’ (βλ. § 2.3.3γ, επιφανειακή γήρανση).

Στο Σχήμα 2.6 φαίνεται επίσης η χρονική εξέλιξη της διαδικασίας παραγωγής αιθάλης. Οι μικρές αέριες χημικές ενώσεις που είναι υπεύθυνες για την παραγωγή αιθάλης (πχ. ακετυλένιο, βλ. § 2.3.1) δημιουργούνται σε χρονικό διάστημα 1 ms από την έναρξη της καύσης, ενώ σε 10 ms σχηματίζονται οι πολυαρωματικοί κυκλικοί υδρογονάνθρακες, οι οποίες είναι βαρύτερες και χημικά σταθερότερες χημικές ενώσεις που προκαλούν την παραγωγή αιθάλης. Η διαδικασία σχηματισμού των αλυσίδων αιθάλης έχει ολοκληρωθεί σε χρονικό διάστημα 50 ms, ενώ στη συνέχεια συμβαίνουν οι διαδικασίες σύμπτυξης και συνάθροισης των μορίων αιθάλης οι οποίες ολοκληρώνονται μετά την έλευση 2000 ms περίπου. Στο Σχήμα 2.7 φαίνεται η χρονική αλληλουχία των διαδικασιών σχηματισμού αιθάλης σε πετρελαιοκινητήρα.



Σχήμα 2.6 Η διαδικασία σχηματισμού του μορίου αιθάλης σε κλίμακα χρόνου και χώρου.

Διαδικασία	Χρονική Κλίμακα / Χρονικό Στάδιο
Σχηματισμός Προπομπών / Πυρηνοποίηση	~ λίγα msec
Σύμπτυξη	~ 0.05 msec μετά την τοπική πυρηνοποίηση
Σχηματισμός Αλυσίδων	Αφού σταματήσει η σύμπτυξη
Σχηματισμός Μορίων Σφαιρικής Δομής	~ λίγα msec μετά την σύμπτυξη
Κατανάλωση Προπομπών	~ 0.2 msec μετά την πυρηνοποίηση
Συγκρούσεις Μορίων	~ λίγα msec μετά την πυρηνοποίηση
Οξειδωση Μορίων	~ 4 msec
Ολοκλήρωση Κύκλου Καύσης	3-4 msec
Επικαθίσεις Υδρογονανθράκων	Κατά τις φάσεις της εκτόνωσης και της εξαγωγής των καυσαερίων

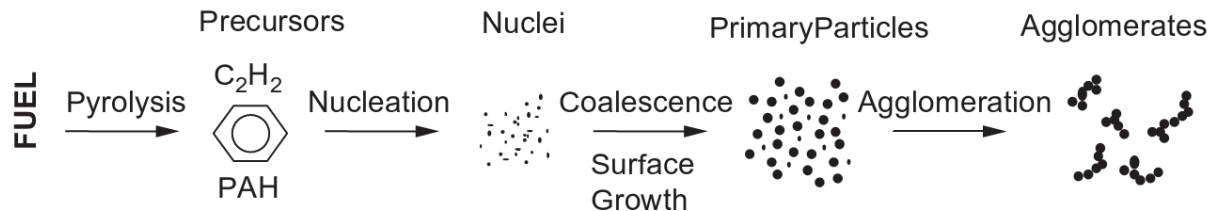
**Σχήμα 2.7** Χρονική κλίμακα των σταδίων παραγωγής αιθάλης σε πετρελαιοκινητήρα (Ταο, 2003)

Το αερόλυμα αιθάλης που σχηματίζεται (διασκορπισμένα στερεά σωματίδια εντός του αερίου) μπορεί να χαρακτηριστεί:

- α) Από την ολική ποσότητα της συμπυκνωμένης ποσότητας αιθάλης, η οποία εκφράζεται συνήθως σαν το κλάσμα όγκου αιθάλης προς τον ολικό όγκο  $V_f$  ( $\text{cm}^3 \text{ soot}/\text{cm}^3$ ) και συνδέεται με τα στάδια αύξησης του μεγέθους αιθάλης (Soot Volume Fraction)
- β) Από το κλάσμα μάζας αιθάλης  $m_f$  ( $\text{kg soot}/\text{kg}$ ), το οποίο ισούται με το πηλίκο της μάζας των στερεών σωματιδίων αιθάλης προς την συνολική μάζα του αερολύματος (Mass Fraction)
- γ) Από τον αριθμό σωματιδίων ανά μονάδα όγκου  $N$  ( $\text{cm}^{-3}$ ), ο οποίος σχετίζεται με τα στάδια γέννησης των μορίων αιθάλης (Soot Number Density)
- δ) Από το μέγεθος των σωματιδίων, πχ. την μέση διάμετρο της κατανομής τους  $d_p$  (cm).



Τα παραπάνω μεγέθη είναι μεταξύ τους εξαρτημένα μέσω της σχέσης που ισχύει για σφαιρικά σωματίδια  $V_f = \frac{\pi}{6}Nd_p^3$  (π.χ. Haynes and Wagner, 1981).



**Σχήμα 2.8** Σχηματικό διάγραμμα των σταδίων σχηματισμού αιθάλης (Tree and Svensson, 2007).

Στο Σχήμα 2.8 παρουσιάζονται συνοπτικά τα στάδια παραγωγής αιθάλης. Κατά το στάδιο της πυρηνοποίησης (Nucleation), εμφανίζονται τα πρώτα στερεά σωματίδια αιθάλης (Nuclei), τα οποία είναι σχετικά μικρά ( $d < 2$  nm), γιατί ο ρυθμός σχηματισμού τους είναι πολύ μεγάλος και δεν προλαβαίνουν να μεγεθυνθούν. Τα πρώτα στερεά σωματίδια παράγονται από αντιδράσεις συμπίκνωσης που συμβαίνουν μεταξύ των αέριων προπομπών αιθάλης (κυρίως C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> και PAH), τα οποία εμφανίζονται κατά την πυρόλυση των μορίων του καυσίμου.

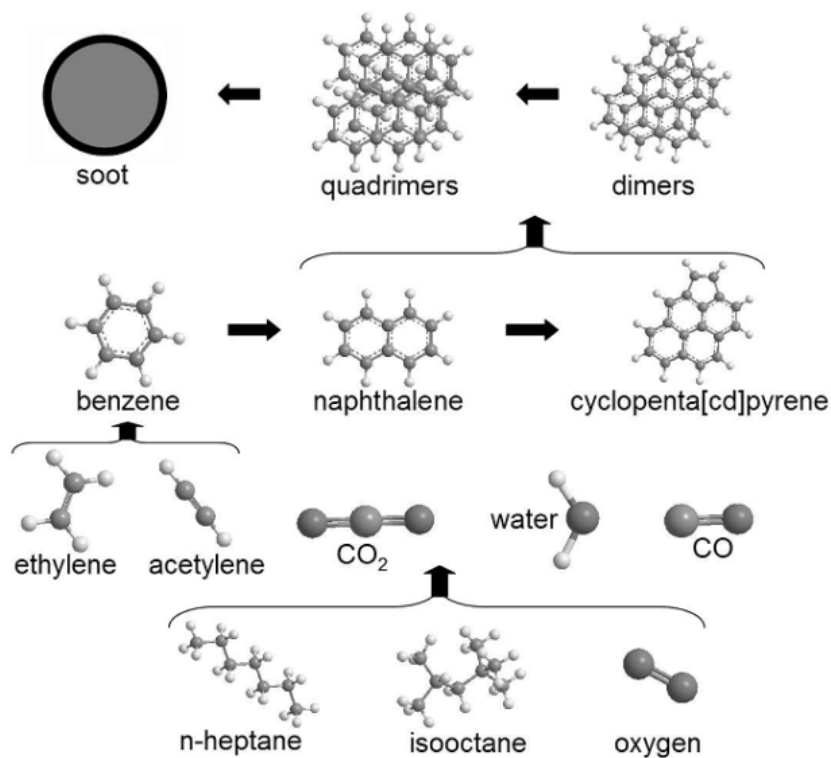
Ακολουθεί το στάδιο της αύξησης του μεγέθους των μικρών στερεών μορίων αιθάλης. Σε αυτό το στάδιο περιλαμβάνονται τόσο η διαδικασία επιφανειακής αύξησης (Surface Growth) όσο και η σύμπτυξη (Coalescence) και συνάθροιση (Aggregation ή Agglomeration) των σωματιδίων. Η επιφανειακή αύξηση είναι η διαδικασία μέσω της οποίας παράγεται το μεγαλύτερο μέρος του στερεού υλικού. Ελέγχεται από χημικούς μηχανισμούς και περιλαμβάνει την προσκόλληση συστατικών αέριας φάσης στην επιφάνεια των σωματιδίων και την ενσωμάτωσή τους στην σωματιδιακή κατάσταση. Από την άλλη πλευρά, η σύμπτυξη και η συνάθροιση είναι φυσικές διαδικασίες, κατά τις οποίες τα στερεά μόρια αιθάλης συμπτκνώνονται σχηματίζοντας νέα μεγαλύτερα μόρια ή συναθροίζονται σχηματίζοντας δομές που θυμίζουν αλυσίδα ακανόνιστου (fractal) σχήματος.

Η αύξηση του μεγέθους (π.χ. της διαμέτρου -  $d_p$ ) ενός μορίου αιθάλης οφείλεται τόσο στην επιφανειακή του αύξηση όσο και στην σύμπτυξη και συνάθροισή του. Οι αντιδράσεις αύξησης της επιφάνειας οδηγούν σε αύξηση της ποσότητας αιθάλης ( $V_f$ ), ενώ ο αριθμός των σωματιδίων ( $N$ ) παραμένει αμετάβλητος. Το αντίθετο συμβαίνει με την διαδικασία της θρόμβωσης (βλ. § 2.3.4) όπου τα σωματίδια συγκρούονται και συνενώνονται, μειώνοντας το  $N$  ενώ το  $V_f$  παραμένει σταθερό.

Τα στάδια της γέννησης και της μεγέθυνσης των σωματιδίων συνιστούν την διαδικασία σχηματισμού αιθάλης. Σε κάθε στάδιο του σχηματισμού μπορεί να λάβει χώρα η χημικά ελεγχόμενη διαδικασία της οξειδωσης. Κατά την οξειδωση τόσο τα μόρια αιθάλης όσο και οι

προπομποί της καίγονται με την παρουσία οξειδωτικών συστατικών και σχηματίζονται αέρια προϊόντα, όπως CO<sub>2</sub> και CO. Συνεπώς η καθαρή εκπομπή αιθάλης εξαρτάται από το ισοζύγιο των διαδικασιών σχηματισμού και οξείδωσης.

Τα παραπάνω γενικά στάδια παραγωγής αιθάλης, παρουσιάζονται και στο Σχήμα 2.9, το οποίο δείχνει συνοπτικά όλη την διαδικασία σχηματισμού αιθάλης από το καύσιμο ως το πρώτο μόριό της. Το κανονικό επτάνιο είναι το χημικό είδος που χρησιμοποιείται για να προσομοιώσει το πετρέλαιο κίνησης και το ισοοκτάνιο αντιπροσωπεύει την κηροζίνη, καύσιμο των αεροπορικών κινητήρων. Η καύση τους με το οξειδωτικό μέσο, που στο σχήμα παριστάνεται με το οξυγόνο, έχει ως προϊόντα CO<sub>2</sub> και νερό. Η ύπαρξη του CO στο σχήμα υποδηλώνει την ατελή καύση κατά την οποία συχνότερα παράγεται αιθάλη. Η αντίδραση των προϊόντων της καύσης με τις αέριες ενώσεις C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (ακετυλένιο) και C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (αιθυλένιο) σχηματίζουν το πρώτο κυκλικό μόριο βενζολίου (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), από το οποίο προκύπτουν οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες ναφθαλίνη (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) και πυρένιο (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>). Αυτοί πολυμερίζονται, δηλαδή ενώνονται σχηματίζοντας νέα μόρια με μεγαλύτερο μοριακό βάρος, και με αυτήν την διαδικασία σταδιακά γίνεται η μετάβαση από την αέρια στην στερεή φάση.



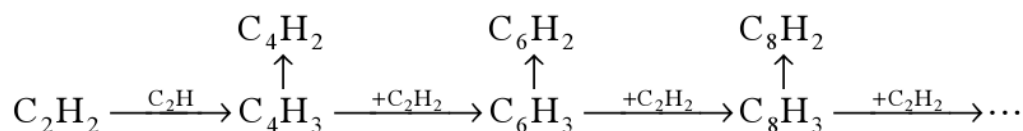
**Σχήμα 2.9** Παραστατική απεικόνιση της διαδικασίας σχηματισμού αιθάλης (Blanquart, 2008).

## 2.3 Διεργασίες Σχηματισμού Αιθάλης

### 2.3.1 Προπομποί (precursors) αιθάλης- HACA

Πολλές υποθέσεις έχουν γίνει σχετικά με την διαδικασία έναρξης σχηματισμού αιθάλης. Πολυίνες, ιόντα και πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες έχουν προταθεί ως οι αέριες χημικές ενώσεις από τις οποίες σχηματίζονται τα μόρια αιθάλης.

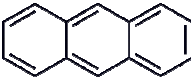
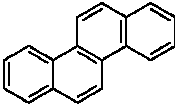
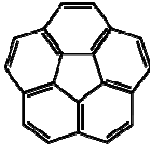
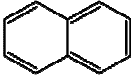
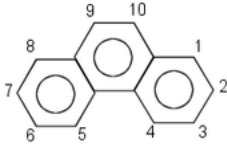
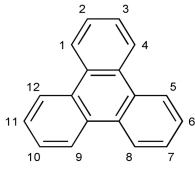
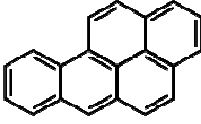
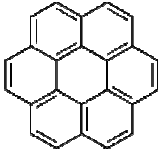
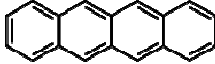
Σύμφωνα με την θεωρία των πολυινών (ή αλλιώς πολυακετυλενίων), η έναρξη σχηματισμού αιθάλης προκαλείται από ένα μόριο ακετυλενίου, πάνω στο οποίο προσκολλώνται ακετυλένια ή άλλες αέριες χημικές ενώσεις, σχηματίζοντας με αυτόν τον τρόπο μεγαλύτερα γραμμικά μόρια. Όσο προχωράει η διαδικασία προσκολλώνται τα μεγάλα γραμμικά μόρια που έχουν σχηματιστεί αντιδρούν μεταξύ τους και σχηματίζουν όλο μεγαλύτερες αλυσίδες, οι οποίες ονομάζονται πολυίνες (βλ. Σχήμα 2.10). Από την ένωση των πολυινών σχηματίζεται σε κάποιο στάδιο της διαδικασίας το πρώτο στερεό σωματίδιο αιθάλης, χωρίς να έχει μεσολαβήσει ο σχηματισμός μορίων κυκλικής δομής (π.χ. Tao, 2003).

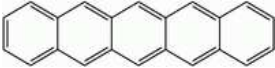

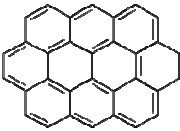


**Σχήμα 2.10** Η διαδικασία σχηματισμού των πολυινών (Tao, 2003).

Η θεωρία των ιόντων μελετά την συσχέτιση μεταξύ της έναρξης σχηματισμού αιθάλης και της ύπαρξης ιόντων στις φλόγες. Έχουν γίνει μελέτες (π.χ. Calcote et al.) σύμφωνα με τις οποίες εντοπίζονται ιόντα στην περιοχή της φλόγας όπου παράγεται η αιθάλη, αμέσως πριν την παρατήρηση των πρώτων ορατών μορίων αιθάλης. Όμως μελέτες σε φλόγες προανάμιξης έδειξαν ότι τα υψηλά επίπεδα ιονισμού είναι μάλλον αποτέλεσμα του σχηματισμού των μορίων αιθάλης, και όχι προπομπός τους (π.χ. Haynes and Wagner, 1981), άρα χρειάζονται εκτενέστερες έρευνες για την επιβεβαίωση της θεωρίας των ιόντων.

Οι περισσότερες πειραματικές αλλά και θεωρητικές μελέτες συμφωνούν ότι οι κύριοι αέριοι προπομποί της αιθάλης είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (π.χ. Frenklach, 2002). Τα PAH (βλ. Σχήμα 2.11) είναι χημικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους που παρουσιάζουν τόσο κινηματική σταθερότητα όσο και ανθεκτικότητα σε αντιδράσεις διάσπασης (π.χ. Haynes and Wagner, 1981). Αποτελούνται από δακτυλίους συνήθως 5 ή 6 ατόμων άνθρακα. Ένα μικρό μόριο PAH αποτελείται από μέχρι 6 δακτυλίους, ενώ περισσότεροι αρωματικοί δακτύλιοι συνιστούν ένα μεγάλο PAH (π.χ. Int12). Οι αρωματικοί πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες σχηματίζονται όταν η οξειδωση των υδρογονανθράκων είναι ατελής και όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι καρκινογόνοι.

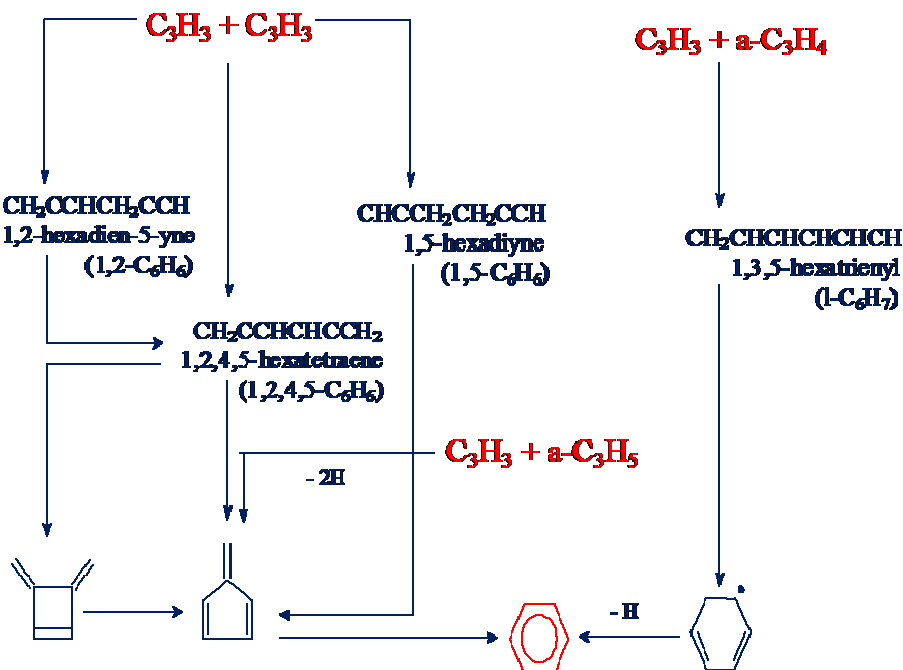
Τύπος	Όνομα (IUPAC)	Δομή	Μοριακό Βάρος (g/mole)
$C_{14}H_{10}$	Ανθρακένιο (Anthracene)		178.23
$C_{18}H_{12}$	Χρυσένιο (Chrysene)		228.28
$C_{20}H_{10}$	Κορανουλένιο (Corannulene)		250.29
$C_{10}H_8$	Ναφθαλένιο (Naphthalene)		128.17
$C_{14}H_{10}$	Φαινανθρένιο (Phenanthrene)		178.23
$C_{18}H_{12}$	Τριφαινύλιο (Triphenylene)		228.29
$C_{20}H_{12}$	Βενζο[α]πυρένιο (Benzo[a]pyrene)		252.31
$C_{24}H_{12}$	Κορονένιο (Coronene)		300.35
$C_{18}H_{12}$	Τετρακένιο (Tetracene)		228.29

$C_{22}H_{14}$	Πεντακένιο (Pentacene)		278.36
$C_{16}H_{10}$	Πυρένιο (Pyrene)		202.25
$C_{32}H_{14}$	Οβαλένιο (Ovalene)		398.45

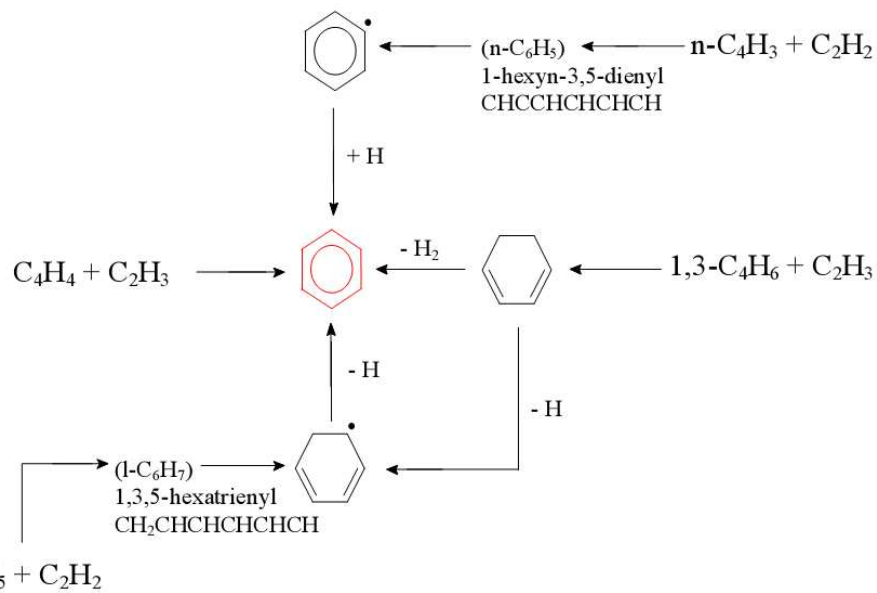
**Σχήμα 2.11** Χαρακτηριστικοί πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Το εύλογο ερώτημα που προκύπτει είναι πως δημιουργείται σε μια φλόγα οποιουδήποτε καυσίμου, ο πρώτος αρωματικός δακτύλιος. Ο αρωματικός υδρογονάνθρακας με τους λιγότερους άνθρακες είναι το βενζόλιο ( $C_6H_6$ ), το οποίο αποτελείται από έναν αρωματικό δακτύλιο και συμβολίζεται με  $A_1$ . Αντίστοιχα κάθε πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας συμβολίζεται με  $A_i$ , όπου  $i$  ο αριθμός δακτυλίων που τον αποτελούν.

Πολλές στοιχειώδεις αντιδράσεις έχουν προταθεί για τον σχηματισμό των πρώτων αρωματικών δακτυλίων. Οι κυριότερες χημικές οδοί που οδηγούν στον σχηματισμό του βενζολίου φαίνονται στα Σχήματα 2.12 και 2.13.



**Σχήμα 2.12** Σχηματισμός βενζολίου από αντιδράσεις με χημικά είδη με 3 άνθρακες (Lindstedt and Skevis, 2000)

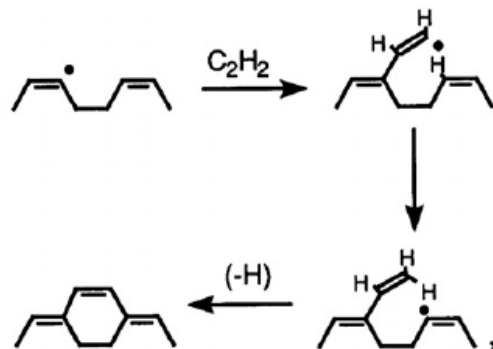


**Σχήμα 2.13** Σχηματισμός βενζολίου από αντιδράσεις με χημικά είδη με 4 άνθρακες (Lindstedt and Skevis, 2000).

Επειδή ο σχηματισμός των πρώτων κυκλικών μορίων είναι σημαντικά πιο αργός από τις επόμενες φάσεις ανάπτυξης της αιθάλης, είναι αυτός που καθορίζει τον συνολικό ρυθμό παραγωγής αιθάλης (π.χ. Glassman, 1988).

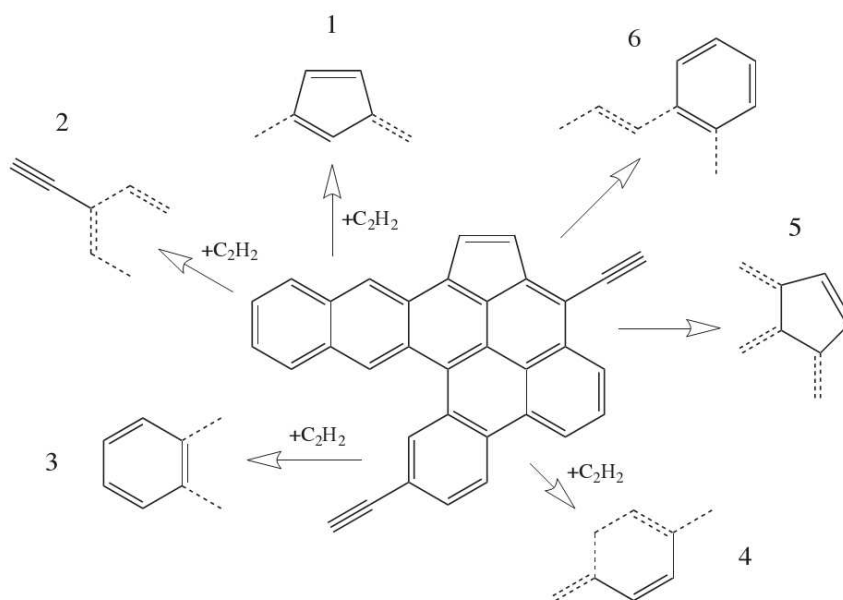
Ο επικρατέστερος μηχανισμός αύξησης του μεγέθους του αρωματικού δακτυλίου που σχηματίζεται ονομάζεται HACA (Hydrogen abstraction Acetylene Addition) και αποτελείται από τα εξής βήματα (π.χ. Frenklach, 2002), (βλ. Σχήμα 2.14):

- Ένα άτομο υδρογόνου (H) αποσπάται από τον αντιδρώντα αρωματικού υδρογονάνθρακα και σχηματίζεται ένα αέριο μόριο υδρογόνου ( $H_2$ ) και μια ενεργή περιοχή (radical site), σύμφωνα με την αντίδραση  $A_i + H = A_i + H_2$ .
- Ένα αέριο μόριο ακετυλενίου ( $C_2H_2$ ) προστίθεται στην σχηματιζόμενη ενεργή περιοχή, δηλαδή  $A_i + C_2H_2 = \text{προϊόντα}$ .



**Σχήμα 2.14** Μηχανισμός αύξησης HACA, (Frenklach, 2002).

Το πρώτο βήμα ενεργοποιεί το μόριο για περαιτέρω αύξηση μετατρέποντας το σε ρίζα, ενώ η δεύτερη αντίδραση συντελεί στην αύξηση του μορίου εφόσον είναι αντιστρεπτή, δηλαδή μπορεί να δημιουργήσει άτομο H ως προϊόν ( $A_i + C_2H_2 = \text{προϊόντα} + H$ ). Όταν αυτή η αντίδραση δεν μπορεί πλέον να αντιστραφεί δημιουργούνται ιδιαίτερος σταθερά αρωματικά μόρια, γνωστά ως stabilomers. Η αντιστρεψιμότητα αυτής της αντίδρασης είναι το κλειδί του μοντέλου HACA, από το οποίο προκύπτει ότι ανάμεσα σε πολλές αντιδράσεις αυτή που επικρατεί δεν είναι η πιο απλή, αλλά αυτή με την μικρότερη θερμοδυναμική αντίσταση.



**Σχήμα 2.15** Πιθανή διαδικασία σχηματισμού σταθερότερου μορίου μέσω της προσθήκης ακετυλενίου σε μία ενεργή περιοχή (Blanquart, (2008).

Τα πρώτα στάδια της πυρόλυσης του καυσίμου είναι καθοριστικά για την πρόοδο της διαδικασίας σχηματισμού αιθάλης. Εάν ο αρωματικός δακτύλιος παραμείνει άθικτος, επιτυγχάνεται μεγαλύτερος βαθμός μετατροπής του αρχικού υδρογονάνθρακα σε αιθάλη, ενώ αν ο δακτύλιος σπάσει ο ρυθμός σχηματισμού αιθάλης επιβραδύνεται (π.χ. Haynes and Wagner, 1981). Επιπλέον έχει μετρηθεί ότι ρυθμός σχηματισμού του πρώτου και του δεύτερου δακτυλίου είναι σημαντικά μικρότερος από τον ρυθμό μεγέθυνσης των μεγαλύτερων αρωματικών μορίων. Συνεπώς η σχετικά αργή διαδικασία σχηματισμού των αρχικών αρωματικών δακτυλίων ελέγχει τον συνολικό ρυθμό σχηματισμού αιθάλης και καθορίζει την ποσότητα αιθάλης που παράγεται (π.χ. Tree and Svensson, 2007).

Από την κινηματική ανάλυση του μοντέλου HACA υπό διαφορετικές συνθήκες (σωλήνες κρουστικού κύματος υψηλής θερμοκρασίας, στρωτές φλόγες προανάμιξης) προκύπτει ότι η αύξηση του μεγέθους των αρωματικών μορίων εξαρτάται από τις συγκεκριμένες τοπικές συνθήκες που επικρατούν κάθε χρονική στιγμή, οι οποίες με την σειρά τους εξαρτώνται από

πολλούς παράγοντες: θερμοκρασία, συγκέντρωση οξυγόνου και ασετιλίνης, οξειδωτικές συνθήκες.

Παράλληλα και ανταγωνιστικά με την αύξηση του μεγέθους των αρωματικών ενώσεων λαμβάνει χώρα και οξείδωσή τους. Η οξείδωση των αρωματικών ριζών γίνεται κυρίως με μόρια οξυγόνου και δευτερευόντως με OH, κατά την πρώτη φάση της αύξησης του μεγέθους τους (phenyl stage). Έπειτα η περιεκτικότητα σε O<sub>2</sub> μειώνεται και ευνοείται η ανάπτυξή τους. Είναι αξιοσημείωτο ότι παρότι το OH έχει μικρή συμμετοχή στην οξείδωση των πρώτων αρωματικών μορίων, όπως θα αναλυθεί και παρακάτω, είναι το κύριο οξειδωτικό μέσο των μορίων αιθάλης, εφόσον αυτά έχουν σχηματιστεί (π.χ. Frenklach, 2002).

### 2.3.2 Πυρηνοποίηση (Nucleation) μορίων αιθάλης

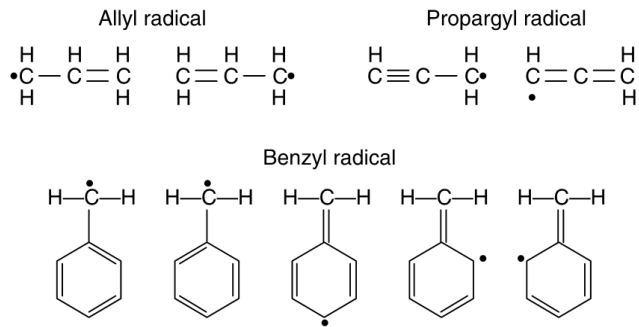
Πυρηνοποίηση ή έναρξη σχηματισμού σωματιδίων αιθάλης (Soot Particle Inception) ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία δημιουργούνται στερεά μόρια από τα αντιδρώντα αέριας φάσης. Οι θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνει χώρα η πυρηνοποίηση κυμαίνονται από 1300 ως 1600K (π.χ. Tree and Svensson, 2007).

Η μετάβαση από αέρια χημικά είδη σε στερεά μόρια είναι μάλλον το λιγότερο κατανοητό τμήμα της διαδικασίας δημιουργίας αιθάλης. Η 'ιδέα' είναι ότι οι αρωματικοί πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες (PAH) όταν φτάσουν κάποιο ορισμένο μέγεθος συγκρούονται μεταξύ τους και ενώνονται σχηματίζοντας μεγαλύτερα PAH. Ταυτόχρονα τα μεμονωμένα PAH όλο και μεγαθύνονται με χημικές αντιδράσεις μοριακής αύξησης. Από αυτά τα συμπλέγματα πολλών PAH προκύπτουν τα πρώτα μόρια στερεής φάσης (nuclei) (π.χ. Frenklach, 2002). Αυτά τα μικρά στερεά μόρια δεν συνεισφέρουν σημαντικά στην συνολικά παραγόμενη ποσότητα αιθάλης, επηρεάζουν όμως σε μεγάλο βαθμό την παραγωγή αιθάλης, αφού σχηματίζουν τις ενεργές περιοχές που παίζουν πρωτεύοντα ρόλο στην διαδικασία της επιφανειακής αύξησης (βλ. 2.3.3α).

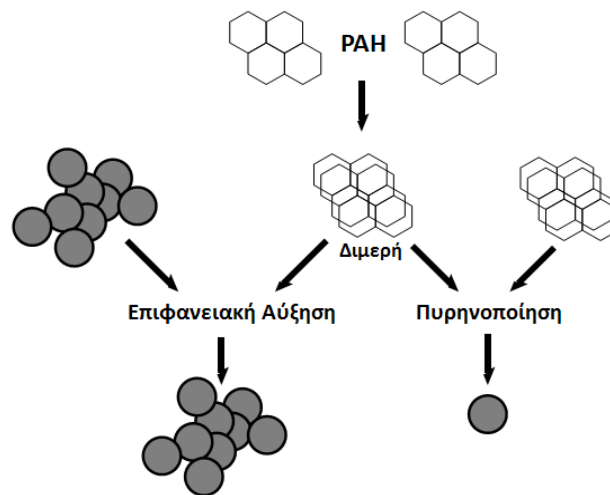
Τα PAH που φαίνεται να έχουν τον πρωτεύοντα ρόλο στον σχηματισμό αιθάλης είναι οι ηλεκτρονιακά-σταθεροποιημένες ρίζες PAH (resonantly-stabilized). Έτσι ονομάζονται τα PAH που έχουν την ίδια δομή ατόμων C και H, αλλά διαφέρουν ως προς την θέση της ρίζας και των δεσμών C-C μεγαλύτερης τάξης. Οι ηλεκτρονιακά-σταθεροποιημένες ρίζες PAH (βλ. Σχήμα 2.15) είναι πολύ πιο σταθερές θερμοδυναμικά ενώσεις από τα υπόλοιπα PAH, οπότε οξειδώνονται με μικρότερους ρυθμούς με το O<sub>2</sub> και διαχωρίζονται σε μικρότερα μόρια πολύ πιο δύσκολα. Αφού λοιπόν οι ηλεκτρονιακά-σταθεροποιημένες ρίζες PAH έχουν μικρότερους ρυθμούς καταστροφής αποτελούν τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες που κυρίως συσσωρεύονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις και παίζουν τον σημαντικότερο ρόλο στον σχηματισμό ακόμα μεγαλύτερων PAH και κατ' επέκταση αιθάλης (π.χ. McEnally et al., 2006).

Η πυρηνοποίηση συνεισφέρει λιγότερο από 5% στην συνολική μάζα παραγόμενης αιθάλης, αλλά είναι η διαδικασία που καθορίζει τον αριθμό των δημιουργούμενων μορίων. Επιπλέον είναι ενδεικτική του σημείου της φλόγας όπου λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός αιθάλης (π.χ. Skevis, 1996).





**Σχήμα 2.16** Οι ηλεκτρονικά-σταθεροποιημένες (*resonantly-stabilized*) ρίζες PAH έχουν διαφορετικούς ηλεκτρονιακούς σχηματισμούς που αντιστοιχούν σε μια πυρηνική δομή (McEnally *et al.*, 2006).



**Σχήμα 2.17** Πυρηνοποίηση και Επιφανειακή Αύξηση πολυμερών PAH (Blanquart, 2008).

### 2.3.3 Επιφανειακές αντιδράσεις

Εφόσον δημιουργηθούν τα πρώτα μόρια αιθάλης λαμβάνουν χώρα επιφανειακές αντιδράσεις που αυξάνουν το μέγεθος τους, ή το μειώνουν (οξειδωση). Ο μηχανισμός των επιφανειακών αντιδράσεων είναι ο εξής. Η επιφάνεια του μορίου αιθάλης μοιάζει με την άκρη ενός μεγάλου μορίου PAH αποτελούμενη από δεσμούς C-H. Απόσπαση των ατόμων H δημιουργεί ενεργές περιοχές (*active sites*), πάνω στις οποίες προσκολλώνται μέσω χημικών αντιδράσεων αέριες ουσίες, οι οποίες είτε αυξάνουν την επιφάνεια του μορίου (πχ. ακετυλένιο) είτε την μειώνουν δεσμεύοντας άνθρακες (OH και O<sub>2</sub>). Μέσω των επιφανειακών αντιδράσεων αυξάνεται ή

μειώνεται η μάζα του μορίου αιθάλης, ενώ ο αριθμός των μορίων αιθάλης παραμένει αμετάβλητος.

### **2.3.3α Επιφανειακή αύξηση (Surface Growth)**

Επιφανειακή αύξηση ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία προστίθεται μάζα στην επιφάνεια ενός μορίου αιθάλης. Δεν υπάρχει σαφής διάκριση μεταξύ του τέλους της πυρηνοποίησης και της αρχής της επιφανειακής αύξησης, αλλά οι δύο διαδικασίες συμβαίνουν παράλληλα.

Κατά την διάρκεια της επιφανειακής αύξησης, προσκολλώνται στις ενεργές περιοχές της επιφάνειας του μορίου αιθάλης υδρογονάνθρακες που βρίσκονται στην αέρια φάση. Η αέρια χημική ένωση που συνηθέστερα συμμετέχει σε αυτήν τη διαδικασία είναι το ακετυλένιο (π.χ. Frenklach, 2002). Η επιφανειακή αύξηση συνεχίζεται καθώς τα μόρια αιθάλης απομακρύνονται από την κύρια ζώνη αντίδρασης προς ψυχρότερες περιοχές της φλόγας, καθώς επίσης και σε περιοχές όπου η συγκέντρωση υδρογονανθράκων είναι μικρότερη από το όριο σχηματισμού αιθάλης (Inception Soot Limit, βλ. §2.1.5γ) (π.χ. Tree and Svensson, 2007).

Ο ρυθμός επιφανειακής αύξησης εξαρτάται από την συγκέντρωση αέριων προπομπών ειδών, π.χ. σε περιβάλλον πλούσιο σε ακετυλένιο είναι πολύ έντονος, και από τον αριθμό των ενεργών περιοχών στην επιφάνεια των μορίων αιθάλης (π.χ. Kennedy, 1997). Προφανώς ο ρυθμός επιφανειακής αύξησης είναι μεγαλύτερος για μικρότερα μόρια, εφόσον αυτά έχουν περισσότερες ενεργές περιοχές.

Με την διαδικασία της επιφανειακής αύξησης, αυξάνεται το κλάσμα μάζας της αιθάλης ενώ ο αριθμός των σωματιδίων αιθάλης παραμένει σταθερός. Επειδή το μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας αιθάλης προστίθεται κατά την επιφανειακή αύξηση, η χρονική διάρκεια αυτής της διαδικασίας επηρεάζει σημαντικά την συνολικά παραγόμενη ποσότητα αιθάλης.

### **2.3.3β Οξείδωση (Oxidation)**

Η παραπάνω διαδικασία μπορεί να συμβεί και αντίστροφα, δηλαδή υλικό από την επιφάνεια του μορίου μπορεί να αποσπαστεί και να επιστρέψει στην αέρια φάση (π.χ. Haynes and Wagner, 1981), μειώνοντας έτσι το μέγεθος του μορίου αιθάλης. Αυτή η διαδικασία μετατροπής του άνθρακα των υδρογονανθράκων σε προϊόντα της καύσης ονομάζεται οξείδωση και μπορεί να συμβεί κάθε χρονική στιγμή της διαδικασίας σχηματισμού αιθάλης. Όταν ένα άτομο άνθρακα οξειδωθεί σε CO ή σε CO<sub>2</sub>, δεν μπορεί πια να σχηματισθεί από αυτό μόριο αιθάλης, ακόμα και αν εισέλθει σε ζώνη πλούσια σε καύσιμο (π.χ. Tree and Svensson, 2007). Η οξείδωση της αιθάλης γίνεται κυρίως με OH σε στοιχειομετρικές ή πλούσιες φλόγες καυσίμου. Στην περίπτωση φτωχής καύσης η αιθάλη οξειδώνεται και με OH και με O<sub>2</sub> (π.χ. Tree and Svensson, 2007). Επίσης οξείδωση με O<sub>2</sub> συμβαίνει σε περιοχές μακριά από την φλόγα, όπου επικρατεί χαμηλή θερμοκρασία (π.χ. Kennedy, 1997).

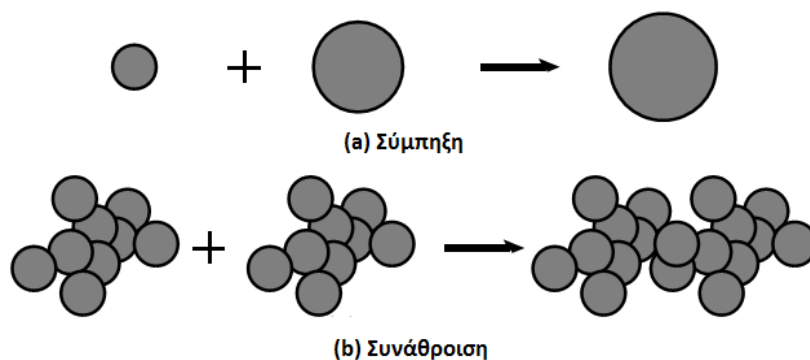
### 2.3.3γ Επιφανειακή γήρανση (Surface Aging)

Όσο προχωράει η διαδικασία της επιφανειακής αύξησης ο ρυθμός της όλο και ελαττώνεται γιατί μειώνεται τόσο η συγκέντρωση των ελεύθερων ατόμων H του περιβάλλοντος, η οποία αποτελεί κινητήρια δύναμη της διαδικασίας όσο και ο αριθμός των διαθέσιμων ενεργών περιοχών. Σε αυτήν την περίπτωση λέμε ότι το μόριο αιθάλης υφίσταται επιφανειακή γήρανση (π.χ. Frenklach, 2002).

### 2.3.4 Θρόμβωση (Coagulation)

Η διαδικασία της θρόμβωσης αναπαριστά την σύγκρουση μεταξύ δύο μορίων αιθάλης. Κατά την θρόμβωση των μορίων αιθάλης, το μέγεθός τους αυξάνεται και ο αριθμός τους μειώνεται, χωρίς να μεταβάλλεται η συνολική ποσότητα αιθάλης. Ο ρυθμός της θρόμβωσης είναι συνάρτηση του μεγέθους και του σχήματος των συγκρουόμενων μορίων.

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, τα μόρια αιθάλης όταν σχηματίζονται θεωρούνται σφαιρικού σχήματος. Η περίπτωση όπου το ενιαίο μόριο που προκύπτει από την ένωση των αρχικών είναι σφαιρικό ονομάζεται σύμπληξη (Coalescence). Όταν τα πατρικά μόρια διατηρούν το σχήμα τους, τότε το μόριο αιθάλης που σχηματίζεται είναι ένα συνονθύλευμα ακανόνιστου (fractal) σχήματος. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται συνάθροιση (Aggregation). Προφανώς η συνένωση αυτών των μορίων δημιουργεί μεγαλύτερα μόρια αιθάλης ακανόνιστου σχήματος (aggregates) σε δομές που θυμίζουν αλυσίδα. Το μέγεθος ενός aggregate μορίου, εξαρτάται από τον αριθμό ( $n$ ) σφαιρικών μορίων που το αποτελούν και είναι ανάλογο του  $n^{1/D_f}$ , όπου  $D_f$  η κλασματική διάσταση του μορίου. Η τιμή του  $D_f$  κυμαίνεται από 1.6 έως 3.0 (π.χ. Blanquart, 2008).



**Σχήμα 2.18** Οι δύο διαδικασίες θρόμβωσης: (a) Σύμπληξη και (b) Συνάθροιση

Υπάρχουν διάφορες προτάσεις που εξηγούν την κλασματική (fractal) μορφή που παίρνει η αιθάλη κατά την διαδικασία της συνάθροισης. Η πρώτη θεωρεί τα μόρια σαν υγρές σταγόνες που μπορούν να ενωθούν πλήρως όταν είναι μικρού μεγέθους αλλά δεν έχουν αρκετό χρόνο, όταν το μόριο αιθάλης είναι μεγαλύτερο, ώστε να σχηματίσουν σφαιρική δομή. Η δεύτερη άποψη είναι ότι οι διαδικασίες της επιφανειακής αύξησης και της θρόμβωσης συμβαίνουν ταυτόχρονα και ότι η κλασματική (fractal) δομή προκύπτει όταν η επιφανειακή αύξηση σταματήσει λόγω γήρανσης του μορίου. Κατά την τρίτη θεώρηση το σφαιρικό σχήμα του μορίου αιθάλης επηρεάζεται από το μέγεθος του μορίου και από τον ρυθμό επιφανειακής αύξησης του. Μόνο όταν αυτός είναι επαρκώς γρήγορος τα μόρια που συνενώνονται προλαβαίνουν να ενσωματωθούν πλήρως. Ταυτόχρονα υποτίθεται ότι η συσσωμάτωση των μορίων αιθάλης δεν είναι ανεξάρτητη της πυρηνοποίησης αλλά συμβαίνει ταυτόχρονα με αυτήν. Οι συγκρούσεις μεταξύ των αυξανόμενου μεγέθους μορίων αιθάλης και των PAH, προκαλούν παραμορφώσεις στα δημιουργούμενα συσσωματώματα. Δηλαδή το fractal σχήμα των μορίων οφείλεται στην γρήγορη επιφανειακή αύξηση, την έντονη πυρηνοποίηση των μορίων και στις ανακατατάξεις της εσωτερικής δομής των συγκρούμενων συμπλεγμάτων (clusters) αιθάλης (π.χ. Frenklach, 2002).

### **2.3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τον σχηματισμό αιθάλης**

Ο σχηματισμός αιθάλης εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως η θερμοκρασία, η πίεση, το είδος του καυσίμου, η δομή και το είδος της φλόγας, η ύπαρξη προσθετικών χημικών ουσιών.

#### **2.3.5α Θερμοκρασία**

Η θερμοκρασία της φλόγας είναι η παράμετρος που συγκριτικά με τις άλλες παίζει τον σημαντικότερο ρόλο στον σχηματισμό αιθάλης, αφού επηρεάζει τους ρυθμούς αντίδρασης όλων των χημικών αντιδράσεων που συμμετέχουν στην δημιουργία και την οξειδωση της αιθάλης (π.χ. Tree and Svensson, 2007). Πειράματα σε σωλήνες κρουστικού κύματος (shock-tube) υψηλής θερμοκρασίας και στρωτές φλόγες προανάμιξης έδειξαν ότι το γραμμομοριακό κλάσμα αιθάλης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ακολουθεί κανονική κατανομή. Δηλαδή σε χαμηλές θερμοκρασίες αυξάνεται, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, ενώ αφού φτάσει μια συγκεκριμένη τιμή μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό το κατώφλι θερμοκρασίας εξαρτάται από το καύσιμο και εκτείνεται από 1570K για φλόγες βενζολίου-αέρα με  $\phi=1.85$  έως 1750K για φλόγα επτανίου- οξυγόνου- αργού με  $\phi=5.0$  (π.χ. Blanquart, 2008). Όσον αφορά τις φλόγες διάχυσης, η ποσότητα παραγόμενης αιθάλης αυξάνεται μονότονα με την αύξηση της θερμοκρασίας (π.χ. Tree and Svensson, 2007).

Όπως αναφέρθηκε τόσο ο ρυθμός της πυρόλυσης όσο και ο ρυθμός της οξειδωσης αυξάνονται με την θερμοκρασία, όμως ο ρυθμός της οξειδωσης αυξάνεται εντονότερα. Έτσι εξηγείται γιατί

στις φλόγες διάχυσης, όπου δεν υπάρχει οξυγόνο στην περιοχή της πυρόλυσης, ο σχηματισμός αιθάλης αυξάνεται συνεχώς όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, ενώ στις φλόγες προανάμιξης έπειτα από την κρίσιμη θερμοκρασία ο ρυθμός παραγωγής αιθάλης μειώνεται (π.χ. Tree and Svensson, 2007).

### 2.3.5β Πίεση

Η μεταβολή της πίεσης σε μία φλόγα προκαλεί αλλαγές στο θερμοκρασιακό της προφίλ, στην ταχύτητα ροής, στην δομή της και στην θερμική διάχυση των μορίων της φλόγας. Συνεπώς η επίδραση της πίεσης στην παραγωγή αιθάλης είναι δύσκολο να απομονωθεί.

Σύμφωνα με θεωρητικές και πειραματικές μελέτες η αύξηση της πίεσης ευνοεί τον σχηματισμό αιθάλης, γιατί αυξάνει τον ρυθμό της σύμπληξης των μορίων αιθάλης (π.χ. Frenklach, 2002), ενώ η μείωση της πίεσης μειώνει την εκπεμπόμενη αιθάλη (π.χ. Haynes and Wagner, 1981). Γενικά η αύξηση της πίεσης τόσο σε προαναμεμιγμένες φλόγες όσο και σε φλόγες διάχυσης φαίνεται να προκαλεί αύξηση του ρυθμού σχηματισμού αιθάλης της τάξης του  $P^2$  (π.χ. Tree and Svensson, 2007).

### 2.3.5γ Καύσιμο

Το είδος του καυσίμου είναι ακόμα ένας παράγοντας που επηρεάζει την παραγωγή αιθάλης. Επειδή κάθε καύσιμο δεν έχει την ίδια τάση προς παραγωγή αιθάλης, γι' αυτό το λόγο εισάγεται η έννοια του ορίου αιθάλης (Soot Limit ή Critical Soot Equivalence Ratio) (π.χ. Glassman, 1988). Το όριο αιθάλης είναι ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου για τον οποίον παράγεται ανιχνεύσιμη ποσότητα αιθάλης. Το όριο αιθάλης διαμορφώνεται με βάση την παραγωγή CO, γιατί σύμφωνα με πειραματικές και θεωρητικές μελέτες όταν ο άνθρακας οξειδωθεί σε CO, δεν μπορεί πλέον να συμμετάσχει στον σχηματισμό αιθάλης.

Στο Σχήμα 2.19 φαίνονται τα κρίσιμα  $\phi$  για τον σχηματισμό αιθάλης σε προαναμεμιγμένη φλόγα. Παρατηρείται ότι τα αρωματικά καύσιμα  $C_6H_6$  (benzene) και  $C_7H_8$  (toluene) έχουν τα μικρότερα κρίσιμα  $\phi$ , δηλαδή την μεγαλύτερη τάση για παραγωγή αιθάλης, ενώ τα  $C_2H_2$  (acetylene) και  $C_2H_4$  έχουν την μικρότερη τάση για παραγωγή αιθάλης. Παρ' όλα αυτά υπενθυμίζεται ότι η παρουσία ακετυλενίου προκαλεί αυξημένη παραγωγή αιθάλης γιατί είναι προπομπός (βλ. § 2.1.1).

Επίσης υπολογίστηκε και απεικονίζεται στο Σχήμα 2.19 η κρίσιμη αναλογία C/O αυτών των καυσίμων. Παρατηρείται ότι η κρίσιμη αναλογία έχει την μέγιστη τιμή της για το ακετυλένιο και το αιθυλένιο, όπως συνέβαινε και για τον κρίσιμο λόγο ισοδυναμίας καυσίμου. Ωστόσο, οι επόμενες μεγαλύτερες τιμές της αναλογίας C/O καυσίμου είναι για τις χημικές ενώσεις βενζόλιο και τολουένιο, οι οποίες είχαν τα μικρότερα κρίσιμα  $\phi$ . Εξάγεται συνεπώς το συμπέρασμα ότι η αναλογία C/O καυσίμου μάλλον δεν είναι ενδεικτική της τάσης του καυσίμου για σχηματισμό αιθάλης. Ο λόγος που το  $\phi$  είναι περισσότερο αξιόπιστο από το C/O είναι ότι λαμβάνει υπόψη

και το υδρογόνο που περιέχεται στα αντιδρώντα, το οποίο προφανώς επηρεάζει την χημεία της καύσης καθώς και τις διεργασίες σχηματισμού αιθάλης.

Ακολουθεί μια σύντομη σύγκριση των φλογών, στις οποίες σύμφωνα με το Σχήμα 2.19 έχουμε το μέγιστο και το ελάχιστο όριο αιθάλης ( $\varphi_c$ ).

<b>Καύσιμο</b>	<b>Κρίσιμος Λόγος Ισοδυναμίας Καυσίμου, <math>\varphi_c</math></b>	<b>Κρίσιμη αναλογία C/O Καυσίμου</b>
<b>Αιθάνιο</b>	1.67	0.477
<b>Προπάνιο</b>	1.56	0.468
<b>Κανονικό Εξάνιο</b>	1.45	0.459
<b>Κανονικό Οκτάνιο</b>	1.39	0.445
<b>Ισο-οκτάνιο</b>	1.45	0.464
<b>Ισο-δεκάνιο</b>	1.41	0.459
<b>Ακετυλένιο</b>	2.08	0.832
<b>Αιθυλένιο</b>	1.82	0.607
<b>Προπένιο</b>	1.67	0.557
<b>Αιθανόλη</b>	1.52	0.433
<b>Βενζόλιο</b>	1.43	0.572
<b>Τολουένιο</b>	1.33	0.517

**Σχήμα 2.19** Κρίσιμοι λόγοι ισοδυναμίας καυσίμου και κρίσιμη αναλογία C/O καυσίμου για τον σχηματισμό αιθάλης σε φλόγες προανάμιξης ατμοσφαιρικής πίεσης (Glassman, 1988).

Στις φλόγες βενζολίου η αιθάλη σχηματίζεται πιο εύκολα απ' ότι στις φλόγες ακετυλενίου, δηλαδή παρατηρούνται μεγαλύτερες ποσότητες αιθάλης και η παραγωγή αρχίζει πιο γρήγορα. Η τάση των φλογών βενζολίου να παράγουν αιθάλη προέρχεται κυρίως από την υψηλή συγκέντρωση άθικτων αρωματικών δακτυλίων στην κύρια ζώνη αντίδρασης, πάνω στους οποίους προσκολλώνται μικρότερα αλιφατικά μόρια, δημιουργώντας δακτυλίους μεγαλύτερης πυκνότητας (condensed rings). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες να δημιουργούνται πολύ νωρίτερα στις φλόγες βενζολίου και να μεγαλώνουν ευκολότερα στο πλούσιο σε ρίζες περιβάλλον όπου βρίσκονται. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα οδήγησε και η σύγκριση φλογών βενζολίου-αιθυλενίου. Η αιθάλη δημιουργείται γρηγορότερα και η παραγωγή της σταματά νωρίτερα στις φλόγες βενζολίου, υποδηλώνοντας ότι οι διαδικασίες επιφανειακής αύξησης είναι διαφορετικές στις δύο φλόγες. Η πυκνότητα των μορίων αιθάλης ωστόσο είναι ίδια, άρα οι διαδικασίες της πήξης των μορίων δεν διαφέρουν (π.χ. Haynes and Wagner, 1981)

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η μοριακή δομή του καυσίμου είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που ελέγχουν την τάση σχηματισμού αιθάλης σε μία φλόγα. Πειραματικές και θεωρητικές μελέτες σε στρωτές φλόγες διάχυσης συμπέραναν ότι η κυκλική δομή είναι η πιο σημαντική και ότι οι συγχωνευμένοι (fused) κυκλικοί υδρογονάνθρακες προκαλούν την μεγαλύτερη παραγωγή αιθάλης. Για τα γραμμικά καύσιμα, το μήκος της κύριας αλυσίδας και ο αριθμός, η θέση, και το μήκος των πλευρικών αλυσίδων είναι παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή αιθάλης. Ο διπλός δεσμός μεταξύ δύο γειτονικών μορίων άνθρακα επηρεάζει επίσης την παραγωγή αιθάλης (π.χ. Tree and Svensson, 2007). Συνοπτικά η τάση για δημιουργία αιθάλης σε φλόγες προανάμιξης δίνεται από την παρακάτω σειρά (Glassman, 1988):

Αρωματικά > Αλκοόλες > Παραφίνες > Ολεφίνες > Ακετυλένιο.

Ενώ σε φλόγες διάχυσης η σειρά αλλάζει ελαφρώς και γίνεται (Glassman, 1988):

Αρωματικά > Ακετυλένιο > Ολεφίνες > Παραφίνες > Αλκοόλες.

Όσον αφορά την σύσταση του καυσίμου, όσο περισσότερο άνθρακα περιέχει το καύσιμο, τόσο πιθανότερο είναι να παράγει αιθάλη. Αντίστοιχα, η ύπαρξη οξυγόνου μειώνει την τάση παραγωγής αιθάλης, όπως επίσης και η ύπαρξη υδρογόνου μειώνει, αλλά σε μικρότερο βαθμό, τον σχηματισμό αιθάλης. Υπενθυμίζεται ότι για φλόγα συγκεκριμένου καυσίμου, η συγκέντρωση οξυγόνου είναι δυνατό να αυξηθεί μέσω της προανάμιξης του καυσίμου με το οξειδωτικό πριν την έναυση της φλόγας. Επίσης σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι η παρουσία οξυγόνου συνδέεται άμεσα με την θερμοκρασία της φλόγας, γι' αυτό είναι δύσκολο να πει κανείς με βεβαιότητα εάν τελικά η ίδια η παρουσία του οξυγόνου ή η μείωση της θερμοκρασίας που η παρουσία οξυγόνου προκαλεί, είναι ο παράγοντας που αποτρέπει την παραγωγή αιθάλης (π.χ. Tree and Svensson, 2007).

Τέλος σημειώνεται ότι σύμφωνα με τον (Glassman, 1988) το είδος του καυσίμου επηρεάζει σημαντικά την δημιουργία αιθάλης σε φλόγες διάχυσης και ελάχιστα σε φλόγες προανάμιξης.

### 2.3.5δ Δομή Φλόγας

Ο μηχανισμός παραγωγής αιθάλης επηρεάζεται από την δομή της φλόγας, κυρίως γιατί η δομή της φλόγας επηρεάζει το προφίλ των θερμοκρασιών που επικρατούν κατά την καύση (π.χ. Kennedy, 1997). Ανάλογα με την τύρβη της φλόγας ή την κατάσταση των αντιδρώντων της, μεταβάλλονται οι απώλειες θερμότητας λόγω ακτινοβολίας, άρα και το θερμοκρασιακό της προφίλ.

Στις προηγούμενες ενότητες αναφέρθηκε πώς επηρεάζει η θερμοκρασία, η πίεση, η δομή και η σύσταση του καυσίμου τις φλόγες προανάμιξης και τις φλόγες διάχυσης. Όσον αφορά την τύρβη, αναφέρεται ότι δεν επηρεάζει την διαδικασία σχηματισμού αιθάλης σε συνθήκες προαναμεμιγμένης καύσης. Στις φλόγες διάχυσης η επίδραση της τύρβης είναι περίπλοκη και ασαφής στις περισσότερες πειραματικές μελέτες (π.χ. Glassman, 1996).

Τα διάφορα είδη φλογών παρουσιάζονται αναλυτικότερα στην § 2.4.1.

### 2.3.5ε Πρόσθετα

Η προσθήκη πρόσθετων χημικών ουσιών σε μια φλόγα μπορούν να προκαλέσουν είτε αύξηση είτε μείωση της παραγωγής αιθάλης, ανάλογα με το είδος τους αλλά και το είδος της φλόγας. Τα πρόσθετα δεν επηρεάζουν τον αριθμό των σωματιδίων αιθάλης που εκπέμπονται αλλά το μέγεθός τους (π.χ. Haynes and Wagner, 1981)

Σε προαναμεμιγμένες φλόγες η προσθήκη νιτρικών ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) και θεικών ενώσεων ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ) καταστέλλει την δημιουργία αιθάλης, και μάλιστα τα θειικά είναι πιο αποτελεσματικά. Για παράδειγμα προσθήκη 1%  $\text{H}_2\text{S}$  ή  $\text{SO}_2$  σε φλόγα αιθυλενίου μειώνει την παραγόμενη ποσότητα αιθάλης κατά 85%. Η προσθήκη  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$  έχει μικρή ευνοϊκή επίδραση στην δημιουργία αιθάλης. Τέλος η προσθήκη υδρογονανθράκων έχει προκαλεί έντονη αύξηση της παραγόμενης αιθάλης, λόγω του γεγονότος ότι αυξάνεται η περιεκτικότητα σε άνθρακα του μίγματος που καίγεται (π.χ. Haynes and Wagner, 1981)

Σε φλόγες διάχυσης η προσθήκη των ευγενών αερίων  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$  και  $\text{N}_2$  καθώς και του  $\text{H}_2$  ελαττώνει την τάση σχηματισμού αιθάλης γιατί μειώνει την θερμοκρασία της φλόγας ή/και γιατί μειώνει την πίεση της. Αντίστοιχα και η προσθήκη ενώσεων όπως  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  και  $\text{SO}_2$  μειώνει τον ρυθμό σχηματισμού αιθάλης των φλογών διάχυσης (π.χ. Haynes and Wagner, 1981).



## 2.4 Μαθηματική Περιγραφή του Φαινομένου Σχηματισμού Αιθάλης

### 2.4.1 Στρωτές Φλόγες Προανάμιξης Αερίων Καυσίμων

Οι φλόγες αερίων καυσίμων ταξινομούνται βάσει του τρόπου ανάμιξης τους, της ροής, της κατάστασης των αντιδρώντων, του μηχανισμού που ελέγχει την καύση τους και του τρόπου έγχυσης του καυσίμου και απαγωγής των καυσαερίων όπως φαίνεται στον πίνακα του Σχήματος 2.20.

Κριτήριο	Ταξινόμηση φλογών
Τρόπος ανάμιξης καυσίμου- οξειδωτικού	<ul style="list-style-type: none"><li>• Προανάμιξης</li><li>• Διάχυσης</li><li>• Μερικής προανάμιξης</li></ul>
Ροή στην περιοχή φλόγας	<ul style="list-style-type: none"><li>• Στρωτές</li><li>• Τυρβώδεις</li></ul>
Κατάσταση καυσίμου- οξειδωτικού	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ομογενείς</li><li>• Ετερογενείς</li></ul>
Μηχανισμός που ελέγχει καύση	<ul style="list-style-type: none"><li>• Φυσικο-ελεγχόμενες</li><li>• Χημικο-επηρεαζόμενες</li></ul>
Έγχυση καυσίμου	<ul style="list-style-type: none"><li>• Συνεχής</li><li>• Διακοπτόμενη</li></ul>

*Σχήμα 2.20* Είδη φλογών αερίων καυσίμων

Οι φλόγες προανάμιξης χαρακτηρίζονται ως ταχύτατες εξώθερμες αντιδράσεις καυσίμου και οξειδωτικού τα οποία έχουν αναμιχθεί πλήρως πριν από την καύση. Συνήθως αυτές οι φλόγες ακτινοβολούν ελάχιστα και η θερμότητα της αντίδρασης μεταφέρεται σε μια λεπτή ζώνη με μικρή ταχύτητα καύσης. Το φαινόμενο της καύσης στις φλόγες προανάμιξης ελέγχεται από την χημική κινητική όπου ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης μεταξύ του καυσίμου και του οξειδωτικού εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία και από τις τοπικές συγκεντρώσεις των συστατικών που λαμβάνουν μέρος την αντίδραση. Διακρίνονται σε στρωτές και τυρβώδεις φλόγες ανάλογα με την ένταση της τύρβης. Οι πρώτες έχουν χαρακτηριστική ταχύτητα στρωτής καύσης, ενώ οι δεύτερες έχουν συγκριτικά μεγαλύτερη ταχύτητα τυρβώδους καύσης λόγω της τύρβης (π.χ. Turns, 1996).

