



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΝΑΥΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Χαρακτηρισμός της χημείας καύσης
του υδρογόνου σε υψηλές πιέσεις**

Γρηγόριος Λάιος

Εξεταστική επιτροπή:

Επιβλέπων: Α. Καϊκτσής, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Μέλη: Ν. Βεντικός, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Γ. Δημόπουλος, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2024

Ευχαριστίες

Με την παρούσα διπλωματική εργασία ολοκληρώνεται και επίσημα ο κύκλος των σπουδών μου στη Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Επομένως, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες και την ευγνωμοσύνη σε όλους εκείνους που συνέβαλαν θετικά στο να επιτευχθεί αυτός ο στόχος. Αρχικά, ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή κ. Λάμπρο Καϊκτσή και τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Δημήτρη Καζαγκά, για την τύχη που είχα να συνεργαστώ μαζί τους και για όλη την υπόστηξη σε όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Συνεχίζοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής μου εργασίας, τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Ν. Βεντίκο και τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Γ. Δημόπουλο. Τελός, ευχαριστώ θερμά όλη την κοινότητα του Πολυτεχνείου για την άψογη συνεργασία και αλληλοβοήθεια που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	2
Περιεχόμενα.....	3
Σύνοψη	5
Προεπισκόπηση κεφαλαίων	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1° : Εισαγωγή	10
1.1 Ναυτιλία, ρύποι και περιβάλλον	10
1.2 Χρήση υδρογόνου	11
1.3 Ιδιότητες υδρογόνου	14
1.4 Αντικείμενο και στόχοι της διπλωματικής εργασίας.....	16
Κεφάλαιο 2°: Χημική Κινητική.....	17
2.1 Βασικές έννοιες – θεωρία	17
2.2 Γενικευμένη τάξη αντίδρασης – Νόμος Arrhenius – Ενέργεια ενεργοποίησης.....	19
2.3 Απλοποιητικές παραδοχές χημικής κινητικής	21
2.3.1 Παραδοχή της μόνιμης κατάστασης (steady-state assumption)	21
2.3.2 Παραδοχή της μερικής ισορροπίας (partial equilibrium assumption)	22
Κεφάλαιο 3°: Πειραματικές διατάξεις – Απλοποιημένοι Μηχανισμοί Χημικής Κινητικής.....	24
3.1 Περιγραφή πειραματικών διατάξεων πρότυπων προβλημάτων	24
3.1.1 Αγωγός Κρουστικού Κύματος (Shock tube)	24
3.1.2 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης (Jet-Stirred Reactor - JSR).....	25
3.1.3 Αντιδραστήρας Εμβολικής Ροής (Plug-Flow Reactor - PFR).....	26
3.1.4 Δομή στρωτής φλόγας προανάμιξης, ανάλυση Mallard-Le Chatellier	27
3.2 Επίδραση παραμέτρων στην ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης.....	29
3.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας του άκαυστου μείγματος	29
3.2.2 Επίδραση της πίεσης και της στοιχειομετρίας.....	30
3.3 Μηχανισμοί Χημικής Κινητικής.....	30
3.3.1 Απλοποιημένοι χημικοί μηχανισμοί προς αξιολόγηση.....	31
3.3.2 Αναλυτική παρουσίαση πειραματικών δεδομένων καύσης υδρογόνου	32
Κεφάλαιο 4°: Κώδικας χημικής κινητικής CHEMKIN	35
4.1 Αρχεία εισόδου chem.inp, therm.dat, tran.dat	37
4.1.1 Αρχείο εισόδου chem.inp.....	38
4.1.2 Αρχείο εισόδου therm.dat	38
4.1.3 Αρχείο εισόδου tran.dat.....	39

4.2 Υπολογισμός του χρόνου καθυστέρησης έναυσης.....	40
4.2.1 Απαιτούμενα δεδομένα εισόδου – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του solver ..	40
4.2.2 Εξισώσεις διατήρησης.....	41
4.3 Προφίλ συγκεντρώσεων χημικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης.....	43
4.3.1 Απαιτούμενα δεδομένα εισόδου – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του solver ..	43
4.3.2 Εξισώσεις διατήρησης.....	43
4.4 Προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας σε αντιδραστήρα ροής	44
4.4.1 Απαιτούμενα δεδομένα εισόδου – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του solver ..	44
4.4.2 Εξισώσεις διατήρησης.....	45
4.5 Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης.....	46
4.5.1 Απαιτούμενα δεδομένα εισόδου – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του solver ..	46
4.5.2 Εξισώσεις διατήρησης.....	47
Κεφάλαιο 5°: Αποτελέσματα και αξιολόγηση μηχανισμών χημικής κινητικής	49
5.1 Χρόνος καθυστέρησης έναυσης.....	49
5.2 Προφίλ συγκεντρώσεων χημικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας για καύση σε συνθήκες PSR.....	55
5.3 Προφίλ συγκεντρώσεων αντιδραστήρα ροής.....	61
5.4 Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης.....	65
5.5 Συνολική αποτίμηση της αξιολόγησης των απλοποιημένων μηχανισμών	69
Κεφάλαιο 6°: Προσομοίωση μηχανισμών χημικής κινητικής σε συνθήκες υπερ-κρίσιμου CO ₂	71
6.1 Βασικές αρχές CO ₂ ως εργαζόμενο μέσο σε υπερ-κρίσιμες συνθήκες.....	71
6.2 Αποτελέσματα προσομοίωσης μηχανισμών χημικής κινητικής σε sCO ₂ και N ₂	72
Κεφάλαιο 7°: Χημική Ανάλυση.....	87
7.1 Ανάλυση Ρυθμού Παραγωγής.....	87
7.2 Επίδραση της εισαγωγής των εργαζόμενων μέσων sCO ₂ και N ₂	87
Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα - Προτάσεις	119
Βιβλιογραφία	122
Παράρτημα: Συμπληρωματικά αποτελέσματα για συνθήκες υπερ-κρίσιμου CO ₂	125

Σύνοψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε ενδελεχής μελέτη της καύσης υδρογόνου σε υπερκρίσιμες συνθήκες διοξειδίου του ανθρακα ($s\text{CO}_2$). Η μελέτη εκπονήθηκε με βάση τα ακόλουθα βήματα:

1. Συλλογή αξιόπιστων μηχανισμών μειωμένης τάξης για καύση υδρογόνου (H_2) με βάση την παγκόσμια βιβλιογραφία.
2. Αξιολόγηση των μηχανισμών μειωμένης τάξης έναντι πειραματικών δεδομένων που αφορούν σε: (i) χρόνους καθυστέρησης έναυσης (IDTs) μειγμάτων H_2 από σωλήνες κρούσης (Shock tubes), (ii) Προφίλ μοριακών κλασμάτων συναρτήσεως της θερμοκρασίας (Speciation data) που προέρχονται από αντιδραστήρες πλήρους ανάδευσης (JSRs), (iii) Προφίλ μοριακών κλασμάτων συναρτήσεως της θερμοκρασίας (Speciation data) που προέρχονται από αντιδραστήρες ροής (PFRs), και (iv) ταχύτητες διάδοσης φλογών προανάμιξης (Laminar Flame Speeds - LFS) για ένα σύνολο συνθηκών αναφοράς. Ο μηχανισμός μειωμένης τάξης CRECK-2012 (v_{1212}) αναπαρήγαγε το σύνολο των πειραματικών δεδομένων με αρκετά καλή ακρίβεια, και όντας ο κατατά το δυνατό μικρότερος (14 χημικές ενώσεις, 33 αντιδράσεις), επιλέχθηκε για τους περαιτέρω υπολογισμούς της παρούσας έρευνας.
3. Διερεύνηση της καύσης H_2 σε περιβάλλον $s\text{CO}_2$ σε ένα μεγάλο εύρος μεταβολής των χαρακτηριστικών λειτουργίας πρακτικών εφαρμογών, όπως είναι οι αεριοστροβίλοι και οι ναυτικοί κινητήρες, που περιλαμβάνει: (i) στοιχειομετρία (φτωχά, στοιχειομετρικά και πλούσια μείγματα), και (ii) συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η διερεύνηση πραγματοποιήθηκε για: (α) IDTs, (β) καύση σε συνθήκες αντιδραστήρα τέλει ανάμιξης (Perfectly Stirred Reactor conditions – PSR conditions), και (γ) καύση στρωτής φλόγας προανάμιξης με έμφαση στην ταχύτητα διάδοσης στρωτής φλόγας προανάμιξης (LFS). Στη μελέτη συμπεριλήφθηκαν και τα αντίστοιχα αποτελέσματα σε περιβάλλον αζώτου, για σύγκριση.
4. Μελέτη της διαφοροποίησης της καύσης υδρογόνου σε περιβάλλον $s\text{CO}_2$ και N_2 με βάση τον προσδιορισμό των βασικών χημικών οδών (chemical pathways μέσω της ανάλυσης ρυθμού παραγωγής).

Πιο αναλυτικά, το πρώτο στάδιο της παρούσας μελέτης, εστιάζει στην ανασκόπηση της βιβλιογραφίας μέσα από μια βάση δεδομένων διαφόρων ιδρυμάτων που έχουν αναπτύξει κατάλληλους μηχανισμούς χημικής κινητικής. Κατόπιν, γίνεται η επιλογή τριών μηχανισμών μειωμένης τάξης (περίπου 20~50 αντιδράσεις), προκειμένου το υπολογιστικό κόστος των προσομοιώσεων να είναι μικρό. Στη συνέχεια, ακολουθεί η διαδικασία της αξιολόγησης ώστε να επιλεγεί εκείνος ο μηχανισμός που να αναπαράγει το σύνολο των πειραματικών δεδομένων με μεγαλύτερη ακρίβεια. Εδώ, στη διαδικασία της αξιολόγησης πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για τα ακόλουθα πρότυπα προβλήματα: (α) ανάφλεξη ομογενούς μείγματος - χρόνοι καθυστέρησης έναυσης, (β) καύση σε συνθήκες PSR, (γ) καύση σε αντιδραστήρα ροής (Plug Flow Reactor - PFR), και (δ) ταχύτητα διάδοσης στρωτής φλόγας προανάμιξης. Οι προσομοιώσεις έγιναν με χρήση του λογισμικού ANSYS CHEMKIN-PRO.

Το δεύτερο στάδιο της παρούσας μελέτης αφορά στην καύση του υδρογόνου με βάση τον μηχανισμό που επιλέχθηκε σε υπερ-κρίσιμες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας με την παρουσία διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), στην αρχική σύσταση του μείγματος. Πρόκειται, ουσιαστικά για μια κατάσταση στην οποία δεν μπορεί να διακριθεί η υγρή από την αέρια φάση και έτσι το μείγμα περνά σε μια επονομαζόμενη κατάσταση υπερ-κρίσιμου ρευστού. Σκοπός είναι να μελετηθεί η καύση υδρογόνου στις συνθήκες αυτές. Επίσης, πραγματοποιείται και σύγκριση μεταξύ της καύσης H_2 σε περιβάλλον sCO_2 και N_2 , ώστε να διαπιστωθούν οι βασικές διαφοροποιήσεις σε ένα θεμελιώδες επίπεδο που κατ' επέκταση θα εφοδιάσει την επιστημονική κοινότητα με σημαντικά αποτελέσματα-συμπεράσματα για την εφαρμογή τους σε πρακτικές εφαρμογές. Ορισμένα από αυτά τα συμπεράσματα είναι, (i) υψηλότεροι χρόνοι καθυστέρησης έναυσης καύσης για την περίπτωση υπερκρίσιμων συνθηκών sCO_2 συγκριτικά με την περίπτωση της "συμβατικής" καύσης σε περιβάλλον N_2 , (ii) σε συνθήκες PSR για πλούσιο μείγμα ($\phi=2.0$), πλήρης κατανάλωση του καυσίμου H_2 σε περιβάλλον sCO_2 , σε αντίθεση με την περίπτωση της "συμβατικής" καύσης σε περιβάλλον N_2 , όπου υπάρχει μερική κατανάλωση καυσίμου (περίπου 50% για όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε $T=1300 - 1800 \text{ K}$), (iii) στη στρωτή φλόγα προανάμιξης, παρατηρούνται υψηλότερες ταχύτητες διάδοσης της φλόγας σε περιβάλλον N_2 , σε σχέση με την καύση σε συνθήκες sCO_2 .

Στο τελευταίο στάδιο, πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση μέσω του ρυθμού παραγωγής και κατανάλωσης των χημικών ενώσεων. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία εξηγεί τη διαδικασία της καύσης, με βάση τις χημικές οδούς (chemical pathways), και είναι το επιστημονικό υπόβαθρο που χρησιμοποιείται ευρέως για να καταγραφεί και να ποσοτικοποιηθεί η χημική δραστηριότητα.

Μετά το πέρας της χημικής ανάλυσης, εξάγονται τα εξής συμπεράσματα τα οποία μπορούν να συνοψιστούν ως εξής: (i) σχετικά με το πρόβλημα της έναυσης για φτωχό μείγμα ($\phi=0.5$) και συνθήκες $P=220 \text{ atm}$, $T=1500 \text{ K}$, όπως αναδείχθηκε μέσα από την ανάλυση σε μια πρωθύστερη χρονική στιγμή η αντίδραση (R19), $\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$ επιβραδύνει την έναυση στην περίπτωση υπερκρίσιμων συνθηκών sCO_2 , λόγω κατανάλωσης των ριζών H , η οποία οδηγεί στη μείωση των ριζών OH (ii) για καύση σε συνθήκες PSR, το ίδιο το CO_2 δρα σαν καταλύτης και βοηθά στον αυξημένο ρυθμό κατανάλωσης του H_2 μέσω της αντίδρασης (R22), $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+\text{H}_2$, ενώ σε συμβατικό περιβάλλον καύσης N_2 η αντίδραση (R29), $\text{H}+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2+\text{OH}$ καταναλώνει το καύσιμο (H_2) κατά το ήμισυ σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε ($T=1300 - 1800 \text{ K}$), (iii) για την περίπτωση της στρωτής φλόγας προανάμιξης σε συνθήκες $T_u=750 \text{ K}$, $\phi=0.5$, η αντίδραση (R14), $2\text{OH}+(\text{M})=\text{H}_2\text{O}_2+(\text{M})$ λόγω του υψηλότερου ρυθμού παραγωγής H_2O_2 , σε συμβατικό περιβάλλον καύσης N_2 , οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή ρίζας υδροξυλίου OH και άρα σε ταχύτερη εξέλιξη του φαινομένου μέσω της (R29) $\text{H}+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2+\text{OH}$. Αντίθετα, στην περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO_2 , η αντίδραση (R22) $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+\text{H}_2$ επιβραδύνει το φαινόμενο, (iv) για την περίπτωση της στρωτής φλόγας προανάμιξης σε συνθήκες $T_u=1600 \text{ K}$, $\phi=0.5$, η αντίδραση (R8), $2\text{OH}=\text{O}+\text{H}_2\text{O}$ λόγω του υψηλότερου ρυθμού παραγωγής O , σε συμβατικό περιβάλλον καύσης N_2 , οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή ρίζας υδροξυλίου OH και άρα σε ταχύτερη εξέλιξη του φαινομένου μέσω της (R29) $\text{H}+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2+\text{OH}$. Για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO_2 , η αντίδραση (R22) $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+\text{H}_2$ επιβραδύνει το φαινόμενο, ομοίως όπως παρατηρήθηκε για τις συνθήκες $T_u=750 \text{ K}$, $\phi=0.5$, και (v) για την περίπτωση της στρωτής φλόγας προανάμιξης σε συνθήκες $T_u=1600 \text{ K}$, $\phi=2.0$, η αντίδραση (R6), $\text{H}+\text{HO}_2=2\text{OH}$ λόγω του υψηλότερου ρυθμού παραγωγής HO_2 , σε συμβατικό περιβάλλον καύσης N_2 , οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή ρίζας υδροξυλίου OH , και άρα σε ταχύτερη εξέλιξη του φαινομένου μέσω της (R29) $\text{H}+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2+\text{OH}$. Για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO_2 η αντίδραση (R22) $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+\text{H}_2$

επιβραδύνει το φαινόμενο, ομοίως όπως παρατηρήθηκε στις δύο παραπάνω περιπτώσεις ($T_u=750, 1600 \text{ K}$, $\phi=0.5$).

Τέλος, η διπλωματική εργασία συνοδεύεται από προτάσεις επί της συνολικής μελέτης και από το παράρτημα, στο οποίο παρουσιάζεται ένα μεγάλο μέρος των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν.

Προεπισκόπηση κεφαλαίων

Στην παρούσα ενότητα παρατίθεται η προεπισκόπηση των κεφαλαίων της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Στο κεφάλαιο 1, γίνεται μια σύντομη εισαγωγή σχετικά με τους κανονισμούς που προσπαθεί να θεσπίσει ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (International Maritime Organization - IMO), σχετικά με τους εξαγόμενους ρύπους από την ναυτιλία αλλά και την απαραίτητη στροφή της ναυτιλίας σε εναλλακτικές μεθόδους καύσης. Ακόμα, μελετώνται οι ιδιότητες και η χρήση υδρογόνου ως καύσιμο του μέλλοντος και εφαρμογές του σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Σχετικά άρθρα και μελέτες αναφέρονται από την [Hydrogen Europe \(2021\)](#), [Melideo et al. \(2023\)](#), [Laurson et al. \(2023\)](#), [Nazari et al. \(2022\)](#) και [Sun et al. \(2022\)](#).

Στο κεφάλαιο 2, παρουσιάζονται συνοπτικά βασικές έννοιες της χημικής κινητικής πάνω στις οποίες στηρίζεται η διαδικασία της καύσης. Γίνονται αναφορές στη σχετική βιβλιογραφία, όπως είναι το βιβλίου των [Warnatz et al. \(2006\)](#).

Στο κεφάλαιο 3, περιγράφονται αναλυτικά οι πειραματικές διατάξεις πρότυπων προβλημάτων που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση μηχανισμών χημικής κινητικής. Επίσης, παρουσιάζονται οι απλοποιημένοι χημικοί μηχανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν για τις προσομοιώσεις της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθώς και τα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν για την αξιολόγησή τους. Οι μηχανισμοί αυτοί αντλήθηκαν από τη βιβλιογραφία, συγκεκριμένα, από από εργασίες της ομάδας [Creck Modeling \(CRECK-2012 \(v_1212\)\)](#) και από τις μελέτες των [Kéromnès et al. \(2013\)](#) (Kéromnès-2013) και [Li et al. \(2022\)](#) (Li_et_al_2022_optimized_syngas). Τα πειραματικά δεδομένα για κάθε πρότυπο πρόβλημα λήφθηκαν από τα άρθρα των [Kéromnès et al. \(2013\)](#), [Zhang et al. \(2012\)](#), [Petersen et al. \(1996\)](#), [Shao et al. \(2019\)](#) (IDTs), [Le Cong et al. \(2009\)](#), (JSRs), [Hashemi et al. \(2015\)](#), (PFRs), [Bradley et al. \(2007\)](#) και [Tse et al. \(2000\)](#) (LFS).

Στο κεφάλαιο 4, γίνεται αναφορά στο υπολογιστικό πρόγραμμα χημικής κινητικής CHEMKIN, και παρουσιάζονται οι εξισώσεις διατήρησης που επιλύονται σε προσομοιώσεις έναυσης και καύσης μηδενικής (0-D) και καύσης μίας διάστασης (1-D). Εδώ, η ανάλυση βασίστηκε κατά κύριο λόγο στο εγχειρίδιο του υπολογιστικού προγράμματος CHEMKIN.

Στο κεφάλαιο 5, παρουσιάζονται με τη μορφή διαγραμμάτων και σχολιάζονται τα αποτελέσματα της αξιολόγησης των μηχανισμών χημικής κινητικής, σε πρότυπα προβλήματα, για καύση υδρογόνου και επιλέγεται εκείνος που παράγει τα καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα.

Στο κεφάλαιο 6, μελετάται η καύση υδρογόνου παρουσία διοξειδίου του άνθρακα σε υπερκρίσιμες συνθήκες. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία των [Coogan et al. \(2016\)](#) και [Harman et al. \(2022\)](#), τονίζεται η απουσία πειραματικών δεδομένων σε υψηλές πιέσεις και αυξημένης συγκέντρωσης CO₂ για την καύση υδρογόνου. Για τον λόγο αυτόν παρατίθενται και τα αποτελέσματα δύο λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν από τη βιβλιογραφία ο ευρέως χρησιμοποιούμενος μηχανισμός [AramcoMech2.0 2016](#) και ο λεπτομερής μηχανισμός [GRI-Mech3.0](#), ο οποίος έχει ενδελεχώς αξιολογηθεί από την επιστημονική κοινότητα σχετικά με την καύση μεθανίου (CH₄), και έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του μηχανισμού μειωμένης τάξης CRECK-2012 (v_1212).

Στο κεφάλαιο 7, πραγματοποιείται η χημική ανάλυση, μέσω της ανάλυσης του ρυθμού παραγωγής των χημικών ενώσεων, σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και στοιχειομετρίας, ώστε να αποτυπωθεί η διαφοροποίηση που παρατηρείται στην καύση σε περιβάλλον sCO_2 , σε αντιδιαστολή με την καύση σε περιβάλλον N_2 σε συγκεκριμένα σημεία λειτουργίας (συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και στοιχειομετρίας).

Τέλος, στο Κεφάλαιο 8, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν, και παρατίθενται προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1° : Εισαγωγή

1.1 Ναυτιλία, ρύποι και περιβάλλον

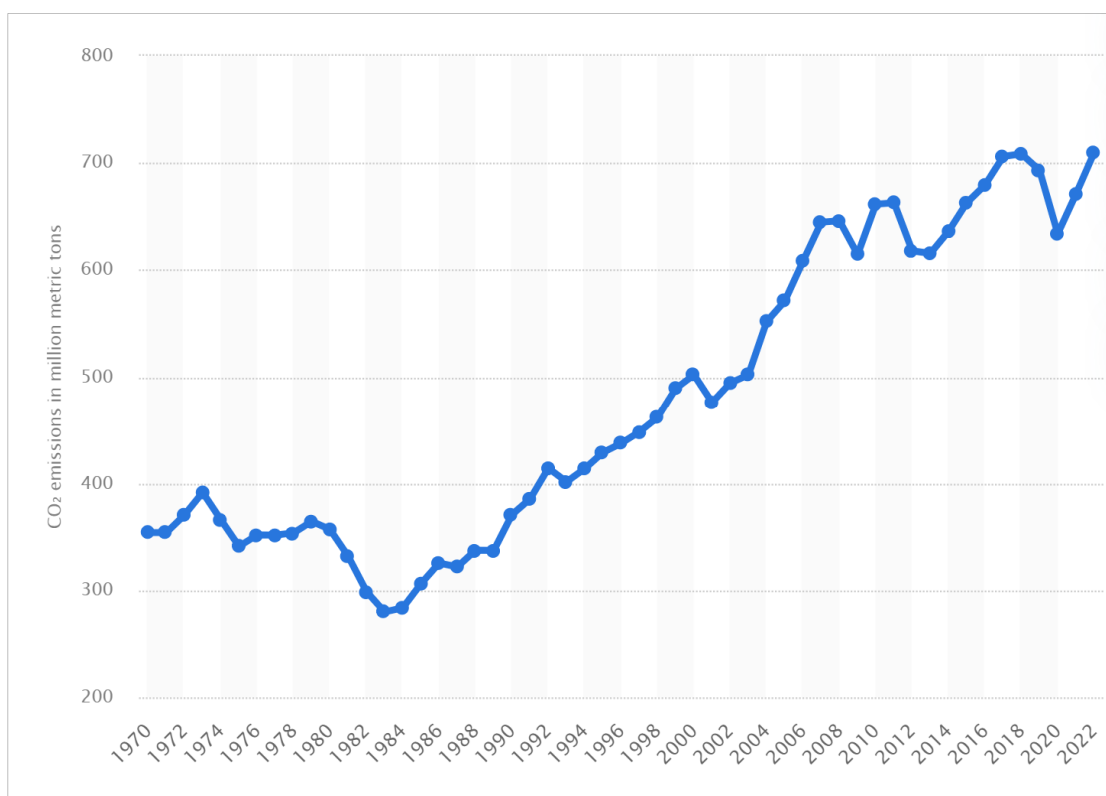
Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου (Green House Gas emissions - GHGs) στην Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) μειώνονται στους περισσότερους τομείς της βιομηχανίας, μολονότι υπήρξε άνοδος κατά 25% το 2021 μετά την έντονη μείωση κατά την πρώτη περίοδο αποκλεισμού του Covid-19. Οι θαλάσσιες μεταφορές διαδραματίζουν ουσιαστικό ρόλο στην οικονομία της ΕΕ και είναι ένας από τους πιο ενεργειακά αποδοτικούς τρόπους μεταφοράς. Το 77% του ευρωπαϊκού εξωτερικού εμπορίου διακινείται στη θάλασσα και το 35% του συνόλου του εμπορίου ανά αξία μεταξύ των κρατών μελών της ΕΕ διοχετεύεται σε θαλάσσιες και εσωτερικές πλωτές οδούς.

Τα νησιά της ΕΕ βασίζονται στις θαλάσσιες μεταφορές για να εξασφαλίσουν τον τουρισμό, τη συνδεσιμότητα με την ηπειρωτική χώρα και την πρόσβαση σε βασικά αγαθά. Από την άλλη πλευρά, οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου στον τομέα συνεχίζουν να αυξάνονται και τα πλοία που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα ως πηγή ενέργειας εξακολουθούν να κυριαρχούν, για παράδειγμα, σε επίπεδο ΕΕ, οι θαλάσσιες μεταφορές αποτελούν σημαντικό παράγοντα εκπομπής CO₂, αντιπροσωπεύοντας το 3~4 % των συνολικών εκπομπών CO₂ της ΕΕ που σε αριθμούς μεταφράζεται σε περισσότερους από 144 εκατομμύρια τόνους CO₂ το αναφορικά με το έτος 2019. Με βάση τα τωρινά δεδομένα μέχρι το 2050, αυτές οι εκπομπές αναμένεται να αυξηθούν από 90 % σε έως και 130 % σε σύγκριση με τις εκπομπές CO₂ που παρατηρήθηκαν το 2008.

Εάν ο αντίκτυπος των ναυτιλιακών δραστηριοτήτων στην κλιματική αλλαγή αυξηθεί όπως προβλέπεται, ο ναυτιλιακός τομέας θα μπορούσε να θέσει σε κίνδυνο τους στόχους της Συμφωνίας του Παρισιού, με στόχο τον περιορισμό της υπερθέρμανσης του πλανήτη κάτω από τους 2 °C και πιο συγκεκριμένα για τον περιορισμό αυτής 1,5 °C. Σε αυτή την κατεύθυνση ο στόχος του ΔΝΟ είναι το μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα από τα πλοία το 2050. Για την υλοποίηση του στόχου αυτού η στρατηγική του ΔΝΟ περιλαμβάνει βραχυπρόθεσμα μέτρα (Energy Efficiency Existing Ship Index – EEXI, Carbon Intensity Indicator - CII) που έχουν ήδη εφαρμοστεί από την 1 Ιανουαρίου 2023, μεσοπρόθεσμα μέτρα τα οποία περιλαμβάνουν με μέτρηση του ανθρακικού αποτυπώματος από την πηγή εξόρυξης του καυσίμου μέχρι τη δεξαμενή του πλοίου (μέτρο Well-to-Tank) και μακροπρόθεσμα μέτρα που είναι το μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα το 2050.

Για να επιτευχθούν τέτοιες φιλόδοξες μειώσεις εκπομπών GHG, η εφαρμογή μέτρων ενεργειακής απόδοσης πρέπει να συμπληρωθεί με την εισαγωγή εναλλακτικών συστημάτων θαλάσσιας πρόωσης με χαμηλότερες εκπομπές CO₂ από τα συμβατικά καύσιμα. Εκτός από τη χρήση ηλεκτρικής πρόωσης με μπαταρίες μεγάλης κλίμακας, μια σειρά πιθανών εναλλακτικών καυσίμων πλοίων, συμπεριλαμβανομένων, π.χ., υγροποιημένο φυσικό αέριο (LNG), υγροποιημένο βιοαέριο (LBG), πράσινη μεθανόλη (CH₃OH), πράσινο υδρογόνο (H₂), φυτικό έλαιο (HVO), αιθανόλη (CH₃CH₂OH) έχει μελετηθεί και δοκιμάζεται. ([Melideo et al. 2023](#))

Παρακάτω, παρουσιάζεται ένα στατιστικό διάγραμμα εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από τη διεθνή ναυτιλία παγκοσμίως από το 1970 έως το 2022:



Εικόνα 1. Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα παγκοσμίως την περίοδο 1970-2022, σύμφωνα με τα στοιχεία της [Statista \(2023\)](#).

1.2 Χρήση υδρογόνου

Η χρήση του υδρογόνου ως καυσίμου λειτουργίας των πλοίων μπορεί να συμβάλει στην απανθρακοποίηση του κλάδου. Το H₂ δεν περιέχει άνθρακα στο μόριό του και αυτό οδηγεί σε μηδενική παραγωγή CO₂ στα καυσαέρια.

Το υδρογόνο ως καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί με πολλούς τρόπους είτε σε κυψέλες καυσίμου (fuel cells) είτε σε κινητήρες διπλού καυσίμου που λειτουργούν κυρίως με μείγματα H₂ και υγροποιημένου φυσικού αερίου (Liquefied Natural Gas - LNG). Η υψηλότερη απόδοση μπορεί να επιτευχθεί στις κυψέλες καυσίμου (με απόδοση που κυμαίνεται μεταξύ 50% και 60% και δυνητικά ακόμη υψηλότερη με ανάκτηση θερμότητας), ενώ οι προσαρμοσμένοι κινητήρες καύσης έχουν απόδοση μεταξύ 40% και 50%.

Για τις κυψέλες καυσίμου, η μετατροπή του υδρογόνου σε ενέργεια (Tank-To-Wake) παράγει μηδενικές εκπομπές, μόνο νερό. Επομένως, οι συνολικές εκπομπές Well-To-Wake (WTW) εξαρτώνται πλήρως από τον τρόπο παραγωγής του υδρογόνου.

Στην περίπτωση κινητήρων εσωτερικής καύσης διπλού καυσίμου, η ανάμειξη με συμβατικά καύσιμα βελτιώνει τις ιδιότητες καύσης και εκπομπών, ενώ μειώνει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Ακόμη και ένα μείγμα βαρέος μαζούτ και υδρογόνου 50/50 θα μπορούσε να μειώσει τις εκπομπές CO₂ έως και 43% ανά τονικό χιλιόμετρο. Οι κινητήρες καύσης υδρογόνου μονού καυσίμου είναι επίσης υπό ανάπτυξη.

Το υδρογόνο έχει υψηλή ειδική ενεργειακή πυκνότητα, περίπου τρεις φορές την ενεργειακή πυκνότητα του βαρέους ναυτιλιακού καυσίμου (Heavy Fuel Oil - HFO), αλλά επειδή είναι τόσο ελαφρύ έχει χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα σε αέρια μορφή. Αυτό μπορεί να βελτιωθεί συμπιέζοντάς το ή υγροποιώντας το. Η ογκομετρική πυκνότητα του υγροποιημένου υδρογόνου είναι 71 φορές υψηλότερη από το υδρογόνο στην αέρια μορφή του, αλλά εξακολουθεί να είναι μόνο το 16% της πυκνότητας του ελαφρού ναυτιλιακού πετρελαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (Marine Gas Oil - MGO). Ως αποτέλεσμα, η πυκνότητα ενέργειας του υγροποιημένου υδρογόνου είναι περίπου πέντε φορές ο όγκος της ίδιας ποσότητας ενέργειας που αποθηκεύεται με το MGO. Εάν αποθηκεύεται ως συμπιεσμένο αέριο στα 350 bar, ο όγκος του είναι 7.5 φορές ο όγκος της ίδιας ποσότητας ενέργειας που αποθηκεύεται με το MGO. [Hydrogen Europe \(2021\)](#)

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά υδρογόνου σε σύγκριση με το MGO. (Laursen et al. 2023)

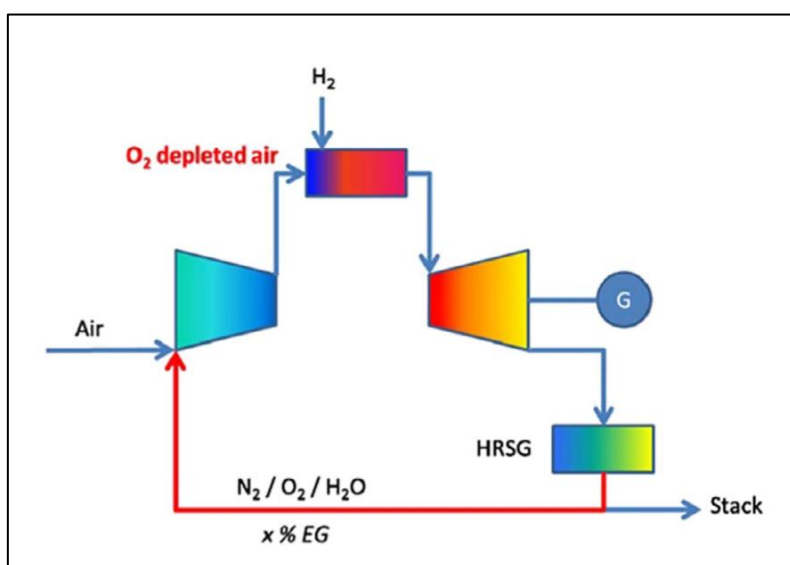
Χαρακτηριστικά	Υδρογόνο	MGO
Energy density (MJ/L)	8.51	35.95
Lower heating value (MJ/kg)	120	42.8
Heat of vaporization (KJ/kg)	449	250-450
Auto-ignition temperature (°C)	585	250
Liquid density (kg/m ³)	70.8 (at -253 °C)	840 (at 15 °C)
Adiabatic flame temperature at 1 bar (°C)	2127	2000
Molecular weight (g/mol)	1.008	54
Melting point (°C)	-259	-26
Boiling point (°C)	-253	154
Flash point (°C)	N/A	60
Critical temperature	-239.8	654.9
Critical pressure (bar)	1.30	30
Flammable range in dry air (%)	4 to 75	0.7-5
Minimum ignition energy (mJ)	0.017	0.23
Cetane number	N/A	40
Octane number	>130	15-25

Η ενέργεια του υδρογόνου είναι μία από τις ελκυστικές εναλλακτικές λύσεις έναντι των ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται σήμερα με κύρια προτερήματα, τις μηδενικές εκπομπές CO₂ και το υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο. Επιπροσθέτως, το υδρογόνο έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα συμβατικά καύσιμα και, ως εκ τούτου, έχει χρησιμοποιηθεί σε αεριοστρόβιλους (GT - Gas Turbines) τα τελευταία χρόνια. Το κύριο όφελος της χρήσης υδρογόνου σε αεριοστροβίλους είναι η σημαντικά χαμηλότερη εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου. Η απόδοση της χρήσης H₂ σε GT επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της απόδοσης των εξαρτημάτων, της συνθήκης λειτουργίας, της κατάστασης περιβάλλοντος κ.λπ.

Οι αεριοστρόβιλοι χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας λόγω των χαρακτηριστικών τους, όπως η ικανότητα παραγωγής υψηλής ισχύος σε συμπαγή χώρο, η γρήγορη εκκίνηση και η δυνατότητα ενσωμάτωσης με άλλες μονάδες παραγωγής ενέργειας, όπως οι κύκλοι Rankine. Συνήθως, χρησιμοποιούνται κυρίως σε κύκλους Brayton για παραγωγή ενέργειας. Οι αεριοστρόβιλοι αποτελούνται από τον συμπιεστή, τον θάλαμο καύσης και την τουρμπίνα. Παρά τα πλεονεκτήματα και την ελκυστικότητα των GT για την παραγωγή ενέργειας, το κύριο μειονέκτημά τους είναι η εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου λόγω της χρήσης ορυκτών καυσίμων. Για να λυθεί αυτό το ζήτημα, εναλλακτικά καθαρά καύσιμα όπως βιοκαύσιμα και υδρογόνο έχουν προταθεί για χρήση σε GTs. Η θερμότητα του υδρογόνου είναι 120 MJ/kg, σημαντικά υψηλότερη σε

σύγκριση με τα συμβατικά καύσιμα όπως η βενζίνη (44 MJ/kg), γεγονός που κάνει το υδρογόνο πιο ελκυστικό σε ορισμένες περιπτώσεις.

Συνολικά, η χρήση υδρογόνου σε κινητήρα εσωτερικής καύσης δεν εκπέμπει διοξείδιο του θείου (SO_2), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), βαρέα μέταλλα, υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) και αιωρούμενα σωματίδια (PM). Όμως, η καύση του υδρογόνου μπορεί να οδηγήσει στον θερμικό σχηματισμό οξειδίων του αζώτου (NO_x). Αυτό μπορεί να ελεγχθεί εάν οι συνθήκες καύσης είναι βελτιστοποιημένες. Για την αποφυγή εκπομπών NO_x στο περιβάλλον είναι απαραίτητη η χρήση τεχνολογιών επιλεκτικής καταλυτικής αναγωγής (Selective Catalyst Reduction - SCR) ή ανακυκλοφορίας καυσαερίων (Exhaust Gas Recirculation - EGR). Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται σχηματικά μια τυπική διάταξη καύσης υδρογόνου σε αεριοστρόβιλο με χρήση EGR.



Εικόνα 2. Καύση υδρογόνου σε αεριοστρόβιλο με ανακυκλοφορία καυσαερίων. ([Nazari et al. 2022](#))

Το υδρογόνο δεν χρησιμοποιείται επί του παρόντος από εμπορικά πλοία αλλά μόνο από πολύ λίγα παράκτια πλοία για προωθητικούς σκοπούς. Ωστόσο, θεωρείται ως καύσιμο του μέλλοντος για τις θαλάσσιες μεταφορές μικρών αποστάσεων. Ακόμα, υπάρχουν θετικές βλέψεις σχετικά με την αποθήκευση και διανομή στη στεριά, την καύση σε κινητήρα εσωτερικής καύσης ή την χρήση κυψελών καυσίμου. Ωστόσο, η αποθήκευση υδρογόνου φαίνεται να είναι ένα εμπόδιο, καθώς η αποθήκευση πεπιεσμένου αερίου χαρακτηρίζεται από χαμηλές πυκνότητες αποθήκευσης ακόμη και σε υψηλές πιέσεις, ενώ το υγρό υδρογόνο για την αποθήκευσή του απαιτούνται εξειδικευμένες δεξαμενές υψηλής μόνωσης.

Κοιτάζοντας το μέλλον, υπάρχει δυνατότητα επέκτασης της χρήσης κυψελών καυσίμου υδρογόνου σε μεγαλύτερα πλοία. Τα φορτηγά πλοία, τα κρουαζιερόπλοια και οι πλατφόρμες παρουσιάζουν ευκαιρίες για την ενσωμάτωση της τεχνολογίας υδρογόνου. Αξιοποιώντας τη μεγαλύτερη εμβέλεια των κυψελών καυσίμου και τις ταχύτερες δυνατότητες ανεφοδιασμού καυσίμου, αυτοί οι τομείς θα μπορούσαν να μειώσουν σημαντικά τις εκπομπές ρύπων του θερμοκηπίου και το λειτουργικό κόστος διατηρώντας παράλληλα τον κρίσιμο ρόλο τους στο παγκόσμιο εμπόριο και τις μεταφορές. Για να γίνει πραγματικότητα η χρήση του υδρογόνου στη ναυτιλία, μια ισχυρή υποδομή. Αυτή η υποδομή περιλαμβάνει τα ακόλουθα:

- Δημιουργία εγκαταστάσεων παραγωγής υδρογόνου κοντά σε λιμάνια.
- Ανάπτυξη δικτύου σταθμών ανεφοδιασμού υδρογόνου.
- Εφαρμογή κανονισμών και προτύπων ασφαλείας για το χειρισμό και την αποθήκευση υδρογόνου.
- Επένδυση στην έρευνα και ανάπτυξη για τη βελτιστοποίηση των τεχνολογιών υδρογόνου.
- Συνεργασία μεταξύ ενδιαφερόμενων μερών, κυβερνήσεων και διεθνών οργανισμών για την προώθηση της χρηματοδότησης, την υποστήριξη πολιτικής και την ανταλλαγή γνώσεων.

1.3 Ιδιότητες υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι το πιο ελαφρύ στοιχείο στη φύση. Το μοριακό βάρος του H₂ είναι 2.01594 g/mol. Επειδή το υδρογόνο έχει τη χαμηλότερη μοριακή μάζα, έχει χαμηλή πυκνότητα, υψηλή θερμική ικανότητα ανά μάζα, και πολύ υψηλή ικανότητα διάχυσης. Αυτές οι σημαντικές φυσικές ιδιότητες μαζί με τις επίσης σημαντικές χημικές του ιδιότητες κάνουν την καύση του υδρογόνου πολύ διαφορετική από την καύση των υδρογονανθράκων. Λεπτομέρειες για τις ιδιότητες καύσης υδρογόνου θα συζητηθούν στην επόμενη ενότητα του παρόντος κεφαλαίου.

Η ενέργεια που εκλύεται από τον δεσμό H–H είναι περίπου 432 kJ/mol, η οποία είναι σχεδόν παρόμοια με την ενέργεια του δεσμού C–H (~413 kJ/mol). Η αναφλεξιμότητα (flammability) αναφέρεται στο εύρος των συγκεντρώσεων ενός καυσίμου σε ένα περιβάλλον με οξυγόνο ή αέρα, στις οποίες μπορεί να υπάρξει καύση. Για την περίπτωση καύσης σε αέρα για συνθήκες T=25°C σε 1 atm το υδρογόνο έχει ένα εύρος αναφλεξιμότητας από 4% έως 75% (κατ'όγκο περιεκτικότητα υδρογόνου). Για το υδρογόνο, η αναφλεξιμότητα στον αέρα αντιστοιχεί σε λόγους ισοδυναμίας από 0.1 έως 7.14. Για την περίπτωση καύσης σε καθαρό οξυγόνο, το εύρος αναφλεξιμότητας του υδρογόνου διευρύνεται από 4% έως 94% (κατ'όγκο περιεκτικότητα υδρογόνου), δηλαδή το υδρογόνο μπορεί να αναφλεγεί σε πολύ μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων σε σύγκριση με την καύση σε περιβάλλον με αέρα. ([Sun et al. 2022](#)).

Η χημική αντίδραση που περιγράφει την οξείδωση του υδρογόνου σε αέρα περιγράφεται από την εξής σχέση:



Συνοπτικά ορισμένες από τις ιδιότητες του υδρογόνου που συμβάλλουν ώστε να αυξηθεί ο βαθμός απόδοσης μιας μηχανής εσωτερικής καύσης:

- Εφικτή η καύση φτωχού μείγματος (πλούσιο σε αέρα, αραιό σε υδρογόνο), βελτιώνοντας παράλληλα την απόκριση σε αλλαγές φορτίου.
- Έχει μεγάλο συντελεστή διάχυσης, που επιτρέπει σε πολύ λίγο χρόνο τη δημιουργία ομοιογενούς μείγματος, στοιχείο σημαντικό για πλήρη καύση.

- Έχει μεγάλη ταχύτητα φλόγας (6-8 φορές μεγαλύτερη από άλλα καύσιμα), επιτρέποντας στην καύση να πλησιάζει στα όρια του ιδανικού θερμοδυναμικού κύκλου.
- Επιτρέπει μεγαλύτερες σχέσεις συμπίεσης, καθώς έχει υψηλή θερμοκρασία ανάφλεξης.
- Επιπλέον, η φλόγα του υδρογόνου είναι δυνατόν να φτάσει πολύ κοντά στα τοιχώματα του θαλάμου καύσης πριν σβήσει, οπότε δυνητικά, αν προστεθεί υδρογόνο σε ένα άλλο καύσιμο, μειώνονται οι εκπομπές άκαυστων υδρογονανθράκων. Όμως, η ενέργεια που απαιτείται για την ανάφλεξη του υδρογόνου είναι μικρή, κάτι που επιτρέπει μεν την εύκολη ανάφλεξη φτωχού μείγματος, αλλά αυξάνει και την πιθανότητα για προανάφλεξη, δηλαδή έναρξη της καύσης πριν από την καθορισμένη στιγμή. Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, το υδρογόνο μπορεί μεν να βελτιώσει πολύ την καύση, ταυτόχρονα όμως απαιτείται ιδιαίτερος έλεγχος για την εισαγωγή και την ανάφλεξή του, ώστε να αποφευχθεί η προανάφλεξη. Αυτό σήμερα είναι εφικτό μόνο σε τετράχρονα μηχανές, διότι οι δίχρονα δεν έχουν βαλβίδα εισαγωγής και το εύρος ελέγχου είναι περιορισμένο. ([Isalos 2023](#)).

1.4 Αντικείμενο και στόχοι της διπλωματικής εργασίας

Τα καύσιμα μηδενικού αποτυπώματος άνθρακα θα διαδραματίσουν καθοριστικό ρόλο στην προσπάθεια επίτευξης των στόχων του ΔΝΟ (IMO-International Maritime Organization) για τον περιορισμό των αερίων του θερμοκηπίου που εκπέμπονται από τα πλοία.

Το υδρογόνο είναι ευρέως γνωστό για τη δυνατότητά του να συμβάλει στη μείωση της εκπομπής τόσο του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), το οποίο είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, όσο και άλλων ρύπων, που είναι επικίνδυνοι για την υγεία του ανθρώπου, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), τα μικροσωματίδια (PM) και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες (HC).

Γενικότερα, η διαρροή υδρογόνου δεν μολύνει το περιβάλλον, αφού δεν είναι τοξικό αέριο, κι ενώ υπάρχει μια ευρεία άποψη ότι το υδρογόνο είναι επικίνδυνο καύσιμο, συγκριτικά με άλλα ευρείας χρήσης, όπως η βενζίνη και το φυσικό αέριο, οι συνθήκες για να γίνει έκρηξη του υδρογόνου δεν διαφέρουν ουσιαστικά από τα άλλα καύσιμα. Αυτό συμβαίνει γιατί, παρόλο που μπορεί να καεί ακόμα και όταν βρίσκεται σε μικρές συγκεντρώσεις, το υδρογόνο διαχέεται πολύ γρήγορα στον αέρα. Έτσι, ο κίνδυνος έκρηξης είναι επικείμενος μονάχα για ελάχιστο χρόνο και μόνο εφόσον υπάρξει κάποια πηγή ανάφλεξης (σπινθήρας).

Επομένως, αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας αποτελεί: 1) η μελέτη της καύσης υδρογόνου σε υψηλές πιέσεις για τη συμβολή στη θεμελιώδη γνώση μελέτης των ναυτικών μηχανών εσωτερικής καύσης υδρογόνου, και 2) η μελέτη καύσης H_2 σε υπερ-κρίσιμες συνθήκες CO_2 , διότι έχει παρατηρηθεί πως σε αυτές τις συνθήκες μειώνονται οι σημαντικά οι ρύποι σε εφαρμογές αεριοστροβίλων.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την υπολογιστική μελέτη της καύσης οποιουδήποτε καυσίμου, συνεπώς και του υδρογόνου, είναι οι μηχανισμοί χημικής κινητικής που θα αναπτυχθούν σε επόμενο κεφάλαιο. Πιο συγκεκριμένα, σημαντικό στοιχείο της έρευνας αποτελεί η ακρίβεια των υπολογιστικών αποτελεσμάτων σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις.

Σε αυτό το πλαίσιο, πρώτο στάδιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η αξιολόγηση τριών μηχανισμών χημικής κινητικής μειωμένης τάξης, αναφορικά με την καύση υδρογόνου. Οι προσομοιώσεις αυτές πραγματοποιούνται με χρήση του λογισμικού CHEMKIN, σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Σκοπός είναι ο υπολογισμός των τιμών της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης, του χρόνου καθυστέρησης έναυσης και των συγκεντρώσεων των βασικών προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας (προφίλ προϊόντων) για καύση σε συνθήκες PSR και για καύση σε αντιδραστήρα ροής (PFR), για κάθε έναν από τους τρεις μηχανισμούς.

Συγκρίνοντας τα υπολογιστικά αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας, καταλήγουμε στον μηχανισμό ο οποίος προσεγγίζει το σύνολο των πειραματικών δεδομένων με τη μεγαλύτερη ακρίβεια, και συνεπώς είναι εκείνος ο οποίος προτείνεται για την περαιτέρω μελέτη.

Στη συνέχεια, ακολούθησε η μελέτη της καύσης H_2 σε περιβάλλον υπερκρίσιμων συνθηκών CO_2 . Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για: (α) χρόνους καθυστέρησης έναυσης ομογενών μιγμάτων υδρογόνου, (β) καύση σε συνθήκες PSR, (γ) καύση σε αντιδραστήρα ροής, και (δ) φλόγες προαναμεμιγμένων μιγμάτων H_2 σε περιβάλλον CO_2 σε υπερ-κρίσιμες

συνθήκες. Προκειμένου να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά τις "συμβατικής" καύσης σε περιβάλλον N_2 πραγματοποιήθηκαν οι αντίστοιχες προσομοιώσεις. Με βάση την παραπάνω σύγκριση προέκυψαν τα βασικά συμπεράσματα και οι βασικές διαφορές μεταξύ της "συμβατικής" καύσης και της καύσης H_2 σε υπερκρίσιμες συνθήκες CO_2 . Στο τελικό στάδιο της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκε η χημική ανάλυση των σημαντικών περιπτώσεων μέσω της ανάλυσης του ρυθμού παραγωγής (Rate of Production analysis – ROP analysis).

Κεφάλαιο 2^ο: Χημική Κινητική

2.1 Βασικές έννοιες – θεωρία

Η επιστήμη της χημικής κινητικής σχετίζεται με τη μελέτη της εξέλιξης των χημικών αντιδράσεων ενός θερμοχημικού φαινομένου. Δηλαδή με ποιο τρόπο οδηγείται ένα θερμοχημικό φαινόμενο από τα αντιδρώντα στα προϊόντα. Αυτό είναι ένα ουσιώδες αντικείμενο γιατί, ενώ η θερμοδυναμική αφορά την κατεύθυνση της αυθόρμητης αλλαγής, δεν μπορεί να εξηγήσει ως προς το πόσο γρήγορα θα εξελιχθεί ένα θερμοχημικό φαινόμενο. Ουσιαστικά, η χημική κινητική μας υποδεικνύει την ταχύτητα με την οποία τα χημικά είδη μετασχηματίζονται σε νέες ουσίες σπάζοντας και αναμορφώνοντας τους μοριακούς τους δεσμούς, δηλαδή μελετά τους ρυθμούς και τις διαδικασίες των χημικών αντιδράσεων. Για να συμβεί μια αντίδραση, πρέπει να γίνει σύγκρουση και αυτή η σύγκρουση πρέπει να έχει σωστό προσανατολισμό και να έχει αρκετή ενέργεια για να σπάσει τους απαραίτητους δεσμούς.

Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν τους ρυθμούς των χημικών αντιδράσεων. Για παράδειγμα, η κατανομή μεγέθους σωματιδίων ενός υλικού, θα επηρεάσει την δραστηριότητα των στερεών που συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις. Οι υπόλοιποι παράγοντες είναι οι εξής:

- 1) *Φύση των αντιδρώντων*, η διακύμανση του ρυθμού αντίδρασης εξαρτάται από το ποιες ουσίες αντιδρούν. Οι γρήγορες αντιδράσεις περιλαμβάνουν όξινες αντιδράσεις, σχηματισμό αλάτων και ανταλλαγή ιόντων. Οι αντιδράσεις τείνουν να είναι αργές όταν σχηματίζεται ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ των μορίων και όταν σχηματίζονται μεγάλα μόρια.
- 2) *Κατάσταση της ύλης*, δηλαδή στερεό, υγρό ή αέριο, ενός αντιδρώντος είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας του ρυθμού μεταβολής. Όταν τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση, η θερμική κίνηση τα φέρνει σε επαφή. Εάν βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις, η αντίδραση περιορίζεται στη διεπαφή μεταξύ των αντιδρώντων και οι αντιδράσεις μπορούν να συμβούν μόνο στην περιοχή επαφής τους. Μπορεί να χρειαστούν έντονη ανακίνηση και ανάδευση για να ολοκληρωθεί η αντίδραση.
- 3) *Συγκέντρωση*, όπου σύμφωνα με τη θεωρία σύγκρουσης των χημικών αντιδράσεων, η συγκέντρωση είναι ένας σημαντικός παράγοντας επειδή τα μόρια πρέπει να συγκρούονται για να αντιδράσουν μεταξύ τους. Όταν η συγκέντρωση των αντιδρώντων αυξάνεται, η συχνότητα των μορίων που συγκρούονται αυξάνεται, "χτυπώντας" το ένα το άλλο πιο συχνά.
- 4) *Θερμοκρασία*, τα μόρια σε υψηλότερη θερμοκρασία έχουν περισσότερη θερμική ενέργεια και η συχνότητα σύγκρουσης είναι μεγαλύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

- 5) *Καταλύτες*, οι καταλύτες είναι ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη διευκόλυνση των αντιδράσεων αλλά παραμένουν χημικά αμετάβλητοι στη συνέχεια. Ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνεται όταν ο καταλύτης παρέχει έναν διαφορετικό μηχανισμό αντίδρασης που θα λάβει χώρα με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης.
- 6) *Πίεση*, όταν η πίεση αυξάνεται σε μια αέρια αντίδραση, ο αριθμός των συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων θα αυξηθεί επίσης, αυξάνοντας τον ρυθμό της αντίδρασης. ([ATA 2019](#))

Ο νόμος της δράσης των μαζών σχετίζεται με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές αντίδρασης και τις συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων. Η γενική χημική εξίσωση που χρησιμοποιείται για την περιγραφή του νόμου της δράσης των μαζών δίνεται από την ακόλουθη σχέση:



Σε αυτήν την εξίσωση, τα A και B είναι αντιδρώντα, τα C και D είναι προϊόντα και τα a, b, c και d είναι οι αντίστοιχοι στοιχειομετρικοί συντελεστές.

Ο νόμος της δράσης των μαζών δηλώνει ότι εάν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία σε μια δεδομένη θερμοκρασία, τότε η ακόλουθη αναλογία είναι σταθερή:

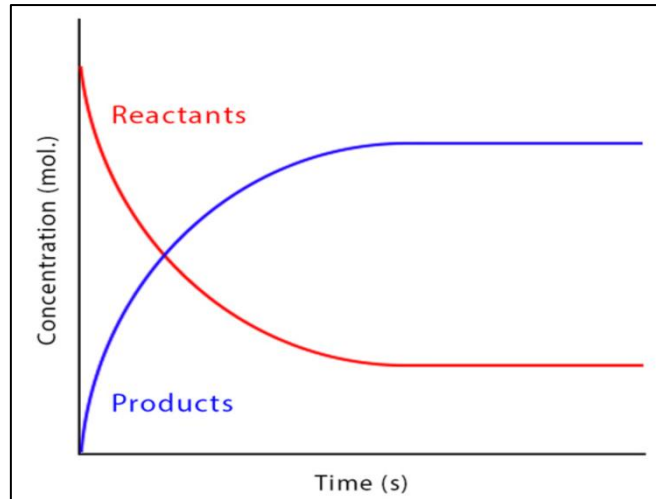
$$K_{eq} = \frac{[A]^a[B]^b}{[C]^c[D]^d} \quad (3)$$

Οι αγκύλες "[]" γύρω από τα χημικά είδη αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις τους. Αυτός είναι ο ιδανικός νόμος της χημικής ισορροπίας ή ο νόμος της δράσης των μαζών. Αυτή η εξίσωση επεξηγεί ότι σε κατάσταση ισορροπίας, ο ρυθμός της αντίδρασης προς τα εμπρός είναι ισοδύναμος με τον ρυθμό της αντίδρασης προς τα πίσω. Οι ρυθμοί της προς τα μπρος και της αντίστροφης αντίδρασης εκφράζονται παρακάτω. Οι ειδικές σταθερές k_f και k_r για την προς τα μπρος αντίδραση και για την αντίστροφη αντίδραση δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\begin{aligned} \text{Rate}_{forward} &= k_f[A]^a[B]^b \\ \text{Rate}_{reverse} &= k_r[C]^c[D]^d \end{aligned} \quad (4)$$

Επομένως, σε κατάσταση ισορροπίας οι δύο αυτοί ρυθμοί είναι ίσοι, δηλαδή ισχύει η σχέση:

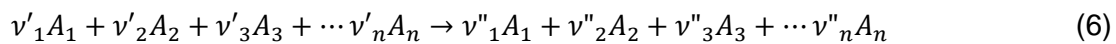
$$k_f[A]^a[B]^b = k_r[C]^c[D]^d \quad (5)$$



Εικόνα 3. Ρυθμός μεταβολής αντιδρώντων-προϊόντων.

2.2 Γενικευμένη τάξη αντίδρασης – Νόμος Arrhenius – Ενέργεια ενεργοποίησης

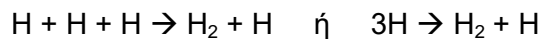
Η τάξη μίας αντίδρασης ως προς ένα συστατικό ισούται με το στοιχειομετρικό συντελεστή του συγκεκριμένου συστατικού στα αντιδρώντα, ενώ η συνολική τάξη μίας αντίδρασης ισούται με το άθροισμα των στοιχειομετρικών συντελεστών όλων των αντιδρώντων. Μια χημική αντίδραση ενός βήματος μπορεί να γραφεί γενικά:



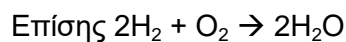
όπου A_i =συστατικό i και v'_i, v''_i οι στοιχειομετρικοί συντελεστές αντιδρώντων και προϊόντων. Σε γενικευμένη και σύντομη γραφή η σχέση (6) γίνεται:



όπου v'_i, v''_i οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των αντιδρώντων και των προϊόντων, M_i είναι η κάθε χημική ένωση και N ο ολικός αριθμός των χημικών ενώσεων. Εάν μια χημική ένωση M_i δεν εμφανίζεται στα αντιδρώντα το αντίστοιχο v'_i είναι ίσο με μηδέν και αντιστοίχως για τα προϊόντα. Για παράδειγμα για την ακόλουθη αντίδραση ισχύει:



Εδώ $N=2$ και $M_1=H, M_2=H_2, v'_1=3, v''_1=0, v'_2=0, v''_2=1$.



Εδώ $N=3$ και $M_1=H_2, M_2=O_2, v'_1=2, v''_1=0, v'_2=1, v''_2=0, v'_3=0, v''_3=2$.

Τα v'_i δεν είναι απαραίτητα ακέραιοι αριθμοί. Για την ανωτέρω αντίδραση ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης της χημικής ένωσης A_i βάσει του νόμου δράσης των μαζών είναι:

$$\frac{d[A_i]}{dt} = (v''_i - v'_i)\omega = (v''_i - v'_i)k_f \prod_{j=1}^n [A_j]^{v'_j} \quad (8)$$

$$\text{όπου,} \quad \prod_{j=1}^n [A_j]^{v'_j} = [A_1]^{v'_1} \cdot [A_2]^{v'_2} \cdot [A_3]^{v'_3} \dots [A_n]^{v'_n} \quad (9)$$

η συνολική τάξη της αντίδρασης είναι,

$$\sum_{j=1}^n v'_j \quad (10)$$

Το ω ($\text{moles/ m}^3 \cdot \text{s}$ ή $\text{kg/ m}^3 \cdot \text{s}$) είναι ανεξάρτητο των συστατικών και ορίζεται ως ρυθμός αντίδρασης. Ο νόμος δράσης των μαζών αποτυπώνει ότι ο ρυθμός αντίδρασης, ω , είναι ανάλογος του γινομένου των συγκεντρώσεων:

$$\omega = k_f \prod_{i=1}^N C_{M1}^{v'_{i1}} = k_f \prod_{i=1}^N A_{M1}^{v'_{i1}} \quad (11)$$

και η σταθερά αναλογίας $k_f(T)$ λέγεται ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης και εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία.

Η εξίσωση του Arrhenius, είναι μια μαθηματική έκφραση που περιγράφει την επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης. Στην σχέση του Arrhenius, k είναι η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης, A αντιπροσωπεύει τη συχνότητα με την οποία άτομα και μόρια συγκρούονται με τρόπο που οδηγεί σε αντίδραση, β ο εκθέτης της απόλυτης θερμοκρασίας, E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$), και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία. Η σχέση του Arrhenius έχει ως εξής:

$$k(T) = AT^\beta e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12)$$

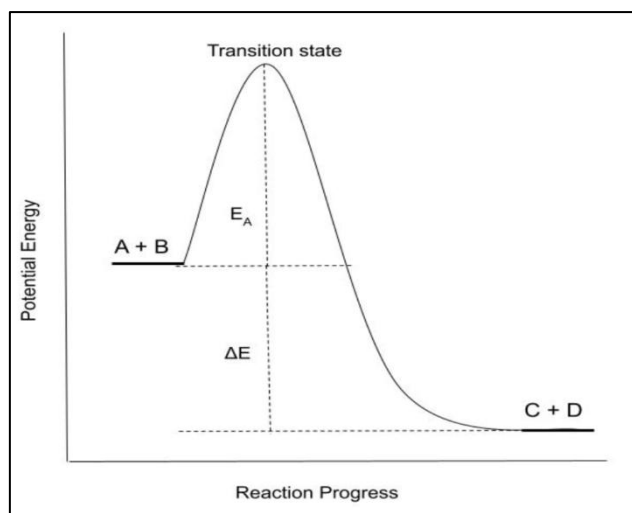
και προβλέπει ότι μια μικρή αύξηση στη θερμοκρασία της αντίδρασης θα προκαλέσει μια αξιοσημείωτη αύξηση στο μέγεθος της ειδικής σταθεράς.

Η ενέργεια ενεργοποίησης για την προς τα εμπρός αντίδραση περιγράφεται από την σχέση:

$$E_a = E_{\text{transition state}} - E_{\text{reactants}} \quad (13)$$

όπου, $E_{\text{transition state}}$ είναι η μεταβατική ενεργειακή κατάσταση κατά την οποία παρατηρείται σταδιακή θραύση των ατομικών δεσμών των αντιδρώντων και σχηματισμός των ατομικών δεσμών των προϊόντων, ενώ $E_{\text{reactants}}$ είναι η ενέργεια απελευθέρωσης των αντιδρώντων.

