

ΤΕΙ ΠΑΤΡΑΣ
ΣΤΕ
ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**“ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΘΕΩΡΙΩΝ ΚΑΥΣΗΣ ΣΤΟΝ ΕΛΕΓΧΟ
ΜΗΧΑΝΩΝ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΚΑΥΣΗΣ (ΜΕΚ)”**

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: ΙΩΑΝΝΗΣ ΓΙΑΝΝΑΚΗΣ

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Π. ΜΑΥΡΙΔΗΣ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ:

1) ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΗΛΙΑΣ

2) ΠΑΛΜΟΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ

3) ΧΡΟΝΟΠΟΥΛΟΣ ΑΝΔΡΕΑΣ

ΠΑΤΡΑ , 2009

ΠΕΡΕΧΟΜΕΝΑ

i.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο : ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΥΣΗ	
1.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
1.2	ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΚΑΥΣΗ	6
1.3	Η ΔΙ-ΕΠΑΦΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ-ΜΗΧΑΝΗΣ	11
1.4	Η ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ Η ΚΑΥΣΗ	14
1.5	ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΥΣΗ	23
ii.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο : ΚΑΥΣΗ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑ	
2.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	30
2.2	Η ΔΙΑΤΗΡΗΣΗ ΤΗΣ ΜΑΖΑΣ	30
2.3	ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	36
2.4	ΘΕΡΜΟΤΗΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	45
2.5	ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΓΙΑ ΤΑ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	48
iii.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο : ΚΑΥΣΗ ΚΑΙ ΕΝΤΡΟΠΙΑ	
3.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	64
3.2	ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ	64
3.3	ΕΝΤΡΟΠΙΑ	66
3.4	ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ GIBBS ΚΑΙ HEMHOLTZ	79
3.5	ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ	91
3.6	ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	98
iv.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο : ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ	
4.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	111
4.2	ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΑΕΡΙΩΝ	111
4.3	ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΓΚΡΟΥΣΗΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ	120
4.4	ΠΟΛΥΠΛΟΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ	135
4.5	ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΔΕΣΜΟΥ ΑΖΩΤΟΥ-ΟΞΥΓΟΝΟΥ	142
4.6	ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΦΛΟΓΑΣ	152

v.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΥΓΡΑ ΚΑΥΣΙΜΑ	
5.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	159
5.2	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΓΡΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ	159
5.3	ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΑΠΟΣΤΑΓΜΕΝΑ ΚΑΥΣΙΜΑ	175
5.4	ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΚΑΥΣΙΜΑ	187
5.5	ΜΗ ΣΥΜΒΑΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΚΑΥΣΙΜΑ	196
5.6	ΚΑΥΣΗ ΥΓΡΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΚΑΥΣΤΗΡΕΣ	205
vi.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΑΕΡΙΑ ΚΑΥΣΙΜΑ	
6.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	211
6.2	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ	211
6.3	ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	222
6.4	ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΛΙΘΑΝΘΡΑΚΑ ΑΕΡΙΑ ΚΑΥΣΙΜΑ	223
6.5	ΒΙΟΜΑΖΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	232
6.6	ΥΔΡΟΓΟΝΟ	237
6.7	ΚΑΥΣΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ	243
vii.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: ΕΛΕΓΧΟΣ – ΔΟΚΙΜΗ ΜΗΧΑΝΩΝ ΚΑΥΣΕΩΣ	
7.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	246
7.2	ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΜΗΧΑΝΩΝ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΚΑΥΣΕΩΣ	246
7.3	ΕΝΔΕΙΚΝΥΟΜΕΝΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΜΗΧΑΝΩΝ	251
7.4	ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΣΗ ΜΗΧΑΝΩΝ	255
7.5	ΔΟΚΙΜΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΜΗΧΑΝΩΝ	263
7.6	ΜΗΧΑΝΗ ΣΥΝΕΡΓΑΤΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (CFR)	282
7.7	ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΜΗΧΑΝΗΣ.	285

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το υλικό το οποίο θα καλύψουμε σε αυτή την εργασία, εστιάζει κυρίως στις όψεις μετατροπής της ενεργείας κατά την διάρκεια των καύσεων.

Αυτό που θα προσπαθήσουμε να κάνουμε είναι μια ανάπτυξη για βασική κατανόηση της θερμοδυναμικής και το ενεργειακό ισοζύγιο για ένα χημικά αντιδρών μέσο. Στις περισσότερες περιπτώσεις η αρχή της διατήρησης της ενεργείας αναφέρεται κυρίως στις αλλαγές που γίνονται μεταξύ κάποιας αρχικής κατάστασης και κάποιας τελικής ισορροπίας. Αφού η θερμοδυναμική δεν εξετάζει το επίπεδο στο οποίο γίνονται οι διαδικασίες αυτές θα αναπτύξουμε στα παρακάτω κεφάλαια την δυναμική φύση της καύσης.

Αφού κάνουμε μια ανάπτυξη στα στοιχεία μιας γενικής ανάλυσης της ενεργείας για χημικές αντιδράσεις έπειτα θα προσπαθήσουμε την σύνθεση των προϊόντων και την ατελή καύση να την μοντελοποιήσουμε θερμοδυναμική.

Στην συνέχεια θα γίνει μια παρουσίαση της επιστήμης της καύσης για να μπορέσει ο μηχανικός καύσης να κατανοήσει με ακρίβεια του κινητικούς παράγοντες που παίζουν ρολό στην αποτελεσματική καύση οποιουδήποτε καύσιμου για την παράγωγή θερμότητας και ισχύος μειώνοντας ταυτόχρονα την παράγωγή ατελή προϊόντων.

Έπειτα θα δώσουμε ιδιαίτερη προσοχή στις γενικές ενεργειακές ιδιότητες των σημαντικότερων πηγών υγρών καυσίμων, καθώς θα γίνει και μια ανάπτυξη για την αέρια φάση των καυσίμων.

Τέλος αφού αφιερώσουμε ιδιαίτερο χρόνο σε διαφορές σημαντικές πτυχές της καύσης και της επιστήμης των καυσίμων θα δώσουμε έμφαση στις μηχανές κυλινδρικών εμβόλων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

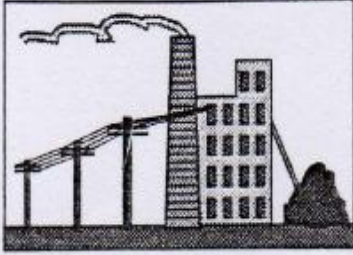
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΥΣΗ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

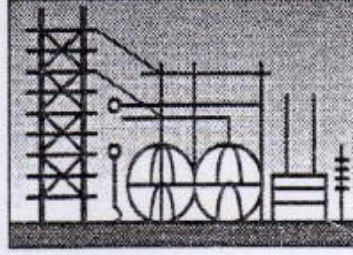
Η γέννηση, η ανάπτυξη, η παρακμή ακόμα και ο θάνατος πολλών πολιτισμών μπορεί να περιγραφεί με τους όρους της συγκεκριμένης πολιτισμικής κατανόησης και εφαρμογής των αρχών της καύσης. Για παράδειγμα τόσο στους πρωτόγονους όσο και στους αρχαίους πολιτισμούς, η φωτιά θεωρούνταν μυστήριο που έπρεπε να το φοβούνται και γι' αυτό το λόγο την λάτρευαν. Υπό αυτές τις συνθήκες ο έλεγχος της φωτιάς συχνά παρείχε σε ορισμένες ομάδες την εξουσία είτε να βελτιώνουν είτε να καταστρέφουν την ανθρώπινη ύπαρξη. Η μυστικιστική πίστη σχετικά με την φύση της φωτιάς ή για να είμαστε πιο ακριβείς με την διαδικασία ανάφλεξης που την προκαλούσε, άλλαξε για πάντα όταν ο Εμπεδοκλής (490-430 π.Χ.) έθεσε την άποψη ότι η φωτιά ήταν ένα από τα τέσσερα συστατικά στοιχεία της ύλης: γη, αέρας, φωτιά και νερό.

Η ιδέα αυτή ήταν αρκετά διαδεδομένη μέχρι την Αναγέννηση και τον Διαφωτισμό όταν άνθρωποι όπως ο Καρνό (1796-1832) άρχισαν να μελετούν τη φύση της ύλης, της ενέργειας και της καύσης. Στο βιβλίο του "Στοχασμοί για την κινητήρια δύναμη της φωτιάς", ο Καρνό διατύπωσε τον διάσημο θερμοδυναμικό κύκλο που μετέτρεπε ένα τμήμα της μετάδοσης της θερμότητας από μια πηγή, όπως η φωτιά, σε έργο, και το υπόλοιπο της ενέργειας, από ανάγκη να απορρίπτεται. Η δημοσίευση αυτή παρείχε την θεωρητική βάση για την δημιουργία μιας απόλυτης κλίμακας θερμοκρασιών, συνέβαλε στην διατύπωση της κλασσικής θερμοδυναμικής και οδήγησε στην ανάπτυξη μηχανών που βοήθησαν να διαμορφωθεί η βιομηχανική επανάσταση.

Κατά την διάρκεια του 20ου αιώνα υπήρξε τρομακτική πρόοδος καθώς άτομα και οργανώσεις έδωσαν ώθηση στη γνώση και την εφαρμογή της επιστήμης της ανάφλεξης φτάνοντας την σε νέα όρια. Πολλές χρήσιμες εφαρμογές των αρχών της καύσης μπορούν να αναφερθούν ότι έχουν βοηθήσει να βελτιωθεί η ποιότητα ζωής περισσότερο στην ιστορία του ανθρώπινου πολιτισμού (πίνακας 1.1). Σήμερα, η τεχνολογία της εφαρμοσμένης καύσης βοηθάει τον άνθρωπο να κινείται γρήγορα και αποτελεσματικά πάνω στην επιφάνεια της γης, στον αέρα καθώς και πάνω και μέσα στη θάλασσα. Η δύναμη της καύσης έχει βοηθήσει τους ανθρώπους να μπουν σε τροχιά γύρω από τη Γη καθώς και να πατήσουν το πόδι τους στη Σελήνη.



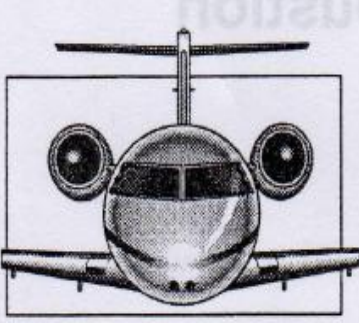
παραγωγή ατμού



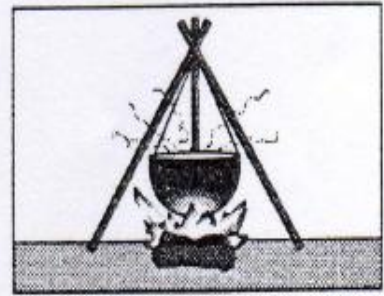
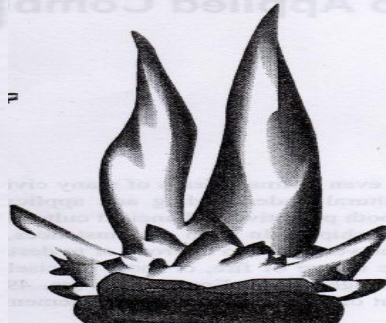
μεταφορά θερμότητας



θέρμανση χώρων



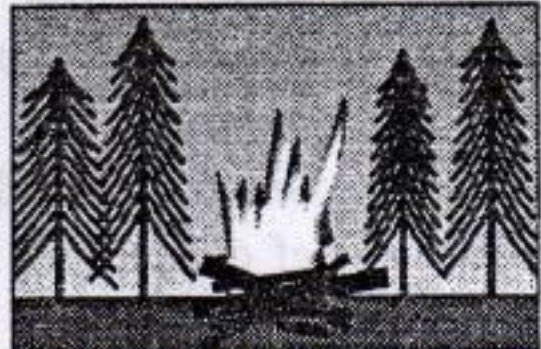
προώθηση τζετ με
μηχανές τούρμπο



επεξεργασία
τροφίμων



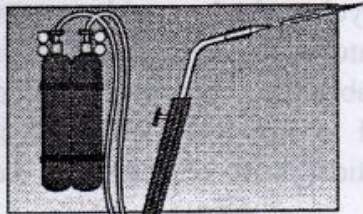
ασφάλεια από πυρκαγιά



καύση αποβλήτων



προώθηση μηχανών
εσωτερικής καύσεως



ηλεκτροσυγκόλληση



προώθηση πυραύλων

Εικόνα 1.1: τυπικές εφαρμογές της επιστήμης της καύσης

1.2 ΕΝΕΡΓΙΑ ΚΑΙ ΚΑΥΣΗ

Πριν από την σημερινή περίοδο των ταξιδιών με τζετ και της εξερεύνησης του διαστήματος, οι ενεργειακές απαιτήσεις ήταν σχετικά χαμηλές και η ενέργεια ήταν φτηνή. Μέχρι τα πρόσφατα γεγονότα που περιλαμβάνουν σημαντική μείωση σε ορισμένα σημαντικά αποθέματα καυσίμων και την περιβαλλοντική συνειδητοποίηση, υπήρχαν ελάχιστα κίνητρα ακόμα από ανάγκη για να ερευνηθεί η μηχανική της εφαρμοσμένης καύσης.

Ως *καύση* αναφέρεται μια σχετικά γρήγορη χημική αντίδραση αέριας φάσης που απελευθερώνει σημαντική ενέργεια ως θερμότητα.

Η χημεία και η φυσική της καύσης, π.χ. η καταστροφή και η επαναδόμηση ορισμένων μορίων που γρήγορα απελευθερώνουν ενέργεια, χρειάζονται θερμοκρασίες 1620-2200 °C (3000-4000F), που γίνονται εντός μερικών εκατομμυριστών του δευτερολέπτου και λαμβάνουν χώρα εντός χαρακτηριστικού μεγέθους μερικών angstrom.

ΛΟΓΩ ΦΑΣΗΣ		ΛΟΓΩ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ	
Φυσικά διαθέσιμο	Συνθετικά παραγόμενο	Μεταφορά θερμότητας	Ηλεκτρική ενέργεια
Στερεά Άνθρακας Ξύλο Βλάστηση Οργανικά στερεά απόβλητα Υγρά Αργό πετρέλαιο Βιολογικά έλαια Φυτά Αέριο Φυσικό αέριο Αέριο βάλτων Βιοαέριο	Κωκ Κάρβουνο Ανόργανα στερεά απόβλητα Syngrudes Αποστάγματα πετρελαίου Αλκοόλες Κολλοειδή καύσιμα Βενζίνη Φυσικό αέριο Υδρογόνο Μεθάνιο Προπάνιο Αεριοποίηση άνθρακα	Θέρμανση χώρων Διαδικασία μεταφοράς θερμότητας	Σταθεροί ηλεκτρικοί σταθμοί Κινητά συστήματα προώθησης

Πίνακας 1.1 Ταξινόμηση ορισμένων κοινών χημικών καυσίμων

Μέχρι να δημιουργηθούν τα φυσικά και αναλυτικά εργαλεία όπως το λέιζερ και οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές, η μικροσκοπική φύση της ίδιας της διαδικασίας της καύσης παρέμεινε αβέβαιη και εμπόδιζε την δυνατότητα να υπάρξει μεγάλη πρόοδος τόσο στις επιστημονικές έρευνες όσο και στις εφαρμογές της μηχανικής του πιο βασικού και παγκόσμιου φαινομένου. Τώρα, η καύση και οι καύσεις αποτελεί ένα ώριμο επιστημονικό πεδίο κι αναπόσπαστο στοιχείο πολλών και διαφορετικών ερευνητικών και αναπτυξιακών προγραμμάτων που ποικίλουν από την θεμελιώδη

μελέτη της φλόγας και την υψηλής θερμοκρασίας μοριακή χημεία μέχρι προγράμματα εφαρμοσμένης μηχανικής που περιλαμβάνουν την παραγωγή σταθμών πλήρους καύσης και μηχανών καύσης που κάνουν πολλά χιλιόμετρα με χαμηλές εκπομπές αερίων. Θυμηθείτε την κλασική θερμοδυναμική αντίληψη για μια πηγή ενέργειας που προσδιορίζεται ως μια απεριόριστη δεξαμενή θερμικής ενέργειας και η δεξαμενή θερμικής ενέργειας ως μια αποθήκη που δεν μπορεί ποτέ να γεμίσει.

Σήμερα οι εξελίξεις στην μηχανική των βιολογικών κύκλων (κύκλος της ζωής) και στην τεχνολογία μετατροπής της ενέργειας αναγνωρίζουν ότι η Γη είναι μια πεπερασμένη οικόσφαιρα μ' ένα ευαίσθητα ισορροπημένο περιβάλλον που έχει περιορισμένους πόρους. Για να εκτιμηθεί η σημασία μιας ιδανικής πηγής ενέργειας λάβετε υπόψη μερικές από τις αλληλοσυγκρουόμενες απαιτήσεις για ένα χημικό καύσιμο:

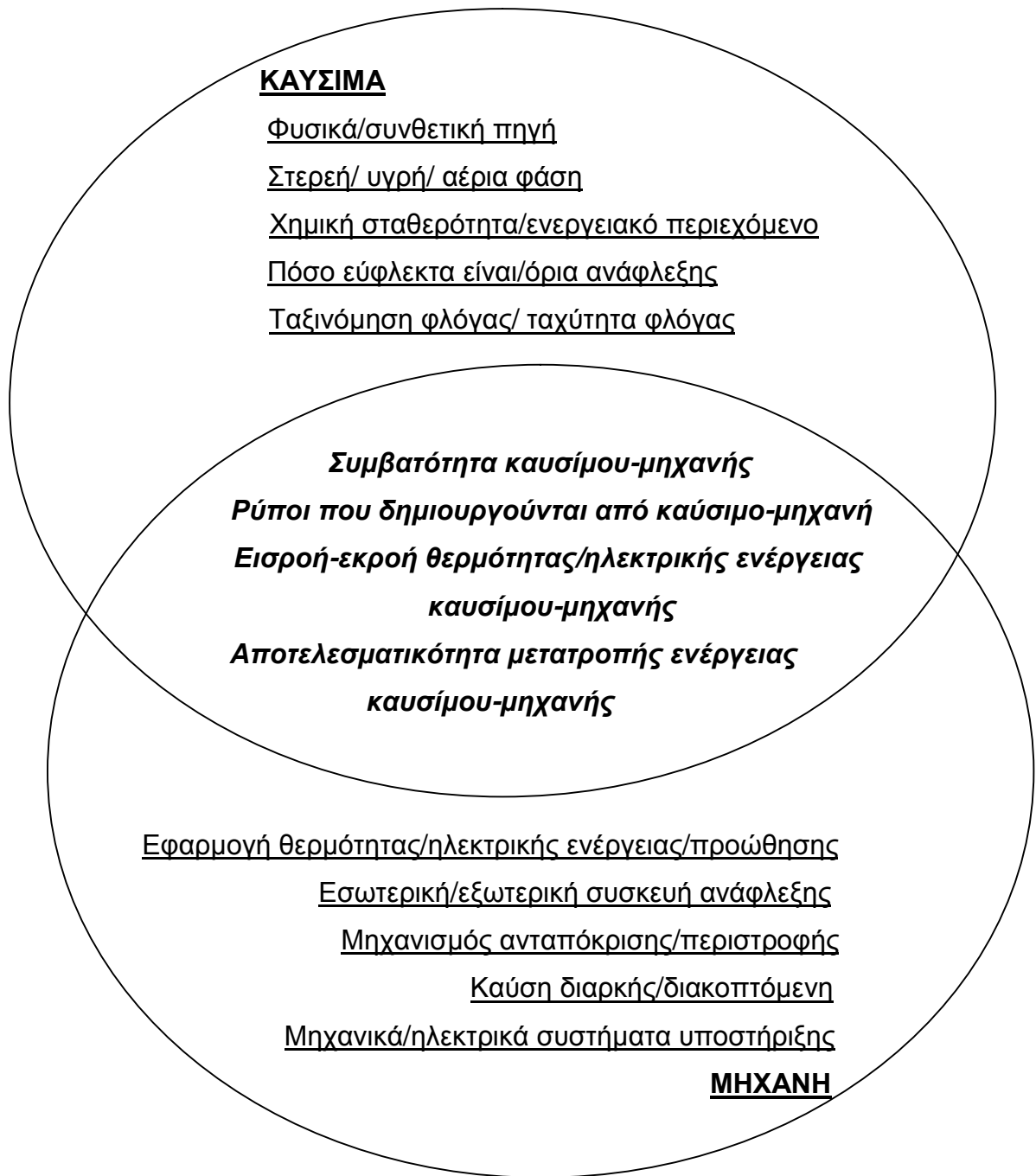
- να μην εξαντλείται
- να μην ρυπαίνει
- να είναι εύκολα διαθέσιμο
- να είναι οικονομικά βιώσιμο
- να είναι πολιτικά ουδέτερο
- να είναι τεχνολογικά προσβάσιμο
- να έχει νομική ισχύ
- να είναι κοινωνικά αποδεκτό
- να είναι αισθητικά ευχάριστο

Ένα καύσιμο μπορεί να θεωρηθεί ένας περιορισμένος πόρος χημικής ενέργειας, δηλαδή ενέργεια αποθηκευμένη στη μοριακή δομή συγκεκριμένων μιγμάτων που μπορούν να απελευθερωθούν μέσω σύνθετων χημικών αντιδράσεων. Τα χημικά καύσιμα μπορούν να ταξινομηθούν με πολλούς τρόπους, με βάση τη φάση, την διαθεσιμότητα ή ακόμα και την εφαρμογή (Πίνακας 1.1). Μερικά από τα βασικά χαρακτηριστικά μιας ιδανικής μηχανικής της καύσης ενός καυσίμου περιλαμβάνει:

- υψηλή πυκνότητα ενέργειας (περιεχόμενο)
- υψηλή θερμότητα ανάφλεξης (απελευθέρωση)
- μεγάλη θερμική σταθερότητα (αποθήκευση)

- χαμηλή πίεση ατμών (πτητικότητα)
- μη τοξικότητα (επίδραση στο περιβάλλον)

Η ρύπανση από εσωτερικά και εξωτερικά συστήματα καύσης όπως οι μηχανές αυτοκινήτων, οι σταθμοί ηλεκτρικής ενέργειας και/ή οι αποτεφρωτήρες αποβλήτων προέρχεται από την αδυναμία να επαναδομηθούν πλήρως τα μόρια σε ολοκληρωμένα και σταθερά προϊόντα. Έτσι, η κατανόηση των καύσεων μπορεί να δημιουργήσει ένα μεγάλο όφελος για αυτούς που εργάζονται στις βιομηχανίες που ρυπαίνουν το περιβάλλον και τον αέρα. Οι βελτιωμένες καύσεις, δηλαδή η ικανότητα να οξειδώνονται ορισμένα καύσιμα (όπως οι στερεές, υγρές και αέριες υδρογονανθρακικές ενώσεις) πιο τέλεια, θα έχει επίδραση στα χαρακτηριστικά απόδοσης μιας μηχανής, θα βοηθήσει στην μείωση της κατανάλωσης των καυσίμων και θα βοηθήσει στον καθαρισμό των αερίων που εκπέμπονται από σταθερά και κινητά συστήματα προώθησης. Αυτό με την σειρά του θα εξοικονομούσε δισεκατομμύρια δολάρια για την αγορά πετρελαίου.



Εικόνα 1.2: Η κρίσιμη δι-επαφή καυσίμου-μηχανής

Η μελέτη της ενέργειας και της καύσης ξεπερνάει την γενική γνώση της φυσικής και χημικής φύσης μιας συγκεκριμένης πηγής φυσικού και/ή συνθετικού καυσίμου. Αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της εκτίμησης της μηχανικής του κύκλου ζωής οποιασδήποτε χρησιμοποιούμενης πηγής ενέργειας ξεκινώντας από τα ζητήματα ενέργειας και οικονομίας που σχετίζονται με τις πρώτες ύλες που βρίσκονται στη Γη και καταλήγει με την τελική απόρριψη των αποβλήτων που δημιουργούνται από την χρήση τους:

- ποινές για την μετατροπή της πηγής της ενέργειας (εκσκαφές, εξώρυξη ή ανάπτυξη)
- ποινές για την προετοιμασία των καυσίμων (διύλιση, πυρόλυση ή αεριοποίηση)
- ποινές για την διανομή καυσίμων (μεταφορά από την πηγή στην εφαρμογή)
- ποινές για την αποθήκευση καυσίμων (υγροποίηση, συμπίεση, ψύξη ή απαιτούμενοι περιβαλλοντικοί έλεγχοι)
- ποινές δημιουργίας/μετατροπής ενέργειας (μεταφορά θερμότητας και απώλεια ηλεκτρικού ρεύματος)
- ποινές ελέγχου της ρύπανσης του περιβάλλοντος (μείωση εκπομπών)

1.3 Η ΔΙ-ΕΠΑΦΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ-ΜΗΧΑΝΗΣ

Πολλά κρίσιμα χαρακτηριστικά γνωρίσματα θερμικών μηχανών που λειτουργούν με την καύση οφείλονται, στην πραγματικότητα, στην δι-επαφή καυσίμου-μηχανής (εικόνα 1.2) που περιλαμβάνει την συμβατότητα των καυσίμων με συγκεκριμένες μηχανές, τους ρύπους που δημιουργούνται με την καύση συγκεκριμένων καυσίμων σε συγκεκριμένες μηχανές, τα γενικά χαρακτηριστικά απόδοσης της εισροής και εκροής ενέργειας σε συγκεκριμένες μηχανές που λειτουργούν μ' ένα συγκεκριμένο καύσιμο και την αλληλεπίδραση και αποτελεσματικότητα που σχετίζεται με αυτή την δι-επαφή. Οι θερμικές μηχανές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με αρκετούς διαφορετικούς τρόπους όπως εσωτερικές και εξωτερικές μηχανές καύσεως, οι διαρκείς και οι διακοπτόμενες, οι μηχανές καύσεως με σπινθήρα □ συμπίεσης ανάφλεξης (εικόνα 1.3) Τα χαρακτηριστικά απόδοσης και εκπομπής αερίων μπορούν να διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό μεταξύ αυτών των διαφορετικών κατηγοριών. Πολλά εξαιρετικά άρθρα αναφοράς έχουν γραφεί που ασχολούνται κυρίως με τα παραδοσιακά θέματα που καλύπτονται στα θεμελιώδη ζητήματα καυσίμων και καύσεων. Άλλοι μελετητές έχουν παρουσιάσει έσοχες εργασίες που ασχολούνται με λεπτομέρεια με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά συγκεκριμένων θερμικών μηχανών όπως οι καυστήρες και οι κλίβανοι, οι μηχανές ανάφλεξης με σπινθήρα, οι μηχανές συμπίεσης ανάφλεξης και οι τουρμπίνες αερίων.

Υπάρχει η ανάγκη να βελτιωθεί η γνώση στη μηχανική μ' ένα πρακτικό τρόπο για να βελτιωθεί η καύση και η αποτελεσματικότητα των συστημάτων ηλεκτρικής ενέργειας και προώθησης που χρησιμοποιούνται σήμερα καθώς και να αναπτυχθούν νέες

μηχανές και νέα εναλλακτικά καύσιμα. Ο George Huebner, πρόεδρος του Ινστιτούτου Περιβαλλοντικής Έρευνας στο Μίσιγκαν, σ' ένα κείμενό του με τίτλο «Μελλοντικές αυτοκινούμενες ηλεκτρικές μονάδες» έγραφε: Οι τεχνικές επιλογές που γίνονται από ανειδίκευτους στο επάγγελμα του μηχανικού επηρεάζουν τις βασικές μηχανολογικές αποφάσεις του έθνους στην επιστήμη της καύσης. Επίσης «η μεγάλη συζήτηση γίνεται για και το μεγάλο ενδιαφέρον δίνεται στις εναλλακτικές μονάδες ηλεκτρικής ενέργειας χωρίς να λαμβάνεται υπόψη ο τύπος του καυσίμου».

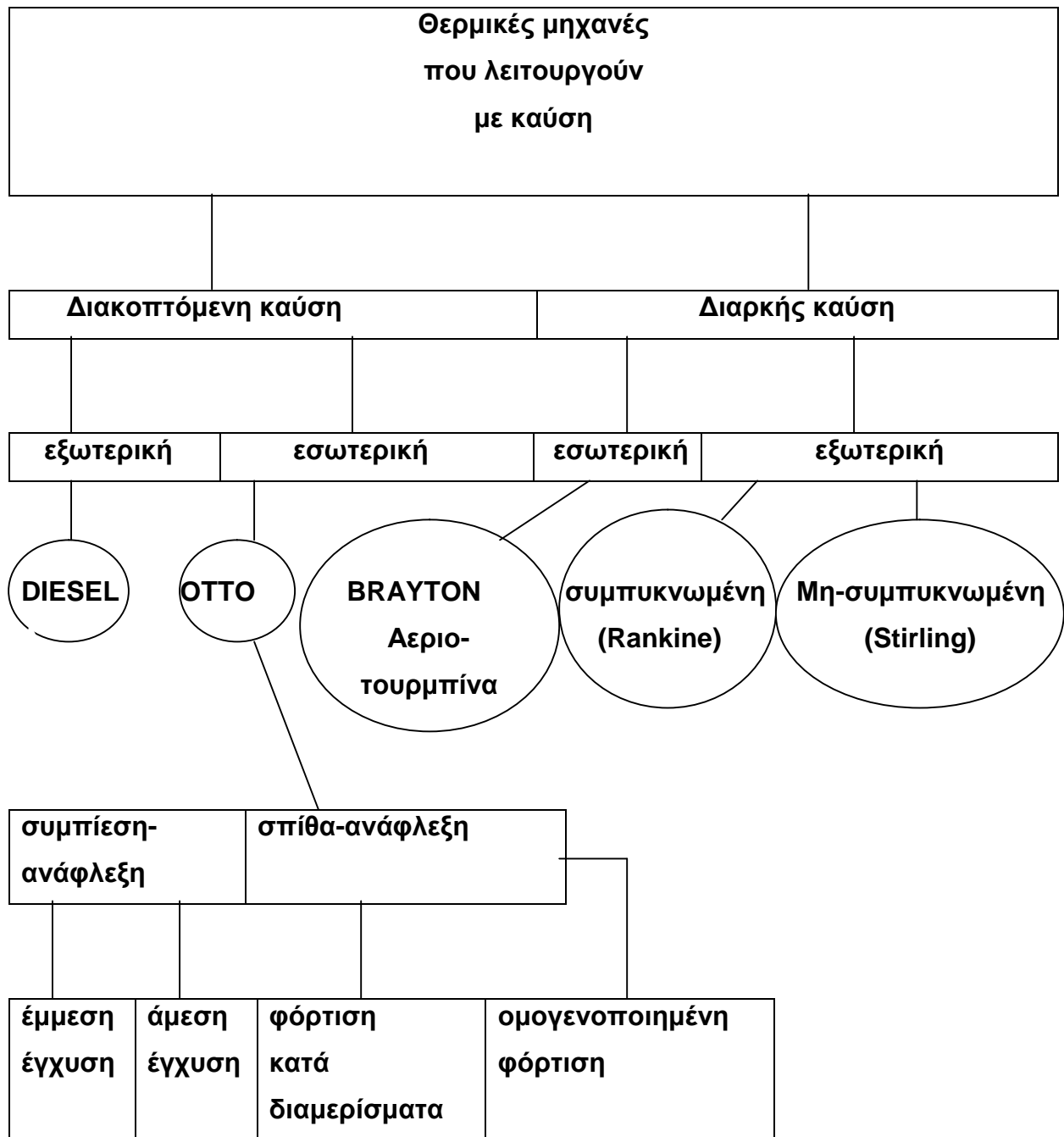
(1) Ο καθηγητής Orpenheim στο πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια έχει δηλώσει με τρόπο ουσιαστικό ότι «οι εξελίξεις στην τεχνολογία των μηχανών θα πρέπει να:

(α) μειώνουν τις εκπομπές των ρύπων

(β) να μεγιστοποιούν την αποτελεσματικότητα των μηχανών και

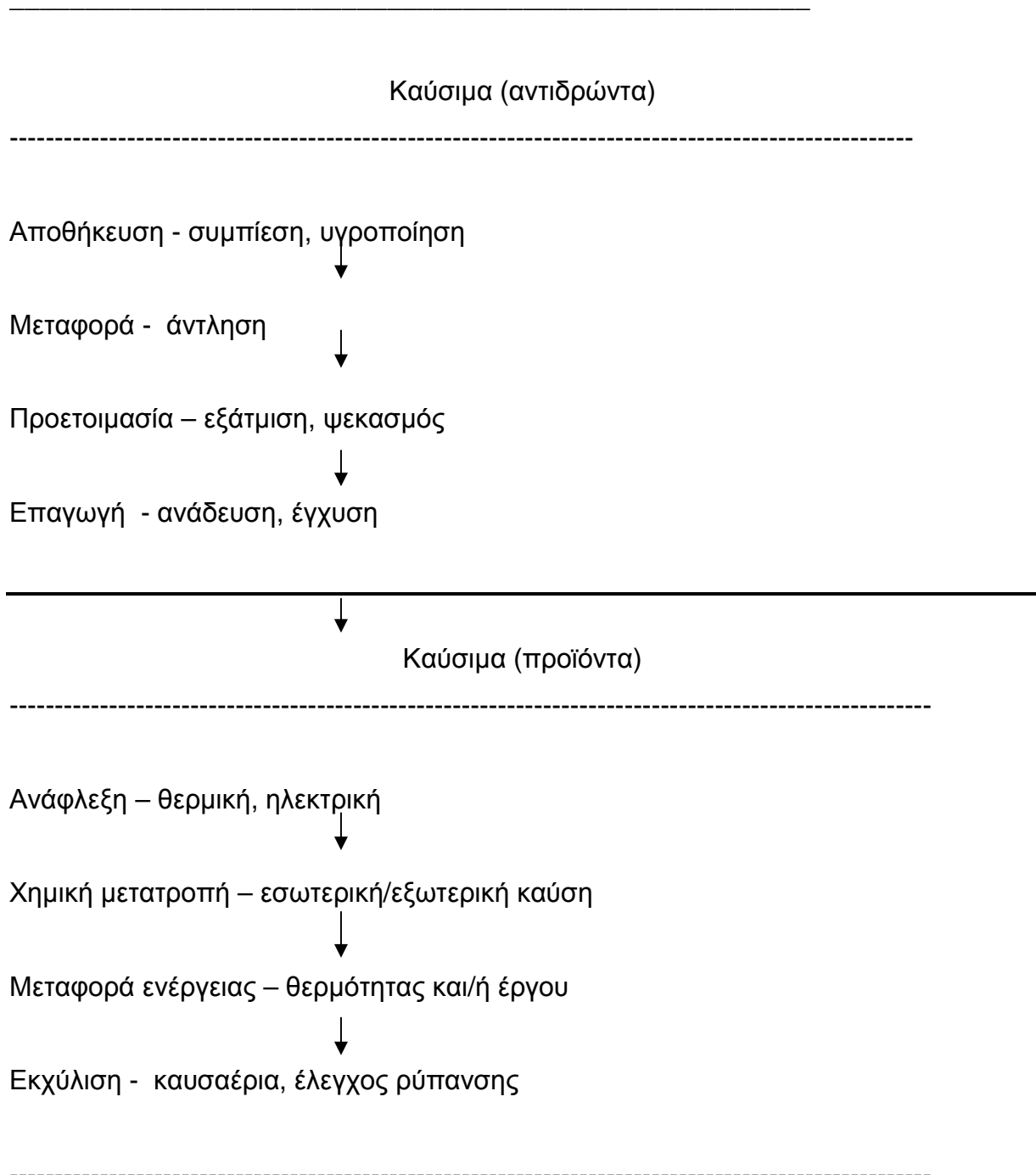
(γ) να μεγιστοποιούν την ανοχή τους σε μια μεγάλη ποικιλία καυσίμων.

(2).Ο μηχανολογικός σχεδιασμός, η ανάπτυξη, η λειτουργία και η συντήρηση θερμικών μηχανών χρειάζονται κάτι περισσότερο από μια απλή μελέτη των καυσίμων και των μηχανών.



Εικόνα 1.3: Το οικογενειακό δέντρο των θερμικών μηχανών που λειτουργούν με ανάφλεξη

Πίνακας 1.2: Η χημική οδός για την καύση των καυσίμων



1.4 Η ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ Η ΚΑΥΣΗ

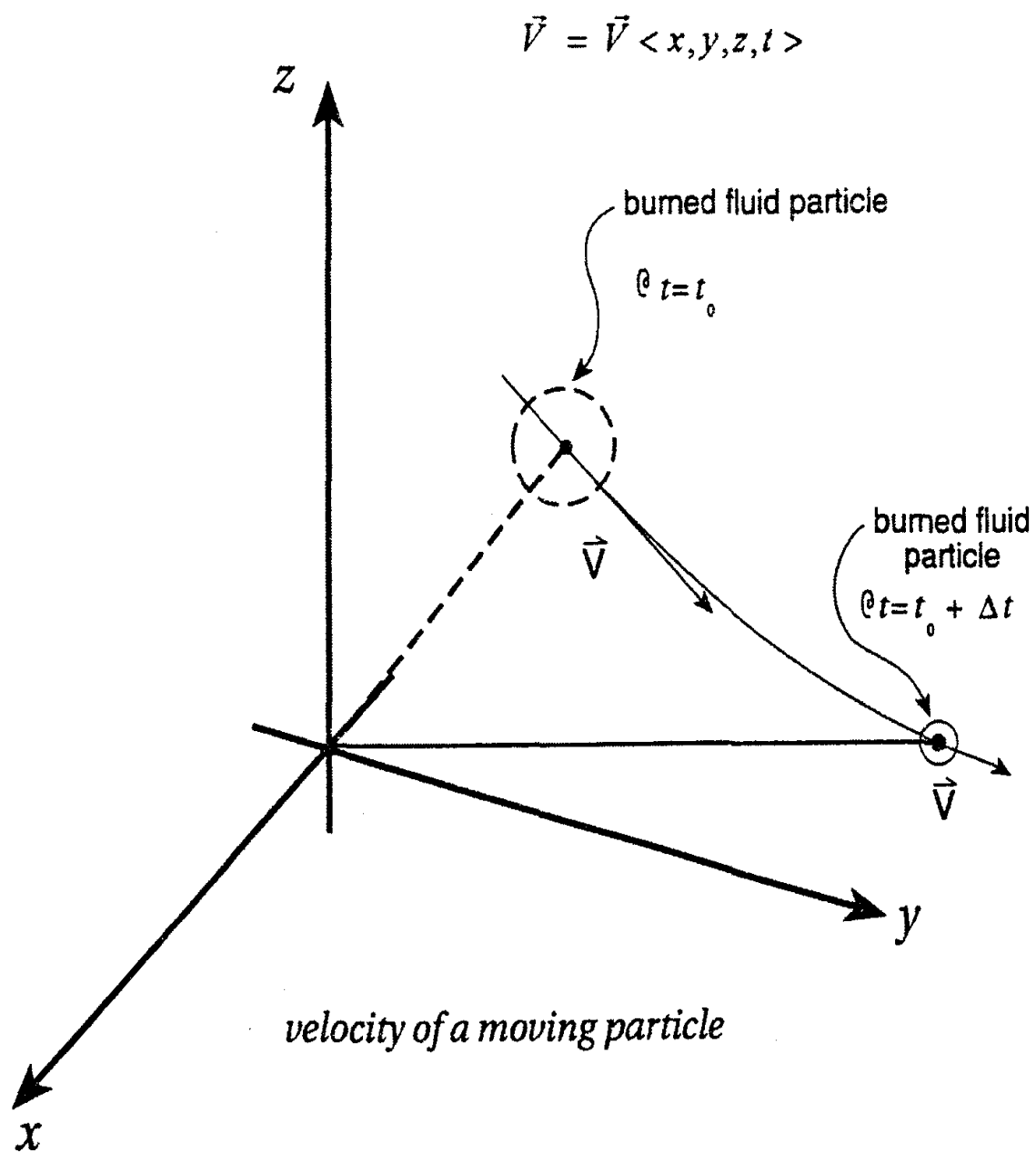
Οι φυσικές απαιτήσεις και η θερμοχημική οδός που ένα καύσιμο υφίσταται για να παράγει θερμότητα και/ή ενέργεια θα αναπτυχθούν (πίνακας 1.2). Για να διατυπωθούν σωστά οι βασικές θεωρίες των καύσεων, η ανάλυση πρέπει να είναι σωστή τόσο ποιοτικά (φυσική και χημεία) όσο και ποσοτικά (μαθηματικά). Η

κλασσική φυσικά και χημεία χρησιμοποιούν μια δεδομένη μάζα ύλης (ελεγχόμενη μάζα ή κλειστό σύστημα) για να περιγράψουν τους νόμους μετατροπής της μάζας, της κίνησης και της ενέργειας. Λάβετε υπόψη, για παράδειγμα, την κίνηση ενός στερεού μορίου εκπομπής αερίου όπως φαίνεται στην εικόνα 1.4. Η θέση και η ταχύτητα του σωματιδίου αποτελούν συναρτήσεις του χώρου και του χρόνου και η ταχύτητα V είναι συνάρτηση (που αναπαρίσταται με $\dot{\mathbf{r}}$) του χώρου και του χρόνου $V(x, y, z, t)$. Σ' αυτή την περίπτωση, το συγκεκριμένο υλικό ταυτοποιείται και χρησιμοποιείται η ανάλυση σωματιδίων ή η *Langrangian* ανάλυση.

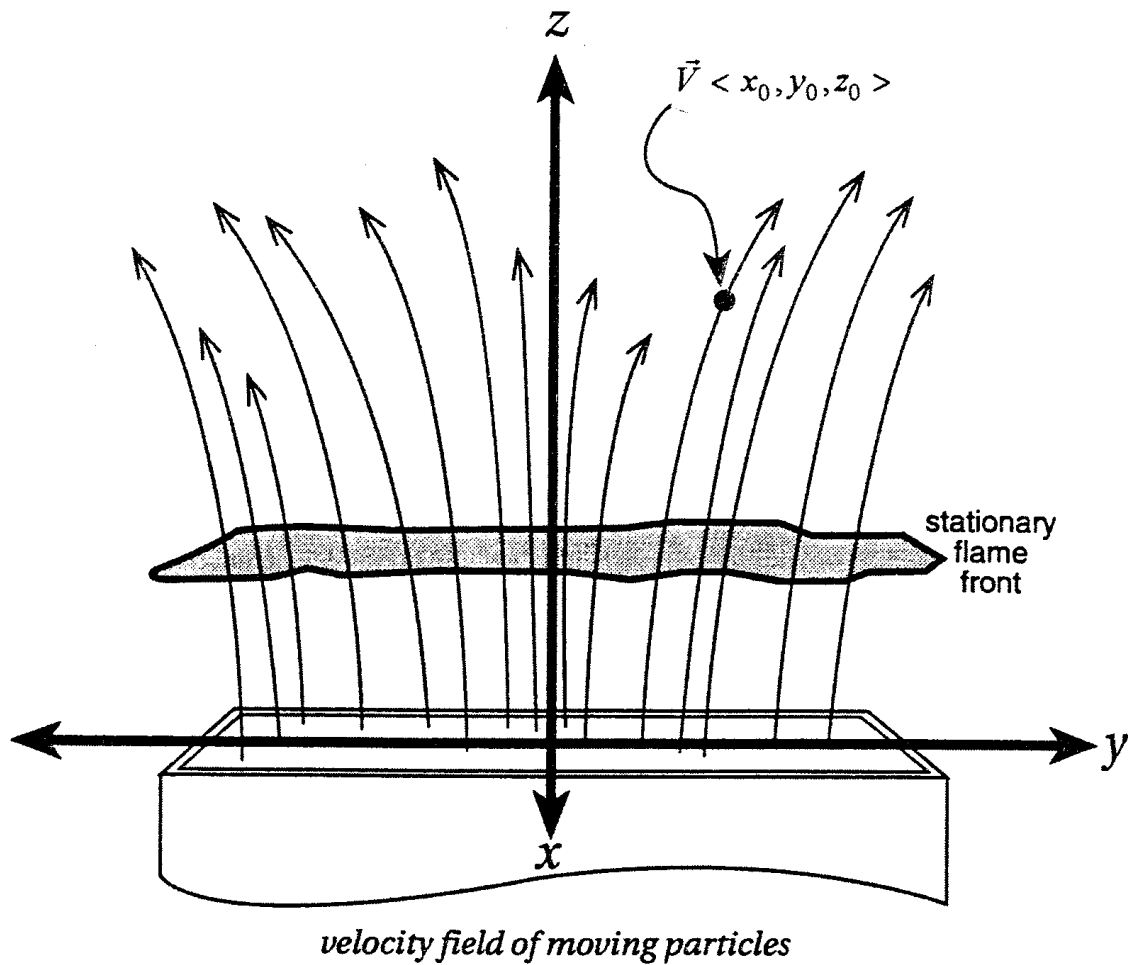
Εξαιτίας της ακαθόριστης φύσης των ρευστών στοιχείων σε πεδία ροής και της πολυπλοκότητας της χημικής δραστηριότητας, η ασταθής τρισδιάστατη φύση της καύσης γράφεται σε *Eulerian* ορολογία ή ορολογία πεδίου. Σ' αυτή την περίπτωση ένα συγκεκριμένο σημείο στο χώρο αναγνωρίζεται και παρατηρείται. Σημειώστε επίσης ότι οι βασικοί νόμοι της διατήρησης της ενέργειας αναπτύσσονται χρησιμοποιώντας ορολογία συστήματος σταθερού όγκου (ανοιχτό σύστημα ή ελεγχόμενο όγκο). Η εικόνα 1.5 απεικονίζει τη ροή των αντιδρώντων αερίων μέσω του μπροστινού μέρους μιας ακίνητης φλόγας στο οποίο το διάνυσμα του πεδίου της ταχύτητας V , σ' αυτή την περίπτωση, περιγράφει ένα διάνυσμα ταχύτητας στο σημείο (x_0, y_0, z_0) στο χρόνο. Μαθηματικά, οι νόμοι της διατήρησης, όπως η διατήρηση της μάζας, θα είναι διαφορετικοί και θα εξαρτώνται από την τύπο της ανάλυσης που χρησιμοποιείται, δηλαδή *Langrangian* ή *Eulerian*. Επιπλέον, πολλά προβλήματα προσδιορίζονται εύκολα με όρους ενός απειροελάχιστα μικρού συστήματος που χρησιμοποιεί διαφορικό λογισμό, ενώ άλλες καθορίζονται σε πεπερασμένους γεωμετρικούς χώρους χρησιμοποιώντας ολοκληρώματα. Είναι προφανές ότι σε μερικές περιπτώσεις η μηχανική επεξεργασία βασικών και απλών φυσικών φαινομένων της καύσης μπορεί να απαιτεί σύνθετα αναλυτικά εργαλεία ενώ σε άλλες περιπτώσεις, μια απλή ανάλυση μπορεί να παρέχει βαθιά γνώση σε σύνθετα φαινόμενα.

Διάφοροι φυσικοί παράμετροι, με τον όρο *διαστάσεις*, που συμβολίζονται με αγκύλες [] έχουν επιλεγεί να εκφράσουν ποσοτικά τη φυσική της καύσης. Μια βασική ομάδα αυτών των προσδιορισμένων κυρίων ή πρωταρχικών διαστάσεων όπως το μήκος και ο χρόνος χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για να εκφράσουν άλλες δευτερεύουσες διαστάσεις μεταξύ αυτών και η ταχύτητα δηλαδή το μήκος διαιρούμενο δια του χρόνου. Αυθαίρετα ή χρήσιμα μεγέθη, οι *μονάδες*, για αυτές τις φυσικές παραμέτρους έχουν αναπτυχθεί και διατηρηθεί υπό την εποπτεία της Γενικής Διάσκεψης Βαρών και

Μεγεθών. Δύο συστήματα διαστάσεων και μονάδων χρησιμοποιούνται: το Systeme Internationale (SI) και των Άγγλων μηχανικών. Ο πίνακας 1.3 δείχνει μερικές βασικές και δευτερεύουσες διαστάσεις και μονάδες της καύσης. Συχνά είναι απαραίτητο να αλλάζουμε μονάδες σε μηχανικούς υπολογισμούς χρησιμοποιώντας τους *παράγοντες μετατροπής*.



Εικόνα 1.4: Η *Langrangian* (σωματιδιακή) αναπαράσταση μιας καύσης



$$\vec{V} = V_x < x, y, z, t > \vec{i} + V_y < x, y, z, t > \vec{j} + V_z < x, y, z, t > \vec{k}$$

Εικόνα 1.5: Το Eulerian (πεδίο) αναπαράστασης μιας καύσης

Για να απεικονίσεις την σωστή χρήση των διαστάσεων και των μονάδων, λάβετε υπόψη τον δεύτερο νόμο του Νεύτωνα που περιγράφει τη φυσική σχέση μεταξύ δύναμης [F], μάζας [M] και επιτάχυνσης [a] για μια δεδομένη μάζα.

$$\vec{F} = M \cdot \vec{a} \quad (1.1)$$

όπου διανυσματικά

$$[F] = [M][L]/[t]^2 \quad (1.2)$$

Αφού [F], [M], [L] και [t] είναι διακριτές διαστάσεις, ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα μπορεί να γραφεί ποσοτικά ως:

$$\vec{F} = M \vec{a} / g_0 \quad (1.1 \alpha)$$

όπου

$$g_0 = M \vec{a} / \vec{F} \quad (1.1 \beta)$$

Η σταθερά g_0 γίνεται:

$$g_0 = [M L] / [F t^2]$$

όπου δίνει τον 2^ο νόμο του Newton διανυσματικής ισότητας δηλαδή:

$$[F] = \frac{[M L] [t^2]}{[M L] [F t^2]}$$

Στο (SI), οι πρωταρχικές διαστάσεις και μονάδες είναι:

[M] κιλά, kg

[L] μέτρο, m

[t] δευτερόλεπτο, sec

Από τη φυσική η δύναμη ενός newton είναι η δύναμη που θα επιταχύνει 1.0 kg σε 1.0 m/sec² ή

$$g_0 = \frac{(1.0 \text{ kg})(1.0 \text{ m} / \text{sec}^2)}{(1 \text{ N})} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m} / \text{N} \cdot \text{sec}^2$$

Τώρα η μονάδα της δύναμης, το newton είναι 1N= 1kg·m/sec² και

$$g_0 = \frac{1N}{1N} = 1.0$$

Σημειώστε ότι το g_0 στο SI είναι ουσιαστικά χωρίς διαστάσεις με μονάδα μεγέθους. Ωστόσο, χρησιμοποιώντας το g_0 στη μορφή του $1\text{kg}\cdot\text{m}/\text{N}\cdot\text{sec}^2$ σε εξισώσεις όπου εμφανίζεται το g_0 , θα επιτρέψει σε πολλές εξισώσεις να έχουν τις σωστές μονάδες και έτσι το g_0 θα εμφανίζεται σε όλη την εργασία.

Στους Αγγλους μηχανικούς οι πρωταρχικές διαστάσεις είναι:

[F] pound force, lbf

[M] pound mass, lbm

[L] foot, ft,

[t] δευτερόλεπτα, sec

Ξανά από τη φυσική, 1 lbf θα επιταχύνει 1 lbm στα $32,1740\text{ ft}/\text{sec}^2$ ή σ' αυτή την περίπτωση

$$g_0 = \frac{(1.0\text{lbm})(32.1740\text{ ft} / \text{sec}^2)}{(1\text{lbf})} = 32.1740\text{lbm}\cancel{\text{ft}} / \text{lbf}\cancel{\text{sec}^2}$$

Συχνά, πολλά προβλήματα μπορούν να κατανοηθούν όταν θεμελιώδη φυσικά χαρακτηριστικά της ύλης, οι *ιδιότητες* είναι καθορισμένες με διάσταση ή χωρίς. Τα κεφαλαία γράμματα δηλώνουν εκτεταμένες ιδιότητες, τα πεζά εντατικές ιδιότητες, ενώ οι εκθετικοί δείκτες μοριακές ιδιότητες. Θυμηθείτε την έννοια της πίεσης P που είναι δύναμη ανά μονάδα περιοχής:

$$[P] = [F] / [L]^2$$

Η πυκνότητα ρ είναι μάζα ανά μονάδα όγκου ή

$$[r] = [M] / [L]^3$$

Ο ειδικός όγκος v είναι όγκος ανά μονάδα μάζας \square

$$[v] = [L]^3 / [M] = 1 / [r]$$

Το ειδικό βάρος γ είναι βάρος ανά μονάδα όγκου και αφού το βάρος είναι δύναμη εξαιτίας της βαρύτητας, ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκφράσει το γ ως:

$$[g] = [F] / [L]^3 = [M] \times (g / g_0) / [L]^3$$

ή

$$g = r \times (g / g_0)$$

Η ειδική βαρύτητα είναι η πυκνότητα ενός ρευστού σε σχέση με ένα ρευστό αναφοράς και είναι χωρίς διαστάσεις.

Πολλές σημαντικές σχέσεις θα εκφραστούν από την άποψη αυτών των ιδιοτήτων. Ανακαλούνται, π.χ. ο ιδανικός νόμος αερίων που αφορά την *πίεση* P , τον *όγκο* V , τη *μάζα* m , ή τα *moles* N , και τη *θερμοκρασία* T μιας ουσίας. Διάφορες μορφές παρουσιάζονται παρακάτω:

$$\text{Μαζική βάση: } P = P(m, V, T) \quad (1.3),$$

$$PV = mRT \quad (1.3\alpha),$$

$$Pv = RT \quad (1.3\beta),$$

$$P = rRT \quad (1.3\gamma) \text{ αντίστοιχα.}$$

ή

Μοριακή βάση: $P = P(N, V, T)$ (1.4),

$$PV = N\bar{R}T \quad (1.4\alpha),$$

$$P\bar{v} = \bar{R}T \quad (1.4\beta),$$

$$P = \bar{r}\bar{R}T \quad (1.4\gamma) \text{ αντίστοιχα.}$$

όπου η παγκόσμια σταθερά αερίου \bar{R} είναι ίση με:

$$\bar{R} = \begin{matrix} 8,314.34 J / Kgmole \\ 82.057 atm \cdot cc / gmole \\ 1,545.3 ft \cdot lbf / lbmole \\ 1.987 cal / gmole \\ 1.987 Btu / lbmole \end{matrix}$$

Τώρα η συγκεκριμένη σταθερά αερίου μπορεί να καθοριστεί σαν

$$PV = m\bar{R}T \quad T = N\bar{R}T$$

ή

$$R = (N/m) \cdot \bar{R}$$

Από τη διαστατική ανάλυση, $[N]/[m]$ είναι mole ανά τη μάζα ή μοριακό βάρος MW , και

$$R = \frac{\bar{R}}{MW} \quad (1.5)$$

Πίνακας 1.3: Βασικές διαστάσεις και μονάδες

Μονάδες		
Διαστάσεις	Systeme Internationale (SI)	Σύστημα Άγγλων μηχανικών
Κύριες		
Δύναμη [F]	Κιλά (kg)	Pound Force (lbf)
Μάζα [M]	Μέτρα (m)	Pound mass (lbm)
Μήκος [L]	Δευτερόλεπτα (sec)	Πόδια (ft)
Χρόνος [t]	Κέλβιν (K)	Δευτερόλεπτα (sec)
Θερμοκρασία [T]		Rankine (°R)
Δευτερεύουσες		
Δύναμη [F]	Newton (kg· m/sec ²)	
Πίεση [F]/[L] ²	Pascal (N/m ²)	psf (lb/ft ²)
Ενέργεια [F][L]	Joule (N·m)	Btu (ft·lbf)
Ισχύς [F][L]/[t]	Watt (J·sec)	hp ιπποδύναμη (ft·lbf/sec)
Ιξώδες [M]/[L][t]	Poises (kg· m/sec)	(lbm/ft·sec)
Κινητικό ιξώδες [L] ² /[t]	Stokes (m ² /sec)	(ft ² /sec)
Μερικές βασικές σταθερές		
Σταθερή πίεση	101kPa (1atm)	14.7 lbf/in ² (1atm)
Απόλυτη θερμοκρασία	K=°C + 273	°R=°F + 460
Σταθερή επιτάχυνση	g=9,8066 m/sec ²	g=32,1740 ft/sec ²
g ₀	1,0kg·m/N·sec ²	32,1740 ft·lbm/lbf·sec ²

1.5 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΥΣΗ

Ο σημερινός κόσμος καθιστά απαραίτητο για τους μηχανικούς να αντιληφθούν τόσο τις θεμελιώδεις αρχές (ή επιστήμη) όσο και τις θεμελιώδεις αρχές (ή τεχνολογία) για να εφαρμόσουν τις πολλές διαφορετικές δραστηριότητες που είναι απαραίτητες για να συλλάβουν, κατασκευάσουν και να συντηρήσουν χρήσιμα προϊόντα προς όφελος της ανθρωπότητας στον 21^ο αιώνα. Το επάγγελμα του μηχανικού σε σχέση

με αυτό τον στόχο μπορεί να ταξινομηθεί σε μία από τις τρεις διακριτές περιοχές δεξιοτήτων: θεωρία, σχεδιασμός και λειτουργία (Εικόνα 1.6 και Πίνακας 1.4). Ως θεωρία μπορεί να θεωρηθεί το τμήμα της μηχανικής που εστιάζει στην ακριβή διατύπωση και ανάπτυξη των βασικών αρχών και νόμων. Η θεωρία, μια δραστηριότητα κατά βάση αφηρημένη και παραδοσιακά εστιασμένη στα πανεπιστήμια, περιλαμβάνει την ανάπτυξη ατομικών δεξιοτήτων που χρησιμοποιούνται για να προβλέπουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά συστημάτων και συσκευών. Ο σχεδιασμός περιλαμβάνει τα τμήματα της μηχανικής που επικεντρώνονται στην τυποποίηση και χρήση κωδίκων και πρακτικών. Πολλοί κανόνες σχεδιασμού έχουν τις ρίζες τους στο κατασκευαστικό ή λειτουργικό πεδίο της μηχανικής. Η δουλειά του σχεδιασμού συχνά επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ομάδες που έχουν άτομα με δεξιότητες τεχνικές ή διοικητικές. Ο σχεδιασμός χρησιμοποιεί άτομα με ικανότητες από ένα ευρύ πεδίο δεξιοτήτων για να παράγει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά συστημάτων και συσκευών. Τέλος, η λειτουργία ασχολείται με όλες αυτές τις όψεις και δραστηριότητες που είναι αναγκαίες για να προστατευτούν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά συστημάτων και συσκευών. Η λειτουργία χρησιμοποιεί μια επίλεκτη ομάδα ατόμων με εξειδίκευση και δεξιότητες που εστιάζονται στον άνθρωπο έχοντας αφοσίωση να διατηρούν με αξιοπιστία κρίσιμα συστατικά και συσκευές. Είναι προφανές ότι οι λειτουργικές τεχνικές σχετίζονται τόσο με στοιχεία της θεωρίας όσο και με στοιχεία του σχεδιασμού.

Η βιομηχανία σήμερα αντιμετωπίζει μεγάλο διεθνή ανταγωνισμό και οικονομική πίεση για να παράγει και να λειτουργήσει ασφαλέστερα περιβαλλοντικά προϊόντα για δημόσια χρήση σε μικρό χρονικό διάστημα. Οι τρέχουσες πρακτικές της μηχανικής συμπληρώνονται από ένα παράδειγμα σχεδιασμού για χρήση μέσω ταυτόχρονης μηχανικής, δι-επιστημονικών ομάδων, νέων ηλεκτρονικών μηχανολογικών εργαλείων και κονσόρτσιουμ. Οι μηχανικοί του μέλλοντος θα απασχολούνται σε διεθνείς εταιρείες και τα αγαθά και οι υπηρεσίες θα χρειάζεται να σχεδιαστούν, να αναπτυχθούν και να κατασκευαστούν με πολλά περιβαλλοντικά κριτήρια καθώς και να λειτουργούν, να συντηρούνται και να απομακρύνονται μέσω συγκλινουσών μηχανικών πρακτικών. Οι εφαρμογές και οι αρχές της καύσης θα παίξουν σημαντικό ρόλο σε πολλές σημαντικές μηχανολογικές δραστηριότητες που σχετίζονται με τον κύκλο ζωής καυσίμου-μηχανής.

Η εικόνα 1.7 απεικονίζει την κλασσική οδό κατά μήκος της οποίας έχει υπάρξει σημαντική τεχνολογική πρόοδος ξεκινώντας από μια ιδέα ή αντίληψη και φτάνοντας

μέχρι την τελική διαμόρφωση. Η διαδικασία ξεκινάει με μια θεωρία των φυσικών γνωρισμάτων και αναπτύσσεται χρησιμοποιώντας μοντέλα από βασικούς νόμους που συνήθως εκφράζονται με όρους απλής φυσικής και απλών συστατικών στοιχείων. Ένα θεωρητικό μοντέλο περνάει στο στάδιο σχεδιασμού όταν περνάει με επιτυχία από το ερευνητικό εργαστήριο, όπου τα τεστ πιστοποιούν ή επεκτείνουν την αρχική βασική θεωρία. Στο ερευνητικό εργαστήριο, η φύση της φυσικής και τα συστατικά στοιχεία των πειραμάτων είναι πιο περίπλοκα από το αρχικό μοντέλο που έχει αναπτυχθεί από την θεωρία. Η επιτυχία στο επίπεδο του ερευνητικού εργαστηρίου επιτρέπει σ' ένα μηχανικό σχεδιασμού να μεταφέρει εφαρμοσμένη γνώση σε μια βιομηχανία μέσω της ανάπτυξης ενός πρωτότυπου, στο οποίο ένα ακόμα πιο περίπλοκος έλεγχος εξασφαλίζει την επιτυχία ή την αποτυχία ολόκληρης της σύλληψης σε επίπεδο σχεδιασμού. Η επιτυχία σε επίπεδο σχεδιασμού έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός προϊόντος που ύστερα υπόκειται σε περίπλοκη χρήση, σε αυτό το σημείο επαναπροσδιορίζεται η επιτυχία ή η αποτυχία του. Ο πίνακας 1.6 μπορεί να βοηθήσει όταν απεικονίζουμε την επιστήμη και την τεχνολογία της ανάπτυξης της μηχανολογικής τεχνολογίας. Οι κλασσικές προσπάθειες έρευνας και ανάπτυξης όπως περιγράφονται στην εικόνα 1.7, για παράδειγμα, συνήθως κινούνται σ' ένα πιο δύσκολο δρόμο, ξεκινώντας από την θεωρία και προοδεύουν προς άλλους τομείς π.χ. σχεδιασμός και λειτουργία έως το τελικό προϊόν. Σήμερα, η επιστήμη και η τεχνολογία ανεπτυγμένων τεχνολογιών μπορεί να απεικονιστεί ως ξεκίνημα εντός ενός εκ των τριών τμημάτων αλλά μετά από αυτό ακολουθεί η ταυτόχρονη κίνηση μέσω και των τριών τμημάτων χρησιμοποιώντας βασικές και εφαρμοσμένες προσπάθειες έρευνας και ανάπτυξης για να επιτευχθεί σωστή και γρήγορη εφαρμογή του ως προϊόν.

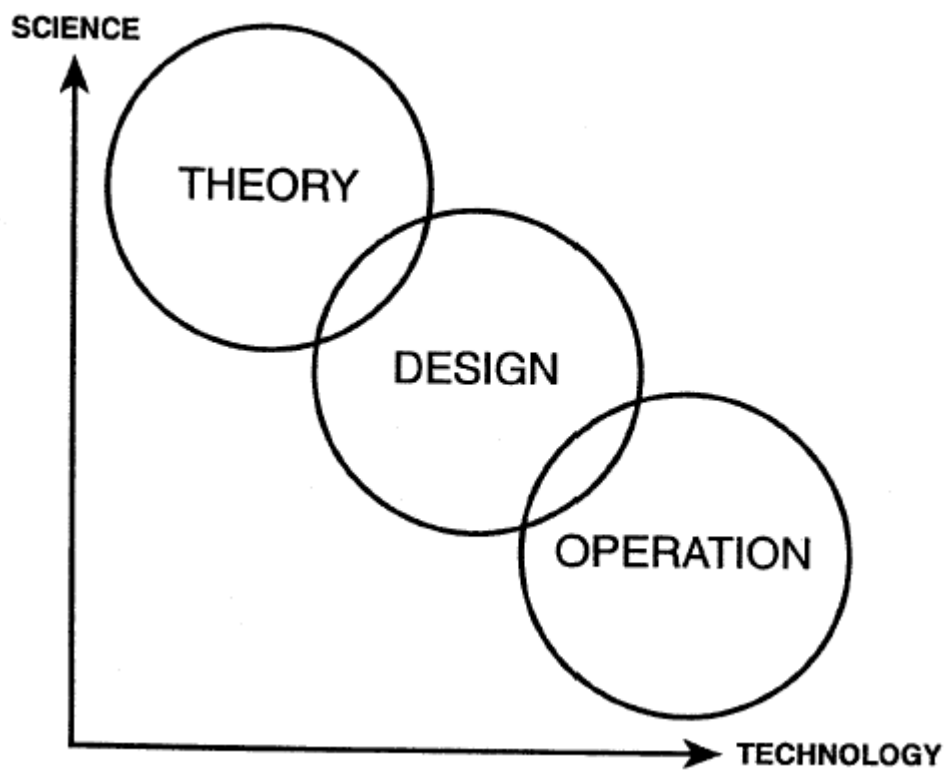
Η εικόνα 1.6 μπορεί να είναι χρήσιμος στην απεικόνιση και διαύγηση του πως οι αλληλεπιδράσεις ή οι απουσίες τους μεταξύ θεωρίας, σχεδιασμού και/ή λειτουργίας κατά τη διάρκεια κάποιας δεδομένης προσπάθειας μηχανολογικής ανάπτυξης επιστήμης και τεχνολογίας.

Η τεχνολογία και τα κείμενα που γράφονται για διάφορα πεδία βασικής και εφαρμοσμένης καύσης αναπτύσσεται σε εκθετικό βαθμό. Τα επαγγελματικά περιοδικά και οι δραστηριότητες που σχετίζονται με αυτά παρουσιάζουν τώρα νέα πεδία ενδιαφερόντων που δεν καλύπτονται από τα κλασσικά κείμενα. Μια νέα προσέγγιση είναι απαραίτητη για να εισαχθούν σημαντικές θεμελιώδεις και εφαρμοσμένες όψεις των καύσεων μ' ένα τέτοιο τρόπο ώστε ν' αναπτυχθεί μια

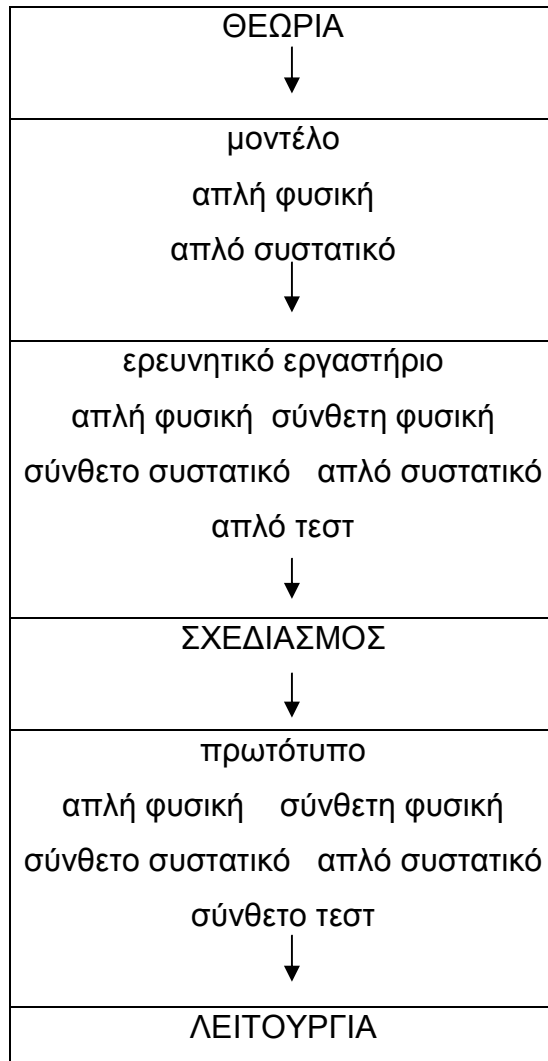
σωστή ανακεφαλαίωση των βασικών πεδίων της επιστήμης, να δώσει βασικές γνώσεις που θα επιτρέψουν σε ασκούμενους μηχανικούς να παραμείνουν σ' αυτόν τον τομέα και να δημιουργήσουν κίνητρα για παραπέρα μελέτη. Η *Εφαρμοσμένη Καύση* παρέχει ένα ευρύτερο πεδίο θεμάτων που επιτρέπει στον αναγνώστη να αναπτύξει μια καλύτερη και σε βάθος κατανόηση του θέματος για μελλοντική επαγγελματική εξέλιξη.

Πίνακας 1.4: Βασικές δεξιότητες της επαγγελματικής πρακτικής των μηχανικών

ΘΕΩΡΙΑ	ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ
Ακριβής διατύπωση: φυσική και χημεία μηχανικής	Γενική εφαρμογή: κώδικες και/ή κανόνες μηχανικής	Συγκεκριμένη χρήση: εργαλεία και πρακτικές μηχανικής
Βασικές αρχές: διαφορικός λογισμός και ολοκληρώματα	Σύνθετα προγράμματα: στατιστική και αριθμητική ανάλυση	Συγκεκριμένα προβλήματα: Βασικά μαθηματικά και γεωμετρία
Εκπαίδευση: αφηρημένες πνευματικές δεξιότητες απαραίτητες για την πρόβλεψη συστημάτων	Εκπαίδευση: διοικητικές ικανότητες απαραίτητες για συστήματα παραγωγής	Εκπαίδευση: δεξιότητες για κινητοποίηση ανθρώπων που είναι απαραίτητες για συστήματα προστασίας



Εικόνα 1.6: Απεικόνιση του επαγγέλματος των μηχανικών



Εικόνα 1.7: Το κλασικό μονοπάτι της τεχνολογικής ανάπτυξης

Ζητήματα εκτίμησης λειτουργίας	Ζητήματα εκτίμησης παραγωγής	Ζητήματα εκτίμησης έρευνας
<p>1.1 ΚΥΚΛΟΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ</p> <p>1.1.1 χρόνος λειτουργίας</p> <p>1.1.2 έναρξη</p> <p>1.1.3 παύση</p> <p>1.1.4 τέλος</p>	<p>2.1 ΣΤΟΧΟΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ</p> <p>2.1.1 στόχοι απόδοσης</p> <p>2.1.2 κριτήρια εκπομπής</p> <p>2.1.3 προσδιορισμός ελέγχου διαδικασίας</p> <p>2.1.4 κόστος ανάπτυξης</p> <p>2.1.5 χρόνος εισόδου στην αγορά</p>	<p>3.1 ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑ</p> <p>3.1.1 αποδεκτές κατάλληλες πατέντες</p> <p>3.1.2 δημοσιευμένα έγγραφα</p> <p>3.1.3 ιστορία τεχνολογίας</p> <p>3.1.4 αξία τεχνολογικής μεταφοράς</p> <p>3.1.5 απόδειξη των βασικών εννοιών</p> <p>3.1.6 εύρος επιστημονικής υποστήριξης</p>
<p>1.2 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΡΙΣΚΟΥ</p> <p>1.2.1 ανάλυση αποτυχίας</p> <p>1.2.2 ασφάλεια και λειτουργία</p> <p>1.2.3 επίδραση στη λειτουργία</p>	<p>2.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΛΕΓΧΟΥ</p> <p>2.2.1 εκτίμηση ικανότητας</p> <p>2.2.2 όριο μεγέθους της βασικής μονάδας</p> <p>2.2.3 τεχνολογικές συμβατότητες</p> <p>2.2.4 επίδραση από εγκατάσταση τεχνολογίας</p> <p>2.2.5 δι-επαφή ανθρώπου μηχανής</p>	<p>3.2 ΒΑΣΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ</p> <p>3.2.1 τεστ θεμελιακών εργαστηρίου</p> <p>3.2.2 κριτήρια μοντέλων και κλίμακας</p> <p>3.2.3 αναγνώριση τεχνολογικών κενών</p> <p>3.2.4 χημεία, φυσική, βιολογία</p>
<p>1.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΑΚΕΡΑΙΟΤΗΤΑ</p> <p>1.3.1 δόνηση</p> <p>1.3.2 κρούση</p> <p>1.3.3 θόρυβος</p> <p>1.3.4 διάβρωση</p> <p>1.3.5 φωτιά και εκρήξεις</p>	<p>2.3 ΕΛΕΓΧΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ</p> <p>2.3.1 διαδικασία σχεδιασμού</p> <p>2.3.2 σχεδιασμός παραγωγής</p> <p>2.3.3 σχεδιασμός συναρμολόγησης</p> <p>2.3.4 σχεδιασμός κύκλου ζωής</p>	<p>3.3 ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΕΡΕΥΝΑ</p> <p>3.3.1 ωριμότητα βασικών αρχών</p> <p>3.3.2 εκτίμηση εναλλακτικής τεχνολογίας</p> <p>3.3.3 επίδειξη καταστροφικής χημείας</p> <p>3.3.4 συστήματα breadboard</p> <p>3.3.5 λύσεις στα τεχνολογικά κενά</p>
<p>1.4 ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ</p> <p>1.4.1 αξιοπιστία – διαθεσιμότητα</p> <p>1.4.2 έλεγχοι/ επισκευές</p> <p>1.4.3 απαιτήσεις σε προσωπικό</p>	<p>2.4 ΠΟΡΟΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ</p> <p>2.4.1 κατάσταση προμήθειας εργοστασίου</p> <p>2.4.2 κατάσταση υλικών κατασκευής</p> <p>2.4.3 ηλεκτρονικό εμπόριο</p>	
<p>1.5 ΩΡΙΜΟΤΗΤΑ</p> <p>1.5.1 ιστορία λειτουργίας</p> <p>1.5.2 τεχνολογική καταλληλότητα</p> <p>1.5.3 τεχνολογική αποδοχή</p> <p>1.5.4 οικονομικά λειτουργίας</p>	<p>2.5 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ</p> <p>2.5.1 σχεδιασμός πειραμάτων</p> <p>2.5.2 δοκιμή πρωτοτύπου</p> <p>2.5.3 εκτίμηση FMEA</p> <p>2.5.4 υλικά εκπαίδευσης</p>	

Πίνακας 1.5: Ζητήματα εκτίμησης ανεπτυγμένων τεχνολογιών καύσεων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2. ΚΑΥΣΗ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μηχανική των καύσεων απαιτεί την ικανότητα να αναλύεις την ενέργεια των χημικά αντιδρώντων μιγμάτων. Τα περισσότερα κείμενα για την θερμοδυναμική ασχολούνται με το θέμα της μετατροπής και της διατήρησης της ενέργειας καθώς και με τις αρχές διατήρησης της μάζας, τις σχέσεις των ιδιοτήτων, τις εξισώσεις της κατάστασης και της διαδικασίας των σχέσεων αυτών. Η κλασσική θερμοδυναμική παρέχει μια χρήσιμη τεχνική διατήρησης του συνολικού ενεργειακού ισοζυγίου για την περιγραφή των συστατικών και των διαδικασιών. Η θερμοχημεία ασχολείται με την συνολική ενεργειακή ανάλυση που σχετίζεται με τις διαδικασίες καύσης.

Σ' αυτό το κεφάλαιο θα αναπτυχθεί η βασική κατανόηση της θερμοδυναμικής και το γενικό ενεργειακό ισοζύγιο για ένα χημικά αντιδρών μέσο. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η αρχή της διατήρησης της ενέργειας αναφέρεται στις αλλαγές ή διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα μεταξύ κάποιας αρχικής κατάστασης και κάποιας κατάστασης τελικής ισορροπίας (εικόνα 2.1). Αφού η θερμοδυναμική δεν εξετάζει το επίπεδο στο οποίο γίνονται αυτές οι διαδικασίες, είναι απαραίτητο στα επόμενα κεφάλαια να αναπτύξουμε την περιγραφή της δυναμικής φύσης της καύσης.

2.2 Η ΔΙΑΤΗΡΗΣΗ ΤΗΣ ΜΑΖΑΣ

Η αρχή της διατήρησης της μάζας αποτελεί μια θεμελιώδη αντίληψη της μηχανικής. Λάβετε υπόψη την περίπτωση μιας δεδομένης συνολικής μάζας ενός χημικά ενεργού μίγματος, χρησιμοποιώντας μια *ελεγχόμενη μάζα* (control mass) ή ένα *κλειστό σύστημα* αναφοράς. Γενικά, η χημική σύνθεση ενός τέτοιου αντιδρώντος μίγματος θα υποστεί αλλαγές με τον χρόνο. Η αρχική κατάσταση αναφέρεται ως η *αντιδρώσα* κατάσταση ενώ η τελική κατάσταση αναφέρεται ως το *προϊόν*. Ένας μαθηματικός τρόπος για να εκφραστεί η αλλαγή της σύνθεσης και της διατήρησης της ενέργειας για αντιδρώντα συστήματα δίνεται από την εξίσωση *χημικής αντίδρασης*

$$\sum v_i R_i \text{ ® } \sum v_j P_j \quad (2.1)$$

ΟΠΟΥ

V_i = μάζα ή μόρια ειδών i

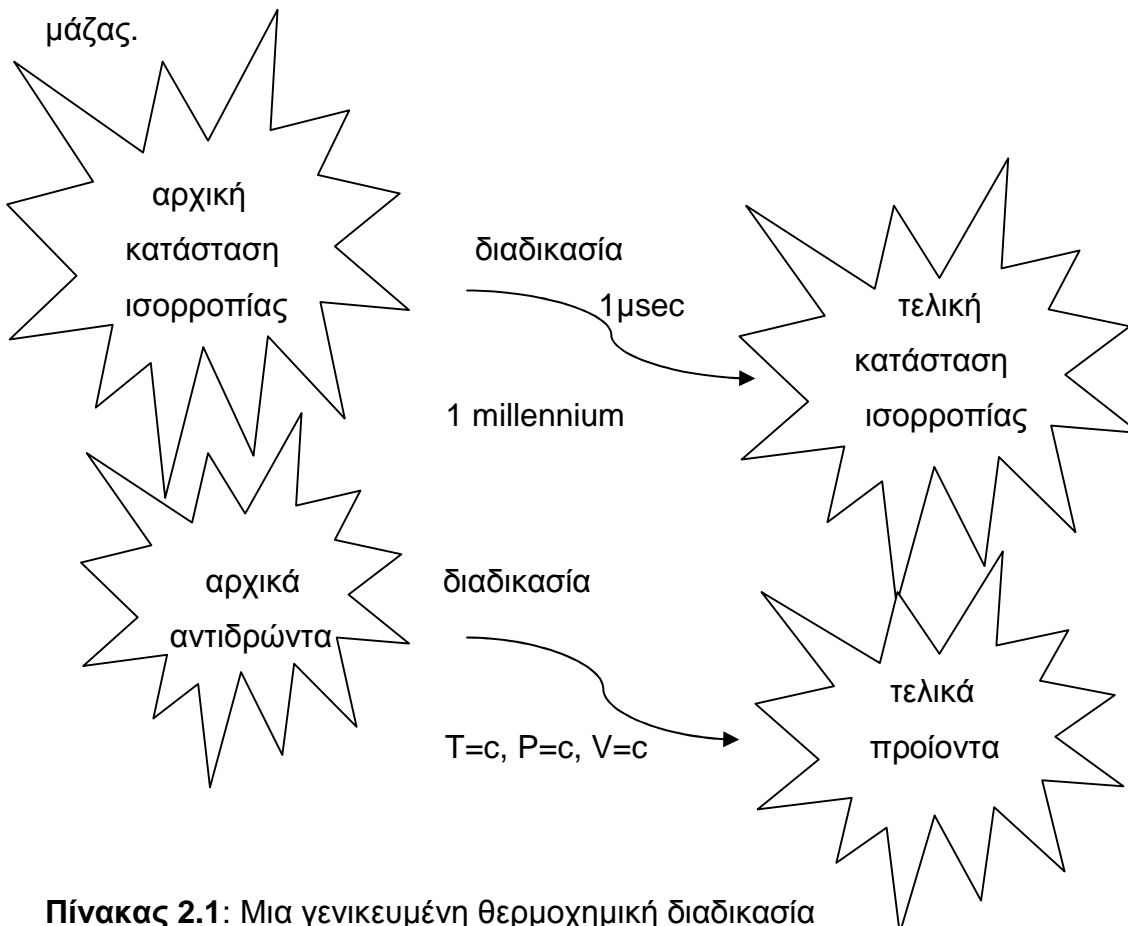
R_i = αντιδρώντα είδη i

V_j = μάζα ή μόρια ειδών j

P_j = προϊόντα είδη j

Όλα τα αρχικά αντιδρώντα είναι στην αριστερή πλευρά της εξίσωσης, ενώ τα τελικά προϊόντα στη δεξιά πλευρά. Η ένδειξη του τύπου μιας συγκεκριμένης διαδικασίας της αντίδρασης γράφεται πάνω από το βέλος π.χ. $P=c$, $V=c$, $T=c$.