Οι στρωτές φλόγες προανάμιξης έχουν εφαρμογή σε πολλές οικιακές, εμπορικές και βιομηχανικές συσκευές και διαδικασίες όπως φούρνοι και εστίες γκαζιού και συσκευές θέρμανσης. Επίσης στρωτές φλόγες προανάμιξης φυσικού αερίου χρησιμοποιούνται για την παραγωγή γυαλιού. Πολλά πρακτικά συστήματα καύσης, όπως για παράδειγμα οι μηχανές εσωτερικής καύσης που λειτουργούν στον κύκλο Otto, βασίζονται στις στρωτές φλόγες προανάμιξης. Λόγω του γεγονότος ότι είναι πολύ σταθερές και δεν επηρεάζονται από φαινόμενα

τύρβης, τα οποία δυσχεραίνουν την παρατήρηση και την κατανόηση των χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την καύση, οι στρωτές φλόγες προανάμιξης χρησιμοποιούνται σε λεπτομερείς πειραματικές μετρήσεις της θερμοκρασίας και των χημικών ενώσεων καθώς και σε θεωρητικές μελέτες που αφορούν την χημική συμπεριφορά των συστημάτων καύσης. Εφόσον σε αυτές τις φλόγες το καύσιμο και το οξειδωτικό είναι πλήρως αναμειγμένα πριν αρχίσει η καύση, αποφεύγονται φαινόμενα κακής ανάμιξης, δηλαδή ύπαρξη περιοχών όπου έχουμε τοπικά πιο πλούσιο ή φτωχό μίγμα αντιδρώντων. Συνεπώς η καύση μπορεί να ελεγχθεί καλύτερα, αφού εξαρτάται μόνο από τους μηχανισμούς της χημικής κινητικής (χημικο-επηρεαζόμενες φλόγες). Στις φλόγες προανάμιξης γίνεται ευκολότερα κατανοητή η διαδικασία μετατροπής του καυσίμου σε τελικά προϊόντα, οπότε είναι απλούστερος ο προσδιορισμός του βαθμού απόδοσης της καύσης. Για τον ίδιο λόγο υπάρχει στις φλόγες προανάμιξης καλύτερη εποπτεία της διαδικασίας παραγωγής των αερίων ή στερεών ρυπαντών ουσιών, η μείωση των οποίων είναι αντικειμενικός σκοπός κάθε μελέτης συστήματος καύσης. Επιπλέον, η ταχύτητα στρωτής καύσης χρησιμοποιείται συχνά για τον χαρακτηρισμό της καύσης διαφορετικών συνδυασμών καυσίμου-οξειδωτικού και για τον προσδιορισμό των ορίων αναφλεξιμότητας ενός μίγματος. Τέλος η μοντελοποίηση των στρωτών φλογών προανάμιξης είναι πολύ σημαντική σε μελέτες ευφλεκτότητας, σε πειράματα με φλόγες (στρωτές ή μη) και γενικά στην κατανόηση της διαδικασίας της καύσης.

Στα επόμενα κεφάλαια γίνεται εκτενέστατη αναφορά στην χημική συμπεριφορά των στρωτών φλογών προανάμιξης.

#### 2.4.2 Εξισώσεις Σχηματισμού Αιθάλης σε Στρωτές Φλόγες Προανάμιξης

Η ‘μαθηματική’ διατύπωση ενός αντιδρώντος χημικού συστήματος αποτελείται από τις εξισώσεις διατήρησης μάζας, ορμής, ενέργειας και συγκέντρωσης καθενός από τα χημικά είδη που συμμετέχουν στο σύστημα καθώς και την καταστατική εξίσωση και άλλες θερμοδυναμικές σχέσεις που συνδέουν τα εμπλεκόμενα μεγέθη. Το πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης είναι μονοδιάστατο και οι εξισώσεις διατήρησης έχουν την εξής απλοποιημένη μορφή (π.χ. CHEMKIN 4.1 Theory Manual, 2006):

Εξίσωση συνέχειας:

$$\dot{M} = \rho u A \quad (2.1)$$

Εξίσωση ενέργειας:

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} (\lambda A \frac{dT}{dx}) + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^k \dot{\omega}_k h_k W_k = 0 \quad (2.2)$$

Εξίσωση διατήρησης συστατικών:

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A Y_k V_k) - A \dot{\omega}_k W_k = 0 \quad (2.3)$$

Καταστατική εξίσωση:

$$\rho = \frac{P\bar{W}}{RT} \quad (2.4)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις τα σύμβολα εκφράζουν τα εξής μεγέθη:

x	Η χωρική συνιστώσα
$\dot{M}$	ροή μάζας (ανεξάρτητη του x)
$Y_k$	κλάσμα μάζας της χημικής ένωσης k
P	πίεση
u	ταχύτητα του ρευστού μίγματος
$\rho$	πυκνότητα
$W_k$	μοριακό βάρος της χημικής ένωσης k
$\bar{W}$	μέσο μοριακό βάρος του μίγματος
R	παγκόσμια σταθερά των αερίων
$\lambda$	θερμική αγωγιμότητα του μίγματος
$C_{pk}$	υπό σταθερή πίεση θερμοχωρητικότητα της χημικής ένωσης k

$\bar{C}_p$	υπό σταθερή πίεση θερμοχωρητικότητα του μίγματος, $\bar{C}_p = \sum_{k=1}^K C_{pk} X_k$
$\dot{\omega}_k$	ανά μονάδα όγκου ρυθμό αντίδρασης της χημικής ένωσης k
$h_k$	ειδική ενθαλπία της χημικής ένωσης k
$V_k$	την ταχύτητα διάχυσης της χημικής ένωσης k
A	διατομή του αγωγού σταθερής ροής που περικλείει την φλόγα (αδιαστατοποιημένο με την διατομή του καυστήρα)

Όσον αφορά τον ρυθμό αντίδρασης για κάθε χημική ένωση k, αυτός προκύπτει από την θεωρία της χημικής κινητικής. Η χημική κινητική είναι ο κλάδος της χημείας που μελετάει τις στοιχειώδεις αντιδράσεις και τους ρυθμούς τους, οι οποίοι καθορίζουν τον συνολικό ρυθμό μιας διαδικασίας καύσης καθώς και τον σχηματισμό και την καταστροφή των ρυπογόνων χημικών ενώσεων. Σύμφωνα με την χημική κινητική, για την καλύτερη περιγραφή ενός φαινομένου καύσης αναπτύσσεται ένας μηχανισμός αντίδρασης (βλ. § 3.1) που αποτελείται από r στοιχειώδεις αμφίδρομες αντιδράσεις της μορφής:



με  $k_f$  και  $k_b$  να είναι οι συντελεστές ρυθμού για την προς τα δεξιά ή ευθεία (forward), και την προς τα αριστερά ή ανάστροφη αντίδραση (backward), αντίστοιχα. Οι συντελεστές  $v_j$  είναι οι συντελεστές στοιχειομετρίας της αντίδρασης. Ο ρυθμός της προς τα δεξιά αντίδρασης είναι:

$$\dot{\omega}_f = k_f [A]^{v'_A} [B]^{v'_B} \quad (2.6)$$

Παρόμοια είναι και έκφραση για τον ρυθμό της προς τα αριστερά αντίδρασης. Στην γενική περίπτωση ισχύει για n συστατικά:

$$\dot{\omega}_f = k_f \prod_{k=1}^n [X_k]^{v'_k} \quad (2.7)$$

Όπου  $X_k$  η γραμμομοριακή συγκέντρωση του j συστατικού που συνδέεται με το κλάσμα μάζας  $Y_k$  μέσω της πυκνότητας και του μοριακού βάρους με τη σχέση:

$$[X_k] = \frac{\rho Y_k}{W_k} \quad (2.8)$$

Κάθε συστατικό λοιπόν έχει έναν ρυθμό παραγωγής και έναν ρυθμό κατανάλωσης. Ο καθαρός ρυθμός της στοιχειώδους αντίδρασης  $i$  είναι η διαφορά:

$$\dot{\omega}_i = \dot{\omega}_f - \dot{\omega}_b = k_f \prod_{k=1}^n \left( \frac{\rho Y_k}{W_k} \right)^{v'_{ki}} - k_b \prod_{j=1}^n \left( \frac{\rho Y_j}{W_j} \right)^{v''_{kj}} \quad (2.9)$$

Οι συντελεστές της ευθείας και της ανάστροφης αντίδρασης είναι εν γένει συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας, περιγράφουν δε την συχνότητα σύγκρουσης των μορίων και την πιθανότητα αυτή η σύγκρουση να οδηγήσει σε αντίδραση. Για να συμβεί αυτό, πρέπει η κινητική ενέργεια των συγκρουόμενων μορίων να είναι μεγαλύτερη από το ενεργειακό κατώφλι που αντιστοιχεί στην συγκεκριμένη αντίδραση. Το ενεργειακό κατώφλι ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy,  $E_a$ ) της ευθείας αντίδρασης ( $E_{af}$ ) και της ανάστροφης αντίδρασης ( $E_{ab}$ ).

Οι συντελεστές του ρυθμού αντίδρασης για την ευθεία και την ανάστροφη αντίδραση ακολουθούν τον νόμο του Arrhenius:

$$k(T) = BT^\alpha \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \quad (2.10)$$

Η σταθερά ονομάζεται προεκθετική σταθερά και το γινόμενο  $BT^\alpha$  αναπαριστά την συχνότητα συγκρούσεων. Ο εκθετικός όρος είναι ο “παράγοντας Boltzmann” και εκφράζει το ποσοστό των συγκρούσεων που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη της  $E_a$ . Οι τιμές των σταθερών  $B$ ,  $\alpha$  και  $E_a$  βασίζονται στην φύση της στοιχειώδους αντίδρασης και δεν είναι συναρτήσεις ούτε των συγκεντρώσεων, ούτε της θερμοκρασίας.

Εάν υπάρχει ένα σύνολο  $r$  στοιχειωδών αντιδράσεων σ’ ένα μηχανισμό καύσης, τότε ο συνολικός ρυθμός αντίδρασης του κάθε συστατικού  $k$  θα είναι για την  $i$  αντίδραση:

$$\dot{\omega}_k = W_k \sum_{i=1}^r v_{ki} \dot{\omega}_i \quad (2.11)$$

$$\mu \epsilon v_{ki} = v''_{ki} - v'_{ki} \quad (2.12)$$

Ο παραπάνω συνολικός ρυθμός αντίδρασης είναι αυτός που εισάγεται στην εξίσωση διατήρησης των συστατικών (εξ. 2.3). Το αλγεβρικό άθροισμα όλων των ρυθμών θα πρέπει να είναι ίσο με μηδέν καθώς η μάζα του κάθε συστατικού διατηρείται:

$$\sum_{k=1}^n \dot{\omega}_k = 0 \quad (2.13)$$

Το ποσό θερμότητας που ελευθερώνεται κατά την πραγματοποίηση της  $i$  αντίδρασης είναι:

$$Q_i = \sum_{k=1}^n \nu_{ki} W_k h_k \quad (2.14)$$

με την ειδική ενθαλπία του  $k$  συστατικού να συμβολίζεται ως  $h_k$ .

Ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας που εμφανίζεται στην εξίσωση διατήρησης της ενέργειας (εξ. 2.2) εκφράζεται από το άθροισμα:

$$\dot{\omega}_T = \frac{1}{c_p} \sum_{i=1}^r Q_i \dot{\omega}_i \quad (2.15)$$

Εάν ληφθούν όλες οι στοιχειώδεις αντιδράσεις ενός μηχανισμού καύσης, στη διαμόρφωση της τιμής του  $\dot{\omega}_k$  θα συνεισφέρουν αντιδράσεις διαφόρων ταχυτήτων, από τις πολύ γρήγορες έως τις πολύ αργές. Αυτή η προσέγγιση οδηγεί στην δημιουργία ενός σύνθετου μη-γραμμικού συστήματος εξισώσεων, δύσκολο στη λύση του. Η επίλυση τέτοιου συστήματος είναι το αντικείμενο των κεφαλαίων 4 και 5 της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Οι παραπάνω εξισώσεις περιγράφουν την καύση  $k$  αερίων συστατικών σε στρωτή μονοδιάστατη φλόγα προανάμιξης. Όπως όμως έχει γίνει σαφές από την § 2.3, ο σχηματισμός αιθάλης είναι διαφασικό φαινόμενο. Η αέρια φάση του φαινομένου περιλαμβάνει την χημεία των προπομπών και τις αντιδράσεις μεταξύ των PAH, ενώ η στερεή περιλαμβάνει τις αντιδράσεις μεταξύ των μορίων αιθάλης με άλλα στερεά μόρια ή με αέρια χημικά είδη. Για την περιγραφή του σχηματισμού αιθάλης στην στερεή κατάσταση προφανώς δεν ισχύει η καταστατική εξίσωση των αερίων (εξ. 2.4), ενώ και ο ρυθμός αντίδρασης δεν δίνεται από την χημική κινητική (εξ. 2.11) αλλά από άλλες σχέσεις τις οποίες προτείνουν τα διάφορα μοντέλα σχηματισμού αιθάλης και δεν ακολουθεί απαραίτητως τον νόμο Arrhenius (εξ. 2.10).

Για την στερεή φάση που αφορά τα σωματίδια αιθάλης ο όρος πηγής στις εξισώσεις (2.2) και (2.3) αντικαθίσταται από τους παρακάτω ρυθμούς που αφορούν την μοριακή συγκέντρωση αιθάλης και τον αριθμό των σχηματιζόμενων σωματιδίων:

$$\frac{dC_s}{dt} = \omega_{NU} + \omega_{SG} - \omega_{OX} \quad (2.16)$$

$$\frac{dN}{dt} = \omega_{NU} - \omega_{CO} \quad (2.17)$$

$$\text{Όπου } \omega_{OX} = \omega_{O_2} + \omega_{OH} \quad (2.18)$$

Οι ρυθμοί κάθε φάσης δίνονται από σχέσεις που διαφέρουν από μοντέλο σε μοντέλο. Τα παραπάνω μεγέθη συνδέονται μεταξύ τους και δίνουν την κατανομή των διαμέτρων των σωματιδίων αιθάλης που παράγεται από ένα σύστημα καύσης. Η διάμετρος των σωματιδίων

αιθάλης είναι πολύ μεγάλης πρακτικής σημασίας στα συστήματα καύσης, και κυρίως στις Μ.Ε.Κ.

## 2.5 Μοντελοποίηση Σχηματισμού Αιθάλης

Ένα πλήρες μοντέλο σχηματισμού αιθάλης πρέπει να λαμβάνει υπόψη του τους μηχανισμούς σχηματισμού και την οξειδωτική της αιθάλης και να δίνει πληροφορίες τόσο για την ποσότητα της αιθάλης που παράγεται (βλ. Soot Number Density) όσο και για την κατανομή των διαμέτρων των εκπεμπόμενων μορίων αιθάλης από το σύστημα καύσης. Ανάλογα με την πολυπλοκότητά τους τα μοντέλα αιθάλης διακρίνονται σε εμπειρικά, ημι-εμπειρικά και λεπτομερή.

Τα εμπειρικά μοντέλα προσφέρουν μαθηματική απλότητα αλλά δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε συνθήκες διαφορετικές από αυτές για τις οποίες έχουν δημιουργηθεί. Τα περισσότερα εμπειρικά μοντέλα σχηματισμού αιθάλης αφορούν αεριοστροβίλους και πετρελαιοκινητήρες. Η εκπομπή καπνού μπορεί να φτάσει σε απαράδεκτα υψηλά επίπεδα κάτω από ορισμένες συνθήκες λειτουργίας, τις οποίες επιχειρούν αυτά τα μοντέλα να προβλέψουν. Η πολυπλοκότητα των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στους αεριοστροβίλους και τους πετρελαιοκινητήρες δεν επιτρέπει την χρήση ημι-εμπειρικών και λεπτομερών μοντέλων. Αντ' αυτών χρησιμοποιούνται τα εμπειρικά μοντέλα σχηματισμού αιθάλης, τα οποία βασίζονται στην φαινομενολογία του σχηματισμού αιθάλης και σε πειραματικά δεδομένα.

Ένα παράδειγμα εμπειρικού μοντέλου για τον σχηματισμό αιθάλης σε πετρελαιοκινητήρες το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως είναι των Khan et al. (1971). Σε αυτό η παραγόμενη ποσότητα αιθάλης δίνεται από την σχέση:

$$\frac{dC_s}{dt} = c \frac{V_u}{V_{NTP}} P_u x^n \exp\left(\frac{-E}{RT_u}\right), \quad (2.19)$$

Στην παραπάνω έκφραση  $C_s$  ( $\text{kg/m}^3$ ) είναι το κλάσμα μάζας της σχηματιζόμενης ποσότητας αιθάλης,  $V_u$  ( $\text{m}^3$ ) είναι ο όγκος της ζώνης σχηματισμού αιθάλης,  $V_{NTP}$  ( $\text{m}^3$ ) είναι ο συνολικός όγκος του κυλίνδρου σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας,  $P_u$  (Pa) είναι η μερική πίεση του άκαυστου καυσίμου,  $x$  είναι ο τοπικός λόγος ισοδυναμίας άκαυστου καυσίμου,  $E$  η ενέργεια ενεργοποίησης και  $T_u$  είναι η τοπική θερμοκρασία. Τα  $c$ ,  $n$  και  $E$  είναι παράμετροι του μοντέλου των Khan et al. και οι τιμές τους προσδιορίστηκαν πειραματικά ως εξής:  $c=0.486 \text{ kg}\cdot\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}\text{sec}^{-1}$ ,  $n=3$  και  $E=1.7\times 10^5 \text{ kJ/kmole}$ .

Ένα άλλο εμπειρικό μοντέλο που αφορά τον σχηματισμό αιθάλης σε αεριοστροβίλους είναι αυτό των Rizk & Mongia (1990). Σε αυτό, ο θάλαμος καύσης χωρίζεται σε 800 υποπεριοχές και η παραγωγή αιθάλης περιγράφεται, σε κάθε μία από αυτές, από την εμπειρική έκφραση:

$$\dot{\omega}_{\text{soot}} (\text{mg} / \text{kg}) = CP^2(18 - H)^{1.5} \left[ \frac{(F / A) m_b}{Tm_A C_{k-\varepsilon}^{0.25}} \right] \quad (2.20)$$

ενώ η οξειδωση από την έκφραση:

$$\dot{\omega}_{ox}(\text{mg} / \text{kg}) = A \frac{P}{V} \left( \frac{F / A}{T} \right)_{pz} (18 - H)^{1.5} \left[ \frac{V \cdot e^{0.0011T}}{m_A (F / A)} \right] \quad (2.21)$$

όπου C, A είναι σταθερές του μοντέλου, P (kPa) η πίεση εισόδου, H η κατά βάρος περιεκτικότητα υδρογόνου στο καύσιμο, F/A είναι ο συνολικός λόγος αέρα/καυσίμου,  $m_b$  είναι το κλάσμα μάζας του καυσίμου που καίγεται στην υπό εξέταση υποπεριοχή,  $m_A$  είναι η ροή μάζας του αέρα, T είναι η θερμοκρασία, V ( $\text{m}^3$ ) είναι ο όγκος και  $C_{k-e}$  είναι σταθερά που αφορά την τυρβώδη ανάμιξη στον θάλαμο καύσης. Ο δείκτης pz (primary zone) αναφέρεται στην κύρια ζώνη καύσης.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι η χρήση αρκετών παραμέτρων σε ένα εμπειρικό μοντέλο εξασφαλίζει ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών. Για τον ίδιο λόγο, όμως, όταν αλλάξει ο τύπος του κινητήρα ή οι συνθήκες λειτουργίας, δεν μπορεί να εφαρμοστεί το ίδιο μοντέλο.

Το επόμενο βήμα στην μοντελοποίηση του μηχανισμού αιθάλης είναι να ενσωματωθούν στις πειραματικές συσχετίσεις στοιχεία της χημείας και της φυσικής του φαινομένου σχηματισμού αιθάλης. Αυτό συνήθως σημαίνει ανάπτυξη των αντιδράσεων χημικής κινητικής των χημικών ενώσεων που σχετίζονται με την παραγωγή αιθάλης και των ρυθμών με τους οποίους αυτές οι αντιδράσεις συμβαίνουν και αναλυτική περιγραφή της χημείας του φαινομένου.

Για τα ημι-εμπειρικά μοντέλα η φάση της πυρηνοποίησης αιθάλης συνδέεται με χημικές ενώσεις χαμηλής τάξης, όπως τους προπομοπούς της αιθάλης (ακετυλένιο –  $\text{C}_2\text{H}_2$ , διακετυλένιο –  $\text{C}_4\text{H}_2$ , βενζόλιο –  $\text{C}_6\text{H}_6$ , ναφθαλένιο –  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ). Τα ημι-εμπειρικά μοντέλα περιλαμβάνουν λεπτομερείς μηχανισμούς χημικής κινητικής μέχρι την δημιουργία αυτών των ειδών. Ακολουθεί στην επόμενη ενότητα αναφορά δύο τέτοιων ημι-εμπειρικών μοντέλων: των Tao et al. (2004) που είναι για πετρελαιοκινητήρα και των Domenico et al. (2010) που περιγράφει την παραγωγή αιθάλης στον θάλαμο καύσης αεριοστροβίλου.

Τέλος, στα λεπτομερή μοντέλα (π.χ. Frenklach & Wang, 1994) περιγράφεται λεπτομερώς η χημεία μέχρι τον σχηματισμό μορίων υψηλής τάξης (π.χ. πυρένιο –  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ ), ενώ η πυρηνοποίηση αιθάλης μοντελοποιείται με τον σχηματισμό του διμερούς πυρενίου. Για την περιγραφή της αύξησης του μεγέθους των PAH χρησιμοποιούνται μέθοδοι σύνθετων χημικών ειδών (lumped species). Το μειονέκτημα των λεπτομερών μοντέλων είναι ότι εξ αιτίας του εξαιρετικά πολύπλοκου μηχανισμού χημείας που χρησιμοποιούν είναι πολύ δύσκολο να επιλυθούν με κώδικες CFD.

### 2.5.1 Ημι-εμπειρικά Μοντέλα Σχηματισμού Αιθάλης

Ενδεικτικά αναφέρεται ένα μοντέλο σχηματισμού αιθάλης σε πετρελαιοκινητήρες ψεκασμού (diesel spray combustion). Σε αυτό το ημι-εμπειρικό μοντέλο των Tao et al. (2004), όπου τα



μεγέθη μοριακή συγκέντρωση ( $C(s)$ ) και αριθμός σωματιδίων αιθάλης ( $f_n$ )<sup>2</sup> συνδέονται μεταξύ τους και με το μέγεθος του μορίου αιθάλης ( $d_p$ ) με την σχέση:

$$d_p = \left( \frac{6}{\pi} \frac{M_{\text{soot}}}{\rho_{\text{soot}}} \frac{[C(S)]}{N} \right)^{1/3}, \quad (2.22)$$

όπου  $M_{\text{soot}}$  είναι η γραμμομοριακή μάζα του μορίου αιθάλης (12 g/mole) και  $\rho_{\text{soot}}=1800 \text{ kg/m}^3$  είναι η πυκνότητα ενός μορίου αιθάλης.

Οι ρυθμοί του κάθε σταδίου του σχηματισμού αιθάλης (βλ. Σχέσεις 2.16, 2.17) στο μοντέλο των Tao et al. (2004) δίνονται από τις εκφράσεις:

Για τη φάση της πυρηνοποίησης είναι:

$$\omega_{\text{NU}} = 10k_{A_2}[A_2] + 4k_{C_4H_2}[C_4H_2], \quad (2.23)$$

όπου  $[A_2]$  είναι η συγκέντρωση του  $C_{10}H_8$  (naphthalene) και  $[C_4H_2]$  είναι η συγκέντρωση της χημικής ένωσης  $C_4H_2$  (diacetylene) και  $k = 1.0 \times 10^7 \exp(-5000/RT)$ .

Ο ρυθμός διεξαγωγής της διαδικασίας της επιφανειακής αύξησης είναι:

$$\omega_{\text{SG}} = k_{S4,f} \cdot p_{C_2H_2} \cdot \left\{ \alpha \cdot \frac{x_{\text{soot}}}{N_A} \cdot A_{\text{soot}} \right\}, \quad (2.24)$$

όπου  $k_{S4,f}=8 \times 10^7 \cdot T^{0.78} \exp(-3.80/RT)$ ,  $p_{C_2H_2}$  είναι η μερική πίεση του  $C_2H_2$ ,  $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$  particles/mole, είναι η σταθερά Avogadro,  $A_{\text{soot}}$  είναι η συνολική επιφάνεια των μορίων αιθάλης ανά μονάδα όγκου ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ),  $\alpha$  είναι μία σταθερά (steric factor) που αντιπροσωπεύει τον αριθμό των ενεργών περιοχών του μορίου που είναι διαθέσιμα για αντιδράσεις επιφανειακής αύξησης και είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και  $x_{\text{soot}}$  είναι κάποια ποσότητα που αντιπροσωπεύει την μάζα αιθάλης και δίνεται στο μοντέλο των Tao et al. (2004) ως συνάρτηση των συγκεντρώσεων των αέριων χημικών ενώσεων  $[H]$ ,  $[OH]$ ,  $[H_2]$ ,  $[H_2O]$  και  $[C_2H_2]$ . Η ακριβής έκφραση της ποσότητας  $x_{\text{soot}}$  και η λεπτομερής αναφορά της διαδικασίας από την οποία προέκυψε, κρίνεται άσκοπη στα πλαίσια της παρούσας ενότητας, όπου είναι επιθυμητό να δοθεί μια γενική 'ιδέα' της μοντελοποίησης αιθάλης.

Ο ρυθμός της διαδικασίας της σύμπτυξης εκφράζεται ως:

$$\omega_{\text{CO}} = \frac{5}{6} k_{\text{CO}} (f_v)^{1/6} (f_n)^{11/6}, \quad (2.25)$$

<sup>2</sup> Στις προηγούμενες ενότητες χρησιμοποιήθηκε ο συμβολισμός  $N$  για τον αριθμό των σωματιδίων αιθάλης (soot number density). Εδώ διατηρείται το  $f_n$ , για να μην αλλάξει η μορφή των εξισώσεων που χρησιμοποιούν οι Tao et al. (2004).

Όπου τα  $f_v^3$  και  $f_n$  είναι το κλάσμα όγκου της αιθάλης ( $m^3 \text{ particle}/m^3$ ) και το πλήθος των μορίων αιθάλης ( $\text{particles}/m^3$ ) αντίστοιχα, και

$$k_{co} = \frac{5}{12} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \left\{ \frac{6k_B T}{\rho_{soot}} \right\}^{1/2} G \cdot C_\alpha, \quad (2.26)$$

όπου  $k_B=1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  η σταθερά Boltzmann,  $G=2$  ένας παράγοντας που σχετίζεται με το σχήμα των μορίων αιθάλης (σφαιρικό),  $C_\alpha=6.55$  μία σταθερά που αναφέρεται στην κατανομή μεγέθους των μορίων αιθάλης (self-preserving size distribution).

Ισχύει επίσης ότι:

$$f_v = \frac{M_{soot}[\alpha(S)]}{\rho_{soot}}. \quad (2.27)$$

Η επιφανειακή οξειδωση του μορίου αιθάλης με οξειδωτικό μέσο OH δίνεται από την σχέση:

$$\omega_{OH} = \gamma_{OH} \cdot \frac{3n_{OH}}{N_A} \left( \frac{8RT}{\pi M_{OH}} \right)^{1/2}, \quad (2.28)$$

Όπου  $n_{OH}$  και  $M_{OH}$  είναι το πλήθος και η μάζα των οξειδωτικών μορίων OH αντίστοιχα και  $\gamma_{OH}=0.13$  είναι ο συντελεστής που εκφράζει την απόδοση των συγκρούσεων των ριζών OH με την επιφάνεια του μορίου αιθάλης.

Η επιφανειακή οξειδωση του μορίου αιθάλης με οξειδωτικό μέσο  $O_2$  δίνεται από την σχέση:

$$\omega_{O_2} = 12 \cdot \left( \frac{k_A P_{O_2}}{1 + k_Z P_{O_2}} \right) x + k_B P_{O_2} (1 - x), \quad (2.29)$$

$$\text{με } x = \left\{ 1 + \frac{k_T}{k_B \cdot P_{O_2}} \right\}^{-1} \quad (2.30)$$

όπου  $P_{O_2}$  είναι η μερική πίεση του  $O_2$  και  $k_A=20\exp(-30000/RT)$ ,  $k_B=4.46 \times 10^{-3}\exp(-15200/RT)$ ,  $k_T=1.51 \times 10^{-5}\exp(-97000/RT)$  και  $k_Z=21.3\exp(-4100/RT)$ , με  $R=1.987 \text{ cal}/\text{mole} \cdot \text{K}$ .

Για την καλύτερη κατανόηση των μοντέλων σχηματισμού αιθάλης θα παρουσιαστεί ακόμα ένα ημι-εμπειρικό μοντέλο σχηματισμού αιθάλης (Domenico et al., 2009). Αυτό αναφέρεται στην

<sup>3</sup> Στις προηγούμενες ενότητες το κλάσμα όγκου αιθάλης αναφερόταν ως  $V_f$ . Εδώ διατηρείται ο συμβολισμός  $f_v$ , για να μην αλλάξει η μορφή των εξισώσεων που χρησιμοποιούν οι Tao et al. (2004).

παραγωγή αιθάλης στον θάλαμο καύσης αεριοστροβίλου και λαμβάνει υπόψη τόσο την χημεία αέριας φάσης των αρωματικών πολυκυκλικών υδρογονανθράκων όσο και την δυναμική των στερεών μορίων αιθάλης.

Για την κατασκευή ενός μοντέλου σχηματισμού αιθάλης, η διαδικασία της παραγωγής αιθάλης αναλύεται σε μικρά στοιχειώδη στάδια, καθένα από τα οποία έχει τον δικό του ρυθμό διεξαγωγής. Τα στάδια του μοντέλου των Domenico et al. (2009) είναι:

- Ο σχηματισμός του πρώτου PAH

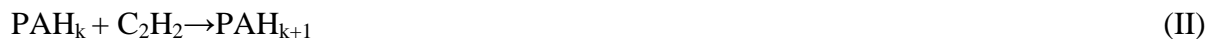
Όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα 2.3.1 το πρώτο PAH προκύπτει από την συνένωση αρωματικών δακτυλίων βενζολίου σε περιβάλλον πλούσιο σε ακετυλένιο. Είναι λοιπόν χημική αντίδραση της μορφής:



Ο ρυθμός διεξαγωγής αυτής της αντίδρασης είναι συνάρτηση των συγκεντρώσεων των αέριων ενώσεων  $\text{C}_6\text{H}_6$  και  $\text{C}_2\text{H}_2$ , ενώ λαμβάνει υπόψη και το γεγονός ότι τα PAH δημιουργούνται μόνο στην πιο ενεργή ζώνη της φλόγας (κύρια ζώνη αντίδρασης).

- Η αύξηση του μεγέθους των PAH μέσω προσθήκης  $\text{C}_2\text{H}_2$

Στην ενότητα 2.3.1 έχει αναφερθεί ότι η μεγέθυνση των PAH γίνεται με τον μηχανισμό HACA, δηλαδή με προσθήκη ακετυλενίου στις ενεργές περιοχές του μορίου του PAH. Η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι της μορφής:



όπου  $k$  το πλήθος των αρωματικών δακτυλίων που περιλαμβάνει ο πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας. Ο ρυθμός διεξαγωγής αυτής της αντίδρασης είναι συνάρτηση των συγκεντρώσεων των αέριων ενώσεων PAH και  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

- Η αύξηση του μεγέθους των PAH μέσω συνένωσής τους

Στην ενότητα 2.3.1 εξηγήθηκε ότι πάνω στις ενεργές περιοχές ενός PAH μπορεί να προσκολληθεί ένα άλλο PAH. Αυτή η αντίδραση γράφεται ως:



Ο ρυθμός διεξαγωγής της εξαρτάται από την συγκέντρωση των αερίων  $\text{PAH}_{i,j}$ , ενώ λαμβάνεται επιπλέον υπόψη η πιθανότητα να συγκρουστούν δύο PAH και ο βαθμός απόδοσης της σύγκρουσής τους.

- Η οξείδωση των PAH

Η οξείδωση των προπομπών μορίων αιθάλης αναφέρεται στην ενότητα 2.3.1. Είναι χημική αντίδραση της μορφής:



όπου OX το οξειδωτικό μέσο O<sub>2</sub> ή OH και OXP το προϊόν της οξείδωσης. Ο ρυθμός οξείδωσης εξαρτάται από την συγκέντρωση των PAH<sub>k,k-1</sub> και από την συγκέντρωση του προϊόντος της οξείδωσης.

Η δυναμική των μορίων στερεής φάσης περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Σχηματισμός του πρώτου σωματιδίου αιθάλης από την ένωση δύο PAH

Στην ενότητα 2.3.2 αναφέρεται ότι το πρώτο σωματίδιο αιθάλης (nuclei) σχηματίζεται όταν δύο μεγάλοι αρωματικοί πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες ενωθούν μεταξύ τους. Η αντίδραση είναι της μορφής:



Όπως και στην αντίστοιχη διαδικασία της αέριας φάσης, ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από την συγκέντρωση των PAH<sub>i,j</sub>, ενώ λαμβάνεται επιπλέον υπόψη η πιθανότητα να συγκρουστούν δύο PAH και η απόδοση της σύγκρουσής τους.

- Αύξηση μεγέθους του σωματιδίου αιθάλης μέσω προσθήκης C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Πρόκειται για την διαδικασία της επιφανειακής αύξησης που περιγράφεται στην ενότητα 2.3.3α. Η διαδικασία είναι της μορφής:



Ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται από την συγκέντρωση του C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, αλλά και της επιφάνειας του σωματιδίου αιθάλης. Η επιφάνεια του σωματιδίου δίνεται από τον τύπο

$$A_s = \left[ 36\pi n_s \left( \frac{\rho Y_s}{\rho_s} \right)^2 \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (2.31)$$

όπου n<sub>s</sub><sup>4</sup> είναι ο αριθμός των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου, Y<sub>s</sub><sup>5</sup> είναι το κλάσμα μάζας και ρ η πυκνότητα. Η επιφάνεια του σωματιδίου αιθάλης λαμβάνεται υπόψη γιατί όσο μεγαλώνει αυτή αυξάνεται τόσο μειώνεται η ικανότητά του να αντιδρά με τα αέρια μόρια ακετυλενίου (επιφανειακή γήρανση)

- Αύξηση μεγέθους του σωματιδίου αιθάλης μέσω συνένωσής του με αέρια PAH

<sup>4</sup> Στις προηγούμενες ενότητες συμβολίζεται ως N. Εδώ διατηρείται ο συμβολισμός n<sub>s</sub>, για να μην αλλάξει η μορφή των εξισώσεων που χρησιμοποιούν οι Domenico et al. (2010).

<sup>5</sup> Στις προηγούμενες ενότητες συμβολίζεται ως m<sub>f</sub>.

Εκτός από ακετυλένιο μπορεί κατά την φάση της επιφανειακής αύξησης να προσκολληθεί και κάποιο PAH πάνω στις ενεργές περιοχές του μορίου αιθάλης. Μια τέτοια αντίδραση είναι της μορφής:



Ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από την συγκέντρωση των PAH<sub>i</sub>, καθώς και την πυκνότητα των μορίων αιθάλης ενώ λαμβάνεται επιπλέον υπόψη η πιθανότητα να συγκρουστούν δύο PAH και η απόδοση της σύγκρουσής τους.

- Οξείδωση του μορίου αιθάλης (βλ. § 2.3.3β)

Η οξείδωση αιθάλης είναι χημικής διαδικασίας της μορφής:



όπου OX το οξειδωτικό μέσο O<sub>2</sub> ή OH και OXP το προϊόν της οξείδωσης. Ο ρυθμός οξείδωσης εξαρτάται από την συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου, την επιφάνεια του σωματιδίου, ενώ λαμβάνεται υπόψη και η απόδοση της οξείδωσης.

- Σύμπληξη μορίου αιθάλης

Η συνένωση και συμπύκνωση των μορίων αιθάλης είναι αντίδραση της μορφής:



Ο ρυθμός αυτής της αντίδρασης είναι συνάρτηση της επιφάνειας των σωματιδίων και της πυκνότητάς τους.

Η κατανομή των διαμέτρων των παραγόμενων σωματιδίων αιθάλης στο μοντέλο των Domenico et al. (2010) δίνεται από την σχέση:

$$d_s = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{\rho Y_s}{\rho n_s}}, \quad (2.32)$$

όπου n<sub>s</sub> ο αριθμός των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου Y<sub>s</sub> το κλάσμα μάζας και ρ η πυκνότητα.

Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι οι εξισώσεις (2.16), (2.14) γίνονται στην προκειμένη περίπτωση:

$$\frac{dC_s}{dt} = \omega_{\text{NU}} + \omega_{\text{SG}} - \omega_{\text{OX}} = \omega_v + \omega_{\text{VI}} + \omega_{\text{VII}} + \omega_{\text{IX}} - \omega_{\text{VII}} \quad (2.33)$$

και

$$\frac{dN}{dt} = \omega_{\text{NU}} - \omega_{\text{CO}} = \omega_v - \omega_{\text{IX}} \quad (2.34)$$

Οι μαθηματικές εκφράσεις των ρυθμών των αντιδράσεων (I) έως (IX) δεν κρίθηκε σκόπιμο να αναφερθούν για να μην κουράσουν τον αναγνώστη.

## 2.6 Σύνοψη Κεφαλαίου 2

Στο παρόν κεφάλαιο έγινε μια εκτενής αναφορά των φυσικών και χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τον σχηματισμό αιθάλης. Το σημαντικότερο που πρέπει να τονιστεί σχετικά με την διεργασία σχηματισμού της αιθάλης, είναι ότι υπάρχει αλληλεπίδραση στερεής και αέριας φάσης. Στον σχηματισμό αιθάλης συνυπάρχουν και συνεισφέρουν τόσο η αέρια φάση, η οποία αφορά τους προπομπούς αιθάλης ( $C_2H_2$ ,  $C_6H_6$ , PAH) και τις αντιδράσεις μεταξύ τους, όσο και η δυναμική των στερεών μορίων αιθάλης, τα οποία εφόσον δημιουργηθούν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους ή με αέριες χημικές ενώσεις (κυριότερα τα  $C_2H_2$  και τα οξειδωτικά  $OH, O_2$ ).

Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η αέρια φάση σχηματισμού αιθάλης είναι πολύ σημαντική γιατί:

1<sup>ο</sup> Καθορίζει τον συνολικό ρυθμό παραγωγής αιθάλης, αφού αυτός εξαρτάται από τον ρυθμό παραγωγής του πρώτου αρωματικού δακτυλίου (βλ. § 2.3.1) και τις αντιδράσεις μεταξύ των μορίων PAH.

2<sup>ο</sup> Καθορίζει τις συνθήκες του περιβάλλοντος όπου σχηματίζεται η αιθάλη. Παραδείγματος χάρη, σε περιβάλλον πλούσιο σε  $C_2H_2$  η παραγωγή αιθάλης είναι εντονότερη (π.χ. Kennedy, 1997), ενώ σε περιβάλλον πλούσιο σε  $O_2$  είναι μικρότερη (π.χ. Tree and Svensson, 2007).

Η σημασία της αέριας φάσης φαίνεται και από την μοντελοποίηση της αιθάλης. Παρατηρώντας τις σχέσεις της ενότητας 2.5.1 γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι ο σχηματισμός αιθάλης συνδέεται άμεσα με τις συγκεντρώσεις αέριων χημικών ενώσεων που δημιουργούνται κατά την καύση. Συγκεκριμένα στο μοντέλο των Tao et al. (2004) αναφέρονται οι συγκεντρώσεις των  $C_{10}H_8$  και  $C_4H_2$  (σχ. 2.23),  $C_2H_2$ , H, OH,  $H_2$ ,  $H_2O$  (σχ. 2.24) και OH (σχ. 2.28), ενώ οι Domenico et al. (2010) υπογραμμίζουν την σημασία των ενώσεων  $C_2H_2$ ,  $C_6H_6$ , OH και  $O_2$ .

Συνεπώς προκειμένου να κατανοήσει και να μοντελοποιήσει κανείς τον σχηματισμό αιθάλης, θα πρέπει να έχει στα χέρια του έναν λεπτομερή μηχανισμό που να μοντελοποιεί την αέρια φάση της διεργασίας. Η διαμόρφωση και η επικύρωση ενός τέτοιου μηχανισμού χημικής κινητικής επιχειρείται στα επόμενα κεφάλαια της εργασίας.

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

### ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

#### 3.1 Μοντελοποίηση Καύσης – Μηχανισμοί Αντίδρασης

Για την μελέτη ενός συστήματος καύσης είναι απαραίτητη η κατανόηση των επιμέρους χημικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της καύσης. Τις προηγούμενες δεκαετίες έγινε δυνατός ο προσδιορισμός των λεπτομερών χημικών οδών που οδηγούν από τα προϊόντα στα αντιδρώντα και ο υπολογισμός των αντίστοιχων ρυθμών αντίδρασης τους. Με βάση αυτά δημιουργήθηκαν υπολογιστικά μοντέλα που προσομοιώνουν τα αντιδρώντα χημικά συστήματα. Η λεπτομερής μοντελοποίηση των μηχανισμών χημικής κινητικής χρησιμοποιείται τόσο για επιστημονικούς λόγους: προσομοίωση της διαδικασίας της καύσης και πρόβλεψη των χαρακτηριστικών της υπό διαφορετικές συνθήκες, προσομοίωση εργαστηριακών πειραμάτων που είναι δύσκολα και ακριβά να πραγματοποιηθούν, σχεδιασμός αποτελεσματικότερων πειραμάτων, όσο και για πρακτικούς: ανάλυση συστημάτων καύσης και προσδιορισμό της αποδοτικότητας τους καθώς και ακριβής πρόβλεψη των εκπομπών τους. Πιο συγκεκριμένα πρακτικές εφαρμογές όπου χρησιμοποιείται η μοντελοποίηση της καύσης αποτελούν: η παραγωγή ενέργειας (καύση άνθρακα σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, υγρά καύσιμα για τις μεταφορές, φυσικό αέριο για στροβιλομηχανές), η βιομηχανική παραγωγή υλικών όπως τσιμέντο, γυαλί, ατσάλι, η οικιακή και βιομηχανική θέρμανση, η πρόβλεψη κατά της πυρκαγιάς, ο προσδιορισμός των σχηματιζόμενων ρυπαντών (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO, αιθάλη).

Ένας μηχανισμός αντίδρασης αποτελείται από τα διαδοχικά στοιχειώδη στάδια τα οποία συμβαίνουν κατά την μετατροπή του καυσίμου και του οξειδωτικού στα τελικά προϊόντα. Περιλαμβάνει όλα τα χημικά είδη που συμμετέχουν στην καύση και τις στοιχειώδεις αντιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ τους. Αυτό θα μπορούσε να σημαίνει έναν τεράστιο αριθμό αντιδράσεων, αφού για N είδη έχουμε N<sup>2</sup> ζεύγη αντιδρώντων, και για κάθε ζεύγος παραπάνω από ένα πιθανά προϊόντα. Στην πράξη ο αριθμός των αντιδράσεων είναι σημαντικά μικρότερος γιατί πολλές από αυτές είναι αδύνατον χημικά να συμβούν ή γιατί ο ρυθμός τους είναι πολύ μικρός. Συνεπώς η κατασκευή ενός ρεαλιστικού μηχανισμού έγκειται κυρίως στον εντοπισμό των αντιδράσεων που πραγματικά λαμβάνουν χώρα και μάλιστα με τέτοιο ρυθμό ώστε να επιδρούν στην συνολική διαδικασία της καύσης (π.χ. Westbrook and Dryer, 1984).

Ο μηχανισμός που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση καύσης διαφέρει ανάλογα με το περιβάλλον όπου γίνεται η καύση και προφανώς το καύσιμο. Επίσης ανάλογα με την εφαρμογή, η οποία μελετάται, διαφοροποιούνται εν μέρει και τα χημικά είδη που συμμετέχουν στον μηχανισμό. Όσον αφορά τους υδρογονάνθρακες, που είναι και το πιο συνηθισμένο καύσιμο, κατά την καύση τους παρατηρούνται περίπου τα ίδια χημικά είδη. Συνεπώς υπάρχουν μηχανισμοί καύσης, οι οποίοι ξεκινούν από τα απλούστερα είδη που είναι κοινά σε όλες τις καύσεις, και συνεχίζουν με τα περισσότερο περίπλοκα και αυτά που διαφέρουν ανάλογα με το

είδος του καυσίμου, ενώ συνεχώς ενσωματώνονται στους υπάρχοντες μηχανισμούς νέα είδη και αντιδράσεις μεγαλύτερης πολυπλοκότητας.

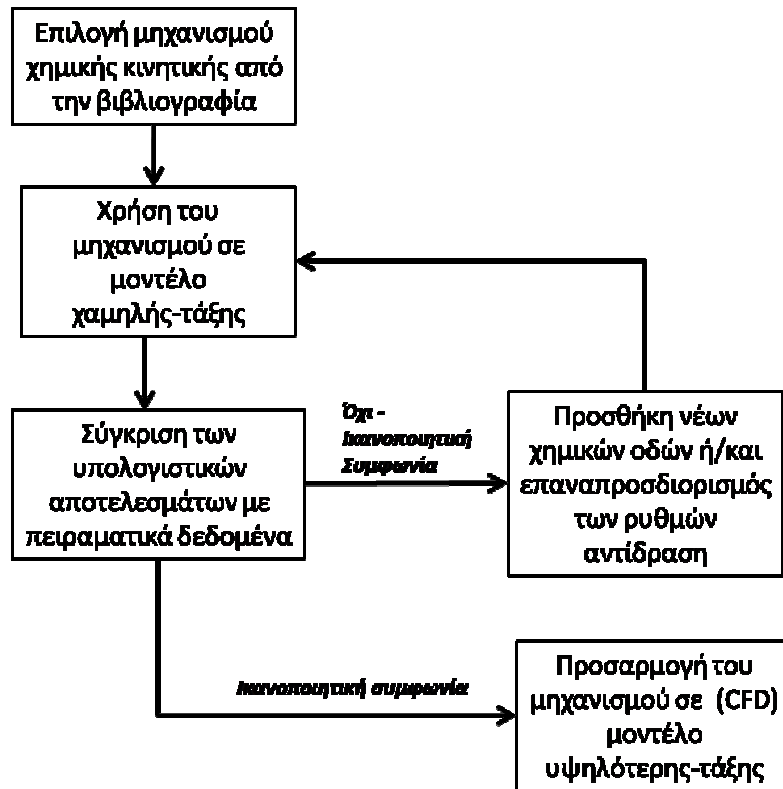
Σε κάθε στάδιο της κατασκευής του ο μηχανισμός ελέγχεται και επικυρώνεται συγκρινόμενος με τα πειραματικά στοιχεία και με δεδομένα που προκύπτουν από άλλους μηχανισμούς (βλ. Σχήμα 3.1). Η διαδικασία επικύρωσης (Validation) είναι αρκετά σύνθετη, γιατί ανάλογα με τις συνθήκες του πειράματος διαφέρουν οι αντιδράσεις που κάθε φορά κυριαρχούν. Για παράδειγμα, σε πλούσια μίγματα καυσίμου- οξειδωτικού επικρατούν οι αντιδράσεις μεταξύ του καυσίμου και των ατόμων H, ενώ σε φτωχές συνθήκες είναι πιο σημαντικές οι αντιδράσεις με άτομα O και OH. Όσον αφορά τη θερμοκρασία ανάλογα με το πόσο υψηλή είναι, ενεργοποιούνται ορισμένες αντιδράσεις ενώ άλλες μπορούν να αγνοηθούν (π.χ. Westbrook and Dryer, 1984).

Ένας μηχανισμός καύσης περιλαμβάνει εκατοντάδες χημικά είδη και χιλιάδες στοιχειώδεις αντιδράσεις και χαρακτηρίζεται ως περιεκτικός (Comprehensive) όταν είναι γενικός, αναλυτικός και καλύπτει όσο το δυνατόν μεγαλύτερο εύρος συνθηκών. Ένας περιεκτικός μηχανισμός αναπαριστά τα χημικά φαινόμενα στις συνθήκες στις οποίες έχει επικυρωθεί και παράλληλα περιέχει ποσοτικές εκτιμήσεις για συνθήκες πέρα των ορίων επικύρωσής του.

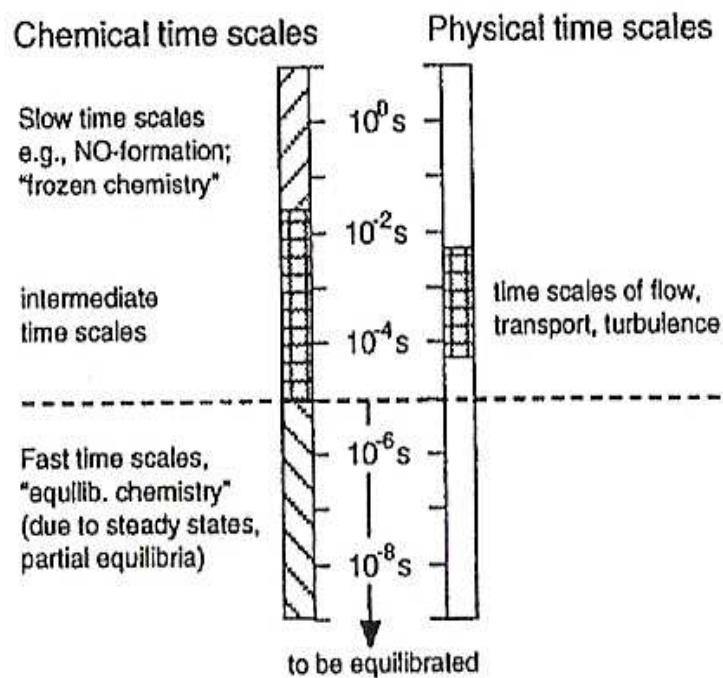
Επειδή κάθε ενδιάμεσο στοιχειώδες στάδιο του μηχανισμού έχει τον δικό του ρυθμό αντίδρασης (π.χ. ενδιάμεσα είδη και ρίζες υψηλής αντιδραστικότητας, ρυπαντές με μεγάλους χρόνους αντίδρασης), η δυσκολία έγκειται στην επίλυση όλων των διαφορετικών χημικών χρονοκλιμάκων (π.χ. Turns, 1996). Για παράδειγμα στο Σχήμα 3.2, φαίνονται οι χρονικές κλίμακες που χαρακτηρίζουν τις φυσικές και τις χημικές διεργασίες που συμβαίνουν κατά την καύση. Συγκεκριμένα για την χημεία της καύσης παρατηρείται ότι υπάρχουν χημικά είδη που φτάνουν σε κατάσταση ισορροπίας πολύ γρήγορα ( $10^{-8}$ - $10^{-6}$  sec), άλλα ενδιάμεσα χημικά είδη εμφανίζονται σε χρονικό διάστημα  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  sec από την έναρξη της καύσης, ενώ άλλα χημικά είδη δημιουργούνται μετά από 1 sec (π.χ.  $\text{NO}_x$ ).

Η αξιολόγηση του επικυρωμένου μηχανισμού είναι επίσης μια πολύ σημαντική διαδικασία, γιατί συμβάλει στην κατανόηση του φαινομένου της καύσης καθώς και στον προσδιορισμό των παραγόντων που την επηρεάζουν. Η αξιολόγηση γίνεται με αλγοριθμικά εργαλεία όπως η ανάλυση του ρυθμού παραγωγής (ROP, Rate of Production Analysis) και η ανάλυση ευαισθησίας (Sensitivity Analysis). Η ανάλυση ρυθμού παραγωγής θα παρουσιαστεί αναλυτικά στην συνέχεια.





Σχήμα 3.1 Διαδικασία διαμόρφωσης και επικύρωσης ενός μηχανισμού χημικής κινητικής (CHEMKIN 4.1 Theory Manual, 2006)



Σχήμα 3.2 Ταξινόμηση των χρονικών κλίμακων των φυσικών και χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία της καύσης (Warnatz et al., 1996).

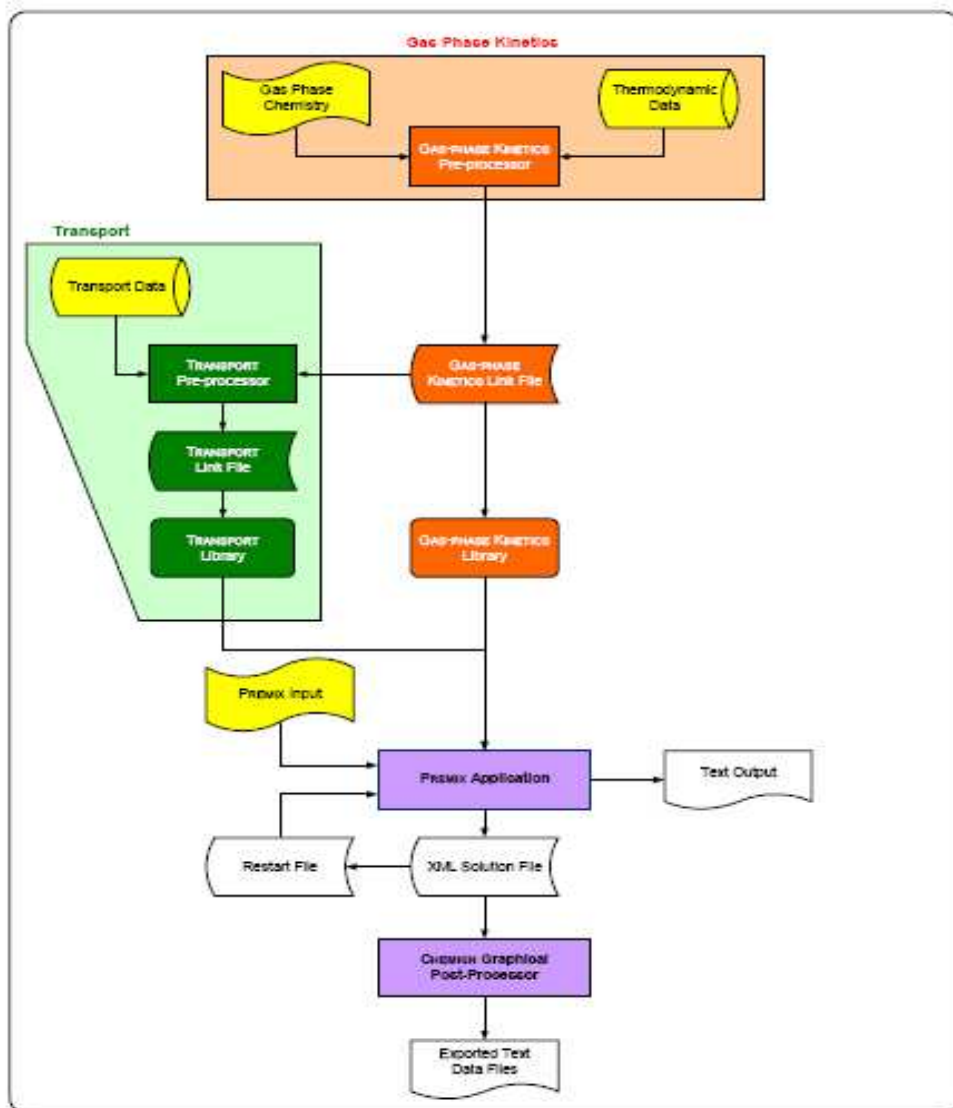
### 3.2 Αριθμητική Επίλυση προβλήματος καύσης αερίου καυσίμου - Εισαγωγή

Για την επίλυση ενός προβλήματος χημικής κινητικής αέριας φάσης στο εμπορικό πακέτο χημικής κινητικής CHEMKIN (CHEMKIN 4.1 Collection, 2006) είναι απαραίτητο ο χρήστης να καθορίσει την χημεία αέριας φάσης που αντιστοιχεί στο πρόβλημα καθώς και την χημεία μοριακής μεταφοράς. Πρέπει δηλαδή, πριν αρχίσει η εισαγωγή των συγκεκριμένων συνθηκών της καύσης που μελετάται, να έχει εισάγει στο CHEMKIN τρία αρχεία τα οποία καθορίζουν την χημεία αέριας φάσης βάσει της οποίας περιγράφεται το σύστημα καύσης που επιλύεται, καθώς και τις θερμοδυναμικές ιδιότητες και τις ιδιότητες μεταφοράς των χημικών ουσιών που συμμετέχουν στην διαδικασία της καύσης (βλ. Σχήμα 3.3).

Στο αρχείο “Gas Phase Chemistry” (βλ. Παράρτημα Β) περιέχεται ο λεπτομερής χημικός μηχανισμός που περιγράφει την χημική κινητική του προβλήματος. Ο μηχανισμός που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία αποτελείται από 141 χημικά είδη και 820 στοιχειώδεις αντιστρεπτές αντιδράσεις στις οποίες τα χημικά είδη αλληλεπιδρούν μεταξύ τους (βλ. Vourliotakis et al., 2008a, 2008b). Ο μηχανισμός είναι βασισμένος στον αρχικό μηχανισμό των Lindstedt and Skevis (1997, 2000), ο οποίος έχει αναπτυχθεί και επικυρωθεί εκτενώς για την καύση αερίων υδρογονανθράκων μικρού και μέτριου μεγέθους (C1-C6) σε φλόγες. Ο μηχανισμός επεκτάθηκε και επικυρώθηκε σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (800 – 2000 K), πιέσεων (0.1 – 10 atm) και στοιχειομετρίας σε συνθήκες PSR, PFR (βλ. Togkalidou, 2008, Vourliotakis et al., 2008a). Για κάθε μία από τις αντιδράσεις περιέχονται στο αρχείο οι συντελεστές του ρυθμού αντίδρασης είναι της μορφής Arrhenius (βλ. εξ. 2.10).

Στο αρχείο “Thermodynamic Data” (βλ. Παράρτημα Γ) περιέχονται οι πολυωνυμικοί συντελεστές κάθε μιας από τις χημικές ενώσεις του μηχανισμού. Από αυτούς υπολογίζονται από το CHEMKIN οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των ενώσεων. Οι μαθηματικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων είναι οι (3.8), (3.9) και (3.10), ενώ εκτενέστερη ανάλυση για τον προσδιορισμό και την διαμόρφωση των πολυωνυμικών συντελεστών ακολουθεί στις § 3.4 και 3.5.

Εξάλλου σε πολλά προβλήματα χημείας, η παραγωγή και κατανάλωση των συμμετεχόντων ειδών μεταβάλλεται λόγω των φαινομένων μεταφοράς: συναγωγή, διάχυση, αγωγή. Στην περίπτωση των στρωτών φλογών προανάμιξης (βλ. κεφ. 4, κεφ. 5) η μοριακή μεταφορά και η μεταφορά ενέργειας παίζουν σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση της ισορροπίας επειδή μειώνουν τον ρυθμό αντίδρασης. Για τον προσδιορισμό της μοριακής μεταφοράς χημικών ενώσεων, ροπής και ενέργειας σε ένα μίγμα αερίων απαιτείται η εκτίμηση των συντελεστών διάχυσης, του ιξώδους, η θερμική αγωγιμότητα και οι συντελεστές θερμικής διάχυσης. Αυτοί εισάγονται στο CHEMKIN με το αρχείο “Transport Data” (βλ. Παράρτημα Δ) και δεν θα γίνει λεπτομερέστερη περιγραφή τους στα πλαίσια αυτής τις διπλωματικής εργασίας.



**Σχήμα 3.3** Λεπτομερής απεικόνιση της διαδικασίας που ακολουθείται από το εμπορικό πακέτο CHEMKIN προκειμένου από τα αρχεία δεδομένων: “Gas Phase Chemistry”, “Thermodynamic Data”, “Transport Data” να δημιουργήσει τα εξερχόμενα αρχεία αποτελεσμάτων: “Exported Text Data Files”, “Text Output” (CHEMKIN 4.1 Theory Manual, 2006).

### 3.3 Θερμοδυναμικές Ιδιότητες

Ένα σημαντικό βήμα στην ανάπτυξη ενός μηχανισμού καύσης είναι η περιγραφή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων όλων των χημικών ειδών που αποτελούν τον μηχανισμό. Η γνώση της ενθαλπίας σχηματισμού, της εντροπίας αναφοράς και της θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι εξίσου σημαντικό τμήμα ενός μοντέλου καύσης όσοι και οι ρυθμοί των στοιχειωδών αντιδράσεων (π.χ. Westbrook and Dryer, 1984). Πολλά από αυτά τα δεδομένα είναι γνωστά στη βιβλιογραφία. Όμως για κάποια μικρότερα ενδιάμεσα χημικά είδη και για ορισμένες από τις ρίζες που προκύπτουν κατά την διαδικασία της καύσης δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα.

Αυτά υπολογίζονται με τους τρόπους που αναλύονται στην συνέχεια. Από τα διαφορετικά αποτελέσματα που προκύπτουν από τις διαφορετικές μεθοδολογίες είναι πολύ σημαντικό να επιλεγεί αυτό που θα εισάγει το ελάχιστο σφάλμα στον μηχανισμό.

### 3.4 Εξισώσεις Θερμοδυναμικής

Για τον καθορισμό της χημείας που χρησιμοποιείται από το μοντέλο χημικής αντίδρασης CHEMKIN χρειάζεται να προσδιορίσουμε τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά καθεμιάς από τις ενώσεις του χημικού συστήματος. Αυτά θεωρείται ότι είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας, δηλαδή τα χημικά είδη που συμμετέχουν στην καύση είναι τέλεια αέρια. Ο εκθέτης <sup>0</sup> αναφέρεται στην κανονική κατάσταση των ενώσεων, η οποία για τέλεια αέρια είναι σε πίεση 1 atm.

Η μοριακή ενθαλπία μιας χημικής ένωσης k στην κανονική κατάσταση είναι:

$$H_k^{\circ} = \int_0^{T_k} C_{pk}^{\circ} dT + H_k^{\circ}(0) \quad (3.1)$$

και η μοριακή της εντροπία είναι: 
$$S_k^{\circ} = \int_{298}^{T_k} \frac{C_{pk}^{\circ}}{T} dT + S_k^{\circ}(0) \quad (3.2)$$

Η εσωτερική της ενέργεια δίνεται από τον τύπο 
$$U_k^{\circ} = H_k^{\circ} - RT_k \quad (3.3)$$

όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της k ισούται με

$$G_k^{\circ} = H_k^{\circ} - T_k S_k^{\circ} \quad (3.4)$$

Διαιρώντας με το μοριακό βάρος της χημικής ένωσης k προκύπτουν και τα αντίστοιχα ειδικά μεγέθη:

$$c_{pk}^{\circ} = \frac{C_{pk}^{\circ}}{W_k} \quad (3.5)$$

$$h_{pk}^{\circ} = \frac{H_k^{\circ}}{W_k} \quad (3.6)$$

$$s_k^{\circ} = \frac{S_k^{\circ}}{W_k} \quad (3.7)$$

Το εμπορικό πακέτο CHEMKIN 4.1 που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία είναι σχεδιασμένο να δέχεται τα δεδομένα στην μορφή που προκύπτουν από τον κώδικα χημικής ισορροπίας της NASA (βλ. Σχήμα 3.4). Για αυτόν τον λόγο, οι παραπάνω εξισώσεις διαμορφώνονται σε πολυωνυμική μορφή συναρτήσει της θερμοκρασίας ως εξής:

Θερμοχωρητικότητα της χημικής ένωσης k στη standard state:

$$C_{p,k}^{\circ} = R \cdot (\alpha_{1k} + \alpha_{2k} \cdot T_k + \alpha_{3k} \cdot T_k^2 + \alpha_{4k} \cdot T_k^3 + \alpha_{5k} \cdot T_k^4)$$

(3.8)

Μοριακή Ενθαλπία:

$$H_k^{\circ} = R \cdot T_k (\alpha_{1k} + \frac{\alpha_{2k}}{2} \cdot T_k + \frac{\alpha_{3k}}{3} \cdot T_k^2 + \frac{\alpha_{4k}}{4} \cdot T_k^3 + \frac{\alpha_{5k}}{5} \cdot T_k^4 + \frac{\alpha_{6k}}{T_k})$$

(3.9)

και Μοριακή Εντροπία:

$$S_k^{\circ} = R \cdot (\alpha_{1k} \cdot \ln T_k + \alpha_{2k} \cdot T_k + \frac{\alpha_{3k}}{2} \cdot T_k^2 + \frac{\alpha_{4k}}{3} \cdot T_k^3 + \frac{\alpha_{5k}}{4} \cdot T_k^4 + \alpha_{7k})$$

(3.10)

όπου η θερμοκρασία T είναι σε βαθμούς K.