Μια αντίδραση δεν μπορεί να προχωρήσει εκτός εάν τα αντιδρώντα διαθέτουν αρκετή ενέργεια για φθάσουν την επιθυμητή τιμή της E_a . Το θερμοδυναμικό μέγεθος ΔE αφορά στην ενέργεια της καθαρής αντίδρασης. Η ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , πρέπει να είναι διαθέσιμη για να προχωρήσει η αντίδραση. ([Chem tamu](#))



Εικόνα 4. Ενεργειακό διάγραμμα εξώθερμης χημικής αντίδρασης.

2.3 Απλοποιητικές παραδοχές χημικής κινητικής

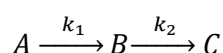
Διαφορετικά συστήματα αντιδρώντων παρουσιάζουν πολλά κοινά χαρακτηριστικά αναφορικά με τη χημική κινητική, εκ των οποίων ενδιαφέρουν: (α) η παρουσία των ελεύθερων ριζών, οι οποίες είναι πολύ ενεργές, και κατά συνέπεια μικρού χρονικού διαστήματος ζωής και (β) η εμφάνιση κάποιων ενώσεων, των οποίων η χημεία είναι πολύ πιο γρήγορη συγκριτικά με αυτή της συνολικής αντίδρασης, με αποτέλεσμα το υποσύστημα αυτών των ενώσεων να φτάνει πιο γρήγορα σε ισορροπία, σε σχέση με το συνολικό.

Οι παραπάνω δύο διαπιστώσεις βοηθούν στην απλοποίηση των χημικών μηχανισμών, στο πλαίσιο των παραδοχών της μόνιμης κατάστασης και της μερικής ισορροπίας.

2.3.1 Παραδοχή της μόνιμης κατάστασης (steady-state assumption)

Η παραδοχή της μόνιμης κατάστασης είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται στη χημική κινητική για την απλοποίηση της ανάλυσης των μηχανισμών αντίδρασης. Υποθέτει ότι η συγκέντρωση ορισμένων ενεργών συστατικών, όπως οι ελεύθερες ρίζες, παραμένει σταθερή με την πάροδο του χρόνου, επιτρέποντας την εξαγωγή απλοποιημένων χημικών εξισώσεων. Αυτή η προσέγγιση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε περιπτώσεις όπου ο ρυθμός παραγωγής και καταπόνησης των ελεύθερων ριζών είναι πολύ ταχύτερος από τον ρυθμό της συνολικής αντίδρασης.

Παρουσιάζεται ένα παράδειγμα στο οποίο γίνεται εφαρμογή της παραδοχής της μόνιμης κατάστασης. Έστω, μία αλυσίδα 2 αντιδράσεων όπως φαίνεται παρακάτω:



όπου, k_1 και k_2 οι σταθερές του ρυθμού μεταβολής της αντίδρασης.

Όπως έχει αναλυθεί νωρίτερα, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης καθεμίας από τις ενώσεις A, B και C δίνεται με χρήση της σχέσης (8). Συνεπώς έχουμε:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$
(14)

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

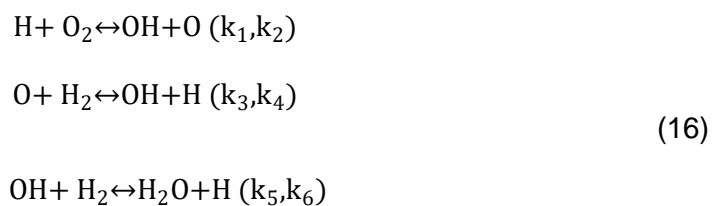
Στο πλαίσιο της παραδοχής της μόνιμης κατάστασης, θεωρείται ότι η ένωση B είναι εξαιρετικά ενεργή ($k_2 \gg k_1$), και άρα καταναλώνεται άμεσα μετά τη δημιουργία της, δηλαδή ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης αυτής είναι σχεδόν μηδενικός και έτσι μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός παραγωγής του τελικού προϊόντος:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \approx 0$$
(15)

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A]$$

2.3.2 Παραδοχή της μερικής ισορροπίας (partial equilibrium assumption)

Πολλές διεργασίες καύσης περιλαμβάνουν ταυτόχρονα γρήγορες και αργές αντιδράσεις, έτσι ώστε οι γρήγορες αντιδράσεις να είναι γρήγορες τόσο προς την εμπρός όσο και προς την αντίστροφη κατεύθυνση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, το συγκεκριμένο σύστημα αντιδράσεων να φτάνει γρηγορότερα σε ισορροπία από ότι το συνολικό σύστημα. Στο πλαίσιο της παραδοχής της μερικής ισορροπίας, θα χρησιμοποιήσουμε το σύστημα καύσης υδρογόνου-οξυγόνου ($H_2 - O_2$), το οποίο είναι σημαντικό και στο πλαίσιο της καύσης των υδρογονανθράκων. Οι ειδικές σταθερές των στοιχειωδών αντιδράσεων λαμβάνουν υψηλές τιμές, σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > 1800$ K, $p = 1$ bar), επομένως το επιμέρους σύστημα $H_2 - O_2$ οδηγείται σε ισορροπία:



Από την παραδοχή της μερικής ισορροπίας, προκύπτει ότι:

$$k_1[H][O_2] = k_2[OH][O]$$

$$k_3[O][H_2] = k_4[OH][H]$$

$$k_5[OH][H_2] = k_6[H_2O][H]$$
(17)

Λύνοντας τις παραπάνω εξισώσεις ως προς τα ενδιάμεσα προϊόντα, δηλαδή των ελευθέρων ριζών H, O και OH προκύπτει:

$$\begin{aligned} [H] &= \left(\frac{k_1 k_3 k_5^2 [O_2] [H_2]^3}{k_2 k_4 k_6^2 [H_2O]^2} \right)^{\frac{1}{2}} \\ [O] &= \left(\frac{k_1 k_5 [O_2] [H_2]}{k_2 k_6 [H_2O]} \right) \\ [OH] &= \left(\frac{k_1 k_5 [O_2] [H_2]}{k_2 k_4} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \tag{18}$$

Συνεπώς, όπως προκύπτει από τις παραπάνω εξισώσεις, με χρήση της παραδοχής της μερικής ισορροπίας οι συγκεντρώσεις των ελευθέρων ριζών H, O και OH, που είναι δύσκολο να προσδιοριστούν πειραματικά, εκφράζονται συναρτήσει των συγκεντρώσεων των H₂, O₂ και H₂O (πιο εύκολα να μετρηθούν), γεγονός το οποίο απλοποιεί σημαντικά την επίλυση του προβλήματος. ([Warnatz et al. 2006](#))

Κεφάλαιο 3^ο: Πειραματικές διατάξεις – Απλοποιημένοι Μηχανισμοί Χημικής Κινητικής

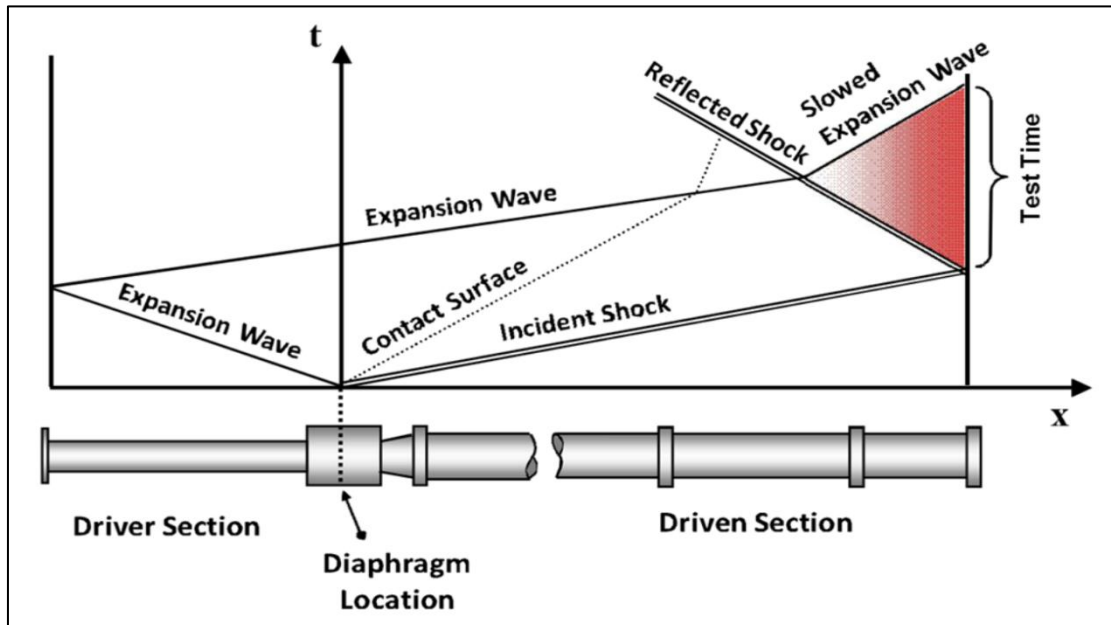
3.1 Περιγραφή πειραματικών διατάξεων πρότυπων προβλημάτων

Οι πειραματικές διατάξεις αναφέρονται σε πειράματα που διεξάγονται για τη μέτρηση μεγεθών που χαρακτηρίζουν την έναυση και την καύση. Αυτά τα πειράματα παρέχουν δεδομένα που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη και την επαλήθευση χημικών μοντέλων, καθώς και για την κατανόηση των χημικών διεργασιών. Η μελέτη των θερμοχημικών φαινομένων γίνεται με χρήση τόσο "κλειστών" (μηδενικής ροής) όσο και "ανοικτών" (συνεχούς ροής) συσκευών. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για τα εξής πρότυπα προβλήματα: (α) ανάφλεξη ομογενούς μείγματος- χρόνος καθυστέρησης έναυσης (ignition delay times), (β) αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης & αντιδραστήρας ροής (Jet-Stirred reactor & Plug-Flow reactor), (γ) στρωτή ταχύτητα φλόγας-φλόγα προανάμιξης (laminar flame speeds). Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις. Παρακάτω περιγράφονται οι πειραματικές διατάξεις για κάθε διαφορετική κατηγορία προσομοιώσεων.

3.1.1 Αγωγός Κρουστικού Κύματος (Shock tube)

Η πειραματική διάταξη αγωγού κρουστικού κύματος (shock tube) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης (ignition delay time). Οι αγωγοί κρουστικού κύματος είναι ιδανικές συσκευές για τη μελέτη της καύσης και της χημικής κινητικής σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Αυτές οι συσκευές παράγουν αυτές τις συνθήκες δημιουργώντας ένα κρουστικό κύμα για να συμπιέσει και να θερμάνει το αέριο δοκιμής (π.χ. μεθάνιο-αέρας, κ.λπ.). Ένας κρουστικός σωλήνας παράγει ένα κρουστικό κύμα χρησιμοποιώντας ένα τμήμα αερίου υψηλής πίεσης (αναφέρεται ως τμήμα οδηγού, συνήθως γεμάτο με ήλιο) και ένα τμήμα αερίου χαμηλής πίεσης (κινητήριο τμήμα) που χωρίζεται από ένα διάφραγμα. Μόλις το διάφραγμα σπάσει, ο οδηγός και τα κινούμενα αέρια έρχονται σε επαφή, δημιουργώντας μια επιφάνεια επαφής που λειτουργεί ως έμβολο που συμπιέζει το αέριο δοκιμής στο κινούμενο τμήμα και εκκινεί τη διάδοση του κρουστικού κύματος. Το κρουστικό κύμα ταξιδεύει μέσω του αερίου δοκιμής στο κινούμενο τμήμα, στη συνέχεια ανακλάται από το κλειστό τελικό τοίχωμα του σωλήνα κρούσης, προκαλώντας περαιτέρω θέρμανση και συμπύεση του αερίου δοκιμής.

Στην Εικόνα 5 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη του σωλήνα κρούσης, καθώς και το διάγραμμα $x-t$ στο οποίο απεικονίζεται η περιοχή όπου γίνεται το πείραμα. Ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στη θέση κατά μήκος του σωλήνα κρούσης και ο κατακόρυφος άξονας αντιστοιχεί στο χρόνο που έχει παρέλθει από τη ρήξη του διαφράγματος. Κοντά στο τελικό τοίχωμα (στο άκρο δεξιά στο διάγραμμα $x-t$) του κρουστικού σωλήνα είναι ένα ιδανικό περιβάλλον για τη μελέτη των διαδικασιών καύσης σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Οπτικά παράθυρα και μετατροπείς πίεσης χρησιμοποιούνται σε αυτήν την περιοχή για την παρακολούθηση της πίεσης, των εκπομπών και των συγκεντρώσεων ειδών στο αέριο δοκιμής κατά τη διάρκεια του πειράματος.



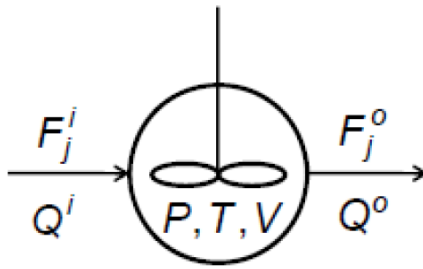
Εικόνα 5. Απεικόνιση διάταξης κρουστικού αγωγού κύματος συναρτήσει διαγράμματος x-t. ([Pet. Group](#))

3.1.2 Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης (Jet-Stirred Reactor - JSR)

Ο αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης είναι ένας τύπος ιδανικού αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης, που είναι κατάλληλος για μελέτη καύσης αέριας φάσης. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματά του βασίζεται στην αποτελεσματική ανάμιξη της αέριας φάσης που παρέχει πανομοιότυπες και ομοιογενείς συνθέσεις του αερίου εξόδου και του αερίου μέσα στον αντιδραστήρα. Όταν λειτουργεί σε σταθερή κατάσταση και σε σταθερό χρόνο παραμονής, θερμοκρασίας και πίεσης, αυτός ο τύπος αντιδραστήρα μοντελοποιείται εύκολα από ένα πολύ απλό σύστημα ισορροπιών μάζας. Ο χρόνος παραμονής του αερίου στον αντιδραστήρα είναι στην πραγματικότητα ένας μέσος χρόνος παραμονής που ορίζεται ως ο λόγος του όγκου του αντιδραστήρα V , και της ογκομετρικής παροχής του καυσίμου, Q . Η σχέση που εκφράζει τον ρυθμό παραμονής είναι ως εξής:

$$\tau = V/Q \quad (19)$$

Σύμφωνα με την πειραματική μελέτη των [Le Cong et al. \(2009\)](#), η πειραματική διάταξη JSR αποτελείται από μια μικρή σφαίρα διαμέτρου 4 cm (όγκου $\sim 30 \text{ cm}^3$) από τήγμα πυριτίου (για την ελαχιστοποίηση των καταλυτικών αντιδράσεων στα τοιχώματα), εξοπλισμένη με 4 ακροφύσια του 1 mm για την αποδοχή των αερίων, που επιτυγχάνουν την ανάδευση. Στο παρακάτω σχήμα, παρουσιάζεται η απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης:

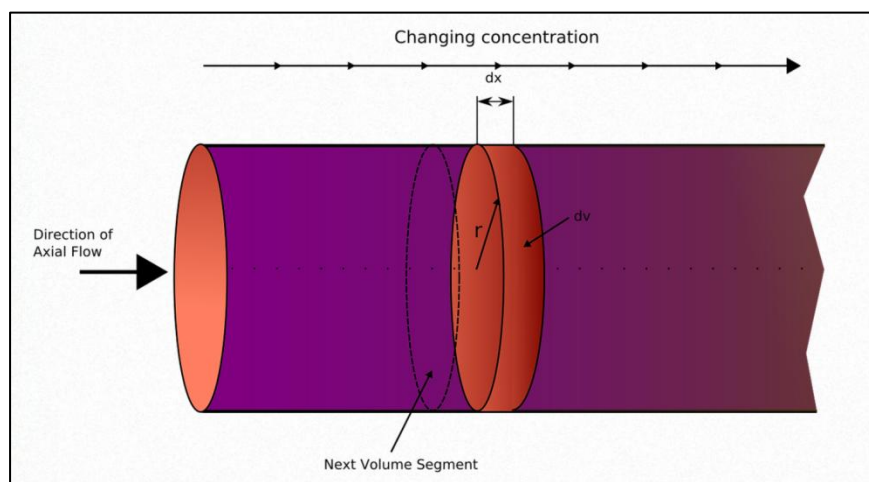


Εικόνα 6. Απλοποιημένο σχήμα αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης που λειτουργεί σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση. F_j^i και F_j^o είναι οι ταχύτητες γραμμομοριακής ροής των στοιχείων j στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα. Q^i και Q^o είναι οι ογκομετρικές παροχές του αερίου στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα (Q^o ορίζεται υπό τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας μέσα στον αντιδραστήρα). ([Hal sci. 2013](#))

3.1.3 Αντιδραστήρας Εμβολικής Ροής (Plug-Flow Reactor - PFR)

Ο αντιδραστήρας ροής (PFR) είναι η απλούστερη μορφή συσκευής ανοικτού τύπου, που χρησιμοποιείται στη χημική μηχανική. Ο PFR χρησιμοποιείται βασικά για να περιγράψει χημικές αντιδράσεις σε συνεχή, ρέοντα συστήματα κυλινδρικής γεωμετρίας. Αυτός ο τύπος αντιδραστήρα, αποτελείται από έναν θερμαινόμενο κυλινδρικό αγωγό εντός του οποίου αποκαθίσταται μια μόνιμη και συνεχής ροή του μείγματος καυσίμου-οξειδωτικού.

Συνήθως μελετάται σύμφωνα με την παραδοχή του ιδανικού αντιδραστήρα ροής, κατά τον οποίο δεν υπάρχει ανάμιξη στη διεύθυνση της ροής. Αντίθετα, υπάρχει πλήρης ανάμιξη στη διεύθυνση κάθετα στη ροή (ακτινική διεύθυνση). Οι συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων διαφέρουν μόνον κατά μήκος του αντιδραστήρα και όχι κατά μήκος της ακτινικής συντεταγμένης. Η θερμοκρασία επίσης θα διαφέρει κατά μήκος του αντιδραστήρα, με εξαίρεση την περίπτωση ισοθερμοκρασιακής λειτουργίας. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι ο ρυθμός της αντίδρασης μεταβάλλεται με τη θέση μέσα στον αντιδραστήρα. Επομένως ο στοιχειώδης όγκος στο ισοζύγιο μάζας πρέπει να είναι διαφορετικός κατά το μήκος, αλλά είναι δυνατό να εκτείνεται σε όλο το εύρος της διατομής του αντιδραστήρα. Συνήθως, οι αντιδραστήρες με εμβολική ροή λειτουργούν σε μόνιμη κατάσταση, ώστε οι ιδιότητες σε οποιαδήποτε θέση να είναι σταθερές ως προς το χρόνο. Στην Εικόνα 7 παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα του αντιδραστήρα εμβολικής ροής.



Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα εμβολικής ροής. ([AM Tech.](#))

Σημαντικοί παράμετροι αυτού του μοντέλου είναι το μήκος του κυλινδρικού αγωγού L , η ακτίνα r , καθώς και η ογκομετρική παροχή (*volumetric flow rate* σε cm^3/s), η οποία υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση (19) για κάθε θερμοκρασία. Ένα παράδειγμα αντιδραστήρα ροής προκύπτει από την πειραματική μελέτη των [Hashemi et al. \(2015\)](#). Η συγκεκριμένη πειραματική διάταξη PFR αποτελείται από έναν κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία διαμέτρου 8 mm και μήκους 154.5 cm. Οι συνθήκες λειτουργίας αντιστοιχούν σε πίεση $P=50$ bar, εύρος θερμοκρασίας $T=700 - 900$ K και χρόνο παραμονής $t=6.3 - 8$ sec.

3.1.4 Δομή στρωτής φλόγας προανάμιξης, ανάλυση Mallard-Le Chatellier

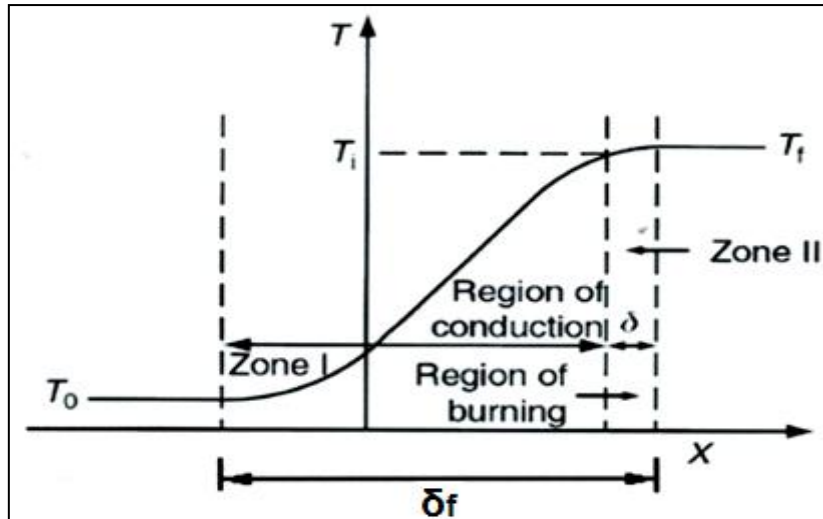
Στις φλόγες προανάμιξης (premixed flames), το καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο αναμειγνύονται πλήρως πριν εισέλθουν στο θάλαμο καύσης, όπου λαμβάνουν χώρα οι χημικές αντιδράσεις. Στην περίπτωση που η παραγόμενη από την καύση θερμότητα χρησιμοποιείται για θέρμανση των προϊόντων της καύσης, η φλόγα ονομάζεται αδιαβατική. Η παραδοχή της αδιαβατικής φλόγας χρησιμοποιείται κυρίως στην ανάλυση της μονοδιάστατης φλόγας προανάμιξης. Ως οξειδωτικό μέσο στην καύση χρησιμοποιείται κυρίως ο ατμοσφαιρικός αέρας (δηλ. 21% O_2 , 79% N_2). Για να μπορεί να πραγματοποιηθεί η καύση, θα πρέπει ο λόγος ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα να είναι εντός συγκεκριμένων ορίων που ονομάζονται όρια αναφλεξιμότητας. Για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, τα όρια αναφλεξιμότητας ορίζονται ως οι δύο οριακές τιμές της στοιχειομετρίας εντός των οποίων μπορεί να πραγματοποιηθεί η καύση του μείγματος.

Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης S_L , ορίζεται ως η ταχύτητα του μετώπου σε διεύθυνση κάθετη προς αυτό και σε σχέση με το φρέσκο άκαυστο μείγμα των αντιδρώντων. Συνεπώς έχουμε την σχέση:

$$S_L = V_f \pm V_u \quad (20)$$

όπου V_f η απόλυτη ταχύτητα με την οποία η φλόγα διασχίζει τον σωλήνα και V_u η ταχύτητα κίνησης του φρέσκου άκαυστου μείγματος. Το S_L είναι χαρακτηριστική θερμοχημική ιδιότητα του μείγματος.

Η τιμή της ταχύτητας στρωτής φλόγας δεν εξαρτάται από τη ροή, αλλά από τις συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και τη στοιχειομετρία. Η φλόγα σταθεροποιείται αν η ταχύτητα του μείγματος ισούται με τη στρωτή ταχύτητα φλόγας. Στην παρακάτω εικόνα αποτυπώνεται η κατανομή της θερμοκρασίας κατά μήκος της φλόγας. Η φλόγα χωρίζεται σε δύο ζώνες, την ζώνη προθέρμανσης των αντιδρώντων (Zone I) και τη ζώνη της αντίδρασης (Zone II).



Εικόνα 8. Σχηματική απεικόνιση της θερμοκρασιακής κατανομής σε μονοδιάστατη στρωτή φλόγα προανάμιξης. (Glassman 1996)

Σύμφωνα με την ανάλυση των Mallard και Le Chatellier, η φλόγα κινείται μεταφέροντας θερμότητα από τη ζώνη καύσης στην ζώνη προθέρμανσης. Προκειμένου η φλόγα να είναι αυτοσυντηρούμενη, η ποσότητα της θερμότητας που εκπέμπεται από την ζώνη καύσης πρέπει να είναι επαρκής για να αυξήσει τη θερμοκρασία του άκαυστου μείγματος καυσίμου/αέρα στη θερμοκρασία ανάφλεξης του. Έτσι, στη Ζώνη I τα αέρια θερμαίνονται από την αρχική τους θερμοκρασία, T_0 , έως τη θερμοκρασία ανάφλεξης τους, T_i , μέσω της θερμότητας που μεταφέρεται με αγωγή κατά την καύση. Η περίσσεια ενέργειας που απελευθερώνεται από την καύση στη συνέχεια, αυξάνει περαιτέρω τη θερμοκρασία των αερίων από T_i στην θερμοκρασία φλόγας T_f , που είναι και η τελική θερμοκρασία εξόδου. Θεωρώντας ότι η μεταβολή της θερμοκρασίας στη ζώνη της καύσης είναι γραμμική, μπορούμε να υπολογίσουμε τη χωρική παράγωγο της θερμοκρασίας από την έκφραση $[(T_f - T_i)/\delta]$, όπου δ το πάχος της φλόγας στη ζώνη της καύσης.

Το ισοζύγιο θερμικής ισχύος (διατήρηση ενέργειας) είναι:

$$\dot{m}c_p(T_i - T_0) = \lambda \left[\frac{T_f - T_i}{\delta} \right] A \quad (21)$$

Όπου, \dot{m} η παροχή μάζας του άκαυστου μείγματος σε (kg/s), c_p η ειδική θερμοχωρητικότητα του μείγματος υπό σταθερή πίεση σε (J/Kg·K), T οι θερμοκρασίες σε Kelvin, λ ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας (thermal conductivity) σε (W/m·K) και A το εμβαδόν της διεπιφάνειας μεταξύ των δύο ζωνών σε (m²).

Η παροχή μάζας ισούται με:

$$\dot{m} = \rho u A = \rho S_L A \quad (22)$$

Όπου, ρ η πυκνότητα του μείγματος σε (kg/m³) και $u=S_L$ η σχετική ταχύτητα του άκαυστου μείγματος ως προς το μέτωπο της φλόγας σε (m/s). Έτσι, προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$S_L = \left[\lambda \frac{T_i - T_f}{\rho c_p (T_i - T_0)} \right] \frac{1}{\delta} \quad (23)$$

Η συνολική παροχή μάζας του άκαυστου μείγματος ανά μονάδα επιφάνειας είναι ίση με αυτή που συμμετέχει στην ζώνη της αντίδρασης.

$$\frac{\dot{m}}{A} = \rho u = \rho S_L = \dot{\omega} \delta \quad (24)$$

όπου, $\dot{\omega}$ ο ρυθμός της αντίδρασης σε (kg/m³·s)

Επομένως, η σχέση (24) παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$S_L = \left\{ \left[\lambda \frac{T_i - T_f}{\rho c_p (T_i - T_0)} \right] \frac{\dot{\omega}}{\rho} \right\}^{1/2} \sim \left(\alpha \frac{\dot{\omega}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (25)$$

όπου, $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ είναι ο συντελεστής θερμικής διαχυτότητας του άκαυστου μείγματος.

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι:

$$\delta \sim \frac{\alpha}{S_L} \quad (26)$$

Μετά τη ζώνη αντίδρασης, μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάρχει και μία τρίτη ζώνη, στην οποία πραγματοποιούνται αντιδράσεις ανασυνδυασμού (recombination) ελευθέρων ριζών. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις των ελευθέρων ριζών σε αυτή τη ζώνη είναι μικρές, και παρόλο που οι αντιδράσεις αυτές είναι εξώθερμες, η θερμοκρασία πρακτικά δεν μεταβάλλεται.

3.2 Επίδραση παραμέτρων στην ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης

3.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας του άκαυστου μείγματος

Η ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας του άκαυστου μείγματος. Η τάση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι, με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η πυκνότητα, αυξάνεται η ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης και με βάση την σχέση (25) προκύπτει ότι οι τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας αυξάνονται. Η στρωτή ταχύτητα φλόγας γίνεται μέγιστη όταν η αδιαβατική θερμοκρασία φλόγας T_F γίνεται μέγιστη, καθώς είναι ανάλογη (σχέση 25) του ρυθμού της αντίδρασης.

3.2.2 Επίδραση της πίεσης και της στοιχειομετρίας

Η εξάρτηση της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης από την πίεση προκύπτει με βάση τη σχέση (25). Για τα αέρια, ισχύει ότι $a \sim 1/p$ και $\rho \sim p$, οπότε προκύπτει ότι:

$$S_L = p^{\frac{n-2}{2}} \quad (27)$$

όπου, n η τάξη της αντίδρασης.

Για $n=2$, η ταχύτητα της στρωτής φλόγας προανάμιξης είναι ανεξάρτητη της πίεσης, ενώ για $n>2$ αύξηση της πίεσης επιφέρει αύξηση του S_L . Αντίστοιχα για $n<2$, αύξηση της πίεσης επιφέρει μείωση του S_L . Για καύσιμα που αφορούν σε υδρογονάνθρακες, η μέγιστη αδιαβατική θερμοκρασία εμφανίζεται για στοιχειομετρικά ή ελαφρώς πλούσια μείγματα. Επομένως, για τιμές του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα κοντά στη μονάδα προκύπτουν μέγιστες τιμές για την ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης.

3.3 Μηχανισμοί Χημικής Κινητικής

Ένας μηχανισμός χημικής κινητικής αποτελείται από ένα σύνολο στοιχειωδών χημικών αντιδράσεων (κινητικών βημάτων) οι οποίες χρησιμοποιούνται για την περιγραφή μιας «ολικής» χημικής αντίδρασης, τις σχετικές θερμοχημικές ιδιότητες των χημικών ενώσεων που συμμετέχουν στις αντιδράσεις καθώς και τους κινητικούς συντελεστές των αντίστοιχων χημικών αντιδράσεων. Η αριθμητική επίλυση του προκύπτοντος συστήματος διαφορικών εξίσωσεων επιτρέπει τον προσδιορισμό των μεταβολών της θερμοκρασίας του συστήματος, των συγκεντρώσεων όλων των χημικών ενώσεων και του ρυθμού εξέλιξης όλων των στοιχειωδών χημικών αντιδράσεων.

Οι μηχανισμοί χημικής κινητικής χρησιμοποιούνται ευρέως για την μελέτη των φαινομένων οξειδωσης και καύσης καυσίμων που αφορούν σε υδρογονανθράκες. Ο αριθμός των απαιτούμενων στοιχειωδών χημικών αντιδράσεων για την αξιόπιστη περιγραφή της καύσης υδρογονανθράκων κυμαίνεται από μερικές δεκάδες έως και μερικές χιλιάδες. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των στοιχειωδών αυτών αντιδράσεων επηρεάζει τα χαρακτηριστικά της διεργασίας καύσης και το ρυθμό εξέλιξης της. Το μέγεθος και ο βαθμός πολυπλοκότητας ενός μηχανισμού χημικής κινητικής ποικίλλει ανάλογα με το επιθυμητό επίπεδο ανάλυσης. Παρακάτω, γίνεται ο διαχωρισμός των μηχανισμών χημικής κινητικής ανάλογα με το μέγεθός τους:

- *Λεπτομερείς μηχανισμοί* (detailed mechanisms), οι οποίοι περιλαμβάνουν συνήθως εκατοντάδες χημικές ενώσεις και χιλιάδες στοιχειώδεις αντιδράσεις.
- *Απλοποιημένοι μηχανισμοί* (reduced mechanisms), οι οποίοι προκύπτουν με τη χρήση μεθοδολογιών απλοποίησης και απαρτίζουν συνήθως ένα υποσύνολο των αντίστοιχων λεπτομερών μηχανισμών. Περιέχουν συνήθως, μερικές δεκάδες χημικές ενώσεις και μερικές εκατοντάδες χημικές αντιδράσεις.

- **Σκελετικοί μηχανισμοί** (skeletal mechanisms), οι οποίοι είναι το αποτέλεσμα της προσπάθειας περαιτέρω απλοποίησης με χρήση της τεχνικής ομαδοποίησης (lumping) χημικών ενώσεων. Περιλαμβάνουν συνήθως, μερικές δεκάδες χημικές ενώσεις και αντίστοιχο αριθμό αντιδράσεων.
- **Γενικοί μηχανισμοί** (global mechanisms), οι οποίοι είναι οι απλούστεροι χημικοί μηχανισμοί, στους οποίους χρησιμοποιούνται λιγότερες από 10 χημικές ενώσεις και αντίστοιχο αριθμό χημικών αντιδράσεων.

3.3.1 Απλοποιημένοι χημικοί μηχανισμοί προς αξιολόγηση

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκαν τρεις απλοποιημένοι μηχανισμοί χημικής κινητικής, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως για προσομοιώσεις καύσης H_2 . Σκοπός είναι να αξιολογηθούν αυτοί οι μηχανισμοί μέσω της συλλογής πλήθους πειραματικών δεδομένων σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα. Τα εν λόγω πειραματικά δεδομένα, για κάθε ένα από τα πρότυπα είδη προβλημάτων που ορίστηκαν παραπάνω, συλλέχθηκαν από άρθρα της διεθνούς βιβλιογραφίας τα οποία παρουσιάζονται στην επόμενη υποενότητα. Αρχικά, στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συγκεκριμένοι απλοποιημένοι μηχανισμοί με τα επίσημα ονόματά τους, τον αριθμό των χημικών ενώσεων και χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν.

Πίνακας 2. Μηχανισμοί χημικής κινητικής προς αξιολόγηση.

Όνομα μηχανισμού	Αριθμός χημικών ενώσεων	Αριθμός χημικών αντιδράσεων
CRECK-2012 (v_1212)	14	34
Kéromnès-2013	15	48
Li_et_al_2022_optimized_syngas	15	47

- Ο απλοποιημένος μηχανισμός χημικής κινητικής *CRECK-2012 (v_1212)*, αναπτύχθηκε από την ομάδα [CRECK Modeling](#) του Πολυτεχνείου του Μιλάνου. Η έκδοση που διαλέχθηκε είναι εκείνη του Δεκεμβρίου 2012, και μπορεί ελεύθερα να ληφθεί από την επίσημη ιστοσελίδα του ιδρύματος που αναγράφεται στην βιβλιογραφία.
- Ο απλοποιημένος μηχανισμός χημικής κινητικής *Kéromnès-2013* αναπτύχθηκε από το Εθνικό Πανεπιστήμιο της Ιρλανδίας, στο Galway (NUI Galway). Ο μηχανισμός μπορεί να ληφθεί ελεύθερα από το επίσημο site του Πανεπιστημίου [NUI Galway](#), ενώ υπάρχει και διαθέσιμο άρθρο των [Kéromnès et al. \(2013\)](#), όπου γίνεται χρήση του μηχανισμού για την οξειδωση μιγμάτων αέριας σύνθεσης.
- Ο απλοποιημένος μηχανισμός χημικής κινητικής *Li_et_al_2022_optimized_syngas*, αποτελεί βελτιστοποιημένη έκδοση του μηχανισμού που αναπτύχθηκε από τον Kéromnès και το Πανεπιστήμιο του Galway. Πρόκειται για ένα ενημερωμένο μοντέλο προσομοίωσης, όπου περιλαμβάνει πρόσφατες μελέτες ταχύτητας αντιδράσεων και την προσθήκη της χημικής αντίδρασης $O+OH+M=HO_2+M$. Παρατίθεται η σχετική βιβλιογραφία, από την μελέτη των [Li et al. \(2022\)](#).

3.3.2 Αναλυτική παρουσίαση πειραματικών δεδομένων καύσης υδρογόνου

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το πρώτο βήμα της διαδικασίας αξιολόγησης μηχανισμών χημικής κινητικής αναφορικά με την καύση υδρογόνου, αποτελεί η συλλογή πλήθους πειραματικών δεδομένων σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, τα οποία στη συνέχεια θα συγκριθούν με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για κάθε μηχανισμό. Τα εν λόγω πειραματικά δεδομένα, για κάθε ένα από τα διαφορετικά είδη μετρήσεων, συλλέχθηκαν από άρθρα της διεθνούς βιβλιογραφίας τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω.

- **Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος- χρόνος καθυστέρησης έναυσης**

Τα πειραματικά δεδομένα για τις τιμές του χρόνου καθυστέρησης έναυσης (ignition delay time) κατά την καύση υδρογόνου συλλέχθηκαν από τέσσερα διαφορετικά άρθρα της διεθνούς βιβλιογραφίας.

Το πρώτο άρθρο αποτελεί εργασία των [Kéromnès et al. \(2013\)](#). Στο συγκεκριμένο άρθρο, μαζί με το βοηθητικό υλικό που βρίσκεται στο παράρτημα της εργασίας τους, δίνονται πειραματικές μετρήσεις για τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση υδρογόνου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 3:

Πίνακας 3. Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των [Kéromnès et al. \(2013\)](#).

P (atm)	ϕ	T (K)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	Ar (%)
1.62	0.5	966 - 1623	1.00	1.00	98.00
1.67	0.3	974 - 1528	0.75	1.25	98.00
1.67	1.0	1037 - 1739	1.33	0.67	98.00
32.71	0.3	1155 - 1227	0.75	1.25	98.00
32.94	0.5	1164 - 1267	1.00	1.00	98.00
33.77	1.0	1144 - 1259	1.33	0.67	98.00

Το δεύτερο άρθρο αποτελεί εργασία των [Petersen et al. \(1996\)](#). Στο συγκεκριμένο άρθρο, δίνονται πειραματικές μετρήσεις για τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση υδρογόνου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 4:

Πίνακας 4. Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των [Petersen et al. \(1996\)](#).

P (atm)	ϕ	T (K)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	Ar (%)
33	1.0	1264 - 1300	2.00	1.00	97.00

Το τρίτο άρθρο αποτελεί εργασία των [Zhang et al. \(2012\)](#). Στο συγκεκριμένο άρθρο, δίνονται πειραματικές μετρήσεις για τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση υδρογόνου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 5:

Πίνακας 5. Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των [Zhang et al. \(2012\)](#).

P (atm)	ϕ	T (K)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	Ar (%)
20	0.5	1012 - 1267	3.471	3.471	93.058

Το τέταρτο άρθρο αποτελεί εργασία των [Shao et al. \(2019\)](#). Στο συγκεκριμένο άρθρο, μαζί με το βοηθητικό υλικό που βρίσκεται στο παράρτημα της εργασίας τους, δίνονται πειραματικές μετρήσεις για τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση υδρογόνου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 6:

Πίνακας 6. Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των [Shao et al. \(2019\)](#).

P (atm)	ϕ	T (K)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)
109.58	1.0	1154 - 1291	10.00	5.00	85.00
270.57	1.0	1083 - 1143	10.00	5.00	85.00

- **Αντιδραστήρας πλήρους ανάμιξης: προφίλ συγκέντρωσης χημικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας**

Τα πειραματικά δεδομένα για τις τιμές συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, όγκου 30 cm³, συλλέχθηκαν από την εργασία των [Le Cong et al. \(2009\)](#). Στο συγκεκριμένο άρθρο δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις για τις συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων υδρογόνου (H₂), οξυγόνου (O₂) και νερού (H₂O) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι συνθήκες των πειραματικών μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 7:

Πίνακας 7. Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των [Le Cong et al. \(2009\)](#).

P (atm)	ϕ	T (K)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂ (%)
1	0.5	820 - 1000	1.07	1.00	-	97.93
1	1.0	850 - 1030	1.13	0.50	10.00	88.37
1	2.0	850 - 1025	1.10	0.25	-	98.65
10	0.1	820 - 1150	0.93	5.00	-	94.07
10	2.5	850 - 1150	0.91	0.2	-	98.89

- **Αντιδραστήρας εμβολικής ροής: προφίλ συγκέντρωσης χημικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας**

Τα πειραματικά δεδομένα για τις τιμές συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής, μήκους 154.5 cm και διαμέτρου 8 mm, συλλέχθηκαν από την εργασία των [Hashemi et al. \(2015\)](#). Στο συγκεκριμένο άρθρο δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις για τις συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων υδρογόνου (H₂), οξυγόνου (O₂) και νερού (H₂O) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι συνθήκες των πειραματικών μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 8:

Πίνακας 8. Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των [Hashemi et al. \(2015\)](#).

P (atm)	ϕ	T (K)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)
50	12.07	700 - 900	0.952	0.039	99.009
50	1.03	700 - 900	0.31	0.151	99.539
50	0.05	700 - 900	0.31	3.1	96.59
50	0.0009	700 - 900	0.1656	93.9171	5.9173

- Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης

Τα πειραματικά δεδομένα για τις τιμές της ταχύτητας στρωτής φλόγας προανάμιξης κατά την καύση υδρογόνου συλλέχθησαν από δύο διαφορετικά άρθρα της διεθνούς βιβλιογραφίας.

Το πρώτο άρθρο αποτελεί εργασία των [Bradley et al. \(2007\)](#), όπου δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις για την ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης κατά την καύση υδρογόνου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 9:

Πίνακας 9. Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των [Bradley et al. \(2007\)](#).

P (bar)	T _u (K)	ϕ
1	365	0.3 - 1.0
5	365	0.4 - 1.0
10	365	0.3 - 1.0

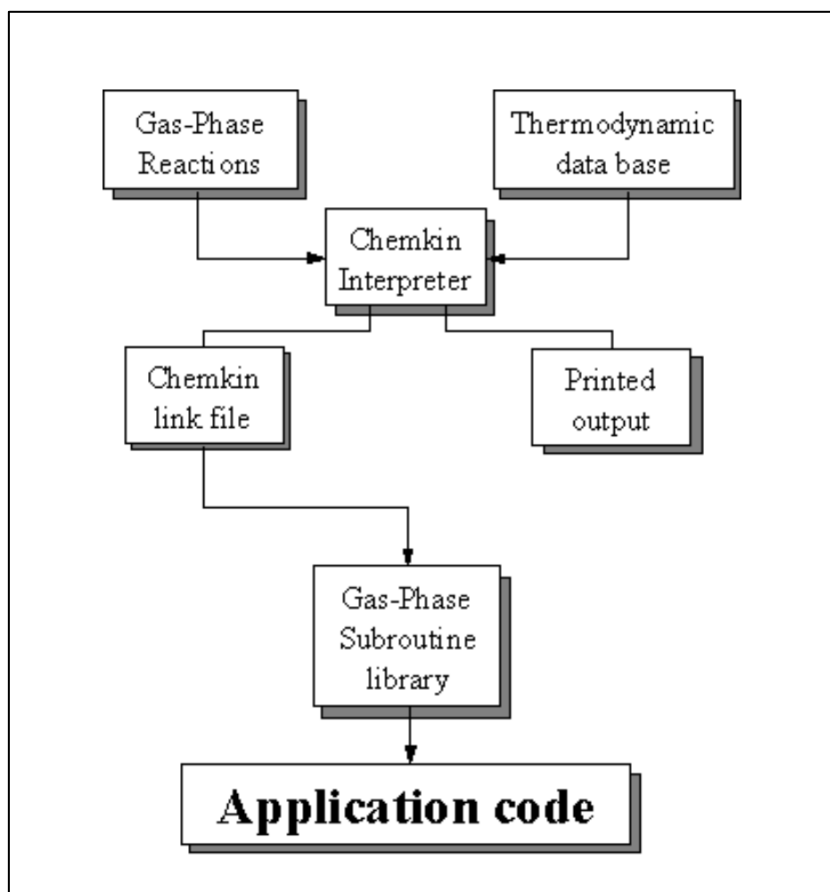
Το δεύτερο άρθρο αποτελεί εργασία των [Tse et al. \(2000\)](#), όπου δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις για την ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης κατά την καύση υδρογόνου, για τις συνθήκες που φαίνονται στον Πίνακα 10:

Πίνακας 10. Συνθήκες πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από την εργασία των [Tse et al. \(2000\)](#).

P (bar)	T _u (K)	ϕ
10	298	0.8 - 2.0
15	298	0.8 - 2.0
20	298	0.8 - 2.0

Κεφάλαιο 4^ο: Κώδικας χημικής κινητικής CHEMKIN

Ο κώδικας CHEMKIN είναι ένας πολύ καλά δομημένος κώδικας, ο οποίος χρησιμοποιείται για πλήθος εφαρμογών χημικής κινητικής. Αποτελείται από τέσσερα σημαντικά κομμάτια: τον διερμηνέα (interpreter), τη θερμοδυναμική βάση δεδομένων (thermodynamic database), το αρχείο σύνδεσης (linking file) και τη βιβλιοθήκη υπορουτίνων αέριας φάσης (gas-phase subroutine library). Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα της βασικής δομής του κώδικα CHEMKIN:



Εικόνα 9. Σχηματική αναπαράσταση του υπολογιστικού κώδικα CHEMKIN. ([Chm. Bris.](#))

Αρχικά, πριν από οποιαδήποτε διαδικασία προσομοίωσης, εκτελείται η διαδικασία της προ-επεξεργασίας (Pre-Processing). Κατά τη διαδικασία αυτή πραγματοποιείται η εισαγωγή του μηχανισμού μέσω του αρχείου εισόδου chem.inp, το οποίο περιέχει όλες τις στοιχειώδεις αντιδράσεις που συνθέτουν τον μηχανισμό (gas-phase reactions), όπως επίσης και τους συντελεστές A , b , E_a . Στη συνέχεια ο διερμηνέας (interpreter) διαβάζει αυτούς τους συντελεστές για τον υπολογισμό της ειδικής σταθεράς k για κάθε μια στοιχειώδη αντίδραση.

Επίσης, γίνεται η εισαγωγή των συντελεστών των πολυωνύμων NASA μέσω του αρχείου εισόδου therm.dat. Τα πολυώνυμα NASA χρησιμοποιούνται από τον κώδικα CHEMKIN για τον υπολογισμό των θερμοχημικών ιδιοτήτων συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα: α) της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή

πίεση, β) της ενθαλπίας και γ) της εντροπίας σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Τα πολυώνυμα NASA δίνονται ως ακολούθως:

$$\frac{c_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

$$\frac{H^0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (28)$$

$$\frac{S^0}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7$$

όπου:

C_p : η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση σε J/mol·K

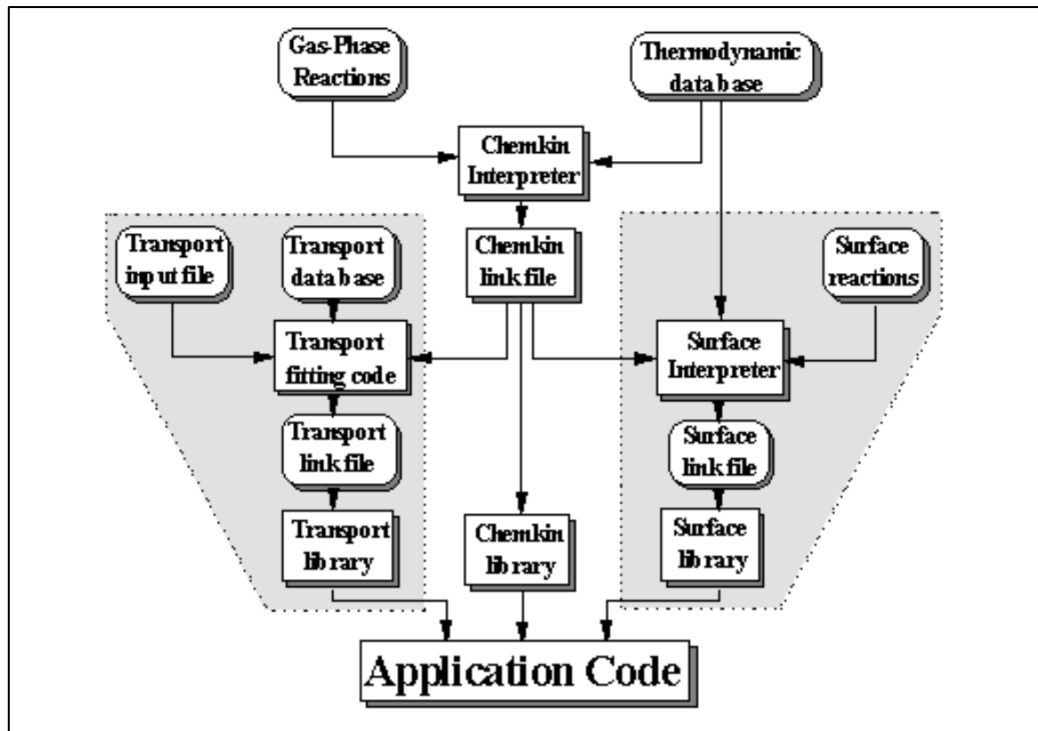
H: η ενθαλπία σε J/mol

S: η εντροπία σε J/mol·K

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων 8.3144621 J/mol·K

Εκτός από τους πολυωνυμικούς συντελεστές NASA για κάθε είδος, η θερμοδυναμική βάση δεδομένων παρέχει το όνομα του είδους, τη σύνθεσή του και τα εύρη θερμοκρασίας. Μια διαδεδομένη βάση δεδομένων, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας, είναι αυτή του [Burcat \(2016\)](#). Η συγκεκριμένη βάση δεδομένων παρέχει τους συντελεστές των πολυωνύμων NASA σε μορφή CHEMKIN (CHEMKIN format). Η εύρεση των τιμών των θερμοχημικών ιδιοτήτων είναι απαραίτητη, επειδή χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της αδιαβατικής θερμοκρασίας φλόγας, της έκλυσης θερμότητας όπως επίσης και της σταθεράς της χημικής ισορροπίας.

Επίσης, το CHEMKIN περιέχει επιπλέον και ένα λογισμικό πακέτο για τους συντελεστές μεταφοράς (transport database), όπου κατά το στάδιο της προεπεξεργασίας πραγματοποιείται η εισαγωγή των παραμέτρων μοριακής δυναμικής των χημικών στοιχείων και ενώσεων που εμπεριέχονται σε ένα μηχανισμό χημικής κινητικής μέσω του αρχείου tran.dat. Οι παράμετροι μοριακής δυναμικής, χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των συντελεστών μεταφοράς (ιξώδες (ν), συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας (λ) και συντελεστής διάχυσης (D)). Οι εν λόγω συντελεστές υπεισέρχονται στις εξισώσεις διατήρησης και η εύρεση τους είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό των τιμών της στρωτής φλόγας προανάμιξης. Η δομή του πακέτου μεταφοράς και η σύνδεση με την διεπιφάνεια του CHEMKIN, φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 10. Δομή του υπολογιστικού κώδικα CHEMKIN. (*Chm. Bris.*)

Συνοπτικά, το πακέτο Transport χειρίζεται τις ιδιότητες μοριακής μεταφοράς αέριας φάσης. Κάθε πακέτο αποτελείται από έναν διερμηνέα, μια βάση δεδομένων θερμοδυναμικών ή μεταφορικών ιδιοτήτων και μια βιβλιοθήκη υπορουτίνων που μπορούν να κληθούν από τον κώδικα της εφαρμογής.

4.1 Αρχεία εισόδου chem.inp, therm.dat, tran.dat

Τα αρχεία εισόδου πρέπει να είναι σε μορφή συμβατή με το πρόγραμμα CHEMKIN. Κατά συνέπεια ακολουθείται ένας προκαθορισμένος τρόπος γραφής, απαραίτητος προκειμένου να διαβάζονται σωστά από το πρόγραμμα. Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικά τμήματα των αρχείων εισόδου καθώς και μια σύντομη περιγραφή για κάθε ένα από αυτά.

4.1.1 Αρχείο εισόδου chem.inp

```
ELEMENTS
C
H
CL
O
N
AR
HE
END
SPECIES
HE          AR          N2          O2          H2
H2O        H2O2        CO          CO2
O          H          OH          HO2        HCO
END
REACTIONS
H+O2=OH+O          .2210E+15    .000    16650.0
O+H2=OH+H          .4330E+14    .000    10000.0
H+O2 (+M)=HO2 (+M) .4650E+13    .400    .0
```

Εικόνα 11. Τμήμα αρχείου εισόδου chem.inp

Σύμφωνα με το εγχειρίδιο του προγράμματος [CHEMKIN](#) το αρχείο εισόδου chem.inp θα πρέπει να ξεκινάει με την λέξη *ELEMENTS* κάτω από την οποία θα πρέπει να αναγράφονται τα θεμελιώδη χημικά στοιχεία από τα οποία απαρτίζονται οι χημικές ενώσεις του μηχανισμού. Έπειτα πρέπει να υπάρχει η λέξη *SPECIES* κάτω από την οποία πρέπει να αναγράφονται όλες οι χημικές ενώσεις του μηχανισμού και τέλος κάτω από την λέξη *REACTIONS* πρέπει να αναγράφονται οι στοιχειώδεις αντιδράσεις του μηχανισμού χημικής κινητικής. Δίπλα από κάθε αντίδραση θα πρέπει να αναγράφονται τρεις στήλες. Η πρώτη αφορά στον προεκθετικό παράγοντα A, η δεύτερη αφορά τον εκθέτη της θερμοκρασίας β και η τρίτη την ενέργεια ενεργοποίησης E_a . Όπως προαναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2, με αυτές τις τρεις παραμέτρους υπολογίζεται η ειδική σταθερά k συναρτήσει της θερμοκρασίας της κάθε στοιχειώδους αντίδρασης του μηχανισμού.

4.1.2 Αρχείο εισόδου therm.dat

```
THERMO
300. 1000. 5000.
HE 1 G 300.00 5000.00 1000.00 1
.250000000E+01 .000000000E+00 .000000000E+00 .000000000E+00 .000000000E+00 2
-.745375000E+03 .928723974E+00 .250000000E+01 .000000000E+00 .000000000E+00 3
.000000000E+00 .000000000E+00 -.745375000E+03 .928723974E+00 4
AR 1 AR 1 G 300.00 5000.00 1000.00 1
.312500009E+01 -.140625050E-02 .937500490E-06 -.156250080E-09 .000000000E+00 2
-.940687583E+03 .103823694E+01 .250000000E+01 .000000000E+00 .000000000E+00 3
.000000000E+00 .000000000E+00 -.745375100E+03 .436600100E+01 4
```

Εικόνα 12. Τμήμα αρχείου εισόδου therm.dat

Στον Πίνακα 11 περιγράφεται ο τρόπος γραφής του συγκεκριμένου αρχείου εισόδου καθώς και η μορφή (Format) των στοιχείων που εμπεριέχει, σύμφωνα με το εγχειρίδιο [CHEMKIN](#) thermodynamic properties. Τονίζεται πως τα δεδομένα για κάθε χημικό στοιχείο και χημική ένωση που εμπεριέχονται στο μηχανισμό αναγράφονται αυστηρά ανά τέσσερις σειρές.

Πίνακας 11 : Επεξήγηση αρχείου εισόδου therm.dat (*CHEMKIN*)

Γραμμή	Περιγραφή	Μορφή (Format)	Στήλη
1	THERMO	Ελεύθερη	Οπουδήποτε
	Θερμοκρασιακά εύρη ανά 2 σετ συντελεστών: χαμηλή T, κοινή T, υψηλή T	3F10.0	1 έως 30
	Όνομα χημικού στοιχείου (αυστηρά να ξεκινάει από την στήλη 1)	18A1	1 έως 18
	Ημερομηνία (αν υπάρχει)	6A1	19 έως 24
	Σύμβολο και αριθμός στοιχείων που περιέχονται σε κάθε χημική ένωση	4(2A1,I3)	25 έως 44
	Φάση χημικής ένωσης (αέρια, στερεή, υγρή)	A1	45
	Χαμηλό θερμοκρασιακό όριο	E10.0	46 έως 55
	Υψηλό θερμοκρασιακό όριο	E10.0	56 έως 65
	Κοινή θερμοκρασία (αν χρειάζεται)	E8.0	66 έως 73
	Επιπρόσθετο σύμβολο	A2,I3	74 έως 78
	Αριθμός γραμμής	I1	80
2	Συντελεστές α_1 έως α_5 των πολυωνύμων για το θερμοκρασιακό εύρος των υψηλών θερμοκρασιών (πέντε σε κάθε γραμμή αυστηρά)	5(E15.8)	1 έως 75
	Αριθμός γραμμής	I1	80
3	Συντελεστές α_6 και α_7 των πολυωνύμων για το θερμοκρασιακό εύρος των υψηλών θερμοκρασιών και συντελεστές α_1 , α_2 και α_3 για το θερμοκρασιακό εύρος των χαμηλών θερμοκρασιών	5(E15.8)	1 έως 75
	Αριθμός γραμμής	I1	80
4	Συντελεστές α_4 έως α_7 των πολυωνύμων για το θερμοκρασιακό εύρος των χαμηλών θερμοκρασιών	5(E15.8)	1 έως 60
	Αριθμός γραμμής	I1	80

4.1.3 Αρχείο εισόδου tran.dat

AR	0	136.500	3.330	0.000	0.000	0.000
C2H6	2	247.500	4.350	0.000	0.000	1.500
CH2O	2	498.000	3.590	0.000	0.000	2.000
CH4	2	141.400	3.746	0.000	2.600	13.000
CO	1	98.100	3.650	0.000	1.950	1.800
CO2	1	244.000	3.763	0.000	2.650	2.100
H	0	145.000	2.050	0.000	0.000	0.000
H2	1	38.000	2.920	0.000	0.790	280.000

Εικόνα 13. Τμήμα αρχείου εισόδου tran.dat

Σύμφωνα με το εγχειρίδιο CHEMKIN [TRANSPORT](#) properties, οι πρώτες 16 στήλες σε κάθε γραμμή της βάσης δεδομένων προορίζονται για το όνομα του είδους. Οι στήλες 17 έως 80 είναι ελεύθερης μορφής και περιέχουν τις μοριακές παραμέτρους για κάθε είδος. Είναι κατά σειρά τα εξής:

1. Ο δείκτης που δείχνει εάν το μόριο έχει μονοατομική, γραμμική ή μη γραμμική γεωμετρική διαμόρφωση. Εάν ο δείκτης είναι 0, το μόριο είναι ένα μόνο άτομο. Αν ο δείκτης είναι 1, το μόριο είναι γραμμικό και αν είναι 2, το μόριο είναι μη γραμμικό.
2. Η παράμετρος δυναμικού Lennard-Jones ϵ/k_B σε Kelvin
3. Η διάμετρος σύγκρουσης Lennard-Jones σ σε Angstroms
4. Η διπολική ροπή μ σε Debye ($10^{-18} \text{cm}^{3/2} \text{erg}^{1/2}$)
5. Η πολωσιμότητα α σε κυβικά Angstroms
6. ο αριθμός στρεπτικών συγκρούσεων (rotational relaxation collision number) Z_{rot} στους 298 K

4.2 Υπολογισμός του χρόνου καθυστέρησης έναυσης

4.2.1 Απαιτούμενα δεδομένα εισόδου – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του solver

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι προσομοιώσεις για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης, εισάγονται στο CHEMKIN τα ακόλουθα δεδομένα:

- Παραδοχές: σταθερή πίεση σε όλη τη διεργασία και επίλυση της εξίσωσης ενέργειας
- Χρόνος ολοκλήρωσης της προσομοίωσης: θεωρήθηκαν 40 δευτερόλεπτα που είναι επαρκή για να έχει πραγματοποιηθεί η έναυση
- Αρχική θερμοκρασία των αντιδρώντων
- Αρχική πίεση των αντιδρώντων
- Όγκος του αντιδραστήρα: 1.0 cm^3 σύμφωνα με το εγχειρίδιο του προγράμματος
- Οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, δηλαδή των H_2 , O_2 και του αραιωτικού που ήταν είτε Ar είτε CO_2

Για τις συγκεκριμένες προσομοιώσεις, χρησιμοποιήθηκαν οι προκαθορισμένες αριθμητικές παράμετροι του επιλύτη (default solver) του κώδικα CHEMKIN, εφόσον με δοκιμές προέκυψε ότι η χρήση τους οδηγούσε σε εξαιρετικά υπολογιστικά αποτελέσματα και δεν απαιτούνταν καμία αλλαγή. Οι εν λόγω αριθμητικές παράμετροι φαίνονται στον Πίνακα 12:

Πίνακας 12. Τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη του κώδικα CHEMKIN για την προσομοίωση καύσης υδρογόνου σε κλειστό ομογενή αντιδραστήρα (closed homogeneous reactor).