Η γενική αρχή διατήρησης της ενέργειας για μια χημική αντίδραση μπορεί να γραφεί με όρους *ισοζυγίου ατομικής μάζας* δηλαδή ο συνολικός αριθμός ατόμων ενός στοιχείου στην κατάσταση τελικού προϊόντος π.χ. στο άτομο του υδρογόνου, πρέπει να είναι ίδιος με το τον αριθμό των ατόμων στην αντιδρώσα κατάσταση. Η διατήρηση των ατόμων θα αποδώσει μια ομάδα εξισώσεων ίσος με των αριθμό των στοιχείων που συμμετέχουν στο αντιδρών μίγμα. Οι χημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν H, C, O και N, για παράδειγμα, δημιουργούν τέσσερα διακριτά ισοζύγια ατομικής μάζας.



Πίνακας 2.1: Μια γενικευμένη θερμοχημική διαδικασία

Συχνά είναι πιο εύκολο να περιγράψεις τα χημικά αντιδρώντα μίγματα σε μοριακή βάση. Η μοριακή ανάλυση χρησιμοποιεί μια σχετική κλίμακα για ενώσεις βασιζόμενη στον περιοδικό πίνακα. Οι ποσότητες που βασίζονται στα μόρια (θυμηθείτε την παγκόσμια σταθερά αερίων) αναγνωρίζονται από την γραμμή που έχουν πάνω από την ποσότητα. Για ένα μίγμα k συνολικών χημικών στοιχείων, το κλάσμα x_i για κάθε στοιχείο μπορεί να εκφρασθεί ως :

$$\bar{x}_i = \frac{N_i \text{ kmole}_i \text{ (lbmole}_i \text{)}}{N_{tot} \text{ kmole}_{tot} \text{ (lbmole}_{tot} \text{)}} \quad (2.2)$$

και το σύνολο των μορίων N_{tot} είναι ίσο με:

$$\sum_{i=1}^k N_i = N_{tot} \text{ kmole (lbmole)} \quad (2.2\alpha)$$

και

$$\sum_{i=1}^k \bar{x}_i = 1.0 \quad (2.2\beta)$$

Μια περιγραφή που βασίζεται στη μάζα ή το βάρος ενός μίγματος ενώσεων ορίζεται ως βαρυμετρική ή ποσοτική ανάλυση και εκφράζει τη συνολική μάζα είτε του αντιδρώντος και/είτε του προϊόντος με όρους του καθαρού συστατικού στοιχείου. Για ένα μίγμα k συνολικών χημικών στοιχείων το κλάσμα της μάζας m_f_i για κάθε συστατικό στοιχείο i μπορεί να γραφεί ως :

$$mf_i = \frac{m_i \text{ kg}_i \text{ (lbm}_i \text{)}}{m_{tot} \text{ kg}_{tot} \text{ (lbm}_{tot} \text{)}} \quad (2.3)$$

και η ολική μάζα m_{tot} είναι τότε ίση με:

$$\sum_{i=1}^k m_i = m_{tot} \text{ kg (lbm)} \quad (2.3\alpha)$$

και

$$\sum_{i=1}^k mf_i = 1.0 \quad (2.3\beta)$$

Αν και η συνολική μάζα μιας διαδικασίας καύσεως μπορεί να παραμείνει σταθερή, η συγκέντρωση ατομικών συστατικών στοιχείων όπως το O_2 και το CO_2 μπορεί να αλλάξει κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης. Το κλάσμα της μάζας ενός συστατικού στοιχείου ως αντιδρών στοιχείο μπορεί να είναι αρκετά διαφορετικό από το προϊόν.

Στο κεφάλαιο 1, η σχέση μεταξύ μοριακής ανάλυσης και ανάλυσης της μάζας φαινόταν να είναι το μοριακό βάρος. Η σχέση μορίου-μάζας για ένα στοιχείο i δίνεται ως :

$$m_i = N_i MW_i$$

όπου

m_i = μάζα στοιχείου i , kg (lbm)

N_i = μόρια στοιχείου i kgmole (lbmole)

MW_i = μοριακό βάρος στοιχείου i , kg/kgmole (lb/lbmole)

Για ένα μίγμα στοιχείων k η συνολική μάζα μπορεί να γραφεί ως

$$m_{tot} = N_{tot} MW_{tot} = \sum_{i=1}^k N_i MW_i \quad (2.4)$$

ή

$$MW_{tot} = \sum_{i=1}^k \frac{N_i}{N_{tot}} MW_i = \sum_{i=1}^k \bar{x}_i MW_i \quad (2.4\alpha)$$

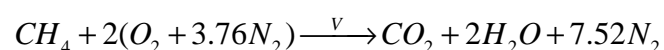
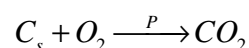
Η πιο σημαντική χημική αντίδραση που σχετίζεται με την μεταφορά παραγωγής και θερμότητας είναι η αντίδραση οξειδωσης π.χ,

‘Καύσιμο’+ οξειδωτικό → Προϊόντα

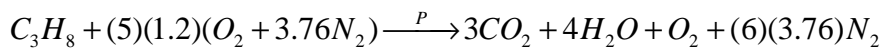
Οι αντιδραστήρες και / ή τα προϊόντα της καύσης μπορεί να υπάρχουν σαν στερεό υγρό και /ή σαν ατμός. Επιπλέον, τα στοιχεία που συνεισφέρουν μπορεί να είναι μεμονωμένα στοιχεία, καθαρά μείγματα, ανακατεμένα μίγματα, σταθερά μόρια και ή ρίζες. Είθισται, τα περισσότερα καύσιμα που σχετίζονται με την μηχανική να είναι μείγματα υδρογονάνθρακα, που συμβολικά αναπαρίστανται ως C_xH_y . Επιπλέον, ο πιο κοινά χρησιμοποιούμενος παράγοντας είναι ο αέρας. Σε μετρήσεις καύσης, υπολογίζεται πως ο αέρας είναι περίπου 21% O_2 και 79% N_2 του όγκου. Αυτή η θεωρία σχετικά με τον αέρα ονομάζεται, *ξηρός αέρας* και έχει, σε αυτά τα κείμενα που θα συναντήσουμε, μοριακό βάρος περίπου 28.96. Για κάθε γραμμομόριο O_2 αέρος θα υπάρχει επιπλέον και 3.76 γραμμομόρια N_2 ή 4.76 συνολικών γραμμομορίων αέρος για κάθε γραμμομόριο O_2 .

Για κάθε οξειδωτική αντίδραση καυσίμου, η ενέργειας, οι εν δυνάμει, συνδυαζόμενες αναλογίες μπορούν να εξαρτώνται από (1) το καύσιμο, (2) τον αντιδραστήρα, (3) την διαδικασία της καύσης και / ή (4) την συσκευή καύσης. Η ιδανική τέλεια καύση ενός καυσίμου προσλαμβάνει τον σχηματισμό των πλέον οξειδωτικών προϊόντων. Το πιο σταθερό οξειδωτικό προϊόν του άνθρακα είναι το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 , ενώ το πιο σταθερό οξειδωτικό προϊόν του υδρογόνου είναι το νερό H_2O . Κατά αυτόν τον τρόπο, τα πλέον σταθερά οξειδωτικά προϊόντα που σχηματίζονται από την τέλεια καύση οποιουδήποτε καυσίμου υδρογονάνθρακα θα είναι μόνο CO_2 και H_2O .

Επαρκές οξειδωτικό που θεωρητικά χρειάζεται για να υποστηρίξει μία τέλεια καύση ενός συγκεκριμένου καυσίμου και ιδανικά να σχηματίσει σταθερά προϊόντα μπορεί να εκφραστεί με την *στοιχειομετρική εξίσωση*. Για παράδειγμα ας λάβουμε υπόψη τις παρακάτω στοιχειομετρικές οξειδωτικές αντιδράσεις.



Οι στοιχειομετρικές συνθήκες για ένα μείγμα αέρος-καυσίμου συχνά αναφέρονται σαν 100% θεωρητικός αέρας (*theoretical air*) *TA*. Αξίζει να σημειωθεί πως μία στοιχειομετρική αντίδραση αναλογιών καυσίμου- αέρος, δεν εγγυάται τέλεια καύση. Από την στιγμή που οι στοιχειομετρικές οξειδωτικές αντιδράσεις δεν επιτυγχάνουν τέλεια καύση, πολλές ΜΕΚ για την λειτουργία τους χρησιμοποιούν *πλεονάζοντα αέρα* (*excess air*) *EA*, πχ ένα ποσοστό αέρος πάνω και πέρα από στοιχειομετρικές αναλογίες. Για παράδειγμα, 150% θεωρητικού αέρα είναι ίσο με 50% πλεονάζοντα αέρα. Ένα μείγμα αέρος-καυσίμου έχοντας *EA* ονομάζεται *μείγμα-φτωχό σε καύσιμο*, ενώ ένα μείγμα που διαθέτει πλεονάζοντα αέρα ονομάζεται *μείγμα-πλούσιο σε καύσιμο*.



Πρακτικές μηχανολογικές μελέτες κάνουν λόγο για *αναλογία καυσίμου-αέρα* *FA* ή *αναλογία αέρα-καυσίμου* *AF*. Αυτές οι αναλογίες μπορούν να εκφραστούν σε μαζική ή μοριακή βάση ως εξής:

Μαζική βάση:

$$AF = \frac{\text{massofair}}{\text{massoffuel}} \frac{\text{kgair}}{\text{kgfuel}} \left(\frac{\text{lbmair}}{\text{lbmfuel}} \right) \quad (2.5)$$

$$FA = \frac{\text{massoffuel}}{\text{massofair}} \frac{\text{kgfuel}}{\text{kgair}} \left(\frac{\text{lbmfuel}}{\text{lbmair}} \right) \quad (2.5\alpha)$$

Μοριακή βάση:

$$\overline{AF} = \frac{\text{molesofair}}{\text{molesoffuel}} \frac{\text{kgmoleair}}{\text{kgmolefuel}} \left(\frac{\text{lbmoleair}}{\text{lbmolefuel}} \right) \quad (2.6)$$

$$\overline{FA} = \frac{\text{molesoffuel}}{\text{molesofair}} \frac{\text{kgmolefuel}}{\text{kgmoleair}} \left(\frac{\text{lbmolefuel}}{\text{lbmoleair}} \right) \quad (2.6\alpha)$$

Μία χρήσιμη αδιάστατη αναλογία καυσίμου-οξειδωτικού, ή αντίστοιχη αναλογία Φ , μπορεί να χαρακτηριστεί ως:

$$F = \frac{\zeta \frac{\text{molesfuel}}{\text{molesoxidant}}_{\text{actual}} \Phi}{\zeta \frac{\text{molesfuel}}{\text{molesoxidant}}_{\text{stoichiometric}}} \quad (2.7)$$

όπου

$\Phi < 1$ μείγμα- φτωχό σε καύσιμο

$\Phi = 1$ στοιχειομετρικό μείγμα

$\Phi > 1$ μείγμα-πλούσιο σε καύσιμο

2.3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Μια ενεργειακή ανάλυση σημαντικών αντιδράσεων καύσεως συχνά απαιτεί θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά ή *ιδιότητες* σχετικών συστατικών στοιχείων. Αυτά περιλαμβάνουν θερμοκρασία T , ολική πίεση P , ολικός όγκος V , μόρια (moles) N (ή x_i), μάζα M_i (ή m_{fi}), ολική ενέργεια U και/ή ολική ενθαλπία H . Η κατάσταση μιας απλής καθαρής ομοιογενούς ουσίας μπορεί να περιγραφεί καθορίζοντας δύο ιδιότητες — τις ανεξάρτητες και τις εξαρτώμενες ή *εγγενείς*. Η εσωτερική ενέργεια και πίεση αποτελούν παραδείγματα εγγενών ιδιοτήτων ενώ η κινητική και η δυναμική ενέργεια αποτελούν παραδείγματα μη εγγενών ή *εξωτερικών* ιδιοτήτων.

Οι αντιδράσεις καύσεως περιλαμβάνουν πολλές φάσεις, μίγματα πολλών στοιχείων και υφίστανται χημική μεταβολή τόσο στο χρόνο όσο και στο χώρο. Ασφαλώς ένα τέτοιο πολύπλοκο γεγονός όπως η χημεία δεν μπορεί να αποδοθεί χρησιμοποιώντας ένα απλό καθαρό ομοιογενές συστατικό στοιχείο. Ακόμα και για τα περισσότερα μη αντιδρώντα μίγματα χρειάζονται δύο ανεξάρτητες εγγενείς ιδιότητες όπως η θερμοκρασία και η ολική πίεση μαζί με την χημική σύνθεση για να προσδιοριστεί μια κατάσταση. Λαμβάνοντας υπόψη τους πολλούς συνδυασμούς των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων που απαιτούνται για μια ανάλυση των καύσεων, η απλή ταξινόμηση ή απεικόνιση των απαραίτητων δεδομένων είναι απαγορευτική.

Οι θερμοχημικοί υπολογισμοί βασίζονται σε θεμελιώδεις σχέσεις που εκφράζονται με όρους ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών στοιχείων. Επιπλέον είναι πιο εύκολο να

σκεφτεί κάποιος με όρους αντιδρώντων και προϊόντων όπου αρχικά οι δύο αυτές συνθήκες αποτελούν διακριτές μη αντιδρώσες συνθήκες ισοζυγίων. Πολλά μίγματα των προϊόντων μπορούν να θεωρηθούν εν μέρει μίγματα ιδανικών αερίων εξαιτίας της απελευθέρωσης της θερμότητας, των υψηλών θερμοκρασιών των προϊόντων και την χημική σύνθεση των περισσοτέρων καυσίμων που χρησιμοποιούνται σήμερα.

Ο νόμος Gibbs-Dalton περιγράφει την θερμοδυναμική φύση ενός ιδανικού μίγματος αερίων με όρους καθαρών συστατικών στοιχείων. Ο νόμος αυτός λέει ότι σ' ένα ισοζύγιο μίγματος ιδανικών αερίων, κάθε συστατικό στοιχείο αντιδρά σαν να ήταν μόνο του στο σύστημα σε V_{tot} , T . Με την προσεκτική εφαρμογή αυτού του νόμου, μπορεί να αναπτυχθεί η θερμοδυναμική κατάσταση και οι χρήσιμες θερμοδυναμικές ιδιότητες για ένα μίγμα.

Για ένα μίγμα μη αντιδρώντων αερίων A, B, C,... και κάνοντας χρήση του νόμου Gibbs-Dalton, μπορούν να γραφούν τα παρακάτω:

$$V_A = V_B = V_C = \dots = V_i = V_{tot} \quad (2.8)$$

$$T_A = T_B = T_C = \dots = T_i = T_{tot} \quad (2.9)$$

Από την αρχή διατήρησης της μάζας:

$$N_{tot} = N_A + N_B + N_C + \dots = \sum_{i=1}^k N_i \quad (2.2a)$$

Από το κεφάλαιο 1, η εξίσωση ιδανικής αέριας κατάστασης είναι :

$$P_{tot} V_{tot} = N_{tot} \bar{R}T \quad (1.4)$$

Ο συνδυασμός των εξισώσεων(1.4),(2.3),(2.8),και (2.9) μας δίνει:

$$P_{tot} V_{tot} = (N_A + N_B + N_C + \dots) \bar{R}T = \sum N_i \bar{R}T$$

ή

$$P_{tot} = \frac{N_A \bar{RT}}{V_A} + \frac{N_B \bar{RT}}{V_B} + \frac{N_C \bar{RT}}{V_C} + \dots = \sum \frac{N_i \bar{RT}}{V_i} \quad (2.10)$$

Η πίεση που ασκεί ένα καθαρό συστατικό στοιχείο i εάν είναι μόνο του σ' ένα κλειστό σύστημα με ολικό όγκο και θερμοκρασία μίγματος ορίζεται ως μερική πίεση P_i ή :

$$P_i = N_i \bar{RT} / V \quad (2.11\alpha)$$

και

$$\frac{P_i}{P_{tot}} = \frac{N_i \bar{RT} / V}{N_{tot} \bar{RT} / V} = \frac{N_i}{N_{tot}} = \bar{x}_i \quad (2.11\beta)$$

$$P_i = \bar{x}_i P_{tot}$$

όπου :

$$\sum_{i=1}^k P_i = P_{tot} \quad (2.11\gamma)$$

P=πίεση

i =χημικό στοιχείο i

k =συνολικός αριθμός χημικών στοιχείων

Η ολική πίεση είναι ίση με το άθροισμα των συνολικών πιέσεων όπου η μερική πίεση ενός χημικού στοιχείου είναι ίση με την ολική πίεση επί του κλάσματος του μορίου. Επιπλέον οι θερμοδυναμικές ιδιότητες όπως η εσωτερική ενέργεια και η ενθαλπία μπορούν να εκτιμηθούν, να μετρηθούν εφαρμόζοντας τον νόμο Gibbs-Dalton. Η εσωτερική ενέργεια U , για παράδειγμα, εκφράζεται γενικά ως συνάρτηση της

θερμοκρασίας, του όγκου και της σύνθεσης, δηλαδή $U=U(T, V, N_i)$. Αφού για ιδανικά αέρια, $U=U(T, N_i)$, η ολική εσωτερική ενέργεια ενός μίγματος μπορεί να γραφεί ως :

Εκτεταμένα (extensive):

$$U_{tot} = m_{tot} u_{tot} = \sum m_i u_i \text{ KJ (Btu)} \quad (2.12\alpha)$$

ή

$$U_{tot} = N_{tot} \bar{u}_{tot} = \sum N_i \bar{u}_i \text{ KJ (Btu)} \quad (2.12\beta)$$

Εντατικά (intensive):

$$u_{tot} = \frac{\sum_{i=1}^k m_i u_i}{m_{tot}} = \sum_{i=1}^k m f_i u_i \frac{\text{KJ}}{\text{Kgmixt}} \frac{\text{Btu}}{\text{lbmmixt}} \quad (2.12\gamma)$$

ή

$$\bar{u}_{tot} = \frac{\sum_{i=1}^k N_i u_i}{N_{tot}} = \sum_{i=1}^k x_i u_i \frac{\text{KJ}}{\text{Kgmolemixt}} \frac{\text{Btu}}{\text{lbmolemixt}} \quad (2.12\delta)$$

Η ενθαλπία H εκφράζεται γενικά ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, της πίεσης και της σύνθεσης, δηλαδή $H=H(T, P, N_i)$. Αφού για ιδανικά αέρια, $H=H(T, N_i)$, η ολική ενθαλπία ενός μίγματος μπορεί να γραφεί ως:

Εκτεταμένα (extensive):

$$H_{tot} = m_{tot} h_{tot} = \sum m_i h_i \text{ KJ (Btu)} \quad (2.13\alpha)$$

ή

$$H_{tot} = N_{tot} \bar{h}_{tot} = \sum N_i \bar{h}_i \text{ KJ (Btu)} \quad (2.13\beta)$$

Εντατικά (intensive):

$$h_{tot} = \sum_{i=1}^k m f_i h_i \frac{KJ}{Kg\text{mixt}} \frac{\zeta}{lb\text{mmixt}} \frac{Btu}{\text{R}} \quad (2.13\gamma)$$

ή

$$\bar{h}_{tot} = \sum_{i=1}^k \bar{x}_i \bar{h}_i \frac{KJ}{Kg\text{molemixt}} \frac{\zeta}{lb\text{molemixt}} \frac{Btu}{\text{R}} \quad (2.13\delta)$$

Η ειδική θερμότητα σταθερού όγκου C_v προσδιορίζεται ως :

$$C_v)_{tot} = \frac{J u_{tot})_v}{JT} \frac{KJ}{Kg} \frac{\zeta}{lbm} \frac{Btu}{\text{R}} \quad (2.14)$$

ή για ένα μη αντιδρών ιδανικό μίγμα αερίου χρησιμοποιούμε την εξίσωση (2.12γ):

$$= \frac{J}{JT} \frac{\zeta}{m_{tot}} \sum_{i=1}^k m_i u_i \frac{\text{R}}{\text{R}}$$

$$= \frac{1}{m_{tot}} \sum_{i=1}^k m_i \left(\frac{J u_i}{JT} \right)_v = \sum m f_i C_{v_i}$$

$$C_v)_{tot} = \sum_{i=1}^k m f_i C_{v_i} \frac{KJ}{Kg} \frac{\zeta}{lbm} \frac{Btu}{\text{R}} \quad (2.14\alpha)$$

ή

$$\bar{C}_v)_{tot} = \sum_{i=1}^k \bar{x}_i \bar{C}_{v_i} \frac{KJ}{Kg\text{mole}} \frac{\zeta}{lb\text{mole}} \frac{Btu}{\text{R}} \quad (2.14\beta)$$

Η ειδική θερμότητα σταθερής πίεσης C_p προσδιορίζεται με παρόμοιο τρόπο:

$$C_p)_{tot} = \frac{Jh_{tot})_p}{JT} = \frac{KJ}{Kg} \frac{Btu}{lbm \cdot R} \quad (2.15)$$

$$= \frac{J}{JT} \sum_{i=1}^k m_i h_i)_{p_i}$$

$$= \frac{1}{m_{tot}} \sum_{i=1}^k m_i \left(\frac{Jh_i}{JT} \right)_p = \sum mf_i C_{p_i}$$

$$C_p)_{tot} = \sum_{i=1}^k mf_i C_{p_i} \frac{KJ}{Kg} \frac{Btu}{lbm \cdot R} \quad (2.15a)$$

ή

$$\bar{C}_p)_{tot} = \sum_{i=1}^k x_i \bar{C}_{p_i} \frac{KJ}{Kgmole} \frac{Btu}{lbmole \cdot R} \quad (2.15\beta)$$

Η ενθαλπία και η εσωτερική ενέργεια συνδέονται με την εξίσωση $h=u + Pv$. Για ένα ιδανικό αέριο αυτό μπορεί να γραφεί ως

$$h = u + RT \quad (2.16)$$

και

$$dh = du + RdT \quad (2.16a)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2.14), (2.15) και (2.16a) και σημειώνοντας ότι οι ειδικές θερμότητες για ένα ιδανικό αέριο εξαρτώνται μόνο από την θερμοκρασία:

$$C_p dT = C_v dT + R dT$$

ή

$$R_{tot} = C_{p_{tot}} - C_{v_{tot}} \frac{KJ \zeta Btu \zeta}{Kg \zeta lbm \zeta} \quad (2.17)$$

και

$$R_{tot} = \sum_{i=1}^k mf_i C_{p_i} - \sum_{i=1}^k mf_i C_{v_i}$$

$$= \sum_{i=1}^k mf_i (C_{p_i} - C_{v_i})$$

$$R_{tot} = \sum_{i=1}^k mf_i R_i$$

Ο λόγος της ειδικής θερμότητας γ προσδιορίζεται ως :

$$g \uparrow \frac{C_p}{C_v} = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v} \quad (2.18)$$

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (2.17) και (2.18) έχουμε :

$$C_p = \frac{Rg}{g-1} \dot{\eta} \bar{C}_p = \frac{\bar{R}g}{g-1} \quad (2.19\alpha)$$

και

$$C_v = \frac{R}{g-1} \dot{\eta} \bar{C}_p = \frac{\bar{R}}{g-1} \quad (2.19\beta)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (2.14b) και (2.15b) με την (2.18) έχουμε:

$$g_{tot} = \frac{\sum \bar{x}_i \bar{C}_{p_i}}{\sum \bar{x}_i \bar{C}_{v_i}} = \frac{\sum m f_i C_{p_i}}{\sum m f_i C_{v_i}} \quad (2.18\alpha)$$

Η ενθαλπία ενός μεμονωμένου συνθετικού σε βάση γραμμομοριακής μονάδας μπορεί να εκφραστεί σαν λειτουργία θερμοκρασίας και πίεσης ή:

$$\bar{h} = \bar{h}(T, P) \left\{ \begin{array}{l} \text{KJ} \\ \text{Btu} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{Kgmole}_i \\ \text{lbmole}_i \end{array} \right\} \quad (2.20)$$

Διαφορικές αλλαγές στην ενθαλπία ισούνται με :

$$d\bar{h} = \left(\frac{\partial \bar{h}}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \bar{h}}{\partial P} \right)_T dP \quad (2.20\alpha)$$

Από την στιγμή που για ένα ιδανικό αέριο η ενθαλπία είναι ανεξάρτητη της πίεσης :

$$\bar{h}_i = \bar{h}_i(T) \quad (2.21)$$

έτσι η εξίσωση (2.15) μετατρέπεται σε:

$$d\bar{h}_i = \left(\frac{\partial \bar{h}_i}{\partial T} \right)_P dT = \bar{C}_{p_i}(T) dT \quad (2.21\alpha)$$

ενσωματωμένη εξίσωση (2.21 α) μεταξύ ορίων

$$\Delta \bar{h}_i = \int_{h_0}^h d\bar{h}_i = \int_{T_0}^T \bar{C}_{p_i}(T) dT \quad (2.21\beta)$$

όπου:

T= σύστημα θερμοκρασίας

T₀=επίπεδο αναφοράς θερμοκρασίας=25° C (77° F)

Η εξάρτηση της θερμοκρασίας τις ειδικές θερμότητες των ιδανικών αερίων μπορεί να εκφραστεί σε μορφή δυναμικής ενέργειας. Ας υποθέσουμε για παράδειγμα, την σταθερή-πίεση συγκεκριμένης γραμμομοριακής θερμότητας ενός καθαρού στοιχείου i, εκφράζεται σαν εφαρμοσμένη ισχύς εν σειρά όπως:

$$\overline{C_{pi}} \langle T \rangle a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 dT \quad (2.22)$$

Αν αντικαταστήσουμε τον σχηματισμό της δυναμικής ενέργειας $\overline{C_{pi}}$ στην εξίσωση (2.21β) και (2.22) προκύπτει ένας σχηματισμός αλλαγών στην ενθαλπία για ένα συνθετικό που είναι,

$$\overline{h_i} \langle T_2 \rangle - \overline{h_i} \langle T_0 \rangle dT = \int_{T_0}^T (a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4) dT \quad (2.23)$$

$$= \frac{a_1}{1} T + \frac{a_2}{2} T^2 + \frac{a_3}{3} T^3 + \frac{a_4}{4} T^4 + \frac{a_5}{5} T^5 \quad (2.23a)$$

Οι τιμές για $\Delta \overline{h_i T}$ για διάφορα αέρια βρίσκονται επίσης στον πίνακα B.2-B.5 και στα περιεχόμενα B. Αλλαγές στην εσωτερική ενέργεια για τα ιδανικά αέρια μπορούν να ληφθούν και από μία κατάλληλη εξίσωση σύμφωνα με την ενθαλπία.

$$\overline{h_i} = \overline{u_i} + P_i \overline{v_i} = \overline{u_i} + \overline{RT}$$

$$\overline{u_i} = \overline{h_i} - \overline{RT} \quad \frac{kJ}{kgmole} = \frac{Btu}{lbm} - \frac{R T}{\text{kgmole}} \quad (2.24)$$

$$D\bar{u}_i + \bar{u}_i\langle T \rangle - \bar{u}_i\langle T_0 \rangle = D\bar{h}_i - \bar{R}DT = D\bar{h}_i - \bar{R}(T - T_0) \quad (2.24a)$$

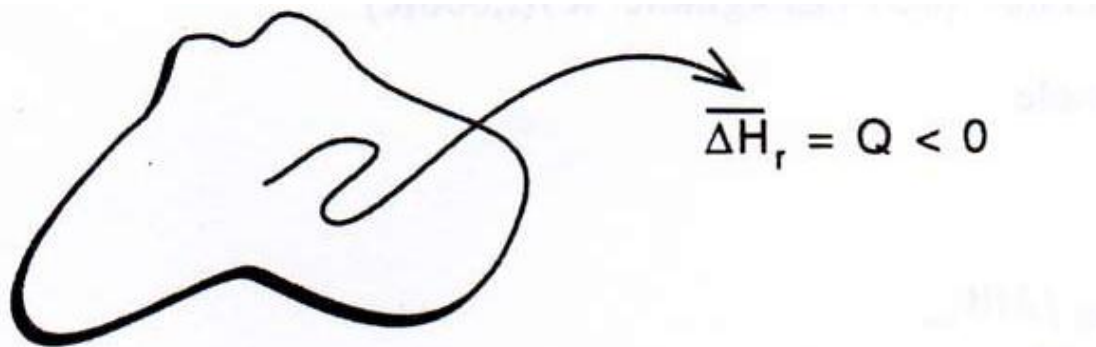
2.4 ΘΕΡΜΟΤΗΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Οι θερμοδυναμικές διαδικασίες έχουν συνήθως ως αποτέλεσμα αλλαγές στην θερμοκρασία, την πίεση και/ή τον όγκο. Οι θερμοδυναμικές διαδικασίες παράγουν επιπλέον αποτελέσματα μεταξύ αυτών αλλαγές στη σύνθεση και απελευθέρωση ή απορρόφηση επιπλέον ενέργειας εξαιτίας των χημικών αντιδράσεων. Για τους σκοπούς της ανάλυσης είναι καλύτερα να μοντελοποιείται η πραγματική ενέργεια των αντιδράσεων καύσεως με όρους μιας ιδανικής υποθετικής διαδικασίας.

Οι χημικές διαδικασίες μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενέργειας από μια αντίδραση η οποία αποκαλείται *εξωθερμική αντίδραση* ή οι διαδικασίες μπορεί να χρειάζονται απορρόφηση ενέργειας από μια αντίδραση η οποία αποκαλείται *ενδοθερμική αντίδραση* (εικόνα 2.2). Επιπλέον η ενέργεια που απορροφάται ή απελευθερώνεται σε ένα συγκεκριμένο σημείο θα προκαλούσε αλλαγή της θερμοκρασίας και έτσι θα ήταν αναγκαία η μεταφορά ενέργειας, συνήθως ως θερμότητας, για να επιστρέψει η τελική θερμοκρασία στην αξία που είχε στο συγκεκριμένο σημείο.

Λάβετε υπόψη, για παράδειγμα, ένα κλειστό σύστημα στο οποίο πραγματοποιείται μια χημική αντίδραση με σταθερή ολική πίεση (εικόνα 2.3). Η εμπειρία δείχνει ότι η θερμοκρασία και η σύνθεση θα αλλάξουν καθώς τα αντιδρώντα θα μετατραπούν σε προϊόντα. Για να αναλύσουμε αυτό το πρόβλημα θεωρούμε ότι όλες οι χημικές αντιδράσεις, δηλαδή, η μετατροπή της μάζας και η απελευθέρωση της ενέργειας θα συμβούν σε μια δεδομένη κατάσταση, δηλαδή, συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και ολικής πίεσης: T_0, P_0 . Αυτή η ιδέα είναι παρόμοια με την μεταφορά ενέργειας κατά την διάρκεια του βρασμού ή της συμπύκνωσης στο οποίο $T_{\text{sat}}, P_{\text{sat}}$ δεν αλλάζουν αλλά μάλλον η μεταφορά της ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της φάσης από υγρή σε αέρια.

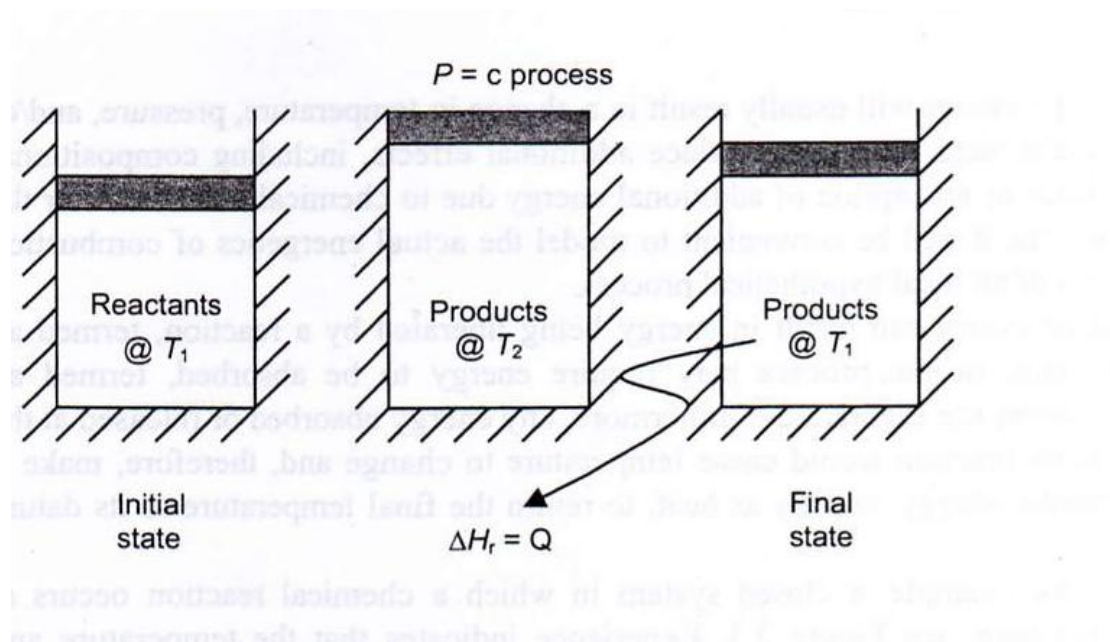
Εξωθερμική αντίδραση: αντίδραση κατά την οποία απελευθερώνεται ενέργεια



Ενδοθερμική αντίδραση: αντίδραση κατά την οποία απορροφάται ενέργεια



Εικόνα 2.2: Ενέργεια της αντίδρασης



Εικόνα 2.3: Θερμότητα της αντίδρασης

Η μεταφορά της ενέργειας αποκαλείται θερμότητα της αντίδρασης ΔH_R και προσδιορίζεται ως η ενέργεια που απορροφάται ή απελευθερώνεται από μια χημική

αντίδραση όταν τα προϊόντα επιστρέψουν στην αρχική θερμοκρασία των αντιδρώντων. Από τη στιγμή που οι χημικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν την αναδόμηση των χημικών δεσμών και σχηματισμό-καταστροφή των χημικών στοιχείων, είναι απαραίτητο να αναπτύξουμε ένα μέσο για την σύγκριση της ιδανικής χημικής ενέργειας ορισμένων μιγμάτων, δηλαδή την χημική δυναμική ενέργεια των στοιχείων. Έτσι, για παράδειγμα, ορισμένα μίγματα όπως τα καύσιμα έχουν μεγαλύτερη ικανότητα να αντιδρούν γρήγορα με το οξυγόνο, έχουν δηλαδή μεγάλη χημική δυναμική ενέργεια ενώ προϊόντα όπως το CO₂ και το H₂O έχουν μικρή χημική δυναμική ενέργεια. Αυτή η νέα ιδιότητα των στοιχείων, η ενέργεια σχηματισμού, θα δούμε ότι έχει άμεσο αντίκτυπο στην θερμότητα της αντίδρασης.

Δύο καταστάσεις έχουν χρησιμοποιηθεί για να προσδιορίσουν το σημείο αφετηρίας στην θερμοχημεία: το αέριο στοιχείο ενός ατόμου και το φυσικό στοιχείο. Και στις δύο περιπτώσεις η πίεση και η θερμοκρασία είναι :

$$P_0 = 1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa} = 14.7 \text{ psi}$$

$$T_0 = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K} = 77^\circ\text{F} = 537 \text{ R}$$

Μίγματα σε σταθερή κατάσταση είναι επιλεγμένα μίγματα στα οποία έχει αποδοθεί μηδενική χημική δυναμική ενέργεια σε ορισμένη θερμοκρασία και πίεση (STP). Αφού το σημείο αφετηρίας μας είναι μια διαδικασία σταθερής πίεσης, η ενέργεια σχηματισμού ονομάζεται ενθαλπία σχηματισμού \bar{h}_{f1}^0 .

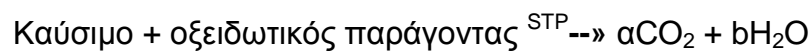
Στην μονοατομική κατάσταση σε ορισμένη θερμοκρασία και πίεση (STP) όλα τα στοιχεία με ένα άτομο O, H, N έχουν $\bar{h}_{f1}^0 = 0$. Όλα τα φυσικά στοιχεία έχουν $\bar{h}_{f1}^0 = 0$. Σ' ένα μίγμα ενός φυσικού στοιχείου εμφανίζεται μόνο ένα στοιχείο και αυτό στη μορφή που έχει σε ορισμένη θερμοκρασία και πίεση (STP) δηλαδή H₂, N₂, O₂ στερεός άνθρακας. Σημειώστε ότι, για παράδειγμα, το CO δεν αποτελεί φυσικό στοιχείο αφού το οξυγόνο υπάρχει φυσικά ως O₂ σε ορισμένη θερμοκρασία και πίεση (STP).

Δύο σημαντικές θερμότητες αντιδράσεων χρειάζονται ειδική προσοχή: η θερμότητα σχηματισμού και η θερμότητα της καύσης. Η θερμότητα σχηματισμού, ΔH_f , είναι η ενέργεια που απελευθερώνεται ή απορροφάται από μια χημική αντίδραση όταν το προϊόν (απλό χημικό μίγμα) επανέρχεται στην αρχική θερμοκρασία των αντιδρώντων

(μόνο τα φυσικά στοιχεία). Η θερμότητα της αντίδρασης σχηματισμού για ορισμένα μίγματα είναι

Στοιχειακά μίγματα		Απλά Μίγματα
$H_2 + \frac{1}{2} O_2$	STP	H_2O
$CS + 2H_2$	\xrightarrow{STP}	CH_4
$CS + O_2$	\xrightarrow{STP}	CO_2
$8CS + 9H_2$	\xrightarrow{STP}	C_8H_{18}

Άλλη μια χρήσιμη θερμότητα είναι αυτή της καύσης ΔH_c , είναι η ενέργεια που απελευθερώνεται όταν ένα μίγμα αντιδρά με ένα οξειδωτικό παράγοντα για να σχηματίσει την πιο οξειδωμένη μορφή των αντιδρώντων και επανέρχεται στην αρχική θερμοκρασία των αντιδρώντων. Να θυμάστε ότι στην υδρογονανθρακική χημεία ο πιο κοινός οξειδωτικός παράγοντας είναι το O_2 και τα πιο σταθερά οξειδωμένα προϊόντα είναι το CO_2 και H_2O



Αν το νερό που σχηματίζεται υπάρχει σε μορφή ατμού, η θερμότητα της καύσης ονομάζεται *κατώτερη αξία θέρμανσης*. Αν το νερό που σχηματίζεται υπάρχει σε μορφή υγρού, η θερμότητα της καύσης ονομάζεται *ανώτερη αξία θέρμανσης*. Αυτό σημαίνει ότι το μίγμα του προϊόντος έδωσε την επιπλέον λανθάνουσα θερμότητα καθώς μετασχηματίστηκε από την αέρια στην υγρή φάση.

Ασφαλώς, οι πραγματικές διαδικασίες καύσεις δεν γίνονται στα STP και οι αληθινές διαδικασίες μπορεί να μην ολοκληρωθούν. Είναι απαραίτητο λοιπόν να αναπτυχθεί ένα μέσο έκφρασης της ενέργειας των χημικών αντιδράσεων.

2.5 ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΓΙΑ ΤΑ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής οδηγεί κατευθείαν στην αρχή διατήρησης της ενέργειας. Μια εκτεταμένη ανάπτυξη αυτής της έννοιας υπάρχει σχεδόν σε όλα τα πανεπιστημιακά βιβλία για την θερμοδυναμική. Η θεμελιώδης αυτή σχέση παρέχει μια ανάλυση, με γενικούς όρους, της διατήρησης και της μετατροπής διαφόρων μορφών ενέργειας. Από την κλασσική θερμοδυναμική και τον πρώτο νόμο κάποιος

μπορεί να εξαγάγει την διαφορική μορφή μιας εξίσωσης γενικής ενέργειας για ένα ανοιχτό σύστημα

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{i_{in}} \dot{m}_i e_i - \sum_{i_{out}} \dot{m}_i e_i \quad \left(\frac{Btu}{\text{min}} \right) \quad (2.25\alpha)$$

ή

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{i_{in}} \dot{N}_i e_i - \sum_{i_{out}} \dot{N}_i \bar{e}_i \quad (2.25\beta)$$

όπου:

E =συνολική ενέργεια συστημάτων σε C.V.

\dot{Q} =ποσοστό μεταφοράς θερμότητας σε/από (+μέσα/-έξω) σε C.V.

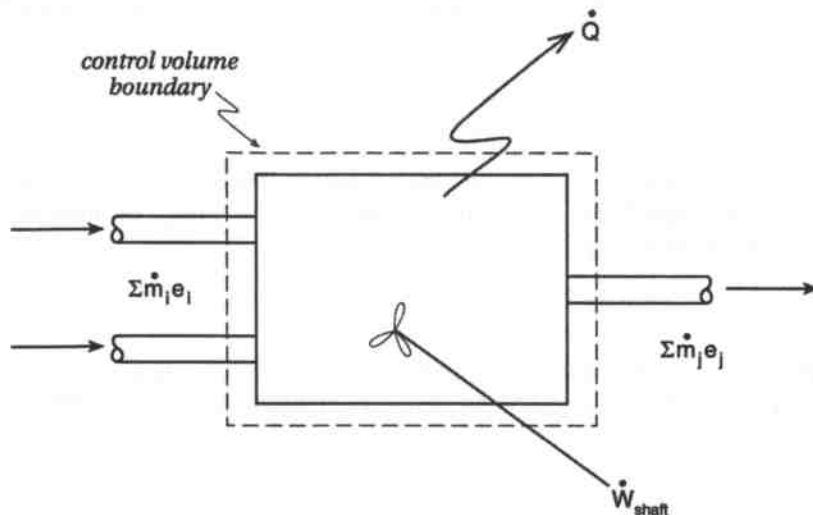
\dot{W} =ποσοστό μεταφοράς ενέργειας σε/από (+μέσα/-έξω) σε C.V

$\dot{m}_{i,j}$ =το ποσοστό μαζικής ροής υλικού στα όρια του C.V.

$\dot{N}_{i,j}$ =το ποσοστό μοριακής ροής υλικού στα όρια του C.V

$e_{i,j}$ =η εντατική συνολική ενέργεια ανά μάζα μονάδων του υλικού στα όρια του C.V

$\bar{e}_{i,j}$ =η εντατική συνολική ενέργεια ανά μόρια μονάδων του υλικού στα όρια του C.V



Εικόνα 2.4: Ανοιχτό σύστημα μεταφοράς ενέργειας

Πίνακας 2.1: Εξισώσεις και εφαρμογές γενικής ενέργειας

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dQ}{dt})_{c.v.} + \frac{dW}{dt})_{c.v.} + \sum \dot{m}_i [e_i] - \sum \dot{m}_j [e_j]$$

Εναλλάκτες θερμότητας	tourbines	Κ.Ε. (ακροφύσια)
Boilers	συμπιεστές	P.E.(υδροηλεκτρικά)
Φούρνοι	αντλίες	U ατμός vs αέρα
Συμπυκνωτές	ανεμιστήρας	καύση

Η εξίσωση (2.25) δείχνει ότι η ολική ενέργεια E για ένα ελεγχόμενο όγκο μπορεί να αλλάξει με τον χρόνο δηλαδή αύξηση, μείωση και/ή διατήρηση της σταθερότητας. Επιπλέον δείχνει ότι το ποσοστό αλλαγής μπορεί να είναι το αποτέλεσμα διαφόρων επιδράσεων μεταξύ αυτών θερμότητα και/ή επίπεδα μεταφοράς έργου καθώς και διάφορες διακυμάνσεις ενέργειας που σχετίζονται με την μεταφορά της ύλης. Η

εικόνα 2.4 και ο πίνακας 2.1 απεικονίζουν την σημασία αυτής της εξίσωσης για ορισμένες εφαρμογές.

Πολλές συγκεκριμένες μορφές της εξίσωσης της ενέργειας μπορούν να υπάρξουν με την σωστή εφαρμογή της εξίσωσης της γενικής ενέργειας όπως εκφράζεται στην εξίσωση (2.25). Για να γίνει αυτό πρέπει (1) να γίνει κατανοητή η φυσική ενός συγκεκριμένου προβλήματος υπό εξέταση, (2) να διατυπωθεί η σωστή μαθηματική έκφραση του κατάλληλου ενεργειακού ισοζυγίου και (3) να βρεθούν οι απαραίτητες ιδιότητες που χρειάζονται για την λύση.

Για να απεικονίσεις μια τεχνική για την αναγωγή της εξίσωσης της γενικής ενέργειας σε μια κατάλληλη ειδική μορφή, λάβετε υπόψη την περίπτωση όπου όλες οι ιδιότητες εντός ενός ελεγχόμενου όγκου καθώς και αυτές που μεταφέρονται δεν αλλάζουν με τον χρόνο, δηλαδή σταθερή κατάσταση και σταθερή ροή. Υπό αυτούς τους περιορισμούς, το επίπεδο αλλαγής στην ολική ενέργεια του ελεγχόμενου όγκου πρέπει να είναι σταθερή ή:

$$\frac{dE}{dt} = 0$$

Έτσι η καθαρή ενέργεια ροής σ' ένα ελεγχόμενο όγκο πρέπει να είναι ίση με την τελική ενέργεια ροής εκτός ελεγχόμενου όγκου ή όταν κάποιος εξισώνει προσωρινές μορφές ενέργειας (μεταφοράς θερμότητας και ισχύος) με την ενέργεια ως ιδιότητες που οφείλονται στην μαζική μεταφορά.

$$\dot{Q}^g - \dot{W}^g = \varepsilon \sum_{j_{out}} m_j^g e_j - \varepsilon \sum_{i_{in}} m_i^g e_i = \varepsilon \sum_{j_{out}} \dot{N}_j^g \bar{e}_j = \varepsilon \sum_{i_{in}} \dot{N}_i^g \bar{e}_i \quad (2.26)$$

Ασταθείς εφαρμογές που επιτρέπουν τη μαζική μεταφορά από ένα ανοιχτό σύστημα, όπως συστήματα προώθησης πυραύλων (εικόνα 2.5) είναι περιπτώσεις στις οποίες το επίπεδο πτώσης της ολικής ενέργειας στον ελεγχόμενο όγκο είναι :

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q}^g - \varepsilon \sum_{j_{out}} m_j^g e_j = \dot{Q}^g - \varepsilon \sum_{j_{out}} \dot{N}_j^g \bar{e}_j \quad (2.27)$$

Λάβετε υπόψη μια άλλη περίπτωση κατά την οποία δεν μεταφέρεται ύλη π.χ. ένα κλειστό σύστημα, σ' αυτή την περίπτωση :

$$m_i^g = m_j^g = 0$$

και

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q}^g - \dot{W}^{og}$$

Αν πολλαπλασιάσουμε με dt τότε:

$$dE = dQ - dW$$

Σε πολλές εφαρμογές στη μηχανική, τα κλειστά συστήματα μπορούν να παράγουν έργο που εκτείνεται πέρα από τα όρια όπως είναι η γεωμετρία των εμβόλων (πίνακας 2.6).

Σ' αυτή την περίπτωση :

$$dW = PdV \tag{2.28}$$

και

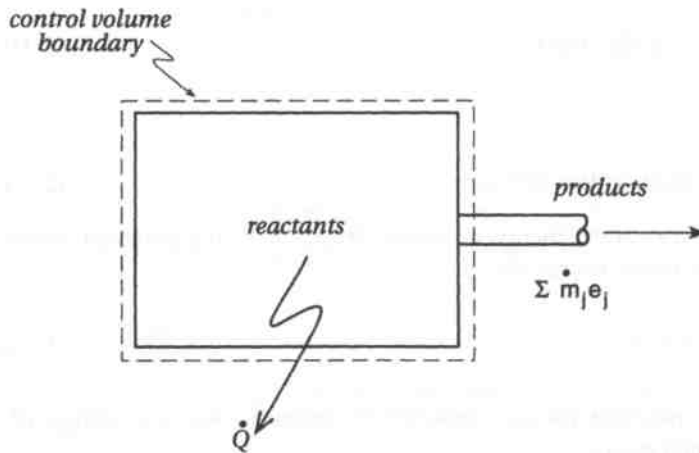
$$dE = dQ - PdV \tag{2.29}$$

Για μια συσκευή που λειτουργεί με θερμοδυναμικό κύκλο, τα αρχικά και τελικά στάδια πρέπει να είναι ταυτόσημα, το σύστημα πρέπει να λειτουργεί ως κλειστό σύστημα και να ολοκληρώνεται γύρω από το κυκλικό βρόχο (cyclic loop):

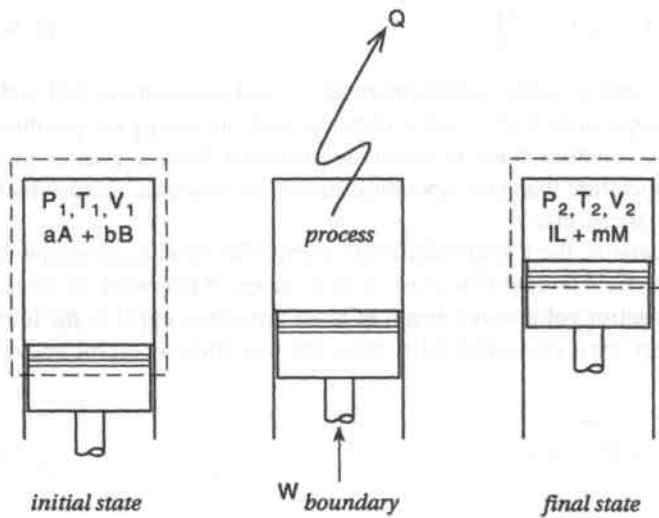
$$\oint dE = 0 = \oint dQ - \oint dQ$$

$$Q_{net} = W_{net} \tag{2.30}$$

Εικόνα 2.5: Ασταθής μεταφορά ενέργειας σε ανοιχτό σύστημα



Εικόνα 2.6: Μεταφορά ενέργειας σε κλειστό σύστημα



Η ολική ενέργεια E ενός μίγματος ιδανικού αερίου σύμφωνα με το νόμο Gibbs-Dalton μπορεί να γραφεί ως:

$$E_{tot} = \sum m_i e_i = \sum N_i \bar{e}_i \text{ KJ (Btu)} \quad (2.31)$$

ή

$$e_{tot} = \sum m f_i e_i \text{ KJ / Kg (Btu / lbm)} \quad (2.31\alpha)$$

και

$$\bar{e}_{tot} = \sum \bar{x}_i \bar{e}_i \text{ KJ / Kgmole (Btu / lbmole)} \quad (2.31\beta)$$

Ένα συστατικό στοιχείο μπορεί να αποθηκεύσει ενέργεια με ποικίλους τρόπους, μεταξύ αυτών δυναμική, κινητική, εσωτερική και χημική δυναμική ενέργεια ή:

$$e_i = \frac{g}{g_0} z_i + \frac{V_i^2}{2g_0} + u_i + h_{f_i}^0 \quad (2.32)$$

Παραλείποντας την κινητική και δυναμική ενέργεια, η ολική ενέργεια ενός μίγματος δεδομένων ολικών μαζών ισούται με:

$$E_{tot} = U_{tot} = \sum N_i (\bar{u}_i + \bar{h}_{f_i}^0) \quad (2.33)$$

Αφού τα δεδομένα της ενθαλπίας είναι διαθέσιμα, η εξίσωση (2.33) μπορεί να γραφεί ως:

$$E_{tot} = U_{tot} = \sum N_i \left[\bar{h}_i(T) - \bar{R}T + \bar{h}_f^0 \right] \quad (2.34)$$

Η γραφική παράσταση της ενέργειας ολικού μίγματος – θερμοκρασίας για μια δεδομένη σύνθεση θα δώσει μια καμπύλη αφού τα u και h αυξάνονται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία (εικόνα 2.7). Επιπλέον, οι γραμμές μίγματος που αντιπροσωπεύουν τα αντιδρώντα έχουν μεγαλύτερη ενεργειακή αξία σε μια δεδομένη θερμοκρασία απ' ό,τι οι αντίστοιχες καμπύλες για τα προϊόντα διότι τα καύσιμα έχουν μεγαλύτερη χημική δυναμική ενέργεια.

Σε εφαρμογές ανοιχτών συστημάτων, υπάρχει επιπλέον ροή ενέργειας που σχετίζεται με την βαθμιαία πίεση στο πεδίο ροής που ονομάζεται *έργο ροής* ή *ενέργεια ροής*. Το έργο ή ενέργεια ροής ανά μονάδα μάζας που περνάει τον ελεγχόμενο όγκο ως αποτέλεσμα της μαζικής μεταφοράς είναι ίσο με το τοπικό

προϊόν $P_i v_i$. Η ολική ενέργεια που σχετίζεται με την μάζα που μπορεί να περάσει έναν ελεγχόμενο όγκο είναι ίση με:

$$e_i = \frac{g}{g_0} z_i + \frac{V_i^2}{2g_0} + u_i + h_f^0 + p_i v_i \quad (2.35)$$

Αφού $R_i = u_i + p_i v_i$ τότε η εξίσωση (2.35) γίνεται :

$$e_i = \frac{g}{g_0} z_i + \frac{V_i^2}{2g_0} + h_i + h_f^0 \quad (2.35\alpha)$$

Η γενική εξίσωση της ενέργειας εξισώνει τα επίπεδα μεταφοράς θερμότητας και έργου με τις αλλαγές στα επίπεδα ενέργειας της ύλης που υφίστανται αλλαγές στην κατάσταση ή τις διαδικασίες. Γι' αυτό το λόγο η διαφορά μεταξύ των όρων της ενέργειας παρά οι απόλυτες τιμές τους είναι σημαντικές για τον μηχανικό. Αφού υποθέτουμε ότι τα θερμοχημικά αντιδρώντα υφίστανται χημικές αλλαγές στο STP, θα είναι πιο εύκολο να εκφραστούν οι τιμές της εσωτερικής ενέργειας και της ενθαλπίας στην κατάσταση STP ως το σημείο αφετηρίας (εικόνα 2.8).

Όταν χρησιμοποιείται αυτή η προσέγγιση, η ολική μοριακή ενθαλπία ενός στοιχείου μπορεί να εκφραστεί ως :

$$\bar{h}_i)_{tot} = \bar{h}_i \langle T \rangle - \bar{h}_i \langle T_0 \rangle + h_{fi}^0 \quad (2.36)$$

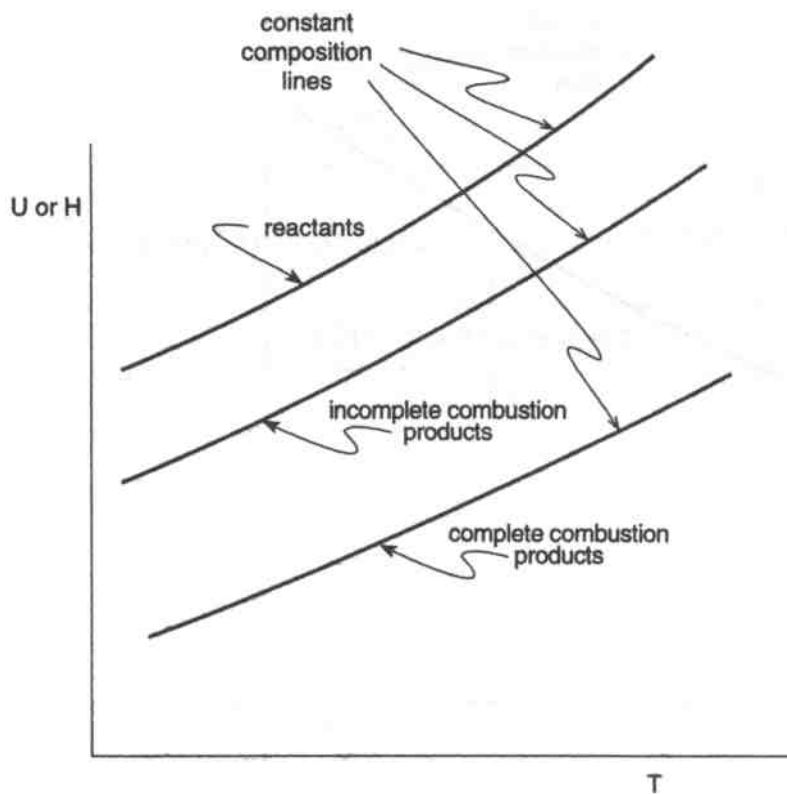
και η αλλαγή στην ολική ενθαλπία ισούται με:

$$\begin{aligned} DH_{tot} = & H_{tot} \langle T_2 \rangle - H_{tot} \langle T_1 \rangle = S H_j \left\{ \bar{h}_j \langle T_2 \rangle - \bar{h}_j \langle T_0 \rangle + \bar{h}_{fj}^0 \right\} \\ & - S N_i \left\{ \bar{h}_i \langle T_1 \rangle - \bar{h}_i \langle T_0 \rangle + \bar{h}_{fi}^0 \right\} \end{aligned} \quad (2.37)$$

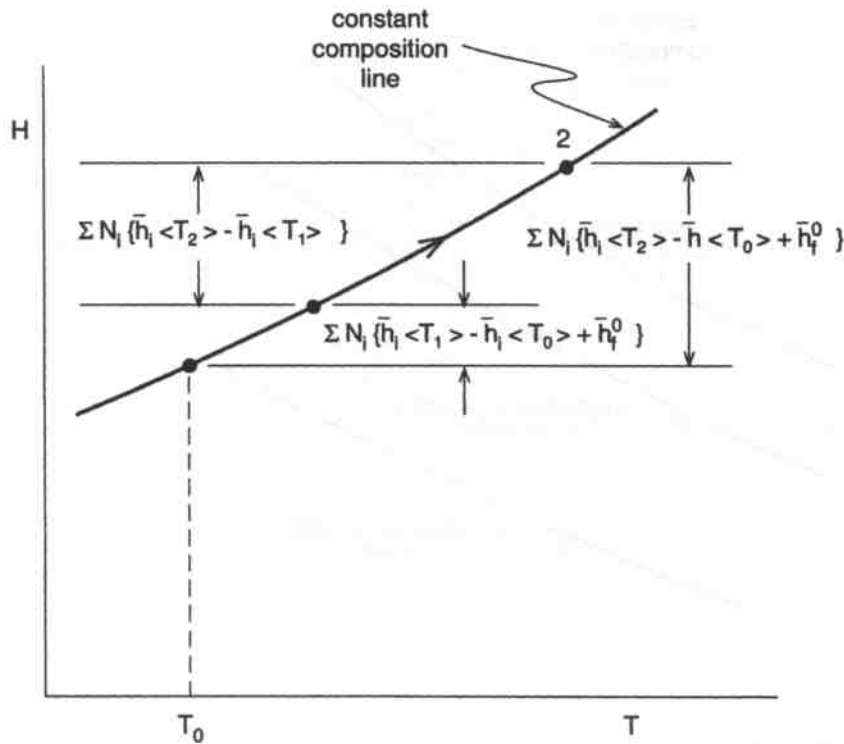
Λάβετε υπόψη την περίπτωση ενός μη αντιδρών μίγματος αερίου που υφίσταται μια επεξεργασία δηλαδή $N_i = N_j$ και $T_2 = T_1$ και

$$DH_{tot} = SN_i \{ \bar{h}_i \langle T_2 \rangle - \bar{h}_i \langle T_0 \rangle + \bar{h}_{fi}^0 \} = SN_i \{ \bar{h}_i \langle T_1 \rangle - \bar{h}_i \langle T_0 \rangle + \bar{h}_{fj}^0 \} - SN_i \{ \bar{h}_i \langle T_2 \rangle - \bar{h}_i \langle T_1 \rangle \} \quad (2.38)$$

Η εξίσωση (2.38) είναι η πιο κοινή μορφή που υπάρχει σε κείμενα θερμοδυναμικής.



Εικόνα 2.7: Καμπύλες ενέργειας ολικού μίγματος –θερμοκρασία.



Εικόνα 2.8: Ενέργεια συναρτήσει θερμοκρασίας για σταθερές συνθέσεις

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση της ενέργειας όπως αναπτύχθηκε σ' αυτό το κεφάλαιο, η έκφραση διαφόρων θερμοχημικών διαδικασιών σχετικές με την καύση μπορούν τώρα να γραφούν. Λάβετε υπόψη την ενεργειακή ανάλυση για τον σχηματισμό της θερμότητας ενός συγκεκριμένου στοιχείου στο STP. Σ' αυτή την περίπτωση, $P=P_0$ =σταθερό, τα συστατικά στοιχεία της αρχικής κατάστασης είναι σταθερά απλά στοιχεία και η τελική κατάσταση αποτελείται από τα στοιχεία ενός προϊόντος. Για μια δεδομένη ανάλυση ενός συστήματος ολικής μάζας, η εξίσωση της ενέργειας είναι εφαρμόσιμη για την μορφή ενός κλειστού συστήματος ή:

$$dE = dU_{tot} = dQ - PdV \quad (2.39)$$

$$dQ_{STP} = dU_{tot} + PdV = dH_{tot} \quad (2.40)$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (2.40) έχουμε:

$$Q_{STP} = DH_{tot} = \sum_{prod} N_j \bar{h}_f^0 + D \bar{h}_j^{\omega} - \sum_{react} N_i \bar{h}_f^0 + D \bar{h}_i^{\omega} \quad (2.40a)$$

όπου :

$$D \bar{h}_{i,j} = 0 \text{ (αντίδραση στο STP) } i.e., T_2 = T_1 = T_0$$

και το προϊόν διαμορφώνεται από τις φυσικές στοιχειώδεις ενώσεις στο stp

$$\bar{h}_f^0 \Big|_{reactants} = 0 \left\{ \text{το προϊόν διαμορφώνεται από τις φυσικές στοιχειώδεις ενώσεις}$$

στο stp

$$N_j = 1 \text{ ένα είδος προϊόντων}$$

Η θερμότητα σχηματισμού Δh_f δίνεται ως :

$$Q_{STP} = 1 \bar{h}_{f_i}^0 \Big| DH_{f_i}$$

Λάβετε υπόψη την ενεργειακή ανάλυση για την θερμότητα μιας καύσης ενός στοιχειομετρικού υδρογονοανθρακικού καυσίμου και την αντίδραση του μίγματος του αέρα στο STP. Ξανά, αυτή η διαδικασία απαιτεί $P=P_0$ =σταθερό και $T = T_0$ =σταθερό, με την αρχική κατάσταση να έχει στοιχειομετρικό καύσιμο και μίγμα αέρα και την τελική να περιλαμβάνει τα περισσότερα οξειδωμένα προϊόντα δηλαδή CO_2 και H_2O . Ισχύει η εξίσωση (2.40a):

$$Q = DH_{tot} = \sum_{prod} N_j \bar{h}_f^0 + D \bar{h}_j^{\omega} - \sum_{react} N_i \bar{h}_f^0 + D \bar{h}_i^{\omega} \quad (2.40a)$$

$$Q = \frac{1}{\theta} N_{CO_2} \bar{h}_f^0 + D \bar{h}_{CO_2}^{\omega} + N_{H_2O} \bar{h}_f^0 + D \bar{h}_{H_2O}^{\omega} + N_{N_2} \bar{h}_f^0 + D \bar{h}_{N_2}^{\omega} \Big|_{\theta_{prod}} - \frac{1}{\theta} N_{fuel} \bar{h}_f^0 + D \bar{h}_{fuel}^{\omega} + N_{O_2} \bar{h}_f^0 + D \bar{h}_{O_2}^{\omega} + N_{N_2} \bar{h}_f^0 + D \bar{h}_{N_2}^{\omega} \Big|_{\theta_{react}}$$

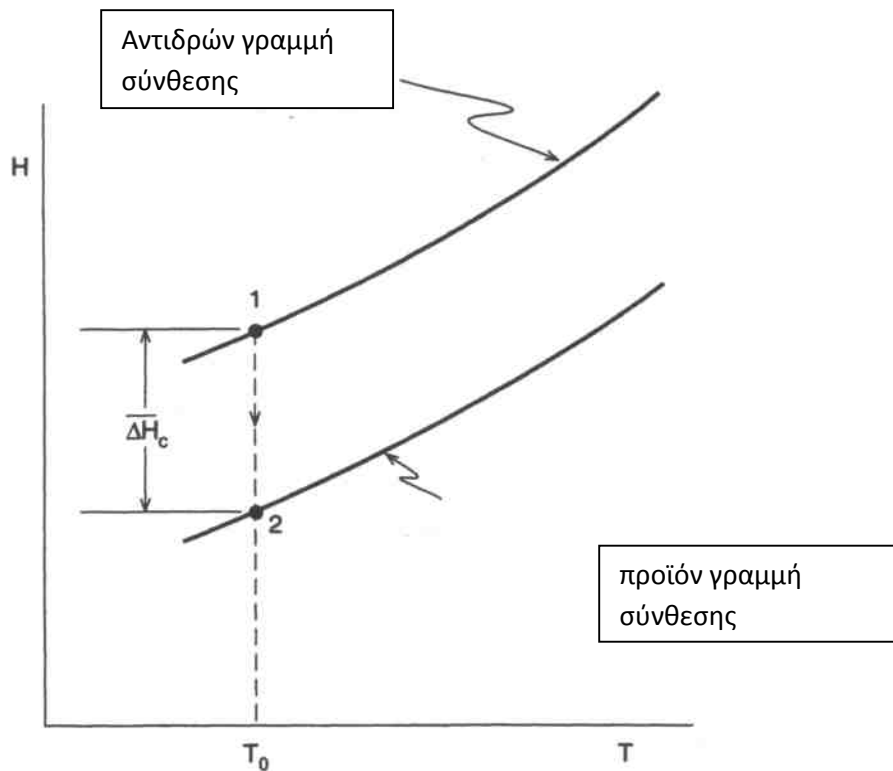
όπου:

$N_{i,j}$ = προσδιορίζεται από την στοιχειομετρική εξίσωση

$\bar{D}_{i,j} = 0$ (αντίδραση στο STP)

$$Q_{STP} = N_{CO_2} \frac{\bar{h}_f^0}{\lambda} \omega_{CO_2} + N_{H_2O} \frac{\bar{h}_f^0}{\lambda} \omega_{H_2O} - N_{fuel} \frac{\bar{h}_f^0}{\lambda} \omega_{fuel} = \Delta H_C \quad (2.42)$$

Από την στιγμή που ο σχηματισμός και οι αντιδράσεις την καύσης λαμβάνουν χώρα σε STP, θα μπορούσε λοιπόν κάποιος να προσθέσει την κατάλληλη θερμότητα διαμέσου στοιχειομετρικών εξισώσεων για να καθορίσει την θερμότητα της καύσης σημαντικών καυσίμων. Αξίζει να σημειωθεί επίσης, ότι επιπλέον προσθήκη N_2 ή πλεονάζον O_2 δεν αλλάζει την τιμή της θερμότητας της καύσης από την στιγμή που και τα δύο αυτά συνθετικά αποτελούν στοιχειώδη στοιχεία. Η θερμότητα της καύσης ΔH_C μπορεί να οπτικοποιηθεί με ένα $H-T$ διάγραμμα με κάθετη απόσταση μεταξύ των αντιδρώντων μειγμάτων και των καμπυλών των προϊόντων σε $T=T_{0j}$ όπως στο σχήμα 2.9.



Εικόνα.2.9: Θερμότητα της καύσης σε διάγραμμα $H-T$.

Τέλος, ας αναλογιστούμε την ανάλυση ελέγχου του όγκου ενεργειακής ισορροπίας για έναν καυστήρα, βλ.σχ.2.10. Για τους λόγους που αφορούν στην ανάλυση αυτή, θα συμπεριλάβουμε ότι το σύστημα καυστήρα λειτουργεί σε σταθερή κατάσταση και συνθήκες σταθερής ροής και ότι, σε αυτήν την περίπτωση δεν προκύπτει καμία μεταφορά έργου ή ισχύος. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη τις αμελητέες αλλαγές στην κινητική και στις διακυμάνσεις της δυναμική ενέργεια, μπορούμε να αποδώσουμε την ισορροπία του καυστήρα ως εξής:

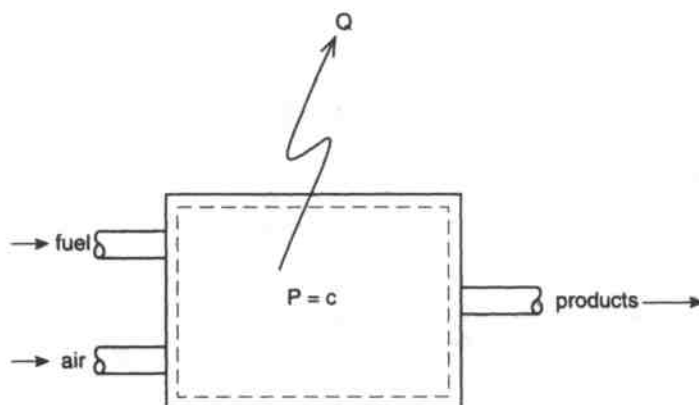
$$\frac{dE}{dt} = \frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \sum_{i_{in}} \frac{dN_i}{dt} [\bar{h}_{tot} \langle T_1 \rangle] - \sum_{i_{out}} \frac{dN_j}{dt} [\bar{h}_{tot} \langle T_1 \rangle] \quad (2.43)$$

$$Q = \sum_{j_{out}} N_j [\bar{h}_j^0 + \{\bar{h} \langle T_j \rangle - \bar{h} \langle T_0 \rangle\}] - \sum_{i_{in}} N_i [\bar{h}_i^0 + \{\bar{h} \langle T_1 \rangle - \bar{h} \langle T_0 \rangle\}] \quad (2.44)$$

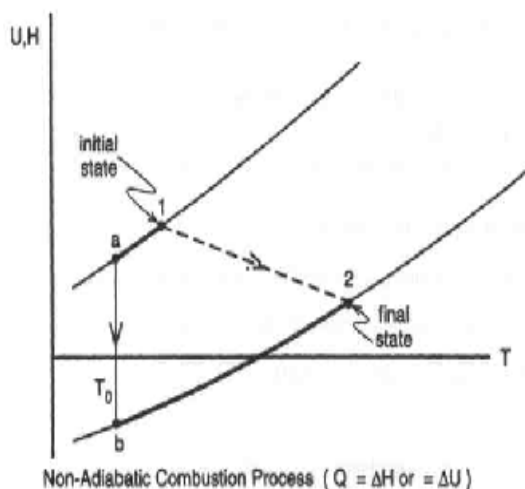
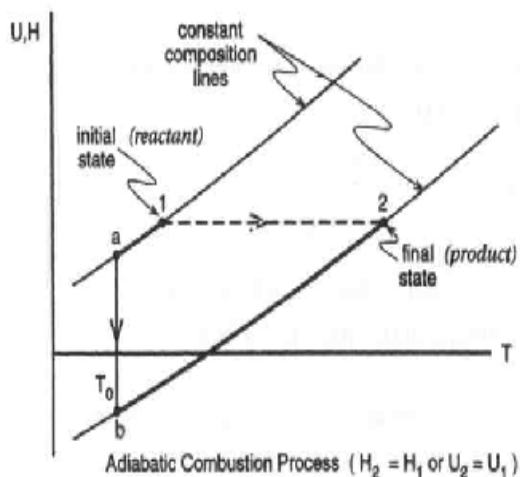
Η μεταφορά ενέργειας από τα παραγόμενα αέρια σαν θερμότητα στον περιβάλλοντα χώρο εξαιτίας της καύσης επηρεάζεται εν μέρει από (1) από την καύση ειδικών καυσίμων ($\bar{h}_{f_i}^0$), (2) την ειδική αντίδραση της αναλογίας AF (N_i και N_j), (3) την

κατάσταση του αντιδρώντος (καύσιμο και φάση οξειδωτικού / θερμοκρασία) και (4) την κατάσταση του τελικού προϊόντος (τελειότητα της καύσης και θερμοκρασία παραγωγής).

Η γενική διαδικασία της καύσης στον καυστήρα μπορεί επίσης να γίνει αντιληπτή με την χρήση του διαγράμματος H-Tα, βλ.σχ.2.11. Η απελευθέρωση της πραγματικής θερμότητας, διαδικασία $1 \rightarrow 2$, μπορεί να παρουσιαστεί χρησιμοποιώντας τις τρεις σχηματικές διαδικασίες. Πρώτα, αν οι συνθήκες του αντιδρώντος αντισταθμίζονται από το T_0 στην γραμμή του αντιδρώντος, χρειάζεται μια ποσότητα ενέργειας για να ψύξει τα αντιδρώντα στην κατάσταση STP. Πχ, διαδικασία $1 \rightarrow \alpha$. Δίπλα, η κάθετη διαδρομή $\alpha \rightarrow \beta$ αναπαριστά την θερμότητα της καύσης που κατευθύνεται από το αντιδρών στο προϊόν. Τέλος, η κατάσταση του προϊόντος 2 καταδεικνύει πως μια επιπρόσθετη ποσότητα ενέργειας χρειάζεται για να θερμάνει το μείγμα του προϊόντος από το STP στην τελική κατάσταση, διαδικασία $\beta \rightarrow 2$.



Εικόνα 2.10:Αναπαράσταση καυστήρα ή εστία καύσης



Εικόνα 2.11: Διάγραμμα U-T ή H-T για χημική αντίδραση.

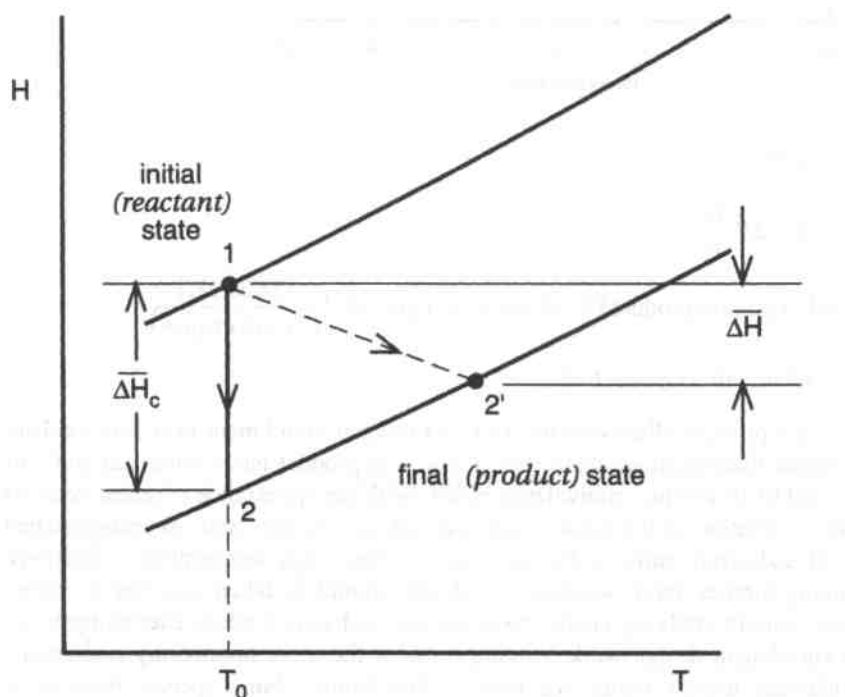
Η *αποδοτικότητα της καύσης* h_c σε συνήθεις καταστάσεις σε σχέση με την αποδοτικότητα τουρμπίνας ή συμπιεστή που εισήχθη στην θερμοδυναμική, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό της απελευθέρωσης της πραγματικής θερμοκρασίας γνωρίζοντας την τιμή της θερμότητας του καυσίμου που καίγεται, βλέπε. σχήμα 2.12.

$$h_c = \frac{\text{πραγματική απελευθέρωση θερμότητας}}{\text{ιδανική απελευθέρωση θερμότητας}} = \frac{DH}{DH_c} \approx 1.0 \quad (2.45)$$

Για εφαρμογές που σχετίζονται με την μεταφορά της θερμότητας, όπως σε κλίβανους, θερμοσίφωνες και λέβητες, η υψηλή αποδοτικότητα καύσης απαιτεί μεγάλη μεταφορά θερμότητας από αέρια προϊόντα καύσης, βλ.σχ 2.12. Στο τέλος η απελευθέρωση ιδανικής θερμότητας από αντίδραση θα ισούται με την θερμότητα της

καύσης. Για εφαρμογές αποτελεσμάτων εξάπλωσης αερίου υψηλής ισχύος, όπως εσωτερικές καύσης και τουρμπίνες, η ανάγκη παραγωγής μέγιστης θερμοκρασίας της καύσης οδηγεί στην έννοια της θερμοκρασίας αδιαβατικής φλόγας πχ, μια διαδικασία καύσης στην οποία δεν υπάρχει μεταφορά θερμότητας, πχ, $\Delta H=0$ και χαμηλή αποδοτικότητα καύσης.

$$h_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_c}$$



Εικόνα 2.12: Διάγραμμα H-T και απόδοση καυστήρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΚΑΥΣΗ ΚΑΙ ΕΝΤΡΟΠΙΑ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο 2, αναπτύχθηκαν τα στοιχεία μιας γενικής ανάλυσης της ενέργειας για χημικές αντιδράσεις. Για οποιοδήποτε συγκεκριμένο μίγμα υδρογονάνθρακα – αερίου η ιδανική πλήρης διαδικασία καύσης παρήγαγε CO₂ και H₂O ως προϊόντα της αντίδρασης. Σε αυτές τις περιπτώσεις η σχέση αντιδρώντων και προϊόντων προσδιορίζονταν από την *στοιχειομετρική* εξίσωση. Η αδυναμία να επιτευχθεί πλήρης καύση στην πράξη οφείλεται άμεσα στην αμετάκλητη φύση των πραγματικών υψηλής θερμοκρασίας χημικών αντιδράσεων καθώς και στις αλληλεπιδράσεις με λειτουργικά μηχανήματα καύσεως δηλαδή την διεπαφή *καυσίμου-μηχανής*. Τα ατελή προϊόντα καύσης ή *ρυπαντές* δημιουργούνται από εσωτερικά και εξωτερικά συστήματα καύσεως όπως οι μηχανές, τα τζετ, οι σταθερές μονάδες ισχύος που λειτουργούν με καύσιμη ύλη από απολιθώματα, τα θερμικά συστήματα καταστροφής καθώς και τα συστήματα θέρμανσης κατοικιών.

Σήμερα, η ανάγκη να ελεγχθούν και να μειωθούν οι εκπομπές από πολλές τεχνολογίες καύσεως είναι απαραίτητη. Σ' αυτό το κεφάλαιο η σύνθεση των προϊόντων και η ατελής καύση θα μοντελοποιηθεί θερμοδυναμικά χρησιμοποιώντας την έννοια μιας κατάστασης ισοζυγίου των προϊόντων. Επιπλέον, η ανάλυση του δεύτερου νόμου θα γραφεί για χημικά αντιδρώντα μίγματα και χρήσιμες ιδιότητες μεταξύ των οποίων η εντροπία, ο νόμος Gibbs, οι συναρτήσεις Hemholtz μιας αντίδρασης· θα αναπτυχθεί επίσης και η έννοια μιας σταθεράς ισοζυγίου.

3.2 ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Αφού οι πραγματικές αντιδράσεις καύσεως δεν πάνε στην ολοκλήρωση, είναι χρήσιμο να αναπτύξουμε τα χαρακτηριστικά που θα συγκεκριμενοποιήσουν το ισοζύγιο της σύνθεσης προϊόντων. Από την κλασσική θερμοδυναμική ένα απομονωμένο σύστημα δηλαδή ένα που δεν έχει μεταφορά μάζας ή ενέργειας με τον περιβάλλοντα χώρο, είναι σε κατάσταση ισοζυγίου εάν έχει ιδιότητες ανεξάρτητες από τον χρόνο και δεν είναι σε θέση να προκαλέσει αυθόρμητη αλλαγή της κατάστασης. Η φύση τείνει αυθόρμητα προς την ισορροπία και συστήματα που δεν βρίσκονται σε ισορροπία θα προσπαθήσουν να βρεθούν σε μια σταθερή κατάσταση. Τα μη-απομονωμένα συστήματα ηρεμούν αλληλεπιδρώντας ενεργητικά με το

περιβάλλον τους, μια διαδικασία που αποτελεί συνάρτηση τόσο του χρόνου όσο και του χώρου.