Εύκολα γίνεται αντιληπτό ότι το CHEMKIN χρειάζεται τους συντελεστές  $\alpha_{1k}, \dots, \alpha_{7k}$ , για να υπολογίσει τις θερμοδυναμικές ιδιότητες της χημικής ένωσης k. Οι συντελεστές αυτοί ονομάζονται συντελεστές πολυωνύμων JANAF (Joint Army Navy Air Force) και είναι χαρακτηριστικοί της κάθε χημικής ένωσης. Οι συντελεστές JANAF είναι 14 για κάθε χημική ένωση και δίνονται σε δύο θερμοκρασιακές κλίμακες. Οι πρώτοι 7 αναφέρονται στην κλίμακα υψηλών θερμοκρασιών (1000K-3000K) και οι επόμενοι 7 στις χαμηλές θερμοκρασίες (300K-1000K), (βλ. Σχήμα 3.4).

<b>1.10809576E+01 2.07176746E-02-7.52145991E-06 1.22320984E-09-7.36091279E-14</b> <b>4.30641035E+03-4.00413310E+01 5.04818632E-01 1.85020642E-02 7.38345881E-05</b> <b>-1.18135741E-07 5.07210429E-11 8.55247913E+03 2.16412893E+01</b>
---

*Σχήμα 3.4 Η διαμόρφωση των συντελεστών JANAF, όπως προκύπτουν από τον κώδικα ισορροπίας της NASA. Με έντονους αριθμούς σημειώνονται οι συντελεστές που αντιστοιχούν στην κλίμακα υψηλών θερμοκρασιών ενώ οι υπόλοιποι αντιστοιχούν στην κλίμακα χαμηλών θερμοκρασιών.*

### 3.5 Πρόγραμμα Fortran για τον προσδιορισμό των συντελεστών πολυωνύμων JANAF

Για πολλές χημικές ενώσεις, οι συντελεστές των πολυωνύμων JANAF δίνονται από την βιβλιογραφία (π.χ. Int13). Στην περίπτωση όμως που δεν είναι γνωστοί από την βιβλιογραφία,

μπορούν να υπολογιστούν μέσω των θερμοδυναμικών τους χαρακτηριστικών. Τα κύρια θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά (θερμοχωρητικότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας, εντροπία και ενθαλπία στις συνθήκες αναφοράς) είτε είναι γνωστά από την βιβλιογραφία (π.χ. Int14) είτε προσδιορίζονται πειραματικά με τις μεθοδολογίες που αναλύονται στην επόμενη παράγραφο (βλ. § 3.6). Για την αυτοματοποίηση του υπολογισμού των πολυωνυμικών συντελεστών JANAF, τροποποιήθηκαν κάποια υπάρχοντα υποπρογράμματα FORTRAN και δημιουργήθηκε ένα ενιαίο (THERMODATA.FOR), το οποίο παρατίθεται στο παράρτημα της εργασίας (βλ. Παράρτημα Α).

Το πρόγραμμα THERMODATA.FOR δέχεται ως input αρχείο το CPS.IN στο οποίο περιέχονται οι θερμοχωρητικότητες ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για μία χημική ένωση (βλ. Σχήμα 3.5) και ζητά από τον χρήστη το όνομα της χημικής ένωσης καθώς επίσης και την εντροπία και την ενθαλπία της στις συνθήκες αναφοράς ( $T=287\text{K}$ ). Αρχικά, το πρόγραμμα χρησιμοποιεί τις ακόλουθες σχέσεις: (3.8), (3.9) και (3.10), και υπολογίζει τα υπόλοιπα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά (θερμοχωρητικότητα, ενθαλπία, εντροπία) για κάθε θερμοκρασία. Στη συνέχεια, δημιουργεί τα παρακάτω αρχεία, στα οποία γράφει συγκεντρωτικά τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά της χημικής ένωσης.

1. Το αρχείο CAL.DAT περιλαμβάνει για κάθε θερμοκρασία την τιμή της θερμοχωρητικότητας της χημικής ένωσης σε cal/mole με ακρίβεια 2 δεκαδικών ψηφίων, την διαφορά της ενθαλπίας από την ενθαλπία αναφοράς σε kcal/mole με ακρίβεια 2 δεκαδικών ψηφίων και την εντροπία της χημικής ένωσης σε cal/mole με ακρίβεια 3 δεκαδικών ψηφίων. Στο πάνω μέρος του αρχείου γράφεται το όνομα της χημικής ένωσης και η τιμή της ενθαλπίας σχηματισμού της (βλ. Σχήμα 3.6).
2. Το αρχείο JOULE.DAT περιλαμβάνει για κάθε θερμοκρασία την τιμή της θερμοχωρητικότητας της χημικής ένωσης σε J/mole με ακρίβεια 2 δεκαδικών ψηφίων, την διαφορά της ενθαλπίας από την ενθαλπία αναφοράς σε kJ/mole με ακρίβεια 2 δεκαδικών ψηφίων και την εντροπία της χημικής ένωσης σε J/mole με ακρίβεια 3 δεκαδικών ψηφίων. Στο πάνω μέρος του αρχείου γράφεται το όνομα της χημικής ένωσης και η τιμή της ενθαλπίας σχηματισμού της (βλ. Σχήμα 3.7α).
3. Στο αρχείο HIGHTEMP.DAT περιέχονται για κάθε θερμοκρασία της υψηλής θερμοκρασιακής κλίμακας ( $T \geq 800\text{K}$ ), η τιμή της θερμοχωρητικότητας της χημικής ένωσης σε J/mole με ακρίβεια 2 δεκαδικών ψηφίων, η διαφορά της ενθαλπίας από την ενθαλπία αναφοράς σε kJ/mole με ακρίβεια 2 δεκαδικών ψηφίων και η εντροπία της χημικής ένωσης σε J/mole με ακρίβεια 3 δεκαδικών ψηφίων. Στο πάνω μέρος του αρχείου γράφεται το όνομα της χημικής ένωσης και η τιμή της ενθαλπίας σχηματισμού της (βλ. Σχήμα 3.7β). Αυτό το αρχείο χρειάζεται γιατί όπως έχει ήδη αναφερθεί, χρειάζεται να γίνει ξεχωριστός υπολογισμός για τον προσδιορισμό των πολυωνυμικών συντελεστών στην κλίμακα των υψηλών θερμοκρασιών.

Στο πρώτο μέρος του προγράμματος THERMODATA.FOR γίνεται μια επιπλέον σάρωση του CPS.IN, κατά την οποία υπολογίζεται το πλήθος των σημείων υψηλής θερμοκρασίας ( $T \geq 800\text{K}$ ) και το πλήθος των σημείων χαμηλής θερμοκρασίας ( $T \leq 1200\text{K}$ ), καθώς και η θέση της

θερμοκρασίας πιλότου ( $T_{\text{pivot}}=1000\text{K}$ ) στις δύο θερμοκρασιακές κλίμακες. Αυτά τα νούμερα χρειάζονται ως ορίσματα στην υπορουτίνα COFNASA του προγράμματος, η οποία υπολογίζει τους συντελεστές JANAF.

Το κύριο πρόγραμμα καλεί την υπορουτίνα COFNASA δύο φορές. Την πρώτη διαβάζει το αρχείο HIGHTEMP.DAT (βλ. Σχήμα 3.7β) που έχει νωρίτερα δημιουργηθεί και γράφει στο αρχείο XI.TXT (βλ. Σχήμα 3.8) τους 7 συντελεστές των πολυωνύμων που αντιστοιχούν στην κλίμακα υψηλών θερμοκρασιών. Μετά την ανάγνωσή του από την υπορουτίνα, το HIGHTEMP.DAT διαγράφεται. Στην δεύτερη κλήση της, η υπορουτίνα διαβάζει το αρχείο JOULE.DAT (βλ. Σχήμα 3.7α) και προσθέτει στο ίδιο αρχείο τους υπόλοιπους 7 συντελεστές χαμηλής θερμοκρασίας.

Στο τελευταίο μέρος του κυρίου προγράμματος μετατρέπεται το αρχείο XI.TXT στο COEF.OUT (βλ. Σχήμα 3.9), ώστε οι συντελεστές να έχουν την επιθυμητή διαμόρφωση και να είναι έτοιμοι προς χρήση από το πρόγραμμα CHEMKIN. Όταν δημιουργηθεί το αρχείο COEF.OUT, το πρόγραμμα THERMODATA.FOR διαγράφει το προηγούμενο αρχείο XI.TXT.

T(K)	CP(CAL/MOLE)	DHO(KCAL/MOLE)	SO(CAL/MOLE)
300.0	26.05	0.00	79.80
400.0	32.20	2.91	88.17
500.0	37.67	6.41	95.97
600.0	42.27	10.40	103.26
700.0	45.97	14.82	110.06
800.0	48.87	19.56	116.39
900.0	51.22	24.56	122.29
1000.0	53.42	29.79	127.80
1100.0	56.02	35.27	133.01
1200.0	56.24	40.88	137.90
1300.0	57.44	46.56	142.45
1400.0	58.52	52.36	146.74
1500.0	59.49	58.26	150.81
1600.0	60.35	64.25	154.68
1700.0	61.11	70.33	158.36
1800.0	61.79	76.47	161.88
1900.0	62.38	82.68	165.23
2000.0	62.90	88.95	168.45
2100.0	63.36	95.26	171.53
2200.0	63.75	101.61	174.48
2300.0	64.09	108.00	177.32
2400.0	64.37	114.43	180.06
2500.0	64.62	120.88	182.69
2600.0	64.83	127.35	185.23
2700.0	65.00	133.84	187.68
2800.0	65.15	140.35	190.05
2900.0	65.28	146.87	192.33
3000.0	65.38	153.40	194.55

**Σχήμα 3.5** Το input αρχείο CPS.IN του κώδικα THERMODATA.FOR. Τα δεδομένα που φαίνονται στο αρχείο είναι οι θερμοχωρητικότητες της χημικής ένωσης  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  ( $p$ -benzoquinone).

T(K)	CP(CAL/MOLE)	DHO(KCAL/MOLE)	SO(CAL/MOLE)
300.0	26.05	0.00	79.80
400.0	32.20	2.91	88.17
500.0	37.67	6.41	95.97
600.0	42.27	10.40	103.26
700.0	45.97	14.82	110.06
800.0	48.87	19.56	116.39
900.0	51.22	24.56	122.29
1000.0	53.42	29.79	127.80
1100.0	56.02	35.27	133.01
1200.0	56.24	40.88	137.90
1300.0	57.44	46.56	142.45
1400.0	58.52	52.36	146.74
1500.0	59.49	58.26	150.81
1600.0	60.35	64.25	154.68
1700.0	61.11	70.33	158.36
1800.0	61.79	76.47	161.88
1900.0	62.38	82.68	165.23
2000.0	62.90	88.95	168.45
2100.0	63.36	95.26	171.53
2200.0	63.75	101.61	174.48
2300.0	64.09	108.00	177.32
2400.0	64.37	114.43	180.06
2500.0	64.62	120.88	182.69
2600.0	64.83	127.35	185.23
2700.0	65.00	133.84	187.68
2800.0	65.15	140.35	190.05
2900.0	65.28	146.87	192.33
3000.0	65.38	153.40	194.55

**Σχήμα 3.6** Το αρχείο CAL.DAT όπως δημιουργείται από τον κώδικα THERMODATA.FOR. Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες που φαίνονται στο σχήμα έχουν προκύψει από την χρήση του κώδικα για την χημική ένωση  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  ( $p$ -benzoquinone).

T(K)	CP(J/MOLE)	DHO(KJ/MOLE)	SO(J/MOLE)
300.0	108.97	0.00	333.86
400.0	134.72	12.18	368.91
500.0	157.61	26.80	401.53
600.0	176.88	43.53	432.02
700.0	192.35	61.99	460.48
800.0	204.48	81.83	486.97
900.0	214.32	102.77	511.64
1000.0	223.53	124.66	534.70
1100.0	234.39	147.56	556.53
1200.0	235.29	171.04	576.96
1300.0	240.32	194.82	596.00
1400.0	244.85	219.08	613.97
1500.0	248.89	243.77	631.00
1600.0	252.50	268.84	647.18
1700.0	255.70	294.25	662.59
1800.0	258.53	319.96	677.29
1900.0	261.01	345.94	691.33
2000.0	263.19	372.15	704.77
2100.0	265.08	398.56	717.66
2200.0	266.72	425.15	730.03
2300.0	268.13	451.89	741.92
2400.0	269.34	478.77	753.36
2500.0	270.37	505.75	764.37
2600.0	271.24	532.83	774.99
2700.0	271.97	559.99	785.24
2800.0	272.59	587.22	795.15
2900.0	273.11	614.51	804.72
3000.0	273.55	641.84	813.99

**Σχήμα 3.7** Τα αρχεία *JOULE.DAT* και *HIGHTEMP.DAT* όπως δημιουργούνται από τον κώδικα *THERMODATA.FOR*. Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες που φαίνονται στο σχήμα έχουν προκύψει από την χρήση του κώδικα για την χημική ένωση  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  (*p*-benzoquinone). Στο Σχήμα σημειώνονται τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά που αντιστοιχούν στην θερμοκρασία  $T_{pivot}=1000\text{K}$ , η οποία είναι η θερμοκρασία στην οποία βασίζεται ο υπολογισμός των πολυωνυμικών συντελεστών *JANAF* από την υπορουτίνα *COFNASA*.

```

0.57876172E+01
0.38210616E-01
-0.23101511E-04
0.67558701E-08
-0.76661756E-12
-0.18491119E+05
-0.43851929E+01
0.88882643E+00
0.59507605E-01
-0.49680286E-04
0.22406390E-07
-0.44589055E-11
-0.16777744E+05
0.29432673E+02

```

**Σχήμα 3.8** Στο αρχείο *XI.TXT* γράφονται με τις 2 διαδοχικές κλήσεις της υπορουτίνας *COFNASA* οι συντελεστές των πολυωνύμων  $a_{1k}, \dots, a_{7k}$  (βλ. § 2.3). Πάνω από την γραμμή του Σχήματος βρίσκονται οι πολυωνυμικοί συντελεστές που αντιστοιχούν στην κλίμακα υψηλών θερμοκρασιών και κάτω από την γραμμή οι πολυωνυμικοί συντελεστές της κλίμακας χαμηλών θερμοκρασιών.

```

p-C6H4O2
0.57876172E+01 0.38210616E-01-0.23101511E-04 0.67558701E-08-0.76661756E-12
-0.18491119E+05-0.43851929E+01-0.88882643E+00 0.59507605E-01-0.49680286E-04
0.22406390E-07-0.44589055E-11-0.16777744E+05 0.29432673E+02

```

**Σχήμα 3.9** Στο αρχείο *COEF.OUT* γράφεται στο όνομα της χημικής ένωσης και οι πολυωνυμικοί της συντελεστές με την διαμόρφωση που απαιτείται από το *CHEMKIN*. Τα δεδομένα που φαίνονται στο σχήμα έχουν προκύψει από την χρήση του *THERMODATA.FOR* για την χημική ένωση  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  (*p*-benzoquinone).



### 3.6 Τρόποι προσδιορισμού Ενθαλπίας Σχηματισμού

Η ενθαλπία σχηματισμού συνδέεται με την ενέργεια διάσπασης των δεσμών των χημικών μορίων και η γνώση της είναι σημαντική στην κατανόηση της χημικής δομής των μορίων και της ικανότητας τους να αντιδρούν με άλλα στοιχεία. Επίσης είναι το θερμοδυναμικό χαρακτηριστικό που ξεχωρίζει μια ένωση από τα ισομερή της. Από τα προαναφερθέντα θερμοδυναμικά δεδομένα μιας χημικής ένωσης η ενθαλπία σχηματισμού της έχει τη μεγαλύτερη βαρύτητα, γιατί σφάλμα στην τιμή της συνεπάγεται σφάλμα στον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των σταθερών της χημικής ισορροπίας καθώς και στον προσδιορισμό των ρυθμών των αντίστροφων αντιδράσεων (π.χ. Westbrook et al., 1984).

Ο υπολογισμός της ενθαλπίας σχηματισμού μιας χημικής ένωσης στις συνθήκες αναφοράς μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους. Τέτοιες είναι: οι ab initio κβαντοχημικές μέθοδοι, οι υπολογισμοί με συναρτησιακά πυκνότητας (Density Functional theory, DFT) και η μέθοδος προσθετικής ομαδοποίησης (Group Additivity) του Benson. Οι δύο πρώτες συνδυάζονται, όποτε είναι δυνατό, με ανάλυση ισοδεσμικών αντιδράσεων (Isodesmic Reaction) για βελτίωση της ακρίβειας των υπολογισμών.

Τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά (ενθαλπία σχηματισμού, εντροπία και θερμοχωρητικότητα) μιας χημικής ένωσης σε συνθήκες αναφοράς εξαρτώνται από την γεωμετρική της δομή. Οι ab initio κβαντοχημικές μέθοδοι είναι υπολογιστικές χημικές μέθοδοι που μπορούν να προβλέπουν νέες χημικές δομές και αξιολογούνται σε σύγκριση με ακριβή πειραματικά δεδομένα. Ο όρος ab initio δηλώνει ότι ο υπολογισμός γίνεται εξ αρχής χρησιμοποιώντας τις βασικές αρχές της κβαντικής χημείας, χωρίς να χρησιμοποιούνται εμπειρικά δεδομένα. Το μειονέκτημα αυτών των μεθόδων είναι το υπολογιστικό τους κόστος, αφού συνήθως απαιτούν μεγάλους υπολογιστικούς χρόνους, μνήμη και χωρητικότητα δίσκου (π.χ. Int15). Υπάρχουν αρκετά θεωρητικά σχήματα όπως οι θεωρίες CBS, Gaussian G2 και G3, που επιτυγχάνουν μεγάλη ακρίβεια συνδυάζοντας τα αποτελέσματα πολλών υπολογισμών. Αυτά τα θεωρητικά σχήματα λαμβάνουν υπόψη την γεωμετρία των ενδιάμεσων μεταβατικών καταστάσεων και τους βαθμούς ελευθερίας των μορίων. Ειδικότερα οι Gaussian μέθοδοι επιλέγουν την κατάλληλη ακολουθία γραμμικών συνδυασμών βασικών συναρτήσεων Gauss για να προσεγγίσουν τα μοριακά τροχιακά (π.χ. Int16). Οι ab initio κβαντοχημικές μέθοδοι έχουν ακρίβεια λίγων kcal/mole. Ενδεικτικά, για την θεωρία G3, από δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν προκύπτει ότι έχει μέση απόκλιση απόλυτης τιμής από 1.01 kcal/mole έως 1.07 kcal/mole όταν εφαρμόζεται για μεγάλους ή substitutedes υδρογονάνθρακες, ενώ για μη-υδροδοσώμενα συστήματα η μέση απόλυτη απόκλιση της είναι από 1.27 kcal/mole έως 1.31 kcal/mole (π.χ. Curtiss et al., 2000).

Ως συμπλήρωμα των ab initio μεθόδων αναπτύχθηκε η θεωρία DFT, η οποία χρησιμοποιείται για την εξέταση της ηλεκτρονιακής δομής μεγάλων μορίων. Σύμφωνα με αυτή την θεωρία, οι ιδιότητες ενός πολύ-ηλεκτρονιακού μορίου μπορούν να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας συναρτησιακά (συναρτήσεις άλλων συναρτήσεων) που καθορίζονται από την χωροταξική δομή του μορίου και την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους του (π.χ. Int17). Γενικά πάντως η DFT μέθοδος είναι χαμηλότερης ακρίβειας από τα ab initio σχήματα, καθώς δεν μπορεί να περιγράψει με ακρίβεια τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στις ίδιες

δοκιμές που παρουσιάστηκαν προηγουμένως, (π.χ. Curtiss et al., 2000), η DFT μέθοδος είχε μέση απόκλιση απόλυτης τιμής από 3.29 kcal/mole έως 4.27 kcal/mole.

Επειδή η μέθοδος DFT είναι μειωμένης ακρίβειας συνδυάζεται συχνά με ανάλυση ισοδεσμικών αντιδράσεων (isodesmic reactions). Οι ισοδεσμικές αντιδράσεις είναι υποθετικές χημικές αντιδράσεις στις οποίες ο αριθμός των δεσμών σε κάθε πλευρά της αντίδρασης διατηρείται σταθερός και μεταβάλλεται μόνο το είδος τους. Η υπολογιζόμενη ενέργεια των αντιδράσεων απεικονίζει τις αποκλίσεις που προκύπτουν από την μεταβολή των δεσμών. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι, εφόσον η φύση των δεσμών διατηρείται, τα υπολογιστικά σφάλματα εμφανίζονται τόσο στα αντιδρώντα όσο και στα προϊόντα, με αποτέλεσμα να αλληλοαναιρούνται και να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ακρίβεια (π.χ. Int18). Πιο συγκεκριμένα στην μέθοδο ισοδεσμικών αντιδράσεων υπολογίζεται η διαφορά ενθαλπίας κάθε αντίδρασης και σε συνδυασμό με τον νόμο του Hess για τις γνωστές ενθαλπίες σχηματισμού των υπόλοιπων αντιδρώντων, προσδιορίζεται η ζητούμενη ενθαλπία σχηματισμού του επιθυμητού αντιδρώντος μορίου σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = \sum (\text{συνολικές ενέργειες προϊόντων στην θερμοκρασία αναφοράς}) - \sum (\text{συνολικές ενέργειες αντιδρώντων στην θερμοκρασία αναφοράς})$$

ή

$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = \sum (\text{πειραματική } \Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{ προϊόντων στην θερμοκρασία αναφοράς}) - \sum (\text{πειραματική } \Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{ αντιδρώντων στην θερμοκρασία αναφοράς})$$

Για καλύτερα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται παραπάνω από μία αντιδράσεις για τον προσδιορισμό της ζητούμενης ενθαλπίας. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι οι ακριβείς ενθαλπίες σχηματισμού των στοιχείων που συμμετέχουν στην εκάστοτε αντίδραση δεν είναι πάντα διαθέσιμες (π.χ. Sebbar et al., 2007).

Η μέθοδος προσθετικής ομαδοποίησης (group additivity) του Benson χρησιμοποιεί τις πειραματικές τιμές της ενθαλπίας σχηματισμού μεμονωμένων ομάδων ατόμων για τον υπολογισμό της συνολικής ενθαλπίας σχηματισμού του εξεταζόμενου μορίου. Αυτός είναι ένας βολικός και γρήγορος τρόπος για να προσδιοριστούν θεωρητικά οι ενθαλπίες σχηματισμού χωρίς την διεξαγωγή πειραμάτων. Η μέθοδος προσθετικής ομαδοποίησης χρησιμοποιείται για δύο άτομα ή δομικά στοιχεία που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση (περίπου 3-5 Angstroms). Επίσης χρησιμοποιείται για να εκτιμηθεί γρήγορα αν μία αντίδραση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη. Κατά τον υπολογισμό της ενθαλπίας σχηματισμού με αυτή την μέθοδο, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όλα τα άτομα της ένωσης. Αν πρόκειται για κυκλικό μόριο ή για μη κορεσμένους δεσμούς, τα άτομα που συμμετέχουν στους δεσμούς θεωρούνται σαν ξεχωριστά σύνολα, δεδομένου ότι τέτοιες δομές δεν σπάνε με απλές αντιδράσεις αντικατάστασης αλλά χρειάζονται πολλαπλά “σπασίματα” για να μεταβληθεί η δομή τους. Για παράδειγμα σε ένα μόριο βενζολίου υπάρχουν έξι δεσμοί C-H οι οποίοι βάσει της θεωρίας αποτελούν ένα

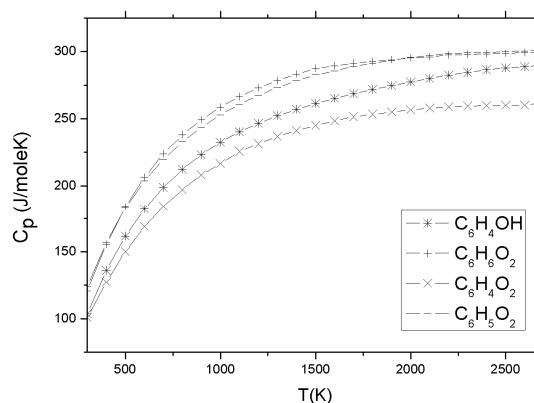
στοιχειώδες σύνολο και συμβολίζονται ως C<sub>B</sub>-H. Η θεωρία προσθετικής ομαδοποίησης για τον προσδιορισμό της ενθαλπίας σχηματισμού παρουσιάζει σφάλμα της τάξης των 2-3kcal/mole, το οποίο οφείλεται σε σφάλματα κατά τον πειραματικό προσδιορισμό της ενέργειας των δεσμών (π.χ. Int19).

### 3.7 Εφαρμογή: Νέα Είδη στον Μηχανισμό Χημικής Κινητικής

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, προστέθηκαν στον υπάρχοντα λεπτομερή χημικό μηχανισμό 7 νέα χημικά είδη. Αυτά είναι ισομερή οξυγονωμένων αρωματικών υδρογονανθράκων. Στην συνέχεια, εξηγούνται για το καθένα ξεχωριστά οι λόγοι της επιλογής του. Επιπλέον, υπολογίστηκαν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες ( $\Delta H$ ,  $S$ ,  $C_p$ ) αυτών των χημικών ειδών (βλ. Σχήματα 3.10 και 3.11). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για κάθε ένα από τα παραπάνω χημικά είδη, περιγράφεται αναλυτικότερα.

Χημικός τύπος	Όνομα	$\Delta h_f$ (kJ/mole)	$S_o$ (J/mole·K)	$C_p$ (J/mole·K)
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	p-benzoquinone	-122.691	333.864	108.974
o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	o-benzoquinone	-87.95	334.50	100.79
p-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	p-semiquinone	-175.728	344.94	124.27
o-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	o-semiquinone	-189.117	334.39	120.78
p-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	hydroquinone	-261.79	344.94	124.27
o-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	catechol	-272.05	334.39	120.78
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH		166.53	315.49	103.91

**Σχήμα 3.10** Στον πίνακα φαίνονται οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των νέων χημικών ουσιών του μηχανισμού στην θερμοκρασία αναφοράς.



**Σχήμα 3.10** Σύγκριση των θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τις οξυγονωμένες αρωματικές χημικές ενώσεις C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> και C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>.

### Benzoquinone (p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)

Οι Alzueta et al. (1998) ήταν οι πρώτοι που μελέτησαν συστηματικά την χημεία καύσης του p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> υπό το πρίσμα ενός γενικότερου μηχανισμού για την καύση του βενζολίου. Σύμφωνα με αυτούς, το p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> είναι ένα σημαντικό ενδιάμεσο είδος κατά την οξείδωση του βενζολίου, ενώ είναι επίσης ένας από τους ρύπους που εκπέμπονται από πρακτικά συστήματα καύσης (π.χ. αποτεφρωτές σκουπιδιών- sewage sludge incinerators). Παρόλα αυτά η χημεία του δεν έχει επαρκώς μελετηθεί. Από τα δύο ισομερή του C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, para-benzoquinone και o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, ortho-benzoquinone) δεν είναι ξεκάθαρο ποιο προκύπτει σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τις χημικές οδούς C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + O<sub>2</sub> και C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O + O. Πιθανότατα και τα δύο έχουν σημαντικό ρόλο στην χημεία καταστροφής του βενζολίου.

Παρότι δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία, τα δύο ισομερή φαίνεται να έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά αντίδρασης, δηλαδή να προκύπτουν από διαφορετικές χημικές οδούς. Επίσης πιθανότατα το p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> φαίνεται να είναι περισσότερο σταθερό από το o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, το οποίο διασπάται ευκολότερα. Αυτή η παρατήρηση έρχεται σε συμφωνία με την γενικά παραδοχή ότι οι o-quinones (o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, o-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) αποβάλλουν ένα μόριο CO πιο εύκολα από τις αντίστοιχες p-quinones (p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, p-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) (π.χ. Alzueta et al. (1998)).

Οι Frank et al. (1994) υπέθεσαν ότι το p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> είναι προϊόν της αντίδρασης:



Όμως υπάρχουν ενδείξεις ότι το o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> είναι στην πραγματικότητα το πιο πιθανό προϊόν (π.χ. Richter and Howard (2002), Alzueta et al. (2000)). Από την άλλη πλευρά σε πειράματα σε PFR παρατηρήθηκε το p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> ως ενδιάμεσο προϊόν της οξείδωσης του βενζολίου (π.χ. Chai & Pfefferle, 1998). Επομένως, και τα δυο ισομερή αποτελούν ενδιάμεσες ενώσεις κατά την οξείδωση και την καύση του βενζολίου, και θεωρήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Οι συντελεστές των πολυωνύμων JANAF που εισάγονται στο CHEMKIN για το p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> λαμβάνονται από τους πίνακες στο (Int13).

Για τον υπολογισμό των πολυωνυμικών συντελεστών για το o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> λαμβάνονται η ενθαλπία σχηματισμού, η εντροπία καθώς και τα C<sub>p</sub> από Sebbar et al. (2008) (μέθοδος υπολογισμού G3). Οι συντελεστές JANAF προκύπτουν από το πρόγραμμα FORTRAN που παρουσιάστηκε στην ενότητα 3.5. Επειδή οι Sebbar et al. (2008) δίνουν τις θερμοχωρητικότητες για την θερμοκρασιακή κλίμακα 300-1500K, έγινε παρεμβολή (extrapolation) με πολυώνυμο 5<sup>ου</sup> βαθμού μέχρι τους 3000K.

---

<sup>6</sup> Το (674) είναι ο αύξων αριθμός της συγκεκριμένης χημικής αντίδρασης στον λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής που χρησιμοποιήθηκε.

### Semiquinone (p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, o- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)

Σύμφωνα με πειραματικές μελέτες τα σωματίδια διαμέτρου ως 2.5 μm (PM2.5) τα οποία αιωρούνται στην ατμόσφαιρα, αποτελούνται από ανθεκτικές ρίζες. Τέτοιες είναι οι p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> και o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Αυτές προέρχονται από διάφορα συστήματα καύσης, καθώς επίσης και από την πίσσα του τσιγάρου. Όταν εισέρχονται με την αναπνοή στον ανθρώπινο οργανισμό, μπορούν να προκαλέσουν αλλοιώσεις στο DNA, πνευμονικές και καρδιαγγειακές ασθένειες και ηπατική δυσλειτουργία (π.χ. McFerrin et al., 2008). Οι Yu and Lin (1994), μελέτησαν την χημική κινητική της αντίδρασης C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + O<sub>2</sub> σε χαμηλές θερμοκρασίες και διαπίστωσαν ότι η κυρίαρχη χημική οδός οδηγεί στον σχηματισμό των ισομερών C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Επίσης, οι da Costa et al. (2003) θεωρούν ότι η αντίδραση ενός ατομικού οξυγόνου με το C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O οδηγεί στον σχηματισμό C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>.

Ο υπολογισμός της ενθαλπίας σχηματισμού του p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> γίνεται από την θερμότητα καύσης της αντίδρασης. Αυτή ορίζεται ως η διαφορά της καθολικής ενθαλπίας των προϊόντων από την καθολική ενθαλπία των αντιδρώντων και δίνεται από McFerrin et al. (2008). Επιλέγονται οι εξής δύο αντιδράσεις σχηματισμού του p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> και το level of theory III:



Για την πρώτη ισχύει:

$$\Delta H_{(2A)} = \Delta H_{\text{H}} + \Delta H_{\text{p-C}_6\text{H}_5\text{O}_2} - \Delta H_{\text{p-C}_6\text{H}_6\text{O}_2}$$

οπότε

$$\Delta H_{\text{p-C}_6\text{H}_5\text{O}_2} = \Delta H_{(2A)} - \Delta H_{\text{H}} + \Delta H_{\text{p-C}_6\text{H}_6\text{O}_2} = 76.3 - 52.1 + (-66.1) = -42 \text{ kcal / mole .}$$

Για την δεύτερη ισχύει:

$$\Delta H_{(2B)} = \Delta H_{\text{H}_2} + \Delta H_{\text{p-C}_6\text{H}_5\text{O}_2} - \Delta H_{\text{H}} - \Delta H_{\text{p-C}_6\text{H}_6\text{O}_2}$$

δηλαδή

$$\Delta H_{\text{p-C}_6\text{H}_5\text{O}_2} = \Delta H_{(2B)} - \Delta H_{\text{H}_2} + \Delta H_{\text{H}} + \Delta H_{\text{p-C}_6\text{H}_6\text{O}_2} = -28.9 - 0 + 52.1 + (-66.2) = -43 \text{ kcal / mole .}$$

Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα είναι παρόμοια και επιλέγεται για το p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> ενθαλπία σχηματισμού Δ<sub>h</sub>f=-42 kcal/mole, η οποία αντιστοιχεί στην σταθερότερη δομή.

Επίσης για τον προσδιορισμό των συντελεστών των πολυωνύμων JANAF χρειάζονται η εντροπία στις συνθήκες αναφοράς και τα C<sub>p</sub>, τα οποία δεν δίνονται από την βιβλιογραφία. Γι' αυτό το λόγο λαμβάνονται ίδια με του p-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, σύμφωνα με την παραδοχή ότι ένα επιπλέον άτομο H δεν μεταβάλλει ουσιαστικά τα δομικά χαρακτηριστικά του μορίου.

Με την ίδια διαδικασία υπολογίζονται τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά του ισομερούς  $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ . Δηλαδή επιλέγεται από McFerrin et al. (2008) για το level of theory III η αντίδραση:



για την οποία ισχύει:

$$\Delta H_{(3A)} = \Delta H_{\text{H}} + \Delta H_{o\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}_2} - \Delta H_{o\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2}$$

οπότε

$$\Delta H_{o\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}_2} = \Delta H_{(3A)} - \Delta H_{\text{H}} + \Delta H_{o\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2} = 71.6 - 52.1 + (-64.7) = -45.2 \text{ kcal / mole}$$

Επίσης για τον προσδιορισμό των συντελεστών των πολυωνύμων JANAF χρειάζονται η εντροπία στις συνθήκες αναφοράς και τα  $C_p$ , τα οποία λαμβάνονται ίδια με του ισομερούς  $p\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ .

### $p\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ , $o\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2$

Τα  $p\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  (hydroquinone) και  $o\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  (catechol) έχουν την ίδια μοριακή δομή και κατά την πυρόλυση τους σε υψηλή θερμοκρασία παράγονται τα ίδια προϊόντα. Όμως ο μηχανισμός αποσύνθεσής τους είναι διαφορετικός, αφού το  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  ( $o\text{-benzoquinone}$ ) παρατηρείται μόνο κατά την αποσύνθεση του  $o\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ . Ο λόγος που ενσωματώθηκαν στον μηχανισμό είναι γιατί υπάρχουν ενδείξεις ότι συνδέονται άμεσα με τον σχηματισμό PAH. Σύμφωνα με τους Ledesma et al. (2002) μπορεί να παραχθεί κατευθείαν δακτύλιος βενζολίου από το  $o\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ , ο οποίος όπως αναλύεται στην § 2.1.1 σηματοδοτεί την έναρξη του σχηματισμού PAH.

Το  $o\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  (catechol) είναι μια οργανική χημική ένωση η οποία εντοπίζεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στον καπνό του τσιγάρου και αποτελεί βασικό προϊόν της καύσης βιομάζας κάθε είδους. Η έκθεση σε  $o\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  προκαλεί υπέρταση, προβλήματα στον ανώτερο αναπνευστικό σύστημα και στα νεφρά, ενώ σε μεγάλες δόσεις μπορεί να προκαλέσει σπασμούς. Επίσης το  $o\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του πνεύμονα και βλάβες στο DNA. Η θερμική (διάσπαση) degradation του  $o\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  οδηγεί στην δημιουργία, εκτός από PAH, και άλλων παραπροϊόντων με σημαντικά αποτελέσματα στην υγεία και το περιβάλλον πχ. dibenzo- $p$ -dioxins (π.χ. Lomnicki et al., 2008).

Από το (Int14) λαμβάνεται για το  $p\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  η εντροπία στις συνθήκες αναφοράς  $S_o=344.94$  J/mole·K και η ενθαλπία σχηματισμού  $\Delta h_f=-261.79$  kJ/mole, ενώ για το  $o\text{-C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  η εντροπία στις συνθήκες αναφοράς είναι  $S_o=334.39$  J/mole·K και η ενθαλπία σχηματισμού του είναι  $\Delta h_f=-272.05$  kJ /mole (Kudchadker S.A., 1979). Από την ίδια πηγή (Int14) δίνονται τα  $C_p$  (τα οποία είναι τα ίδια για τα δύο ισομερή) για την κλίμακα θερμοκρασιών 34.52-1500K. Όπως και στην περίπτωση του  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  έγινε παρεμβολή (extrapolation) με πολυώνυμο 5<sup>ου</sup> βαθμού μέχρι τους 3000K και έπειτα χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα THERMODYNAMICS.FOR για τον υπολογισμό των πολυωνυμικών συντελεστών.

## C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH

Ο υπολογισμός της ενθαλπίας σχηματισμού του C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH γίνεται με βάση την θεωρία Group Additivity του Benson. Αρχικά υπολογίζεται η ενθαλπία σχηματισμού του βενζολίου C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Είναι  $\Delta H_{f,GA} = 6 \cdot [C_B - H] = 6 \cdot 3.3 = 19.8 \text{ kcal/mole}$ , δηλαδή ίδια με αυτή που προκύπτει από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς που προτείνονται στο (Int14).

Έπειτα χρησιμοποιείται η θεωρία Group Additivity για τον υπολογισμό της ενθαλπίας σχηματισμού της φαινόλης C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH.

Είναι

$\Delta H_{f,GA} = 5 \cdot [C_B - H] + 1 \cdot O(H)C_B = 5 \cdot 3.3 + 1 \cdot (-37.9) = -23.03 \text{ kcal/mole}$ , που και πάλι προκύπτει ίδια με την προτεινόμενη από τους αναλυτικούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς.

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η θεωρία Group Additivity δίνει ακριβή αποτελέσματα, οπότε χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ενθαλπίας σχηματισμού στις συνθήκες αναφοράς του C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH ως εξής:

- Από το (Int14) λαμβάνεται η θεωρητικός υπολογισμένη ενθαλπία σχηματισμού του C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ίση με  $\Delta H_{f,GA} = 81.02 \text{ kcal/mole}$ . Αυτή υποτίθεται ίση με αυτή που προκύπτει από την μέθοδο προσθετικής ομαδοποίησης, δηλαδή:

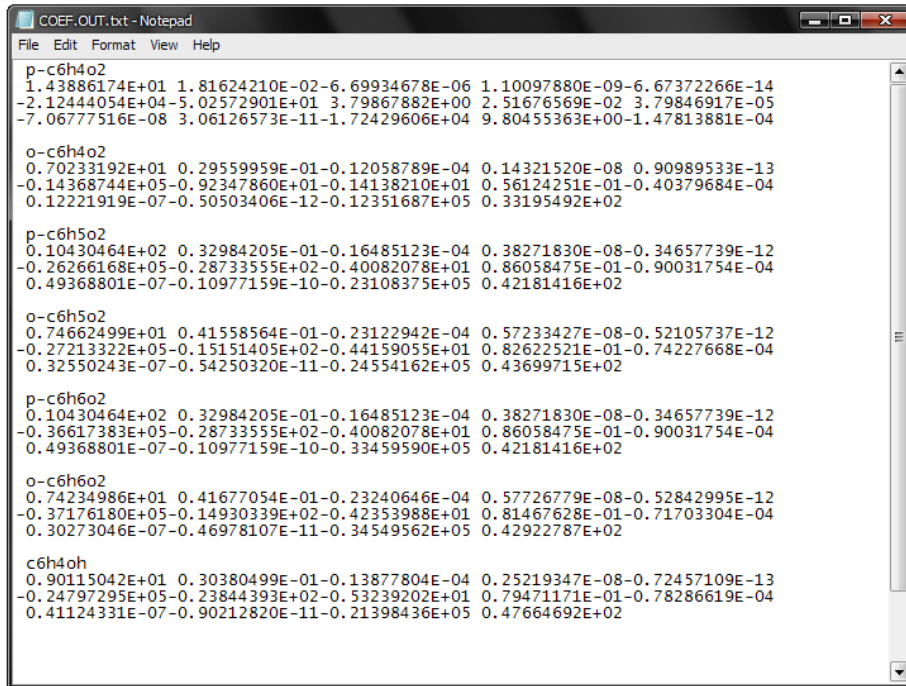
$$\Delta H_{f,GA} = 5 \cdot [C_B - H] + 1 \cdot [C_B - Y] = 5 \cdot 3.3 + 1 \cdot [C_B - Y] = 81.02 \text{ kcal/mole.}$$

Έτσι υπολογίζεται ότι για το radical μόριο βενζολίου η ενέργεια του ελεύθερου άνθρακα είναι 64.52 kcal/mole.

- Τώρα μπορεί να υπολογιστεί η ενθαλπία σχηματισμού του C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH, η οποία είναι:  
 $\Delta H_{f,GA} = 4 \cdot [C_B - H] + 1 \cdot O(H)C_B + 1 \cdot [C_B - Y] = 4 \cdot 3.3 + 1 \cdot (-37.9) + 1 \cdot 64.5 = 39.8 \text{ kcal/mole.}$

Η εντροπία του C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH στις συνθήκες αναφοράς είναι 315.49 J/mole ενώ τα C<sub>p</sub> λαμβάνονται ίδια με του C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, δεχόμενοι όπως και στην περίπτωση του C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> ότι ένα επιπλέον άτομο H δεν μεταβάλλει ουσιαστικά τα δομικά χαρακτηριστικά του μορίου.

Στο Σχήμα 3.11 απεικονίζεται το αρχείο των πολυωνυμικών συντελεστών που προέκυψε έπειτα από τους παραπάνω υπολογισμούς για τις νέες χημικές ενώσεις του μηχανισμού.



```
COEF.OUT.txt - Notepad
File Edit Format View Help

p-c6h4o2
1.43886174E+01 1.81624210E-02-6.69934678E-06 1.10097880E-09-6.67372266E-14
-2.12444054E+04-5.02572901E+01 3.79867882E+00 2.51676569E-02 3.79846917E-05
-7.06777516E-08 3.06126573E-11-1.72429606E+04 9.80455363E+00-1.47813881E-04

o-c6h4o2
0.70233192E+01 0.29559959E-01-0.12058789E-04 0.14321520E-08 0.90989533E-13
-0.14368744E+05-0.92347860E+01-0.14138210E+01 0.56124251E-01-0.40379684E-04
0.12221919E-07-0.50503406E-12-0.12351687E+05 0.33195492E+02

p-c6h5o2
0.10430464E+02 0.32984205E-01-0.16485123E-04 0.38271830E-08-0.34657739E-12
-0.26266168E+05-0.28733555E+02-0.40082078E+01 0.86058475E-01-0.90031754E-04
0.49368801E-07-0.10977159E-10-0.23108375E+05 0.42181416E+02

o-c6h5o2
0.74662499E+01 0.41558564E-01-0.23122942E-04 0.57233427E-08-0.52105737E-12
-0.27213322E+05-0.15151405E+02-0.44159055E+01 0.82622521E-01-0.74227668E-04
0.32550243E-07-0.54250320E-11-0.24554162E+05 0.43699715E+02

p-c6h6o2
0.10430464E+02 0.32984205E-01-0.16485123E-04 0.38271830E-08-0.34657739E-12
-0.36617383E+05-0.28733555E+02-0.40082078E+01 0.86058475E-01-0.90031754E-04
0.49368801E-07-0.10977159E-10-0.33459590E+05 0.42181416E+02

o-c6h6o2
0.74234986E+01 0.41677054E-01-0.23240646E-04 0.57726779E-08-0.52842995E-12
-0.37176180E+05-0.14930339E+02-0.42353988E+01 0.81467628E-01-0.71703304E-04
0.30273046E-07-0.46978107E-11-0.34549562E+05 0.42922787E+02

c6h4oh
0.90115042E+01 0.30380499E-01-0.13877804E-04 0.25219347E-08-0.72457109E-13
-0.24797295E+05-0.23844393E+02-0.53239202E+01 0.79471171E-01-0.78286619E-04
0.41124331E-07-0.90212820E-11-0.21398436E+05 0.47664692E+02
```

*Σχήμα 3.11 Το αρχείο με τους συντελεστές JANAF που προέκυψαν με χρήση του κώδικα THERMODATA.FOR για τα νέα είδη του μηχανισμού χημικής κινητικής. Το αρχείο έχει την κατάλληλη διαμόρφωση και είναι έτοιμο προς χρήση από το CHEMKIN.*



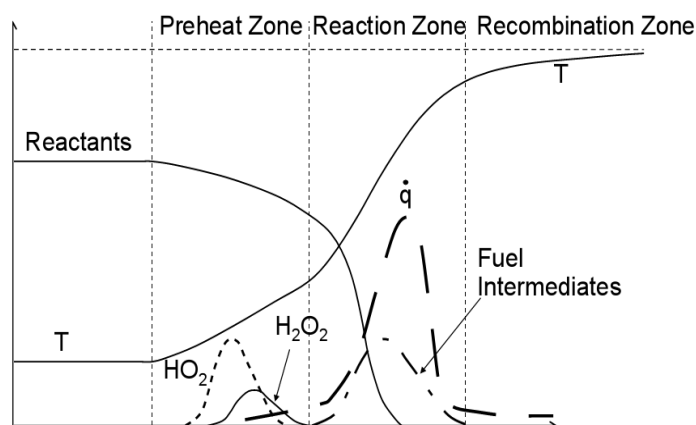
## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>

### ΣΤΡΩΤΕΣ ΠΡΟΑΝΑΜΕΜΙΓΜΕΝΕΣ ΦΛΟΓΕΣ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ

#### 4.1 Χημεία Στρωτών Φλογών Προανάμιξης

Στις στρωτές φλόγες προανάμιξης το καύσιμο και το οξειδωτικό είναι πλήρως αναμεμιγμένα πριν ξεκινήσει η καύση. Η καύση στις στρωτές φλόγες προανάμιξης ελέγχεται αποκλειστικά από την χημική αντίδραση μεταξύ του μίγματος των αντιδρώντων. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε μια λεπτή ζώνη (σε ατμοσφαιρική πίεση το πάχος της φλόγας είναι της τάξης των mm) και διαδίδεται με αρκετά χαμηλή ταχύτητα. Η πτώση πίεσης κατά την καύση είναι πολύ μικρή (1Pa) και η θερμοκρασία στην περιοχή της χημικής αντίδρασης είναι αρκετά υψηλή. Στις στρωτές φλόγες προανάμιξης παρατηρείται έντονη θερμοκρασιακή κλίση με τυπικούς λόγους μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων 5-7. Το βασικό χαρακτηριστικό των στρωτών φλογών προανάμιξης είναι η ικανότητά τους να προωθούνται προς την μεριά των φρέσκων αερίων. Εξ αιτίας της θερμοκρασιακής κλίσης και της αντιστοιχούσας θερμικής ροής τα φρέσκα αέρια προθερμαίνονται και έπειτα καίγονται. Για κάθε τύπο μίγματος καυσίμου και οξειδωτικού υπάρχει μια χαρακτηριστική στρωτή ταχύτητα καύσης, η οποία ορίζεται ως η σχετική ταχύτητα διάδοσης της φλόγας ως προς την ταχύτητα του μίγματος των αντιδρώντων. Αυτή εξαρτάται από την στοιχειομετρία του μίγματος αντιδρώντων και την αρχική πίεση και θερμοκρασία. Οι μεγαλύτερες ταχύτητες καύσης παρατηρούνται για κλάσμα μίγματος ίσο ή λίγο μεγαλύτερο από το στοιχειομετρικό, ενώ και η θερμοκρασία είναι μέγιστη κοντά στην στοιχειομετρία και χαμηλή μακριά από το μέτωπο της φλόγας (π.χ. Turns, 1996).

Η καύση στρωτής φλόγας προανάμιξης διαχωρίζεται σε τέσσερις ζώνες: την ζώνη κρύων αντιδρώντων, την ζώνη προθέρμανσης, την ζώνη αντίδρασης και την ζώνη προϊόντων.



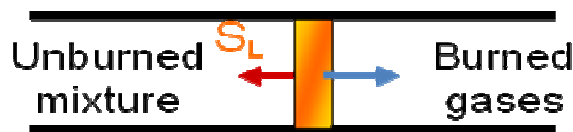
**Σχήμα 4.1** Οι ζώνες καύσης σε στρωτή φλόγα προανάμιξης. Διακρίνονται τα προφίλ των αντιδρώντων και της θερμοκρασίας και της εκπεμπόμενης θερμότητας καύσης, καθώς επίσης και το στάδιο της καύσης στο οποίο εμφανίζονται κάποια σημαντικά ενδιάμεσα είδη (Lucht, 2008).

Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας της καύσης ελευθερώνεται στην ζώνη αντίδρασης, την οποία μπορούμε να χωρίσουμε σε μια λεπτή περιοχή πολύ γρήγορης χημείας και σε μια φαρδύτερη περιοχή αργής χημείας. Στην πρώτη τα μόρια καυσίμου καταστρέφονται και σχηματίζονται πολλά ενδιάμεσα χημικά είδη. Το πλάτος της σε ατμοσφαιρική πίεση είναι λιγότερο από 1 mm, συνεπώς οι κλίσεις της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης των χημικών ενώσεων είναι πολύ μεγάλες. Αυτές οι κλίσεις προκαλούν την αυτοδιατήρηση της φλόγας, δηλαδή την διάχυση θερμότητας και ριζών από την ζώνη αντίδρασης στην ζώνη προθέρμανσης. Στην δευτερεύουσα ζώνη αντίδρασης καταναλώνονται τα ενδιάμεσα είδη όπως CO και H<sub>2</sub>. Το πλάτος της σε ατμοσφαιρική πίεση είναι αρκετά mm (π.χ. Turns, 1996). Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, στο τελευταίο τμήμα της ζώνης αντίδρασης παρατηρείται η μέγιστη έκλυση θερμότητας. Αυτή οφείλεται στην αντίδραση  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$ . Η μικρή αύξηση θερμοκρασίας που παρατηρείται στην ζώνη προϊόντων (recombination) οφείλεται σε εξώθερμες αντιδράσεις recombination μεταξύ ριζών. Ενδεικτικά αναφέρεται η αντίδραση  $\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$  (π.χ. Lucht, 2008).

Σε φλόγες υδρογονανθράκων μπορούμε να παρατηρήσουμε λόγω της ορατής ακτινοβολίας ένα ιδιαίτερο χρώμα σε κάθε ζώνη. Η ζώνη γρήγορης αντίδρασης έχει μπλε χρώμα, σε περίσσεια αέρα, το οποίο οφείλεται στις διεγερμένες –λόγω της υψηλής θερμοκρασίας– ρίζες CH. Καθώς η περίσσεια αέρα μειώνεται η ζώνη γίνεται μπλε-πράσινη εξαιτίας της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τα διεγερμένα C<sub>2</sub>. Εάν έχουμε πλούσιο μίγμα καυσίμου- οξειδωτικού, παράγεται αιθάλη (βλ. Κεφ. 1), την οποία το ανθρώπινο μάτι αντιλαμβάνεται σαν ανοιχτό κίτρινο ή θαμπό πορτοκαλί χρώμα, ανάλογα με την θερμοκρασία της φλόγας (π.χ. Turns, 1996).

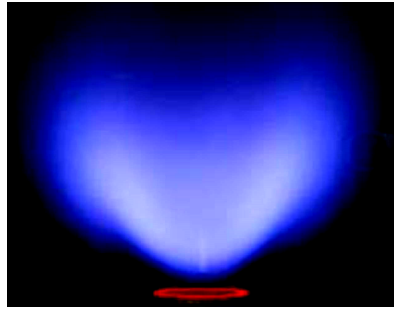
#### 4.2 Εργαστηριακές Στρωτές Φλόγες Προανάμιξης Βενζολίου

Σύμφωνα με την κλασική θεώρηση της καύσης προανάμιξης, το μίγμα καυσίμου καίγεται σε σωλήνα ανοικτό στα δύο άκρα. Όπως φαίνεται και Σχήμα 4.2, η φλόγα σταθεροποιείται σε κάποια διατομή του σωλήνα όπου η στρωτή ταχύτητα της φλόγας ( $S_L$ ) ισούται με την ταχύτητα εισροής του μίγματος αντιδρώντων (π.χ. Lucht, 2008).



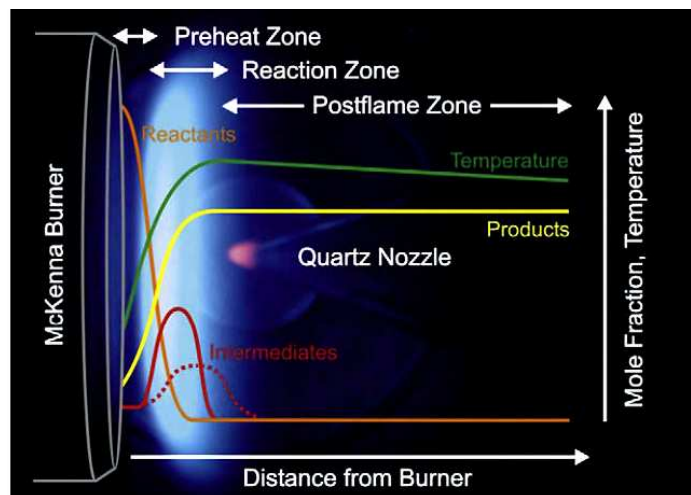
**Σχήμα 4.2** Καύση προαναμεμιγμένης φλόγας σε ανοικτό σωλήνα, (Linan and Williams, 1993).

Εργαστηριακά η καλύτερη προσομοίωση της προαναμεμιγμένης καύσης είναι η φλόγα που σταθεροποιείται λίγα χιλιοστά πάνω από την επιφάνεια του καυστήρα (Burner Stabilized Flame). Σε αυτήν την περίπτωση η καύση πραγματοποιείται στο επίπεδο όπου η εκπεμπόμενη θερμότητα καύσης και η ακτινοβολία προς το περιβάλλον ισούνται με τις απώλειες θερμότητας της καύσης προς τον καυστήρα (βλ. Σχήμα 4.3).



**Σχήμα 4.3** Φλόγα καυστήρα συστροφής (swirl). Η φλόγα σταθεροποιείται σε μικρή απόσταση από τον καυστήρα. Η επιφάνεια του καυστήρα σημειώνεται με κόκκινο χρώμα (Int20).

Επίσης για να είναι δυνατή η καλύτερη η παρατήρηση της φλόγας και η εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων, τα πειράματα καύσης γίνονται σε συνθήκες χαμηλής πίεσης. Ο λόγος είναι ότι το πάχος της φλόγας είναι αντιστρόφως ανάλογο της πίεσης. Σε ατμοσφαιρική ή μεγαλύτερη πίεση, οι στρωτές φλόγες είναι πολύ λεπτές και έτσι είναι δύσκολη η ανάλυση της χωρικής διάστασής τους με συμβατικά μέσα. Γι' αυτό το λόγο οι προσεκτικές και ακριβείς μετρήσεις πρέπει να γίνονται σε φαρδύτερες φλόγες, δηλαδή σε χαμηλότερες πιέσεις (π.χ. Westbrook and Dwyer, 1984). Προφανώς το μεγαλύτερο πάχος φλόγας διευκολύνει την κατανόηση των χημικών διεργασιών της καύσης, καθώς και την παρατήρηση των ενδιάμεσων χημικών ειδών που εμφανίζονται κατά την καύση. Επιπλέον η ύπαρξη χαμηλής πίεσης εξασφαλίζει καλύτερα αποτελέσματα στις μετρήσεις που γίνονται στην φλόγα. Οι μετρητικές διατάξεις που εισέρχονται στην φλόγα, δηλαδή ο δειγματολήπτης (probe) για την μέτρηση των συγκεντρώσεων των χημικών ειδών και το θερμοζεύγος για την θερμοκρασία, προκαλούν διαταραχές στην φλόγα, άρα και σφάλματα στα μετρούμενα μεγέθη. Σε φλόγες μεγαλύτερου πάχους αυτά τα σφάλματα ελαχιστοποιούνται.



**Σχήμα 4.4** Φωτογραφία και σχηματική απεικόνιση της δομής μιας επίπεδης στρωτής φλόγας προανάμιξης, χαμηλής πίεσης. Η θερμοκρασία και οι γραμμομοριακές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων ειδών δίνονται συναρτήσει της απόστασης από τον καυστήρα. Διακρίνονται επίσης η (φωτεινή) ζώνη αντίδρασης και το ακροφύσιο που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της συγκέντρωσης των χημικών ενώσεων που συμμετέχουν στην καύση (Hansen et al., 2009).

Η ανάλυση του παρόντος κεφαλαίου επικεντρώνεται στις στρωτές προαναμεμιγμένες φλόγες βενζολίου χαμηλής πίεσης. Το βενζόλιο αφενός είναι τοξικό και η παρατεταμένη έκθεση σε αυτό μπορεί να προκαλέσει προβλήματα αναπνευστικά, καρδιολογικά και καρκίνους, αφετέρου είναι η χημική ένωση από την οποία εξαρτάται ο σχηματισμός των επίσης καρκινογόνων αρωματικών πολυκυκλικών υδρογονανθράκων και ο σχηματισμός αιθάλης (βλ. § 2.3.1).

Στην βιβλιογραφία έχουν μελετηθεί 6 φλόγες βενζολίου, οι πειραματικές συνθήκες των οποίων, παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα του Σχήματος 4.5. Πρώτοι οι Bittner and Howard (1981) μέτρησαν μια προαναμεμιγμένη φλόγα βενζολίου με οξειδωτικό μέσο το O<sub>2</sub>, διαλύτη Ar, χαμηλής πίεσης (2.7 kPa) και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου φ=1.8. Έπειτα οι Defoeux et al. (2005) μέτρησαν προαναμεμιγμένη φλόγα του ίδιου μίγματος καυσίμου, σε χαμηλή πίεση (50 mbar) και λόγο ισοδυναμίας καυσίμου φ=2.0. Ακολούθησε η μελέτη από τους Yang et al. (2007), η οποία αναλύεται στην επόμενη ενότητα. Το 2009 οι Detilleux and Vandooren μέτρησαν την ίδια φλόγα σε πλούσιες, στοιχειομετρικές και φτωχές συνθήκες καύσης με λόγους ισοδυναμίας καυσίμου φ=2.0, φ=1.0 και φ=0.7 αντίστοιχα.

	<b>Bittner &amp; Howard (1981)</b>	<b>Defoeux et al. (2005)</b>	<b>Yang et al. (2007)</b>	<b>Detilleux &amp; Vandooren (2009)</b>		
<b>φ</b>	1.8	2.0	1.78	0.7	1.0	2.0
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (%)</b>	0.135	0.118		0.030	0.030	0.120
<b>O<sub>2</sub> (%)</b>	0.565	0.442		0.290	0.200	0.440
<b>Ar (%)</b>	0.300	0.440	0.500	0.680	0.770	0.440
<b><math>\dot{m}</math> (mg/cm<sup>2</sup>s)</b>			2.1	2.931	2.984	3.102
<b><math>u_0</math> (cm/s)</b>	50	35				
<b>P (mbar)</b>	26.7	50	40	45	45	45

**Σχήμα 4.5** Οι πειραματικές συνθήκες καύσης των διαθέσιμων από την βιβλιογραφία στρωτών προαναμεμιγμένων φλογών βενζολίου

### 4.3 Φλόγα Yang et al. (2007)

Όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) είναι οι προπομποί της παραγωγής αιθάλης. Είναι λοιπόν σημαντική η κατανόηση των χημικών οδών που οδηγούν στον σχηματισμό τους. Για τον σκοπό αυτό μελετήθηκε από τους Yang et al. (2007) μια χαμηλής πίεσης στρωτή φλόγα προανάμιξης με καύσιμο βενζόλιο, οξειδωτικό μέσο μίγμα το  $O_2$  και διαλύτη Ar (50%). Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας επιχειρείται η επαλήθευση των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν από τις μετρήσεις τους, με χρήση του αναλυτικού χημικού μηχανισμού που περιγράφεται στην § 3.1 και του προγράμματος CHEMKIN. Η φλόγα των Yang et al. (2007) επιλέχθηκε γιατί κατά την πειραματική της μελέτη χρησιμοποιήθηκαν οι πλέον εξελιγμένες τεχνολογικά μέθοδοι μέτρησης και μετρήθηκαν - συγκριτικά με τις υπόλοιπες 5 φλόγες βενζολίου- τα περισσότερα χημικά είδη που παράγονται κατά την καύση βενζολίου.

Η καύση της φλόγας βενζολίου των Yang et al. (2007) έγινε σε πίεση 4 kPa, σε καυστήρα επίπεδης φλόγας (flat-flame) διαμέτρου 6.0 cm. Ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου ήταν  $\phi=1.78$ . Οι παροχές όγκου των αντιδρώντων ουσιών:  $C_6H_6$ ,  $O_2$  και Ar ήταν 0.750 ml/min, 3.175 ml/min και 3.968 ml/min αντίστοιχα. Ο ρυθμός εισροής του μίγματος καυσίμου ήταν  $0.021 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  και η αντίστοιχη ταχύτητα εισροής αντιδρώντων μετρήθηκε στους 300K ίση με  $32.7 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Οι Yang et al. (2007) μέτρησαν τα γραμμομοριακά κλάσματα των χημικών ειδών που εμφανίζονται κατά την καύση της φλόγας χρησιμοποιώντας τις τεχνικές μέτρησης: tunable synchrotron photoionization και molecular- beam mass spectrometry. Το θερμοκρασιακό προφίλ της φλόγας μετρήθηκε με χρήση θερμοζεύγους Pt/Pt-13%Rh διαμέτρου 0.076 mm με κεραμικό κάλυμμα  $Y_2O_3$ -BeO.

Η υψηλή ανάλυση της photoionization mass spectrometry επιτρέπει τον εντοπισμό των ισομερών ενώσεων που προκύπτουν κατά την καύση, η ποσοτικοποίηση των οποίων είναι πολύ σημαντική στην κατανόηση του σχηματισμού αιθάλης. Αυτό είναι και το συγκριτικό της πλεονέκτημα σε σχέση με την κλασική μέθοδο μέτρησης MBMS. Τα ισομερή είναι διαφορετικές μορφές των υδρογονανθράκων, τα οποία γενικά έχουν διαφορετικές χημικές ιδιότητες και διαφορετική συμπεριφορά μέσα στη φλόγα. Για παράδειγμα, τα  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  και  $n\text{-C}_4\text{H}_6$ , τα οποία σύμφωνα με τους μηχανισμούς που παρουσιάστηκαν στην §2.1.2 προκαλούν την δημιουργία του πρώτου αρωματικού δακτυλίου έχουν ισομερή τα  $i\text{-C}_4\text{H}_8$  και  $i\text{-C}_4\text{H}_6$ . Τα τελευταία είναι σταθερότερα, άρα παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό PAH, αλλά με τις προηγούμενες μεθόδους mass spectrometry δεν ήταν δυνατό να εντοπιστούν (π.χ. Miller et al., 1992).