BASIC SOLVER	
ABSOLUTE TOLERANCE	1.0E-20
RELATIVE TOLERANCE	1.0E-8
SENSITIVITY ABSOLUTE TOLERANCE	0.0001
SENSITIVITY RELATIVE TOLERANCE	0.0001

4.2.2 Εξισώσεις διατήρησης

Σε αυτό το είδος των προσομοιώσεων, προκειμένου ο κώδικας CHEMKIN να επιλύσει το πρόβλημα και να υπολογίσει τον χρόνο καθυστέρησης έναυσης, κάνει χρήση των εξισώσεων διατήρησης της μάζας, διατήρησης των χημικών ενώσεων και της εξίσωσης διατήρησης της ενέργειας. Οι εξισώσεις αυτές είναι γραμμένες αναλυτικά στο εγχειρίδιο του CHEMKIN [ANSYS](#) και παρατίθενται παρακάτω:

Εξίσωση διατήρησης της μάζας:

$$\frac{d}{dt}(\rho V)^{(j)} = \sum_{i=1}^{N_{inlet(j)}} \dot{m}^{*(j)} + \sum_{r=1}^{N_{PSR}} \dot{m}^{(r)} R_{rj} - \dot{m}^{(j)} + \sum_{m=1}^M A_m^{(j)} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_{k,m}^{(j)} W_k \quad j = 1, N_{PSR} \quad (29)$$

Εξίσωση διατήρησης της μάζας των ενώσεων:

$$\begin{aligned} (\rho V)^{(j)} \frac{dY_k^{(j)}}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_{inlet(j)}} \dot{m}_i^{*(j)} (Y_{k,i}^* - Y_k) + \sum_{r=1}^{N_{PSR}} \dot{m}_k^{(r)} R_{rj} (Y_k^{(r)} - Y_k^{(i)}) \\ & - Y_k^{(j)} \sum_{m=1}^M A_m^{(j)} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_{k,m}^{(j)} W_k + (\dot{\omega}_k V)^{(j)} W_k + \sum_{m=1}^M A_m^{(j)} \dot{s}_{k,m}^{(j)} W_k \end{aligned} \quad (30)$$

Εξίσωση διατήρησης της ενέργειας:

$$\begin{aligned} \frac{dU_{sys}^{(j)}}{dt} = & \sum_{i=1}^{N_{inlet(j)}} \dot{m}_i^{*(j)} \sum_{k=1}^{K_g} (Y_{k,i}^* h_{k,i}^*) + \sum_{r=1}^{N_{PSR}} \dot{m}^{(r)} R_{rj} \sum_{k=1}^{K_g} (Y_k h_k)^{(r)} - \left(\dot{m} \sum_{k=1}^{K_g} Y_k h_k \right)^{(j)} \\ & - Q_{loss}^{(j)} + Q_{source}^{(j)} - P^{(j)} \frac{dV^{(j)}}{dt} \quad j = 1, N_{PSR} \end{aligned} \quad (31)$$

Όπου,

- j : ο αριθμός του αντιδραστήρα
- ρ : η πυκνότητα του μείγματος
- V : ο όγκος του αντιδραστήρα
- \dot{m}^* : η παροχή μάζας στην είσοδο και \dot{m} είναι η εκροή μάζας στην έξοδο
- $N_{inlet(j)}$: ο αριθμός των εισόδων για κάθε αντιδραστήρα j
- N_{PSR} : ο συνολικός αριθμός των μονάδων αντιδραστήρων στο δίκτυο αντιδραστήρων
- Rrj : το κλάσμα της εκροής του αντιδραστήρα r το οποίο ανακυκλώνεται μέσα στον αντιδραστήρα j
- A_m : η επιφάνεια του m -οστού υλικού που ορίζεται μέσα στον αντιδραστήρα
- $\dot{s}_{k,m}$: ο επιφανειακός μοριακός ρυθμός παραγωγής του k -οστού είδους στο m -οστό υλικό ανά μονάδα επιφανείας
- K_g : ο αριθμός των ειδών αερίων φάσεων
- M : ο αριθμός των διαφορετικών υλικών
- Y_k : το κλάσμα μάζας του k -οστού είδους
- W_k : το μοριακό βάρος του k -οστού είδους
- $\dot{\omega}_k$: ο μοριακός ρυθμός παραγωγής του k -οστού είδους με χημική αντίδραση αερίου φάσης ανά μονάδα όγκου
- h_k : η ειδική ενθαλπία του k -οστού είδους
- U_{sys} : η συνολική εσωτερική ενέργεια του συστήματος
- Q_{loss} : η καθαρή ροή θερμότητας που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα και
- Q_{source} : η ενέργεια που προσδίδεται στο αέριο μέσα στον αντιδραστήρα

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η ένδειξη * υποδηλώνει μεγέθη της ροής εισόδου. Τονίζεται ότι στην εξίσωση διατήρησης της ενέργειας δεν έχουμε όρους διάχυσης (diffusion terms) καθώς το μοντέλο προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκε στον κώδικα CHEMKIN για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης κατά την καύση υδρογόνου ήταν ένας κλειστός αντιδραστήρας ο οποίος προσομοιώνει ομογενή μείγματα (closed homogeneous reactor). Τα αποτελέσματα των εν λόγω προσομοιώσεων παρουσιάζονται στο **Κεφάλαιο 5**.

4.3 Προφίλ συγκεντρώσεων χημικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης

4.3.1 Απαιτούμενα δεδομένα εισόδου – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του solver

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι προσομοιώσεις της καύσης υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (Perfectly Stirred Reactor) με το πρόγραμμα CHEMKIN, πρέπει να εισαχθούν στο CHEMKIN τα δεδομένα εισόδου της συγκεκριμένης προσομοίωσης. Ειδικότερα, απαιτείται η εισαγωγή των παρακάτω δεδομένων:

- ο τρόπος επίλυσης: σταθερή θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του φαινομένου (Fixed Gas Temperature)
- ο χρόνος παραμονής (residence time)
- η θερμοκρασία
- η πίεση
- ο όγκος του αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης
- οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, δηλαδή των H_2 , O_2 και N_2

Για τις συγκεκριμένες προσομοιώσεις, χρησιμοποιήθηκαν οι προκαθορισμένες αριθμητικές παράμετροι του επιλύτη (default solver) του κώδικα CHEMKIN, εφόσον με δοκιμές προέκυψε ότι η χρήση τους οδηγούσε σε εξαιρετικά υπολογιστικά αποτελέσματα και δεν απαιτούνταν καμία αλλαγή. Οι εν λόγω αριθμητικές παράμετροι παρουσιάζονται στον Πίνακα 13:

Πίνακας 13. Τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη του κώδικα CHEMKIN για την προσομοίωση καύσης υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης.

BASIC SOLVER	
ABSOLUTE TOLERANCE	1.0E-20
RELATIVE TOLERANCE	1.0E-8
SENSITIVITY ABSOLUTE TOLERANCE	0.0001
SENSITIVITY RELATIVE TOLERANCE	0.0001

4.3.2 Εξισώσεις διατήρησης

Σε αυτό το είδος των προσομοιώσεων, προκειμένου ο κώδικας CHEMKIN να επιλύσει το φαινόμενο της καύσης σε συνθήκες PSR, κάνει χρήση των εξισώσεων διατήρησης της μάζας και διατήρησης των ειδών (βλ. εξισώσεις 29 και 30), καθώς επιπλέον και της εξίσωσης του χρόνου παραμονής που δίνεται παρακάτω.

Χρόνος Παραμονής (Residence Time):

$$\tau = \frac{\rho V}{\sum_{i=1}^{N_{inlet(j)}} \dot{m}_i^{*(j)} + \sum_{r=1}^{N_{PSR}} \dot{m}^{(r)} R_{rj}} \quad (32)$$

Ο υπολογισμός της παροχής μάζας στην είσοδο \dot{m}^* είναι εφικτός, εφόσον ο χρόνος παραμονής τ και ο όγκος V είναι γνωστά μεγέθη. Τα αποτελέσματα των εν λόγω προσομοιώσεων παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5.

4.4 Προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας σε αντιδραστήρα ροής

4.4.1 Απαιτούμενα δεδομένα εισόδου – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του solver

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι προσομοιώσεις της καύσης H_2 σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (Plug-Flow Reactor) με το πρόγραμμα CHEMKIN, πρέπει να εισαχθούν στο CHEMKIN τα δεδομένα εισόδου της συγκεκριμένης προσομοίωσης. Ειδικότερα, απαιτείται η εισαγωγή των παρακάτω δεδομένων:

- ο τρόπος επίλυσης: σταθερή θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του φαινομένου (Fixed Gas Temperature)
- το μήκος του άξονα
- η διάμετρος του κυλινδρικού αγωγού
- η θερμοκρασία
- η πίεση
- η ογκομετρική παροχή του αντιδραστήρα εμβολικής ροής
- οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, δηλαδή των H_2 , O_2 και N_2

Για τις συγκεκριμένες προσομοιώσεις, χρησιμοποιήθηκαν οι προκαθορισμένες αριθμητικές παράμετροι του επιλύτη (default solver) του κώδικα CHEMKIN, εφόσον με δοκιμές προέκυψε ότι η χρήση τους οδηγούσε σε εξαιρετικά υπολογιστικά αποτελέσματα και δεν απαιτούνταν καμία αλλαγή. Οι εν λόγω αριθμητικές παράμετροι φαίνονται στον Πίνακα 14:

Πίνακας 14. Τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη του κώδικα CHEMKIN για την προσομοίωση καύσης υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής.

BASIC SOLVER	
ABSOLUTE TOLERANCE	1.0E-8
RELATIVE TOLERANCE	1.0E-6
SENSITIVITY ABSOLUTE TOLERANCE	0.0001
SENSITIVITY RELATIVE TOLERANCE	0.0001

4.4.2 Εξισώσεις διατήρησης

Σε αυτό το είδος των προσομοιώσεων, προκειμένου ο κώδικας CHEMKIN να επιλύσει το φαινόμενο της καύσης σε αντιδραστήρα PFR, κάνει χρήση των απλουστευμένων σχέσεων σχετικά με τη διατήρηση της μάζας, την εξίσωση διατήρησης μάζας των χημικών ενώσεων και την εξίσωση διατήρησης της ενέργειας:

Εξίσωση συνέχειας μάζας:

$$\rho u \frac{dA}{dx} + \rho A \frac{du}{dx} + uA \frac{d\rho}{dx} = \sum_{m=1}^M a_{i,m} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_{k,m} W_k \quad (33)$$

όπου, u η αξονική ταχύτητα του αερίου και $a_{i,m}$ το ενεργό εμβαδόν εσωτερικής επιφάνειας ανά μονάδα μήκους του m -υλικού στον αντιδραστήρα.

Εξίσωση διατήρησης μάζας χημικών ενώσεων:

$$\rho u A \frac{dY_k}{dx} + Y_k \sum_{m=1}^M a_{i,m} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_{k,m} W_k = W_k (\sum_{m=1}^M \dot{s}_{k,m} a_{i,m} + \dot{\omega}_k A) \quad (34)$$

Εξίσωση διατήρησης ενέργειας:

$$\rho u A \left(\sum_{k=1}^{K_g} h_k \frac{dY_k}{dx} + \bar{c}_p \frac{dT}{dx} + u \frac{du}{dx} \right) + \left(\sum_{k=1}^{K_g} h_k Y_k + \frac{1}{2} u^2 \right) \sum_{m=1}^M a_{i,m} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_{k,m} W_k = a_e Q_e - \sum_{m=1}^M a_{i,m} \sum_{k=K_b^f}^{K_b} \dot{s}_{k,m} W_k h_k \quad (35)$$

όπου, \bar{c}_p η μέση ειδική θερμοχωρητικότητα, a_e η επιφάνεια ανά μονάδα μήκους του τοιχώματος του εξωτερικού σωλήνα, Q_e η ροή θερμότητας, K_b^f ο αρχικός δείκτης των κύριων ειδών και K_b ο συνολικός αριθμός κύριων ειδών, που θεωρούνται μέρος της κύριας μάζας του συστήματος .

Τονίζεται ότι για τον αντιδραστήρα εμβολικής ροής γίνεται η παραδοχή ότι δεν υπάρχει ανάμιξη στην αξονική κατεύθυνση (ροή) αλλά τέλεια ανάμιξη στην κατεύθυνση εγκάρσια προς αυτήν. Τα αποτελέσματα των εν λόγω προσομοιώσεων παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5.

4.5 Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης

4.5.1 Απαιτούμενα δεδομένα εισόδου – τιμές αριθμητικών παραμέτρων του solver

Ως μοντέλο προσομοίωσης για τον υπολογισμό της ταχύτητας στρωτής φλόγας προανάμιξης χρησιμοποιήθηκε ένας κυλινδρικός σωλήνας σταθερής διατομής με ανοικτά τα δύο άκρα του προς το περιβάλλον, στο ένα από τα οποία έχει τοποθετηθεί μία πηγή θερμότητας. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η συγκεκριμένη προσομοίωση καύσης υδρογόνου, πρέπει να εισαχθούν στο CHEMKIN τα ακόλουθα δεδομένα:

- η θερμοκρασία του άκαυστου μείγματος
- η πίεση στην οποία θα γίνει η προσομοίωση
- οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων ενώσεων, δηλαδή των H_2 , O_2 και το αραιωτικό που ήταν είτε He είτε N_2
- η παροχή μάζας ανά μονάδα επιφάνειας στην είσοδο η οποία σε όλες τις προσομοιώσεις ορίστηκε ίση με $0.04 \text{ g/cm}^2\text{-s}$

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι οι συγκεκριμένες αριθμητικές μετρήσεις ήταν οι δυσκολότερες, καθώς για κάθε διαφορετικό μηχανισμό και για κάθε διαφορετικό λόγο ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, μπορεί να απαιτούνταν διαφορετικές αριθμητικές παράμετροι για τον επιλύτη του κώδικα CHEMKIN, προκειμένου να καταστεί δυνατή η εύρεση της τιμής της στρωτής φλόγας προανάμιξης. Στον Πίνακα 15 παρουσιάζεται, ένα ενδεικτικό σύνολο των αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης:

Πίνακας 15. Τιμές αριθμητικών παραμέτρων του επιλύτη του κώδικα CHEMKIN για την προσομοίωση καύσης υδρογόνου για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης.

BASIC SOLVER	
ABSOLUTE TOLERANCE	1.0E-9
RELATIVE TOLERANCE	0.0001
ABSOLUTE TOLERANCE FOR PSEDO TIMESTEPPING	1.0E-9
RELATIVE TOLERANCE FOR PSEDO TIMESTEPPING	0.0001

ADVANCED SOLVER	
PSEUDO TIME STEPS (FIXED TEMPRATURE)	
NUMBER OF TIME STEPS	100.0
INITIAL SIZE OF TIME STEP	1.0E-6 SEC
PSEUDO TIME STEPS (ENERGY EQUATION)	
NUMBER OF TIME STEPS	100.0
INITIAL SIZE OF TIME STEP	1.0E-6 SEC
MINIMUM PSEUDO TIME STEP	1.0E-10 SEC
MAXIMUM PSEUDO TIME STEP	0.0001 SEC
NUMBER TIME STEPS BEFORE INCREASING	25

TIME STEP INCREMENT FACTOR	2.0
TIME STEP DECREMENT FACTOR	2.0
NUMBER OF TRANSIENT ITERATIONS BEFORE UPDATING JACOBIAN	20
NUMBER OF INITIAL PSEUDO TIMESTEPS	0
NUMBER OF ITERATIONS BEFORE UPDATING JACOBIAN	20
OUTPUT FREQUENCY DURING INTEGRATION	100
MINIMUM BOUNDS ON SPECIES FRACTIONS	-0.001
POSITIVE VALUE TO RESET SPECIES FRACTIONS	1.0E-12

GRID PROPERTIES	
MAXIMUM NUMBER OF GRID POINTS ALLOWED	200
NUMBER OF ADAPTIVE GRID POINTS	50
ADAPTIVE GRID CONTROL BASED ON SOLUTION GRADIENT	0.1
ADAPTIVE GRID CONTROL BASED ON SOLUTION CURVATURE	0.5
STARTING AXIAL POSITION	0.0 CM
ENDING AXIAL POSITION	2.0 CM

4.5.2 Εξισώσεις διατήρησης

Για τον υπολογισμό της στρωτής ταχύτητας φλόγας προανάμιξης, απαιτείται η επίλυση των εξισώσεων διατήρησης. Τονίζεται ότι η διεργασία της καύσης μπορεί να θεωρηθεί ισοβαρής, καθώς η πίεση δεν μεταβάλλεται κατά τη διάδοση της στρωτής μονοδιάστατης φλόγας. Για τον λόγο αυτόν, δεν λαμβάνεται υπόψη η εξίσωση διατήρησης της ορμής. Επομένως οι εξισώσεις διατήρησης (βλ. εγχειρίδιο CHEMKIN [ANSYS](#) σελ. 212-213), οι οποίες επιλύονται από το CHEMKIN είναι οι ακόλουθες:

Εξίσωση συνέχειας:

$$\dot{M} = \rho u A \quad (36)$$

Εξίσωση διατήρησης της ενέργειας:

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda A \frac{dT}{dx} \right) + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \rho Y_k V_k c_{pk} \frac{dT}{dx} + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k h_k W_k + \frac{A}{c_p} \dot{Q}_{rad} = 0 \quad (37)$$

Εξίσωση διατήρησης της μάζας για τη χημική ένωση k:

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A Y_k V_k) - A \dot{\omega}_k W_k = 0 \quad (k = 1, \dots, K_g) \quad (38)$$

Καταστατική εξίσωση:

$$\rho = \frac{P \bar{W}}{RT} \quad (39)$$

όπου:

- x : η χωρική συντεταγμένη σε ένα καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων σε m
- \dot{M} : η παροχή μάζας σε kg/s
- T : η θερμοκρασία σε K
- Y_k : το κλάσμα μάζας της ένωσης k
- P : η πίεση (σταθερή σε όλη τη διεργασία) σε Pa
- u : η ταχύτητα της φλόγας σε m/s
- ρ : η πυκνότητα του μείγματος σε kg/m³
- W_k : το μοριακό βάρος της ένωσης k
- \bar{W} : το μέσο μοριακό βάρος του μείγματος
- λ : ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του μείγματος σε W/m·K
- c_p : η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του μείγματος σε J/kg·K
- c_{pk} : η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση της χημικής ένωσης k σε J/kg·K
- $\dot{\omega}_k$: ο μοριακός ρυθμός παραγωγής της χημικής ένωσης k ανά μονάδα όγκου σε moles/m³·s
- h_k : η ειδική ενθαλπία της χημικής ένωσης k σε J/kg·K
- V_k : η ταχύτητα διάχυσης της χημικής ένωσης k σε m/s
- A : το εμβαδόν της θεωρούμενης διατομής σε m²
- \dot{Q}_{rad} : η απώλεια θερμότητας λόγω της ακτινοβολίας αερίων και σωματιδίων

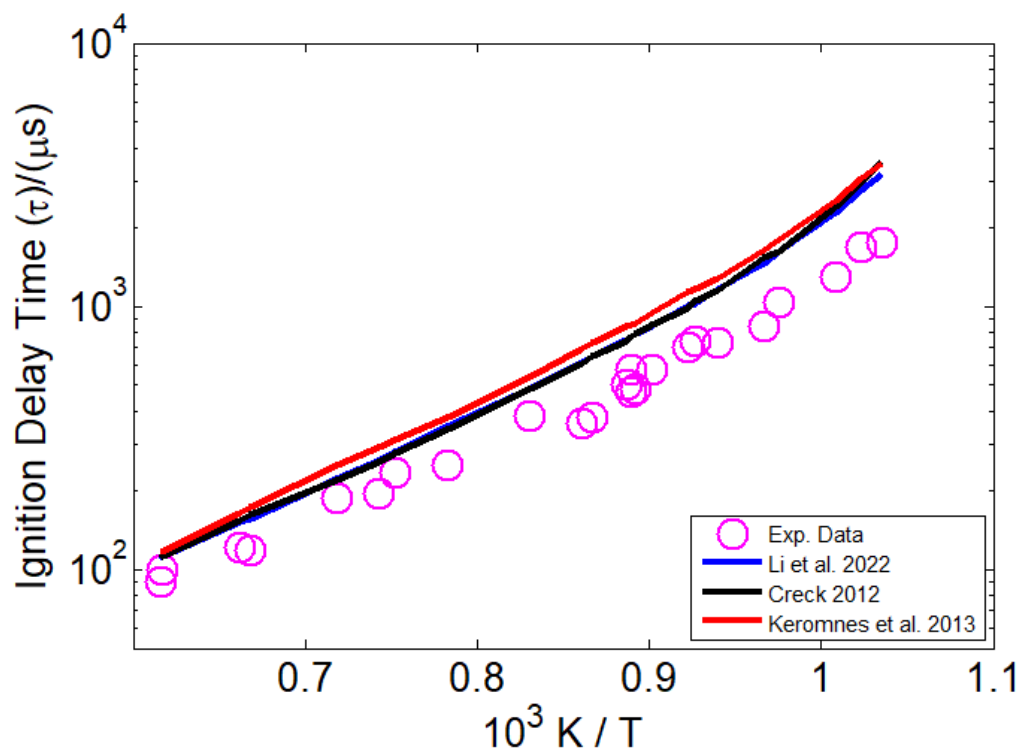
Τα αποτελέσματα των εν λόγω προσομοιώσεων παρουσιάζονται στο **Κεφάλαιο 5**.

Κεφάλαιο 5°: Αποτελέσματα και αξιολόγηση μηχανισμών χημικής κινητικής

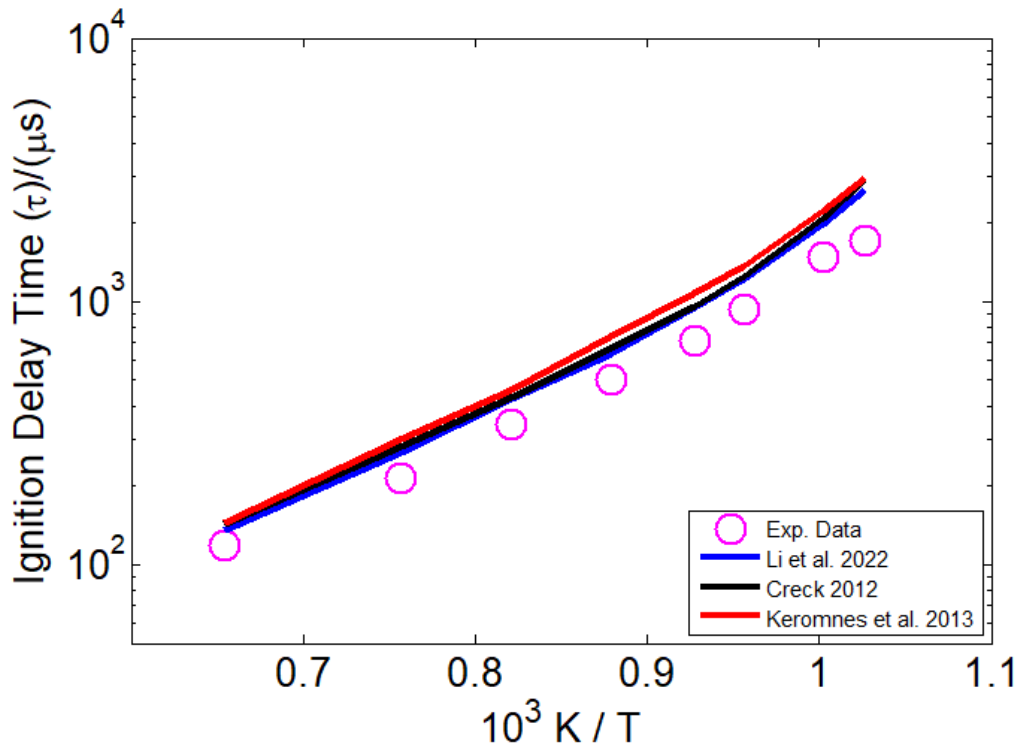
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται σε μορφή διαγραμμάτων όλα τα αποτελέσματα των διαδικασιών που αναλύθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια. Ειδικότερα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαδικασίας αξιολόγησης των τριών απλοποιημένων μηχανισμών χημικής κινητικής αναφορικά με την καύση υδρογόνου. Στο τέλος, μέσω της σύγκρισης θα προκύψει ο μηχανισμός εκείνος ο οποίος αναπαράγει με μεγαλύτερη ακρίβεια το σύνολο των πειραματικών δεδομένων με έμφαση και στο μέγεθος του (δηλ. πόσο μικρός ή μεγάλος είναι συγκριτικά με τους υπόλοιπους).

5.1 Χρόνος καθυστέρησης έναυσης

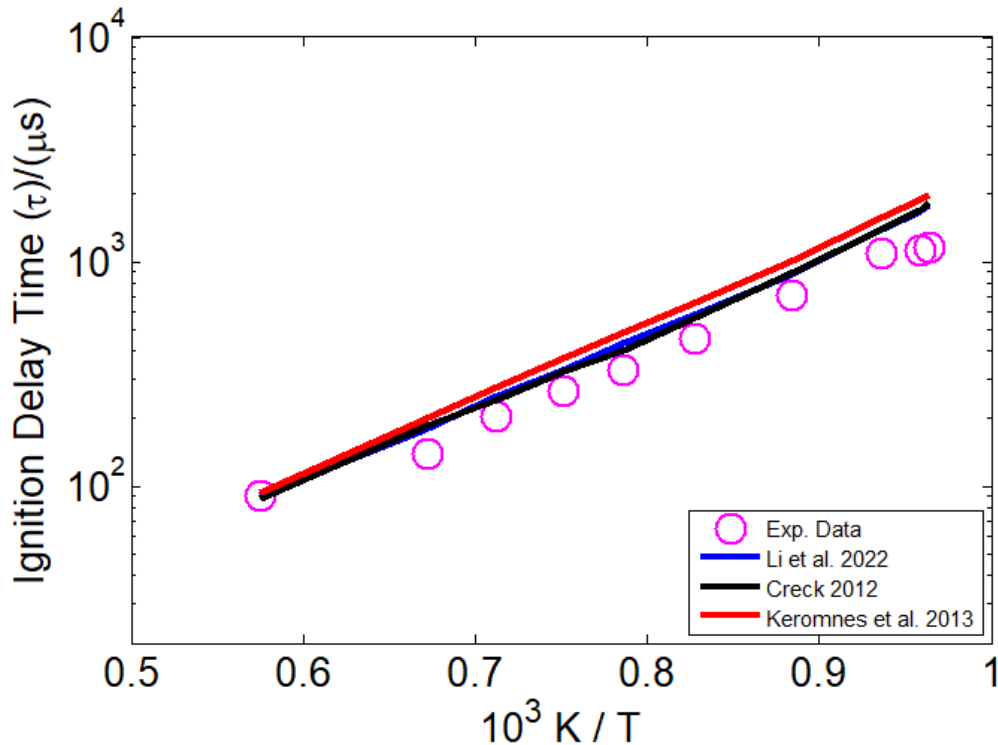
Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης υδρογόνου για τους χημικούς μηχανισμούς που χρησιμοποιήθηκαν δίδονται παρακάτω. Όλα τα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 1-10 προέρχονται από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε σωλήνες κρούσης.



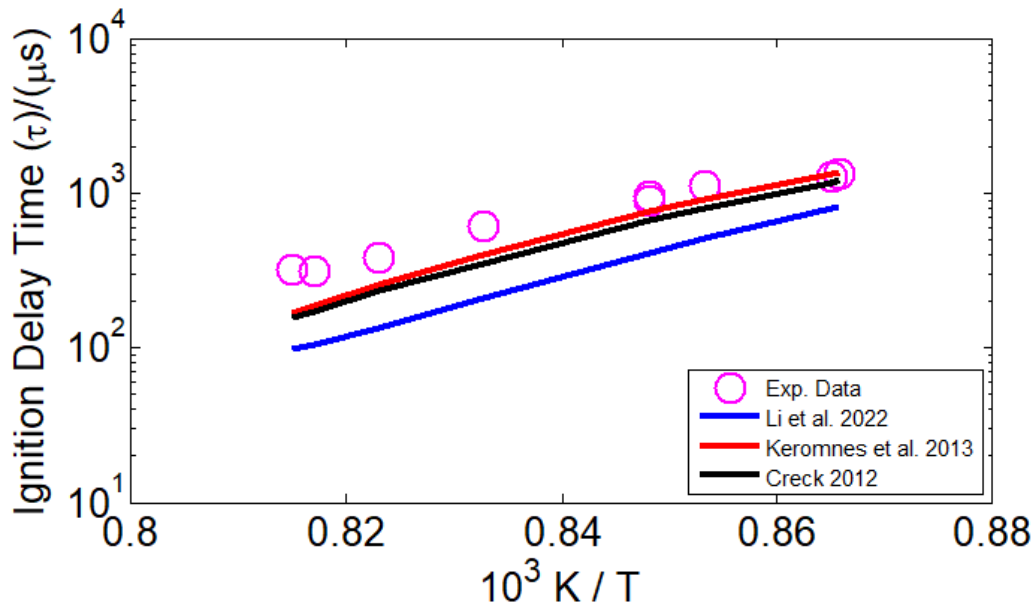
Διάγραμμα 1. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=1.62$ atm και $\phi=0.5$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 1.0% H_2 , 1.0% O_2 , 98.0% AR. Πειραματικά δεδομένα από [Keromnes et al. \(2013\)](#).



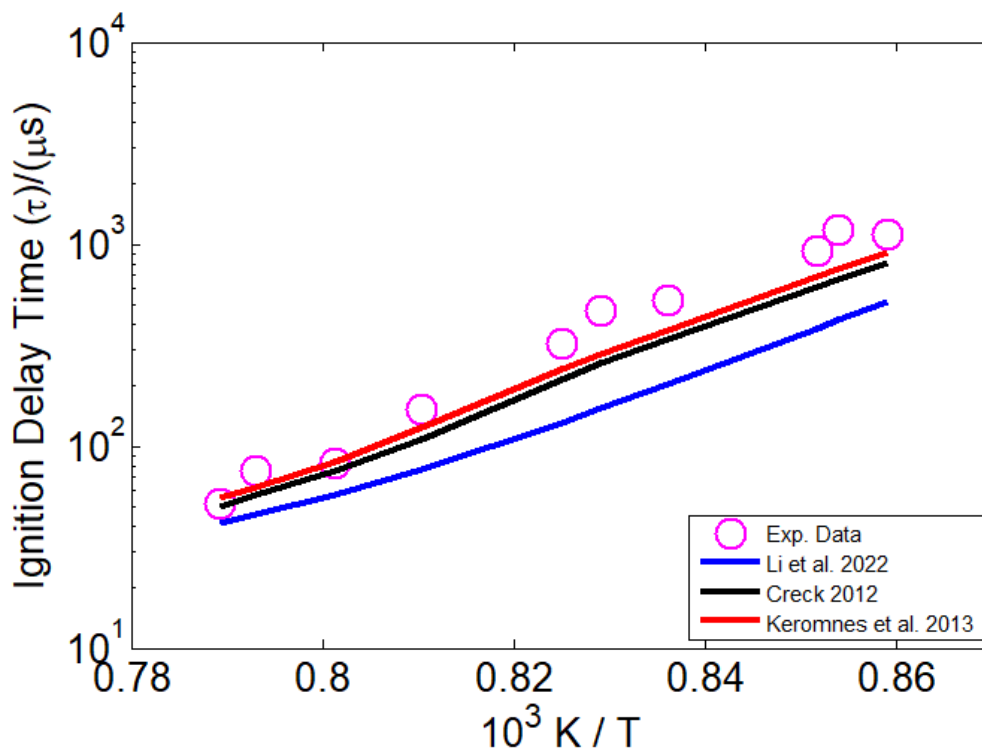
Διάγραμμα 2. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=1.67$ atm και $\phi=0.3$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.75% H_2 , 1.25% O_2 , 98.0% AR. Πειραματικά δεδομένα από [Kéromnès et al. \(2013\)](#).



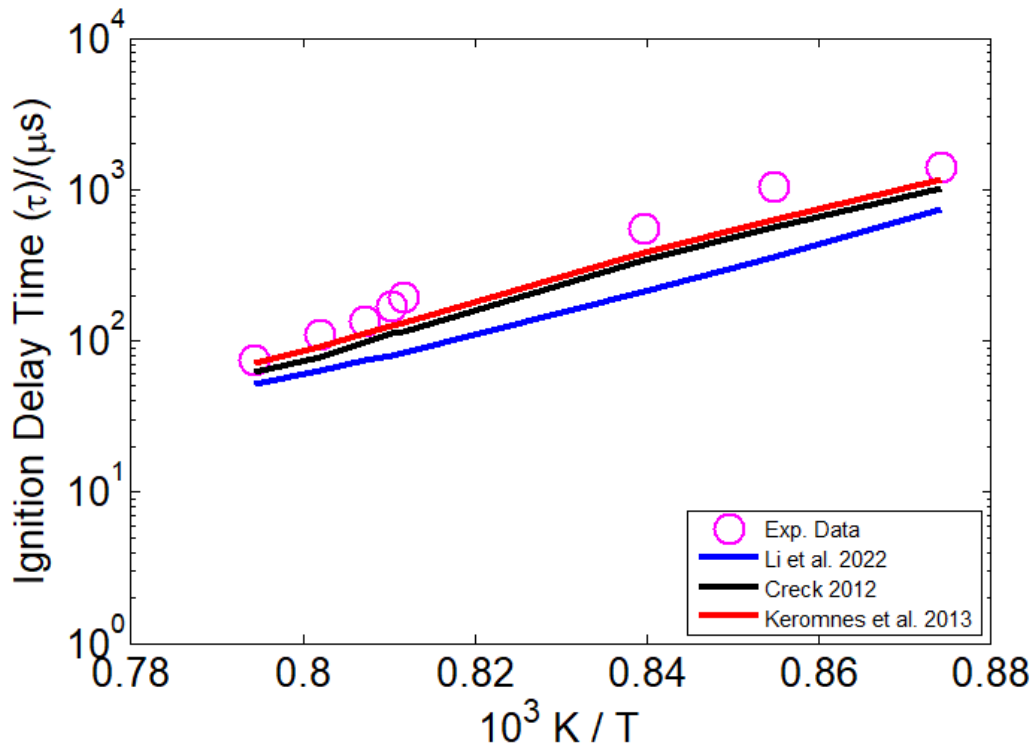
Διάγραμμα 3. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=1.67$ atm και $\phi=1.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 1.33% H_2 , 0.67% O_2 , 98.0% AR. Πειραματικά δεδομένα από [Kéromnès et al. \(2013\)](#).



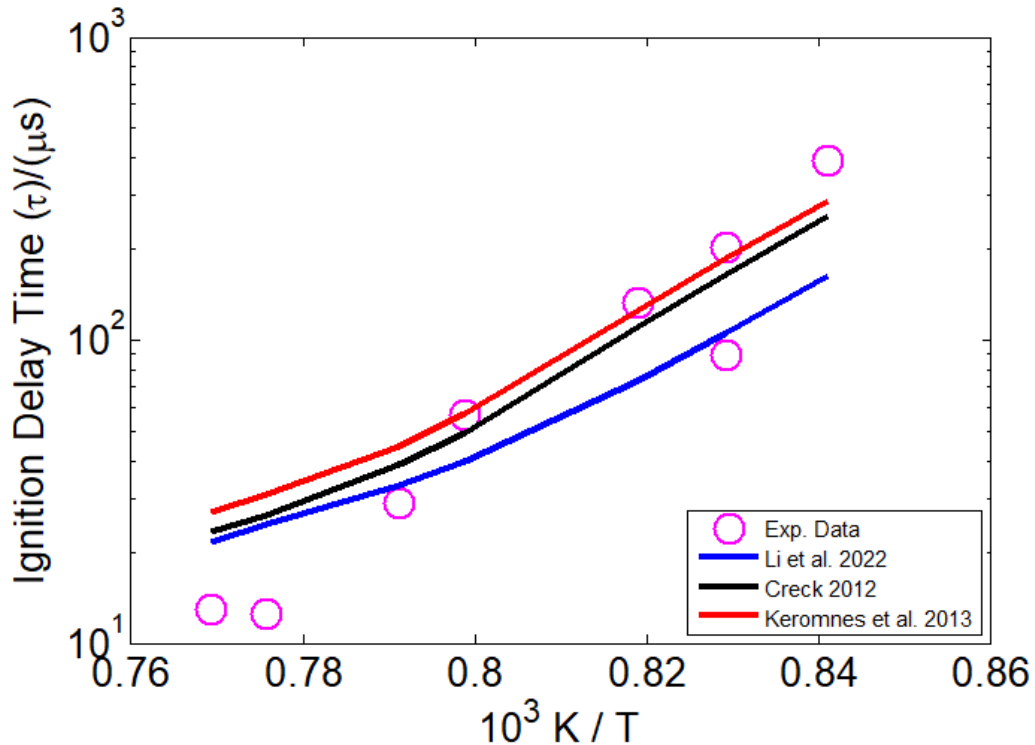
Διάγραμμα 4. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=32.71$ atm και $\phi=0.3$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.75% H_2 , 1.25% O_2 , 98.0% AR. Πειραματικά δεδομένα από [Kéromnès et al. \(2013\)](#).



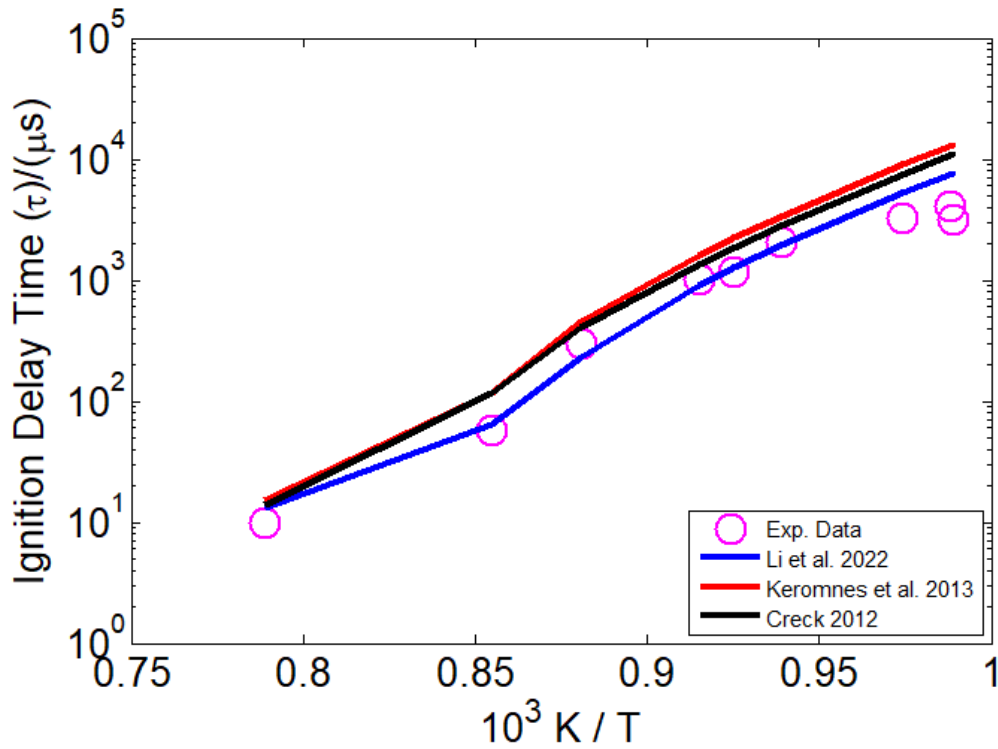
Διάγραμμα 5. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=32.94$ atm και $\phi=0.5$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 1.0% H_2 , 1.0% O_2 , 98.0% AR. Πειραματικά δεδομένα από [Kéromnès et al. \(2013\)](#).



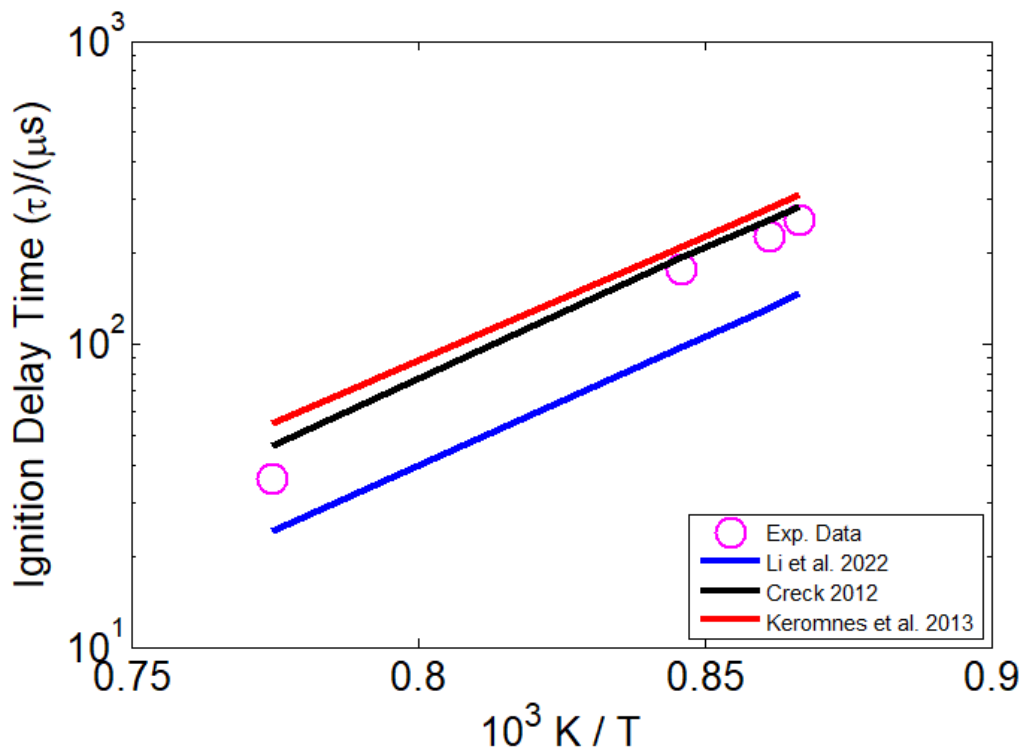
Διάγραμμα 6. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=33.77$ atm και $\phi=1.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 1.33% H_2 , 0.67% O_2 , 98.0% AR. Πειραματικά δεδομένα από [Keromnes et al. \(2013\)](#).



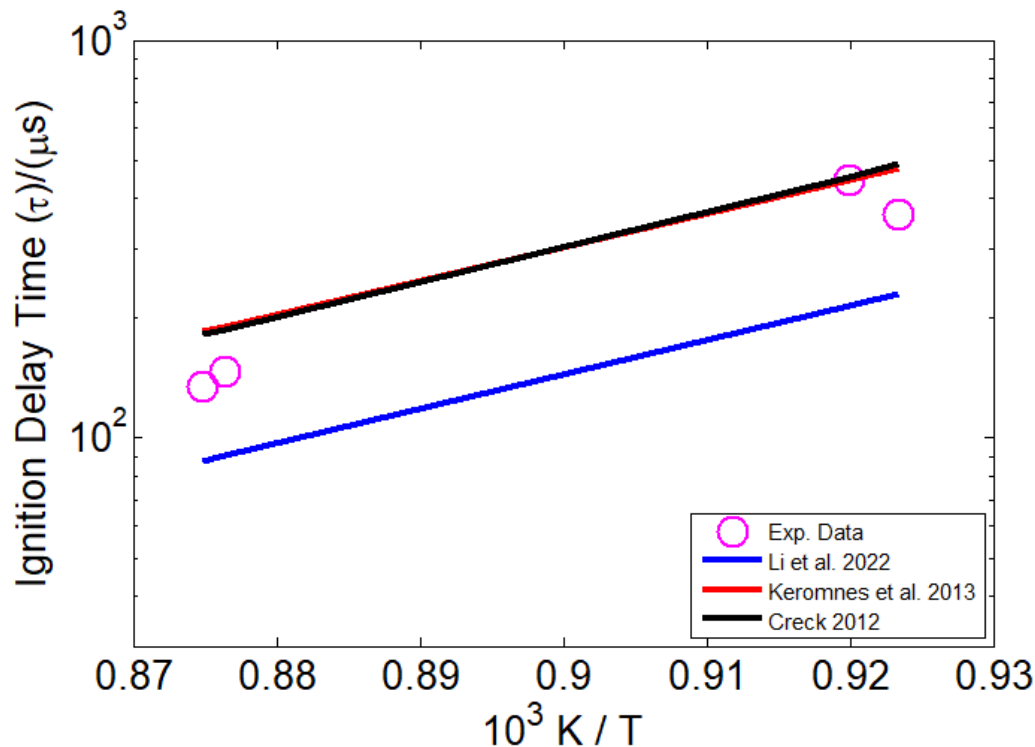
Διάγραμμα 7. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=33$ atm και $\phi=1.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 2.0% H_2 , 1.0% O_2 , 97.0% AR. Πειραματικά δεδομένα από [Petersen et al. \(1996\)](#).



Διάγραμμα 8. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=20$ bar και $\phi=0.5$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 3.471% H_2 , 3.471% O_2 , 93.058% AR. Πειραματικά δεδομένα από [Zhang et al. \(2012\)](#).



Διάγραμμα 9. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=109.58$ atm και $\phi=1.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H_2 , 5.0% O_2 , 85.0% CO_2 . Πειραματικά δεδομένα από [Shao et al. \(2019\)](#).

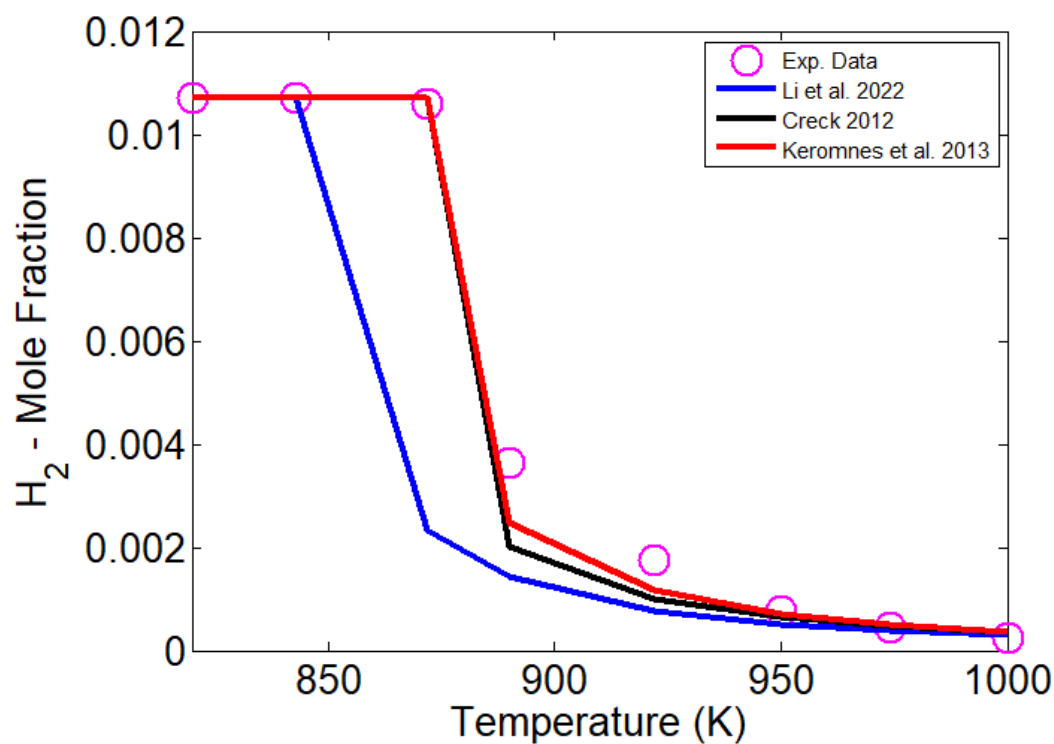


Διάγραμμα 10. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=270.57 \text{ atm}$ και $\phi=1.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H_2 , 5.0% O_2 , 85.0% CO_2 . Πειραματικά δεδομένα από [Shao et al. \(2019\)](#).

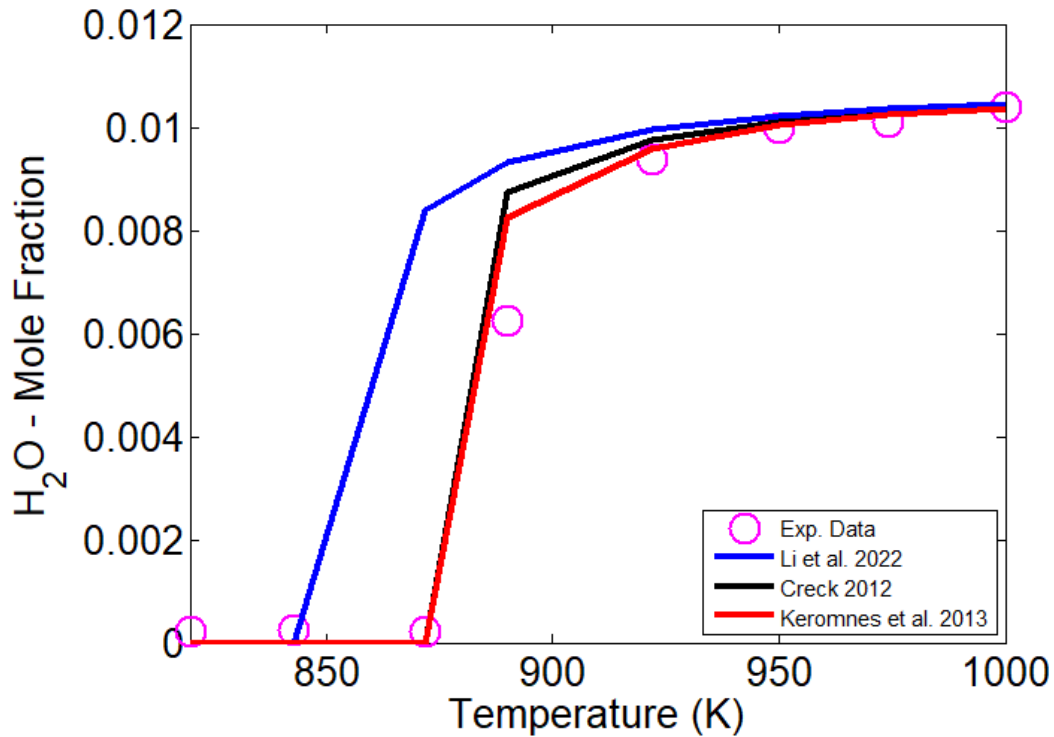
Από τα παραπάνω διαγράμματα μπορούμε να εξάγουμε κάποια σημαντικά συμπεράσματα, για την συμπεριφορά των μηχανισμών χημικής κινητικής όσον αφορά στον χρόνο καθυστέρησης έναυσης. Αρχικά, εξίσου όλοι οι μηχανισμοί, κυριότερα ο Creck 2012 και ο Keromnes et al. 2013, προσεγγίζουν τα πειραματικά δεδομένα τόσο στις χαμηλές όσες και στις υψηλές θερμοκρασίες. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το Διάγραμμα 7, όπου εκεί τα πειραματικά δεδομένα ούτως ή αλλιώς έχουν σημαντική απόκλιση μεταξύ τους. Τα αποτελέσματα των Διαγραμμάτων 9-10 είναι πολύ σημαντικά για την εν λόγω μελέτη, καθώς σε αυτά εμπεριέχονται τα μοναδικά πειραματικά δεδομένα (Shao et al. 2019) που αφορούν σε χρόνους καθυστέρησης έναυσης σε υπερκρίσιμες συνθήκες CO_2 (sCO_2). Από τα αποτελέσματα των Διαγραμμάτων 9-10 προκύπτει ότι ο μηχανισμός Creck 2012 εμφανίζει την καλύτερη συμπεριφορά και προσεγγίζει σε πολύ καλό βαθμό τα συγκεκριμένα πειραματικά δεδομένα. Το γεγονός ότι ο μηχανισμός Creck 2012 είναι και ο μικρότερος ανάμεσα στους τρεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία θα ληφθεί υπόψη στη διαδικασία της αξιολόγησης των μηχανισμών. Η παρουσίαση των συγκεκριμένων διαγραμμάτων πραγματοποιήθηκε σε λογαριθμική κλίμακα ως προς τους χρόνους καθυστέρησης έναυσης της καύσης (άξονας- y των διαγραμμάτων).

5.2 Προφίλ συγκεντρώσεων χημικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας για καύση σε συνθήκες PSR

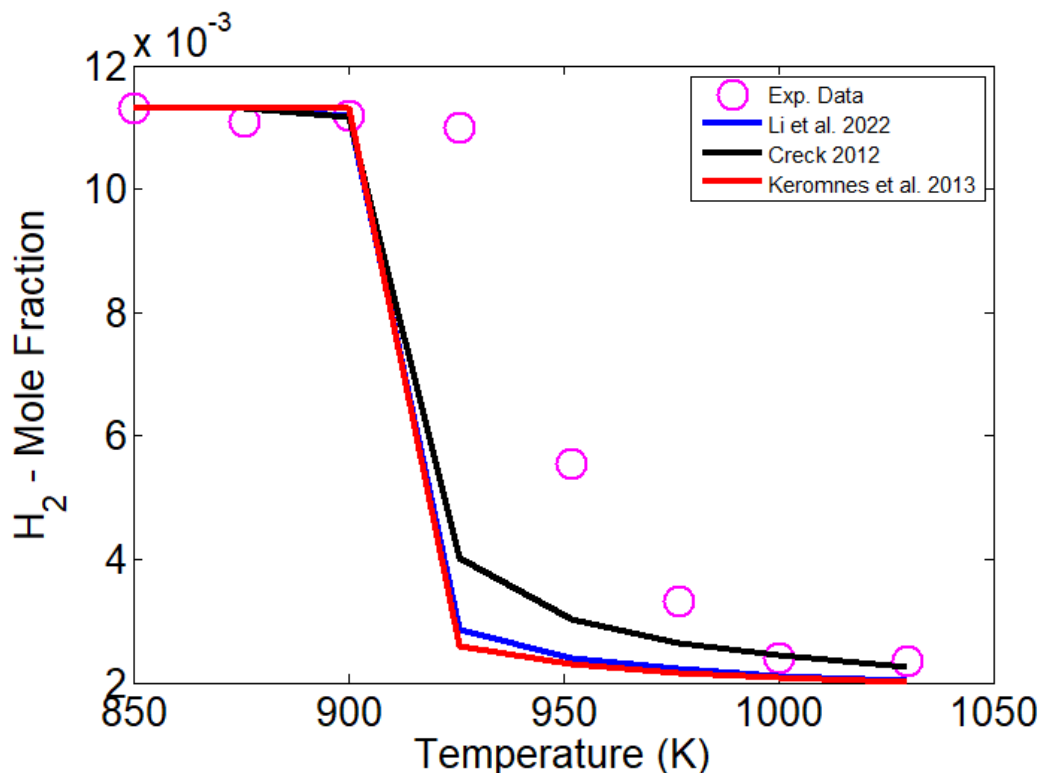
Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τον υπολογισμό των προφίλ συγκέντρωσης κατά την καύση υδρογόνου σε συνθήκες PSR, για τους χημικούς μηχανισμούς που χρησιμοποιήθηκαν, δίδονται παρακάτω.



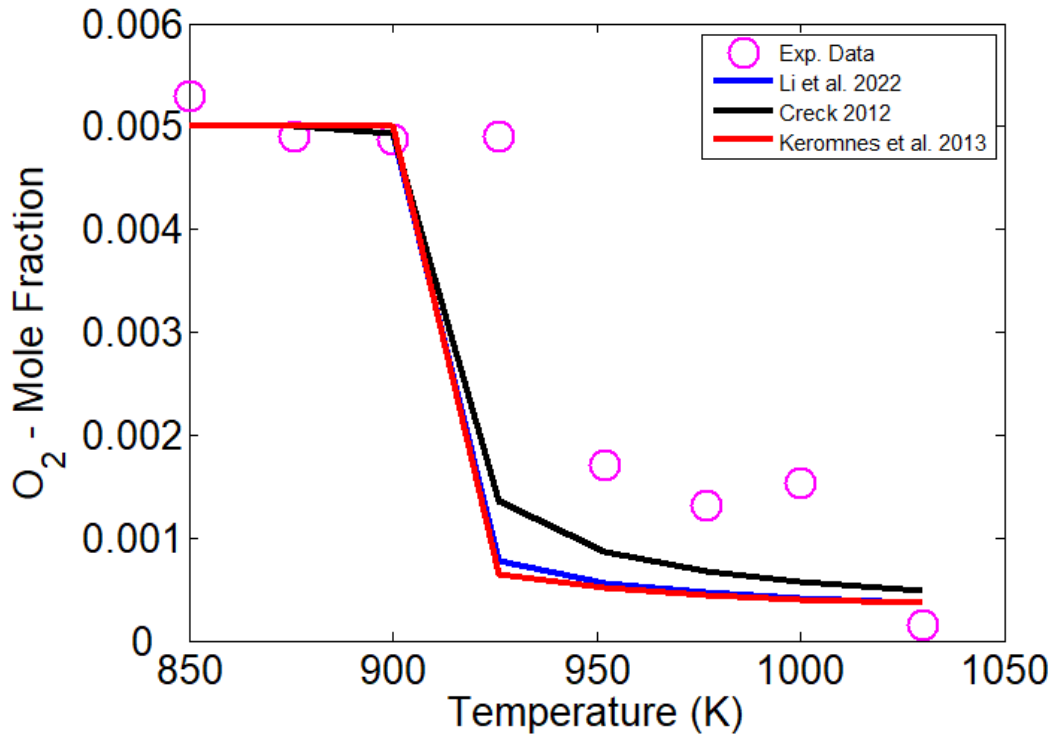
Διάγραμμα 11: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=1$ atm και $\phi=0.5$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 1.07% H_2 , 1.0% O_2 , 97.93% N_2 . Πειραματικά δεδομένα από [Le Cong et al. \(2009\)](#).



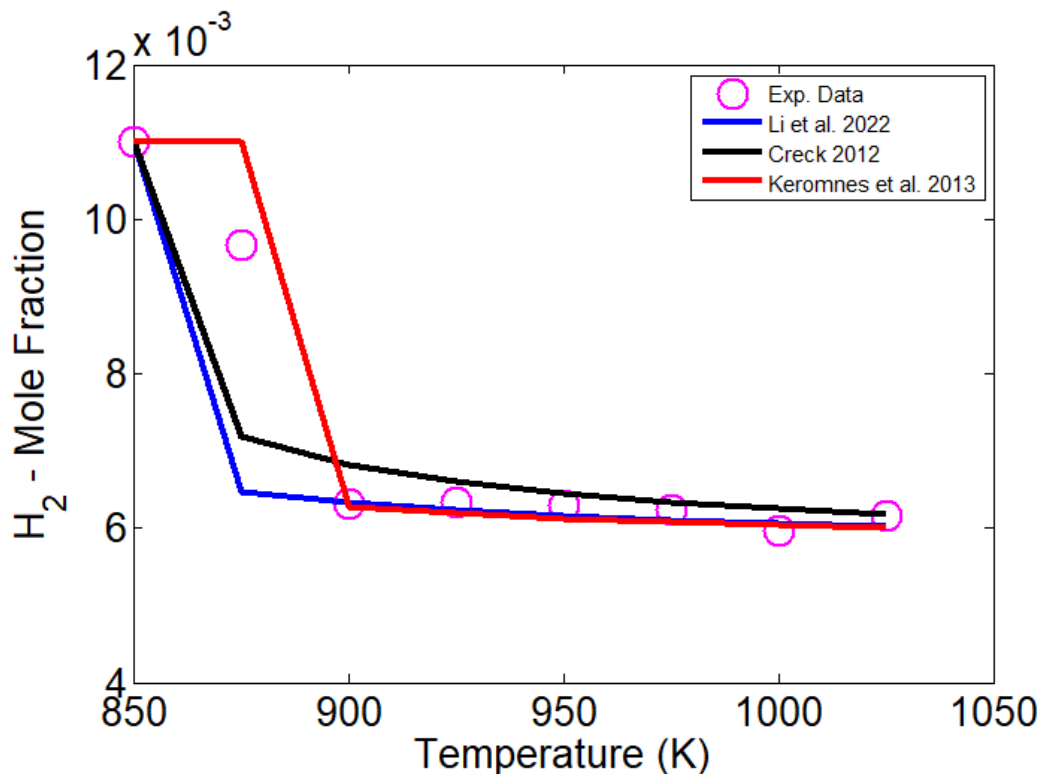
Διάγραμμα 12: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=1$ atm και $\phi=0.5$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 1.07% H_2 , 1.0% O_2 , 97.93% N_2 . Πειραματικά δεδομένα από [Le Cong et al. \(2009\)](#).



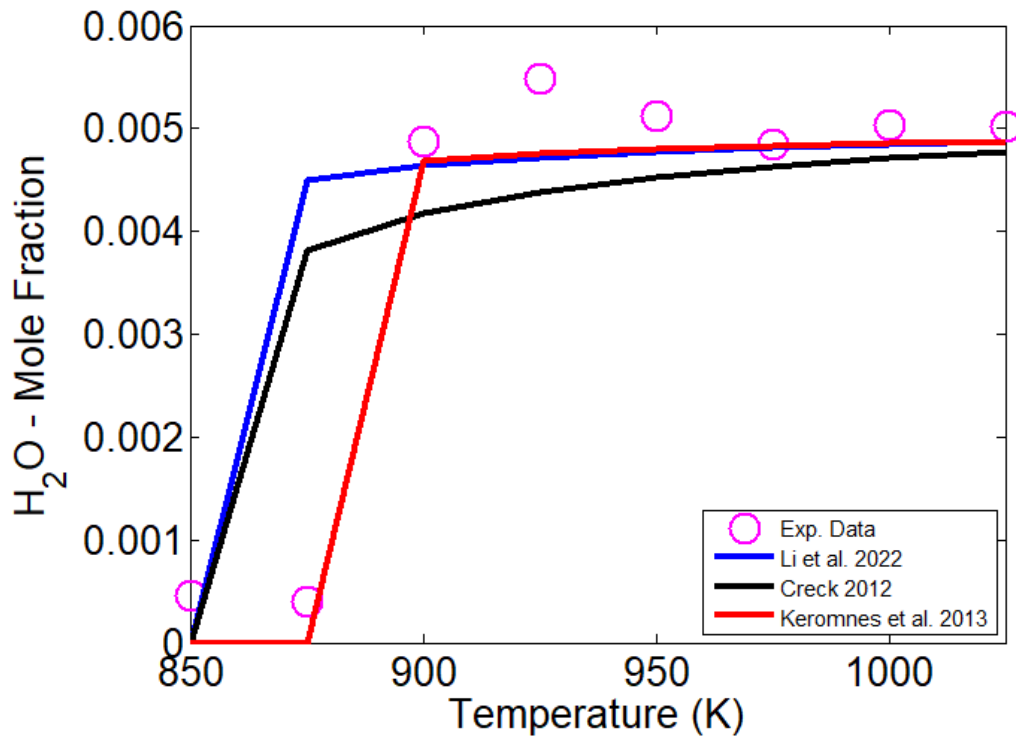
Διάγραμμα 13: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=1$ atm και $\phi=1.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 1.13% H_2 , 0.5% O_2 , 88.37% N_2 , 10% H_2O . Πειραματικά δεδομένα από [Le Cong et al. \(2009\)](#).