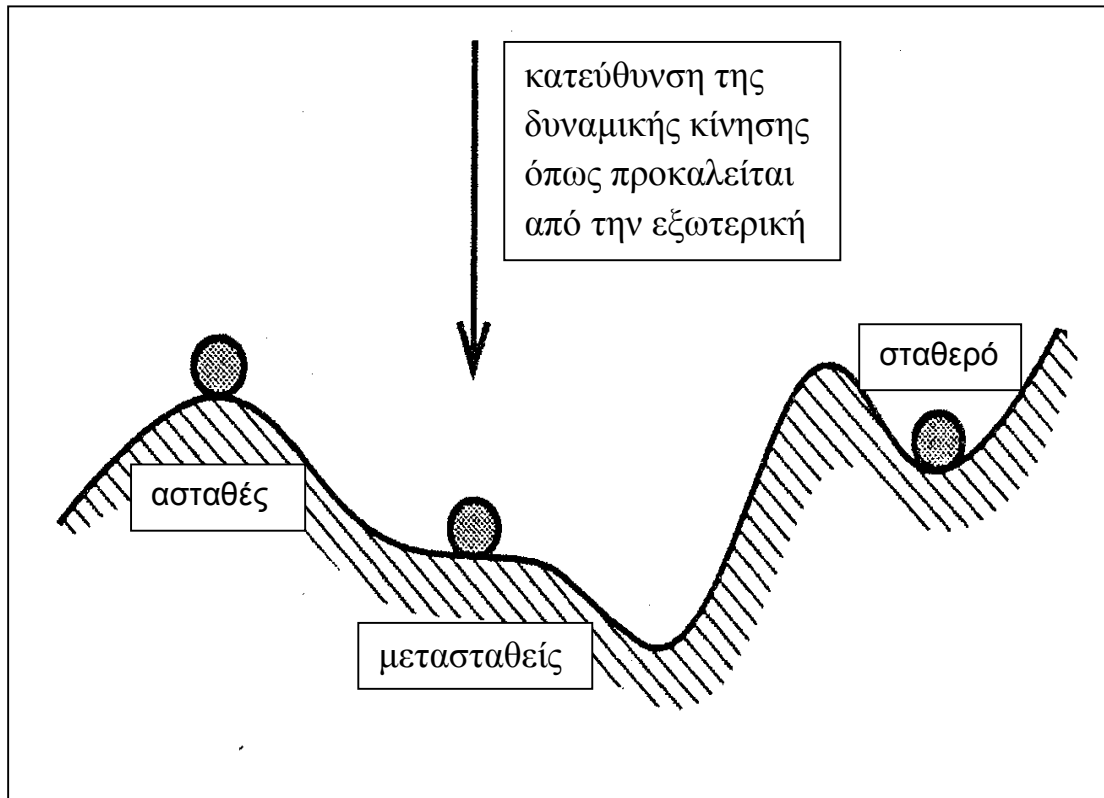
Το θερμοδυναμικό ισοζύγιο συνεπάγεται την έλλειψη ορισμένων πιθανών διαφορών που εκφράζονται με όρους θερμοδυναμικών ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, η απουσία ανισοροπιών λόγω ισχύος ή βαθμιαίων πιέσεων συνεπάγεται μηχανικό ισοζύγιο, μια κατάσταση όπου, εάν υπήρχε, θα απαιτούσε μεταφορά έργου για να επιτευχθεί μια κατάσταση ισοροπίας (Σχήμα 3.1). Το θερμικό ισοζύγιο απαιτεί να μην υπάρχουν αποκλίσεις στην θερμοκρασία και κατά συνέπεια, καμιά μεταφορά θερμότητας. Επιπλέον, για καθαρά ομοιογενή στοιχεία, το ισοζύγιο φάσης σημαίνει ότι καμιά αλλαγή φάσης δεν θα συμβεί αυθόρμητα όταν διαφορετικές φάσεις καθαρών στοιχείων βρίσκονται σε άμεση επαφή π.χ. υγρό – ατμός. Τελικά, το χημικό ισοζύγιο απαιτεί να μην γίνονται αυθόρμητες αλλαγές στη χημική σύνθεση όταν διαφορετικά στοιχεία είναι παρόντα σ' ένα μίγμα. Το πλήρες ισοζύγιο, όπως με τις υποτιθέμενες συνθήκες ισοζυγίου για προϊόντα καύσεως, θα απαιτούσε να ισχύουν όλα τα κριτήρια.

Στο κεφάλαιο 2, οι θερμοχημικοί υπολογισμοί προϋπέθεταν μια προσέγγιση μερικού ισοζυγίου προς την καύση δηλαδή πλήρες προϊόν καύσεως ή *παγωμένη* σύνθεση.

Παγωμένη θερμοχημεία:

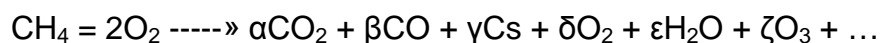
Αντιδρώντα στην *αρχική* κατάσταση -----» *Πλήρη* προϊόντα στην τελική κατάσταση
 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \text{ -----} \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Αφού το πραγματικό χημικό μονοπάτι του σχηματισμού προϊόντων της καύσης περιλαμβάνει μοριακή αναδόμηση του καυσίμου και των οξειδωμένων ατόμων, υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής μιας μεγάλης ποικιλίας σταθερών και μη σταθερών στοιχείων. Ο αριθμός των πιθανών στοιχείων σε αυτή την περίπτωση μπορεί να υπερβαίνει τον αριθμό των ανεξάρτητων ισοζυγίων των ατόμων που μπορούν να γραφούν. Μια κατάσταση ισοροπίας των προϊόντων δεν μπορεί να προσδιοριστεί με το να γράφονται μόνο οι αρχές διατήρησης της ενέργειας και της μάζας.



Εικόνα 3.1: Μηχανική ή αναπαράσταση των διαδικασιών και ισορροπίας
Θερμοχημεία ισοζυγίου:

Αντιδρώντα στην αρχική κατάσταση *ισοζυγίου* -----» *Πραγματικά* προϊόντα στην τελική κατάσταση:



όπου

$\alpha = ; \beta = ; \gamma = ;$

Για να προβλέψεις μια σύνθεση για ισοζύγια προϊόντων από διαδικασίες καύσεως χρειάζονται επιπλέον αρχές εκτός από την διατήρηση της μάζας και της ενέργειας. Παρακάτω θα διερευνηθούν οι συνέπειες του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής σε σχέση με τα χημικά αντιδρώντα συστήματα ώστε να υπάρξουν περισσότερες πληροφορίες με σκοπό να προσδιοριστεί το ισοζύγιο σε κατάσταση προϊόντων.

3.3 ENTROPIA

Οι διαδικασίες μετατροπής της ενέργειας έχουν την αίσθηση του μεγέθους και της κατεύθυνσης. Η κλασική θερμοδυναμική και ο πρώτος νόμος εισάγουν την αντίληψη

της διατήρησης της ενέργειας και της σχετικές ιδιότητες της ενέργειας. Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής και η σχετική ιδιότητα, εντροπία, οδηγεί στην έννοια της διαρκούς αύξησης της εντροπίας του σύμπαντος, δηλαδή όλες οι πραγματικές διαδικασίες πρέπει να διατηρούν ή να αυξάνουν το επίπεδο εντροπίας του σύμπαντος.

Η ιδέα ατέρμονων μηχανών σε κίνηση, δηλαδή μηχανών που παραβιάζουν τις αρχές της θερμοδυναμικής πρώτα συναντάται στη φυσική. Μερικές μηχανές δεν διατηρούν την ενέργεια ενώ άλλες ταξινομούνται στη δεύτερη κατηγορία ότι παραβιάζουν την εντροπία.

Η εμπειρία δείχνει ότι οι διαδικασίες καύσης είναι δύσκολα αναστρέψιμες και έτσι πρέπει να διατηρούν την ενέργεια αλλά και να αυξάνουν την ολική εντροπία του σύμπαντος. Μια διαδικασία θεωρείται αναστρέψιμη αν μπορεί να ανακληθεί μ' ένα τέτοιο ώστε ολόκληρο το σύμπαν μπορεί να αποκατασταθεί στην αρχική του κατάσταση χωρίς να αυξηθεί η εντροπία του σύμπαντος. Η ανισότητα του Clausius εκφράζει την διαφορική εφαρμογή στην εντροπία για ένα κλειστό σύστημα με όρους μεταφοράς θερμότητας :

$$Tds \geq dQ_{k} (Btu) \quad (3.1)$$

Που για αναστρέψιμη μεταφορά θερμότητας γίνεται:

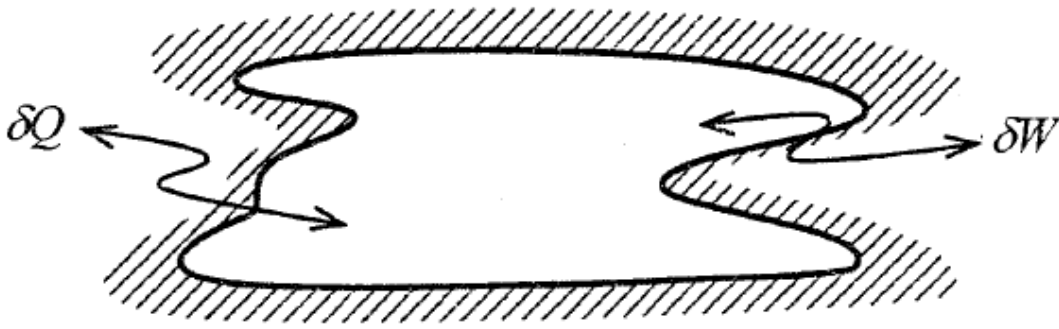
$$Tds = dQ_{rev} \quad (3.1a)$$

και για την μη αναστρέψιμη μεταφορά θερμότητας:

$$Tds > dQ_{irrev} \quad (3.1b)$$

Θεωρήστε το κλειστό σύστημα στον πίνακα 3.2 να υφίσταται μια γενική αλλά διαφορική αλλαγή της κατάστασης. Από την διατήρηση της ενέργειας και την εξίσωση (2.29), για αμελητέες αλλαγές στην κινητική και δυναμική ενέργεια, η αλλαγή στην εσωτερική ενέργεια πρέπει να εξισορροπηθεί από την απαιτούμενη μεταφορά έργου :

$$dQ = dU + PdV \quad (2.29)$$



Σχήμα 3.2: Κλειστό σύστημα που υφίσταται διαφορική αλλαγή της κατάστασης. Αν η διαδικασία θεωρηθεί αναστρέψιμη, οι εξισώσεις (3.1α) και (2.29) μπορεί να συνδυαστούν για να δώσει μια σημαντική εξίσωση $T ds$:

$$Tds = dU + PdV \quad (3.2\alpha)$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \quad kJ / K(Btu / ^\circ R) \quad (3.2\beta)$$

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό της ενθαλπίας :

$$H = U + PV \quad (3.3)$$

και διαφορίζοντας μας δίνει:

$$dH \Upsilon dU + PdV + VdP \quad (3.3\alpha)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (3.3α) με την εξίσωση (3.2α) έχουμε μια δεύτερη σημαντική εξίσωση TdS :

$$TdS = dH - PdV - VdP + PdV$$

$$TdS = dH - VdP \quad (3.4\alpha)$$

Τακτοποιώντας :

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP \quad kJ / K(Btu / ^\circ R) \quad (3.4\beta)$$

Οι εξισώσεις (3.2β) και (3.4β) είναι διαφορικές εξισώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συνάρτηση του V και T ή του T και P. Αφού τα θερμοχημικά δεδομένα ταξινομούνται με όρους ενθαλπίας, είναι καλύτερο να υπολογίζεται η εντροπία με τους όρους της δεύτερης εξίσωσης TdS. Λαμβάνοντας υπόψη την εντροπία ενός ιδανικού αερίου i έχοντας την μοριακή εξίσωση P_iV_i = RT, υπάρχει διαφορική αλλαγή της κατάστασης. Η εξίσωση (3.4β) μπορεί να εκφραστεί σε μοριακή μορφή:

$$d\bar{s}_i = \frac{d\bar{h}_i}{T} - \frac{\bar{R}}{P_i} dP_i \quad \frac{kJ}{kgmole \cdot K} \quad \frac{Btu}{lbmole \cdot ^\circ R} \quad (3.5)$$

Για ένα καθαρό αέριο που υφίσταται επεξεργασία χωρίς αλλαγή της σύνθεσης, οι αλλαγές της ενθαλπίας είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας ή :

$$d\bar{h}_i = d\bar{h}_i^0 + \bar{h}(T) - \bar{h}(T^0) = d\bar{h}(T)$$

και

$$d\bar{h}_i = \bar{C}_{p_i}(T) dT \quad (2.36)$$

Για τα μη αντιδρώντα ιδανικά αέρια, οι αλλαγές της εντροπίας μπορούν να υπολογιστούν αντικαθιστώντας την εξίσωση (2.36) με την εξίσωση (3.5):

$$d\bar{s}_i(T) = \frac{\bar{C}_{p_i}(T) dT}{T} - \frac{\bar{R}}{P_i} dP_i(T, P) \quad (3.6)$$

Οι αλλαγές στην εντροπία υπολογίζονται όπως έγινε και στο δεύτερο κεφάλαιο:

$$D \bar{s}_i = \int_{T_0}^T \frac{\bar{C}_{p_i} \langle T \rangle}{T} dT - \bar{R} \int_{P_0}^P \frac{dP_i}{P_i} \quad (3.7)$$

όπου για την εντροπία

P_i = μερική πίεση μίγματος < P_{tot}

P_0 = πίεση (σημείο αφετηρίας) = 1 atm

T_0 = θερμοκρασία (σημείο αφετηρίας) = 25 °C (77 °F)

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης (3.7) προσδιορίζεται σαν η απόλυτα σταθερή κατάσταση εντροπίας των ειδών i , $\bar{s}_i^0 \langle T \rangle$

Και εκτιμάται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας:

$$\bar{s}_i^0 \langle T \rangle = \int_{T_0}^T \frac{\bar{C}_{p_i} \langle T \rangle}{T} dT \quad (3.8)$$

Από το κεφάλαιο 2 η ειδική μοριακή θερμότητα \bar{C}_{p_i} ενός καθαρού είδους εξαρτάται από την θερμοκρασία και η σχέση αυτή εκφράζεται με την εξίσωση (2.22):

$$\bar{C}_{p_i} \langle T \rangle = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \dots \quad (2.22)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (2.22) στην εξίσωση (3.8) έχουμε την έκφραση της απόλυτα σταθερής κατάστασης της εντροπίας:

$$\bar{s}_i^0 \langle T \rangle = \int_{T_0}^T \left[a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \dots \right] \frac{dT}{T} \quad (3.8\alpha)$$

και αντικαθιστώντας έχουμε :

$$\bar{s}_i^0 \langle T \rangle = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{2} T^3 + \frac{a_5}{2} T^4 + \dots + c_1 \quad (3.9)$$

Η εξίσωση (3.9) περιορίζεται να ικανοποιεί την απαίτηση της διατήρησης του τρίτου νόμου της θερμοδυναμικής όπου η εντροπία στο απόλυτο μηδέν πρέπει να είναι μηδέν :

$$\bar{s}_i \langle 0 \rangle = 0$$

Η γενική έκφραση για αλλαγές στην εντροπία για ένα ιδανικό αέριο μπορεί να υπολογιστεί συνδυάζοντας τις εξισώσεις (3.9) και (3.7):

$$D \bar{s}_i = D \bar{s}_i^0 - R \ln \frac{P_i}{P_0} \quad \frac{kJ}{kgmole \cdot K} \quad \frac{Btu}{lbmole \cdot R} \quad (3.9a)$$

Από το κεφάλαιο 2 έχουμε :

$$d\bar{w}_{rev} = P \langle \bar{v} \rangle d\bar{v} \quad (2.28)$$

Ένα διάγραμμα $P - \bar{v}$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές περιπτώσεις για να απεικονίσει σημαντικές διαδικασίες.

Η εξίσωση (3.1α) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιορίσει την αντιστρέψιμη μεταφορά θερμότητας για ένα κλειστό σύστημα :

$$d\bar{q}_{rev} = T \langle \bar{s} \rangle d\bar{s} \quad (3.1a)$$

και επιπλέον η σχέση αυτή σημαίνει ένα επιπρόσθετο χρήσιμο θερμοδυναμικό σύστημα δύο διαστάσεων, το διάγραμμα $T - \bar{s}$. Το διάγραμμα $T - \bar{s}$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να απεικονίσει την αντιστρέψιμη μεταφορά θερμότητας που σχετίζεται μ' ένα κλειστό σύστημα. Ο πίνακας 3.3 δείχνει πως εμφανίζονται ορισμένες διαδικασίες για ιδανικά αέρια τόσο στο $P - \bar{v}$ όσο και στο $T - \bar{s}$. Οι εξισώσεις 3-2β και 3-4β μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προβλέψουν το σχήμα μιας συγκεκριμένης διαδικασίας σ' ένα διάγραμμα $T - \bar{s}$. Για παράδειγμα, ένα

διάγραμμα σταθερής πίεσης για ένα αέριο μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση 3.4β ή στη μοριακή μορφή της 3.6:

$$d\bar{s}_i = \frac{\bar{C}_{p_i} \langle T \rangle dT}{T} - \bar{R} \frac{dP_i}{P_i} = \frac{\bar{C}_{p_i} \langle T \rangle dT}{T} \quad (3.6a)$$

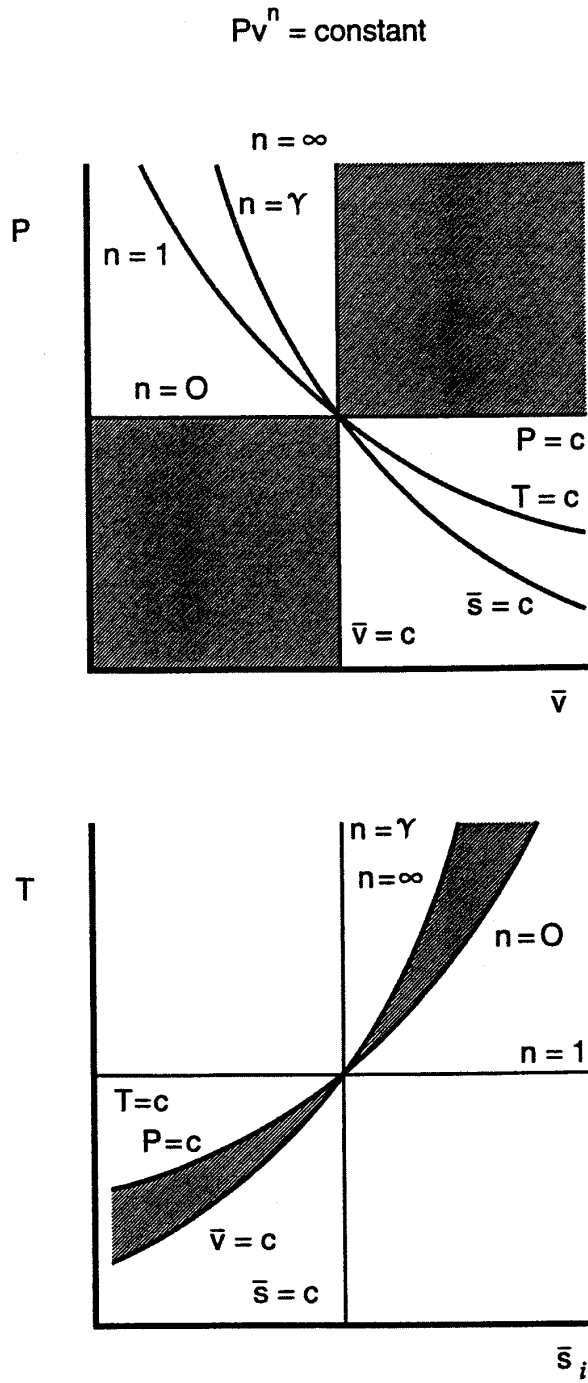
Επαναρύθμιση οδηγεί σε έκφραση για τη κλίση μιας καμπύλης διαδικασίας σταθερής πίεσης:

$$\frac{dT}{ds_i} \Big|_P = + \frac{T}{\bar{C}_{p_i} \langle T \rangle} > 0 \quad (3.10)$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση 3.2β, η κλίση μιας διαδικασίας σταθερού όγκου σ' ένα διάγραμμα $T - \bar{s}_i$ για ένα αέριο με σταθερή ειδική μοριακή θερμότητα C_{vi} μπορεί να ίσο με :

$$\frac{dT}{ds_i} \Big|_V = + \frac{T}{\bar{C}_{v_i} \langle T \rangle} > 0 \quad (3.11)$$

Αφού $C_p - C_v = R$ τότε $C_p > C_v$ και σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, η κλίση μιας διαδικασίας με σταθερή πίεση θα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη σταθερού όγκου. Επιπλέον αφού οι ειδικές θερμότητες αερίων εξαρτώνται από την θερμοκρασία, οι πραγματικές $P = c$ και $V = c$ μπορεί να διαφέρουν από την περίπτωση της σταθερής ειδικής μοριακής θερμότητας.



Σχή

μα 3.3: διαγράμματα πολυτροπικών διαδικασιών ιδανικών αερίων

Η ανισότητα του Clausius, Εξίσωση (3.1) μπορεί να αποδοθεί και σε σχηματισμό αναλογίας όπως:

$$T \frac{dS}{dt} \geq \frac{dQ}{dt} \quad \frac{\text{kW}}{\text{hr}} \geq \frac{\text{Btu}}{\text{hr}} \quad (3.27)$$

ή

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt}$$

Μία σχέση για κλειστά συστήματα πχ. Συστήματα καθορισμένης μάζας ή ελεγχόμενης μάζας, μπορεί να αποδοθεί χρησιμοποιώντας ανοιχτό σύστημα ή παραμέτρους ελέγχου όγκου όπως:

$$\frac{dS_{C.M.}}{dt} = \frac{dS_{C.V.}}{dt} + \sum_{out} m_j s_j - \sum_{in} m_j s_j + \frac{Q}{T} \quad (3.28 \alpha)$$

ή

$$\frac{dS_{C.M.}}{dt} = \frac{dS_{C.V.}}{dt} + \sum_{out} N_j \bar{s}_j - \sum_{in} N_j \bar{s}_j + \frac{Q}{T} \quad (3.28 \beta)$$

Για συνθήκη σταθερής καταστάσης, σταθερής ροής και καθόλου παραγωγή εντροπίας μέσα στο όγκο έλεγχου η Εξίσωση (3.28β) μετατρέπεται σε:

$$\sum_{out} N_j \bar{s}_j - \sum_{in} N_j \bar{s}_j + \frac{Q}{T} = 0 \quad \text{kJ} \frac{\text{Btu}}{\text{hr}} \quad (3.29 \alpha)$$

και

$$\sum_{out} N_j \bar{s}_j - \sum_{in} N_k \bar{s}_k + \frac{Q}{T} = 0 \quad \text{kJ} \frac{\text{Btu}}{\text{hr}} \quad (3.29 \beta)$$

Για μία αδιαβατική διαδικασία:

$$\sum_{out} N_j \bar{s}_j - \sum_{in} N_i \bar{s}_i = 0 \quad (3.30)$$

και για αντίστροφη αδιαβατική ή ισοεντροπική διαδικασία για ανοιχτό σύστημα

$$S_{out} = S_{in} \quad (3.31)$$

που είναι πράγματι όμοια στον σχηματισμό με τις προηγούμενες εκφράσεις που αναπτύχθηκαν σε αυτήν την ενότητα σχετικά με την ανάλυση εντροπίας ιδανικών μειγμάτων αερίων.

T	$g^0(T)$	$P_r(T) \times 10^{-10}$	$v_r(T) \times 10^{10}$	
536	298	46.255	1.288	18,990
540	300	46.372	1.366	18,020
720	400	48.378	3.749	8,755
900	500	49.954	8.286	4,952
1,080	600	51.265	16.028	3,072
1,260	700	52.397	28.334	2,027
1,440	800	53.400	46.938	1,399
1,620	900	54.305	74.017	997.8
1,800	1,000	55.129	112.06	732.3
1,980	1,100	55.887	164.10	550.0
2,160	1,200	56.588	233.52	421.7
2,340	1,300	57.241	324.37	328.9
2,520	1,400	57.852	441.16	260.4
2,700	1,500	58.427	589.21	208.9
2,880	1,600	58.969	773.98	169.6
3,060	1,700	59.482	1,002.0	139.2
3,240	1,800	59.970	1,280.9	115.3
3,420	1,900	60.434	1,617.8	96.37
3,600	2,000	60.877	2,021.9	81.17
3,780	2,100	61.301	2,502.8	68.85
3,960	2,200	61.707	3,070.2	58.80
4,140	2,300	62.097	3,736.1	50.52
4,320	2,400	62.471	4,509.8	43.67
4,500	2,500	62.831	5,405.6	37.95
4,680	2,600	63.178	6,437.0	33.14
4,860	2,700	63.513	7,619.1	29.08
5,040	2,800	63.837	8,968.5	25.62
5,220	2,900	64.150	10,499	22.67
5,400	3,000	64.454	12,234	20.12
$^{\circ}\text{R}$	K	cal/gmole·K	—	—

Πίνακας 3.1: Ισοεντροπικές ιδιότητες για τον αέρα

Πίνακας 3.2: Ισοεντροπικές σχέσεις διαδικασίας

Constant specific heats	
$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma/(\gamma-1)}$	$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/(1-\gamma)}$
Variable specific heats—single species	
$\frac{P_2}{P_1} = \frac{P_r(T_2)}{P_r(T_1)}$	$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_r(T_2)}{v_r(T_1)}$
Variable specific heats—mixture	
$\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\exp\{\sum \bar{x}_i \bar{s}_i^0(T_2)/\bar{R}\}}{\exp\{\sum \bar{x}_i \bar{s}_i^0(T_1)/\bar{R}\}}$	$\left(\frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1}\right) = \left(\frac{T_2}{T_1}\right) \times \left[\frac{\exp\{\sum \bar{x}_i \bar{s}_i^0(T_1)/\bar{R}\}}{\exp\{\sum \bar{x}_i \bar{s}_i^0(T_2)/\bar{R}\}}\right]$

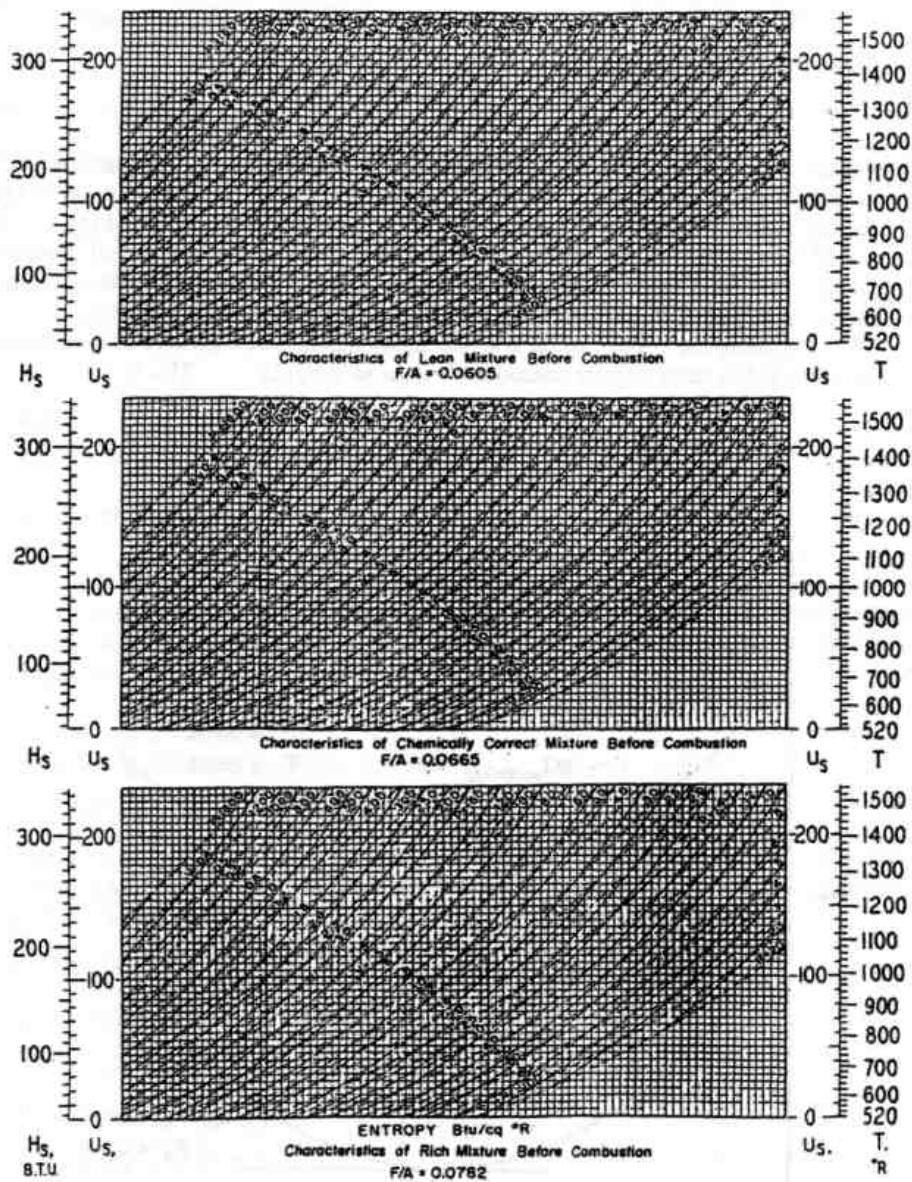
Ο πίνακας 3.2 συνοψίζει τις διάφορες ισοεντροπικές διαδικασίες σχέσεων που μπορούν να εφαρμοστούν και σε μη αντιδρώντα μείγματα αερίων.

Επιλεγμένα αντιδρώντα και/ή πίνακες μειγμάτων ισορροπημένων προϊόντων σχηματίστηκαν βασισμένα σε μονάδα μάζας και αποτέλεσαν την βάση πολλών μετρήσεων καύσης στο παρελθόν, βλ.σχ.3.4 και 3.5. Οι πίνακες παρουσιάζουν σημαντικά μείγματα αερίων-καυσίμων υδρογονάνθρακα αναδεικνύοντας τις τιμές της θερμοκρασίας, της πίεσης, του ειδικού όγκου, της εσωτερικής ενέργειας, της ενθαλπίας και της εντροπίας που επέτρεψαν γραφικές αξιολογήσεις στοιχείων στις μηχανολογικές μετρήσεις. Όταν δουλεύουμε με αυτούς τους πίνακες πρέπει να παρατηρούμε προσεκτικά την πάγια κατάσταση που χρησιμοποιείται. Οι πίνακες Hottel, για παράδειγμα, βασίστηκαν σε 1 atm, 520° R datum(στοιχείο αναφοράς) με μηδενική εσωτερική ενέργεια και εντροπία να δίνεται σε CO_2 , H_2O , O_2 και N_2 . Οι πίνακες Starkaman-Newhall χρησιμοποίησαν 1atm, 537° R datum με μηδενική ενέργεια και εντροπία να δίνεται σε C_{solid} , H_2 , O_2 και N_2 . Ο Powell επέλεξε 1atm, 0° R datum

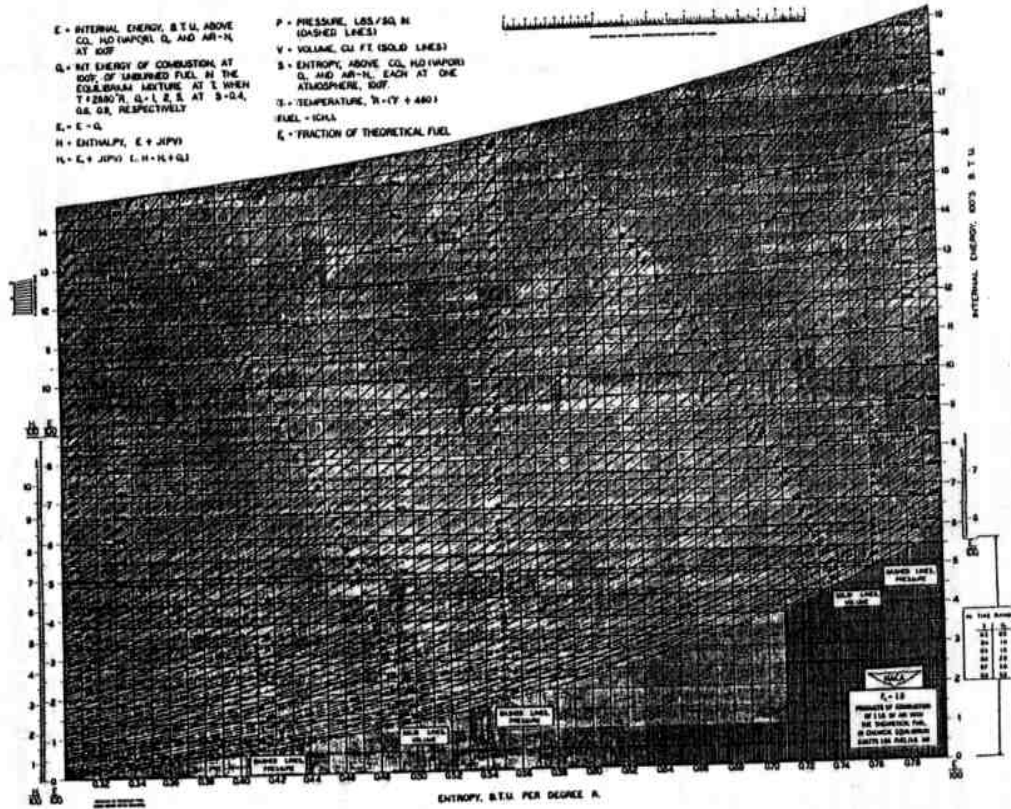
και μηδενική ενθαλπία να δίνεται σε C_{solid} , H_2 , O_2 και N_2 , μηδενική εντροπία σε σχέση με τον τρίτο νόμο.

Διάφορες διαδικασίες όπως $p=C$, $T=C$, $P=C$, $U=C$ κτλ, θα μπορούσαν να σχεδιαστούν απευθείας σε αυτούς τους πίνακες με κατάλληλες θερμοδυναμικές ιδιότητες και έπειτα να αναγνωστούν απευθείας για ανάλυση αντί να γίνει μέτρηση με χρήση των βασικών σχέσεων που περιγράφηκαν σε αυτό το κεφάλαιο.

Σήμερα υπάρχουν συστήματα σε υπολογιστή, πέραν του αρχικού προγράμματος των Gordon και McBride στη NASA Lewis, που δίνουν την δυνατότητα σε θερμοδυναμικές μετρήσεις σύνθετων μειγμάτων και συνθέσεων να παρασκευάζεται με βάση έναν μεγάλο αριθμό καυσίμων και συνθετικών. Προβλέψεις σχετικά με την σύσταση των μειγμάτων και σε ότι αφορά την πίεση, την θερμοκρασία και τον συγκεκριμένο όγκο σε σχέση πάντα με την εσωτερική ενέργεια την ενθαλπία, την εντροπία και ελεύθερη ενέργεια του Gibbs καθορίζονται με βάση αυτές τις αρχές. Αυτή η προσέγγιση πηγαίνει πιο πέρα και από τις τεχνικές που είναι διαθέσιμες σε γραφική μορφή και έχει γίνει κυρίαρχη με την διαθεσιμότητα και την ισχύ της τρέχουσας γενιάς των μίνι υπολογιστών που χρησιμοποιούνται από την κύρια επιστήμη της μηχανολογίας και σχετιζόμενων με αυτήν τομέων σε ότι αφορά την βασική και εφαρμοσμένη καύση.



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα ενέργειας-ισεντροπίας για υδρογονάνθρακες-αερα αντιδραστήριου μίγματος.



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα ενέργειας-ισεντροπίας για υδρογονάνθρακες-αερα παραγόμενου μίγματος.

3.4 ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ GIBBS ΚΑΙ HEMHOLTZ

Τα πραγματικά καυσαέρια που αποβάλλονται από τις εσωτερικής και εξωτερικής καύσης συσκευές και διαδικασίες είναι αντιδρώντα και δεν θα οξειδωθούν πλήρως. Στην πραγματικότητα οι τοπικές συνθήκες που περιβάλλουν τα αέρια που παράγονται καθώς και περιβαλλοντικές επιδράσεις, δεν επιτρέπουν να συμβεί η πλήρης αντίδραση. Παράγοντες χώρου-χρόνου όπως η μεταφορά θερμότητας, ελεύθερη διαστολή, διάσπαση, και άλλες μη αναστρέψιμες καταστάσεις θα επηρεάσουν το αντιδρών μείγμα. Ένας χρήσιμος τρόπος για να περιγράψουμε την κατάσταση ατελούς προϊόντος σε αυτές τις περιπτώσεις είναι αυτός ενός μίγματος καυσαερίου σε κατάσταση ισορροπίας.

Θεωρείστε ένα σταθερό δείγμα από μείγμα αερίου όπως τα καυσαέρια που περιγράφηκαν παραπάνω. Ας υποθέσουμε περαιτέρω ότι το μείγμα αυτό διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία και ολική πίεση. Αν το μείγμα δεν είναι σε κατάσταση πλήρους ισορροπίας, τότε είναι αναγκαίο να γίνουν ρυθμίσεις στη σύνθεση ώστε να

επιτευχθεί κατάσταση ισορροπίας. Ένα ενεργειακό ισοζύγιο που περιλαμβάνει το ενδεχόμενο εργασίας σε εντός ορίων διαστολή είναι:

$$dU = dQ - dW = dQ - PdV \quad (2.29)$$

Χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (3.3α) για το dH και ανασυγκροτώντας:

$$dQ = dH - VdP \quad (3.32)$$

Μία νέα και χρήσιμη ιδιότητα, η συνάρτηση του Gibbs G, μπορεί τώρα να εισαχθεί και να ορισθεί ως:

$$G = H - TS \quad \text{kJ (Btu)} \quad (3.33)$$

και

$$g = h - Ts \quad \text{kJ/Kg(Btu/lbm)} \quad (3.33\alpha)$$

ή σε γραμμομοριακή βάση:

$$\bar{g} = \bar{h} - T\bar{s} \quad \text{kJ/kgmole(Btu/lbmole)} \quad (3.33\beta)$$

Διαφοροποιώντας την συνάρτηση του Gibbs G, η Εξίσωση (3.33) αποδίδει:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (3.34)$$

Αντικαθιστώντας την Εξίσωση (3.32) για το dH στην Εξίσωση (3.34) δίνει διαφοροποιημένες μεταβολές στην G όπως:

$$dG = dQ + VdP - TdS - SdT \quad (3.35)$$

Η Εξίσωση (3.35) προτείνει ότι η συνάρτηση του Gibbs για ένα αντιδρών μείγμα μπορεί να μεταβληθεί με μεταβολές στην T, P. Ουμνηθείται ότι υποθέσαμε ότι για το αντιδρών μείγμα η T και η Ptot διατηρήθηκαν σταθερές, έτσι ώστε $dT = dP_{tot} = 0$ ή:

$$dG_{T,P} = dQ + V \cancel{dP} - TdS - S \cancel{dT} = dQ - TdS$$

Από την ανισότητα του Clausius, η Εξίσωση (3.1):

$$TdS \geq dQ \quad (3.1)$$

ή

$$TdS - dQ \geq 0$$

και

$$dQ - TdS \leq 0$$

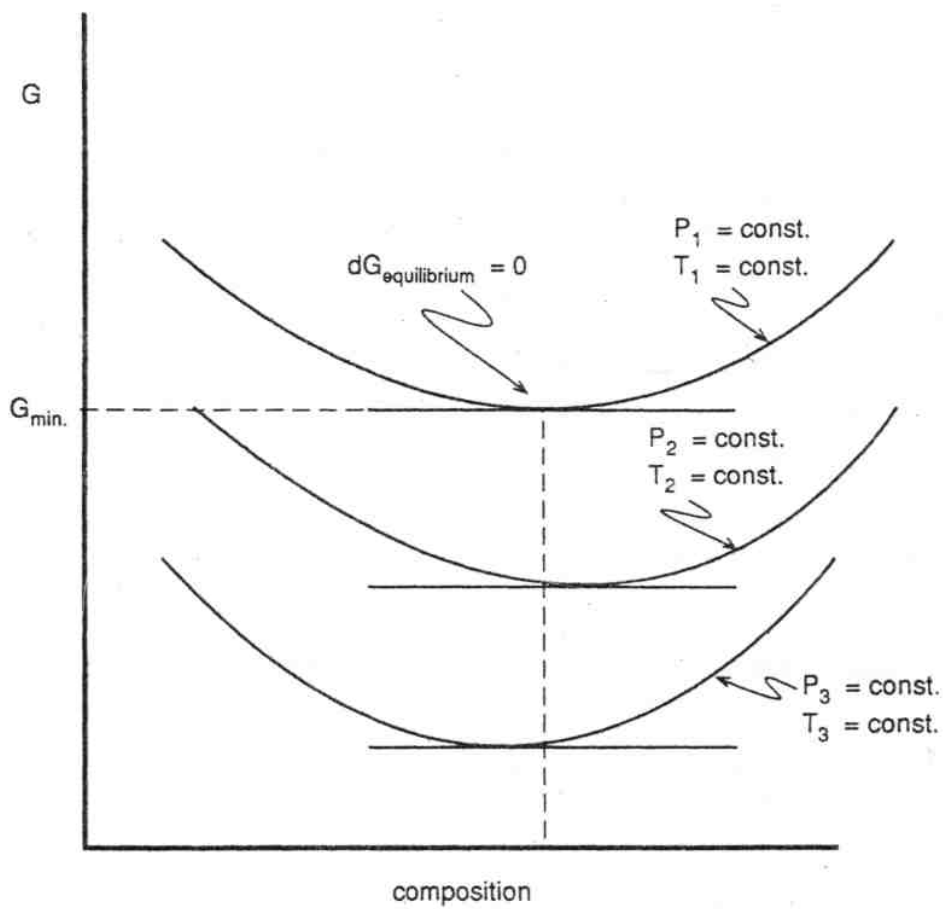
Αντικαθιστώντας την Εξίσωση (3.1) μέσα στην Εξίσωση (3.35) δίνει το εξής αποτέλεσμα:

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (3.36)$$

Η Εικόνα 3.6 δείχνει το διάγραμμα της συνάρτησης του Gibbs έναντι της μεταβλητής σύνθεσης σε σταθερή θερμοκρασία και ολική πίεση. Η Εικόνα 3.6 θα απαιτούσε να υπάρχει το σημείο ισορροπίας στο κατώτατο όριο της καμπύλης. Με άλλα λόγια, για μια αναστρέψιμη διαφορική αλλαγή, π.χ., για το σημείο ισορροπίας, $dG = 0$ και, και για όλες τις μη αναστρέψιμες αλλαγές, το dG θα πρέπει να είναι <0 . Για τον λόγω αυτό η σύνθεση ισορροπίας ενός αντιδρώντος μείγματος φαίνεται να είναι η σύνθεση αυτή η οποία, για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και ολική πίεση, προσδιορίζει στο ελάχιστο την συνάρτηση του Gibbs.

Ανακαλώντας το νόμο των Gibbs-Dalton, η συνάρτηση του Gibbs για ένα μείγμα ιδανικών αερίων μπορεί να εκφραστεί με τις τιμές καθαρού συστατικού ως εξής

$$G_{tot} = \sum_{i=1}^k m_i g_i \quad \text{kJ (Btu)} \quad (3.37\alpha)$$



Εικόνα 3.6 Συνάρτηση του Gibbs για αντιδρών μείγμα.

$$G_{tot} = \sum_{i=1}^k N_i \bar{g}_i \quad \text{kJ (Btu)} \quad (3.37\beta)$$

ή

$$g_{tot} = \sum_{i=l}^k m f_i g_i \quad \text{kJ/kg mixt (Btu/lbm)} \quad (3.37\gamma)$$

$$\bar{g}_{tot} = \sum_{i=l}^k x_i \bar{g}_i \quad \text{kJ/kgmole mixt (Btu/lbmole)} \quad (3.37\delta)$$

Μια επιπλέον ιδιότητα, η *συνάρτηση Hemholtz A*, μπορεί να εισαχθεί και να ορισθεί ως:

$$A = U - TS \quad \text{kJ (Btu)} \quad (3.38)$$

και

$$a = u - Ts \quad \text{kJ/kg (Btu/lbm)} \quad (3.38\alpha)$$

ή σε γραμμομοριακή βάση:

$$\bar{a} = \bar{u} - T \bar{s} \quad \text{kJ/kgmole (Btu/lbmole)} \quad (3.38\beta)$$

Τώρα θεωρήστε ένα συγκεκριμένο δείγμα του αντιδρώντος μείγματος ότι διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία και ολικό όγκο. Διαφοροποιώντας την έκφραση της συνάρτησης του Hemholtz, η Εξίσωση (3.38) δίνει:

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (3.39)$$

Αντικαθιστώντας την Εξίσωση (2.29) για το dU αποδίδει:

$$dA = dQ - PdV - TdS - SdT \quad (3.40)$$

Η εξίσωση (3.40) δείχνει ότι η συνάρτηση του Hemholtz για ένα αντιδρών μείγμα μπορεί να μεταβληθεί με το να αλλάξουμε την T , V , και/ή την σύνθεση. Για ένα αντιδρών μείγμα για το οποίο έχει θεωρηθεί ότι η T και V , $dT=dV=0$, ή:

$$dA_{T,V} = dQ - P dV - TdS - S dT = dQ - TdS$$

Πάλι από την ανισότητα του Clausius, η Εξίσωση (3.1):

$$TdS \geq dQ$$

ή

$$TdS - dQ \geq 0$$

και

$$dQ - TdS \leq 0$$

Αντικαθιστώντας την Εξίσωση (3.1) αποδίδει το αποτέλεσμα, σε σταθερή θερμοκρασία και ολικό όγκο:

$$dA_{T,V} \leq 0 \tag{3.41}$$

Η Εικόνα 3.7 δείχνει το διάγραμμα της συνάρτησης του έναντι της μεταβολής της σύνθεσης σε σταθερή T και V για το αντιδρών σύστημα. Η Εικόνα 3.7 απαιτεί το σημείο ισορροπίας, όπως και στην περίπτωση της συνάρτησης του Gibbs, να εμφανίζεται στην κατώτατη τιμή του Hemholtz.

Ανακαλώντας τον νόμο των Gibbs-Dalton η συνάρτηση του Hemholtz για ένα μείγμα από ιδανικά αέρια μπορεί να εκφραστεί με τις τιμές καθαρού συστατικού ως:

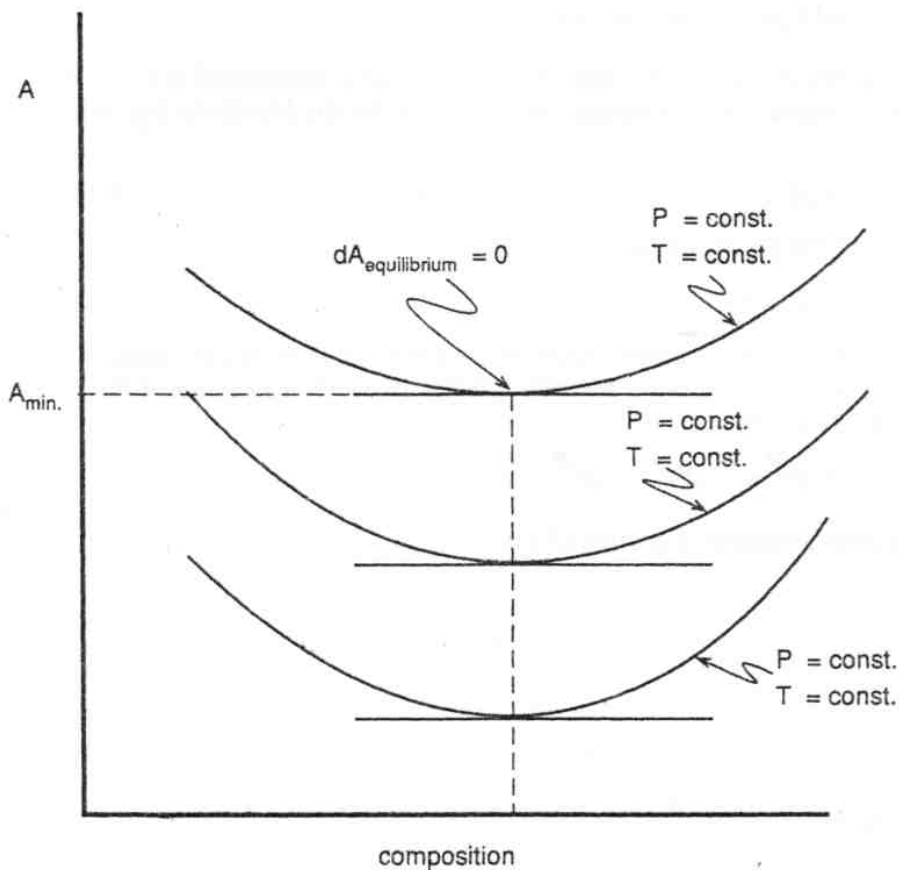
$$A_{tot} = \sum_{i=1}^k m_i a_i \quad \text{kJ (Btu)} \tag{3.42a}$$

$$A_{tot} = \sum_{i=1}^k N_i \bar{a}_i \quad \text{kJ (Btu)} \quad (3.42\beta)$$

ή

$$a_{tot} = \sum_{i=1}^k mf_i \bar{a}_i \quad \text{kJ/kg mixt (Btu/lbm)} \quad (3.42\gamma)$$

$$\bar{a}_{tot} = \sum_{i=1}^k x_i \bar{a}_i \quad \text{kJ/kgmole mixt (Btu/lbmole)} \quad (3.42\delta)$$



Εικόνα 3.7 Συνάρτηση του Helmholtz για αντιδρών μείγμα

Εξεζητημένοι υπολογιστικοί κώδικες ηλεκτρονικών υπολογιστών, όπως τα Πολύπλοκα Προγράμματα Χημικής Ισορροπίας της NASA των Gordon και McBride (1968), το Πρόγραμμα TRANS72 για Μείγματα Υδρογονάνθρακα-Αέρα των Svehla και McBride, (1973), και τα CET93 και CETPC, αναβαθμισμένες εκδόσεις των Πολύπλοκων Προγραμμάτων Χημικής Ισορροπίας από τους McBride, Reno, και Gordon (1994) καθώς και το βασισμένο σε προσωπικό υπολογιστή πρόγραμμα STANJAN του Reynolds (1986), έπετρεπαν να προσδιορισθούν οι θερμοχημικές ιδιότητες των μειγμάτων ισορροπίας. Τα διάφορα προγράμματα χρησιμοποιούσαν αριθμητικές επαναλήψεις και Lagrangian τεχνικές πολλαπλασιασμού για να ελαχιστοποιήσουν την ολική Gibbs ή Hemholtz ελεύθερη ενέργεια ώστε να αποκτηθεί η σύνθεση των μειγμάτων σε κατάσταση ισορροπίας.

Θεωρείστε ως παράδειγμα την συνάρτηση του Gibbs για ένα μείγμα ισορροπίας ιδανικού αερίου σε T και P το οποίο μπορεί να εκφραστεί ως:

$$G_{tot} = \sum_{j=1}^k N_j \bar{g}_j \text{ kJ(Btu)} \quad (3.37\beta)$$

Από την Εξίσωση (3.37β) η ολική συνάρτηση Gibbs σε γενικές γραμμές φαίνεται να μεταβάλλεται όταν μεταβάλλουμε τα moles του προϊόντος, N_j , και/ή την ειδική γραμμομοριακή συνάρτηση Gibbs. Σε συνθήκες ισορροπίας με σταθερή T και P η διαφορική μεταβολή στη ολική συνάρτηση του Gibbs ισούται με:

$$dG_{T,P} = \left\{ \sum_{j=1}^k \bar{g}_j N_j + \sum_{j=1}^k N_j d\bar{g}_j \right\} = 0$$

Όπου η ειδική γραμμομοριακή συνάρτηση του Gibbs, \bar{g}_j , ισούται με:

$$\bar{g}_j(T, P) = \bar{g}_j^0(T) + \bar{R}T \ln P_j \quad (3.33\epsilon)$$

ή

$$\bar{g}_j \langle T, P \rangle = g_j^0 \langle T \rangle + \bar{R}T \ln \bar{x}_j P_{tot}$$

και ανακαλώντας ότι $P_0 = 1 \text{ atm}$

$$\bar{g}_j \langle T, P \rangle = \bar{g}_j^0 \langle T \rangle + \bar{R}T \ln \bar{x}_j + \bar{R}T \ln (P_{tot} / P_0)$$

Αντικαθιστώντας την ειδική γραμμομοριακή συνάρτηση του Gibbs στην διαφορική μεταβολή της ολικής συνάρτησης του Gibbs σε ισορροπία αποδίδει την εξής έκφραση:

$$dG_{T,P} = \sum_{j=1}^k \left(\bar{g}_j^0 \langle T \rangle + \bar{R}T \ln \bar{x}_j + \bar{R}T \ln (P_{tot} / P_0) \right) dN_j = 0 \quad (3.43)$$

Όταν τώρα προσδιορίζουμε την κατάσταση ισορροπίας με το να ελαχιστοποιούμε την ολική συνάρτηση του Gibbs, η σύνθεση του μείγματος υπόκειται σε περιορισμό του πληθυσμού των ατόμων η οποία αντιπροσωπεύεται στη γενική της μορφή με τον ατομικό πληθυσμό των μόριων που εκφράζεται ως :

$$\sum_{j=1}^k n_g N_j - p_i \quad i=1,2,\dots,a \quad (3.44)$$

όπου :

n_g - ο αριθμός των ατόμων του στοιχείου i στα είδη j

N_j - τα moles των ειδών j

p_i - ο πληθυσμός (moles) των i ατόμων στο μείγμα ισορροπίας

a - ο αριθμός διαφορετικών στοιχείων που υπάρχουν στο μείγμα ισορροπίας

Εφόσον οι μεταβολές στα moles του προϊόντος ισορροπίας δεν είναι ανεξάρτητες, σχέσεις μπορούν να αποκτηθούν με την διαφοροποίηση του περιορισμού του

πληθυσμού ατόμων και παρατηρώντας ότι ο ατομικός αριθμός του στοιχείου i στα είδη j παραμένει σταθερός ή :

$$\sum_{j=1}^k N_j \cancel{dn_g} + \sum_{j=1}^k n_g dN_j = \sum_{j=1}^k n_{ij} dN_j = 0 \quad i=1,2,\dots,a \quad (3.44\alpha)$$

Για να προσδιοριστεί η σύνθεση ισορροπίας μεταξύ των μεταβλητών k , μόνο οι $k-a$ μεταβλητές μπορούν ελεύθερα να ποικίλουν αφού το a περιορίζεται από τον αριθμό των διαφορετικών καθορισμένων στοιχείων που υπάρχουν στο μείγμα. Είναι αναγκαίο να λυθεί ως προς την σε a περιορισμένη dN_j ως εκφράσεις της ελεύθερης από $k-a$ dN_j και μετά να αντικατασταθούν αυτές οι σχέσεις στην διαφορική γραμμομοριακή σχέση του Gibbs ώστε να εκφραστούν αποκλίσεις στο κατώτατο σημείο μόνον της ελεύθερης μεταβλητής N_j . Η αντικατάσταση αυτή είναι ισοδύναμη με την αφαίρεση ενός γραμμικού συνδυασμού με περιορισμένο ισοζύγιο διαφορικών ατόμων, Εξίσωση (3.44^α), από την διαφορική γραμμομοριακή σχέση του Gibbs (3.43) όπως αυτή όπου το περιορισμένο dN_j παραιτείται του αποτελέσματος. Η αφαίρεση αποδίδει την εξής γενική έκφραση:

$$dG_{T,P} - \sum_{i=1}^a I_i \sum_{j=1}^k n_{ij} dN_j$$

ή

$$\sum_{j=1}^k \left(\bar{g}_j^0 \langle T \rangle + \bar{R}T \ln \bar{x}_j + \bar{R}T \ln (P_{tot} / P_0) \right) dN_j - \sum_{i=1}^a I_i \sum_{j=1}^k n_{ij} dN_j \quad i=1,2,\dots,a$$

Είναι χρήσιμο για την μαθηματική ευκολία όταν εκτελείται η αριθμητική ελαχιστοποίηση της γραμμομοριακής συνάρτησης του Gibbs σε σταθερή T και P για να διαιρεθεί από την παγκόσμια σταθερά αερίου και την απόλυτη θερμοκρασία που έχει δοθεί :

$$\sum_{j=1}^k \left(\frac{\bar{g}_j^0 \langle T \rangle}{\bar{R}T} + \ln \bar{x}_j + \ln (P_{tot} / P_0) \right) dN_j - \frac{1}{\bar{R}T} \sum_{i=1}^a I_i \sum_{j=1}^k n_{ij} dN_j$$

Συγκεντρώνοντας κοινές εκφράσεις με προσοχή στον συντελεστή dN_j δίνει:

$$\sum_{j=l}^k \left(\frac{\bar{g}_j^0 \langle T \rangle}{\bar{R}T} + \ln \bar{x}_j + \ln(P_{tot} / P_0) - \sum_{i=1}^a \frac{I_i}{\bar{R}T} \sum_{j=l}^k n_{ij} \right) dN_j$$

Για να αποβληθεί η περιορισμένη dN_j , ο συντελεστής εκάστης θα πρέπει να μηδέν. Έτσι θέτοντας τον συντελεστή του όρου dN_j στο μηδέν αποκτά κανείς την τελική σχέση:

$$\frac{\bar{g}_j^0 \langle T \rangle}{\bar{R}T} + \ln \bar{x}_j + \ln(P_{tot} / P_0) - \sum_{i=1}^a \frac{I_i}{\bar{R}T} \sum_{j=l}^k n_{ij} = 0 \quad i=1,2,\dots,k \quad (3.45)$$

Τα $\lambda_{i,j}$ είναι οι Lagrangian πολλαπλασιαστές οι οποίοι θα πρέπει να προσδιοριστούν ώστε να αποβληθεί το σύνολο των περιορισμένων dN_j από την εξίσωση. Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση με τους Lagrangian πολλαπλασιαστές είναι αναγκαίο να αποδοθεί λύση σε ένα σύνολο από $k+a+1$ εξισώσεις. Η Εξίσωση (3.45) παρέχει ένα σύνολο από k ταυτόχρονες εξισώσεις. Για την εναπομένουσα σχέση είναι επίσης γνωστές οι ακόλουθες πληροφορίες.

$$N_{tot} = \sum_{j=l}^k N_j$$

$$\bar{x}_j = \frac{N_j}{N_{tot}}$$

$$\sum_{j=l}^k \bar{x}_j = 1,0 \quad (3.46)$$

Για τις αρχικές συνθήκες της T και P οι διαδικασίες ελαχιστοποίησης με τους Lagrangian πολλαπλασιαστές χρησιμοποιεί την συνάρτηση Hemholtz, Εξίσωση (3.34). Ανακαλώντας η γραμμομοριακή συνάρτηση του Hemholtz δίνεται από την έκφραση:

$$A = U - TS \quad (3.38)$$

και η γραμμομοριακή συνάρτηση του Gibbs δίνεται με την έκφραση:

$$G = H - TS \quad (3.33)$$

Τώρα η ενθαλπία δίνεται από την έκφραση:

$$H = U + PV$$

ή

$$U = H - PV$$

Η οποία μετά την αντικατάσταση και χρήση της γραμμομοριακής συνάρτησης του Gibbs, παράγει την ακόλουθη έκφραση της συνάρτησης του Hemholtz:

$$A = H - PV - TS = G - PV$$

Τώρα η συνάρτηση του Hemholtz για ένα μείγμα ισορροπίας ιδανικού αερίου στη T και V μπορεί να εκφραστεί ως :

$$A_{tot} = \sum_{i=1}^k N_i \bar{a}_i \quad \text{kJ (Btu)} \quad (3.42\beta)$$

και

$$dA_{T,V} = \left\{ \sum_{j=l}^k \bar{a}_j dN_j + \sum_{j=l}^k N_j \frac{d\bar{a}_j}{\bar{a}_j} \right\} = 0$$

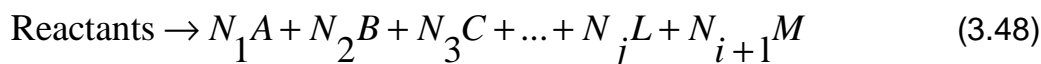
Μπορεί κάποιος να χειριστεί την συνάρτηση του Hemholtz με τρόπο παρόμοιο με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε για την συνάρτηση του Gibbs και να λάβει τις ακόλουθες ταυτόχρονες εξισώσεις για τους λ_i Lagrangian πολλαπλασιαστές για την κατάσταση μείγματος με ισορροπία ιδανικού αερίου σε T και V για την περιορισμένη dN_j :

$$\frac{\bar{g}_j(T)}{\bar{R}T} + \ln x_j + \ln \left(\frac{\bar{R}T}{P_0 V} \right) - \sum_{i=l}^k \frac{\lambda_i}{\bar{R}T} n_{ij} = 0 \quad j=1,2,\dots,k \quad (3.47)$$

Εφόσον χρησιμοποιώντας τους Lagrangian πολλαπλασιαστές επέλθει η κατάσταση ισορροπίας του προϊόντος είτε για την ανάλυση Gibbs είτε για την Hemholtz, υπολογιστικές μέθοδοι μπορούν εν συνεχεία να προσδιορίσουν τις θερμοχημικές ιδιότητες P , V , T , U , H , και S κάνοντας χρήση εξισώσεων και σχέσεων που είδαμε προηγούμενα στο κεφάλαιο αυτό και στο Κεφάλαιο 2. Αρκετά από τα προαναφερόμενα προγράμματα υπολογιστή στρέφονται σε καταστάσεις θερμοχημείας πολυφασικής ισορροπίας.

3.5 ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Θεωρήστε τώρα ένα δείγμα αντιδρώντος μείγματος αερίου το οποίο περιέχει τα είδη A, B, ..., L, και M, για τα οποία υποθέτουμε ότι βρίσκονται σε ισορροπία για τις συγκεκριμένες θερμοκρασία και ολική πίεση αλλά σε άγνωστα μοριακά κλάσματα. Περαιτέρω, ας υποθέσουμε ότι αυτές οι ενώσεις είχαν παραχθεί από την ακόλουθη αντίδραση ατελούς καύσης:



Στην παράγραφο 3.4 έγινε φανερό ότι για ένα αντιδρών μείγμα αερίου σε ισορροπία, η συνάρτηση του Gibbs είναι η κατώτατη. Χρησιμοποιώντας το νόμο των Gibbs-Dalton για το προϊόν μείγμα:

$$G_{tot} = \sum N_i \bar{g}_i \langle T, P \rangle \quad (3.37\beta)$$

Η ειδική γραμμομοριακή συνάρτηση του Gibbs για ένα καθαρό είδος \bar{g}_i μπορεί να γραφτεί ως:

$$\bar{g}_i \langle T, P \rangle = \bar{h}_i \langle T, P \rangle - T \bar{s}_i \langle T, P \rangle \quad (3.33\beta)$$

Ενώ η ειδική γραμμομοριακή ενθαλπία \bar{h}_i είχε εκφραστεί στο Κεφάλαιο 2 ως:

$$\bar{h}_i \langle T, P \rangle = \bar{h}_f^0 + \left[\bar{h}_i \langle T \rangle - \bar{h}_i \langle T^0 \rangle \right] \quad (2.36)$$

Μια έκφραση της ειδικής γραμμομοριακής ενθαλπίας \bar{s}_i αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο αυτό και δίνεται ως εξής:

$$\bar{s}_i \langle T, P \rangle = \bar{s}_i^0 \langle T \rangle - \bar{R} \ln \left(P_i / P_0 \right) \quad (3.9\alpha)$$

Αντικαθιστώντας τις Εξισώσεις (2.36) και (3.9) στην Εξίσωση (3.33β) και αν θυμηθούμε ότι οι μονάδες της ατμόσφαιρας για την πίεση κάνουν $P_0=1$ αποδίδει :

$$\bar{g}_i \langle T, P \rangle = \bar{h}_f^0 + \left[\bar{h}_i \langle T \rangle - \bar{h}_i \langle T^0 \rangle \right] - T \left[\bar{s}_i^0 \langle T \rangle - \bar{R} \ln P_i \right] \quad (3.33\gamma)$$

Προσδιορίζοντας μια σταθερής κατάστασης γραμμομοριακή συνάρτηση του

Gibbs $\bar{g}_i^0 \langle T \rangle$ ως:

$$\bar{g}_i^0 \langle T \rangle = \bar{h}_{f_i}^0 + \left[\bar{h}_i \langle T \rangle - \bar{h}_i \langle T^0 \rangle \right] - T \bar{s}_i^0 \langle T \rangle \quad (3.33\delta)$$

Και την ειδική γραμμομοριακή συνάρτηση του Gibbs ως:

$$\bar{g}_i \langle T, P \rangle = \bar{g}_i^0 \langle T \rangle + \bar{R}T \ln P_i$$

Η συνάρτηση του Gibbs για το ολικό μείγμα μπορεί τώρα να εκφραστεί ως:

$$G = \sum N_i \left[\bar{g}_i^0 \langle T \rangle + \bar{R}T \ln P_i \right] \quad (3.49)$$

και, στην ισορροπία, για $T=c, P=c$

$$dG_{T,P} = 0 = \sum N_i \cancel{d\bar{g}_i^0} + \sum \bar{g}_i \langle T, P \rangle dN_i$$

ή

$$0 = \sum \left[\bar{g}_i^0 \langle T \rangle + \bar{R}T \ln P_i \right] dN_i \quad (3.50)$$

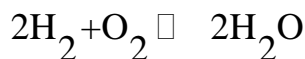
Για σταθερή ποσότητα μείγματος αντιδρώντος-αερίου, θα μπορούσε κανείς ανεξάρτητα ή αυθαίρετα να προσδιορίσει την συγκέντρωση κάθε συστατικού και να

διατηρήσει την ισορροπία. Κοντά στο σημείο ισορροπίας, η σχέση της συγκέντρωσης εκφράζεται χρησιμοποιώντας την αντίδραση ισορροπίας που γράφεται στην γενική της μορφή σύμφωνα με το παρακάτω δηλωμένο παράδειγμα ως:



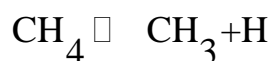
Σημειώστε ότι η συντελεστές a , b , l , και m δεν είναι συντελεστές συγκέντρωσης της αντίδρασης N , που δίνεται από την Εξίσωση (3.48).

Για διευκρίνιση, θυμηθείτε από την χημεία την σχέση συγγένειας στην ισορροπία για ένα μείγμα από H_2 , O_2 , και H_2O ,:

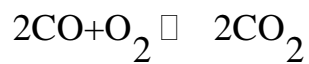
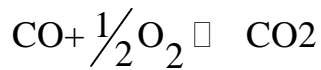


Η εξίσωση ισορροπίας δείχνει ότι τα H_2 και O_2 , μπορούν να ενωθούν για να παράγουν H_2O , ενώ παράλληλα το H_2O μπορεί να διαχωριστεί ώστε να αποδώσει H_2 και O_2 . Οι συγκεντρώσεις ισορροπίας για τα H_2 , O_2 , και H_2O θα προσδιοριστούν με την κατώτατη για το μείγμα συνάρτηση του Gibbs σε θερμοκρασία και ολική πίεση του μείγματος αερίου.

Σε υψηλές θερμοκρασίες, σαν αυτές που εμφανίζονται σε αντιδράσεις καυσίμου-οξειδωτικού μέσου, επιπρόσθετες αντιδράσεις ισορροπίας μπορούν να γραφτούν μεταξύ των σταθερών μορίων και των ριζών. Μάλιστα, είναι η επίδραση της ενδοθερμικής διάστασης σε υψηλή θερμοκρασία που δρα ενάντια στην επίτευξη τέλει καύσης. Παραδείγματα τέτοιου τύπου αντιδράσεων περιλαμβάνουν



Για συγκεκριμένα συστατικά, οι εξισώσεις ισορροπίας μπορούν να γραφτούν με αρκετές διαφορετικές αλλά σύμφωνες μορφές. Θεωρείστε, για παράδειγμα, την σχέση μεταξύ CO , O_2 , και CO_2 .



Στις παραπάνω εξισώσεις, μπορεί κανείς να δει ότι οποιοσδήποτε ρυθμίσεις στις συγκεντρώσεις των CO, O₂, και CO₂ θα πρέπει να είναι σε αναλογία με τους συντελεστές τους ισορροπίας. Ένας γενικός τρόπος έκφρασης των ρυθμίσεων της συγκέντρωσης που απαιτούνται για τα CO, O₂, και CO₂ είναι υπό τον όρο *έκταση της αντίδρασης*:

$$dN_{\text{CO}} = \mathbf{m} d\bar{x}$$

$$dN_{\text{O}_2} = \mathbf{m} d\bar{x}$$

$$dN_{\text{CO}_2} = \pm 2 d\bar{x}$$

ή

$$dN_i = \pm n_i d\bar{x}$$

Επιστρέφοντας στη γενικευμένη εξίσωση αντίδρασης ισορροπίας μεταξύ των ειδών A, B, ..., L, και M, στην Εξίσωση (3.51), και στην αντικατάσταση για την κατώτατη συνάρτηση του Gibbs, στην Εξίσωση (3.50), μπορεί κανείς να θέσει μία έκφραση για την αντίδραση $aA + bB \rightleftharpoons lL + mM$:

$$0 = \left[g_A^{\bar{0}} \langle T \rangle + \bar{R}T \ln(P_A) \right] dN_A + \left[g_B^{\bar{0}} \langle T \rangle + \bar{R}T \ln(P_B) \right] dN_B$$

$$+ \left[g_L^{\bar{0}} \langle T \rangle + \bar{R}T \ln(P_L) \right] dN_L + \left[g_M^{\bar{0}} \langle T \rangle + \bar{R}T \ln(P_M) \right] dN_M \quad (3.52)$$

Εκφράζοντας τις μεταβολές στη συγκέντρωση υπό την έννοια της έκτασης της αντίδρασης:

$$dN_A = \mathbf{m} d\bar{x}$$

$$dN_B = \mathbf{m} b d\bar{x}$$

$$dN_L = \pm l d\bar{x} \quad (3.53)$$

$$dN_M = \pm m d\bar{x}$$

ή

$$0 = \left\{ \left[g_A^{\bar{0}} \langle T \rangle + \bar{R}T \ln(P_A) \right] (-a) + \left[g_B^{\bar{0}} \langle T \rangle + \bar{R}T \ln(P_B) \right] (-b) \right. \\ \left. + \left[g_L^{\bar{0}} \langle T \rangle + \bar{R}T \ln(P_L) \right] (+l) + \left[g_M^{\bar{0}} \langle T \rangle + \bar{R}T \ln(P_M) \right] (+m) \right\} d\bar{x}$$

Προσαρμόζοντας την παραπάνω έκφραση και σημειώνοντας ότι $d\bar{x} \neq 0$:

$$\left(a g_A^{\bar{0}} \langle T \rangle + b g_B^{\bar{0}} \langle T \rangle - l g_L^{\bar{0}} \langle T \rangle - m g_M^{\bar{0}} \langle T \rangle \right) \\ = -a \bar{R}T \ln(P_A) - b \bar{R}T \ln(P_B) + l \bar{R}T \ln(P_L) + m \bar{R}T \ln(P_M) \quad (3.54)$$

Μια σταθερή κατάσταση τη συνάρτησης του Gibbs για την αντίδραση ΔG_r^0 μπορεί να γραφτεί για την αντίδραση ως:

$$\Delta G_r^0 \langle T \rangle = a \bar{g}_A^0 \langle T \rangle + b \bar{g}_B^0 \langle T \rangle - l \bar{g}_L^0 \langle T \rangle - m \bar{g}_M^0 \langle T \rangle \quad (3.55)$$

η οποία μετά την αντικατάσταση στην Εξίσωση (3.54) δίνει:

$$\Delta G_r^0 \langle T \rangle = -\bar{R}T [\ln(P_A)^a + \ln(P_B)^b - \ln(P_L)^l - \ln(P_M)^m] \quad (3.56)$$

ή

$$-\Delta G_r^0 \langle T \rangle = \bar{R}T \ln \left[\frac{(P_A)^a (P_B)^b}{(P_L)^l (P_M)^m} \right] \quad (3.56\alpha)$$

και

$$\exp \left\{ \frac{-\Delta G_r^0 \langle T \rangle}{\bar{R}T} \right\} = \frac{(P_A)^a (P_B)^b}{(P_L)^l (P_M)^m} \quad (3.56\beta)$$

Μια σταθερής πίεσης σταθερά ισορροπίας, $K_p \langle T \rangle$, για την αντίδραση ισορροπίας μεταξύ ειδών ιδανικού αερίου:



Μπορεί να προσδιοριστεί και να γραφτεί ως:

$$K_p \langle T \rangle = \frac{(P_i / P_0)_L^l (P_i / P_0)_M^m}{(P_i / P_0)_A^a (P_i / P_0)_B^b} \quad (3.57)$$

όπου

P_0 = σταθερής κατάστασης πίεση = 1 atm

P_i = μερική πίεση ισορροπίας, σε ατμοσφαιρικές μονάδες

ή, στην περίπτωση στην οποία $P_{0_i} = 1 \text{ atm}$

$$K_p \langle T \rangle = \frac{(P_L)^l (P_M)^m}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad (3.58)$$

Συγκρίνοντας την έκφραση της σταθεράς ισορροπίας, την Εξίσωση (3.58), την κατώτατη συνάρτηση του Gibbs, την Εξίσωση (3.56β), μπορεί κανείς να δείξει ότι η σταθερή ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης ΔG_r^0 και της σταθεράς ισορροπίας K_p σχετίζονται ως εξής:

$$\Delta G_r^0 \langle T \rangle = -\bar{R}T \ln K_p \langle T \rangle$$

ή

$$K_p \langle T \rangle = \exp\{-(\Delta G_r^0 \langle T \rangle) / \bar{R}T\} \quad (3.59)$$

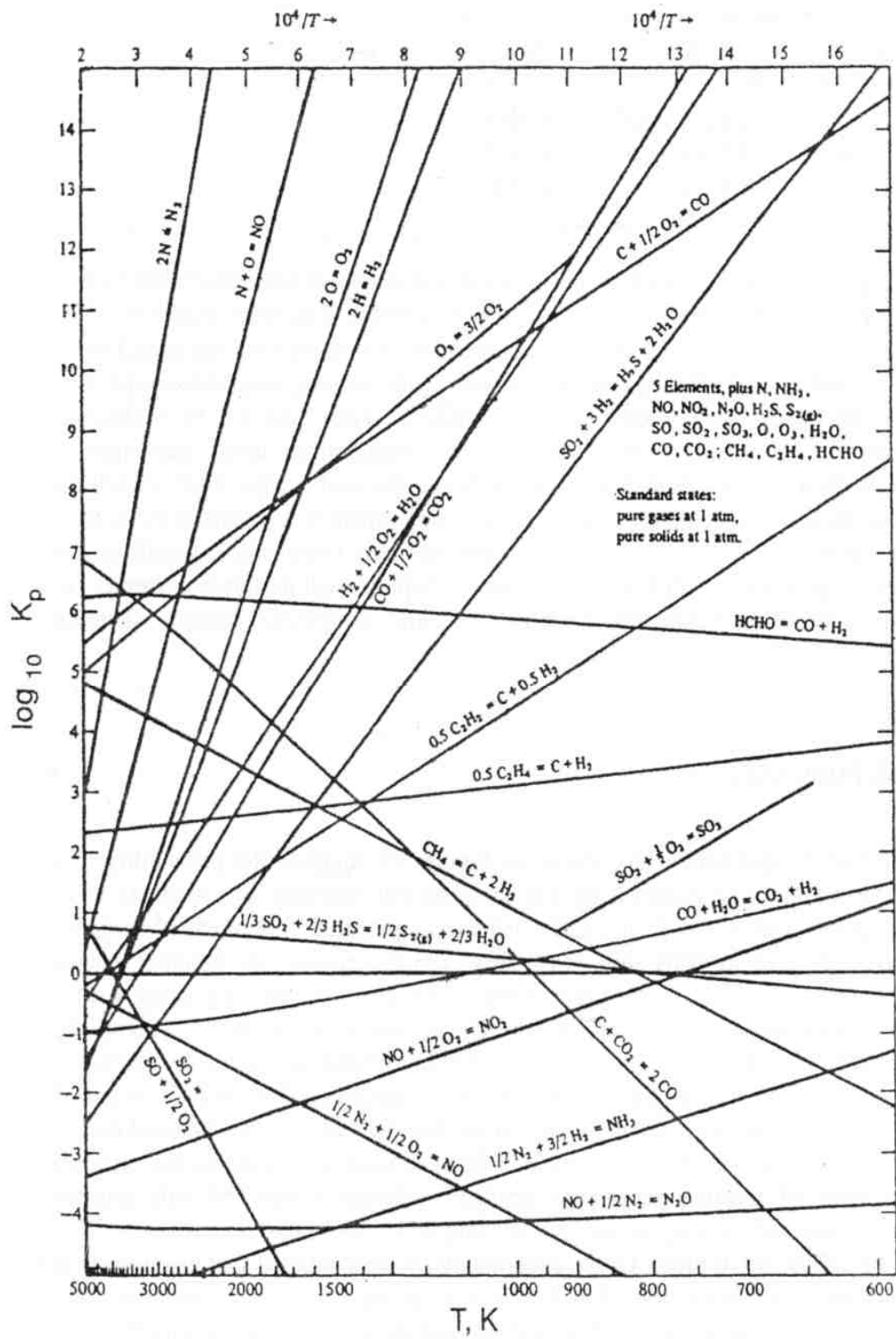
Η γενική φύση των αντιδρώντων μειγμάτων αερίων και της χημικής ισορροπίας μπορεί να αναπαρασταθεί με τον καλύτερο τρόπο χρησιμοποιώντας το κουτί ισορροπίας van't Hoff, βλέπε σχ.3.9. Μέσα στο κουτί τα στοιχεία A,B,...L και M λαμβάνονται πως είναι σε κατάσταση ισορροπίας. Η ενέργεια μεταφέρεται από και/ή προς το κουτί σαν θερμότητα και/το έργο που προκαλεί θερμοκρασία και ολική πίεση στο κουτί αλλάζει. Μετά από την μεταφορά ενέργειας, θα υπάρχει μία νέα κατάσταση και μπορεί να είναι απαραίτητο να αλλάξουμε τις συγκεντρώσεις των στοιχείων χρησιμοποιώντας μαζική μεταφορά στοιχείων για να ξαναφέρουμε την ισορροπία. Από την στιγμή που η θερμοδυναμική δεν εξηγεί την αναλογία αυτών των διαδικασιών, μια ολοκληρωμένη ανάλυση της διαδικασίας αναδιάρθρωσης και καθορισμού μιας νέα κατάστασης ισορροπίας, πχ, θερμοκρασία, πίεση και σύνθεση, θα απαιτούσε περισσότερο την εφαρμογή των πρώτων και των δεύτερων νόμων. Το κεφάλαιο 5 μας εισάγει στην δυναμική, πχ, παράγοντας χρόνου, κινητική αντίδραση, που είναι απαραίτητα για να περιγράψουμε πιο ολοκληρωμένα την χημική ισορροπία.