Τα σφάλματα που προκύπτουν στα γραμμομοριακά κλάσματα των χημικών ειδών από τις μετρήσεις των Yang et al. (2007) είναι της τάξης του  $\pm 25\%$  για τα ενδιάμεσα είδη χημικών δομών και  $\pm 200\%$  για τις ρίζες.

Όπως προκύπτει από το θερμοκρασιακό προφίλ και τα προφίλ γραμμομοριακών κλασμάτων των κύριων χημικών ειδών της αντίδρασης, ζώνη αντίδρασης της φλόγας εκτείνεται από 5 έως 10

mm μακριά από το μέτωπο του καυστήρα. Η μέγιστη θερμοκρασία της φλόγας είναι  $1750 \pm 100\text{K}$  και παρατηρείται σε απόσταση 9.5 mm από τον καυστήρα.

#### **4.4 Αριθμητική Επίλυση φλόγας στο CHEMKIN – Εφαρμογή στην Φλόγα Yang et al. (2007)**

Όπως αναφέρθηκε στην παρουσίαση του πειράματος των Yang et al. (2007), το πλάτος της φλόγας είναι 5 mm και η διατομή του καυστήρα είναι 6 cm. Εφόσον ο λόγος 60/5 είναι πολύ μεγάλος, ισχύει η παραδοχή ότι το φαινόμενο της καύσης αυτής της φλόγας είναι μονοδιάστατο, άρα επιλύονται αριθμητικά οι εξισώσεις της μονοδιάστατης στρωτής φλόγας προανάμιξης (βλ. §2.4.2).

Το μοντέλο επίλυσης του πακέτου CHEMKIN που χρησιμοποιήθηκε ήταν της φλόγας που σταθεροποιείται σε κάποια απόσταση πάνω από την επιφάνεια καυστήρα (burner stabilized flame), για τους λόγους που εξηγήθηκαν παραπάνω (βλ. § 4.2). Σε αυτό αναλύονται τα προφίλ των χημικών ενώσεων που προκύπτουν από φλόγες, όταν είναι γνωστή η εισερχόμενη ροή μάζας στον καυστήρα.

Γενικά η κατασκευή ενός χημικού προβλήματος απαιτεί την επιλογή των μεταβλητών κατάστασης του προβλήματος που καθορίζουν την θερμοδυναμική και χημική κατάσταση του μίγματος. Στο CHEMKIN για την περιγραφή της κατάστασης επιλέχθηκε η θερμοκρασία (από την οποία εξαρτώνται ευθέως οι θερμοδυναμικές ιδιότητες και οι σταθερές χημικών ρυθμών) η πίεση, και τα γραμμομοριακά κλάσματα των χημικών ενώσεων που συμμετέχουν στην καύση, δηλαδή τα δεδομένα που μας είναι γνωστά από το πείραμα.

Αρχικά εισήχθησαν από τον χρήστη τα δεδομένα του πειράματος: ρυθμός εισροής καυσίμου, πίεση, γραμμομοριακές συγκεντρώσεις αντιδρώντων, όπως αυτές παρουσιάστηκαν στην § 4.3. Επίσης εισήχθησε το προφίλ των θερμοκρασιών της φλόγας που έχει μετρηθεί πειραματικά. Στο CHEMKIN ο χρήστης έχει την επιλογή είτε να λύσει της εξίσωση διατήρησης της ενέργειας (εξ. 2.2) είτε να ορίσει ο ίδιος το θερμοκρασιακό προφίλ, το οποίο διατηρείται σταθερό. Σε αυτήν την περίπτωση τα αποτελέσματα είναι περισσότερο ακριβή γιατί λαμβάνονται υπόψη οι απώλειες ενέργειας λόγω ακτινοβολίας, και έτσι ελαχιστοποιούνται τα υπολογιστικά σφάλματα που θα προέκυπταν κατά την επίλυση της εξίσωσης διατήρησης της ενέργειας. Επιπλέον υπάρχουν υπολογιστικά οφέλη, όταν το θερμοκρασιακό προφίλ δίνεται από το πείραμα και διατηρείται σταθερό, επειδή αποφεύγονται μη-γραμμικότητες στην χημική κινητική του προβλήματος, οι οποίες οφείλονται στην εκθετική εξάρτηση των ρυθμών αντίδρασης (βλ. εξ. 2.11) από την θερμοκρασία (βλ. εξ. 2.10, εξίσωση Arrhenius).

Για να ξεκινήσει η επαναληπτική διαδικασία επίλυσης απαιτείται μια αρχική εκτίμηση της λύσης. Γι' αυτή την εκτίμηση, θεωρείται ότι τα αντιδρώντα είναι περιορισμένα στη μια άκρη μιας υποτιθέμενης ζώνης αντίδρασης και τα προϊόντα στο τέλος της. Από τον χρήστη προσδιορίζεται το εύρος αυτής της ζώνης (για την φλόγα των Yang et al. (2007) επιλέχθηκε ίσο με 2 cm) καθώς και το κέντρο της (στην προκειμένη περίπτωση επιλέχθηκε 0.6 cm).

Το CHEMKIN λύνει τις εξισώσεις χρησιμοποιώντας ένα τροποποιημένο αλγόριθμο Newton. Η αριθμητική επίλυση του προβλήματος ξεκινάει κατασκευάζοντας και διακριτοποιώντας τις εξισώσεις διατήρησης του προβλήματος, ώστε από ένα πρόβλημα συνοριακών συνθηκών να έχουμε ένα σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων. Η διακριτοποίηση γίνεται με εξισώσεις πεπερασμένων διαφορών (πίσω διαφόριση) σε μη-σταθερό πλέγμα με σημεία που αριθμούνται από 1 στο κρύο σύνορο μέχρι J στο θερμό.

Οι αρχικές προσεγγίσεις γίνονται σε ένα πολύ αραιό πλέγμα λίγων σημείων (για αυτό το πρόβλημα επιλέχθηκαν 7 σημεία). Αφού βρεθεί μια λύση σε αυτό το πλέγμα, προστίθενται νέα σημεία σε περιοχές του πλέγματος όπου η λύση ή η κλίση της μεταβάλλονται έντονα. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου δεν χρειάζονται περισσότερα σημεία ώστε να λυθεί η εξίσωση στο βαθμό που ο χρήστης επιθυμεί. Για καλύτερα αποτελέσματα η λύση του προβλήματος εξελίσσεται σε πολλές επαναλήψεις (continuations). Σε κάθε μία από αυτές χρησιμοποιούνται οι λύσεις της προηγούμενης, πάνω στις οποίες επιβάλλονται καινούριοι και αυστηρότεροι περιορισμοί ώστε να επιτευχθεί σύγκλιση της λύσης και ταυτόχρονα πλέγμα αρκετών σημείων.

Προκειμένου να επιτευχθεί γρηγορότερη σύγκλιση στην λύση του προβλήματος, ο χρήστης επιλέγει τον αριθμό των continuations καθώς επίσης και τις παραμέτρους (gradient, curvature) βάσει των οποίων καθορίζεται ο αριθμός των κόμβων του πλέγματος. Πιο συγκεκριμένα για κάθε σημείο του πλέγματος, η απόκλιση της λύσης καθώς και των παραγώγων της λύσης, πρέπει να ικανοποιούν τις εξής ανισώσεις:  $|\varphi_{n,j} - \varphi_{n,j-1}| \leq \delta (\max \varphi_n - \min \varphi_n)$  και

$$\left| \left( \frac{d\varphi_n}{dx} \right)_j - \left( \frac{d\varphi_n}{dx} \right)_{j-1} \right| \leq \gamma \left( \max \frac{d\varphi_n}{dx} - \min \frac{d\varphi_n}{dx} \right), \text{ όπου οι παράμετροι } \delta \text{ (gradient) και } \gamma$$

(curvature) καθορίζονται από τον χρήστη για κάθε continuation. Κάθε φορά που οι ανισώσεις δεν ικανοποιούνται, προστίθεται ένας καινούριος κόμβος στο μέσο των δύο υπαρχόντων. Μέχρι να ικανοποιηθούν οι εξισώσεις σε όλα τα σημεία του πλέγματος υπολογίζονται διαδοχικά καινούριες λύσεις και προστίθενται νέοι κόμβοι. Στον επόμενο πίνακα (βλ. Σχήμα 4.6) αναφέρονται οι τιμές των παραμέτρων  $\delta$  και  $\gamma$  που χρησιμοποιήθηκαν στην επίλυση του συγκεκριμένου προβλήματος σε κάθε μία από τις 4 continuations και ο αριθμός των σημείων του πλέγματος κατά περίπτωση. Σημειώνεται ότι οι τιμές  $\delta=0.2$  και  $\gamma=0.5$  είναι αυτές που προτείνονται από το CHEMKIN, γιατί στις περισσότερες περιπτώσεις δίνουν ένα πολύ αξιοπρεπές πλέγμα. Επίσης αξίζει να παρατηρηθεί ότι στην επίλυση με τον τροποποιημένο αλγόριθμο Newton του CHEMKIN ένα ικανοποιητικό πλέγμα έχει περίπου 70 σημεία, τα οποία θεωρούνται πολύ λίγα για την επίλυση με τις “κλασικές” CFD μεθόδους.

<b>Continuation</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Gradient</b>	0.9	0.8	0.6	0.5	0.2
<b>Curvature</b>	1.0	0.95	0.9	0.6	0.5
<b>Grid points</b>	12	24	29	50	74

**Σχήμα 4.6** Συνθήκες σύγκλισης και αριθμός σημείων του πλέγματος διακριτοποίησης κατά την αριθμητική επίλυση της φλόγας Yang et al. (2007) στο CHEMKIN.

Τέλος, η διαδικασία της σύγκλισης επηρεάζεται από τον χρήστη του CHEMKIN και μέσω της επιλογής της απόλυτης και σχετικής ακρίβειας (tolerance). Η σχετική ακρίβεια καθορίζει πόσα σημαντικά ψηφία πρέπει να έχει η λύση και η απόλυτη αποκλείει τις συνιστώσες που έχουν τιμή μικρότερη από αυτήν, δηλαδή καθορίζει στην πράξη την μικρότερη τιμή γραμμομοριακού κλάσματος (mole fraction) που μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια κατά την επίλυση. Εδώ η απόλυτη ακρίβεια ήταν  $10^{-12}$  και η σχετική  $10^{-5}$ .

Κατά την διαδικασία της επίλυσης του προβλήματος κάθε χημική ένωση μπορεί να είναι ταυτόχρονα προϊόν και αντιδρών, όπως και η περίσσεια καυσίμου μπορεί κατά περίπτωση να θεωρηθεί είτε προϊόν είτε αντιδρών. Στην ισορροπία συμμετέχουν επίσης πολλά χημικά είδη, τα οποία χαρακτηρίζονται ως ενδιάμεσα. Τα ενδιάμεσα είδη είναι ρίζες με μικρούς χρόνους ζωής και ακολουθούν μια κανονική κατανομή συμμετρική ως προς το κέντρο της ζώνης αντίδρασης, η οποία έχει το 1/10 της μέγιστης της τιμής στα άκρα της ζώνης αντίδρασης.

Μόλις ολοκληρωθεί η διακριτοποίηση και η κατασκευή του επιθυμητού πλέγματος, δημιουργείται ένα σύστημα μη-γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων για το οποίο η μέθοδος Newton μέσω μιας αλληλουχίας επαναλήψεων προσεγγίζει την λύση του.

Η επίλυση ενός τέτοιου συστήματος εξισώσεων απαιτεί μεγάλο υπολογιστικό χρόνο, ο οποίος καθορίζεται από το μέγεθος του χημικού μηχανισμού που περιγράφει την χημική κινητική του προβλήματος, δηλαδή τον αριθμό των χημικών ειδών (N) και τον αριθμό των αντιδράσεων (K) που περιέχονται στον μηχανισμό. Για τον μηχανισμό που χρησιμοποιήθηκε στην επίλυση της φλόγας των Yang et al. (2007) είναι N=141, K=820 (βλ. § 3.1).

Έχει αναφερθεί και στην εισαγωγή της ενότητας ότι η στρυφνότητα (stiffness) της υπολογιστικής διαδικασίας επίλυσης του συστήματος διαφορικών εξισώσεων που προκύπτουν οφείλεται στις διαφορετικές χρονοκλίμακες (βλ. § 3.1 και Σχήμα 3.2). Οι διαφορετικές χρονοκλίμακες αποτυπώνονται ως ιδιοτιμές του Ιακωβιανού μητρώου που χρησιμοποιείται στην διαδικασία γραμμικοποίησης των διαφορικών εξισώσεων. Συγκεκριμένα το υπολογιστικό κόστος σχηματισμού του Ιακωβιανού μητρώου είναι ανάλογο του  $K \cdot N$ , ενώ το υπολογιστικό κόστος εξ αιτίας των μη-γραμμικών όρων πηγής (μορφή Arrhenius, βλ. εξ. 2.10) είναι ανάλογο του K. Επίσης, στην περίπτωση που κατά την επίλυση λαμβάνονται υπόψη οι ιδιότητες



μεταφοράς των χημικών ενώσεων, υπάρχει επιπλέον υπολογιστικό κόστος της τάξης του  $N^2/2$ , το οποίο οφείλεται στη ύπαρξη των συντελεστών διάχυσης.

Η αριθμητική επίλυση της φλόγας των Yang et al. (2007) έγινε σε υπολογιστικό χρόνο (CPU Time) 3:23 min και για αυτήν χρησιμοποιήθηκε μνήμη 230.988 MB του υπολογιστή.

#### 4.4.1 Ανάλυση ρυθμού παραγωγής της φλόγας των Yang et al. (2007)

Η ανάλυση ρυθμού παραγωγής (ROP, Rate of Production Analysis) είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την κατανόηση του φαινομένου της καύσης και των αντιδρωσών ροών. Μέσω της ανάλυσης του ρυθμού παραγωγής προσδιορίζεται η συνεισφορά κάθε αντίδρασης στον ρυθμό παραγωγής ή καταστροφής κάθε χημικού είδους. Ουσιαστικά, μέσω της ανάλυσης ρυθμού παραγωγής, προσδιορίζονται οι κύριες χημικοί οδοί που ακολουθούνται κατά τη διάρκεια εξέλιξης μιας αντίδρασης. Η μαθηματική περιγραφή της μεθόδου ανάλυσης μπορεί να βρεθεί στα Τογκαλίδου, 2008 και CHEMKIN 4.1 Theory Manual, 1996.

Η ανάλυση χημικών οδών (Path Analysis) που ενεργοποιούνται κατά την καύση του βενζολίου παρουσιάζεται συνοπτικά στο Σχήμα 4.7. Το σχήμα προέκυψε με ανάλυση του ρυθμού παραγωγής όλων των χημικών ενώσεων που παρατηρήθηκαν κατά την καύση της φλόγας των Yang et al. (2007). Το ίδιο ποιοτικά σχήμα όμως θα προέκυπτε και για κάθε μία από τις υπόλοιπες φλόγες βενζολίου (βλ. § 4.2), εφόσον η αριθμητική επίλυση για όλες γίνει με τον ίδιο μηχανισμό χημικής κινητικής. Το κάθε βέλος του σχήματος αποτυπώνει μια χημική οδό. Η αρχή του βρίσκεται στην χημική ένωση που καταναλώνεται και το τέλος του στην χημική ένωση που προκύπτει ως προϊόν της συγκεκριμένης χημικής οδού. Ο αριθμός πάνω στο βέλος εκφράζει του ρυθμό παραγωγής του κάθε προϊόντος ως ποσοστό του συνολικού ρυθμού κατανάλωσης της αντιδρώσας χημικής ένωσης.

Συνολικά στο σχήμα αποτυπώνεται η διαδικασία καταστροφής του βενζολίου μέχρι την εμφάνιση των χημικών ειδών με δύο άνθρακες. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν μετά τον σχηματισμό αυτών των ειδών (συμβολίζονται με  $C_2$  στο ακόλουθο σχήμα) μέχρι την παραγωγή των τελικών προϊόντων της καύσης ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$  κλπ) είναι γνωστές από την βιβλιογραφία (π.χ. Westbrook et al., 1984).

Η σχηματική ανάλυση των χημικών οδών είναι σημαντική γιατί μας δίνει μια πολύ καλή εποπτεία της διαδικασίας σχηματισμού των τελικών προϊόντων από το καύσιμο. Απεικονίζονται τα ενδιάμεσα είδη που προκύπτουν κατά την καύση και διακρίνεται εύκολα το στάδιο της καύσης, κατά το οποίο αυτά εμφανίζονται. Έτσι μπορεί κανείς να διακρίνει άμεσα, πότε το μόριο βενζολίου από κυκλικό γίνεται γραμμικό και πότε παράγονται τα ενδιάμεσα είδη μεγάλου ενδιαφέροντος, όπως το ακετυλένιο, το οποίο όταν βρίσκεται σε περίσσεια προκαλεί μέσω της διαδικασίας HACA (βλ. § 2.3.1) τον σχηματισμό των τοξικών PAH και της αιθάλης.



ακόλουθα διαγράμματα ως συνάρτηση της απόστασης από τον καυστήρα στην οποία παρατηρήθηκαν. Τα μεμονωμένα σύμβολα των διαγραμμάτων είναι αυτά που προέκυψαν από τις πειραματικές μετρήσεις.

Σημειώνεται ότι στα διαγράμματα προτιμάται η ανεξάρτητη μεταβλητή να είναι η αξονική απόσταση από τον καυστήρα και όχι ο χρόνος, γιατί έτσι υπάρχει καλύτερη εποπτεία του φαινομένου της καύσης. Όταν επιλέγεται ως ανεξάρτητη μεταβλητή η απόσταση, λαμβάνεται κατά κάποιο τρόπο υπόψη και η πυκνότητα των μορίων, άρα κατ' επέκταση και η θερμοκρασία τους. Αναλυτικότερα η σχέση που συνδέει τον χρόνο με την απόσταση είναι  $dx=v_x dt$ . Αναπαριστώντας τα σημεία ως προς  $x$ , λαμβάνουμε υπόψη και τη ταχύτητα των μορίων ( $v_x$ ), η οποία όπως αναφέρθηκε στην § 2.4.2 δίνεται από την εξίσωση της συνέχειας  $\rho \cdot v_x = \text{σταθερά}$ . Κατ' αυτόν τον τρόπο αντιλαμβάνεται κανείς καλύτερα π.χ. το φαινόμενο ότι στο ίδιο χρονικό διάστημα τα χημικά μόρια που βρίσκονται στην ζεστή- υψηλών ταχυτήτων περιοχή της φλόγας διανύουν σημαντικά μεγαλύτερη απόσταση από αυτά που βρίσκονται στην ψυχρή (π.χ. Turns, 1996).

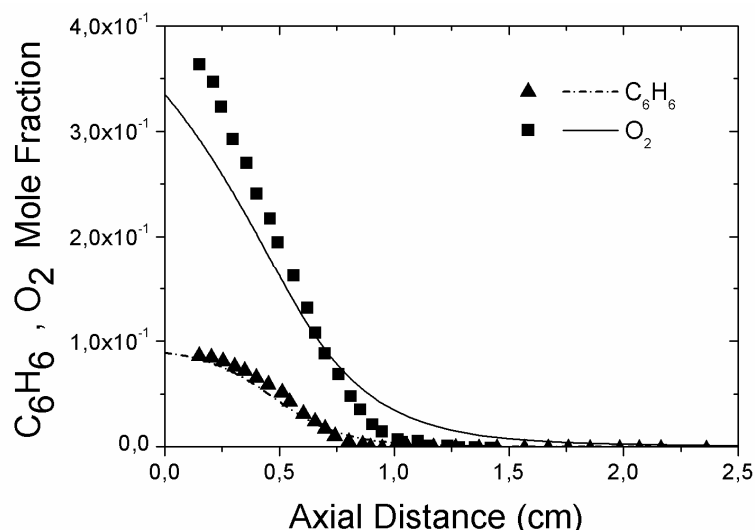
Ακολουθούν στα τρία επόμενα διαγράμματα τα αντιδρώντα και τα κύρια τελικά προϊόντα της καύσης του βενζολίου.

Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι ο προτεινόμενος μηχανισμός καύσης οδηγεί σε εξαιρετικά ικανοποιητικές προλέξεις των ρυθμών κατανάλωσης καυσίμου (βλ. Σχήμα 4.8). Τα αντιδρώντα έχουν καταναλωθεί πλήρως σε απόσταση 10 mm από την επιφάνεια του καυστήρα. Όπως αναφέρεται και στην περιγραφή του πειράματος (βλ. § 4.3) σε απόσταση 10 mm από τον καυστήρα τελειώνει η ζώνη αντίδρασης της φλόγας.

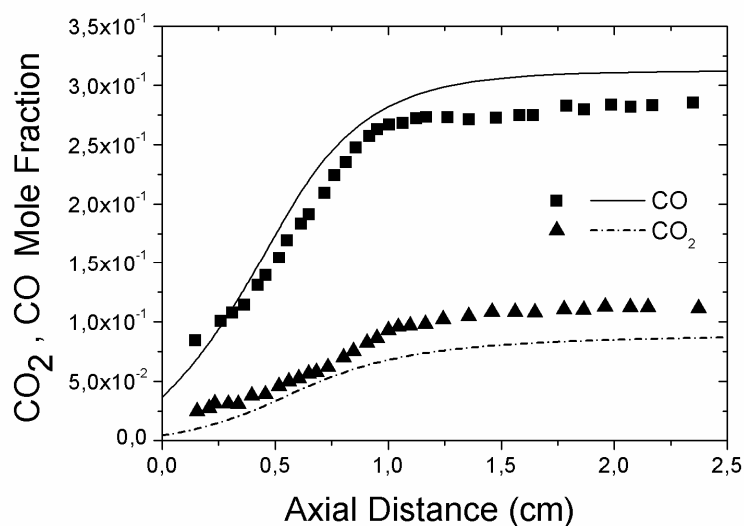
Η αριθμητική λύση δίνει άριστα αποτελέσματα και για τις τιμές των σημαντικότερων προϊόντων της αντίδρασης ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) (βλ. Σχήμα 4.9). Παρατηρείται συγκεκριμένα ότι η συγκέντρωση  $\text{CO}_2$  είναι ελάχιστα μικρότερη και η αντίστοιχη του  $\text{CO}$  ελάχιστα μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες πειραματικές. Είναι γνωστό ότι η παραγωγή των  $\text{CO}$  και  $\text{CO}_2$  είναι ανταγωνιστικά φαινόμενα. Αφού ο χημικός μηχανισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά την αριθμητική επίλυση δίνει λίγο αυξημένη παραγωγή  $\text{CO}$  είναι λογικό η παραγωγή  $\text{CO}_2$  να είναι ελαφρά μειωμένη. Σε αυτό το σημείο αξίζει να υπογραμμιστεί ότι η αναλογία  $\text{CO}/\text{CO}_2$  είναι ίδια για τα πειραματικές και τις αριθμητικές τιμές. Στο ίδιο διάγραμμα παρατηρείται επίσης ότι σε απόσταση 10mm από τον καυστήρα, όπου το καύσιμο έχει καταναλωθεί πλήρως, παρουσιάζεται το μέγιστο της συγκέντρωσης  $\text{CO}$ . Η συγκέντρωση  $\text{CO}_2$  παρουσιάζει μέγιστο αργότερα, λόγω της αντίδρασης  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$ .

Στο διάγραμμα των  $\text{H}_2\text{O}$ -  $\text{H}_2$  (βλ. Σχήμα 4.10), η αριθμητική λύση δεν ταυτίζεται με τις πειραματικές τιμές. Για το  $\text{H}_2\text{O}$  οι αριθμητικές τιμές είναι περίπου 3πλάσιες από τις πειραματικές, ενώ για το  $\text{H}_2$  υποδιπλάσιες. Όπως και στην περίπτωση των  $\text{CO}$  και  $\text{CO}_2$ , η παραγωγή και των  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{H}_2$  είναι ανταγωνιστικές, γι' αυτό η έντονη παραγωγή του  $\text{H}_2\text{O}$  συνδυάζεται με χαμηλή παραγωγή  $\text{H}_2$ . Όσον αφορά τις πειραματικές τιμές για το  $\text{H}_2\text{O}$ , είναι σημαντικά μικρότερες σε σχέση με τις τιμές που μετρήθηκαν για την συγκέντρωση  $\text{H}_2\text{O}$  στα υπόλοιπα πειράματα φλογών βενζολίου (βλ. § 4.2). Ένας πιθανός λόγος για αυτό είναι ο εξής.

Επειδή το H<sub>2</sub>O αλλάζει φάσεις (υγρό-αέριο) κατά την διάρκεια της καύσης και είναι συνεπώς δύσκολο να μετρηθεί η συγκέντρωσή του απευθείας, αυτή υπολογίζεται αλγεβρικά από το ισοζύγιο της μάζας όλων των χημικών ειδών που συμμετέχουν στην καύση. Αφού λοιπόν στην φλόγα των Yang et al. (2007) έχουν μετρηθεί πολλά χημικά είδη και μάλιστα πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, προκύπτει από το ισοζύγιο μάζας μικρότερη από την αναμενόμενη τιμή της συγκέντρωσης του H<sub>2</sub>O. Στο Σχήμα 4.24 της επόμενης ενότητας μπορεί κανείς να διακρίνει τις αποκλίσεις μεταξύ των πειραματικών προφίλ για το H<sub>2</sub>O της φλόγας των Yang et al. (2007) σε σύγκριση με άλλες φλόγες βενζολίου παρόμοιας στοιχειομετρίας.

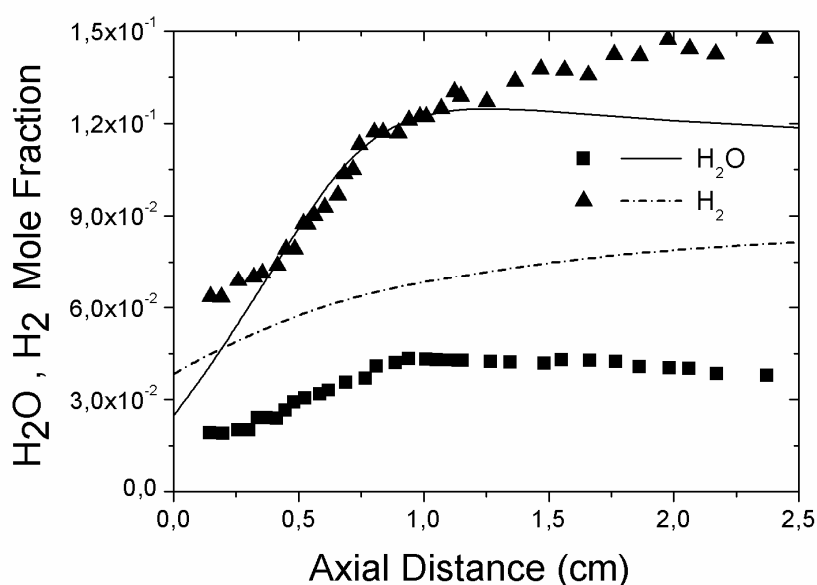


**Σχήμα 4.8** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικών προφίλ των αντιδρώντων C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> και O<sub>2</sub> από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=1.78$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=4kPa$ ) φλόγα βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Yang et al. (2007).



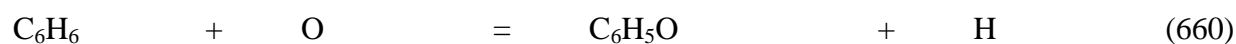
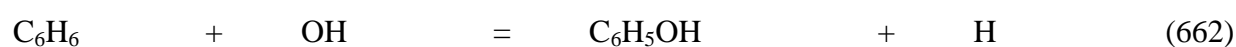
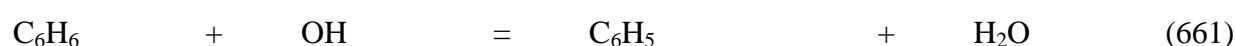
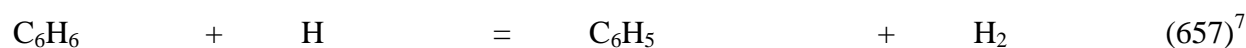
**Σχήμα 4.9** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ των κύριων προϊόντων CO<sub>2</sub> και CO από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=1.78$ ),

χαμηλής πίεσης ( $p=4\text{kPa}$ ) φλόγα βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Yang et al. (2007).



**Σχήμα 4.10** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ των κύριων προϊόντων  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{H}_2$  από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=1.78$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=4\text{kPa}$ ) φλόγα βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Yang et al. (2007).

Η ανάλυση που ακολουθεί βασίζεται στην ανάλυση ρυθμού παραγωγής (βλ. § 4.4.1) και στο Σχήμα 4.7. Τα αρχικά βήματα της κατανάλωσης βενζολίου γίνονται από τις αντιδράσεις αφαίρεσης  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{H}$  αντίστοιχα (abstraction reactions) :



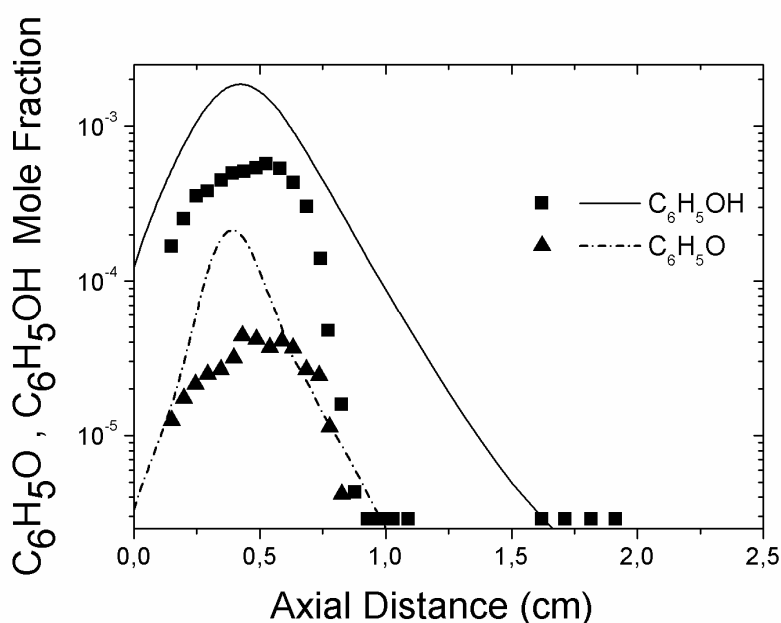
Το  $\text{C}_6\text{H}_5$  (phenyl) είναι το βασικό προϊόν που παράγεται απευθείας από το βενζόλιο και η αντίδραση (657) είναι η κυρίαρχη, δεδομένου ότι ο ρυθμός παραγωγής του  $\text{C}_6\text{H}_5$  είναι το 80% του ρυθμού κατανάλωσης του  $\text{C}_6\text{H}_6$  (βλ. Σχήμα 4.7). Το  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (phenol) καταναλώνεται αποκλειστικά σχηματίζοντας το  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  (phenoxy).

<sup>7</sup> Ο αριθμός στην παρένθεση είναι ο αύξων αριθμός της συγκεκριμένης χημικής αντίδρασης στον λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής που χρησιμοποιήθηκε.

Η χημεία καταστροφής του  $C_6H_5$  είναι πολύπλοκη και η αντίδρασή του με το μοριακό οξυγόνο είναι ιδιαίτερος κρίσιμη. Η κύρια χημική οδός καταστροφής του  $C_6H_5$  για τις δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του πειράματος είναι η αντίδραση (673) (με λόγο 2:1), σύμφωνα με την οποία σχηματίζεται το  $C_6H_5O$ . Η αντίδραση (674) προτείνεται από τους (Richard and Howard (2002), Alzueta et al. (2000)), σύμφωνα με την οποία το *o*- $C_6H_4O_2$  (*o*-benzoquinone) και όχι το *p*- $C_6H_4O_2$  (*p*-benzoquinone) είναι το πιο πιθανό προϊόν (βλ. § 3.7 benzoquinone).



Η *o*- $C_6H_4O_2$  καταναλώνεται στη συνέχεια παράγοντας το  $C_5H_4O$  σύμφωνα με την αντίδραση



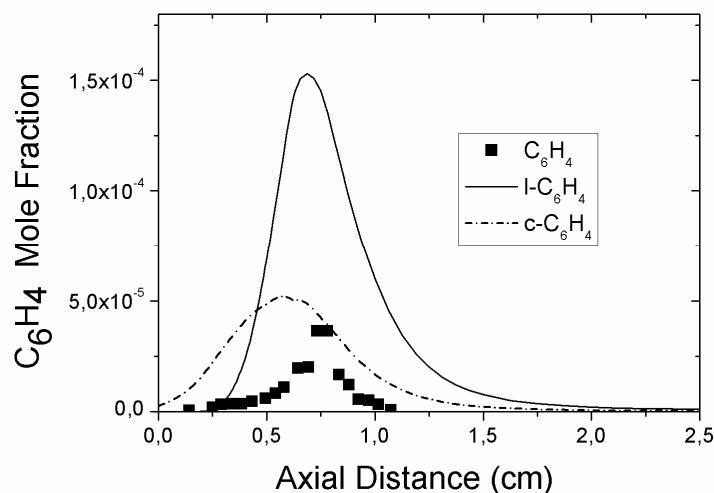
**Σχήμα 4.11** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ  $C_6H_5O$  και  $C_6H_5OH$  από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=1.78$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=4kPa$ ) φλόγα βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Yang et al. (2007).

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 4.11, οι τιμές των συγκεντρώσεων που υπολογίστηκαν τόσο για το  $C_6H_5OH$  όσο και για το  $C_6H_5O$  είναι πάνω από 2.5 φορές μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες πειραματικές. Σύμφωνα με τους gskevis υπάρχουν και άλλες χημικές οδοί για την αντίδραση  $C_6H_5+O_2$ . Είναι προφανές ότι πρέπει να γίνει επιπλέον έρευνα για αυτή την αντίδραση.

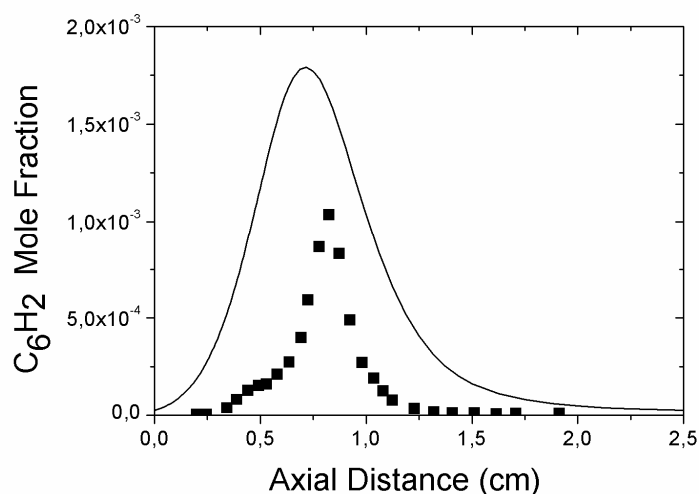
Η δεύτερη σημαντικότερη χημική οδός καταστροφής του  $C_6H_5$  είναι μέσω της αντίδρασής του με  $H$ , σχηματίζοντας το *c*- $C_6H_4$  (benzyne). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.7 από αυτήν την αντίδραση ξεκινάει η αλυσίδα των χημικών ειδών με 6 άνθρακες ( $C_6$ ). Έπειτα το κυκλικό *c*-

$C_6H_4$  ισομερίζεται στο γραμμικό 1- $C_6H_4$ . Στα διαγράμματα των Σχημάτων 4.12 και 4.13 φαίνονται οι συγκεντρώσεις των  $C_6H_4$ ,  $C_6H_2$ .

Στα σχόλια του πειράματος του Yang et al. (2007) αναφέρεται ότι δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί αν το ισομερές  $C_6H_4$  είναι το κυκλικό (c- $C_6H_4$ ) ή το γραμμικό μόριο (1- $C_6H_4$ ). Με την σύγκριση με τις αριθμητικές λύσεις (βλ. Σχήμα 4.12) συμπεραίνεται ότι πιθανότατα πρόκειται για το ισομερές κυκλικής δομής (c- $C_6H_4$ ). Από το ίδιο διάγραμμα φαίνεται ότι το 1- $C_6H_4$  είναι το κυρίαρχο από τα δύο ισομερή αφού η συγκέντρωσή του είναι 3πλάσια από την συγκέντρωση του c- $C_6H_4$ .

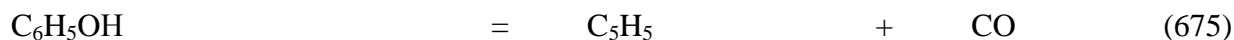


**Σχήμα 4.12** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ των ισομερών  $C_6H_4$  από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=1.78$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=4kPa$ ) φλόγα βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Yang et al. (2007).

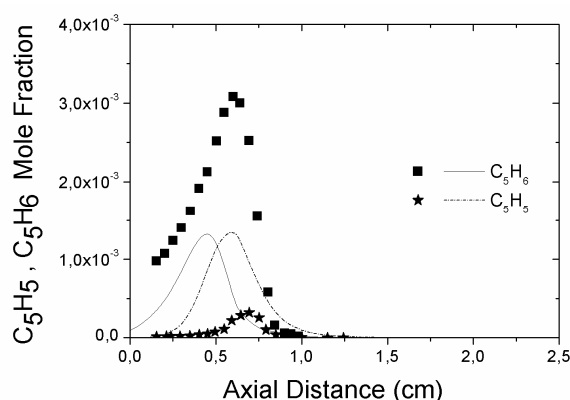
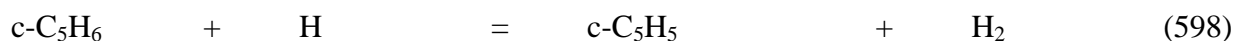
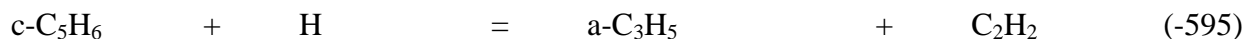


**Σχήμα 4.13** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμή) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ  $C_6H_2$  από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=1.78$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=4kPa$ ) φλόγα βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Yang et al. (2007).

Από το  $C_6H_5OH$  και την αντίδραση μοριακής διάστασης (unimolecular decomposition) (675) ξεκινά η αλυσίδα των ειδών με 5 άνθρακες ( $C_5$ ).

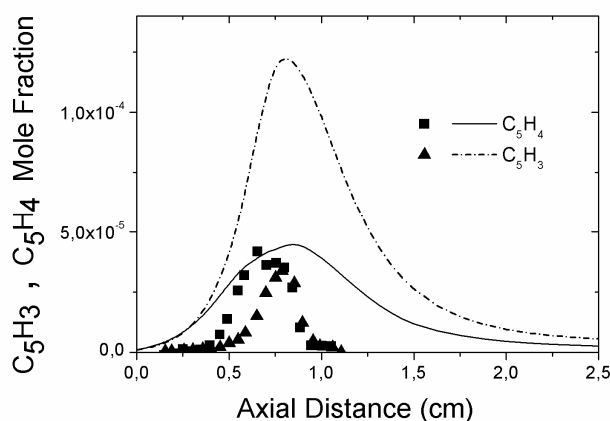


Το  $C_5H_6$  (βλ. Σχήμα 4.14) καταναλώνεται κυρίως με τις αντιδράσεις (595) και (598), με αναλογία 3:2 όπως φαίνεται και στην ανάλυση χημικών οδών (βλ. Σχήμα 4.7).



**Σχήμα 4.14** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ  $C_5H_5$  και  $C_5H_6$  από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=1.78$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=4kPa$ ) φλόγα βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Yang et al. (2007).

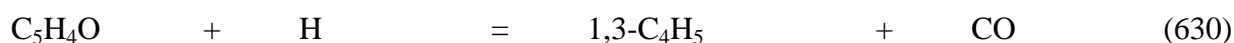
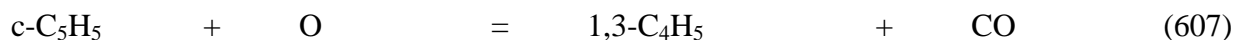
Κάποια επιπλέον χημικά είδη της αλυσίδας  $C_5$  φαίνονται στα Σχήματα 4.14 και 4.15. Η πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισθέντων τιμών του  $C_5H_4$  (Σχήμα 4.15), οφείλεται στο ότι ο μηχανισμός αντίδρασης υποθέτει ότι το  $C_5H_4O$  είναι το μοναδικό προϊόν από την διάσπαση του  $o-C_6H_4O_2$



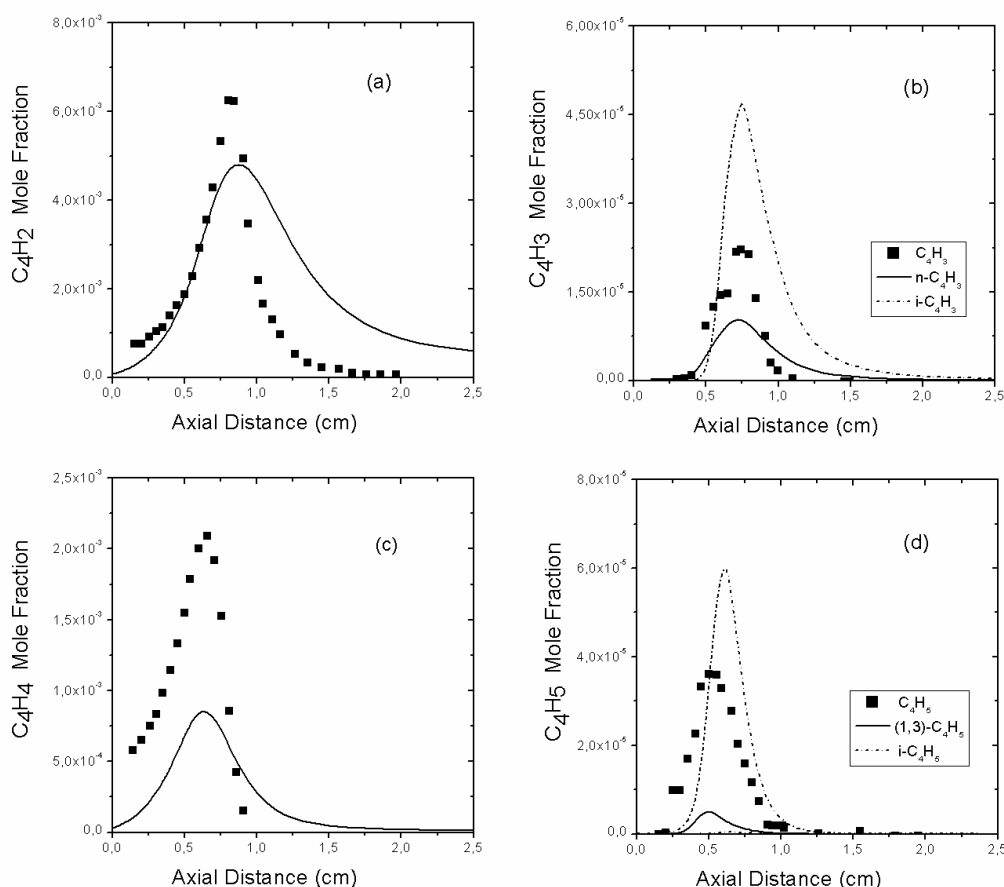
**Σχήμα 4.15** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ  $C_5H_3$  και  $C_5H_4$  από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=1.78$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=4kPa$ ) φλόγα βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Yang et al. (2007).



Η αλυσίδα των χημικών ειδών με 4 άνθρακες ( $C_4$ ) ξεκινά με τις αντιδράσεις αφαίρεσης (607) και (630) που οδηγούν στον σχηματισμό του 1,3- $C_4H_5$  (1,3-butadienyl).

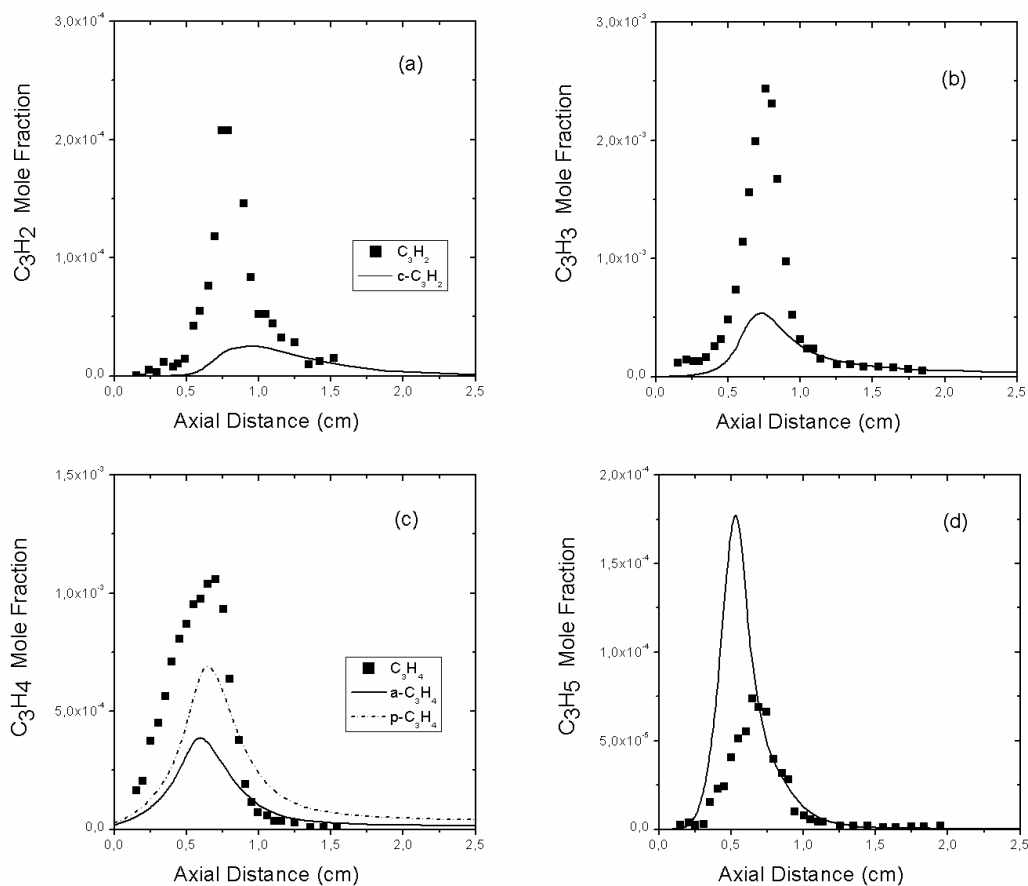


Το 1,3- $C_4H_5$  καταναλώνεται σχηματίζοντας το 1,2- $C_4H_5$  ή τα  $C_2H_3$  (vinyl) και  $C_2H_2$  (ακετυλένιο), ξεκινώντας έτσι την αλυσίδα των χημικών ενώσεων με δύο άνθρακες ( $C_2$ ). Από το 1,2- $C_4H_5$  παράγεται το  $C_4H_4$  (vinylacetylene). Το  $C_4H_4$  καταναλώνεται σχηματίζοντας σχεδόν αποκλειστικά το n- $C_4H_3$ , το οποίο έπειτα ισομερίζεται στο i- $C_4H_3$ . Το i- $C_4H_3$ , όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.16b, είναι το κυρίαρχο από τα δύο ισομερή. Τα βασικότερα χημικά είδη της αλυσίδας  $C_4$  φαίνονται στα διαγράμματα του Σχήματος 4.16.



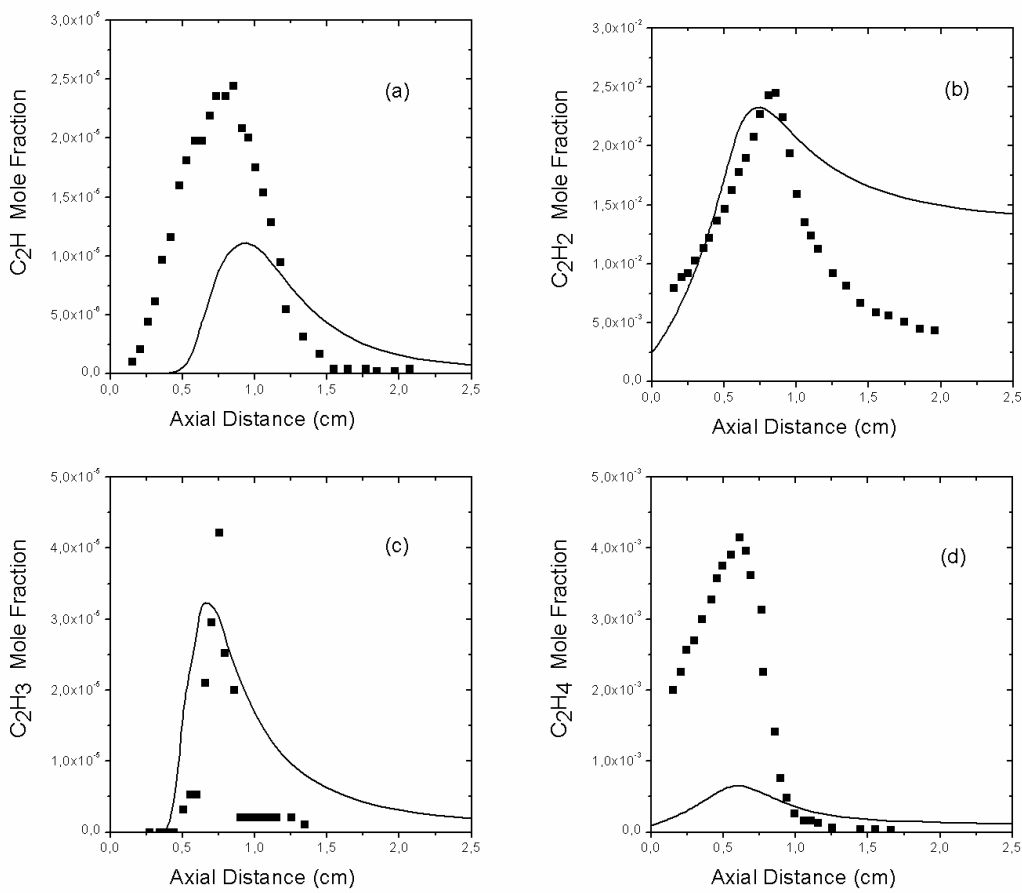
**Σχήμα 4.16** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ (a)  $C_4H_2$ , (b) των ισομερών  $C_4H_3$ , (c)  $C_4H_4$  και (d) των ισομερών  $C_4H_5$  από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=1.78$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=4kPa$ ) φλόγα βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Yang et al. (2007).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω από την αντίδραση (595) και το  $\alpha$ - $C_3H_5$  (allyl) ξεκινά η αλυσίδα  $C_3$ . Από αυτό σχηματίζεται το  $\alpha$ - $C_3H_4$ , το οποίο ισομερίζεται στο  $c$ - $C_3H_4$  και  $p$ - $C_3H_4$  (propyne). Στις πλούσιες φλόγες το  $p$ - $C_3H_4$  κυριαρχεί του  $\alpha$ - $C_3H_4$ , γεγονός που επιβεβαιώνεται από την αριθμητική επίλυση, (βλ. Σχήμα 4.17c). Ένα ακόμα βασικό προϊόν της χημείας των  $C_3$  ειδών είναι το  $C_3H_3$ . Παράγεται από το  $1$ - $C_3H_5$  και τελικά καταναλώνεται σε ακετυλένιο ( $C_2H_2$ ). Τα σημαντικότερα είδη της αλυσίδας  $C_3$  φαίνονται στα διαγράμματα του Σχήματος 4.17.

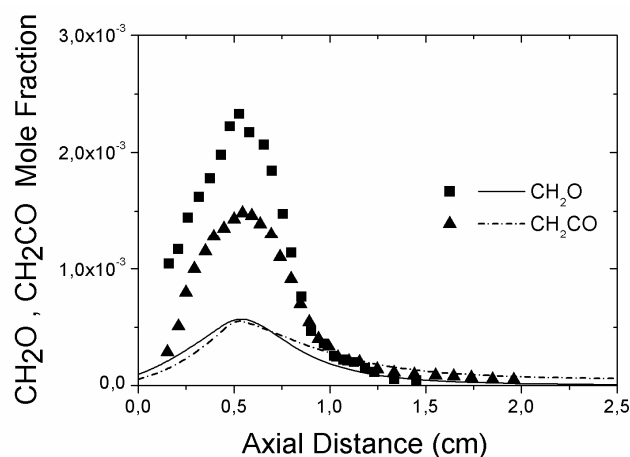


**Σχήμα 4.17** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ (a) των ισομερών  $C_3H_2$ , (b)  $C_3H_3$ , (c) των ισομερών  $C_3H_4$  και (d)  $C_3H_5$  από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=1.78$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=4kPa$ ) φλόγα βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Yang et al. (2007).

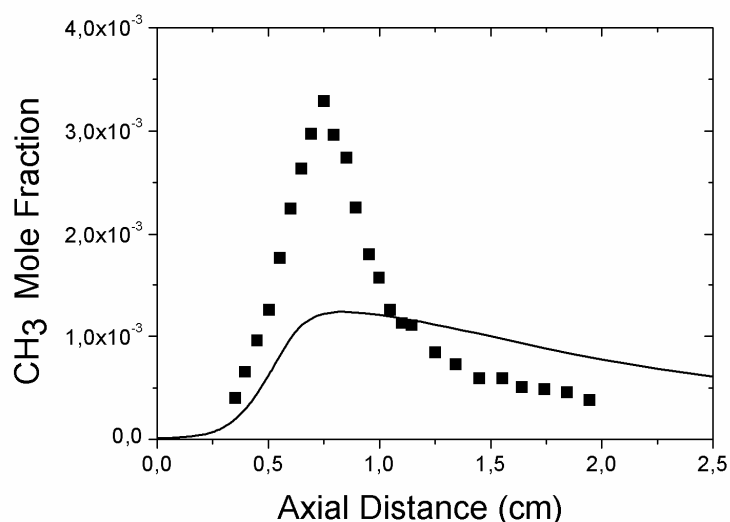
Ακολουθούν διαγράμματα (βλ. Σχήματα 4.18, 4.19 και 4.20) με τα σημαντικότερα χημικά είδη των αλυσίδων με 2 και 1 άνθρακες. Αξίζει να παρατηρήσει κανείς την πολύ καλή πρόβλεψη της συγκέντρωσης ακετυλενίου που είναι πολύ σημαντικό είδος τόσο γιατί είναι το ενδιάμεσο είδος που έχει την μεγαλύτερη συγκέντρωση κατά την καύση βενζολίου όσο και γιατί έχει ουσιαστικό ρόλο στην παραγωγή αιθάλης (βλ. § 2.3).



**Σχήμα 4.18** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ (a)  $C_2H$ , (b)  $C_2H_2$ , (c) των ισομερών  $C_3H_4$  και (d)  $C_3H_5$  από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=1.78$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=4kPa$ ) φλόγα βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Yang et al. (2007).



**Σχήμα 4.19** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ  $CH_2O$  και  $CH_2CO$  από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=1.78$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=4kPa$ ) φλόγα βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Yang et al. (2007).

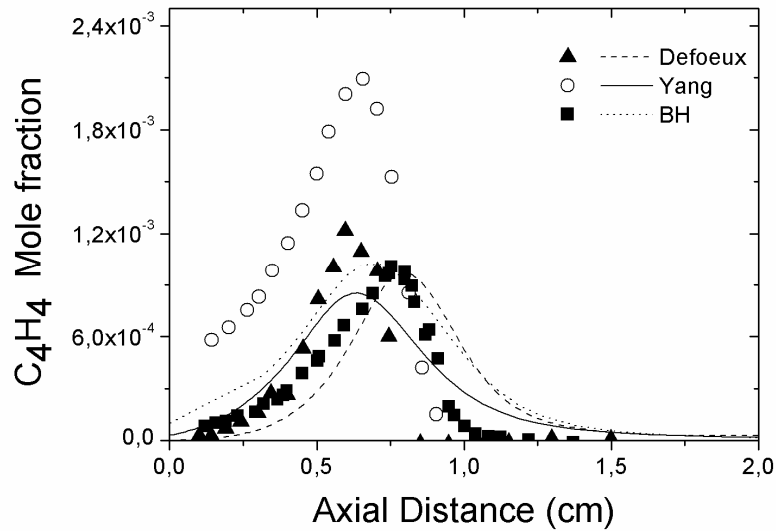


**Σχήμα 4.20** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ του CH<sub>3</sub> από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=1,78$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=4kPa$ ) φλόγα βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Yang et al. (2007).

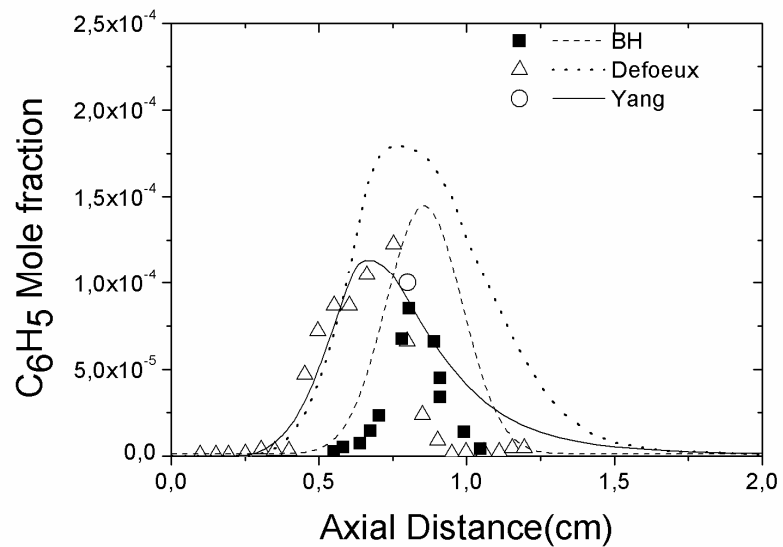
#### 4.4.3 Σχολιασμός Πειραματικών Δεδομένων

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω (βλ. § 4.2) υπάρχουν και άλλες φλόγες βενζολίου με παρόμοια στοιχειομετρία με αυτή των Yang et al. (2007). Συγκρίνοντας αυτές τις φλόγες μεταξύ τους παρατηρείται ότι κάποιες φορές ενώ γενικά οι υπολογισμοί για κάθε μία από αυτές συμφωνούν μεταξύ τους, τα πειραματικά δεν ταυτίζονται (βλ. Σχήμα 4.21). Άλλες φορές τα πειραματικά συμφωνούν μεταξύ τους (βλ. Σχήμα 4.22) ενώ άλλες διαφέρουν τάξεις μεγέθους (βλ. Σχήμα 4.23). Επίσης ενδεικτικό της απόκλισης των πειραματικών μετρήσεων είναι το διάγραμμα για το H<sub>2</sub>O (βλ. Σχήμα 4.24).

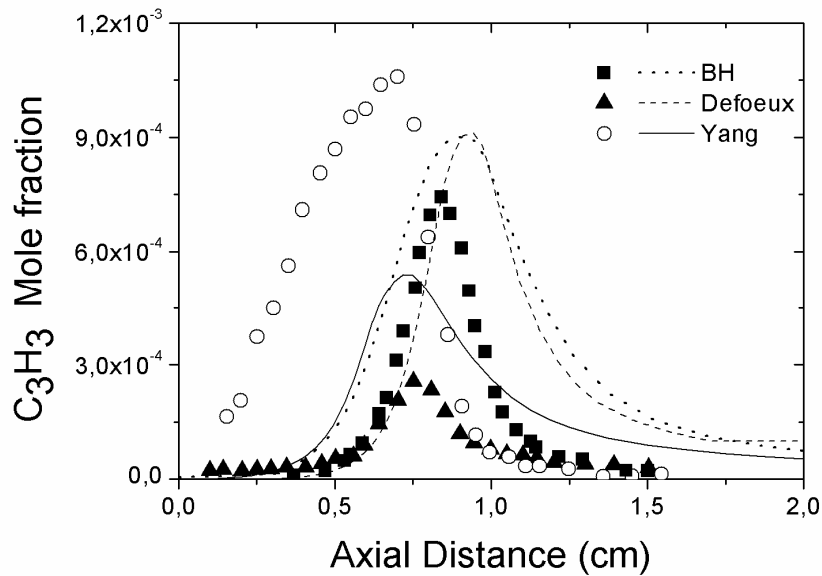
Η παραπάνω σύγκριση αποδεικνύει ότι η ακρίβεια των πειραματικών αποτελεσμάτων ποικίλλει ανάλογα με τις διάφορες μετρητικές τεχνικές. Το καλύτερο που έχει να κάνει κανείς είναι να δει τον μέσο όρο των πειραματικών τιμών ως την πιο αντιπροσωπευτική τιμή. Επιπλέον συμπεραίνεται ότι είναι μάλλον αδύνατο ο ίδιος χημικός μηχανισμός να προβλέπει όλα τα πειραματικά δεδομένα. Όταν ο χρησιμοποιούμενος μηχανισμός δίνει αποτελέσματα κοντά στο μέσο όρο των πειραματικών τιμών κρίνεται επιτυχημένος.



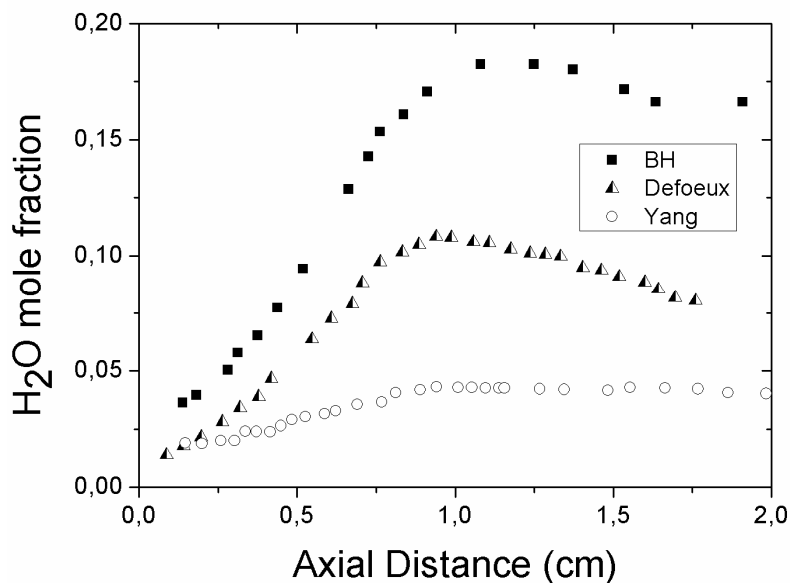
**Σχήμα 4.21** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ του  $C_4H_4$  από 3 διαφορετικές πλούσιες σε καύσιμο, χαμηλής πίεσης φλόγες βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Defoeux et al. (2005), Yang et al. (2007), Bittner and Howard (1981).



**Σχήμα 4.22** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ του  $C_6H_5$  από 3 διαφορετικές πλούσιες σε καύσιμο, χαμηλής πίεσης φλόγες βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Defoeux et al. (2005), Yang et al. (2007), Bittner and Howard (1981).