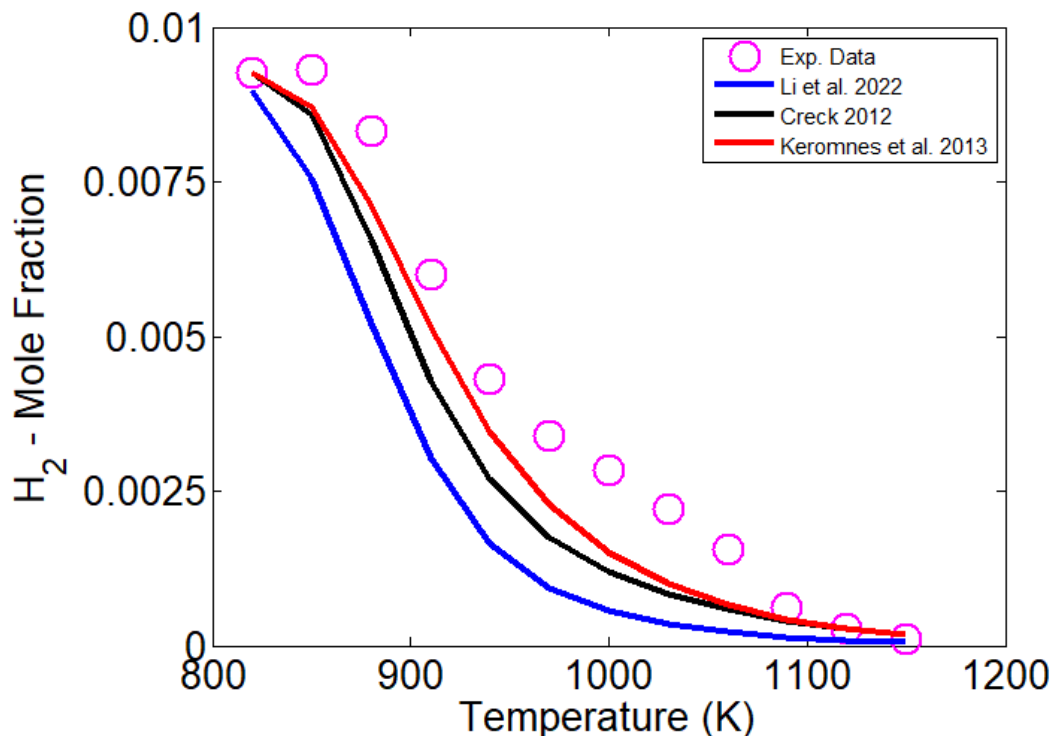
Διάγραμμα 14: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης O_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=1$ atm και $\phi=1.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 1.13% H_2 , 0.5% O_2 , 88.37% N_2 , 10% H_2O . Πειραματικά δεδομένα από [Le Cong et al. \(2009\)](#).



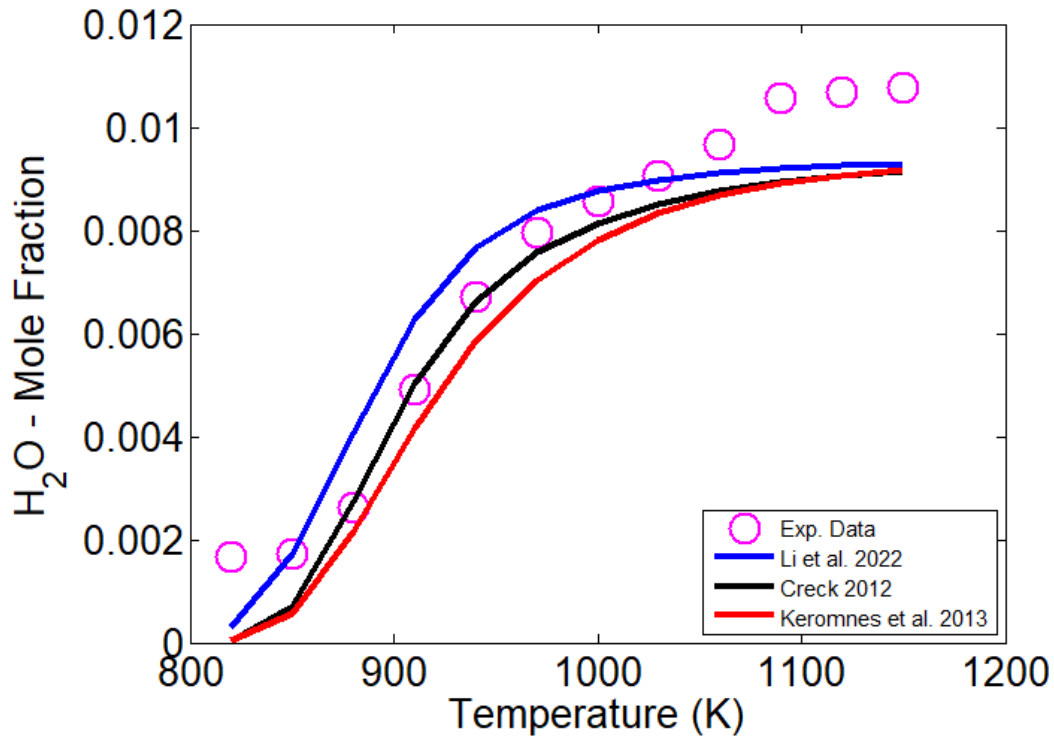
Διάγραμμα 15: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=1$ atm και $\phi=2.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 1.1% H_2 , 0.25% O_2 , 98.65% N_2 . Πειραματικά δεδομένα από [Le Cong et al. \(2009\)](#).



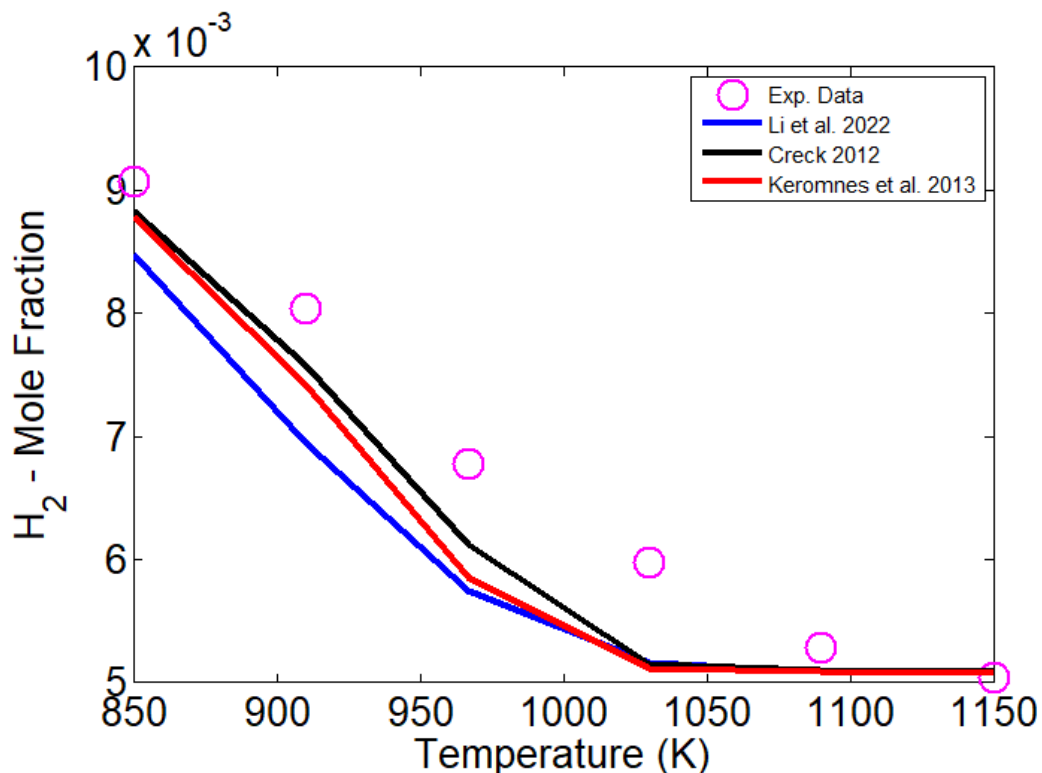
Διάγραμμα 16: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=1$ atm και $\phi=2.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 1.1% H_2 , 0.25% O_2 , 98.65% N_2 . Πειραματικά δεδομένα από [Le Cong et al. \(2009\)](#).



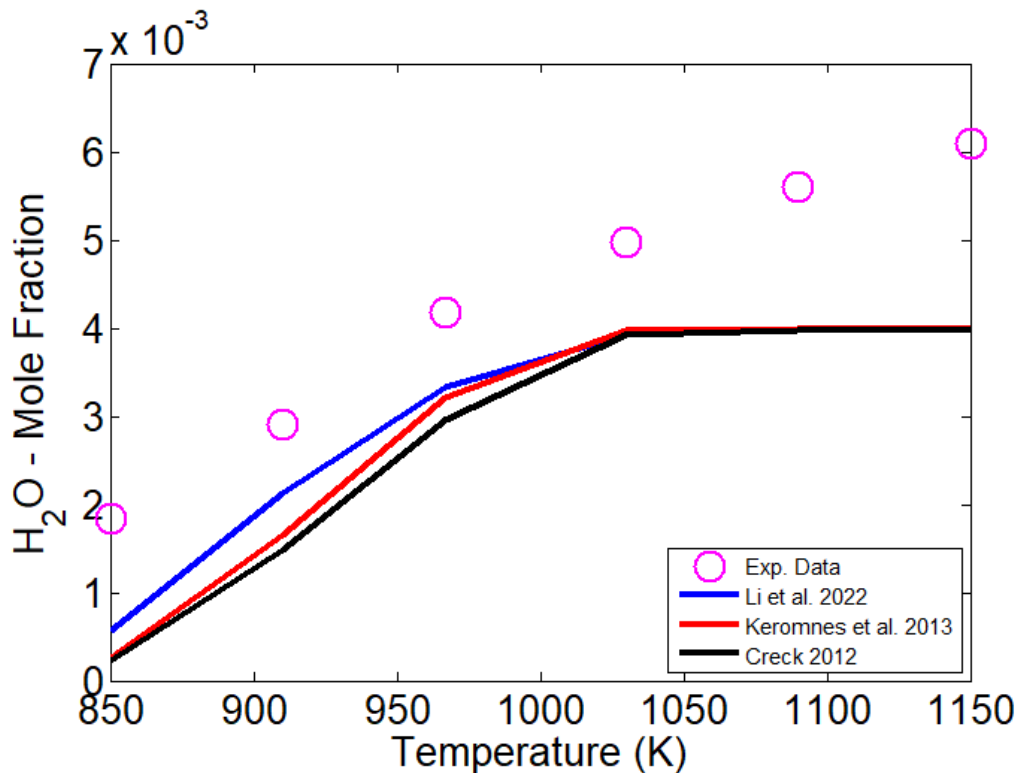
Διάγραμμα 17: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=10$ atm και $\phi=0.1$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.93% H_2 , 5.0% O_2 , 94.07% N_2 . Πειραματικά δεδομένα από [Le Cong et al. \(2009\)](#).



Διάγραμμα 18: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=10$ atm και $\phi=0.1$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.93% H_2 , 5.0% O_2 , 94.07% N_2 . Πειραματικά δεδομένα από [Le Cong et al. \(2009\)](#).



Διάγραμμα 19: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=10$ atm και $\phi=2.5$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.91% H_2 , 0.2% O_2 , 98.89% N_2 . Πειραματικά δεδομένα από [Le Cong et al. \(2009\)](#).

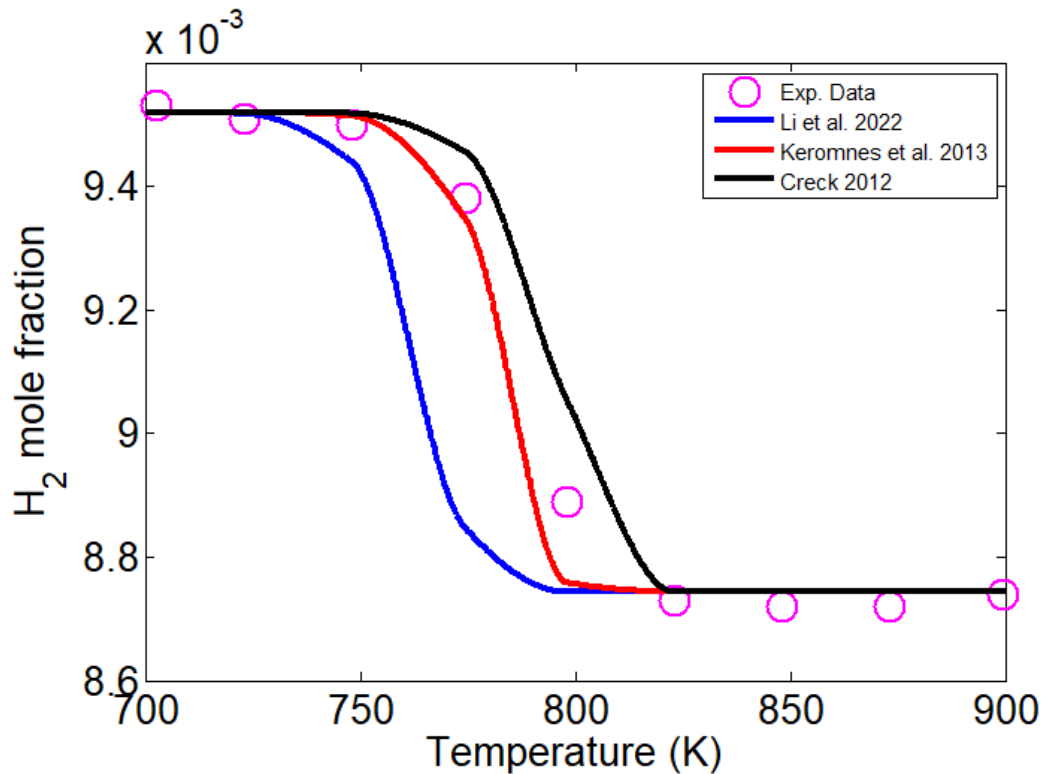


Διάγραμμα 20: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=10$ atm και $\phi=2.5$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.91% H_2 , 0.2% O_2 , 98.89% N_2 . Πειραματικά δεδομένα από [Le Cong et al. \(2009\)](#).

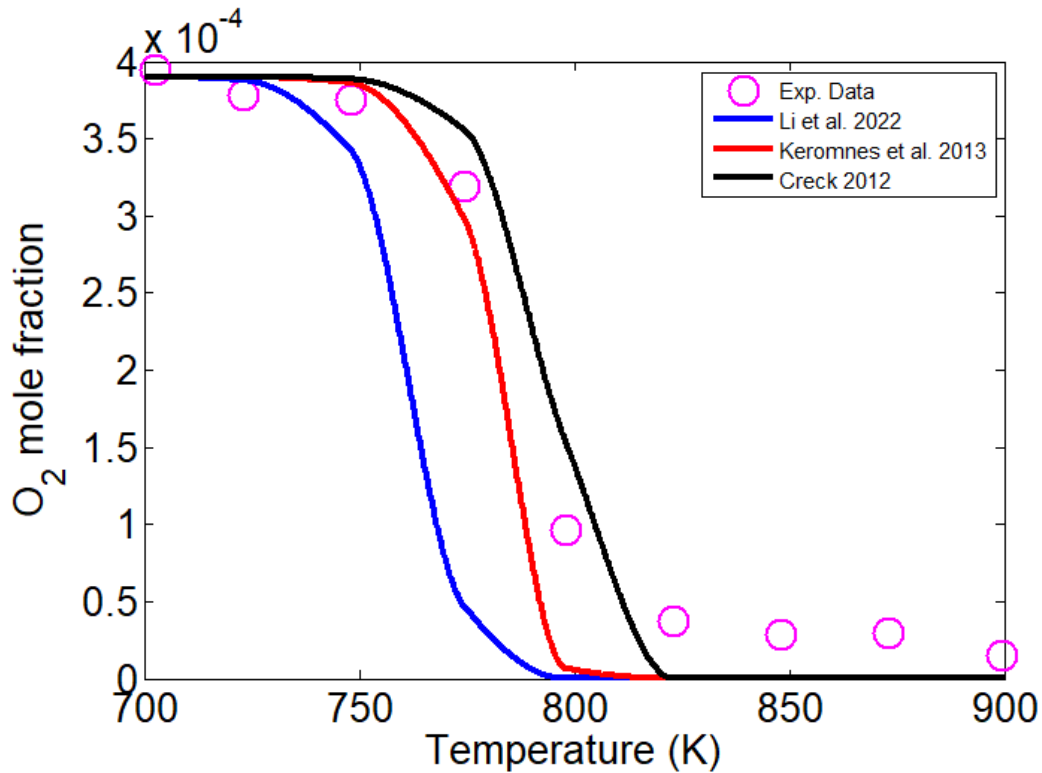
Από τα παραπάνω Διαγράμματα (11-20) μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα. Αρχικά, για την χαμηλή πίεση $P=1$ atm και για φτωχά έως στοιχειομετρικά μείγματα ($\phi=0.5-1.0$) οι μηχανισμοί Creck 2012 και Keromnes et al. 2013 παράγουν τα καλύτερα αποτελέσματα για όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε (800 – 1000 K). Περαιτέρω, για μείγματα $\phi=2.0$ και χαμηλή πίεση και οι τρεις μηχανισμοί αδυνατούν να προσεγγίσουν την κατανάλωση του καυσίμου και την αντίστοιχη παραγωγή H_2O για θερμοκρασία $T=870$ K (Διαγράμματα 15 -16), στο υπόλοιπο θερμοκρασιακό εύρος ($T=900-1030$ K) και οι τρεις μηχανισμοί προσεγγίζουν τα πειραματικά δεδομένα με αρκετά καλή ακρίβεια. Στην υψηλή πίεση $P=10$ atm και για πολύ φτωχό μείγμα $\phi=0.1$, ο μηχανισμός Keromnes et al. 2013 μαζί με τον Creck 2012 δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με την συγκλιση τους ως προς τα πειραματικά δεδομένα (Διάγραμμα 17). Σημειώνεται ότι κανένας μηχανισμός δεν προσεγγίζει με μεγάλη ακρίβεια την συγκέντρωση του νερού H_2O , στις υψηλές θερμοκρασίες ($T=1050-1200$ K – Διάγραμμα 18). Για την περίπτωση της υψηλής πίεσης ($P=10$ atm) και πλούσιου μείγματος ($\phi=2.5$) ο μηχανισμός Creck 2012 προσεγγίζει τα πειραματικά δεδομένα με μεγαλύτερη ακρίβεια αναφορικά με την κατανάλωση του καυσίμου (Διάγραμμα 19). Όπως και στην περίπτωση της υψηλής πίεσης σε εξαιρετικά φτωχό μείγμα ($\phi=0.1$) έτσι και εδώ και οι τρεις μηχανισμοί αδυνατούν να προσεγγίσουν με μεγάλη ακρίβεια την παραγωγή του H_2O στις υψηλές θερμοκρασίες ($T=1030-1150$ K, Διάγραμμα 20).

5.3 Προφίλ συγκεντρώσεων αντιδραστήρα ροής

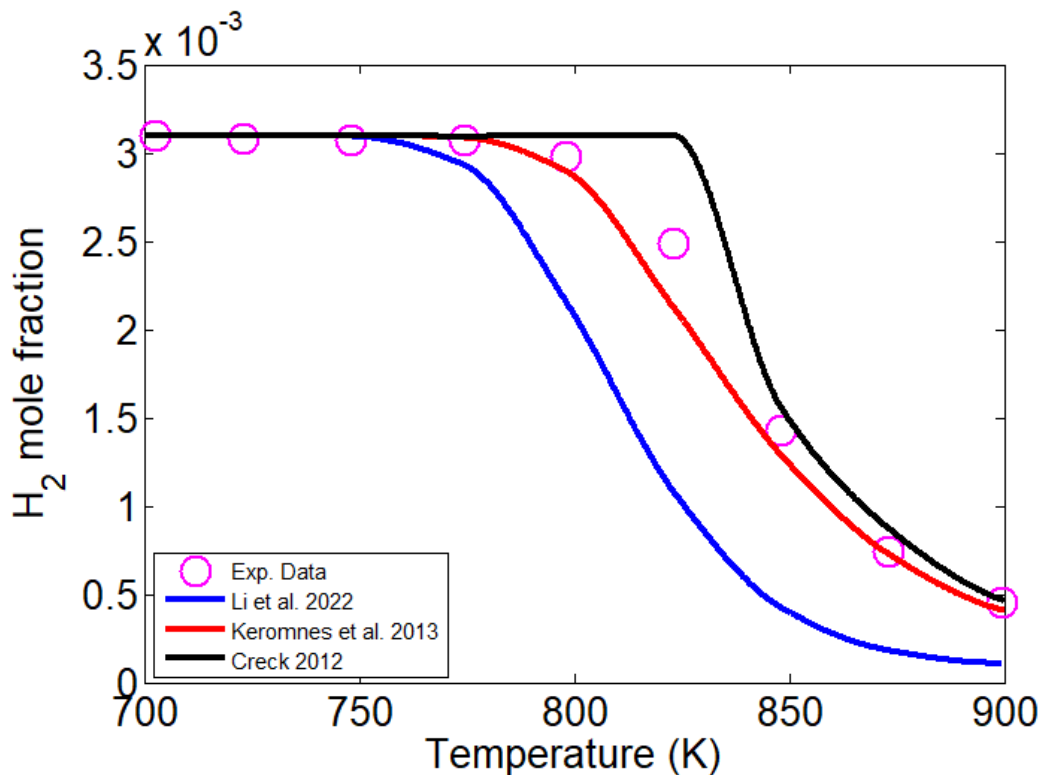
Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τον υπολογισμό των προφίλ συγκεντρώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR) για τους χημικούς μηχανισμούς που χρησιμοποιήθηκαν δίδονται παρακάτω.



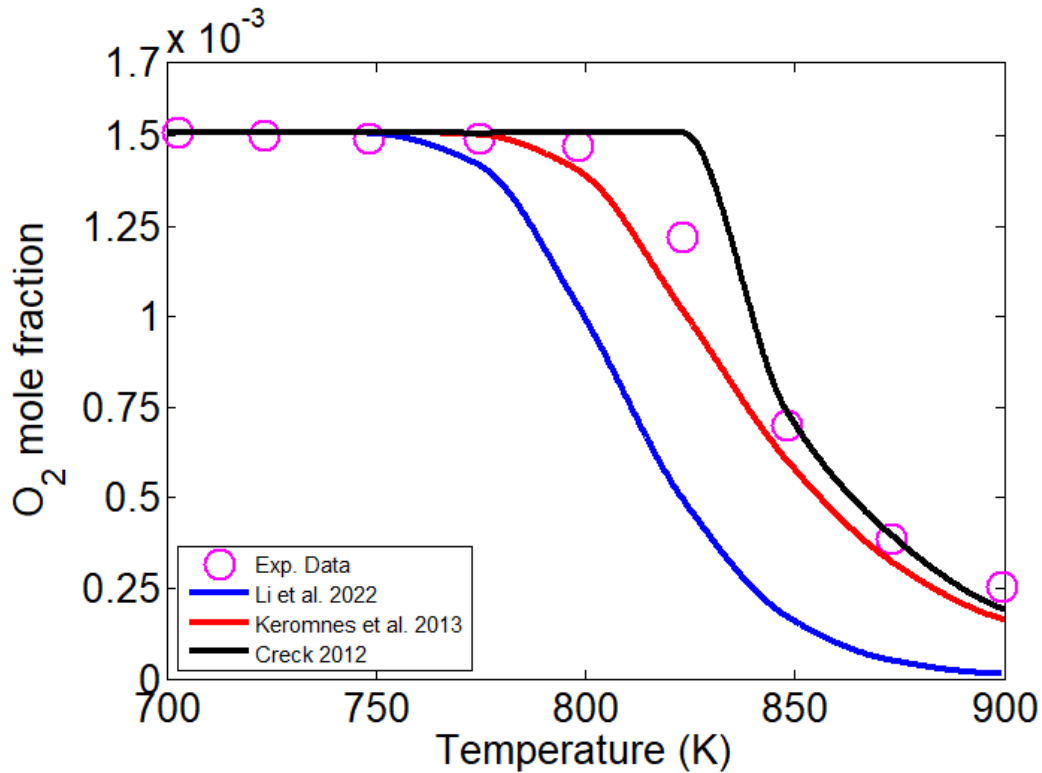
Διάγραμμα 21: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες P=50 bar και φ=12.07. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.952% H₂, 0.039% O₂, 99.009% N₂. Πειραματικά δεδομένα από [Hashemi et al. \(2015\)](#).



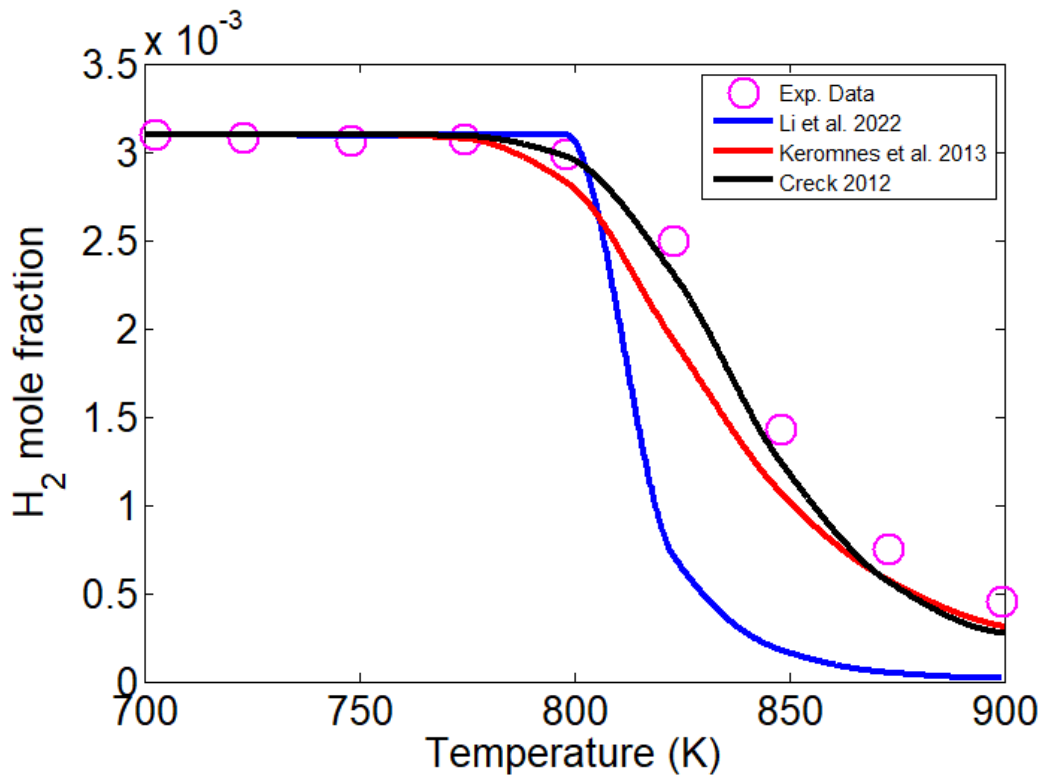
Διάγραμμα 22: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης O_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες $P=50$ bar και $\phi=12.07$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.952% H_2 , 0.039% O_2 , 99.009% N_2 . Πειραματικά δεδομένα από [Hashemi et al. \(2015\)](#).



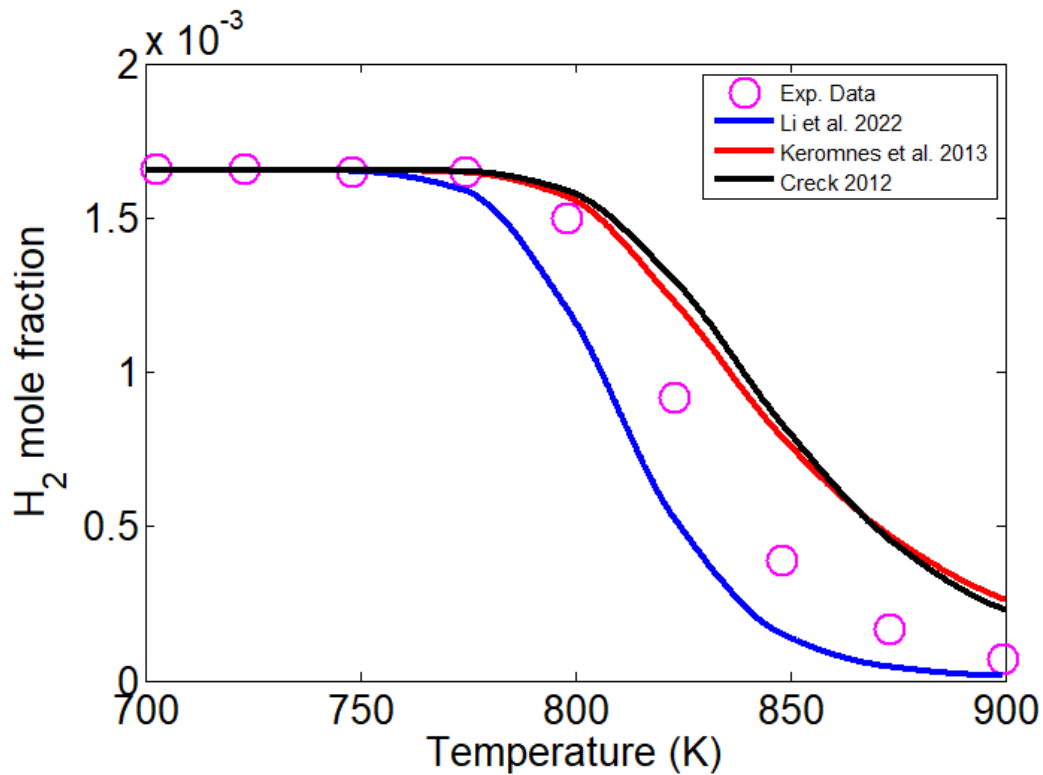
Διάγραμμα 23: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες $P=50$ bar και $\phi=1.03$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.31% H_2 , 0.151% O_2 , 99.539% N_2 . Πειραματικά δεδομένα από [Hashemi et al. \(2015\)](#).



Διάγραμμα 24: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης O_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες $P=50$ bar και $\phi=1.03$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.31% H_2 , 0.151% O_2 , 99.539% N_2 . Πειραματικά δεδομένα από [Hashemi et al. \(2015\)](#).



Διάγραμμα 25: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες $P=50$ bar και $\phi=0.05$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.31% H_2 , 3.1% O_2 , 96.59% N_2 . Πειραματικά δεδομένα από [Hashemi et al. \(2015\)](#).

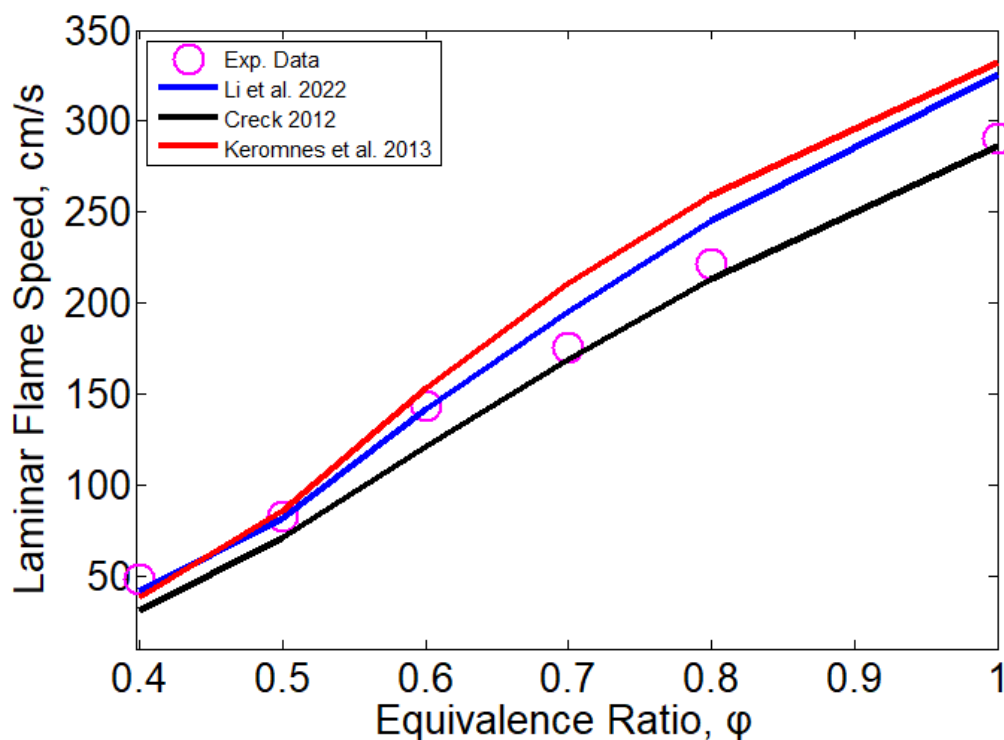


Διάγραμμα 26: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες P=50 bar και φ=0.0009. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 0.1656% H₂, 93.9171% O₂, 5.9173% N₂. Πειραματικά δεδομένα από [Hashemi et al. \(2015\)](#).

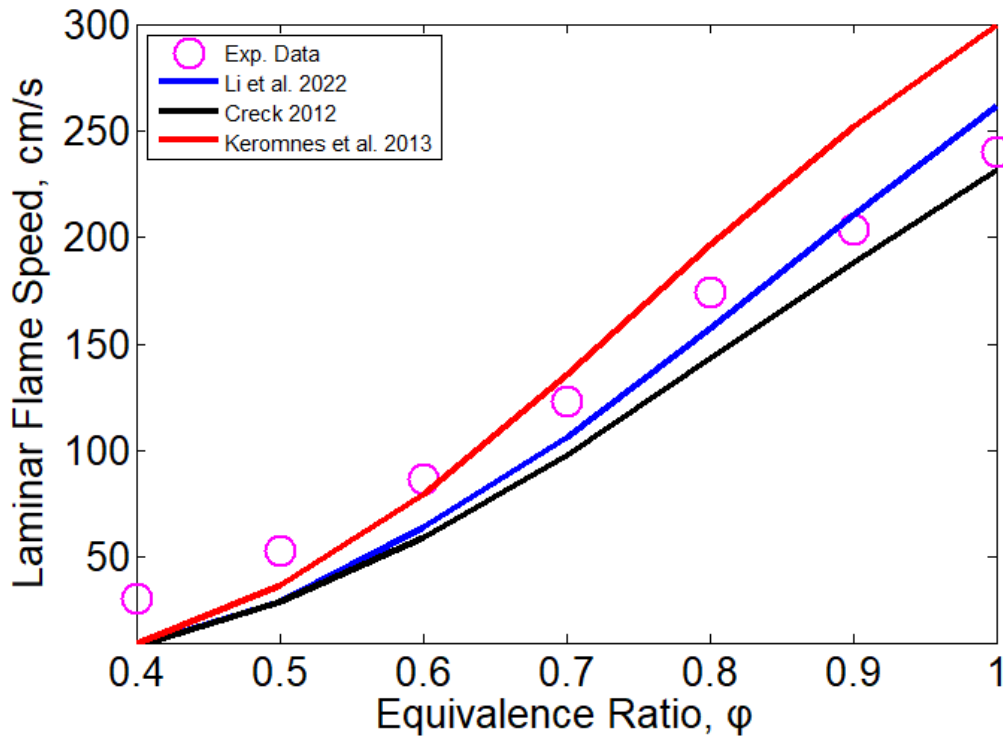
Σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν (Διαγράμματα 21-26) και οι τρεις μηχανισμοί προσεγγίζουν το σύνολο των πειραματικών δεδομένων με αρκετά καλή ακρίβεια. Σημειώνεται ότι και σε αυτήν την περίπτωση (πειραματικά δεδομένα από αντιδραστήρα ροής) τα υπολογιστικά αποτελέσματα του μηχανισμού Creck 2012, ο οποίος είναι ο μικρότερος ανάμεσα στους τρεις που εξετάστηκαν, κρίνονται ικανοποιητικά.

5.4 Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης

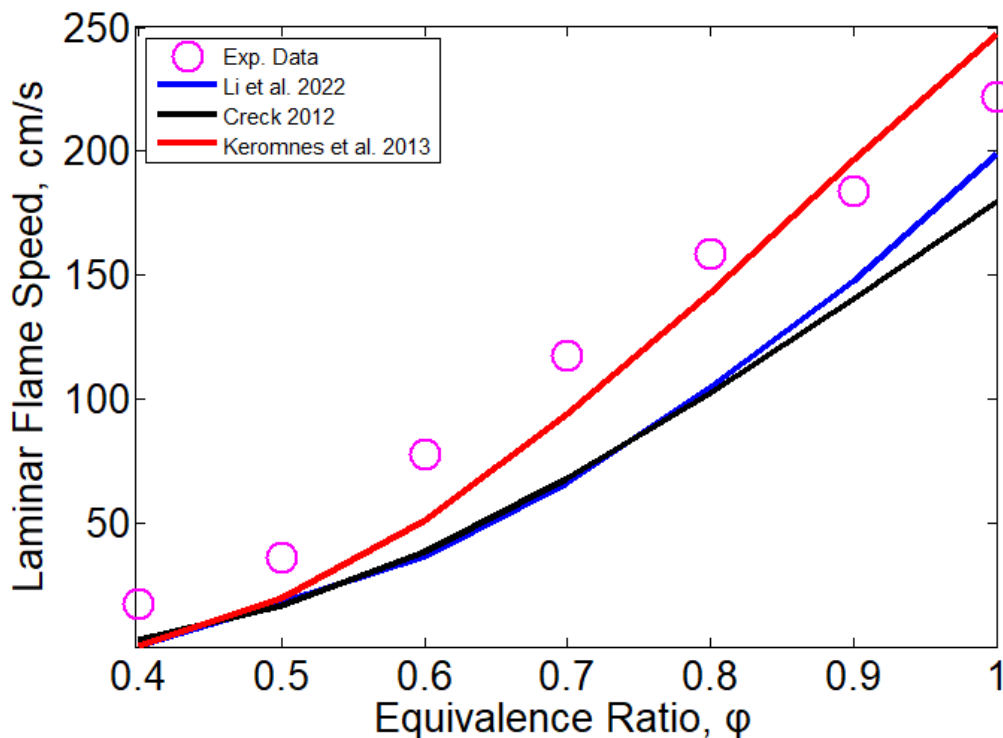
Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τον υπολογισμό της ταχύτητας στρωτής φλόγας προανάμιξης κατά την καύση υδρογόνου για τους μηχανισμούς χημικής κινητικής που χρησιμοποιήθηκαν δίδονται παρακάτω.



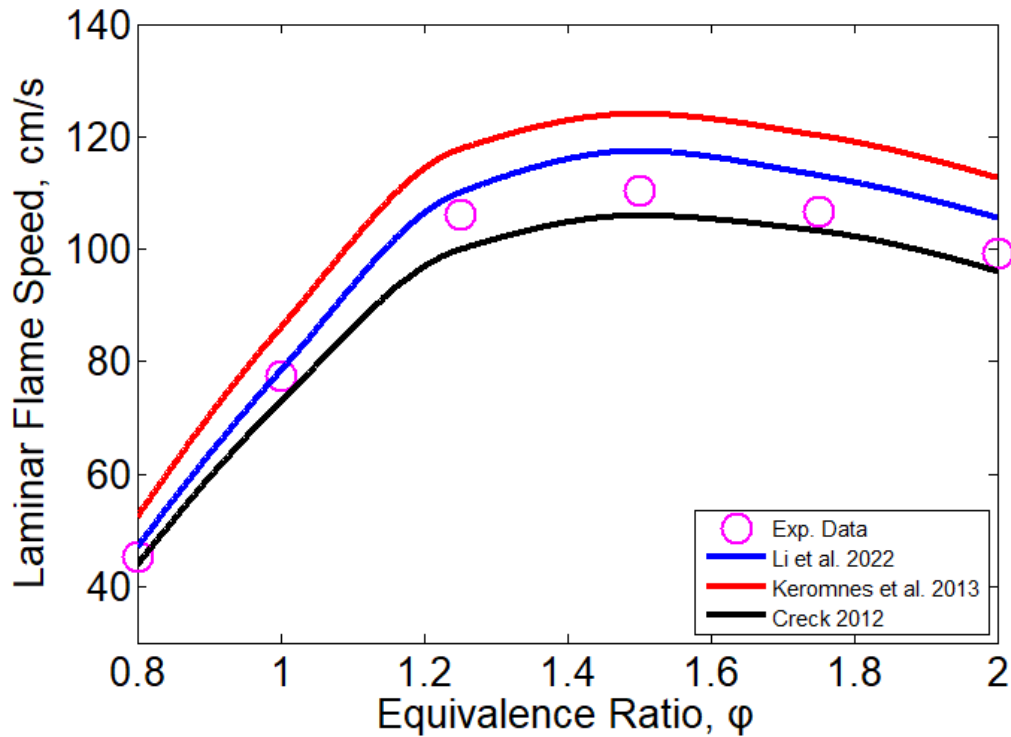
Διάγραμμα 27: Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=1$ bar και $T_u=365$ K. Πειραματικά δεδομένα από [Bradley et al. \(2007\)](#).



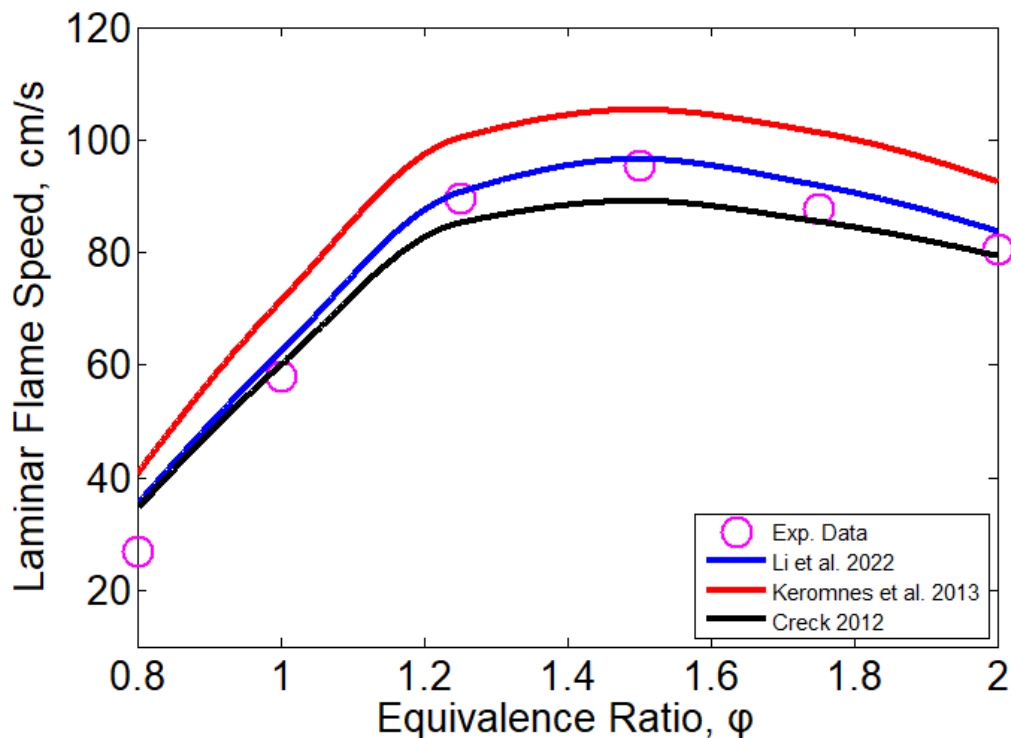
Διάγραμμα 28: Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=5$ bar και $T_u=365$ K. Πειραματικά δεδομένα από [Bradley et al. \(2007\)](#).



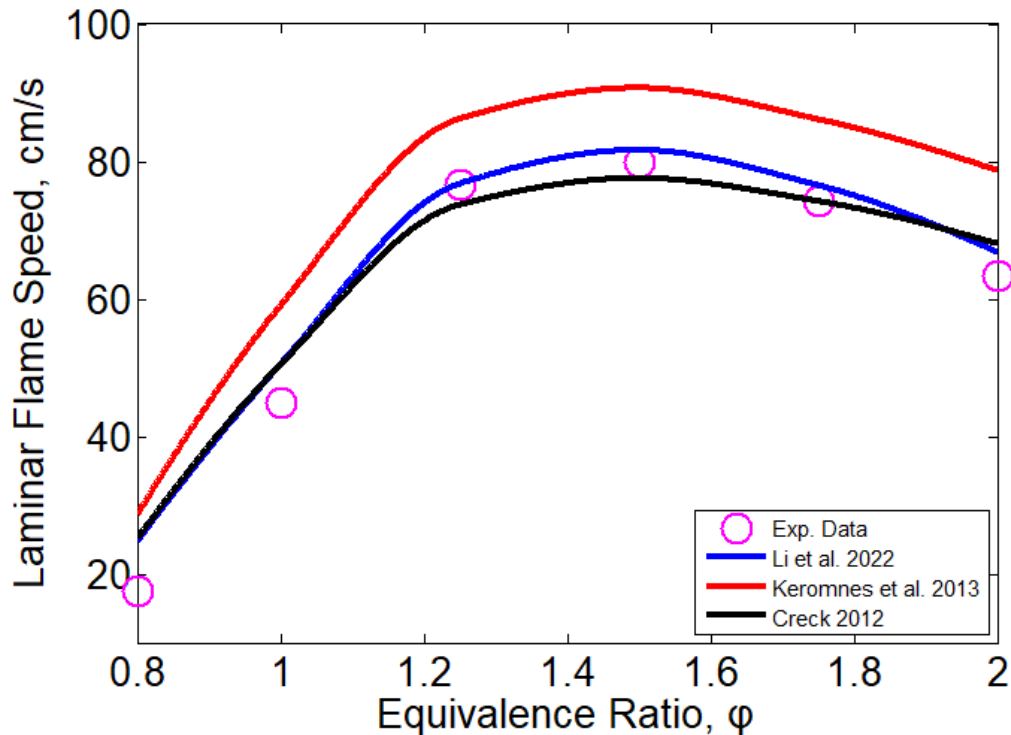
Διάγραμμα 29: Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=10$ bar και $T_u=365$ K. Πειραματικά δεδομένα από [Bradley et al. \(2007\)](#).



Διάγραμμα 30: Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=10$ atm και $T_u=298$ K. Πειραματικά δεδομένα από [Tse et al. \(2000\)](#).



Διάγραμμα 31: Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=15$ atm και $T_u=298$ K. Πειραματικά δεδομένα από [Tse et al. \(2000\)](#).



Διάγραμμα 32: Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=20$ atm και $T_u=298$ K. Πειραματικά δεδομένα από [Tse et al. \(2000\)](#).

Στα Διαγράμματα 27-29 παρατηρείται ότι για φτωχά και στοιχειομετρικά μείγματα ($\phi \leq 1$) σε χαμηλές και ενδιάμεσες πιέσεις ($P=1-10$ bar) και θερμοκρασία άκαυστων μιγμάτων $T_{un} = 365$ K οι τρεις μηχανισμοί αναπαράγουν τα πειραματικά δεδομένα ([Bradley et al. \(2007\)](#)) με αρκετά μεγάλη ακρίβεια. Επίσης, αναφορικά με τα πειραματικά δεδομένα των [Tse et al. \(2000\)](#) που αφορούν σε ενδιάμεσες πιέσεις ($P=15-20$ atm), φτωχά, στοιχειομετρικά και πλούσια μείγματα και θερμοκρασίες άκαυστων μιγμάτων $T_{un} = 298$ K οι μηχανισμοί Li et al. 2022 και Creck 2012 αναπαράγουν το σύνολο των πειραματικών δεδομένων με μεγαλύτερη ακρίβεια σε σχέση με τα υπολογιστικά αποτελέσματα που παράγει ο μηχανισμός Keromnes et al. 2013 (Διαγράμματα 30-32).

5.5 Συνολική αποτίμηση της αξιολόγησης των απλοποιημένων μηχανισμών

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, πιο αξιόπιστος μηχανισμός χημικής κινητικής αναφορικά με την καύση υδρογόνου θεωρείται εκείνος ο μηχανισμός, ο οποίος για κάθε ένα από τα διαφορετικά είδη προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν δίνει αποτελέσματα τα οποία προσεγγίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα. Συγκρίνοντας και αξιολογώντας τα αποτελέσματα που έδωσαν οι τρεις μηχανισμοί, καθίσταται εφικτή η ανάδειξη εκείνου του μηχανισμού που χαρακτηρίζεται ως ο πιο αξιόπιστος. Εκτός από την γραφική απεικόνιση των υπολογιστικών αποτελεσμάτων, στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται και οι μέσες τιμές των σφαλμάτων των μηχανισμών ως προς τα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 16. Μέσο απόλυτο σφάλμα για καθ'ένα από τα πρότυπα προβλήματα i) χρόνος καθυστέρησης έναυσης ομογενούς μείγματος, ii) προφίλ συγκεντρώσεων χημικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας (πειραματικά δεδομένα από αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης), iii) προφίλ συγκεντρώσεων χημικών ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας (πειραματικά δεδομένα από αντιδραστήρα εμβολικής ροής), και iii) στρωτή ταχύτητα φλόγας προανάμιξης.

#	Πειραματικά δεδομένα	Μέσο απόλυτο σφάλμα (%) CRECK-2012	Μέσο απόλυτο σφάλμα (%) Kéromnès-2013	Μέσο απόλυτο σφάλμα (%) Li_et_al_2022
1	IDT, Kéromnès et al. (2013) , P=1.62 atm, $\phi=0.5$	48.51	62.58	46.57
2	IDT, Kéromnès et al. (2013) , P=1.67 atm, $\phi=0.3$	36.12	45.51	30.11
3	IDT, Kéromnès et al. (2013) , P=1.67 atm, $\phi=1.0$	27.83	43.66	29.14
4	IDT, Kéromnès et al. (2013) , P=32.71 atm, $\phi=0.3$	30.91	23.81	56.56
5	IDT, Kéromnès et al. (2013) , P=32.94 atm, $\phi=0.5$	28.18	21.45	50.26
6	IDT, Kéromnès et al. (2013) , P=33.77 atm, $\phi=1.0$	32.19	22.38	49.99
7	IDT, Petersen et al. (1996) , P=33 atm, $\phi=1.0$	49.49	57.79	47.38
8	IDT, Zhang et al. (2012) , P=20 bar, $\phi=0.5$	95.24	125.55	41.87
9	IDT, Shao et al. (2019) , P=109.58 atm, $\phi=1.0$	15.47	29.08	40.65
10	IDT, Shao et al. (2019) , P=270.57 atm, $\phi=1.0$	24.43	24.33	40.55
11	PSR, Le Cong et al. (2009) , P=1 atm, $\phi=0.5$, H ₂	20.72	16.78	32.88
12	PSR, Le Cong et al. (2009) , P=1 atm, $\phi=0.5$, H ₂ O	43.24	41.97	51.25
13	PSR, Le Cong et al. (2009) , P=1 atm, $\phi=1.0$, H ₂	17.07	25.06	23.88
14	PSR, Le Cong et al. (2009) , P=1 atm, $\phi=2.0$, H ₂	5.91	3.19	5.35
15	PSR, Le Cong et al. (2009) , P=1 atm, $\phi=2.0$, H ₂ O	20.25	16.27	16.62
16	PSR, Le Cong et al. (2009) , P=10 atm, $\phi=0.1$, H ₂	45.92	37.19	72.79

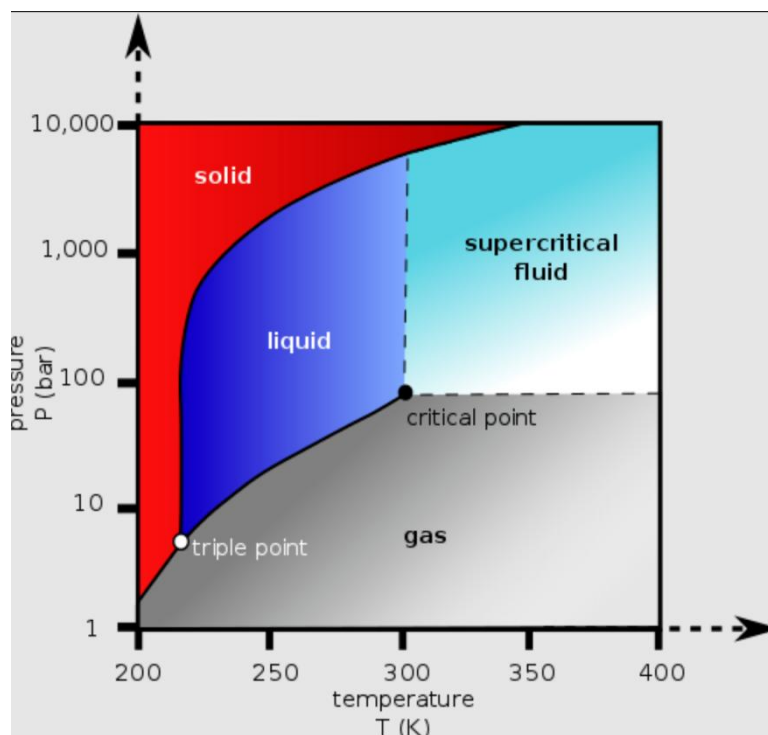
17	PSR, Le Cong et al. (2009) , P=10 atm, $\phi=0.1$, H ₂ O	8.98	12.01	8.62
18	PSR, Le Cong et al. (2009) , P=10 atm, $\phi=2.5$, H ₂	11.78	11.55	18.09
19	PSR, Le Cong et al. (2009) , P=10 bar, $\phi=2.5$, H ₂ O	36.99	35.28	29.84
20	PFR, Hashemi et al. (2015) , P=50 bar, $\phi=12.07$, H ₂	0.397	0.106	0.807
21	PFR, Hashemi et al. (2015) , P=50 bar, $\phi=1.03$, H ₂	7.04	3.82	3.82
22	PFR, Hashemi et al. (2015) , P=50 bar, $\phi=1.03$, H ₂	9.62	12.04	39.38
23	PFR, Hashemi et al. (2015) , P=50 bar, $\phi=0.0009$, H ₂	63.17	66.99	30.81
24	LFS, Bradley et al. (2007) , P=1 bar, T _u = 365 K	12.66	13.86	8.38
25	LFS, Bradley et al. (2007) , P=5 bar, T _u = 365 K	28.30	25.71	25.41
26	LFS, Bradley et al. (2007) , P=10 bar, T _u = 365 K	43.89	32.22	44.13
27	LFS, Tse et al. (2000) , P=10 atm, T _u = 298 K	4.30	12.65	4.51
28	LFS, Tse et al. (2000) , P=15 atm, T _u = 298 K	7.68	21.06	8.18
29	LFS, Tse et al. (2000) , P=20 atm, T _u = 298 K	11.72	26.92	10.87
		Συνολικό απόλυτο σφάλμα (%)		
		27.17	30.03	29.96

Συνολικά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 16, ο μηχανισμός εκείνος ο οποίος έδωσε τις καλύτερες προσεγγίσεις στα πειραματικά δεδομένα κατά τις προσομοιώσεις καύσης υδρογόνου και για τα τέσσερα πρότυπα προβλήματα που εξετάστηκαν είναι ο μηχανισμός χημικής κινητικής **CRECK-2012 (v_1212)**. Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα ο συγκεκριμένος μηχανισμός επιλέχθηκε για την μελέτη της έναυσης και καύσης H₂ σε υπερ-κρίσιμες συνθήκες CO₂ που παρουσιάζεται στο κεφάλαιο που ακολουθεί (**κεφάλαιο 6**). Μάλιστα, ο συγκεκριμένος μηχανισμός περιλαμβάνει τις λιγότερες χημικές αντιδράσεις κάτι που διευκολύνει ακόμα περισσότερο τους αριθμητικούς υπολογισμούς (μικρό υπολογιστικό κόστος), ενώ προσεγγίζει με πολύ καλή ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα σε υψηλές συνθήκες πίεσης, το οποίο είναι πολύ σημαντικό για την έρευνα της έναυσης και καύσης H₂ σε υπερ-κρίσιμες συνθήκες CO₂.

Κεφάλαιο 6°: Προσομοίωση μηχανισμών χημικής κινητικής σε συνθήκες υπερ-κρίσιμου CO₂

6.1 Βασικές αρχές CO₂ ως εργαζόμενο μέσο σε υπερ-κρίσιμες συνθήκες

Με τον όρο υπερ-κρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, όπου για λόγους συντομίας θα αναγράφεται ως εξής sCO₂ (supercritical CO₂), νοείται μια ρευστή κατάσταση του διοξειδίου του άνθρακα όπου διατηρείται πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία και την κρίσιμη πίεση του. Το διοξείδιο του άνθρακα συνήθως συμπεριφέρεται ως αέριο στον αέρα σε τυπική θερμοκρασία και πίεση ή ως στερεό που ονομάζεται ξηρός πάγος όταν ψύχεται ή/και συμπιέζεται επαρκώς. Εάν η θερμοκρασία και η πίεση αυξηθούν και οι δύο από τις τυπικές τιμές, ώστε να είναι στο κρίσιμο σημείο ή πάνω από το κρίσιμο σημείο για το διοξείδιο του άνθρακα, τότε το CO₂ μπορεί να υιοθετήσει ιδιότητες μεταξύ ενός αερίου και ενός υγρού. Πιο συγκεκριμένα, συμπεριφέρεται ως υπερ-κρίσιμο ρευστό πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία του (~304 K, ~31 °C) και την κρίσιμη πίεση (~74 atm). Στην Εικόνα 14 απεικονίζεται το διάγραμμα φάσεων του διοξειδίου του άνθρακα, με παραμέτρους πίεσης και θερμοκρασίας.



Εικόνα 14. Διάγραμμα φάσεων του διοξειδίου του άνθρακα, με παραμέτρους πίεση και θερμοκρασία. ([Wiki Sco₂](#))

Τα τελευταία χρόνια το sCO₂ λαμβάνει εκτενή διάσταση, χρησιμοποιείται συνήθως ως διαλύτης σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένης

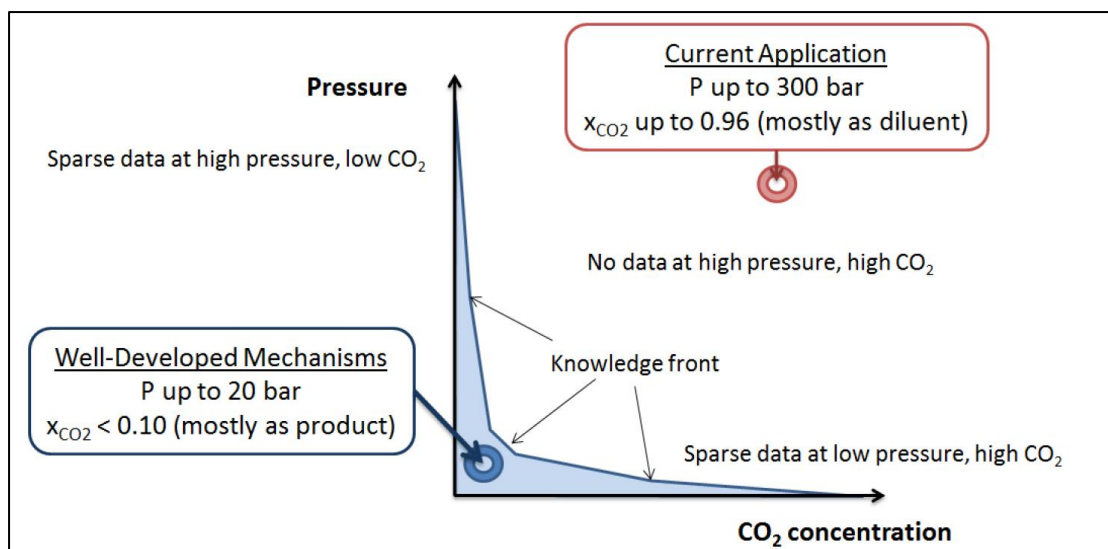
της εκχύλισης και της αραίωσης. Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα της χρήσης sCO₂ σαν εργαζόμενο μέσο αραίωσης είναι τα εξής:

- *Επιλεκτική εκχύλιση:* Το sCO₂ μπορεί να εξαγει επιλεκτικά ορισμένες ενώσεις με βάση τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, παρέχοντας μια πιο ελεγχόμενη και στοχευμένη εκχύλιση.
- *Μη τοξικό και μη εύφλεκτο:* Το sCO₂ θεωρείται γενικά ασφαλές, μη τοξικό και μη εύφλεκτο, καθιστώντας το μια προτιμώμενη επιλογή έναντι των παραδοσιακών διαλυτών σε ορισμένες εφαρμογές.
- *Ήπιες συνθήκες επεξεργασίας:* Το sCO₂ λειτουργεί σε σχετικά ήπιες θερμοκρασίες και πιέσεις, ελαχιστοποιώντας τον κίνδυνο καταστροφής των ευαίσθητων στη θερμότητα ενώσεων κατά τη διαδικασία εκχύλισης ή αραίωσης.
- *Εύκολος διαχωρισμός:* Μετά τη διαδικασία εκχύλισης ή αραίωσης, το CO₂ μπορεί εύκολα να διαχωριστεί από τις εξαγόμενες ενώσεις με αποσυμπίεση, αφήνοντας πίσω ένα καθαρό και αγνό προϊόν.

Επιπλέον, το CO₂ είναι αέριο θερμοκηπίου και η υπερκρίσιμη κατάστασή του έχει εφαρμογές σε διαδικασίες που στοχεύουν στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, όπως η δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα.

6.2 Αποτελέσματα προσομοίωσης μηχανισμών χημικής κινητικής σε sCO₂ και N₂

Οι υπάρχοντες μηχανισμοί χημικής κινητικής για την καύση υδρογόνου δεν έχουν αξιολογηθεί σε υπερ-κρίσιμες συνθήκες οξειδωτικού-καυσίμου λόγω της έλλειψης πειραματικών δεδομένων. Η εφαρμογή υπερ-κρίσιμων συνθηκών καύσης απαιτεί μηχανισμούς επικυρωμένους για συνθήκες πίεσης έως 300 bar και μοριακά κλάσματα CO₂ έως 96%, ωστόσο κανένας τέτοιος μηχανισμός δεν υπάρχει. Οι μηχανισμοί που αναπτύχθηκαν παραπάνω αξιολογούνται επαρκώς σε καύση υδρογόνου-αέρα (αραιωτικό N₂) σε πιέσεις μικρότερες από 20 bar. Αυτές είναι και οι πιο τυπικές συνθήκες που σχετίζονται περισσότερο με τη συμβατική καύση και υπάρχουν πολλά διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Παρόλα αυτά, τα δεδομένα γίνονται πολύ περιορισμένα για συνθήκες διαφορετικές της συμβατικής καύσης και της παρουσίας CO₂ σαν αραιωτικό. Μάλιστα, σύμφωνα με το άρθρο των [Coogan et al. \(2016\)](#), δίνεται μια ποιοτική αναπαράσταση της γνώσης που υπάρχει μέχρι σήμερα.