3.6 ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

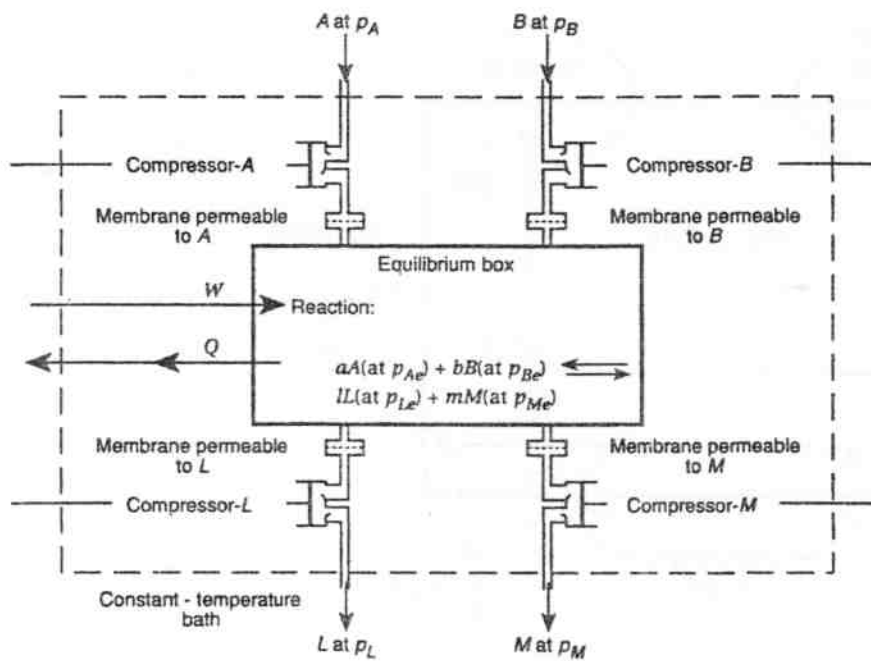
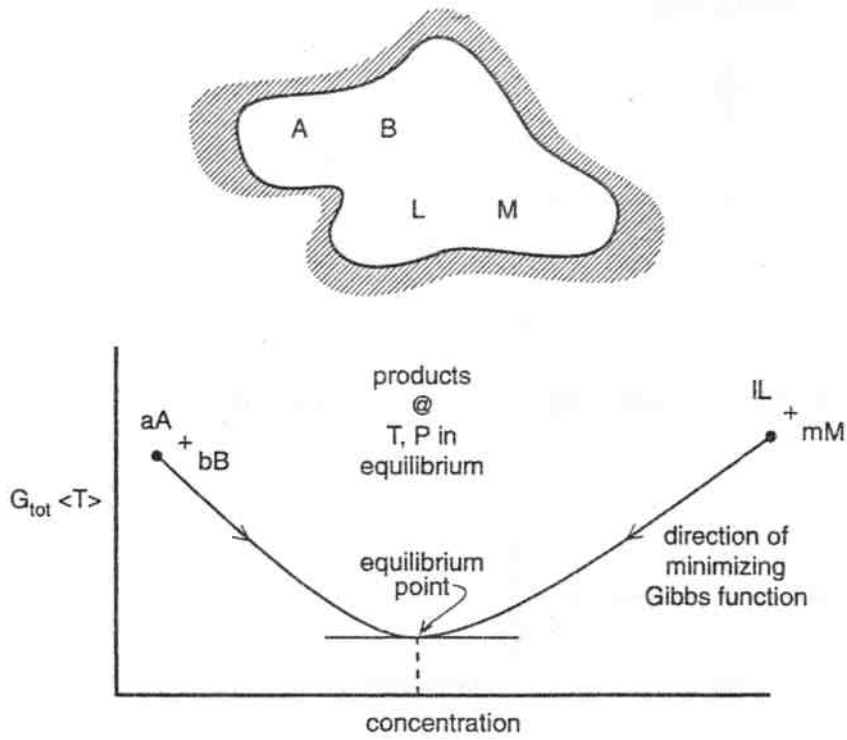
Το κουτί ισορροπίας Van't Hoffman όπως περιγράφεται στο σχ. 3.9 μας δείχνει ένα πρακτικό όργανο που ισοθερμικά μετατρέπει τα χημικά αντιδρώντα σε

προϊόντα, ενώ παράγει ισχύ και όχι μεταφορά θερμότητας. Η χημική δυναμική της ενέργειας που αποθηκεύεται σε ένα καύσιμο που έχει μετατραπεί επιτυχώς απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια, θα μπορούσε να παράσχει μια ικανοποιητική διαδικασία μετατροπής της ενέργειας, πχ. Ένα σύστημα άμεσης μετατροπής ενέργειας. Χρησιμοποιώντας μία τέτοιου είδους αναστρέψιμη ηλεκτροχημική διαδικασία, θα μπορούσε να παραχθεί ισχύς χωρίς τις παραδοσιακές απαιτήσεις για σύνθετες ευκολίες που να συνδέονται είτε εσωτερικά είτε εξωτερικά με θερμικές μηχανές καύσης. Δύο γνωστά παραδείγματα που χρησιμοποιούνται για ελεγχόμενες χημικές αντιδράσεις για την παραγωγή ηλεκτρικής και όχι θερμικής ενέργειας είναι, 1)η χημική μπαταρία και 2) η κυψέλη καυσίμου. Η μπαταρία περιέχει μία καθορισμένη ποσότητα χημικών που παράγουν ηλεκτρική ενέργεια μέχρις ότου όλο το αντιδρών υλικό να εξαντληθεί, ενώ η κυψέλη καυσίμου θα παράγει ηλεκτρική ενέργεια συνεχώς, όσο δηλαδή τα αντιδρώντα τροφοδοτούν την μονάδα.

Το 1830 ο Sir William Grove απέδειξε πειραματικά ότι η ηλεκτρόλυση του νερού ήταν μία αναστρέψιμη διαδικασία και πως το υδρογόνο και το οξυγόνο θα μπορούσαν να αντιδράσουν σε μία κυψέλη, ή κυψέλη καυσίμου, για την παραγωγή ισχύος. Η δημιουργία της κυψέλης καυσίμου ξεκίνησε με την εργασία του Francis Bacon το 1930, αλλά διεκόπη με τον Δεύτερο Παγκόσμιο πόλεμο. Μέχρι το 1959 ο Francis Bacon, κατάφερε να δώσει μία απόδειξη για την $6-kWH_2 - O_2$ κυψέλη καυσίμου. Η μονάδα ήταν ο πρόδρομος κυψελών καυσίμων που χρησιμοποιήθηκαν σε διαστημικά προγράμματα στις ΗΠΑ. Επί του παρόντος, πολλοί σχηματισμού και παραλλαγές έχουν δημιουργηθεί για ενδεχόμενη εμπορική εφαρμογή.

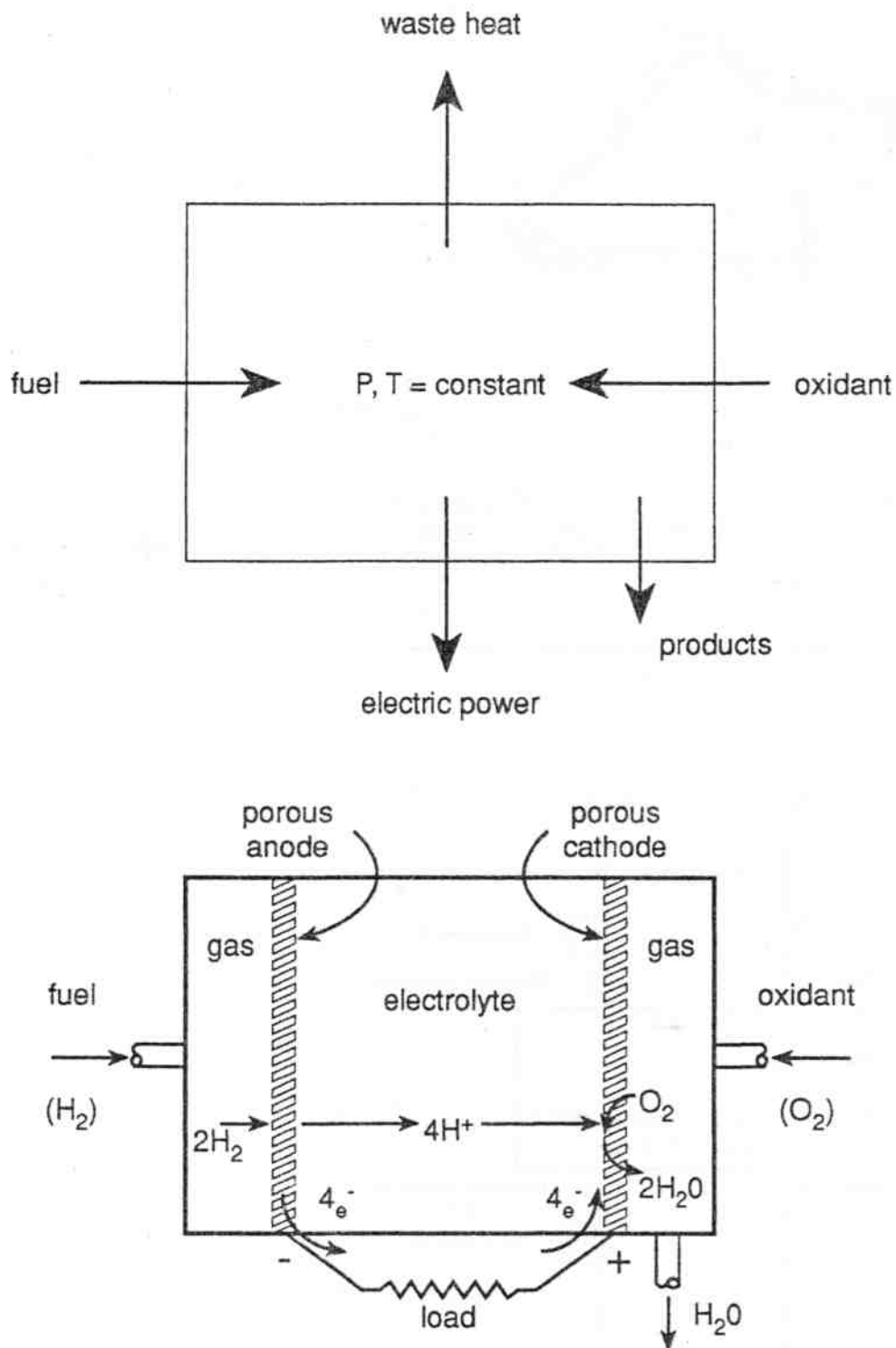


Σχήμα 3.8: Σταθερές ισορροπίας συναρτήσει θερμοκρασία για διαφορετικές αντιδράσεις.



Σχήμα 3.9: Van't Hoff's κουτί ισορροπίας.

Σχήμα 3.10: Το κελί καυσίμου



Η γενική δράση της κυψέλης του καυσίμου, παρουσιάζεται σχηματικά στο σχ. 3.10, απαιτεί ένα ευκόλως ιονισμένο καύσιμο όπως το H_2 για τον σχηματισμό. Το υδρογόνο ρέει δια μέσου ενός πορώδες ηλεκτροδίου όπου και μετατρέπεται σε μία ανοδική επιφάνεια. Η άνοδος (που συνήθως φτιάχνεται από ευγενές μέταλλο όπως η

πλατίνα προκαλεί καταλυτικά το υδρογόνο να διώξει ηλεκτρόνια, σχηματίζοντας ιόντα υδρογόνου δια μέσου της αντίδρασης της ανόδου.



Η κυψέλη πρέπει να τροφοδοτείται συνεχώς με οξυγόνο, αλλά περνά δια μέσου ενός πορώδους καθοδικού ηλεκτρονίου. Τα ιόντα υδρογόνου που παράγονται κατά την άνοδο περνούν δια μέσου ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων (υδροξείδιο του καλίου, όπως στο παράδειγμα, σε μία αλκαλική κυψέλη καυσίμου) έτσι ώστε να συνδυάζει το O_2 και τα ηλεκτρόνια στην κάθοδο, παράγοντας νερό δια μέσου ανοδικών αντιδράσεων.



Τα ηλεκτρόνια που παράγονται κατά την άνοδο ταξιδεύουν στην κάθοδο δια μέσου ενός εξωτερικού κυκλώματος και ενός ηλεκτρικού φορτίου, παράγοντας χρήσιμη ηλεκτρική ισχύ. Οι μεμονωμένες κυψέλες μπορούν να αναπτύξουν περίπου 1V και οπουδήποτε αλλού από 100-200W power/ft² του ηλεκτροδίου. Η ηλεκτρική τάση μπορεί να αυξηθεί με το συνδέσουμε μεμονωμένες κυψέλες σε σειρές ισχύος που αυξάνονται με το να συνδέσουμε κυψέλες παράλληλα

Η θερμοχημεία των κυψελών καυσίμου καθοδηγεί το ηλεκτρικό αποτέλεσμα. Η συνολική αντίδραση των κυψελών καυσίμου επηρεάζεται από τα στοιχεία των μειγμάτων, την αντίδραση της πίεσης, καθώς και από την θερμοκρασία της χημείας της κυψέλης, η οποία είναι σχεδιασμένη βάσει των αλλαγών της λειτουργίας του Gibbs. Ας θυμηθούμε την διαφορετική φόρμα της λειτουργίας του Gibbs:

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT = d(U + PV) - TdS - SdT \\ dG &= dU + VdP + PdV - TdS - SdT \end{aligned} \quad (3.35)$$

Αντικαθιστώντας την dU χρησιμοποιώντας τον Πρώτο Νόμο για ένα κλειστό κύκλωμα, η Εξίσωση 2.29, μπορούμε να πάρουμε την παρακάτω σχέση συνδέοντας το διαφορετικό ποσό ισχύος που παράγεται από την διαφορετική αλλαγή στην λειτουργία Gibbs ως:

$$dG = \delta Q - \delta W + VdP + PdV - TdS - SdT$$

Από την στιγμή που η χημεία της κυψέλης του καυσίμου λαμβάνει χώρα σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία, $dT=0$ και $dP=0$.

Για την παραγωγή μεγαλύτερου έργου η υπόθεση των αναστρέψιμων συνθηκών εφαρμόζεται με $dQ_{rev} = TdS$, μειώνοντας έτσι την σχέση του Gibbs, στον παρακάτω σχηματισμό.

$$dG_{max} = -dW_{rev} + PdV$$

Όταν ένα ηλεκτρικό φορτίο κινείται δια μέσου ηλεκτρική τάσης η κυψέλη καυσίμου παράγει ηλεκτροχημικό έργο. Το ηλεκτροχημικό έργο είναι μία φόρμα μια διασταλμένου έργου, $dV=0$ και το έργο αναστρέψιμης κυψέλης καυσίμου φαίνεται έτσι να είναι ιδανικά ίση με το αρνητικό αποτέλεσμα της αλλαγής του Gibbs για την χημεία της ισορροπίας της κυψέλης του καυσίμου ή:

$$W_{max-cell} = \Delta G \quad (3.62)$$

Το έργο της αναστρέψιμης κυψέλης καυσίμου μπορεί να δοθεί με ηλεκτρικούς όρους, με φορτίο $n_e F_1$ να κινείται δια μέσου της δυναμικής κυψέλης, E, ή,

$$W_{max-cell} = -n_e FE \quad (3.63)$$

όπου

n_e = αριθμός ηλεκτρονίων που μεταφέρονται ανά mole καυσίμου.

F = ο αριθμός Faraday = φορτίο που υπάρχει σε ένα mole ηλεκτρονίων
= 96,485 columbs/gmole ηλεκτρονίων

E = διαφορά δυναμικού κατά μήκος των ηλεκτροδίων.

Η θερμική ικανότητα της κυψέλης του καυσίμου εκφράζεται μερικές φορές χρησιμοποιώντας τον Πρώτο Νόμο της ικανότητας για τις θερμικές μηχανές, όπως:

$$\begin{aligned}
 h_{thermal,cell} &= \frac{\text{Desired energy output}}{\text{Required energy input}} = \frac{\text{Network(power)}}{\text{Heata ddition(flux)}} \\
 &= \frac{W_{cell}}{HV} = \frac{n_e FE}{HV}
 \end{aligned}
 \tag{3.64}$$

Η μέγιστη θερμική ικανότητα ενός αναστρέψιμου κελιού καυσίμου μπορεί να εκφραστεί χρησιμοποιώντας την λειτουργία του Gibbs για το έργο του κελιού του καυσίμου ως:

$$h_{thermal,cell} = \frac{-\Delta G_{cell}}{HV}
 \tag{3.65}$$

Ας σημειωθεί ότι οι τιμές που προλέγονται για την απόδοση του κελιού καυσίμου, πχ, μέγιστο αποτέλεσμα έργου και θερμική απόδοση, θα διαφέρουν όταν η υπολογισμοί της τιμής της θερμότητας χρησιμοποιούν νερό στο υγρό σε αντιδιαστολή με την φάση του ατμού.

Η μέγιστη θερμική απόδοση ενός αναστρέψιμου κελιού καυσίμου μπορεί να εκφραστεί χρησιμοποιώντας την λειτουργία του Gibbs και την πάγια κατάσταση της αντίδρασης για τις κυψέλες καυσίμου, όπως:

$$n_{thermal} = \frac{\Delta G_{cell}}{\Delta H_{cell}}
 \tag{3.66}$$

REACTANT Half-Cell Reaction Complete-Cell Reaction	Ideal Efficiency ^a (Percent)
HYDRAZINE (aq)	
$N_2H_4(aq) + 4 OH \rightleftharpoons N_2 + 4 H_2O + 4 e^-$	
$N_2H_4(aq) + O_2 \rightleftharpoons N_2 + 2 H_2O$	99.4
ETHANOL (aq)	
$C_2H_5OH(aq) + 3 H_2O \rightleftharpoons 2 CO_2 + 12 H^+ + 12 e^-$	
$C_2H_5OH(aq) + 3 O_2 \rightleftharpoons 2 CO_2 + 3 H_2O$	97.5
BENZENE	
$C_6H_6 + 12 H_2O \rightleftharpoons 6 CO_2 + 30 H^+ + 30 e^-$	
$C_6H_6 + 7 \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons 6 CO_2 + 3 H_2O$	97.2
METHANOL (aq)	
$CH_3OH(aq) + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 6 H^+ + 6 e^-$	
$CH_3OH(aq) + 1 \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2 H_2O$	97.1
PROPYLENE	
$C_3H_6 + 6H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 6 H^+ + 30 e^-$	
$C_3H_6 + 4 \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons 3 CO_2 + 3 H_2O$	95.1
ACETYLENE	
$C_2H_2 + 4 H_2O \rightleftharpoons 2 CO_2 + 10 H^+ + 10 e^-$	
$C_2H_2 + 2 \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons 2 CO_2 + H_2O$	95.0
PROPANE	
$C_3H_8 + 4 H_2O \rightleftharpoons 3 CO_2 + 20 H^+ + 20 e^-$	
$C_3H_8 + 5 O_2 \rightleftharpoons 3 CO_2 + 4 H_2O$	95.0
ETHYLENE	
$C_2H_6 + 4 H_2O \rightleftharpoons 2 CO_2 + 12 H^+ + 12 e^-$	
$C_2H_6 + 3 \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons 2 CO_2 + 3 H_2O$	94.1
METHANE	
$CH_4 + 2 H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 8 H^+ + 8 e^-$	
$CH_4 + 2 O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2 H_2O$	91.9
CARBON MONOXIDE	
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2$	90.9
HYDROGEN	
$H_2 \rightleftharpoons 2 H^+ + 2 e^-$	
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O$	83.0

^aStandard-state free energy of reaction at 25°C divided by standard-state heat of reaction at 25°C.
Source: Austin, L.G., "Electromechanical Theory of Fuel Cells," pp. 22-26, in *Handbook of Fuel Cell Technology*, 1st Edition, Carl Berger, ed., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1968.
Adapted by permission of Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ.

Πίνακας 3.3: Αντιδράσεις ιδανικής κυψέλης καυσίμου και απόδοση

Στην παρούσα φάση ένας μεγάλος αριθμός κυψελών καυσίμου είναι περιζήτητος λόγω των εμπορικών τους πλεονεκτημάτων στο άμεσο μέλλον. Η SAE είναι ένα σημαντικό φόρουμ Τεχνολογίας της Κινητικότητας για Τεχνολογικούς

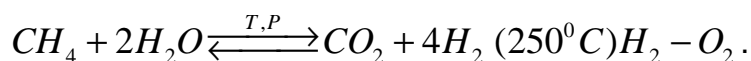
σχεδιασμούς που διατείνεται πως το γεγονός του να εισχωρήσει κανείς στην αγορά με μία νέα τεχνολογία μπορεί να βοηθηθεί από κάποια χρονικά περιθώρια, που θα αναγνώριζαν την προσπάθεια η οποία θα πρέπει να ανήκει σε μία από τις παρακάτω φάσεις:

- Φάση Εφαρμογής – τώρα -3 χρόνια
- Φάση Ανάπτυξης- από 3 έως 5 χρόνια
- Φάση Επίγνωσης- μεγαλύτερη των 5 ετών

Διείσδυση της κυψέλης καυσίμου στους διάφορους τομείς της βιομηχανίας ισχύος, απαιτούν σχηματισμούς που να έχουν μεγαλύτερο λειτουργικό χρόνο ζωής και επιπλέον, υψηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμων. Κατά αυτόν τον τρόπο θα υπάρχουν πρόοδοι στην βελτίωση των διαφόρων στοιχείων παρουσίας που θα προκύψουν δια μέσου:

- Βελτιώσεων στην απόδοση των ηλεκτρολυτών και των ηλεκτροδίων
- Ελαχιστοποίηση σε απωλειών
- Μείωση σε εσωτερικές μη αναστρεψιμότητες.

Η πλειοψηφία των περισσότερων κυψελών καυσίμων είναι σε σχηματισμούς χαμηλής θερμοκρασίας:



Από την στιγμή που το υδρογόνο δεν υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες σαν φυσική πηγή καυσίμου, λαμβάνονται πλέον υπόψη επιπρόσθετα αντιδρώντα για εμπορική εφαρμογή των κυψελών καυσίμων. Ο πίνακας 3.3 δίνει τις ιδανικές αντιδράσεις κυψελών και αποδόσεις σταθερής κατάστασης ενεργειακής μετατροπής για διάφορα καύσιμα. Οι προσπάθειες εστιάζονται στην Παρασκευή μελλοντικών κυψελών καυσίμων που μπορούν να λειτουργήσουν με αέρα σε λιγότερα ακριβά καύσιμα υδρογονάνθρακα.

Πίνακας 3.4: Χαρακτηριστικά πρόσφατα αναπτυχθέντων τύπων κυψελών καυσίμου

Electrolyte	Fuel Cell Type	Operating T	Fuel	Electric Efficiency	Power Range
KOH	Alkaline Fuel Cell (AFC)	60–120°C	Pure H ₂	35–55%	<5 kW, niche markets (military, space)
Solid Polymer	Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	50–100°C	Pure H ₂ (tolerates CO ₂)	35–45%	Automotive, CHP (5–250 kW), portable
Phosphoric Acid	Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)	~220°C	Pure H ₂ (tolerates CO ₂ , ~1% CO)	40%	CHP (200 kW)
Lithium and Potassium Carbonate	Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)	~650°C	H ₂ , CO, CH ₄ , other HC (tolerates CO ₂)	>50%	200 kW-MW range, CHP and stand-alone
Solid Oxide	Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	~1000°C	H ₂ , CO, CH ₄ , other HC (tolerates CO ₂)	>50%	2 kW–MW range, CHP and stand-alone

Source: Gregor Hoogers, ed., *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2003. With permission.

Ο χαρακτηρισμός των κυψελών των καυσίμων μπορεί να γίνει με πολλούς παράγοντες συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτρολυτών, βλ. πίνακα 3.4.

Οι κυψέλες καυσίμων είναι ένα ιδανικός τρόπος για να παράγουμε ηλεκτρική ισχύ και μπορεί να έχει όφελος στην στάσιμη ηλεκτρική ενέργεια λόγω των:

- Υψηλή αποδοτικότητα και στους δύο τομείς και μεγάλη αποδοτικότητα
- Ικανότητα στο να παράγει ηλεκτρική ισχύ χωρίς καύση ή περιστρεφόμενο μηχανισμό
- Ικανότητα στο να λειτουργεί με τις τεχνολογίες ίδιας γενιάς πχ, παραγωγή ισχύος και θερμική ενέργειας
- Χαμηλά επίπεδα -χωρίς καύση ατμοσφαιρικών ρύπων

Αυτά τα οφέλη πρέπει να ισορροπηθούν κατά των περιορισμών που περιλαμβάνουν:

- Υψηλού κεφαλαίου έξοδα
- Πολυπλοκότητα στα συνθετικά των κυψελών καυσίμων
- Μικρότερη διάρκεια συντήρησης

- Μικρότερης ισχύς εγκατάσταση εμβέλειας 50-200kW

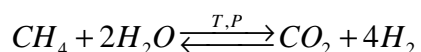
Τρία από τα συστήματα κυψελών καυσίμων του πίνακα 3.4, πρόσφατα έχουν ληφθεί υπόψη για παραγωγή ανακατατάξεων στάσιμης ισχύος:

- Φωσφορικό οξύ (Χαμηλή θερμοκρασία)
- Χυτό διοξείδιο του άνθρακα (μέση θερμοκρασία)
- Στερεό οξείδιο (υψηλή θερμοκρασία)

Διάφοροι σχεδιασμοί εγκατάστασης ερευνώνται και που θα μπορούσαν να χρησιμοποιήσουν τις κυψέλες καυσίμων που είναι διαθέσιμες που έχουν υψηλής θερμικές αποδόσεις, οικονομικές και που τηρούν τις προδιαγραφές για να παράγουν συστήματα που χρησιμοποιούνται στην λειτουργία της ηλεκτρικής ισχύος. Οι σχεδιασμοί εγκαταστάσεων ισχύος από κυψέλες καυσίμων από στερεά οξείδια με τα χαρακτηριστικά λειτουργίας τους σε υψηλή θερμοκρασία, είναι συμβατά για να λειτουργούν σε σχηματισμούς εγκαταστάσεων συνδυασμένης κυκλικής ισχύος.

Πρόσφατα, διαθέσιμες ανακατατάξεις κυψελών καυσίμων H_2O_2 χρειάζονται κάποια σημαντικά, επιπλέον, μεγαλύτερα συστατικά όταν θα χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές ηλεκτρικής ισχύος. Οι εγκαταστάσεις στάσιμης ισχύος από H_2O_2 κυψελών καυσίμου, θα χρειαστεί (1) έναν ξεχωριστό προεπεξεργαστή για να μετατρέψει την πρώτη ύλη τροφοδοσίας, όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, για να μπορεί να παρέχει αρκετό καθαρό καύσιμο υδρογόνου και (2) ένα εναλλακτικό συνεχούς εναλλασσόμενου ρεύματος για να αλλάζει το DC προϊόν της κυψέλης σε τρέχων AC με χρησιμότητας την παραγωγή προϊόντος ηλεκτρικής ενέργειας.

Μη προεπεξεργασμένο καύσιμο με υδρογόνο λαμβάνει χώρα σε έναν μεταρρυθμιστή, όπου, για παράδειγμα υπάρχουν αντιδρώντα φυσικού αερίου ή μεθανίου με ατμό για να σχηματίσουν υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.



Υπάρχει συνεχής πίεση δημοσίως για ένα διαθέσιμο και εφαρμόσιμο σχεδιασμό μεταφερόμενης εγκατάστασης ισχύος που έχει εξαιρετικά χαμηλά χαρακτηριστικά εκπομπής. Χρήση της κυψέλης καυσίμου H_2O_2 με την χημεία αυτή, δίχως καύση και δίχως υδρογονάνθρακα, σε αυτοκινούμενες εφαρμογές θα απέκλειε

πολλούς ρύπους υψηλής θερμοκρασίας που σχετίζονται με πρωτεύοντα συστήματα κίνησης σήμερα.

Διάφοροι βιομηχανικοί τροφοδότες επιχειρούν να παράγουν μία κυψέλη καυσίμου που να έχει την κατάλληλη πυκνότητα ισχύος για εφαρμογές κίνησης. Η ανταλλαγή μεμβράνης πρωτονίου με τους σταθερούς πολυμερείς ηλεκτρολύτες φαίνεται να αποτελεί την πρώτη επιλογή για την αυτοκίνηση, εν μέρει λόγω του ότι:

- Η πυκνότητα ισχύος υπερέχει και είναι η πλέον διαθέσιμη σήμερα από τα υπόλοιπα είδη κυψελών καυσίμου
- Ικανότητα μεταφοράς μεγάλου ποσοστού ισχύος του σε ατμοσφαιρικές συνθήκες
- Ικανότητα ανοίγματος και κλεισίματος με μεγάλη ευκολία
- Δυναμική μαζικής παραγωγής

Το υδρογόνο για μία εμπορευματοποιημένη αγορά κυψελών καυσίμου θα χρειαζόταν μια καθιερωμένη βιομηχανία καυσίμων υδρογόνου, να τροφοδοτεί και να διανέμει καύσιμα. Επιπλέον, συμπυκνωμένη αποθήκευση επί πλοίου καθαρού υδρογόνου θα ήταν απαραίτητη και σε συμπιεσμένα αέρια σε κρυογονικά υγρά, σε ανυδρίδια, ή σε μείγματα που περιέχουν μετασχηματισμένο καύσιμο υδρογόνου. Με σχετικά μεγάλο το κόστος της παραγωγής υδρογόνου, έλλειψη αξιόπιστης διανομής καυσίμων και οι περιορισμοί αποθήκευσης υδρογόνου επί πλοίου, το υδρογόνο πιθανότατα να παράγεται στο κοντινό μέλλον για την κυψέλη καυσίμου καύσιμων πλούσιων σε υδρογόνο. Ο μετασχηματισμός επί πλοίου καυσίμων πλούσιων σε υδρογόνο, όπως οι αλκοόλες, μεθανόλη και εθανόλη ή αέρια καύσιμα και το μεθάνιο και το φυσικό αέριο-μπορούν να παράγουν το απαιτούμενο υδρογόνο για την μεταφορά λειτουργία κυψελών καυσίμου το επόμενο διάστημα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η θερμότητα και η τριβή που παράγουν χημικές μετατροπές ενέργειας περιγράφηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια χρησιμοποιώντας εξολοκλήρου μηχανισμούς χημικών αντιδράσεων και επιχειρήματα που αφορούσαν σε ενέργεια μη εξαρτώμενη από τον χρόνο. Πράγματι η καύση είναι αποτέλεσμα δυναμικής, ή εξαρτώμενη από τον χρόνο, γεγονότα που προκύπτουν σε μοριακό επίπεδο μεταξύ ατόμων, μορίων και στοιχείων ρίζας. Πολλά σημαντικά μηχανικά καύσιμα έχουν κοινά χαρακτηριστικά, κατά αυτόν τον τρόπο δεν μπορούν να γίνουν κατανοητά χωρίς την εισαγωγή χρονικής αρχής από την Φυσική Χημεία. Η μελέτη της δυναμικής της μοριακής χημείας ή Χημικής Κινητικής, καλύπτει θέματα όπως την κινητική θεωρία των αερίων, στατιστικές θερμοδυναμικές, κβαντική χημεία και στοιχειώδεις αντιδράσεις και θεωρίες τιμών αντίδρασης. Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει μια γενική παρουσίαση μια γενική αλλά απλοποιημένη περιγραφή αυτής της επιστήμης της καύσης, ούτως ώστε να μπορέσει να βοηθηθεί ο μηχανικός καύσης να κατανοήσει με ακρίβεια τους κινητικούς παράγοντες που παίζουν ρόλο στην αποτελεσματική καύση οποιουδήποτε καυσίμου για την παραγωγή θερμότητας ή/και ισχύος μειώνοντας ταυτόχρονα την παραγωγή ατελών προϊόντων

4.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΑΕΡΙΩΝ

Ένα απλό μοντέλο ύπαρξης ύλης κατά την διάρκεια της αέριας φάσης χρησιμοποιώντας την κινητική θεωρία του μικροσκοπικού κόσμου καταδεικνύει ότι:

- Η ύλη υπάρχει σαν διακεκριμένα λεπτόκοκκα σωματίδια ή μόρια
- Τα μόρια μπορούν συμπεριφέρονται ομοίως σαν μικρές σφαίρες διαμέτρου σ
- Η μέση απόσταση μεταξύ των μορίων $\gg \sigma$
- Τα μόρια είναι σε συνεχή τρισδιάστατη κινητικότητα
- Κάθε μόριο κινείται σε τυχαία κατεύθυνση μέσα στο χώρο και με διαφορετική ταχύτητα.

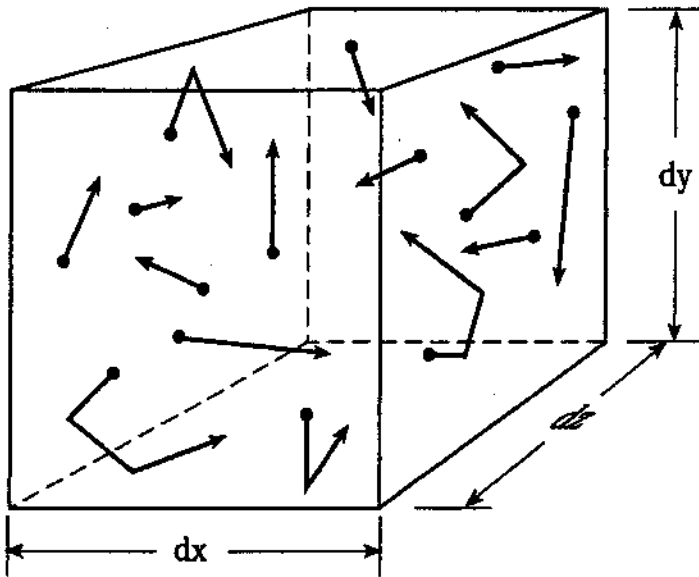
Δεν υπάρχουν αξιοσημείωτες ενδοατομικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων των αερίων παρά μόνο κατά την διάρκεια κρούσης (μηδενική ελκτική δύναμη και άπειρη απωστική δύναμη κατά την επαφή).

Η ταχύτητα και τα χαρακτηριστικά κατεύθυνσης για κάθε μόριο παραμένουν σταθερά μέχρι να συνευρεθεί με κάποιο άλλο μόριο ή σταθερό δεσμό.

Η κινητική θεωρία των αερίων παρέχει και σε επιστήμονες και σε μηχανικούς χρήσιμες μοριακές περιγραφές σημαντικών μειγμάτων ιδανικών-αερίων, όπως πυκνότητα, πίεση, θερμοκρασία και εσωτερική ενέργεια. Οποιοδήποτε χαρακτηριστικό μίξης, του μείγματος αδρανούς αερίου σε ισορροπία p, T, \bar{u}, \bar{h} ή \bar{r} θα παραμείνουν σταθερά παρόλο που τα κινητικά χαρακτηριστικά των μορίων θα είναι σε συνεχή αλλαγή. Η πυκνότητα ή η μάζα ανά μονάδα όγκου, είναι απλά η συνολική μοριακή μάζα που σχετίζεται με μόρια που εμπεριέχονται μέσα σε ένα χώρο διαιρεμένο από αυτόν τον ίδιο τον όγκο. Συνεχείς μοριακές μετρήσεις δύνανται να δώσουν διαφορετικές τιμές πυκνότητας, όμως, εάν ο αριθμός των μορίων και/ή του όγκου είναι αρκετά μικρός πρόκειται για μία σημαντική φυσική αντίδραση που μπορεί να προκύψει σε κενό περιβάλλον ή στο ανώτατο στρώμα της ατμόσφαιρας της γης.

Ας λάβουμε υπόψη ένα διαφορικό κύβο $dx dy dz$ όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1 με χαρακτηριστικά στοιχεία μεγαλύτερα από την μοριακή διάμετρο σ και που να περιέχει N_A μόρια αδρανούς αερίου A χαρακτηριζόμενο από μία γενική ταχύτητα :

$$\vec{V}(x,y,z) = X \vec{i} + Y \vec{j} + Z \vec{k}$$



Σχήμα 4.1: Μόρια αδρανούς αερίου σε κινητική κίνηση σε ένα διαφορικό μοριακό κύβο.

Από την στιγμή που η κατεύθυνση και η ταχύτητα ενός συγκεκριμένου μορίου θα αλλάξει με τον χρόνο, όλα τα μόρια δεν κινούνται με την ίδια ταχύτητα \vec{V} . Θα ήταν πιο κατανοητό να περιγράψουμε την μοριακή κίνηση σε σχέση με μία συνάρτηση κατανομής στατιστικής ταχύτητας Ψ , θεωρία διατυπωμένη από τον Maxwell 1860 και που είναι η ακόλουθη:

$$\Psi(V) = 4p \left[\frac{m}{2pkT} \right]^{3/2} V^2 \exp \left\{ \frac{-mV^2}{2kT} \right\} \quad (4.1)$$

Όπου

m = Η μοριακή μάζα του Α, $m=MW/N_0$ gmole/molecule

V = μοριακή ταχύτητα, cm/sec

N_0 = η σταθερά του Avogadro's = 6.02×10^{23} molecule/mole

k =σταθερά Boltzmann's= 1.3804×10^{-16} g.cm²/sec²K

Η συνάρτηση κατανομής στατιστικής ταχύτητας Ψ δίνει σαν αποτέλεσμα μοριακές ταχύτητες που είναι συναρτήσεις της μοριακής μάζας m , απόλυτη θερμοκρασία T και η σταθερά του Boltzmann k πχ, παγκόσμια σταθερά αερίων ανά μόριο. Η περισσότερο πιθανή ταχύτητα, το μέγεθος της ταχύτητας σχετιζόμενο με την θεωρία στατιστικής κατανομής του Maxwell, φαίνεται να ισούται με:

$$V_{mp} = \left\{ \frac{2kT}{m} \right\}^{1/2} \quad \text{cm/sec} \quad (4.2)$$

Όταν η μέση ταχύτητα για όλα τα μόρια δίνει:

$$V_{mp} = \left\{ \frac{8kT}{\rho m} \right\}^{1/2} \quad \text{cm/sec} \quad (4.3)$$

Και η μέση τιμή του τετραγώνου της ταχύτητας φαίνεται να ισούται με:

$$\overline{V_m^2} = \left\{ \frac{3kT}{m} \right\}^{1/2} \quad \text{cm/sec} \quad (4.4)$$

Ας λάβουμε υπόψη ένα μόριο A κινούμενο δια μέσου του διαφορικού όγκου με μέση ταχύτητα V_m . Ο όγκος που προκύπτει ανά μονάδα χρόνου από το συγκεκριμένο αυτό μόριο είναι, πχ, βάση \times ύψος θα ισούται με :

$$\text{Όγκος} = \pi \sigma^2 V_m \quad (4.5)$$

$$= \rho S^2 \left[\frac{8kT}{\rho m} \right]^{1/2} = S^2 \left[\frac{8\rho kT}{m} \right]^{1/2} \quad \text{cc/sec} \quad (4.6)$$

Ο ιδανικός αριθμός μοριακών συγκρούσεων ανά μονάδα χρόνου με όλα τα υπόλοιπα μόρια A σε αυτόν τον ευρύ όγκο ισούται με τον όγκο που προκύπτει ανά μονάδα χρόνου πολλαπλασιαζόμενη με τον αριθμό των A μορίων μέσα σε αυτόν τον όγκο :

Αριθμός συγκρούσεων:

$$A = S^2 \left[\frac{8pkT}{m} \right]^{1/2} \left[\frac{N_A}{dxdydz} \right] = S^2 \left[\frac{8pkT}{m} \right]^{1/2} [\bar{A}] \text{ συγκρούσεις/sec} \quad (4.7)$$

όπου $[\bar{A}]$ είναι η μοριακή συγκέντρωση των μορίων A ή:

$$[\bar{A}] = \left[\frac{N_A}{dxdydz} \right] \text{ μόρια/cc}$$

Η συχνότητα κρούσης Z μεταξύ των μορίων A τότε ισούται με τον αριθμό των μορίων A ανά μονάδα όγκου πολλαπλασιασμένο με την τιμή των συγκρούσεων ανά μόριο του A.

$$Z_{AA} = [\bar{A}][\bar{A}] S^2 \left[\frac{8pkT}{m} \right]^{1/2}$$

Το μέσο ελεύθερο μονοπάτι που διανύεται από κάθε σωματίδιο μεταξύ των συγκρούσεων καθορίζεται γνωρίζοντας την απόσταση που διανύθηκε ανά μονάδα χρόνου και διαιρούμενη με τον αριθμό των συγκρούσεων ανά μονάδα χρόνου που συναντά το κάθε σωματίδιο ή :

$$l = \frac{V_m}{ps^2 V_m [\bar{A}]} = \frac{1}{ps^2 [\bar{A}]} \text{ cm/συγκρούσεις} \quad (4.8)$$

Μία πιο σύντομη ανάλυση της διαδικασίας κρούσης που αντιστοιχεί στην κίνηση όλων των μορίων επιφέρει μία διαφορετική μέση ταχύτητα λ όπως παρακάτω:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} ps^2 [\bar{A}]} \text{ cm/συγκρούσεις} \quad (4.9)$$

Η διμοριακή συχνότητα κρούσης Z ή συνολική συχνότητα συγκρούσεων μεταξύ των μορίων των στοιχείων A και B ανά μονάδα όγκου του αερίου μπορεί να επιτευχθεί με

μία ανάλυση της διαδικασίας κρούσης των δύο σωμάτων με αποτελέσματα όπως αυτά που προκύπτουν παρακάτω:

$$Z_{AB} = \left[\overline{A} \right] \left[\overline{B} \right] \frac{s_{AB}^2}{d} \left[\frac{8pkT}{m_{AB}^*} \right]^{1/2} \quad (4.10)$$

όπου

$$s_{AB} = \text{μέση διάμετρος} = (s_A + s_B) / 2$$

$$m_{AB}^* = \text{μειωμένη μοριακή μάζα} = \left[(m_A + m_B) / m_A m_B \right]$$

$\delta =$ συμμετρικοί παράγοντες

$$= 1 \text{ εαν } A \neq B$$

$$= 2 \text{ εαν } A = B$$

Η πίεση μέσα σε έναν όγκο μπορεί να ερμηνευτεί κινητικά σαν την καθαρή δύναμη σταθερών δεσμών που προκύπτουν από όλες τις μεμονωμένες διαδικασίες συναλλαγής ορμής που προκύπτουν από κάθε μοριακή κίνηση. Αξίζει να σημειωθεί πως η κινητική και η ορμή των μορίων των αερίων σε αυτόν τον όγκο θα παραμείνει σταθερή δεδομένου ότι όλες οι συγκρούσεις είναι τέλεια ελαστικές. Ας λάβουμε ξανά υπόψη την κίνηση ενός ξεχωριστού μορίου A μάζας m που διανύει απόσταση σε έναν διαφορικό κύβο $dx \, dy \, dz$ με μέση ταχύτητα \overline{V}_m :

$$\overline{V}_m = X_m \hat{i} + Y_m \hat{j} + Z_m \hat{k} \quad (4.11)$$

Η κανονική δύναμη που ασκείται στα τοιχώματα dx, dy, dz από αυτό το μόριο A ισούται με την αλλαγή του σε ορμή x από $+MX_m$ σε $-MX_m$ κατά την διάρκεια κάθε κρούσης ή:

$$\left| F_x \right|_A = 2mX_m \quad (4.12)$$

Ένα μόριο A θα διανύσει την απόσταση dx σε χρόνο dx/X_m και ο χρόνος μεταξύ των επαναλαμβανόμενων συγκρούσεων με την επιφάνεια $dy \, dz$ να είναι ίση με $2 \, dx /$

X_m . Ο αριθμός των συγκρούσεων ενός μορίου A με επιφάνειες $dy dz$ επομένως ισούται με $2 X_m/2dx$ και η αλλαγή στην ορμή χ ανά μονάδα χρόνου είναι επομένως το προϊόν του αριθμού των συγκρούσεων ανά μονάδα χρόνου και της ανταλλαγής ορμής ανά μόριο ή :

$$mV_x)_A = \left[\frac{X_m}{2dx} \right] [2mX_m] = \frac{2mX_m^2}{2dx}$$

$$mV_x)_A = \frac{mX_m^2}{dx} \quad (4.13)$$

Πίνακας4.1: Μοριακή διάμετρος σ και μέση ελεύθερη διαδρομή λ για διάφορα αέρια σε Σταθερή πίεση και θερμοκρασία (STP)

Gas(Αέριο)	σ , m x 10 ⁻¹⁰	λ , m x 10 ⁻⁸
Argon(Αργό)	2.90	10.9
Helium(Ήλιο)	2.00	22.9
Nitrogen(Αζωτο)	3.50	7.46
Oxigen(Οξυγόνο)	2.95	10.5
Carbon dioxide(CO ₂)	3.30	8.39
Ammonia(Αμμωνία)	3.00	10.2

Η πίεση p_x , δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας εξαιτίας ενός A μορίου ισούται με :

$$P_x =)_A = \frac{mX_m^2}{dxdydz} \quad (4.14)$$

και η ολική πίεση εξαιτίας των A μορίων ισούται με:

$$P_x = \frac{\Sigma mX_m^2}{dxdydz} = \frac{1}{dxdydz} \Sigma mX_m^2 \quad (4.15)$$

Από την στιγμή που η πίεση σε ισορροπία πρέπει να είναι ίδια και στις τρεις αυτές επιφάνειες συνεπάγεται ότι:

$$P = P_x = P_y = P_z = \frac{1}{dxdydz} \Sigma m [X_m^2 + Y_m^2 + Z_m^2] = \frac{1}{3V} \Sigma m V_m^2 \text{ και}$$

$$PV = \frac{2}{3} \left[\frac{1}{2} \Sigma m V_m^2 \right] \quad (4.16)$$

Ένα απλό κινητικό μοντέλο εσωτερικής ενέργειας ενός ιδανικό μείγματος αδρανούς αερίου A μορίων θα ισούται με την συνολική τιμή της κινητικής ενέργειας όλων των A μορίων ή:

$$\bar{U} = \Sigma \bar{E}_{\text{trans}} = \frac{1}{2} \Sigma m V_m^2 \quad (4.17)$$

Ο νόμος για το ιδανικό αέριο είναι ο εξής:

$$PV = N \bar{R} T \quad (1.4)$$

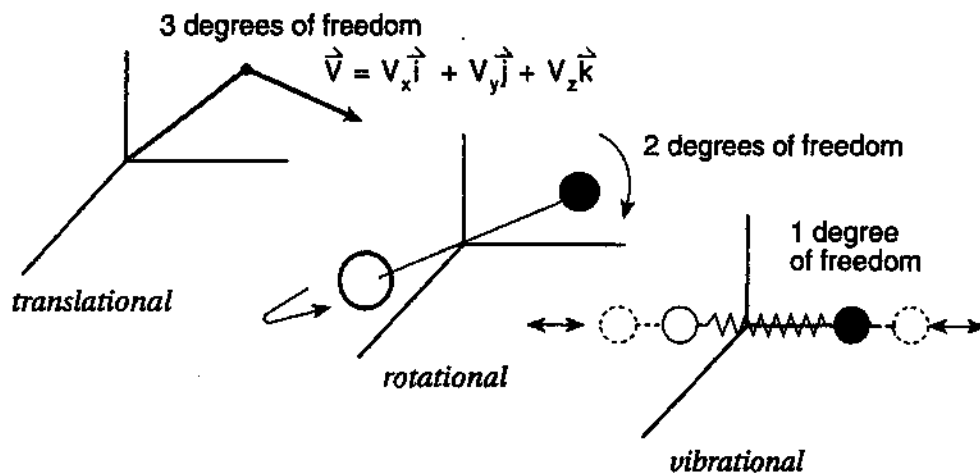
και συνδυάζοντας τις δύο αυτές ισότητες προκύπτει:

$$\frac{2}{3} \left[\Sigma m V_m^2 \right] = N_A \bar{R} T \text{ ή}$$

$$T = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{N_A \bar{R}} \right) \Sigma m V_m^2 \quad (4.18)$$

Η τελευταία ισότητα μας δίνει έναν κινητικό ορισμό για την θερμοκρασία ενός μονοατομικού αερίου. Αυξάνοντας την μέση μοριακή ταχύτητα θα αυξηθούν και η θερμοκρασία του αερίου και η εσωτερική ενέργεια. Ας σημειωθεί ότι από την στιγμή που όλες οι συγκρούσεις είναι ελαστικές, δύο συστήματα του ίδιου αερίου στην ίδια

θερμοκρασία με διαφορετική πίεση και/ή όγκο θα μπορούσαν να έχουν εντελώς διαφορετικές συχνότητες κρούσης, αλλά θα εξακολουθούσαν να έχουν την ίδια ενέργεια ανά μονάδα μάζας από την στιγμή που η εσωτερική ενέργεια ενός ιδανικού αερίου είναι αποτέλεσμα της θερμοκρασίας.



Σχήμα 4.2 Μορφές αποθήκευσης εσωτερικής ενέργειας ενός διατομικού μορίου αερίου.

Δεσμός	kcal/mole
C-C	85.5
C-H	98.1
	143.0
	194.3
C-C	78.3
C-N	81.0
C-O	85.8
C-S	63.7
	167 (φορμαλδεΰδη)
	172 (ανώτερες αλδεΰδες)
	183
	210.6 (ΚΕΤΟΝΕΣ)
H-H	104.2
N-N	60.0
N-H	88.0
	225.5
O-O	33.1
O-H	110.6

Πίνακας 4.2 C/H/N/O μοριακοί δεσμοί ισχύος

Η Χημεία των καύσεων έχει να κάνει μονοατομικά συστατικά αερίων που δεν παραμένουν αδρανή και αλλά στοιχεία υπόκεινται σε σημαντικές μοριακές αλλαγές και ενεργειακές μεταλλάξεις κατά την διάρκεια αυτής της διαδικασίας. Σε θερμοκρασίες που σχετίζονται με την διαδικασία της καύσης τα μόρια μπορούν να αποθηκεύσουν κβαντική ενέργεια σε περιστροφική, παλμική και ηλεκτρονική μορφή μαζί με απλή μετασχηματισμένη κινητική ενέργεια βλ. σχήμα 4.2. Επομένως η μοριακή δομή των συστατικών αντίδρασης είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας. Στην διαδικασία της χημικής μετατροπής. Για την καλύτερη κατανόηση της μοριακής φυσικής χημείας των καύσεων δεν μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας κινητικές θεωρίες αερίων και θα χρειαστεί περαιτέρω γνώση θεμάτων που αφορούν στην στατιστική θερμοδυναμική και κβαντική χημεία. Η ενέργεια που σχετίζεται με μία ολοκληρωμένη διαδικασία καύσης δεν είναι απλή μοριακή κινητική ενέργεια αλλά αποτέλεσμα αποτελεσματικών συγκρούσεων μεταξύ μορίων αντίδρασης που δύνανται να προκαλέσουν διάσπαση των μοριακών δομών και να απελευθερώσουν ενέργεια που αποθηκεύεται σε μοριακούς δεσμούς, βλ. πίνακα 4.2.

4.3 ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΓΚΡΟΥΣΗΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Η χημική κινητική παρέχει το μέσο για την περιγραφή γεγονότα δυναμικής που προκαλούν αλλαγές και στις οποίες υπόκεινται τα μοριακά στοιχεία μέσα σε ένα μείγμα αντίδρασης. Οι εξισώσεις των αντιδράσεων που περιγράφουν την μοριακή δράση και που γίνονται ορατά σε μικροσκοπικό επίπεδο ονομάζονται *στοιχειακές αντιδράσεις*. Για παράδειγμα η στοιχειώδης αντίδραση όπως δίδεται από την εξίσωση παρακάτω, καταδεικνύει πως δύο άτομα υδρογόνου παράγονται από διάσπαση ενός μεμονωμένου μορίου υδρογόνου.



Η παρακάτω εξίσωση από την άλλη δεν είναι τυπικό παράδειγμα στοιχειώδους αντίδρασης από την στιγμή που η αλληλεπίδραση ενός μεμονωμένου μορίου μεθανίου με δύο μόρια οξυγόνου δεν είναι ο κατεξοχήν κινητικός μηχανισμός για τον σχηματισμό διοξειδίου και νερού.



Μία γενικευμένη στοιχειώδους αντίδραση μεταξύ ατομικών στοιχείων A και B για τον σχηματισμό C και D προϊόντων είναι η παρακάτω εξίσωση:



Ας σημειωθεί ότι τα ατομικά στοιχεία A, B, C, D μπορεί να είναι μόρια ρίζες ή άτομα. Η προηγούμενη εξίσωση καταδεικνύει ότι υπάρχουν μόνο διατομικές αλληλοαντιδράσεις μεταξύ αντιδρώντων στοιχείων A και B που οδηγούν στον σχηματισμό των C και D προϊόντων. Επιπλέον, η παραπάνω στοιχειώδης αντίδραση καταδεικνύει ότι τα αντιδρώντα A και B είναι αδρανή μέχρις ότου έρθουν σε επαφή το ένα με το άλλο και γίνουν οι κατάλληλες ανακατατάξεις στην μοριακή δομή που θα εμφανίσει νέα στοιχεία C και D μόνο όταν αυτά τα στοιχεία είναι κοντά το ένα με το άλλο. Μετά την στοιχειώδης αντίδραση και τον σχηματισμό των στοιχείων C και D διαχωρίζονται από την μοριακή μετατροπή και παραμένουν σταθερά μέχρις ότου έρθει η σειρά τους να έρθουν σε επαφή με άλλα μόρια, άτομα ή ρίζες ή και σταθερούς δεσμούς όπως φαίνεται στο σχήμα 4.3

Η σχηματική μορφή συγκέντρωσης στοιχείων σε αντίθεση με τον χρόνο αντίδρασης είναι σημαντικό στοιχείο για την μελέτη των τιμών μιας στοιχειώδους αντίδρασης βλ. σχήμα 4.4. Η τιμή της αντίδρασης R ή αλλαγή στην συγκέντρωση των αντιδρώντων στοιχείων i σε σχέση με τον χρόνο για μία στοιχειώδης αντίδραση, μπορεί να εκφραστεί με την παρακάτω εξίσωση:

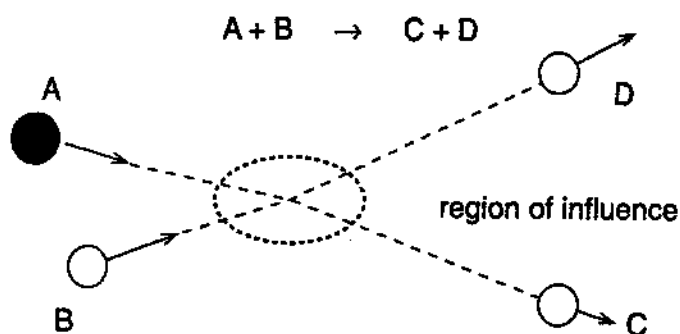
$$R_i = -\frac{d[-]_i}{dt} \quad (4.22)$$

Όπου

R = τιμή αντίδρασης

$[-]$ = μοριακή συγκέντρωση, gmole/sec

t = χρόνος σε δευτερόλεπτα.



Σχήμα 4.3 Κινητικό μοντέλο μοριακών ανακατατάξεων από συγκρούσεις στοιχειώδους αντίδρασης.

Οι τιμές της αντίδρασης μπορούν να εκληφθούν σαν χημική ταχύτητα της αντίδρασης p_x , οι μεγαλύτερες ταχύτητες συνεπάγονται μεγαλύτερες τιμές μετατροπής. Οι γενικές σχέσεις μεταξύ τιμής αντίδρασης των A και B και αντιδρώντα στοιχεία μοριακών μετατροπών από την στοιχειώδη αντίδραση δίνονται από την παρακάτω εξίσωση.

$$R_A = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^a [B]^b \quad (4.23\alpha)$$

$$R_B = \frac{-1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k [A]^a [B]^b \quad (4.23\beta)$$

όπου

k =σταθερή στοιχειώδης τιμή

α, β, \dots = ακέραιοι αριθμοί αντίδρασης που δείχνουν τον αριθμό των ατομικών μελών A, B...που συμμετέχουν στην ατομική αντίδραση (συνήθως 1 ή 2)

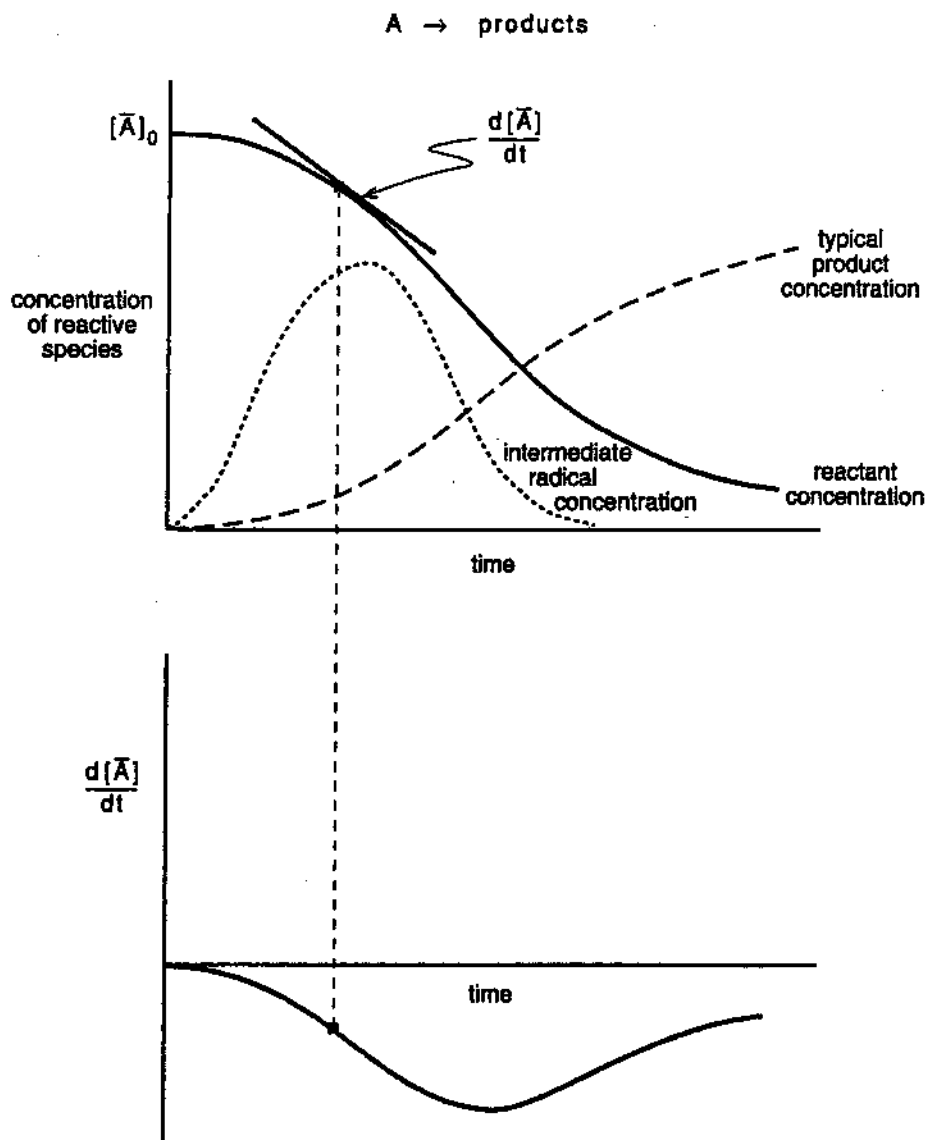
Η μοριακότητα ή διάταξη στοιχειώδους αντίδρασης είναι ο αριθμός των ατομικών μελών που συμμετέχουν στην διαδικασία αντίδρασης βλ. Πίνακα 4.3 και σχήμα 4.5. Για την γενική στοιχειώδη αντίδραση που δίδεται από την εξίσωση 4.21:

α = διάταξη της αντίδρασης σε σχέση με το A
 β = διάταξη της αντίδρασης σε σχέση με το B
 $\alpha+\beta$ =συνολική διάταξη αντίδρασης.

Μία αντίδραση όπου η κλίση της συγκέντρωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο δίνει μία ευθεία γραμμή ονομάζεται μηδενική αντίδραση διάταξης ενώ σε αντίθετη περίπτωση ονομάζεται πρώτη μονομοριακή διάταξη αντίδρασης σε σχέση με το A.

$$R_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (4.24)$$

Οι εξισώσεις (4.25α) και (4.25β) είναι παραδείγματα διμοριακών η δεύτερης διάταξης αντιδράσεις, που κυριαρχούν σε υψηλόθερμες καύσεις.



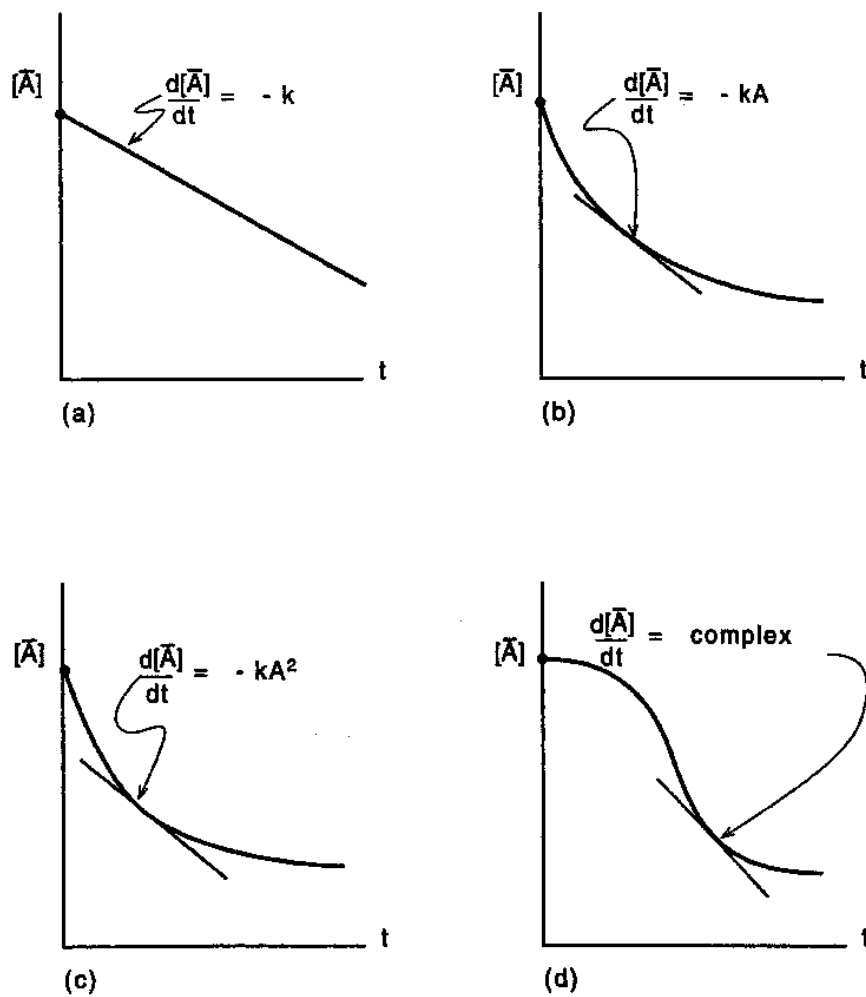
Σχήμα 4.4: Αναπαράσταση σύστασης-χρόνου για διάσπαση.

$$R_A = -\frac{d[\bar{A}]}{dt} = k[\bar{A}][\bar{B}] \quad (4.25\alpha)$$

$$R_A = -\frac{d[\bar{A}]}{dt} = k[\bar{A}][\bar{A}] \quad (4.25\beta)$$

Ας σημειωθεί ότι όταν το B είναι αδρανές κατά την διάρκεια διμοριακών αντιδράσεων μία αντίδραση δεύτερης διάταξης μπορεί να εμφανιστεί σαν πρώτης διάταξης στο A πχ, $[\bar{B}] = \text{σταθερό}$.

Οι εξισώσεις (5.23α) και (5.24β) σε σχέση με την ταχύτητα R εξαρτώνται από τα αντιδρώντα σωματίδια A και B ακέραιοι αριθμοί αντίδρασης α και β και μία σταθερά k . Οι τιμές των στοιχειακών αντιδράσεων εξαρτώνται από την απόλυτη θερμοκρασία της αντίδρασης πχ, οι μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασίας παράγουν υψηλότερες τιμές αντίδρασης ενώ οι χαμηλότερες δίνουν χαμηλότερες τιμές. Πολλές πειραματικά μελετημένες στοιχειακές αντιδράσεις μπορούν να διπλασιάσουν την κινητική τους ταχύτητα με $10K$ ($10^0 R$) αύξηση στην θερμοκρασία της αντίδρασης.



Σχήμα 4.5: Συγκέντρωση vs χρονοδιάγραμμα διαφόρων χημικών αντιδράσεων: (α) μηδενική διάταξη αντίδρασης, (β) πρώτης διάταξης αντίδραση, (γ) αντίδραση αυτοκαταλυτικής οξείδωσης

Reaction order	Differential equation	Rate constant k_A from integrated equation	Half-life, $t_{1/2}$
0	$-\frac{d[A]}{dt} = k_A$	$\frac{[A]_0 - [A]}{t}$	$\frac{[A]_0}{2k_A}$
1	$-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A]$	$\frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$	$\frac{1}{k_A} \ln 2$
2	Type I $-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A]^2$	$\frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$	$\frac{1}{k_A[A]_0}$
Type II	$-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A][B]$	$\frac{a \ln \left(\frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \right)}{t(b[A]_0 - a[B]_0)}$	$\frac{a}{k_A(a[B]_0 - b[A]_0)} \ln \left(2 - \frac{b[A]_0}{a[B]_0} \right)$
3	Type I $-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A]^3$	$\frac{1}{2t} \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right)$	$\frac{3}{2k_A[A]_0^2}$
Type II	$-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A]^2[B]$	$\frac{-a}{t(b[A]_0 - a[B]_0)} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) + \frac{ab}{t(b[A]_0 - a[B]_0)^2} \ln \left(\frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \right)$	$\frac{-a}{k_A[A]_0(b[A]_0 - a[B]_0)} - \frac{ab \ln \left(2 - \frac{b[A]_0}{a[B]_0} \right)}{k_A(b[A]_0 - a[B]_0)^2}$
Type III	$-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A][B][C]$		
n	$-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A]^n$	$\frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right)$	$\frac{(2^{n-1} - 1)}{k_A[A]_0^{n-1}(n-1)}$

Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά αντιδράσεων διαφορετικής ταξης.

Πολλά θεωρητικά μοντέλα έχουν χρησιμοποιηθεί για να προβλέψουν την συμπεριφορά την στοιχειώδη τιμή της σταθεράς k , συμπεριλαμβανομένης και της θεωρίας της σύγκρουσης, στατιστική θερμοδυναμική και κβαντική μηχανική. Τα παρακάτω παραδείγματα βασίζονται στην απλή θεωρία της σύγκρουσης όπως παρουσιάστηκαν στην ενότητα 4.2. Με μία πρώτη προσέγγιση, φαίνεται ότι παρουσιάζεται μια στοιχειώδης αντίδραση όπου όποτε είναι απαραίτητο υπάρχει σύγκρουση αντιδρώντων μορίων ή ατόμων. Ας θυμηθούμε την ενότητα 4.2 ότι η συχνότητα των συγκρούσεων μεταξύ δύο στοιχείων A και B ισούταν με :

$$Z_{A-B=S_{A-B}^2} \left\{ 8pkN_0T \left[\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right] \right\}^{1/2} [\bar{A}][\bar{B}] \quad (4.10)$$

Σε αυτή την περίπτωση, η ιδανική τιμή της αντίδρασης για ατομικά στοιχεία A που συγκρούονται με στοιχεία B θα ισούται με :

$$R_A = Z_{A-B} \quad (4.26)$$

Συνδυάζονται τις εξισώσεις (4.7α) ,(4.8) και (4.9) και αναπροσαρμόζοντας αυτές προκύπτει μια τιμή για την σταθερά k όπως:

$$k = S_{A-B}^2 \left\{ 8pkN_0T \left[\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right] \right\}^{1/2} \quad (4.27)$$

Η υπόθεση ότι κάθε σύγκρουση έχει σαν αποτέλεσμα μια χημική αντίδραση επιφέρει τιμές σταθεράς που είναι μεγάλες πέραν του πραγματικού. Πράγματι, η σύγκρουση υπάρχει μεταξύ των στοιχείων που δεν καταλήγουν σε χημική αντίδραση. Με μια μηχανική προσέγγιση που βασίζεται και αυτή στην θεωρία της σύγκρουσης είναι να υποθέσουμε ότι μόνο ένα τμήμα αυτών των μοριακών συγκρούσεων είναι ικανά να παράγουν χημικές αντιδράσεις ή :

$$R_{A-B} = f \times Z_{A-B} \quad (4.28)$$

όπου $f =$ το τμήμα των συγκρούσεων που καταλήγει σε χημική αντίδραση $f \ll 1.0$

Ο Αρένιους (1889) πρότεινε ότι η εξάρτηση της θερμοκρασίας από την σταθερά τιμή k θα μπορούσε να εκφραστεί ως:

$$k = C \times \exp \left\{ \frac{-\Delta \bar{E}}{RT} \right\} \quad (4.29)$$

ή

$$\ln k = \ln C - \Delta \bar{E} / RT$$

όπου

$C =$ παράγοντας λειτουργικής μετατροπής συχνότητας

$\Delta \bar{E} =$ ενέργεια ενεργοποίησης αντίδρασης

$\bar{R} =$ παγκόσμια σταθερά αερίων

$T =$ απόλυτη θερμοκρασία αντίδρασης

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (4.27-4.29) μας δίνει την παρακάτω σχέση:

$$C \exp \left\{ \frac{-\Delta \bar{E}}{RT} \right\} = f s_{A-B}^2 \left\{ 8pkN_0T \left[\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right] \right\}^{1/2} \quad (4.30)$$

Ο παράγοντας λειτουργικής μετατροπής συχνότητας C φαίνεται να ισούται με την συχνότητα της σύγκρουσης που εκφράζεται ως:

$$C = s_{A-B}^2 \left\{ 8pkN_0T \left[\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right] \right\}^{1/2} \quad (4.31)$$

με το τμήμα της σύγκρουσης που έχει σαν αποτέλεσμα χημικές αντιδράσεις οι οποίες να ισούνται με:

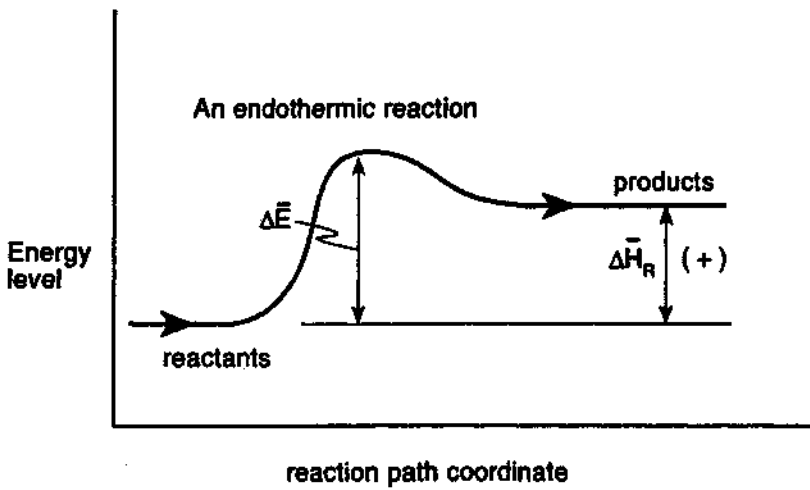
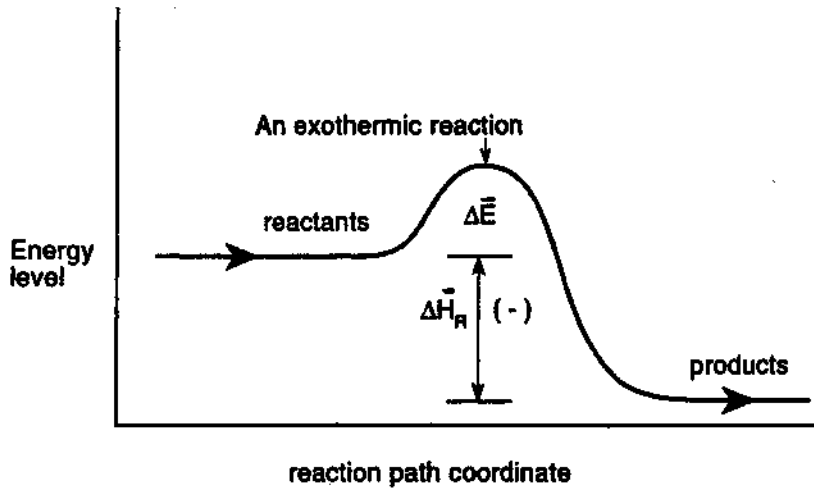
$$f = \exp \left\{ \frac{-\Delta \bar{E}}{RT} \right\} \quad (4.32)$$

Το σχήμα 4.6 δείχνει της ενέργεια σε αντίθεση με την πορεία της αντίδρασης για μία ιδανική ενδοθερμική και εξώθερμη στοιχειώδης αντίδραση. Και στις δύο περιπτώσεις, η θερμότητα της αντίδρασης είναι η διαφορά στην δυναμική της χημικής ενέργειας μεταξύ των αντιδρώντων και της κατάστασης των προϊόντων αυτής. Η ενεργοποιημένη ενέργεια γίνεται αντιληπτή σαν ένα ενεργειακό εμπόδιο που αποτρέπει όλες τις συγκρούσεις από να έχουν σαν αποτέλεσμα χημικές αντιδράσεις. Τα σταθερά μόρια έχουν διαμοριακές δυνάμεις που σχετίζονται με τον χημικό τους δεσμό που είναι δυνατές ώστε να κρατήσουν το αδιάσπαστο το μοριακό σύμπλεγμα. Επιτυχείς στοιχειακές αντιδράσεις έχουν επαρκή συγκρουσιακή ενέργεια που προέρχεται από την ενεργοποιημένη ενέργεια, η οποία όταν ανακατανέμεται στο συγκρουόμενο σύμπλεγμα την στιγμή της αλληλοαντίδρασης μπορεί να προκαλέσει διάσπαση ή ένωση μονών, διπλών ή και τριπλών μοριακών δεσμών. Ο πίνακας 4.4 απαριθμεί τι μέγεθος διάφορων σταθερών τιμών στοιχειακών αντιδράσεων C/H/N/O. Η τιμή της σταθεράς k δεν είναι αληθής σταθερά αλλά εξαρτάται από την θερμοκρασία της αντίδρασης που πειραματικά θα πρέπει να επιτευχθεί. Για παράδειγμα, η τιμή της σταθεράς για την γενική στοιχειώδης αντίδραση όπως δίδεται από την εξίσωση (4.3) μπορεί να καθοριστεί χρησιμοποιώντας ένα αρχικό σχεδιάγραμμα συγκέντρωσης vs χρόνου στην οποία η αρχική θερμοκρασία της αντίδρασης και οι αρχικές μοριακές συγκεντρώσεις $[A]_0$ και $[B]_0$ να είναι γνωστές. Η τιμή της αρχικής αντίδρασης τότε ισούται με :

$$R_A = \frac{\Delta [A]}{\Delta t} \Big|_{t=0} \quad (4.33)$$

και

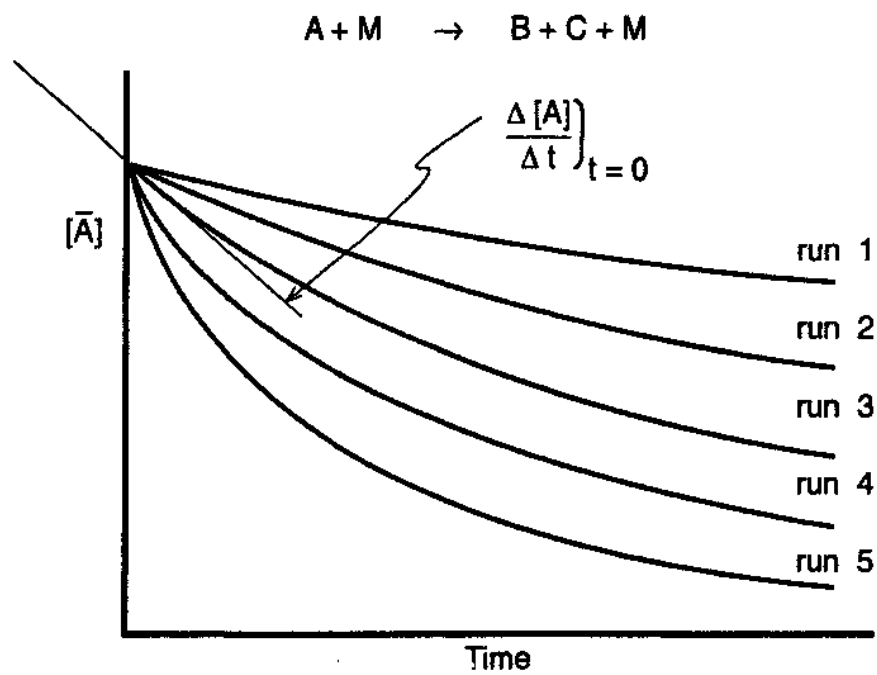
$$R_A = k [A]_0^a [B]_0^b \quad (4.34)$$



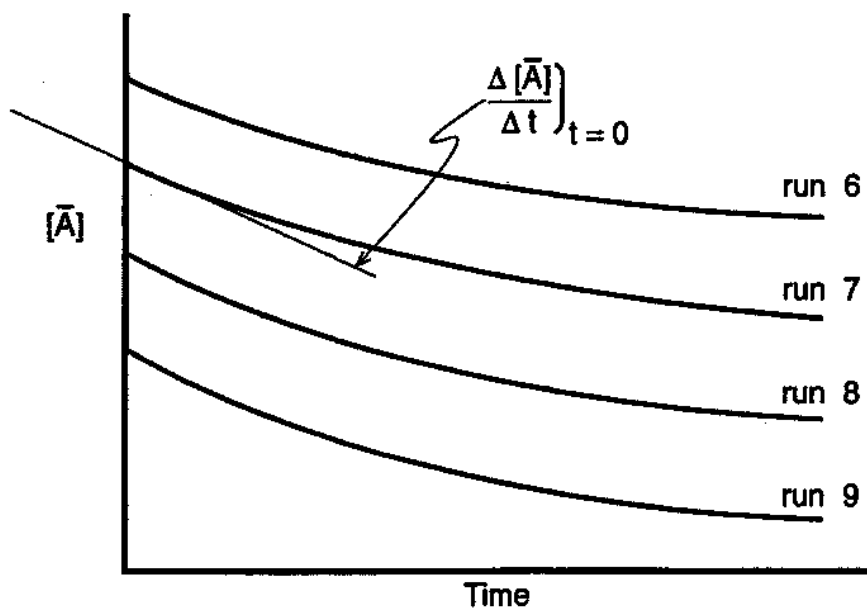
Σχήμα 4.6 Σχηματική ενεργειακή αντίδραση για στοιχειώδη αντίδραση

Συγκρίνοντας τις προηγούμενες εξισώσεις και επιλύοντας το θέμα της τιμής της σταθεράς k καταφαίνεται πως:

$$k = \frac{1}{[A]_0 [B]_0} \left(\frac{\Delta [A]}{\Delta t} \right)_{t=0} \quad (4.35)$$



(a)



(b)

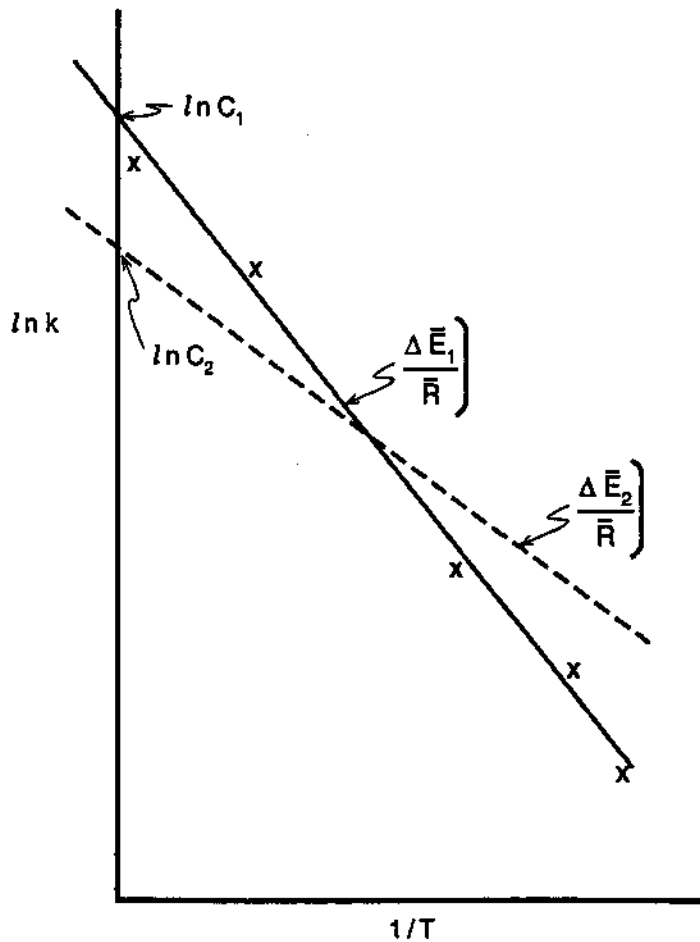
Σχήμα 4.7 Συγκέντρωση vs χρόνος: (α) σταθερή αρχική συγκέντρωση, μεταβλητές αρχικές θερμοκρασίες, (β) σταθερή αρχική θερμοκρασία, μεταβλητές αρχικές συγκεντρώσεις

	Reaction	A cm ³ /molecule·sec	n	E _a kcal	RMSD*
1	O + CO ₂ → CO + O ₂	5.06 × 10 ⁻¹²	0.85	51.52	0.54
2	O + CO + M → CO ₂ + M	2.63 × 10 ⁻³³	-0.59	3.88	1.16
3	O + H + M → OH + M	4.36 × 10 ⁻³²	-1	0	0
4	O + H ₂ → H + OH	1.74 × 10 ⁻¹³	2.95	5.89	0.37
5	O + NO → N + O ₂	4.35 × 10 ⁻¹³	1.51	38.54	1.36
6	O + NO ₂ → NO + O ₂	5.55 × 10 ⁻¹²	0.12	-0.328	0.05
7	O + N ₂ → NO + N	4.34 × 10 ⁻¹²	1.33	70.30	0.45
8	O + N ₂ O → O ₂ + N ₂	3.73 × 10 ⁻¹¹	0.15	23.26	1.06
9	O + O + M → O ₂ + M	1.95 × 10 ⁻³⁵	0.79	-2.3	0.69
10	OH + H + M → H ₂ O + M	2.03 × 10 ⁻³⁰	-2.09	0.73	1.65
11	OH + H ₂ → H ₂ O + H	2.46 × 10 ⁻¹²	1.43	3.51	0.27
12	OH + N → NO + H	5.02 × 10 ⁻¹¹	-0.292	-0.0364	0.03
13	OH + OH → O + H ₂ O	1.03 × 10 ⁻¹²	1.26	-0.289	0.34
14	H + CO + M → HCO + M	1.85 × 10 ⁻³³	-0.355	1.6	0.26
15	H + CO ₂ → CO + OH	5.8 × 10 ⁻¹⁰	-0.296	27.01	0.16
16	H + H + M → H ₂ + M	3.27 × 10 ⁻³²	-10.5	-0.0721	2.11
17	H + HNO → H ₂ + NO	9.11 × 10 ⁻¹²	1.14	-0.113	0.69
18	H + NO ₂ → NO + OH	2.18 × 10 ⁻⁹	-1.47	1.69	0.13
19	H + N ₂ O → OH + N ₂	3.8 × 10 ⁻¹⁰	-0.323	16.16	0.64
20	H + O ₂ → O + OH	2.91 × 10 ⁻¹⁰	-0.0903	16.11	0.43
21	H + O ₂ + M → HO ₂ + M	3.26 × 10 ⁻³²	-0.802	-0.0371	0.57
22	CO + NO ₂ → NO + CO ₂	1.61 × 10 ⁻¹⁰	-0.0584	33.83	0.08
23	CO + OH → CO ₂ + H	7.55 × 10 ⁻¹⁴	1.16	-0.441	0.24
24	CO + O ₂ → CO ₂ + O	6.66 × 10 ⁻¹¹	-0.983	49.61	1.28

*RMSD = Root mean square deviation of fitted expressions from fitting data. T_{ref} = 298K

Refer to the NIST reference and the discussion in the text for more information on how these values were derived

Πίνακας 4.4 Προσαρμοσμένες Σταθερές τιμές στοιχειακών αντιδράσεων C/H/N/O,
 $k = A(T / T_{ref})^n \exp(-E_a / RT)$



Σχήμα 4.8: Σταθερά στοιχειώδους αντίδραση Arrhenius vs θερμοκρασία (σχηματικό διάγραμμα)

Στο σχήμα 4.7 φαίνεται μια αρχική ανάλυση η οποία χρησιμοποιείται για τον καθορισμό του αποτελέσματος διαφορετικής συγκέντρωσης και αντίδρασης σε ότι αφορά την σταθερά k για μία γενική στοιχειώδη αντίδραση. Πειραματικά καθορισμένες τιμές σταθεράς όπως αυτές που βρέθηκαν κατά την

Εξίσωση $k = \frac{1}{[A]_0 [B]_0} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \Big|_{t=0}$ και που αναπαρίστανται με την ευθεία γραμμή.