**Σχήμα 4.23** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ του  $C_3H_3$  από 3 διαφορετικές πλούσιες σε καύσιμο, χαμηλής πίεσης φλόγες βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Defoeux et al. (2005), Yang et al. (2007), Bittner and Howard (1981).



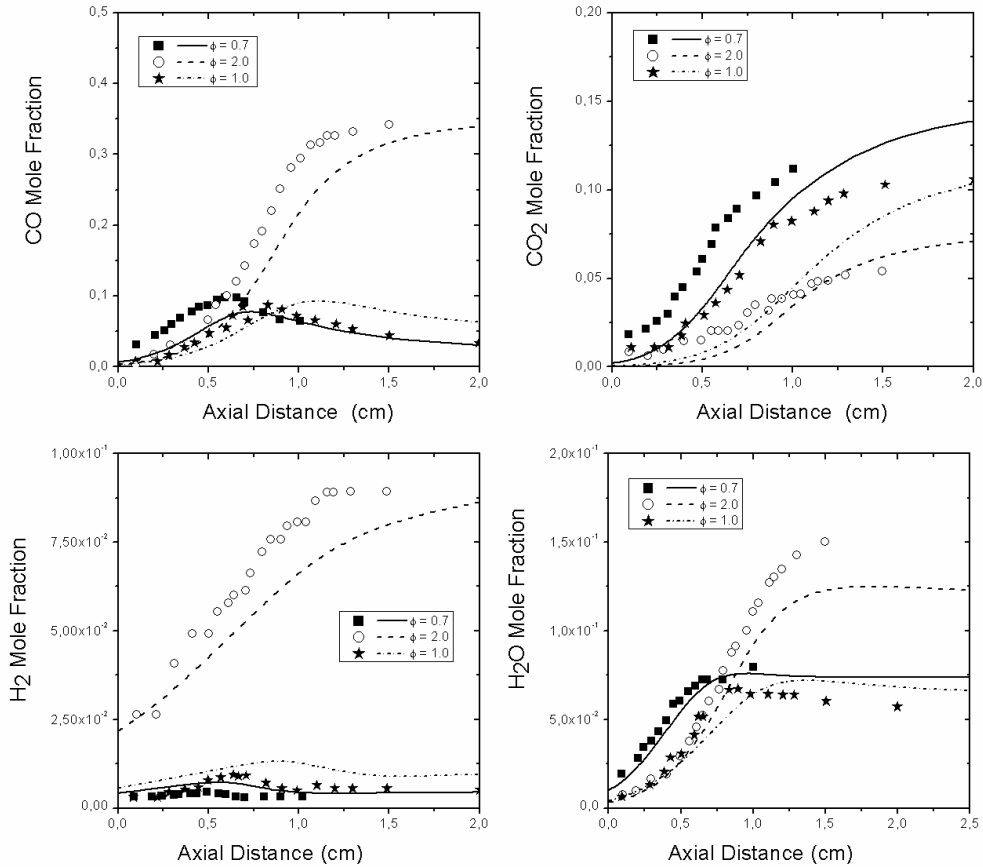
**Σχήμα 4.24** Σύγκριση των πειραματικά προσδιορισμένων προφίλ του  $H_2O$  από τις 3 διαφορετικές πλούσιες σε καύσιμο, χαμηλής πίεσης φλόγες βενζολίου των: Defoeux et al. (2005), Yang et al. (2007), Bittner and Howard (1981).

#### 4.5 Μελέτη της Επίδρασης της Στοιχειομετρίας στις Φλόγες Βενζολίου

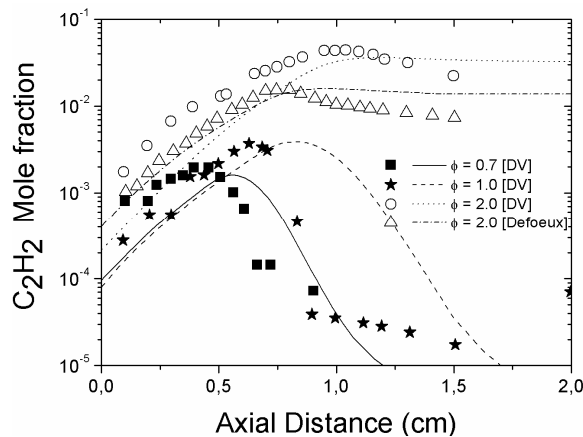
Η τελευταία δημοσίευση των Dettleux and Vandooren (2009), προσφέρει την δυνατότητα να μελετηθεί η επίδραση της στοιχειομετρίας στις φλόγες βενζολίου, παρουσιάζοντας μια στοιχειομετρική, μια πλούσια ( $\varphi=2$ ) και μια φτωχή φλόγα βενζολίου ( $\varphi=0.7$ ). Ενδεικτικά παρουσιάζονται τα ακόλουθα τα συγκριτικά διαγράμματα για τα κύρια προϊόντα της καύσης βενζολίου, καθώς και για το ακετυλένιο που είναι το ενδιαμέσο χημικό είδος με την μέγιστη συγκέντρωση και προκαλεί το ενδιαφέρον για λόγους που έχουν αναλυθεί προηγουμένως (βλ. § 2.3.1).

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα (βλ. Σχήμα 4.25), στην πλούσια φλόγα η συγκέντρωση CO είναι τριπλάσια από τις άλλες και επίσης παρατηρείται παραγωγή H<sub>2</sub>, η οποία είναι μηδενική στην στοιχειομετρική και στην φτωχή φλόγα. Επιπλέον η συγκέντρωση CO<sub>2</sub> είναι η μισή σε σχέση με την φτωχή καύση ( $\varphi=0.7$ ). Τα παραπάνω συμφωνούν με την θεωρία της καύσης, η οποία προβλέπει ότι σε περιπτώσεις όπου το καύσιμο είναι σε περίσσεια, η καύση είναι ατελής και παράγονται σε μεγάλες ποσότητες τα CO και H<sub>2</sub>, που είναι κύρια προϊόντα ατελούς καύσης. Ωστόσο το διάγραμμα συγκέντρωσης H<sub>2</sub>O βρίσκεται σε αντίθεση με την θεωρία της καύσης, σύμφωνα με την οποία για  $\varphi=2.0$ , θα έπρεπε να έχουμε την μικρότερη ποσότητα H<sub>2</sub>O στα τελικά προϊόντα.

Όσον αφορά το προφίλ του ακετυλενίου, παρατηρείται ότι ανάλογα με την στοιχειομετρία του μίγματος αντιδρώντων, η μέγιστη συγκέντρωσή του αυξάνεται τάξεις μεγέθους (βλ. Σχήμα 4.26). Αυτή η παρατήρηση βρίσκεται σε συμφωνία με όσα έχουν ήδη αναλυθεί για τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και την παραγωγή αιθάλης. Δηλαδή ότι ο σχηματισμός τους και η αύξηση του μεγέθους και της συγκέντρωσής τους ευνοείται σε πλούσιες συνθήκες καύσης.



**Σχήμα 4.25** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ των βασικών προϊόντων της καύσης από 3 χαμηλής πίεσης φλόγες βενζολίου, διαφορετικής στοιχειομετρίας. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Detilleux and Vandooren (2009).



**Σχήμα 4.26** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ του C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> της καύσης από 4 χαμηλής πίεσης φλόγες βενζολίου, διαφορετικής στοιχειομετρίας. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Detilleux and Vandooren (2009) και Defoeux et al. (2005).



## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>

### ΣΤΡΩΤΕΣ ΠΡΟΑΝΑΜΕΜΙΓΜΕΝΕΣ ΦΛΟΓΕΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ

#### 5.1 Εισαγωγή

Στα πλαίσια του παρόντος κεφαλαίου επιλύθηκαν αριθμητικά δύο από τις υπάρχουσες πειραματικές φλόγες μίγματος καυσίμου. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι αριθμητικές λύσεις που προέκυψαν και συγκρίνονται με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Σκοπός αυτής της ανάλυσης είναι αφενός η πιστοποίηση του μηχανισμού χημικής κινητικής και αφετέρου η μελέτη των φαινομένων συνέργειας στην δομή της φλόγας και στα εκπεμπόμενα προϊόντα της καύσης. Για καλύτερη κατανόηση του φαινομένου συνέργειας οι φλόγες μιγμάτων θα συγκριθούν και με φλόγες όπου το κάψιμο είναι το κάθε συστατικό του μίγματος μεμονωμένα.

#### 5.2 Φλόγα Ακετυλενίου - Βενζολίου

Έχουν ήδη αναλυθεί εκτενώς οι λόγοι για τους οποίους οι φλόγες βενζολίου παρουσιάζουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον (βλ. § 4.2). Επίσης έχει παρουσιαστεί η σημασία του ακετυλενίου, το οποίο αφενός είναι ένα από τα βασικότερα ενδιάμεσα είδη της καύσης υδρογονανθράκων, δεδομένου ότι είναι παρόν και μάλιστα σε μεγάλες συγκεντρώσεις στις καύσεις ανεξαρτήτως καυσίμου, και αφετέρου συντελεί στην δημιουργία και στην αύξηση του μεγέθους των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και της αιθάλης, μέσω της διαδικασίας HACA (βλ. § 2.3.1). Η μελέτη του φαινομένου συνέργειας αυτών των δύο ουσιών είναι το ζητούμενο αυτής της ανάλυσης.

Η φλόγα που μελετήθηκε πειραματικά από τους Dettleux and Vandooren (2008) αποτελείται από μίγμα αντιδρώντων  $C_6H_6$ ,  $C_2H_2$ ,  $O_2$  και  $Ar$  με επί τοις εκατό γραμμομοριακή σύσταση 10,7 mol%, 2,6 mol%, 43,2 mol% και 43,5mol% αντίστοιχα. Είναι πλούσια φλόγα με λόγο ισοδυναμίας καυσίμου  $\phi=2$  και χαμηλής πίεσης (45 mbar). Η ταχύτητα εισροής των αντιδρώντων είναι  $45\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  στους 298K και είναι επίσης δεδομένο το θερμοκρασιακό προφίλ του πειράματος όπως μετρήθηκε με θερμοζεύγους Pt/Pt-10%Rh διαμέτρου 0.1 mm με κεραμικό κάλυμμα  $Y_2O_3$ -BeO.

Αυτά τα δεδομένα εισήχθησαν στο μοντέλο Burner Stabilized Flame του CHEMKIN, το οποίο περιγράφεται αναλυτικότερα στην § 4.4. Οι επιπλέον παράμετροι που επιλέχθηκαν για την επίλυση της φλόγας Dettleux and Vandooren (2008) φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

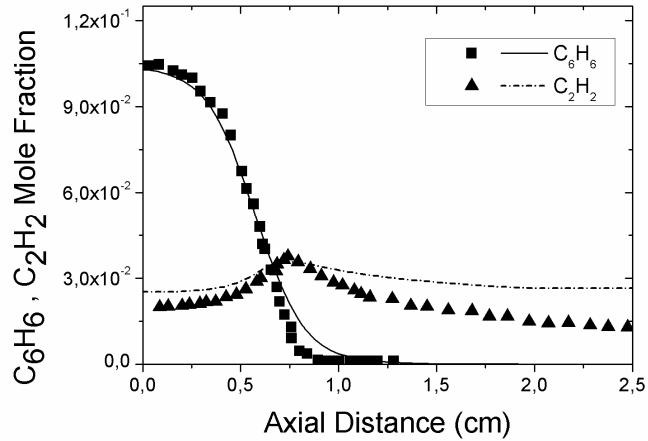
<b>Continuation</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Gradient</b>	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.25
<b>Curvature</b>	1.0	0.9	0.85	0.77	0.6	0.5
<b>Grid points</b>	11	23	27	29	39	57

**Πίνακας 5.1** Συνθήκες σύγκλισης και αριθμός σημείων του πλέγματος διακριτοποίησης κατά την αριθμητική επίλυση της φλόγας *Detilleux and Vandooren (2008)* στο *CHEMKIN*.

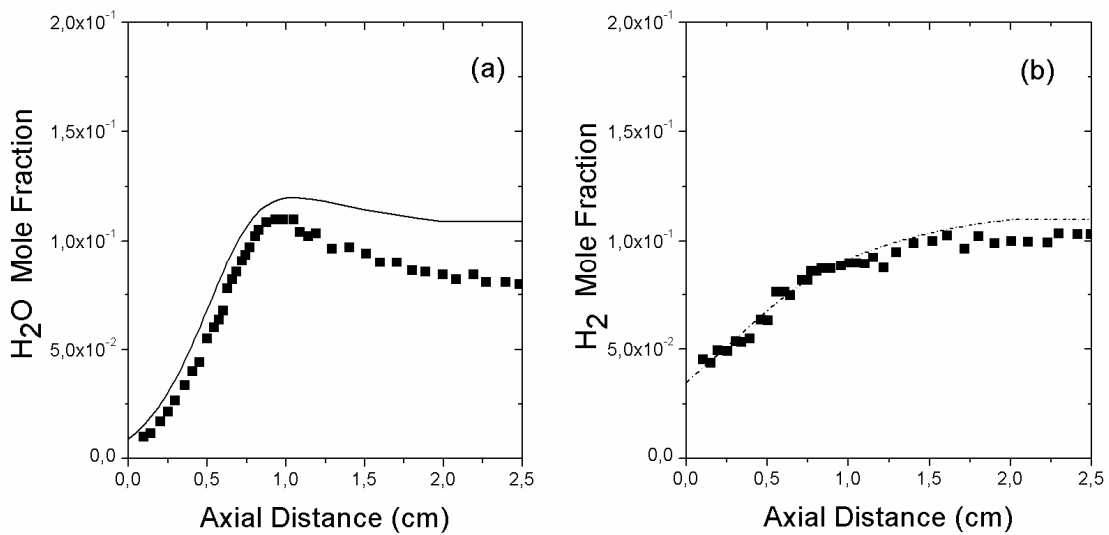
Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι ο προτεινόμενος μηχανισμός καύσης οδηγεί σε εξαιρετικά ικανοποιητικές προλέξεις των ρυθμών κατανάλωσης καυσίμου (βλ. Σχήμα 5.2), καθώς επίσης και των συγκεντρώσεων των κύριων προϊόντων της καύσης (βλ. Σχήματα 5.3 και 5.4).

Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι υπολογιστικές και οι πειραματικές συγκεντρώσεις των σημαντικότερων  $C_6$ ,  $C_5$ ,  $C_4$ ,  $C_3$ ,  $C_2$  και  $C_1$  χημικών ειδών (βλ. Σχήματα 5.2 έως 5.10). Παρατηρείται απόλυτη ταύτιση των πειραματικών και υπολογιστικών τιμών στις χημικές ενώσεις  $C_6H_4$  (βλ. Σχήμα 5.6a),  $C_4H_4$  (βλ. Σχήμα 5.8b),  $C_4H_6$  (βλ. Σχήμα 5.8c) και  $C_3H_4$  (βλ. Σχήμα 5.9b). Ειδικότερα για το  $C_6H_4$  (βλ. Σχήμα 5.6a) πρέπει να αναφερθεί ότι σύμφωνα με τα σχόλια του πειράματος (βλ. *Detilleux and Vandooren, 2008*) το πειραματικά προσδιορισμένο προφίλ είναι το άθροισμα του κυκλικού (c-  $C_6H_4$ , Benzynes) και του γραμμικού ισομερούς (l-  $C_6H_4$ , Hexa-1,5-diyne-3-ene), γι' αυτό το λόγο αναφέρθηκε ότι οι πειραματικές με τις αριθμητικές τιμές ταυτίζονται.

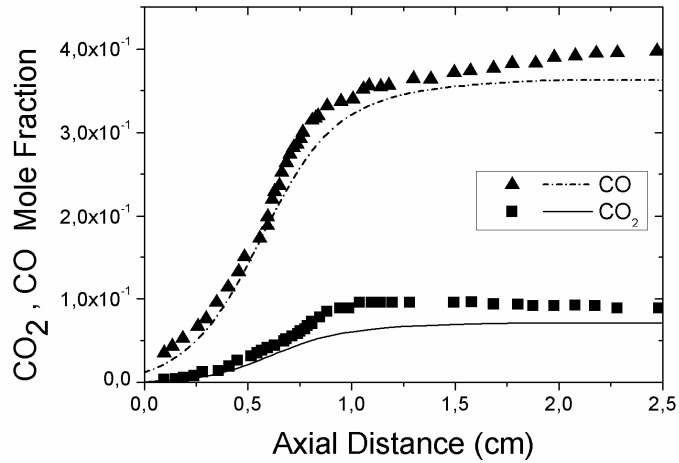
Σε σύγκριση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την φλόγα *Yang et al. (2007)*, παρατηρείται βελτίωση της συμφωνίας μεταξύ υπολογιστικών και πειραματικών τιμών της συγκέντρωσης των χημικών ειδών  $C_6H_4$  (σύγκρινε Σχήματα 4.12, 5.6a),  $C_4H_4$  (σύγκρινε Σχήματα 4.16c, 5.8b), και  $C_3H_3$  (σύγκρινε Σχήματα 4.17b, 5.9a), στην φλόγα βενζολίου-ακετυλενίου, ενώ προέκυψαν αρκετά χειρότερα αποτελέσματα για τα  $C_6H_2$  (σύγκρινε Σχήματα 4.13, 5.6b),  $C_5H_4$  (σύγκρινε Σχήματα 4.15, 5.7a) και  $C_4H_2$  (σύγκρινε Σχήματα 4.16a, 5.8a). Όσον αφορά το  $C_6H_6O$ , παρατηρείται ότι δεν υπάρχει ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ των υπολογιστικών και των αριθμητικών τιμών, αλλά και ότι τόσο το πειραματικό όσο και το υπολογιστικό προφίλ που προέκυψε από την καύση του μίγματος ακετυλενίου-βενζολίου είναι ίδια με τα αντίστοιχα της φλόγας των *Yang et al. (2007)* (σύγκρινε Σχήματα 4.11, 5.5).



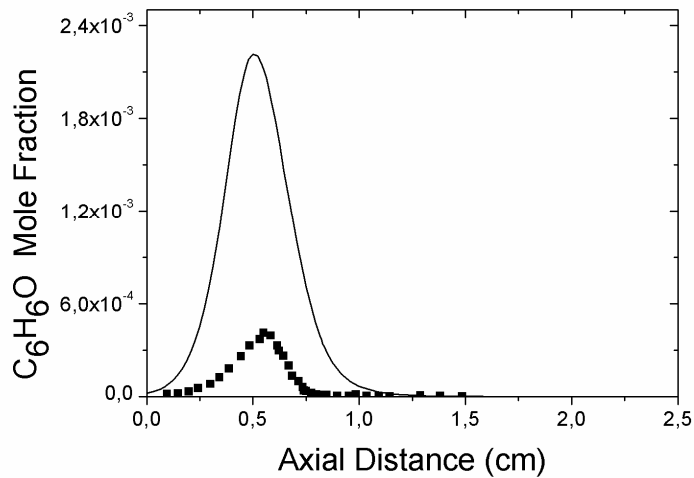
**Σχήμα 5.2** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ του καυσίμου  $C_6H_6$  και  $C_2H_2$  από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=2$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=45\text{mbar}$ ) φλόγα ακετυλενίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Detilleux and Vandooren (2008).



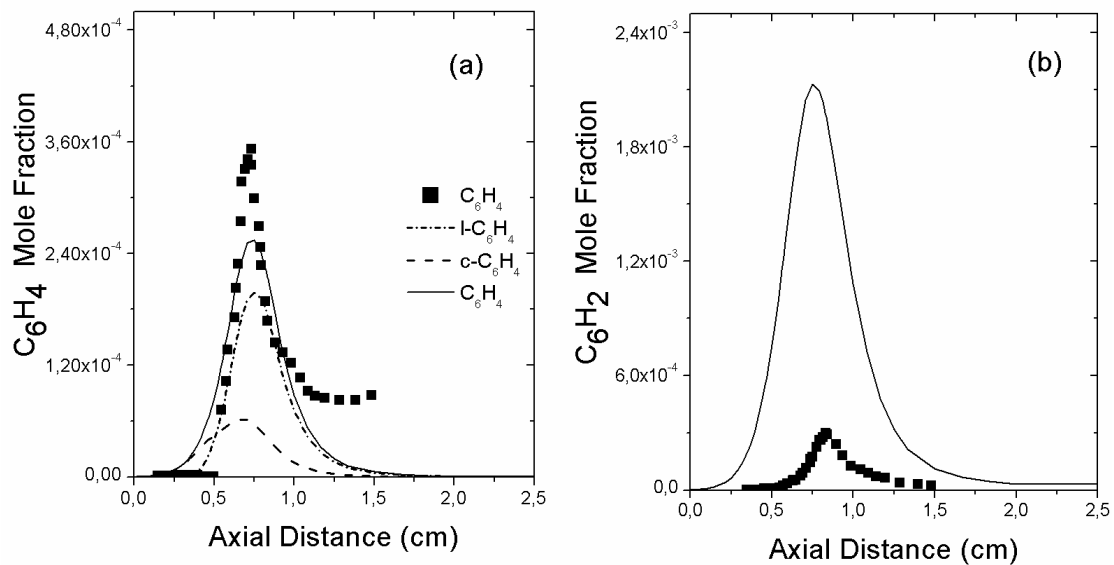
**Σχήμα 5.3** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ των κύριων προϊόντων της καύσης (α)  $H_2O$  και (β)  $H_2$  από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=2$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=45\text{mbar}$ ) φλόγα ακετυλενίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Detilleux and Vandooren (2008).



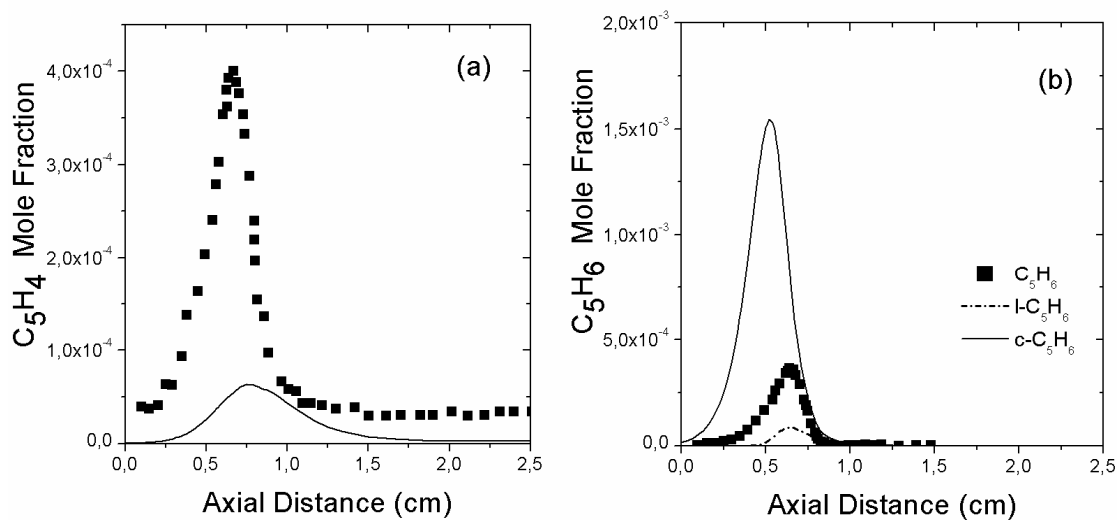
**Σχήμα 5.4** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ των κύριων προϊόντων της καύσης CO και CO<sub>2</sub> από την πλούσια σε καύσιμο ( $\varphi=2$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=45\text{mbar}$ ) φλόγα ακετυλενίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Detilleux and Vandooren (2008).



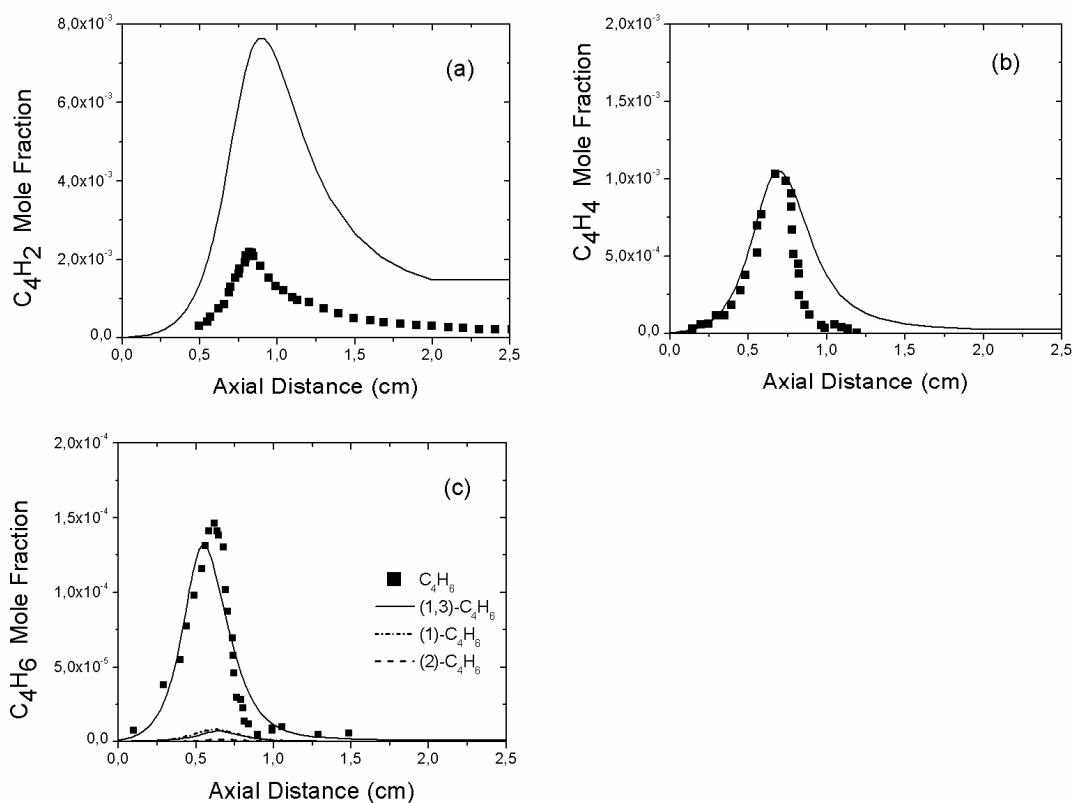
**Σχήμα 5.5** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ του C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O από την πλούσια σε καύσιμο ( $\varphi=2$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=45\text{mbar}$ ) φλόγα ακετυλενίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Detilleux and Vandooren (2008).



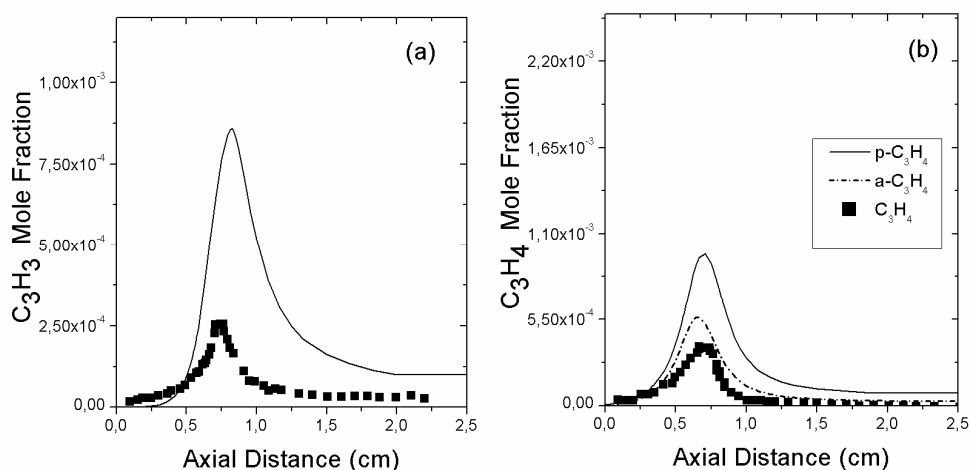
**Σχήμα 5.6** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ (a) των ισομερών του C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> και (b) του C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=2$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=45\text{mbar}$ ) φλόγα ακετυλενίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Detilleux and Vandooren (2008).



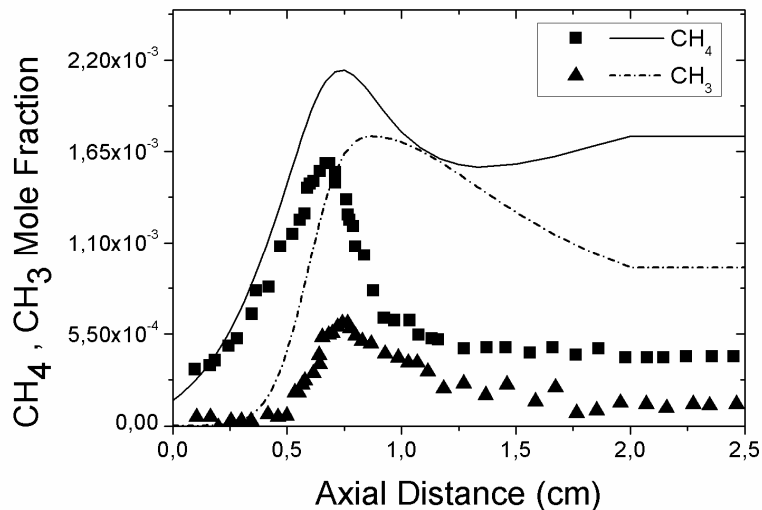
**Σχήμα 5.7** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ (a) του C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> και (b) των ισομερών του C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=2$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=45\text{mbar}$ ) φλόγα ακετυλενίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Detilleux and Vandooren (2008).



**Σχήμα 5.8** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ (a) του  $C_4H_2$ , (b) του  $C_4H_4$  και (c) των ισομερών του  $C_4H_6$  από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=2$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=45\text{mbar}$ ) φλόγα ακετυλενίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από *Detilleux and Vandooren (2008)*.



**Σχήμα 5.9** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ (a) του  $C_3H_3$  και (b) των ισομερών του  $C_3H_4$  από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=2$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=45\text{mbar}$ ) φλόγα ακετυλενίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από *Detilleux and Vandooren (2008)*.



**Σχήμα 5.10** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ των  $CH_4$  και  $CH_3$  από την πλούσια σε καύσιμο ( $\phi=2$ ), χαμηλής πίεσης ( $p=45\text{mbar}$ ) φλόγα ακετυλενίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Detilleux and Vandooren (2008).

### 5.3 Φλόγα Μεθανίου - Βενζολίου

Αν και κατά την καύση στα πρακτικά συστήματα καύσης, είναι συνηθισμένο αρωματικές χημικές ενώσεις να αντιδρούν με κορεσμένες αλιφατικές, παραδόξως υπάρχουν λίγα πειραματικά δεδομένα στην βιβλιογραφία για μίγματα αρωματικών ενώσεων και αλκανίων (π.χ. Dupont et al., 2003). Η δεύτερη φλόγα μίγματος που επιλύθηκε αριθμητικά είναι η φλόγα βενζολίου- μεθανίου. Το μεθάνιο είναι καύσιμο μεγάλης πρακτικής σημασίας, δεδομένου ότι είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου. Όπως έχει αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 2 (βλ. § 2.1), σε πρακτικές συσκευές θέρμανσης και στη βιομηχανία είναι επιθυμητή η ύπαρξη αιθάλης γιατί έτσι γίνεται καλύτερη εκμετάλλευση της εκπεμπόμενης θερμότητας λόγω ακτινοβολίας. Η μελέτη της φλόγας βενζολίου- μεθανίου επιτρέπει να κατανοηθούν καλύτερα οι χημικές διεργασίες που συμβαίνουν κατά την καύση του φυσικού αερίου προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση των παραπάνω συστημάτων, αλλά και να αποτραπεί η εκπομπή αιθάλης στο περιβάλλον με τα καυσαέρια.

Η φλόγα που μελετήθηκε πειραματικά από τους Dupont et al., (2003) αποτελείται από μίγμα αντιδρώντων  $CH_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $O_2$  και  $N_2$  με επί τοις εκατό γραμμομοριακή σύσταση 0.060, 0.015, 0.230 και 0.695 αντίστοιχα. Είναι στοιχειομετρική φλόγα (λόγος ισοδυναμίας καυσίμου  $\phi=1$ ) και χαμηλής πίεσης (5.33 kPa). Η ταχύτητα εισροής των αντιδρώντων είναι  $34.2\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  στους  $25^\circ\text{C}$  και το θερμοκρασιακό προφίλ όπως μετρήθηκε κατά την διεξαγωγή του πειράματος με θερμοζεύγος Pt/Rh6%-Pt/Rh30% είναι γνωστό.

Τα παραπάνω δεδομένα εισήχθησαν στο μοντέλο Burner Stabilized Flame του CHEMKIN, το οποίο περιγράφεται αναλυτικότερα στην § 4.4. Οι επιπλέον παράμετροι που επιλέχθηκαν για την

επίλυση της φλόγας Detilleux and Vandooren (2008) φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (βλ. Σχήμα 5.11).

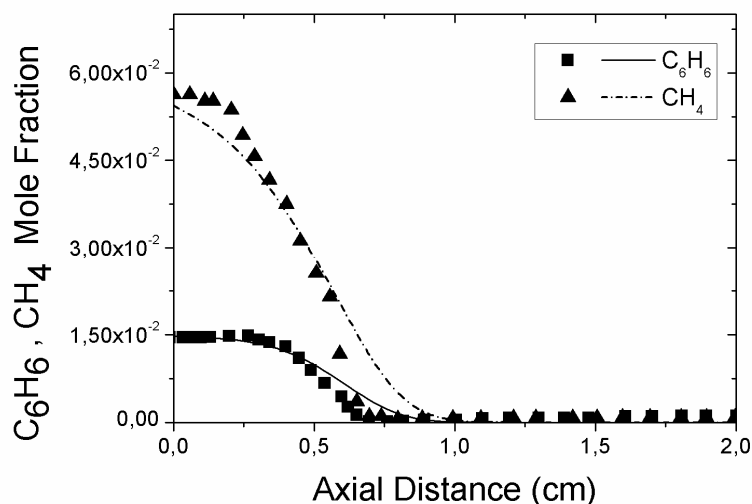
<b>Continuation</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Gradient</b>	0.95	0.8	0.7	0.5	0.3
<b>Curvature</b>	1.0	0.95	0.9	0.8	0.7
<b>Grid points</b>	14	23	25	31	51

**Σχήμα 5.11** Συνθήκες σύγκλισης και αριθμός σημείων του πλέγματος διακριτοποίησης κατά την αριθμητική επίλυση της φλόγας Dupont et al. (2003) στο CHEMKIN.

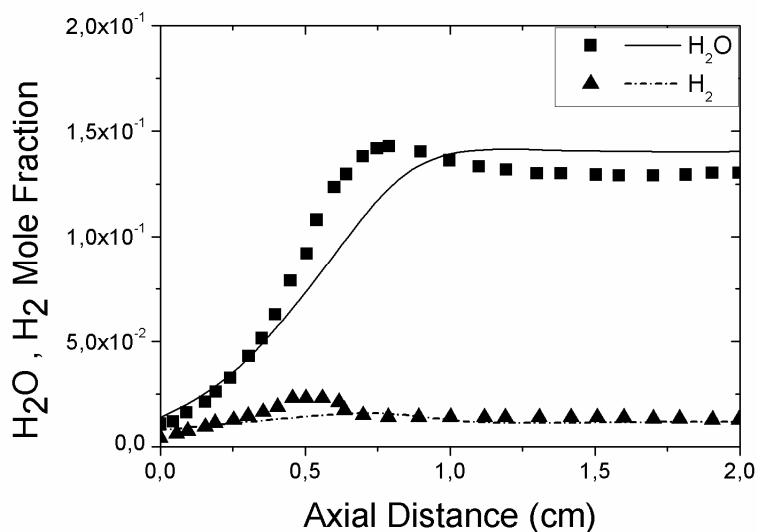
Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι και στην περίπτωση της στοιχειομετρικής φλόγας μεθανίου-βενζολίου, ο προτεινόμενος μηχανισμός καύσης οδηγεί σε εξαιρετικά ικανοποιητικές προλέξεις των ρυθμών κατανάλωσης καυσίμου (βλ. Σχήμα 5.12), καθώς επίσης και των συγκεντρώσεων των κύριων προϊόντων της καύσης (βλ. Σχήματα 5.13 και 5.14). Επιπλέον υπάρχει πολύ καλή πρόλεξη των συγκεντρώσεων των πολύ ενεργών ενδιάμεσων ριζών (H, O, OH) που παράγονται κατά την καύση (βλ. Σχήμα 5.15).

Ενδεικτικά παρουσιάζονται στα επόμενα σχήματα και οι συγκεντρώσεις μερικών ενδιάμεσων C<sub>6</sub>, C<sub>4</sub> και C<sub>3</sub> χημικών ειδών. Παρατηρείται ότι η πρόλεξη της συγκέντρωσης του C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH (βλ. Σχήμα 5.16) είναι πολύ καλύτερη συγκρινόμενη και με την φλόγα Yang et al. (2007) (βλ. Σχήμα 4.11) και με την φλόγα βενζολίου-ακετυλενίου (βλ. Σχήμα 5.5). Αντίθετα στις ενώσεις C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> και C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> (βλ. Σχήματα 5.17 και 5.18 αντίστοιχα) τα υπολογιστικά αποτελέσματα στην φλόγα βενζολίου-μεθανίου είναι πολύ χειρότερα σε σύγκριση με τις άλλες φλόγες. Τα παραπάνω καταδεικνύουν ότι δεν μπορεί σε καμία περίπτωση να προβλεφθεί η συμπεριφορά του μηχανισμού χημικής κινητικής όταν αλλάξει το καύσιμο.

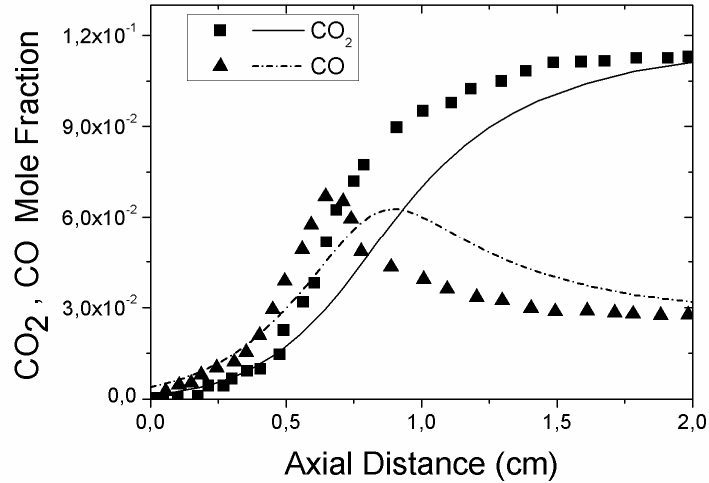




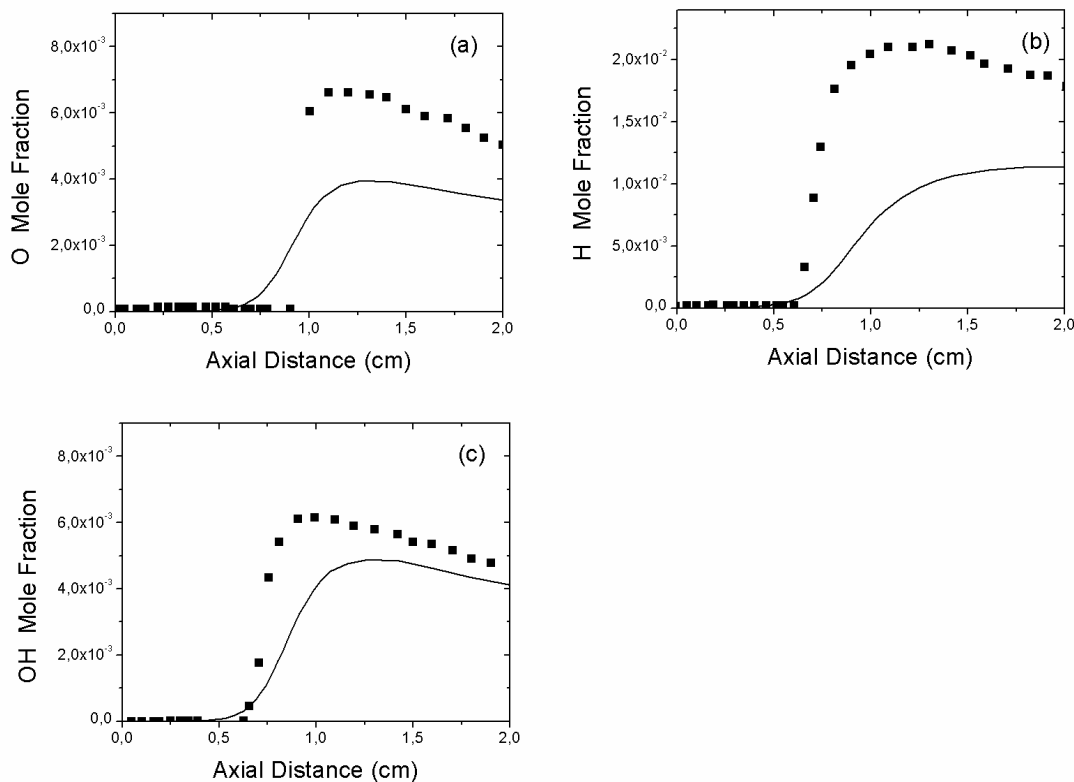
**Σχήμα 5.12** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικών (σύμβολα) προφίλ του καυσίμου  $C_6H_6$  και  $CH_4$  από την στοιχειομετρική, χαμηλής πίεσης ( $p=5.33kPa$ ) φλόγα μεθανίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Dupont et al. (2003).



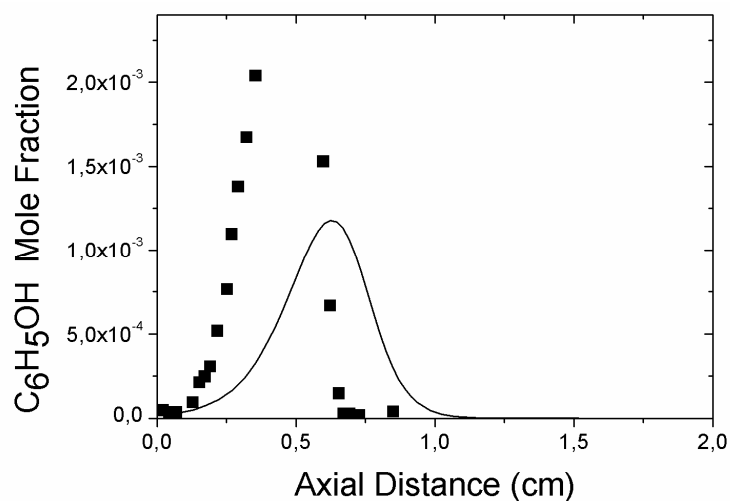
**Σχήμα 5.13** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ των κύριων προϊόντων της καύσης  $H_2O$  και  $H_2$  από την στοιχειομετρική, χαμηλής πίεσης ( $p=5.33kPa$ ) φλόγα μεθανίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Dupont et al. (2003).



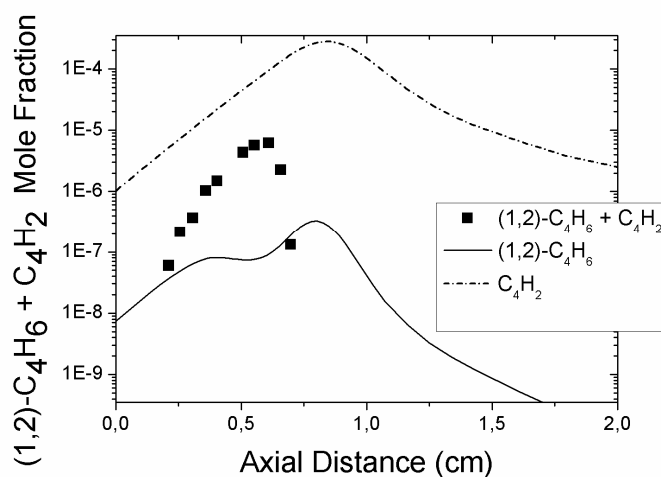
**Σχήμα 5.14** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ των κύριων προϊόντων της καύσης  $CO_2$  και  $CO$  από την στοιχειομετρική, χαμηλής πίεσης ( $p=5.33kPa$ ) φλόγα μεθανίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Dupont et al. (2003).



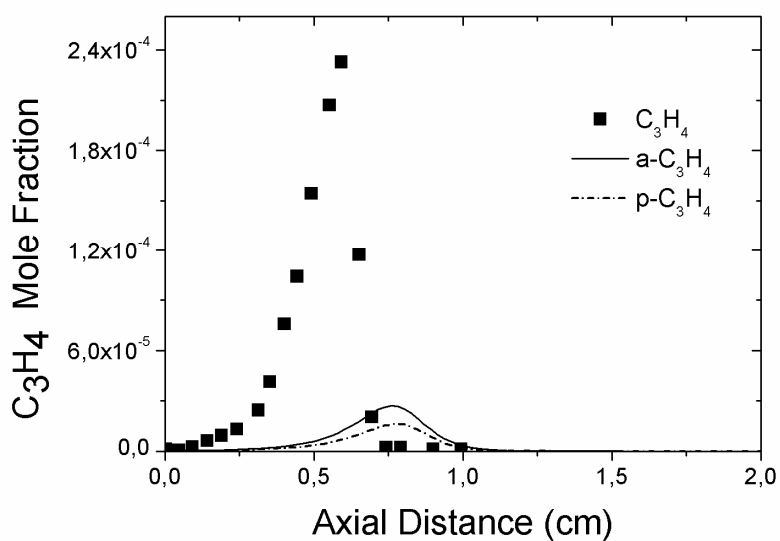
**Σχήμα 5.15** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ των (a)  $O$ , (b)  $H$  και (c)  $OH$  από την στοιχειομετρική, χαμηλής πίεσης ( $p=5.33kPa$ ) φλόγα μεθανίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Dupont et al. (2003).



**Σχήμα 5.16** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ του  $C_6H_5OH$  από την στοιχειομετρική, χαμηλής πίεσης ( $p=5.33kPa$ ) φλόγα μεθανίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Dupont et al. (2003).



**Σχήμα 5.17** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ των  $(1,2)-C_4H_6$  και  $C_4H_2$  από την στοιχειομετρική, χαμηλής πίεσης ( $p=5.33kPa$ ) φλόγα μεθανίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Dupont et al. (2003).



**Σχήμα 5.18** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (γραμμές) και πειραματικά προσδιορισμένων (σύμβολα) προφίλ των ισομερών  $C_3H_4$  από την στοιχειομετρική, χαμηλής πίεσης ( $p=5.33kPa$ ) φλόγα μεθανίου-βενζολίου. Τα πειραματικά δεδομένα είναι από Dupont et al. (2003).

#### 5.4 Σύγκριση Φλογών Μιγμάτων

Από την παρατήρηση των αποτελεσμάτων για τις φλόγες ακετυλενίου-βενζολίου και μεθανίου-βενζολίου δεν μπόρεσαν να εξαχθούν με βεβαιότητα συμπεράσματα σχετικά με την επίσραδη του φαινομένου συνέργειας στην καύση μιγμάτων. Σε αυτήν την ενότητα θα γίνει η προσπάθεια μιας αναλυτικότερης παρουσίασης των παραμέτρων που επηρεάζουν την καύση.

Γι' αυτόν τον σκοπό θα συγκριθούν τα μίγματα ακετυλενίου-βενζολίου και μεθανίου-βενζολίου με φλόγες ίδιας στοιχειομετρίας που υπάρχουν στην βιβλιογραφία και έχουν για καύσιμο μόνο ένα από τα συστατικά του μίγματος. Στην συνέχεια θα μελετηθεί εάν υπάρχει επίδραση βασικών χαρακτηριστικών όπως η στοιχειομετρία και η αναλογία C/O στην διαμόρφωση των αποτελεσμάτων.

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι φλόγες που χρησιμοποιήθηκαν γι' αυτήν την ανάλυση (βλ. Σχήμα 5.19). Η αριθμητική επίλυση τους έχει γίνει με το πακέτο CHEMKIN, με την διαδικασία που παρουσιάστηκε σε παραπάνω ενότητες και δεν θα γίνει εκτενέστερη αναφορά σε αυτήν. Η σύγκριση θα γίνει με βάση την μέγιστη συγκέντρωση που παρουσιάζεται σε κάθε μία από τις φλόγες, για τα κύρια προϊόντα της καύσης, για την ρίζα ακετυλενίου, η σημασία της οποίας έχει αναλυθεί πολλές φορές σε αυτήν την εργασία, για την τοξική χημική ένωση  $CH_2O$  (φορμαλδεύδη) που παράγεται κατά την καύση, για την ενδιάμεση χημική ένωση  $C_3H_4$  καθώς και για τις ρίζες OH και H, που όπως έχει αναφερθεί παίζουν σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό αιθάλης. Το  $C_3H_4$  επιλέχθηκε γιατί είναι μια ενδιάμεση χημική ένωση η οποία παράγεται από αντιδράσεις διάσπασης όταν το καύσιμο είναι  $C_6$  ένωση (στην προκειμένη περίπτωση βενζόλιο),

ενώ όταν το καύσιμο είναι C<sub>1</sub> ένωση (στην προκειμένη περίπτωση μεθάνιο) παράγεται από αντιδράσεις προσθήκης. Γι' αυτόν τον λόγο, θα γίνει επιπλέον για το C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> ανάλυση με βάση τους ρυθμούς παραγωγής, ώστε να διαπιστωθεί η διαδικασία παραγωγής του κατά περίπτωση.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν συγκρίνονται οι φλόγες:

α) Βενζολίου (100%) των Yang et al. (2007), μίγματος βενζολίου (20%)- ακετυλενίου (80%) των Detilleux and Vandooren (2009), και ακετυλενίου (100%) των Westmoreland et al. (1988). Είναι και οι τρεις πλούσιες φλόγες με λόγο ισοδυναμίας καυσίμου  $\phi=1.78$ ,  $\phi=2$  και  $\phi=2.4$  αντίστοιχα.

β) Βενζολίου (100%) των Detilleux and Vandooren (2009), μίγματος βενζολίου (20%)- μεθανίου (80%) των Dupont et al. (2003), και μεθανίου (100%) των Bakali et al. (2005). Και οι τρεις φλόγες είναι στοιχειομετρικές ( $\phi=1$ ).

γ) Οι έξι παραπάνω φλόγες, καθώς επίσης και η πλούσια φλόγα μεθανίου (100%) με  $\phi=1.17$  των Musick et al. (1996) και η φτωχή φλόγα βενζολίου (100%) των Detilleux and Vandooren (2009), με λόγο ισοδυναμίας καυσίμου  $\phi=0.7$ . Από την σύγκριση αυτών των 8 φλογών θα μελετηθεί η συσχέτιση της αναλογίας C/O του καυσίμου στην καύση.

<b>a/a</b>	<b>ΚΑΥΣΙΜΟ</b>	<b>Reference</b>	<b><math>\phi</math></b>	<b>C/O</b>	<b>ΔΙΑΛΥΤΗΣ</b>
<b>1</b>	CH <sub>4</sub>	Musick et al., 1996	1.17	0.29	Ar
<b>2</b>	CH <sub>4</sub>	Bakali et al., 2005	1	0.25	N <sub>2</sub>
<b>3</b>	CH <sub>4</sub> (80% ) - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (20%)	Dupont et al., 2003	1	0.32	N <sub>2</sub>
<b>4</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Detilleux and Vandooren, 2009	1	0.4	Ar
<b>5</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Detilleux and Vandooren, 2009	0.7	0.28	Ar
<b>6</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Yang et al., 2007	1.78	0.78	Ar
<b>7</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (80% ) - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (20%)	Detilleux and Vandooren, 2008	2	0.8	Ar
<b>8</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Westmoreland et al. 1988	2.4	0.96	Ar

**Σχήμα 5.19** Οι 8 φλόγες αερίων καυσίμων που συγκρίνονται στο Κεφάλαιο 5. Στον πίνακα φαίνεται το καύσιμο, η στοιχειομετρία, η αναλογία C/O και ο διαλύτης για κάθε μία από τις φλόγες αυτές, καθώς επίσης και η πηγή των πειραματικών δεδομένων.

Όσον αφορά το CO<sub>2</sub> ότι στην φλόγα 100% ακετυλενίου υπάρχει σημαντική βελτίωση της συμφωνίας μεταξύ υπολογιστικών και πειραματικών τιμών σε σχέση με τις φλόγες 100% βενζολίου και μίγματος ακετυλενίου-βενζολίου, καθώς και ότι στην φλόγα βενζολίου παρουσιάζεται η μέγιστη συγκέντρωση CO<sub>2</sub> (βλ. Σχήμα 5.20a). Από το αντίστοιχο διάγραμμα του CO<sub>2</sub> για την φλόγα μίγματος μεθανίου-βενζολίου (βλ. Σχήμα 5.21a) παρατηρείται ότι η ταύτιση το πειραματικών με τις υπολογιστικές τιμές είναι εξαιρετική, καθώς και ότι η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> παρουσιάζεται στο μίγμα μεθανίου- βενζολίου, λόγω του φαινομένου της συνέργειας.

Για το CO υπάρχει εξαιρετική συμφωνία μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών τιμών και για τις δύο φλόγες μιγμάτων καθώς και για καθένα από τα μεμονωμένα καύσιμα. Επισημαίνεται ότι στην φλόγα 100% ακετυλενίου παρουσιάζεται η μέγιστη συγκέντρωση CO (βλ. Σχήμα 5.20b) ενώ στην φλόγα 100% μεθανίου η ελάχιστη συγκέντρωση CO (βλ. Σχήμα 5.21b).

Για τα δύο παραπάνω προϊόντα της καύσης επιχειρείται συσχέτιση των μέγιστων συγκεντρώσεων με την αναλογία C/O του καυσίμου (βλ. Σχήμα 5.22). Παρατηρείται ότι για το CO<sub>2</sub> δεν προκύπτει κάποια σαφής τάση, ενώ για το CO η συσχέτιση είναι γραμμική. Υπενθυμίζεται ότι οι τιμές 0.2-0.4 της αναλογίας C/O του καυσίμου αντιστοιχούν σε φτωχή και στοιχειομετρική καύση ενώ τιμές μεγαλύτερες από 0.8 αντιστοιχούν σε πλούσια καύση. Συνεπώς η γραμμική αύξηση της μέγιστης συγκέντρωσης CO, το οποίο καταδεικνύει ατελή καύση, όσο το μίγμα καυσίμου γίνεται πιο πλούσιο έρχεται σε συμφωνία με την θεωρία της καύσης (π.χ. Turns, 1996).

Από τα διαγράμματα όπου συσχετίζεται η μέγιστη συγκέντρωση των H<sub>2</sub>O και H<sub>2</sub> με την περιεκτικότητα της φλόγας σε ακετυλένιο και βενζόλιο (βλ. Σχήμα 5.23) παρατηρείται ότι η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του H<sub>2</sub>O καθώς και του H<sub>2</sub> αντιστοιχεί στην φλόγα 100% ακετυλενίου. Επίσης από το διάγραμμα του Σχήματος 5.23a παρατηρείται ότι για 100% βενζόλιο δεν υπάρχει ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ της υπολογιστικής και της πειραματικής τιμής της συγκέντρωσης. Υπενθυμίζεται σε αυτό το σημείο ότι γενικά το προφίλ του H<sub>2</sub>O της φλόγας των Yang et al. (2007) είναι προβληματικό (βλ. Σχήματα 4.10 και 4.24).

Από τα αντίστοιχα διαγράμματα όπου συσχετίζεται η μέγιστη συγκέντρωση των H<sub>2</sub>O και H<sub>2</sub> με την περιεκτικότητα της φλόγας σε μεθάνιο και βενζόλιο (βλ. Σχήμα 5.24) παρατηρείται ότι η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του H<sub>2</sub>O καθώς και του H<sub>2</sub> αντιστοιχεί στην φλόγα 100% μεθανίου.

Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων H<sub>2</sub>O και H<sub>2</sub> για όλες τις διαθέσιμες φλόγες δεν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την επίδραση της αναλογίας C/O του καυσίμου στην παραγωγή H<sub>2</sub>O (βλ. Σχήμα 5.25a), ενώ η παραγωγή H<sub>2</sub> φαίνεται να παραμένει σταθερή ανεξαρτήτως της αναλογίας C/O του καυσίμου (βλ. Σχήμα 5.25b).

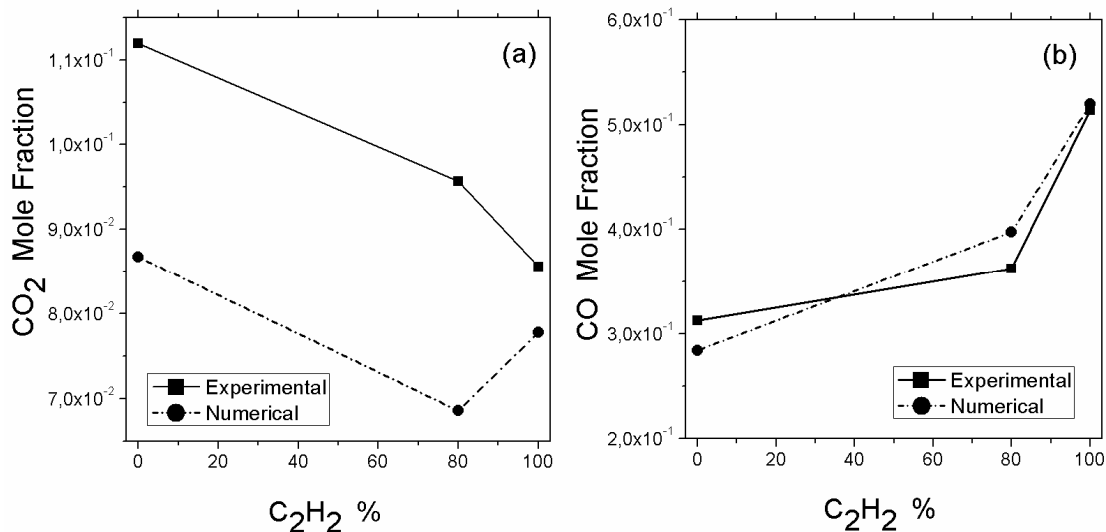
Στο Σχήμα 5.26 παρουσιάζονται οι υπολογιστικές τιμές των μέγιστων συγκεντρώσεων για την τοξική χημική ένωση CH<sub>2</sub>O (formaldehyde), η μείωση των εκπομπών της οποίας είναι αντικειμενικός στόχος κάθε πρακτικού συστήματος καύσης. Από το Σχήμα 5.26a φαίνεται ότι εξ

αιτίας του φαινομένου της συνέργειας έχει μέγιστη τιμή στο μίγμα ακετυλενίου- βενζολίου. Αντίστοιχα στο Σχήμα 5.26b φαίνεται ότι η μέγιστη τιμή της είναι για καύσιμο 100% μεθάνιο. Αυτό το γεγονός συμφωνεί με άλλες θεωρητικές και πειραματικές μελέτες που υποστηρίζουν ότι το φυσικό αέριο (το οποίο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο) είναι τοξικό.

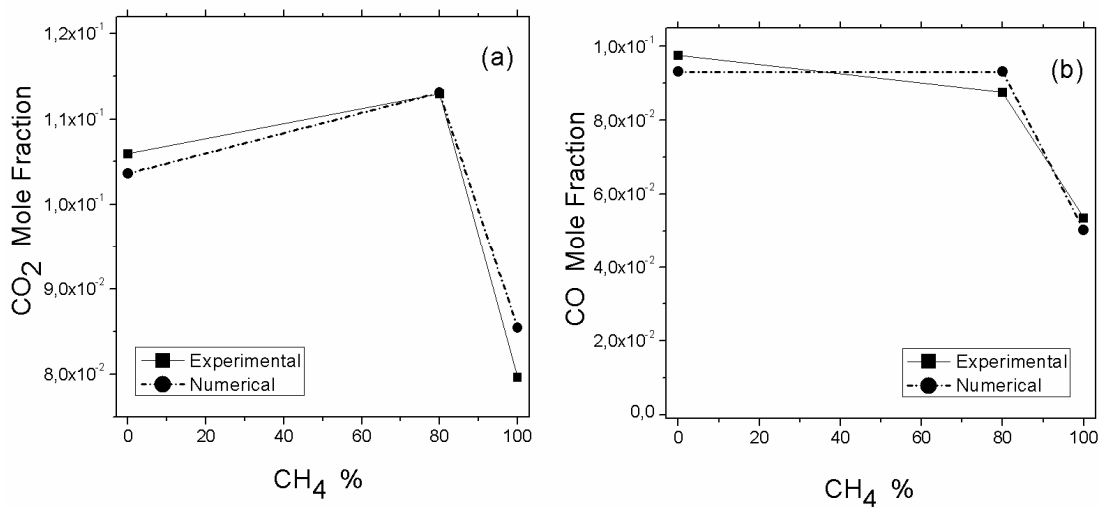
Στο Σχήμα 5.27a συσχετίζεται η μέγιστη συγκέντρωση του  $C_2H_2$  με την περιεκτικότητα της φλόγας σε μεθάνιο και βενζόλιο. Δεν υπάρχει αντίστοιχο διάγραμμα για τις φλόγες ακετυλενίου, γιατί σε αυτές το  $C_2H_2$  είναι καύσιμο, άρα η μέγιστη συγκέντρωση του είναι η εισερχόμενη, γεγονός που δεν επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων. Στο Σχήμα 5.27a παρατηρείται ότι η συμφωνία μεταξύ πειραματικής και υπολογιστικής τιμής είναι άψογη για την φλόγα 100% βενζολίου. Επίσης φαίνεται από τις υπολογιστικές τιμές ότι στην φλόγα 100% μεθανίου η παραγωγή  $C_2H_2$  είναι ελάχιστη. Σε αυτό το σχήμα δεν υπάρχουν πειραματικές τιμές για το μίγμα μεθανίου-βενζολίου και την φλόγα 100% μεθανίου, γιατί οι Dupont et al. (2003) και Bakali et al. (2005) δεν έχουν μετρήσει την συγκέντρωση του  $C_2H_2$ , αλλά το άθροισμα των συγκεντρώσεων των  $C_2H_2$  και  $C_2H_4$ . Αυτές οι πειραματικές τιμές απεικονίζονται στο Σχήμα 5.27c και η συμφωνία τους με τις αντίστοιχες πειραματικές είναι ικανοποιητική. Όσον αφορά την συσχέτιση της μέγιστης συγκέντρωσης  $C_2H_2$  με την αναλογία C/O του καυσίμου (βλ. Σχήμα 5.27b), παρατηρείται ότι για πολύ πλούσιο μίγμα η παραγωγή  $C_2H_2$  είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη. Αυτό το γεγονός είναι αναμενόμενο και έχει παρατηρηθεί επίσης στο διάγραμμα του Σχήματος 4.26.

Στο Σχήμα 5.28 απεικονίζεται η μέγιστη συγκέντρωση του  $C_3H_4$  για τις διάφορες φλόγες. Παρατηρείται ότι ενώ για τις φλόγες 100%  $C_2H_2$  (βλ. Σχήμα 5.28a) και 100%  $C_6H_6$  (βλ. Σχήμα 5.28a και 5.28b) υπάρχει ταύτιση, στα μίγματα τόσο ακετυλενίου-βενζολίου (βλ. Σχήμα 5.28a) όσο και μεθανίου-βενζολίου (βλ. Σχήμα 5.28b) υπάρχει μεγάλη απόκλιση των υπολογιστικών και των αριθμητικών τιμών, εξ αιτίας του φαινομένου της συνέργειας. Για την διερεύνηση του φαινομένου της συνέργειας στην φλόγα μεθανίου- βενζολίου θα γίνει στην επόμενη ενότητα ανάλυση ρυθμού παραγωγής για το  $C_3H_4$ . Τέλος στο Σχήμα 5.28c φαίνεται να υπάρχει γραμμική συσχέτιση της μέγιστης τιμής του  $C_3H_4$  με την αναλογία C/O του καυσίμου, με την μέγιστη παραγωγή να παρατηρείται στη καύση πλούσιας φλόγας.