Εικόνα 15. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής γνώσης συναρτήσει της πίεσης και της συγκέντρωσης CO₂. (Coogan et al. 2016)

Μάλιστα, σύμφωνα με την συγκεντρωτική μελέτη που έγινε από τους [Harman et al. \(2022\)](#), τα μοναδικά πειραματικά δεδομένα που έχουν εκδοθεί δημοσίως για την καύση υδρογόνου με την παρουσία διοξειδίου του άνθρακα, αφορούν αυτά των [Shao et al. \(2019\)](#) στους χρόνους έναυσης της καύσης που μελετήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο (Διαγράμματα 9-10). Επομένως, οι προσομοιώσεις για sCO₂ με χρήση του μηχανισμού Creck 2012, που επιλέχθηκε από το προηγούμενο κεφάλαιο, στηρίχτηκαν κατά κύριο λόγο σε αυτή την μελέτη και σε συνδυασμό με τις συνθήκες λειτουργίας ενός σύγχρονου αεριοστροβίλου σε υπερ-κρίσιμη κατάσταση. ([Rogalev et al. 2022](#)). Στο παράρτημα, παρουσιάζεται ένα μεγάλο μέρος του συνόλου των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι περιπτώσεις που θεωρήθηκαν ως οι πιο σημαντικές και θα πραγματοποιηθεί περαιτέρω ανάλυση στο κεφάλαιο 7.

Αναλυτικά, οι συνθήκες προσομοίωσης που πραγματοποιήθηκαν για κάθε ένα από τα πρότυπα πρόβλημα δίνονται στους παρακάτω Πίνακες 17-19:

Πίνακας 17. Συνθήκες προσομοίωσης χρόνων καθυστέρησης έναυσης ομογενών μειγμάτων με παρουσία sCO₂ & N₂.

P (atm)	φ	T (K)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	CO ₂ / N ₂ (%)
220	0.5	1300 - 1800	10.0	10.0	80.0
220	1.0	1300 - 1800	10.0	5.0	85.0
220	2.0	1300 - 1800	10.0	2.5	87.5

Πίνακας 18. Συνθήκες προσομοίωσης για καύση σε συνθήκες PSR και PFR με παρουσία sCO₂ & N₂.

P (atm)	φ	T (K)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	CO ₂ / N ₂ (%)
220	0.5	1300 - 1800	10.0	10.0	80.0
220	1.0	1300 - 1800	10.0	5.0	85.0
220	2.0	1300 - 1800	10.0	2.5	87.5

Πίνακας 19. Συνθήκες προσομοίωσης στρωτής φλόγας προανάμιξης με παρουσία sCO₂ & N₂.

P (atm)	T _u (K)	φ
220	750	0.4 - 2.0
220	1600	0.4 - 2.0

Για την περεταίρω σύγκριση των παραπάνω αποτελεσμάτων (λόγω έλλειψης πειραματικών δεδομένων σε αυτές τις συνθήκες), εκτός από την χρήση του μηχανισμού *Creck 2012* που έδειξε την καλύτερη συμπεριφορά, έγινε χρήση και δύο άλλων λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι μηχανισμοί [AramcoMech2.0 \(2016\)](#) του Πανεπιστημίου του Galway και [GRI-Mech3.0](#) του Πανεπιστημίου Berkeley της California. Στον παρακάτω Πίνακα 20, παρουσιάζονται αναλυτικά οι συγκεκριμένοι λεπτομερείς μηχανισμοί με τα επίσημα ονόματά τους και τον αριθμό των χημικών ενώσεων και χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν.

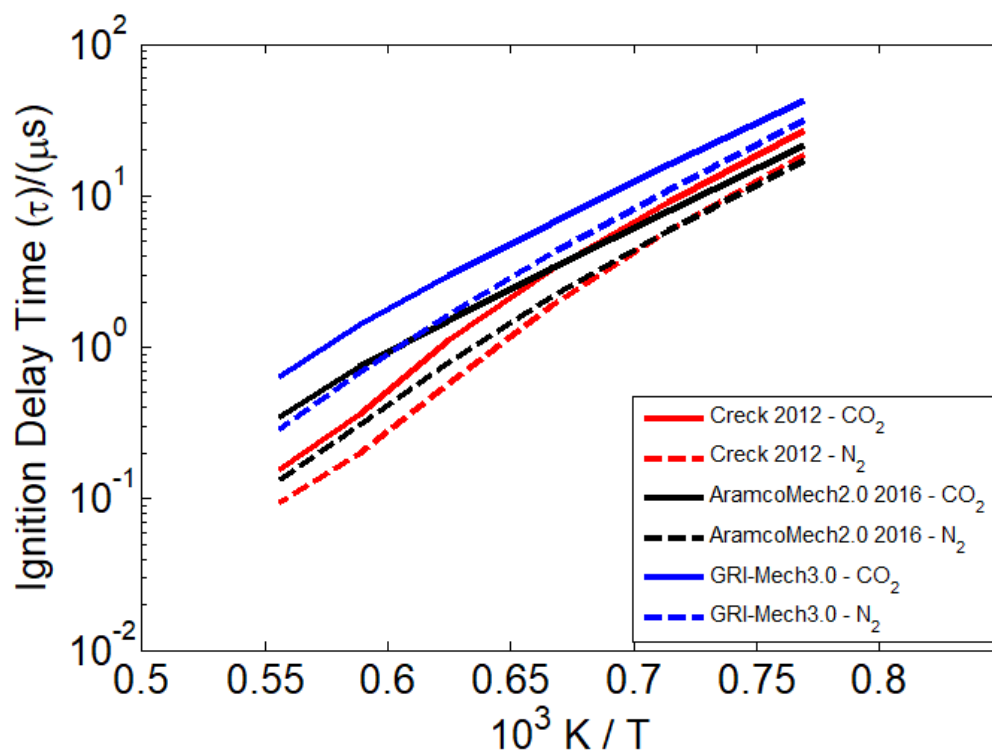
Πίνακας 20. Λεπτομερείς μηχανισμοί χημικής κινητικής.

Όνομα μηχανισμού	Αριθμός χημικών ενώσεων	Αριθμός χημικών αντιδράσεων
AramcoMech2.0 (2016)	493	2716
GRI-Mech3.0	53	325

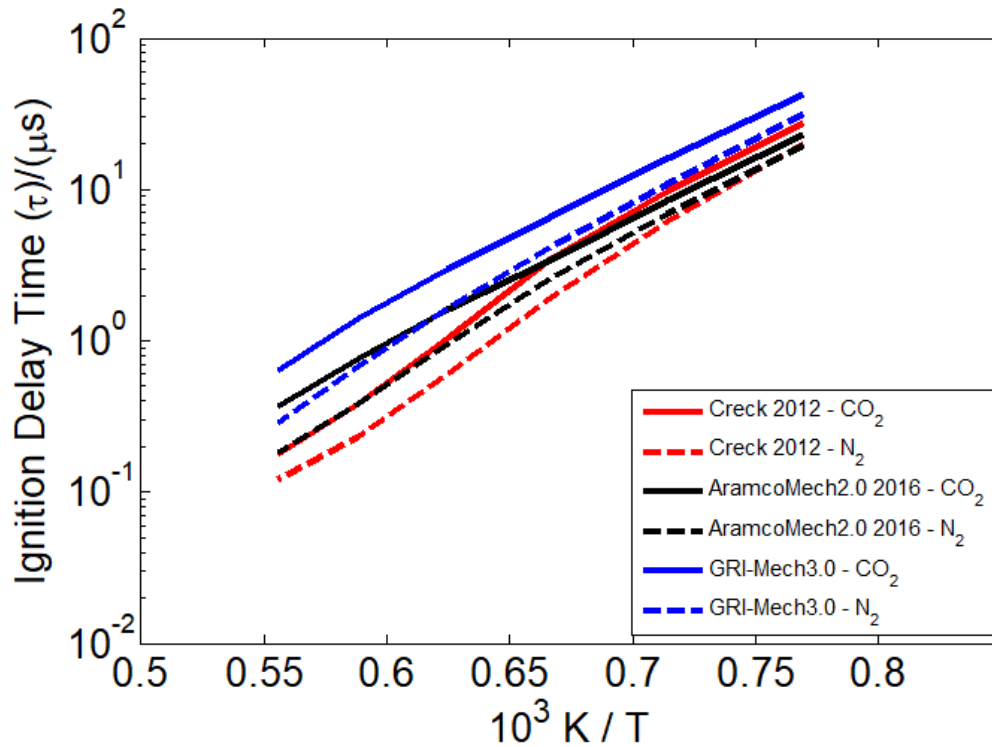
Στη συνέχεια παρουσιάζονται σε μορφή διαγραμμάτων όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις του μηχανισμού μειωμένης τάξης *Creck 2012* και των λεπτομερών μηχανισμών *AramcoMech2.0 (2016)* και *GRI-Mech3.0*.

- **Χρόνοι καθυστέρησης έναυσης**

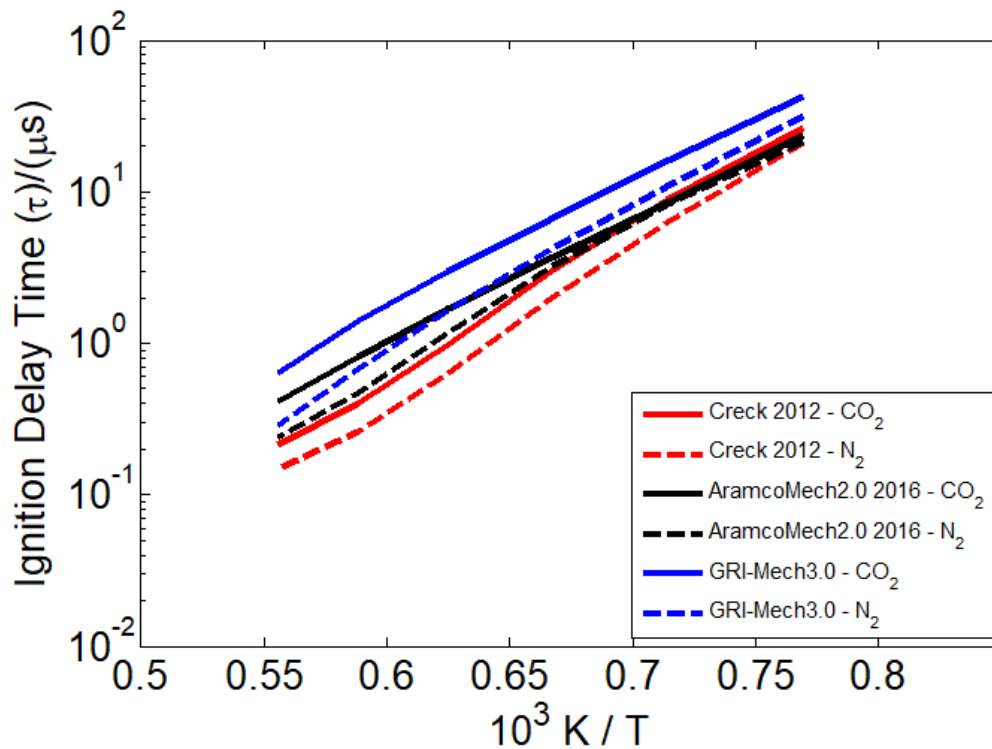
Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τον υπολογισμό του χρόνου καθυστέρησης έναυσης για καύση υδρογόνου σε συμβατικές συνθήκες (N_2 ως αραιωτικό) και σε συνθήκες sCO_2 δίδονται παρακάτω.



Διάγραμμα 33. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=220 \text{ atm}$ και $\phi=0.5$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10% H_2 , 10% O_2 , 80.0% CO_2 / N_2 .



Διάγραμμα 34. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=220 \text{ atm}$ και $\phi=1.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10% H_2 , 5% O_2 , 85.0% CO_2 / N_2 .

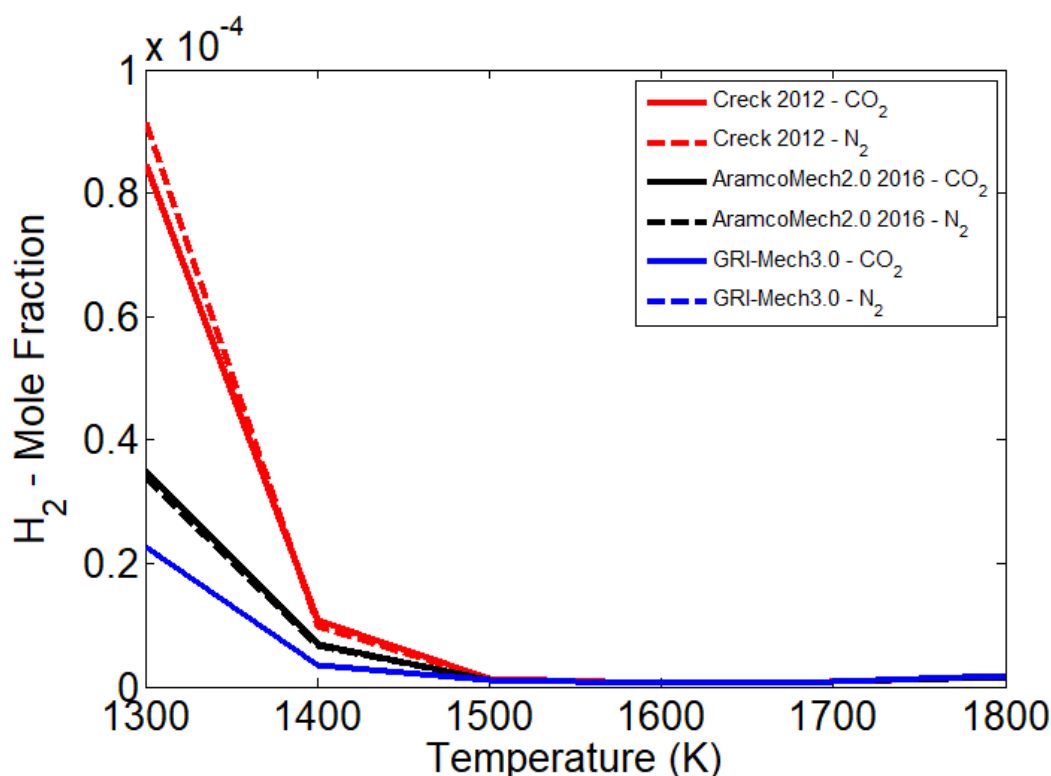


Διάγραμμα 35. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=220 \text{ atm}$ και $\phi=2.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10% H_2 , 2.5% O_2 , 87.5% CO_2 / N_2 .

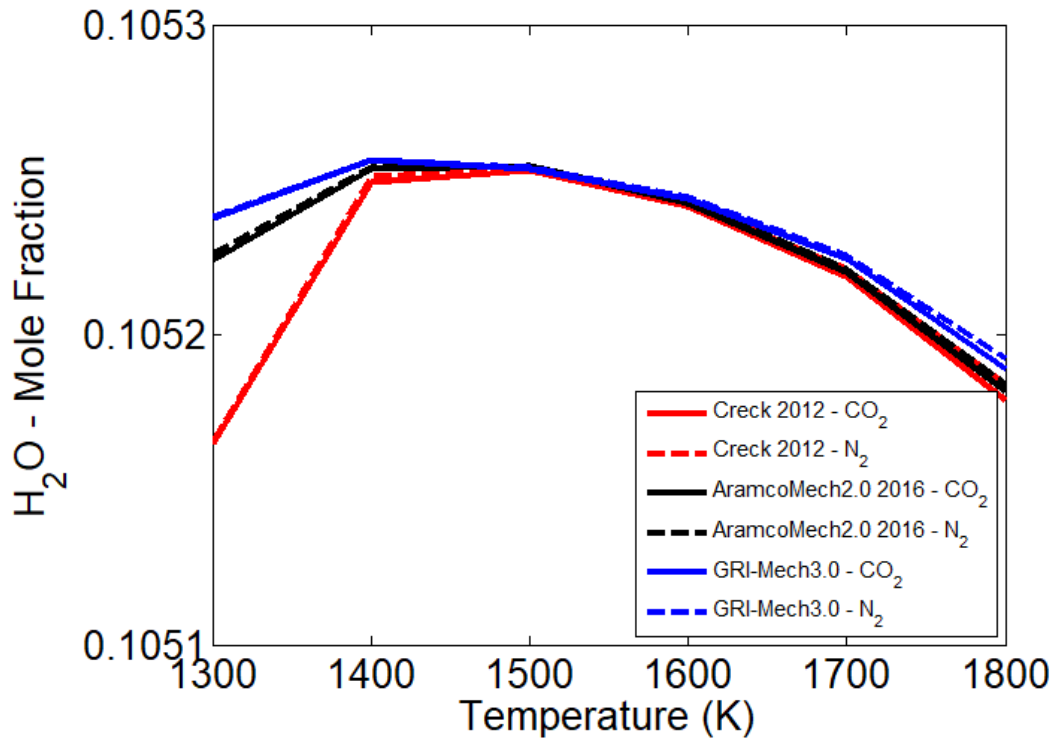
Το βασικό συμπέρασμα που προκύπτει από τα Διαγράμματα 33-35 είναι ότι σε όλες τις στοιχειομετρίες που μελετήθηκαν ($\varphi=0.5-2.0$), σε όλο το θερμοκρασικό εύρος ($T=1300-1800$ K) και για πίεση $P=220$ atm οι χρόνοι καθυστέρησης έναυσης είναι μεγαλύτεροι στην περίπτωση των υπερκρίσιμων συνθηκών sCO_2 σε σύγκριση με την περίπτωση της "συμβατικής" καύσης σε περιβάλλον N_2 . Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τους λεπτομερείς μηχανισμούς AramcoMech2.0 και GRI 3.0. Επομένως, στην περίπτωση περιβάλλοντος sCO_2 η έναυση υστερεί σε σχέση με την περίπτωση της έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

- **Προφίλ συγκεντρώσεων αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης**

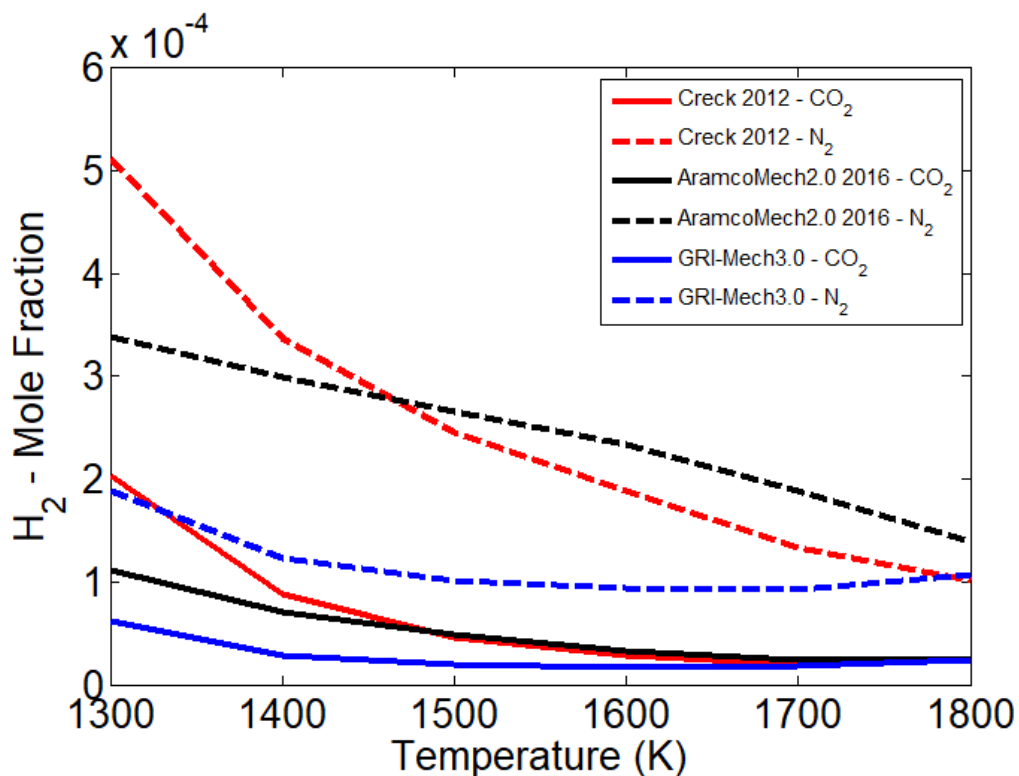
Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τον υπολογισμό των προφίλ συγκέντρωσης κατά την καύση υδρογόνου σε συνθήκες PSR για τους μηχανισμούς χημικής κινητικής που χρησιμοποιήθηκαν δίδονται παρακάτω. Θεωρήθηκε όγκος αντιδραστήρα 30 cm^3 και χρόνος παραμονής 1 sec , όμοιες τιμές με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη των [Le Cong et al. \(2009\)](#).



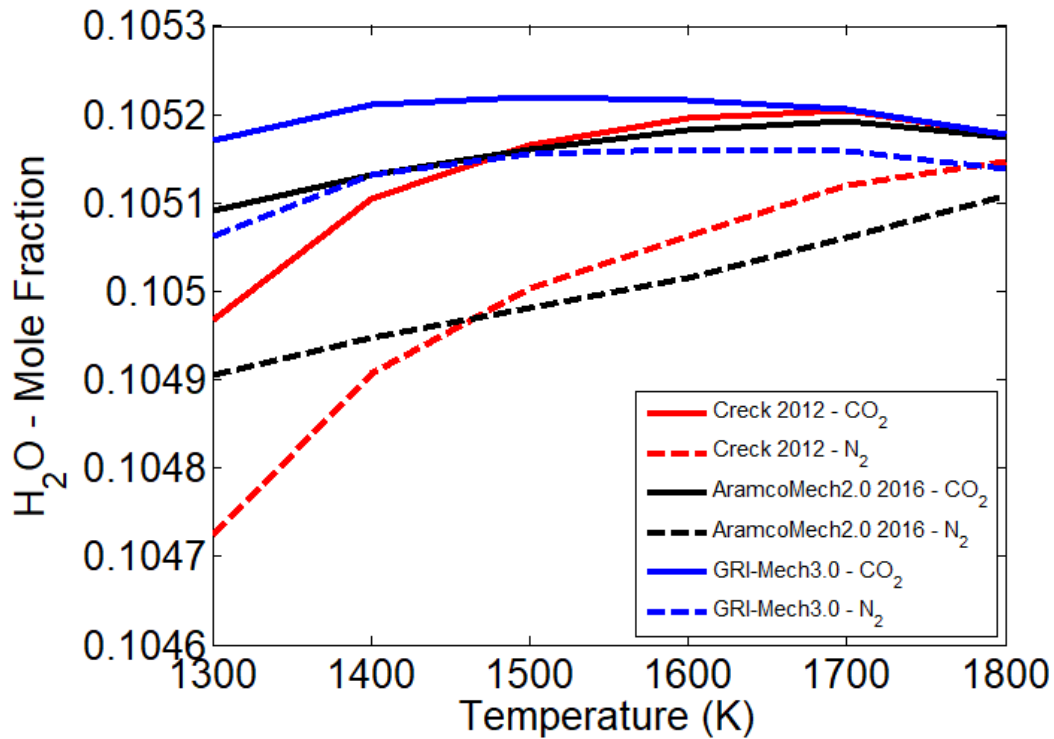
Διάγραμμα 36: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=220$ atm και $\varphi=0.5$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H_2 , 10.0% O_2 , 80.0% CO_2 / N_2 .



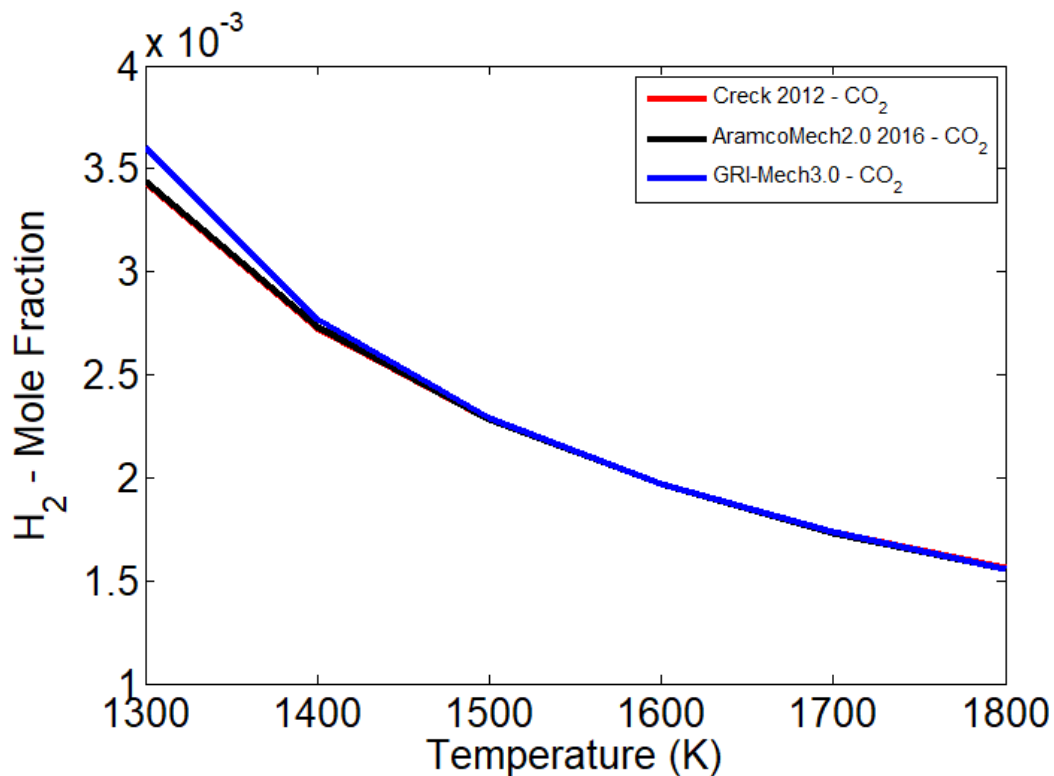
Διάγραμμα 37: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=220$ atm και $\phi=0.5$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H_2 , 10.0% O_2 , 80.0% CO_2 / N_2 .



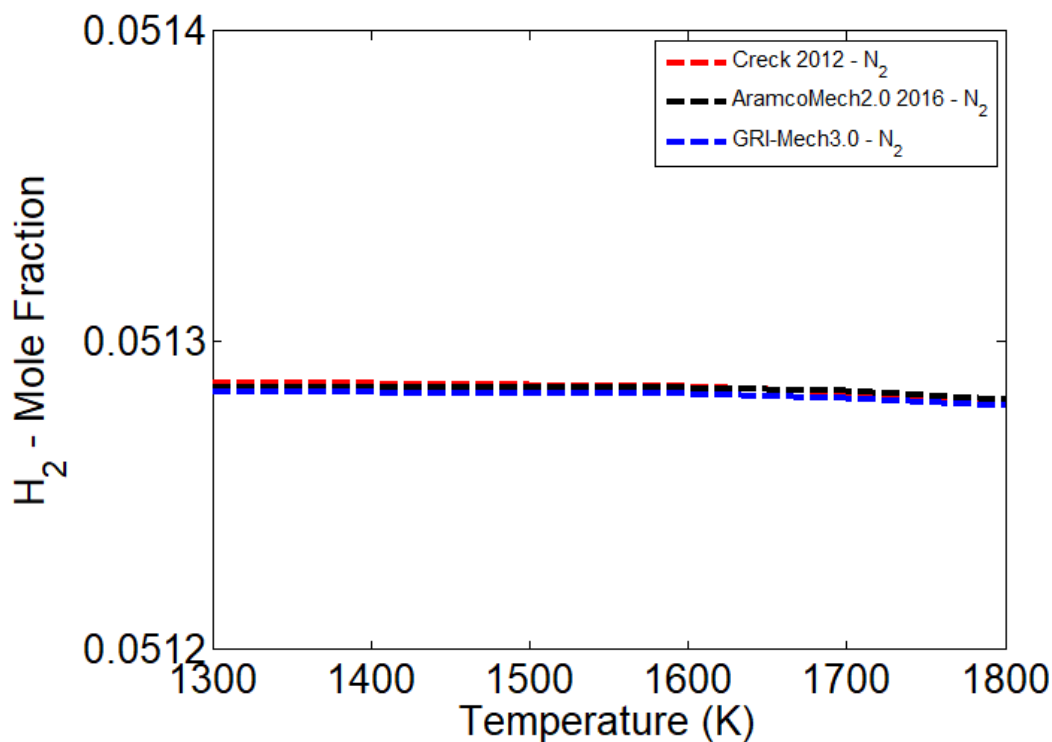
Διάγραμμα 38: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=220$ atm και $\phi=1.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H_2 , 5.0% O_2 , 85.0% CO_2 / N_2 .



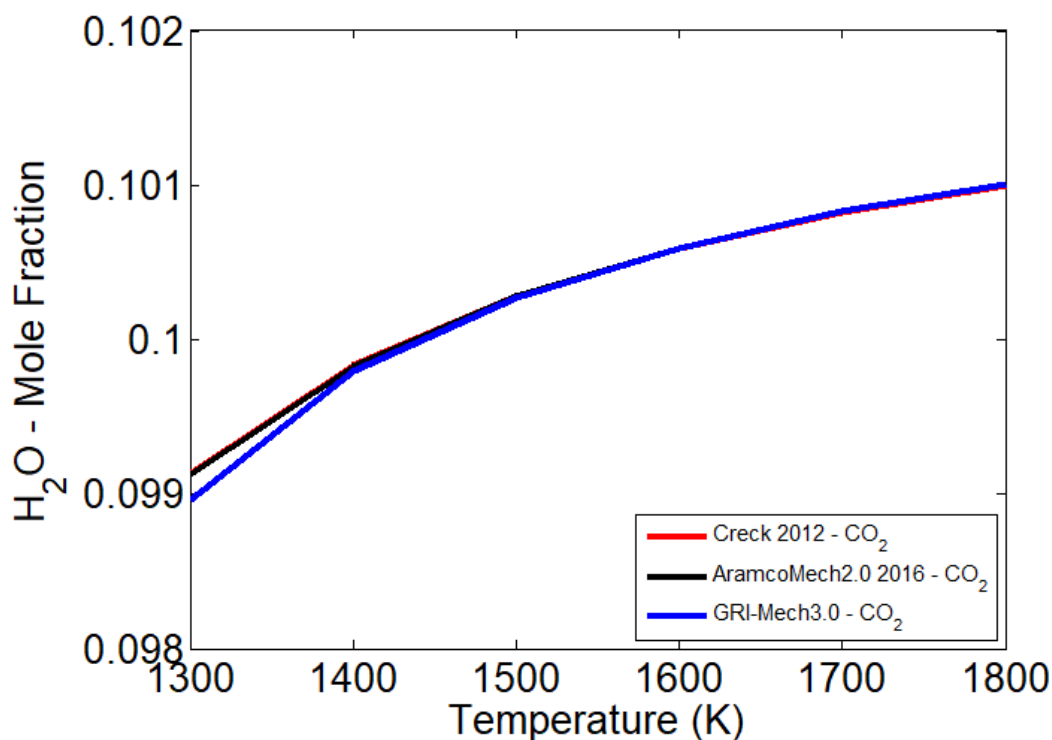
Διάγραμμα 39: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=220 atm και φ=1.0. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H₂, 5.0% O₂, 85.0% CO₂ / N₂.



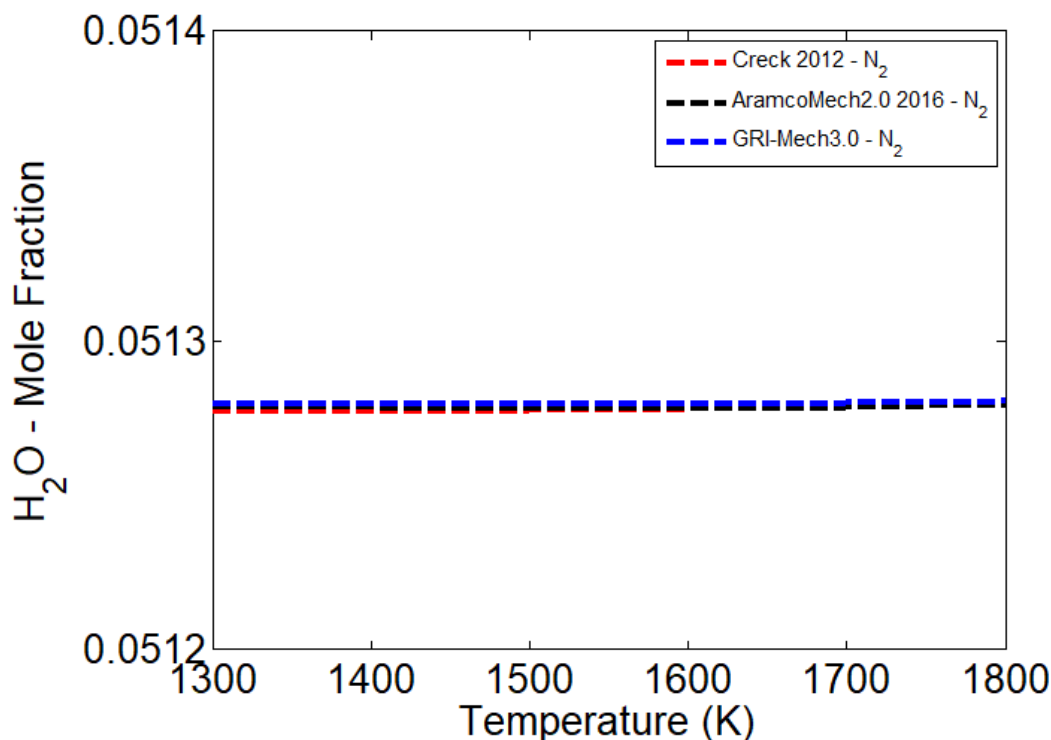
Διάγραμμα 40: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=220 atm και φ=2.0. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H₂, 2.5% O₂, 87.5% CO₂.



Διάγραμμα 41: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=220 atm και φ=2.0. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H₂, 2.5% O₂, 87.5% N₂.



Διάγραμμα 42: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=220 atm και φ=2.0. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H₂, 2.5% O₂, 87.5% CO₂.

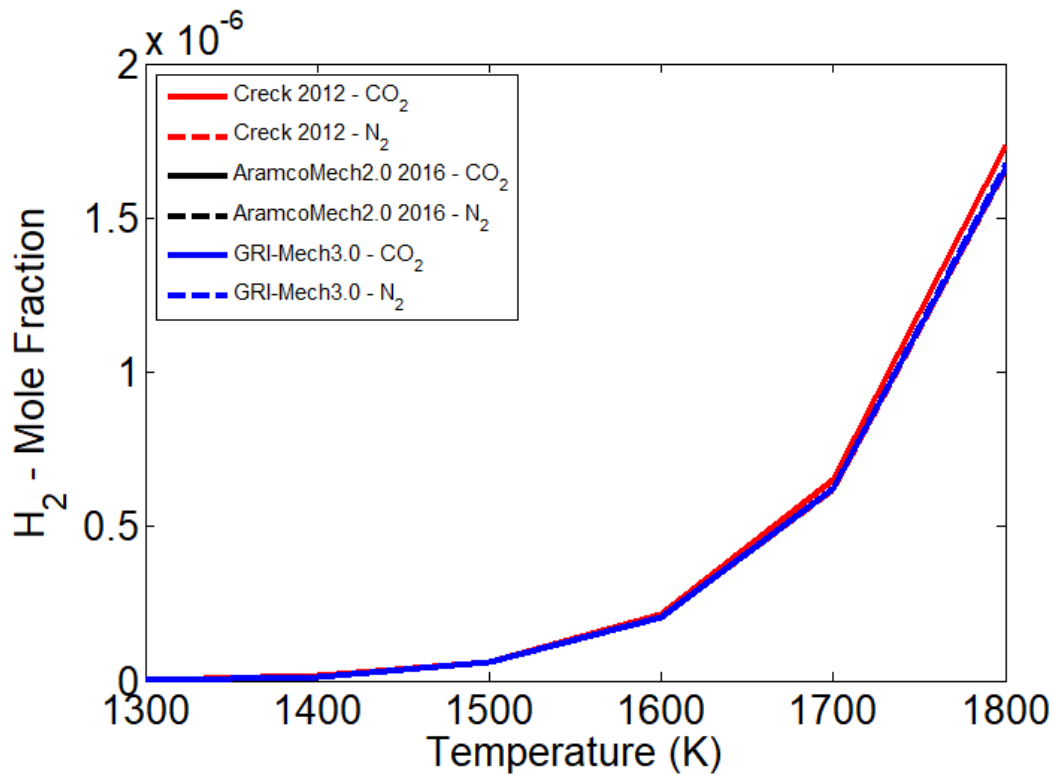


Διάγραμμα 43: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες P=220 atm και φ=2.0. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H₂, 2.5% O₂, 87.5% N₂.

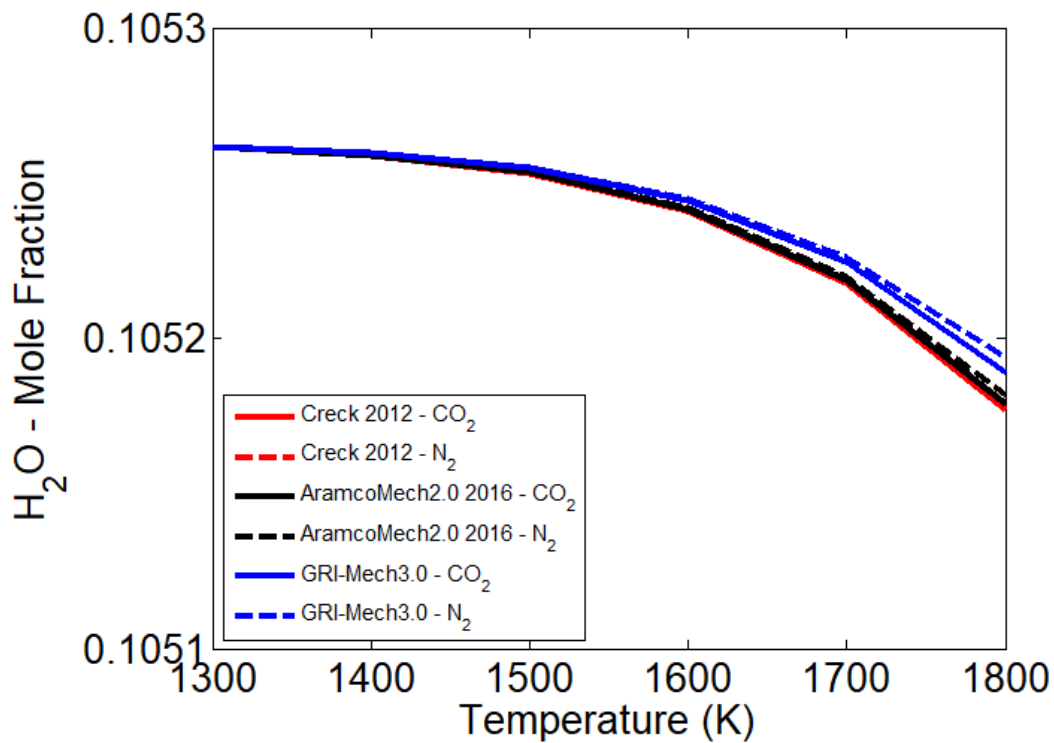
Από τα παραπάνω διαγράμματα μπορούν να εξαχθούν μερικά πολύ σημαντικά συμπεράσματα. Αρχικά, για το φτωχό μείγμα φ=0.5 (Διαγράμματα 36-37) τόσο η καύση με παρουσία CO₂ όσο και N₂ έχουν παρόμοια συμπεριφορά για όλους τους μηχανισμούς και πρακτικά το καύσιμο έχει καταναλωθεί πλήρως για όλες τις θερμοκρασίες. Στη συνέχεια και για την περίπτωση στοιχειομετρικού μείγματος (φ=1), στην περίπτωση της παρουσίας του sCO₂ το καύσιμο καταναλώνεται πιο γρήγορα σε σχέση με την περίπτωση της καύσης σε περιβάλλον N₂ αλλά και πάλι όλα τα μεγέθη είναι της τάξης του 10⁻⁴, οπότε και εδώ πρακτικά έχει καταναλωθεί όλο σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε και όλο το H₂ μετατρέπεται σε H₂O (Διαγράμματα 38-39). Η μεγάλη διαφορά ωστόσο, παρατηρείται στο πλούσιο μείγμα δηλαδή για φ=2, όπου για την περίπτωση καύσης με παρουσία N₂ το καύσιμο καταναλώνεται έως και 50% σε αντίθεση με την περίπτωση της καύσης σε περιβάλλον sCO₂ όπου το καύσιμο έχει καταναλωθεί πλήρως σε όλο το μελετηθέν θερμοκρασιακό εύρος (T=1300-1800 K – Διαγράμματα 40-41). Η συμπεριφορά αυτή των δυο περιπτώσεων (N₂, sCO₂) αποτυπώνεται πλήρως και στη δημιουργία του H₂O (Διαγράμματα 42-43).

- **Προφίλ συγκεντρώσεων αντιδραστήρα εμβολικής ροής**

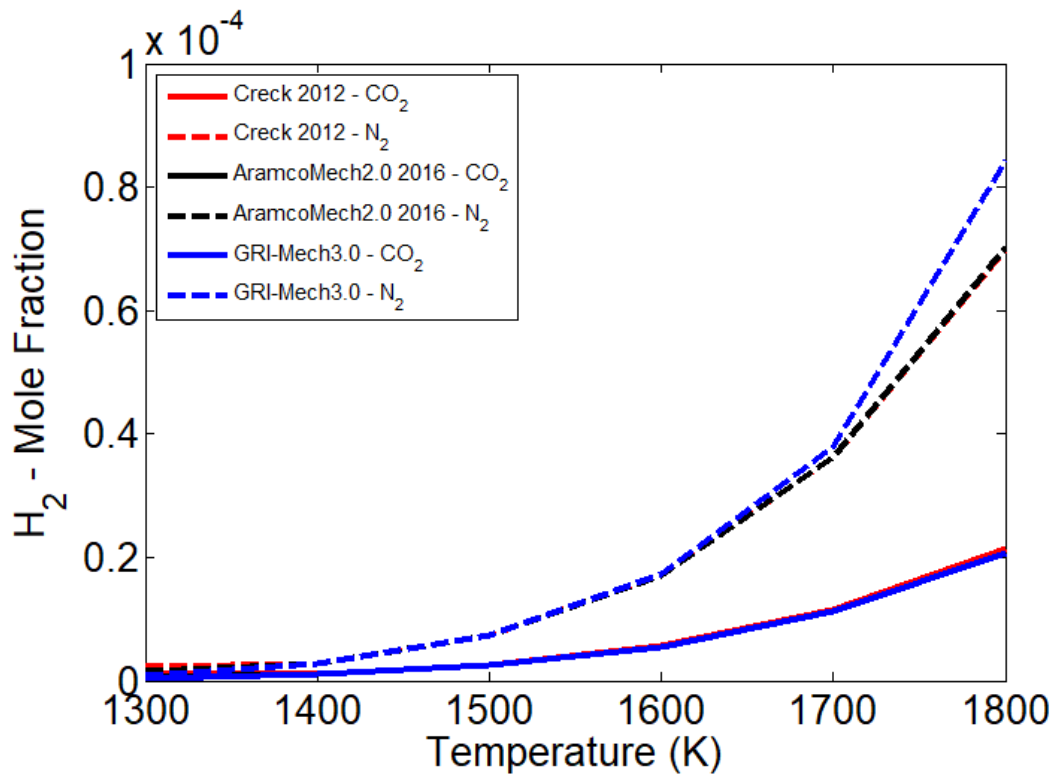
Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τον υπολογισμό των προφίλ συγκέντρωσης κατά την καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR) για τους χημικούς μηχανισμούς που χρησιμοποιήθηκαν δίδονται παρακάτω. Θεωρήθηκε κυλινδρικός σωλήνας χαλαζία διαμέτρου 8 mm και μήκους 154.5 cm και χρόνος παραμονής t=2.5-3.7 s (συναρτήσει της θερμοκρασίας T), όμοιες με τις τιμές που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία των [Hashemi et al. \(2015\)](#).



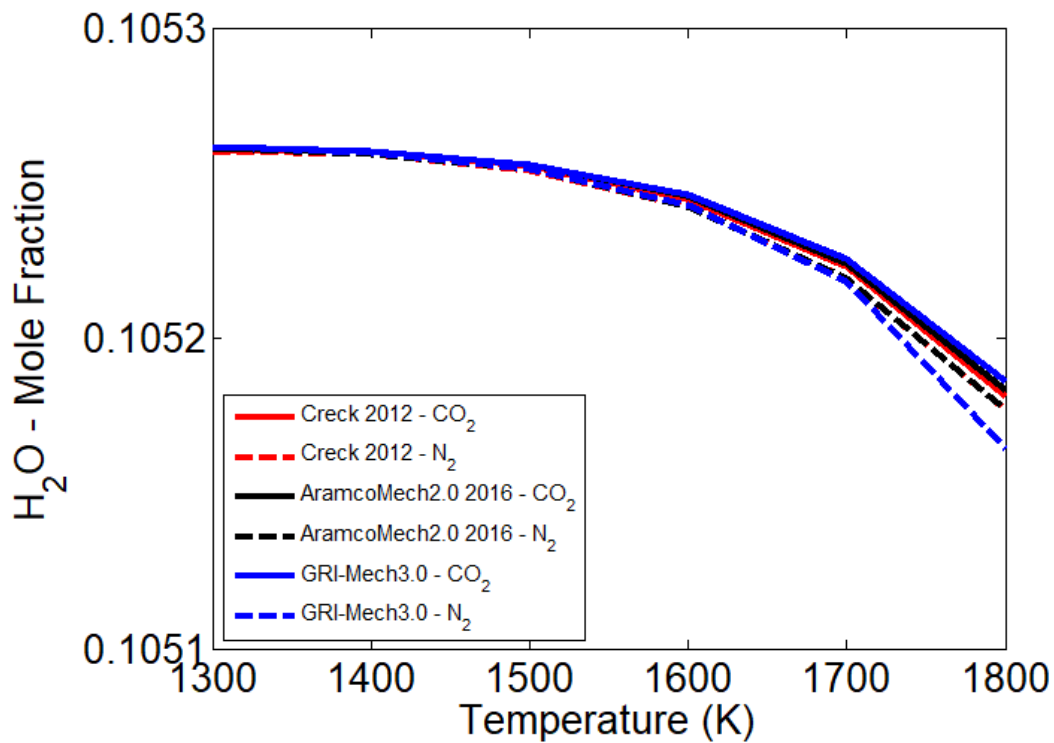
Διάγραμμα 44: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες $P=220$ atm και $\phi=0.5$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H_2 , 10.0% O_2 , 80.0% CO_2 / N_2 .



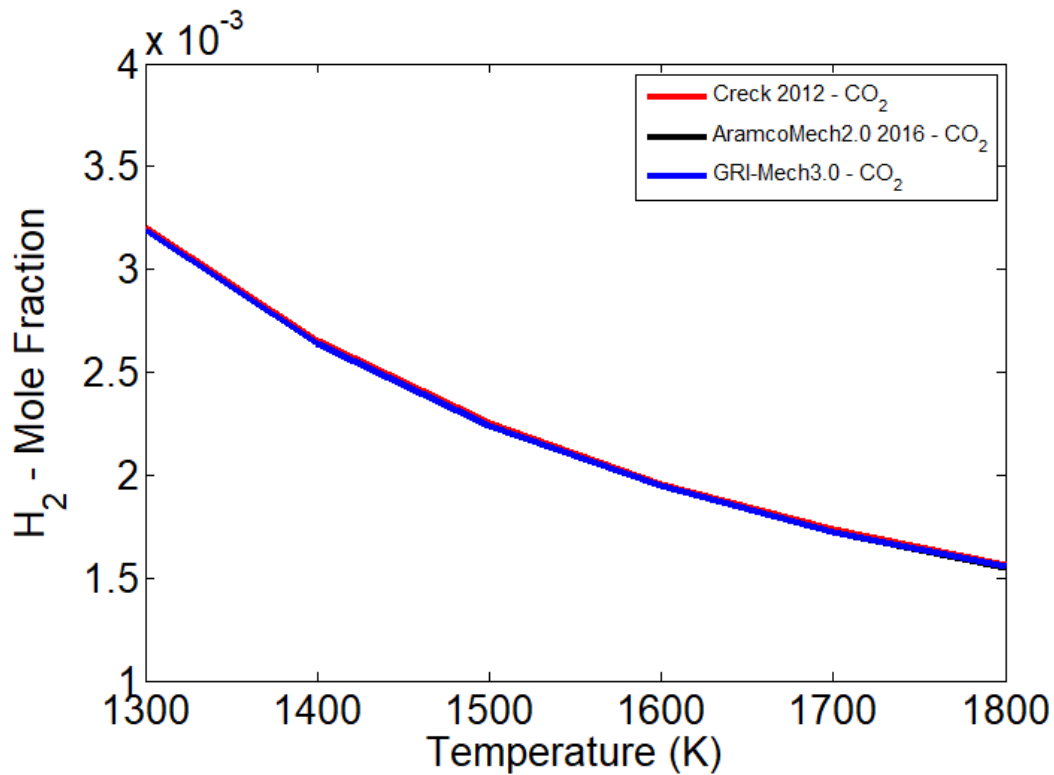
Διάγραμμα 45: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες $P=220$ atm και $\phi=0.5$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H_2 , 10.0% O_2 , 80.0% CO_2 / N_2 .



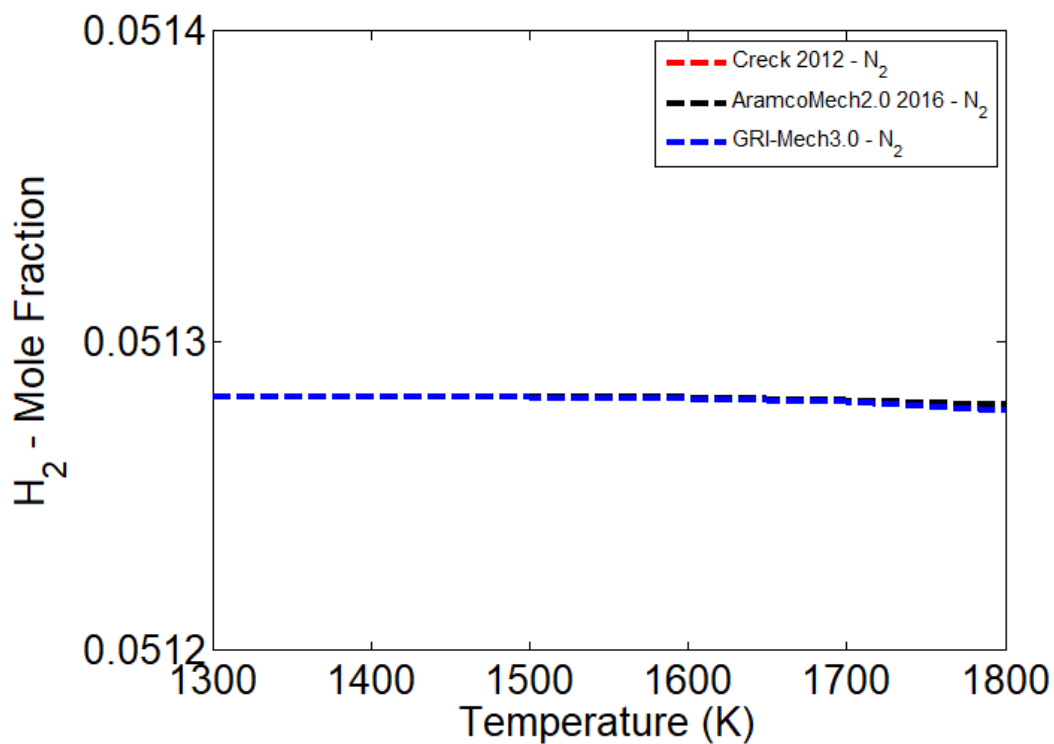
Διάγραμμα 46: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες P=220 atm και φ=1.0. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H₂, 5.0% O₂, 85.0% CO₂ / N₂.



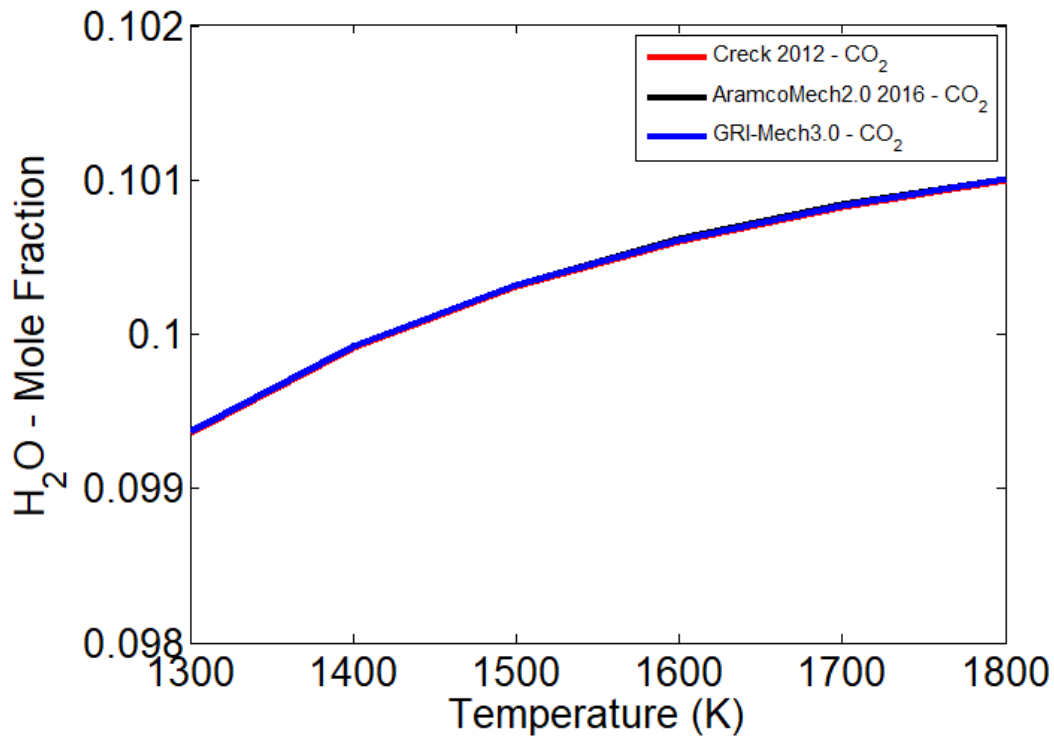
Διάγραμμα 47: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες P=220 atm και φ=1.0. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H₂, 5.0% O₂, 85.0% CO₂ / N₂.



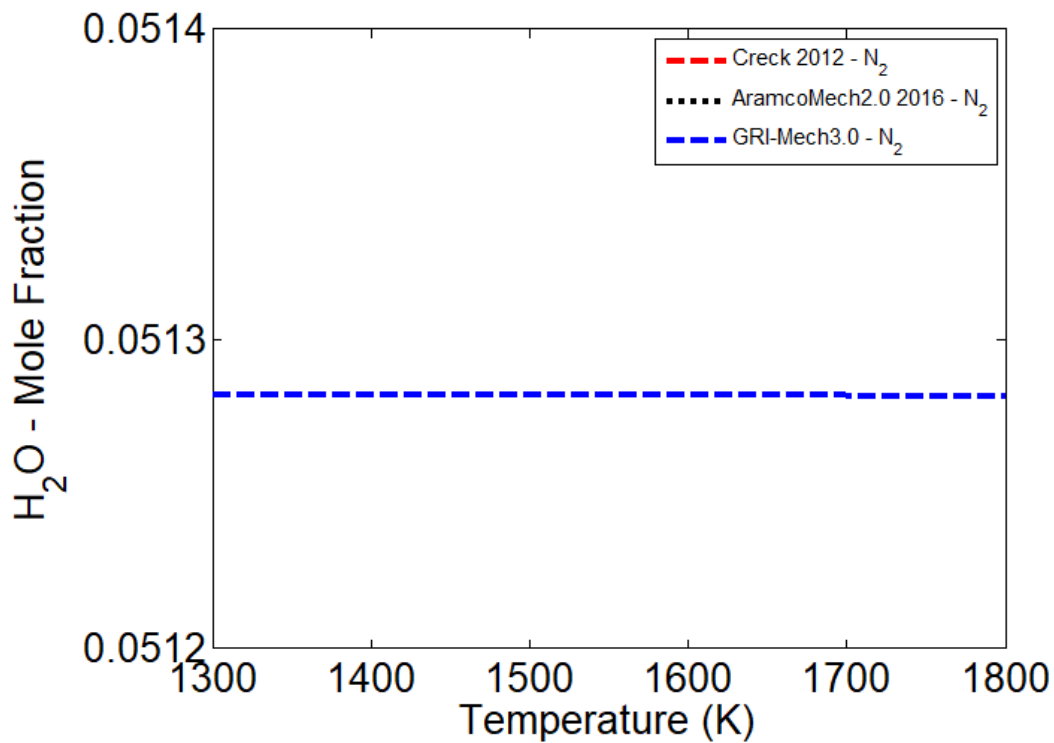
Διάγραμμα 48: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες P=220 atm και φ=2.0. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H₂, 2.5% O₂, 87.5% CO₂.



Διάγραμμα 49: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες P=220 atm και φ=2.0. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H₂, 2.5% O₂, 87.5% N₂.



Διάγραμμα 50: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες P=220 atm και φ=2.0. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H₂, 2.5% O₂, 87.5% CO₂.

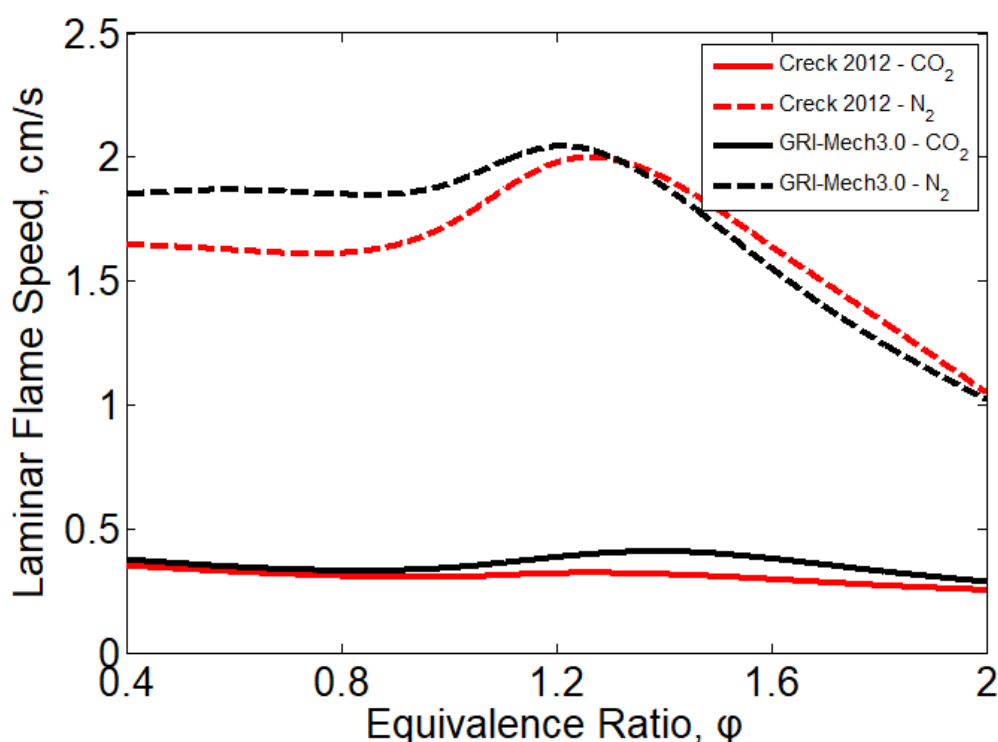


Διάγραμμα 51: Προφίλ συγκέντρωσης της χημικής ένωσης H₂O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες P=220 atm και φ=2.0. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H₂, 2.5% O₂, 87.5% N₂.

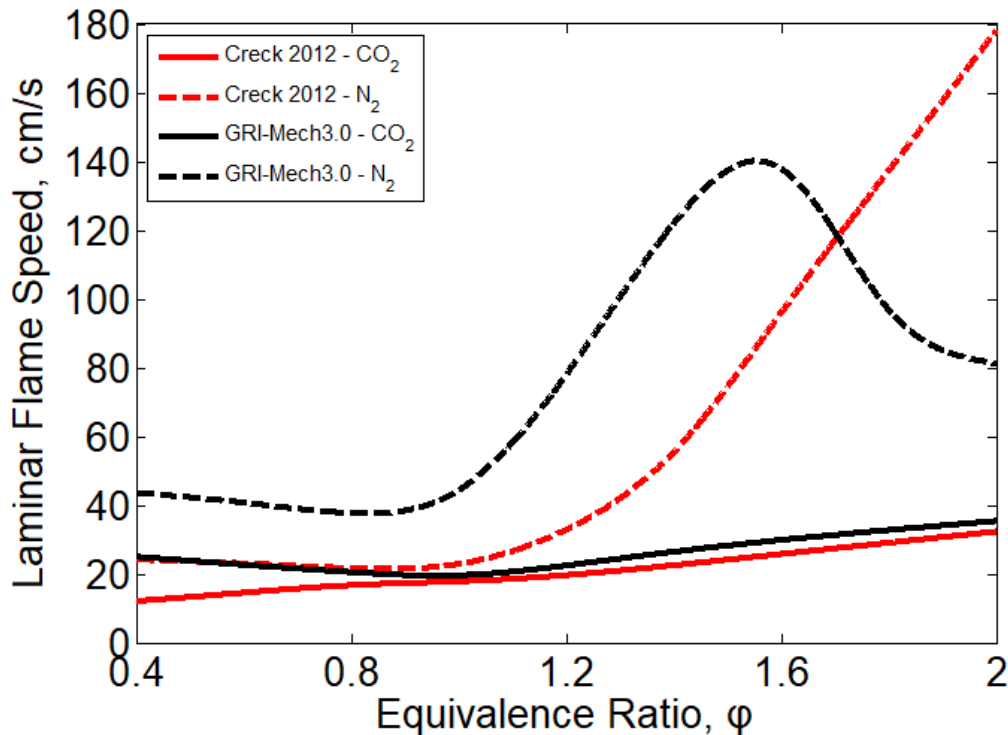
Εδώ το βασικό συμπέρασμα είναι ότι όλοι οι μηχανισμοί εμφανίζουν πανομοιότυπη συμπεριφορά με τις συνθήκες καύσης σε συνθήκες PSR, δηλαδή για φτωχα και στοιχειομετρικά μείγματα ($\phi=0.5$ και 1.0) το καύσιμο καταναλώνεται πλήρως σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε (Διαγράμματα 44,46). Τέλος, για το πλούσιο μείγμα σε συνθήκες sCO_2 η κατανάλωση του καυσίμου θεωρείται πλήρης σε όλο το μελετηθέν θερμοκρασιακό εύρος (Διάγραμμα 48), αντιθέτως σε συνθήκες "συμβατικής" καύσης (περιβάλλον N_2) η κατανάλωση του καυσίμου πραγματοποιείται μέχρι και το 50% της αρχικής συγκέντρωσης αυτού σε όλο το μελετηθέν θερμοκρασιακό εύρος (Διάγραμμα 49).