Η ενεργοποιημένη ενέργεια είναι αυτή που αναπαρίστανται με την διακοπτόμενη συνιστώσα. Ο πίνακας 4.4 είναι διαφορές μορφές στοιχειωδών αντιδράσεων Arrhenius. Οι μορφές των διαφόρων αντιδράσεων σε αέρια μορφή των C/H/N/O και οι σταθερές τιμές τους είναι αποτέλεσμα των ελάχιστων τετραγώνων που προσαρμόζονται στα υπάρχοντα δεδομένα που συλλέχθηκαν από τον συγγραφέα

όπως αυτά βρέθηκαν στην Βάση Δεδομένων NIST. Η προσαρμογή των ελάχιστων τετραγώνων έφινε χρησιμοποιώντας στοιχεία από το NIST. Αυτή η τεχνική έπεται από προσεκτική επιλογή και προσαρμογή επιτρέπει στην τιμή της σταθεράς σε σχέση με την θερμοκρασία να παρουσιάζεται από μία μοναδική σχέση. Κατά αυτόν τον τρόπο η μορφή καύσης ενός δεδομένου καυσίμου όπως προκύπτει είναι:

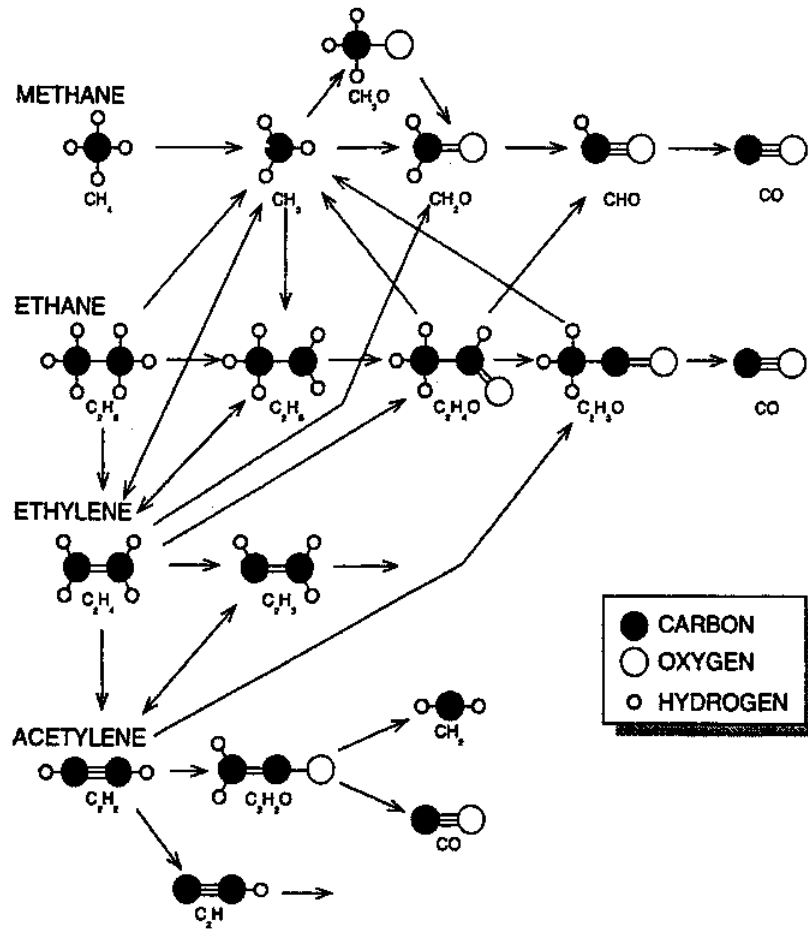
$$\frac{d[fuel]}{dt} = -[fuel]^a [oxidant]^b \quad (4.36)$$

Η παραπάνω εξίσωση, αποτελεί εμπειρική έκφραση βασισμένη σε προσαρμοσμένα πειραματικά δεδομένα και όχι σε αναλύσεις στοιχειωδών αντιδράσεων.

4.4 ΠΟΛΥΠΛΟΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

Η χημική κινητική στην αέρια φάση που σχετίζεται με τον λειτουργικό μηχανισμό καύσης ο οποίος είναι ένας συνδυασμός της πολυπλοκότητας των παράλληλα δρώντων στοιχειωδών μοριακών αντιδράσεων που σχετίζονται με την διαδικασία μετατροπής ενέργειας και τους ετερογενείς δεσμούς μέσα στους οποίους τα χημικά γεγονότα περιορίζονται. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναπτυχθούν θέματα που σχετίζονται με την δυναμική βασικών στοιχείων της διαδικασίας της καύσης. Στις επόμενες σελίδες θα συζητήσουμε για διμοριακές αφηρημένες έννοιες, συνδυασμούς, διακλαδώσεις, διασπάσεις, κινητικά γεγονότα σημαντικά στη αέρια φάση οξειδωσης υψηλής θερμοκρασίας.

Η ομοιογενής καύση στην αέρια φάση συμπεριλαμβάνει πληθώρα διαφορετικών στοιχειωδών αντιδράσεων που 1)ξεκινούν την κινητική διαδικασία 2) παράγουν μικρής διάρκειας ζωής αντιδρώντων ριζών που διαδίδονται σε όλο τον μηχανισμό και 3)σταματούν την κινητική διαδικασία με το να σχηματίζουν σταθερά προϊόντα καύσης βλ. σχήμα 4.9. Πολλές από αυτές τις μεμονωμένες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, ενώ άλλες που ονομάζονται *αλυσιδωτές αντιδράσεις* διαδέχονται η μία την άλλη. Τα μικρής ζωής αντιδρώντα στοιχεία που πολλαπλασιάζουν αυτές της αντιδράσεις αλληλεπίδρασης αναφέρονται κοινώς ως *φορείς της χημικής αλυσίδας*.



Σχήμα 4.9: Μορφές πολύπλοκης στοιχειώδους αντίδρασης C/H/O.

Η χημεία υψηλής θερμοκρασίας οξείδωσης σε ομοιογενή μείγματα αέριου καυσίμου αρχίζει με στοιχειώδεις αντιδράσεις πυρόλυσης καυσίμου. Η παρακάτω εξίσωση είναι παράδειγμα ενδόθερμης διμοριακής διάσπασης μεθανίου όπου παράγονται ένα άτομο υδρογόνου και μια ρίζα μεθυλίου CH_3



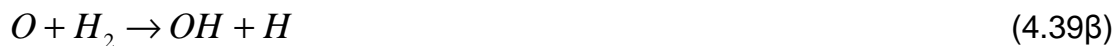
Περίοδος αδράνειας μπορεί να προκύψει στα αρχικά στάδια της διάσπασης του καυσίμου κατά την διάρκεια σημαντικών συγκεντρώσεων ενεργών ριζών απαραίτητων για την συνέχιση της διαδικασίας της καύσης.

Οι παρακάτω εξισώσεις είναι παραδείγματα διαμοριακών αντιδράσεων αφαίρεσης που καθυστερούν της κινητική διαδικασία και απαιτούν ρίζες όπως H και O άτομα και ή OH ρίζες ώστε να προκύψει:



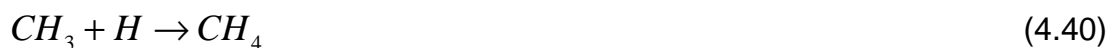
Η αντίδραση όπως παρουσιάστηκε από την προηγούμενη εξίσωση δείχνει ένα άτομο υδρογόνου να αποσπάται από την σύγκρουση ενός μορίου μεθανίου με ένα άτομο υδρογόνου ώστε να παράγουν διατομικά υδρογόνα και μία ρίζα μεθυλίου. Στην προηγούμενη εξίσωση ένα άτομο υδρογόνου αποσπάται από την σύγκρουση μίας ρίζας υδροξυλίου με ένα μόριο μεθανίου για να παράγει νερό και ρίζα μεθυλίου. Οι ενέργειες ενεργοποίησης αντιδράσεων αφαίρεσης, γενικά, δεν είναι τόσο μεγάλες όσο αυτές που σχετίζονται με αντιδράσεις διαμοριακών διασπάσεων.

Οι παρακάτω εξισώσεις είναι παραδείγματα αντιδράσεων διακλάδωσης που παράγουν περισσότερες ενεργές ρίζες από αυτές που καταναλώνουν.



Στην παραπάνω εξίσωση ένα άτομο οξυγόνου και μία ρίζα υδροξυλίου παράγονται από την σύγκρουση ενός ατόμου υδρογόνου με ένα μόριο οξυγόνου, όπου ένα άτομο υδρογόνου και μια ρίζα υδροξυλίου παράγονται από την σύγκρουση ενός ατόμου οξυγόνου με ένα μόριο υδρογόνου βλ. εξίσωση(4.39β). Οι αντιδράσεις διακλαδώσεις είναι οι κορυφαίες αντιδράσεις που ελέγχουν κατά κύριο λόγο την συνολική τιμή μια διαδικασίας οξείδωσης.

Η εξίσωση (4.40) είναι ένα παράδειγμα αντίδρασης σύνδεσης, μία αντίδραση διαμοριακού ανασυνδυασμού ρίζας που σχηματίζει σταθερά στοιχεία ενώ η εξίσωση (4.41) είναι ένα παράδειγμα τριμοριακής αντίδρασης σύνδεσης.



Από την στιγμή που η πιθανότητα τριμοριακής σύγκρουσης είναι μικρότερη από μια διαμοριακή σύγκρουση αυτού του τύπου οι αντιδράσεις θα έχουν μικρότερες τιμές αντίδρασης αλλά αποτελούν σημαντικότερους μηχανισμούς για αντιδράσεις ανασυνδυασμού ρίζας υψηλής θερμοκρασίας.

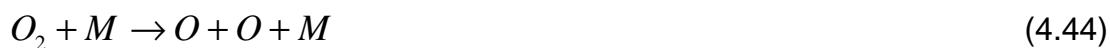
Τα χαρακτηριστικά που αναπηδούν από την από την φάση αέριας καύσης υδρογονάνθρακα-αέρα πχ, αρχή, διακλάδωση και τελική φάση μπορεί να αποδοθεί με την λιγότερη πολύπλοκη αλλά καλά μελετημένη αντίδραση:



Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η αέριας φάσης πυρόλυση των μορίων του υδρογόνου θα γίνει σημαντική ή :



Ο υψηλής θερμοκρασίας ενδοθερμικός διαχωρισμός των μορίων οξυγόνου θα παράγει άτομα οξυγόνου όπως προκύπτει από την εξίσωση (4.26).



Η κινητική που σχετίζεται με τα αρχικά στάδια της διαδικασίας της οξειδωσης και το διάστημα καθυστέρησης της εισαγωγής είναι λειτουργία των αρχικών αντιδρώντων συγκεντρώσεων, θερμοκρασίας και πίεσης αλλά δεν είναι ελεγχόμενα δια μέσου κάποιας τιμής όλου του κινητικού μηχανισμού.

Οι εξισώσεις (4.45α) και (4.45β) είναι αντιδράσεις διακλαδωτικής αλυσίδας, οι οποίες είναι υπεύθυνες της ταχείας διάδοσης του μηχανισμού αντίδρασης $H_2 - O_2$. Αυτές οι αντιδράσεις συχνά αναφέρονται ως αυτοκαταλυτικές διότι δημιουργούν περισσότερα στοιχεία ενδιάμεσων ριζών από ότι καταναλώνουν, κατά αυτόν τον τρόπο αυτό-επιταχύνουν την διαδικασία αντίδρασης.



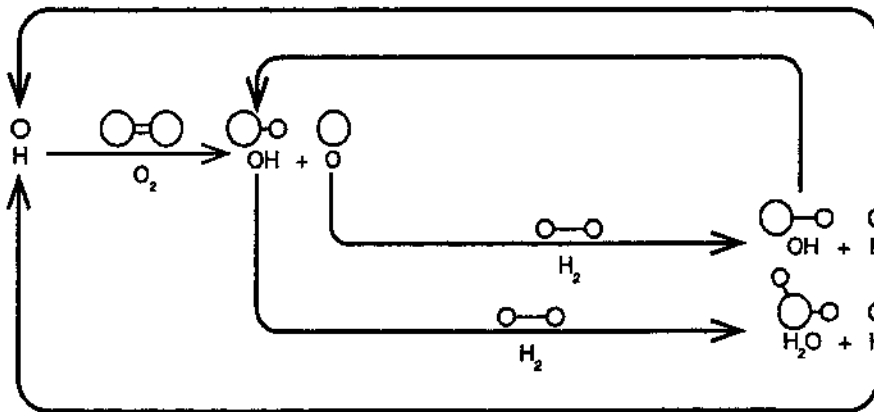
Οι εξισώσεις (4.46α) και (4.46β) είναι αντιδράσεις διάδοσης που έχουν σαν αποτέλεσμα την διαμόρφωση σταθερών προϊόντων καύσης αλλά απαιτούν την παρουσία ενός ενδιάμεσου στοιχείου ρίζας έτσι ώστε να προκύψει.



Το σχήμα 4.10 απεικονίζει τις δυναμικές της διαδικασίας καύσης $H_2 - O_2$, ενώ ο πίνακας 4.5 απεικονίζει τον μηχανισμό καύσης της $H_2 - O_2$ σύμφωνα με το αξίωμα του Hinshelwood.

Από έρευνες, δύο τύποι ιδανικών καύσεων προβλέπεται ότι θα μπορούσαν να πολλαπλασιαστούν δια μέσου ενός ομοιογενούς μίγματος καύσης: έκρηξης ή υψηλής πίεσης υπερηχητικών αντιδράσεων και φλόγας, ή χαμηλής πίεσης υπόηχητικών αντιδράσεων. Ο κινητικός μηχανισμός $H_2 - O_2$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την καλύτερη κατανόηση της φυσικής διαφοράς μεταξύ διάδοσης κυμάτων φλόγας και έκρηξης. Το σχήμα 4.11 απεικονίζει μια θερμική έκρηξη για το σύστημα υδρογόνου-οξυγόνου. Για τα μίγματα $H_2 - O_2$ κάτω των $400^{\circ}C$ δεν προκύπτει καμία γρήγορη ομοιογενής αντίδραση χωρίς εξωτερική ενέργεια. Με αυτό τον τρόπο λαμβάνουν χώρα αργές ανομοιογενείς αντιδράσεις και η τιμή της συνολικής αντίδρασης είναι λειτουργία του υλικού και της αναλογίας του όγκου της επιφάνειας στην περιοχή της αντίδρασης. Για $H_2 - O_2$ άνω των $600^{\circ}C$ εμφανίζονται αυθόρμητα θερμικές αντιδράσεις από την στιγμή που η αλυσιδωτή διακλάδωση αυτοκαταλυτικών αντιδράσεων οδηγεί την καύση με ταχείς ρυθμούς σε μια κατάσταση παρόμοια με την πυρηνική έκρηξη. Μεταξύ των θερμοκρασιών $400^{\circ} - 600^{\circ}C$ μπορεί να παρατηρηθεί μια διαφορετική χημεία. Ας λάβουμε υπόψη την σταθερή γραμμή της θερμοκρασίας όπως στο σχήμα 4.11. Αυξάνοντας την πίεση πχ, συγκρούσεις, θα αυξηθεί και η συνολική τιμή της καύσης, αλλά κάτω από το όριο της πρώτης αντίδρασης, ενώ η απώλεια θερμότητας στα τοιχώματα ελέγχει την διαδικασία και η ριζική μείωση τη θερμοκρασίας στα τοιχώματα με ανασυνδυασμό κυριαρχεί. Επιπλέον, αυξήσεις στην πίεση με σταθερή θερμοκρασία αυξάνει τον αριθμό των συγκρούσεων των αερίων και η τιμή της ενέργειας που απελευθερώνεται από την αντίδραση στην αέρια φάση γίνεται μεγαλύτερη από την τιμή απώλειας της ενέργειας στα τοιχώματα. Αυξανόμενοι

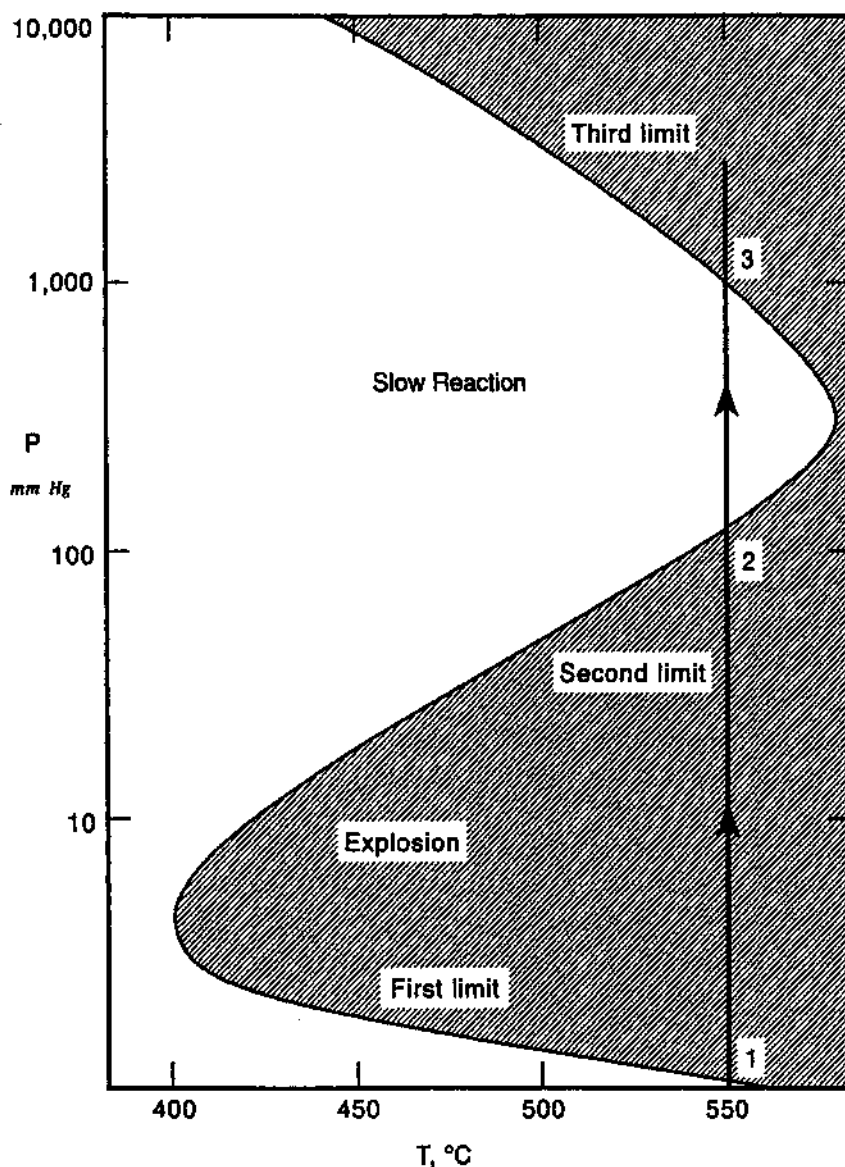
ριζικοί σχηματισμοί πάνω από το όριο της πρώτης έκρηξης έπειτα προκαλεί αυτοκαταλυτική έκρηξη. Επιπλέον αυξήσεις στην πίεση μπορεί να προκαλέσει αντιδράσεις ριζικού της αέριας φάσης ανασυνδυασμού ώστε να μειώσει την θερμοκρασία στο όριο της δεύτερης έκρηξης. Πάνω από το όριο της τρίτης έκρηξης επιπλέον τριμοριακές αντιδράσεις μπορούν να προκαλέσουν πάλι την έκρηξη της αντίδρασης.



Σχήμα 4.10: Μηχανισμός $H_2 - O_2$ αντίδρασης.

Πίνακας 4.5: Μηχανισμός αντίδρασης $H_2 - O_2$

H/O Chain Branching Reactions		
$H_2 + \text{wall}$	\rightarrow	$WH + H$
	1	
$H + O_2$	\rightarrow	$HO + O$
	2	
$O + H_2$	\rightarrow	$HO + H$
	3	
$HO + H_2$	\rightleftharpoons	$HOH + H$
	4	
	5	
$H + O_2 + M$	\rightarrow	$HO_2 + M$
	6	
$H + \text{wall}$	\rightarrow	stable species
	7	
$HO_2 + \text{wall}$	\rightarrow	stable species
	8	
$HO + \text{wall}$	\rightarrow	stable species
	9	
$HO_2 + H_2$	\rightarrow	$H_2O + OH$
	10	
$OH + H_2$	\rightarrow	$H_2O + H$
	11	
$O + H_2O$	\rightleftharpoons	$OH + OH$
	12	



Σχήμα 4.11: Όρια θερμικής έκρηξης υδρογόνου-οξυγόνου.

Κινητικοί μηχανισμοί όμοιοι με αυτούς που αναφέρθηκαν προηγουμένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιβράδυνση φλόγας του καυσίμου, την εκπομπή και άλλα είδη θερμοχημικής οξειδωσης υψηλής θερμοκρασίας. Διεξοδικοί κινητικοί μηχανισμοί δημιουργούνται για μερικές μόνο απλές αντιδράσεις καύσης. Οι περισσότερες προσπάθειες που γίνονται σήμερα σε αυτόν τον τομέα της χημείας

κατευθύνονται στην καλύτερη κατανόηση της εκτέλεσης και εκπομπής των εσωτερικών και εξωτερικών συστημάτων καύσης.

4.5 ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΔΕΣΜΟΥ ΑΖΩΤΟΥ-ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Μεγάλη προσοχή έχει δοθεί στην διασύνδεση μηχανής-καυσίμου και στην παραγωγή ρύπων συμπεριλαμβανομένης και της ελαχιστοποίησης των περιβαλλοντικών εκπομπών αζώτου-οξυγόνου. Ο δεσμός άζωτο-οξυγόνο περιέχει στοιχεία όπως νιτρώδες οξείδιο, νιτρικό οξείδιο, τριοξείδιο του αζώτου, διοξείδιο του αζώτου και πεντοξείδιο του αζώτου. Τα δύο πιο σημαντικά τοξικά στοιχεία που σχετίζονται με την καύση είναι το νιτρικό οξείδιο και το διοξείδιο του αζώτου, τα οποία αποτελούν σήμερα θέμα εκτενούς κανονισμού. Το διοξείδιο του αζώτου είναι το πιο επιβλαβές για την ανθρώπινη υγεία, προκαλώντας πολλές αρνητικές επιπτώσεις σε ότι αφορά στο αναπνευστικό. Ο υψηλής θερμοκρασίας σχηματισμός αυτών των στοιχείων που εμπεριέχονται στο δεσμό άζωτο-οξυγόνο σε αντιδρώντα περιβάλλοντα απαιτεί ιδιαίτερη κατανόηση της θερμοχημικής τους, αλλά πιο σημαντική είναι η γνώση της χημικής κινητικής του συστήματος αντίδρασης υδρογόνου-οξυγόνου.

Ένας σημαντικός αριθμός μοντέρνων διαδικασιών καύσης, συσκευών και εγκαταστάσεων δρουν σε αντιδράσεις υψηλής θερμοκρασίας και με περίσσεια αέρα. Μία μεγάλη ομάδα χημικοκινητικών αντιδράσεων υψηλής θερμοκρασίας που περιλαμβάνει άζωτο, οξυγόνο και στοιχεία που εμπεριέχουν δεσμούς άζωτου-οξυγόνου λαμβάνουν χώρα σε αυτές τις συνθήκες. Αυτές οι συγκεκριμένες αντιδράσεις είναι αυτές που ευθύνονται για τον σχηματισμό νιτρικού οξειδίου και διοξειδίου του αζώτου, συστατικά ρύπων τα οποία συχνά συνδυάζονται στην εκπομπή οξειδίων του αζώτου. Διαφορετικές πηγές αζώτου μπορούν να συνεισφέρουν στον σχηματισμό αυτών των οξειδίων του αζώτου. Η πιο εμφανής πηγή προκύπτει από την καύση του ίδιου του αέρα, ο οποίος περιέχει 3.67 moles διατομικού αζώτου για κάθε mole διατομικού οξυγόνου.

Παράλληλα με τον θερμικό σχηματισμό οξειδίων του αζώτου από την καύση του αέρα, κάτω από καθορισμένες συνθήκες, μπορούν να σχηματιστούν μέσα καύση του αέρα. Φαινόμενα όπως η χημεία του αζώτου μπορούν να προκύψουν μέσα στις φλόγες του καυσίμου πλούσιες σε άνθρακα στοιχεία ρίζας καυσίμου σε πολύπλοκες κινητικές διαδικασίες κατά την αντίδραση, για παράδειγμα



Η ταχεία κινητική ενέργεια του αζώτου ακόμα και στα αρχικά στάδια χαμηλής θερμοκρασίας καύσης, με αυτά τα ενδιάμεσα στοιχεία υδρογονανθράκων σχηματίζουν ένα νέο όρο ο οποίος είναι, χημεία καύσης του αζώτου. Καύσιμα όπως το δεν μπορούν να αποτελέσουν πηγή της καύσης του αζώτου. Η χημεία καύσης του αζώτου στις πιο πολλές περιπτώσεις είναι μόνο ένα μικρό τμήμα της παραγωγής του συνολικού αριθμού των διοξειδίων του αζώτου, που όμως αποτελεί ένα σημαντικό συστατικό σε οποιαδήποτε προσπάθεια ελέγχου για τον μικρότερο αριθμό εκπομπής διοξειδίων του αζώτου σε οποιαδήποτε συσκευή καύσης.

Εκτός από το ατμοσφαιρικό και το άζωτο καύσης, ένα τμήμα διοξειδίων του αζώτου μπορεί να προκύψει από την καύση καυσίμων που περιέχουν σημαντική ποσότητα αζώτου στην δομή τους, πχ, καύσιμο δεσμευμένο από άζωτο. Από μια ματιά στον πίνακα 4.2 τα N=N ενέργεια μοριακού δεσμού αζώτου είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια του μοριακού δεσμού C-N. Έτσι καθώς φαίνεται το οξυγόνο αντιδρά κατά προτίμηση με τους ασθενέστερους δεσμούς που βρίσκονται σε οργανικές ενώσεις. Καύσιμα πρωταρχικής σημασίας που αναγνωρίζονται σαν συντελεστές είναι το βαρύ πετρέλαιο και ο άνθρακας. Από την στιγμή που το φυσικό αέριο είναι ελεύθερο από ενώσεις αζώτου δεν αποτελεί καύσιμο δεσμευμένο από άζωτο. Οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου στα αέρια καύσης είναι επιστημονικά ταξινομημένα ως θερμικά, καύσης και οξείδια αζώτου καύσης.

Μια υπέρτατη θεωρία θερμικών πηγών ατμοσφαιρικών οξειδίων αζώτου θα μπορούσε να βασίζεται απλά και μόνο στις αλλαγές της ισορροπίας στις συγκεντρώσεις του δεσμού αζώτου και οξυγόνου εξαιτίας της θερμοκρασίας. Η αντίδραση της ισορροπίας για ένα ατμοσφαιρικό σχηματισμό ατόμου μονοατομικού αζώτου(ή οξυγόνου) από μόρια αζώτου (ή οξυγόνου) μπορεί να αποδοθεί ως:



και



Ας λάβουμε υπόψη ένα γραμμομόριο από N_2 ή O_2 . Σε αυξημένες θερμοκρασίες ένα γραμμομόριο N_2 θα διασπάσει την ισορροπία σε \bar{X}_N γραμμομόρια και τα \bar{X}_{N_2} γραμμομόρια σε N_2 . Ομοίως γραμμομόριο O_2 θα διασπάσει την ισορροπία σε \bar{X}_o γραμμομόρια του O και τα \bar{X}_{o_2} σε O_2 . Οι σταθερές της ισορροπίας σε μία ατμόσφαιρα όπου $P = P_0$ μπορούν κατά αυτόν τον τρόπο να εκφραστούν σε γραμμομοριακά κλάσματα όπως:

$$K_{P,N} = \frac{(P/P_0)_N}{(P/P_0)_{N_2}^{0.5}} = \frac{(\bar{x}_N P_0 / P_0)}{(\bar{x}_{N_2} P_0 / P_0)^{0.5}} = \frac{\bar{x}_N}{\bar{x}_{N_2}^{0.5}} \quad (4.50)$$

και

$$K_{P,O} = \frac{(P/P_0)_O}{(P/P_0)_{O_2}^{0.5}} = \frac{(\bar{x}_O P_0 / P_0)}{(\bar{x}_{O_2} P_0 / P_0)^{0.5}} = \frac{\bar{x}_O}{\bar{x}_{O_2}^{0.5}} \quad (4.51)$$

Όταν ισορροπούν τα N και N_2 γραμμομοριακά κλάσματα προστίθενται στη μονάδα ή:

$$y = \bar{x}_N, 1 - y = \bar{x}_{N_2}$$

$$K_P = \frac{y}{(1-y)^{0.5}}$$

$$K_P^2 = \frac{y^2}{1-y}$$

$$y^2 + K_P^2 y - K_P^2 = 0$$

$$y = \frac{-K_P^2 \pm \frac{1}{2} \sqrt{(K_P^2)^2 + 4K_P^2}}{2}$$

Λύνοντας ως προς y έχουμε:

$$y = \frac{-K_P^2}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(K_P^2)^2 + 4K_P^2} \quad (4.52)$$

Η σταθερά της ισορροπίας για μονοατομικά άτομα άζωτου ή άτομα οξυγόνου από μόρια διατομικού άζωτου ή οξυγόνου αντίστοιχα, μπορεί να καθοριστεί χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της JANAF. Οι τιμές της JANAF K_p για τον σχηματισμό ατόμων αζώτου και οξυγόνου σαν αποτέλεσμα της θερμοκρασίας από 2.000-3.000K φαίνονται στον πίνακα 4.6. Χρησιμοποιώντας αυτές τις τιμές, ο διαχωρισμός ενός γραμμομορίου από N_2 ή O_2 μπορεί να καθοριστεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση (4.52) σαν λειτουργία της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης υπάρχουν στον πίνακα 4.6.

Πίνακας 4.6: Διαχωρισμός ενός γραμμομορίου από Οξυγόνο ή Άζωτο.

T, K	2,000	2,200	2,400	2,600	2,800	3,000
$\log K_{p,O}$	-3.178	-2.571	-2.065	-1.636	-1.268	-0.949
K_p	6.637E-04	2.685E-03	8.610E-03	2.312E-02	5.400E-02	1.125E-01
\bar{x}_O	6.350E-04	2.682E-03	8.573E-03	2.285E-02	5.252E-02	1.063E-01
\bar{x}_{O_2}	9.993E-01	9.973E-01	9.914E-01	9.771E-01	9.475E-01	8.937E-01
$\log K_{p,N}$	-9.046	-7.905	-6.954	-6.149	-5.457	-4.858
K_p	8.995E-10	1.245E-08	1.112E-07	7.096E-07	3.491E-06	1.387E-05
\bar{x}_N	8.995E-10	1.245E-08	1.112E-07	7.096E-07	3.491E-06	1.387E-05
\bar{x}_{N_2}	1	9.999E-01	9.999E-01	9.999E-01	9.999E-01	9.999E-01

Ας παρατηρηθεί ότι το γραμμομοριακό κλάσμα ενός ατόμου οξυγόνου που σχηματίζεται σε θερμοκρασία πάνω από 2.000-3.000K είναι πάρα πολύ μικρο, αλλά αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ οι τιμές για μεμονωμένα άτομα αζώτου, αυξάνονται, είναι απειροελάχιστες. Οι θερμικές διασπάσεις διατομικού αζώτου δεν φαίνεται να είναι η πηγή μοριακού άζωτου για τον σχηματισμό νιτρικού οξειδίου.

Οι συγκεντρώσεις υψηλής θερμοκρασίας NO και NO_2 στην διαδικασία της καύσης δεν μπορούν να βασιστούν προβλέψεις και αναλύσεις ισορροπίας. Η δίοδος για τον σχηματισμό νιτρικών οξειδίων από το άζωτο είναι η κινητική. Το γενικά αποδεκτά κινητικά μοντέλο αντίδρασης αζώτου με οξυγόνο λαμβάνει χώρα με τον παρακάτω μηχανισμό ελεύθερης ριζικής αλυσιδωτής αντίδρασης όπως προτάθηκε από τον

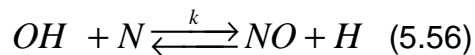
γύρω στα 1946. Η διάσπαση του διατομικού οξυγόνου δεν είναι πηγή μοριακού αζώτου. Το ατομικό άζωτο σχηματίζεται με τον μηχανισμό ελεύθερης ριζικής αλυσιδωτής αντίδρασης του Zeldovitch. Η διάσπαση του διατομικού οξυγόνου από την άλλη, είναι πηγή μονοατομικού οξυγόνου με τον μηχανισμό. Τα άτομα του οξυγόνου σχηματίζονται πρώτα δια μέσου στοιχειακών αντιδράσεων:



Ο μηχανισμός ελεύθερης ριζικής αλυσιδωτής αντίδρασης του αποτελείται από:



Και καύσιμα πλούσια σε φλόγες, η παρακάτω αντίδραση εισάγεται στο μοντέλο:



Το γενικό ποσοστό εξίσωσης για το σχηματισμό NO δια μέσου των αντιδράσεων (4.54) και (4.55) σε σχέση με την γενική θεωρία των πολύπλοκων μηχανισμών χημικής κινητικής όπως παρουσιάζονται στην ενότητα 4.4 δίδεται ως εξής:

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_1[O][N_2] - k_{-1}[N][O] + k_2[N][O_2] - k_{-2}[O][NO] \quad (4.57)$$

Πίνακας 4.7: Τιμές στοιχειακής σταθεράς Νιτρικού οξειδίου κατά τον Zeldovitch

$$k_1 = 1.8 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-76,241}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{gmole}\cdot\text{sec}$$

$$k_{-1} = 3.8 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-844}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{gmole}\cdot\text{sec}$$

$$k_2 = 1.8 \times 10^{10} T \exp\left(\frac{-9,299}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{gmole}\cdot\text{sec}$$

$$k_{-2} = 3.8 \times 10^9 T \exp\left(\frac{-41,370}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{gmole}\cdot\text{sec}$$

$$k_3 = 7.1 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-894}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{gmole}\cdot\text{sec}$$

$$k_{-3} = 1.7 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-48,800}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{gmole}\cdot\text{sec}$$

Ο πίνακας 4.7 μας δίνει τις τιμές στοιχειακών σταθερών για την κινητική της NO. Ας σημειωθεί, ως διευκρίνιση πως η και η k_{-1} είναι οι τιμές των σταθερών των πριν και μετά αντίστοιχα για την Εξίσωση (4.54). Μία έρευνα στις μετέπειτα τιμές της k_1 για την αντίδραση(4.54) και των προηγούμενων σταθερών τιμών k_{-2} για την αντίδραση (4.55) φανερώνει πως έχουν τεράστια ενέργεια ενεργοποίησης η οποία καταλήγει στον σχηματισμό NO τιμών με μεγάλη θερμική εξάρτηση.

Η γενική τιμή της εξίσωσης για τον σχηματισμό N δια μέσου αντιδράσεων (4.54) και (4.55) δίδεται ως εξής:

$$\frac{d[N]}{dt} = k_1 [O][N_2] - k_{-1} [N][NO] + k_{-2} [NO][O] - k_2 [N][O_2] \quad (4.58)$$

Η συγκέντρωση N ατόμων φαίνεται να είναι μικρή σε σύγκριση με άλλα στοιχεία αντίδρασης στη χημεία οξυγόνου-αζώτου και δεν αλλάζει σημαντικά με τον χρόνο. Συνήθως υπάρχει η προϋπόθεση πως υπάρχει μια σταθερά συγκέντρωση N ατόμων. Αυτή είναι μία συνήθης διαδικασία όταν ένα στοιχείο παρουσιάζεται σε πολύ μικρές ποσότητες σε σχέση με άλλα μεγαλύτερα στοιχεία. Τα άτομα N σε κανονικές διαδικασίες καύσης πραγματοποιούν την δεύτερη απαίτηση ειδικά εάν $\Phi \leq 1.2$. Χρησιμοποιώντας αυτήν την σταθερή προσέγγιση για $d[N]/dt=0$ τότε

$$[N]_{ss} = \frac{k_1[O][N_2] + k_{-2}[NO][O]}{k_{-1}[NO] + k_2[O_2]} \quad (4.59)$$

Εφαρμόζοντας την σταθερά τιμή $[N]_{ss}$ από την Εξίσωση (4.59) στην Εξίσωση (4.57) έπειτα από επεξεργασία προκύπτουν τα εξής:

$$\frac{2[NO]_e k_n}{[O_2]^{0.5}} = \frac{1 - \exp(-at)}{1 + \exp(-at)} dt \frac{\{ 2k_1 K_{P,O} / K_{P,NO}^2 (\bar{RT})^{0.5} \} (NO)_e^2 - [NO]^2}{1 + / ()}$$

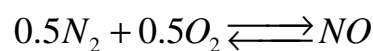
$$\frac{k_{-1}[NO]}{k_2[O_2]} \square 1H_2 - O_2$$

$$\frac{d}{dt} = \frac{2k_1 - 2k_{-1} \{ [O] / ([N_2][]) \}}{1 + k_{-1} [] / (k_2 [O_2])}$$

$$K_{P,O} = \frac{(P/P_0)_O}{(P/P_0)_{O_2}^{0.5}} = \frac{([O]\bar{RT})}{([O_2]^{0.5})} = \frac{([O][\bar{RT}])}{([O_2]^{0.5})}$$



Η σταθερά ισορροπίας $K_{P,NO}$ για τον σχηματισμό νιτρικών οξειδίων, NO, αναγράφεται με βάση το διατομικό οξυγόνο και διατομικό άζωτο ως:



$$K_{P,NO} = \frac{(P/P_0)_{NO}}{(P/P_0)_{N_2}^{1/2} (P/P_0)_{O_2}^{1/2}} = \frac{(\bar{x}_{NO})}{(\bar{x}_{N_2})^{1/2} (\bar{x}_{O_2})^{1/2}} \quad (4.61)$$

Αν έχουμε ιδανική συμπεριφορά αερίου θα μπορούσαμε να εκφράσουμε τις μοριακές συγκεντρώσεις των στοιχείων $[C]$ με όρους της μερικής πίεσης και της απόλυτης πίεσης ως:

$$P_i V = N_i \bar{RT} \quad (1.20)$$

ή

$$\frac{N_i}{V} = [C] = \frac{P_i}{RT} \quad (4.62)$$

Χρησιμοποιώντας της εξίσωση 4.62 για συγκεντρώσεις μερικής πίεσης στην εξίσωση 4.61 προκύπτει μία για την σταθερά $K_{P,NO}$ ότι:

$$K_{P,NO} = \frac{[NO]}{[N_2]^{1/2} [O_2]^{1/2}} \quad (4.63)$$

Οι εμπρόσθιες και αντίστροφες τιμές του μηχανισμού αντίδρασης ελεύθερων ριζικών αλυσίδων σε ισορροπία θα είναι ίση με:

$$k_1 [O][N_2] = k_{-1} [NO][N] \quad (4.64)$$

και

$$k_2 [O_2][N] = k_{-2} [O][NO] \quad (4.65)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 4.64 και 4.65 προκύπτει η παρακάτω εξίσωση η οποία φαίνεται να είναι παρεμφερής με την εξίσωση 4.63 $K_{P,NO}$ την σταθερά ισορροπίας JANAF για το νιτρικό οξύ, NO:

$$\frac{(k_1 / k_{-1})}{(k_{-2} / K_2)} = \frac{([NO])([NO])}{([N_2][O])([N][O_2])} = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = K_{P,NO}^2 \quad (4.66)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (4.66) στην εξίσωση (4.63) μας επιτρέπει να πάρουμε την εξής τιμή για τον σχηματισμό θερμικής NO:

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{2k_1[O][N_2] \left\{ 1 - \frac{([NO])^2}{(K_{P,NO}^2 [N_2][O_2])} \right\}}{1 + k_{-1}[NO] / (k_2[O_2])} \quad (4.67)$$

Η εξίσωση 4.67 μας δίνει ένα αποτέλεσμα που χρησιμοποιείται συχνά για τον καθορισμό του σχηματισμού του νιτρικού οξέος από ατμοσφαιρικό άζωτο στην διάρκεια καύσης. Για τον καθορισμό του νιτρικού οξέος που σχηματίζεται σε οποιοδήποτε χρόνο t απαιτείται και πάλι ενσωμάτωση.

Διάφορες τεχνικές επίλυσης της εξίσωσης 4.67 κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορούν να βρεθούν. Για παράδειγμα αν υποθέσουμε ότι :

$$\frac{k_{-1}[NO]}{k_2[O_2]} \ll 1 \quad \frac{k_{-1}[NO]}{k_2[O_2]} \ll 1$$

τότε ο παρανομαστής της εξίσωσης 4.67 πλησιάζει το 1 και η εξίσωση 4.67 μειώνει σε:

$$\begin{aligned} \frac{d[NO]}{dt} &= 2k_1[O][N_2] \left\{ 1 - \frac{([NO])^2}{(K_{P,NO}^2 [N_2][O_2])} \right\} \\ &= 2k_1[O][N_2] - 2k_1 \left\{ \frac{[O][NO]^2}{(K_{P,NO}^2 [N_2][O_2])} \right\} \end{aligned} \quad (4.68)$$

Εάν στα ζεστά προϊόντα αερίου η υπόθεση που γίνεται ότι O άτομα βρίσκονται σε ισορροπία με O_2 μόρια τότε μπορούν να γίνουν περισσότερες απλοποιήσεις στην εξίσωση (4.68). Ας θυμηθούμε την αντίδραση ισορροπίας μεταξύ μονοατομικού οξυγόνου και μορίων οξυγόνου.



Η σταθερά ισορροπίας JANAF για μονοατομικό οξυγόνο μπορεί να δοθεί με τον παρακάτω τρόπο:

$$K_{P,O} = \frac{(P/P_0)_O}{(P/P_0)_{O_2}^{0.5}} = \frac{([O]\bar{RT})}{([O_2]^{0.5})(\bar{RT})^{0.5}} = \frac{([O][\bar{RT}])}{([O_2]^{0.5})} \quad (4.69)$$

Λύνοντας ως προς $[O]$ στην εξίσωση 4.69 και αντικαθιστώντας στην 4.68 μας δίνει:

$$\begin{aligned} \frac{d[NO]}{dt} &= 2k_1 K_{P,O} [O_2][N_2] / (\bar{RT})^{0.5} \\ &= -2k_1 K_{P,O} \{ [O_2]^{0.5} [NO]^2 / K_{P,NO} [O_2] (\bar{RT})^{0.5} \} \end{aligned} \quad (4.70)$$

Αντικαθιστώντας την σταθερά ισορροπίας $K_{P,NO}$ εξίσωση (4.63) στην πρώτη από της δύο εξισώσεις 4.70 προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} \frac{d[NO]}{dt} &= 2k_1 K_{P,O} \{ [NO]_e^2 / K_{P,NO} [O_2]^{0.5} (\bar{RT})^{0.5} \} \\ &= 2k_1 K_{P,O} \{ [NO]^2 / K_{P,NO}^2 [O_2]^{0.5} (\bar{RT})^{0.5} \} \\ &\quad \{ 2k_1 K_{P,O} / K_{P,NO}^2 [O_2]^{0.5} (\bar{RT})^{0.5} \} ([NO]_e^2 - [NO]^2) \end{aligned} \quad (4.71)$$

Με αυτήν την απλοποίηση η σχέση της εξίσωσης (4.71) μειώνεται σε :

$$\frac{d[NO]}{[NO]_e^2 - [NO]^2} = \frac{k_n}{[O_2]^{0.5}} dt \quad (4.72)$$

$$\text{με } k_n = \{ 2k_1 K_{P,O} / K_{P,NO}^2 (\bar{RT})^{0.5} \} \quad (4.73)$$

Ενσωματώνοντας την εξίσωση (4.73) και λαμβάνοντας υπόψη μηδενική NO συγκέντρωση σε $t=0$ προκύπτει ότι

$$\frac{[NO]}{[NO]_e} = \frac{1 - \exp(-at)}{1 + \exp(-at)} \quad (4.74)$$

όπου

$$\alpha = \frac{2[NO]_e k_n}{[O_2]^{0.5}} \quad (4.75)$$

4.6 ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΦΛΟΓΑΣ

Τα συστήματα αυτοκαταλυτικής αλυσιδωτής αντίδρασης όπως είδαμε πριν από τον μηχανισμό $H_2 - O_2$ στην ενότητα 4.4 παίζει σημαντικό ρόλο στην φυσική πολλαπλών υπερηχητικών εκρήξεων ή των κυμάτων έκρηξης. Μια υπο-ηχητική αντίδραση που περνά δια μέσου ένα μείγμα αντιδρώντων αερίων θα ονομάζεται από εδώ και στο εξής φλόγα. Η φυσική της φλόγας περιγράφεται με πολλούς τρόπους συμπεριλαμβανομένων και μηχανισμών συγκεκριμένων αντιδράσεων φλόγας, δομές φλόγας και θερμοχημεία μέσα σε μία ροή αντιδρώντος υγρού. Το πιο σημαντικό είναι ότι η φλόγα που σχετίζεται με την καύση στην αέρια φάση, μπορεί να ταξινομηθεί σαν προ- αναμειγνυόμενες, π.χ φλόγες που πολλαπλασιάζονται δια μέσου ομοιογενών μειγμάτων υγρών-αερίων, η διάχυση π.χ, φλόγες που διαχωρίζουν περιοχές καθαρού καυσίμου από καθαρά οξειδωτικά μέσα.

Μια μηχανική ανάλυση της φυσικής των φλογών θα μπορέσει να βοηθήσει στην εφαρμογή του θερμοχημικού υλικού που αναφέραμε σε προηγούμενα κεφάλαια. Για παράδειγμα η συνολική θερμοκρασία των φλογών και η αντίστοιχη θερμότητα που απελευθερώνεται θα εξαρτάται, ανάμεσα σε άλλους παράγοντες, και από την και την συγκεκριμένη φάση του συγκεκριμένου καυσίμου που τελεί υπό καύση, από την συνολική πίεση του αερίου, την αντιδρούσα στοιχειομετρία καθώς και την συνολική σύνθεση του παραγόμενου αερίου. Τα ακριβή ανώτατα σημεία των θερμοκρασιών φλόγας, αντιστοιχούν στις προβλεπόμενες τάσεις που προέρχονται από αδιαβατικούς υπολογισμούς φλόγας με ανώτατες τιμές κοντά στις στοιχειομετρικές αντιδρώσες συνθήκες. Μια περιγραφή της φυσικής κατάστασης της φλόγας βασίζεται εν μέρει στο κινητικό υλικό που παρουσιάσαμε σε αυτό το κεφάλαιο. Ένας διμοριακός κινητικός μηχανισμός για την χημεία όπως προκύπτει από μια φλόγα, για παράδειγμα, προβλέπει χαρακτηριστικούς χρόνους αντίδρασης στο βαθμό της συχνότητας της διμοριακής σύγκρουσης, καθώς επίσης και χαρακτηριστικές διαστάσεις αντίδρασης, ή πάχος φλογών στο βαθμό της μοριακής μέσης ελεύθερης πορείας. Δύο παράγοντες θα αναγκάσουν μια πραγματική φλόγα να διαφέρει από το

διμοριακό κινητικό πρότυπο φλογών: εμφανίσεις των συγκρούσεων τριων σωματιδίων και της ενεργειακής απώλειας από τη φλόγα ως αποτέλεσμα της μεταφοράς θερμότητας ακτινοβολίας.

Τα θερμικά και ριζικά παραγμένα ηλεκτομαγνητικά κύμματα παράγονται με τη διάδοση των ζωνών αντίδρασης και συχνά καταλήγουν στις εκπομπές ορατών ή φωτεινών φλογών. Το προφανές χρώμα φλογών επηρεάζεται έντονα από τις θερμοχημικές ιδιότητες όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η γενική αναλογία ατόμων άνθρακα-υδρογόνου, και ο τύπος των ενδιάμεσων ριζών που παράγονται μέσα στη φλόγα. Η σημαντικότερη πηγή φωτός που εκπέμπεται από μέσα από την αρχική ζώνη αντίδρασης μιας προμιγμένης φλόγας οφείλεται στα υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης των ενδιάμεσων ριζών που υπάρχουν στο μέτωπο φλογών και επομένως είναι χημικής κινητικής φύσης. Η εκπομπή μετά την φλόγα είναι θερμική παρά κινητική και ο νόμος Planck για τα σωματίδια που απορροφούν όλη την ακτινοβολία χαρακτηρίζει γενικά τις ιδιότητες θερμοκρασίας και μήκους κύματος αυτού του τύπου θερμικά διεγερμένων εκπομπών.

Οι $H_2 - O_2$ φλόγες παράγουν ελάχιστη ή καθόλου ορατή εκπομπή αν και τα ριζικά είδη H/O όπως η ρίζα OH εκπέμπουν την ηλεκτρομαγνητική ενέργεια στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Οι φλόγες υδρογονανθράκων επιπλέον θα εκπέμψουν την ηλεκτρομαγνητική ενέργεια στην υπέρυθρη περιοχή ως αποτέλεσμα της παρουσίας υδρατμού και ειδών C/O όπως το CO και CO_2 . Οι στοιχειομετρικές και αδύνατες φλόγες υδρογονανθράκων εμφανίζονται συχνά μπλε στην αρχική ζώνη (κινητική), ενώ οι πλούσιες φλόγες καυσίμων εμφανίζονται πράσινες. Οι φλόγες με τις περιοχές των υψηλών συγκεντρώσεων μορίων άνθρακα θα εμφανιστούν κίτρινες (θερμική). Οι φλόγες που παράγονται από την αιθάλη και που έχουν υψηλές συγκεντρώσεις άνθρακα με τη θερμικά διεγερμένη περιοχή των σωματιδίων μεταφοράς ακτινοβόλου θερμότητας, μπορεί να είναι ευεργετική σε ορισμένες εφαρμογές παραγωγής θέρμανσης και ατμού που απαιτούν τα υψηλά ποσοστά μεταφοράς θερμότητας από τα αέρια καύσης. Η απώλεια θερμότητας από μια τέτοια φλόγα, αφ' ετέρου, μπορεί να είναι καταστρεπτική στην απόδοση των μηχανημάτων προώθησης που απαιτούν την αδιαβατική επέκταση των αερίων υψηλής πίεσης τρία και υψηλής θερμοκρασίας προκειμένου να παραχθεί η δύναμη.

Πίνακας 4.8: Κατά προσέγγιση θερμοκρασία ανάφλεξης στον αέρα 1atm

Combustible	Formula	Temperature	
		°F	°C
Sulfur	S	470	245
Charcoal	C	650	345
Fixed carbon (bituminous coal)	C	765	405
Fixed carbon (semibituminous coal)	C	870	465
Fixed carbon (anthracite)	C	840–1,115	450–600
Acetylene	C ₂ H ₂	580–825	305–440
Ethane	C ₂ H ₆	880–1,165	470–630
Ethylene	C ₂ H ₄	900–1,020	480–550
Hydrogen	H ₂	1,065–1,095	575–590
Methane	CH ₄	1,170–1,380	630–765
Carbon monoxide	CO	1,130–1,215	610–665
Kerosene	—	490–560	255–295
Gasoline	—	500–800	260–425

Οι προμιγμένες φλόγες μπορούν να πάρουν διαφορετικές δομές επίπεδες, κωνικές, σφαιρικές, ακόμα και κυτταρικά διαμορφωμένες ζώνες αντίδρασης. Η κεντρική ανάφλεξη ενός ήρεμου μίγματος αέρα αεριωδών καυσίμων που περιλαμβάνεται μέσα σε ένα σφαιρικό θερμοδομετρητή βομβών θα παραγάγει μια σφαιρικά διαμορφωμένη προμιγμένη φλόγα που θα ταξιδέψει μέσω του αντιδραστικού μίγματος προς το τοίχωμα με τα άκαυτα αέρια μπροστά από τη ζώνη αντίδρασης και τα κεκαυμένα προϊόντα της καύσης πίσω. Ένα παράδειγμα μιας σταθεροποιημένης προμιγμένης φλόγας μπορεί να βρεθεί στον εσωτερικό πυρήνα της ζώνης αντίδρασης που παράγεται από έναν καυστήρα Bunsen στον οποίο το καύσιμο αέριο, που παρέχεται στη βάση του καυστήρα αναμιγνύεται με τον αέρα που εισάγεται στον σωλήνα του καυστήρα μέσω των δευτερευουσών μερών και της βάσης, για να παραγάγει ένα ομοιογενές μίγμα, το οποίο βγαίνει έπειτα στην κορυφή του σωλήνα του καυστήρα.

Μια σημαντική παράμετρος προμιγμένων φλογών είναι ταχύτητα φλογών, το ποσοστό διάδοσης ενός μετώπου φλογών σχετικά με τα ομοιογενή αντιδραστήρια. Οι προμιγμένες φλόγες ταξιδεύουν σε μια κατεύθυνση κανονική στο μέτωπο φλογών τους, που καίει προς τα άκαυτα αντιδραστήρια και μακριά από τα κεκαυμένα προϊόντα. Τα μεγέθη για μια υποηχητική μπροστινή ταχύτητα ανάφλεξης μπορούν να ποικίλουν οπουδήποτε από ένα μέρος ενός εκατοστόμετρου ανά δευτερόλεπτο σε

αυτή της τοπικής ταχύτητας ενός ήχου. Οι μέγιστες ταχύτητες φλογών εμφανίζονται στα στοιχειομετρικά μίγματα με την ταχύτητα που μειώνεται για τις ρευστούς συνθήκες, αλλά με πιο αδύνατα ή/και πλουσιότερα μίγματα. Οι ταχύτητες φλογών μπορούν να είναι σταθερές ή ασταθείς ή μπορούν ακόμη και να εμφανιστούν να έχουν μια ταχύτητα μηδενική, στο οποίο γεγονός η αντιδραστική ροή περνά μέσω της σταθεροποιημένης φλόγας που συνδέεται θερμικά με έναν κατάλληλο κάτοχο φλογών. Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν την ταχύτητα φλογών, συμπεριλαμβανομένης της αρχικής θερμοδυναμικής κατάστασης, τη γενική θερμοχημεία αέρα καυσίμων, τις χημικές κινητικές, καθώς επίσης και την αεροδυναμική της ροής. Βασικά, η ταχύτητα προμιγμένων φλογών είναι κινητικά ελεγχόμενη; Αυτό σημαίνει ότι η ταχύτητα φλογών είναι μια λειτουργία της χημικής σύνθεσης και των σύνθετων μηχανισμών και των ποσοστών αντίδρασης μέσα στη φλόγα. Οι πρόσθετοι παράγοντες θα επηρεάσουν επίσης την ταχύτητα φλογών, όπως εάν η φλόγα ταξιδεύει μέσα σε μια ελασματική ή ταραχώδη ροή εάν το στρώμα ορίου εμφανίζεται, συμπεριλαμβανομένων των απωλειών μεταφοράς θερμότητας και τριβής σε έναν στερεό τοίχο και εάν η γεωμετρική διαμόρφωση του μετώπου φλογών είναι μονοδιάστατη, δισδιάστατη ή τρισδιάστατη. Οι ταχύτητες καύσης πρέπει να μετρηθούν πειραματικά εντούτοις, οι πειραματικά αναφερόμενες τιμές που λαμβάνονται σε μια εργαστηριακή δυνατότητα καύσης για μια συγκεκριμένη αναλογία καυσίμου-αερίου μπορούν να διαφέρουν από εκείνες που παράγονται πραγματικά από τη λειτουργική θερμότητα καύσης ή/και τον μηχανισμό.

Η ελάχιστη συνολική θερμοκρασία στην οποία οποιαδήποτε το μίγμα καύσιμου - αέρα αρχίζει να καίει είναι η θερμοκρασία ανάφλεξης, βλ. πίνακα 4.8. Από μοκροσκοπικής άποψης, η έναρξη φλογών και η διάδοση εμφανίζονται σε μια περιοχή ενός ομοιογενούς μίγματος όταν παρέχεται η ικανοποιητική εξωτερική ενέργεια, όπως αυτή που παρέχεται από μια ηλεκτρική εκφορτωση ή έναν σπινθήρα, ο οποίος αυξάνει την τοπικές θερμοκρασία και, ως εκ τούτου, τη συχνότητα σύγκρουσης παραπάνω από αυτήν που συνδέεται με τη θερμοκρασία ανάφλεξης. Η δυνατότητα ανάφλεξης είναι ένας τρόπος ώστε να δοθεί η σχετική δυνατότητα για να αρχίσει η ανάφλεξη μέσα σε ένα δεδομένο μίγμα καύσιμου- αέρα. Η θερμοκρασία αυτοανάφλεξης, ή η θερμοκρασία στις οποίες η αυτανάφλεξη εμφανίζεται, μπορεί να είναι αρκετά διαφορετικές από τις θερμοκρασίες μέσα σε μια φλόγα. Οι αντιδράσεις που αρχίζουν στη θερμοκρασία αυτανάφλεξης, στην πραγματικότητα, παρουσιάζουν συχνά καθυστέρηση επαγωγής, πχ, χρονικό διάστημα μεταξύ της έναρξης και

παρατηρούμενη αντίδραση (-1 sec) ενώ ο χρόνος αντίδρασης μέσα στη φλόγα είναι πολύ πιο σύντομος (10^{-5} sec). Οι θερμοκρασίες ανάφλεξης και οι ενεργειακές μετρήσεις ανάφλεξης είναι εξαιρετικά ευαίσθητες στις πειραματικές εγκαταστάσεις και τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για να λάβουν αυτές τις παραμέτρους, ενώ πειραματικά αναφερθείσες τιμές, όπως η ταχύτητα φλογών, αποκτηθείσα σε ένα εργαστήριο καύσης μπορεί να διαφέρει από εκείνες που παράγονται πραγματικά από τα μηχανήματα καύσης θερμότητας ή/και δύναμης. Τα όρια ευφλεκτότητας περιέχουν όλο το φάσμα από τα ισχνά έως τα πλούσια μίγματα αέρα-καυσίμου, πέρα από την οποία η διάδοση φλογών δεν μπορεί να εμφανιστεί, μετά από την απομάκρυνση της πηγή ανάφλεξης ακόμα κι αν το μίγμα είναι στη θερμοκρασία ανάφλεξής του, βλ. πίνακα 4.9. Η απώλεια θερμότητας σε μια στερεά επιφάνεια και η απώλεια ενεργών ριζικών ειδών μπορεί να αναγκάσει μια προμιγμένη φλόγα σε εξαφάνιση. Η ανικανότητα του να καεί εντελώς ένα αεριώδες φορτίο στα τοιχώματα μιας κλειστής δεξαμενής και η ανικανότητα να αναφλεχτεί ένας καυστήρας αερίου που χρησιμοποιεί κατάλληλα ακατάλληλα ηλεκτρόδια είναι δύο παραδείγματα της απόσβεσης φλογών. Τα χαρακτηριστικά απόσβεσης των προμιγμένων φλογών αναφέρονται ως διάμετρος απόσβεσης, η ελάχιστη διάμετρος ενός σωλήνα που περιέχει ένα στάσιμο αεριώδες μίγμα μέσω του οποίου μια φλόγα μπορεί να περάσει χωρίς να αποσβεστεί.

Μια ζώνη αντίδρασης που χωρίζει τις περιοχές των καθαρών καυσίμων από τις περιοχές των καθαρών οξειδωτικών και που απαιτεί τη μίξη αυτών των αντιδραστηρίων με τους ενεργές ρίζες μέσα στη ζώνη καύσης προκειμένου να προκαλέσει καύση καλείται διάχυση φλόγας. Ας θυμηθούμε ότι η μεταφορά θερμότητας είναι ένα αποτέλεσμα μεταβολής θερμοκρασίας και ότι η μαζική ροή είναι ένα αποτέλεσμα μεταβολής της πίεσης, ενώ η διάχυση των ειδών είναι ένα αποτέλεσμα μεταβολής της συγκέντρωσης. Υλικά που καίγονται όπως ο άνθρακας, ξυλεία, και τα κεριά καθώς επίσης και η καύση σταγονιδίων καυσίμων diesel, είναι παραδείγματα των διαδικασιών καύσης που παράγουν την διάχυση φλογών. Η θερμοκρασία από τη φλόγα ενός κεριού ατμοποιεί το κεριό, το οποίο αναμιγνύεται έπειτα από τη διάχυση του με τον περιβάλλοντα αέρα για να καίει σε μια φλόγα διάχυσης. Είναι δύσκολο να καεί ακριβώς ένα ενιαίο κούτσουρο ή ένα κομμάτι του άνθρακα επειδή η απώλεια θερμότητας ακτινοβολίας από το κάψιμο των στερεών είναι αρκετά υψηλή, και δύο ή περισσότερες επιφάνειες επανακτινοβολήσης απαιτούνται για να μειώσουν αυτές τις απώλειες θερμότητας. Επίσης, η καύση των

αερίων μέσα στον εσωτερικό πυρήνα μιας φλόγας καυστήρων Bunsen αναμιγνύονται με τον περιβάλλοντα αέρα για να παραγάγουν μια φλόγα διάχυσης στον εξωτερικό πυρήνα της φλόγας καυστήρων Bunsen.

Η διάχυση φλογών εξαρτώνται από το ποσοστό μίξης μεταξύ των αντιδραστηρίων παρά από τους κινητικούς μηχανισμούς, όπως συμβαίνει με τις προμιγμένες φλόγες. Ούτε μια παράμετρος, όπως η ταχύτητα καύσης, δεν μπορεί να συνδεθεί με τις φλόγες διάχυσης επειδή η φυσική για την διάχυση φλογών είναι αρκετά πιο σύνθετη. Τα μονοδιάστατα πρότυπα προμιγμένων φλογών έχουν αναπτυχθεί, αλλά η τρισδιάστατη φύση διάχυσης φλόγας, με τη σχετική θερμοκρασία της, την πίεση, και τις μεταβολές συγκέντρωσης, δεν αποτελούν απλά μοντέλα. Χαμηλής ταχύτητας ελασματική ροή διάχυσης φλογών, που παράγονται από ένα κερί, ελέγχονται από τη μοριακή διάχυση. Οι φλόγες υψηλής ταχύτητας διάχυσης που συνδέονται με τους βιομηχανικοί καυστήρες και στοβιλοκαυστήρων αερίων εξαρτώνται από την παραχώδη μίξη, οπότε σ' αυτή την περίπτωση τα καύσιμα εισάγονται ως ιδιαίτερα σταγονίδια και η αεροδυναμική της ροής του ενέχει κίνδυνο σε πιθανότητα κάυσης. .

Σε αυτό το κεφάλαιο, αναλύθηκαν οι βασικές αρχές των αεριωδών χημικών κινητικών και της χημείας φλογών. Οι πιο πρακτικοί μηχανισμοί καύσης που χρησιμοποιούν υγρά και στερεά καύσιμα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η διάσπαση σε άτομα και η εξάτμιση των υγρών καυσίμων και της μείωσης του μεγέθους και η διασπορά των στερεών καυσίμων αποτελούν ουσιαστικό θέμα.

Πίνακας 4.9: Όρια ευφλεκτότητας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και 1-atm.

Full	Leanest %	Richest %
Acetone (C ₃ H ₆ O)	3.10	11.15
Acetylene (C ₂ H ₂)	2.50	80.00
Ammonia (NH ₃)	16.10	26.60
Benzene (C ₆ H ₆)	1.41	7.10
Butane (C ₄ H ₁₀)	1.86	8.41
Butyl (C ₄ H ₁₀ O)	1.45	11.25
Butylene (C ₄ H ₈)	1.98	9.65
Carbon monoxide (CO)	12.50	74.20
Ethane (C ₂ H ₆)	3.22	12.45
Ethyl (C ₂ H ₆ O)	4.25	18.95
Ethylene (C ₂ H ₄)	3.05	28.60
Heptane (C ₇ H ₁₆)	1.00	6.70
Hexane (C ₆ H ₁₄)	1.27	6.90
Hydrogen (H ₂)	4.00	74.20
Methane (CH ₄)	5.00	14.00
Methyl (CH ₄ O)	7.10	36.50
Octane (C ₈ H ₁₈)	0.95	—
Pentane (C ₅ H ₁₂)	1.42	7.80
Propane (C ₃ H ₈)	2.37	9.50
Propyl (C ₃ H ₈ O)	2.15	13.50
Propylene (C ₃ H ₆)	2.40	10.30
Propylene oxide (C ₃ H ₆ O)	2.10	21.50
Toluene (C ₇ H ₈)	1.45	6.75

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΥΓΡΑ ΚΑΥΣΙΜΑ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό θα δοθεί προσοχή στις γενικές ενεργειακές ιδιότητες των σημαντικότερων πηγών υγρών καυσίμων. Η διαθεσιμότητα των αποθεμάτων ακατέργαστου πετρελαίου, η ευκολία στην αποθήκευση και τον χειρισμό των αποσταγμένων υγρών καυσίμων, μαζί με την ευρεία χρήση των πετρελαιοκίνητων συστημάτων καύσης συντέλεσαν στη καθιέρωση των υγρών καυσίμων υδρογονάνθρακα ως την κύρια πηγή ενέργειας στην σημερινή παγκόσμια οικονομία. Η κινητικότητα των προωθητικών συστημάτων όπως μηχανές συμπίεσης, με σπινθήρα ή κινητήρες εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από καύσιμα που έχουν ως βάση τα πετρέλαια και που αποτελεί στοιχείο απαραίτητο για την παρούσα φάση εξέλιξης τους. Τα χαρακτηριστικά καύσης και η ιδιαίτερη φύση των αλληλεπιδράσεων καθεμιάς από τις τρεις αυτές μηχανές υγρών καυσίμων θα αναλυθούν διεξοδικά στα επόμενα κεφάλαια. Με την εκτιμώμενη μελλοντική έλλειψη στα αποθέματα πετρελαίου, η ενεργειακή και μηχανική προώθησης θα χρειαστεί να δώσουν μεγαλύτερη έμφαση στην χρήση εναλλακτικών υγρών καυσίμων και στη δυναμική εφαρμογή των συνθετικών υγρών καυσίμων.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα ανασκοπηθούν οι διάφορες πηγές υγρών καυσίμων, οι προερχόμενες από τα αποθέματα ακατέργαστου πετρελαίου, καθώς και αυτές που παράγονται από συνθετική πρώτη ύλη. Για την κατανόηση της επιστήμης των υγρών καυσίμων και της μηχανικής τους απαιτείται κάποιο υπόβαθρο στην χημεία και την μηχανική των υγρών. Η χρήση των υγρών καυσίμων για την παραγωγή θερμότητας και ενέργειας εξαρτάται από τις ιδιαίτερες ιδιότητες τους, όμως επιπρόσθετα χαρακτηριστικά απορρέουν από μια συγκεκριμένη εφαρμογή ή από τη μοναδική φύση της κάθε αλληλεπιδρώσας μηχανής καυσίμων. Για παράδειγμα η εκρηκτική φύση, ή η εκπυρσοκρότηση, των καυσίμων των μηχανών ανάφλεξης με σπινθήρα καθορίζεται από μια παράμετρο των μηχανών και των καυσίμων, την *αναλογία οκτανίων*.

5.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΓΡΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Στην ακόλουθη ενότητα θα καλυφθούν μερικές από τις κύριες ιδιότητες των υγρών καυσίμων, οι οποίες επηρεάζουν την καύση τους. Τυπικοί έλεγχοι για τα υγρά

καύσιμα έχουν καθιερωθεί από εταιρίες μηχανικών όπως το Αμερικάνικο Ινστιτούτο Πετρελαίου (API), Αμερικάνικη Εταιρία για τον Έλεγχο Υλικών (ASTM), Αμερικάνικη Εταιρία Μηχανολόγων Μηχανικών (ASME), και η Εταιρία Μηχανικών Αυτοκίνησης (SAE).

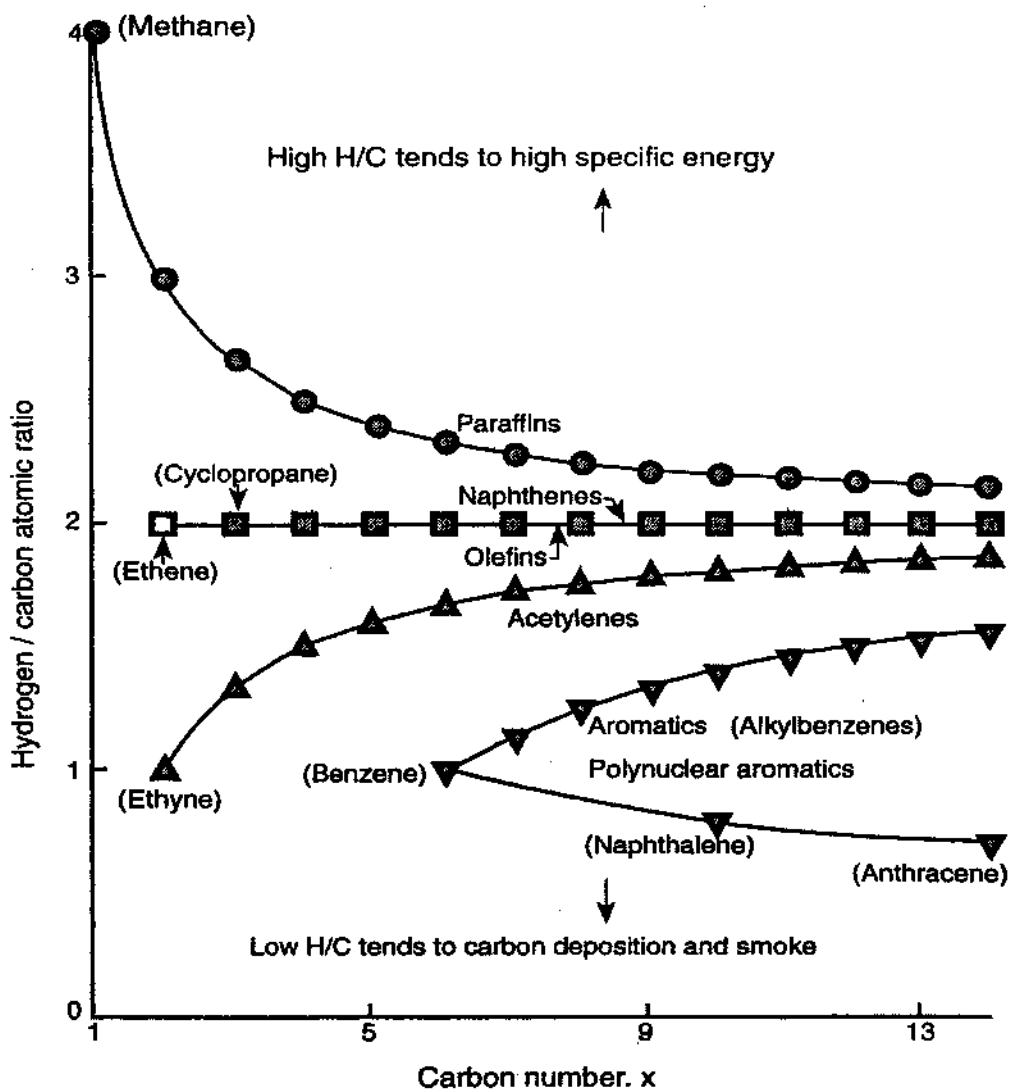
Τα υγρά καύσιμα υδρογονάνθρακα βασικά είναι μείγματα συγκεκριμένων ενώσεων από τις ακόλουθες ανόργανες οικογένειες:

- Παραφίνες
- Ολεφίνες
- Ναφθάνες
- Αρωματικές ενώσεις

Πολλά χημικά χαρακτηριστικά και χαρακτηριστικά καύσης των υγρών καυσίμων είναι άμεσο αποτέλεσμα της ιδιαίτερης φύσης αυτών των ομάδων υδρογονάνθρακα. Γενικά η ονομασία και η ταξινόμηση των διάφορων ειδών ακολουθεί καθιερωμένους κανόνες της ανόργανης χημείας. Για παράδειγμα, κάθε υδρογοναθρακική ένωση ονομάζεται με βάση τον αριθμό ατόμων άνθρακα ανά μόριο χρησιμοποιώντας τα βασικά προθέματα των ατόμων άνθρακα που δίνονται παρακάτω, βλέπε εικόνα 5.1.

Αριθμός ατόμων	Πρόθεμα C
1	Μεθ-
2	Αιθ-
3	Προπ-
4	Βουτ-
5	Πεντ-
6	Εξ-
7	Επτ-
8	Οκτ-
9	Εν-
10	Δεκ-
16	δεκαεξ-

Οι Παραφίνες είναι υδρογονανθρακικές ενώσεις που έχουν δομές ανοικτής κορεσμένης ανθρακικής αλυσίδας με μόνο απλούς δεσμούς ατόμων άνθρακα. Κορεσμένες δομές είναι αυτές στις οποίες κάθε δεσμός αποτελείται ξεχωριστά από ένα C-C ή C-H άτομο-προς-άτομο δεσμό. Κάθε άτομο άνθρακα έχει διαθέσιμους τέσσερις μονοσθενικούς δεσμούς. Οι Παραφίνες μπορούν να αναπαραστούν χημικά ως C_xH_{2x+2} και αναγνωρίζονται από τη κοινή τους κατάληξη -ανιο. Για παράδειγμα, αν $x=4$, τότε είναι C_4H_{10} και ονομάζεται βουτάνιο; ενώ, αν $x=10$ τότε είναι $C_{10}H_{22}$ και καλείται δεκάνιο. Οι Παραφίνες αποτελούν κύρια συστατικά για τα περισσότερα υγρά καύσιμα με βάση το ακατέργαστο πετρέλαιο.



Εικόνα 5.1 Ατομική αναλογία H:C διάφορων ανόργανων υδρογονανθρακικών ενώσεων.

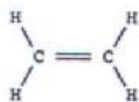
Οι διακλαδισμένες υδρογονανθρακικές δομές μπορούν να ονομαστούν χρησιμοποιώντας εναλλακτικές ονοματολογίες. Η παραπάνω δομή του iso-οκτάνιου καλείται επίσης 2, 2, 4-τριμεθυλπεντανιο μιας και το πεντάνιο είναι η κύρια ρίζα; π.χ., η κύρια αλυσίδα αποτελείται από πέντε άτομα άνθρακα. Το τριμεθυλ χρησιμοποιείται επειδή υπάρχουν τρεις ρίζες μεθύλιου συνδεδεμένες στην αλυσίδα, και το 2, 2, 4 χρησιμοποιείται για να γίνει εμφανές ότι οι διακλαδισμένες ρίζες συνδέονται στο δεύτερο, δεύτερο και τέταρτο άτομο άνθρακα της βασικής αλυσίδας.

Μπορεί να αναφερθεί ότι ορισμένα γενικά θερμοχημικά χαρακτηριστικά των καυσίμων παραφίνης είναι αποτέλεσμα της δομής τους.

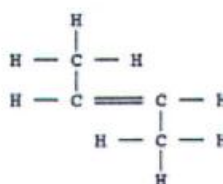
- Μέγιστη αναλογία ατόμων υδρογόνου/ατομών άνθρακα
- Υψηλότερες τιμές θέρμανσης ανά μονάδα μάζας υγρών καυσίμων υδρογονάνθρακα
- Ελάχιστες πυκνότητες
- Χαμηλότερες τιμές θέρμανσης ανα μονάδα όγκου υγρών καυσίμων υδρογονάνθρακα
- Καθαρή καύση
- Σταθερά κατά την αποθήκευση.

Οι *Ολεφίνες* είναι υδρογονανθρακικές ενώσεις που έχουν δομές ανοικτής ακόρεστης άνθρακικής αλυσίδας με απλούς και διπλούς δεσμούς ατόμων άνθρακα. Οι Ολεφίνες που έχουν ένα διπλό δεσμό άνθρακα ονομάζονται αλκένια και γράφονται χημικά ως C_xH_{2x} και αναγνωρίζονται από την κοινή τους κατάληξη *-ενιο*. Για παράδειγμα, αν $x = 5$, το C_5H_{10} είναι *πεντένιο*, ενώ αν $x = 8$, το C_8H_{16} θα είναι *οκτένιο*. Για ενώσεις που έχουν περισσότερους του ενός διπλούς δεσμούς, *διολεφίνες*, η χημική δομή είναι C_xH_{2x-2} , και η κατάληξη είναι *-διένιο*. Οι ολεφίνες σχηματίζονται κυρίως από την διάσπαση βαρειών ενώσεων παραφίνης.

Αιθάνιο



Ισοβουτάνιο

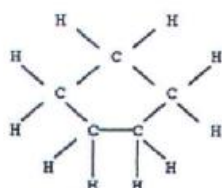


Οι Ολεφίνες, όπως και τα καύσιμα παραφίνης, έχουν κάποια θερμοχημικά χαρακτηριστικά τα οποία είναι αποτέλεσμα της δομής τους:

- Λιγότερα άτομα υδρογόνου από ότι οι παραφίνες με τον ίδιο ολικό αριθμό ατόμων άνθρακα
- Ασταθή όταν σχηματιστούν
- Μπορούν να σχηματίσουν υπόλειμμα ή μαστίχα όταν εκτεθούν στο O_2
- Αρκετά καθαρής καύσης καύσιμο

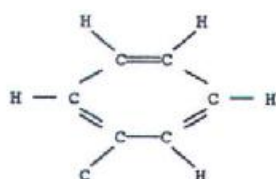
Οι ναφθάνες είναι δακτυλιοειδής υδρογονανθρακικές ενώσεις που έχουν δομές κορεσμένης ανθρακικής αλυσίδας με μόνο απλούς δεσμούς ατόμων άνθρακα. Χημικά, οι ναφθάνες έχουν πανομοιότυπα χαρακτηριστικά με τις κανονικές παραφίνες και της ισοπαραφίνες. Δομικά, αναπαρίστανται με την χρήση του κοινού προθέματος κύκλο- και την αντίστοιχη κατάληξη παραφίνης. Για παράδειγμα, το C_5H_{10} καλείται κυκλοπεντάνιο.

Κυκλοπεντάνιο



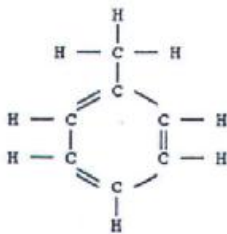
Οι Αρωματικές ενώσεις είναι δακτυλιοειδής υδρογονανθρακικές δομές που έχουν δομή ακόρεστου δακτύλιου άνθρακα που φέρουν και απλούς και διπλούς δεσμούς ατόμων άνθρακα. Οι Αρωματικοί υδρογονάνθρακες αναγνωρίζονται από την βασική δομή δακτύλιου βενζένιου αποτελούμενου από έξι άτομα άνθρακα.

Βενζένιο

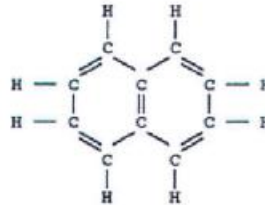


Οι Αρωματικές ενώσεις που έχουν δομές μονού δακτύλιου έχουν τον γενικό τύπο C_xH_{2x-6} , και τα είδη με διπλό δακτύλιο έχουν τον τύπο C_xH_{2x-12} .