Τέλος στο Σχήμα 5.29 μελετάται η συσχέτιση της αναλογίας C/O του καυσίμου με την μέγιστη συγκέντρωση των ενδιάμεσων ενώσεων OH και H. η μέγιστη συγκέντρωση του OH φαίνεται να έχει γραμμική σχέση με την αναλογία C/O, με την μέγιστη συγκέντρωση του OH να εμφανίζεται για φτωχή και στοιχειομετρική καύση (βλ. Σχήμα 5.29a). Για την συγκέντρωση του ατομικού υδρογόνου δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια συσχέτιση με την αναλογία C/O του καυσίμου (βλ. Σχήμα 5.29b).

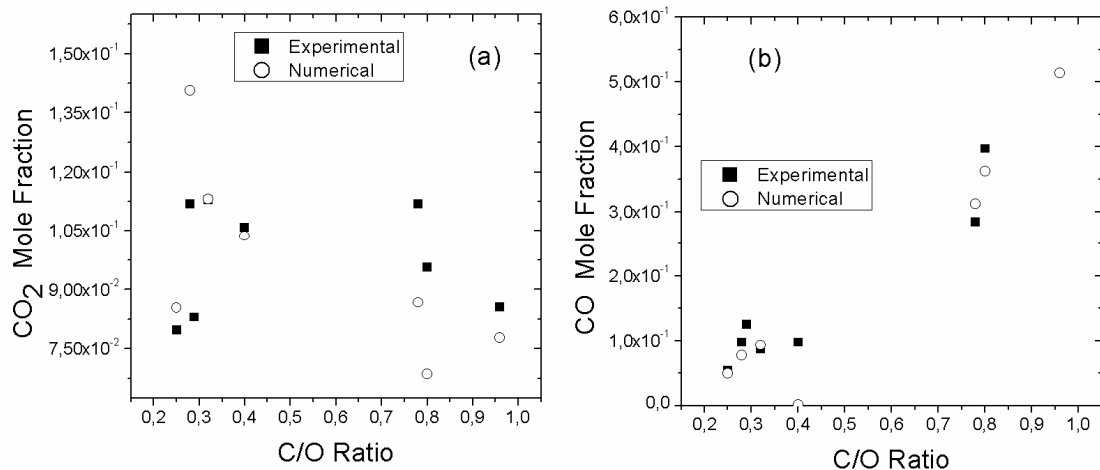


**Σχήμα 5.20** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (κύκλοι) και πειραματικά προσδιορισμένων (τετράγωνα) μέγιστων συγκεντρώσεων των (a) CO<sub>2</sub> και (b) CO από την φλόγα βενζολίου (0% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) Yang et al. (2007), την φλόγα ακετυλενίου – βενζολίου (80% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) Detilleux and Vandooren (2009) και την φλόγα ακετυλενίου (100% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) Westmoreland et al. (1988).

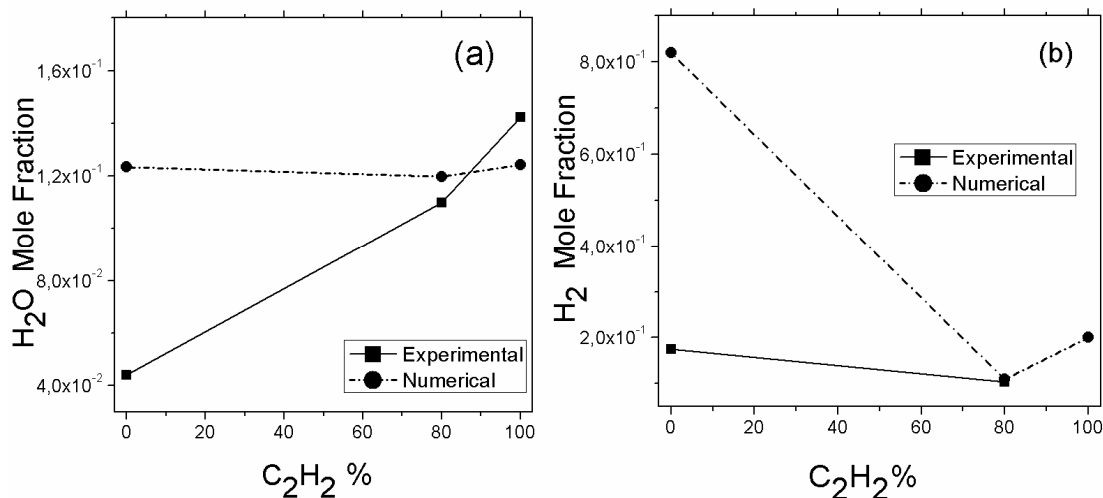


**Σχήμα 5.21** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (κύκλοι) και πειραματικά προσδιορισμένων (τετράγωνα) μέγιστων συγκεντρώσεων των (a) CO<sub>2</sub> και (b) CO από την στοιχειομετρική φλόγα βενζολίου (0% CH<sub>4</sub>) Detilleux and Vandooren (2009), την στοιχειομετρική φλόγα μεθανίου-βενζολίου (80% CH<sub>4</sub>) Bakali et al. (2005) και την στοιχειομετρική φλόγα μεθανίου (100% CH<sub>4</sub>) Dupont et al. (2003).

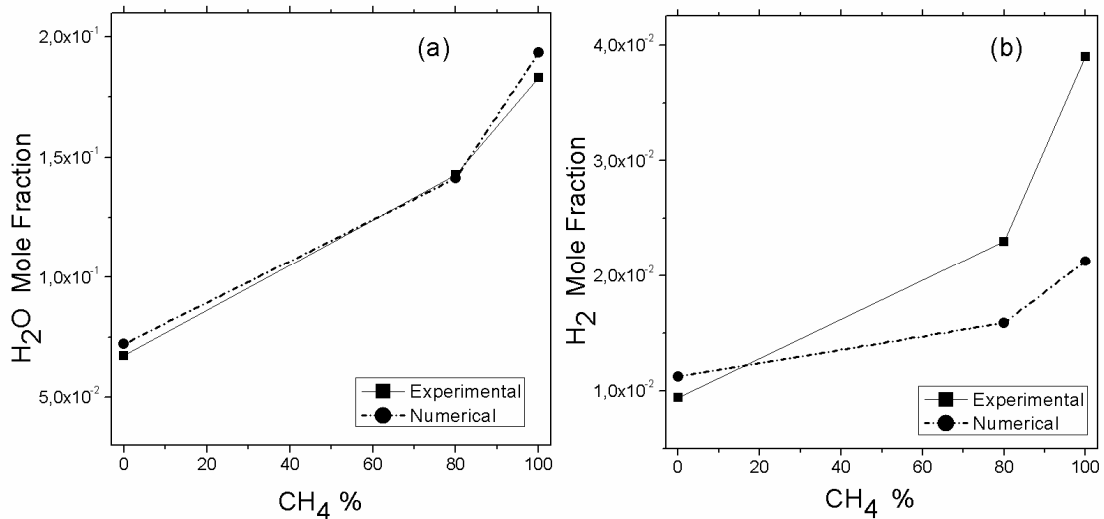




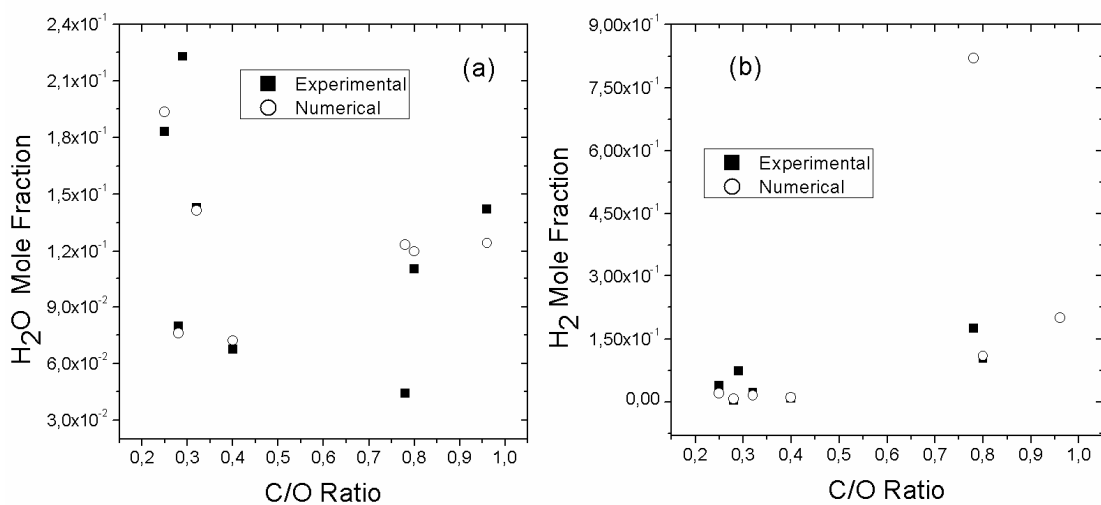
**Σχήμα 5.22** Συσχέτιση των υπολογισμών (κύκλοι) και πειραματικά προσδιορισμένων (τετράγωνα) μέγιστων συγκεντρώσεων των (α)  $CO_2$  και (β)  $CO$  με την αναλογία  $C/O$  του καυσίμου για διάφορες φλόγες. Στον πίνακα του Σχήματος 5.19 φαίνεται ο λόγος  $C/O$  που αντιστοιχεί σε κάθε μία από τις φλόγες αυτές.



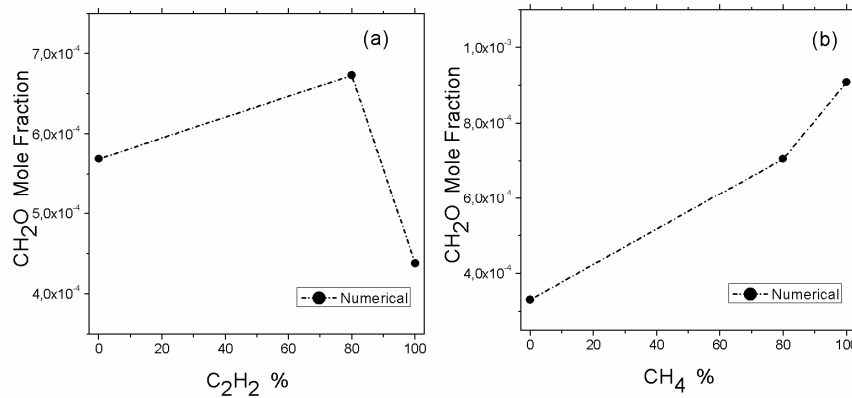
**Σχήμα 5.23** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (κύκλοι) και πειραματικά προσδιορισμένων (τετράγωνα) μέγιστων συγκεντρώσεων των (α)  $H_2O$  και (β)  $H_2$  από την φλόγα βενζολίου (0%  $C_2H_2$ ) Yang et al. (2007), την φλόγα ακετυλενίου – βενζολίου (80%  $C_2H_2$ ) Detilleux and Vandooren (2009) και την φλόγα ακετυλενίου (100%  $C_2H_2$ ) Westmoreland et al. (1988).



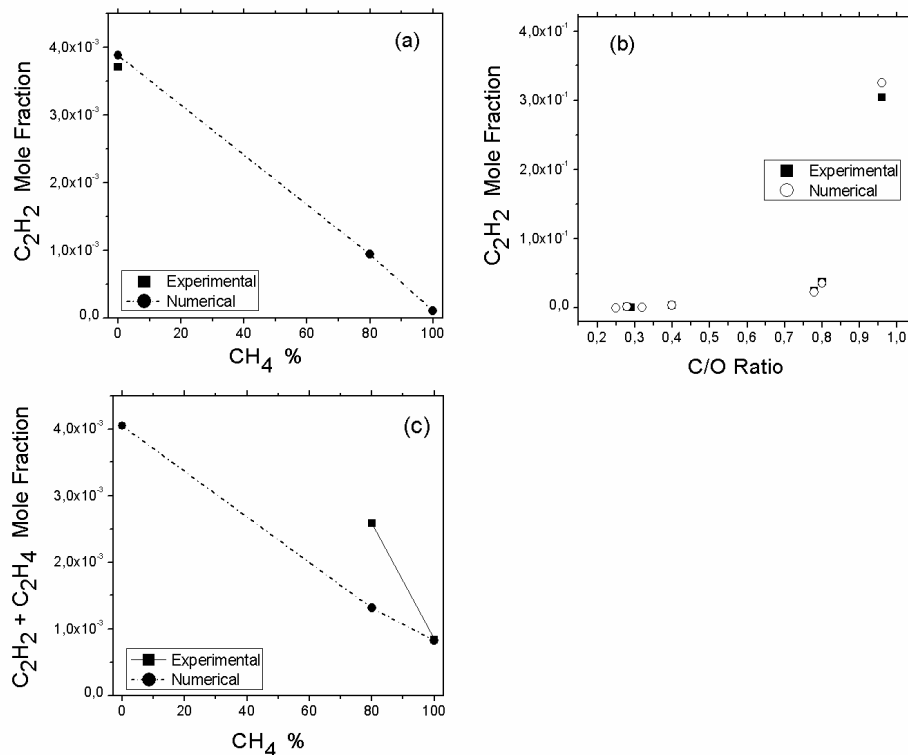
**Σχήμα 5.24** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (κύκλοι) και πειραματικά προσδιορισμένων (τετράγωνα) μέγιστων συγκεντρώσεων των (a) H<sub>2</sub>O και (b) H<sub>2</sub> από την στοιχειομετρική φλόγα βενζολίου (0% CH<sub>4</sub>) Detilleux and Vandooren (2009), την στοιχειομετρική φλόγα μεθανίου-βενζολίου (80% CH<sub>4</sub>) Dupont et al. (2003) και την στοιχειομετρική φλόγα μεθανίου (100% CH<sub>4</sub>) Bakali et al. (2005).



**Σχήμα 5.25** Συσχέτιση των υπολογισμών (κύκλοι) και πειραματικά προσδιορισμένων (τετράγωνα) μέγιστων συγκεντρώσεων των (a) H<sub>2</sub>O και (b) H<sub>2</sub> με την αναλογία C/O του καυσίμου για διάφορες φλόγες. Στον πίνακα του Σχήματος 5.19 φαίνεται ο λόγος C/O που αντιστοιχεί σε κάθε μία από τις φλόγες αυτές.

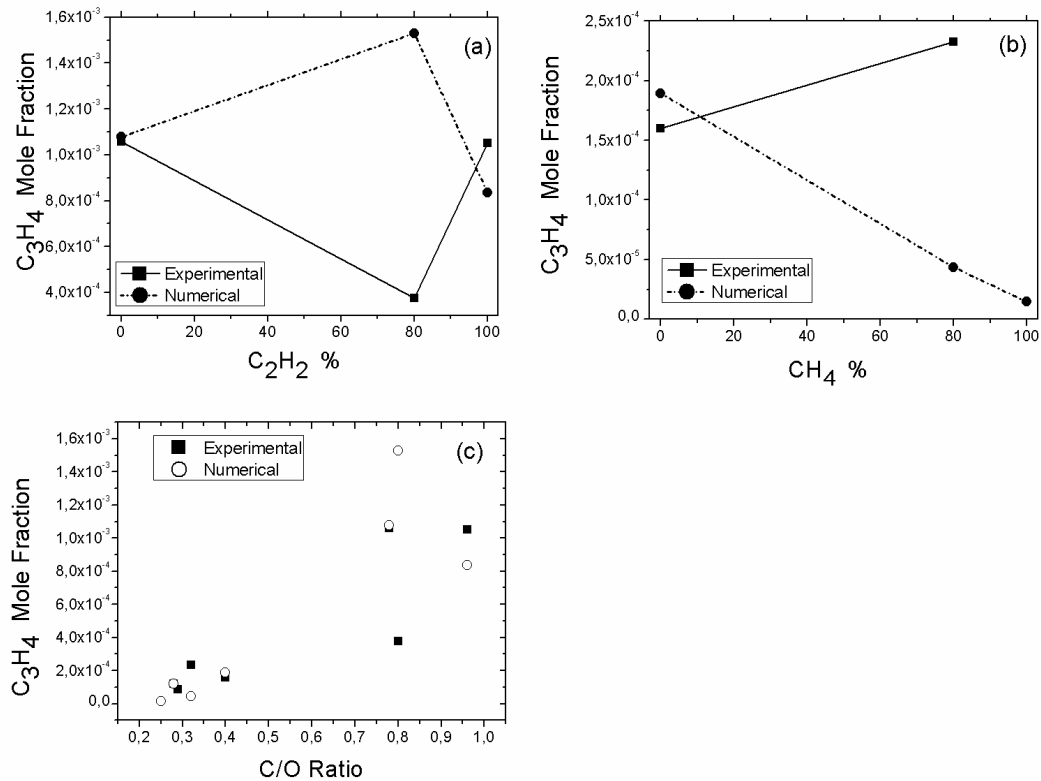


**Σχήμα 5.26** Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών των μέγιστων συγκεντρώσεων του  $\text{CH}_2\text{O}$  (a) από την φλόγα βενζολίου (0%  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) Yang et al. (2007), την φλόγα ακετυλενίου – βενζολίου (80%  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) Detilleux and Vandooren (2009) και την φλόγα ακετυλενίου (100%  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) Westmoreland et al. (1988) και (b) από την στοιχειομετρική φλόγα βενζολίου (0%  $\text{CH}_4$ ) Detilleux and Vandooren (2009), την στοιχειομετρική φλόγα μεθανίου-βενζολίου (80%  $\text{CH}_4$ ) Dupont et al. (2003) και την στοιχειομετρική φλόγα μεθανίου (100%  $\text{CH}_4$ ) Bakali et al. (2005).

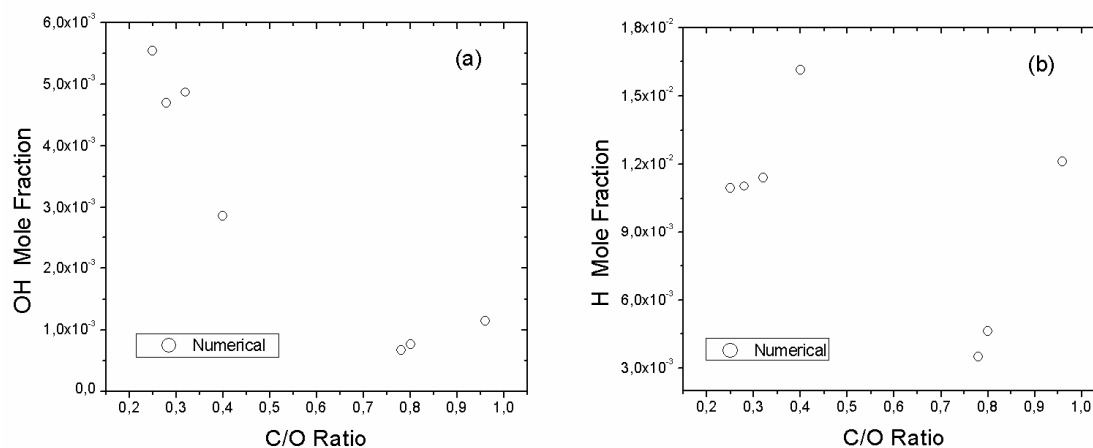


**Σχήμα 5.27** (a) Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών των μέγιστων συγκεντρώσεων του  $\text{C}_2\text{H}_2$  από την στοιχειομετρική φλόγα βενζολίου (0%  $\text{CH}_4$ ) Detilleux and Vandooren (2009), την στοιχειομετρική φλόγα μεθανίου-βενζολίου (80%  $\text{CH}_4$ ) Dupont et al. (2003) και την στοιχειομετρική φλόγα μεθανίου (100%  $\text{CH}_4$ ) Bakali et al. (2005). (b) Συσχέτιση των υπολογισμών (κύκλοι) και πειραματικά προσδιορισμένων (τετράγωνα) μέγιστων συγκεντρώσεων του  $\text{C}_2\text{H}_2$  με την αναλογία C/O του καυσίμου για διάφορες φλόγες. Στον πίνακα του Σχήματος 5.19 φαίνεται ο λόγος C/O που

αντιστοιχεί σε κάθε μία από τις φλόγες αυτές. (c) Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών του αθροίσματος των μέγιστων συγκεντρώσεων των  $C_2H_2$  και  $C_2H_4$  από την στοιχειομετρική φλόγα βενζολίου (0%  $CH_4$ ) Detilleux and Vandooren (2009), την στοιχειομετρική φλόγα μεθανίου-βενζολίου (80%  $CH_4$ ) Dupont et al. (2003) και την στοιχειομετρική φλόγα μεθανίου (100%  $CH_4$ ) Bakali et al. (2005).



**Σχήμα 5.28** (a) Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (κύκλοι) και πειραματικά προσδιορισμένων (τετράγωνα) μέγιστων συγκεντρώσεων του  $C_3H_4$  από την φλόγα βενζολίου (0%  $C_2H_2$ ) Yang et al. (2007), την φλόγα ακετυλενίου – βενζολίου (80%  $C_2H_2$ ) Detilleux and Vandooren (2009) και την φλόγα ακετυλενίου (100%  $C_2H_2$ ) Westmoreland et al. (1988), (b) Σύγκριση μεταξύ υπολογισμών (κύκλοι) και πειραματικά προσδιορισμένων (τετράγωνα) μέγιστων συγκεντρώσεων του  $C_3H_4$  από την στοιχειομετρική φλόγα βενζολίου (0%  $CH_4$ ) Detilleux and Vandooren (2009), την στοιχειομετρική φλόγα μεθανίου-βενζολίου (80%  $CH_4$ ) Dupont et al. (2003) και την στοιχειομετρική φλόγα μεθανίου (100%  $CH_4$ ) των Bakali et al. (2005) και (c) Συσχέτιση των υπολογισμών (κύκλοι) και πειραματικά προσδιορισμένων (τετράγωνα) μέγιστων συγκεντρώσεων του  $C_3H_4$  με την αναλογία C/O του καυσίμου για διάφορες φλόγες. Στον πίνακα του Σχήματος 5.19 φαίνεται ο λόγος C/O που αντιστοιχεί σε κάθε μία από τις φλόγες αυτές.



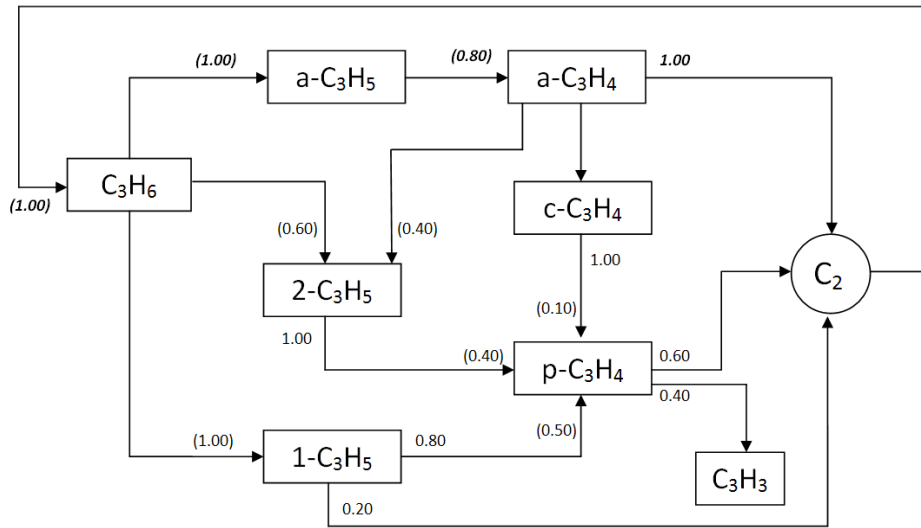
**Σχήμα 5.29** Συσχέτιση των υπολογισμών (κύκλοι) και πειραματικά προσδιορισμένων (τετράγωνα) μέγιστων συγκεντρώσεων των (a) OH και (b) H με την αναλογία C/O του καυσίμου για διάφορες φλόγες. Στον πίνακα του Σχήματος 5.19 φαίνεται ο λόγος C/O που αντιστοιχεί σε κάθε μία από τις φλόγες αυτές.

#### 5.4.1 Επίδραση Προσθήκης Βενζολίου σε Φλόγα Μεθανίου

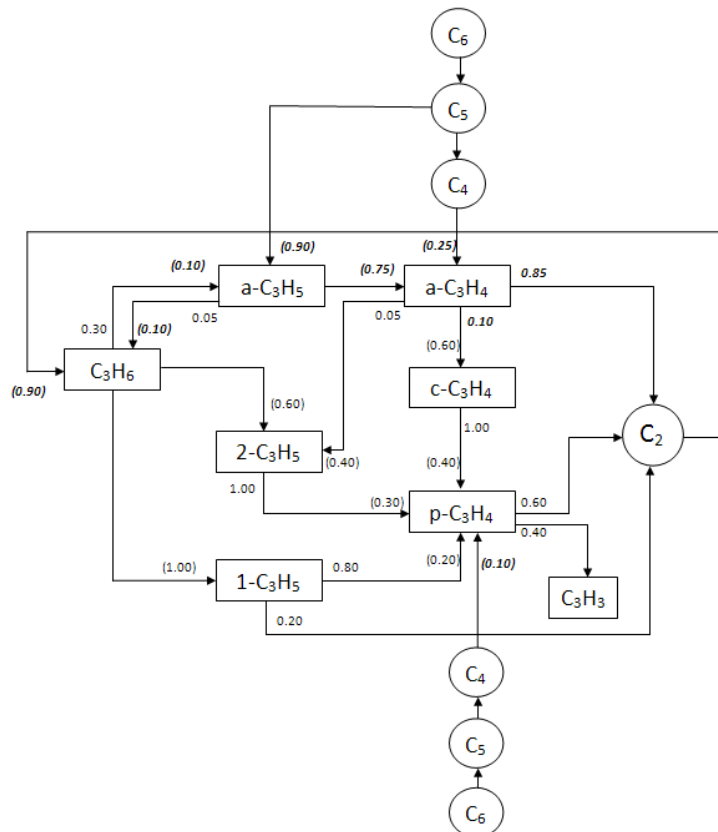
Με την μέθοδο της ανάλυσης του ρυθμού παραγωγής για τα ισομερή  $\alpha$ -C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> και  $\rho$ -C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, προέκυψαν οι παρακάτω απεικονίσεις της ανάλυσης χημικών οδών για τις φλόγες 100% μεθανίου των Bakali et al. (2005), μίγματος βενζολίου (20%)- μεθανίου (80%) των Dupont et al. (2003), και 100% βενζολίου των Detilleux and Vandooren (2009) (βλ. Σχήματα 5.30-5.32). Όπως αναφέρθηκε και στην § 4.3.1, το κάθε βέλος του σχήματος αποτυπώνει μια χημική 'οδό'. Η αρχή του βρίσκεται στην χημική ένωση που καταναλώνεται και το τέλος του στην χημική ένωση που προκύπτει ως προϊόν της συγκεκριμένης χημικής οδού. Ο αριθμός πάνω στο βέλος που είναι εκτός παρένθεσης εκφράζει του ρυθμό παραγωγής του κάθε προϊόντος ως ποσοστό του συνολικού ρυθμού κατανάλωσης της αντιδρώσας χημικής ένωσης. Ο αριθμός που είναι σε παρένθεση δηλώνει το ποσοστό του ρυθμού παραγωγής της χημικής ένωσης από την συγκεκριμένη χημική οδό, σε σχέση με τον συνολικό ρυθμό παραγωγής της συγκεκριμένης ένωσης. Οι δύο αριθμοί δεν ταυτίζονται σε καμία περίπτωση. Για παράδειγμα στο Σχήμα 5.32 φαίνεται ότι όλο το  $c$ -C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> καταναλώνεται σε  $\rho$ -C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> (αριθμός εκτός παρένθεσης 1.0), ενώ μόνο το 10% ρυθμού παραγωγής του  $\rho$ -C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> προέρχεται από το  $c$ -C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> (αριθμός εντός παρένθεσης 0.10).

Από τη σύγκριση των ακόλουθων σχημάτων παρατηρείται ότι στην φλόγα του μίγματος καυσίμου σχεδόν όλη η παραγωγή της χημικής ένωσης  $\alpha$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> γίνεται από την κατανάλωση C<sub>5</sub> χημικών ειδών. Επιπλέον σημαντικό ποσοστό της παραγωγής των  $\alpha$ -C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> και  $\rho$ -C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> προέρχεται από τα C<sub>4</sub> χημικά είδη, τα οποία με την σειρά τους συνδέονται έντονα με την χημεία καταστροφής του των βενζολίου. Τέλος παρατηρούνται μικρότερες διαφορές στην παραγωγή

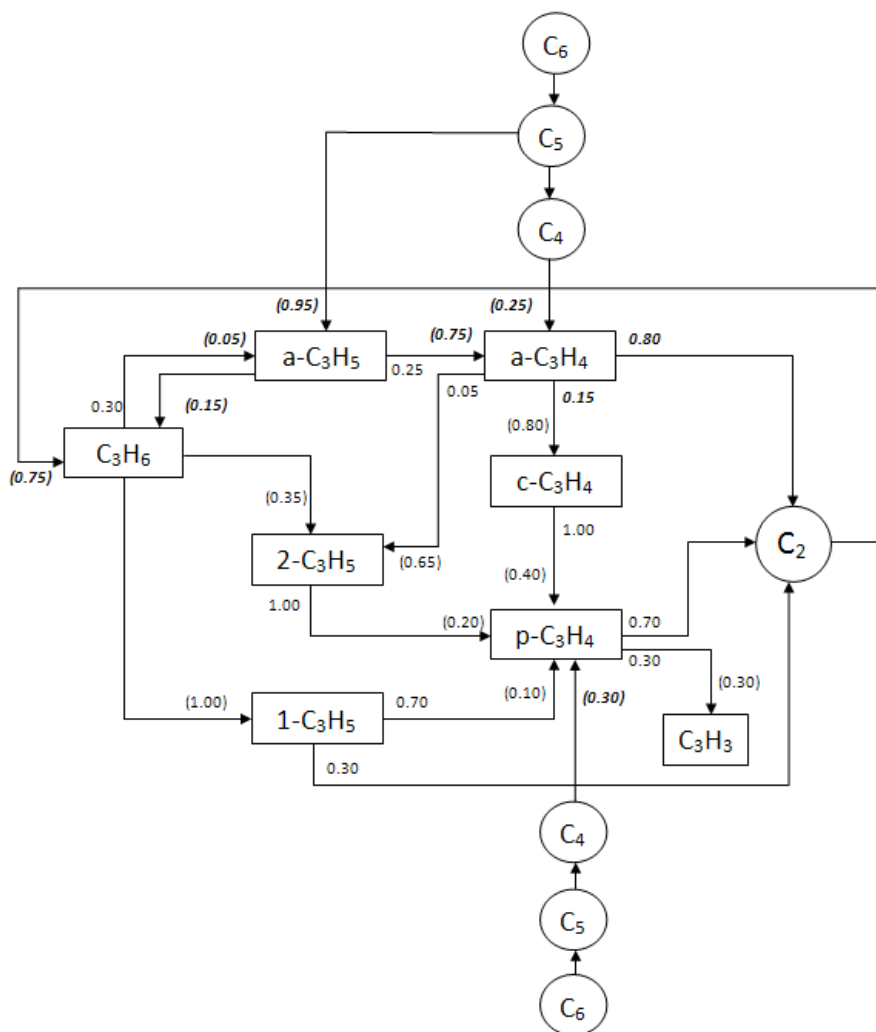
των χημικών ενώσεων  $C_3H_6$  και  $c-C_3H_4$ . Οι παραπάνω διαφορές στους ρυθμούς παραγωγής και κατανάλωσης των χημικών ενώσεων σημειώνονται στα σχήματα με έντονη πλάγια αρίθμηση.



**Σχήμα 5.30** Σχηματική ανάλυση των χημικών οδών που αφορούν την παραγωγή και την κατανάλωση του  $C_3H_4$  σε φλόγα μεθανίου, σύμφωνα με την μέθοδο ανάλυσης ρυθμού παραγωγής.



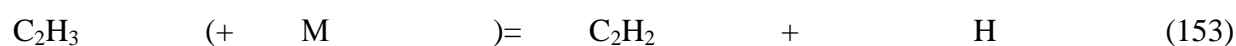
**Σχήμα 5.31** Σχηματική ανάλυση των χημικών οδών που αφορούν την παραγωγή και την κατανάλωση του  $C_3H_4$  σε φλόγα μεθανίου-βενζολίου, σύμφωνα με την μέθοδο ανάλυσης ρυθμού παραγωγής.



**Σχήμα 5.32** Σχηματική ανάλυση των χημικών οδών που αφορούν την παραγωγή και την κατανάλωση του  $C_3H_4$  σε φλόγα βενζολίου, σύμφωνα με την μέθοδο ανάλυσης ρυθμού παραγωγής.

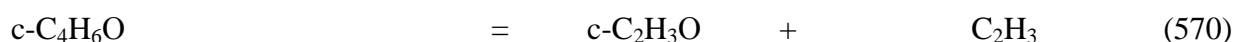
Η απεικόνιση των χημικών οδών σταματά όπως και στο κεφάλαιο 4 στην εμφάνιση των  $C_2$  χημικών ειδών. Για την μελέτη της χημείας των  $C_2$  χημικών ειδών έγινε ανάλυση ρυθμών παραγωγής για τα  $C_2H_2$  και  $C_2H_3$ , όπου παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα.

Στην φλόγα μεθανίου το σύνολο της παραγωγής του  $C_2H_3$  προέρχεται από το  $C_2H_4$  μέσω των αντιδράσεων αφαίρεσης  $H_2$  και αφυδάτωσης, 163 και 167 αντίστοιχα. Όσον αφορά το  $C_2H_2$ , αυτό παράγεται από το  $C_2H_3$  μέσω των αντιδράσεων 154, 153 και 156.

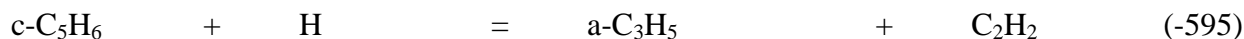




Στην φλόγα μεθανίου-βενζολίου αλλά και στην φλόγα βενζολίου οι παραπάνω αντιδράσεις παραγωγής του  $\text{C}_2\text{H}_3$  καλύπτουν μόνο το 50% της παραγωγής του. Το υπόλοιπο 50% προέρχεται από τα  $\text{C}_4$  χημικά είδη. Για την φλόγα μίγματος μεθανίου-βενζολίου κυρίαρχο ρόλο παίζουν οι αντιδράσεις χημείας  $\text{C}_4$  είναι οι 509 και 570, ενώ για την φλόγα βενζολίου ενεργοποιείται μόνο η 509. Παρατηρείται λοιπόν ότι στην περίπτωση του μίγματος η κυκλική οξυγονούχος χημική ένωση συμμετέχει σε ποσοστό 20% στην παραγωγή του  $\text{C}_2\text{H}_3$ .



Αντίστοιχα στην φλόγα μίγματος μεθανίου-βενζολίου αλλά και στην φλόγα βενζολίου οι αντιδράσεις παραγωγής του  $\text{C}_2\text{H}_2$  που αναφέρθηκαν στην φλόγα μεθανίου καλύπτουν μόνο το 20% του συνολικού ρυθμού παραγωγής. Το υπόλοιπο 80% προέρχεται κατά 50% από τα  $\text{C}_4$  χημικά είδη, μέσω των αντιδράσεων 509 και 484, και κατά 30% από τα  $\text{C}_5$  χημικά είδη. Για την φλόγα μίγματος μεθανίου βενζολίου η αντίδραση χημείας  $\text{C}_5$  είναι η 595, ενώ για την φλόγα βενζολίου ενεργοποιείται επιπλέον η αντίδραση 629. Αξίζει και εδώ να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της φλόγας βενζολίου, μέσω της χημικής οδού 629, η κυκλική οξυγονούχος χημική ένωση  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$  συμμετέχει σε ποσοστό 15% στην παραγωγή του  $\text{C}_2\text{H}_2$ .



Συνεπώς από την ανάλυση ρυθμών παραγωγής των  $\text{C}_3\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  και  $\text{C}_2\text{H}_3$  προκύπτει ότι η φλόγα μίγματος μεθανίου-βενζολίου έχει την ίδια χημική συμπεριφορά με την φλόγα βενζολίου, και όχι με την φλόγα μεθανίου, παρότι το ποσοστό βενζολίου στο αρχικό μίγμα είναι μόλις 20%.

Σε αυτό το σημείο προκύπτουν δύο εύλογα ερωτήματα: αν υπάρχει μια κρίσιμη αναλογία πέρα από την οποία η προσθήκη βενζολίου σε φλόγα μεθανίου αλλάζει την χημική συμπεριφορά της φλόγας καθώς και αν η προσθήκη βενζολίου θα είχε τα ίδια αποτελέσματα σε οποιαδήποτε φλόγα, ή αν συγκεκριμένα το μεθάνιο είναι σχετικά ανενεργή χημική ένωση και γι' αυτό και μεταβάλλεται τόσο ριζικά η χημεία της καύσης του. Τα ερωτήματα αυτά θα ήταν ενδιαφέρον να αποτελέσουν το αντικείμενο μελέτης κάποιας άλλης διπλωματικής εργασίας στο μέλλον.



## Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των διεργασιών σχηματισμού αιθάλης σε πρακτικά συστήματα καύσης και της επίδρασης της σύστασης του καυσίμου στην απόδοση και στον σχηματισμό ρυπαντών.

Στο πρώτο μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρατίθενται η φαινομενολογία και οι διεργασίες σχηματισμού αιθάλης και αναλύονται οι παράγοντες που τις επηρεάζουν. Στην συνέχεια, περιγράφονται οι μαθηματικές σχέσεις που διέπουν τις επί μέρους διεργασίες σχηματισμού και καταστροφής (οξειδωσης) της αιθάλης καθώς και η μεθοδολογία δημιουργίας μαθηματικού μοντέλου με σκοπό την ενσωμάτωσή του σε αλγορίθμους υπολογιστικής μηχανικής.

Από την μελέτη των διεργασιών σχηματισμού αιθάλης καταδεικνύεται η σημασία της χημείας αέριας φάσης. Προκειμένου να μελετηθεί η συσχέτιση της χημικής δομής των φλογών αερίων καυσίμων με τον σχηματισμό αιθάλης, γίνεται περιγραφή, περαιτέρω ανάπτυξη και χρήση λεπτομερούς μηχανισμού χημικής κινητικής, ο οποίος αποτελείται από 141 χημικά είδη και 820 αντιστρεπτές χημικές αντιδράσεις. Σκιαγραφείται η μεθοδολογία ανάπτυξης και πιστοποίησης μηχανισμών χημικής κινητικής και τονίζεται η σημασία της θερμοχημείας στην μοντελοποίηση των φλογών αερίων καυσίμων. Για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων (ενθαλπία, εντροπία, θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση) ορισμένων οξυγονούχων κυκλικών αρωματικών ενώσεων αναπτύχθηκε υπορουτίνα σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN. Τα παραπάνω χημικά είδη ενσωματώθηκαν στον λεπτομερή μηχανισμό χημικής κινητικής.

Στη συνέχεια, ο ανεπτυχθείς μηχανισμός χημικής κινητικής χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το εμπορικό πακέτο CHEMKIN 4.1 με σκοπό την πιστοποίησή του σε φλόγες προανάμιξης διαφορετικών καυσίμων, μέσω της σύγκρισης των πειραματικών και των υπολογιστικών τιμών και για την μελέτη της χημικής δομής των φλογών και ιδιαίτερα την ταυτοποίηση των χημικών ειδών που σχετίζονται με τον σχηματισμό αιθάλης. Για τον σκοπό αυτό επιλύεται αριθμητικά μια στρωτή προαναμεμιγμένη φλόγα βενζολίου και με χρήση αλγοριθμικών εργαλείων παρουσιάζονται οι χημικές οδοί που οδηγούν από το καύσιμο στα τελικά προϊόντα της καύσης. Αξίζει να αναφερθεί ότι παρατηρήθηκε ότι το ακετυλένιο, το οποίο αποτελεί τον βασικό προπομπό του σχηματισμού αιθάλης είναι το χημικό είδος με την μέγιστη συγκέντρωση κατά την καύση του βενζολίου και ότι όσο η καύση γίνεται σε πιο πλούσιες συνθήκες, τόσο η συγκέντρωση ακετυλενίου αυξάνεται τάξεις μεγέθους..

Επιπλέον, προκειμένου να μελετηθούν φαινόμενα συνέργειας κατά την χρήση μιγμάτων καυσίμου και να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση της σύστασης στην αποδοτικότητα και την εκπομπή ρύπων ενός συστήματος καύσης επιλύονται αριθμητικά δύο φλόγες αερίων μιγμάτων (ακετυλενίου-βενζολίου και μεθανίου-βενζολίου) και συγκρίνονται με άλλες έξι φλόγες, των οποίων το καύσιμο είναι μόνο ένα από τα συστατικά του μίγματος. Η

σύγκριση γίνεται με βάση την στοιχειομετρία των φλογών, ενώ επιχειρείται και συσχέτιση της δομής της φλόγας με την αναλογία C/O του καυσίμου.

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι ο λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής που χρησιμοποιήθηκε αναπαράγει ικανοποιητικά τα βασικά χαρακτηριστικά της καύσης και προλέγει επιτυχώς τις συγκεντρώσεις βασικών σταθερών και ενδιάμεσων χημικών ειδών που προκύπτουν από την καύση.

Επιπλέον, από αυτήν την ανάλυση δείχθηκε ότι δεν υπάρχει σαφής τάση που να συσχετίζει την σύσταση των καυσίμων με την μέγιστη συγκέντρωση των παραγόμενων χημικών ειδών, δηλαδή συμπεραίνεται ότι εξαιτίας του φαινομένου συνέργειας, δεν υπάρχει η δυνατότητα να μελετήσει κάποιος μεμονωμένα την καύση των συστατικών του μίγματος, και γνωρίζοντας την αναλογία τους στο μίγμα να προβλέψει την χημική συμπεριφορά της φλόγας του μίγματος. Επίσης, δείχθηκε ότι η αναλογία C/O του καυσίμου συσχετίζεται λογαριθμικά με την μέγιστη συγκέντρωση του  $C_2H_2$ , γραμμικά με την μέγιστη συγκέντρωση των ενδιάμεσων χημικών ενώσεων π.χ. CO,  $H_2$ ,  $C_3H_4$ , ενώ δεν υπάρχει καμία συσχέτιση της αναλογίας C/O του καυσίμου με την μέγιστη συγκέντρωση των κύριων προϊόντων της καύσης  $CO_2$ ,  $H_2O$ . Τέλος προέκυψε ότι η προσθήκη 20% βενζολίου αλλάζει εντελώς την χημική δομή της φλόγας μεθανίου, κάνοντάς την παρόμοια με την χημική δομή της φλόγας 100% βενζολίου.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Πρόγραμμα υπολογισμού θερμοχημικών ιδιοτήτων  
FORTRAN "THERMODATA.FOR"

```

PROGRAM THERMODATA
DIMENSION T(100),CP(100),HO(100),DHO(100),SO(100),COF(15)
CHARACTER*15 SPECIES
OPEN(UNIT=1,FILE='GAM.IN',STATUS='OLD')
OPEN(UNIT=2,FILE='GAM.CAL',STATUS='UNKNOWN')
OPEN(UNIT=9,FILE='HIGAM.DAT',STATUS='UNKNOWN')
OPEN(UNIT=10,FILE='GAM.DAT',STATUS='UNKNOWN')
OPEN(UNIT=7,FILE='COEF.OUT',STATUS='UNKNOWN')
OPEN(UNIT=8,FILE='XI.TXT',STATUS='UNKNOWN')

WRITE(*,*) 'GIVE SPECIES NAME'
READ(*,*) SPECIES
WRITE(*,*) 'GIVE HO,SO (Joule)'
READ(*,*) HO(1), SO(1)

DO 3000 K=1,70
READ (1,3500,END=111) T(K),CP(K)
IF (T(K).EQ.800.) KAPA=K-1
IF (T(K).EQ.1000.) LLOW=K      ! Tpivot low temp gia cofnasa
IF (T(K).EQ.1200.) MLOW=K     ! plithos simeiwv low temp gia
                                cofnasa
3500 FORMAT (1X,F6.0,5X,F8.3)
3000 CONTINUE
111 NUMMAX=K-1                ! plithos simeiwv
    LHI=LLOW-KAPA            ! Tpivot high temp gia cofnasa
    MHI=NUMMAX-KAPA         ! plithos simeiwv high temp gia
cofnasa
C*****
**
C   CALCULATES SPECIFIC ENTHALPY AND SPECIFIC ENTROPY
C   GIVEN HEAT CAPACITY AS A FUNCTION OF TEMPERATURE

DO 1000 I=2,NUMMAX
CPTM=(CP(I)+CP(I-1))/2
HO(I)=HO(I-1)+(CPTM*(T(I)-T(I-1))/1000)
DHO(I)=HO(I)-HO(1)
SO(I)=SO(I-1)+CPTM*LOG(T(I)/T(I-1))
1000 CONTINUE

```

```

WRITE(9,5555) SPECIES
WRITE(9,9000) HO(1)
WRITE(9,9200)

WRITE(10,5555) SPECIES
WRITE(10,9000) HO(1)
WRITE(10,9200)

WRITE(2,5555) SPECIES
HO1=HO(1)/4.184
WRITE(2,9050) HO1
WRITE(2,9300)

DO 1100 I=1,NUMMAX
WRITE(10,9100) T(I),CP(I),DHO(I),SO(I)
IF (T(I).GE.800.) WRITE(9,9100)
T(I),CP(I),DHO(I),SO(I) !high temp-higam.dat
WRITE(2,9100) T(I),CP(I)/4.184,DHO(I)/4.184,SO(I)/4.184
1100 CONTINUE

CLOSE(1)
CLOSE(2)
CLOSE(9)
CLOSE(10)
C
*****
**
OPEN(UNIT=3,FILE='HIGAM.DAT',STATUS='OLD')
CALL COFNASA (MHI,LHI)                ! high
temperatures
CLOSE(3,STATUS='DELETE')

OPEN(UNIT=3,FILE='GAM.DAT',STATUS='OLD')
CALL COFNASA (MLOW,LLOW)              ! low
temperatures
CLOSE(3)

REWIND(8)
DO I=1,14
READ (8,*) COF(I) !edw exei balei to cofnasa tous sintelestes
ton ena katw ap ton allo
ENDDO
WRITE(7,*) SPECIES
WRITE(7,226) (COF(I),I=1,5) ! gia na exoun to epithimito
format

```

```

        WRITE(7,226) (COF(I),I=6,10)
        WRITE(7,226) (COF(I),I=11,14)
226  FORMAT(5E15.8)
        CLOSE(8,STATUS='DELETE')
        CLOSE(7)

5555 FORMAT (/ ,1X,'SPECIES NAME:',2X,A15,/)
5000 FORMAT (A10)
5500 FORMAT (/ ,1X,'THERMODYNAMIC DATA FOR',A25,'MOLECULE')
9000 FORMAT (/ ,1X,'ENTHALPY OF FORMATION',1X,F8.2,1X,'KJ/MOLE')
9050 FORMAT (/ ,1X,'ENTHALPY OF FORMATION',1X,F8.2,1X,'KCAL/MOLE')
9100 FORMAT (1X,F8.1,3(8X,F10.2))
9101 FORMAT (1X,F8.1,8X,F10.2)
9200 FORMAT (//,5X,'T(K)',9X,'CP(J/MOLE)',6X,'DHO(KJ/MOLE)'
1      ,4X,'SO(J/MOLE)')
9300 FORMAT (//,5X,'T(K)',9X,'CP(CAL/MOLE)',6X,'DHO(KCAL/MOLE)'
1      ,4X,'SO(CAL/MOLE)')

        STOP
        END

```

```

C
*****
**
C YPOLOGIZEI TOUS SYNTELESTES JANAF GIA KATHE THERMOKRASIAKI KLIMAKA
C to prwto noumero antisoixei sto plithos tw n simeiw n, to deutero
sto Tpivot
        SUBROUTINE COFNASA(M,L)
        DIMENSION T(50),DELH(50),STO(50),CPO(50)
        DIMENSION A(11,11),C(10),X(10)
        DIMENSION ER1(50),ER2(50),ER3(50)
        CHARACTER*15 SPECIES
        COMMON X,R

        TOO=1000.
        TSCALE=3000.
        R=8.314

C *****read data*****
        READ(3,5555) SPECIES
        READ(3,9000) HF298
        READ(3,9200)

        DO 1100 I=1,M
            READ(3,9100) T(I),CPO(I),DELH(I),STO(I)
1100  CONTINUE

```

```

5555 FORMAT (/ ,1X,'SPECIES NAME:',2X,A15,/)
9000 FORMAT (/ ,1X,'ENTHALPY OF FORMATION',1X,F8.2,1X,'KJ/MOLE')
9050 FORMAT (/ ,1X,'ENTHALPY OF FORMATION',1X,F8.2,1X,'KCAL/MOLE')
9100 FORMAT (1X,F8.1,3(8X,F10.2))
9200 FORMAT (//,5X,'T(K)',9X,'CP(J/MOLE)',6X,'DHO(KJ/MOLE)'
1      ,4X,'SO(J/MOLE)')
9300 FORMAT (//,5X,'T(K)',9X,'CP(CAL/MOLE)',6X,'DHO(KCAL/MOLE)'
1      ,4X,'SO(CAL/MOLE)')
C *****

        CPOATO=CPO(L)      !Tpivot
        STOATO=STO(L)
        DELHTO=DELH(L)

        DO 10 I=1,M
            CPO(I)=CPO(I)
            STO(I)=STO(I)
            DELH(I)=DELH(I)
10     CONTINUE

        TOO=1000./TSCALE
        DELHTO=DELHTO*1000./TSCALE

        DO 48 I=1,M
            T(I)=T(I)/TSCALE
            DELH(I)=DELH(I)*1000./TSCALE
48     CONTINUE

        DO 21 I=1,10
            C(I)=0.0
            DO 21 J=1,10
                A(I,J)=0.0
21     CONTINUE

        DO 22 I=1,M
            ARG1=ALOG(T(I))
            A(1,1)=A(1,1)+(2.+ARG1*ARG1)
            A(1,2)=A(1,2)+(3./2.+ARG1)*T(I)
            T2=T(I)*T(I)
            A(1,3)=A(1,3)+(4./3.+0.5*ARG1)*T2
            T3=T2*T(I)
            A(1,4)=A(1,4)+(5./4.+(1./3.)*ARG1)*T3
            T4=T3*T(I)
            A(1,5)=A(1,5)+(6./5.+(1./4.)*ARG1)*T4
            TINV=1./T(I)
            A(1,6)=A(1,6)+TINV
            A(1,7)=A(1,7)+ARG1

```

```

A(2,2)=A(2,2)+T2
A(2,3)=A(2,3)+T3
A(2,4)=A(2,4)+T4
T5=T4*T(I)
A(2,5)=A(2,5)+T5
A(2,7)=A(2,7)+T(I)
T6=T5*T(I)
A(3,5)=A(3,5)+T6
T7=T6*T(I)
A(4,5)=A(4,5)+T7
T8=T7*T(I)
A(5,5)=A(5,5)+T8
A(6,6)=A(6,6)+1./T2
SS1=CPO(I)/R
SS2= DELH(I)/(R*T(I))
SS3=STO(I)/R
C(1)=C(1)+SS1+SS2+SS3*ARG1
C(2)=C(2)+T(I)*(SS1+0.5*SS2+SS3)
C(3)=C(3)+T2*(SS1+SS2/3. + 0.5*SS3)
C(4)=C(4)+T3*(SS1+0.25*SS2+SS3/3.)
C(5)=C(5)+T4*(SS1+0.2*SS2+0.25*SS3)
C(6)=C(6)+TINV*SS2
C(7)=C(7)+SS3
22 CONTINUE
A(1,8)=1.0
A(1,9)=1.0
A(1,10)=ALOG(TOO)
SUM22=A(2,2)
A(2,2)=9.*SUM22/4.
SUM23=A(2,3)
A(2,3)=5.*SUM23/3.
SUM24=A(2,4)
A(2,4)=(35./24.)*SUM24
SUM25=A(2,5)
A(2,5)=(27./20.)*SUM25
P=FLOAT(M)
A(2,6)=P/2.
A(2,8)=TOO
A(2,9)=TOO/2.
A(2,10)=TOO
A(3,3)=(49./36.)*SUM24
A(3,4)=(5./4.)*SUM25
SUM35=A(3,5)
A(3,5)=(143./120.)*SUM35
A(3,6)=(1./3.)*A(2,7)
A(3,7)=0.5*SUM22
TOSQ=TOO*TOO
A(3,8)=TOSQ
A(3,9)=TOSQ/3.
A(3,10)=TOSQ/2.
A(4,4)=(169./144.)*SUM35
A(4,5)=(17./15.)*A(4,5)
A(4,6)=(1./4.)*SUM22
A(4,7)=(1./3.)*SUM23
TOQUB=TOO*TOSQ
A(4,8)=TOQUB
A(4,9)=TOQUB/4.
A(4,10)=TOQUB/3.
A(5,5)=(441./400.)*A(5,5)
A(5,6)=0.2*SUM23
A(5,7)=0.25*SUM24
TOFORT=TOSQ*TOSQ
A(5,8)=TOFORT
A(5,9)=TOFORT/5.
A(5,10)=TOFORT/4.
A(6,9)=1./TOO
A(7,7)=P
A(7,10)=1.0
C(8)=CPOATO/R
C(9)=(DELHTO)/(R*TOO)
C(10)=STOATO/R
DO 70 I=1,10
  DO 60 J=1,10
    A(J,I)=A(I,J)
60 CONTINUE
70 CONTINUE
DO 91 I=1,10
91 A(I,11)=C(I)
N=10
EPS=1.E-10
CALL SIMUL(N,A,X,EPS,NER)
TOO=TSCALE*TOO
DELHTO=TSCALE*DELHTO
IF (NER.EQ.0) GOTO 222
30 DO 8 I=1,M
  T(I)= TSCALE*T(I)
  DELH(I)=TSCALE*DELH(I)

```

```

8 CONTINUE

X(2)=X(2)/TSCALE
X(3)=X(3)/(TSCALE**2)
X(4)=X(4)/(TSCALE**3)
X(5)=X(5)/(TSCALE**4)
X(6)=X(6)*TSCALE+1000.*HF298/R
X(7)=X(7)-X(1)*ALOG(TSCALE)

DO 9 I=1,M
  ER1(I)=CSUPO(T(I))/CPO(I)
  ER2(I)=(DEHSO(T(I))-HF298*1000)/DELH(I)
  ER3(I)=STSUPO(T(I))/STO(I)
9 CONTINUE

222 WRITE(8,226) (X(I),I=1,7)
226 FORMAT(E15.8)

RETURN
END

c ***** SUBROUTINE/FUNCTIONS *****
SUBROUTINE SIMUL(N,A,X,EPS,NER)
  DIMENSION IROW(10),JCOL(10),JORD(10),A(11,11),X(10)

  MAX=N+1
5 DETER=1.
  DO 18 K=1,N
    KM1=K-1
    PIVOT=0.
    DO 11 I=1,N
      DO 11 J=1,N
        IF (K.EQ.1) GOTO 9
        DO 8 ISCAN=1,KM1
          DO 8 JSCAN=1,KM1
            IF(I.EQ.IROW(ISCAN)) GOTO 11
            IF(J.EQ.JCOL(JSCAN)) GOTO 11
8 CONTINUE
9 IF (ABS(A(I,J)).LE.ABS(PIVOT)) GOTO 11
    PIVOT=A(I,J)
    IROW(K)=I
    JCOL(K)=J
11 CONTINUE
    IF (ABS(PIVOT).GT.EPS) GOTO 13
    NER=0
    RETURN
13 IROWK=IROW(K)

15 NER=1
    JCOLK=JCOL(K)
    DO 14 J=1,MAX
      A(IROWK,J)=A(IROWK,J)/PIVOT
      A(IROWK,JCOLK)=1./PIVOT
      DO 18 I=1,N
        AIJCK=A(I,JCOLK)
        IF(I.EQ.IROWK) GOTO 18
        A(I,JCOLK)=-AIJCK/PIVOT
        DO 17 J=1,MAX
          IF (J.NE.JCOLK) A(I,J)=A(I,J)-AIJCK*A(IROWK,J)
17 CONTINUE
18 DO 20 I=1,N
      IROWI=IROW(I)
      JCOLI=JCOL(I)
      JORD(IROWI)=JCOLI
      X(JCOLI)=A(IROWI,MAX)
20 CONTINUE
    RETURN
    END

FUNCTION CSUPO(T)
COMMON X,R
DIMENSION X(10)
CSUPO=R*(X(1)+X(2)*T+X(3)*(T**2)+X(4)*(T**3)
1 + X(5)*(T**4))
RETURN
END

FUNCTION DEHSO(T)
COMMON X,R
DIMENSION X(10)
DEHSO=R*T*(X(1)+X(2)*T/2.+X(3)*(T**2)/3.+X(4)*(T**3)/4.
1 + X(5)*(T**4)/5.+X(6)/T)
RETURN
END

FUNCTION STSUPO(T)
COMMON X,R
DIMENSION X(10)
STSUPO=R*(X(1)*ALOG(T)+X(2)*T+X(3)*(T**2)/2.+X(4)*(T**3)/3.
1 + X(5)*(T**4)/4. +X(7))
RETURN
END

c *****

```

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.

Ο λεπτομερής μηχανισμός χημικής κινητικής που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία (Lindstedt and Skevis, 2000, Vourliotakis et al., 2008).

Οι συντελεστές ρυθμού των αντιδράσεων προκύπτουν από τη σχέση Arrhenius. Οι μονάδες είναι,  $s^{-1}$  για τις μονομοριακές αντιδράσεις,  $cm^3 / mole s$  για τις διμοριακές αντιδράσεις και  $(cm^3 / mole s)^2$  για τις τριμοριακές αντιδράσεις. Οι θερμοκρασία δίνεται σε K και η ενέργεια ενεργοποίησης σε J/mole.