- **Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης**

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τον υπολογισμό της ταχύτητας στρωτής φλόγας προανάμιξης κατά την καύση υδρογόνου για τους μηχανισμούς χημικής κινητικής που χρησιμοποιήθηκαν δίδονται παρακάτω. Να σημειωθεί πως στα διαγράμματα δεν έγινε χρήση του AramcoMech2.0, λόγω των πολλών χημικών αντιδράσεων και της υπερβολικής χρονοβόρας διαδικασίας για την εξαγωγή των τελικών αριθμητικών υπολογισμών.



Διάγραμμα 52: Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=220$ atm και $T_u=750$ K.



Διάγραμμα 53: Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης συναρτήσεως του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=220 \text{ atm}$ και $T_u=1600 \text{ K}$.

Αρχικά, από τα Διαγράμματα 52-53 παρατηρούμε ότι και οι δύο μηχανισμοί έχουν σχεδόν πανομοιότυπη συμπεριφορά. Η διαφορά προκύπτει μεταξύ της παρουσίας N_2 , όπου έχουμε υψηλότερη ταχύτητα στρωτής φλόγας σε σχέση με την παρουσία sCO_2 . Στην υψηλότερη θερμοκρασία άκαυστου μείγματος ($T_{un} = 1600 \text{ K}$ – Διάγραμμα 53) και για λόγους ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα $\phi \leq 1$, υπάρχει αισθητή, αλλά όχι ραγδαία, απόκλιση στις στρωτές ταχύτητες φλόγας μεταξύ της καύσης σε συνθήκες sCO_2 και της καύσης παρουσία N_2 . Για τα πλούσια μείγματα ($\phi > 1$) παρατηρείται μια ραγδαία αύξηση των τιμών της στρωτής ταχύτητα φλόγας στην περίπτωση καύσης παρουσία N_2 , ενώ στην περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO_2 οι τιμές της στρωτής ταχύτητας φλόγας παρουσιάζουν μια σχετικά ήπια αύξηση. Επίσης, μια ακόμη παρατήρηση, είναι πως οι προσομοιώσεις με τον μηχανισμό GRI-Mech3.0, εμφανίζει πτώση των τιμών της στρωτής ταχύτητας φλόγας για $\phi > 1.6$, παρ' ολ' αυτά η συγκεκριμένη συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται και σε υπολογιστικό σφάλμα.

Συνολικά, λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα παραπάνω αποτελέσματα σε υπερκρίσιμες συνθήκες λειτουργίας, είμαστε σε θέση να εξάγουμε τα τελικά συμπεράσματα. Το βασικότερο είναι πως ο μηχανισμός μειωμένης τάξης Creck 2012, που επιλέχθηκε και αξιολογήθηκε εξ' αρχής, παράγει θεωρητικά πολύ καλά αποτελέσματα και σε πιο υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, αλλά και σε περιβάλλον sCO_2 . Αυτό γίνεται εύκολα φανερό, καθώς τα αποτελέσματα του μηχανισμού Creck 2012 προσεγγίζουν εκείνα των λεπτομερών μηχανισμών (AramcoMech2.0, GRI 3.0). Στο επόμενο κεφάλαιο, πραγματοποιείται η χημική ανάλυση, μέσω της μεθόδου του ρυθμού παραγωγής των χημικών ενώσεων (Rate of production analysis - ROP), ούτως ώστε να εξαχθούν και να διερευνηθούν οι βασικοί χημικοί οδοί που οδηγούν στη διαφοροποίηση της έναυσης και καύσης για τις περιπτώσεις περιβάλλοντος sCO_2 και N_2 .

Κεφάλαιο 7^ο: Χημική Ανάλυση

7.1 Ανάλυση Ρυθμού Παραγωγής

Ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο για την κατανόηση των υπολογισμών ροής με παρουσία χημικών αντιδράσεων είναι η ανάλυση ρυθμού παραγωγής. Η ανάλυση του ρυθμού παραγωγής καθορίζει τη συμβολή κάθε αντίδρασης στον καθαρό ρυθμό παραγωγής ή καταστροφής μιας χημικής ένωσης. Η ανάλυση ρυθμού παραγωγής είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για συστήματα 0-D και plug-flow, όπου το υπολογιστικό κόστος για τους προστιθέμενους υπολογισμούς είναι μικρό και είναι δυνατό να ληφθούν υπόψη δεδομένα από ένα μεγάλο σύνολο αντιδράσεων. Για αυτόν τον λόγο, οι πίνακες ρυθμού παραγωγής εκτυπώνονται στο αρχείο εξόδου διαγνωστικών για αυτούς τους τύπους μοντέλων (με βάση τα αιτήματα των χρηστών), ώστε να επιτρέπει η γρήγορη αναγνώριση των κυρίαρχων "μονοπατιών" αντίδρασης.

7.2 Επίδραση της εισαγωγής των εργαζόμενων μέσω $s\text{CO}_2$ και N_2

Η επίδραση των εργαζόμενων μέσω ($s\text{CO}_2$ και N_2) στην έναυση, η οποία προσδιορίστηκε σε προηγούμενη ενότητα (Κεφάλαιο 6), αναλύεται εδώ μέσω της ανάλυσης ρυθμού παραγωγής (Rate Of Production analysis – ROP analysis) για μια αντιπροσωπευτική περίπτωση, στην οποία η επίδραση των εργαζόμενων μέσω ($s\text{CO}_2$ και N_2) καταδείχθηκε ως σημαντική. Η συγκεκριμένη περίπτωση αφορά σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220 \text{ atm}$, και $T=1500 \text{ K}$.

Η μεθοδολογία η οποία ακολουθήθηκε είναι η εξής. Αρχικά, εξάγεται το αρχείο εξόδου από το υπολογιστικό πρόγραμμα CHEMKIN, στο οποίο είναι καταγεγραμμένοι οι πίνακες του ρυθμού παραγωγής και κατανάλωσης όλων των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος στην διαδικασία της έναυσης για διάφορες χρονικές στιγμές. Η χρονική στιγμή, κατά την οποία λαμβάνει χώρα η έναυση της καύσης για την περίπτωση $s\text{CO}_2$ είναι η $t=3.28 \mu\text{s}$ και για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 η αντίστοιχη χρονική στιγμή είναι $t=1.87 \mu\text{s}$. Πρώτα θα μελετήθηκαν οι δύο αυτές χρονικές στιγμές ξεκινώντας από την κατανάλωση του καυσίμου, το οποίο στην περίπτωσή μας είναι το H_2 και στη συνέχεια θα εξηγηθεί, γιατί η έναυση του N_2 πραγματοποιείται σε μια χρονική στιγμή πρωθύστερα από εκείνη για την περίπτωση της έναυσης σε συνθήκες $s\text{CO}_2$. Στους Πίνακες 21 και 22, παρουσιάζεται ο ρυθμός κατανάλωσης του H_2 .

Πίνακας 21. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220 \text{ atm}$, $T=1500 \text{ K}$: Απόλυτοι ρυθμοί κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων κατανάλωσης H_2 τη χρονική στιγμή της έναυσης $t=3.28\mu\text{s}$ για την περίπτωση συνθηκών $s\text{CO}_2$ και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=1.87\mu\text{s}$ για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

H_2 - consuming reactions	Absolute rate (moles/cc-s)	
	$s\text{CO}_2$	N_2
$\text{O}+\text{H}_2=\text{OH}+\text{H}$ (R2)	$1.33\cdot 10^1$	$1.14\cdot 10^2$
$\text{H}+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2+\text{OH}$ (R29)	$7.90\cdot 10^1$	$4.87\cdot 10^2$

Πίνακας 22. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K: Κανονικοποιημένοι ρυθμοί κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων κατανάλωσης H_2 τη χρονική στιγμή της έναυσης $t=3.28\mu s$ για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=1.87\mu s$ για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

		Normalized rate (moles/cc-s)	
		sCO_2	N_2
H_2 - consuming reactions			
$O+H_2=OH+H$	(R2)	0.140	0.189
$H+H_2O=H_2+OH$	(R29)	0.833	0.807

Παρατηρείται ότι η πιο σημαντική αντίδραση που συμβάλλει στην κατανάλωση του H_2 είναι η R29, η οποία συμμετέχει σε ποσοστό περίπου 80% τόσο για την περίπτωση sCO_2 όσο και για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 , με κύριο γνώμονα να αποτελεί η ρίζα του υδροξυλίου (OH radical), η αυξημένη συγκέντρωση της οποίας καταδεικνύει την έντονη δραστηριότητα του μείγματος και η οποία θα εξεταστεί περαιτέρω. Αντίστοιχα, η αντίδραση R2 συμβάλλει σε ποσοστό 14% και 19% για τα δύο εργαζόμενα μέσα. Ο συνολικός ρυθμός κατανάλωσης του H_2 στην παρουσία sCO_2 είναι $9.23 \cdot 10^1$ (moles/cc-s) και στην παρουσία N_2 είναι $6.01 \cdot 10^2$ (moles/cc-s), δηλαδή περίπου μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερος. Οι πιο σημαντικές, χημικές ενώσεις τη χρονική στιγμή της έναυσης, για την κατανάλωση του H_2 , είναι κυρίως το OH και το μονοατομικό οξυγόνο ή ρίζα οξυγόνου (O).

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται στους Πίνακες 23 και 24 ο ρυθμός παραγωγής της ρίζας του υδροξυλίου τη στιγμή της έναυσης.

Πίνακας 23. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K: Απόλυτοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής OH τη χρονική στιγμή της έναυσης $t=3.28 \mu s$ για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=1.87 \mu s$ για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

		Absolute rate (moles/cc-s)	
		CO_2	N_2
OH-producing reactions			
$H+O_2=OH+O$	(R1)	$1.73 \cdot 10^1$	$1.78 \cdot 10^2$
$O+H_2=OH+H$	(R2)	$1.33 \cdot 10^1$	$1.14 \cdot 10^2$
$H+HO_2=2OH$	(R6)	$3.17 \cdot 10^1$	$2.46 \cdot 10^2$
$2OH(+M)=H_2O_2(+M)$	(R14)	$1.03 \cdot 10^1$	$1.05 \cdot 10^1$

Πίνακας 24. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K: Κανονικοποιημένοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής OH τη χρονική στιγμή της έναυσης $t=3.28\mu s$ για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=1.87\mu s$ για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

		Normalized rate (moles/cc-s)	
		CO_2	N_2
OH-producing reactions			
$H+O_2=OH+O$	(R1)	0.182	0.282
$O+H_2=OH+H$	(R2)	0.139	0.181
$H+HO_2=2OH$	(R6)	0.332	0.391
$2OH(+M)=H_2O_2(+M)$	(R14)	0.108	0.017

Οι σημαντικότερες αντιδράσεις για την παραγωγή του OH, είναι οι R1, R2, R6, και R14 με κυριότερη την R6. Ο συνολικός αριθμός παραγωγής του OH, στην περίπτωση συνθηκών sCO_2 είναι $7.26 \cdot 10^1$ (moles/cc-s) και στην περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 είναι $5.48 \cdot 10^2$ (moles/cc-s). Σαν συμπέρασμα προκύπτει ότι, ο ρυθμός παραγωγής του OH τη στιγμή έναυσης για την περίπτωση συνθηκών N_2 είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερος από την περίπτωση συνθηκών sCO_2 . Επομένως, ο

αυξημένος ρυθμός παραγωγής OH στην παρουσία N₂ αποτελεί τον πιο καθοριστικό παράγοντα ώστε η έναυση στην περίπτωση αυτή να πραγματοποιείται γρηγορότερα. Οι πιο σημαντικές χημικές ενώσεις, τη χρονική στιγμή της έναυσης, που βοηθούν στην παραγωγή του OH, είναι η υδροϋπεροξειδική ρίζα (HO₂), το O, το μονοατομικό υδρογόνο ή ρίζα του υδρογόνου (H), και το υπεροξειδιο του υδρογόνου (H₂O₂). Μάλιστα, είναι σύνηθες σε φτωχά μείγματα και υψηλές πιέσεις να έχουμε μεγάλη συμμετοχή της ρίζας HO₂ στην παραγωγή υδροξυλίου, όπως έχει αποδειχθεί και στην μελέτη που αφορά το μεθάνιο (CH₄) των [Mathieu et al \(2015\)](#).

Στους επόμενους Πίνακες 25 και 26, παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του HO₂ τη χρονική στιγμή της έναυσης για τα δύο εργαζόμενα μέσα.

Πίνακας 25. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, T=1500 K: Απόλυτοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής HO₂ τη χρονική στιγμή της έναυσης t=3.28 μs για την περίπτωση συνθηκών sCO₂ και την αντίστοιχη χρονική στιγμή t=1.87 μs για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N₂.

HO ₂ -producing reactions	Absolute rate (moles/cc-s)	
	CO ₂	N ₂
H+O ₂ (+M)=HO ₂ (+M) (R3)	4.48·10 ¹	2.30·10 ²

Πίνακας 26. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, T=1500 K: Κανονικοποιημένοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής HO₂ τη χρονική στιγμή της έναυσης t=3.28 μs για την περίπτωση συνθηκών sCO₂ και την αντίστοιχη χρονική στιγμή t=1.87 μs για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N₂.

HO ₂ -producing reactions	Normalized rate (moles/cc-s)	
	CO ₂	N ₂
H+O ₂ (+M)=HO ₂ (+M) (R3)	0.959	0.937

Η R3 αποτελεί εξ ολοκλήρου την αντίδραση για την παραγωγή του HO₂. Στην περίπτωση συνθηκών sCO₂ ο συνολικός ρυθμός παραγωγής είναι 4.48·10¹ (moles/cc-s), ενώ στην περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N₂ είναι 2.30·10² (moles/cc-s), δηλαδή μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερος. Το πιο σημαντικό, τη χρονική στιγμή της έναυσης, στοιχείο για την παραγωγή του HO₂ είναι το H, επομένως αυτό οδηγεί στην μεγαλύτερη παραγωγή OH.

Παρακάτω στους Πίνακες 27 και 28 παρουσιάζονται οι χημικές αντιδράσεις του ρυθμού παραγωγής του H₂O₂ τη χρονική στιγμή της έναυσης.

Πίνακας 27. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, T=1500 K: Απόλυτοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής H₂O₂ τη χρονική στιγμή της έναυσης t=3.28 μs για την περίπτωση συνθηκών sCO₂ και την αντίστοιχη χρονική στιγμή t=1.87 μs για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N₂.

H ₂ O ₂ -producing reactions	Absolute rate (moles/cc-s)	
	CO ₂	N ₂
2HO ₂ =H ₂ O ₂ +O ₂ (R13)	3.52·10 ⁰	2.87·10 ⁰
H ₂ O ₂ +H=H ₂ +HO ₂ (R31)	1.52·10 ⁰	2.23·10 ⁰

Πίνακας 28. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K: Κανονικοποιημένοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής H_2O_2 τη χρονική στιγμή της έναυσης $t=3.28\mu s$ για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=1.87\mu s$ για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

	Normalized rate (moles/cc-s)	
	CO_2	N_2
H_2O_2-producing reactions		
$2HO_2=H_2O_2+O_2$ (R13)	0.691	0.551
$H_2O_2+H=H_2+HO_2$ (R31)	0.299	0.428

Οι κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής H_2O_2 είναι οι R13 και R31. Ο συνολικός ρυθμός παραγωγής του H_2O_2 για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 είναι $5.04 \cdot 10^0$ (moles/cc-s), ενώ στην περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 είναι $5.10 \cdot 10^0$ (moles/cc-s), δηλαδή σχεδόν πανομοιότυποι. Ωστόσο, η R13 συμμετέχει σε ποσοστό 70% στην περίπτωση sCO_2 σε σχέση με το 55% για την περίπτωση N_2 . Συνολικά, η R13 παράγει περισσότερο H_2O_2 για καύση σε συνθήκες sCO_2 , της τάξης του 20% συγκριτικά με το περιβάλλον για N_2 , με αποτέλεσμα να οδηγεί στην μεγαλύτερη παραγωγή ριζών OH μέσω της αντίδρασης (R14 $2OH(+M)=H_2O_2(+M)$).

Στη συνέχεια, στους Πίνακες 29 και 30 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής H, τη χρονική στιγμή της έναυσης.

Πίνακας 29. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K: Απόλυτοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής H τη χρονική στιγμή της έναυσης $t=3.28\mu s$ για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=1.87\mu s$ για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

	Absolute rate (moles/cc-s)	
	CO_2	N_2
H-producing reactions		
$O+H_2=OH+H$ (R2)	$1.33 \cdot 10^1$	$1.14 \cdot 10^2$
$H+H_2O=H_2+OH$ (R29)	$7.90 \cdot 10^1$	$4.87 \cdot 10^2$

Πίνακας 30. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K: Κανονικοποιημένοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής H τη χρονική στιγμή της έναυσης $t=3.28\mu s$ για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=1.87\mu s$ για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

	Normalized rate (moles/cc-s)	
	CO_2	N_2
H-producing reactions		
$O+H_2=OH+H$ (R2)	0.141	0.189
$H+H_2O=H_2+OH$ (R29)	0.842	0.807

Οι κυριότερες αντιδράσεις του ρυθμού παραγωγής H είναι οι R2 και R29. Ο συνολικός ρυθμός παραγωγής του H για την παρουσία sCO_2 είναι $9.23 \cdot 10^1$ (moles/cc-s), ενώ στην περίπτωση εισαγωγής N_2 είναι $6.01 \cdot 10^2$ (moles/cc-s), δηλαδή μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερος. Οι πιο σημαντικές χημικές ενώσεις, τη χρονική στιγμή της έναυσης, για την παραγωγή του H, είναι κυρίως το OH και το O. Επομένως, η αυξημένη παραγωγή H για το N_2 , έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία περισσότερων OH.

Στη συνέχεια, στους Πίνακες 31 και 32 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής O, τη χρονική στιγμή της έναυσης.

Πίνακας 31. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, T=1500 K: Απόλυτοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής O τη χρονική στιγμή της έναυσης t=3.28μs για την περίπτωση συνθηκών sCO₂ και την αντίστοιχη χρονική στιγμή t=1.87μs για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N₂.

O-producing reactions		Absolute rate (moles/cc-s)	
		CO ₂	N ₂
H+O ₂ ⇌OH+O	(R1)	1.73·10 ¹	1.78·10 ²
O+OH+M⇌HO ₂ +M	(R15)	2.69·10 ⁰	-

Πίνακας 32. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, T=1500 K: Κανονικοποιημένοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής O τη χρονική στιγμή της έναυσης t=3.28μs για την περίπτωση συνθηκών sCO₂ και την αντίστοιχη χρονική στιγμή t=1.87μs για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N₂.

O-producing reactions		Normalized rate (moles/cc-s)	
		CO ₂	N ₂
H+O ₂ ⇌OH+O	(R1)	0.866	1
O+OH+M⇌HO ₂ +M	(R15)	0.134	-

Για την περίπτωση sCO₂ οι σημαντικότερες αντιδράσεις για την παραγωγή του O, είναι οι R1 και R15 ενώ για την περίπτωση N₂ είναι εξ ολοκλήρου η R1. Ο συνολικός αριθμός παραγωγής του O, στην περίπτωση συνθηκών sCO₂ είναι 1.99·10¹ (moles/cc-s) και στην περίπτωση του N₂ είναι 1.78·10² (moles/cc-s). Σαν συμπέρασμα προκύπτει ότι, ο ρυθμός παραγωγής του O τη στιγμή έναυσης για το N₂ είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο που προκύπτει για την περίπτωση συνθηκών sCO₂. Σε αυτό οφείλεται η αντίδραση R15, η οποία συμμετέχει σε ποσοστό 13% για την περίπτωση sCO₂ και καθυστερεί την παραγωγή του O. Επομένως, και εδώ στην περίπτωση του sCO₂, για την παραγωγή του O χρειάζεται να καταναλωθεί το HO₂, το οποίο είναι χρήσιμο για την παραγωγή του OH. Αντίστοιχα και με το H, η αυξημένη παραγωγή O για το N₂, έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία περισσότερων ριζών OH.

Αφού εξετάστηκαν οι ρυθμοί παραγωγής των βασικών ενώσεων τη χρονική στιγμή της έναυσης του υδρογόνου, στην συνέχεια θα εξεταστεί και η ανάλυση ρυθμού παραγωγής σε μια προγενέστερη, κατάλληλα επιλεγμένη, χρονική στιγμή. Η επιλογή της συγκεκριμένης χρονικής στιγμής γίνεται με κριτήριο να εντοπιστεί ο λόγος για τον οποίο είναι εμφανής η διαφορά στους ρυθμούς παραγωγής των χημικών ενώσεων για τα δύο εργαζόμενα μέσα. Ανατρέχοντας πάλι στο αρχείο εξόδου, η προγενέστερη χρονική στιγμή που επιλέχθηκε είναι η t=2.31·10⁻⁹ sec για την περίπτωση συνθηκών sCO₂ και η t=2.67·10⁻⁹ sec για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N₂. Ο ρυθμός παραγωγής του OH, γι' αυτές τις χρονικές στιγμές φαίνεται στους παρακάτω Πίνακες 35-42:

Πίνακας 33. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K:
 Απόλυτοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής OH σε προγενέστερη χρονική στιγμή $t=2.31 \cdot 10^{-9}$ sec για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=2.67 \cdot 10^{-9}$ sec για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

OH-producing reactions		Absolute rate (moles/cc-s)	
		CO_2	N_2
$H+O_2=OH+O$	(R1)	$2.13 \cdot 10^{-3}$	$3.00 \cdot 10^{-3}$
$O+H_2=OH+H$	(R2)	$7.06 \cdot 10^{-4}$	$1.05 \cdot 10^{-3}$
$CO+OH=CO_2+H$	(R19)	$4.06 \cdot 10^{-4}$	-

Πίνακας 34. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K:
 Κανονικοποιημένοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής OH σε προγενέστερη χρονική στιγμή $t=2.31 \cdot 10^{-9}$ sec για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=2.67 \cdot 10^{-9}$ sec για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

OH-producing reactions		Normalized rate (moles/cc-s)	
		CO_2	N_2
$H+O_2=OH+O$	(R1)	0.624	0.739
$O+H_2=OH+H$	(R2)	0.206	0.259
$CO+OH=CO_2+H$	(R19)	0.119	-

Παρατηρείται ότι για την περίπτωση sCO_2 ο συνολικός ρυθμός παραγωγής του OH είναι $3.242 \cdot 10^{-3}$ (moles/cc-s) και για το N_2 αντίστοιχα $4.05 \cdot 10^{-3}$ (moles/cc-s), δηλαδή 20% μεγαλύτερη παραγωγή OH για την περίπτωση N_2 . Οι σημαντικότερες αντιδράσεις είναι οι R1 και R2, ενώ για την περίπτωση συνθηκών CO_2 μετέχει και η R19 με ποσοστό της τάξης του 12%. Επομένως, η αντίδραση R19 επιβραδύνει την έναυση της καύσης στην περίπτωση του sCO_2 , καθώς η αντίδραση αυτή συμμετέχει στην κατανάλωση των ριζών H.

Για τις υπόλοιπες χημικές ενώσεις, επιλέγεται μια ακόμη προγενέστερη χρονική στιγμή, διαφορετική από αυτήν που θεωρήθηκε για το OH, ώστε να γίνει η διαμόρφωσή τους και να εμφανίσουν αριθμητικές τιμές σχετικά με τους ρυθμούς παραγωγής. Η χρονική στιγμή αυτή είναι η $t=1.07 \cdot 10^{-7}$ s για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και η $t=1.28 \cdot 10^{-7}$ sec για την έναυση σε περιβάλλον N_2 .

Στους Πίνακες 35 και 36 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής της ρίζας HO_2 .

Πίνακας 35. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K:
 Απόλυτοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής HO_2 σε προγενέστερη χρονική στιγμή $t=1.07 \cdot 10^{-7}$ sec για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=1.28 \cdot 10^{-7}$ sec για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

HO_2 -producing reactions		Absolute rate (moles/cc-s)	
		CO_2	N_2
$H+O_2(+M)=HO_2(+M)$	(R3)	$3.44 \cdot 10^{-2}$	$4.87 \cdot 10^{-2}$
$H+HO_2=H_2+O_2$	(R12)	$1.62 \cdot 10^{-2}$	$1.62 \cdot 10^{-2}$

Πίνακας 36. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K: Κανονικοποιημένοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής HO_2 σε προγενέστερη χρονική στιγμή $t=1.07 \cdot 10^{-7}$ sec για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=1.28 \cdot 10^{-7}$ s για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

HO_2-producing reactions	Normalized rate (moles/cc-s)	
	CO_2	N_2
$H+O_2(+M)=HO_2(+M)$ (R3)	0.644	0.684
$H+HO_2=H_2+O_2$ (R12)	0.303	0.228

Παρατηρείται, ότι για την περίπτωση sCO_2 ο συνολικός ρυθμός παραγωγής του HO_2 είναι $5.06 \cdot 10^{-2}$ (moles/cc-s) και για το N_2 αντίστοιχα $6.49 \cdot 10^{-2}$ (moles/cc-s), δηλαδή 22% μεγαλύτερη παραγωγή της ρίζας HO_2 για την περίπτωση N_2 .

Έπειτα στους Πίνακες 37 και 38 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του H.

Πίνακας 37. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K: Απόλυτοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής H σε προγενέστερη χρονική στιγμή $t=1.07 \cdot 10^{-7}$ sec για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=1.28 \cdot 10^{-7}$ sec για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

H-producing reactions	Absolute rate (moles/cc-s)	
	CO_2	N_2
$O+H_2=OH+H$ (R2)	$6.52 \cdot 10^{-3}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$
$H+HO_2=H_2+O_2$ (R12)	$1.62 \cdot 10^{-2}$	$1.62 \cdot 10^{-2}$
$H+H_2O=H_2+OH$ (R29)	$1.82 \cdot 10^{-2}$	$3.26 \cdot 10^{-2}$

Πίνακας 38. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K: Κανονικοποιημένοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής H σε προγενέστερη χρονική στιγμή $t=1.07 \cdot 10^{-7}$ sec για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=1.28 \cdot 10^{-7}$ sec για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

H-producing reactions	Normalized rate (moles/cc-s)	
	CO_2	N_2
$O+H_2=OH+H$ (R2)	0.144	0.201
$H+HO_2=H_2+O_2$ (R12)	0.358	0.235
$H+H_2O=H_2+OH$ (R29)	0.401	0.473

Παρατηρείται, ότι για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 ο συνολικός αριθμός παραγωγής του H είναι $4.092 \cdot 10^{-2}$ (moles/cc-s) και για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 $6.26 \cdot 10^{-2}$ (moles/cc-s), δηλαδή 35% μεγαλύτερη παραγωγή H για την περίπτωση N_2 . Οι κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής H είναι οι R2, R12 και R29. Η μεγαλύτερη διαφορά παρατηρείται στις αντιδράσεις R2 και R29, όπου ο ρυθμός παραγωγής H είναι μεγαλύτερος για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

Στη συνέχεια, στους Πίνακες 39 και 40 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του O.

Πίνακας 39. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K:
 Απόλυτοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής O σε προγενέστερη χρονική στιγμή $t=1.07 \cdot 10^{-7}$ s για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=1.28 \cdot 10^{-7}$ s για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

		Absolute rate (moles/cc-s)	
		CO_2	N_2
O-producing reactions			
$H+O_2=OH+O$	(R1)	$6.09 \cdot 10^{-3}$	$1.33 \cdot 10^{-2}$

Πίνακας 40. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K:
 Κανονικοποιημένοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής O σε προγενέστερη χρονική στιγμή $t=1.07 \cdot 10^{-7}$ sec για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=1.28 \cdot 10^{-7}$ sec για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

		Normalized rate (moles/cc-s)	
		CO_2	N_2
O-producing reactions			
$H+O_2=OH+O$	(R1)	0.915	0.942

Ο συνολικός ρυθμός παραγωγής O είναι σχεδόν 50% μεγαλύτερος στην περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 , με την R1 να είναι η μοναδική αντίδραση που συμμετέχει στην παραγωγή του O. Η μεγαλύτερη παραγωγή του O στην περίπτωση της έναυσης σε περιβάλλον N_2 οφείλεται στην ρίζα H, όπου όπως έχει φανεί και παραπάνω η παραγωγή είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση αυτή (περιβάλλον N_2).

Τέλος, στους Πίνακες 41 και 42 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του CO.

Πίνακας 41. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K:
 Απόλυτοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής CO σε προγενέστερη χρονική στιγμή $t=1.07 \cdot 10^{-7}$ s για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=1.28 \cdot 10^{-7}$ s για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

		Absolute rate (moles/cc-s)	
		CO_2	N_2
CO-producing reactions			
$CO+OH=CO_2+H$	(R19)	$5.09 \cdot 10^{-2}$	-
$CO+H_2O=CO_2+H_2$	(R22)	$3.83 \cdot 10^{-1}$	-

Πίνακας 42. Ανάφλεξη ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T=1500$ K:
 Κανονικοποιημένοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής CO σε προγενέστερη χρονική στιγμή $t=1.07 \cdot 10^{-7}$ s για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 και την αντίστοιχη χρονική στιγμή $t=1.28 \cdot 10^{-7}$ sec για την περίπτωση έναυσης σε περιβάλλον N_2 .

		Normalized rate (moles/cc-s)	
		CO_2	N_2
CO-producing reactions			
$CO+OH=CO_2+H$	(R19)	0.112	-
$CO+H_2O=CO_2+H_2$	(R22)	0.843	-

Παρατηρώ, ότι έχω παραγωγή CO μόνο για την περίπτωση συνθηκών sCO_2 με συνολικό ρυθμό παραγωγής $4.339 \cdot 10^{-1}$ (moles/cc-s). Για την παραγωγή του καταναλώνεται το H, το οποίο είναι χρήσιμο για την παραγωγή της ρίζας υδροξυλίου. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο καθυστερεί η έναυση της καύσης στην παρουσία του sCO_2 σε σχέση με το περιβάλλον του N_2 .

Η επόμενη περίπτωση που εξετάζεται σχετικά με την επίδραση των εργαζόμενων μέσων (CO_2 και N_2) κάνοντας χρήση της ανάλυσης του ρυθμού παραγωγής, αφορά την καύση σε συνθήκες PSR. Η περίπτωση που θα μελετηθεί εδώ αφορά σε συνθήκες $\phi=2.0$, $P=220 \text{ atm}$, και $T=1500 \text{ K}$, στην οποία παρατηρήθηκε ολική κατανάλωση του καυσίμου στην περίπτωση συνθηκών $s\text{CO}_2$, αλλά μόνο κατά το ήμισυ κατανάλωση του καυσίμου στην καύση σε περιβάλλον N_2 .

Η μεθοδολογία που ακολουθείται εδώ, είναι σχεδόν παρόμοια με αυτήν που αναπτύχθηκε παραπάνω για την διερεύνηση της χημείας σχετικά με τους χρόνους καθυστέρησης έναυσης, παρ' όλ' αυτά σε αυτήν την περίπτωση (καύση σε PSR συνθήκες) η χρονική στιγμή είναι μία.

Στους Πίνακες 43 και 44 παρουσιάζεται ο ρυθμός κατανάλωσης του H_2 .

Πίνακας 43. Προφίλ συγκεντρώσεων ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=2.0$, $P=220 \text{ atm}$, $T=1500 \text{ K}$: Απόλυτοι ρυθμοί κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων κατανάλωσης H_2 σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες $s\text{CO}_2$ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 .

H_2-consuming reactions		Absolute rate (moles/cc-s)	
		CO_2	N_2
$\text{O}+\text{H}_2=\text{OH}+\text{H}$	(R2)	$1.94 \cdot 10^{-6}$	$1.29 \cdot 10^{-5}$
$\text{CO}+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+\text{H}_2$	(R22)	$1.18 \cdot 10^{-4}$	-
$\text{H}+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2+\text{OH}$	(R29)	-	$7.88 \cdot 10^{-5}$
$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}=\text{H}_2+\text{HO}_2$	(R31)	$5.93 \cdot 10^{-5}$	$1.86 \cdot 10^{-5}$

Πίνακας 44. Προφίλ συγκεντρώσεων ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=2.0$, $P=220 \text{ atm}$, $T=1500 \text{ K}$: Κανονικοποιημένοι ρυθμοί κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων κατανάλωσης H_2 σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες $s\text{CO}_2$ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 .

H_2-consuming reactions		Normalized rate (moles/cc-s)	
		CO_2	N_2
$\text{O}+\text{H}_2=\text{OH}+\text{H}$	(R2)	0.011	0.117
$\text{CO}+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+\text{H}_2$	(R22)	0.656	-
$\text{H}+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2+\text{OH}$	(R29)	-	0.714
$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}=\text{H}_2+\text{HO}_2$	(R31)	0.330	0.169

Ο συνολικός ρυθμός κατανάλωσης του υδρογόνου για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες $s\text{CO}_2$ είναι $1.792 \cdot 10^{-4}$ (moles/cc-s) και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 αντίστοιχα $1.103 \cdot 10^{-4}$ (moles/cc-s), δηλαδή 38% μεγαλύτερη κατανάλωση του υδρογόνου για την περίπτωση $s\text{CO}_2$. Μάλιστα, παρατηρώ πως η σημαντικότερη αντίδραση κατανάλωσης του υδρογόνου για το CO_2 , είναι η R22 όπου το ίδιο το εργαζόμενο μέσο δρα σαν καταλύτης και βοηθά στον αυξημένο ρυθμό κατανάλωσης του H_2 . Για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 η κυριότερη αντίδραση είναι η R29, με βασικότερο στοιχείο για την κατανάλωση του H_2 να αποτελεί η ρίζα υδροξυλίου. Σε σχέση με αυτές τις δύο αντιδράσεις η R22, έχει αρκετά υψηλότερο ρυθμό κατανάλωσης απ'ότι η R29 και είναι ο βασικότερος λόγος για τον οποίο έχω πλήρη κατανάλωση του καυσίμου στην περίπτωση καύσης σε περιβάλλον $s\text{CO}_2$ για πλούσια μείγματα (εδώ $\phi=2.0$). Σημαντικό στοιχείο είναι επίσης και η ρίζα HO_2 .

Στους Πίνακες 45 και 46 φαίνεται ο ρυθμός παραγωγής του OH.

Πίνακας 45. Προφίλ συγκεντρώσεων ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=2.0, P=220 atm, T=1500 K: Απόλυτοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής OH σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

OH-producing reactions		Absolute rate (moles/cc-s)	
		CO ₂	N ₂
H+O ₂ =OH+O	(R1)	6.38·10 ⁻⁶	9.36·10 ⁻⁶
O+H ₂ =OH+H	(R2)	1.94·10 ⁻⁶	1.29·10 ⁻⁵
H+HO ₂ =2OH	(R6)	1.94·10 ⁻⁶	2.57·10 ⁻⁵
2OH=O+H ₂ O	(R8)	1.59·10 ⁻⁵	2.41·10 ⁻⁶
2OH(+M)=H ₂ O ₂ (+M)	(R14)	2.04·10 ⁻⁶	3.77·10 ⁻⁵
CO+HO ₂ =CO ₂ +OH	(R21)	3.31·10 ⁻⁵	-

Πίνακας 46. Προφίλ συγκεντρώσεων ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=2.0, P=220 atm, T=1500 K: Κανονικοποιημένοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής OH σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

OH-producing reactions		Normalized rate (moles/cc-s)	
		CO ₂	N ₂
H+O ₂ =OH+O	(R1)	0.092	0.101
O+H ₂ =OH+H	(R2)	0.028	0.138
H+HO ₂ =2OH	(R6)	0.028	0.276
2OH=O+H ₂ O	(R8)	0.228	0.026
2OH(+M)=H ₂ O ₂ (+M)	(R14)	0.029	0.405
CO+HO ₂ =CO ₂ +OH	(R21)	0.476	-

Εδώ, ο συνολικός ρυθμός παραγωγής του OH για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO₂ είναι 6.13·10⁻⁵ (moles/cc-s) και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂ είναι 8.807·10⁻⁵ (moles/cc-s), δηλαδή 30% μεγαλύτερη παραγωγή OH για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂. Οι κυριότερες αντιδράσεις για την περίπτωση της καύσης σε περιβάλλον sCO₂, είναι οι R1, R8 και R21 με βασικότερες χημικές ενώσεις/στοιχεία το H, O και HO₂. Για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂, οι κυριότερες αντιδράσεις είναι οι R1, R2, R6 και R14 με βασικότερες ενώσεις/στοιχεία το H, O, HO₂ και H₂O₂. Ακόμα, παρατηρώ ότι η R14 που είναι η σημαντικότερη αντίδραση παραγωγής OH για την περίπτωση N₂, είναι μια τάξη μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂, με σημαντικότερο χημική ένωση το H₂O₂.

Στον Πίνακα 47 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του HO₂.

Πίνακας 47. Προφίλ συγκεντρώσεων ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=2.0, P=220 atm, T=1500 K: Απόλυτοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής HO₂ σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

HO ₂ -producing reactions		Absolute rate (moles/cc-s)	
		CO ₂	N ₂
H+O ₂ (+M)=HO ₂ (+M)	(R3)	3.89·10 ⁻⁵	3.83·10 ⁻⁵

Πίνακας 48. Προφίλ συγκεντρώσεων ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=2.0$, $P=220$ atm, $T=1500$ K: Κανονικοποιημένοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής HO_2 σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον CO_2 και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 .

	Normalized rate (moles/cc-s)	
	CO_2	N_2
HO_2-producing reactions		
$H+O_2(+M)=HO_2(+M)$ (R3)	0.998	1

Η μοναδική αντίδραση που συμμετέχει στην παραγωγή του HO_2 είναι η R3, με σχεδόν πανομοιότυπο ρυθμό παραγωγής τόσο για την εισαγωγή CO_2 όσο και N_2 .

Τέλος φαίνεται ο ρυθμός παραγωγής του H_2O_2 .

Πίνακας 49. Προφίλ συγκεντρώσεων ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=2.0$, $P=220$ atm, $T=1500$ K: Απόλυτοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής H_2O_2 σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον CO_2 και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 .

	Absolute rate (moles/cc-s)	
	CO_2	N_2
H_2O_2-producing reactions		
$H_2O_2+H=H_2+HO_2$ (R31)	$6.23 \cdot 10^{-7}$	$1.86 \cdot 10^{-5}$
$HO_2+H_2O=H_2O_2+OH$ (R32)	$3.94 \cdot 10^{-7}$	$2.68 \cdot 10^{-7}$

Πίνακας 50. Προφίλ συγκεντρώσεων ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=2.0$, $P=220$ atm, $T=1500$ K: Κανονικοποιημένοι ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων παραγωγής H_2O_2 σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον CO_2 και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 .

	Normalized rate (moles/cc-s)	
	CO_2	N_2
H_2O_2-producing reactions		
$H_2O_2+H=H_2+HO_2$ (R31)	0.612	0.986
$HO_2+H_2O=H_2O_2+OH$ (R32)	0.387	0.014

Εδώ, ο συνολικός ρυθμός παραγωγής H_2O_2 για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO_2 είναι $1.017 \cdot 10^{-6}$ (moles/cc-s) και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 αντίστοιχα $1.887 \cdot 10^{-5}$ (moles/cc-s), δηλαδή σχεδόν μία τάξη μεγαλύτερος στην περίπτωση αζώτου. Τον υψηλότερο ρυθμό παραγωγής εμφανίζει η αντίδραση R31 με το HO_2 να αποτελεί την κύρια χημική ένωση που οδηγεί σε παραγωγή H_2O_2 . Επομένως, ο ταχύτερος ρυθμός παραγωγής H_2O_2 για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 , οδηγεί και στην περισσότερη παραγωγή ριζών OH σε αντίθεση με την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO_2 . Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο, η αντίδραση R29 δεν συμμετέχει στην κατανάλωση του υδρογόνου στην περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO_2 .

Οι τελευταίες περιπτώσεις που εξετάζονται σχετικά με την επίδραση των εργαζόμενων μέσων (CO_2 και N_2) κάνοντας χρήση της ανάλυσης του ρυθμού παραγωγής, αφορούν την ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης. Συγκεκριμένα, η πρώτη περίπτωση που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία αφορά σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, και $T_u=750$ K.

Η μεθοδολογία που ακολουθείται εδώ, παρουσιάζεται κατά κύριο λόγο με γραφική απεικόνιση λόγω της μη εξαγωγής των ρυθμών παραγωγής απευθείας σε

αρχείο από το Chemkin. Ωστόσο, δεν διαφέρει ο τρόπος που πραγματοποιείται η μελέτη της χημικής ανάλυσης για τα δύο συνεργαζόμενα μέσα CO₂ και N₂. Το πρότυπο πρόβλημα της ταχύτητας στρωτής φλόγας προανάμιξης είναι χωρικό, δηλαδή είναι συνάρτηση της απόστασης x. Έτσι, λοιπόν προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Αρχικά, ξεκινάμε σε μια ενδιάμεση απόσταση x του αντιδραστήρα όπου το φαινόμενο φτάνει στην κορύφωσή του, προκειμένου να μπορέσουμε να εξηγήσουμε τη διαφορά στους ρυθμούς παραγωγής για τα δύο συνεργαζόμενα μέσα. Η θέση αυτή επιλέχθηκε για x=0.50 cm.

Ο ρυθμός κατανάλωσης του καυσίμου (H₂), στη θέση αυτή παρουσιάζεται στον Πίνακα 51.

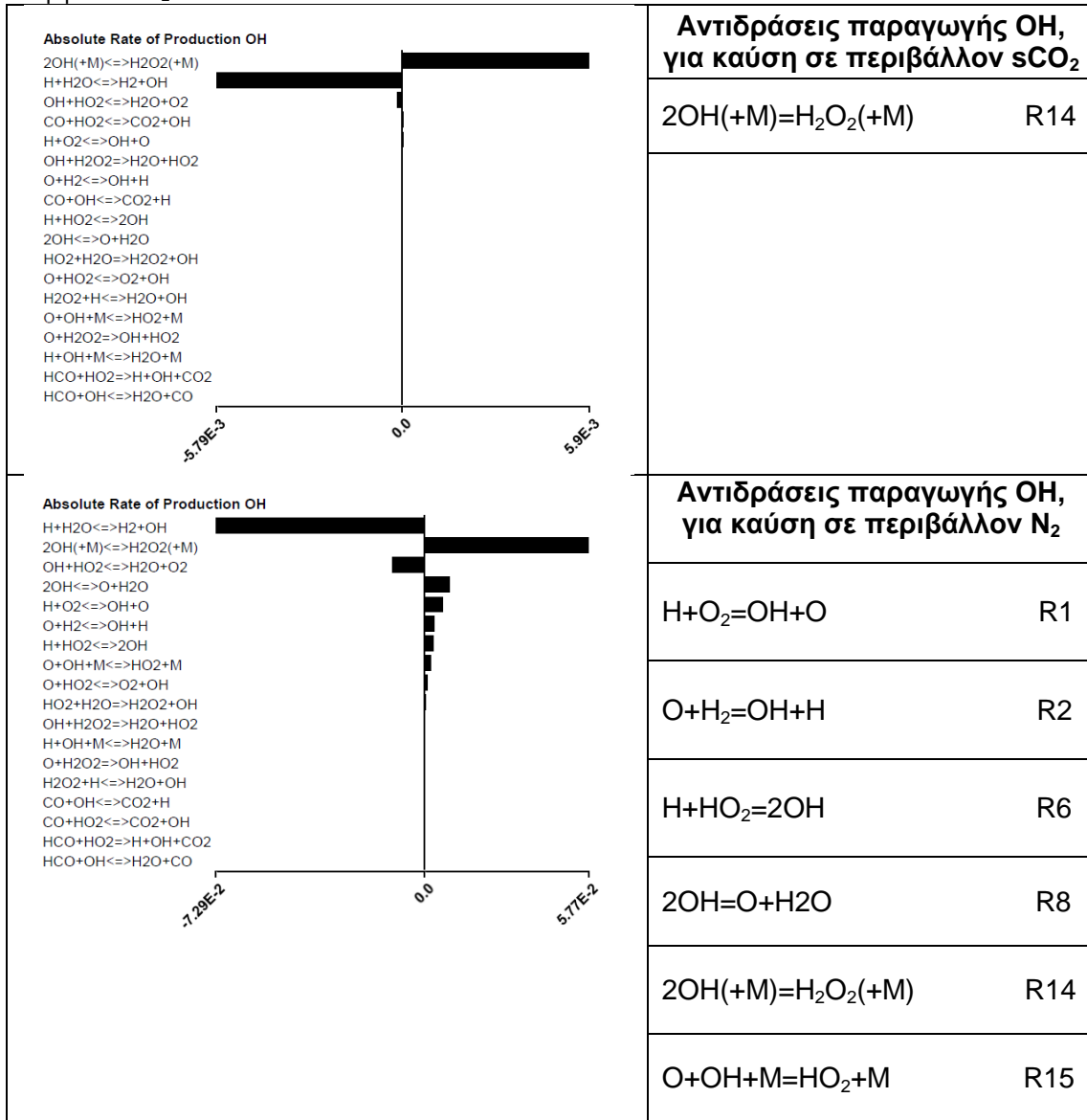
Πίνακας 51. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, Tu=750 K: Ρυθμοί κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το H₂ στο πρόβλημα φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

<p>Absolute Rate of Production H2</p>	<p>Αντιδράσεις κατανάλωσης H₂, για καύση σε συνθήκες sCO₂</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>O+H₂=OH+H</td> <td>R2</td> </tr> <tr> <td>CO+H₂O=CO₂+H₂</td> <td>R22</td> </tr> <tr> <td>H+H₂O=H₂+OH</td> <td>R29</td> </tr> <tr> <td>H₂O₂+H=H₂+HO₂</td> <td>R31</td> </tr> </tbody> </table>	O+H ₂ =OH+H	R2	CO+H ₂ O=CO ₂ +H ₂	R22	H+H ₂ O=H ₂ +OH	R29	H ₂ O ₂ +H=H ₂ +HO ₂	R31
O+H ₂ =OH+H	R2								
CO+H ₂ O=CO ₂ +H ₂	R22								
H+H ₂ O=H ₂ +OH	R29								
H ₂ O ₂ +H=H ₂ +HO ₂	R31								
<p>Absolute Rate of Production H2</p>	<p>Αντιδράσεις κατανάλωσης H₂, για καύση σε περιβάλλον N₂</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>O+H₂=OH+H</td> <td>R2</td> </tr> <tr> <td>H+H₂O=H₂+OH</td> <td>R29</td> </tr> <tr> <td>H₂O₂+H=H₂+HO₂</td> <td>R31</td> </tr> </tbody> </table>	O+H ₂ =OH+H	R2	H+H ₂ O=H ₂ +OH	R29	H ₂ O ₂ +H=H ₂ +HO ₂	R31		
O+H ₂ =OH+H	R2								
H+H ₂ O=H ₂ +OH	R29								
H ₂ O ₂ +H=H ₂ +HO ₂	R31								

Ο ρυθμός κατανάλωσης του υδρογόνου είναι αρκετά υψηλότερος στην περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂, με κύρια αντίδραση την R29 και την παρουσία της ρίζας του υδροξυλίου (OH). Άλλα βασικά στοιχεία είναι η ρίζα HO₂ και το μονοατομικό οξυγόνο (O), ενώ για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ συμμετέχει και το ίδιο εργαζόμενο μέσο με την αντίδραση R22. Η αντίδραση αυτή (R22) στην ουσία επιβραδύνει το φαινόμενο, καθώς το CO₂ αντιδράει με το καύσιμο (H₂) ελαττώνοντας με αυτό τον τρόπο την παραγωγή ριζών OH και την κατ' επέκταση γρήγορη εξέλιξη του φαινομένου.

Στον Πίνακα 52 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής OH.

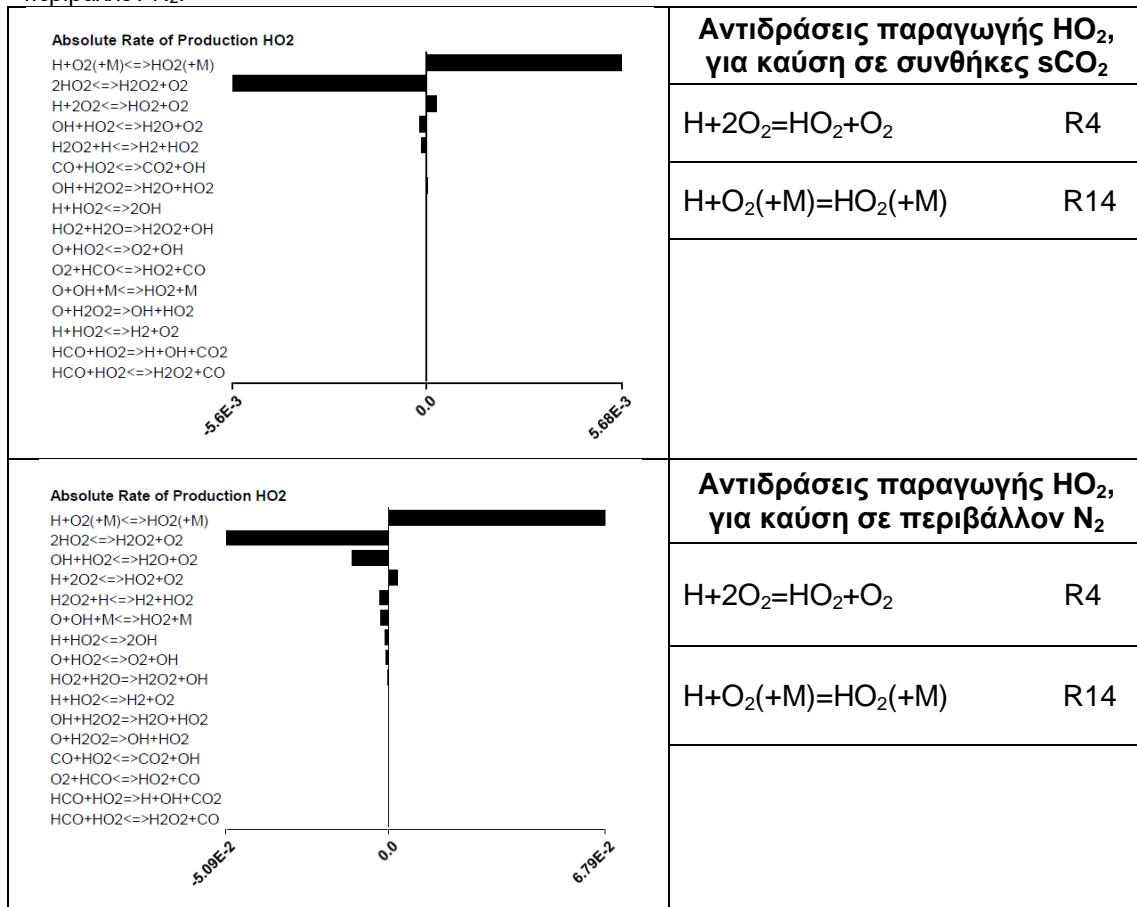
Πίνακας 52. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, T_u=750 K: Ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για τη ρίζα OH στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.



Ο ρυθμός παραγωγής OH είναι μια τάξη μεγαλύτερος για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂ με κυρίαρχη αντίδραση την R14 και σημαντική χημική ένωση το H₂O₂, το οποίο παράγεται από το HO₂.

Στη συνέχεια στον Πίνακα 53 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του HO₂.

Πίνακας 53. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, T_u=750 K: Ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το HO₂ στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.



Παρατηρώ ότι ο ρυθμός παραγωγής του HO₂ στην περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂ είναι υψηλότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο ρυθμό παραγωγής για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO₂. Η βασικότερη αντίδραση είναι η R14 και σημαντικότερο στοιχείο το μονοατομικό υδρογόνο (H), το οποίο θα παράξει HO₂ και αυτό με τη σειρά του μέσω της αντίδρασης R13 → 2HO₂=H₂O₂+O₂ θα μας δώσει H₂O₂.

Παρακάτω φαίνεται ο ρυθμός παραγωγής του H.

Πίνακας 54. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, T_u=750 K: Ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το H στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

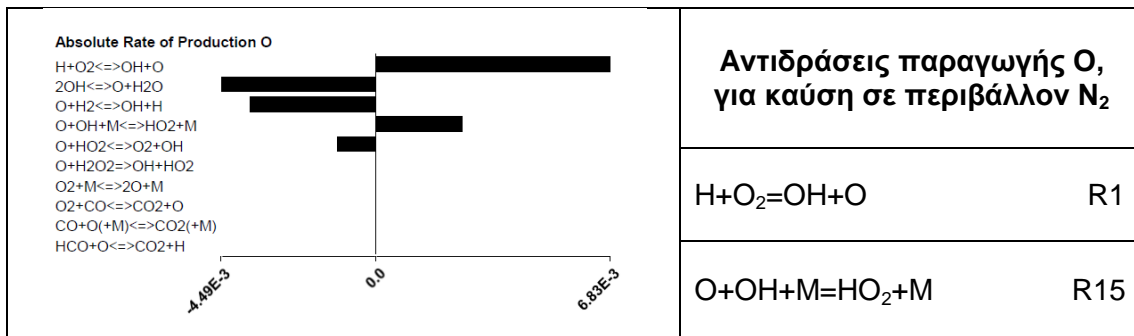
<p>Absolute Rate of Production H</p> <p>H+H2O<=>H2+OH H+O2(+M)<=>HO2(+M) H+2O2<=>HO2+O2 H2O2+H<=>H2+HO2 H+O2<=>OH+O O+H2<=>OH+H CO+OH<=>CO2+H H+HO2<=>2OH HCO+M<=>CO+H+M H2O2+H<=>H2O+OH H+HO2<=>H2+O2 H+OH+M<=>H2O+M HCO+HO2=>H+OH+CO2 H2+M<=>2H+M HCO+H<=>H2+CO HCO+O<=>CO2+H</p>	<p>Αντιδράσεις παραγωγής H, για καύση σε συνθήκες sCO₂</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>H+H₂O=H₂+OH</td> <td>R29</td> </tr> <tr> <td>H₂O₂+H=H₂+HO₂</td> <td>R31</td> </tr> </tbody> </table>	H+H ₂ O=H ₂ +OH	R29	H ₂ O ₂ +H=H ₂ +HO ₂	R31		
H+H ₂ O=H ₂ +OH	R29						
H ₂ O ₂ +H=H ₂ +HO ₂	R31						
<p>Absolute Rate of Production H</p> <p>H+H2O<=>H2+OH H+O2(+M)<=>HO2(+M) H+O2<=>OH+O O+H2<=>OH+H H+2O2<=>HO2+O2 H2O2+H<=>H2+HO2 H+HO2<=>2OH H+HO2<=>H2+O2 H+OH+M<=>H2O+M H2O2+H<=>H2O+OH H2+M<=>2H+M CO+OH<=>CO2+H HCO+M<=>CO+H+M HCO+HO2=>H+OH+CO2 HCO+H<=>H2+CO HCO+O<=>CO2+H</p>	<p>Αντιδράσεις παραγωγής H, για καύση σε περιβάλλον N₂</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>O+H₂=OH+H</td> <td>R2</td> </tr> <tr> <td>H+H₂O=H₂+OH</td> <td>R29</td> </tr> <tr> <td>H₂O₂+H=H₂+HO₂</td> <td>R31</td> </tr> </tbody> </table>	O+H ₂ =OH+H	R2	H+H ₂ O=H ₂ +OH	R29	H ₂ O ₂ +H=H ₂ +HO ₂	R31
O+H ₂ =OH+H	R2						
H+H ₂ O=H ₂ +OH	R29						
H ₂ O ₂ +H=H ₂ +HO ₂	R31						

Ο συνολικός ρυθμός παραγωγής του H είναι υψηλότερος στην περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂. Μέσω της αντίδρασης R29, το OH αποτελεί το σημαντικότερο στοιχείο για την παραγωγή H και συνεπώς ο αυξημένος ρυθμός παραγωγής του, για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂, οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή H και συνεπώς μέσω της R14 υψηλότερη παραγωγή HO₂.

Τέλος, παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του O στον Πίνακα 55.

Πίνακας 55. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, T_u=750 K: Ρυθμοί παραγωγής των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το O στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

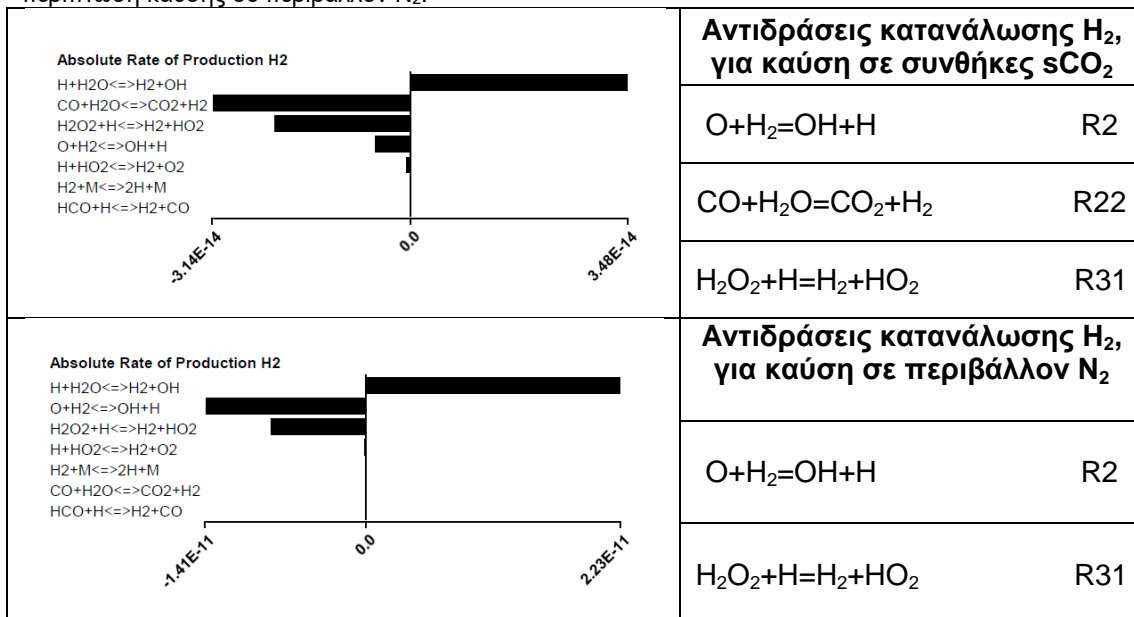
<p>Absolute Rate of Production O</p> <p>H+O2<=>OH+O O+H2<=>OH+H 2OH<=>O+H2O O+HO2<=>O2+OH O+OH+M<=>HO2+M O+H2O2=>OH+HO2 O2+CO<=>CO2+O CO+O(+M)<=>CO2(+M) O2+M<=>2O+M HCO+O<=>CO2+H</p>	<p>Αντιδράσεις παραγωγής O, για καύση σε συνθήκες sCO₂</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>H+O₂=OH+O</td> <td>R1</td> </tr> <tr> <td>O+OH+M=HO₂+M</td> <td>R15</td> </tr> </tbody> </table>	H+O ₂ =OH+O	R1	O+OH+M=HO ₂ +M	R15
H+O ₂ =OH+O	R1				
O+OH+M=HO ₂ +M	R15				



Ο ρυθμός παραγωγής O στην περίπτωση της καύσης σε περιβάλλον N₂ είναι σχεδόν δύο τάξεις μεγαλύτερος σε σχέση με την περίπτωση της καύσης σε συνθήκες sCO₂. Οι βασικότερες αντιδράσεις παραγωγής μονοατομικού οξυγόνου (O) είναι οι R1, R15. Βασικά στοιχεία για την παραγωγή του O είναι το H και η ρίζα HO₂, οι οποίες παρουσιάζουν ρυθμό παραγωγής αρκετά υψηλότερο για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται στον Πίνακα 56 η κατανάλωση του καυσίμου H₂, κατά την ολοκλήρωση του φαινομένου της καύσης όταν πια έχει επέλθει η αδιαβατική θερμοκρασία της φλόγας στην απόσταση του αντιδραστήρα $x=1$ cm.

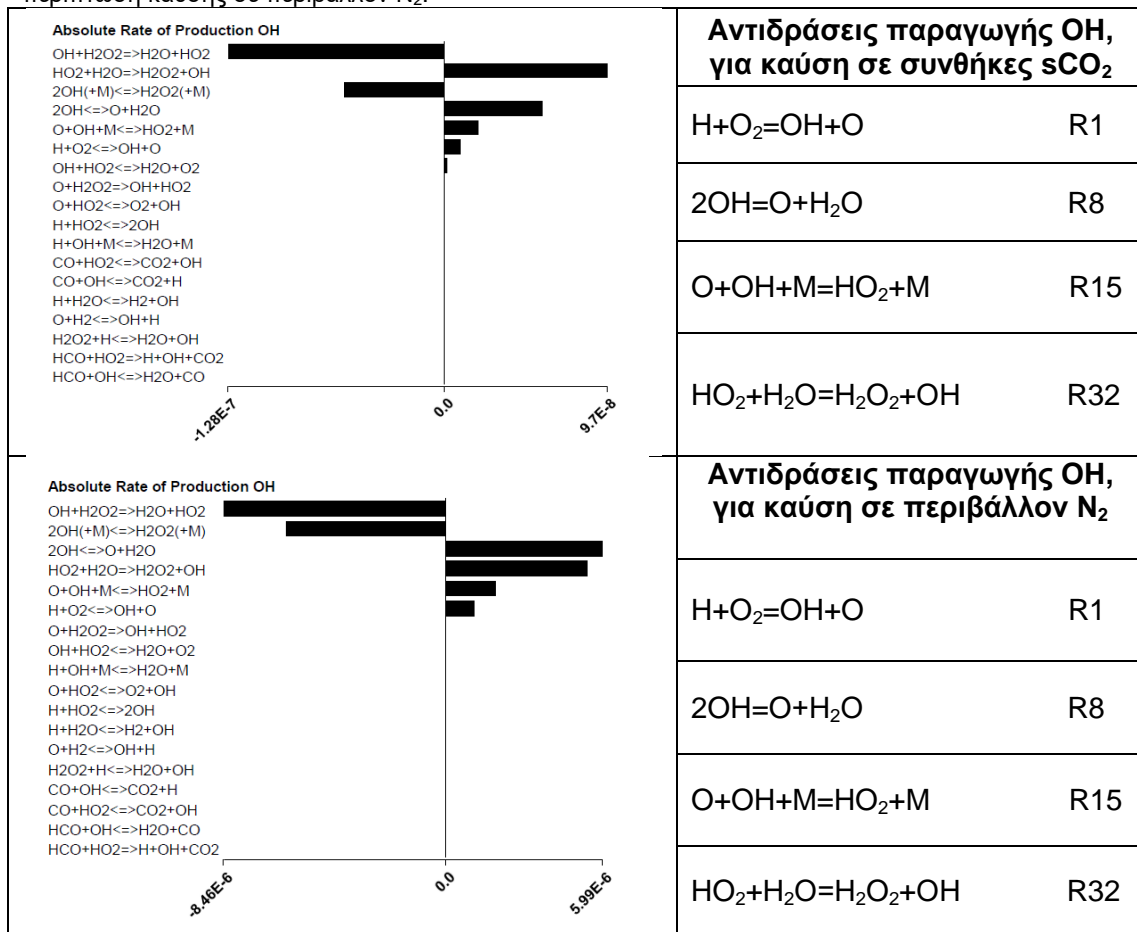
Πίνακας 56. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T_u=750$ K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το H₂ για το πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.