Τολουένιο



Ναφθαλίνη



Οι Αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν επίσης θερμοχημικά χαρακτηριστικά τα οποία είναι αποτέλεσμα των δομών τους:

- Συμπαγής μοριακή δομή
- Σταθερά κατά την αποθήκευση
- Γεμάτη καπνό διεργασία καύσης
- Οι υψηλότερες πυκνότητες αποσταγμένων καυσίμων
- Οι υψηλότερες τιμές θέρμανσης ανά μονάδα όγκου υγρών καυσίμων υδρογονάνθρακα
- Οι χαμηλότερες τιμές θέρμανσης ανά μονάδα μάζας υγρών καυσίμων υδρογονάνθρακα

Οι αρωματικές ενώσεις μπορούν να βρεθούν στην βενζίνη και στα ντίζελ καύσιμα καθώς και ως κατεξοχήν προϊόντα των αποσταγμένων καυσίμων που βασίζονται στο κάρβουνο. Αυτά τα συγκεκριμένα συστατικά των καυσίμων είναι μείζονος σημασίας όσον αφορά την ατελή τους καύση και τα καρκινογενή προϊόντα της ατελούς καύσης τους.

Τα *Ακετυλένια* είναι ενώσεις ακόρεστων ανθρακικών αλυσίδων που έχουν τριπλούς δεσμούς ατόμων άνθρακα. Έχουν τον ίδιο τύπο με τις διολεφίνες και αναγνωρίζονται από την κατάληξη *-νιο*.

Ακετυλένιο

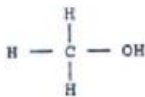


Βουτίνιο-2

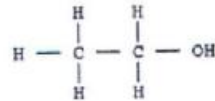


Οι μερικώς οξειδωμένες υδρογονανθρακικές ενώσεις που έχουν δομές κορεσμένου άνθρακα είναι γνωστές ως αλκοόλες. Οι αλκοόλες αναγνωρίζονται από την κοινή τους κατάληξη *-ολη* και έχουν τον χημικό τύπο $\text{C}_x\text{H}_{y-1}\text{OH}$ όπου ένα άτομο υδρογόνου έχει αντικαταστεί από την ρίζα υδροξυλίου OH . Οι αλκοόλες συντίθενται από φυτική ύλη και παράγονται από πηγές ξύλου ή σπόρους, π.χ., αιθανόλη. Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στην προσπάθεια και την παραγωγή μεθανόλης τάξης καύσιμου από φυσικό αέριο ή κάρβουνο. Η συζήτηση για τα καύσιμα αλκοόλης και την χρησιμοποίησή τους εξαρτάται σημαντικά στην επιτυχημένη εμπορευματοποίηση, με ευνοϊκούς οικονομικούς και ενεργειακούς παράγοντες, της τεχνολογίας; π.χ., δεν μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε 10 μονάδες ενέργειας και/ή νομισματικής αξίας για να παράγουμε ένα καύσιμο 5 μονάδων ενέργειας και/ή νομισματικής αξίας, ή δεν μπορούμε να εμπορευτούμε επιτυχώς μια πηγή καυσίμου η οποία στοιχίζει τα διπλά σε σχέση με τις ανταγωνιστικές πηγές.

Μεθανόλη



Αιθανόλη



Ένας αριθμός ιδιοτήτων των υγρών των υγρών καυσίμων υδρογονάνθρακα είναι σημαντικές για τον καθορισμό των χαρακτηριστικών της καύσης. Οι πυκνότητες των υγρών καυσίμων μπορούν να εκφραστούν σε αδιάστατη μορφή όσον αφορά το ειδικό τους βάρος, δηλαδή της πυκνότητα του υγρού σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση σε σχέση με ένα υγρό αναφοράς (συνήθως το νερό) επίσης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση. Οι μετρήσεις για το ειδικό βάρος, EB , γίνονται σε βαρομετρικές συνθήκες και γράφονται ως:

$$SG = \frac{r_{fuel} \langle T \rangle}{r_{fuel} \langle T \rangle} \quad (5.1)$$

Συχνά, οι θερμοκρασίες αναφοράς των καυσίμων και του νερού λαμβάνονται στους 15.8°C (60°F), και τότε το ειδικό βάρος είναι ίσο με $EB(60^\circ F/60^\circ F)$. Η Αμερικάνικη Βιομηχανία Πετρελαίου έχει αναπτύξει την *API* κλίμακα ανάγνωσης βαρύτητας, η οποία μπορεί να εκφραστεί όσον αφορά το ειδικό βάρος ως:

$$API_{gravity} = \frac{141.5}{SG\langle 60/60 \rangle} - 131.4 \quad (5.2)$$

Οι *API* ενδείξεις του υδρόμετρου για θερμοκρασίες διαφορετικές των 15.8°C (60°F) μπορούν να διορθωθούν για την θερμοκρασία αναφοράς ως εξής:

$$API^\circ(60) = [0.002(60 - \text{παρατηρούμενη}^\circ F) + 1] \times [\text{παρατηρούμενη} API^\circ] \quad (5.3)$$

Διαπιστώνεται ότι ένα υγρό που έχει χαμηλό ειδικό βάρος θα έχει υψηλή *API* ένδειξη και αντιστρόφως.

Οι πυκνότητες των καυσίμων άνθρακα σχετίζονται με την μοριακή δομή και το μοριακό τους βάρος δια την αναλογία ατόμων άνθρακα προς άτομα υδρογόνου. Ας αναφερθεί ότι το υδρογόνο για κάθε άτομο άνθρακα είναι περισσότερο στα καύσιμα παραφίνης; επομένως, αυτά τα υγρά θα είναι ελαφρύτερα σε τέτοιο βαθμό που το ειδικό βάρος των υγρών καυσίμων θα κυμαίνεται από την χαμηλότερη τιμή (-0.8) για τις παραφινικές ενώσεις έως -1.0 για τα ναφθενικά υλικά.

Το ειδικό βάρος είναι επίσης ιδανικό μέσο για την εμπειρική έκφραση της τιμής θέρμανσης των υγρών καυσίμων υδρογονάνθρακα, Βλέπε Εικόνα 5.2

SI:

$$\text{Καύσιμο πετρέλαιο} \quad HHV = 43,380 + 93(API - 10) \text{ kJ / kg} \quad (5.4\alpha)$$

$$\text{Κηροζίνη} \quad HHV = 43,890 + 93(API - 10) \text{ kJ / kg} \quad (5.4\beta)$$

$$\text{Βενζίνη} \quad HHV = 43,612 + 93(API - 10) \text{ kJ / kg} \quad (5.4\gamma)$$

$$\text{Έντονα διασπασμένο καύσιμο} \quad HHV = 43,042 + 126 \times API \text{ kJ / kg} \quad (5.4\delta)$$

Μηχανικών:

Καύσιμο πετρέλαιο $HHV = 18,650 + 40(API - 10)Btu / lbm$ (5.5α)

Κηροζίνη $HHV = 18,440 + 40(API - 10)Btu / lbm$ (5.5α)

Βενζίνη $HHV = 18,320 + 40(API - 10)Btu / lbm$ (5.5α)

Έντονα διασπασμένο καύσιμο $HHV = 17,645 + 54 \times API Btu / lbm$ (5.5α)

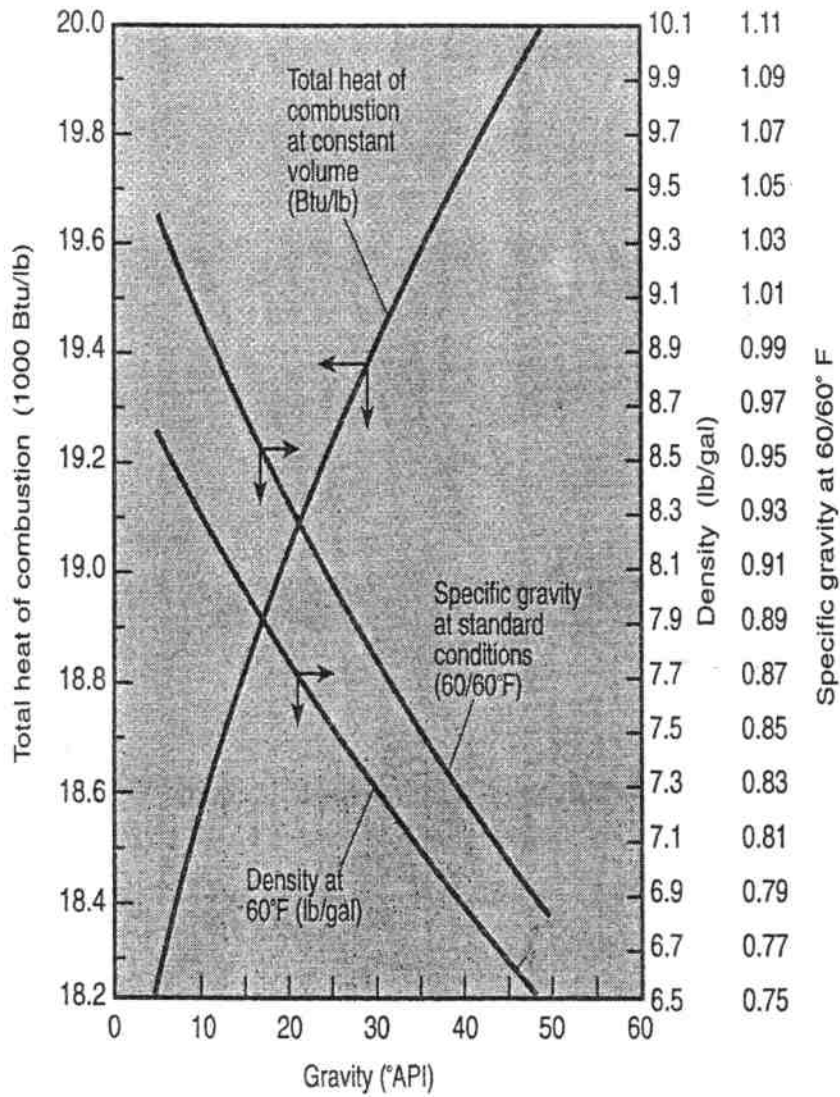
Σημειώστε, όσο μεγαλύτερο το ποσοστό υδρογόνου σε ένα καύσιμο, τόσο υψηλότερη θα είναι η τιμή θέρμανσης, αφού η τιμή θέρμανσης του υδρογόνου ανά μονάδα μάζας είναι περίπου τέσσερις φορές μεγαλύτερη αυτής του άνθρακα. Επομένως, τα καύσιμα με χαμηλότερα ειδικά βάρη, π.χ. τα ελαφρύτερα καύσιμα, θα έχουν γενικά μεγαλύτερες τιμές θέρμανσης ανά μονάδα μάζας.

Κάθε καθαρή ένωση έχει μια μοναδική σχέση υγρού-ατμοποίησης η οποία προσδιορίζεται από την συγκεκριμένη για αυτή καμπύλη κορεσμού θερμοκρασίας-πίεσης; βλέπε Εικόνα 5.3. Θυμηθείτε από την θερμοδυναμική ότι η θερμοκρασία και η πίεση κορεσμού είναι εξαρτημένες ιδιότητες; και αυτό γιατί, στα καθαρά είδη, κάθε πίεση κορεσμού αντιστοιχεί σε μία μοναδική θερμοκρασία κορεσμού. Επομένως η μετάβαση από υγρό σε ατμό για ένα καθαρό υγρό όπως το βενζένιο, το μεθύλιο, ή την αιθυλική αλκοόλη, θα συμβαίνει στην θερμοκρασία κορεσμού η οποία αντιστοιχεί στην πίεση κορεσμού του καύσιμου. Η ενέργεια που απαιτείται για την εξάτμιση ενός υγρού καυσίμου πριν την καύση του είναι ίση με την *λανθάνουσα θερμότητα της εξάτμισης*.

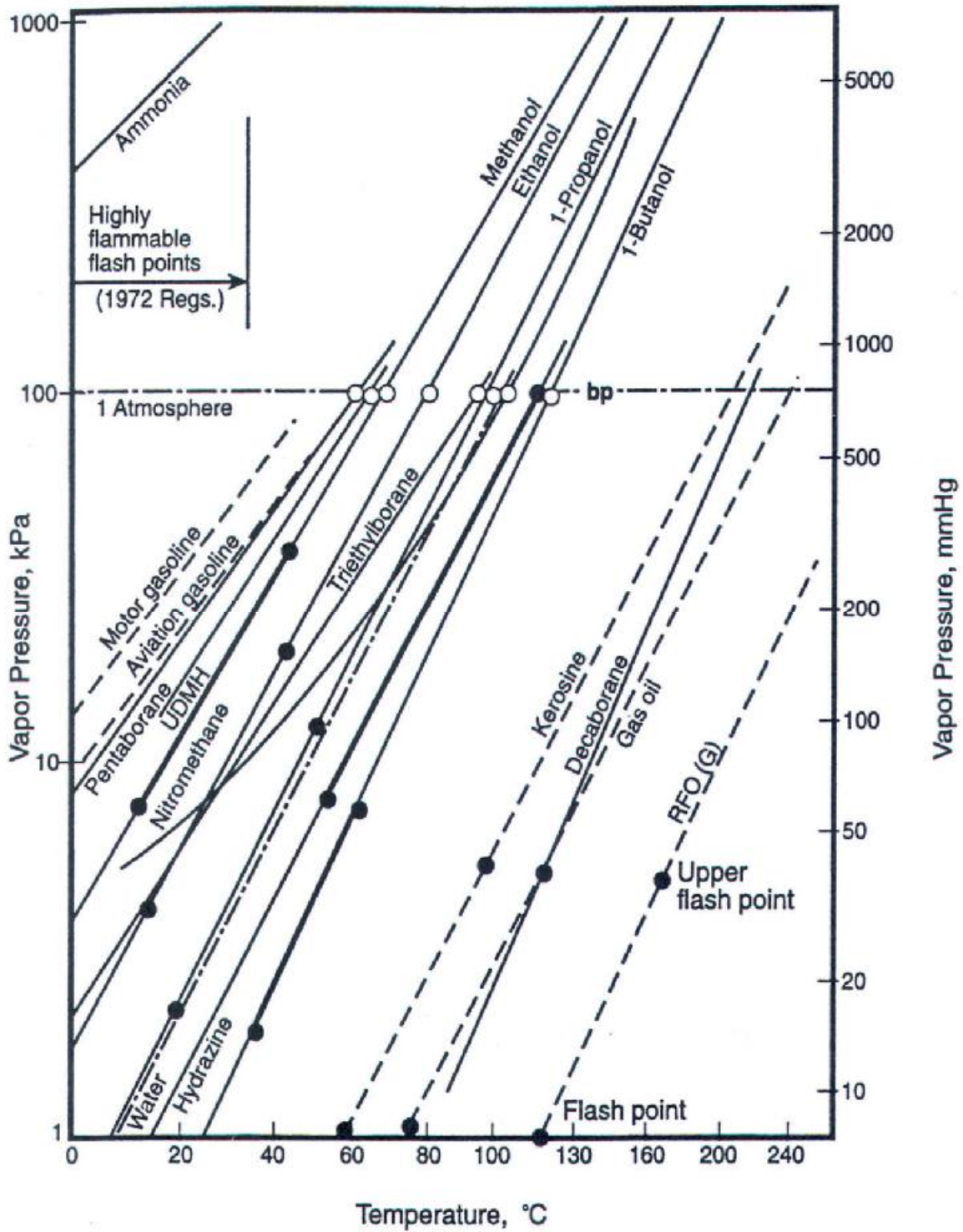
Όμως ένα μείγμα από καθαρά υγρά, θα φθάσει στο σημείο βρασμού με πιο περίπλοκο ρυθμό, ο οποίος θα εξαρτάται από την σύνθεση του μείγματος καθώς και από την πίεση και τη θερμοκρασία του. Τα χαρακτηριστικά της εξάτμισης των υγρών καυσίμων, εκφρασμένα ως το ποσοστό του αποσταγμένου όγκου για μια σταθερή τιμή ολικής πίεσης και μεταβλητή θερμοκρασία διύλισης, αναφέρεται ως η *πηητικότητα* τους. Η καμπύλες πηητικότητας για αρκετά υγρά καύσιμα φαίνονται στην Εικόνα 5.4. Η ASTM έχει καθιερώσει ένα τεστ για την ατμοσφαιρική απόσταξη ώστε να καθοριστούν τα χαρακτηριστικά της πηητικότητας των υγρών καυσίμων. Σε αυτό το τεστ, ένα δείγμα τοποθετείται σε μια φιάλη των 100ml και με χρήση εξωτερικής θερμότητας υπόκειται σε θερμική απόσταξη. Το καύσιμο αρχίζει να εξατμίζεται στην

αρχική θερμοκρασία εξάτμισης του καυσίμου, ή στο σημείο φυσαλίδας, και, με περαιτέρω θέρμανση θα μετατραπεί τελικά σε πλήρως εξατμισμένο κατά την τελική θερμοκρασία εξάτμισης, ή σημείο δρόσου. Συλλέγοντας και μετρώντας τον όγκο του υγρού από τον επανασυμπυκνωμένο ατμό κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας, μπορεί εμπειρικά να καθοριστεί η καμπύλη πτητικότητας για οποιοδήποτε υγρό καύσιμο. Η διεργασία αυτή δεν θα αποστάξει πλήρως το αρχικό δείγμα καυσίμου κυρίως λόγω των απωλειών ατμού κατά την διάρκεια της διύλισης και/ή την παρουσία ακαθαρσιών, οι οποίες θα παραμείνουν ως υπόλειμμα.

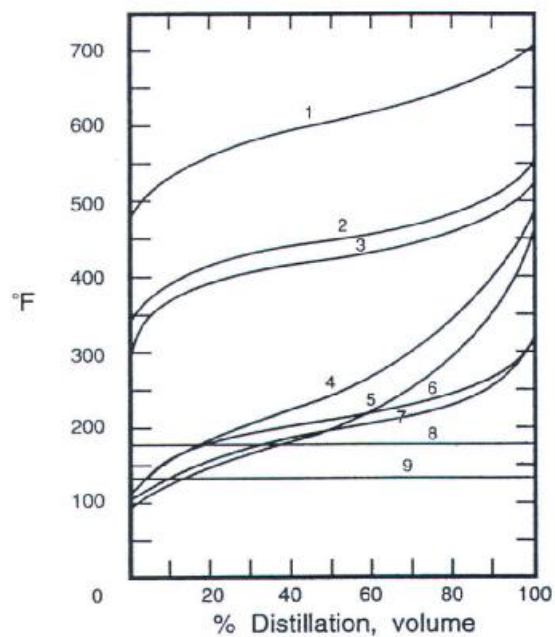
Το ASTM τεστ απόσταξης μετρά την πτητικότητα των καυσίμων σε ατμόσφαιρα υγρού-ατμοποιημένου καυσίμου. Μιας και η καύση συμβαίνει όχι σε ατμόσφαιρα καυσίμου, αλλά σε περιβάλλον καυσίμου-αέρα, επιπλέον τεστ έχουν αναπτυχθεί όπως το τεστ ισορροπίας απόσταξης στον αέρα και το Reid τεστ ατμού για την μέτρηση στον αέρα της πτητικότητας των υγρών καυσίμων. Στο Reid τεστ, για παράδειγμα, τα υγρά καύσιμα τοποθετούνται εντός ενός κρύου θαλάμου για το δείγμα καυσίμου, το οποίο συνδέεται από κάτω με ένα θάλαμο αέρος που έχει όγκο τέσσερις φορές μεγαλύτερο από αυτό για το δείγμα καυσίμου. Όλη η μονάδα συγκεντρώνεται έχοντας συνδεδεμένο στην κορυφή του θαλάμου αέρος έναν μετρητή πίεσης και είναι βυθισμένη σε 38°C (100°F) νερό. Η αύξηση της πίεσης, λόγω θέρμανσης, δημιουργεί ένα μείγμα αέρα-νερού-ατμού-ατμοποιημένου καυσίμου το οποίο είναι χαρακτηριστικό της σε αέρα εξάτμισης του καυσίμου για τη διάταξη.



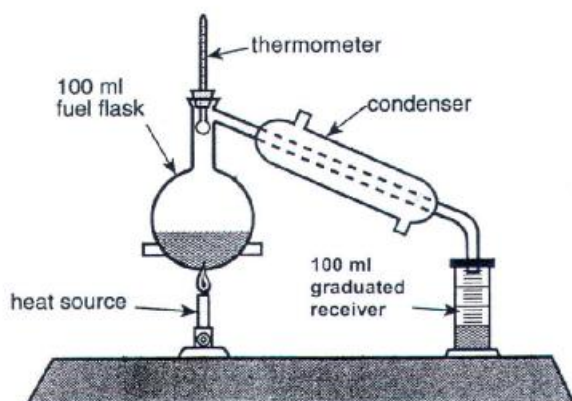
Εικόνα 5.2: Ιδιότητες απεσταγμένων καυσίμων σε συνάρτηση με το ειδικός βάρος.



Εικόνα 7.3: Καμπύλη κορεσμού πίεσης-θερμοκρασίας για τα διάφορα πετρελαϊκά και εναλλακτικά υγρά καύσιμα.



- | | |
|--------------------------|--|
| 1. βαρύ ντίζελ πετρέλαιο | 6. βενζίνη αεροπορίας |
| 2. αποσταγμένο | 7. χαμηλής εκπομπής καυσαερίων βενζίνη |
| 3. κηροζίνη | 8. αιθυλική αλκοόλη |
| 4. θερινή βενζίνη | 9. βενζένιο |
| 5. χειμερινή βενζίνη | |



Εικόνα 7.4 Τυπική ASTM συσκευή ελέγχου απόσταξης πετρελαίου και καμπύλες απόσταξης.

Compound	Formula	Molecular weight	API gravity 60°F	Specific gravity 60/60°F	Freezing point °F ^a	Boiling point °F ^b	H_g Btu/lbm ^c
<i>n-Paraffins & Isoparaffins</i>							
Methane	g CH ₄	16.04	—	—	-296.5	-258.7	—
Ethane	g C ₂ H ₆	30.07	—	—	-297.8	-127.5	—
Propane	g C ₃ H ₈	44.09	147.0	0.508	-305.8	-43.7	147.1
n-Butane	g C ₄ H ₁₀	58.12	110.8	0.584	-217.0	+31.1	155.8
Isobutane	g C ₄ H ₁₀	58.12	119.8	0.563	-255.3	10.9	141.4
n-Pentane	ℓ C ₅ H ₁₂	72.15	92.7	0.631	-201.5	96.9	157.5
2-Methylbutane	ℓ C ₅ H ₁₂	72.15	94.9	0.625	-255.8	82.1	146.6
n-Hexane	ℓ C ₆ H ₁₄	86.17	81.6	0.664	-139.6	155.7	157.4
2,2-Dimethylbutane	ℓ C ₆ H ₁₄	86.17	84.9	0.654	-147.5	121.5	138.1
n-Heptane	ℓ C ₇ H ₁₆	100.20	74.2	0.688	-131.1	209.2	156.8
2,2,3-Trimethylbutane	ℓ C ₇ H ₁₆	100.20	72.4	0.694	-12.9	177.6	137.5
n-Octane	ℓ C ₈ H ₁₈	114.22	68.6	0.707	-70.2	258.2	156.1
4-Methylheptane	ℓ C ₈ H ₁₈	114.22	68.1	0.709	-185.7	243.9	149.3
2,2,4-Trimethylpentane	ℓ C ₈ H ₁₈	114.22	71.8	0.696	-161.3	210.6	132.2
n-Nonane	ℓ C ₉ H ₂₀	128.25	64.5	0.722	-64.5	303.4	155.7
2,2,4,4-Tetramethylpentane	ℓ C ₉ H ₂₀	128.25	63.9	0.724	-87.8	252.1	127.8
n-Decane	ℓ C ₁₀ H ₂₂	142.28	62.3	0.730	-22	345	155
n-Dodecane	ℓ C ₁₂ H ₂₆	170.33	57.5	0.749	15	421	110
n-Tetradecane	ℓ C ₁₄ H ₃₀	198.38	54.0	0.763	+42	484	154
n-Hexadecane	ℓ C ₁₆ H ₃₄	226.43	51.5	0.774	65	536	154
n-Pentatriacontane	ℓ C ₃₅ H ₇₂	492.93	49.5	0.781	176	628	—
<i>Olefins</i>							
Ethylene	g C ₂ H ₄	28.05	—	—	-272.5	-154.7	—
Propylene	g C ₃ H ₆	42.08	139.6	0.522	-301.5	-53.9	—
Isobutene	g C ₄ H ₈	56.10	104.3	0.600	-220.6	+19.6	157.7
Pentene	ℓ C ₅ H ₁₀	70.13	87.5	0.646	-265.4	86.0	—
Hexene	ℓ C ₆ H ₁₂	84.16	77.2	0.678	-218	146.4	—
Octene	ℓ C ₈ H ₁₆	112.21	65.0	0.720	-152.3	250.3	158.0
Hexadecene	ℓ C ₁₆ H ₃₂	224.42	49.2	0.783	+39	527	—
<i>Naphthenes</i>							
Cyclopentane	ℓ C ₅ H ₁₀	70.13	57.2	0.750	-136.8	120.7	174.7
Cyclohexane	ℓ C ₆ H ₁₂	84.16	49.2	0.783	+43.8	177.3	168.8
Ethylcyclohexane	ℓ C ₈ H ₁₆	112.21	47.1	0.792	-168.3	269.2	155.1
<i>Aromatics</i>							
Benzene	ℓ C ₆ H ₆	78.11	28.4	0.885	+42.0	176.2	186.3
Toluene	ℓ C ₇ H ₁₀	106.16	28.4	0.885	-13.3	282.9	165.8
<i>Alcohols</i>							
Methyl	ℓ CH ₃ OH	32.0	47.2	0.792	-144	149	502
Ethyl	ℓ C ₂ H ₅ OH	46.0	48.8	0.785	-179	172	396
Propyl	ℓ C ₃ H ₇ OH	60.0	45.6	0.799	—	208	295
Butyl	ℓ C ₄ H ₉ OH	74.1	44.2	0.805	+26	244	254
Acetylene	g C ₂ H ₂	26.04	—	—	+114	+114	—

Πίνακας 5.1: Θερμοδυναμικές Ιδιότητες των Διάφορων Υδρογονανθρακικών Ενώσεων

Τα χαρακτηριστικά πτητικότητας των υγρών καυσίμων επηρεάζουν την καταλληλότητα τους για συγκεκριμένα συστήματα καύσης. Μερικοί από τους γενικούς παράγοντες καύσης που σχετίζονται με την πτητικότητα περιλαμβάνουν:

- Δυνητικές απώλειες καυσίμων λόγω εξάτμισης κατά την αποθήκευση
- Δυνητικός κίνδυνος πυρκαγιάς σχετικός με ιδιαίτερα πτητικά καύσιμα
- Απαιτήσεις για την κατάλληλη προετοιμασία καυσίμου-αέρα προ της καύσης, π.χ., ψεκασμός, και διανομή
- Επιδράσεις του περιβάλλοντος στην πτητικότητα του καυσίμου, π.χ., περιορισμοί της ψυχρής εκκίνησης, ενδεχόμενο σταμάτημα της ροής του μείγματος καυσίμου

Η θερμοκρασία του σημείου ανάφλεξης, η μέτρηση του απόλυτου ορίου ανάφλεξης για μείγμα καύσιμου ατμού-αέρα που σχηματίζεται πάνω από ένα υγρό καύσιμο, είναι σημαντική σε σχέση με τους δυνητικούς κινδύνους που υπάρχουν στο χειρισμό εύφλεκτων ατμών καυσίμων. Από την άλλη μεριά, η θερμοκρασία αυτόματης ανάφλεξης είναι η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία θα πρέπει να θερμανθεί το μείγμα καυσίμου ατμού-αέρα ώστε να προκληθεί καύση χωρίς την ύπαρξη εξωτερικής πηγής ανάφλεξης. Αυτή η θερμοκρασία είναι πολύ μεγαλύτερη της θερμοκρασίας του σημείου ανάφλεξης ενός καυσίμου και, για τα καύσιμα υδρογονάνθρακα, γενικά είναι μεταξύ των ορίων των 260-116°C (500-700°F). Το σημείο νέφους είναι η θερμοκρασίας στην οποία αρχίζει, όταν ένα καύσιμο ψύχεται, να εμφανίζεται στο καύσιμο μία θολερή ή κηρώδης κρυστάλλωση. Η ελάχιστη θερμοκρασία ροής μετρά την χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να ψυχθεί ένα καύσιμο χωρίς να εμποδίζεται η ελεύθερη ροή του υγρού, ενώ το σημείο πήξης είναι η κατάσταση κατά την οποία ένα καύσιμο είναι εξολοκλήρου παγωμένο. Οι ιδιότητες των υγρών καυσίμων μπορούν να βρεθούν στο Πίνακα 5.1.

Το *ιξώδες*, μονάδα μέτρησης της αντίστασης των υγρών στην εσωτερική τους συνάφεια, είναι σημαντική ιδιότητα η οποία επηρεάζει τα χαρακτηριστικά της άντλησης, της λίπανσης και του ψεκασμού. Το *ιξώδες* είναι επίσης σημαντικός παράγοντας στην επιλογή κατάλληλων λιπαντικών λαδιών. Η SAE έχει καθιερώσει ένα παγκόσμιο σύστημα μέτρησης του *ιξώδους* για λάδια λιπαντικά καθώς και για τα λάδια των κιβωτίων ταχυτήτων.

Επιπρόσθετες προϋποθέσεις για τα υγρά καύσιμα, όπως η μη καθαρότητα, η σταθερότητα στην οξειδωση, και τα υπολείμματα της καύσης, είναι επίσης σημαντικά

για τον καθορισμό της φύσης τους κατά την διάρκεια της καύσης τους. Για παράδειγμα, ανιχνεύσιμες τιμές υλικών όπως η στάχτη, το θείο, το νερό, και μετάλλων όπως το βανάδιο μπορούν να επηρεάσουν ή ακόμη να περιορίσουν την χρήση των υγρών καυσίμων εκτός και αν δεν υπερβαίνουν ορισμένες συγκεντρώσεις. Το υπόλειμμα άνθρακα, για παράδειγμα, παρέχει μέσο για την ποσοτικοποίηση της τάσης σχηματισμού άνθρακα των υγρών καυσίμων στα ακροφύσια καυσίμου.

Πίνακας 5.2: Κύρια Αποσταγμένα Υγρά Καύσιμα Προερχόμενα από ένα Βαρέλι Ακατέργαστου Πετρελαίου

Προϊόν απόσταξης	Κύριες οικογένειες υδρογονανθράκων	Αριθμός ατόμων άνθρακα	% του βαρελιού
Βενζίνη	Παραφίνες, Αρωματικοί υδρογονάνθρακες, Ναφθάνες	C ₄ -C ₁₀	44
Κιροζίνη	"	C ₁₀ -C ₁₃	5
Αποσταγμένο πετρέλαιο	"	C ₁₃ -C ₁₈	24
Λιπαντικό λάδι	"	C ₁₈ -C ₄₅	2
Κατάλοιπο πετρελαίου	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες, Ναφθάνες	C ₄₅	9
Άσφαλτος και διυλισμένο καύσιμο	Άλλες πολύ περίπλοκες ενώσεις		16

5.3 ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΑΠΟΣΤΑΓΜΕΝΑ ΚΑΥΣΙΜΑ

Οι σημαντικότερες παγκόσμιες φυσικές πηγές υγρών καυσίμων ανευρίσκονται στο *ακατέργαστο πετρέλαιο*; βλέπε Πίνακα 5.2. Το ακατέργαστο πετρέλαιο, ή *πετρέλαιο*, ήταν αρχικά θαλάσσιοι οργανισμοί, η οποία με το πέρασ του χρόνου έχουν μετατραπεί, αρκετά όμοια με το κάρβουνο, σε ένα μείγμα διάφορων ενώσεων υδρογονάνθρακα. Τα αποθέματα πετρελαίου είναι εγκατεστημένα εντός ανομοιογενών υπόγειων δεξαμενών που περιέχουν μια ποικιλία ενώσεων οι οποίες, ανάλογα με την τοποθεσία, κυμαίνονται από βαριά δίκηνη πίσσας συστατικά έως

αέρια. Το περισσότερο πετρέλαιο, όμως, με βάση την μάζα του, αποτελείται κυρίως από τα ακόλουθα στοιχεία:

Στοιχείο	Κλάσμα της μάζας, %
Άνθρακας	84-87
Υδρογόνο	11-14
Θείο	0-2
Άζωτο	0-0.2

Η γεωγραφική εντόπιση των κοιτασμάτων πετρελαίου, όπως αυτών που έχουν βρεθεί στην Μέση Ανατολή, έχει παίξει σημαντικό ρόλο στην πρόσφατη ιστορία του σύγχρονου πολιτισμού. Η παρούσα εκτιμώμενη ελάττωση στα κοιτάσματα πετρελαίου σε συνδυασμό με την ολοένα αυξανόμενη παγκοσμίως ζήτηση για περισσότερο πετρέλαιο και διυλισμένα προϊόντα καθιστούν αναγκαίες τις προσπάθειες για (1) να αυξηθεί η απόδοση των ήδη υπαρκτών πετρελαιοφόρων περιοχών χρησιμοποιώντας εμπλουτισμένες τεχνικές ανάκτησης, (2) εξερεύνηση και ανακάλυψη νέων περιοχών, όπως αυτές που έχουν βρεθεί στην θάλασσα και (3) την επιτυχή εμπορευματοποίηση φυσικών εναλλακτικών πηγών πετρελαίου, όπως οι πίσσες άμμων και του πετρελαιοφόρου σχιστόλιθου.

Μόνο ένα μικρό ποσοστό του ακατέργαστου πετρελαίου μπορεί άμεσα να χρησιμοποιηθεί ως φυσικά υγρά καύσιμα, αλλά μέσω περαιτέρω χημικής επεξεργασίας, ή διύλισης, το ακατέργαστο πετρέλαιο μπορεί να αποδώσει μια ποικιλία από χρήσιμα καύσιμα καθώς και αρκετά μη καύσιμα προϊόντα, όπως γράσα, λιπαντικά, και άλλα πετροχημικά παραπροϊόντα. Οποιοδήποτε διυλισμένο καύσιμο πετρέλαιο ή αποσταγμένο καύσιμο που παράγεται από ένα διυλιστήριο είναι στην πραγματικότητα ένα μείγμα πολλών διαφορετικών ανόργανων ενώσεων. Για παράδειγμα, η βενζίνη, η οποία δεν είναι μόνο μια χημική ένωση αλλά ένα μείγμα περισσότερων από 50 διαφορετικών αναγνωρίσιμων ενώσεων υδρογονάνθρακα, συχνά γράφεται χημικά ως C_xH_y . Συχνά ένα κύριο συστατικό, όπως το ισοοκτάνιο C_8H_{18} , χρησιμοποιείται στους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς για την προσέγγιση των ενεργειακών χαρακτηριστικών της βενζίνης.

Οποιαδήποτε υδρογονανθρακική ένωση, όπως με όλα τα καθαρά χημικά είδη, έχει μια συγκεκριμένη καμπύλη βρασμού. Θυμηθείτε ότι η κορεσμένη πίεση είναι σε μοναδική συνάρτηση με την κορεσμένη θερμοκρασία. Για τους υδρογονάνθρακες, οι

θερμοκρασίες του σημείου βρασμού γενικά αυξάνουν σε συνάρτηση με τον αριθμό ατόμων άνθρακα στην ένωση; π.χ., συστατικά με μικρότερο μοριακό βάρος θα βράσουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, και ακολουθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες τα βαρύτερα συστατικά. Κύρια αποσταγμένα καύσιμα από το ακατέργαστο πετρέλαιο, τα οποία μπορούν να ταξινομηθούν με βάση την πτητικότητα τους και κατά σειρά αυξανόμενης θερμοκρασίας του σημείου βρασμού, είναι τα εξής:

- Χαμηλού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες
- Βενζίνες
- Νάφθες
- Κηροζίνες
- Καύσιμα ντίζελ
- Λιπαντικά λάδια
- Κατάλοιπα

Ένα σημαντικό βήμα στην διύλιση του ακατέργαστου πετρελαίου είναι ο θερμικός διαχωρισμός, ο οποίος επιτυγχάνεται στον πύργο κλασματικής απόσταξης, απεικονίζεται στην Εικόνα 5.5. Το ακατέργαστο πετρέλαιο, μετά από μια προεπεξεργασία για την αφαίρεση των εμφανών ακαθαρσιών, θερμαίνεται στους 927°C (700°F), ύστερα περνά από τον πύργο για τον διαχωρισμό των συστατικών με τον βράσιμο του σε ατμοσφαιρική πίεση (*ατμοσφαιρική απόσταξη*). Κατά μήκος του πύργου διατηρείται θερμική βαθμίδωση έτσι ώστε η υψηλότερες θερμοκρασίες να είναι στη βάση και οι μικρότερες θερμοκρασίες να είναι στην κορυφή της μονάδας. Οι ενώσεις φθάνουν στο σημείο βρασμού για ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών θερμοκρασίας και έτσι τα κύρια προϊόντα διαχωρίζονται με την συμπύκνωση των ατμών σε διαφορετικές θέσεις στον πύργο. Στην στήλη, οι ατμοί υδρογονάνθρακα με τα χαμηλότερα σημεία βρασμού – προπάνιο και βουτάνιο – ανυψώνονται και ρέουν εκτός της κορυφής στο υπερκείμενο ρεύμα. Η ακάθαρτη βενζίνη, η κηροζίνη, και τα ντίζελ καύσιμα που έχουν διαχωριστεί φέρονται ξεχωριστά σε θέσεις του πύργου με διαδοχικά χαμηλότερα ρεύματα. Οι υδρογονάνθρακες με υψηλότερα σημεία βρασμού σε σχέση με τα ντίζελ καύσιμα δεν εξατμίζονται. Παραμένουν στη υγρή μορφή και ρέουν έξω από την βάση του πύργου σαν ατμοσφαιρικό κατάλοιπο.

Η απόδοση της ατμοσφαιρικής απόσταξης προσδιορίζεται μεμονωμένα από την ποσότητα των υδρογονανθράκων που συμπυκνώθηκαν σε κάθε ξεχωριστό εύρος τιμών του βρασμού. Η ατμοσφαιρική απόσταξης δεν μπορεί να παράγει επιπλέον ποσότητες ενός συγκεκριμένου προϊόντος ώστε να αντιμετωπιστούν οι απαιτήσεις τις αγορές, όπως η περισσότερη βενζίνη. Επιπρόσθετα, οι ποιοτικές ανάγκες για συγκεκριμένα καύσιμα, όπως αυτοκίνησης, ντίζελ, αεροπορίας, και για τα καύσιμα θέρμανσης, δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν μέσω της θερμικής ατμοσφαιρικής απόσταξης του ακατέργαστου πετρελαίου. Επιπλέον διύλιση του θερμικά διαχωρισμένου ακατέργαστου πετρελαίου είναι αναγκαία για τον εφοδιασμό με προϊόντα τα οποία θα συμφωνούν με τα συγκεκριμένα προδιαγραφόμενα χαρακτηριστικά στην χρήση των καυσίμων.

Μια τεχνική που αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή επιπλέον συστατικών στοιχείων των καυσίμων υδρογονάνθρακα, όπως η βενζίνη, είναι η πυρόλυση, π.χ., η θραύση μεγαλύτερων μορίων σε μικρότερα είδη. Η *Θερμική πυρόλυση* είναι η διεργασία μετατροπής σε υψηλή θερμοκρασία [540°C (1,000°F)] και υψηλή πίεση [(6,870-10,306 kPa), (1,000-1,500 psi)] κατά την οποία οι υψηλού βρασμού υδρογονάνθρακες αποσυντίθενται σε χαμηλού βρασμού υδρογονάνθρακες. Στις αρχές του 1900 η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για τη μεταχείριση του κατάλοιπου της ατμοσφαιρικής απόσταξης ώστε να αυξηθεί το κλάσμα της βενζίνης που αποδίδεται από το ακατέργαστο πετρέλαιο. Η θερμικά διασπασμένη βενζίνη περιέχει πολλές ολεφίνες οι οποίες έχουν μεγαλύτερο αριθμό οκτανίων από την ακάθαρτη βενζίνη αλλά είναι ασταθείς και μπορούν να οξειδωθούν και να προκαλέσουν εναποθέσεις στην μηχανή (κόλλες). Με τα σημερινά πρότυπα, η ποιότητα και η επίδοση της πρώιμα θερμικά διασπασμένης βενζίνης είναι χαμηλές, αλλά επαρκής για τις μηχανές εκείνης της εποχής.

Αρχικά δεν υπήρχαν αγοραπωλησίες για τα υλικά με υψηλότερο βρασμό που παράγονταν με την ατμοσφαιρική απόσταξη. Τα ατμοσφαιρικά κατάλοιπα χρησιμοποιήθηκαν για τις λιθοστρώσεις και για την στεγανοποίηση. Αργότερα βρέθηκε ότι θα μπορούσε να αποδώσει υψηλότερης ποιότητας προϊόντα όπως τα λιπαντικά λάδια και το παραφινέλαιο όταν διυλιστούν στο κενό. Η *Vis-διάσπαση*, μια άλλη μορφή θερμικής διάσπασης, η οποία ελαττώνει το ιξώδες των ιδιαίτως βαριών κατάλοιπων σε κενό χρησιμοποιώντας θερμότητα και ήπια πίεση. Το κύριο προϊόν της vis-διάσπασης είναι ένα κατάλοιπο με χαμηλό ιξώδες. Νάφθα και φυσικό αέριο παράγονται επίσης ως παράπλευρα προϊόντα. Είναι μια οικονομικά εφικτή

μέθοδος για την μετατροπή ενός τμήματος του πλεονάζοντος πετρελαίου σε πιο επικερδή .

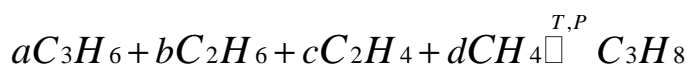
Η μετατροπή σε κώκ είναι μια διαδικασία θερμικής διάσπασης που χρησιμοποιείται για την μετατροπή των κατάλοιπων σε κενό και των πιεσών του πετρελαίου σε ελαφρύτερα προϊόντα και κώκ. Η διαδικασία πυρόλυσης του κώκ παράγει ορισμένες ποσότητες φυσικού αερίου. Οι ιδιότητες αυτών των streams φυσικού αερίου δεν είναι πολύς καλές από μόνες τους, αλλά χρησιμοποιούνται ως συστατικά του μείγματος στην όλη διαδικασία της διύλισης. Δύο διαδικασίες μετατροπής σε κώκ χρησιμοποιούνται σήμερα, τη καθυστερημένη *μετατροπή σε κωκ* και η *ρευστή μετατροπή σε κώκ*.

Η *Καταλυτική πυρόλυση* έχει καταστεί ως η προτιμώμενη μέθοδος για την διάσπαση μεγαλύτερων μορίων στα περισσότερα σύγχρονα διυλιστήρια. Η καταλυτική πυρόλυση είναι μια χαμηλής θερμοκρασίας και χαμηλής πίεσης διαδικασία μετατροπής η οποία χρησιμοποιείται για την παραγωγή βενζίνης (όχι για ντίζελ καύσιμα). Ένας καταλυτής όπως το πυριτικό άλας αργιλίου (ζεολίτης) χρησιμοποιείται για την παραγωγή βενζίνης υψηλότερης ποιότητας σε σχέση με αυτήν της θερμικής διάσπασης. Εξαιτίας της καλύτερης απόδοσης, της βελτιωμένης ποιότητας του προϊόντος, και των καλλίτερων οικονομικών η καταλυτική διάσπαση έχει αντικαταστήσει την συμβατική θερμική διάσπαση για την παραγωγή βενζίνης. Υπάρχουν πολλές παραλλαγές στην καταλυτική διάσπαση, σταθερή, ευμετάβλητη, και ρευστοποιημένου υποστρώματος; αλλά η καταλυτική πυρόλυση ρευστοποιημένου υποστρώματος είναι η κυρίως χρησιμοποιούμενη διεργασία για την παραγωγή βενζίνης στα περισσότερα σύγχρονα διυλιστήρια. Η *καταλυτική αναμόρφωση* χρησιμοποιεί έναν καταλύτη όπως η πλατίνα για να αυξήσει της αντικροτικές ιδιότητες της βενζίνης.

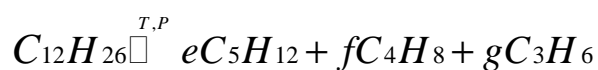
Υδροπυρόλυση μοιάζει με την καταλυτική πυρόλυση στο ότι χρησιμοποιεί έναν καταλύτη, αλλά ο καταλύτης λειτουργεί σε ατμόσφαιρα υδρογόνου. Είναι απαραίτητο να παραχθεί η ατμόσφαιρα πυρόλυσης υδρογόνου χρησιμοποιώντας ανασχηματισμένο ατμό από φυσικά αέρια (μεθάνιο) ή από άλλους ελαφρύς υδρογονάνθρακες (όπως οι LPG ή νάφθα) μιας και απαιτήσεις της διαδικασίας σε υδρογόνο είναι σημαντικές. Η υδροπυρόλυση μπορεί να διασπάσει του υδρογονάνθρακες που είναι ανθεκτικοί στην καταλυτική πυρόλυση. Η πυρόλυση που γίνεται σε ατμόσφαιρα αερίου υδρογόνου, ή υδρογόνωση, επιτρέπει στις ακόρεστες ενώσεις υδρογονάνθρακα να κερδίσουν επιπλέον άτομα υδρογόνου και να

μετατραπούν σε κορεσμένες. Η παρουσία του υδρογόνου προκαλεί κορεσμό των ολεφίνων που παράγονται από την διαδικασία της πυρόλυσης. Πιο συχνά χρησιμοποιείται για την παραγωγή καύσιμων ντίζελ παρά βενζίνης. Η υδροπυρόλυση χρησιμοποιείται για την αναβάθμιση των σε βαρύ κενό αποσταγμάτων σε πολύ καλής ποιότητας ρεύματα φυσικού αερίου. Οι υδροδιασπαστές λειτουργούν σε πολύ υψηλές πιέσεις [έως 2,070 kPa (3,000 psi)] και θερμοκρασίες [427°C (800°F)].

Συγκεκριμένη δευτερογενής διαδικασία διύλισης μπορεί να ενώνει τα μικρότερα μόρια υδρογονάνθρακα και τις μικρότερες ενώσεις ώστε να σχηματισθούν μεγαλύτερες, π.χ., ο πολυμερισμός:



Ελαφρύτερα μέλη συγκεκριμένων οικογενειών υδρογονάνθρακα μπορούν να ανασχηματιστούν μέσω της *αλκυλίωσης* ώστε να δημιουργηθούν βαρύτερες ενώσεις μιας άλλης οικογένειας. Για παράδειγμα, οι ελαφριές ολεφίνες και οι ισοπαραφίνες μπορούν να συνδυασθούν για σχηματιστούν μεγαλύτερου μοριακού βάρους ισοπαραφίνες. Οι φυσικοί ατμοί του ακατέργαστου πετρελαίου μπορούν συνδυασθούν με κιροζίνη ή με ελαφρύ πετρέλαιο μέσω της *απορρόφησης* για να σχηματισθούν επιπρόσθετα είδη. Η κατακρήμνιση των βαρύτερων ενώσεων που σχηματίζονται με την απορρόφηση αποδίδει φυσική βενζίνη, ενώ η συμπίεση ελαφρύτερων κλασμάτων παράγει υγροποιημένο αέριο πετρέλαιο (LPG).



Τα διυλιστήρια ακατέργαστου πετρελαίου έχουν αλλάξει κατά το πέρασ των χρόνων ώστε να ανταποκρίνονται στις μεταβαλλόμενες απαιτήσεις των αγορών και μεταβολές στις πηγές ακατέργαστου πετρελαίου βρίσκονται σε εξέλιξη. Για παράδειγμα, τα διυλιστήρια των Η.Π.Α. αρχικά ενδιαφέρονταν περισσότερο για την παραγωγή κιροζίνης από τα Αμερικάνικα αποθέματα. Η βενζίνη ήταν ένα ανεπιθύμητο παραπροϊόν. Σήμερα, η βενζίνη είναι το κύριο προϊόν της διύλισης, και ακατέργαστο πετρέλαιο από όλα τα μέρη του κόσμου χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη

γι' αυτό. Με συνδιασμό διαφόρων ρευμάτων που αναφέρθηκαν προηγουμένως, ένα διυλιστήριο μπορεί με μεγαλύτερη επιτυχία να ικανοποιήσει τις ιδιαίτερες προδιαγραφές για τα καύσιμα. Τα περίπλοκα σύγχρονα διυλιστήρια πετρελαίου επιτρέπουν την απόσταση του ακατέργαστου πετρελαίου (*διαχωρισμός*); να μεταβληθεί η δομή του ώστε να παραχθούν διαφορετικά μόρια (*μετατροπή*); να μεταβληθεί μοριακά ενώ διατηρεί το γενικό εύρος τιμών βρασμού (αναβάθμιση); την περαιτέρω επεξεργασία του ώστε να απομακρυνθούν μολυσματικά υλικά όπως το θείο, το άζωτο, και τα οξειδωμένα είδη (*υδροεπεξεργασία*); και να συνδυαστεί (ανάμειξη) με διάφορα διυλισμένα κλάσματα ώστε να αποδοθεί ένα συγκεκριμένο προϊόν

Μια απλοποιημένη σχηματικά διάταξη ενός διυλιστηρίου φαίνεται στην Εικόνα 5.5. Το ακατέργαστο πετρέλαιο φέρεται στον πύργο στήλης κλασματικής απόσταξης όπου η ακάθαρτη ελαφριά και βαριά νάφθα, καύσιμο κινητήρα ώσεως αερίων, και το ντίζελ διαχωρίζονται με την ατμοσφαιρική πίεση. Το ακάθαυτο καύσιμο κινητήρα ώσεως αερίων και το ντίζελ συχνά γίνονται αποδεκτά όπως είναι, αλλά οι ακάθαυτες νάφθες απαιτούν περισσότερη επεξεργασία ώστε να μετατραπούν σε συστατικά του μείγματος της βενζίνης. Η ακάθαρτη ελαφριά νάφθα μπορεί να ισομεριστεί ώστε να αυξήσει τα οκτάνια, ή να μπορέσει να υδροεπεξεργαστεί για να μετατραπεί το βενζένιο σε κυκλοεξάνιο ώστε το τελικό μείγμα βενζίνης να ικανοποιεί τις προδιαγραφές για τα όρια του βενζένιου, ή και τα δύο. Η ακάθαρτη βαριά νάφθα υδροεπεξεργάζεται για να αφαιρεθεί το θείο και μετά ανασχηματίζονται για να βελτιωθούν τα οκτάνια και για παραχθούν υδρογόνα για τους υδροεπεξεργαστές.

Οι *βενζίνες* είναι συστατικά του ακατέργαστου πετρελαίου που βράζουν σε εύρος τιμών 30-200°C (85-390°F) και χρησιμοποιούνται κυρίως ως καύσιμα μηχανών στις οποίες η ανάφλεξη γίνεται με σπινθήρα. Αυτά τα προϊόντα διύλισης πρέπει να είναι συμβατά με πολλούς διαφορετικούς τύπους μηχανών των οποίων οι ανάφλεξη γίνεται με σπινθήρα, που κυμαίνονται από την αυτοκίνηση έως τα μηχανήματα της αεροπορίας, και απαιτείται να μπορούν να καούν σε μια ποικιλία συνθηκών, που κυμαίνονται από θερινά έως χειμερινά περιβάλλοντα. Οι ακάθαυτες βενζίνες περιέχουν 5-8 άτομα άνθρακα ανά μόριο; έχουν μεγαλύτερο ποσοστό παραφινών, και είναι φτωχής ποιότητας καύσιμα για τις μηχανές στις οποίες η ανάφλεξη γίνεται με σπινθήρα. Επιπρόσθετα και αναβαθμισμένα προϊόντα βενζίνης παράγονται στα διυλιστήρια με τη μορφή μείγματος από ακάθαυτες βενζίνες, διασπασμένες βενζίνες (συχνά σχηματίζονται υπό την παρουσία υδρογόνου), και/ή ανασχηματισμένες

βενζίνες (συχνά καταλυτικά επεξεργασμένες υπό την παρουσία πλατίνας).

Οι νάφθες είναι συστατικά του ακατέργαστου πετρελαίου τα οποία αποσπάζονται σε εύρος τιμών 95-315°C (200-600°F). Η κύρια χρήση των διυλισμένων αυτών παραπροϊόντων, τα οποία διυλίζονται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ των επιπέδων της βενζίνης και της κιροζίνης, δεν είναι ως καύσιμα αλλά αντίθετα ως πρώτες ύλες για την παραγωγή βιομηχανικών διαλυτών.

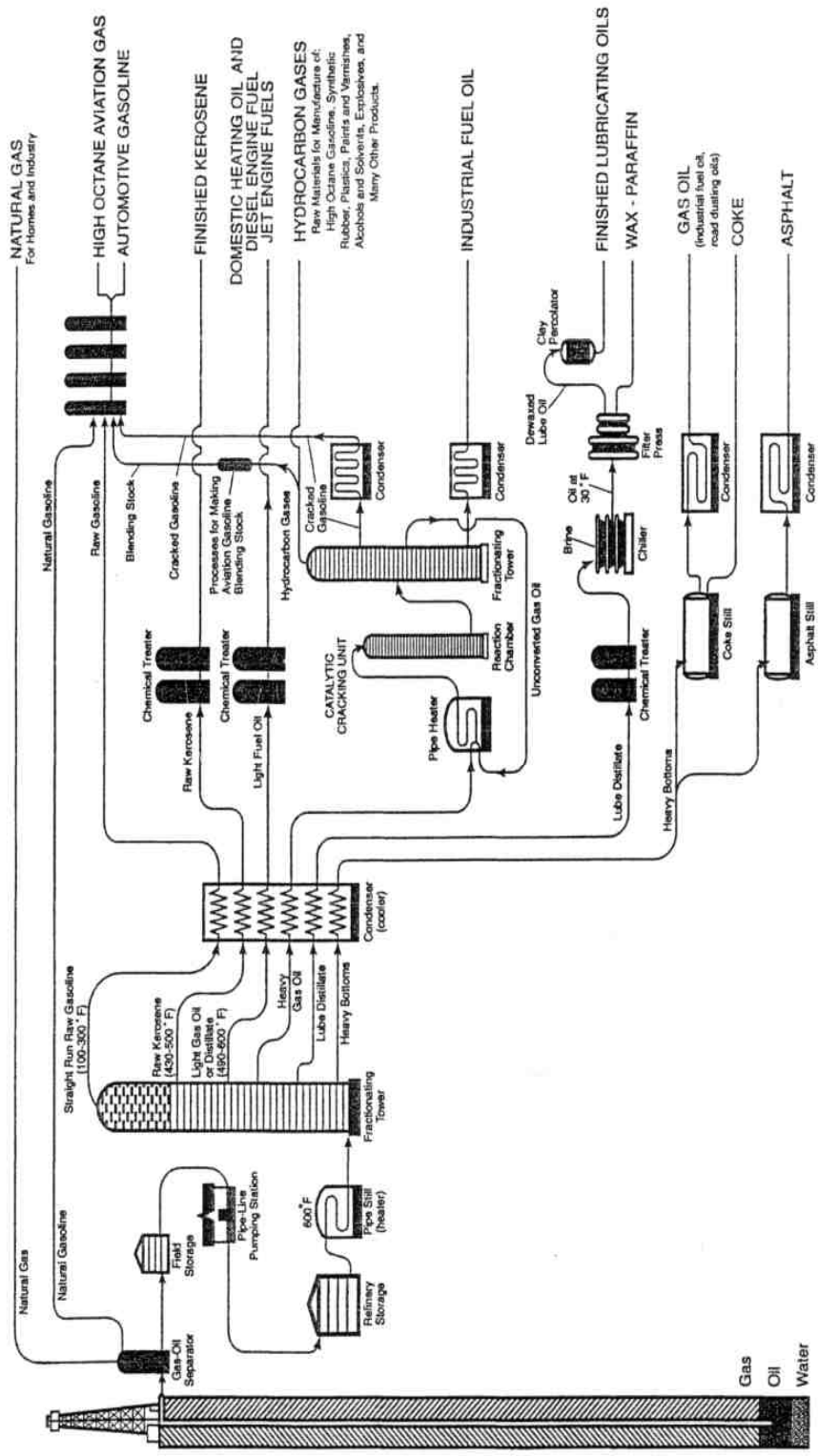


Figure 7.5 Simplified petroleum distillation refinery schematic. Reproduced courtesy of the American Petroleum Institute.

Εικόνα 5.5: Απλοποιημένο σχηματικά διυλιστήριο απόσταξης πετρελαίου.

Οι κηροζίνες, είναι συστατικά του ακατέργαστου πετρελαίου που βράζουν σε εύρος τιμών 140-250°C (285-481°F), και χρησιμοποιούνται κυρίως ως καύσιμο λάδι σε λάμπες, καυστήρες και σόμπες. Η κηροζίνη είναι ένα άχρωμο μείγμα υδρογονάνθρακα αποτελούμενο από 12-16 άτομα άνθρακα ανά μόριο έχοντας υψηλότερο ποσοστό υδρογόνου ανά μόριο και μεγαλύτερη τιμή θέρμανσης; Είναι ελαφρύτερο από την βενζίνη. Τα μείγματα κηροζίνης που χρησιμοποιούνται ως καύσιμο πετρέλαιο, συχνά αναπαρίστανται θερμοδυναμικά ως δωδεκάνιο C₁₂H₂₆, και περιέχουν μεγάλες ποσότητες παραφινών και μικρότερο ποσοστό ναφθαλενικών και αρωματικών ενώσεων ως συστατικά. Οι ενεργειακές κηροζίνες περιέχουν περισσότερες αρωματικές ενώσεις και μπορούν να προσεγγιστούν με το δεκατριάνιο, C₁₃H₂₈. Αέριο καύσιμο για στροβιλοφόρους κινητήρες, όπως το JP5, αποτελεί ένα παράδειγμα ανόθευτου αποσταγμένου καύσιμου ενεργειακής κηροζίνης, ενώ το JP4 είναι ένα παράδειγμα μείγματος αέριου καυσίμου βενζίνης-κηροζίνης για στροβιλοφόρους κινητήρες.

Τα ντίζελ καύσιμα, αποσταγμένα κλάσματα που βράζουν σε εύρος τιμών 240-370°C (465-700°F), χρησιμοποιούνται κυρίως σε μηχανές εσωτερικής καύσης στις οποίες η ανάφλεξη γίνεται με συμπίεση. Το ντίζελ είναι μία broad-cut fuel μηχανή καύσης και, αναλόγως το μέγεθος της μηχανής, την ταχύτητα, και το φορτίο, μπορεί να κάψει ως καύσιμα από κηροζίνες έως βαριά κατάλοιπα. Γενικά, τα υψηλής ταχύτητας ντίζελ για την αυτοκίνηση απαιτούν ελαφρά τύπου αποστάγματα κηροζίνης, τα ενδιάμεσης ταχύτητας ντίζελ χρησιμοποιούν βαθμιαίας απόσταξης καύσιμο πετρέλαιο, ενώ οι χαμηλής ταχύτητας μηχανές θαλάσσης μπορούν να κάψουν βαριά κατάλοιπα ως καύσιμα. Διάφορες διαβαθμίσεις των ντίζελ καυσίμων έχουν καθιερωθεί οι οποίες και αντικατοπτρίζουν τα αυστηρά όρια ποιότητας που έχουν τεθεί στα αποστάγματα για το σημείο ανάφλεξης, το ιξώδες, το θείο, την στάχτη, και την υγρασία και που χρησιμοποιούνται στις μηχανές συμπίεσης.

Καύσιμο πετρέλαιο, ή καύσιμα πετρελαιοκαυστήρων, αποτελείται από κλάσματα ακατέργαστου πετρελαίου τα οποία βράζουν σε εύρος τιμών 340-420°C (640-590°F). Έξι βαθμίδες καύσιμου πετρελαίου έχουν καθιερωθεί καλύπτοντας τις προδιαγραφές για τον απελευθέρωση καπνού, θερμότητας, και ψεκασμού των διάφορων καυσίμων καυστήρων. Όσο μεγαλύτερο το ειδικό βάρος του καυσίμου πετρελαίου για μια σταθερή θερμοκρασία του σημείου βρασμού, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η συγκέντρωση των συμπυκνωμένων, όπως τα ναφθένια, οι αρωματικές ενώσεις, και

των σε τήξη ενώσεων, ενώ όταν έχουν χαμηλότερο ειδικό βάρος έχουν σε υψηλότερο ποσοστό παραφίνες με ανοιχτή αλυσίδα. Για παράδειγμα, τα καύσιμα πετρέλαια #1 και #2 είναι ελαφρύ και ενδιάμεσο οικιακά καύσιμα πετρέλαια, αντίστοιχα, ενώ το #6 (καλείται δεξαμενή C) είναι ένα βαρύ λάδι από κατάλοιπα το οποίο απαιτεί προθέρμανση για να καεί σωστά. Τα βαριά καύσιμα πετρέλαια και τα ντίζελ καύσιμα είναι παρόμοια και αποτελούνται από υδρογονάνθρακες με 12 έως 16 ή και περισσότερα άτομα άνθρακα ανά μόριο. Μερικές από τις γενικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των κύριων αποσταγμένων καυσίμων βρίσκονται στον Πίνακα 5.3.

Σήμερα, τα διυλιστήρια προσπαθούν να αποδώσουν όσο το δυνατόν υψηλής αξίας προϊόντα από κάθε βαρέλι ακατέργαστου πετρελαίου. Προηγουμένως, τα κατάλοιπα σε κενό είχαν χρησιμοποιηθεί ως χαμηλής αξίας, υψηλής περιεκτικότητας σε θείο καύσιμα πετρελαίου για την παραγωγή ενέργειας ή ως καύσιμο θαλάσσης, π.χ., σε δεξαμενή. Ως συνέπεια, το υπόλειμμα σε κενό μεταφέρεται σε μονάδα μετατροπής κατάλοιπων, όπως ο διασπαστής κατάλοιπων, σε μονάδα απόσπασης διαλυτών ή σε coker. Αυτές οι μονάδες παράγουν περισσότερο καύσιμο ή αέριο συνθέσης για μεταφορές, αφήνοντας την ελάχιστη δυνατή ποσότητα κατάλοιπων ή κοκ. Τα προερχόμενα από κατάλοιπα streams απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία και/ή επεξεργασία πριν αυτά αναμειχθούν σε ελαφρά καύσιμα όπως η βενζίνη ή το ντίζελ. Οι οικονομικοί και ενεργειακοί παράγοντες στην διύλιση πετρελαίου γίνονται θέμα λεπτομερούς μελέτης από την χημική μηχανική και την μηχανική των καυσίμων πετρελαίου.

	SG	T_{boil}	Heat of vaporization	
Gasoline	60	280	75,250	116
Naptha	40	340	6,690	103
Kerosene	30	440	5,575	86
Fuel oil	API	580	4,350	67
	C	$^{\circ}\text{F}$	kJ/m^3	Btu/lbm
				Btu/gal
	Gasoline	Kerosene	Diesel	Fuel oil
API @ 60°	54-72	50-35	47-11	42-19
Specific gravity	0.70-0.78	0.78-0.85	0.80-0.99	0.815-0.940
Proximate analysis				
% carbon	84-86	85-88	85.7-84.9	86.1-85.0
% hydrogen	16-14	15-12	13.4-11.5	13.1-12.7
% sulfur	0.3	0.5	6.9-4.6	0.1-2.3
HHV = kJ/kg	46,520-48,265	45,125-46,985	43,030-46,520	46,100-42,565
Btu/lbm	20,000-20,750	19,400-20,200	18,500-20,000	19,818-18,300
Approximate chemical formula	C_8H_{16}	$\text{C}_{11.6}\text{H}_{23.2}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	—

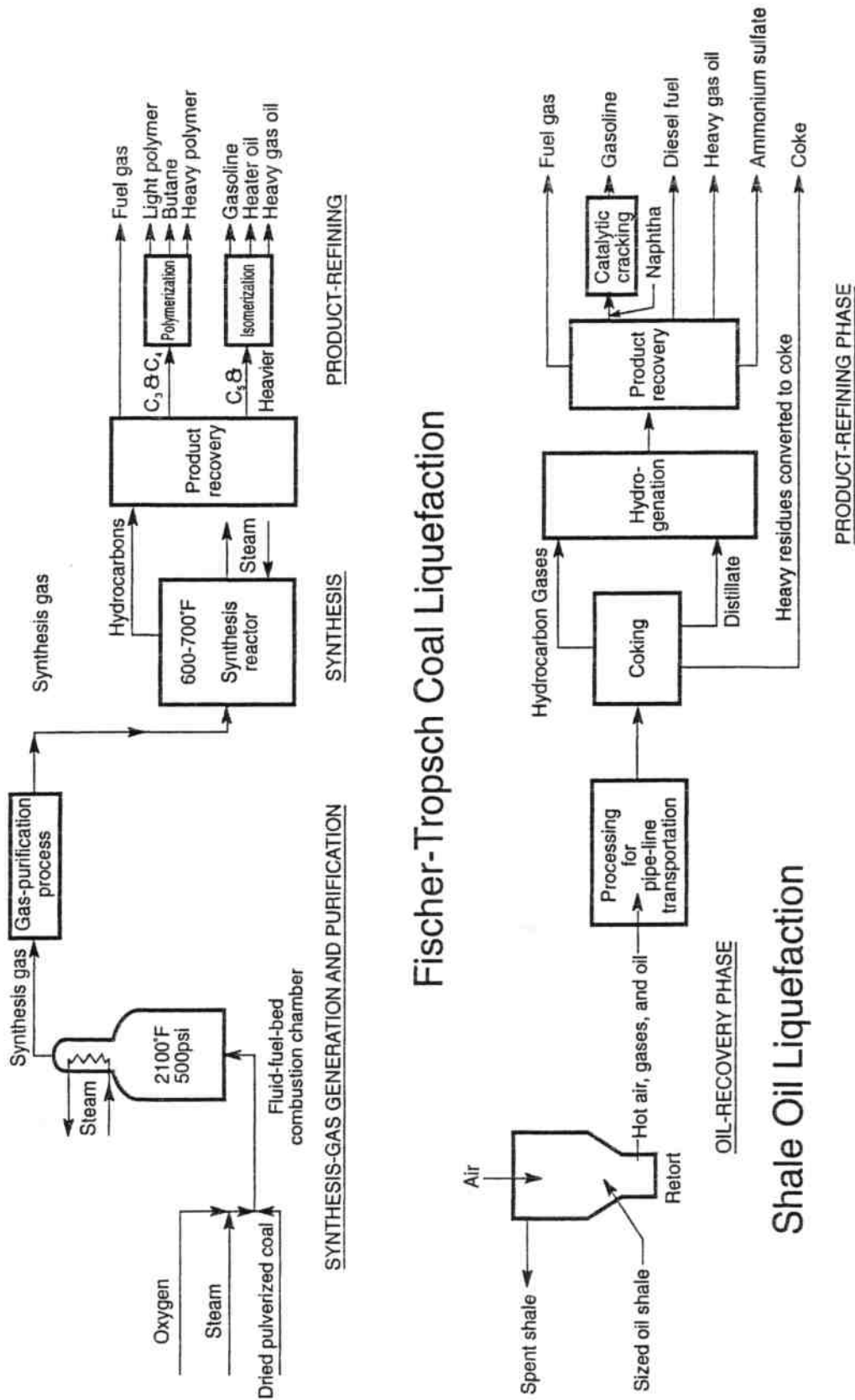
Source: National Bureau of Standards, Misc. Pub. 97, 1929, 34.

Πίνακας 5.3: Θερμοδυναμικές ιδιότητες των κύριων αποσταγμένων καύσιμων

5.4 ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΚΑΥΣΙΜΑ

Το ακατέργαστο πετρέλαιο είναι η κύρια πηγή για την παραγωγή των διάφορων πρωτογενών υγρών καυσίμων που χρησιμοποιούνται στους λέβητες και τους καυστήρες, καθώς και στις μηχανές εσωτερικής και εξωτερικής καύσης. Η εκτιμώμενη στο μέλλον έλλειψη σε ακατέργαστο πετρέλαιο και το αναμενόμενο κόστος από την χρήση των πεπερασμένων αυτών πηγών μπορεί να προκαλέσουν στο προσεχές μέλλον την σοβαρή μεταστροφή των βιομηχανοποιημένων κρατών σε αποδεκτές μακρυπρόθεσμα επιλογές για την αντικατάσταση των υγρών καυσίμων. Σήμερα, τα μηχανήματα καύσης όπως η μηχανή στην οποία η ανάφλεξη γίνεται με σπινθήρα έχουν σχεδιαστεί να καίνε συγκεκριμένα υγρά καύσιμα βασισμένα στο πετρέλαιο. Στο μέλλον, αυτές οι μηχανές θα απαιτείται όχι μόνο να καίνε πιο ικανοποιητικά αυτά τα καύσιμα αλλά και εναλλακτικά καύσιμα. Τα συνθετικά καύσιμα κατασκευάζονται, ή επεξεργάζονται, από μη βασισμένα στο πετρέλαιο υγρά καύσιμα τα οποία δυνητικά θα αντικαταστήσουν τα προερχόμενα από πετρέλαιο καύσιμα. potentially. Εναλλακτικά καύσιμα θα είναι όλα τα αποδεκτά υγρά καύσιμα που θα προέρχονται από απαντημένες στη φύση ή συνθετικά παραγμένες πρώτες ύλες που θα είναι διαθέσιμες για χρήση βλέπε Πίνακα 5.4. Τα εναλλακτικά καύσιμα θα πρέπει να παρέχουν επιδόσεις αντίστοιχες του πρωτογενούς καυσίμου σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Τα διάφορα εναλλακτικά καύσιμα μπορεί να μην χρησιμοποιούνται προς το παρών, εν μέρει, εξαιτίας των λογιστικών και/ή οικονομικών πεποιθήσεων.

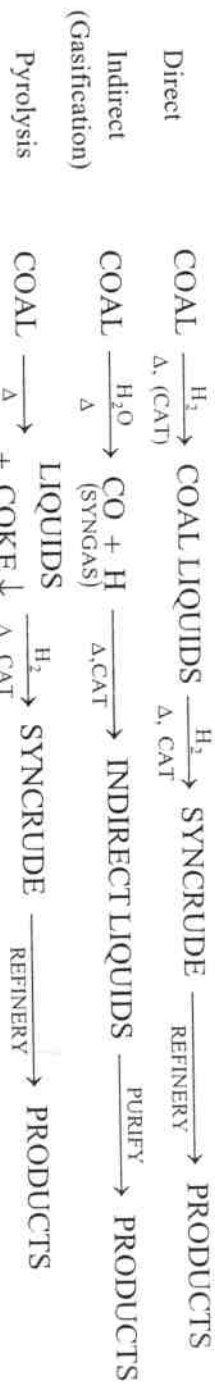
Ο λιθάνθρακας έχει αρκετά χαρακτηριστικά τα οποία το καθιστούν κατά κάποιον τρόπο ακατάλληλο για την άμεση χρήση ως καύσιμο κίνησης; για παράδειγμα, υπάρχει στη φύση ως στερεό, έχει χαμηλή αναλογία H:C (περίπου 0.9:1 για το λιθάνθρακα σε σχέση με το 2:1 για το ακατέργαστο πετρέλαιο), και έχει υψηλές συγκεντρώσεις υγρασίας, στάχτης, θείου, και αζώτου. Τα γνωστά μεγάλα αποθέματα λιθάνθρακα των Η.Π.Α. όμως το καθιστούν λογικό υποψήφιο προς μελέτη για την παραγωγή συνθετικών υγρών καυσίμων, π.χ., *συνθετικά ακατέργαστα καύσιμα*. Για την παραγωγή ενός χρήσιμου συνθετικού λαδιού από το λιθάνθρακα, κάθε επιτυχής μετατροπή θα πρέπει ωστόσο να εμφανίζει ευνοϊκά οικονομικά; να χρησιμοποιηθεί ελάχιστη εισαγωγή ενέργειας από μη-πετρέλαιο; να αυξηθεί η αναλογία H:C να ελαττωθεί η περιεκτικότητά του σε μέταλλα, θείο, και σε άζωτο; και να διασπαστεί μοριακά το κάρβουνο ώστε να επιτραπεί στα άτομα άνθρακα-υδρογόνου να αλλάξουν δομή και αποδώσουν ένα κατάλληλο υγρό.



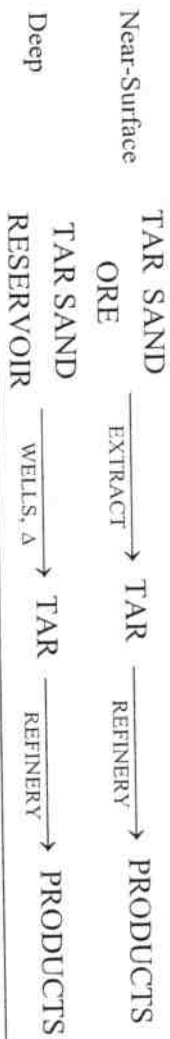
Εικόνα 5.6 : Ανάκτηση συνθετικών καυσίμων από λιθάνθρακα και πετρελαιοφόρο σχιστόλιθο

(Δ = HEAT, CAT = CATALYST, H_2 = HYDROGEN)

COAL:



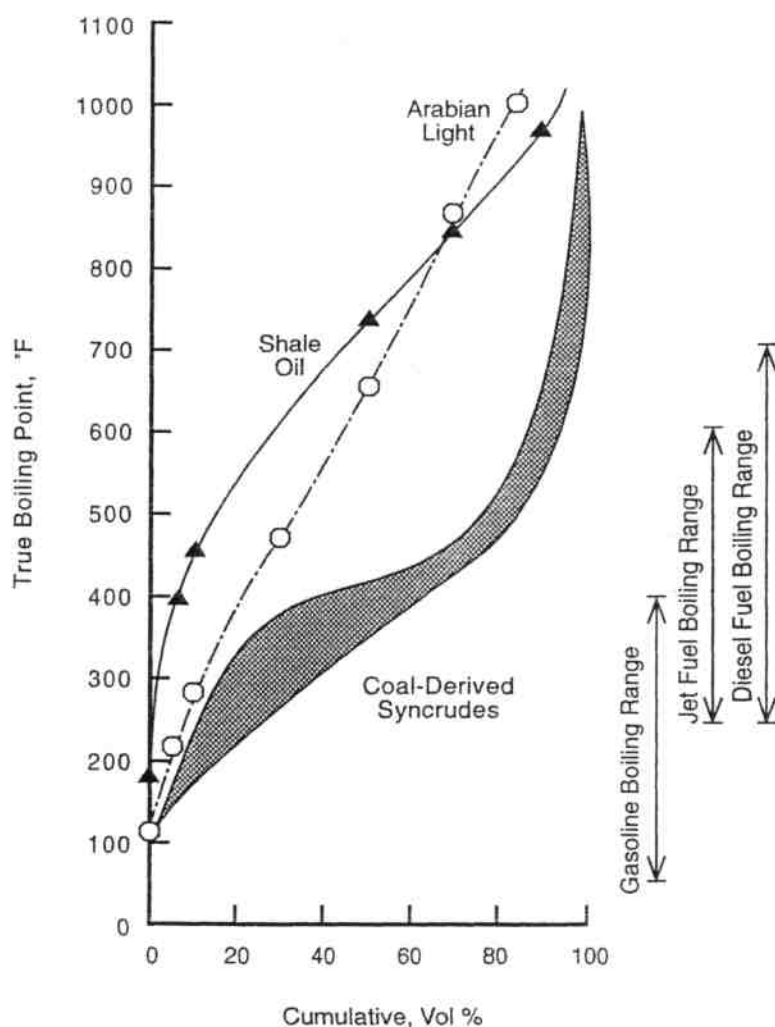
TAR SANDS:



Source: United States Synthetic Fuels Corporation.

Πίνακας 5.4: Απλοποιημένη Επεξεργασία Συνθετικών Καύσιμων

Ο λιθάνθρακας είναι επαρκώς κατάλληλος για την άμεση καύση σε στατικές εφαρμογές ενέργειας, και τα διαλύματα κονιορτοποιημένου κάρβουνου-υγρού έχουν προταθεί ως μέθοδος για την μεταφορά του κάρβουνου από τα ορυχεία προς τα θέσεις χρήσης, όπου θα μπορεί να διαχωριστεί και να καεί σε λέβητες πυροδοτούμενοι με λιθάνθρακα. Μια άλλη χρήση για τα κονιορτοποιημένα πηκτά εναιωρήματα λιθάνθρακα είναι η άμεση καύση ολόκληρου του μείγματος σε πετρελαιοκαυστήρες πυροδοτούμενους από υπολλείματα καύσιμου πετρελαίου. Τα πηκτά εναιωρήματα λιθάνθρακα, όπως τα μείγματα λιθάνθρακα-λαδιού, λιθάνθρακα-νερού, και/ή λιθάνθρακα-αλκοόλης, με έως 40-75% του βάρους τους κάρβουνο, μπορούν να καούν σε κατάλληλους καυστήρες λαδιού. Καίγοντας μείγματα λιθάνθρακα-λαδιού ως υποκατάστατο υγρού καυσίμου μπορεί να αποτελέσει το μέσο επέκτασης των αποθεμάτων λαδιού σε ορισμένες υπάρχουσες πετρελαιοκίνητες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας καθώς και για την αναβολή της αντικατάστασης τους με μια νέα μονάδα λιθάνθρακα ή μια πυρηνική μονάδα. Όμως, οι προδιαγραφές των καυσίμων πετρελαιοκαυστήρων και οι ιδιότητες των πηκτών εναιωρημάτων λιθάνθρακα έχουν σαν αποτέλεσμα μερικά αντίστροφα και αλληλεπιδρώντα χαρακτηριστικά, και περιλαμβάνουν την ανάγκη για προσθετικά λόγω της τακτοποίησης και του διαχωρισμού του λιθάνθρακα στα μη ομογενή πηκτά εναιωρήματα λιθάνθρακα, την αυξημένη απόξεση του καυστήρα και της προκαλούμενης κάπνας από την καπνοδόχο όταν καίγονται πηκτά εναιωρήματα λιθάνθρακα, την ελάττωση στο ρυθμό θέρμανσης των πυροδοτούμενων με λάδι μονάδων που καίνε κονιορτοποιημένα πηκτά εναιωρήματα λιθάνθρακα-υγρού, και αλλαγή στα χαρακτηριστικά μόλυνσης του σχηματισμού.



Εικόνα 5.7: Καμπύλες αληθούς σημείου βρασμού διύλισης για το Αραβικό ελαφρύ ακατέργαστο πετρέλαιο, τον πετρελαιοφόρο σχιστόλιθο, και για τα προερχόμενα από λιθάνθρακα συνθετικά ακατέργαστα καύσιμα.

Για το μακροπρόθεσμο μέλλον των προερχόμενων από λιθάνθρακα συνθετικών ακατέργαστων καυσίμων απαιτούνται πολύ περισσότερα από το απλό συμπλήρωμα των υπολειμμάτων καυσίμων πετρελαίων με πηκτά εναιωρήματα λιθάνθρακα. Οι κατάλληλες για τις αγοραπωλησίες διεργασίες θα πρέπει να αναπτυχθούν και να υποστούν μεγέθυνση υπό κλίμακα ώστε να εφοδιάσουν με ένα ευρύ πεδίο από υγρά καύσιμα. Παρόλο που αρκετές μέθοδοι για την παραγωγή συνθετικού λαδιού από λιθάνθρακα επιχειρήθηκαν, σήμερα μόνο ελάχιστες φαίνονται να κρύβουν υποσχέσεις. Για την ακρίβεια, η σύγχρονη επιτυχημένη τεχνική υγροποίησης λιθάνθρακα έχει τις ρίζες της στην πρωτοποριακή δουρεία Γερμανών επιστημόνων το 1930 πριν τον 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο.

Απαιτούνται τεχνικές υδροποίησης του λιθάνθρακα οι οποίες να μπορούν να αφαιρούν το θείο καθώς και να εξαγάγουν τον άνθρακα, και/ή να προσθέτουν υδρογόνο για να αυξηθεί η αναλογία H:C του υγρού προϊόντος. Η *Απανθράκωση*, ή καταστρεπτική θερμική απόσταξη του λιθάνθρακα μέσω της πυρόλυσης, αποδίδει ένα πλούσιο σε άνθρακα στερεό λιθάνθρακα, μια πλούσια σε υδρογόνο υγρή πίσσα, και φυσικό αέριο. Η πυρόλυση του λιθάνθρακα έχει μικρή απόδοση σε υγρό το οποίο έχει παρόμοιες ιδιότητες με το χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο βαρύ ακατέργαστο πετρέλαιο, αλλά μπορεί να επεξεργαστεί περαιτέρω ώστε να αποδώσει περισσότερο επιθυμητά υγρά καύσιμα. Μερικά από τα αιθέρια έλαια που προκύπτουν από την απανθράκωση του λιθάνθρακα μπορούν επίσης να συμπυκνωθούν και να παραχθούν έτσι επιπλέον υγρά από λιθάνθρακα.