REACTIONS CONSIDERED	(k = A T**b exp(-E/RT))		
	A	b	E
1. H+O2=OH+O	1.99E+14	0.0	70300.0
2. O+H2=OH+H	5.12E+04	2.7	26300.0
3. OH+H2=H2O+H	1.00E+08	1.6	13800.0
4. OH+OH=H2O+O	3.57E+04	2.4	-8840.0
5. O2+H+M=HO2+M	2.00E+18	-0.8	0.0
H2O	Enhanced by	2.000E+01	
O2	Enhanced by	2.500E+00	
CO	Enhanced by	2.000E+00	
CO2	Enhanced by	5.000E+00	
H2	Enhanced by	3.000E+00	
6. HO2+H=OH+OH	1.68E+14	0.0	3660.0
7. HO2+H=H2+O2	4.27E+13	0.0	5900.0
8. HO2+OH=H2O+O2	2.89E+13	0.0	-2080.0
9. HO2+H=H2O+O	3.00E+13	0.0	7200.0
10. HO2+O=OH+O2	3.19E+13	0.0	0.0
11. HO2+HO2=H2O2+O2	1.86E+12	0.0	6440.0
12. H2O2+H=H2O+OH	1.00E+13	0.0	15000.0
13. H2O2+H=HO2+H2	1.70E+12	0.0	15710.0
14. H2O2+O=HO2+OH	6.62E+11	0.0	16600.0
15. H2O2+OH=H2O+HO2	7.83E+12	0.0	5570.0
16. H2O2+M=OH+OH+M	1.20E+17	0.0	190000.0
H2O	Enhanced by	1.200E+01	
CO	Enhanced by	1.900E+00	
CO2	Enhanced by	3.800E+00	
H2	Enhanced by	2.500E+00	
17. H+H+M=H2+M	6.53E+17	-1.0	0.0
H2O	Enhanced by	0.000E+00	
H2	Enhanced by	0.000E+00	
CO2	Enhanced by	0.000E+00	
18. H+H+H2=H2+H2	9.20E+16	-0.6	0.0
19. H+H+H2O=H2+H2O	6.00E+19	-1.2	0.0
20. H+H+CO2=H2+CO2	5.49E+20	-2.0	0.0
21. H+OH+M=H2O+M	2.20E+22	-2.0	0.0
H2O	Enhanced by	2.000E+01	
O2	Enhanced by	2.500E+00	
CO	Enhanced by	2.000E+00	

CO2	Enhanced by	5.000E+00			
H2	Enhanced by	3.000E+00			
22. O+O+M=O2+M			1.00E+17	-1.0	0.0
H2O	Enhanced by	1.200E+01			
CO	Enhanced by	1.900E+00			
CO2	Enhanced by	3.800E+00			
H2	Enhanced by	2.500E+00			
23. CO+OH=CO2+H			4.40E+06	1.5	-3100.0
24. CO+HO2=CO2+OH			1.50E+14	0.0	98930.0
25. CO+O+M=CO2+M			5.30E+13	0.0	-19008.0
H2O	Enhanced by	1.200E+01			
CO	Enhanced by	1.900E+00			
CO2	Enhanced by	3.800E+00			
H2	Enhanced by	2.500E+00			
26. CO+O2=CO2+O			2.53E+12	0.0	200000.0
27. C+O2=CO+O			2.00E+13	0.0	0.0
28. C+OH=CO+H			5.00E+13	0.0	0.0
29. C+CH3=C2H2+H			5.00E+13	0.0	0.0
30. C+CH2(T)=C2H+H			5.00E+13	0.0	0.0
31. C+C+M=C2+M			1.80E+21	-1.6	0.0
32. CH+H=C+H2			1.50E+14	0.0	0.0
33. CH+O2=CO+OH			2.11E+13	0.0	0.0
34. CH+CO2=HCO+CO			3.43E+12	0.0	2900.0
35. CH+O=CO+H			4.00E+13	0.0	0.0
36. CH+OH=HCO+H			3.00E+13	0.0	0.0
37. CH+OH=C+H2O			4.00E+07	2.0	12552.0
38. CH+H2O=CH2OH			5.73E+12	0.0	-3159.0
39. CH+CH2O=CH2CO+H			9.64E+13	0.0	-2160.0
40. CH+CH2(T)=C2H2+H			4.00E+13	0.0	0.0
41. CH+CH3=C2H3+H			3.00E+13	0.0	0.0
42. CH+CH4=C2H4+H			6.00E+13	0.0	0.0
43. CH+C2H2=C3H+H2			3.15E+13	0.0	-510.0
44. CH+C2H2=c-C3H2+H			1.78E+14	0.0	-510.0
45. CH+M=C+H+M			1.00E+14	0.0	267950.0
46. CH2(S)+H2=CH3+H			7.23E+13	0.0	0.0
47. CH2(S)+H=CH+H2			7.00E+13	0.0	0.0
48. CH2(S)+O=CO+H+H			1.50E+13	0.0	0.0
49. CH2(S)+O=CO+H2			1.50E+13	0.0	0.0
50. CH2(S)+OH=CH2O+H			3.00E+13	0.0	0.0
51. CH2(S)+O2=CO+OH+H			3.30E+13	0.0	0.0
52. CH2(S)+CO2=CH2O+CO			3.00E+12	0.0	0.0
53. CH2(S)+CH3=C2H4+H			1.80E+13	0.0	0.0
54. CH2(S)+CH4=CH3+CH3			4.28E+13	0.0	0.0
55. CH2(S)+C2H2=C3H3+H			8.00E+13	0.0	0.0
56. CH2(S)+C2H2=c-C3H4			8.00E+13	0.0	0.0
57. CH2(S)+CH2CO=C2H4+CO			1.26E+14	0.0	0.0
58. CH2(S)+C2H4=C3H6			6.60E+13	0.0	0.0
59. CH2(S)+C2H6=C2H5+CH3			1.14E+14	0.0	0.0
60. CH2(S)+M=CH2(T)+M			1.00E+13	0.0	0.0
H2O	Enhanced by	4.000E+00			
N2	Enhanced by	3.600E-01			
CO	Enhanced by	3.600E-01			
CO2	Enhanced by	3.600E-01			
CH4	Enhanced by	7.000E-01			









323.	a-C3H4+H=(2)-C3H5	8.50E+12	0.0	8370.0	377.	C3H6=(1)-C3H5+H	7.59E+14	0.0	424120.0
324.	a-C3H4+H=a-C3H5	4.00E+12	0.0	11300.0	378.	C3H6=(2)-C3H5+H	1.45E+15	0.0	410560.0
325.	a-C3H4+H=C3H3+H2	1.00E+12	0.0	6284.0	379.	C3H6+H=C2H4+CH3	2.60E+08	1.5	8364.0
326.	a-C3H4+O=C2H3+HCO	1.10E-02	4.6	-17800.0	380.	C3H6+H=a-C3H5+H2	1.73E+05	2.5	10425.0
327.	a-C3H4+OH=CH2CO+CH3	3.12E+12	0.0	-1660.0	381.	C3H6+H=(1)-C3H5+H2	4.10E+05	2.5	40980.0
328.	a-C3H4+OH=C3H3+H2O	1.00E+12	0.0	6276.0	382.	C3H6+H=(2)-C3H5+H2	8.04E+05	2.5	51390.0
329.	a-C3H4+O2=C3H3+HO2	4.00E+13	0.0	257500.0	383.	C3H6+O=C2H5+HCO	5.22E+07	1.6	-2629.0
330.	a-C3H4+CH3=C3H3+CH4	2.00E+12	0.0	32200.0	384.	C3H6+O=C2H4+CH2O	3.48E+07	1.6	-2629.0
331.	a-C3H4+C2H=C3H3+C2H2	1.00E+13	0.0	0.0	385.	C3H6+O=CH3+CH3+CO	6.96E+07	1.6	-2629.0
332.	a-C3H4+a-C3H4=a-C3H5+C3H3	5.00E+14	0.0	270880.0	386.	C3H6+OH=a-C3H5+H2O	1.23E+13	0.0	28870.0
333.	a-C3H4+a-C3H5=C3H3+C3H6	2.00E+12	0.0	32240.0	387.	C3H6+OH=(1)-C3H5+H2O	4.10E+12	0.0	28870.0
334.	a-C3H4+M=C3H3+H+M	2.00E+18	0.0	334717.0	388.	C3H6+OH=(2)-C3H5+H2O	4.10E+12	0.0	28870.0
335.	c-C3H4=a-C3H4	1.51E+14	0.0	211000.0	389.	C3H6+O2=a-C3H5+HO2	1.95E+12	0.0	163280.0
336.	c-C3H4=p-C3H4	7.08E+13	0.0	182960.0	390.	C3H6+O2=(1)-C3H5+HO2	2.00E+13	0.0	199290.0
337.	p-C3H4+H=(2)-C3H5	6.50E+12	0.0	8373.0	391.	C3H6+O2=(2)-C3H5+HO2	2.00E+13	0.0	184220.0
338.	p-C3H4+H=(1)-C3H5	5.80E+12	0.0	12980.0	392.	C3H6+CH3=a-C3H5+CH4	2.22E+00	3.5	23740.0
339.	p-C3H4+H=C3H3+H2	1.00E+12	0.0	6284.0	393.	C3H6+CH3=(1)-C3H5+CH4	8.42E-01	3.5	48770.0
340.	p-C3H4+O=CH2CO+CH2(T)	6.40E+12	0.0	8410.0	394.	C3H6+CH3=(2)-C3H5+CH4	1.35E+00	3.5	53760.0
341.	p-C3H4+O=C2H3+HCO	3.20E+12	0.0	8410.0	395.	C3H6+C2H5=a-C3H5+C2H6	2.22E+00	3.5	27770.0
342.	p-C3H4+O=HCCO+CH3	6.30E+12	0.0	8410.0	396.	n-C3H7+H=C3H8	2.00E+13	0.0	0.0
343.	p-C3H4+OH=C2H4+HCO	5.00E-04	4.5	-4190.0	397.	n-C3H7+O2=C3H6+HO2	1.00E+12	0.0	20910.0
344.	p-C3H4+OH=C3H3+H2O	3.00E+03	3.0	837.0	398.	n-C3H7=C2H4+CH3	3.00E+14	0.0	139000.0
345.	p-C3H4+O2=HCCO+CH2(T)+OH	2.00E+08	1.5	126000.0	399.	C3H6+H=n-C3H7	7.23E+12	0.0	12140.0
346.	p-C3H4+O2=C3H3+HO2	5.00E+12	0.0	213000.0	400.	i-C3H7+H=C3H8	2.00E+13	0.0	0.0
347.	p-C3H4+CH3=C3H3+CH4	2.00E+12	0.0	32200.0	401.	i-C3H7+O2=C3H6+HO2	1.00E+12	0.0	12500.0
348.	p-C3H4+C2H=C3H3+C2H2	1.00E+13	0.0	0.0	402.	i-C3H7=C2H4+CH3	2.00E+10	0.0	123500.0
349.	p-C3H4+a-C3H5=C3H3+C3H6	2.00E+12	0.0	32240.0	403.	i-C3H7=C3H6+H	6.30E+13	0.0	154390.0
350.	p-C3H4+M=C3H3+H+M	4.70E+18	0.0	334170.0	404.	C3H8(+M)=C2H5+CH3(+M)	1.10E+17	0.0	353000.0
351.	a-C3H5+H=a-C3H4+H2	1.81E+13	0.0	0.0		Low pressure limit:	0.78280E+19	0.00000E+00	0.27187E+06
352.	a-C3H5+O=C2H3CHO+H	1.81E+14	0.0	0.0		TROE centering:	0.24000E+00	0.38000E+02	0.19460E+04
353.	a-C3H5+O2=C2H3CHO+OH	4.21E+09	0.0	-9623.0	405.	C3H8+H=n-C3H7+H2	1.30E+14	0.0	40600.0
354.	a-C3H5+CH3=a-C3H4+CH4	3.00E+12	-0.3	-549.0	406.	C3H8+H=i-C3H7+H2	1.00E+14	0.0	34900.0
355.	a-C3H5+C2H3=C2H4+a-C3H4	2.41E+12	0.0	0.0	407.	C3H8+O=n-C3H7+OH	3.00E+13	0.0	24100.0
356.	a-C3H5+C2H5=C2H6+a-C3H4	9.60E+11	0.0	-549.0	408.	C3H8+O=i-C3H7+OH	2.60E+13	0.0	18700.0
357.	a-C3H5+a-C3H5=a-C3H4+C3H6	8.43E+10	0.0	-1097.0	409.	C3H8+OH=n-C3H7+H2O	5.75E+08	1.4	3558.0
358.	a-C3H5+OH=C2H2+CH2O+H2	1.50E+13	0.0	0.0	410.	C3H8+OH=i-C3H7+H2O	4.79E+08	1.4	3558.0
359.	a-C3H5+O2=c-C2H3O+CH2O	7.81E+09	0.0	-9623.0	411.	C3H8+CH3=n-C3H7+CH4	9.03E-01	3.6	29900.0
360.	a-C3H5+HO2=c-C3H5O+OH	8.91E+12	0.0	0.0	412.	C3H8+CH3=i-C3H7+CH4	1.51E+00	3.5	22900.0
361.	(1)-C3H5+H=a-C3H4+H2	1.81E+13	0.0	0.0	413.	C3H2O=C2H2+CO	8.51E+14	0.0	297000.0
362.	(1)-C3H5+O=CH2CO+CH3	1.81E+14	0.0	0.0	414.	C3H2O+O=HCO+HCCO	1.00E+13	0.0	0.0
363.	(1)-C3H5+O2=C2H3CHO+OH	2.17E+12	0.0	0.0	415.	C3H2O+OH=HCO+CH2CO	1.00E+13	0.0	0.0
364.	(1)-C3H5+O2=CH2CHO+CH2O	2.17E+12	0.0	0.0	416.	C2H3CO=C2H3+CO	1.00E+12	0.0	138270.0
365.	(1)-C3H5+CH3=a-C3H4+CH4	1.00E+11	0.0	0.0	417.	C2H3CO+H=C3H2O+H2	6.00E+13	0.0	0.0
366.	(1)-C3H5+C2H3=C2H4+a-C3H4	1.00E+11	0.0	0.0	418.	C2H3CO+O=C3H2O+OH	7.83E+13	0.0	0.0
367.	(1)-C3H5+C2H5=C2H6+a-C3H4	1.00E+11	0.0	0.0	419.	C2H3CHO=C2H3+HCO	1.00E+14	0.0	422000.0
368.	(2)-C3H5+H=a-C3H4+H2	1.81E+13	0.0	0.0	420.	C2H3CHO+H=C2H3CO+H2	3.98E+13	0.0	17580.0
369.	(2)-C3H5+O=HCCO+CH3+H	1.81E+14	0.0	0.0	421.	C2H3CHO+O=C2H3CO+OH	5.00E+12	0.0	7500.0
370.	(2)-C3H5+O2=C2H3CHO+OH	2.17E+12	0.0	0.0	422.	C2H3CHO+OH=C2H3CO+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
371.	(2)-C3H5+O2=CH3CO+CH2O	2.17E+12	0.0	0.0	423.	C2H3CHO+HO2=C2H3CO+H2O2	1.70E+12	0.0	44800.0
372.	(2)-C3H5+CH3=a-C3H4+CH4	1.00E+11	0.0	0.0	424.	C2H5CO=CH2CO+CH3	8.00E+13	0.0	125520.0
373.	(2)-C3H5+C2H3=C2H4+a-C3H4	1.00E+11	0.0	0.0	425.	C2H5CO=C2H5+CO	2.95E+12	0.0	46442.0
374.	(2)-C3H5+C2H5=C2H6+a-C3H4	1.00E+11	0.0	0.0	426.	C2H4CHO=C2H4+HCO	8.00E+13	0.0	83680.0
375.	C3H6=C2H3+CH3	1.10E+21	-1.2	408840.0	427.	C2H4CHO+O2=C2H3CHO+HO2	1.74E+11	0.0	7327.0
376.	C3H6=a-C3H5+H	4.57E+14	0.0	372200.0	428.	CH3COCH2=CH2CO+CH3	8.00E+13	0.0	108784.0

429.	c-C3H5O=C2H5CO	1.84E+14	0.0	244760.0						
430.	c-C3H5O=C2H4CHO	1.84E+14	0.0	244760.0						
431.	c-C3H5O=CH2CO+CH3	1.51E+14	0.0	250622.0						
432.	c-C3H5O=C2H4+HCO	2.45E+14	0.0	244764.0						
433.	c-C3H5O=C2H3+CH2O	3.24E+13	0.0	246020.0						
434.	C2H5CHO=C2H5+HCO	7.25E+16	0.0	344760.0						
435.	C2H5CHO=CH2CHO+CH3	4.78E+16	0.0	351460.0						
436.	C2H5CHO+H=C2H5CO+H2	1.00E+14	0.0	37656.0						
437.	C2H5CHO+H=C2H4CHO+H2	1.00E+14	0.0	37656.0						
438.	C2H5CHO+O=C2H5CO+OH	5.68E+12	0.0	6452.0						
439.	C2H5CHO+O=C2H4CHO+OH	5.68E+12	0.0	6452.0						
440.	C2H5CHO+OH=C2H5CO+H2O	1.21E+13	0.0	0.0						
441.	C2H5CHO+OH=C2H4CHO+H2O	1.21E+13	0.0	0.0						
442.	C2H5CHO+CH3=C2H5CO+CH4	5.00E+12	0.0	33472.0						
443.	C2H5CHO+CH3=C2H4CHO+CH4	5.00E+12	0.0	33472.0						
444.	CH3COCH3=CH3CO+CH3	2.48E+16	0.0	340578.0						
445.	CH3COCH3+H=CH3COCH2+H2	2.00E+14	0.0	37656.0						
446.	CH3COCH3+OH=CH3COCH2+H2O	1.02E+12	0.0	4989.0						
447.	CH3COCH3+O=CH3COCH2+OH	1.00E+13	0.0	24943.0						
448.	CH3COCH3+CH3=CH3COCH2+CH4	5.00E+12	0.0	33472.0						
449.	C3H6+HO2=c-C3H6O+OH	1.29E+12	0.0	62380.0						
450.	c-C3H6O=c-C3H5O+H	8.00E+14	0.0	383928.0						
451.	c-C3H6O=c-C2H3O+CH3	8.00E+15	0.0	384928.0						
452.	c-C3H6O+H=c-C3H5O+H2	5.00E+12	0.0	6276.0						
453.	c-C3H6O+OH=c-C3H5O+H2O	2.00E+13	0.0	12803.0						
454.	c-C3H6O+O=c-C3H5O+H2	3.00E+13	0.0	21757.0						
455.	c-C3H6O+HO2=c-C3H5O+H2O2	3.24E+11	0.0	62342.0						
456.	c-C3H6O=CH3COCH3	1.01E+14	0.0	250620.0						
457.	c-C3H6O=C2H5CHO	1.84E+14	0.0	244760.0						
458.	C3H6+OH=C3H6OH	2.75E+12	0.0	-4350.0						
459.	C3H6OH=C2H5+CH2O	1.41E+09	0.0	72000.0						
460.	C3H6OH=CH3CHO+CH3	1.00E+09	0.0	72000.0						
461.	C3H6OH+O2=CH3CHO+CH2O+OH	1.00E+12	0.0	-4600.0						
462.	C2H2+C2H2=n-C4H3+H	1.00E+12	0.0	276140.0						
463.	C2H2+C2H2=i-C4H3+H	2.00E+12	0.0	268000.0						
464.	C2H3+C2H2=C4H4+H	4.68E+12	0.0	21700.0						
465.	c-C3H2+CH2(T)=i-C4H3+H	8.00E+13	0.0	0.0						
466.	C3H3+CH=n-C4H3+H	7.00E+13	0.0	0.0						
467.	C3H3+CH=i-C4H3+H	7.00E+13	0.0	0.0						
468.	C3H3+CH2(T)=C4H4+H	8.00E+13	0.0	0.0						
469.	C3H3+CH2(S)=C4H4+H	8.00E+13	0.0	0.0						
470.	C2H2+C2H=C4H2+H	1.20E+14	0.0	0.0						
471.	C2H4+C2H=C4H4+H	1.21E+13	0.0	0.0						
472.	C2H3+C2H=C4H4	1.00E+14	0.0	0.0						
473.	C2H+C4H2=C6H2+H	1.20E+14	0.0	0.0						
474.	C2H+C6H2=C8H2+H	1.20E+14	0.0	0.0						
475.	C2H+C2H=C4H+H	1.00E+14	0.0	0.0						
476.	C4H+H2=C4H2+H	4.07E+05	2.4	840.0						
477.	C4H+C2H2=C6H2+H	1.20E+14	0.0	0.0						
478.	C4H+C4H2=C8H2+H	1.20E+14	0.0	0.0						
479.	C4H2=C4H+H	7.80E+14	0.0	502400.0						
480.	C4H2+C4H2=C8H2+H+H	1.50E+14	0.0	234500.0						
481.	C2H2+C6H2=C8H2+H+H	1.50E+14	0.0	234500.0						
482.	C4H2+O=c-C3H2+CO	9.00E+11	0.0	0.0						
483.	C4H2+OH=C4H2O+H							6.69E+12	0.0	-1716.0
484.	C4H2O+OH=C2H2+CO+CO+H							1.00E+15	0.0	0.0
485.	n-C4H3(+M)=C4H2+H(+M)							1.00E+14	0.0	150720.0
	Low pressure limit:	0.10000E+15	0.00000E+00	0.12552E+06						
486.	n-C4H3+H=C4H2+H2							8.13E+13	0.0	0.0
487.	n-C4H3+OH=C4H2+H2O							3.00E+13	0.0	0.0
488.	i-C4H3=n-C4H3							1.50E+13	0.0	283450.0
489.	i-C4H3(+M)=C4H2+H(+M)							1.00E+14	0.0	230270.0
	Low pressure limit:	0.20000E+16	0.00000E+00	0.20083E+06						
490.	i-C4H3+H=C4H2+H2							8.13E+13	0.0	0.0
491.	i-C4H3+O=C4H2+OH							2.00E+13	0.0	0.0
492.	i-C4H3+OH=C4H2+H2O							3.00E+13	0.0	0.0
493.	i-C4H3+O2=C4H2+HO2							1.00E+12	0.0	12550.0
494.	C4H4=i-C4H3+H							8.63E+09	0.0	246860.0
495.	C4H4+H=n-C4H3+H2							2.00E+07	2.0	25170.0
496.	C4H4+O=a-C3H4+CO							2.95E+12	0.0	0.0
497.	C4H4+OH=n-C4H3+H2O							1.00E+07	2.0	12600.0
498.	C4H4+C2H=i-C4H3+C2H2							3.98E+13	0.0	0.0
499.	C4H4+CH=C5H5							8.00E+13	0.0	0.0
500.	a-C3H4+CH=C4H4+H							2.77E+14	0.0	0.0
501.	p-C3H4+CH=C4H4+H							2.77E+14	0.0	0.0
502.	(1,2)-C4H5(+M)=C4H4+H(+M)							1.00E+14	0.0	209200.0
	Low pressure limit:	0.20000E+16	0.00000E+00	0.17573E+06						
503.	(1,2)-C4H5+H=C4H4+H2							1.00E+14	0.0	0.0
504.	(1,2)-C4H5+OH=C4H4+H2O							2.00E+07	2.0	4180.0
505.	(1,2)-C4H5+O=CH2CO+CH2O							1.81E+14	0.0	0.0
506.	(1,2)-C4H5+O2=C2H3CO+CH2O							4.15E+10	0.0	10500.0
507.	(1,2)-C4H5=(1,3)-C4H5							1.50E+13	0.0	283450.0
508.	(1,3)-C4H5(+M)=C4H4+H(+M)							1.00E+14	0.0	154900.0
	Low pressure limit:	0.10000E+15	0.00000E+00	0.12552E+06						
509.	C2H2+C2H3=(1,3)-C4H5							9.30E+38	-8.8	50241.6
510.	(1,3)-C4H5+H=C4H4+H2							1.00E+14	0.0	0.0
511.	(1,3)-C4H5+OH=C4H4+H2O							2.00E+07	2.0	4180.0
512.	(1,3)-C4H5+O=a-C3H4+HCO							1.81E+14	0.0	0.0
513.	(1,3)-C4H5+O2=c-C2H3O+CH2CO							2.00E+12	0.0	0.0
514.	(1,3)-C4H5+O2=C2H3CHO+HCO							5.00E+11	0.0	0.0
515.	(1,3)-C4H5+O2=C4H4+OH							5.00E+11	0.0	0.0
516.	(1,3)-C4H5+HO2=a-C3H4+HCO+OH							8.91E+12	0.0	0.0
517.	i-C4H5=(1,3)-C4H5							1.50E+13	0.0	283450.0
518.	i-C4H5(+M)=C4H4+H(+M)							1.00E+14	0.0	209340.0
	Low pressure limit:	0.20000E+16	0.00000E+00	0.17573E+06						
519.	i-C4H5+H=C4H4+H2							1.00E+14	0.0	0.0
520.	i-C4H5+OH=C4H4+H2O							2.00E+07	2.0	4180.0
521.	i-C4H5+O=CH2CO+CH2O							1.81E+14	0.0	0.0
522.	i-C4H5+O2=c-C2H3O+CH2CO							4.15E+10	0.0	10500.0
523.	(1,2)-C4H6=C3H3+CH3							2.00E+11	0.0	248900.0
524.	(1,2)-C4H6=i-C4H5+H							4.20E+15	0.0	387100.0
525.	(1,2)-C4H6+H=C2H3+C2H4							4.00E+11	0.0	0.0
526.	(1,2)-C4H6+H=(1,2)-C4H5+H2							1.00E+14	0.0	60710.0
527.	(1,2)-C4H6+H=a-C3H4+CH3							6.00E+12	0.0	8786.0
528.	(1,2)-C4H6+O=C2H3CO+CH3							3.58E+12	0.0	0.0
529.	(1,2)-C4H6+OH=(1,2)-C4H5+H2O							1.62E+13	0.0	0.0
530.	(1,2)-C4H6+CH3=(1,2)-C4H5+CH4							7.00E+13	0.0	25000.0
531.	(1,2)-C4H6+C3H3=(1,2)-C4H5+a-C3H4							1.00E+13	0.0	25000.0

532.	(1,2)-C4H6+C3H3=(1,2)-C4H5+p-C3H4	1.00E+13	0.0	25000.0	586.	1-C5H3+O=i-C4H3+CO	1.00E+14	0.0	0.0
533.	C2H3+C2H3=(1,3)-C4H6	1.00E+13	0.0	0.0	587.	1-C5H3+OH=1-C5H2+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
534.	(1,3)-C4H6=1-C4H5+H	4.20E+15	0.0	414216.0	588.	1-C5H3+CH2(S)=1-C6H4+H	7.00E+13	0.0	0.0
535.	(1,3)-C4H6+H=(1,3)-C4H5+H2	6.30E+10	0.7	25100.0	589.	1-C5H3+CH2(T)=1-C6H4+H	7.00E+13	0.0	0.0
536.	(1,3)-C4H6+H=C2H3+C2H4	5.00E+11	0.0	0.0	590.	1-C5H2+H=C5H+H2	1.00E+14	0.0	0.0
537.	(1,3)-C4H6+H=a-C3H4+CH3	6.00E+12	0.0	29710.0	591.	1-C5H2+OH=C4H2+HCO	1.00E+13	0.0	0.0
538.	(1,3)-C4H6+O=c-C4H6O	6.30E+08	1.4	-3592.0	592.	C5H+O=C4H+CO	6.80E+13	0.0	0.0
539.	(1,3)-C4H6+O=CH2CO+C2H4	1.00E+12	0.0	0.0	593.	C5H+OH=C4H2+CO	6.80E+13	0.0	0.0
540.	(1,3)-C4H6+O=p-C3H4+CH2O	1.00E+12	0.0	0.0	594.	C5H+O2=C3H+CO+CO	3.29E+21	-3.3	12000.0
541.	(1,3)-C4H6+OH=(1,3)-C4H5+H2O	2.00E+07	2.0	20930.0	595.	a-C3H5+C2H2=c-C5H6+H	4.00E+14	0.0	104140.0
542.	(1,3)-C4H6+OH=a-C3H5+CH2O	2.81E+12	0.0	-3660.0	596.	C4H4+CH2(S)=c-C5H6	7.00E+13	0.0	0.0
543.	(1,3)-C4H6+OH=C2H3CHO+CH3	2.81E+12	0.0	-3660.0	597.	C4H4+CH2(T)=c-C5H6	7.00E+13	0.0	0.0
544.	(1,3)-C4H6+OH=CH2CHO+C2H4	2.81E+12	0.0	-3660.0	598.	c-C5H6+H=C5H5+H2	2.19E+08	1.8	12550.0
545.	(1,3)-C4H6+O2=(1,3)-C4H5+HO2	4.00E+13	0.0	242000.0	599.	c-C5H6+H=C5H7	2.40E+73	-17.9	131796.0
546.	(1,3)-C4H6+HO2=C2H3CHO+CH2O+H	1.30E+12	0.0	62600.0	600.	c-C5H6+O=C5H5+OH	1.81E+13	0.0	12870.0
547.	(1,3)-C4H6+C2H3=(1,3)-C4H5+C2H4	6.31E+13	0.0	60700.0	601.	c-C5H6+O=C5H5O+H	8.90E+12	-0.1	2469.0
548.	(1,3)-C4H6+CH3=(1,3)-C4H5+CH4	7.00E+13	0.0	25000.0		Declared duplicate reaction...			
549.	(1,3)-C4H6+C3H3=(1,3)-C4H5+a-C3H4	2.00E+12	0.0	75312.0	602.	c-C5H6+O=C5H5O+H	5.60E+12	-0.1	839.0
550.	(1,3)-C4H6+C3H3=(1,3)-C4H5+p-C3H4	1.00E+13	0.0	75312.0		Declared duplicate reaction...			
551.	CH2(S)+p-C3H4=c-C4H6	1.60E+14	0.0	0.0	603.	c-C5H6+OH=C5H5+H2O	3.43E+09	1.2	-1870.0
552.	c-C4H6=(1,3)-C4H6	3.00E+13	0.0	177000.0	604.	c-C5H6+HO2=C5H5+H2O2	2.00E+12	0.0	48780.0
553.	c-C4H6=(1,2)-C4H6	3.00E+13	0.0	183000.0	605.	c-C5H6+O2=C5H5+HO2	2.00E+13	0.0	104600.0
554.	c-C4H6=(2)-C4H6	5.25E+12	0.0	158000.0	606.	C5H5+H=c-C5H6	1.00E+14	0.0	0.0
555.	a-C3H4+CH2(S)=c-C4H6	1.60E+14	0.0	0.0	607.	C5H5+O=(1,3)-C4H5+CO	1.00E+14	0.0	0.0
556.	a-C3H4+CH2(T)=c-C4H6	1.60E+13	0.0	0.0	608.	C5H5+O=C5H5O	1.00E+13	0.0	0.0
557.	p-C3H4+CH2(T)=c-C4H6	1.60E+13	0.0	0.0	609.	C5H5+OH=C5H4OH+H	3.50E+57	-12.2	202296.0
558.	(2)-C4H6=(1,3)-C4H6	3.00E+13	0.0	271960.0	610.	C5H5+OH=C5H5OH	6.50E+14	-0.8	-11422.0
559.	(2)-C4H6=(1,2)-C4H6	3.00E+13	0.0	280328.0		Declared duplicate reaction...			
560.	(2)-C4H6+H=p-C3H4+CH3	6.50E+04	2.5	4184.0	611.	C5H5+OH=C5H5OH	1.10E+43	-8.8	78366.0
561.	(2)-C4H6+O=C3H6+CO	6.00E+13	0.0	7480.0		Declared duplicate reaction...			
562.	(1)-C4H6=(1,2)-C4H6	2.50E+13	0.0	271960.0	612.	C5H5+OH=C5H5OH	1.10E+59	-13.1	139955.0
563.	(1)-C4H6=C3H3+CH3	3.00E+13	0.0	317147.0		Declared duplicate reaction...			
564.	(1)-C4H6+H=a-C3H4+CH3	1.30E+05	2.5	4184.0	613.	C5H5+HO2=C5H5O+OH	6.30E+29	-4.7	48744.0
565.	(1)-C4H6+H=C2H5+C2H2	6.50E+04	2.5	4184.0	614.	C5H5+O2=C4H4O+HCO	1.20E+19	-2.5	45898.0
566.	(1)-C4H6+O=C3H6+CO	2.00E+13	0.0	6940.0	615.	C5H5O=(1,3)-C4H5+CO	4.50E+11	0.0	183680.0
567.	C4H4O=p-C3H4+CO	1.78E+15	0.0	324258.0	616.	C5H5O=C5H4O+H	2.90E+32	-6.5	88784.0
568.	C4H4O=CH2CO+C2H2	5.01E+14	0.0	324258.0	617.	C5H5OH+H=C5H4OH+H2	3.20E+12	0.0	0.0
569.	c-C4H6O=C3H5CHO	1.35E+15	0.0	211707.0	618.	C5H5OH+H=C5H5O+H2	4.00E+13	0.0	25497.0
570.	c-C4H6O=c-C2H3O+C2H3	1.00E+16	0.0	284512.0	619.	C5H5OH+O=C5H4OH+OH	4.70E+11	0.0	0.0
571.	C3H5CHO=C3H6+CO	1.09E+16	0.0	305433.0	620.	C5H5OH+O=C5H5O+OH	1.00E+13	0.0	19594.0
572.	n-C4H3+CH=1-C5H3+H	1.60E+14	0.0	0.0	621.	C5H5OH+OH=C5H4OH+H2O	5.50E+12	0.0	7242.0
573.	i-C4H3+CH=1-C5H3+H	1.60E+14	0.0	0.0	622.	C5H5OH+OH=C5H5O+H2O	1.00E+13	0.0	19594.0
574.	n-C4H3+CH2(S)=1-C5H4+H	1.60E+14	0.0	0.0	623.	C5H5OH+HO2=C5H4OH+H2O2	3.60E+03	2.5	44062.0
575.	n-C4H3+CH2(T)=1-C5H4+H	1.60E+14	0.0	0.0	624.	C5H5OH+HO2=C5H5O+H2O2	1.00E+13	0.0	66107.0
576.	i-C4H3+CH2(S)=1-C5H4+H	1.60E+14	0.0	0.0	625.	C5H4OH=C5H4O+H	2.10E+13	0.0	200830.0
577.	i-C4H3+CH2(T)=1-C5H4+H	1.60E+14	0.0	0.0	626.	C5H4OH+H=C5H4O+H2	2.10E+13	0.0	223956.0
578.	C4H2+CH2(S)=1-C5H3+H	7.00E+13	0.0	0.0	627.	C5H4OH+H=C5H5OH	1.00E+14	0.0	0.0
579.	C4H2+CH2(T)=1-C5H3+H	7.00E+13	0.0	0.0	628.	C5H4OH+O2=C5H4O+HO2	3.00E+03	0.0	20920.0
580.	C4H2+CH=1-C5H2+H	8.00E+13	0.0	0.0	629.	C5H4O=CO+C2H2+C2H2	1.00E+15	0.0	326570.0
581.	1-C5H4+H=1-C5H3+H2	1.00E+13	0.0	0.0	630.	C5H4O+H=(1,3)-C4H5+CO	2.10E+61	-13.3	170749.0
582.	1-C5H4+OH=1-C5H3+H2O	1.00E+13	0.0	83680.0	631.	C5H4O+O=C4H4+CO2	1.00E+13	0.0	8368.0
583.	1-C5H4+CH=1-C6H4+H	8.00E+13	0.0	0.0	632.	c-C5H6=1-C5H6	1.00E+14	0.0	235000.0
584.	1-C5H3+H=1-C5H4	1.00E+13	0.0	0.0	633.	C5H5=1-C5H5	1.00E+14	0.0	334000.0
585.	1-C5H3+H=1-C5H2+H2	1.00E+13	0.0	0.0	634.	C3H3+C2H2=1-C5H5	1.00E+10	0.0	0.0

635.	1-C5H5+H=1-C5H6	1.00E+13	0.0	0.0
636.	1-C5H6+H=1-C5H5+H2	1.00E+12	0.0	0.0
637.	1-C5H6+O=C3H2O+C2H3+H	2.00E+13	0.0	126000.0
638.	1-C5H6+OH=1-C5H5+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
639.	1-C5H5+H=1-C5H4+H2	1.00E+13	0.0	0.0
640.	1-C5H5+O=i-C4H5+CO	1.00E+14	0.0	0.0
641.	1-C5H5+OH=1-C5H4+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
642.	1-C5H5+O2=C2H3+HCCO+HCO	1.00E+12	0.0	155000.0
643.	C5H7=1-C5H7	3.20E+15	0.0	165268.0
644.	1-C5H7+O2=C2H3CHO+CH2CHO	1.20E+36	-7.2	140582.0
645.	C3H3+c-C3H2=1-C6H4+H	1.00E+13	0.0	0.0
646.	C3H3+C3H3=(1,2)-C6H6	1.00E+13	0.0	0.0
647.	C3H3+C3H3=(1,5)-C6H6	1.00E+13	0.0	0.0
648.	C3H3+C3H3=(1,2,4,5)-C6H6	1.00E+13	0.0	0.0
649.	C3H3+a-C3H4=1-C6H7	3.00E+11	0.0	12560.0
650.	n-C4H3+C2H2=(1,3)-C6H5	4.12E+06	1.6	10467.0
651.	C4H4+C2H3=C6H6+H	1.90E+12	0.0	10500.0
652.	(1,3)-C4H5+C2H2=1-C6H7	1.72E+06	1.8	9378.0
653.	(1,3)-C4H6+C2H3=c-C6H8+H	5.60E+11	0.0	6900.0
654.	c-C6H8=C6H6+H2	1.00E+06	0.0	0.0
655.	c-C6H8=c-C6H7+H	5.01E+15	0.0	303746.0
656.	C5H5+CH3=f-C6H6+H2	4.89E+09	0.0	57581.0
	Rate coefficients at P=1.00E-02(atm)	4.89E+09	0.0	57581.0
	Rate coefficients at P=1.00E+00(atm)	1.15E+10	0.0	69744.0
	Rate coefficients at P=1.00E+01(atm)	3.67E+10	0.0	85802.0
	Rate coefficients at P=1.00E+02(atm)	1.99E+11	0.0	110973.0
657.	C6H6+H=C6H5+H2	2.50E+14	0.0	66940.0
658.	C6H6+H=c-C6H7	4.00E+13	0.0	18042.0
659.	C6H6+O=C6H5+OH	2.00E+13	0.0	61520.0
660.	C6H6+O=C6H5O+H	2.40E+13	0.0	19539.0
661.	C6H6+OH=C6H5+H2O	1.63E+08	1.4	6100.0
662.	C6H6+OH=C6H5OH+H	1.32E+13	0.0	44315.0
663.	C6H6+CH3=C6H5+CH4	4.36E-04	5.0	51497.0
664.	C6H6+HO2=C6H5+H2O2	5.50E+12	0.0	120918.0
665.	C6H6+O2=C6H5+HO2	6.30E+13	0.0	251040.0
666.	C6H5+H=C6H6	7.83E+13	0.0	0.0
667.	C6H5=(1,3)-C6H5	4.00E+13	0.0	303400.0
668.	C6H5=c-C6H4+H	3.00E+13	0.0	372376.0
669.	C6H5+H=c-C6H4+H2	1.50E+14	0.0	0.0
670.	C6H5+O=c-C6H4+OH	2.00E+13	0.0	0.0
671.	C6H5+OH=c-C6H4+H2O	2.00E+13	0.0	0.0
672.	C6H5+HO2=C6H5O+OH	5.00E+13	0.0	4186.0
673.	C6H5+O2=C6H5O+O	2.60E+13	0.0	25610.0
674.	C6H5+O2=o-C6H4O2+H	3.00E+13	0.0	37577.0
675.	C6H5O=C5H5+CO	4.50E+11	0.0	183680.0
676.	C6H5O+H(+M)=C6H5OH(+M)	2.50E+14	0.0	0.0
	Low pressure limit: 0.10000E+95 -0.21840E+02	0.58158E+05		
	TROE centering: 0.43000E-01 0.30400E+03	0.60000E+05	0.58960E+04	
H2O	Enhanced by	6.000E+00		
H2	Enhanced by	2.000E+00		
CO2	Enhanced by	2.000E+00		
CO	Enhanced by	1.500E+00		
CH4	Enhanced by	2.000E+00		
C2H6	Enhanced by	3.000E+00		

	Ar	Enhanced by	7.000E-01				
677.	C6H5O+H=c-C5H6+CO			1.10E+53	-10.7	173278.0	
678.	C6H5O+O=p-C6H4O2+H			2.55E+13	0.0	0.0	
679.	C6H5O+O=o-C6H4O2+H			2.55E+13	0.0	0.0	
680.	C6H5O+O=C5H5+CO2			1.70E+13	0.0	0.0	
681.	C6H5OH+H=C6H5O+H2			1.15E+14	0.0	51920.0	
682.	C6H5OH+O=C6H5O+OH			2.81E+13	0.0	30780.0	
683.	C6H5OH+OH=C6H5O+H2O			6.00E+12	0.0	0.0	
684.	C6H5OH+HO2=C6H5O+CH2O2			1.00E+12	0.0	4184.0	
685.	C6H5OH+CH3=C6H5O+CH4			1.80E+11	0.0	32317.0	
686.	C6H5OH+O2=C6H5O+HO2			1.13E+13	0.0	158992.0	
687.	C6H5OH+C5H5=C6H5O+c-C5H6			2.67E+14	0.0	105620.0	
688.	C6H5OH+C6H5=C6H5O+C6H6			4.90E+12	0.0	18410.0	
689.	p-C6H4O2=C5H4O+CO			3.70E+11	0.0	246856.0	
690.	o-C6H4O2=C5H4O+CO			1.00E+12	0.0	167360.0	
691.	C6H3+H=C6H2+H2			1.00E+14	0.0	0.0	
692.	C6H3+O=C6H2+OH			2.00E+13	0.0	0.0	
693.	C6H3+OH=C6H2+H2O			2.00E+13	0.0	0.0	
694.	1-C6H4+H=C6H3+H2			1.00E+14	0.0	0.0	
695.	1-C6H4+O=C6H3+OH			2.00E+13	0.0	0.0	
696.	1-C6H4+OH=C6H3+H2O			2.00E+13	0.0	0.0	
697.	c-C6H4=1-C6H4			1.00E+12	0.0	138072.0	
698.	(1,3)-C6H5=1-C6H4+H			2.50E+58	-13.8	208000.0	
699.	(1,3)-C6H5+H=1-C6H4+H2			1.00E+14	0.0	0.0	
700.	(1,3)-C6H5+O=1-C6H4+OH			2.00E+13	0.0	0.0	
701.	(1,3)-C6H5+OH=1-C6H4+H2O			2.00E+13	0.0	0.0	
702.	(1,3)-C6H5=(1,5)-C6H5			1.00E+11	0.0	0.0	
703.	(1,5)-C6H5=1-C6H4+H			6.00E+11	0.0	188000.0	
704.	(1,5)-C6H5+H=1-C6H4+H2			1.00E+14	0.0	0.0	
705.	(1,5)-C6H5+O=1-C6H4+OH			2.00E+13	0.0	0.0	
706.	(1,5)-C6H5+OH=1-C6H4+H2O			2.00E+13	0.0	0.0	
707.	(1,5)-C6H6=(1,2,4,5)-C6H6			5.40E+11	0.0	149660.0	
708.	(1,2,4,5)-C6H6=m-C6H6			5.00E+11	0.0	92000.0	
709.	(1,2,4,5)-C6H6=f-C6H6			5.00E+11	0.0	132400.0	
710.	m-C6H6=f-C6H6			4.26E+13	0.0	206000.0	
711.	(1,2)-C6H6=f-C6H6			5.00E+11	0.0	144000.0	
712.	(1,5)-C6H6=(1,3)-C6H6			1.00E+12	0.0	224000.0	
713.	f-C6H6=(1,3)-C6H6			1.00E+13	0.0	342000.0	
714.	(1,3)-C6H6=C6H6			5.00E+11	0.0	200000.0	
715.	f-C6H6=C6H6			7.58E+13	0.0	309000.0	
716.	(1,5)-C6H6=(1,5)-C6H5+H			1.40E+15	0.0	326600.0	
717.	(1,2)-C6H6=(1,5)-C6H5+H			7.00E+14	0.0	326600.0	
718.	(1,2)-C6H6+H=(1,5)-C6H5+H2			1.00E+14	0.0	0.0	
719.	(1,2)-C6H6+O=(1,5)-C6H5+OH			2.00E+13	0.0	0.0	
720.	(1,2)-C6H6+OH=(1,5)-C6H5+H2O			2.00E+13	0.0	0.0	
721.	(1,5)-C6H6+H=(1,5)-C6H5+H2			1.00E+14	0.0	0.0	
722.	(1,5)-C6H6+O=(1,5)-C6H5+OH			2.00E+13	0.0	0.0	
723.	(1,5)-C6H6+OH=(1,5)-C6H5+H2O			2.00E+13	0.0	0.0	
724.	(1,3)-C6H6+H=(1,3)-C6H5+H2			1.00E+14	0.0	46000.0	
725.	(1,3)-C6H6+O=(1,3)-C6H5+OH			2.00E+13	0.0	0.0	
726.	(1,3)-C6H6+OH=(1,3)-C6H5+H2O			2.00E+13	0.0	12600.0	
727.	c-C6H7=1-C6H7			3.00E+14	0.0	209200.0	
728.	C6H6+CH2(S)=C7H8			1.20E+11	0.0	0.0	
729.	C6H6+CH2(T)=C7H8			5.00E+10	0.0	37500.0	

730.	(1,3)-C4H5+a-C3H4=C7H8+H	2.00E+08	0.0	15481.0					
731.	(1,3)-C4H5+p-C3H4=C7H8+H	3.16E+08	0.0	15481.0	781.	C8H6+OH=C7H7+CO	1.22E+00	3.0	46342.0
732.	C7H8=C7H7+H	5.60E+15	0.0	381300.0		Declared duplicate reaction...			
733.	C7H8=C6H5+CH3	8.91E+12	0.0	303755.0	782.	C8H6+OH=C7H7+CO	2.90E-02	2.9	-9486.0
734.	C7H8+H=C7H7+H2	3.98E-01	3.4	13053.0		Declared duplicate reaction...			
735.	C7H8+H=C6H6+CH3	1.20E+10	0.0	21430.0	783.	C8H6+OH=C8H5+H2O	2.10E+10	0.0	19100.0
736.	C7H8+OH=C7H7+H2O	5.19E+06	1.0	3658.0	784.	C8H5+O2=c-C6H4+HCO+CO	1.88E+09	0.0	31254.0
737.	C7H8+OH=C7H7O+H2	2.29E+09	0.0	-1497.0	785.	C7H7+CH2(S)=C8H8+H	2.40E+11	0.0	0.0
738.	C7H8+O2=C7H7+HO2	1.81E+09	0.0	166280.0	786.	C7H7+CH2(T)=C8H8+H	7.00E+10	0.0	37500.0
739.	C7H8+C6H5=C6H6+C7H7	2.10E+09	0.0	18418.0	787.	C6H5+C2H3=C8H8	5.00E+09	0.0	0.0
740.	C7H8+CH3=CH4+C7H7	3.16E+09	0.0	46440.0	788.	C2H3+C6H6=C8H8+H	7.94E+08	0.0	26772.0
741.	C7H8+O=C7H7+OH	6.30E+08	0.0	0.0	789.	C2H4+C6H5=C8H8+H	2.51E+09	0.0	25932.0
742.	C7H8+O=C7H7O+H	1.55E+10	0.0	16629.0	790.	C6H5+C2H2=C8H7	4.00E+10	0.0	42300.0
743.	C7H8+C2H3=C7H7+C2H4	3.98E+09	0.0	33472.0	791.	C8H7+M=C8H6+H+M	2.00E+14	0.0	166286.0
744.	C7H8+a-C3H5=C7H7+C3H6	5.00E+09	0.0	58576.0	792.	C8H7+H=C8H6+H2	9.64E+10	0.0	0.0
745.	C7H8+HO2=C7H7+H2O2	3.98E+08	0.0	58863.0	793.	C8H7+OH=C8H6+H2O	2.00E+10	0.0	0.0
746.	C7H7=1-C7H7	3.16E+15	0.0	356670.0	794.	C8H7+OH=C6H5+CH2CHO	3.00E+10	0.0	0.0
747.	1-C7H7=C7H6+H	5.00E+15	0.0	165000.0	795.	C8H7+O=C6H5+CH2CO	3.00E+10	0.0	0.0
748.	1-C7H7=C4H4+C3H3	2.00E+15	0.0	349782.0	796.	C8H7+O=C7H7+CO	3.00E+10	0.0	0.0
749.	C7H7+O=C7H6O+H	3.50E+10	0.0	0.0	797.	C8H7+O2=C8H6+HO2	4.50E+09	0.0	-998.0
750.	C7H7+O=C6H6+HCO	3.50E+10	0.0	0.0	798.	C8H7+O2=C7H6O+HCO	3.36E+09	0.0	-998.0
751.	C7H7+HO2=C7H6O+H+OH	3.50E+10	0.0	0.0	799.	C8H7+O2=C6H5+CH2CO+O	1.50E+08	0.0	-998.0
752.	C7H7+HO2=C6H6+HCO+OH	3.50E+10	0.0	0.0	800.	C8H7+H=C8H8	1.21E+11	0.0	0.0
753.	C7H7+O2=C7H7O+O	6.31E+09	0.0	179913.0	801.	(1,3)-C4H5+C4H4=C8H8+H	3.16E+08	0.0	2510.0
754.	C7H6+H=C5H5+C2H2	2.00E+10	0.0	20000.0	802.	C4H4+C4H4=C8H8	1.48E+11	0.0	159003.0
755.	C7H6+H=C4H4+C3H3	6.00E+10	0.0	61920.0	803.	C8H8+H=C8H7+H2	6.62E+02	2.5	51210.0
756.	C7H7O+M=C7H6O+H+M	2.50E+08	0.0	0.0	804.	C8H8+OH=C8H7+H2O	7.85E+00	2.8	17460.0
757.	C7H7O+H=C7H6O+H2	3.00E+10	0.0	0.0	805.	C8H8+OH=C7H7+CH2O	3.00E+10	0.0	0.0
758.	C7H7O+O=C7H6O+OH	4.20E+10	0.0	0.0	806.	C8H8+O=C7H7+HCO	1.32E+05	1.6	1790.0
759.	C7H7O+OH=C7H6O+H2O	2.40E+10	0.0	0.0	807.	C8H8+O=C8H7+OH	7.55E+03	1.9	15631.0
760.	C7H7O+O2=C7H6O+HO2	1.00E+10	0.0	21000.0	808.	C8H8+O=C6H5+CH2CHO	3.50E+10	0.0	11848.0
761.	C7H6O=C6H5CO+H	3.98E+15	0.0	350198.0	809.	C7H7+CH3=C8H10	1.00E+10	0.0	0.0
762.	C7H6O+O2=C6H5CO+HO2	1.02E+10	0.0	163045.0	810.	C8H10=C8H9+H	2.51E+15	0.0	339997.0
763.	C7H6O+OH=C6H5CO+H2O	1.71E+06	1.2	-1871.0	811.	C8H10+H=C8H9+H2	1.26E-01	3.4	13053.0
764.	C7H6O+H=C6H5CO+H2	5.00E+10	0.0	20629.0	812.	C8H10+H=C6H6+C2H5	1.20E+10	0.0	21338.0
765.	C7H6O+H=C6H6+HCO	1.20E+10	0.0	21550.0	813.	C8H10+O=C8H9+OH	2.20E+09	0.0	15897.0
766.	C7H6O+O=C6H5CO+OH	9.04E+09	0.0	12893.0	814.	C8H10+OH=C8H9+H2O	5.00E+08	0.0	0.0
767.	C7H6O+HO2=C6H5CO+H2O2	1.99E+09	0.0	48805.0	815.	C8H10+HO2=C8H9+H2O2	2.65E+08	0.0	47218.0
768.	C7H6O+CH3=C6H5CO+CH4	2.77E+00	2.8	24166.0	816.	C8H10+C6H5=C8H9+C6H6	5.00E+08	0.0	0.0
769.	C7H6O+C6H5=C6H5CO+C6H6	7.01E+08	0.0	18418.0	817.	C8H9=C8H8+H	3.16E+13	0.0	211998.0
770.	C6H5CO=C6H5+CO	3.98E+14	0.0	123064.0	818.	C8H9=C6H5+C2H4	8.91E+12	0.0	303755.0
771.	C6H5CO+H=C6H6+CO	3.00E+10	0.0	0.0	819.	C6H5+C6H5=C12H10	3.16E+09	0.0	0.0
772.	C8H5+H=C8H6	7.83E+10	0.0	0.0	820.	C6H6+C6H5=C12H10+H	2.00E+09	0.0	16728.0
773.	C8H6+H=C6H5+C2H2	2.00E+11	0.0	40585.0					
774.	C8H6+H=C8H5+H2	2.70E+10	0.0	40585.0					
775.	C8H6+O=C6H5+HCCO	6.51E+03	2.1	6535.0					
776.	C8H6+O=c-C6H4+CH2CO	7.23E+02	2.1	6535.0					
777.	C8H6+OH=C6H5+CH2CO	3.66E+00	3.0	46342.0					
	Declared duplicate reaction...								
778.	C8H6+OH=C6H5+CH2CO	8.70E-02	2.9	-9486.0					
	Declared duplicate reaction...								
779.	C8H6+OH=C6H6+HCCO	2.44E+00	3.0	46342.0					
	Declared duplicate reaction...								
780.	C8H6+OH=C6H6+HCCO	5.80E-02	2.9	-9486.0					

NOTE: A units mole-cm-sec-K, E units Joules/mole

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

## Συντελεστές πολυωνύμων JANAF

```

!*****
!JANAF POLYNOMIALS
THERMO
  300.000  1000.000  3000.000
H          H  1          G  0300.00  3000.00          1  !1
0.25000000E+01  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00  2
0.25471627E+05-0.46011763E+00  0.25000000E+01  0.00000000E+00  0.00000000E+00  3
0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.25471627E+05-0.46011762E+00  4

OH         O  1H  1          G  0300.00  3000.00          1  !2
0.28827305E+01  0.10139743E-02-0.22768771E-06  0.21746837E-10-0.51263053E-15  2
0.38868879E+04  0.55957122E+01  0.36372659E+01  0.18509105E-03-0.16761646E-05  3
0.23872027E-08-0.84314418E-12  0.36067817E+04  0.13588605E+01  4

O          O  1          G  0300.00  3000.00          1  !3
0.25420597E+01-0.27550619E-04-0.31028033E-08  0.45510674E-11-0.43680515E-15  2
0.29230803E+05  0.49203081E+01  0.29464288E+01-0.16381665E-02  0.24210317E-05  3
-0.16028432E-08  0.38906963E-12  0.29147644E+05  0.29639949E+01  4

HO2       O  2H  1          G  0300.00  3000.00          1  !4
0.41722659E+01  0.18812098E-02-0.34629297E-06  0.19468516E-10  0.17609153E-15  2
0.61818851E+02  0.29577974E+01  0.43017880E+01-0.47490201E-02  0.21157953E-04  3
-0.24275961E-07  0.92920670E-11  0.29480876E+03  0.37167010E+01  4

H2        H  2          G  0300.00  3000.00          1  !5
0.29914234E+01  0.70006441E-03-0.56338287E-07-0.92315782E-11  0.15827518E-14  2
-0.83503399E+03-0.13551102E+01  0.32981243E+01  0.82494417E-03-0.81430153E-06  3
-0.94754343E-10  0.41348722E-12-0.10125209E+04-0.32940941E+01  4

H2O       H  2O  1          G  0300.00  3000.00          1  !6
0.26721456E+01  0.30562929E-02-0.87302601E-06  0.12009964E-09-0.63916179E-14  2
-0.29899209E+05  0.68628168E+01  0.33868425E+01  0.34749825E-02-0.63546963E-05  3
0.69685813E-08-0.25065884E-11-0.30208113E+05  0.25902328E+01  4

H2O2     H  2O  2          G  0300.00  3000.00          1  !7
0.45731667E+01  0.43361363E-02-0.14746888E-05  0.23489037E-09-0.14316536E-13  2
-0.18006961E+05  0.50113696E+00  0.33887536E+01  0.65692260E-02-0.14850126E-06  3
-0.46258055E-08  0.24715147E-11-0.17663147E+05  0.67853631E+01  4

O2        O  2          G  0300.00  3000.00          1  !8
0.36975782E+01  0.61351969E-03-0.12588419E-06  0.17752815E-10-0.11364353E-14  2
-0.12339302E+04  0.31891656E+01  0.32129364E+01  0.11274863E-02-0.57561505E-06  3
0.13138772E-08-0.87685539E-12-0.10052490E+04  0.60347376E+01  4

CO        C  1O  1          G  0300.00  3000.00          1  !9
0.30250781E+01  0.14426885E-02-0.56308278E-06  0.10185813E-09-0.69109515E-14  2
-0.14268349E+05  0.61082177E+01  0.32624516E+01  0.15119408E-02-0.38817552E-05  3
0.55819442E-08-0.24749512E-11-0.14310539E+05  0.48488969E+01  4

CO2       C  1O  2          G  0300.00  3000.00          1  !10
0.44536228E+01  0.31401687E-02-0.12784105E-05  0.23939967E-09-0.16690332E-13  2
-0.48966961E+05-0.95539588E+00  0.22757246E+01  0.99220723E-02-0.10409113E-04  3
0.68666868E-08-0.21172801E-11-0.48373141E+05  0.10188488E+02  4

CH        C  1H  1          G  0300.00  3000.00          1  !12
0.25209062E+01  0.17653726E-02-0.46147581E-06  0.59288567E-10-0.33473209E-14  2
0.71134082E+05  0.74053223E+01  0.34898166E+01  0.32383554E-03-0.16889906E-05  3
0.31621733E-08-0.14060907E-11  0.70799939E+05  0.20840111E+01  4

HCO       C  1H  1O  1          G  0300.00  3000.00          1  !13
0.35572712E+01  0.33455728E-02-0.13350060E-05  0.24705726E-09-0.17138509E-13  2
0.39163245E+04  0.55522995E+01  0.28983297E+01  0.61991466E-02-0.96230842E-05  3
0.10898249E-07-0.45748852E-11  0.41599219E+04  0.89836139E+01  4

CH2(S)   C  1H  2          G  0300.00  3000.00          1  !14
0.35528886E+01  0.20667882E-02-0.19141160E-06-0.11046734E-09  0.20213496E-13  2
0.49849754E+05  0.16865700E+01  0.39712651E+01-0.16990887E-03  0.10253688E-05  3
0.24925508E-08-0.19812663E-11  0.49893676E+05  0.57532072E-01  4

CH2(T)   C  1H  2          G  0300.00  3000.00          1  !15
0.36364078E+01  0.19330566E-02-0.16870163E-06-0.10098994E-09  0.18082558E-13  2
0.45341339E+05  0.21565606E+01  0.37622371E+01  0.11598191E-02  0.24895854E-06  3
0.88008356E-09-0.73324354E-12  0.45367906E+05  0.17125776E+01  4

CH2O     C  1H  2O  1          G  0300.00  3000.00          1  !16
0.31694807E+01  0.61932742E-02-0.22505981E-05  0.36598245E-09-0.22015410E-13  2
-0.14478425E+05  0.60423533E+01  0.47937036E+01-0.99081518E-02  0.37321459E-04  3
-0.37927902E-07  0.13177015E-10-0.14308955E+05  0.60288702E+00  4

```



CH3	C	1H	3	G	0300.00	3000.00	1	!17	
0.28440516E+01	0.61379741E-02	-0.22303452E-05	0.37851608E-09	-0.24521590E-13			2		
0.16437808E+05	0.54526973E+01	0.24304428E+01	0.11124099E-01	-0.16802203E-04			3		
0.16218287E-07	-0.58649526E-11	0.16423781E+05	0.67897939E+01				4		
CH3OH	C	1H	4O	1	G	0300.00	3000.00	1	!18
0.36012593E+01	0.10243223E-01	-0.35999217E-05	0.57251951E-09	-0.33912719E-13			2		
-0.25997155E+05	0.47056025E+01	0.57153948E+01	-0.15230920E-01	0.65244182E-04			3		
-0.71080873E-07	0.26135383E-10	-0.25642765E+05	-0.15040970E+01				4		
CH3O	C	1H	3O	1	G	0300.00	3000.00	1	!19
0.37707996E+01	0.78714974E-02	-0.26563839E-05	0.39444314E-09	-0.21126164E-13			2		
0.12783252E+03	0.29295749E+01	0.21062040E+01	0.72165951E-02	0.53384719E-05			3		
-0.73776363E-08	0.20756105E-11	0.97860107E+03	0.13152177E+02				4		
CH2OH	C	1H	3O	1	G	0300.00	3000.00	1	!20
0.46776733E+01	0.65608772E-02	-0.22636864E-05	0.35530469E-09	-0.20842959E-13			2		
-0.28928048E+04	0.48041879E+00	0.38644027E+01	0.55913161E-02	0.59514635E-05			3		
-0.10477176E-07	0.43793199E-11	-0.25050493E+04	0.54710652E+01				4		
CH4	C	1H	4	G	0300.00	3000.00	1	!21	
0.16834788E+01	0.10237235E-01	-0.38751286E-05	0.67855849E-09	-0.45034231E-13			2		
-0.10080787E+05	0.96233949E+01	0.77874148E+00	0.17476683E-01	-0.27834090E-04			3		
0.30497080E-07	-0.12239307E-10	-0.98252285E+04	0.13722195E+02				4		
C2O	C	2O	1	G	0300.00	3000.00	1	!22	
0.51512722E+01	0.23726722E-02	-0.76135971E-06	0.11706415E-09	-0.70257804E-14			2		
0.33241888E+05	-0.22183135E+01	0.28648610E+01	0.11990216E-01	-0.18362448E-04			3		
0.15769739E-07	-0.53897452E-11	0.33749932E+05	0.88867772E+01				4		
C2H	C	2H	1	G	0300.00	3000.00	1	!23	
0.36646060E+01	0.38218694E-02	-0.13650743E-05	0.21324828E-09	-0.12309430E-13			2		
0.67297055E+05	0.39134973E+01	0.29018020E+01	0.13285982E-01	-0.28050886E-04			3		
0.28930184E-07	-0.10744474E-10	0.67190326E+05	0.61723506E+01				4		
HCCO	C	2H	1O	1	G	0300.00	3000.00	1	!24
0.42603635E+01	0.48274243E-02	-0.16661974E-05	0.26140685E-09	-0.15325901E-13			2		
0.17880484E+05	0.39788463E+01	0.27659287E+01	0.14174259E-01	-0.23260615E-04			3		
0.21573491E-07	-0.75853929E-11	0.18085633E+05	0.10540898E+02				4		
C2H2	C	2H	2	G	0300.00	3000.00	1	!25	
0.44367704E+01	0.53760391E-02	-0.19128167E-05	0.32863789E-09	-0.21567095E-13			2		
0.25667664E+05	-0.28003383E+01	0.20135622E+01	0.15190446E-01	-0.16163189E-04			3		
0.90789918E-08	-0.19127460E-11	0.26124443E+05	0.88053779E+01				4		
CH2CO	C	2H	2O	1	G	0300.00	3000.00	1	!26
0.60388174E+01	0.58048405E-02	-0.19209538E-05	0.27944846E-09	-0.14588675E-13			2		
-0.85834023E+04	-0.76575813E+01	0.29749708E+01	0.12118712E-01	-0.23450457E-05			3		
-0.64666850E-08	0.39056492E-11	-0.76326367E+04	0.86735525E+01				4		
C2H3	C	2H	3	G	0300.00	3000.00	1	!27	
0.59334679E+01	0.40177456E-02	-0.39667395E-06	-0.14412665E-09	0.23786435E-13			2		
0.33854346E+05	-0.85303125E+01	0.24592764E+01	0.73714764E-02	0.21098729E-05			3		
-0.13216421E-08	-0.11847838E-11	0.35352250E+05	0.11556202E+02				4		
C2H5	C	2H	5	G	0300.00	3000.00	1	!28	
0.42878814E+01	0.12433893E-01	-0.44139119E-05	0.70654102E-09	-0.42035136E-13			2		
0.12056455E+05	0.84602583E+00	0.43058580E+01	-0.41833638E-02	0.49707270E-04			3		
-0.59905874E-07	0.23048478E-10	0.12841714E+05	0.47100236E+01				4		
C2H6	C	2H	6	G	0300.00	3000.00	1	!29	
0.48259382E+01	0.13840429E-01	-0.45572588E-05	0.67249672E-09	-0.35981614E-13			2		
-0.12717793E+05	-0.52395067E+01	0.14625387E+01	0.15494667E-01	0.57805073E-05			3		
-0.12578319E-07	0.45862671E-11	-0.11239176E+05	0.14432295E+02				4		
C2H4	C	2H	4	G	0300.00	3000.00	1	!30	
0.35284188E+01	0.11485184E-01	-0.44183853E-05	0.78446005E-09	-0.52668485E-13			2		
0.44282886E+04	0.22303891E+01	-0.86148798E+00	0.27961628E-01	-0.33886772E-04			3		
0.27851522E-07	-0.97378789E-11	0.55730459E+04	0.24211487E+02				4		
C3H	C	3H	1	G	0300.00	3000.00	1	!31	
0.34671283E+01	0.62969122E-02	-0.22708676E-05	0.36749291E-09	-0.22034692E-13			2		
0.80801495E+05	0.53527629E+01	0.24726647E+01	0.85316627E-02	-0.63505996E-05			3		
0.56681332E-08	-0.24832298E-11	0.81205573E+05	0.10875808E+02				4		
c-C3H2	C	3H	2	G	0300.00	3000.00	1	!32	
0.62476406E+01	0.56755154E-02	-0.19541329E-05	0.31686787E-09	-0.19722328E-13			2		
0.54930960E+05	-0.96791278E+01	0.36613541E+01	0.89364130E-02	0.35404269E-05			3		
-0.11072967E-07	0.52009416E-11	0.55858605E+05	0.46695742E+01				4		
C3H2O	C	3H	2O	1	G	0300.00	3000.00	1	!33
0.73427625E+01	0.12067202E-01	-0.55529699E-05	0.11293460E-08	-0.83762953E-13			2		
0.10395715E+05	-0.10092804E+02	0.16316510E+01	0.27150964E-01	-0.19877387E-04			3		
0.69551387E-08	-0.95779851E-12	0.12058104E+05	0.19713200E+02				4		