Παρατηρείται, ότι και στις δύο περιπτώσεις οι ρυθμοί κατανάλωσης H₂ είναι πολύ αργοί το οποίο σημαίνει ότι το φαινόμενο έχει ολοκληρωθεί. Στην περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO₂, οι βασικότερες αντιδράσεις είναι οι R22 και R31 με βασικότερες ενώσεις το ίδιο το εργαζόμενο μέσο και το HO₂, ενώ, στην περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂, οι βασικότερες αντιδράσεις είναι οι R2 και R31 με βασικότερες ενώσεις το O και το HO₂.

Στον Πίνακα 57 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του OH.

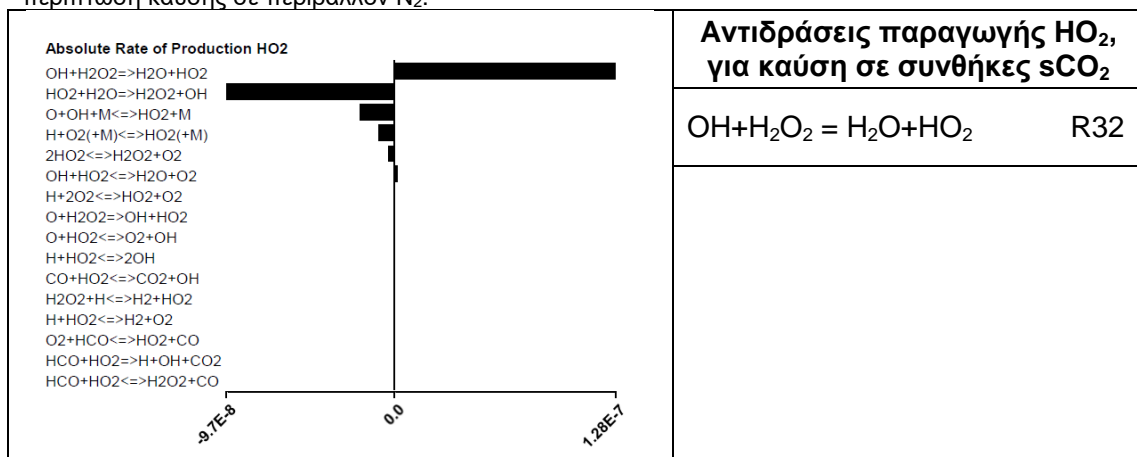
Πίνακας 57. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, T_u=750 K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το OH στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

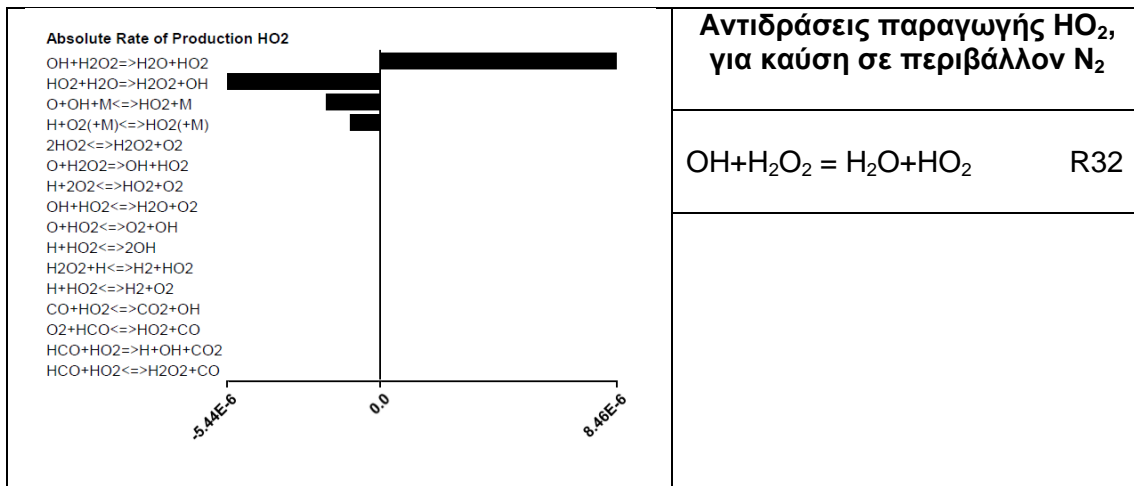


Ο ρυθμός παραγωγής του OH στην περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂ είναι υψηλότερος σε σχέση με την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO₂. Οι βασικότερες αντιδράσεις είναι οι R1, R8, R15 και R32.

Περαιτέρω, στον Πίνακα 58 φαίνεται ο ρυθμός παραγωγής του HO₂.

Πίνακας 58. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, T_u=750 K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το HO₂ στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

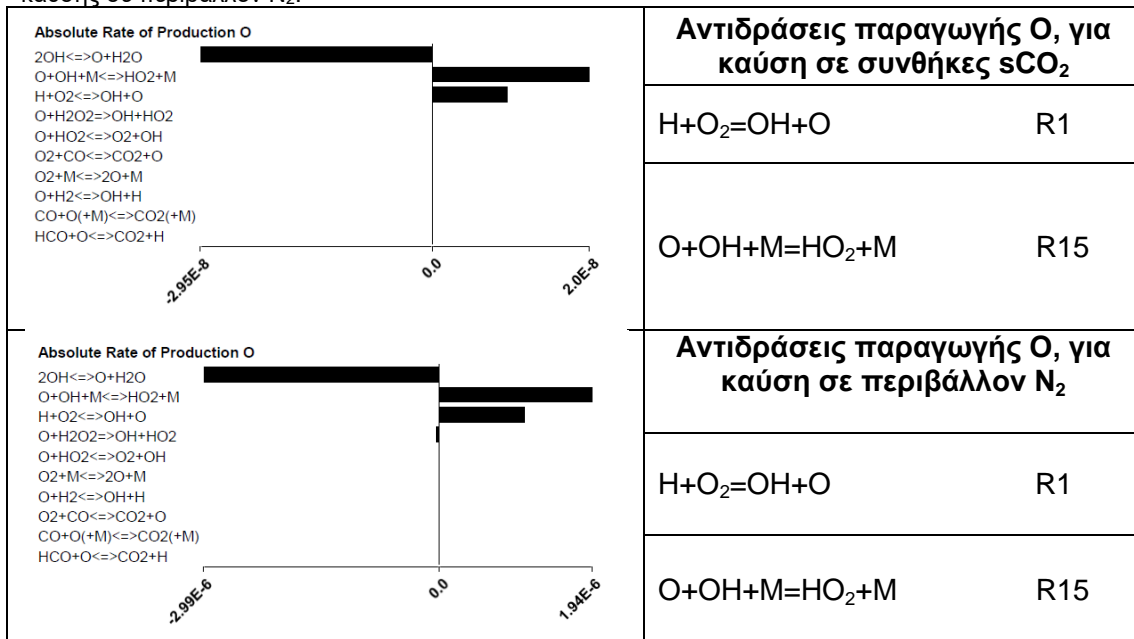




Η παραγωγή του HO₂, γίνεται εξ ολοκλήρου από την αντίδραση R32, με υψηλότερο ρυθμό παραγωγής στην περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂ της τάξης του 34% σε σχέση με την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂. Η βασικότερη χημική ένωση που οδηγεί στην παραγωγή του HO₂ είναι η χημική ένωση H₂O₂.

Τέλος, στον Πίνακα 59 φαίνεται ο ρυθμός παραγωγής του O.

Πίνακας 59. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, T_u=750 K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το O στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.



Οι βασικότερες αντιδράσεις παραγωγής O είναι οι R1 και R15, όπου στην περίπτωση της καύσης σε περιβάλλον N₂ ο ρυθμός παραγωγής είναι σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO₂.

Η δεύτερη περίπτωση που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία για το πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης, αφορά σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, και T_u=1600 K.

Αρχικά, παρουσιάζονται οι ρυθμοί παραγωγής των σημαντικών χημικών ενώσεων σε με μια ενδιάμεση απόσταση x του αντιδραστήρα. Η θέση αυτή επιλέχθηκε για $x=5 \cdot 10^{-3}$ cm.

Ο ρυθμός κατανάλωσης του H_2 , στη θέση αυτή φαίνεται στον Πίνακα 60.

Πίνακας 60. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T_u=1600$ K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το H_2 στο πρόβλημα φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO_2 και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 .

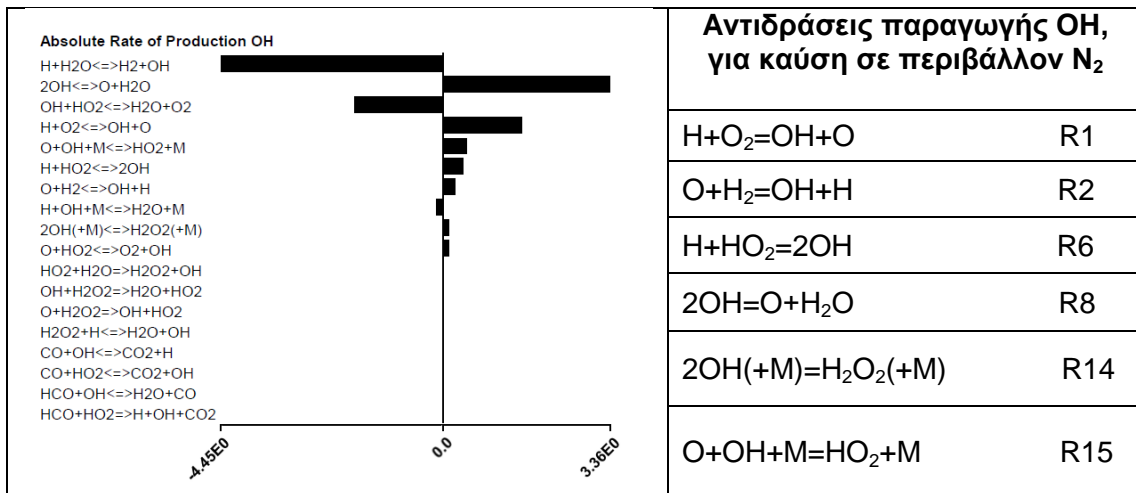
<p>Absolute Rate of Production H_2</p>	<p>Αντιδράσεις κατανάλωσης H_2, για καύση σε συνθήκες sCO_2</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>$O+H_2=OH+H$</td> <td>R2</td> </tr> <tr> <td>$CO+H_2O=CO_2+H_2$</td> <td>R22</td> </tr> <tr> <td>$H+H_2O=H_2+OH$</td> <td>R29</td> </tr> </tbody> </table>	$O+H_2=OH+H$	R2	$CO+H_2O=CO_2+H_2$	R22	$H+H_2O=H_2+OH$	R29
$O+H_2=OH+H$	R2						
$CO+H_2O=CO_2+H_2$	R22						
$H+H_2O=H_2+OH$	R29						
<p>Absolute Rate of Production H_2</p>	<p>Αντιδράσεις κατανάλωσης H_2, για καύση σε περιβάλλον N_2</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>$O+H_2=OH+H$</td> <td>R2</td> </tr> <tr> <td>$H+H_2O=H_2+OH$</td> <td>R29</td> </tr> </tbody> </table>	$O+H_2=OH+H$	R2	$H+H_2O=H_2+OH$	R29		
$O+H_2=OH+H$	R2						
$H+H_2O=H_2+OH$	R29						

Οι βασικότερες αντιδράσεις κατανάλωσης H_2 , είναι οι R2 και R29 για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 και επιπλέον η R22 στην περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO_2 . Όπως παρατηρήθηκε και στην προηγούμενη περίπτωση ($\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T_{un}=750$ K) η αντίδραση R22 επιβραδύνει το φαινόμενο. Οι σημαντικότερες χημικές ενώσεις που οδηγούν στην κατανάλωση του καυσίμου είναι για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 το OH και το O, ενώ για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO_2 το O, OH και το ίδιο το εργαζόμενο μέσο (CO_2).

Στον Πίνακα 61 φαίνεται ο ρυθμός παραγωγής του OH.

Πίνακας 61. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T_u=1600$ K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το OH στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO_2 και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 .

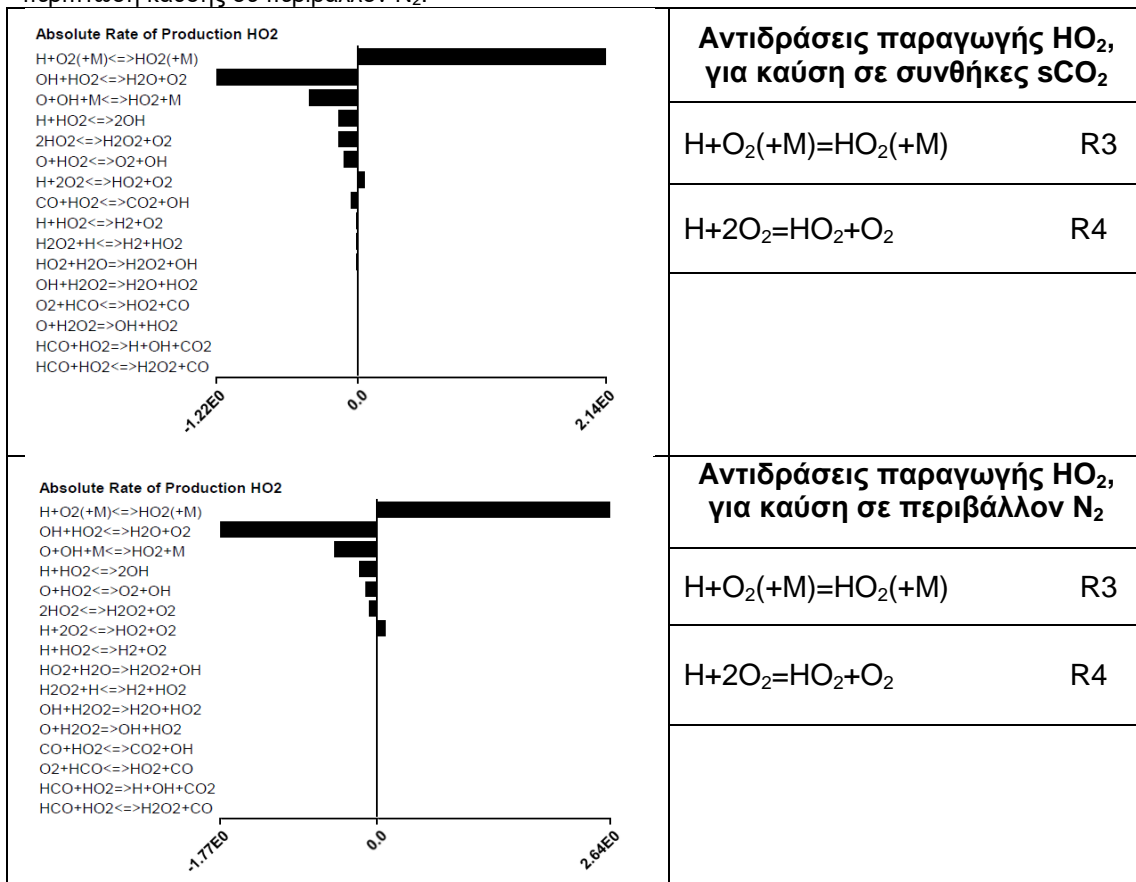
<p>Absolute Rate of Production OH</p>	<p>Αντιδράσεις παραγωγής OH, για καύση σε συνθήκες sCO_2</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>$H+O_2=OH+O$</td> <td>R1</td> </tr> <tr> <td>$O+H_2=OH+H$</td> <td>R2</td> </tr> <tr> <td>$H+HO_2=2OH$</td> <td>R6</td> </tr> <tr> <td>$2OH=O+H_2O$</td> <td>R8</td> </tr> <tr> <td>$2OH(+M)=H_2O_2(+M)$</td> <td>R14</td> </tr> <tr> <td>$O+OH+M=HO_2+M$</td> <td>R15</td> </tr> </tbody> </table>	$H+O_2=OH+O$	R1	$O+H_2=OH+H$	R2	$H+HO_2=2OH$	R6	$2OH=O+H_2O$	R8	$2OH(+M)=H_2O_2(+M)$	R14	$O+OH+M=HO_2+M$	R15
$H+O_2=OH+O$	R1												
$O+H_2=OH+H$	R2												
$H+HO_2=2OH$	R6												
$2OH=O+H_2O$	R8												
$2OH(+M)=H_2O_2(+M)$	R14												
$O+OH+M=HO_2+M$	R15												



Οι βασικότερες αντιδράσεις παραγωγής OH είναι οι R1, R6, R8 και R15, με σημαντικότερα στοιχεία τα O, H και HO₂. Η αντίδραση R8 παράγει 38% περισσότερο OH για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂ σε σχέση με την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂.

Έπειτα, στον Πίνακα 62 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του HO₂.

Πίνακας 62. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, T_u=1600 K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το HO₂ στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.



Η βασικότερη αντίδραση παραγωγής HO₂ είναι η R3, χωρίς ωστόσο να υπάρχει μεγάλη διαφορά στον ρυθμό παραγωγής για τα δύο εργαζόμενα μέσα.

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 63, παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του H.

Πίνακας 63. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, Tu=1600 K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το H στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

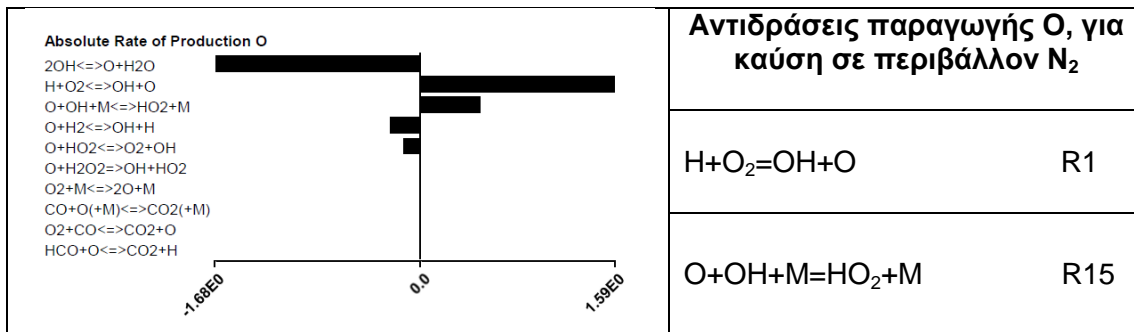
<p>Absolute Rate of Production H</p> <p>H+H₂O<=>H₂+OH H+O₂(+M)<=>HO₂(+M) H+O₂<=>OH+O O+H₂<=>OH+H H+HO₂<=>2OH H+OH+M<=>H₂O+M H+2O₂<=>HO₂+O₂ CO+OH<=>CO₂+H H+HO₂<=>H₂+O₂ H₂O₂+H<=>H₂+HO₂ HCO+M<=>CO+H+M H₂+M<=>2H+M H₂O₂+H<=>H₂O+OH HCO+HO₂>=H+OH+CO₂ HCO+O<=>CO₂+H HCO+H<=>H₂+CO</p>	<p>Αντιδράσεις παραγωγής H, για καύση σε συνθήκες sCO₂</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>O+H₂=OH+H</td> <td>R2</td> </tr> <tr> <td>H+H₂O=H₂+OH</td> <td>R29</td> </tr> </tbody> </table>	O+H ₂ =OH+H	R2	H+H ₂ O=H ₂ +OH	R29
O+H ₂ =OH+H	R2				
H+H ₂ O=H ₂ +OH	R29				
<p>Absolute Rate of Production H</p> <p>H+H₂O<=>H₂+OH H+O₂(+M)<=>HO₂(+M) H+O₂<=>OH+O O+H₂<=>OH+H H+HO₂<=>2OH H+OH+M<=>H₂O+M H+2O₂<=>HO₂+O₂ H+HO₂<=>H₂+O₂ H₂O₂+H<=>H₂+HO₂ H₂+M<=>2H+M H₂O₂+H<=>H₂O+OH CO+OH<=>CO₂+H HCO+M<=>CO+H+M HCO+HO₂>=H+OH+CO₂ HCO+H<=>H₂+CO HCO+O<=>CO₂+H</p>	<p>Αντιδράσεις παραγωγής H, για καύση σε περιβάλλον N₂</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>O+H₂=OH+H</td> <td>R2</td> </tr> <tr> <td>H+H₂O=H₂+OH</td> <td>R29</td> </tr> </tbody> </table>	O+H ₂ =OH+H	R2	H+H ₂ O=H ₂ +OH	R29
O+H ₂ =OH+H	R2				
H+H ₂ O=H ₂ +OH	R29				

Οι βασικότερες αντιδράσεις παραγωγής H είναι οι R2 και R29, όπου στην περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂ η παραγωγή είναι περίπου 22% υψηλότερη απ'ότι στην περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO₂. Σημαντικό στοιχείο είναι η ρίζα OH, όπου για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον αζώτου είναι μεγαλύτερη (βλ. Πίνακα 61).

Τέλος, ο ρυθμός παραγωγής του O παρουσιάζεται στον Πίνακα 64.

Πίνακας 64. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, Tu=1600 K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το O στο πρόβλημα φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον CO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

<p>Absolute Rate of Production O</p> <p>2OH<=>O+H₂O H+O₂<=>OH+O O+OH+M<=>HO₂+M O+H₂<=>OH+H O+HO₂<=>O₂+OH CO+O(+M)<=>CO₂(+M) O₂+CO<=>CO₂+O O+H₂O₂>=OH+HO₂ O₂+M<=>2O+M HCO+O<=>CO₂+H</p>	<p>Αντιδράσεις παραγωγής O, για καύση σε συνθήκες sCO₂</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>H+O₂=OH+O</td> <td>R1</td> </tr> <tr> <td>O+OH+M=HO₂+M</td> <td>R15</td> </tr> </tbody> </table>	H+O ₂ =OH+O	R1	O+OH+M=HO ₂ +M	R15
H+O ₂ =OH+O	R1				
O+OH+M=HO ₂ +M	R15				

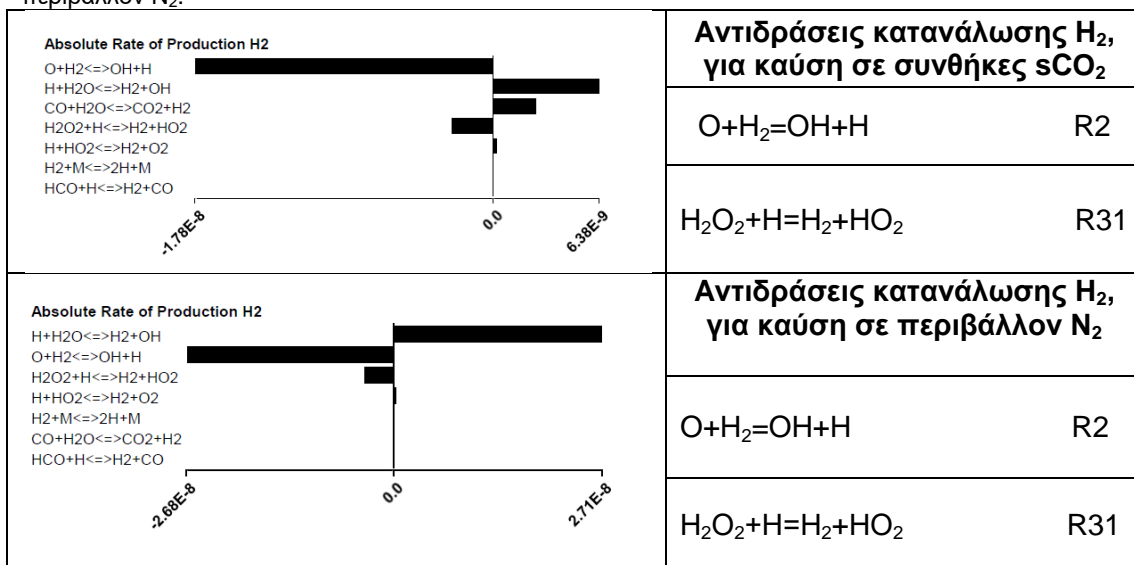


Οι βασικότερες αντιδράσεις παραγωγής O, είναι οι R1 και R15 χωρίς να υπάρχει μεγάλη διαφορά ανάμεσα για τα δύο εργαζόμενα μέσα.

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η κατανάλωση του καυσίμου H₂, κατά την ολοκλήρωση του φαινομένου της καύσης όταν πια έχει επέλθει η αδιαβατική θερμοκρασία της φλόγας στην απόσταση του αντιδραστήρα $x=0.01$ cm.

Ο ρυθμός κατανάλωσης του H₂, στη θέση αυτή φαίνεται στον Πίνακα 65.

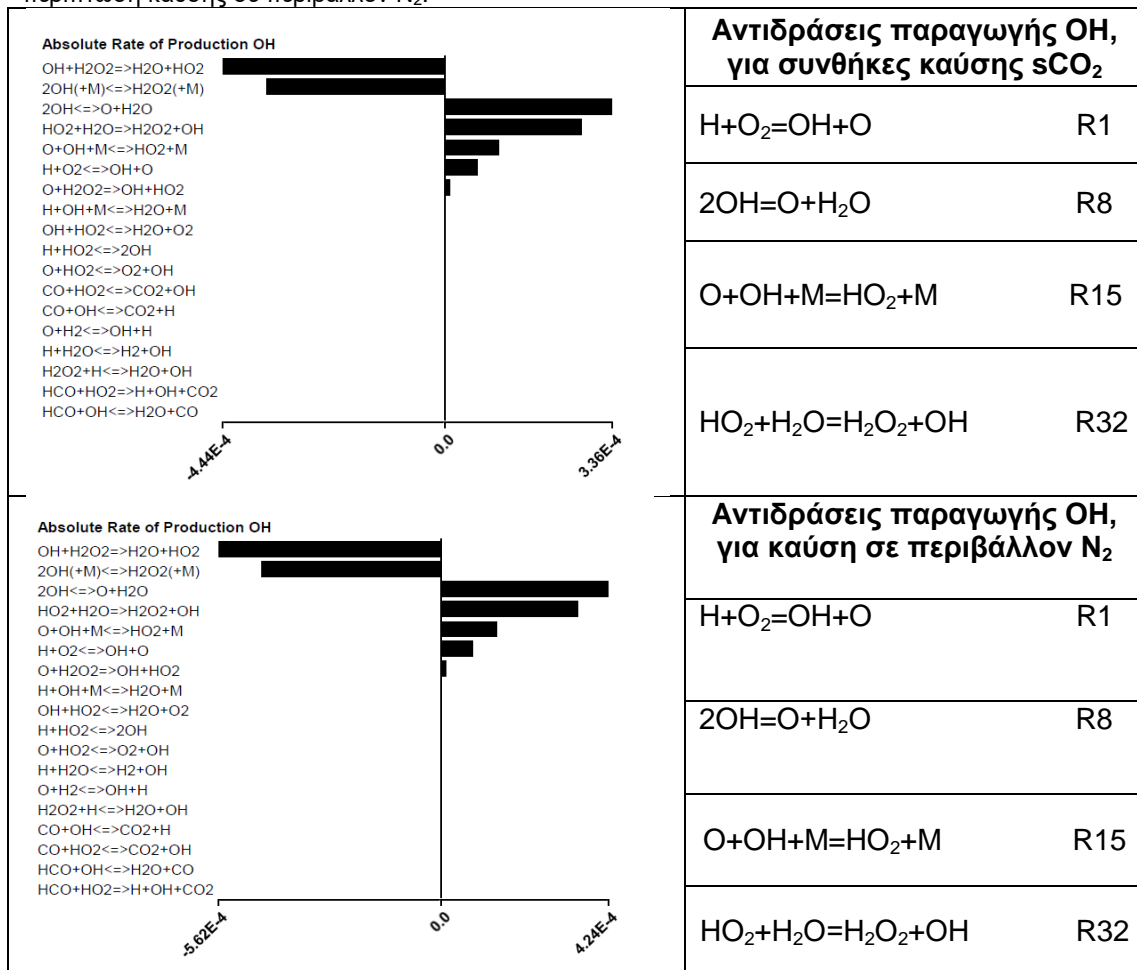
Πίνακας 65. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T_u=1600$ K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το H₂ στο πρόβλημα φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.



Παρατηρείται ότι ο ρυθμός κατανάλωσης του H₂ και για τα δύο εργαζόμενα μέσα είναι αρκετά αργός, με κυριότερες αντιδράσεις τις R2 και R31 και βασικότερα στοιχεία το O και HO₂.

Στον Πίνακα 66 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του OH.

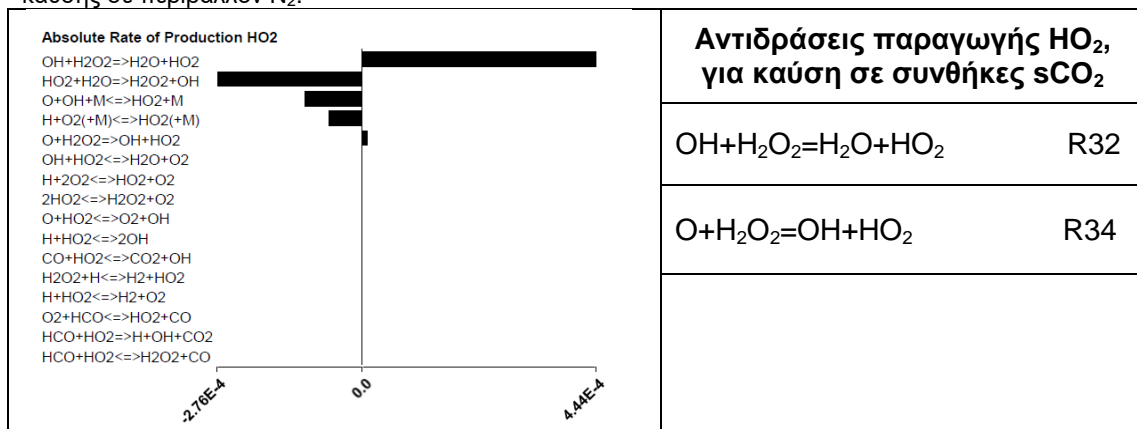
Πίνακας 66. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T_u=1600$ K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το OH στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO_2 και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 .

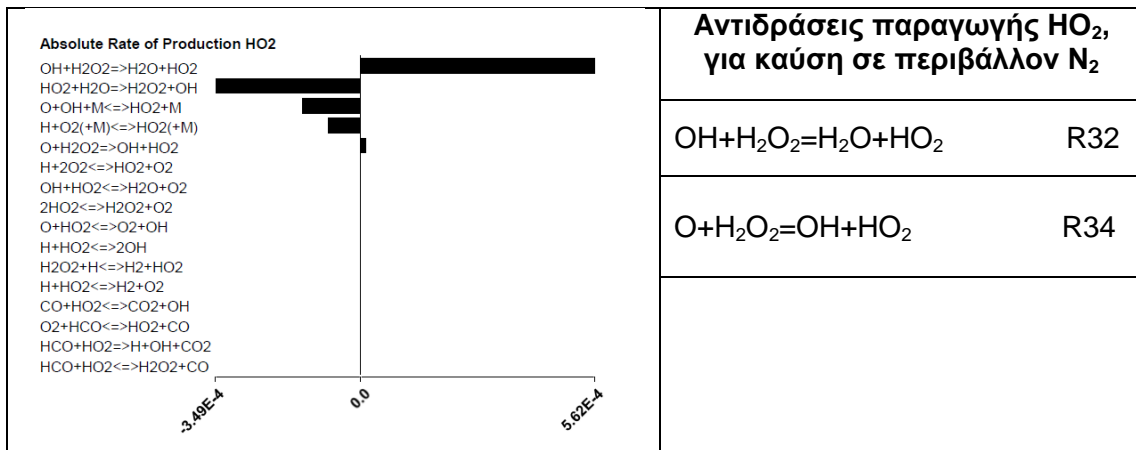


Οι βασικότερες αντιδράσεις παραγωγής OH είναι οι R1, R8, R15 και R32. Η R8 έχει υψηλότερη παραγωγή OH κατά 20% στην περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 . Σημαντικότερα στοιχεία είναι τα O, HO_2 και H.

Περαιτέρω, ο ρυθμός παραγωγής του HO_2 παρουσιάζεται στον Πίνακα 67.

Πίνακας 67. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T_u=1600$ K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το HO_2 στο πρόβλημα φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO_2 και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 .

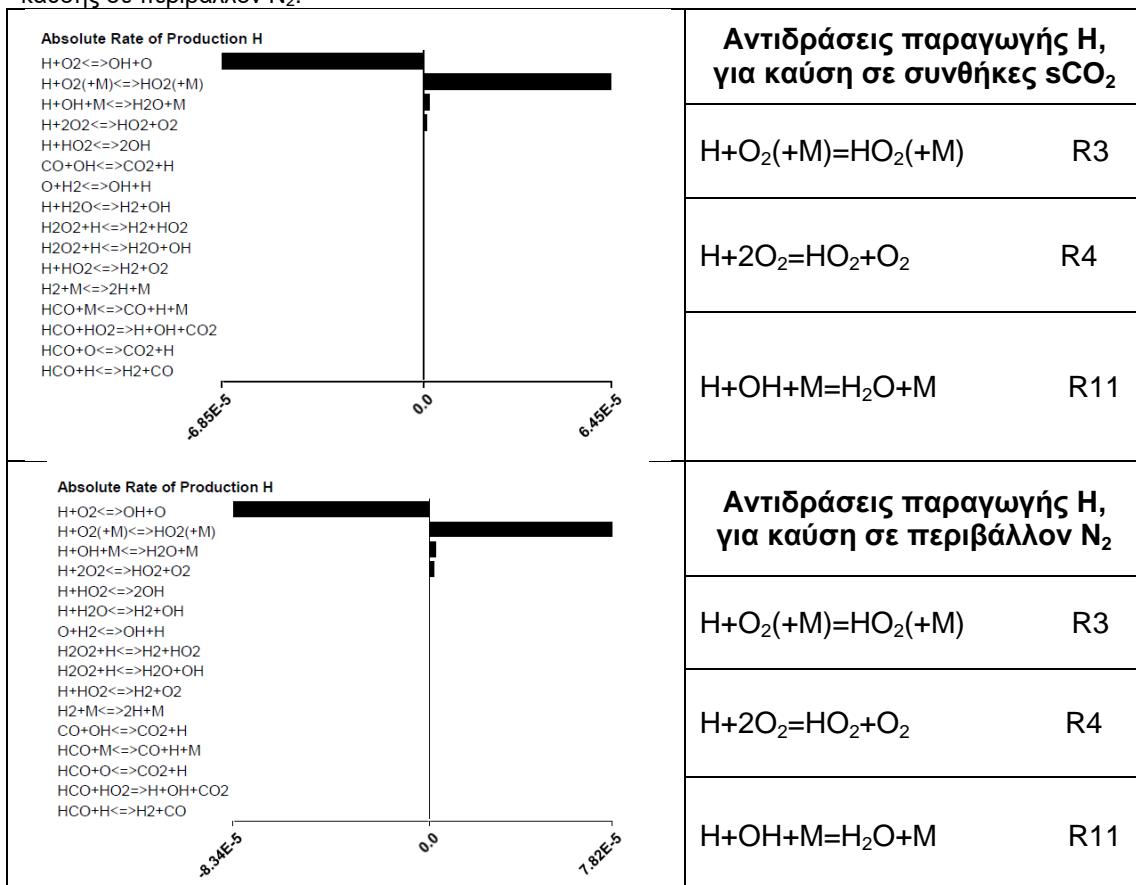




Οι βασικότερες αντιδράσεις παραγωγής HO₂, είναι οι R32 και R34, με την R32 να έχει υψηλότερη παραγωγή HO₂ της τάξης του 21% για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

Στυ συνέχεια, στον Πίνακα 68, παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του H.

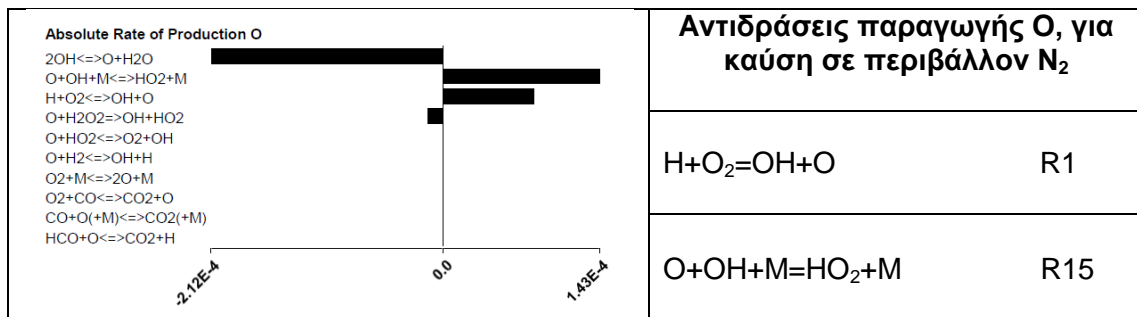
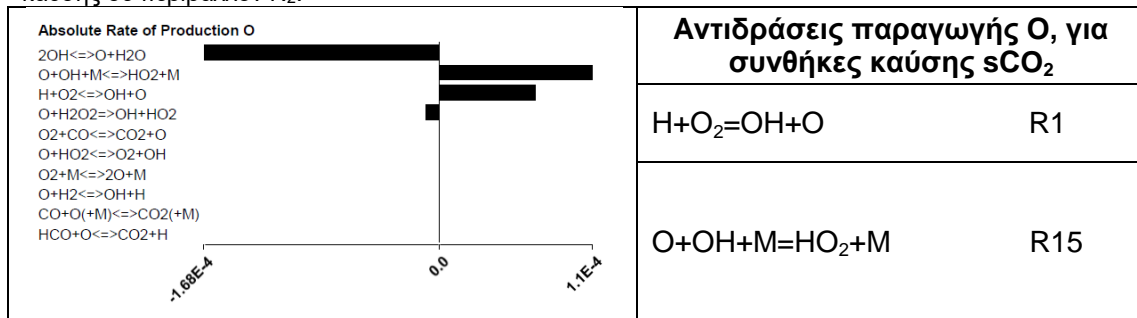
Πίνακας 68. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=0.5, P=220 atm, Tu=1600 K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το H στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.



Η βασικότερη αντίδραση παραγωγής H είναι η R3 και σημαντικότερη ρίζα το HO₂. Η παραγωγή H είναι υψηλότερη της τάξης του 18% στην περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

Τέλος, στον Πίνακα 69 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του O.

Πίνακας 69. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=0.5$, $P=220$ atm, $T_u=1600$ K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το O στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO_2 και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 .



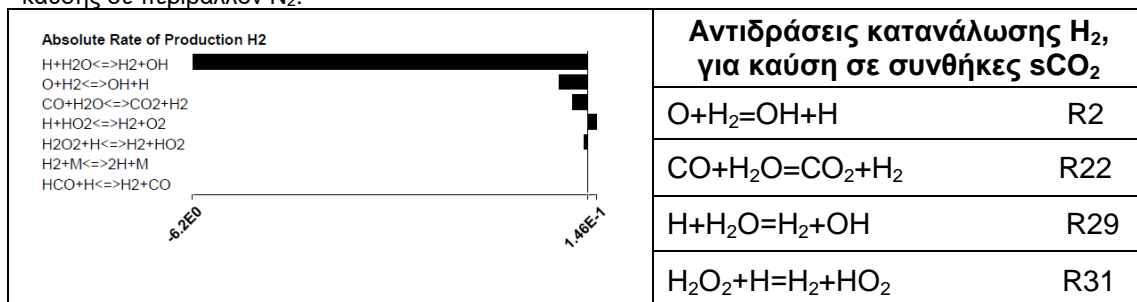
Οι βασικότερες αντιδράσεις παραγωγής O είναι οι R1 και R15, χωρίς να υπάρχει μεγάλη διαφορά στον ρυθμό παραγωγής για τα δύο εργαζόμενα μέσα.

Η τρίτη και τελευταία περίπτωση που μελετήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας για το πρόβλημα της στρωτής φλόγας προανάμιξης, αφορά σε συνθήκες $\phi=2.0$, $P=220$ atm, και $T_u=1600$ K.

Αρχικά, ξεκινάμε με μια ενδιάμεση απόσταση x του αντιδραστήρα. Η θέση αυτή επιλέχθηκε για $x=2.5 \cdot 10^{-3}$ cm.

Ο ρυθμός κατανάλωσης του H_2 , στη θέση αυτή, παρουσιάζεται στον Πίνακα 70.

Πίνακας 70. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=2.0$, $P=220$ atm, $T_u=1600$ K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το H_2 στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO_2 και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 .



Absolute Rate of Production H2	Αντιδράσεις κατανάλωσης H ₂ , για καύση σε περιβάλλον N ₂
$H+H_2O \rightleftharpoons H_2+OH$ $O+H_2 \rightleftharpoons OH+H$ $H+HO_2 \rightleftharpoons H_2+O_2$ $H_2+M \rightleftharpoons 2H+M$ $H_2O_2+H \rightleftharpoons H_2+HO_2$ $HCO+H \rightleftharpoons H_2+CO$ $CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$	$O+H_2=OH+H$ R2 $H+H_2O=H_2+OH$ R29

Οι βασικότερες αντιδράσεις κατανάλωσης H₂, είναι οι R2 και R29 για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂, ενώ για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO₂ συμμετέχουν επιπλέον οι R22 και R31 με χαμηλούς ρυθμούς κατανάλωσης. Τα σημαντικότερα στοιχεία κατανάλωσης H₂, είναι το OH και το O. Όπως παρατηρήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις της στρωτής ταχύτητας φλόγας που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, για την περίπτωση της καύσης σε συνθήκες sCO₂, η παρουσία του CO₂ επιβραδύνει το φαινόμενο, καθώς αντιδρά με το καύσιμο μέσω της αντίδρασης R22. Η συγκεκριμένη αντίδραση, όντας αργή, δεν επιτρέπει την γρήγορη δημιουργία ελευθέρων ριζών με αποτέλεσμα η τιμή της στρωτής ταχύτητας φλόγας να προκύπτει σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη για την περίπτωση της καύσης σε περιβάλλον N₂.

Στον Πίνακα 71 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του OH.

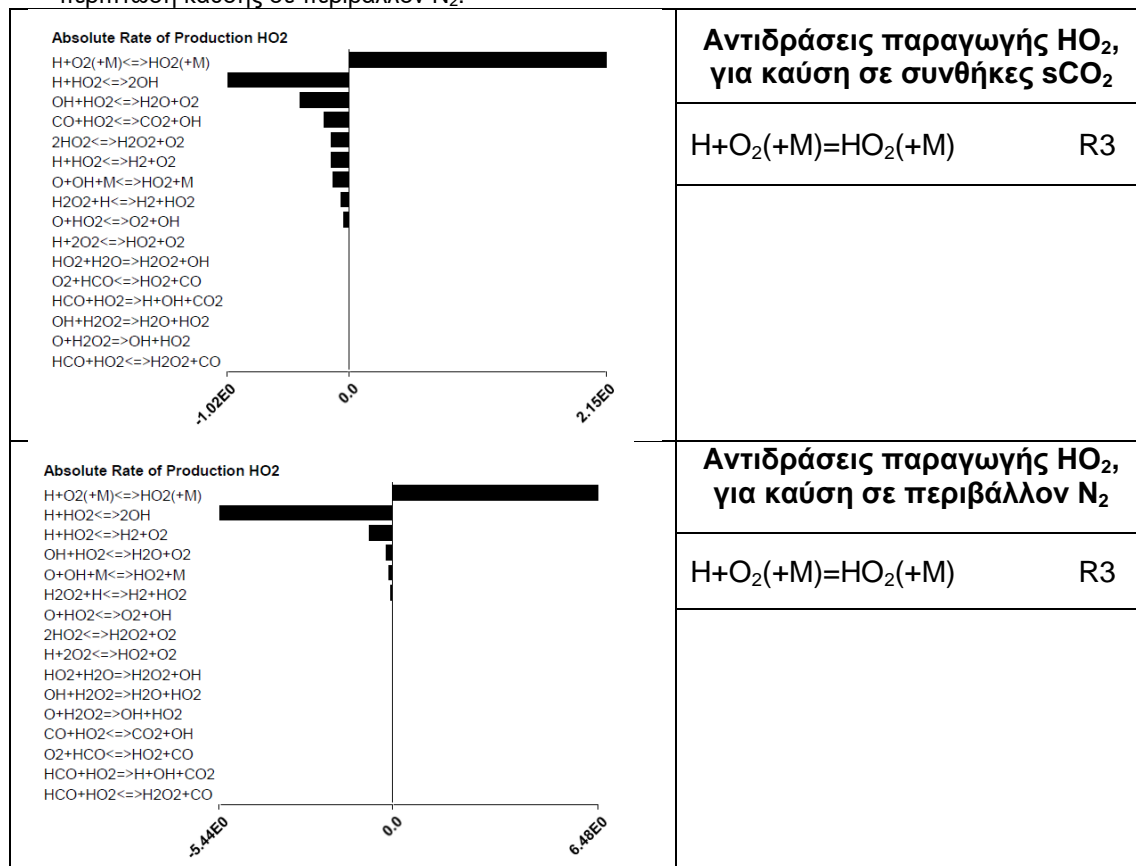
Πίνακας 71. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=2.0, P=220 atm, T_u=1600 K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το OH στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

Absolute Rate of Production OH	Αντιδράσεις παραγωγής OH, για καύση σε συνθήκες sCO ₂
$H+H_2O \rightleftharpoons H_2+OH$ $H+HO_2 \rightleftharpoons 2OH$ $CO+OH \rightleftharpoons CO_2+H$ $H+O_2 \rightleftharpoons OH+O$ $O+H_2 \rightleftharpoons OH+H$ $2OH \rightleftharpoons O+H_2O$ $OH+HO_2 \rightleftharpoons H_2O+O_2$ $2OH(+M) \rightleftharpoons H_2O_2(+M)$ $CO+HO_2 \rightleftharpoons CO_2+OH$ $H+OH+M \rightleftharpoons H_2O+M$ $O+OH+M \rightleftharpoons HO_2+M$ $O+HO_2 \rightleftharpoons O_2+OH$ $HO_2+H_2O \rightleftharpoons H_2O_2+OH$ $HCO+HO_2 \rightleftharpoons H+OH+CO_2$ $H_2O_2+H \rightleftharpoons H_2O+OH$ $OH+H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O+HO_2$ $HCO+OH \rightleftharpoons H_2O+CO$ $O+H_2O_2 \rightleftharpoons OH+HO_2$	$H+O_2=OH+O$ R1 $O+H_2=OH+H$ R2 $H+HO_2=2OH$ R6 $2OH=O+H_2O$ R8 $2OH(+M)=H_2O_2(+M)$ R14 $CO+OH=CO_2+H$ R19
Absolute Rate of Production OH	Αντιδράσεις παραγωγής OH, για καύση σε περιβάλλον N ₂
$H+H_2O \rightleftharpoons H_2+OH$ $H+HO_2 \rightleftharpoons 2OH$ $H+O_2 \rightleftharpoons OH+O$ $O+H_2 \rightleftharpoons OH+H$ $H+OH+M \rightleftharpoons H_2O+M$ $2OH \rightleftharpoons O+H_2O$ $2OH(+M) \rightleftharpoons H_2O_2(+M)$ $OH+HO_2 \rightleftharpoons H_2O+O_2$ $O+OH+M \rightleftharpoons HO_2+M$ $O+HO_2 \rightleftharpoons O_2+OH$ $H_2O_2+H \rightleftharpoons H_2O+OH$ $HO_2+H_2O \rightleftharpoons H_2O_2+OH$ $OH+H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O+HO_2$ $O+H_2O_2 \rightleftharpoons OH+HO_2$ $CO+OH \rightleftharpoons CO_2+H$ $CO+HO_2 \rightleftharpoons CO_2+OH$ $HCO+OH \rightleftharpoons H_2O+CO$ $HCO+HO_2 \rightleftharpoons H+OH+CO_2$	$H+O_2=OH+O$ R1 $O+H_2=OH+H$ R2 $H+HO_2=2OH$ R6 $2OH=O+H_2O$ R8

Οι βασικότερες αντιδράσεις παραγωγής OH είναι οι R1, R2, R6 και R8 για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂, ενώ στην περίπτωση καύση σε συνθήκες sCO₂ συμμετέχουν επιπλέον οι αντιδράσεις R14 και R19. Την υψηλότερη παραγωγή OH παρέχει η αντίδραση R6, η οποία είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη στην περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂ σε σχέση με την αντίστοιχη για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO₂. Ακόμα, η αντίδραση R19 για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO₂ έχει αργό ρυθμό παραγωγής OH σε σύγκριση με την αντίστοιχη για καύση σε περιβάλλον N₂. Τα σημαντικότερα στοιχεία παραγωγής OH, είναι το HO₂, το O και το H.

Στον Πίνακα 72 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του HO₂.

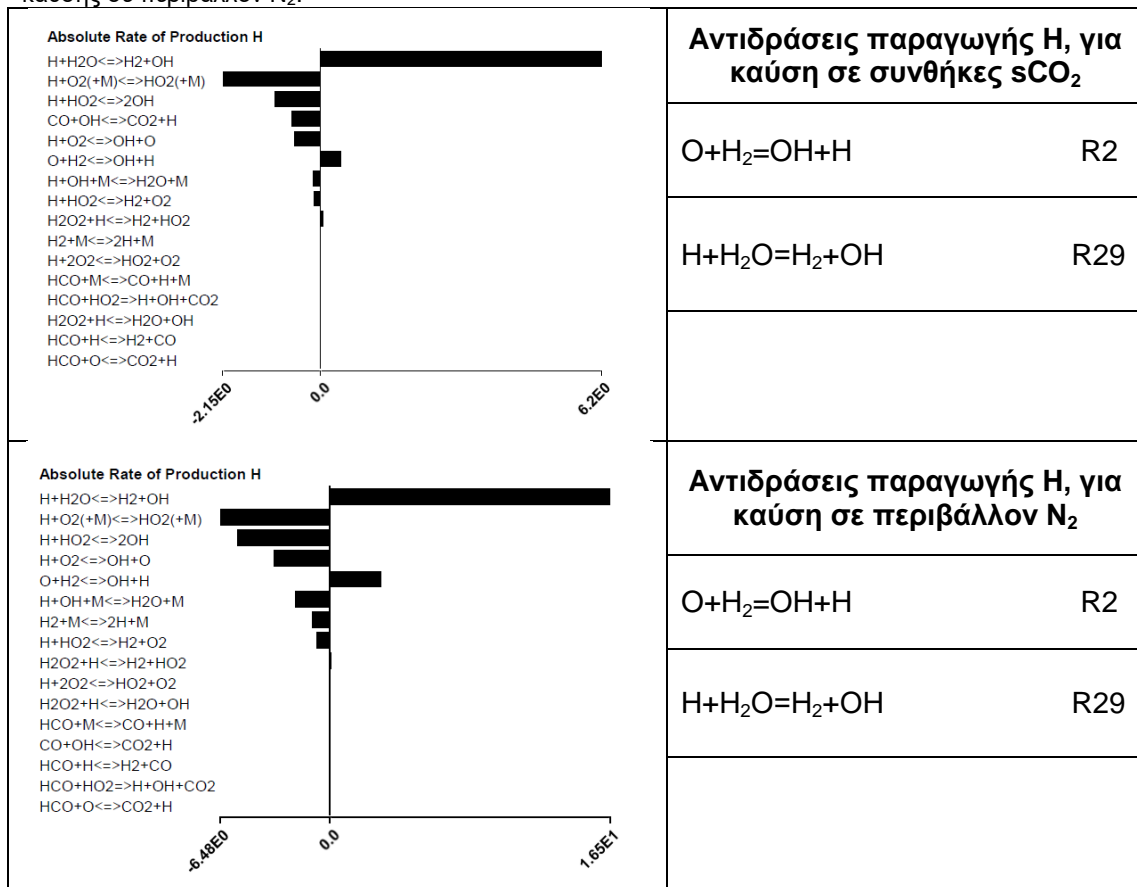
Πίνακας 72. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=2.0, P=220 atm, T_u=1600 K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το HO₂ στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.



Η μοναδική αντίδραση που συμμετέχει στην παραγωγή HO₂ είναι η R3, η οποία είναι υψηλότερη της τάξης του 67% στην περίπτωση καύση σε περιβάλλον N₂ σε σύγκριση με την καύση σε συνθήκες sCO₂. Μέσω της αντίδρασης R6 το HO₂ θα παράξει περισσότερο OH για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

Στον Πίνακα 73 φαίνεται ο ρυθμός παραγωγής του H.

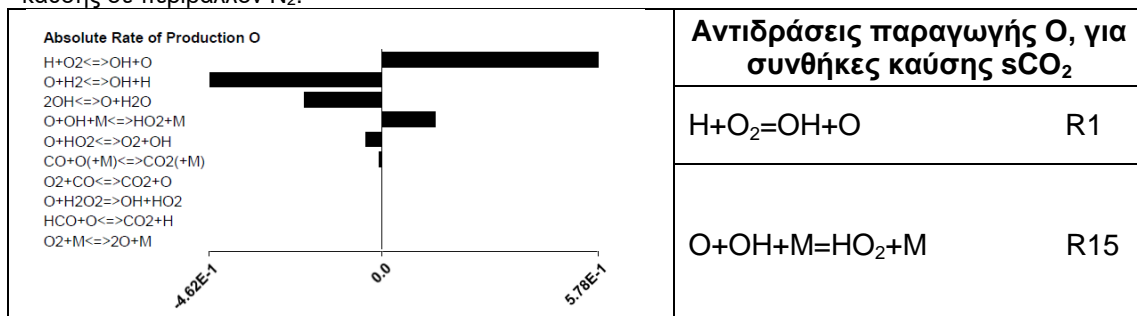
Πίνακας 73. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=2.0$, $P=220$ atm, $T_u=1600$ K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το H στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO_2 και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 .

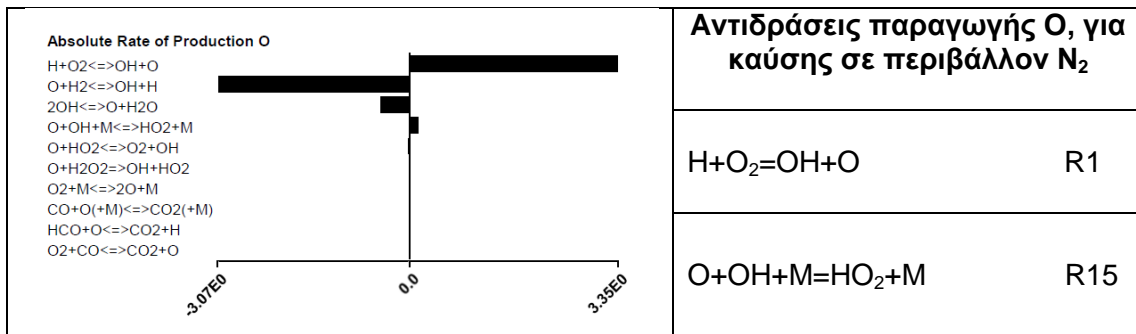


Οι βασικότερες αντιδράσεις παραγωγής H είναι οι R2 και R29, με την παραγωγή H να είναι υψηλότερη της τάξης του 62% για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 .

Τέλος, στον Πίνακα 74 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του O.

Πίνακας 74. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=2.0$, $P=220$ atm, $T_u=1600$ K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το O στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO_2 και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 .



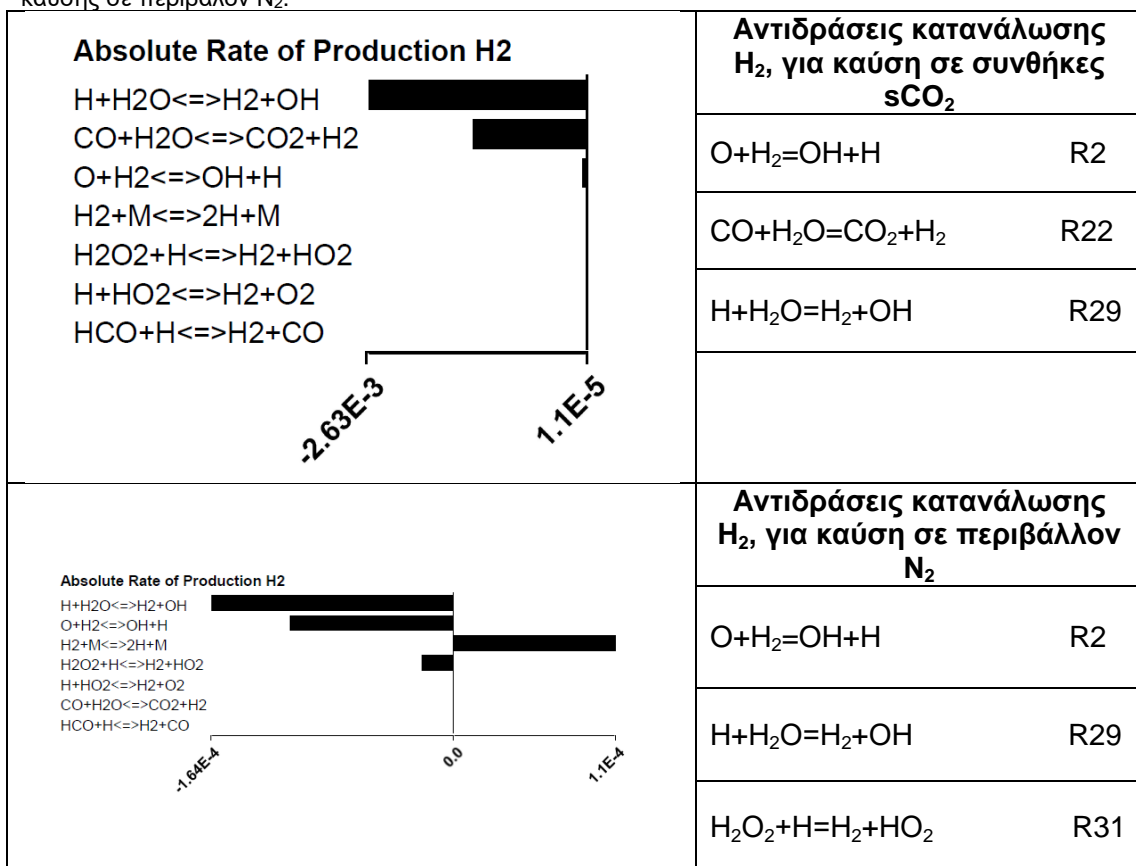


Οι βασικότερες αντιδράσεις παραγωγής O είναι οι R1 και R15, με την παραγωγή O να είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται στον Πίνακα 75 η κατανάλωση του καυσίμου H₂, κατά την ολοκλήρωση του φαινομένου της καύσης όταν πια έχει επέλθει η αδιαβατική θερμοκρασία της φλόγας στην απόσταση του αντιδραστήρα x=0.01 cm.

Ο ρυθμός κατανάλωσης του H₂, στη θέση αυτή φαίνεται στον Πίνακα 75.

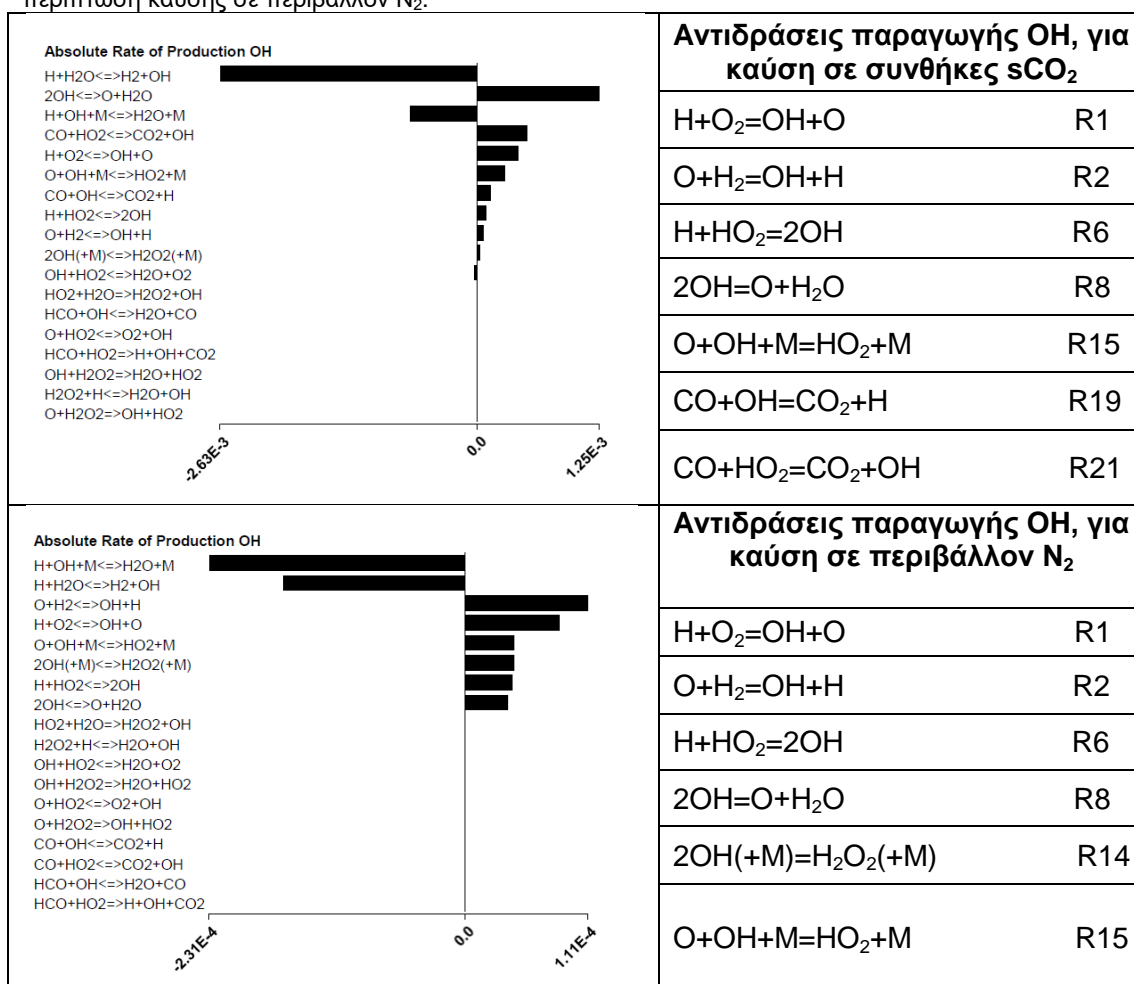
Πίνακας 75. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μίγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=2.0, P=220 atm, Tu=1600 K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το H₂ στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.