Τα προερχόμενα από λιθάνθρακα συνθετικά ακατέργαστα καύσιμα μπορούν να αναβαθμιστούν περαιτέρω και να διυλιστούν κατά παρόμοιο τρόπο όπως το ακατέργαστο πετρέλαιο, να παράγουν μεγαλύτερο εύρος χρήσιμων αποσταγμένων καυσίμων. Η υδρογόνωση κατά την επεξεργασία μετατροπής του κάρβουνου χρησιμοποιεί την άμεση προσθήκη υδρογόνου διαμέσου ενός πλούσιου σε υδρογόνο αέριου και/ή ενός πλούσιου σε διαλύτες υδρογονωμένου δότη, όπως ο καθαρισμένος με διαλύτη λιθάνθρακας (SRC). Στην άμεση πυρόλυση, δεν παρέχεται επιπρόσθετη πηγή υδρογόνου εκτός από το υδρογόνο που υπάρχει στο ίδιο το λιθάνθρακα, ενώ στην υδροπυρόλυση ή την υδροαπανθράκωση, η πίσσα υδροεπεξεργάζεται για την περαιτέρω αύξηση της ποιότητας του συνθετικού ακατέργαστου καυσίμου. Σε αυτήν την περίπτωση κονιορτοποιημένος λιθάνθρακας συνδυάζεται σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση με ένα πλούσιο σε υδρογόνο αέριο και ένα ανακυκλωμένο προερχόμενο από λιθάνθρακα υγρό εναιώρημα για να μεταβληθεί η αναλογία H:C του υγρού. Τα προϊόντα που προέκυψαν από την υδρογόνωση του λιθάνθρακα είναι στερεό, αέριο, και υγρά, και η διαδικασία μεταβολή της H:C αναλογίας μπορεί να απαιτεί κατάλυση, η οποία εξαρτάται από τον τύπο του λιθάνθρακα και την περιεκτικότητα σε στάχτη. Η τεχνική αυτή μάλλον μπορεί να γίνει η πιο πιθανή πηγή των μελλοντικών προερχόμενων από λιθάνθρακα υγρών καυσίμων.

Η έμμεση υδρογόνωση χρησιμοποιεί προερχόμενο από λιθάνθρακα σύνθεσης αέριο για να παράγει μεθανόλη και/ή για την περαιτέρω μετατροπή της μεθανόλης σε βενζίνη. Η μετατροπή του σύνθεσης αέριου σε χαμηλών οκτανίων βενζίνη και άλλα υγρά γίνεται με την βοήθεια της τεχνολογίας καταλυτικής μετατροπής των που αναπτύχθηκε από τους Franz Fischer και Hans Tropsch πριν το 2^ο Παγκόσμιο

Πόλεμο. Η τεχνολογία αυτή παράγει τεράστιες ποσότητες ενδιάμεσου ή υψηλού Btu αέριο μαζί με διάφορα υγρά προϊόντα.

Το πιο επιτυχημένο πρόγραμμα υδροποίησης λιθάνθρακα αναπτύχθηκε από τους Γερμανούς κατά την διάρκεια του 2^{ου} Παγκόσμιου Πολέμου, κατά το οποίο χρησιμοποιήθηκαν η καταλυτική μετατροπή των Fischer-Tropsch μαζί με την Bergius υδροσχηματισμό και την καταλυτική υδροαναμόρφωση του λιθάνθρακα στους 15-500°C (60-930°F) και σε πίεση 200-680 atm, για την παραγωγή βενζίνης και καύσιμα αεροπορίας βλέπε Εικόνα 5.6, Σήμερα, δεν είναι εφικτή οικονομικά η σε πλήρη κλίμακα βιομηχανική υδροποίηση κάρβουνου. Εξερευνώνται πολλές μέθοδοι οι οποίες βασικά χρησιμοποιούν τις τεχνικές που συζητήθηκαν ή αποτελούν συνδυασμό των μεθόδων που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Συνθετικό πετρέλαιο μπορεί επίσης να παραχθεί από σχιστοστόλιθο, ιζηματογενές μαρμάρينو πέτρωμα που περιέχει μια περίπλοκη στερεά ουσία που ονομάζεται *kerogen*. Το Kerogen αποτελείται κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο, οξυγόνο, και θείο. Πετρελαιοφόρος σχιστόλιθος ανευρίσκεται σε εναποθέσεις σε πετρώματα καθώς και σε θαλάσσιο υποστρώματα και σε υποστρώματα λιθάνθρακα και είναι δυνητικά μια μεγάλη πηγή υγρού καύσιμου. Μιας και ο πετρελαιοφόρος σχιστόλιθος δεν υπάρχει φυσικά ως υγρό, θα πρέπει να δημιουργηθεί με την πυρόλυση του kerogen στους 480°C (900°F) ώστε να αποδώσει ένα συνθετικό ακατέργαστο υγρό. Ο ακατέργαστος πετρελαιοφόρος σχιστόλιθος είναι ένα ιδιαίτερα παχύρευστο υγρό το οποίο είναι δύσκολο να αντληθεί κάτω των 2-32°C, καθιστώντας την μεταφορά και την αποθήκευση του δύσκολη. Επιπλέον, έχει υψηλή ελάχιστη θερμοκρασία ροής, υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο άλλα ενδιάμεση για το θείο, καθώς και έχει μια βάση κεριού από πετρέλαιο. Ο πετρελαιοφόρος σχιστόλιθος μπορεί να καεί ως καύσιμο καυστήρα ή να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη διυλιστηρίου για να αποδοθούν μέσης κοπής αποσταγμένα καύσιμα. Οι καμπύλες αληθούς σημείου βρασμού απόσταξης για αυτά τα εναλλακτικά του πετρελαίου υγρά καύσιμα μπορούν να βρεθούν στην Εικόνα 5.7.

Πίνακας 5.5: Θερμοδυναμικές Ιδιότητες του Αραβικού Ελαφριού Ακατέργαστου Πετρελαίου, του Πετρελαιοφόρου Σχιστόλιθου, και του Προερχόμενου από Λιθάνθρακα Πετρελαίου

	Αραβικό Ελαφρύ Ακατέργαστο Πετρέλαιο	Πετρελαιοφόρο υ Σχιστόλιθου	Προερχόμενο από Λιθάνθρακα Πετρέλαιο
Φυσική εμφάνιση	Παχύρρευστο υγρό	Κηρώδες υγρό	Υγρό
Βαρύτητα, °API	33.4	20.2	18.6
Ελάχιστη θερμοκρασία ροής, °F	-15	+90	<-80
Θείο, wt %	1.7	0.7	0.3
Οξυγόνο, wt %	0.1	1.2	3.8
Ολικό Άζωτο, wt %	0.1	2.2	0.9
Σίδηρος, ppm	<3	70	8
Αρσενικό, ppm	-	28	-
Αναλογία ατόμων υδρογόνου/άνθρακα	1.84	1.60	1.47
Εύρος Βρασμού, LV%			
St-400°F	31	4	37
400-1000°F	53	86	63
1000°F+	16	10	0

Ο πετρελαιοφόρος σχιστόλιθος είναι ακριβός, και πολλοί παράγοντες συμβάλλουν στο υψηλό του κόστος, συμπεριλαμβανόμενων της χαμηλής περιεκτικότητας σε οργανική ύλη του σχιστόλιθου, τις απομακρυσμένες εντοπίσεις των πηγών, καθώς και το κεφάλαιο και το εργατικό δυναμικό που απαιτούνται για την παραγωγή ακατέργαστου πετρελαιοφόρου σχιστόλιθου. Επιπρόσθετοι παράγοντες, όπως η μόλυνση του αέρα κατά την εξόρυξη, τις ανατινάξεις, την σύνθλιψη, την μεταφορά, και την απόσταξη του σχιστόλιθου, επίσης μεγάλες ποσότητες μολυσμένου νερού σχετίζονται με την επεξεργασία και την ψύξη του πετρελαιοφόρου σχιστόλιθου, καθώς και η απαιτούμενη επεξεργασία των στερεών υπολειμμάτων, καθιστούν αναγκαία την καθιέρωση αυστηρών περιβαλλοντικών ορίων στην

παραγωγή πετρελαίου από σχιστόλιθο.

Η τεχνολογία του πετρελαιοφόρου σχιστόλιθου παράγει υψηλά επίπεδα απορριμμάτων και αποδίδει μικρές ποσότητες πετρελαίου ανά μονάδα μάζας ακατέργαστου υλικού. Ο ακατέργαστος σχιστόλιθος πρέπει πρώτα να εξορυχθεί ή να σπάσει επιτόπου, να συνθλιβεί και μετά να θερμανθεί ώστε αποδώσει το χρήσιμο υγρό. Τόσο η τεχνική στην επιφάνεια, όσο και η τεχνική της επιτόπια ανάκτηση αποτελούν μεθόδους απόσταξης του σχιστόλιθου για την παραγωγή συνθετικού ακατέργαστου πετρελαίου. Στην απόσταξη στην επιφάνεια, ακατέργαστος σχιστόλιθος μεταφέρεται σε ένα μεγάλο καμίνι, όπου αναμειγνύεται και θερμαίνεται για να παραχθούν πετρέλαιο, αέριο, και στερεά κατάλοιπα. Ο πετρελαιοφόρος σχιστόλιθος μπορεί να είναι πλούσιος σε Αρωματικές ενώσεις, έως 35% του βάρους του; Εντούτοις, η φύση του είναι πιο κοντά στο ακατέργαστο πετρέλαιο παρά στα προερχόμενα από κάρβουνο υγρά καύσιμα, και γι' αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως πιθανή πρώτη ύλη για την παραγωγή βενζίνης, καύσιμων ντίζελ, και λαδιών καυστήρων και λέβητων. Ιδιότητες των διάφορων λαδιών βρίσκονται στον Πίνακα 5.5.

Τα μεγάλα αποθέματα των πισσών άμμων και του βαρέως πετρελαίου αποτελούν επίσης επιπρόσθετες πηγές για μακροπρόθεσμη παραγωγή ακατέργαστου σύνθεσης πετρελαίου. Η άσφαλτος, μια υδρογονανθρακική ουσία η οποία υπάρχει είτε ως στερεό ή είτε σαν βαρύ υγρό, μπορεί να βρεθεί στις πίσσες άμμων, στο ψαμμίτη, στον ασβεστόλιθο, και στο εμπεριέχων πετρέλαιο πέτρωμα. Εξαιτίας της συνεκτικής φύσης αυτών των υλικών με την άμμο και την πέτρα, χρησιμοποιούνται παραδοσιακά για τη δημιουργία ασφάλτου. Οι πετρελαϊκές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση ακατέργαστου πετρελαίου, όπως η γεώτρηση, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάκτηση αυτού του ιδιαίτερα παχύρευστου υλικού. Τα λάδια της πίσσας άμμων έχουν ειδικά βάρη μικρότερα των 10-15°API αλλά όπως και με τον πετρελαιοφόρο σχιστόλιθο, μπορούν να ανακτηθούν, να αναβαθμιστούν, και να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή προϊόντων πετρελαίου. Τα προβλήματα που σχετίζονται με την εξόρυξη και την επεξεργασία της πίσσας άμμων είναι παρόμοια με αυτά που αναγνωρίζονται στην ανάκτηση του πετρελαιοφόρου σχιστόλιθου. Ορισμένες άσφαλτοι μπορούν να διαχωριστούν με ζεστό νερό, ενώ άλλες πηγές απαιτούν εξαγωγή με ελαφρύ υδρογονάνθρακα και αρωματικούς διαλύτες. Στα συστήματα εξαγωγής με διαλύτη, ορισμένοι διαλύτες παραμένουν στο στερεό κατάλοιπο. Το βαρύ πετρέλαιο (90-

15 °API) και οι πίσσες άμμων συχνά θεωρούνται συνώνυμα μιας και η ταξινόμηση και η ποσοτικοποίηση των πισσών άμμων και του βαρέως πετρελαίου είναι δύσκολες.

Οι εγχώριες πηγές ακατέργαστου σύνθεσης πετρελαίου των Η.Π.Α., κυρίως ο λιθάνθρακας και ο πετρελαιοφόρος σχιστόλιθος, είναι τεράστιες και επομένως θα μπορούσαν να καλύψουν τις ανάγκες για μεταφορικά καύσιμα για αιώνες. Καύσιμα αυτοκίνησης από ακατέργαστο πετρέλαιο θα είναι διαθέσιμα στον επόμενο αιώνα, ενώ η τεχνολογία των συνθετικών καυσίμων θα μπορεί να είναι διαθέσιμη αργότερα στον παρών αιώνα. Με την ελάττωση των αποθεμάτων και το αυξημένο κόστος του πετρελαίου μπορεί να ωθήσουν στην βελτίωση της οικονομίας στα καύσιμα, ευρύτερη ανοχή στα καύσιμα, και βελτιωμένη επίδοση καύσης στα συστήματα καύσης υγρών καυσίμων και για τα σύγχρονα καύσιμα και για εναλλακτικά καύσιμα. Όταν οι επιλογές του ακατέργαστου σύνθεσης πετρελαίου θα παρέχουν βιώσιμες λύσεις στα μηχανικά, οικονομικά και περιβαλλοντικά εμπόδια που αντιμετωπίζει η παραγωγή τους, τότε θα αποτελεί πραγματικότητα το μακροπρόθεσμο μέλλον για την βιομηχανία συνθετικών καυσίμων.

5.5 ΜΗ ΣΥΜΒΑΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΚΑΥΣΙΜΑ

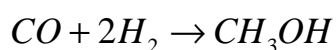
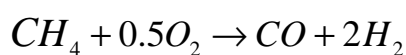
Αξιοσημείωτες προσπάθειες έγιναν τα τελευταία χρόνια για την ανάπτυξη δυνητικά ανανεώσιμων εναλλακτικών υγρών βιοκαυσίμων για να καλυφθεί η Παγκόσμια έλλειψη σε αποθέματα πετρελαίου. Τα ζωικά λίπη, όπως τα βοδινά ζωικά λίπη και το λίπος των φαλαινών, και τα φυτικά έλαια, όπως το φυσικέλαιο και τα έλαια τα προερχόμενα από ηλιόσπορο, σόγιας, βαμβακόσπορο, έχουν όλα χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμα. Στο παρελθόν τα υλικά αυτά είχαν περιορισμένη χρήση σε ορισμένες συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως το φωτιστικό λάδι. Αυτές οι πηγές, που ονομάζονται καύσιμα τριγλυκερίδιων, είναι υδρογονανθρακικές ενώσεις αποτελούνται από διάφορους εστέρες, π.χ., προϊόντα των αλκοολών και των οξέων, όπως τα προσκολλημένα μόρια γλυκερίνης σε μακριάς αλυσίδας λιπαρά οξέα.

Η φωτοσύνθεση στη βλάστηση παράγει υδατάνθρακες ή πολυμερή γλυκόζης, π.χ., ενώσεις C/H/O, όπως η ζάχαρη, το άμυλο, και/ή κυτταρίνη. Τα υλικά αυτά μπορούν να μετατραπούν σε αλκοόλες. Λίγα φυσικά φυτά, όπως το φυτό γένους *asclepias*, καουτσουκόδεντρο, το φοινικόδεντρο πετρελαίου των Φιλιππίνων, το φυτό γένους *gorher*, στην ουσία παράγουν υδρογονάνθρακες παρά υδατάνθρακες. Η πηγή υγρού υδρογονάνθρακα σε αυτά τα φυτά συχνά είναι συγκεντρωμένη σε ένα

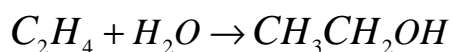
γαλακτώδες, παχύρρευστο χυμό δέντρου, που ονομάζεται λάτεξ, το οποίο μπορεί να συγκεντρωθεί χαράζοντας το δέντρο, και σε ορισμένες περιπτώσεις να χρησιμοποιηθούν ευθέως ως καύσιμα. Τα φυτά που δεν μπορούν να αρμεχτούν στην αρχή ξηραίνονται για να αφαιρεθεί το νερό, ελαττώνονται σε μέγεθος με άλεσμα, και βράζονται σε έναν διαλύτη όπως το επτάνιο για εξαχθεί το υγρό ακατέργαστο βιοπετρέλαιο, το οποίο στην συνέχεια θα πρέπει να επεξεργαστεί περαιτέρω χρησιμοποιώντας την σύγχρονη τεχνολογία διύλισης για την παραγωγή χρήσιμων καυσίμων.

Μιας και τα υγρά καύσιμα βιομάζας που παράγονται από τις διάφορες αυτές πρώτες ύλες είναι μερικώς οξειδωμένοι υδατάνθρακες, θα έχουν χαμηλότερες τιμές θέρμανσης, υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία (περίπου 50% του βάρους των φρέσκων φυτών), και χαμηλότερο ποσοστό θείου, στάχτης, και άζωτου συγκριτικά με τα υγρά καύσιμα υδρογονάνθρακα που παράγονται από ακατέργαστο πετρέλαιο. Τα προερχόμενα από βιομάζα υγρά καύσιμα είναι στην ουσία ανανεώσιμες μορφές της ηλιακής ενέργειας. Ορισμένα κύρια θέματα έχουν αντίκτυπο στην επιτυχημένη βιομηχανική εξέλιξη σε αυτά τα εναλλακτικά καύσιμα, και περιλαμβάνει το περιορισμένο μέγεθος των διαθέσιμων πηγών, τους ενεργειακούς παράγοντες που απαιτούνται για την παραγωγή αυτών των καυσίμων, το κόστος, την διαμάχη μεταξύ τροφίμων και καυσίμων, και την συμβατότητα τους με τα σύγχρονα και μελλοντικά συστήματα ενέργειας.

Η μεθανόλη, CH_3OH , παράγεται κυρίως από το φυσικό αέριο; εντούτοις, άλλες πλούσιες σε άνθρακα πρώτες ύλες όπως ο λιθάνθρακας ή το ξύλο μπορούν να χρησιμοποιηθούν μετά από μετατροπή τους σε σύνθεσης αέριο (μονοξειδίο του άνθρακα και υδρογόνο). Οι αντιδράσεις για την παραγωγή μεθανόλης είναι:

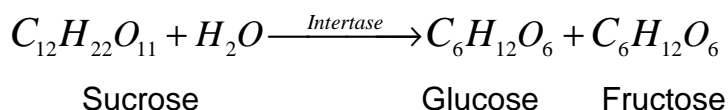


Αιθανόλη τάξης καυσίμου, C_2H_5OH , μπορεί να παραχθεί σε εμπορική κλίμακα μέσω αντιδράσεων σύνθεσης ή ζύμωσης. Η χημική βιομηχανία έχει παράγει αιθυλική αλκοόλη, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη αιθυλένιο την οποία αναμειγνύουν με ατμό στους 60-70 atm και 300°C (572°F) υπό την καταλυτική επίδραση φωσφωρικού οξέος. Η αντίδραση για την παραγωγή αιθανόλης είναι:

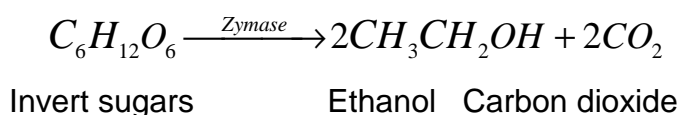


Αρκετές ανανεώσιμες πηγές βιομάζας έχουν θεωρηθεί ως πρώτες ύλες για εμπορική παραγωγή ζυμωμένου καύσιμου αλκοόλης. Τα υλικά αυτά, τα οποία είναι κυρίως υδατάνθρακες, μπορούν χημικά με τη δράση ενζύμου να μετατραπούν σε αλκοόλη, διοξειδίο του άνθρακα, πρωτεΐνες, και διάφορα δευτερεύοντα προϊόντα. Δυνητικά, κάθε υλικό βιομάζας είναι πηγή παραγωγής αλκοόλης, αλλά προς το παρόν τα πιο άμεσα διαθέσιμα και εμπορικά σε μεγάλη κλίμακα εφικτά υλικά είναι οι πηγές ζάχαρης και άμυλου. Οι πηγές ζάχαρης περιλαμβάνουν τη μελάσσα, τα ζαχαρότευλα, τα ζαχαροκάλαμα, καθώς και τα φρούτα και τους χυμούς, Οι πηγές άμυλου περιλαμβάνουν τις πατάτες, σπόρους, και άλλα φυτά που παράγονται για τη ρίζας τους. Η τεχνολογία για ενζυματική μετατροπή της κυτταρίνης δεν έχει αναπτυχθεί έως τώρα σε εμπορική κλίμακα.

Η ζάχαρη αποτελείται κυρίως από σακχαρόζη, $C_{12}H_{22}O_{11}$ η οποία, υπο την καταλυτική δράση του ενζύμου ινβερτάσης, παράγει γλυκόζη, $C_6H_{12}O_6$, και φρουκτόζη, $C_6H_{12}O_6$, μέσο της αντίδρασης υδρόλυσης της σακχαρόζης.

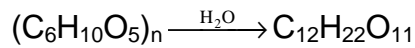


Τα Ινβερτοσάκχαρα, π.χ., η γλυκόζη και η φρουκτόζη, στην συνέχεια μετατρέπονται με ζύμωση σε ίσα moles αιθυλικής αλκοόλης, C_2H_5OH , και διοξειδίου του άνθρακα με την βοήθεια του ενζύμου ζυμάση.



Δευτερεύοντα παραπροϊόντα παράγονται από τα ινβερτοσάκχαρα και περιλαμβάνουν τις αλδεΐδες, τους εστέρες όπως το οξικό αιθάνιο, υψηλού μοριακού βάρους αλκοόλες που ονομάζονται έλαια σύντηξης I, λιπαρά οξέα, και ανιχνεύσιμες ποσότητες αρωματικών ενώσεων. Αυτές οι ενώσεις καλούνται ως συγγενείς.

Οι πηγές αμύλου πρέπει να μαγειρευτούν για να σχηματίσουν ένα ζελέ και να προετοιμαστούν διαφορετικά από τις πηγές ζάχαρης. Το άμυλο αναμειγνύεται με βύνη, π.χ., με ανθισμένο κριθάρι, η οποία περιέχει το ένζυμο διασάση. Αυτό το ένζυμο μετατρέπει το άμυλο, $(C_6H_{10}O_5)_n$, σε σάκχαρο μαλτόζης, $C_{12}H_{22}O_{11}$.



Starches	Malt	Maltose
	enzyme	sugar
	diastase	

Η γλυκόζη μετατρέπεται σε αιθυλική αλκοόλη και CO_2 με την ζύμωση με ένζυμα ζυμάσες όπως και στην περίπτωση των συστατικών της ζάχαρης.

Η τεχνολογία για την εμπορική παραγωγή αιθανόλης είναι διαθέσιμη, και οι ήδη σε λειτουργία εγκαταστάσεις ή οι κοντά στην έναρξη λειτουργίας αποδεικνύουν την βιωσιμότητα του σχεδίου. Μιας και η κύρια και πιο σταθερή πηγή σπόρων ως πρώτη ύλη στις Ηνωμένες Πολιτείες είναι το καλαμπόκι, η ακόλουθη εγκατάσταση θα περιγραφεί ιδιαίτερα μαζί με την ζύμωση του άμυλου καλαμποκιού για την παραγωγή αιθανόλης τάξης καυσίμου. Η παραγωγή καυσίμων αλκοόλης από σπόρους περιλαμβάνει τα ακόλουθα κύρια βήματα:

1. Καθαρισμός και άλεσμα καλαμποκιού
2. Μαγείρεμα του αλεσμένου καλαμποκιού
3. Σακχαροποίηση
4. Ζύμωση
5. Απόσταξη
6. Αζεοτροπική αποξήρανση
7. Αποξήρανση του παραπροϊόντος πρωτεΐνης

Η αρχή της αναερόβιας ζύμωσης και της απόσταξης είναι συγκεκριμένες διαδικασίες που ήδη χρησιμοποιούνται σε σχετικά πεδία όπως τα πόσιμα υγρά

αλκοόλης και η πετροχημική βιομηχανία. Λειτουργική εμπειρία και πληροφορίες από την αναπτυσσόμενη βιομηχανία καυσίμων αλκοόλης υποδεικνύουν ότι τα επιτυχημένα εργοστάσια αλκοόλης θα πρέπει να σχεδιάζονται και να λειτουργούν με βάση την ευνοϊκή ενεργειακή ισορροπία, π.χ., εισαγωγή ενέργειας < εξαγωγή ενέργειας. Επιτυχής παραγωγή 200-ανθεκτικής αιθανόλης απαιτεί την χρήση μη πετρελαϊκών πηγών ενέργειας. Τα εμπορικά βιώσιμα εργοστάσια παραγωγής αιθανόλης θα πρέπει να:

1. Να χρησιμοποιούν καθόλου πετρέλαιο στην παραγωγή καυσίμων αλκοόλης και παραπροϊόντων πρωτεΐνης

2. Ελαττώνουν την κατανάλωση ξένων ενεργειακών καυσίμων στις και να συμβάλλουν στην ανεξαρτησία.
3. Να παράγουν καύσιμα τάξης αλκοόλης τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα ή ως ενισχυτές οκτανίων στην αμόλυβδη βενζίνη.
4. Να παράγουν ένα χρήσιμο παραπροϊόν πρωτεΐνης το οποίο να πληρεί τις προδιαγραφές φάρμας-καταναλωτών.

5. Να αναπτύσσουν τεχνολογία εναλλακτικής ενέργειας για την παραγωγή πηγών βιοσυνθετικών καυσίμων

Ένα διάγραμμα ροής της εγκατάστασης για την διαδικασίας μετατροπής από καλαμπόκι σε αιθανόλη φαίνεται στην Εικόνα 5.8. Το καλαμπόκι μεταφέρεται με τρένο και/ή φορτηγό στην διανομή πρώτων υλών όπου κάθε φορτίο καταγράφεται σε σταθμό ζύγισης βάρους.. Το καλαμπόκι στη συνέχεια αποθηκεύεται σε ένα λάκκο μεταφοράς, και το όχημα μεταφοράς εγκαταλείπει την τοποθεσία.

Οι σπόροι μεταφέρονται από τη τοποθεσία μεταφοράς στις εγκαταστάσεις αποθήκευσης και/ή στο κυρίως εργοστάσιο. Το καλαμπόκι πρώτα μεταφέρεται σε ένα καθαριστή σπόρων, όπου τα ξένα υλικά, όπως η άμμος, το γυαλί και μέταλλα αφαιρούνται από τους σπόρους. Οι καθαρισμένοι σπόροι με τη βοήθεια της βαρύτητας πέφτουν/μεταφέρονται σε μια δεξαμενή εκκένωσης με σωλήνα εξαγωγής, όπου ένας ανελκυστήρας με κουβά το μεταφέρει σε δοχείο αποθήκευσης καθαρισμένων σπόρων. Ένα τροφοδοτικό σύστημα μεταφέρει το καλαμπόκι σε έναν σφυράλετρο, όπου το καλαμπόκι αλέθεται συνεχόμενα σε ένα 20-δυστό

κόσκινο. Μετά το άλεσμα οι σπόροι μεταφέρονται πνευματικά διαμέσου ενός καταμετρητή ροής για έλεγχο απογραφής και φέρονται σε ένα μια κυλινδρική δεξαμενή με σωλήνα εξαγωγής.

Οι διευθύνσεις της μεταφοράς σπόρων, αποθήκευσης, και αλέσματος βρίσκονται τοποθετημένες μακριά από τα τμήματα του εργοστασίου που παράγουν αλκοόλη. Αυτή η απομόνωση εξασφαλίζει ότι η σκόνη από αυτά τα τμήματα δεν θα αλληλεπιδράσει με τις ενέργειες που απαιτούνται για την παραγωγή άνυδρης αλκοόλης. Οι εγκαταστάσεις συλλογής σκόνης παρέχονται για την αφαίρεση της σκόνης κατά την επεξεργασία και για την μεταφορά των υλικών στο τμήμα συσκευασίας.

Το άμυλο του αλεσμένου καλαμποκιού μπορεί εμπορικά να μετατραπεί με την βοήθεια ενζυματικής υδρόλυσης ή υδρόλυσης οξέος σε ζυμωμένα σάκχαρα. Η ενζυματική μετατροπή απαιτεί μαγείρεμα για να ζελατινοποιηθεί το υλικό πριν την αναγωγή τους σε διαλυτές δεξτρίνες. Η επιλογή υψηλής ή χαμηλής θερμοκρασίας μαγειρέματος θα καθοριστεί από το μέγεθος του εργοστασίου και τις ενεργειακές απαιτήσεις της διάταξης του. Το μαγείρεμα μπορεί να γίνει σε μια φουρνιά ή σε συνεχή βάση, καθώς και μέσω προώθησης ατμού και/ή απευθείας ψεκασμό ατμού. Μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις ευνοούν το σε υψηλή θερμοκρασία συνεχές μαγείρεμα ώστε να συντηρηθεί ενέργεια, να μικρύνει ο χρόνος μαγειρέματος, και να είναι συμβατές με την συνεχή παραγωγή αλκοόλης. Η Σακχαροποίηση μετατρέπει την δεξτρίνη σε απλά ζυμωμένα σάκχαρα. Αυτή η διαδικασία απαιτεί χαμηλότερη θερμοκρασία και διαφορετική δράση ενζύμου από αυτή του σταδίου μαγειρέματος .

Στη συνέχεια το καθαρό, στεγνό, αλεσμένο καλαμπόκι παρέχεται συνεχώς διαμέσου εξωθητήρα της δεξαμενής μαγειρέματος καλαμποκιού. Το μαγειρεμένο καλαμπόκι εγκαταλείπει τη διαδικασία στους 150°C (300°F) και φέρεται σε ένα μύλο τριβής όπου το υλικό μειώνεται μέσω 20-δύχτου κόσκινου. Ο εξωθητήρας μαγειρέματος μειώνει σημαντικά την απαιτούμενη για την διαδικασία ποσότητα θερμότητας σε σχέση με τις συμβατικές περιβλημένες με ατμό δεξαμενές μαγειρέματος. Η θερμότητα που παράγεται από την τριβή, σε συνδυασμό με τον ατμό που ψεκάζεται απευθείας κατά την διαδικασία εξώθησης του καλαμποκιού, παρέχουν την θερμότητα που απαιτείται για μαγείρεμα.

Υλικό από την εγκατάσταση του εξωθητήρα των δεξαμενών μαγειρέματος καλαμποκιού φέρεται σε ένα μίξερ προ-σακχαροποίησης. Σε αυτό το στάδιο, νερό, ένζυμα, λεπτό κατακάθι, και ρυθμιστές pH (όπως το υδροξείδιο του νατρίου για

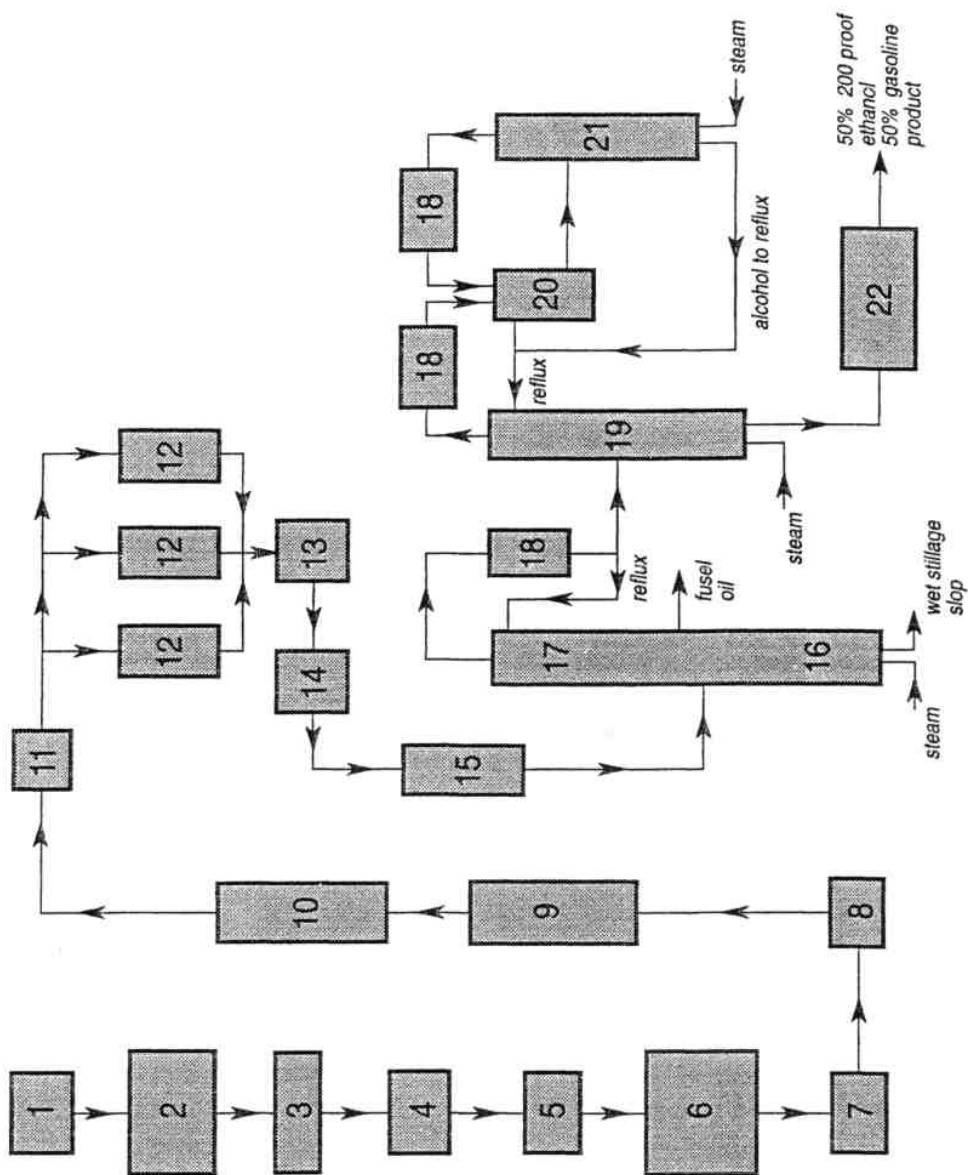
χαμηλό pH νερού ή συμπυκνωμένο θειικό οξύ για υψηλό pH νερού) προστίθενται στη δεξαμενή και αναμειγνύονται συνεχώς. Ο χρόνος παραμονής στη δεξαμενή πρόμειξης είναι περίπου 2 λεπτά. Η εισαγωγή ικανής ποσότητας υγρού στη διαδικασία πρόμειξης παράγει περίπου 30 γαλόνια πολτού ανά 0,036 κυβικά μέτρα (bushel) εισαγόμενων σπόρων. Νερό για την ψύξη παρέχεται ώστε να εξασφαλιστεί ότι το μείγμα πολτού θα βρίσκεται στους 66°C (150°F) κατά την εκκένωση. Ο πολτός αποτελείται περίπου 33% από στερεά.

Ο πολτός αντλείται από τη δεξαμενή μείξης με την βοήθεια μιας αντλίας μεταφοράς πολτού όπου συμβαίνει συνεχής επεξεργασία σακχαροποίησης εντός του σωλήνα. Κατά την διαδικασία αυτή, το μείγμα πολτού άμυλου μετατρέπεται σε ζυμωμένα σάκχαρα στους 60°C (140°F). Ο χρόνος παραμονής στην μονάδα είναι περίπου 7 λεπτά. Μετά την διαδικασία σακχαροποίησης, ο πολτός περνά διαμέσου ενός ψύκτη πολτών, όπου ψύχεται στους 27°C (80°F) με την βοήθεια του νερού. Ο πολτός αντλείται σε δεξαμενή ενώ ταυτόχρονα προστίθεται μαγιά ζύμωσης. Οι πολλαπλοί τομείς δεξαμενών επιτρέπουν την διατήρηση της συνεχούς παροχής ώστε όταν η μια δεξαμενή καθαρίζεται και γεμίζει, η άλλη δεξαμενή αδειάζει, και οι υπόλοιποι ζυμωτήρες διατηρούνται στην θερμοκρασία των 27°C (80°F). Η ζύμωση μετατρέπει τα σάκχαρα που παράγονται με το μαγείρεμα και την σακχαροποίηση σε ένα μείγμα υγρού πολτού αλκοόλης-νερού, που καλείται *μπύρα*. Η μπύρα, ένα μείγμα 6-12% αιθανόλης + νερού, μπορεί εμπορικά να παραχθεί κατά παρτίδες ή χρησιμοποιώντας συνεχής διαδικασίες εντός μιας περιόδου 36-48 ωρών σε θερμοκρασία δωματίου. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούν εξελεγμένα ένζυμα, τα οποία μπορούν να επιταχύνουν αυτό το στάδιο, είναι ακόμη στο στάδιο εξέλιξης.

Η κάθε δεξαμενή έχει μια παροχή για τον εξαερισμό του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται κατά τη ζύμωση. Το CO₂ που εξέρχεται μεταφέρεται σε μια συσκευή καθαρισμού αερίων, όπου η αλκοόλη αποστραγγίζεται από τα αέρια και επαναφέρεται στο φρεάτιο μπύρας. Μετά την ζύμωση, η μπύρα αντλείται από την δεξαμενή σε ένα σύστημα διαχωρισμού στερεών.

ΚΛΕΙΔΙ

- | | |
|---|----------------------------------|
| 1.- Διανομή και ζύγισμα καλαμποκιού | 11 – Ψύκτης πολτού |
| 2 – Αποθήκευση και αποξήρανση καλαμποκιού | 12 - Ζυμωτήρια |
| 3 – Κυλινδρική δεξαμενή καλαμποκιού με σωλήνα εξαγωγής | 13 – Φυγόκεντρος διαχωριστής |
| 4.- Καθαριστής σπόρων | 14 - Μπύρα Well |
| 5 – Τραχύ σφυράλετρο καλαμποκιού | 15 – Προθερμαστής μπύρας |
| 6.– Δοχείο αποθήκευσης αλεσμένου καλαμποκιού | 16 – Στήλη αποστραγγισμού μπύρας |
| 7. –Εκλεπτυσμένο σφυράλετρο | 17 – Στήλη απόσταξης αλκοόλης |
| 8 – Καταμετρητής ροής | 18 – Υπερκείμενος συμπυκνωτής |
| 9 – Δεξαμενή συνεχούς μαγειρέματος καλαμποκιού και σύστημα εξώθησης | 19 – Άνυδρη στήλη μετουσίωσης |
| 10 – Τυπου σωλήνα μονάδα συνεχούς σακχαροποίησης | 20 - Φιάλη |
| 21 – Στήλη αποστραγγισμού υδρογονάνθρακα | 22 – Ψύκτης προϊόντος |



Εικόνα 5.8: Απλοποιημένη σχηματικά επεξεργασία σπόρων-αιθανόλης.

Εγκαταλείποντας το ζυμωτήριο, μια αποβαλλόμενη ποσότητα νερού, αιθανόλης, και στερεών περνά διαμέσου της φυγόκεντρου, η οποία διαχωρίζει τα βαριά στερεά από το ρεύμα αλκοόλης-νερού για την αφαίρεση, την επεξεργασία και την ανάκτηση των από τον αποστακτήρα αποξηραμένων σπόρων και στερεών (DDGS) για την ξεχωριστή πώληση τους. Το μείγμα αλκοόλης-νερού, το οποίο περιέχει περίπου 10% αλκοόλης, αντλείται στο φρεάτιο μπύρας.

Η ανάκτηση αλκοόλης και ο διαχωρισμός του κατακαθιού του αποσταγμένου μείγματος μπύρας αλκοόλης-νερού-στερεών συμβαίνει στον τομέα απόσταξης και αποξήρανσης του εργοστάσιου. Η μπύρα αντλείται από το φρεάτιο μπύρας στις στήλες απόσταξης διαμέσου ενός προθερμαντήρα μπύρας, όπου θερμαίνεται από τους 33°C (90°F) στους 93°C (199°F). Η κορεσμένη μπύρα έχοντας 6-12% περιεκτικότητα αλκοόλης εισέρχεται στις στήλες απόσταξης για τον διαχωρισμό του προϊόντος..

Η με ατμό απόσταξη του μείγματος αλκοόλης-νερού θα παράγει ένα αζεοτροπικό μείγμα με περίπου 96% περιεκτικότητα αιθανόλης. Περαιτέρω ξήρανση του προϊόντος δημιουργεί ένα 200-ανθεκτικό προϊόν άνυδρης αιθανόλης, το οποίο μπορεί να μετουσιωθεί και να συνδυαστεί με βενζίνη για την παραγωγή ενός μείγματος τάξης καυσίμου με 10% αλκοόλη-90% βενζίνη, που εμπορικά καλείται βενζινόλη..

Η αλκοόλη διαχωρίζεται από το νερό και τα στερεά μέσω της στήλης απόσταξης αλκοόλης. Η στήλη δημιουργεί ένα αζεοτροπικό μείγμα που έχει 95.7% περιεκτικότητα σε αλκοόλη στους 79°C (173°F). Ο υπερκείμενος ατμός περνά διαμέσου ενός συμπυκνωτή απόσταξης αλκοόλης. Ένα κλάσμα του συμπυκνωμένου προϊόντος στέλνεται στη στήλη μετουσίωσης και αποξήρανσης για περαιτέρω αποξήρανση και επεξεργασία.

Οι υψηλού μοριακού βάρους αλκοόλες, που ονομάζονται και ζυμέλαια, παράγονται κατά το στάδιο ζύμωσης. Τα συστατικά πρέπει να αφαιρεθούν από τον ανώτερο τομέα της στήλης απόσταξης μέσω πλευρικής εξαγωγής, και μετά πρέπει να ψυχθούν, να πλυθούν και να αποθηκευτούν.

Το κατακάθι αφαιρείται από την μπύρα στην στήλη αποστράγγισης μπύρας κάτω από τον τομέα απόσταξης αλκοόλης. Η στήλη παράγει μια μαλακή λάσπη πυθμένα που περιέχει περίπου 8% στερεά και λιγότερο από 0.05% αιθανόλη. Το υγρό κατακάθι εγκαταλείπει την στήλη κατά προσέγγιση στους 100°C (212°F). Αυτό το υλικό αντλείται στον τομέα ανάκτησης αποσταγμένων αποξηραμένων σπόρων του

εργοστασίου.

Το αζεοτροπικό προϊόν αλκοόλης-νερού αντλείται σε μια άνυδρη στήλη μετουσίωσης. Η στήλη παράγει ένα μείγμα άνυδρης αιθανόλης-αμόλυβδης βενζίνης, το οποίο αντλείται σε μια δεξαμενή και ψύχεται για αποθήκευση. Ο ατμός που παρέχεται στην βάση δημιουργεί ένα τεταρτογενές αζεοτρόπιο υδρογονανθρακικής αλκοόλης και νερού. Μετά την συμπύκνωση, το υπερκείμενο φέρεται σε φιάλη, όπου τα υλικά διαχωρίζονται σε ένα άνω πλούσιο σε υδρογονάνθρακες στρώμα και σε ένα μείγμα αλκοόλης-υδρογονάνθρακα-νερού που βρίσκεται στον πάτο. Ο άνω τομέας παλινδρομεί πίσω στην στήλη ξήρανσης. Ο πάτος της φιάλης αντλείται στην στήλη διαχωρισμού υδρογονάνθρακα και διαχωρίζεται.

Ένα κύριο παραπροϊόν του κύριου εργοστασίου είναι οι σκούροι αποσταγμένοι αποξηραμένοι σπόροι που χρησιμεύουν σαν ζωοτροφές με υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες. Τα μη διαλυτά κατάλοιπα των σπόρων διαχωρίζονται από τα διαλυμένα σε πρωτεΐνη στερεά, π.χ., σάκχαρα, με την βοήθεια ενός συστήματος αποξήρανσης προϊόντος. Αυτά τα κατάλοιπα σπόρων αφυδατώνονται περαιτέρω για την δημιουργία DDDG που περιέχουν τουλάχιστον 30-50% στερεά. Η ενέργεια που απαιτείται για τη αποξήρανση αυτών των σπόρων είναι ακριβή, και η δέσμη αερίων από το σύστημα παραγωγής ατμού θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την περαιτέρω αποξήρανση του προϊόντος. Τα υγρά απόβλητα από αυτήν τη διαδικασία, ύστερα από μερική ανακύκλωση στις διεργασίες του εργοστασίου, θα επεξεργαστούν περιβαλλοντικά και θα περάσουν σε ένα ρεύμα αποβλήτων που αποβάλλεται από το εργοστάσιο στο σύστημα υπόνομων.

5.6 ΚΑΥΣΗ ΥΓΡΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΚΑΥΣΤΗΡΕΣ

Η καύση των υγρών καυσίμων συμβαίνει στην φάση ατμού. Γι' αυτό για να ξεκινήσει και να ενισχυθεί η κατάλληλη χημεία του μείγματος υγρού καύσιμου-αέρα, είναι αναγκαία συγκεκριμένα στάδια προετοιμασίας του καύσιμου. Ένα συνεχόμενης ροής ρεύμα υγρού καύσιμου εντός ολίγων εκατοστών του δευτερολέπτου θα πρέπει να: (1) να ελαττωθεί κατάλληλα σε μέγεθος ώστε να αναμειχθεί γρήγορα με αέρα; (2) να κατανεμηθεί καταλλήλως χωροταξικά ως μείγμα καύσιμου-αέρα με επαρκή ορμή; καθώς και (3) να θερμανθεί και να ατμοποιηθεί ικανοποιητικά ώστε να αναφλεχθεί και να καεί. Οι τεχνολογίες προετοιμασίας και διανομής υγρού καύσιμου διαφέρουν ως προς τις εφαρμογές μεταφοράς θερμότητας έναντι των εφαρμογών ενέργειας, τις διατάξεις συνεχούς καύσης έναντι των διακοπτόμενων, και/ή ως προς την λειτουργία

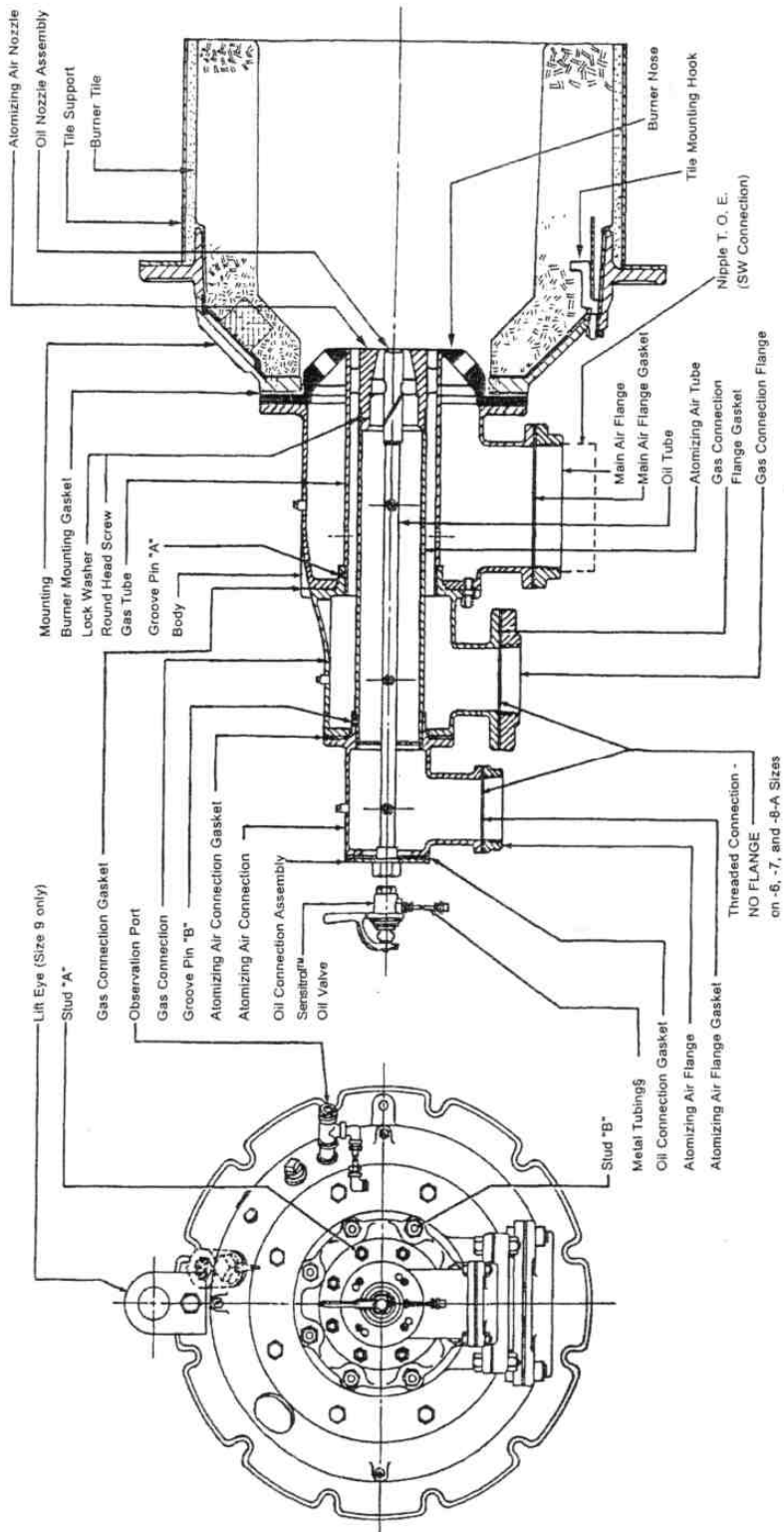
σε χαμηλή πίεση έναντι της λειτουργίας σε υψηλή πίεση. Είναι σημαντικό να κατανοηθούν σωστά οι αλληλεπιδράσεις στην προετοιμασία καυσίμων στις μηχανές καυσίμων όταν τα υγρά καύσιμα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή θερμότητας ή ενέργειας.

Στις εφαρμογές μεταφοράς θερμότητας, όπως τους λέβητες και τους κλίβανους, ο καυστήρας είναι το συστατικό που σχεδιάστηκε για ετοιμάσει και να αναμείξει τα υγρά καύσιμα με αέρα πρίν την καύση τους. Τα υγρά καύσιμα εισέρχονται στον καυστήρα όπου ο ψεκαστήρας καυσίμου θρυμματίζει το εισερχόμενο ρεύμα υγρού σε μια ομίχλη από σταγονίδια. Το μέγεθος των σταγονιδίων είναι της τάξης ελάχιστων μικρόν ώστε το καύσιμο να αναμιχθεί, γρήγορα να ατμοποιηθεί, και να καεί. Ο αέρας της καύσης παρέχεται στον καυστήρα με δύο ξεχωριστούς τρόπους: (1) εισάγεται μαζί με το καύσιμο ή κατά μήκος του καυσίμου ως *πρωτογενής αέρας* ή (2) εισάγεται στην ζώνης της φλόγας ή στην μετά την καύση ζώνη που έπεται της φλόγας ως *δευτερογενής αέρας*. Το ποσό του πρωτογενούς αέρα σε σχέση με το δευτερογενή αέρα καθορίζεται από τις προδιαγραφές της καύσης καθώς και από τις ιδιαιτερότητες του σχεδιασμού σε κάθε ξεχωριστό καυστήρα.

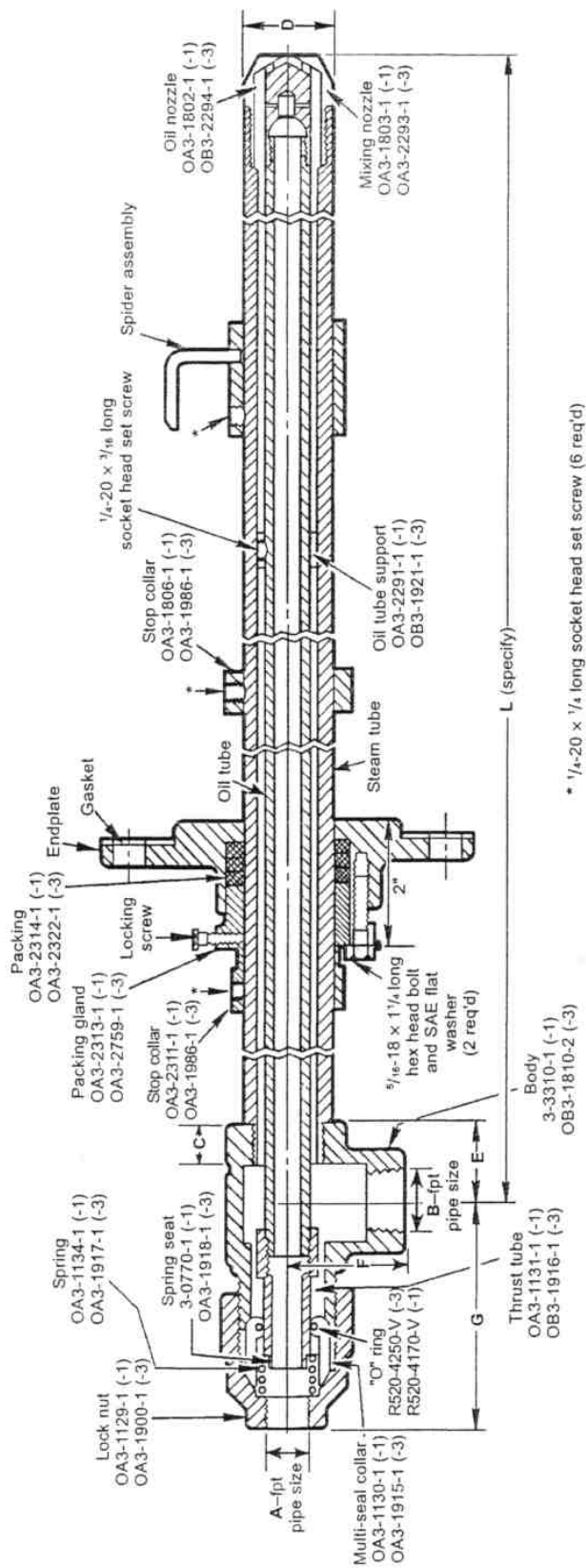
Υπάρχουν τρεις κύριες έννοιες στον ψεκασμό που χρησιμοποιεί υγρά καύσιμα: ο μηχανικός ψεκασμός, ο ψεκασμός υγρών, και/ή ο ψεκασμός ατμού. Ο μηχανικός ψεκασμός χρησιμοποιεί σπρέι υγρών σταγονιδίων που παράγονται με την άντληση του πετρελαίου διαμέσου λεπτού ακροφύσιου ή στενού στομίου εκροής. Η μεμβράνη ψεκασμού συχνά αποβάλλεται σαν κοίλος κώνος ο οποίος στην συνέχεια αναμειγνύεται με αέρα για να καεί. Η παροχή ελέγχεται με τη βοήθεια του εξαρτώμενου από την πίεση και την θερμοκρασία ιξώδους του καυσίμου. Η αναλογία της παροχής λειτουργίας προς την ελάχιστη παροχή λειτουργίας, που ονομάζεται και αναλογία απόρριψης, στους με απλή πίεση στενού στομίου εκροής καυστήρες, είναι χαμηλή, π.χ. 2:1. Οι τροποποιημένοι με πίεση μονού υγρού στενού στομίου εκροής καυστήρες αποδίδουν αναλογίες απόρριψης >2:1.

Ο περιστροφικού κυπέλλου καυστήρας, υπό την έννοια του μηχανικού ψεκασμού, είναι ικανός για χρήση με διάφορα υγρά καύσιμα χωρίς να απαιτεί μείζονα τροποποίηση του καυστήρα. Τα λάδια φέρονται μέσω ενός κοίλου στελέχους σε μια στενή κατάληξη του ανοιχτού κυπέλλου, το οποίο περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του στελέχους στις 4000-6000 rpm. Μια μεμβράνη λαδιού ταξιδεύει κατά μήκος της επιφάνειας του κυπέλλου και πέφτει λόγω της φυγόκεντρου δύναμews από την ευρεία άκρη της περιφέρειας του κυπέλλου σαν σταγονίδια λαδιού. Τα σταγονίδια

λαδιού που εκτινάσσονται από το περιστρεφόμενο κύπελλο διασπώνται σε λεπτή ομίχλη αφού συγκρουστούν με ένα υψηλής ταχύτητας ρεύμα πρωτογενούς αέρα που φέρεται αξονικά γύρω από το κύπελλο. Ένα ανεμιστήρας και/ή ένας ξεχωριστός συμπιεστής παρέχει το υψηλής ταχύτητας ρεύμα αέρα που διαμορφώνει την αναδυσόμενη μεμβράνη λαδιού σε κωνοειδή. Στα πλεονεκτήματα του μηχανικού ψεκασμού περιλαμβάνονται η απλότητα στην λειτουργία και στον έλεγχο, η μη ανάγκη για επιπρόσθετο υγρό ψεκασμού μαζί με τα αναγκαία για αυτό συστατικά διανομής. Τα πλεονεκτήματα του ψεκαστήρα καυστήρα περιστρεφόμενου κυπέλλου έναντι του απλής πίεσης ψεκαστήρα στενού στομίου εκροής περιλαμβάνουν την έως 5:1 αναλογία απόρριψης, την ικανότητα χειρισμού υψηλού ιξώδους λαδιών, και την περισσότερο οικονομική λειτουργία σε κατάσταση προθέρμανσης λαδιών. Στα μειονεκτήματα του μηχανικού ψεκασμού περιλαμβάνονται οι απαιτήσεις για υψηλότερη θερμοκρασία και πίεση λειτουργίας του καυσίμου και η ακαμψία στις με σταθερή διάταξη εναλλαγές καυσίμων. Ένα κύριο μειονέκτημα του καυστήρα περιστρεφόμενου κυπέλλου είναι η μεγάλη του ευαισθησία στη επίστρωση του με άνθρακα.



Εικόνα 5.9: Σειρά 6514-10 και 6514-10-L Καυστήρων Διπλού Καυσίμου™ της Βόρειο-Αμερικάνικης Εταιρείας Κατασκευών.



Εικόνα 5.10: Σειρά 5643 Ψεκαστήρων Ατμού της Βόρειο-Αμερικάνικης Εταιρείας Κατασκευών.

Ο ψεκασμός καυσίμου υπό την έννοια του ψεκαζόμενου υγρού προκύπτει από το φαινόμενο συνάφειας ενός υψηλής ταχύτητας ρεύμα που επίδρασε σε ένα υγρό καύσιμο. Επομένως ο ψεκασμός καυσίμου επιτυγχάνεται κατά τη διάρκεια της με ορμή ανταλλαγής μεταξύ δύο ρευμάτων, π.χ., καύσιμο και αέρα ή ατμό; βλέπε Εικόνα 5.9 και 5.10. Για την πλειοψηφία των εφαρμογών δύο υγρών σε χαμηλές, ενδιάμεσες, και υψηλές πιέσεις, ο αέρας είναι το ψεκαζόμενο υγρό. Για τα υψηλού ιξώδους καύσιμα και κατάλοιπα καύσιμα, ο ατμός είναι το προτιμώμενο υγρό ψεκασμού διότι, επιπρόσθετα, παρέχει και θερμότητα και πίεση. Ο ψεκασμός ατμού ελαττώνει την θερμοκρασία της φλόγας. Ένα πλεονέκτημα του ψεκασμού καυσίμου με την βοήθεια υγρών σε σχέση με τον μηχανικό ψεκασμό καυσίμων περιλαμβάνει την αύξηση της αναλογίας απόρριψης, π.χ., 10:1, ενώ ένα κύριο μειονέκτημα είναι το κόστος και η πολυπλοκότητα της παροχής υπό πίεση του ψεκαζόμενου υγρού.

Μετά την ανάφλεξη, θερμότητα παρέχεται από την φλόγα και τις περιβάλλουσες ζεσταμένες επιφάνειες στα καιγόμενα σταγονίδια. Αυτά τα σταγονίδια, με την σειρά τους, σχετίζονται με τον ψεκασμό καυσίμου ή την γεωμετρία του στομίου και την καθαρότητα, καθώς και με την πίεση, το ιξώδες, και την επιφανειακή τάση των καυσίμων. Η καύση των σταγονιδίων, όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 5, καίει σαν διάχυτη φλόγα. Η απόσταση συμβαίνει στην επιφάνεια των σταγονιδίων, αφήνοντας τα σωματίδια άνθρακα που καίγονται με φωτεινή φλόγα. Αυτή η διαδικασία καταστροφής περιπλέκεται περαιτέρω από την μορφή που παίρνει το καύσιμο ως αποτέλεσμα του τρόπου αποβολής αέρα από τον καυστήρα. Το σχήμα και το μέγεθος της φλόγας επηρεάζει την αποδοτικότητα της καύσης. Η διαδικασία εξαρτάται από τα υγρά καύσιμα, τον σχεδιασμό του καυστήρα, την ποσότητα του παρεχόμενου αέρα, και του τρόπου κατανομής τους. Μια πιο ολοκληρωμένη συζήτηση για το ψεκασμό των υγρών καυσίμων και την φυσική της καύσης σταγονιδίων απαιτεί συζήτηση σχετικά με την μηχανική των υγρών και την μεταφορά θερμότητας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΑΕΡΙΑ ΚΑΥΣΙΜΑ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα συζητηθεί, η εναπομείναντα με βάση τη φάση κατηγορία καυσίμων, π.χ., αέρια φάση. Με βάση την πίεση και την θερμοκρασία, κάθε καθαρή ένωση μπορεί να υπάρχει ως αέριο, υγρό, και/ή ατμός, και, προφανώς, τα αέρια μπορούν να υγροποιηθούν. Στην πραγματικότητα, πολλά αέρια καύσιμα μπορούν να συμπυκνωθούν απλά μόνο με την συμπίεση τους. Ορισμένα, όπως το υγροποιημένο φυσικό αέριο (LNG) και το υγρό υδρογόνο, απαιτούν κατάσταση υπέρψηξης, η κρυογονική, για να υπάρχουν και δεν θα διατηρηθούν σε αυτήν την κατάσταση χωρίς ακραία ψύξη και μόνωση. Για χάρη της συζήτησης, επομένως, ένα καύσιμο θα θεωρείται ως αέριο εάν είναι μη συμπυκνώσιμο σε κανονική πίεση και θερμοκρασία. Παραδείγματα αέριων καυσίμων αποτελούν το υδρογόνο αέριο, το μεθάνιο, και το φυσικό και το συνθετικό φυσικό αέριο (SNG). Ατμοί όπως το προπάνιο, το βουτάνιο, και υγροποιημένο αέριο πετρέλαιο (LNG) είναι καύσιμα που είναι συμπυκνώσιμα υπό κανονική πίεση και θερμοκρασία. Οργανισμοί όπως η Αμερικάνικη Εταιρία Αερίου (AGA) εμπλέκονται στην πολύπλευρη υποστήριξη της τεχνολογίας αέριων καυσίμων, συμπεριλαμβανόμενων της έρευνας και της ανάπτυξης στη βιομηχανία φυσικού αερίου, της παραγωγής συνθετικού αερίου μέσω της αεριοποίησης του λιθάνθρακα, και της ανάπτυξης συστημάτων παραγωγής μεθανίου από βιομάζα. Η επιστήμη των αέριων καυσίμων θα συνεχίσει να παίζει σημαντικό ρόλο στην μηχανική της καύσης εν' μέρει εξαιτίας της καθαρής καύσης φύση αυτών των πηγών ενέργειας, λόγω του γεγονότος ότι τα περισσότερα καύσιμα στην πραγματικότητα καίγονται σε αέρια φάση, και της βαθιάς γνώσης σε σχέση με την σύνθετη φύση των διαδικασιών καύσης που μελετά μοριακές αντιδράσεις απλών φάσεων αερίων.

6.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Ανακαλέστε από προηγούμενα κεφάλαια ότι το ειδικό βάρος (EB) των αέριων και των υγρών ισούται με τον λόγο της πυκνότητας ενός συγκεκριμένου υγρού που μας ενδιαφέρει προς την πυκνότητα μίας ένωσης αναφοράς. Για τα υγρά το υγρό αναφοράς είναι το νερό· όμως για τα αέρια είναι ο αέρας. Η πυκνότητα των υγρών είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας αλλά, για τα αέρια, η πυκνότητα είναι

συνάρτηση και της θερμοκρασίας και της πίεσης, και επομένως, το ειδικό βάρος ενός αέριου δίνεται ως :

$$EB_{\text{αέριου}} = \frac{r_{\text{καύσιμου}} \langle 1\text{atm}, 15.56^{\circ}\text{C} (60^{\circ}\text{F}) \rangle}{r_{\text{αέριου}} \langle 1\text{atm}, 15.56^{\circ}\text{C} (60^{\circ}\text{F}) \rangle} \quad (6.1)$$

Αν θεωρήσουμε ότι συμπεριφέρεται σαν ιδανικό αέριο, τότε η μοριακή πυκνότητα των υγρών καυσίμων θα είναι ίση με:

$$\bar{r} = \frac{P}{RT} \frac{\text{kgmole}}{m^3} \left(\frac{\text{lbmole}}{\text{ft}^3} \right) \quad (6.2)$$

και το ειδικό βάρος αυτών των καυσίμων είναι, επομένως, ίσο με :

$$EB_{\text{αέριου}} = \left[\left(\frac{MW}{R} \right) \left(\frac{P}{T} \right) \right]_{\text{αέριου}} \left[\left(\frac{MW}{R} \right) \left(\frac{P}{T} \right) \right]_{\text{αέρα}} = \frac{MW_{\text{αέριου}}}{MW_{\text{αέρα}}} \quad (6.3)$$

Η εξίσωση (6.3) δείχνει ότι τα αέρια καύσιμα που έχουν ειδικό βάρος μικρότερο του 1.0 είναι ελαφρύτερα από τον αέρα, ενώ τα καύσιμα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του 1.0 είναι βαρύτερα από τον αέρα. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να είναι σημαντικός παράγοντας στις προδιαγραφές ασφαλείας για την μελέτη της αποθήκευσης, τον χειρισμό, ακόμη και στην διαρροή των αέριων καυσίμων. Στον πίνακα 6.1 υπάρχει λίστα για τα ειδικά βάρη και τις κρίσιμες σταθερές αρκετών αέριων καυσίμων.

Η σταθερού όγκου θερμοδομετρία δοχείου με πεπιεσμένο αέρα για τα υγρά και στερεά καύσιμα, δεν χρησιμοποιείται στα αέρια καύσιμα. Αντί αυτής, οι τιμές θερμότητας των αέριων καυσίμων προσδιορίζονται εμπειρικά χρησιμοποιώντας το σταθερής πίεσης θερμοδόμετρο ροής που παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.1. Το αέριο και ο αέρας παρέχονται σε θερμοκρασία δωματίου στην μονάδα του θερμοδόμετρου. Η ενέργεια που απελευθερώνεται από τα αέρια που καίγονται απορροφάτε από το νερό ψύξης που ρέει μέσο ενός περιβλήματος που πλαισιώνει τον καυστήρα. Ο ελεγχόμενος ρυθμός ροής της μάζας του υγρού ψύξης εξασφαλίζει ότι τα προϊόντα

της καύσης θα εξέρχονται από το θερμιδόμετρο σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ακριβείς μετρήσεις της αύξησης της θερμοκρασίας του νερού ψύξης και του ρυθμού ροής της μάζας του νερού επιτρέπουν τον εμπειρικό προσδιορισμό του ρυθμού απελευθέρωσης ενέργειας από τα καύσιμα, π.χ., kJ/sec (Btu/min). Οι ρυθμοί ογκομετρικής ροής των αέριων καυσίμων μπορεί να ληφθούν με τη χρήση του μετρητή υγρών. Τα θερμιδόμετρα ροής μπορούν εμπειρικά να μετρήσουν τις τιμές θερμότητας για ένα εύρος 3.7-120 MJ/m³ (100-3.200 Btu/ft³). Αδυναμία διατήρησης σταθερής κατάστασης και σταθερών συνθηκών ροής, προκαλούμενες, για παράδειγμα, από τις διακυμάνσεις στις συνθήκες παροχής νερού και/ή αερίου καθώς και από τις διαρροές αερίου εντός του θερμιδόμετρου, μπορούν να εισάγουν σημαντικό εμπειρικό σφάλμα, και έτσι να προβλέψουν εσφαλμένες τιμές θερμότητας για ένα αέριο καύσιμο.

Η μοριακή θερμότητα της καύσης του μεθανίου, ενός κύριου συστατικού των αέριων καυσίμων, μπορεί να βρεθεί στον Πίνακα Β.1 στο Παράρτημα Β και είναι ίσο με:

$$\overline{HHV}_{CH_4} = (212,800 \text{ cal} / \text{gmole})(4.187) = 890,994 \text{ kJ} / \text{kgmole} \quad (6.4\alpha)$$

ή

$$= (212,800 \text{ cal} / \text{gmole})(1.8001) = 383,040 \text{ Btu} / \text{lbmole} \quad (6.4\beta)$$

Η μοριακή πυκνότητα του μεθανίου σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία μπορεί να δωθεί από την εξίσωση (6.2) και ισούται με:

$$\overline{r}_{CH_4} = \frac{(101.000 \text{ N} / \text{m}^2)}{(8.314 \text{ N} \cdot \text{m} / \text{kgmole} \cdot \text{K})(298 \text{ K})} = 0.0408 \text{ kgmole} / \text{m}^3 \quad (6.5\alpha)$$

ή

$$= \frac{(14.7 \text{ lbf} / \text{in}^2)(144 \text{ in}^2 / \text{ft}^2)}{(1.454 \text{ ft} \cdot \text{lbf} / \text{lbmole} \cdot \text{R})(537^\circ \text{R})} = 0.00255 \text{ lbmole} / \text{ft}^3 \quad (6.5\beta)$$

Πίνακας 6.1 Ειδικό Βάρος Αέριων Καυσίμων

	Σημαντικές σταθερές			
	EB	P, atm	T	
			°C	(°F)
Παραφίνες				
Μεθάνιο	0.554	45.8	-81.9	-116
Αιθάνιο	1.049	48.2	32.5	90
Προπάνιο	1.562	42.0	97.0	206
Βουτάνιο (iso)	2.066	36.0	135.3	275
Βουτάνιο (N)	2.066	37.5	152.6	306
Πεντάνιο (nee) 2.2-διμεθυλοπροπάνιο	2.487	31.6	160.9	321
Πεντάνιο (iso) 2-μεθυλοβουτάνιο	2.487	32.9	188.1	370
Πεντάνιο (N)	2.487	33.3	197.0	386
Εξάνιο (nee) 2.2-διμεθυλοβουτάνιο	2.973	30.7	216.4	421
Εξάνιο 2.3-διμεθυλοβουτάνιο	2.973	30.9	227.6	441
Εξάνιο (iso) 2-μεθυλοπεντάνιο	2.973	29.9	225.3	437
Εξάνιο 3-μεθυλοπεντάνιο	2.973	30.8	231.4	448
Εξάνιο (N)	2.973	-29.9	234.8	454
Επτάνιο 2.2.3-διμεθυλοβουτάνιο	3.459	-29.7	258.7	497
Επτάνιο (iso) 2-μεθυλοεξάνιο	3.459	27.2	258.1	496
Επτάνιο (N)	3.459	27.0	267.6	513
Οκτάνιο (iso) 2.2.4-τριμέθυλοπεντάνιο ^a	3.944	25.5	271.4	520
Οκτάνιο 2.5-διμέθυλοεξάνιο	3.944	25.0	279.2	534
Οκτάνιο (N)	3.944	24.6	296.4	565
Ενιάνιο (N)	4.428	22.5	322.0	611
Δεκάριο (N)	4.915	20.8	345.9	654
Ναφθάνες				
Κυκλοπροπάνιο	1.451-	-	-	-
Κυκλοβουτάνιο	1.938-	-	-	-
Κυκλοπεντάνιο	2.422-	-	-	-
Κυκλοεξάνιο	2.90540.4		281.4	538
Ολεφίνες				

Αιθυλένιο-αιθάνιο	0.974	50.5	259.2	498
Προπυλένιο-προπάνιο	1.451	45.4	92.0	197
Βουτυλένιο (iso) 2-μεθυλοπροπάνιο	1.934	39.5	145.3	293
Βουτυλένιο (a) βουτένιο 1	1.934	39.7	147.0	296
Βουτυλένιο (b) βουτένιο 2	2.004	40.8	155.3	311
Αμυλένιο (N) πεντένιο I	2.420	39.9201.4		394
Διολεφίνες				
Βουταδιένιο 1.3	1.869	42.7	152.6	306
Βουταδιένιο 1.2	1.869	-	-	-
Ακετυλένιο				
Ακετυλένιο-αιθίνιο	0.911	61.6	36.4	97
Αρωματικές ενώσεις				
Βενζένιο	2.692	48.6	289.8	553
Τολουένιο-μεθυλοβενζένιο	3.176	40.1	321.4	610

Πίνακας 6.1 Συνέχεια

					Σημαντικές σταθερές			
					<i>T</i>			
					EB	$P_{,atm}$	°C	(°F)
Διάφορα αέρια								
Αέρας	1.000		37.2	-140.0	-221			
Αμμωνία	0.596		111.5	132.6	270			
Μονοξειδίο του άνθρακα	0.967		35.0	-138.6	-218			
Διοξειδίο του άνθρακα	1.528		72.9	31.4	88			
Χλώριο	2.449		76.0	144.2	291			
Υδρογόνο	0.0696		12.8	-239.7	-400			
Σουλφίδιο του υδρογόνου	1.1 90		88.8	100.9	213			
Άζωτο	0.972		33.5	-146.9	-233			
Οξυγόνο	1.105		49.7	-118.6	-182			
Διοξειδίο του θείου	2.44		77.8	157.6	315			

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (6.4) και (6.5), η ποσοτική τιμή της θερμότητας του μεθανίου δίνεται ως :

$$\begin{aligned}\overline{HHV}_{CH_4} &= (890.994kJ / kgmole)(0.0408kgmole / m^3) = 36,350kJ / m^3 \\ &= (383.040Btu / lbmole)(0.00255lbmole / ft^3) = 977Btu / ft^3\end{aligned}$$

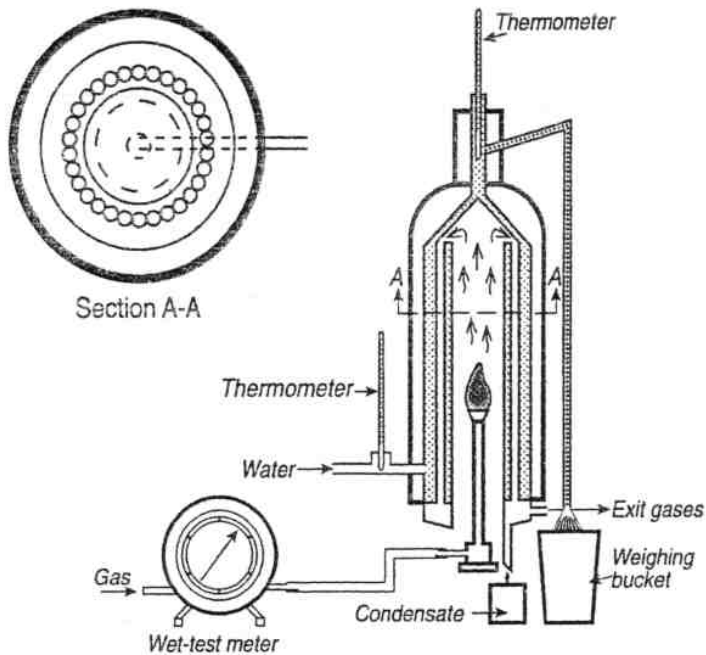
Οι τιμές θερμότητας για τα στερεά και υγρά καύσιμα συχνά εκφράζονται σε σχέση με την μονάδα μάζας του καύσιμου, ενώ οι τιμές θερμότητας για τα αέρια καύσιμα συχνότερα καθορίζονται με βάση τον ανά μονάδα όγκο. Είναι απαραίτητο η ενέργεια που αναφέρεται για διαφορετικά καύσιμα να συγκρίνεται σε σύμφωνη βάση, π.χ., ανά μονάδα mole, μονάδα όγκου, ή μονάδα μάζας. Για επεξήγηση, υπολογίστε τις τιμές μοριακής θερμότητας του μεθανίου και του υδρογόνου:

$$\overline{HHV}_{CH_4} = 890.994kJ / kgmole) \quad (383.040Btu/lbmole) \quad (6.7\alpha)$$

και

$$\overline{HHV}_{H_2} = 286.043kJ / kgmole) (122.977Btu/lbmole) \quad (6.7\beta)$$

Οι εξισώσεις (6.7α) και (6.7β) δείχνουν καθαρά ότι, σε μοριακή βάση, το μεθάνιο έχει μεγαλύτερη τιμή θερμότητας σε σχέση με το υδρογόνο.



Εικόνα 6.1 Σταθερής πίεσης θερμιδόμετρο ροής.

Οι τιμές θερμότητας για τα δύο αυτά καύσιμα σε ογκομετρική βάση ισούνται με:

$$HHV = \overline{HHV}_f \quad (6.8)$$

και

$$HHV_{CH_4} = (890.994)(0.0408) = 36.350 \text{ kJ} / \text{m}^3 \text{ (977 Btu/ft}^3\text{)} \quad (6.8\alpha)$$

$$HHV_{H_2} = (286.043)(0.0408) = 11.670 \text{ kJ} / \text{m}^3 \text{ (314 Btu/ft}^3\text{)} \quad (6.8\beta)$$

Οι εξισώσεις (6.8α) και (6.8β) δείχνουν ότι, με βάση την μονάδα όγκου, το μεθάνιο επίσης έχει μεγαλύτερη τιμή θερμότητας σε σχέση με το υδρογόνο.

Τελικά, οι τιμές θερμότητας για τα δύο αυτά καύσιμα με βάση την μάζα ισούνται με:

$$HHV = \frac{\overline{HHV}}{MW} \quad (6.9)$$

με :

$$HHV_{CH_4} = (890.994) / 16 = 55.687 kJ / kg \quad (23.940 \text{Btu/lbm}) \quad (6.9\alpha)$$

και

$$HHV_{H_2} = (286.043) / 2 = 143.022 kJ / kg \quad (61.489 \text{Btu/lbm}) \quad (6.9\beta)$$

Οι εξισώσεις (6.8α) και (6.8β) δείχνουν ότι, με βάση τη μονάδα μάζας, το υδρογόνο έχει μεγαλύτερη τιμή θερμότητας σε σχέση με το μεθάνιο.

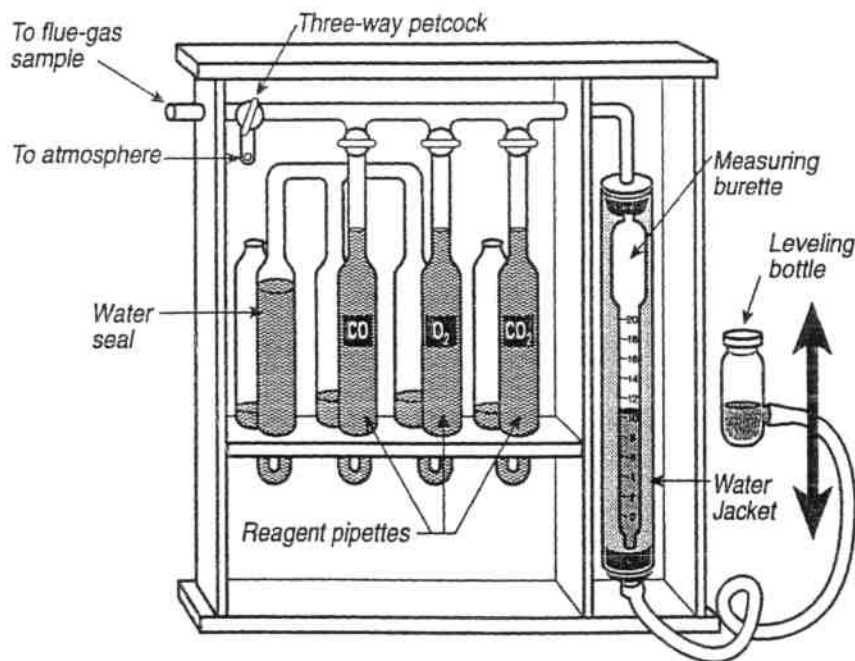
Στη χρήση καυσίμου στη προωθητική μηχανή θερμότητας συχνά εμπλέκονται οι περιορισμοί για το βάρος του οχήματος και/ή για τον σχεδιασμό του όγκου του. Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι απαιτήσεις που αφορούν στην πυκνότητα της ενέργειας του καυσίμου ενός τέτοιου μηχανισμού μπορεί να υπαγορεύσει την χρήση καυσίμων που έχουν υψηλές θερμοκρασίες καύσης και ανά μονάδα μάζας και βάση του όγκου. Αυτό υποδηλώνει ότι τα αέρια καύσιμα σε *παρθένα μορφή* μπορεί να μην είναι κατάλληλα για τις ενεργειακές ανάγκες της αυτοκίνησης αλλά, αντί αυτής, είναι πιο συμβατά με τις ενεργειακές ανάγκες στην θέρμανση και σε στατικές εφαρμογές. Το υδρογόνο έχει επιτυχώς αποθηκευτεί σε υβριδική μορφή για χρήση στην αυτοκίνηση.