C3H3	C	3H	3	G	0300.00	3000.00	1	134
0.66416953E+01	0.80859651E-02	-0.28479238E-05	0.45353447E-09	-0.26888535E-13			2	
0.38979395E+05	-0.10400071E+02	0.18283782E+01	0.23784171E-01	-0.21923663E-04			3	
0.10007755E-07	-0.13902579E-11	0.40186308E+05	0.13844912E+02				4	
a-C3H4	C	3H	4	G	0300.00	3000.00	1	135
0.63168722E+01	0.11133728E-01	-0.39629378E-05	0.63564238E-09	-0.37875540E-13			2	
0.20117495E+05	-0.10995766E+02	0.26130445E+01	0.12122575E-01	0.18539880E-04			3	
-0.34525149E-07	0.15335079E-10	0.21541567E+05	0.10226139E+02				4	
p-C3H4	C	3H	4	G	0300.00	3000.00	1	136
0.60252400E+01	0.11336542E-01	-0.40223391E-05	0.64376063E-09	-0.38299635E-13			2	
0.19620942E+05	-0.86043785E+01	0.26803869E+01	0.15799651E-01	0.25070596E-05			3	
-0.13657623E-07	0.66154285E-11	0.20802374E+05	0.98769351E+01				4	
c-C3H4	C	3H	4	G	0300.00	3000.00	1	137
0.66999931E+01	0.10357372E-01	-0.34551167E-05	0.50652949E-09	-0.26682276E-13			2	
0.30199051E+05	-0.13378770E+02	0.24621047E-01	0.23197215E-01	0.18474357E-05			3	
-0.15927593E-07	0.86846155E-11	0.32334137E+05	0.22729762E+02				4	
a-C3H5	C	3H	5	G	0300.00	3000.00	1	138
0.96515390E+01	0.80755960E-02	-0.79654240E-06	0.46506960E-09	0.86032810E-13			2	
0.15300955E+05	-0.28378480E+02	0.22764860E+01	0.19855640E-01	0.11238421E-05			3	
-0.10145757E-07	0.34413420E-11	0.17894960E+05	0.12214139E+02				4	
(1)-C3H5	C	3H	5	G	0300.00	3000.00	1	139
0.92097640E+01	0.78714120E-02	-0.77245220E-06	0.44973570E-09	0.83772720E-13			2	
0.28539670E+05	-0.23834440E+02	0.31618630E+01	0.15180997E-01	0.27226590E-05			3	
-0.51771120E-08	0.54352860E-13	0.30955470E+05	0.10468980E+02				4	
(2)-C3H5	C	3H	5	G	0300.00	3000.00	1	140
0.91010180E+01	0.79641670E-02	-0.78849450E-06	0.45620360E-09	0.85292120E-13			2	
0.26706800E+05	-0.23016340E+02	0.33858110E+01	0.14045337E-01	0.32041270E-05			3	
-0.38241200E-08	0.90537420E-12	0.29090660E+05	0.97557340E+01				4	
C3H6	C	3H	6	G	0300.00	3000.00	1	141
0.67213974E+01	0.14931757E-01	-0.49652353E-05	0.72510753E-09	-0.38001476E-13			2	
-0.92453149E+03	-0.12155617E+02	0.14575157E+01	0.21142263E-01	0.40468012E-05			3	
-0.16319003E-07	0.70475153E-11	0.10740208E+04	0.17399460E+02				4	
n-C3H7	C	3H	7	G	0300.00	3000.00	1	142
0.77026987E+01	0.16044203E-01	-0.52833220E-05	0.76298590E-09	-0.39392284E-13			2	
0.82984336E+04	-0.15480180E+02	0.10515518E+01	0.25991980E-01	0.23800540E-05			3	
-0.19609569E-07	0.93732470E-11	0.10631863E+05	0.21122559E+02				4	
i-C3H7	C	3H	7	G	0300.00	3000.00	1	143
0.65294638E+01	0.17193288E-01	-0.57153220E-05	0.83408080E-09	-0.43663532E-13			2	
0.77179102E+04	-0.91399021E+01	0.14461584E+01	0.20988975E-01	0.77172672E-05			3	
-0.18481391E-07	0.71269024E-11	0.98206094E+04	0.20108200E+02				4	
C3H8	C	3H	8	G	0300.00	3000.00	1	144
0.75252171E+01	0.18890340E-01	-0.62839244E-05	0.91793728E-09	-0.48124099E-13			2	
-0.16464547E+05	-0.17843903E+02	0.89692080E+00	0.26689861E-01	0.54314251E-05			3	
-0.21260007E-07	0.92433301E-11	-0.13954918E+05	0.19355331E+02				4	
C	C	1	G	0300.00	3000.00	1	145	
0.26055830E+01	-0.19593434E-03	0.10673722E-06	-0.16423940E-10	0.81870580E-15			2	
0.85411742E+05	0.41923868E+01	0.25542395E+01	-0.32153772E-03	0.73379223E-06			3	
-0.73223487E-09	0.26652144E-12	0.85442681E+05	0.45313085E+01				4	
C4H	C	4H	1	G	0300.00	3000.00	1	146
0.62428318E+01	0.61936825E-02	-0.20859315E-05	0.30822034E-09	-0.16364825E-13			2	
0.94300187E+05	-0.72108059E+01	0.50232468E+01	0.70923753E-02	0.60737619E-08			3	
-0.22757522E-08	0.80869941E-12	0.94858125E+05	-0.69425940E-01				4	
C4H2	C	4H	2	G	0300.00	3000.00	1	147
0.86670035E+01	0.67166371E-02	-0.23544995E-05	0.37383079E-09	-0.22118914E-13			2	
0.52878439E+05	-0.21114205E+02	0.39518508E+00	0.51955813E-01	0.91786616E-04			3	
0.80523929E-07	0.26917088E-10	0.54473214E+05	0.20969101E+02				4	
n-C4H3	C	4H	3	G	0300.00	3000.00	1	148
0.10752738E+02	0.53811530E-02	-0.55496370E-06	-0.30522660E-09	0.57617400E-13			2	
0.58814190E+05	-0.31630250E+02	0.41538810E+01	0.17262870E-01	-0.23893740E-06			3	
-0.10187000E-07	0.43405040E-11	0.60980700E+05	0.41365060E+01				4	
i-C4H3	C	4H	3	G	0300.00	3000.00	1	149
0.84874201E+01	0.86908937E-02	-0.28544437E-05	0.41200798E-09	-0.21301093E-13			2	
0.54044069E+05	-0.19018509E+02	0.35539713E+01	0.19461986E-01	-0.48102484E-05			3	
-0.97301225E-08	0.62390535E-11	0.55527377E+05	0.70829868E+01				4	
C4H4	C	4H	4	G	0300.00	3000.00	1	150
0.88921490E+01	0.10908850E-01	-0.35949597E-05	0.51934190E-09	-0.26808921E-13			2	
0.29966522E+05	-0.21726944E+02	0.21403370E+01	0.24605047E-01	0.36391657E-05			3	
-0.15304014E-07	0.88964608E-11	0.32056170E+05	0.14282477E+02				4	

(1,2)-C4H5 C 4H 5 G 0300.00 3000.00 1 !51  
0.40734210E+01 0.24907370E-01-0.13229540E-04 0.34159060E-08-0.34874460E-12 2  
0.33975420E+05 0.43252930E+01-0.19509230E+01 0.53281440E-01-0.65306770E-04 3  
0.46994220E-07-0.14204880E-10 0.35048460E+05 0.32542460E+02 4

(1,3)-C4H5 C 4H 5 G 0300.00 3000.00 1 !52  
0.72559180E+01 0.17141310E-01-0.74350450E-05 0.16410520E-08-0.15360780E-12 2  
0.40227410E+05-0.12422830E+02-0.20329280E+01 0.53630530E-01-0.63382690E-04 3  
0.40641440E-07-0.10398020E-10 0.42219650E+05 0.32787830E+02 4

i-C4H5 C 4H 5 G 0300.00 3000.00 1 !53  
0.72559180E+01 0.17141310E-01-0.74350450E-05 0.16410520E-08-0.15360780E-12 2  
0.36339860E+05-0.13420580E+02 0.10251400E+02-0.25627670E-01 0.10715090E-03 3  
-0.11090190E-06 0.37550050E-10 0.37128550E+05-0.20574530E+02 4

(1,2)-C4H6 C 4H 6 G 0300.00 3000.00 1 !54  
0.17815570E+02-0.42575020E-02 0.10511850E-04-0.44738440E-08 0.58481380E-12 2  
0.12673420E+05-0.69826620E+02 0.10234670E+01 0.34959190E-01-0.22009050E-04 3  
0.69422720E-08-0.78791870E-12 0.18117990E+05 0.19750660E+02 4

(1,3)-C4H6 C 4H 6 G 0300.00 3000.00 1 !55  
0.71309430E+01 0.20640080E-01-0.93239060E-05 0.21473070E-08-0.20613610E-12 2  
0.96126540E+04-0.14172220E+02-0.25309000E+01 0.53879690E-01-0.51739330E-04 3  
0.25107200E-07-0.43247260E-11 0.11876910E+05 0.33913880E+02 4

c-C4H6 C 4H 6 G 0300.00 3000.00 1 !56  
0.77061882E+01 0.15477240E-01-0.22161657E-05-0.17662189E-08 0.57283106E-12 2  
0.25267377E+05-0.15592457E+02-0.19918253E+02 0.17644100E+00-0.35904226E-03 3  
0.33266232E-06-0.11036895E-09 0.29933167E+05 0.10893895E+03 4

c-C4H6O C 4H 6O 1 G 0300.00 3000.00 1 !57  
0.81249151E+01 0.22126706E-01-0.94601701E-05 0.18463787E-08-0.13361886E-12 2  
-0.16010285E+05-0.12988613E+02 0.65807557E+00 0.45671389E-01-0.39022765E-04 3  
0.19641071E-07-0.44435727E-11-0.14048275E+05 0.24973042E+02 4

C6H2 C 6H 2 G 0300.00 3000.00 1 !58  
0.12532801E+02 0.87766321E-02-0.31329616E-05 0.50371820E-09-0.30071921E-13 2  
0.79784338E+05-0.38858580E+02-0.54109216E+00 0.74532628E-01-0.13578252E-03 3  
0.12226630E-06-0.41825207E-10 0.82115132E+05 0.21882710E+02 4

C8H2 C 8H 2 G 0300.00 3000.00 1 !59  
0.17007524E+02 0.93656848E-02-0.30485718E-05 0.47653534E-09-0.29169032E-13 2  
0.10628021E+06-0.59224564E+02 0.12470437E+01 0.78392526E-01-0.12416148E-03 3  
0.98381697E-07-0.30063943E-10 0.10942891E+06 0.16048227E+02 4

C6H3 C 6H 3 G 0300.00 3000.00 1 !60  
0.12761181E+02 0.10385573E-01-0.34791929E-05 0.51097326E-09-0.26909651E-13 2  
0.74777062E+05-0.38917450E+02 0.50070896E+01 0.26928518E-01-0.59198655E-05 3  
-0.15272335E-07 0.94083101E-11 0.77132000E+05 0.22256212E+01 4

!l-C6H4 C 6H 4 G 0300.00 3000.00 1 !61  
! 0.17183117E+02 0.66487658E-02-0.12416263E-05 0.14697448E-09-0.91398013E-14 2  
! 0.55076954E+05-0.64435183E+02 0.19323139E+01 0.39032183E-01-0.69227109E-05 3  
! -0.27093357E-07 0.15730252E-10 0.59691948E+05 0.16516023E+02 4

!C6H4 1,5- trans A02/05C 6.H 4. 0. 0.G 200.000 6000.000 B 76.09596 1  
l-C6H4 C 6H 4 G 0300.00 3000.00 1 ! Burcat 2009  
1.22328906E+01 1.36328237E-02-4.80871703E-06 7.66968774E-10-4.55328106E-14 2  
5.80208413E+04-3.69903232E+01 2.21633052E-01 5.81529280E-02-7.13934059E-05 3  
4.76725943E-08-1.28753162E-11 6.08064933E+04 2.23249817E+01 6.29146636E+04 4

C6H5 C 6H 5 G 0300.00 3000.00 1 !62  
0.11433509E+02 0.17014805E-01-0.58358992E-05 0.88020347E-09-0.47983644E-13 2  
0.34541625E+05-0.38578339E+02-0.22878075E+01 0.42416330E-01-0.17666744E-05 3  
-0.31422520E-07 0.16505464E-10 0.38870789E+05 0.35398270E+02 4

C6H5O C 6H 5O 1 G 0300.00 3000.00 1 !63  
0.13833984E+02 0.17618403E-01-0.60696257E-05 0.91988173E-09-0.50449181E-13 2  
-0.69212549E+03-0.50392990E+02-0.18219433E+01 0.48122510E-01-0.46792302E-05 3  
-0.34018594E-07 0.18649637E-10 0.42429180E+04 0.33526199E+02 4

C6H5OH C 6H 6O 1 G 0300.00 3000.00 1 !64  
0.14943568E+02 0.18317845E-01-0.61606479E-05 0.91048524E-09-0.48410806E-13 2  
-0.18386828E+05-0.56096741E+02-0.16677656E+01 0.52091170E-01-0.67895007E-05 3  
-0.36257116E-07 0.20586241E-10-0.13287539E+05 0.32421951E+02 4

C6H6 C 6H 6 G 0300.00 3000.00 1 !65  
0.12910740E+02 0.17232966E-01-0.50242106E-05 0.58934968E-09-0.19475212E-13 2  
0.36645117E+04-0.50026993E+02-0.31380119E+01 0.47231030E-01-0.29622079E-05 3  
-0.32628190E-07 0.17186919E-10 0.88900312E+04 0.36575729E+02 4

c-C5H6 C 5H 6 G 0300.00 3000.00 1 !66  
0.99757848E+01 0.18905543E-01-0.68411461E-05 0.11099340E-08-0.66680236E-13 2  
0.11081693E+05-0.32209454E+02 0.86108957E+00 0.14804031E-01 0.72108895E-04 3

```

-0.11338055E-06 0.48689972E-10 0.14801755E+05 0.21353453E+02 4
C5H5 C 5H 5 G 0300.00 3000.00 1 !67
0.10844072E+02 0.15392831E-01-0.55630422E-05 0.90189440E-09-0.54156619E-13 2
0.26950886E+05-0.35254983E+02-0.95902849E+00 0.31396777E-01 0.26724050E-04 3
-0.68942183E-07 0.33301983E-10 0.30779441E+05 0.29072780E+02 4
!C5H5O C 5H 5O 1 G 0300.00 3000.00 1 !68
! 0.12711510E+02 0.16650171E-01-0.60741189E-05 0.99090150E-09-0.59758183E-13 2
! 0.66172961E+04-0.43161680E+02 0.45438248E-01 0.33871750E-01 0.25637288E-04 3
! -0.67844135E-07 0.32508364E-10 0.10797244E+05 0.26058142E+02 4
C5H5O C 5H 5O 1 G 300.000 3000.000 1 !2,4-c-C5H5O, Burcat 2009
0.85405312E+01 0.22989510E-01-0.95437563E-05 0.17061612E-08-0.97459360E-13 2
0.22263699E+05-0.20818825E+02-0.30777600E+01 0.52581679E-01-0.28856513E-04 3
-0.33885479E-08 0.63361399E-11 0.25510455E+05 0.39591522E+02 0.26570048E+05 4
C5H7 C 5H 7 G 200.000 6000.000 1 ! C5H7 CYCLO-1-PENTEN-1-YL
RADICAL, Burcat 2009
9.74013709E+00 2.15079576E-02-7.71169114E-06 1.24352828E-09-7.43887470E-14 2
1.56355223E+04-2.89664925E+01 2.31203194E+00 7.01023600E-03 9.35725543E-05 3
-1.33744658E-07 5.55553794E-11 1.91721662E+04 1.72892593E+01 2.07617132E+04 4
l-C5H7 5C 5H 7 G 200.000 6000.000 1 ! C5H7 1,4-Pentadiene-3-yl
H2C=CH-*CH=CH2, Burcat 2009
1.01206141E+01 2.19623708E-02-8.13808356E-06 1.32677709E-09-7.97014062E-14 2
1.97304588E+04-2.73862410E+01 2.36470149E+00 2.39388874E-02 3.85164588E-05 3
-7.07659775E-08 3.11379069E-11 2.27262660E+04 1.71124336E+01 2.47104544E+04 4
C5H5OH C 5H 6O 1 G 200.000 6000.000 1 ! 2,4-C5H5OH, Burcat 2009
0.12073957E+02 0.19167781E-01-0.69148807E-05 0.11197648E-08-0.67186779E-13 2
-0.47916482E+04-0.40662174E+02 0.15607391E+01 0.22274522E-01 0.57195791E-04 3
-0.99408942E-07 0.43757325E-10-0.83475005E+03 0.19351929E+02 0.95014619E+03 4
!C5H4O C 5H 4O 1 G 0300.00 3000.00 1 !69
! 0.78759394E+01 0.21847971E-01-0.97307748E-05 0.19727830E-08-0.14729530E-12 2
! -0.22396951E+04-0.19478951E+02-0.30239186E+01 0.52338127E-01-0.44466007E-04 3
! 0.22263462E-07-0.52930564E-11 0.94996960E+03 0.37214970E+02 4
C5H4O C 5H 4O 1 G 200.000 6000.000 1 !Burcat 2009
1.00806824E+01 1.61143465E-02-5.83314509E-06 9.46759320E-10-5.68972206E-14 2
1.94364771E+03-2.94521623E+01 2.64576497E-01 3.34873827E-02 1.67738470E-06 3
-2.96207455E-08 1.54431476E-11 5.11159287E+03 2.35409513E+01 6.64245999E+03 4
!C5H4OH C 5H 5O 1 G 0300.00 3000.00 1 !70
! 1.33741248E+01 1.51996469E-02-5.45685046E-06 8.80944866E-10-5.27493258E-14 2
! 2.20358027E+03-4.59569069E+01-1.28398054E+00 4.90298511E-02-1.35844414E-05 3
! -2.92983743E-08 1.90820619E-11 6.37364803E+03 3.08073591E+01 4
C5H4OH C 5H 5O 1 G 200.000 6000.000 1 !Burcat 2009
1.33741248E+01 1.51996469E-02-5.45685046E-06 8.80944866E-10-5.27493258E-14 2
2.20358027E+03-4.59569069E+01-1.28398054E+00 4.90298511E-02-1.35844414E-05 3
-2.92983743E-08 1.90820619E-11 6.37364803E+03 3.08073591E+01 8.00114499E+03 4
l-C5H5 C 5H 5 G 0300.00 3000.00 1 !71
0.94095519E+01 0.13173708E-01-0.40061435E-05 0.59642775E-09-0.35402340E-13 2
0.43967887E+05-0.21271166E+02 0.22059680E+01 0.39193876E-01-0.40875017E-04 3
0.25229634E-07-0.65871791E-11 0.45603065E+05 0.14330572E+02 4
l-C5H6 C 5H 6 G 0300.00 3000.00 1 !72
0.18941353E+02 0.85102411E-02-0.14014643E-05 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
0.23852123E+05-0.77403470E+02-0.56457147E+00 0.48115796E-01-0.23131123E-04 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.30647513E+05 0.28139042E+02 4
l-C5H4 C 5H 4 G 0300.00 3000.00 1 !73
0.91465524E+01 0.12847056E-01-0.32463853E-05 0.39700433E-09-0.19573305E-13 2
0.48925483E+05-0.20999841E+02 0.17646776E+01 0.45425568E-01-0.58400827E-04 3
0.43937642E-07-0.13555336E-10 0.50224909E+05 0.13861447E+02 4
l-C5H3 C 5H 3 G 0300.00 3000.00 1 !74
0.10296658E+02 0.10470124E-01-0.37746103E-05 0.61077326E-09-0.36621089E-13 2
0.63439389E+05-0.27338507E+02 0.15946538E+01 0.43378369E-01-0.56253789E-04 3
0.41304029E-07-0.12456939E-10 0.65491079E+05 0.15644812E+02 4
l-C5H2 C 5H 2 G 0300.00 3000.00 1 !75
0.11329175E+02 0.74240565E-02-0.26281887E-05 0.40825410E-09-0.23013326E-13 2
0.78787062E+05-0.36184340E+02 0.30623217E+01 0.27099982E-01-0.10091697E-04 3
-0.12727451E-07 0.91672191E-11 0.81149687E+05 0.70842413E+01 4
!c-C6H4 C 6H 4 G 0300.00 3000.00 1 !76
! 0.10582770E+02 0.15914908E-01-0.58202018E-05 0.95108725E-09-0.57425956E-13 2
! 0.52834650E+05-0.32571269E+02 0.28042240E+00 0.26170563E-01 0.29996638E-04 3

```

!-0.63979566E-07 0.29103081E-10 0.56470786E+05 0.24784179E+02 4

!1,2-C6H4 BENZYNE A02/05C 6.H 4. 0. 0.G 200.000 6000.000 B 76.09596 1  
c-C6H4 C 6H 4 G 0300.00 3000.00 1 !  
1.05707063E+01 1.56860613E-02-5.68267148E-06 9.22956737E-10-5.54966417E-14 2  
5.04976657E+04-3.32563927E+01 7.21604591E-01 2.47976151E-02 3.16372209E-05 3  
-6.53230986E-08 2.96082142E-11 5.39797980E+04 2.16733825E+01 5.54615216E+04 4

(1,2)-C6H6 C 6H 6 G 0300.00 3000.00 1 !77  
0.13411768E+02 0.14720221E-01-0.50817705E-05 0.79886354E-09-0.46950844E-13 2  
0.43917676E+05-0.41652032E+02 0.77929707E+00 0.54372126E-01-0.47873814E-04 3  
0.16187164E-07 0.33735744E-12 0.47064288E+05 0.22128592E+02 4

(1,5)-C6H6 C 6H 6 G 0300.00 3000.00 1 !78  
0.13411768E+02 0.14720221E-01-0.50817705E-05 0.79886354E-09-0.46950844E-13 2  
0.44417676E+05-0.41652032E+02 0.77929707E+00 0.54372126E-01-0.47873814E-04 3  
0.16187164E-07 0.33735744E-12 0.47564288E+05 0.22128592E+02 4

(1,3)-C6H6 C 6H 6 G 0300.00 3000.00 1 !79  
0.13411768E+02 0.14720221E-01-0.50817705E-05 0.79886354E-09-0.46950844E-13 2  
0.34835236E+05-0.42652032E+02 0.77929707E+00 0.54372126E-01-0.47873814E-04 3  
0.16187164E-07 0.33735744E-12 0.37981848E+05 0.21128592E+02 4

(1,5)-C6H5 C 6H 5 G 0300.00 3000.00 1 !80  
0.13411768E+02 0.14720221E-01-0.50817705E-05 0.79886354E-09-0.46950844E-13 2  
0.59503716E+05-0.42652032E+02 0.77929707E+00 0.54372126E-01-0.47873814E-04 3  
0.16187164E-07 0.33735744E-12 0.62650312E+05 0.21128592E+02 4

(1,3)-C6H5 C 6H 5 G 0300.00 3000.00 1 !81  
0.13411768E+02 0.14720221E-01-0.50817705E-05 0.79886354E-09-0.46950844E-13 2  
0.66050312E+05-0.41652032E+02 0.77929707E+00 0.54372126E-01-0.47873814E-04 3  
0.16187164E-07 0.33735744E-12 0.68596908E+05 0.22128592E+02 4

c-C6H7 C 6H 7 G 0300.00 3000.00 1 !82  
0.12801758E+02 0.21924749E-01-0.79713001E-05 0.12972935E-08-0.78100416E-13 2  
0.17889539E+05-0.45804341E+02-0.10303140E+00 0.34393354E-01 0.39788466E-04 3  
-0.85116612E-07 0.39012224E-10 0.22425515E+05 0.26022350E+02 4

l-C6H7 C 6H 7 G 0300.00 3000.00 1 !83  
0.13532274E+02 0.21389740E-01-0.86673463E-05 0.16190540E-08-0.11331597E-12 2  
0.40693867E+05-0.43202858E+02-0.29128010E+01 0.75948097E-01-0.81558552E-04 3  
0.48383356E-07-0.12099709E-10 0.44863027E+05 0.39691467E+02 4

(1,2,4,5)-C6H6 C 6H 6 G 0300.00 3000.00 1 !84  
0.13411768E+02 0.14720221E-01-0.50817705E-05 0.79886354E-09-0.46950844E-13 2  
0.42134058E+05-0.42652032E+02 0.77929707E+00 0.54372126E-01-0.47873814E-04 3  
0.16187164E-07 0.33735744E-12 0.45280670E+05 0.21128592E+02 4

f-C6H6 C 6H 6 G 0300.00 3000.00 1 !85  
0.13411768E+02 0.14720221E-01-0.50817705E-05 0.79886354E-09-0.46950844E-13 2  
0.20846783E+05-0.46451032E+02 0.77929707E+00 0.54372126E-01-0.47873814E-04 3  
0.16187164E-07 0.33735744E-12 0.23993395E+05 0.17329458E+02 4

m-C6H6 C 6H 6 G 0300.00 3000.00 1 !86  
0.13411768E+02 0.14720221E-01-0.50817705E-05 0.79886354E-09-0.46950844E-13 2  
0.34835236E+05-0.46451032E+02 0.77929707E+00 0.54372126E-01-0.47873814E-04 3  
0.16187164E-07 0.33735744E-12 0.37981848E+05 0.17329458E+02 4

C4H2O C 4H 2O 1 G 0300.00 3000.00 1 !87  
0.10268878E+02 0.48961640E-02-0.48850800E-06-0.27085660E-09 0.51070130E-13 2  
0.23469020E+05-0.28159850E+02 0.48109710E+01 0.13139988E-01 0.98650730E-06 3  
-0.61207200E-08 0.16400028E-11 0.25458030E+05 0.21134240E+01 4

c-C6H8 C 6H 8 G 0300.00 3000.00 1 !88  
0.11779870E+02 0.25519980E-01-0.92666947E-05 0.15068122E-08-0.90658701E-13 2  
0.65486686E+04-0.41618805E+02 0.17265319E+01 0.14887612E-01 0.94809230E-04 3  
-0.14083394E-06 0.58859873E-10 0.11021297E+05 0.19130886E+02 4

(2)-C4H6 C 4H 6 G 0300.00 3000.00 1 !89  
0.80465832E+01 0.16485251E-01-0.55222272E-05 0.81235929E-09-0.42950784E-13 2  
0.13701305E+05-0.18017740E+02 0.31971083E+01 0.20255916E-01 0.65101922E-05 3  
-0.16584423E-07 0.64002822E-11 0.15715203E+05 0.99088230E+01 4

(1)-C4H6 C 4H 6 G 0300.00 3000.00 1 !90  
0.80465832E+01 0.16485251E-01-0.55222272E-05 0.81235929E-09-0.42950784E-13 2  
0.16201305E+05-0.18017740E+02 0.31971083E+01 0.20255916E-01 0.65101922E-05 3  
-0.16584423E-07 0.64002822E-11 0.18215203E+05 0.99088230E+01 4

C2H3CO C 3H 3O 1 G 0300.00 3000.00 1 !91  
6.90703955E+00 1.02341927E-02-3.65649593E-06 5.87914100E-10-3.51359226E-14 2  
7.62708561E+03-7.29856114E+00 4.11237192E+00 5.05829116E-03 3.17832265E-05 3  
-4.55489258E-08 1.86325507E-11 8.99713585E+03 1.01743843E+01 4

C2H3CHO C 3H 4O 1 G 0300.00 3000.00 1 !92

0.48353180E+01	0.19772601E-01	0.10426628E-04	0.26525803E-08	0.26278207E-12	2	
-0.11557837E+05	0.18853144E+01	0.11529584E+01	0.28040214E-01	0.15072153E-04	3	
0.15905842E-08	0.84930371E-12	0.10417694E+05	0.21453279E+02		4	
c-C3H5O	C	3H	5O	1	G	0300.00 3000.00
0.91206991E+01	0.12196117E-01	0.42929777E-05	0.12616892E-08	0.15705367E-12	2	! 93
0.91765012E+04	0.22071447E+02	0.70599393E+00	0.25629797E-01	0.71080411E-05	3	
-0.29693495E-07	0.14360721E-10	0.11909268E+05	0.23610039E+02		4	
c-C3H6O	C	3H	6O	1	G	0300.00 3000.00
0.86900558E+01	0.16020987E-01	0.53971753E-05	0.79941542E-09	0.42656366E-13	2	! 94
-0.15420691E+05	0.22485016E+02	0.48733836E+00	0.28519690E-01	0.30096162E-05	3	
-0.22652642E-07	0.10706728E-10	0.12556434E+05	0.22605270E+02		4	
C3H6OH	C	3H	7O	1	G	0300.00 3000.00
0.87109009E+01	0.20803801E-01	0.73841230E-05	0.11817484E-08	0.70349614E-13	2	! 95
-0.13443662E+05	0.18900965E+02	0.52779942E+01	0.80866061E-03	0.82154818E-04	3	
-0.10848818E-06	0.43488690E-10	0.11153823E+05	0.57052684E+01		4	
CH3CHO	C	2H	4O	1	G	0300.00 3000.00
0.54041108E+01	0.11723059E-01	0.42263137E-05	0.68372451E-09	0.40984863E-13	2	! 96
-0.22593122E+05	0.34807917E+01	0.47294595E+01	0.31932858E-02	0.47534921E-04	3	
-0.57458611E-07	0.21931112E-10	0.21572878E+05	0.41030159E+01		4	
c-C2H3O	C	2H	3O	1	G	200.000 6000.000
5.60158035E+00	9.17613962E-03	3.28028902E-06	5.27903888E-10	3.15362241E-14	2	! Burcat 2005
1.71446252E+04	5.47228512E+00	3.58349017E+00	6.02275805E-03	6.32426867E-05	3	
-8.18540707E-08	3.30444505E-11	1.85681353E+04	9.59725926E+00	1.97814471E+04	4	
C3H5CHO	C	4H	6O	1	G	0300.00 3000.00
0.81249151E+01	0.22126706E-01	0.94601701E-05	0.18463787E-08	0.13361886E-12	2	! 98
-0.28950586E+04	0.12988613E+02	0.65807557E+00	0.45671389E-01	0.39022765E-04	3	
0.19641071E-07	0.44435727E-11	0.93304871E+03	0.24973042E+02		4	
C4H4O	C	4H	4O	1	G	0300.00 3000.00
0.16174722E+01	0.37716053E-01	0.23935409E-04	0.72674178E-08	0.84449082E-12	2	! 99
0.17129492E+04	0.13399043E+02	0.33123374E+01	0.54107033E-01	0.48252157E-04	3	
0.26132914E-07	0.68544311E-11	0.30042001E+04	0.38434387E+02		4	
CH3COCH3	C	3H	6O	1	G	0300.00 3000.00
0.72975991E+01	0.17566207E-01	0.63170456E-05	0.10203086E-08	0.61094016E-13	2	! 100
-0.29817680E+05	0.12756981E+02	0.55557943E+01	0.28365428E-02	0.70568945E-04	3	
-0.87810488E-07	0.34028266E-10	0.28113337E+05	0.23226600E+01		4	
C2H5CHO	C	3H	6O	1	G	0300.00 3000.00
0.33137982E+01	0.26619606E-01	0.10475596E-04	0.18815334E-08	0.12761310E-12	2	! 101
-0.25459603E+05	0.96608447E+01	0.76044596E+01	0.86403564E-02	0.73930097E-04	3	
-0.79687398E-07	0.28004927E-10	0.25489789E+05	0.67643691E+01		4	
C2H5CO	C	3H	5O	1	G	0300.00 3000.00
0.30445698E+01	0.23236429E-01	0.86317936E-05	0.14799550E-08	0.96860829E-13	2	! 102
-0.61787211E+04	0.13122302E+02	0.67368294E+01	0.26945299E-02	0.49927017E-04	3	
-0.50025808E-07	0.15011503E-10	0.65703366E+04	0.23398732E+01		4	
C2H4CHO	C	3H	5O	1	G	0300.00 3000.00
0.30445698E+01	0.23236429E-01	0.86317936E-05	0.14799550E-08	0.96860829E-13	2	! 103
-0.18787211E+04	0.13122302E+02	0.67368294E+01	0.26945299E-02	0.49927017E-04	3	
-0.50025808E-07	0.15011503E-10	0.28703366E+04	0.23398732E+01		4	
CH3COCH2	C	3H	5O	1	G	0300.00 3000.00
0.72554278E+01	0.15458520E-01	0.55798138E-05	0.90356727E-09	0.54203987E-13	2	! 104
-0.52833268E+04	0.11180177E+02	0.39944373E+01	0.40814746E-02	0.52034636E-04	3	
-0.70009530E-07	0.27882479E-10	0.33976925E+04	0.10569296E+02		4	
C5H	C	5H	1	G	0300.00 3000.00	! 105
0.86957493E+01	0.60543008E-02	0.20160105E-05	0.28928926E-09	0.14700995E-13	2	
0.90310687E+05	0.21029110E+02	0.16348248E+01	0.25095381E-01	0.12066364E-04	3	
-0.10465111E-07	0.88099883E-11	0.92124875E+05	0.15135100E+02		4	
1-C3H2	C	3H	2	G	0300.00 3000.00	! 158
0.62476406E+01	0.56755154E-02	0.19541329E-05	0.31686787E-09	0.19722328E-13	2	
0.70900772E+05	0.63712327E+01	0.36613541E+01	0.89364130E-02	0.35404269E-05	3	
-0.11072967E-07	0.52009416E-11	0.71828416E+05	0.79774693E+01		4	
C2	C	2	G	0300.00 3000.00	! 164	
0.37913706E+01	0.51650473E-03	0.25486960E-07	0.82263554E-11	0.10086168E-14	2	
0.99023059E+05	0.28151802E+01	0.86470550E+00	0.39353120E-01	0.11981818E-03	3	
0.13908103E-06	0.55205503E-10	0.98731303E+05	0.11530141E+02		4	
CH2CHO	C	2H	3O	1	G	0300.00 3000.00
0.59756699E+01	0.81305914E-02	0.27436245E-05	0.40703041E-09	0.21760171E-13	2	! 165
0.49032178E+03	0.50320879E+01	0.34090624E+01	0.10738574E-01	0.18914925E-05	3	
-0.71585831E-08	0.28673851E-11	0.15214766E+04	0.95714535E+01		4	
CH3CO	C	2H	3O	1	G	200.000 6000.000
					1	! Burcat 2005

0.53137165E+01	0.91737793E-02	0.33220386E-05	0.53947456E-09	0.32452368E-13	2
-0.36450414E+04	-0.16757558E+01	0.40358705E+01	0.87729487E-03	0.30710010E-04	3
-0.39247565E-07	0.15296869E-10	0.26820738E+04	0.78617682E+01		4
N2					
	N	2	G	0300.00	3000.00
2.95257637E+00	1.39690040E-03	-4.92631603E-07	7.86010195E-11	-4.60755204E-15	1
-9.23948688E+02	5.87188762E+00	3.53100528E+00	-1.23660988E-04	-5.02999433E-07	2
2.43530612E-09	-1.40881235E-12	-1.04697628E+03	2.96747038E+00		3
					4
Ar					
	Ar	1	G	300.000	5000.000
0.02500000E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	1
-0.07453750E+04	0.04366000E+02	0.02500000E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.07453750E+04	0.04366000E+02		3
					4
C2H5OH					
	C	2H	6O	1	G
0.65624365E+01	0.15204222E-01	-0.53896795E-05	0.86225011E-09	-0.51289787E-13	1
-0.31525621E+05	-0.94730202E+01	0.48586957E+01	-0.37401726E-02	0.69555378E-04	2
-0.88654796E-07	0.35168835E-10	-0.29996132E+05	0.48018545E+01	-0.28257829E+05	3
					4
C2H4OH					
	C	2H	5O	1	G
7.02824536E+00	1.20037746E-02	-4.21306455E-06	6.69471213E-10	-3.96371893E-14	1 ! Burcat 2005
-5.92493321E+03	-9.40355948E+00	4.47893092E+00	7.59782301E-03	2.81794908E-05	2
-4.26953487E-08	1.78878934E-11	-4.71446256E+03	6.38921206E+00	-2.86833500E+03	3
					4
CH3CHOH					
	C	2H	5O	1	G
6.35842302E+00	1.24356276E-02	-4.33096839E-06	6.84530381E-10	-4.03713238E-14	1 ! Burcat 2005
-9.37900432E+03	-6.05106112E+00	4.22283250E+00	5.12174798E-03	3.48386522E-05	2
-4.91943637E-08	2.01183723E-11	-8.20503939E+03	8.01675700E+00	-6.49827831E+03	3
					4
CH3CH2O					
	C	2H	5O	1	G
0.66889982E+01	0.13125676E-01	-0.47038840E-05	0.75858552E-09	-0.45413306E-13	1 ! Burcat 2005
-0.47457832E+04	-0.96983755E+01	0.43074268E+01	0.64147205E-02	0.31139714E-04	2
-0.43314083E-07	0.17276184E-10	-0.34027524E+04	0.59025837E+01	-0.16357022E+04	3
					4
c-C2H4O					
	C	2H	4O	1	G
0.54887641E+01	0.12046190E-01	-0.43336931E-05	0.70028311E-09	-0.41949088E-13	1
-0.91804251E+04	-0.70799605E+01	0.37590532E+01	-0.94412180E-02	0.80309721E-04	2
-0.10080788E-06	0.40039921E-10	-0.75608143E+04	0.78497475E+01		3
					4
CH2CHOH					
	L	8/89C	2H	4O	1
0.68220305E+01	0.11059739E-01	-0.39224574E-05	0.62778505E-09	-0.37355714E-13	1
-0.18038769E+05	-0.83716090E+01	0.30137746E+01	0.10203771E-01	0.25405637E-04	2
-0.42341002E-07	0.18267561E-10	-0.16497347E+05	0.13873511E+02		3
					4
p-C6H4O2					
	C	6H	4O	2	G
1.43886174E+01	1.81624210E-02	-6.69934678E-06	1.10097880E-09	-6.67372266E-14	1 ! Burcat, 2009
-2.12444054E+04	-5.02572901E+01	3.79867882E+00	2.51676569E-02	3.79846917E-05	2
-7.06777516E-08	3.06126573E-11	-1.72429606E+04	9.80455363E+00		3
					4
o-C6H4O2					
	C	6H	4O	2	G
0.53270822E+01	0.34800295E-01	-0.17912185E-04	0.42151602E-08	-0.38272182E-12	1 ! Sebbar et al., 2008
-0.13942550E+05	-0.64045805E+00	-0.14138210E+01	0.56124251E-01	-0.40379684E-04	2
0.12221919E-07	-0.50503406E-12	-0.12351687E+05	0.33195492E+02		3
					4
p-C6H6O2					
	C	6H	6O	2	G
0.10430464E+02	0.32984205E-01	-0.16485123E-04	0.38271830E-08	-0.34657739E-12	1 ! Kudchadker et al., 1979
-0.36617383E+05	-0.28733555E+02	-0.40082078E+01	0.86058475E-01	-0.90031754E-04	2
0.49368801E-07	-0.10977159E-10	-0.33459590E+05	0.42181416E+02		3
					4
o-C6H6O2					
	C	6H	6O	2	G
0.53527288E+01	0.34740306E-01	-0.17863080E-04	0.41983448E-08	-0.38067138E-12	1 ! Kudchadker et al., 1979
-0.36094152E+05	-0.79634112E+00	-0.10801622E+01	0.53985316E-01	-0.35696932E-04	2
0.79922504E-08	0.84716403E-12	-0.34533184E+05	0.31740816E+02		3
					4
p-C6H5O2					
	C	6H	5O	2	G
0.10430464E+02	0.32984205E-01	-0.16485123E-04	0.38271830E-08	-0.34657739E-12	1 ! McFerrin et al., 2008 - heat
-0.26266168E+05	-0.28733555E+02	-0.40082078E+01	0.86058475E-01	-0.90031754E-04	of reaction 2A, III level of theory
0.49368801E-07	-0.10977159E-10	-0.23108375E+05	0.42181416E+02		2
					3
					4
o-C6H5O2					
	C	6H	5O	2	G
0.64023900E+01	0.44310588E-01	-0.25671094E-04	0.67248482E-08	-0.66257595E-12	1 ! McFerrin et al., 2008 - heat
-0.26904174E+05	-0.95560732E+01	-0.44665256E+01	0.82954049E-01	-0.74964926E-04	of reaction 3A, III level of theory
0.33224399E-07	-0.56428304E-11	-0.24554541E+05	0.43939072E+02		2
					3
					4
C6H5OO					
	C	6H	5O	2	G
1.53210095E+01	1.90635836E-02	-6.90890063E-06	1.12266384E-09	-6.75533163E-14	1 ! Burcat 2009
1.01192586E+04	-5.54641890E+01	6.21315217E-01	3.87686270E-02	2.99476833E-05	2
-7.77124708E-08	3.69056482E-11	1.49950465E+04	2.49794441E+01	1.70318713E+04	3
					4
C6H4OH					
	C	6H	5O	1	G
0.35835009E+01	0.46079423E-01	-0.30264035E-04	0.97950892E-08	-0.12303073E-11	1 ! Group Additivity calculation
					for ΔH
					2 ! Cp same as phenol C6H5OH

-0.23343400E+05	0.40101900E+01	-0.52300572E+01	0.78865059E-01	-0.76951896E-04	3	
0.39913409E-07	-0.86328280E-11	-0.21409107E+05	0.47261589E+02		4	
C6H5CO	C	7H	50	1	G	0300.00 3000.00
0.17622308E+02	0.16097949E-01	-0.55804027E-05	0.87496123E-09	-0.51136800E-13	1	!106
0.46269011E+04	-0.67675312E+02	-0.24315751E+01	0.68883315E-01	-0.71578368E-04	2	
0.47745015E-07	-0.13654692E-10	0.11290687E+05	0.38843224E+02		3	
					4	
C7H8	C	7H	8		G	0300.00 3000.00
0.12940034E+02	0.26691287E-01	-0.96838505E-05	0.15738629E-08	-0.94663601E-13	1	!107
-0.69764908E+03	-0.46728785E+02	0.16152663E+01	0.21099438E-01	0.85366018E-04	2	
-0.13261066E-06	0.55956604E-10	0.40756300E+04	0.20282210E+02		3	
					4	
C7H7	C	7H	7		G	0300.00 3000.00
0.44194999E+01	0.44936005E-01	-0.25128857E-04	0.67524586E-08	-0.70487436E-12	1	!108
0.22388117E+05	0.59883118E-01	0.28736699E+01	0.19180268E-01	0.68807836E-04	2	
-0.91760405E-07	0.31172908E-10	0.23752270E+05	0.14393669E+02		3	
					4	
1-C7H7	C	7H	7		G	0300.00 3000.00
0.14859274E+02	0.20012869E-01	-0.65044005E-05	0.87259461E-09	-0.24558031E-13	1	!109
0.44566938E+05	-0.54048538E+02	-0.49989891E+00	0.70203640E-01	-0.69530965E-04	2	
0.36911000E-07	-0.78679745E-11	0.48398668E+05	0.23319450E+02		3	
					4	
C7H6O	C	7H	6O	1	G	0300.00 3000.00
0.13650737E+02	0.25680419E-01	-0.10466729E-04	0.19413430E-08	-0.13483792E-12	1	!112
-0.11019744E+05	-0.47965796E+02	-0.31627334E+01	0.66369245E-01	-0.34816353E-04	2	
-0.62999377E-08	0.85807101E-11	-0.61169349E+04	0.40231735E+02		3	
					4	
C8H8	C	8H	8		G	0300.00 3000.00
0.57468890E+01	0.48250760E-01	-0.25794920E-04	0.65860550E-08	-0.65297670E-12	1	!114
0.13434980E+05	-0.60621620E+01	0.11784510E+01	0.35972650E-01	0.63202020E-04	2	
-0.12341850E-06	0.57205890E-10	0.15406210E+05	0.22145280E+02		3	
					4	
C8H10	C	8H	10		G	200.000 6000.000
0.38789780E+01	0.58100590E-01	-0.31963800E-04	0.84489930E-08	0.86948250E-12	1	!115
-0.50249220E+03	0.38370990E+01	-0.72668450E+01	0.10030890E+00	-0.96517150E-04	2	
0.55659080E-07	-0.14533700E-10	0.19872900E+04	0.58577460E+02		3	
					4	
C8H9	C	8H	9		G	0300.00 3000.00
0.71588910E+01	0.48848290E-01	-0.25544540E-04	0.64046460E-08	-0.62730240E-12	1	!116
0.13474790E+05	-0.12686970E+02	-0.82283280E+01	0.10714390E+00	-0.11722610E-03	2	
0.76758390E-07	-0.22156920E-10	0.16992210E+05	0.63080510E+02		3	
					4	
C8H6	C	8H	6		G	0300.00 3000.00
0.63306952E+01	0.42378012E-01	-0.23660930E-04	0.63243646E-08	-0.65648718E-12	1	!117
0.33083576E+05	-0.90218239E+01	-0.53688774E+01	0.86102039E-01	-0.85647887E-04	2	
0.45469992E-07	-0.98395866E-11	0.35633689E+05	0.48312672E+02		3	
					4	
C8H7	C	8H	7		G	0300.00 3000.00
0.95205498E+01	0.40670000E-01	-0.20274416E-04	0.48689093E-08	-0.45740218E-12	1	!118
0.41144902E+05	-0.26648735E+02	-0.46888218E+01	0.81018507E-01	-0.61910330E-04	2	
0.23259584E-07	-0.33512908E-11	0.45039766E+05	0.46568810E+02		3	
					4	
C7H7O	C	7H	7O	1	G	0300.00 3000.00
-0.93710709E+00	0.63711032E-01	-0.39299259E-04	0.11217669E-07	-0.12150759E-11	1	!119
0.11671887E+05	0.31596107E+02	-0.19170570E+01	0.64069577E-01	-0.35999619E-04	2	
0.71819772E-08	0.14239142E-12	0.12110132E+05	0.37362877E+02		3	
					4	
C7H6	C	7H	6		G	0300.00 3000.00
0.98222523E+01	0.33532158E-01	-0.18960140E-04	0.51221400E-08	-0.52916027E-12	1	!123
0.39350844E+05	-0.23534618E+02	0.10617721E+01	0.60266692E-01	-0.48446786E-04	2	
0.18895387E-07	-0.27898133E-11	0.41581770E+05	0.20963522E+02		3	
					4	
C8H5	C	8H	5		G	0300.00 3000.00
-0.25877289E+02	0.11646476E+00	-0.87117420E-04	0.28873247E-07	-0.35003265E-11	1	!125
0.73093461E+05	0.15948605E+03	-0.22098993E+02	0.20414677E+00	-0.37352796E-03	2	
0.32017644E-06	-0.99853313E-10	0.67389086E+05	0.11589723E+03		3	
					4	
C12H10	C	12H	10		G	200.000 6000.000
0.24289017E+02	0.34006648E-01	-0.11722408E-04	0.17729298E-08	-0.96812532E-13	1	!159
0.10287000E+05	-0.10802374E+03	-0.40739527E+01	0.86973310E-01	-0.42353613E-05	2	
-0.64564460E-07	0.34150169E-10	0.19405965E+05	0.44741348E+02		3	
					4	



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ.

Συντελεστές ιδιοτήτων μεταφοράς (βλ. CHEMKIN Manual, 2006)

H	0	37.000	2.708	0.000	0.000	1000.000
H2	1	59.700	2.827	0.000	0.000	280.000
H2O	2	572.400	2.605	1.844	0.000	4.000
H2O2	2	107.400	3.458	0.000	0.000	3.000
HO2	2	107.400	3.458	0.000	0.000	3.000
O	0	80.000	2.750	0.000	0.000	1000.000
O2	1	107.400	3.458	0.000	1.600	3.800
OH	1	80.000	2.750	0.000	0.000	10.000
CO	1	98.000	3.650	0.000	1.950	1.800
CO2	1	244.000	3.763	0.000	2.650	2.100
C	0	80.000	2.750	0.000	0.000	2.000
CH	1	80.000	2.750	0.000	0.000	2.000
CH2(S)	1	144.000	3.800	0.000	0.000	13.000
CH2(T)	1	144.000	3.800	0.000	0.000	13.000
CH3	1	144.000	3.800	0.000	0.000	13.000
CH4	2	141.000	3.750	0.000	2.600	13.000
HCO	2	498.000	3.590	0.000	0.000	2.000
CH2O	2	498.000	3.590	0.000	0.000	2.000
CH2OH	2	498.000	3.590	1.700	0.000	2.000
CH3O	2	498.000	3.590	1.700	0.000	2.000
CH3OH	2	481.800	3.626	0.000	0.000	1.000
C2	1	78.800	3.913	0.000	0.000	1.000
C2H	1	209.000	4.100	0.000	0.000	2.500
C2H2	1	209.000	4.100	0.000	0.000	2.500
C2H3	2	209.000	4.100	0.000	0.000	2.000
C2H4	2	280.800	3.971	0.000	0.000	2.000
C2H5	2	252.300	4.302	0.000	0.000	2.000
C2H6	2	252.300	4.302	0.000	0.000	2.000
C2O	1	150.000	2.500	0.000	0.000	2.000
HCCO	2	150.000	2.500	0.000	0.000	2.000
CH2CO	2	436.000	3.970	0.000	0.000	2.000
CH2CHO	2	280.800	3.971	0.000	0.000	2.000
CH3CO	2	280.800	3.971	0.000	0.000	2.000
c-C2H3O	2	280.800	3.971	0.000	0.000	2.000
CH3CHO	2	280.800	3.971	0.000	0.000	2.000
CH2CHOH	2	470.600	4.410	0.000	0.000	1.500
c-C2H4O	2	280.800	3.971	0.000	0.000	2.000
C2H4OH	2	470.600	4.410	0.000	0.000	1.500
CH3CHOH	2	470.600	4.410	0.000	0.000	1.500
CH3CH2O	2	470.600	4.410	0.000	0.000	1.500
C2H5OH	2	470.600	4.410	0.000	0.000	1.500
C3H	2	209.000	4.100	0.000	0.000	1.000
l-C3H2	1	209.000	4.100	0.000	0.000	1.000
c-C3H2	2	209.000	4.100	0.000	0.000	1.000
C3H3	2	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
a-C3H4	1	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
p-C3H4	1	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
c-C3H4	2	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
a-C3H5	1	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
(1)-C3H5	1	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
(2)-C3H5	1	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
C3H6	2	266.800	4.982	0.000	0.000	1.000
n-C3H7	2	266.800	4.982	0.000	0.000	1.000
i-C3H7	2	266.800	4.982	0.000	0.000	1.000
C3H8	2	266.800	4.982	0.000	0.000	1.000
C3H2O	1	209.000	4.100	0.000	0.000	1.000
C2H3CO	2	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
C2H3CHO	2	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
C2H5CO	2	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
C2H4CHO	2	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
CH3COCH2	1	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
c-C3H5O	2	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
C2H5CHO	2	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
CH3COCH3	1	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
c-C3H6O	2	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
C3H6OH	2	252.000	4.760	0.000	0.000	1.000
C4H	1	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000
C4H2	1	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000
n-C4H3	1	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000
i-C4H3	1	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000
C4H4	1	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000
(1,2)-C4H5	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000
(1,3)-C4H5	2	357.000	5.180	0.000	0.000	1.000
i-C4H5	2	330.000	5.280	0.000	0.000	1.000
(1)-C4H6	2	330.000	5.280	0.000	0.000	1.000
(2)-C4H6	2	330.000	5.280	0.000	0.000	1.000
(1,2)-C4H6	2	330.000	5.280	0.000	0.000	1.000

(1,3)-C4H6	2	330.000	5.280	0.000	0.000	1.000
c-C4H6	2	330.000	5.280	0.000	0.000	1.000
C4H2O	2	374.400	5.494	0.000	0.000	1.000
C4H4O	2	374.400	5.494	0.000	0.000	1.000
C3H5CHO	2	374.400	5.494	0.000	0.000	1.000
c-C4H6O	2	374.400	5.494	0.000	0.000	1.000
C5H	1	426.960	5.029	0.000	0.000	1.000
1-C5H2	1	426.960	5.029	0.000	0.000	1.000
1-C5H3	1	426.960	5.029	0.000	0.000	1.000
1-C5H4	1	426.960	5.029	0.000	0.000	1.000
1-C5H5	2	426.960	5.029	0.000	0.000	1.000
C5H5	2	426.960	5.029	0.000	0.000	1.000
1-C5H6	2	391.410	5.209	0.000	0.000	1.000
c-C5H6	2	391.410	5.209	0.000	0.000	1.000
C5H4O	2	278.490	6.234	0.000	0.000	1.000
C5H4OH	2	278.490	6.234	0.000	0.000	1.000
C5H5O	2	278.490	6.234	0.000	0.000	1.000
C6H2	1	297.100	6.182	0.000	0.000	1.000
C6H3	1	297.100	6.182	0.000	0.000	1.000
1-C6H4	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
c-C6H4	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
(1,3)-C6H5	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
(1,5)-C6H5	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C6H5	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
(1,2)-C6H6	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
(1,3)-C6H6	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
(1,5)-C6H6	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
(1,2,4,5)-C6H6	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
m-C6H6	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
f-C6H6	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C6H6	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
1-C6H7	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
c-C6H7	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
c-C6H8	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C6H5O	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C6H5OH	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C8H2	1	50.000	6.000	0.000	0.000	1.000
N2	1	97.530	3.621	0.000	1.760	4.000
Ar	0	136.500	3.330	0.000	0.000	0.000
p-C6H4O2	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
o-C6H4O2	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
p-C6H5O2	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
o-C6H5O2	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
p-C6H6O2	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
o-C6H6O2	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C6H5OO	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C6H4OH	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C7H6	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C7H6O	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C7H7	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C7H7O	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
1-C7H7	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C7H8	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C8H5	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C8H6	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C8H7	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C8H8	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C8H9	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C8H10	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C12H10	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C6H5CO	2	412.300	5.349	0.000	0.000	1.000
C5H5OH	2	391.410	5.209	0.000	0.000	1.000
C5H7	2	391.410	5.209	0.000	0.000	1.000
1-C5H7	2	391.410	5.209	0.000	0.000	1.000

TRANSPORT DATA HAS BEEN FIT OVER THE RANGE: TLOW= 300.00, THIGH= 3000.00

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Φούντη Μ. (2005), Θεωρία Καύσης και Συστήματα Καύσης, Σημειώσεις ΕΜΠ, Αθήνα
- Farrell J.T., Cernansky N.P., Dryer F.L., Friend D.G., Hergart C.A., Law C.K., McDavid R.M., Mueller C.J., Patel A.K., Pitsch H. (2007), Development of an Experimental Database and Kinetic Models for Surrogate Diesel Fuels, SAE International
- Glaude P.A., Conraud V., Fournet R., Battin-Leclerc F., Come G.M., Scacchi G., Dagaut P., Cathonnet M. (2002), Modeling the Oxidation of Mixtures of Primary Reference Automobile Fuels, Energy Fuels 16 (5) 1186-1195
- Zhang H.R., Eddings E.G., Sarofim A.F. (2007), Criteria for Selection of Components for Surrogates of Natural Gas and Transport Fuels, Proc. Combust. Inst. 31 401-409
- Westbrook C.K., Pitz W.J., Mehl M. (2008), Recent Developments in Detailed Chemical Kinetic Mechanisms, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore
- Pitz W.J., Cernansky N.P., Dryer F.L., Egolfopoulos F.N., Farrell J.T., Friend D.G., Pitsch H. (2007), Development of an Experimental Database and Kinetic Models for Surrogate Gasoline Fuels, SAE International
- Colket M., Edwards T., Williams S., Cernansky N.P., Miller D.L., Egolfopoulos F., Lindstedt P., Seshadri K., Dryer F.L., Law C.K., Friend D., Lenhert D., Pitsch H., Sarofim A., Smooke M., Tsang W. (2007), Development of an Experimental Database and Kinetic Models for Surrogate Jet Fuels, American Institute for Aeronautics and Astronautics
- Lindstedt R.P., Maurice L.Q. (2000), Detailed Chemical-Kinetic Model for Aviation Fuels, Journal of Propulsion and Power, 16 (2) 187-195
- Ρακόπουλος Κ.Δ., Χουντάλας Δ.Θ. (1998), Καύση-Ρύπανση Εμβολοφόρων Μ.Ε.Κ., Φούντας
- Μαθιουδάκης Κ. (2007), Λειτουργία Αεριοστροβίλων και Ατμοστροβίλων, Σημειώσεις ΕΜΠ, Αθήνα
- Haynes B. S. and Wagner H. G. (1981), Soot Formation , Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 7, pp. 229-273
- McEnally C. S., Pfefferle L. D., Atakan B., Kohse-Hoinghaus K. (2006), Studies of Aromatic Hydrocarbon Formation Mechanisms in Flames: Progress towards closing the Fuel Gap, Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 32, pp. 247-294
- Kennedy I.M. (2007), The Health Effects of Combustion-Generated Aerosols, Proc. Combust. Inst. 31 2757-2770
- Detilleux V., Vandooren J. (2008), Molecular Beam Mass Spectrometry Analysis of PAH Production Pathways in  $C_6H_6/O_2/Ar$  and  $C_6H_6/C_2H_2/O_2/Ar$  Flames, Combust. Sci. and Tech., 180 1347-1369
- Glassman I. (1996), Combustion, 3<sup>rd</sup> Edition, Academic Press, San Diego
- Tree D.R., Svensson K.I. (2007), Soot Processes in Compression Ignition Engines, Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 33, pp. 272-309
- Kennedy I. M (1997), Models of Soot Formation and Oxidation, Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 23, pp. 95-132

- Tao F. (2003), Numerical Modeling of Soot and NO<sub>x</sub> Formation in Non-Stationary Diesel Flames with Complex Chemistry, Chalmers University of Technology, Goteborg
- Blanquart G. (2008), Chemical and Statistical Soot Modeling, Stanford University
- Lindstedt R.P., Skevis G. (2000), Molecular Growth and Oxygenated Species Formation in Laminar Ethylene Flames, Proc. Combust. Inst. 28 1801-1807
- Frenklach M. (2002), Reaction Mechanism of Soot Formation in Flames, PCCP
- Westbrook C. K. and Dryer F. L. (1984), Chemical Modeling of Hydrocarbon Combustion, Prog. Energy Combust. Sci. Vol. 10, pp. 1-57
- Glassman I. (1988), Soot Formation in Combustion Processes, Twenty-Second Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute, pp. 295-311
- CHEMKIN Collection, Release 4.1, Reaction Design, Inc., San Diego, CA
- Domenico M., Gerlinger P., Aigner M. (2010), Development and Validation of a New Soot Formation Model For Gas Turbine Combustion Simulations, Combustion and Flame, 157 246-258
- Vourliotakis G, Skevis G, Founti MA, Z.Al-Hamamre, D.Trimis (2008), Detailed Kinetic Modelling of the T-POX Reforming Process Using a Reactor Network Approach, Int. J. Hydrogen Energy, 33, 2816 – 2825. (2008a)
- Vourliotakis G., Skevis G., Founti M.A. (2008), A Comprehensive Detailed Kinetic Mechanism for Ethanol Pyrolysis, Oxidation and Combustion. 32nd International Symposium on Combustion, Montreal, Canada, Poster Paper 1P12. (2008b)
- Tao F., Golovitchev V.I., Chomiak J. (2004), A Phenomenological Model for the Prediction of Soot Formation in Diesel Spray Combustion, Combustion and Flame 136 270-282
- Curtiss L. A., Raghavachari K., Redfern R. C., Pople J. A. (2000), Assesment of Journal of Gaussian-3 and Density Functional Theories for a Larger Experimental Test Set, Chemical Physics, Vol. 112, Num. 17
- Alzueta M., Oliva M., Glarborg P. (1998), Parabenzoquinone Pyrolysis and Oxidation in a Flow Reactor
- Frank P., Herzler J., Just Th., Wahl C. (1994), Proc. Combust. Inst. 25 833-840
- Alzueta M., Glarborg P., Dam-Johansen K. (2000), Int. J. Chem. Kinet. 32 498-522
- Richter H., Howard J.B. (2002), Phys. Chem. Chem. Phys. 4 2038–2055
- Chai Y., Pfefferle L.D. (1998), Fuel 77 (1998) 313-32
- Sebbar N., Bockhorn H., Bozzelli J. (2007), Thermodynamic Properties of the Species Resulting from the Phenyl Radical with O<sub>2</sub> Reaction System, Wiley InterScience
- McFerrin C.A., Hall R.W., Dellinger B. (2008), Ab Initio Study of the Formation and Degradation Reactions of Semiquinone and Phenoxy Radicals, Journal of Molecular Structure 848 16-23
- Yu T., Lin M. C. (1994), Kinetics of the C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + O<sub>2</sub> Reaction at Low Temperatures, J. Am. Chem. Soc. 116, 9571-9576
- da Costa I., Fournet R., Billaud F., Battin-Leclerc F. (2003), Experimental and Modeling Study of the Oxidation of Benzene, Int. J. Chem. Kinet. 35 (10) 503-524

- Ledesma E.B., Marsh N.D., Sandrowitz A.K., Wornat M.J. (2002), An Experimental Study on the Thermal Decomposition of Catechol, Proc. Combust. Inst. 29 2299-2306
- Lomnicki S., Truong H., Dellinger B. (2008), Mechanisms of Product Formation from the Pyrolytic Thermal Degradation of Catechol, Chemosphere 73 629-633
- Lucht R. P. (2008), Combustion Lectures, School of Mechanical Engineering Purdue University, Indiana
- Turns S. R. (1996), An Introduction to Combustion- concepts and applications, McGRAW-HILL INTERNATIONAL EDITIONS
- Hansen N., Cool T.A., Westmoreland P.R., Kohse-Hoinghaus K. (2009), Recent Contributions of Flame-Sampling Molecular-Beam Mass Spectrometry to a Fundamental Understanding of Combustion Chemistry, Prog. Energy Combust. Sci., Vol.35, pp. 168-191
- Bittner J.D., Howard J.B. (1981), Composition Profile and Reaction Mechanisms in Near-Sooting Premixed Benzene/Oxygen/Argon Flame, Proc. Combust. Inst. 28 1105-1116
- Defoeux F., Dias V., Renard C., Van Tiggelen P.J., Vandooren J. (2005), Experimental Investigation of the Structure of a Sooting Premixed Benzene/Oxygen/Argon Flame Burning at Low Pressure, Proc. Combust. Inst. 30 1407-1415
- Detilleux V., Vandooren J. (2009), Experimental Study and Kinetic Modeling of Benzene Oxidation in One-Dimensional Laminar Premixed Low-Pressure Flames, Combust. Expl. Shock Waves 45392-403
- Yang B., Li Y., Wei L., Huang C., Wang J., Tian Z., Yang R., Sheng L., Zhang Y., Qi F. (2007), An Experimental Study of the Premixed Benzene/Oxygen/Argon Flame with Tunable Synchrotron Photoionization, Proc. Combust. Inst. 31 555-563
- Miller J., Melius C. (1992), Combustion and Flame, 91: 21-39
- Τογκαλίδου Α., Προσομοίωση Θερμοχημικών Φαινομένων κατά την καύση υγρών και αερίων καυσίμων σε βιομηχανικές εφαρμογές, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα 2008
- Bakali A.El., Ribaucour M., Saylam A., Vanhove G., Thoerssen E., Pawels J.-F. (2006), Benzene Addition to a Fuel-Stoichiometric Methane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Flat Flame and to N-Heptane/Air Mixtures Under Rapid Compression Machine, Fuel 85 881-895
- Dupont L., Bakali A.El., Pawels J.-F., Da Costa I., Meunier P., Richter H. (2003), Investigation of Stoichiometric Methane/Air/Benzene (1.5%) and Methane/Air Pressure Flames, Combustion and Flame 135 171-183
- Warnatz J., Maas U., Dibble R.W. (1996), Combustion, Springer, Berlin
- Από το Διαδίκτυο:
  1. [http://msds.chem.ox.ac.uk/glossary/synergistic\\_effect.html](http://msds.chem.ox.ac.uk/glossary/synergistic_effect.html)
  2. [http://archive.enet.gr/online/online\\_text/c=111,dt=11.08.2007,id=12397928](http://archive.enet.gr/online/online_text/c=111,dt=11.08.2007,id=12397928)
  3. <http://parnitha.pblogs.gr/2008/03/erhontai-megales-klimatikες-allages.html>
  4. <http://www.energolab.gr/index.asp?c=36>
  5. <http://www.oikologio.gr/content/view/1956/2/>
  6. <http://www.ecocity.gr/main.php?cat=27&art=97>

7. <http://www.mlsi.gov.cy/mlsi/dli/dli.nsf/All/22980F5E213A6999C2256E47003FBA35?OpenDocument>
8. [http://www.sfgate.com/cgi-bin/blogs/green/detail?blogid=49&entry\\_id=41094](http://www.sfgate.com/cgi-bin/blogs/green/detail?blogid=49&entry_id=41094)
9. <http://www.civilianism.com/.../2009/04/burningsoot.jpg>
10. <http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&artid=168328&ct=75&dt=18/09/2005>
11. [www.csufresno.edu/physics/dougs/soot1.jpg](http://www.csufresno.edu/physics/dougs/soot1.jpg)
12. [http://en.wikipedia.org/wiki/Polycyclic\\_aromatic\\_hydrocarbon](http://en.wikipedia.org/wiki/Polycyclic_aromatic_hydrocarbon)
13. <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>
14. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>
15. [http://en.wikipedia.org/wiki/Ab\\_initio\\_quantum\\_chemistry\\_methods](http://en.wikipedia.org/wiki/Ab_initio_quantum_chemistry_methods)
16. <http://www.molpro.net/info/current/doc/quickstart/node4.html>
17. [http://en.wikipedia.org/wiki/Density\\_functional\\_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory)
18. [http://ocikbws.uzh.ch/education/qmcourse/10-DFT\\_thermochemistry.html](http://ocikbws.uzh.ch/education/qmcourse/10-DFT_thermochemistry.html)
19. [http://en.wikipedia.org/wiki/Benson\\_group\\_increment\\_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/Benson_group_increment_theory)
20. <http://www.td.mw.tum.de/tum-td/de/forschung>