Οι βασικότερες αντιδράσεις κατανάλωσης H_2 με εργαζόμενο μέσο το CO_2 είναι οι R2, R22 και R29, ενώ με εργαζόμενο μέσο το N_2 οι R2, R29 και R31. Το σημαντικότερο στοιχείο που βοηθάει στην κατανάλωση H_2 είναι το OH . Η κατανάλωση του H_2 και στις δυο περιπτώσεις (N_2 , sCO_2) είναι αργή καθώς το φαινόμενο έχει ουσιαστικά τελειώσει. Παρ' ολ' αυτά, για την περίπτωση της καύσης σε περιβάλλον sCO_2 η κατανάλωση του καυσίμου είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη κατανάλωση για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 . Η συμπεριφορά αυτή καταδεικνύει ότι το φαινόμενο στην περίπτωση της καύσης σε συνθήκες sCO_2 δεν έχει ολοκληρωθεί πλήρως, ακόμα και σε αυτή την απόσταση $x=0.01$ cm του αντιδραστήρα, κάτι που δικαιολογείται από την αρκετά μικρότερη τιμή της στρωτής ταχύτητας φλόγας, σε σύγκριση με την περίπτωση της καύσης σε περιβάλλον N_2 , αλλά και την μεγαλύτερη παραγωγή ριζών OH (βλ. Πίνακα 76 παρακάτω).

Περαιτέρω, στον Πίνακα 76 φαίνεται ο ρυθμός παραγωγής του OH .

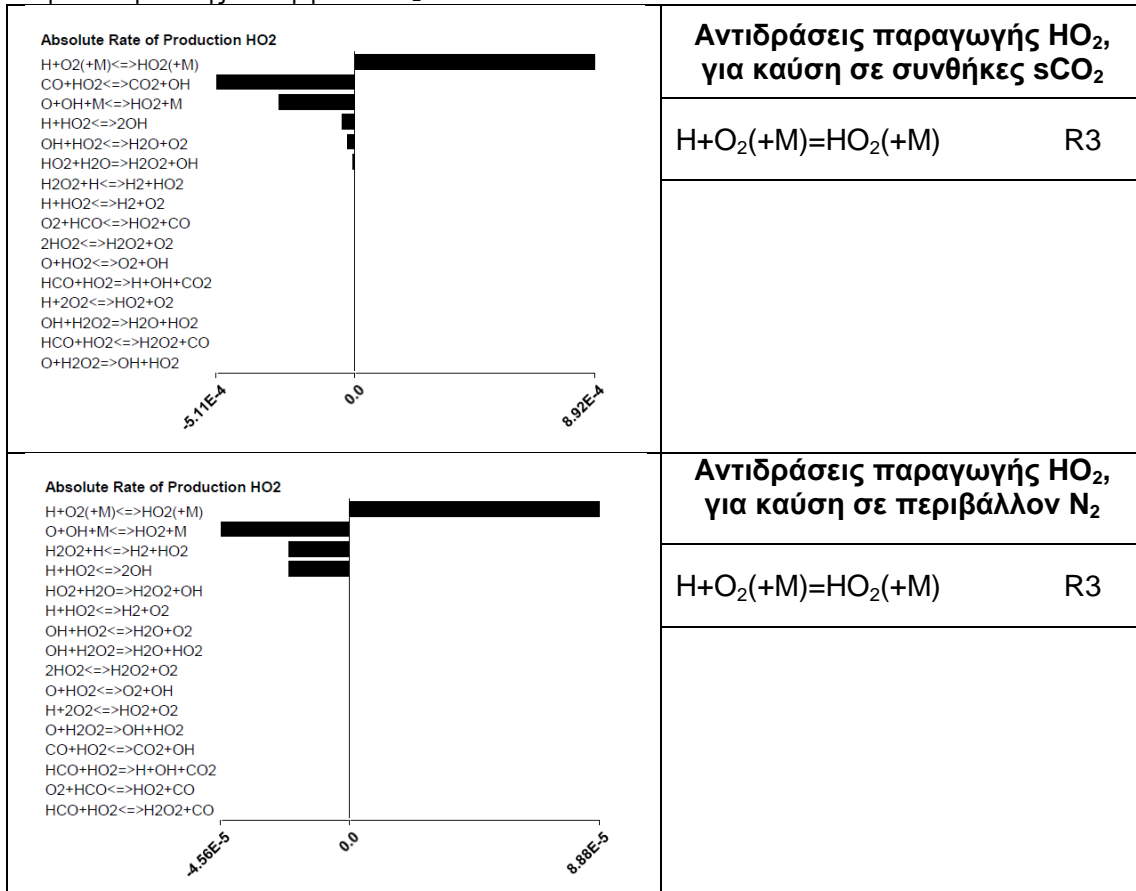
Πίνακας 76. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H_2/O_2 , σε συνθήκες $\phi=2.0$, $P=220$ atm, $T_u=1600$ K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το OH στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO_2 και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N_2 .



Η παραγωγή OH , για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO_2 , είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη για καύση σε περιβάλλον N_2 , όπως εξηγήθηκε και παραπάνω, με βασικότερες αντιδράσεις τις R1, R8, R15 και R21.

Στον Πίνακα 77 φαίνεται ο ρυθμός παραγωγής του HO₂.

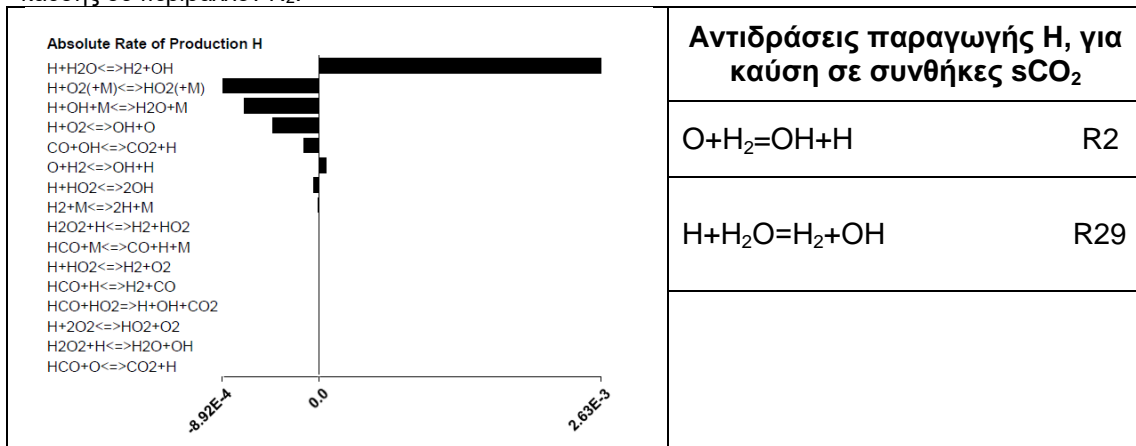
Πίνακας 77. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=2.0, P=220 atm, T_u=1600 K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το HO₂ στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

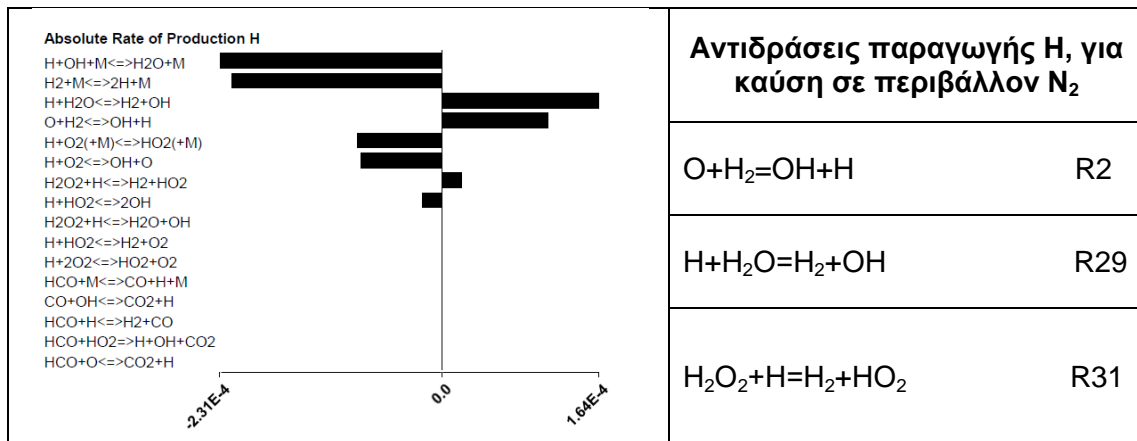


Η μοναδική αντίδραση που συμμετέχει στην παραγωγή HO₂, είναι η R3 με χαμηλούς ρυθμούς παραγωγής και για τα δύο εργαζόμενα μέσα.

Ακολουθώς, στον Πίνακα 78 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του H.

Πίνακας 78. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=2.0, P=220 atm, T_u=1600 K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το H στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον CO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.

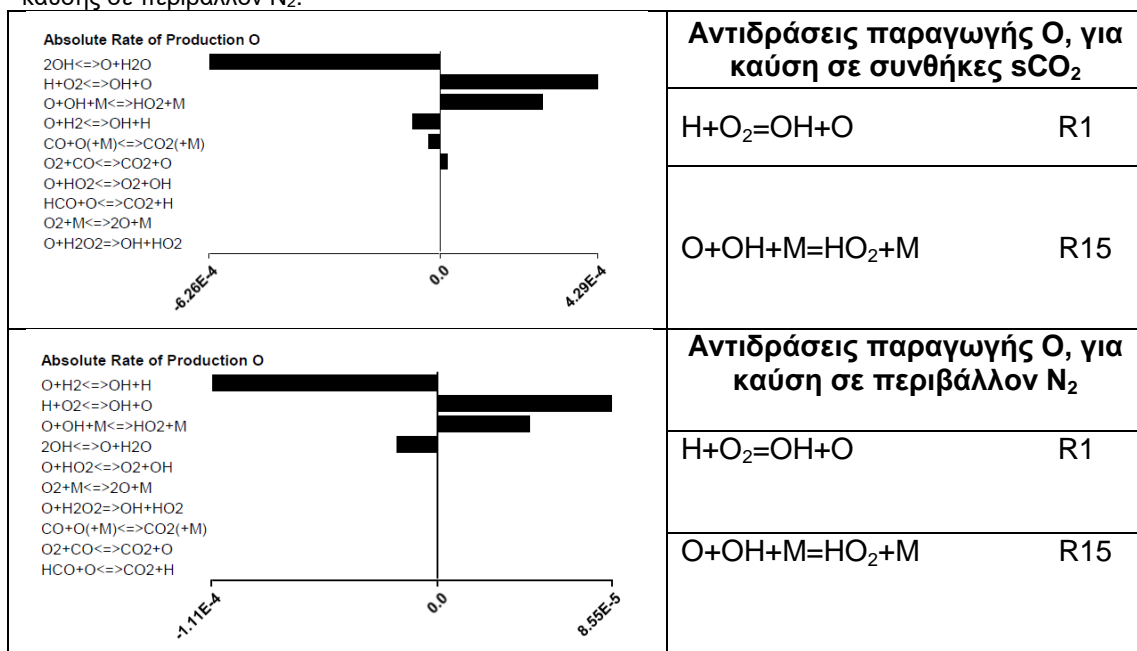




Η παραγωγή H για την περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO₂ είναι μια τάξη μεγαλύτερη σε σχέση με την περίπτωση καύση σε περιβάλλον N₂. Οι βασικότερες αντιδράσεις παραγωγής H είναι οι R2 και R29.

Τέλος, στον Πίνακα 79 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής του O.

Πίνακας 79. Γραφική απεικόνιση ομογενούς μείγματος H₂/O₂, σε συνθήκες φ=2.0, P=220 atm, Tu=1600 K: Ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης των κύριων στοιχειωδών αντιδράσεων για το O στο πρόβλημα στρωτής φλόγας προανάμιξης για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον sCO₂ και για την περίπτωση καύσης σε περιβάλλον N₂.



Οι βασικότερες αντιδράσεις παραγωγής O είναι οι R1 και R15, ωστόσο οι ρυθμοί παραγωγής είναι πολύ αργοί και για τις δυο περιπτώσεις που εξετάστηκαν (N₂, sCO₂).

Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα - Προτάσεις

Από την πλευρά του κύκλου ζωής των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου, το πράσινο υδρογόνο θεωρείται επί του παρόντος ως ένα από τα καύσιμα που θα μπορούσε να έχει σημαντική συμβολή στην απαλλαγή από τις ανθρακούχες εκπομπές στον τομέα της βιομηχανίας και κατ' επέκταση της ναυτιλίας. Με βάση την έως τώρα εμπειρία και μελέτη σε ολόκληρο τον κλάδο, δεν έχουν προκύψει σοβαρά εμπόδια. Ωστόσο, το κόστος εξοπλισμού και καυσίμων, σε συνδυασμό με την ανάγκη ανάπτυξης και επέκτασης της διανομής καθώς και τις απαιτήσεις των υποδομών των λιμανιών, αποτελούν τα κύρια εμπόδια στη χρήση του ως πρωταρχικό καύσιμο για την παγκόσμια ναυτιλία. Προκύπτει ότι πιθανώς το υδρογόνο να αποδειχθεί πιο κατάλληλο για θαλάσσιες ακτές μικρών αποστάσεων παρά για μεγάλες απόστασεις βαθέν υδάτων στη ναυτιλία, λόγω της ενεργειακής πυκνότητας του καυσίμου και των εμπορικών συμβιβασμών που είναι εγγενείς στην κατασκευή δεξαμενών χωρητικότητας πάνω στα πλοία.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε χρήση μεθοδολογιών αξιολόγησης των μηχανισμών χημικής κινητικής καύσης υδρογόνου σε συνθήκες υψηλής πίεσης, καθώς και σε συνθήκες υπερ-κρίσιμου CO₂ (sCO₂). Οι εν λόγω συνθήκες λειτουργίας έχει αποδειχθεί ότι, σε εφαρμογές αεριοστροβίλων, ελατώνουν σημαντικά τις εκπομπές CO₂.

Στο πρώτο στάδιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε αξιολόγηση τριών απλοποιημένων μηχανισμών χημικής κινητικής, σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα, ως προς τις εξής κατηγορίες προβλημάτων: (α) έναυση ομογενούς μείγματος, (β) καύση σε συνθήκες PSR, (γ) καύση σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR), και (δ) στρωτή φλόγα προανάμιξης. Η αξιολόγηση των μηχανισμών αυτών, πραγματοποιήθηκε μέσω αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων για κάθε ένα από τα παραπάνω πρότυπα προβλήματα, και επιλέχθηκε ο μηχανισμός που είχε τη μικρότερη απόκλιση σε σχέση με τις πειραματικές μετρήσεις αλλά και με κριτήριο το μέγεθός του (αντιδράσεις, χημικές ενώσεις), ο οποίος είναι ο *Creck 2012*.

Στο δεύτερο στάδιο της παρούσας μελέτης, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με χρήση του επιλεγέντος μηχανισμού, σε συνδυασμό και με δύο άλλους λεπτομερείς μηχανισμούς, τον *AramcoMech 2.0* και τον *GRI-Mech3.0*, σε υπερκρίσιμες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας διοξειδίου του άνθρακα, καθώς και σε περιβάλλον N₂ ("συμβατική" καύση). Ο λόγος για τον οποίο τα τελευταία χρόνια εξετάζεται η χρήση του CO₂ ως εργαζόμενο μέσο σε υπερκρίσιμη κατάσταση σχετίζεται με την υψηλή απόδοση που παρατηρείται στις μηχανές εσωτερικής καύσης, το μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, καθώς και τη δέσμευση άνθρακα. Παρόλα αυτά, παρατηρείται μέχρι και σήμερα έλλειψη πειραματικών δεδομένων για τις συγκεκριμένες συνθήκες ενδιαφέροντος. Για τον λόγο αυτόν, τα αποτελέσματα λεπτομερών μηχανισμών χημικής κινητικής συμπεριλήφθησαν στην παρούσα έρευνα προκειμένου να εξασφαλιστεί όσο το δυνατόν περισσότερο η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων του μηχανισμού μειωμένης τάξης *Creck-2012*. Έτσι, παρουσιάζονται εδώ τα υπολογιστικά αποτελέσματα με χρήση των τριών μηχανισμών, και συγκρίνονται οι διαφορές ανάμεσα στην καύση σε συνθήκες sCO₂ και στη "συμβατική" καύση σε περιβάλλον N₂. Τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα μελέτη αυτή βάση τα υπολογιστικά αποτελέσματα είναι:

- Υψηλότεροι χρόνοι καθυστέρησης έναυσης για την περίπτωση υπερκρίσιμων συνθηκών sCO₂ συγκριτικά με την περίπτωση της "συμβατικής" καύσης σε περιβάλλον N₂.

- Σε συνθήκες PSR για πλούσιο μείγμα ($\phi=2.0$), πλήρης κατανάλωση του καυσίμου H_2 σε περιβάλλον sCO_2 , σε αντίθεση με την περίπτωση της "συμβατικής" καύσης σε περιβάλλον N_2 , όπου υπάρχει κατανάλωση του καυσίμου κατά το ήμισυ σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε ($T=1300 - 1800$ K). Όμοια συμπεριφορά και για καύση σε αντιδραστήρα PFR.
- Για τη στρωτή φλόγα προανάμιξης, παρατηρούνται υψηλότερες ταχύτητες στρωτής φλογάς σε περιβάλλον N_2 , σε σχέση με την καύση σε sCO_2 .

Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκε η χημική ανάλυση των μέσω της ανάλυσης του ρυθμού παραγωγής (Rate of Production analysis – ROP analysis) σε επιλεγμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν οι περιπτώσεις:

- 1) IDT, $\phi=0.5$, $T_u=1500$ K, $P=220$ atm
- 2) PSR, $\phi=2.0$, $T_u=1500$ K, $P=220$ atm
- 3) LFS, $\phi=0.5$, $T_u=750$ K, $P=220$ atm
- 4) LFS, $\phi=0.5$, $T_u=1600$ K, $P=220$ atm
- 5) LFS, $\phi=2.0$, $T_u=1600$ K, $P=220$ atm

Με αυτό τον τρόπο, αναλύονται οι διαφορετικές χημικές διαδρομές (chemical pathways) που οδηγούν στα αποτελέσματα που προέκυψαν για καθεμία από τις παραπάνω περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από τη χημική ανάλυση (ROP) είναι τα ακόλουθα:

- Σε σχέση με την καθυστέρηση έναυσης, η αντίδραση (R19), $CO+OH=CO_2+H$ επιβραδύνει το φαινόμενο της έναυσης για την περίπτωση του sCO_2 , λόγω κατανάλωσης των ριζών H, που οδηγούν στην χαμηλότερη παραγωγή ριζών OH.
- Σε συνθήκες καύσης PSR, το ίδιο το CO_2 δρα σαν καταλύτης, και οδηγεί σε αυξημένο ρυθμό κατανάλωσης του H_2 μέσω της αντίδρασης (R22), $CO+H_2O=CO_2+H_2$, ενώ σε "συμβατικό" περιβάλλον καύσης N_2 μέσω της αντίδρασης (R29), $H+H_2O=H_2+OH$ η κατανάλωση του H_2 είναι πιο αργή.
- Στην περίπτωση της στρωτής φλογάς προανάμιξης για $T_u=750$ K, $\phi=0.5$ η αντίδραση (R14), $2OH(+M)=H_2O_2(+M)$ οδηγεί σε υψηλά επίπεδα παραγωγής H_2O_2 , σε συμβατικό περιβάλλον καύσης N_2 και άρα σε αυξημένη παραγωγή OH, όπου μέσω της (R29) $H+H_2O=H_2+OH$ το φαινόμενο εξελίσσεται πιο γρήγορα. Αντίθετα, η αντίδραση (R22) $CO+H_2O=CO_2+H_2$ στην περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO_2 επιβραδύνει το φαινόμενο.
- Στην περίπτωση της στρωτής φλογάς προανάμιξης για $T_u=1600$ K, $\phi=0.5$ η αντίδραση (R8) $2OH=O+H_2O$, οδηγεί σε υψηλά επίπεδα παραγωγής O, σε συμβατικό περιβάλλον καύσης N_2 και άρα σε αυξημένη παραγωγή OH, όπου μέσω της (R29) $H+H_2O=H_2+OH$ το φαινόμενο εξελίσσεται πιο γρήγορα. Ομοίως, η αντίδραση (R22) $CO+H_2O=CO_2+H_2$ στην περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO_2 επιβραδύνει το φαινόμενο.

- Στην περίπτωση της στρωτής φλόγας προανάμιξης για $T_u=1600$ K, $\phi=2.0$, η αντίδραση (R6) $H+HO_2=2OH$ οδηγεί σε υψηλά επίπεδα παραγωγής HO_2 , σε συμβατικό περιβάλλον καύσης N_2 και άρα σε αυξημένη παραγωγή OH , όπου μέσω της (R29) $H+H_2O=H_2+OH$ το φαινόμενο εξελίσσεται πιο γρήγορα. Ομοίως, η αντίδραση (R22) $CO+H_2O=CO_2+H_2$ στην περίπτωση καύσης σε συνθήκες sCO_2 επιβραδύνει το φαινόμενο.

Εν κατακλείδι, σε πρακτικό επίπεδο, τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση της λειτουργίας των υφιστάμενων εφαρμογών που λειτουργούν σε συνθήκες sCO_2 . Επίσης, η συγκεκριμένη μελέτη μπορεί να βοηθήσει ώστε η ιδέα της λειτουργίας των αεριοστροβίλων σε συνθήκες sCO_2 να επεκταθεί και σε εφαρμογές πρόωσης των πλοίων, με στόχο τη μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος. Περαιτέρω, ο μηχανισμός μειωμένης τάξης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θερμοδυναμικούς κώδικες και σε κώδικες υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής για τη μελέτη πρακτικών προβλημάτων που λειτουργούν σε συνθήκες sCO_2 . Τέλος, τα παρόντα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση υπολογιστικών μοντέλων που χρησιμοποιούνται σε θερμοδυναμικούς κώδικες και κώδικες Υπολογιστικής Ρευστοδυναμικής για τη μελέτη εφαρμογών που λειτουργούν σε συνθήκες καύσης sCO_2 .

Βιβλιογραφία

ANSYS CHEMKIN-PRO, ANSYS Reaction Design: San Diego, 2022.

<https://www.amt.uk/plug-flow>

<https://www.atascientific.com.au/detecting-rapid-kinetics/>

Bradley, D., M. Lawes, K. Liu, S. Verhelst, R. Woolley. 2007. "Laminar burning velocities of lean hydrogen–air mixtures at pressures up to 1.0 MPa." *Combust. Flame* 149 (Apr): 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.12.002>

Chemkin: A software package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics. 2000.

www.chem.tamu.edu/rgroup/hughbanks/courses/102/slides/slides17_2.pdf

<https://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/rolythesis/chapter8.htm>

<http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>

Coogan S., X. Gao, A. McClung, W. Sun. 2016 "Evaluation of kinetic mechanisms for direct fired supercritical oxycombustion of natural gas." *Combust. Fuel Emiss.* 4A (Jun): 1-21. <https://doi.org/10.1115/GT2016-56658>

<https://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics/menu-kinetics-previous-mechanisms-2/>

https://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_carbon_dioxide

<http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/NEWNASA.TXT>

Glassman, I. 1996. *Combustion*. 3 (Dec).

<https://hal.science/hal-00880195/document>

Harman, J. M., K. J. Hughes, M. Pourkashanian. 2022. "The development of a chemical kinetic mechanism for combustion in supercritical carbon dioxide." *Energy* 255 (Sep): 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124490>

Hashemi, H., J. M. Christensen, S. Gersen, P. Glarborg. 2015. "Hydrogen oxidation at high pressure and intermediate temperatures: Experiments and kinetic modeling." *Proc. Combust. Ins.* 35 (1): 553-560.

<https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.101>

https://hydrogeneurope.eu/wp-content/uploads/2021/11/How-hydrogen-can-help-decarbonise-the-maritime-sector_final.pdf

<https://www.isalos.net/2023/10/oi-idiaiterotites-kai-oi-prooptikes-tou-ydrogonou-os-kafsimou-sti-naftilia/>

Kéromnès, A. M., W. K. Heufer, K. A. Donohoe, N. Das, A. K. Sung, C. J. Herzler, J. Naumann, C. Griebel, P. Mathieu, et al. 2013. "An Experimental and

Detailed Chemical Kinetic Modeling Study of Hydrogen and Syngas Mixture Oxidation at Elevated Pressures”. *Combust. Flame* 160 (6): 995–1011.

<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.01.001>

Laursen, R., H. Patel, M. Dowling, D. Sofiadi, C. Ji, D. Nelissen, J. Király, R. van der Veen, E. Pang. 2023. “Potential of Hydrogen as Fuel for Shipping.” American Bureau of Shipping, CE Delft and Arcsilea.

Le Cong, T., and P. Dagaut. 2009. “Experimental and detailed modeling study of the effect of water vapor on the kinetics of combustion of hydrogen and natural gas, impact on NO_x.” *Energy & Fuels* 23 (2): 725-734.

<https://doi.org/10.1021/ef800832g>

Li, W., C. Zou, H. Yao, Q. Lin, R. Fu, J. Luo. 2022. “An optimized kinetic model for H₂/CO combustion in CO₂ diluent at elevated pressures.” *Combust. Flame* 241 (Jul): 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112093>

Mathieu, O., J. M. Pemelton, G. Bourque, E. L. Petersen. 2015. “Shock-induced ignition of methane sensitized by NO₂ and N₂O.” *Combust. Flame* 162 (8): 3053-3070. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.03.024>

Melideo, D., and U. Desideri. 2023. “The use of hydrogen as alternative fuel for ship propulsion: A case study of full and partial retrofitting of roll-on/roll-off vessels for short distance routes.” *Int. J. Chem. Kinet.* 50 (2): 1045-1055.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.142>

Nazari, M. A., M. F. Alavi, M. Salem, M. Assad. 2022. “Utilization of hydrogen in gas turbines: a comprehensive review.” *Int. J. Tech.* 17 (Mar): 513-519.

<https://doi.org/10.1093/ijlct/ctac025>

Petersen, E. L., M. Röhrig, D. F. Davidson, R. K. Hanson, C. T. Bowman. 1996. “High-pressure methane oxidation behind reflected shock waves.” *Symp. Combust.* 26 (1): 799-806. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80289-X](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80289-X)

<https://petersengroup.tamu.edu/research-2/gas-dynamics-chemical-kinetics/shock-tube-physics/>

Rogalev, N., A. Rogalev, V. Kindra, O. Zlyvko, P. Bryzgunov. 2022. “Review of closed sCO₂ and semi-closed oxy–fuel combustion power cycles for multi-scale power generation in terms of energy, ecology and economic efficiency.”

Energies 15 (23): 1-37. <https://doi.org/10.3390/en15239226>

Shao, J., R. Choudhary, D. F. Davidson, R. K. Hanson, S. Barak, S. Vasu. 2019. “Ignition delay times of methane and hydrogen highly diluted in carbon dioxide at high pressures up to 300 atm.” *Proc. Combust. Ins.* 37 (4): 4555-4562.

<https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.08.002>

<https://www.statista.com/statistics/1291468/international-shipping-emissions-worldwide/>

Sun W., S. Vasub, M. S. Blais. 2022. “Chapter 2 – Fundamentals.” Elsevier, Machinery and energy systems for the hydrogen economy. 11-30.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90394-3.00015-1>

Transport: A software package for the evaluation of gas-phase, multicomponent transport properties. 2000

Tse, S. D., D. L. Zhu, C. K. Law. 2000. "Morphology and burning rates of expanding spherical flames in H₂/O₂ inert mixtures up to 60 atmospheres." Proc. Combust. Ins. 28 (2):1793-1800. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(00\)80581-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(00)80581-0)

<https://www.universityofgalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>

<https://www.universityofgalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/aramcomech20/>

Warnatz, J., U. Maas , R. W. Dibble. 2006. "Combustion: Physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation." Springer 4th edition.

Zhang, Y., Z., Z. Huang, L. Wei, J. Zhang, C. K. Law. 2012. "Experimental and modeling study on ignition delays of lean mixtures of methane, hydrogen, oxygen, and argon at elevated pressures." Combust. Flame 159 (3): 918-931. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.09.010>

Παράρτημα: Συμπληρωματικά αποτελέσματα για συνθήκες υπερ-κρίσιμου CO₂

Στους Πίνακες 80-82, παρουσιάζονται όλες οι συνθήκες των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν για κάθε ένα από τα πρότυπα προβλήματα.

Πίνακας 80. Συνθήκες προσομοίωσης χρόνων καθυστέρησης έναυσης ομογενών μειγμάτων με παρουσία sCO₂ & N₂.

P (atm)	φ	T (K)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	CO ₂ / N ₂ (%)
175	0.5	1300 - 1800	10.0	10.0	80.0
175	1.0	1300 - 1800	10.0	5.0	85.0
175	2.0	1300 - 1800	10.0	2.5	87.5
200	0.5	1300 - 1800	10.0	10.0	80.0
200	1.0	1300 - 1800	10.0	5.0	85.0
200	2.0	1300 - 1800	10.0	2.5	87.5
220	0.5	1300 - 1800	10.0	10.0	80.0
220	1.0	1300 - 1800	10.0	5.0	85.0
220	2.0	1300 - 1800	10.0	2.5	87.5
250	0.5	1300 - 1800	10.0	10.0	80.0
250	1.0	1300 - 1800	10.0	5.0	85.0
250	2.0	1300 - 1800	10.0	2.5	87.5

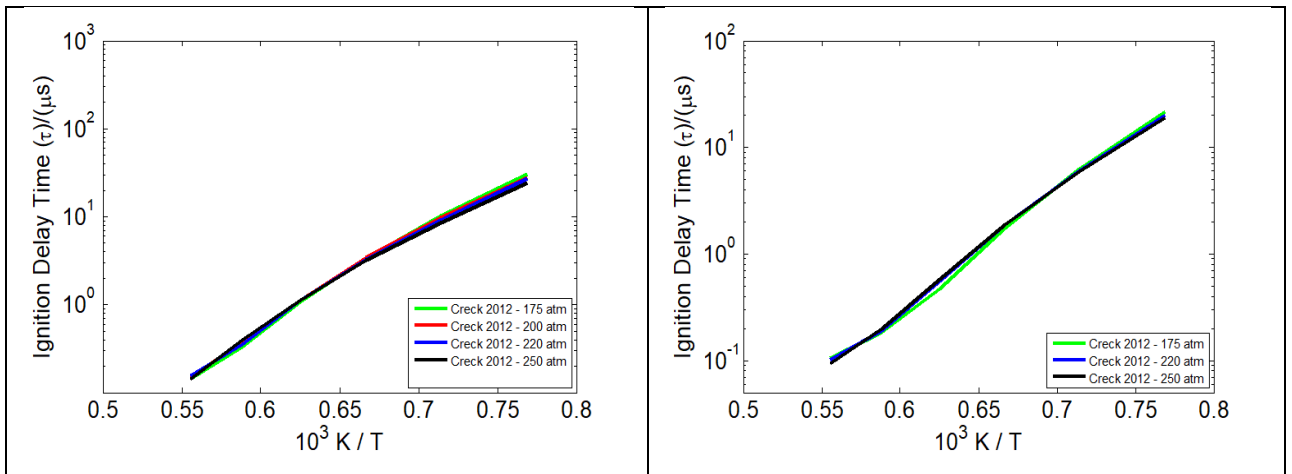
Πίνακας 81. Συνθήκες προσομοίωσης για καύση σε συνθήκες PSR και αντιδραστήρα PFR με παρουσία sCO₂ & N₂.

P (atm)	φ	T (K)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	CO ₂ / N ₂ (%)
175	0.5	1300 - 1800	10.0	10.0	80.0
175	1.0	1300 - 1800	10.0	5.0	85.0
175	2.0	1300 - 1800	10.0	2.5	87.5
200	0.5	1300 - 1800	10.0	10.0	80.0
200	1.0	1300 - 1800	10.0	5.0	85.0
200	2.0	1300 - 1800	10.0	2.5	87.5
220	0.5	1300 - 1800	10.0	10.0	80.0
220	1.0	1300 - 1800	10.0	5.0	85.0
220	2.0	1300 - 1800	10.0	2.5	87.5
250	0.5	1300 - 1800	10.0	10.0	80.0
250	1.0	1300 - 1800	10.0	5.0	85.0
250	2.0	1300 - 1800	10.0	2.5	87.5

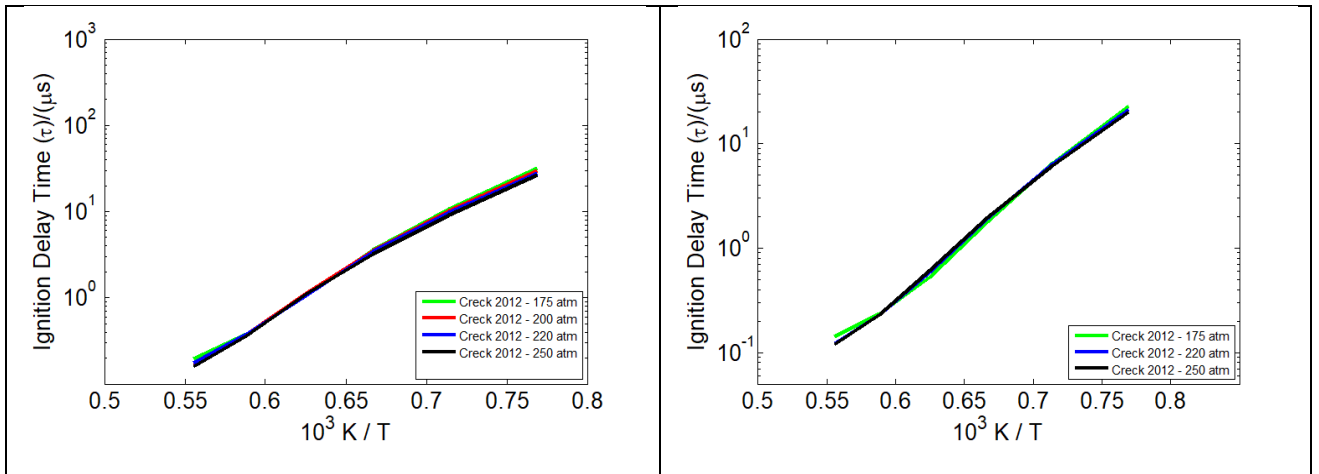
Πίνακας 82. Συνθήκες προσομοίωσης στρωτής φλόγας προανάμιξης με παρουσία sCO₂ & N₂.

P (atm)	T _u (K)	φ
175	750	0.4 - 2.0
200	750	0.4 - 2.0
220	750	0.4 - 2.0
250	750	0.4 - 2.0

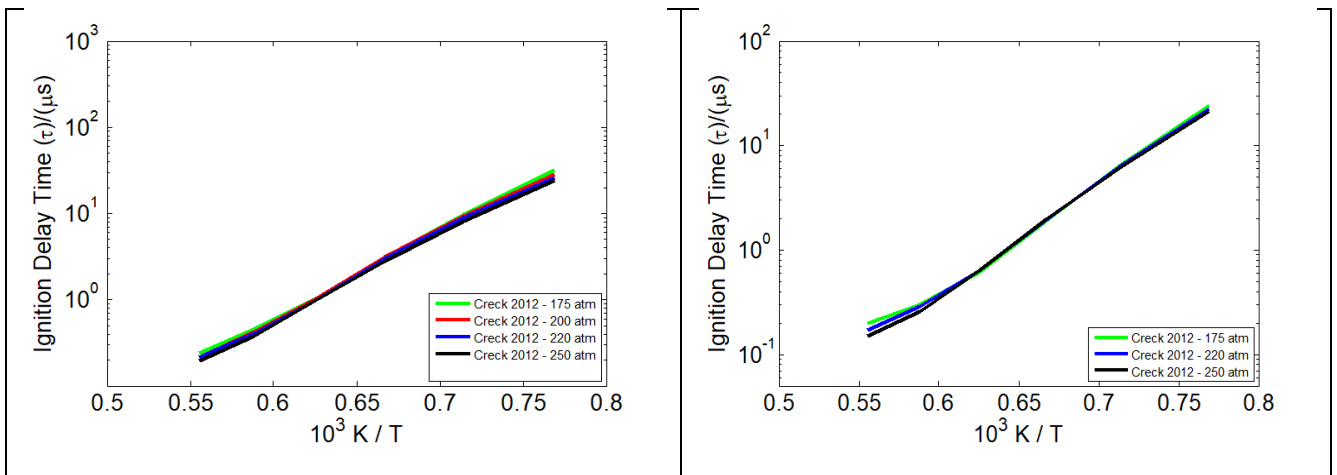
Παρακάτω, παρατίθενται και τα αντίστοιχα διαγράμματα.



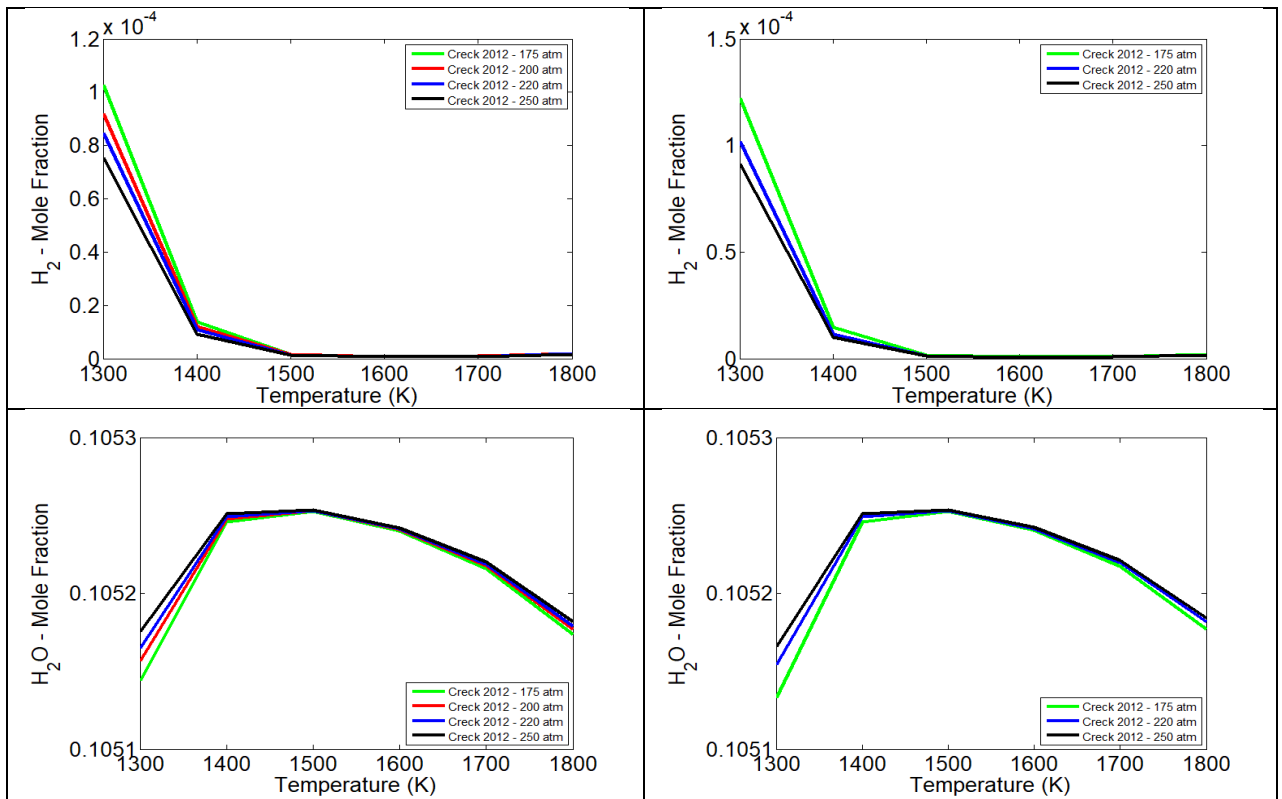
Διάγραμμα 54. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=175 - 250$ atm και $\phi=0.5$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10% H_2 , 10% O_2 , 80.0% CO_2 / N_2 .



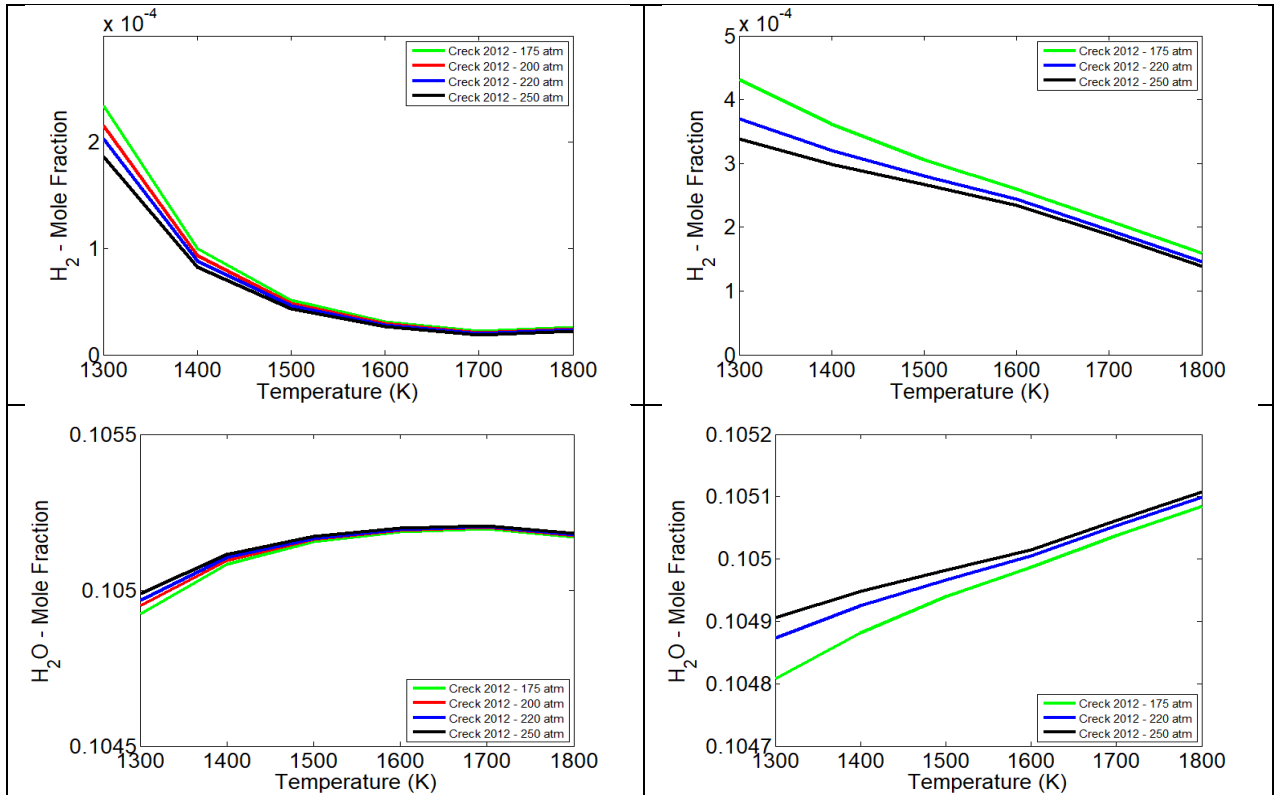
Διάγραμμα 55. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=175 - 250$ atm και $\phi=1.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10% H_2 , 5% O_2 , 85.0% CO_2 / N_2 .



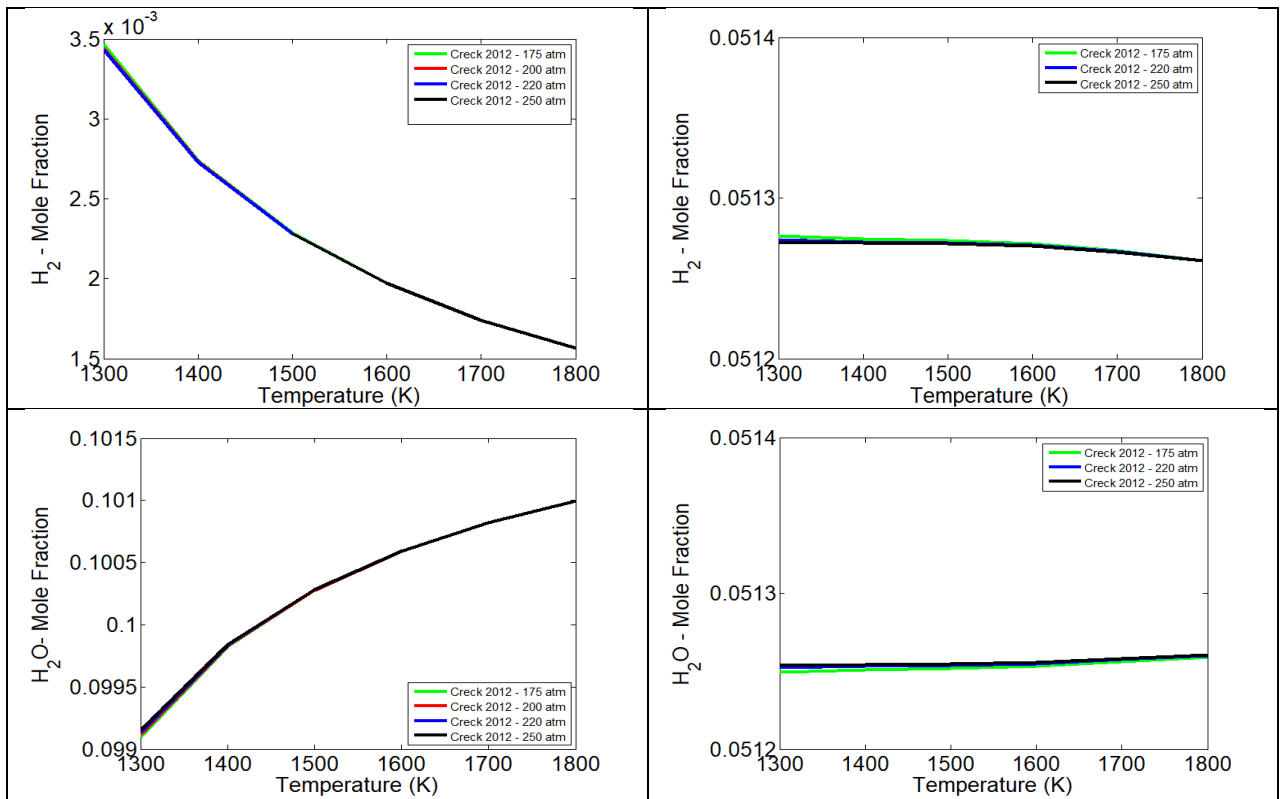
Διάγραμμα 56. Χρόνος καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής θερμοκρασίας του μείγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=175 - 250$ atm και $\phi=2.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10% H_2 , 2.5% O_2 , 87.5% CO_2 / N_2 .



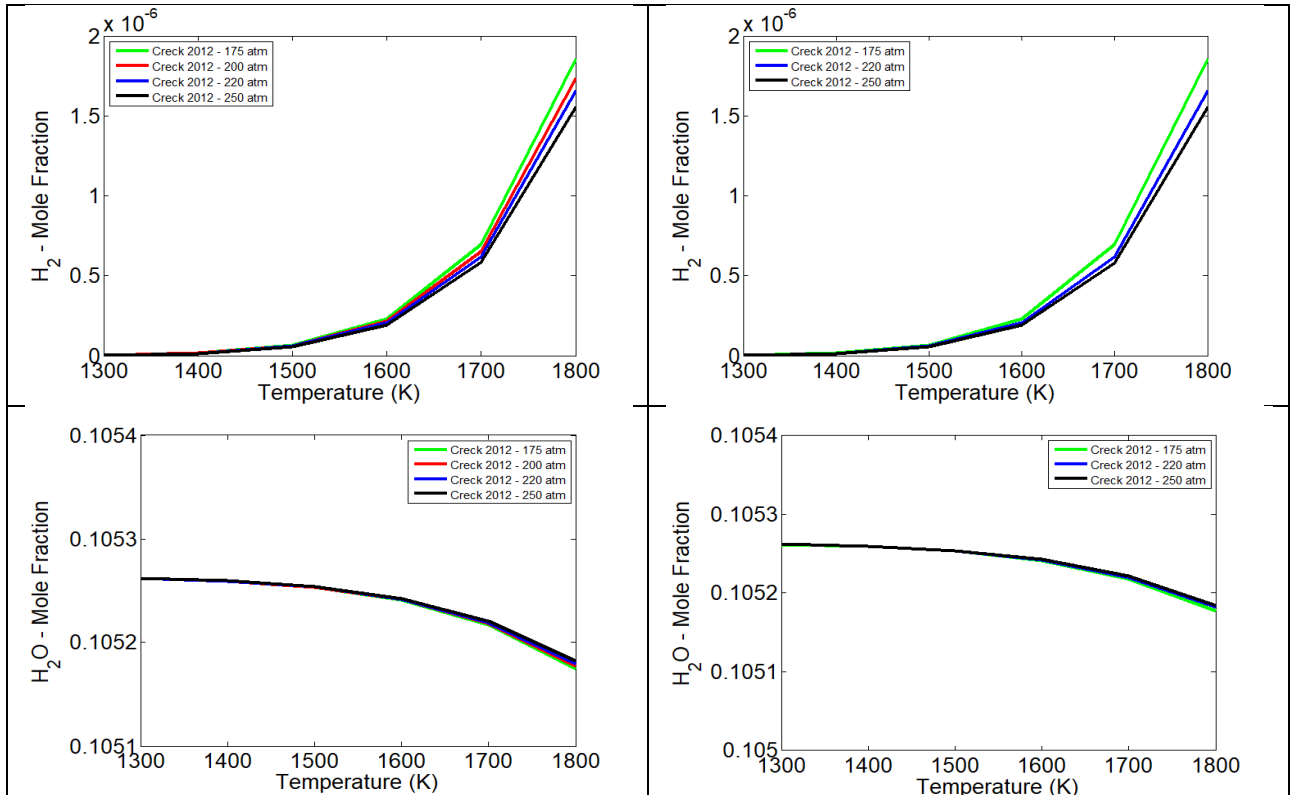
Διάγραμμα 57: Προφίλ συγκέντρωσης των χημικών ενώσεων H_2 και H_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=220$ atm και $\phi=0.5$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H_2 , 10.0% O_2 , 80.0% CO_2 / N_2 .



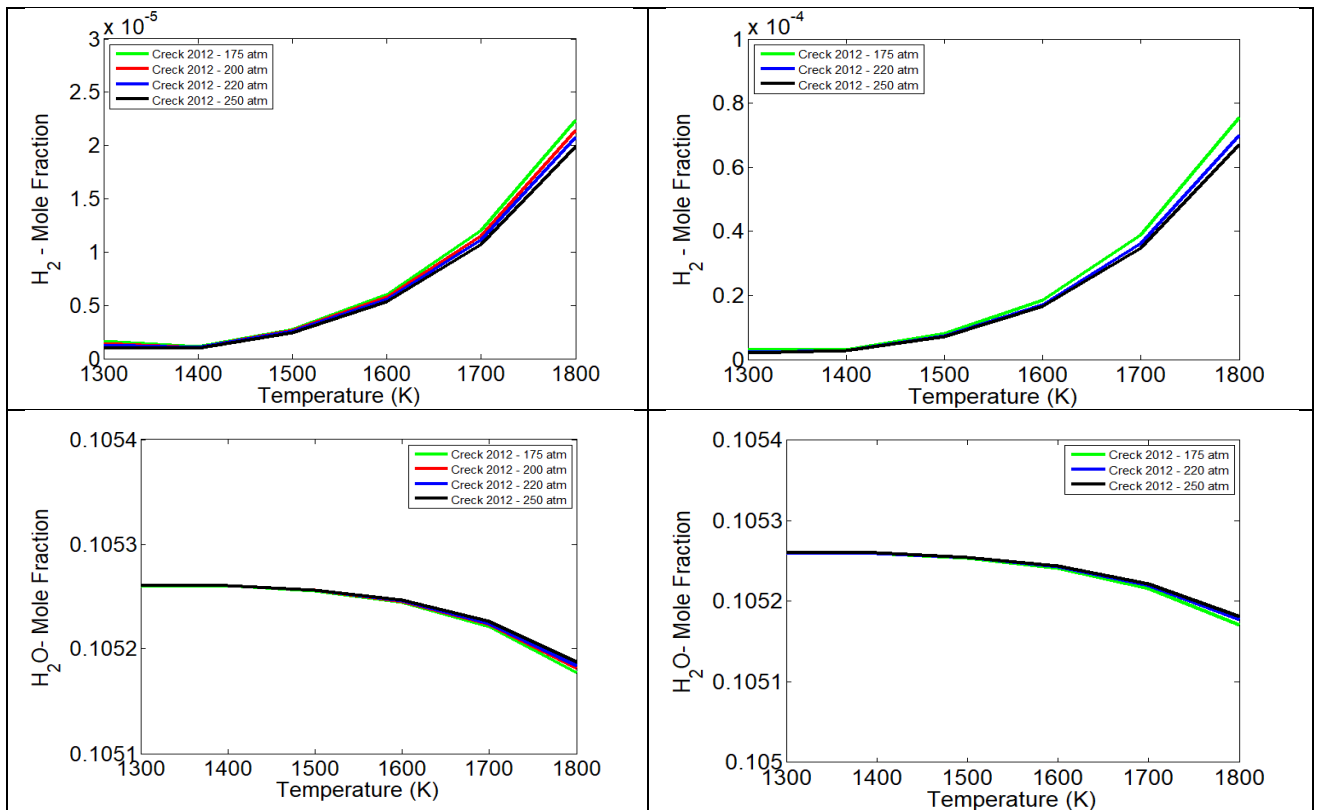
Διάγραμμα 58: Προφίλ συγκέντρωσης των χημικών ενώσεων H_2 και H_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=220$ atm και $\phi=1.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H_2 , 5.0% O_2 , 85.0% CO_2 / N_2 .



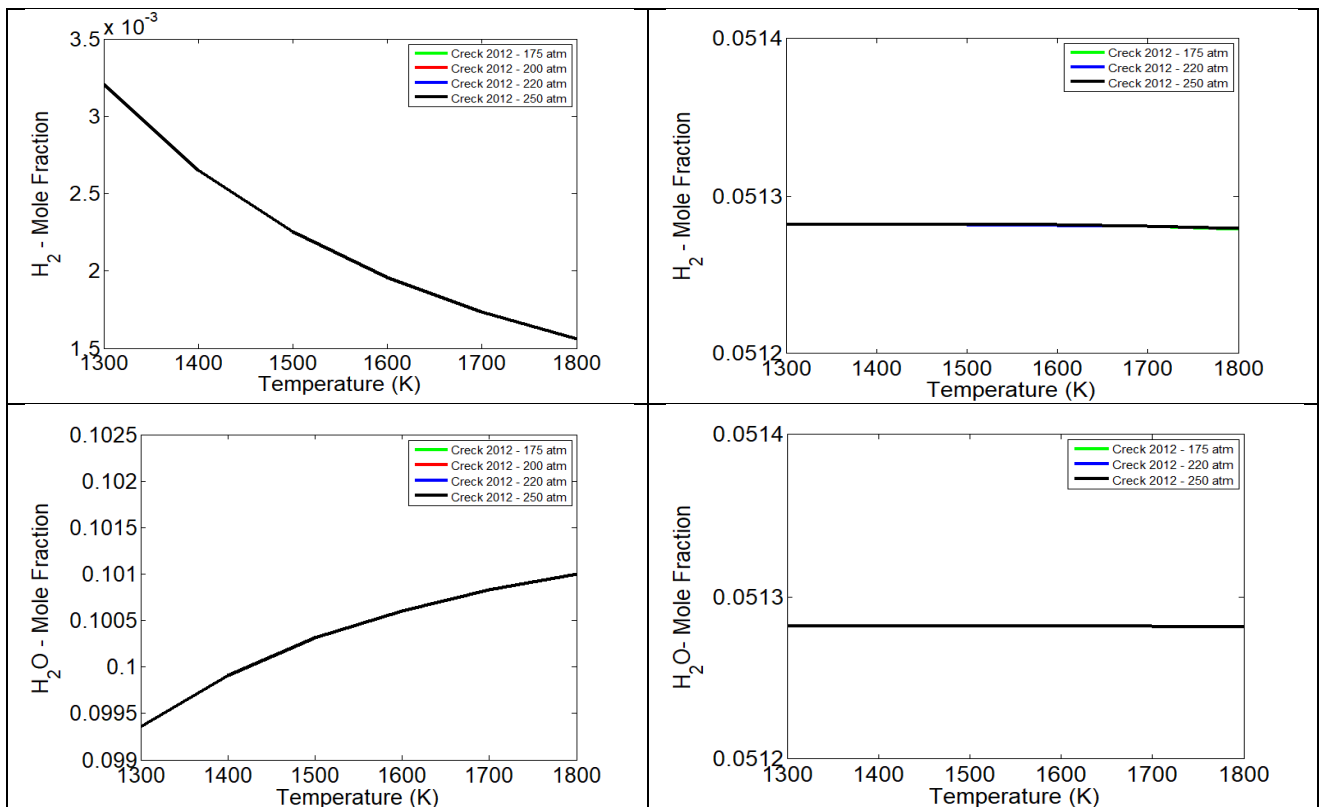
Διάγραμμα 59: Προφίλ συγκέντρωσης των χημικών ενώσεων H_2 και H_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης για συνθήκες $P=220$ atm και $\phi=2.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H_2 , 2.5% O_2 , 87.5% CO_2 / N_2 .



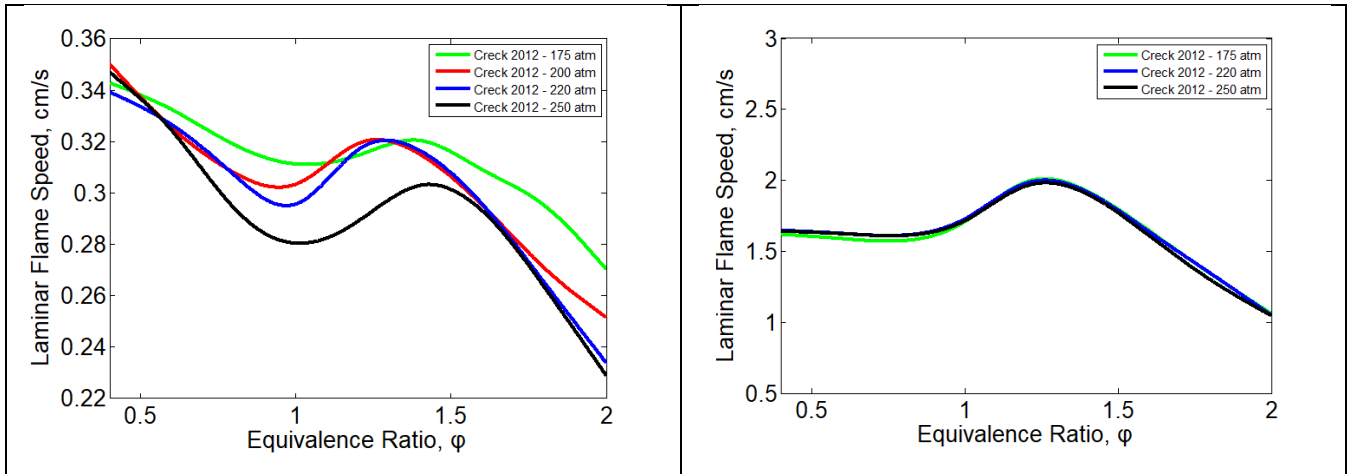
Διάγραμμα 60: Προφίλ συγκέντρωσης των χημικών ενώσεων H_2 και H_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες $P=175 - 250$ atm και $\phi=0.5$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H_2 , 10.0% O_2 , 80.0% CO_2 / N_2 .



Διάγραμμα 61: Προφίλ συγκέντρωσης των χημικών ενώσεων H_2 και H_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες $P=175 - 250$ atm και $\phi=1.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H_2 , 5.0% O_2 , 85.0% CO_2 / N_2 .



Διάγραμμα 62: Προφίλ συγκέντρωσης των χημικών ενώσεων H_2 και H_2O συναρτήσει της θερμοκρασίας (K) για καύση υδρογόνου σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής για συνθήκες $P=175 - 250$ atm και $\phi=2.0$. Κατ' όγκο σύσταση μείγματος αντιδρώντων: 10.0% H_2 , 2.5% O_2 , 87.5% CO_2 / N_2 .



Διάγραμμα 63: Ταχύτητα στρωτής φλόγας προανάμιξης συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα του μίγματος, για καύση υδρογόνου σε συνθήκες $P=175 - 250 \text{ atm}$ και $T_u=750 \text{ K}$.