Όταν τα χαρακτηριστικά καύσης των αέριων καυσίμων εναρμονίζονται με ένα συγκεκριμένο καυστήρα αερίου, οι απαιτήσεις αλληλεπίδρασης της ενέργειας του καυσίμου δεν μπορεί μονάχα να βασιστεί απλά και μόνο στην επιλογή καυσίμου που διαθέτει ίση τιμή θερμοκρασίας ή μονάχα συγκεκριμένη βαρύτητα. Πράγματι, για περάσει μια σταθερή τιμή ενέργειας δια μέσου ενός δεδομένου στομίου καυστήρα, τα αέρια καύσιμα με ίσα επίπεδα πίεσης αερίου και πτώσης πίεσης δια μέσου του στομίου θα πρέπει να έχει έναν ίσο αριθμό *Wooble*, W_0 , όπου:

$$W_0 = \frac{\text{μεγαλύτερη τιμή θερμότητας αερίου καυσίμου}}{\sqrt{EB}} \quad (6.10)$$

Τα αέρια καύσιμα έχουν μεγαλύτερο ρόλο ως καύσιμα στατικών εφαρμογών ενέργειας εξαιτίας των περιβαλλοντικών οφελών που απορρέουν από τα πλεονεκτήματα της καθαρής καύσης τους, αλλά θα πρέπει να σταθμιστούν έναντι των ενεργειακών κοστών όλων των εναλλακτικών καυσίμων. Οι συγκεντρώσεις CO , CO_2 , και O_2 στα καυσαέρια από καυστήρες φυσικού αερίου και ακόμη από πετρελαιοκίνητους καυστήρες και κλίβανους ιστορικά μετριόντουσαν μέσο συσκευών

χημικής απορρόφησης όπως ο κλασικός αναλυτής Orsat που φαίνεται στην Εικόνα 6.2.. Πολλές εφαρμογές καυστήρα μπορούν να διατηρήσουν επαρκή για την λειτουργία τους στοιχειομετρία καύσης μέσω των μετρήσεων της κύριας σύνθεσης των αέριων εξάτμισης ή του καπναέριου διαμέσου μιας συσκευής Orsat που είναι συνδεδεμένη με την ισορροπία ενέργειας του καυστήρα.



Εικόνα 6.2 Αναλυτής αέριου εξάτμισης Orsat.

Δείγμα 100ml καπναέριου μπορούν να εισαχθούν στη συσκευή Orsat για να αναλυθούν εάν τοποθετήσουμε χαμηλότερα μιας μεταβαλλόμενης θέσης φιάλης με νερό, η οποία μεταβάλλει την υδροστατική πίεση στην αγκύλη του δείγματος. Κατά το γέμισμα, όλες οι βαλβίδες των φιαλών που έχουν αντιδραστήρια, καθώς και οι βαλβίδες του ατμοσφαιρικού εξαερισμού, είναι κλειστές. Αφού ο όγκος των 100ml γεμίζει με καυσαέρια, ο σωλήνας δείγματος κλείνει και η βαλβίδα για το απορροφητικό CO_2 ανοίγει. Η φιάλη ισοστάθμισης με νερό ανυψώνεται ωσότου 100ml αερίου περάσουν στο απορροφητικό CO_2 , ένα υδατικό διάλυμα 20% υδρίδιου καλίου. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές ώστε να εξασφαλίσει την πλήρη αφαίρεση του CO_2 . Στην συνέχεια, το οξυγόνο αφαιρείται με το επαναλαμβανόμενο πέρασμα πίσω-εμπρός του δείγματος αέριου μεταξύ του 100ml

όγκου δείγματος και της δεύτερης φιάλης αντιδραστηρίου, η οποία περιέχει ένα αλκαλικό υδατικό διάλυμα πυρογαλλικού οξέος. Το σε όγκο ποσοστό του οξυγόνου στο αρχικό δείγμα αερίου προσδιορίζεται με την παρατηρούμενη περαιτέρω ελάττωση του εναπομείναντος αερίου που εμπεριέχεται στο 100ml όγκου δείγμα. Η τελευταία πιπέττα αντιδραστηρίου περιέχει ένα υδατικό διάλυμα χλωριούχου χαλκού, το οποίο απορροφά CO και επιτρέπει επιπλέον τον προσδιορισμό στο δείγμα του ποσοστιαίου όγκου του CO. Η ανάλυση Orsat αποδίδει μία ανάλυση ξηρού προϊόντος και υποθέτει ότι το υπολειπόμενο αέριο είναι N₂. Πιο περίπλοκες και ευαίσθητες μέθοδοι ανίχνευσης χρησιμοποιούνται, όπως η φασματοσκοπία εκπομπής υπεριώδους και υπέρυθρης ακτινοβολίας, η φασματοσκοπία απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας, και η φασματοσκοπία μάζας, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό της παρουσίας πολύ μικρών ποσοτήτων άκαυστων υδρογονανθράκων και νιτρικών οξειδίων.

Type	Illuminants and Others											Heating Value		
	CO ₂	O ₂	N ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	SG	Gross	Net		
	Others												kJ/m ³	Btu/ft ³
Natural	5.0	90.0	5.0	37,300	33,680	1,002	904
Natural	0.8	83.4	15.8	42,060	38,030	1,129	1,021
Natural	6.5	77.5	16.0	39,970	36,170	1,073	971
Natural	0.8	8.4	84.1	6.7	36,280	32,740	974	879
Natural	36.7	14.5	23.5	14.9	10.4*	79,460	72,980	2,133	1,959
Propane	2.2	97.3	0.5	95,290	87,840	2,558	2,358
Propane	2.0	72.9	0.8	24.3#	93,280	86,280	2,504	2,316
Butane	6.0	94.0	119,580	110,300	3,210	2,961
Butane	5.0	66.7	28.3\$	118,610	109,300	3,184	2,935
Refinery oil	0.2	0.6	1.2	6.1	4.4	72.5	61,470	56,770	1,650	1,524
Refinery oil	0.2	0.2	0.5	1.2	13.1	23.3	21.9	39.6	54,950	50,330	1,475	1,351
Oil gas	1.2	0.5	2.4	7.7	54.2	30.1	3.9	21,230	19,000	570	510
Coal gas	2.4	0.8	11.3	7.4	48.0	27.1	3.0	20,190	18,100	542	486
Coal gas	1.7	0.8	8.1	7.3	49.5	29.2	3.4	22,310	20,120	599	540
Coal gas	2.1	0.4	4.4	13.5	51.9	24.3	3.4	19,370	17,360	520	466
Coke oven	2.2	0.8	8.1	6.3	46.5	32.1	4.0	21,200	18,960	569	509
Producer	8.0	0.1	50.0	23.2	17.7	1.0	5,330	4,950	143	133
Producer	4.5	0.6	50.9	27.0	14.0	3.0	6,070	5,700	163	153
Blast furnace	11.5	60.0	27.5	1.0	3,430	3,430	92	92
Blue gas (water gas)	5.4	0.7	8.3	37.0	47.3	1.3	10,690	9,760	287	262
Blue gas (water gas)	5.5	0.9	27.6	28.2	32.5	4.6	0.7	9,690	8,900	260	239
Carbureted water	3.6	0.4	5.0	21.9	49.6	10.6	2.5	6.1	19,970	17,170	536	461
Carbureted water	6.0	0.9	12.4	26.8	32.2	13.5	8.2	19,740	16,800	530	451
Carbureted water	0.7	0.3	5.8	11.7	28.0	36.1	17.4	31,290	28,680	840	770
Sewage	22.0	6.0	2.0	68.0	25,700	23,130	690	621

Πίνακας 6.2: Χαρακτηριστικά αερίων καυσίμου

6.3 ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Οι περισσότεροι διαθέσιμες και άφθονες πηγές αέριων καυσίμων στον κόσμο μπορούν να βρεθούν στα αποθέματα φυσικού αερίου. Αέρια καύσιμα έχουν χρησιμοποιηθεί για αιώνες στην Κίνα και για περισσότερο από 100 χρόνια στις Ηνωμένες Πολιτείες και την Ευρώπη. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, αρχικά όταν ανευρίσκονταν στις πετρελαιοπηγές φυσικό αέριο το καίγανε ως ένα άχρηστο παραπροϊόν της παραγωγής πετρελαίου. Σήμερα, το φυσικό αέριο αποτελεί κύρια βιομηχανία η οποία μεταφέρει καύσιμα κατά μήκος των Ηνωμένων Πολιτειών διαμέσου ενός περίπλοκου διαπολιτειακού συστήματος αγωγών. Το φυσικό αέριο δημιουργήθηκε από αναερόβια, ή υποβοηθούμενη από βακτήρια, αποσύνθεση οργανικής ύλης υπό πίεση και θερμότητα, και επομένως όπως και ο λιθάνθρακας και το ακατέργαστο πετρέλαιο είναι ποικίλης σύνθεσης καύσιμο υδρογονάνθρακα. Ο Πίνακας 6.2 παραθέτει τις ιδιότητες ορισμένων πηγών φυσικού και συνθετικού αερίου. Η τεχνολογία παραγωγής και αναερόβιας αποσύνθεσης του συνθετικού φυσικού αερίου (SNG) θα αναφερθεί στα τμήματα 6.4 και 6.5 του κεφαλαίου αυτού.

Το φυσικό αέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, το οποίο κυμαίνεται από 75% έως 99% του όγκου του, και από ποικίλες συγκεντρώσεις σε χαμηλού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακα, CO, CO₂, He, N₂, και/ή H₂O. Η συμβατική γεώτρηση πηγαδιών αερίου έχει αποδειχθεί επιτυχής εντός ή κοντά σε πετρελαιοπηγές. Νέες ή επιπρόσθετες μέθοδοι μη συμβατικής γεώτρησης βρίσκουν κοιτάσματα σε βαθιά πηγάδια και στρώματα λιθάνθρακα, όπως και σε σχιστόλιθο και πίσσα άμμων. Το φυσικό αέριο είναι πρακτικά άχρωμο και άοσμο και, για λόγους ασφαλείας, εμπλουτίζεται με την οικεία οσμή σάπιου αυγού με την προσθήκη σουλφιδίου του υδρογόνου, H₂S. Η Αμερικάνικη Ένωση Αερίου ταξινομεί το φυσικό αέριο ως γλυκό ή ξινό αέριο και, επιπρόσθετα, αν είναι συνδεδεμένο ή μη συνδεδεμένο αέριο. Το συνδεδεμένο, ή υγρό, αέριο είναι είτε διαλυμένο σε κοιτάσματα ακατέργαστου πετρελαίου ή είτε περιορισμένο σε υπό πίεση καπάκια αερίου που βρίσκονται στην κορυφή των δεξαμενών πετρελαίου. Το υγρό αέριο έχει ικανοποιητικές συγκεντρώσεις από αιθάνιο, βουτάνιο, προπάνιο, προπυλένιο, και βουτυλένιο. Το μη συνδεδεμένο, ή ξηρό αέριο μπορεί να βρεθεί παγιδευμένο υπό πίεση στους θύλακες αερίου που έχουν μεταναστεύσει από τις δεξαμενές πετρελαίου ή είναι τα αποτελέσματα μιας αεριοποίησης στην πρώιμη φάση απανθράκωσης. Το φυσικό αέριο, όπως ο λιθάνθρακας και το πετρέλαιο, έχει τοπικά χαρακτηριστικά. Για παράδειγμα, τα πεδία φυσικού αερίου των δυτικών Η.Π.Α. γενικά περιέχουν

σημαντικές ποσότητες CO₂, τα Μεσοδυτικά κοιτάσματα έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις N₂ και μερικό He, και το ανατολικό αέριο είναι πλούσιο σε παραφίνες. Τα Ευρωπαϊκά κοιτάσματα αερίου βασικά είναι πλούσια σε CO₂, H₂ και ολεφινικές υδρογονανθρακικές ενώσεις.

Το υγροποιημένο αέριο πετρέλαιο, ή LPG, αποτελείται από συμπυκνωμένους ατμούς που ανακτώνται με τη διαστολή των κοιτασμάτων ξηρού αερίου. Με την συμπίεση των συμπυκνωμένων κλασμάτων, υγροποιημένων ατμών καυσίμων, όπως τα εμπορικά προπάνιο και βουτάνιο, μπορούν να αποθηκευτούν και να μεταφερθούν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος όπως ένα υγρό. Το υγροποιημένο φυσικό αέριο, LNG, είναι σε συμπυκνωμένη κατάσταση ξηρό φυσικό αέριο αλλά απαιτεί κρυογενική ψύξη στους -102°C (-260°F) για την αποθήκευση και τον χειρισμό του. Επαρκής μεταφορά μέσω θαλάσσης μεγάλων ποσοτήτων φυσικού αερίου από την Μέση Ανατολή προς τις Ηνωμένες Πολιτείες, την Ευρώπη, και την Ασία θα απαιτούσε την χρήση ειδικά σχεδιασμένων δεξαμενόπλοιων LNG.

6.4 ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΛΙΘΑΝΘΡΑΚΑ ΑΕΡΙΑ ΚΑΥΣΙΜΑ

Συνθετικά, ή κατασκευασμένα, αέρια καύσιμα έχουν παραχθεί χρησιμοποιώντας πηγές λιθάνθρακα εδώ και 100 χρόνια. *Κώκ* και *αέριο κώκ*, παραπροϊόντα του λιθάνθρακα που έχουν χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανία σιδήρου, παράγονταν από τον δέκατο όγδοο αιώνα. Το *αέριο πόλης*, ένα εμπορικό και οικιακό χαμηλής τάξης Btu καύσιμο, χρησιμοποιήθηκε στα τέλη του δέκατου ένατου και στις αρχές του εικοστού αιώνα μέχρι που αντικαταστάθηκε από την ηλεκτρική ενέργεια καθώς και από τις βιομηχανίες πετρελαίου και φυσικού αερίου. Οι τεχνολογίες των προερχόμενων από λιθάνθρακα φυσικών αερίων κατατάσσονται σε μια από τις τρεις γενικές κατηγορίες: πυρόλυση λιθάνθρακα, αεριοποίηση λιθάνθρακα, ή καταλυτική σύνθεση λιθάνθρακα. Σήμερα πολλοί παράγοντες συγκλίνουν στην ανάγκη για επανάπτυξη της βιομηχανίας του προερχόμενου από λιθάνθρακα συνθέσης αερίου.

Αυτοί οι παράγοντες περιλαμβάνουν:

- Τα μεγάλα αποθέματα λιθάνθρακα που είναι ακατάλληλα για άμεση καύση
- Την περιβαλλοντική πίεση για μεγαλύτερη ελάττωση της μόλυνσης που προκαλείται από την καύση λιθάνθρακα
- Η αφαίρεση θείου ως H_2S κατά την αεριοποίηση έναντι της παραγωγής θείου κατά την καύση
- Ζήτηση από τα στατικά εργοστάσια ενέργειας για καθαρής καύσης, προερχόμενα από λιθάνθρακα αέρια καύσιμα
- Μεταφερόμενο συνθετικό αέριο καύσιμο διαμέσου δικτύου αγωγών

Όμως, ο λιθάνθρακας είναι φτωχή πρώτη ύλη για την παραγωγή εμπορικά βιώσιμων αέριων καυσίμων εν μέρει λόγω των παρακάτω ιδιοτήτων:

- Απαντάται στη φύση ως στερεό
- Ευμετάβλητη και ανομοιογενής φύση
- Φτωχοί οικονομικοί και ενεργειακοί παράγοντες για την καύση
- Χαμηλότερη ολική απόδοση ενέργειας της αεριοποίησης σε σχέση με την απόδοση της άμεσης καύσης

Η απανθράκωση, ή πυρόλυση, είναι καταστροφική διαδικασία θερμικής απόσταξης κατά την οποία ασταθή-πτητικά καύσιμα κλάσματα που εμπεριέχονται στον ακατέργαστο λιθάνθρακα ή κώκ (όπως το υδρογόνο, το μεθάνιο, το αιθυλένιο, και το μονοξείδιο του άνθρακα) αφαιρούνται. Οι αποδόσεις είναι σχετικά χαμηλές με το 70 wt% της αρχικής ποσότητας λιθάνθρακα να παραμένει ως στερεό κατάλοιπο μετά την εξάτμιση των πτητικών κλασμάτων. Για την απελευθέρωση αέριων, ο λιθάνθρακας ή το κώκ τοποθετείται εντός ενός κλειστού δοχείου, ή αποστακτήρα, και θερμαίνεται σε θερμοκρασία που κυμαίνεται από 530–1000°C (985-1.830°F) με εξωτερική καύση λιθάνθρακα. Το αέριο από λιθάνθρακα ή κώκ έχει ιδιότητες που είναι σε συνάρτηση με την συγκεκριμένη παροχή λιθάνθρακα, την πραγματική θερμοκρασία πυρόλυσης, τον συγκεκριμένο τύπο αποστακτήρα που χρησιμοποιείται, και τον ολικό χρόνο παραμονής των αντιδρώντων εντός του δοχείου. Οι όγκοι ενέργειας του αερίου κυμαίνονται από 18.630-24.220 kJ/m³ (500-650 Btu/ft³).

Ένας εναλλακτικός τρόπος παράγωγής αερίου συνθέσης είναι μέσω της μερικής καύσης και θερμικής πυρόλυσης ενός πυρακτωμένου στρώματος στερεού καυσίμου από λιθάνθρακα, κώκ, φυτάνθρακα, ή ακόμη και ξύλου με αέρα. Για παράδειγμα, το πτωχό αέριο παράγεται μέσω μιας φτωχής σε καύσιμο καύσης, η οποία λαμβάνει χώρα σε ένα αντιδρών στρώμα από λιθάνθρακα ή κώκ. Τα αρχικά στάδια της αεριοποίησης είναι αποτέλεσμα της μερικής καύσης του λιθάνθρακα του πυθμένα που αποδίδει διοξείδιο του άνθρακα και θερμότητα (βλέπε Εικόνα 6.3). Θερμοδυναμικά, η διεργασία αυτή αναπαρίσταται με την αντίδραση:



Εξωθερμικές αντιδράσεις εντός του εναπομείναντος στρώματος λιθάνθρακα με διοξείδιο του άνθρακα και θερμότητα παράγουν στη συνέχεια μονοξείδιο του άνθρακα ή



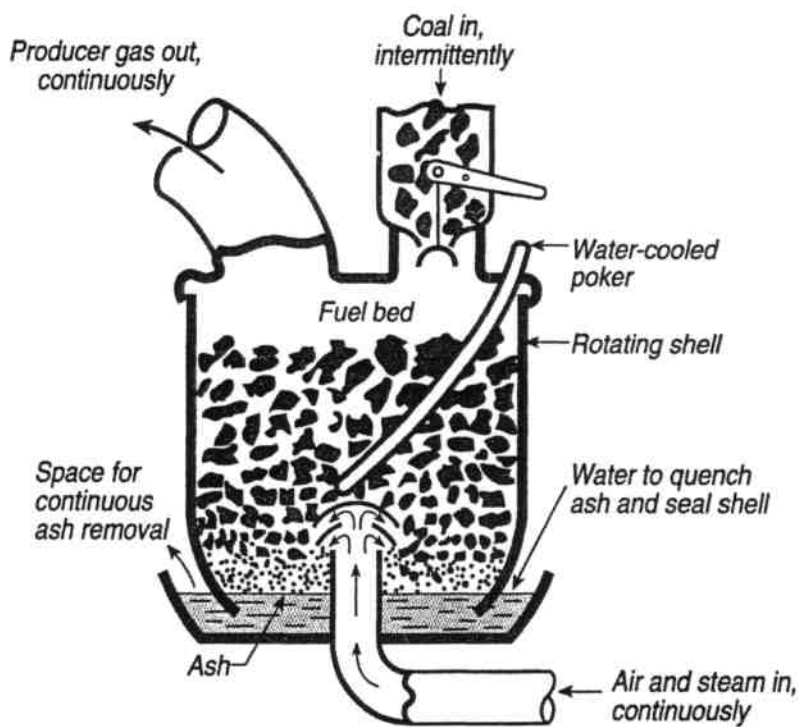
Ολικά η αεριοποίηση του λιθάνθρακα μπορεί να εκφραστεί ως



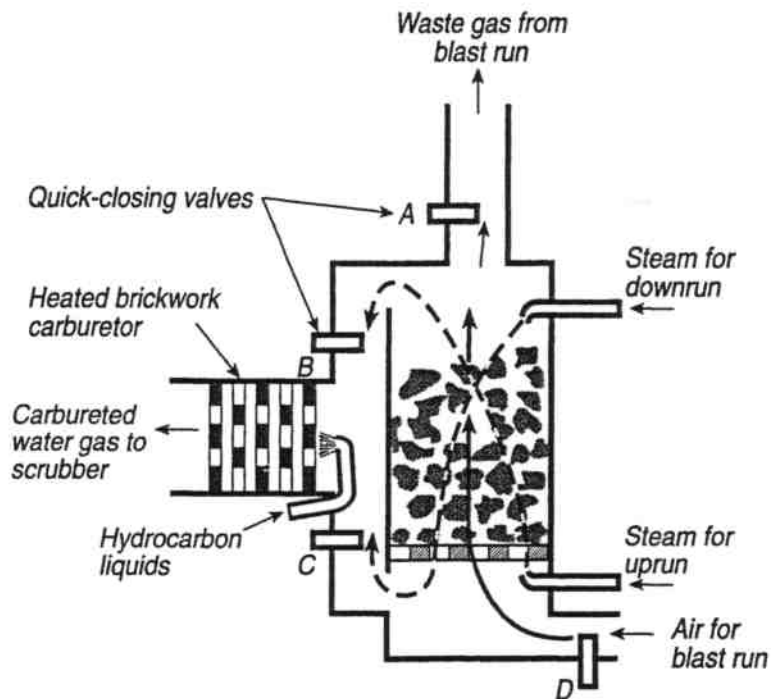
Το πτωχό αέριο έχει χαμηλό όγκο ενέργειας 5,220-6,700 kJ/m³ (140-180 Btu/ft³) εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης αζώτου που υπάρχει στο αέριο, περίπου 50 vol%.

Η χαμηλή απόδοση του αερίου που προκύπτει από την πυρόλυση λιθάνθρακα και η σχετικά χαμηλή ενέργεια που περικλείει το πτωχό αέριο, περίπου 10-20% αυτής του φυσικού αερίου, περιορίζει την χρήση τους σε ειδικές εφαρμογές σε τοπικές θέσεις παραγωγής. Ένας τρόπος αναβάθμισης του πτωχού αερίου, για παράδειγμα, θα ήταν ελάττωση του κλάσματος mole του αζώτου στο παραγόμενο αέριο με την χρήση οξυγόνου αντί για αέρα. Πυρόλυση με ατμό του λιθάνθρακα σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση παράγει αναμειγνυόμενου με νερό αέριο, ένα σύνθεσης αέριο το οποίο επίσης έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο και επομένως μεγαλύτερο όγκο ενέργειας σε σχέση με το πτωχό αέριο. Η παραγωγή του

αναμειγνυόμενου με νερό αέριου αρχίζει με το φύσημα του αέρα της πυρόλυσης διαμέσου του λιθάνθρακα για 1-2 λεπτά, και ακολουθεί για 2-4 λεπτά απότομη εκτόνωση ατμού διαμέσου του πυρακτωμένου στρώματος για να υδροαεριοποιήσει τον λιθάνθρακα. Ολόκληρη η διαδικασία επαναλαμβάνεται συνεχώς για να παραχθεί σταθερό ρεύμα αερίου που έχει όγκο ενέργειας περίπου $10,060 \text{ kJ/m}^3$ (270 Btu/ft^3) (βλέπε Εικόνα 6.3). Η πυρόλυση με ατμό ή η αναμόρφωση του λιθάνθρακα μπορεί να αναπαρασταθεί θερμοδυναμικά με την αντίδραση ισορροπίας:



Εικόνα 6.3 Συσσκευή για την παραγωγή πτωχού αερίου.



Εικόνα 6.4 Συσκευή για τη παραγωγή αναμειγνυομένου με νερό αέριο.

Το αερίελλαιο ή πετρέλαιο μπορεί να ψεκάσει στο αναμειγνυομένου με νερό αέριο κατά τη διαδικασία ώστε να αυξηθεί περαιτέρω η τιμή θερμότητας στα $18,630-22,350 \text{ kJ/m}^3$ ($500-600 \text{ Btu/ft}^3$). Το αναμειγνυόμενο με νερό αέριο συχνά καλείται ως *μπλε αέριο* μιας και το μονοξείδιο του άνθρακα αυτού του αέριου καυσίμου καίγεται δίνοντας χαρακτηριστική μικρή μπλε φλόγα.

Η ρωσική μηχανική το 1930 πρωτοπόρησε με την υπόγεια υδροαεριοποίηση του λιθάνθρακα με τον απευθείας ψεκάσμο ατμού στα στρώματα λιθάνθρακα. Από το 1938, η τεχνολογία αυτή παρείχε αέριο λιθάνθρακα σε εμπορική βάση εντός της Σοβιετικής Ένωσης. Η τεχνολογία αυτή θεωρήθηκε από την βιομηχανία λιθάνθρακα των Η.Π.Α. ως πιθανή μέθοδος για την χρησιμοποίηση των τεράστιων αποθεμάτων του σχετικά χαμηλού βαθμού, περιβαλλοντικά άκαυστου δυτικού λιθάνθρακα. Εντούτοις, εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας νερού που απαιτείται, την περιορισμένη διαθεσιμότητα χρησιμοποιήσιμων πηγών νερού στην περιοχή, και την παγκοσμίως αυξανόμενη κρίση νερού, είναι μια αμφισβητούμενη τεχνολογία για την αεριοποίηση του λιθάνθρακα των Η.Π.Α.

Το πτωχό αέριο, ένα χαμηλού Btu αέριο λιθάνθρακα που κατασκευάστηκε με τεχνολογία μετατροπής του λιθάνθρακα του δέκατου ένατου αιώνα, δεν μπορεί να

μεταφερθεί οικονομικά και γι'αυτό δεν είναι ένα βιώσιμο αντικαταστατό για το φυσικό αέριο. Μια πλήρους κλίμακας εμπορική βιομηχανία που θα μπορούσε να παρέχει προερχόμενο από λιθάνθρακα συνθετικό φυσικό αέριο, SNG, θα απαιτούσε παροχή μεγάλων ποσοτήτων νερού και ενέργειας, μαζί με την ανάγκη για ανάπτυξη πιο περίπλοκων και αναπόδειχτων μέχρι σήμερα εμπορικών τεχνολογιών. Οι περιβαλλοντικές ανησυχίες σχετικά με την καύση του υψηλής περιεκτικότητας σε θείο λιθάνθρακα μπορεί να παρακινήσει την ανάπτυξη αυτής της εναλλακτικής χρήσης του λιθάνθρακα έστω και αν το SNG θα είναι πιο ακριβό και λιγότερο επαρκές σε σχέση με την άμεση καύση του λιθάνθρακα. Επιπρόσθετα, η μελλοντική έλλειψη τόσο των αποδειγμένων όσο και των εκτιμώμενων αποθεμάτων φυσικού αερίου θα έχει αντίκτυπο στις υπάρχουσες παροχές αερίου και στην διανομή αγωγών.

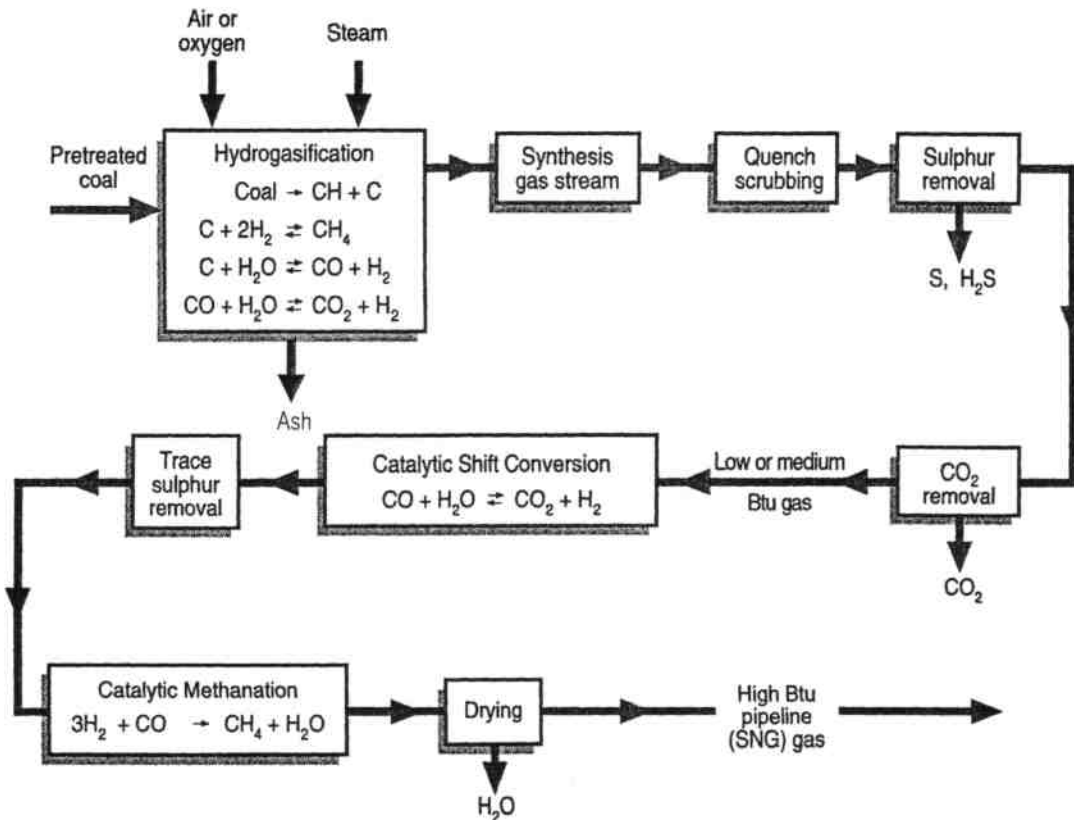
Δεν υπάρχουν γνωστές διαδικασίες μετατροπής άμεσης μεθανοποίησης του λιθάνθρακα. Η τελική αντίδραση ισορροπίας :



εισηγείται ευνοϊκά θερμοδυναμικά αφού η θερμότητα της αντίδρασης είναι περίπου μίση, αλλά δεν έχει βρεθεί καταλύτης που θα επιτρέπει στην όλη διαδικασία να συμβεί. Η βιομετατροπή της κυτταρίνης και άλλων οργανικών υλικών, η οποία θα καλυφθεί στο επόμενο τμήμα, μπορεί να παράγει άμεσα μεθάνιο.

Οι σύγχρονες τεχνολογίες μετατροπής απαιτούν μεθανοποίηση και αεριοποίηση πριν την επεξεργασία ώστε να παραχθεί SNG ποιότητας αγωγών (βλέπε Εικόνα 6.5). Η ανάπτυξη και η εφαρμογή διάφορων σχεδιασμών θα διαφέρει ως προς την επιλογή λιθάνθρακα καθώς και ως προς τους τρόπους που χρησιμοποιούν για να εισάγουν στον αεροποιητή λιθάνθρακα και είτε οξυγόνο ή είτε αέρα. Η προεπεξεργασία των λιθανθράκων που σχηματίζουν συμπαγή μάζα απαιτεί μέτρια οξειδωση ώστε να αποτραπεί ο σχηματισμός συμπαγούς μάζας κατά την διάρκεια της αεριοποίησης. Η αεριοποίηση αρχίζει με την θέρμανση και την αποξήρανση του λιθάνθρακα. Με την αύξηση της αρχικής θέρμανσης του λιθάνθρακα κοντά στην θερμοκρασία που μαλακώνει, η απελευθέρωση των πτητικών αερίων ή η απόσταξη θα αφαιρέσουν τα εκλυόμενα αέρια. Η χημική μετατροπή κάνει το λιθάνθρακα να αντιδρά με οξυγόνο, ή αέρα, και ατμό. Θυμηθείτε ότι η χημική αυτή μετατροπή θα αποδώσει ένα χαμηλού Btu προϊόν ένα χρησιμοποιηθεί αέρας, ενώ ένα μέτριου Btu ή χαμηλό σε

περιεκτικότητα αζώτου αέριο θα παραχθεί εάν χρησιμοποιηθεί οξυγόνο ή νερό. Ο βαθμός της χημικής μετατροπής εξαρτάται από τις μεταβολές της ισορροπίας στα προϊόντα CO, CH₄, και H₂ ή :



Εικόνα 6.5 Σχηματικά αεριοποίηση λιθάνθρακα.

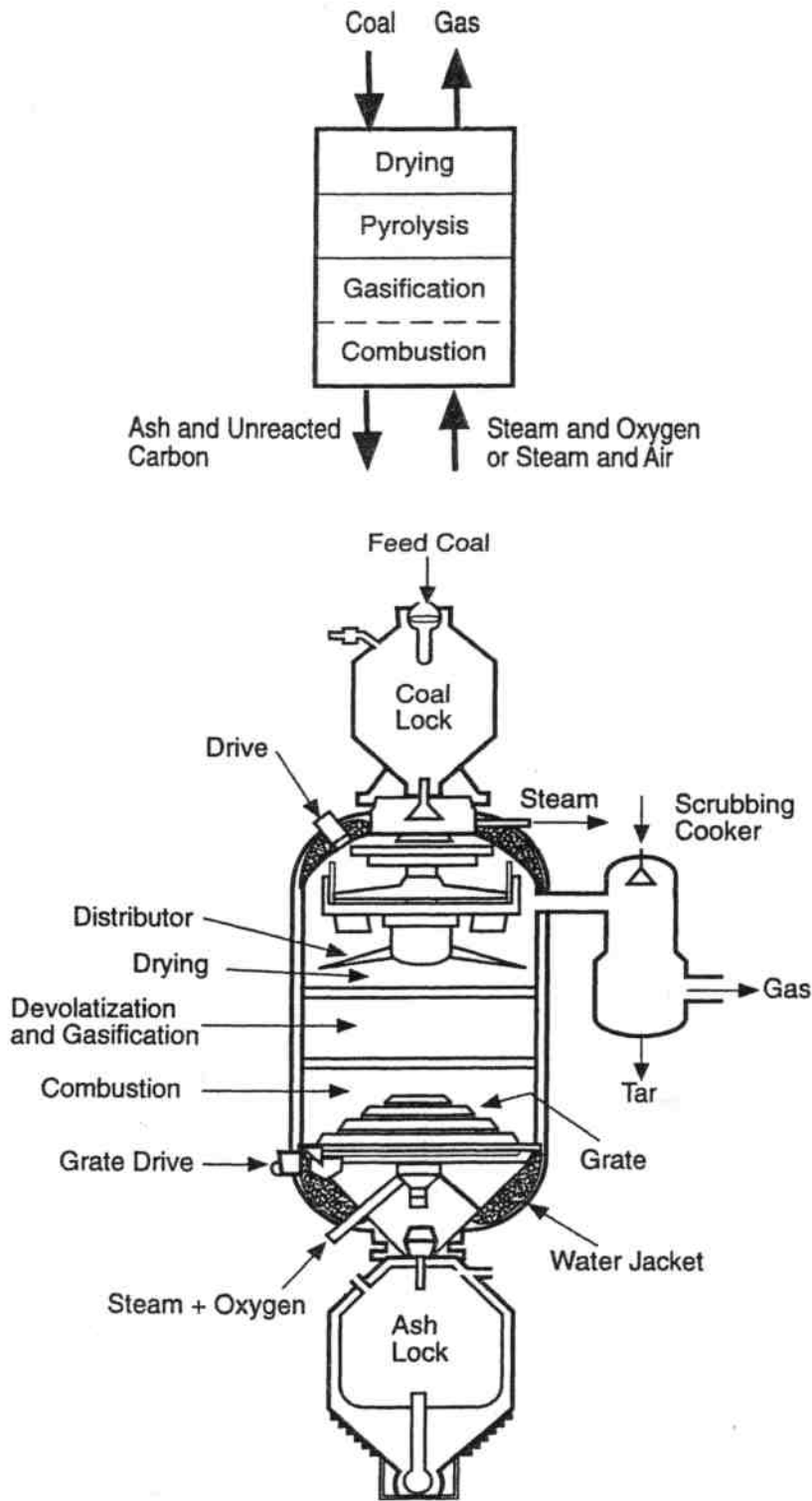
Αρκετοί αεριοποιητές λιθάνθρακα έχουν αναπτυχθεί εμπορικά και περιλαμβάνουν τα σταθερά ή κινούμενα στρώματα, τα ρευστοποιημένα στρώματα, την εγκλωβισμένη ροή, και τα συστήματα λιωμένων στρωμάτων. Στην τεχνική Lurgi αεριοποίησης σταθερού στρώματος ο λιθάνθρακας παρέχεται από την κορυφή του αεριοποιητή, ενώ από τον πυθμένα παρέχεται ατμός ή αέρας, επιτρέποντας έτσι στην αεριοποίηση

να συμβεί καθώς ο λιθάνθρακας διέρχεται προς τα κάτω εντός του αεριοποιητή βλέπε Εικόνα 5.6. Το Korper, ένα σύστημα εγκλωβισμένης ροής, παρέχει στον αεριοποιητή ένα μείγμα κονιορτοποιημένου λιθάνθρακα και αέρα/ατμό ή οξυγόνο/ατμό. Οι αεριοποιητές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν περαιτέρω ως σκουριάς ή ξηροί, ανάλογα με το εάν λειτουργούν πάνω ή κάτω από τη θερμοκρασία σύντηξης της στάχτης. Η αεριοποίηση του λιθάνθρακα ελαττώνει χημικά το θείο σε σουλφίδιο του υδρογόνου, H_2S , κατά τη διάρκεια του σταδίου της πυρόλυσης. Η εξαγωγή του H_2S αποδίδει ένα έλευθερο θείου αέριο σύνθεσης.

Η καταλυτική μεθανοποίηση του αερίου σύνθεσης είναι αναγκαία για την παραγωγή SNG με περιεκτικότητα σε μεθάνιο περίπου 95-98% και συμβαίνει μέσω της αντίδραση:



Η κύρια προσπάθεια στα σύγχρονα προγράμματα αεριοποίησης λιθάνθρακα είναι η βελτιστοποίηση της παραγωγής μεθάνιου μέσω της διεξαγωγής της υδροαεριοποίησης σε πολύ υψηλότερες πιέσης και θερμοκρασίες από αυτές που χρησιμοποιούνται στην παραδοσιακή παραγωγή φυσικού αερίου. Η μελλοντική τεχνολογική επαναστατική πρόοδος εμποδίζεται από την πολύ περίπλοκη, ανομοιογενή, και ποικίλη σύνθεση των πηγών λιθάνθρακα των Η.Π.Α. Η ανάπτυξη βασιζόμενου στο λιθάνθρακα SNG που θα έχει ποιότητα δικτύου αγωγών θα εξαρτάται σημαντικά από την τρέχουσα τιμή των εναλλακτικών ενέργειας και την διαθεσιμότητα των πηγών εναλλακτικού αερίου.



Εικόνα 6.6 Lurgi αεριοποίηση λιθάνθρακα.

6.5 ΒΙΟΜΑΖΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Και άλλοι πόροι εκτός του λιθάνθρακα και του ακατέργαστου πετρελαίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για την παραγωγή συνθετικού αέριου καύσιμου. Το συνθετικό φυσικό αέριο, ή *βιοαέριο*, μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία οργανικών υλικών, τα οποία περιλαμβάνουν φυτικά, ζωικά και εργοστασιακά κατάλοιπα καθώς και τα δημοτικά στερεά απόβλητα (MSN). Μια ανανεώσιμη πηγή καύσιμου μεθάνιου μπορεί να παραχθεί με την αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας σε οργανικά υλικά που απαντώνται στην φύση, καθώς και απο ορισμένα περιττά παραπροϊόντα των σύγχρονων βιομηχανοποιημένων πολιτισμών μέσω διεργασιών μικροβιολογικής μετατροπής, άμεσης πυρόλυσης υλικών, ή θερμοχημικών τεχνολογιών.

Η μικροβιολογική μετατροπή, βασιζόμενη στη μεταβολική επεξεργασία από ορισμένα βακτήρια, μπορεί να καταναλώσει την κυτταρίνη που βρίσκεται στη βλάστηση ή στις κοπριές που παράγονται από τα ζώα φάρμας και να αποδώσει ως παραπροϊόντα τους μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα, και μη αποσυντεθημένη ή αποσυντεθημένη λάσπη κατεργασμένων αποβλήτων. Το *αέριο Marsh* είναι φυσικό μεθάνιο που παράγεται από αποσυντεθημένη οργανική ύλη που έχει εμβαπτιστεί σε λιμνάζοντα νερά και αποτελεί το ίδιο την πηγή του στοιχειωμένου ακαθόριστου πράγματος που παρατηρείται σε ελώδεις περιοχές. Τα βακτήρια που απαιτούνται για την φυσικές ή εμπορικές διαδικασίες για την μικροβιολογική μετατροπή του μεθάνιου χρειάζονται οξυγόνο για να αναπαραχθούν. *Αναερόβια* βακτήρια είναι αυτά που αναπτύσσονται σε χημικά συνδυασμένο οξυγόνο, ενώ τα *αερόβια* βακτήρια μπορούν να υπάρξουν μόνο παρουσία διαλυμένου οξυγόνου και γι'αυτό καλούνται ως ελεύθερα οξυγόνου (Εικόνα 6.7).

Η πρώτη ύλη της υγρής βιομάζας αρχικά μετατρέπεται από οξεοπαραγωγά, ή αερόβια, βακτήρια σε απλά οργανικά μείγματα, κυρίως οργανικά οξέα και διοξείδιο του άνθρακα. Αυτά τα ενδιάμεσα προϊόντα ζυμώνονται στην συνέχεια από αναερόβια βακτήρια, αποδίδοντας ως παραπροϊόντα μεθάνιο και επιπλέον διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό το αέριο προϊόν της *αναερόβιας αποσύνθεσης* περιέχει κατά όγκο περίπου 67% μεθάνιο, 50-33% CO₂ και περίπου 10-40 ppm σουλφίδιο του υδρογόνου.

Ειδικά σχεδιασμένες δεξαμενές αποσύνθεσης, ή *χωνευτήρες*, χρησιμοποιούνται εμπορικά ώστε να πραγματοποιούν αυτήν τη διαδικασία αναερόβιας μετατροπής της μάζας. Προκειμένου να διατηρηθεί η διαδικασία μετατροπής εντός του τεχνητού

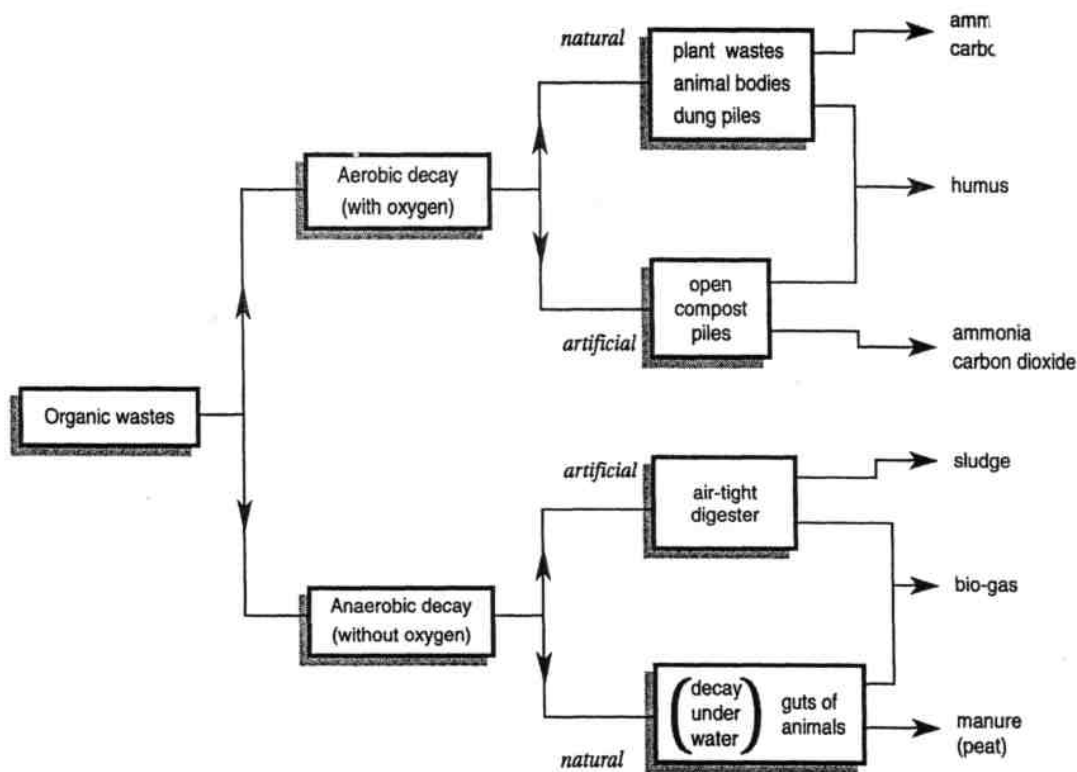
περιβάλλοντος του χωνευτήρα, η υγεία και η ανάπτυξη των βακτηρίων απαιτούν ακριβή παρακολούθηση και έλεγχο των παρακάτω:

- Κατάλληλη ισορροπία μεταξύ των βακτηρίων που παράγουν οξέα και αυτών που παράγουν μεθάνιο
- Κατάλληλο λόγο στερεών προς υγρά (7-9%):

βοθρολύματα (5% στερεά)	}	
κοπριά ζώων (18% στερεά)	}	ποσοστά πρώτης ύλης
κατάλοιπα λαχανικών (30-40% στερεά)	}	

- Κατάλληλο pH που θα κυμαίνεται μεταξύ 7.5 και 8.5 ή κοντά στο ουδέτερο (7)
- Κατάλληλα επίπεδα φώσφορου, αζώτου, και άλλων συστατικών
- Κατάλληλη θερμοκρασία του χωνευτήρα στους 20-60°C (68-140°F)
- Τα αναερόβια μεσοφιλικά βακτήρια, τα οποία μπορούν να υπάρξουν στους 20 και 40°C (68 και 140°F), χρειάζονται 20 μέρες για να αποσυνθέσουν, ενώ τα θερμοφιλικά αερόβια βακτήρια μπορούν να υπάρξουν σε περιβάλλον 49-60°C (120-140°F) και χρειάζονται 7-8 μέρες για την μετατροπή.

Μπορούμε να ακολουθήσουμε τα ίχνη της ιστορίας του χωνευτήρα μεθάνιου στην αρχαία Κίνα, όπου το μεθάνιο παράγονταν σε στέρνες βοθρολυμάτων, και στην Αγγλία τον δέκατο ένατο αιώνα, όπου το αέριο των υπόνομων χρησιμοποιούταν για την παροχή *αέριου φωτισμού* για τον φωτισμό των δρόμων του Λονδίνου. Σήμερα μικρής κλίμακας εφαρμογές της τεχνολογίας του χωνευτήρα μπορούν να βρεθούν σε όλο τον κόσμο, συμπεριλαμβανόμενων περιοχών της Ινδίας, της Γερμανίας, και των Ηνωμένων Πολιτειών.



Εικόνα 6.7 Αερόβια και αναερόβια παραγωγή βιοαέριου

Θα χρειαζόντουσαν μεγάλες επιφάνειες γης κατάλληλες για καλλιέργεια ώστε να καλλιεργηθούν ικανές ποσότητες φωτοσυνθετικών σοδειών καυσίμων που είναι αναγκαίες για να διατηρηθεί βιώσιμη η βιομηχανία βιομηχανικού αέριου από βιομάζα. Μια τέτοια βιομηχανία, η οποία θα χρειάζεται επίσης νερό για την διαδικασία μετατροπής της βιομάζας, θα πρέπει να ανταγωνιστεί ευθέως την τρέχουσα χρήση της γόνιμης γης και των υδάτινων πόρων για την παραγωγή τροφίμων. Περιοχές των υγρών τροπικών και των εύκρατων ζωνών όπου υπάρχουν μεγάλα κομμάτια ακαλλιέργητης γης και μικρή ανά κάτοικο κατανάλωση ενέργειας διατηρούν περισσότερες υποσχέσεις για την παραγωγή και χρήση καύσιμου από βιομάζα.

Η αερόβια καταστροφή, ή μετατροπή σε λίπασμα, μετατρέπει τα οργανικά απόβλητα σε σταθερό δίκην κοπριάς προϊόν, του οποίου η κύρια αξία είναι η χρήση του ως λίπασμα και προετοιμαστής εδάφους. Η μετατροπή σε λίπασμα δεν θα παράγει αέριο καύσιμο άλλα μπορεί να σταθεροποιήσει και ουδετεροποιήσει τα οργανικά απόβλητα πριν την απόρριψη τους. Κατάλληλες γεωλογικές συνθήκες στις

χωματερές όπου μη επεξεργασμένα οργανικά και δημοτικά απόβλητα έχουν ταφεί μπορεί να προκαλέσουν την αναερόβια παραγωγή μεθάνιου. Το μεθάνιο στους παλαιούς χώρους υγειονομικής ταφής συχνά εξαερίζεται και/ή καίγεται για να ελαττωθούν οι κίνδυνοι έκρηξης των θυλάκων αερίου που αναπτύσσονται εντός των χωματερών. Σε επιλεγμένους σκουπιδοτόπους, μη φυσιολογικό ή αέριο χωματερές μπορεί να εξορυχθεί, να διοχετευθεί μέσω σωληνώσεων, και να επεξεργαστεί ώστε να αφαιρεθεί το διοξείδιο του άνθρακα, η υγρασία, το σουλφίδιο του υδρογόνου, και τα άλλα μολύνοντα υλικά και να αποδώσει αέριο ποιότητας δικτύου αγωγών.

Σήμερα αρκετές τεχνικές αεριοποίησης της βιομάζας για την παραγωγή εμπορικού αερίου καύσιμου βρίσκονται σε διάφορα στάδια έρευνας και ανάπτυξης. Η αεριοποίηση της βιομάζας είναι δύσκολη εξαιτίας, μεταξύ άλλων παραγόντων, της ανομοιογένειας και της ινώδους πολυπλοκότητας των οργανικών αυτών υλικών. Έχοντας αυτό ως δεδομένο, οι προτεινόμενες τεχνολογίες μετατροπής διαφέρουν στην προσέγγιση του σχεδιασμού τους ως προς την επιλογή της πίεσης και της θερμοκρασίας λειτουργίας, την προετοιμασία της βιομάζας, και τον χρόνο που απαιτεί για την αντίδραση μετατροπής. Η ενδοθερμική καταστροφική απόσταξη, ή πυρόλυση, των οργανικών υλικών στους 430-450°C (805-841°F) μπορεί να αποδώσει ένα αέριο που θα έχει πυκνότητα ενέργειας κοντά σε αυτήν ενός χαμηλού Btu προερχόμενου από λιθάνθρακα αερίου. Για παράδειγμα, τα δημοτικά στερεά απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να παράγουν μέσω πυρόλυσης ενός χαμηλού [3.73-5.59 MJ/m³ (100-150 Btu/ft³)] έως μέτριου [11.2-14.9 MJ/m³ (300-400 Btu/ft³)] αερίου. Η θερμική αποσύνθεση αυτών των οργανικών απόβλητων, σε υποστοιχειομετρικές ατμόσφαιρες ή ατμόσφαιρες ελλιπούς οξυγόνου, θα μετατοπιστεί, καθώς η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξάνει, από την παραγωγή μειγμάτων προϊόντων αερίου πλούσιων σε μεθάνιο-διοξείδιο του άνθρακα στην παραγωγή μειγμάτων πλούσιων σε υδρογόνο-μονοξείδιο του άνθρακα. Επιπλέον του *πυραερίου*, από την πυρόλυση των δημοτικών αποβλήτων θα προκύψουν μικρές ποσότητες λαδιού, απανθρακωμένων μετάλλων, στερεών υλικών που περιέχουν υαλοειδές πρόσμιγμα, απανθρακωμένου άνθρακα, και μεγάλες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα. Η τεχνικές αεριοποίησης διαφέρουν ως προς το βαθμό αεριοποίησης του άνθρακα και της ποσότητας του αέρα που χρησιμοποιείται ανά μονάδα οργανικής μάζας που μετατρέπεται. Η καταλυτική υδρογόνωση χρησιμοποιεί ένα πλούσιο σε υδρογόνο περιβάλλον, το οποίο θερμαίνεται σε θερμοκρασία που υπερβαίνει τους 300°C (908°F), για τη αεριοποίηση της βιομάζας. Νεότερα

συστήματα αεριοποίησης που χρησιμοποιούν σταθερού στρώματος και/ή ρευστοποιημένου στρώματος αντιδραστήρες, παρόμοια με τα συστήματα καύσης στερεού καυσίμου που περιγράφηκαν νωρίτερα, επί του παρόντος αποτιμούνται και ακολουθούνται.

Τα απόβλητα των χωματερών, που κάποτε τα επιχωμάτωναμε για να αποτρέψουμε την διάχυση οξυγόνου στο εσωτερικό τους, μπορούν να παράγουν μεθάνιο μέσω της δράσης των αναερόβιων βακτηρίων υπό την παρουσία υγρασίας και θερμότητας. Η βιοαποικοδόμηση αποδίδει ένα ακατέργαστο αέριο που περιέχει ονομαστικά 45-60% CH₄ και 35-50% CO₂ ανά όγκο. Τα εναπομείναντα συστατικά αποτελούνται από N₂, O₂, ίχνη υδρογονανθράκων, και σουλφίδιο του υδρογόνου.

Οι επιχειρήσεις ανάκτησης του αερίου των χωματερών είναι παρόμοιες με αυτές στα πεδία φυσικού αερίου με εξαίρεση το ότι η συλλογή στον συμπιεστή γίνεται σε συνθήκες κενού. Τα πηγάδια των γεωτρήσεων, που δημιουργούνται στις χωματερές για την εξαγωγή αερίου, κατά την διαδικασία αφαίρεσης υπό κενό αφαιρούν μαζί με το αέριο και μια σημαντική ποσότητα νερού. Αυτό το νερό, μαζί με τα μη μεθανιούχα υδρογονανθρακικά μείγματα, θα πρέπει μετά την διαδικασία συλλογής και συμπίεσης να αφαιρεθούν. Στα οφέλη που απορρέουν από την ανάκτηση αερίου από χωματερή συμπεριλαμβάνονται:

- Παρέχει μία πηγή αερίου καυσίμου το οποίο μετά από επεξεργασία είναι συγκρίσιμο με το φυσικό αέριο
- Ελαττώνει την σταδιακή αύξηση του παγιδευμένου αερίου που παράγεται από τις χωματερές και δεν του επιτρέπει να φθάσει σε επικίνδυνα επίπεδα που μπορεί να προκληθεί έκρηξη.
- Παράγει ένα καθαρότερο αέριο καύσιμο προς καύση σε σχέση με το φυσικό αέριο

Για τη παροχή ενός υψηλού Btu αερίου(π.χ. ποιότητας δικτύου αγωγών), όλο το CO₂ και το σουλφίδιο υδρογόνου θα πρέπει να αφαιρεθούν. Η επιτυχία της ανάκτηση αερίου από χωματερή εξαρτάται από την θέση και την ηλικία της κάθε συγκεκριμένης τοποθεσίας. Η κερδοφόρα ανάκτηση εξαρτάται σημαντικά από τα ευνοϊκά οικονομικά που προκύπτουν από τα χαρακτηριστικά της διαδικασίας ανάκτησης, από την επιθυμητή ποιότητα του τελικού προϊόντος, και από τη συγκεκριμένη φύση της τελικής χρήσης του καυσίμου προϊόντος.

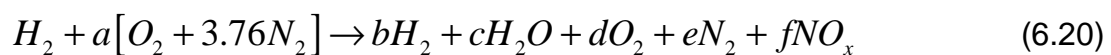
Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν αρκετοί εναλλακτικοί και δυνητικοί αντικαταστάτες του φυσικού αερίου. Η βιωσιμότητα και η ανάπτυξη κάθε ενός

ξεχωριστά και όλων των εναλλακτικών συνθετικού αέριου καυσίμου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, στους οποίους συμπεριλαμβάνονται:

- Η πετυχημένη κλίμακα οικονομικών στην ανάπτυξη και την εμπορευματοποίηση τους
- Η ικανότητα τους να ανταγωνιστούν επιτυχώς έναντι των άλλων εναλλακτικών
- Το περιβαλλοντικό αντίκτυπο της διαδικασίας παραγωγή καυσίμου τους και των χαρακτηριστικών καύσης τους

6.6 ΥΔΡΟΓΟΝΟ

Τα εναλλακτικά είναι εμφανώς διαθέσιμα για να αντικαταστήσουν σε κάθε μεγάλη παγκόσμια έλλειψη φυσικού αερίου κατά το εγγύς μέλλον. Το υδρογόνο από πολλούς θεωρείται ως η μακροπρόθεσμα εναλλακτική πηγή αέριου καυσίμου στο μέλλον. Περιβαλλοντικά, το διατομικό υδρογόνο είναι το καύσιμο με την καθαρότερη καύση μιας και η καύση του παράγει μόνο νερό και οξείδιο αζώτου.



Επομένως, το υδρογόνο διατηρεί την υπόσχεση ως μακροπρόθεσμη επιλογή καυσίμου διότι, όταν καίγεται στον αέρα, δεν παράγει άκαυστους υδρογονάνθρακες ή διοξείδιο του άνθρακα, μια ένωση που συμβάλλει σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου στην ανώτερη ατμόσφαιρα της γης.

Ορισμένες ιδιότητες του αέριου διατομικού υδρογόνου του προσδίδουν τα μοναδικά του χαρακτηριστικά ως καύσιμο. Το ειδικό βάρος του αέριου υδρογόνου, για παράδειγμα, είναι περίπου 0.07, πράγμα που σημαίνει ότι είναι λιγότερο πυκνό σε σχέση με το μεθάνιο, ότι είναι ελαφρύτερο από τον αέρα, και ότι απαιτεί μεγαλύτερο κανονικό όγκο αποθήκευσης σε σχέση με το φυσικό αέριο. Το υδρογόνο καίγεται διαφορετικά απ' ότι το φυσικό αέριο, εν'μέρει εξαιτίας της χαμηλότερης του ενέργειας ανάφλεξης, της υψηλότερης ταχύτητας της κατά στρώματα φλόγας, της αόρατης αλλά μεγαλύτερης θερμοκρασίας φλόγας, και των ευρύτερων ορίων του εκρηκτικού μείγματος καυσίμου-αέρα. Περαιτέρω, η θερμότητα της καύσης για το αέριο υδρογόνο σε ογκομετρική βάση είναι 12.0 MJ/m^3 (320 Btu/ft^3) που είναι περίπου το ένα τρίτο αυτής του φυσικού αερίου, ενώ η θερμότητα της καύσης με βάση τη μάζα είναι 2.75 φορές μεγαλύτερη από αυτές των περισσότερων καυσίμων

υδρογονάνθρακα. Η υψηλή διάχυση του υδρογόνου σημαίνει επίσης ότι έχει μεγαλύτερο ρυθμό διαρροής σε σχέση με το φυσικό αέριο, ότι είναι ικανό να μετατρέψει σε εύθραυστα τα μέταλλα, και ότι μπορεί να απορροφηθεί από συγκεκριμένα στερεά υλικά που καλούνται *υδρίδια*. Η κατάσταση κορεσμού του υδρογόνου σε συνθήκες 1 atm και -253°C (-424°F) καθιστά αναγκαία η αποθήκευση του σε υγρή μορφή να γίνεται σε *κρυογενικές συνθήκες*, μια κατάσταση η οποία δεν μπορεί να επιτευχθεί μόνο με την συμπίεση και την ψύξη του αέριου υδρογόνου.

Η καύση υδρογόνου με αέρα ή οξυγόνο για την παραγωγή θερμότητας έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή υψηλών θερμοκρασιών και NO_x. Από την άλλη μεριά, η φύση της φλόγας από υδρογόνο επιτρέπει στο υδρογόνο να καίγεται σε χαμηλής θερμοκρασίας καταλυτικό καυστήρα άνευ φλόγας σε συνθήκες τόσο χαμηλές όσο 500°C (932°F). Χαμηλές εκπομπές NO_x μπορούν επομένως να επιτευχθούν σε εφαρμογές θέρμανσης σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 800-1.500°C (1.472-2.732°F), με την χρήση της χαμηλής θερμοκρασίας άνευ φλόγας καύση του υδρογόνου.

Επί του παρόντος η παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιείται κυρίως στην διύλιση του ακατέργαστου πετρελαίου, την παραγωγή αμμωνίας, καθώς και σε άλλες βιομηχανικές επιχειρήσεις. Εντούτοις, υποδομή που θα μπορούσε δυνητικά να παρέχει αρκετό όγκο υδρογόνου για το εθνικό δίκτυο μεταφορών, μέχρι στιγμής είναι μη διαθέσιμη και επί του παρόντος μη επιτεύξιμη.

Δυστυχώς, το αέριο υδρογόνο δεν απαντάται στη φύση, και γι' αυτό θα πρέπει να παραχθεί, πράγμα που απαιτεί παροχή ενέργειας και πηγή υλικού. Όμως, το υδρογόνο είναι ένα στοιχείο σε αφθονία που περιέχεται σε πολλές διαφορετικές ουσίες που συμπεριλαμβάνουν αέρια σαν το μεθάνιο και την αμμωνία, υγρά όπως το ακατέργαστο πετρέλαιο και το νερό, και στερεά όπως ο λιθάνθρακας και ο σχιστόλιθος. Βραχυπρόθεσμα, το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από φυσικό αέριο που σχηματίζει ατμούς μέσω της αντίδρασης *νερού-αερίου* ή :



και από λιθάνθρακα που σχηματίζει ατμούς μέσω της αντίδρασης του *αναμειγνυόμενου με νερό αερίου*:



Ο σχηματισμός ατμού, ο πιο διαδομένος εμπορικά τρόπος παραγωγής υδρογόνου, χρησιμοποιεί έναν πλούσιο σε υδρογόνο δότη όπως το φυσικό αέριο. Τα διυλιστήρια κάνουν χρήση των επιτόπια διαθέσιμων πρώτων υλών, π.χ. του φυσικό αέριου (μεθάνιο) ή άλλων ελαφρύτερων υδρογονανθράκων (LPG ή νάφθα), για την παραγωγή υδρογόνου μέσω σχηματισμού ατμού και το χρησιμοποιεί στην διαδικασία διύλισης του ακατέργαστου πετρελαίου. Ο σχηματισμός ατμού καθώς και η αεριοποίηση των μη υδρογονανθρακικών πηγών όπως ο λιθάνθρακας μπορούν επίσης να παράγουν υδρογόνο με τη χρήση των τεχνολογιών που περιγράφηκαν παραπάνω στην Παράγραφο 6.4. Η αεριοποίηση και η πυρόλυση των πηγών βιομάζας έχουν επίσης μελετηθεί ως πιθανές πηγές για την παραγωγή υδρογόνου. Η επεξεργασία του λιθάνθρακα για την παραγωγή υδρογόνου εγείρει θέματα σχετικά με την μόλυνση και τα παραπροϊόντα και οι σύγχρονες μέθοδοι παραγωγής ούτε καν μπορούν να ανταγωνιστούν οικονομικά τον σχηματισμό ατμού από μεθάνιο. Να σημειωθεί ότι πολλές από αυτές τις πηγές επίσης μελετώνται ως κατάλληλες πρώτες ύλες για την παραγωγή εναλλακτικών υγρών και αέριων συνθετικών καυσίμων.

Μακροπρόθεσμα, τα υδρογόνο μπορεί να παραχθεί με την ηλεκτρόλυση του νερού.



Κάθε χρήση ηλεκτρικής ενέργειας για την δημιουργία υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης νερού ανταγωνίζεται την άμεση γενικής ωφέλειας χρήση του ηλεκτρικού ρεύματος. Η παραγωγή υδρογόνου και η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας θα μπορούσαν να συνδυαστούν κατά τις ώρες μη αιχμής των απαιτήσεων για ηλεκτρική ενέργεια, υπό την έννοια της ισοστάθμισης του φορτίου και της αποθήκευσης της ενέργειας στα εργοστάσια ενέργειας κοινής ωφέλειας. Ένα ασυνήθιστο σχέδιο, που φαίνεται στην Εικόνα 6.8, χρησιμοποιεί την θερμότητα που παράγεται από τα διασπασμένα ραδιοενεργά απόβλητα για να παράγει ατμό, ο οποίος με τη σειρά του παράγει ηλεκτρισμό που είναι αναγκαίος για την ηλεκτρόλυση του νερού. Τελικά, μια οικονομία βασισμένη στην ηλιακή ηλεκτρική ενέργεια/στο υδρογόνο θα είναι ανεξάρτητη από οποιοδήποτε πετροχημικά, λιθάνθρακα, ή ακόμη

πυρηνικής ενέργειας συστήματα.

Μπορούν να αναγνωριστούν πολλοί θετικοί λόγοι για την ανάπτυξη μίας βιώσιμης βιομηχανίας καυσίμου υδρογόνου, συμπεριλαμβανόμενου του εμφανούς γεγονότος ότι αποτελεί το μακροπρόθεσμο ανανεώσιμο καύσιμο του μέλλοντος. Το υδρογόνο είναι ένα καθαρής καύσης καύσιμο το οποίο θα μπορούσε να γίνει βιώσιμο μακροπρόθεσμα εναλλακτικό στα εξαντλημένα αποθέματα υδρογονάνθρακα που βασίζονται στο ακατέργαστο πετρέλαιο, και δεδομένου ότι υπάρχουν περιβαλλοντικοί περιορισμοί στην επεξεργασία των προερχόμενων από λιθάνθρακα καύσιμων. Το υδρογόνο επίσης αποτελεί σημαντικό συστατικό αναγκαίο για την αναβάθμιση πολλών ελαφρών ακατέργαστων υλών. Ωστόσο, συζητώντας για τα περιβαλλοντικά οφέλη του υδρογόνου ως καύσιμο, θα πρέπει να αναφερθούν τα θέματα μόλυνσης που σχετίζονται με την διαδικασία παραγωγής υδρογόνου.

Το υδρογόνο, όπως και ο ηλεκτρισμός, είναι ένας φορέας ενέργειας που μπορεί να μεταφερθεί μέσω αγωγών από την παραγωγή σε προκαθορισμένα σημεία για συγκεκριμένες χρήσεις. Για τον λόγο αυτό ορισμένοι έχουν προτείνει το υδρογόνο ως πιθανό αντικαταστάτη του φυσικού αερίου, όμως φαίνεται ότι επαρκής νέες πηγές φυσικού αερίου, καθώς και επιπλέον πηγές αερίου σύνθεσης, οι οποίες μπορούν να καλύψουν τις σύγχρονες ανάγκες σε φυσικό αέριο. Τελικά, θα πρέπει να ιδρυθεί βιομηχανία καυσίμου υδρογόνου και να αλλάξει δραστικά ολόκληρη η ενεργειακή υποδομή παγκοσμίως ώστε να γίνει αποτελεσματική μετάβαση στην χρήση του υδρογόνου ως νέας κύριας πηγής καυσίμου.

Έχει αποδειχτεί ότι οι μηχανές ανάφλεξης με σπινθήρα μπορούν να χρησιμοποιήσουν υδρογόνο ως καύσιμο, όμως η ικανότητα αυτή του υδρογόνου έχει κάνει περιορισμένη εμπορική πρόοδο εξαιτίας των υπαρκτών περιορισμών στην εντός του οχήματος αποθήκευση καυσίμου, του σχετικά υψηλού κόστους του καυσίμου, της έλλειψης κάθε διαθέσιμης διανομής του καυσίμου, και της φτωχής αποδοχής του από το κοινό. Οι χρήσεις μηχανών που χρησιμοποιούν ως καύσιμο υδρογόνο στις μεταφορές είναι αυστηρά περιορισμένες από την ανάγκη τους για συμπαγή αποθήκευση H_2 , είτε ως κρυογενικό υγρό, στα ανυδρίδια όπως το υδρίδιο τιτανίου σιδήρου $FeTiH_2$, σε υπό πίεση αέρια φάση, ή είτε σε εμπιρεύουσες υδρογόνο ενώσεις που σχηματίζουν καύσιμο όπως η μεθανόλη. Σήμερα υπάρχουν αυξημένα περιβαλλοντικά κίνητρα για την ανάπτυξη και χρήση οχημάτων που χρησιμοποιούν ως καύσιμο υδρογόνο σε συγκεκριμένες μητροπολιτικές περιοχές με υψηλή πυκνότητα μόλυνσης.

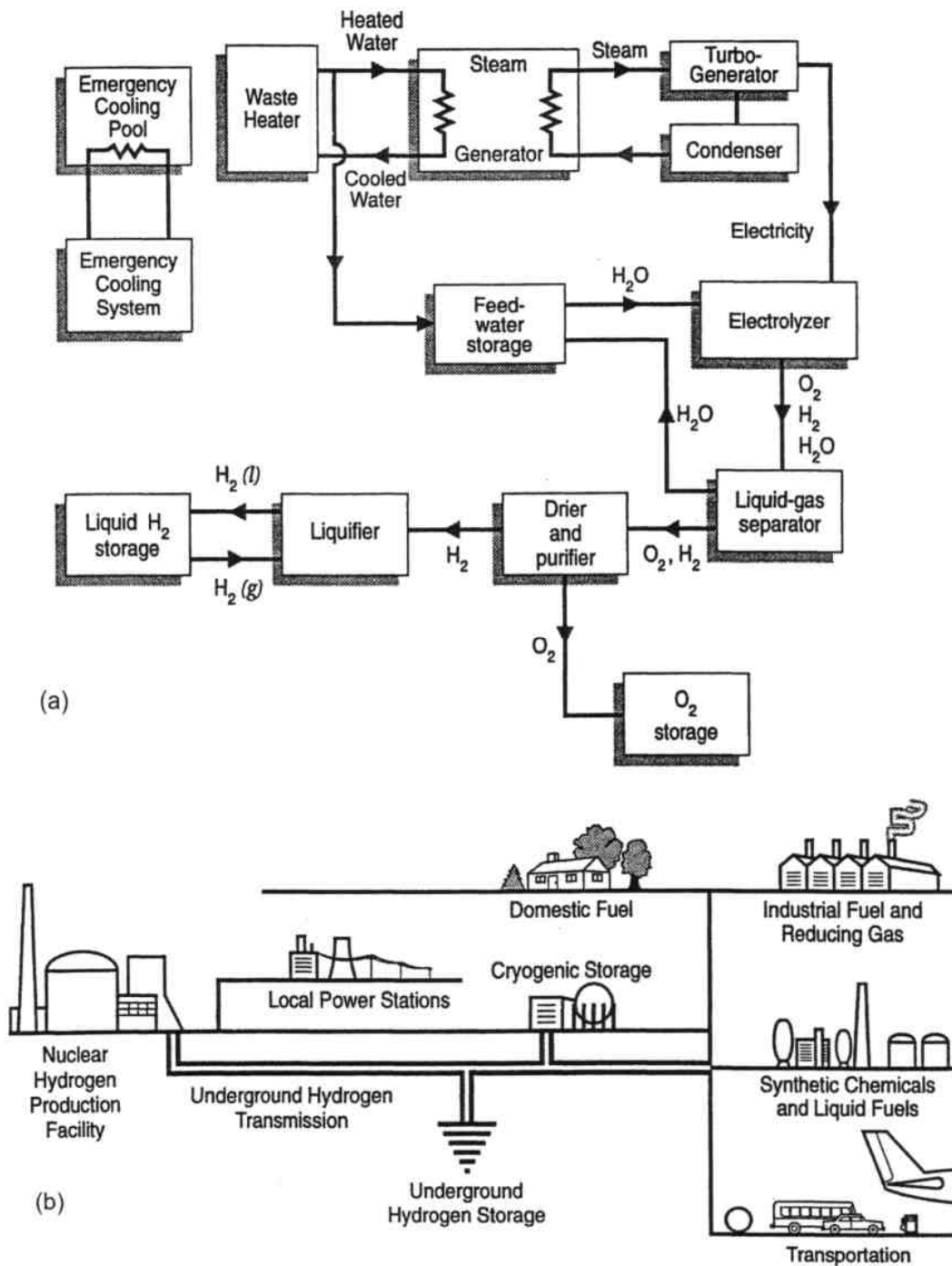
Μια άλλη πιθανή χρήση του υδρογόνου προέρχεται από την τεχνολογία καύσιμου ενεργού κυττάρου H_2-O_2 η οποία έχει αναπτυχθεί για να χρησιμοποιηθεί σε εξελιγμένες στατικές εφαρμογές ενέργειας και σε εφαρμογές ενέργειας στα οχήματα. Οι εφαρμογές του κυττάρου καυσίμου στα στατικά εργοστάσια ενέργειας μπορούν να ενσωματώσουν τα συστατικά παραγωγής H_2 , όπως ο σχηματισμός ατμού που χρησιμοποιεί φυσικό αέριο για να παρέχει υδρογόνο. Το κύτταρο καυσίμου στις εφαρμογές στα οχήματα έχει ανάγκη από συμπαγή αποθήκευση H_2 , αρκετά όμοια με τις μηχανές που χρησιμοποιούν υδρογόνο ως καύσιμο, είτε ως κρυογενικό υγρό, στα ανυδρίδια όπως το υδρίδιο τιτανίου σιδήρου, ή είτε σε εμπειρεύουσες υδρογόνο ενώσεις που σχηματίζουν καύσιμο όπως η μεθανόλη.

Το υδρογόνο αποτελεί τμήμα της αεροδιαστημικής ενεργειακής φαρέτρας και έχει επιτυχώς χρησιμοποιηθεί ως πυραυλικό καύσιμο. Επιπρόσθετα, το υδρογόνο σε υγρή μορφή φαίνεται να είναι το καύσιμο που θα πρωταγωνιστεί στις μελλοντικές εφαρμογές στην εμπορική αεροπορία, ένα πεδίο όπου το βάρος είναι σημαντικός παράγοντας. Εν συντομία, το υδρογόνο στο πρόσφατο παρελθόν δεν αποτελούσε κύρια επιλογή καυσίμου, όμως θα αρχίσει να παίζει σημαντικό ρόλο στις επερχόμενες δεκαετίες.

Ορισμένα από τα πιο σημαντικά αρνητικά σημεία της τεχνολογίας του καυσίμου υδρογόνου είναι τα οικονομικά, στα οποία συμπεριλαμβάνεται το κόστος παραγωγής, μεταφοράς, αποθήκευσης, ασφάλειας, και κοινωνικής αποδοχής. Το καταστροφικό ατύχημα στο Λαϊκχαρστ, του Νιού Τζέρσεϋ, το 1937, όπου το γεμάτο υδρογόνο Γερμανικό ζέππελιν Χίντενμπεργκ έπιασε φωτιά και κήκε, έχει προκαλέσει κοινωνική απόρριψη για το υδρογόνο που καλείτε σύνδρομο του Χίντενμπεργκ. Σήμερα, πολλοί πιστεύουν ότι η έκρηξη και το ατύχημα σχετίζονται με τα καύσιμα ντίζελ και όχι με το υδρογόνο. Για την ακρίβεια, όταν συμβαίνει διαρροή υδρογόνου, αυτό τείνει να διαφύγει ταχέως και να ανυψωθεί κατακόρυφα προς την ατμόσφαιρα, και εάν πιάσει φωτιά αποδίδει λίγη ή καθόλου ακτινοβολούσα θερμότητα λόγω της απουσίας άνθρακα.

Οι απαιτήσεις σε καύσιμο στον νέο αιώνα δεν θα καλυφθούν με τη χρήση κανενός πόρους όπως το πετρέλαιο, ο λιθάνθρακας, τα καύσιμα σύνθεσης, ή το υδρογόνο. Στην πράξη, οι μελλοντικές ενεργειακές απαιτήσεις θα βασιστούν στη ανάμιξη όλων των καυσίμων που περιγράφηκαν στα τελευταία τρία κεφάλαια. Για το λόγω αυτό η εφαρμοσμένη μηχανική καύσης θα πρέπει να κάνει μια ευρύτατη αναθεώρηση της επιστήμης των καυσίμων ώστε να γίνει πιο αποτελεσματικά

κατανοητό και να χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη επιλογή καυσίμου για κάθε συγκεκριμένη εφαρμογή ενέργειας/θέρμανσης.



Εικόνα 6.8 Η οικονομία του υδρογόνου: (α) παραγωγή, (β) διανομή.

6.7 ΚΑΥΣΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Τα αέρια καύσιμα δεν απαιτούν τα έξοδα προετοιμασίας που χρειάζονται τα υγρά καύσιμα μιας και απαντώνται φυσικά σε αντιδρώσα κατάσταση. Η κύρια λειτουργία ενός καυστήρα αερίου είναι να εισάγει το μείγμα αέρα-καυσίμου στη ζώνη αντίδρασης σε κατάλληλη αναλογία AF ώστε να διατηρηθεί η πρέπουσα καύση. Στα σημαντικά συστατικά ενός καυστήρα περιλαμβάνονται ένα τμήμα για την μεταφορά των αντιδρώντων, ένα ακροφύσιο, και μια συσκευή συγκράτησης της φλόγας. Οι καυστήρες αερίου λειτουργούν είτε ως χαμηλής ή υψηλής πίεσης διατάξεις.

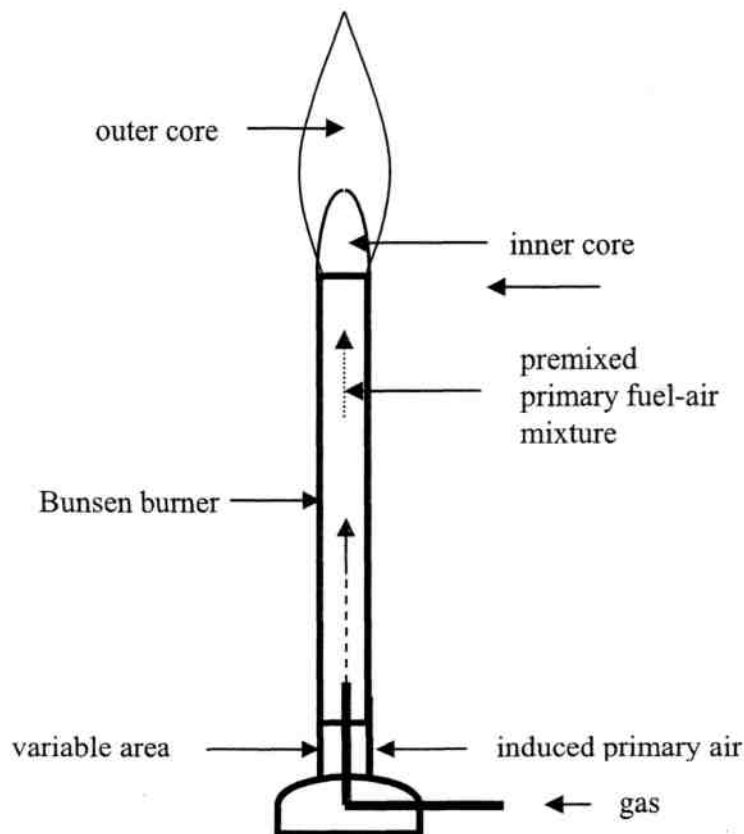
Τα συστήματα φυσικού αερίου που χρησιμοποιούνται σε οικιακές εφαρμογές, όπως το μαγείρεμα και η θέρμανση, είναι γενικά μονάδες χαμηλής πίεσης και πολλές χρηστικές εφαρμογές βασίζονται στον κλασικό καυστήρα Bunsen που φαίνεται στην Εικόνα 6.9.

- Ο ψεκασμός αερίου καυσίμου προς την βάση του καυστήρα επάγει μία αναρρόφηση που έλκει τον πρωτογενή αέρα διαμέσου μιας μεταβλητής περιοχής.
- Το πρωτογενές μείγμα καυσίμου-αέρα ταξιδεύει προς τα επάνω στον σωλήνα του καυστήρα σε κατάλληλη ταχύτητα ώστε να μην επιτραπεί στην φλόγα να χτυπήσει πίσω τον σωλήνα
- Το μείγμα καυσίμου-αέρα καίει με το δευτερογενή αέρα στην κορυφή του καυστήρα μέσω φλόγας διάχυσης
- Η παροχή δευτερογενούς αέρα γίνεται μέσω εγκλωβισμού του στον εξωτερικό φάκελο της φλόγας που βρίσκεται στην κορυφή του καυστήρα
- Εάν ο πρωτογενής αέρας εισαχθεί με ταχύτητα πολύ μεγαλύτερη από την μέγιστη ταχύτητα της φλόγας του μείγματος τότε η φλόγα μπορεί να προκαλέσει έκρηξη και ο καυστήρας να καταστραφεί

Οι καυστήρες φυσικού αερίου έχουν διάταξη πολλαπλών ψεκαστήρων, όπως η κυκλική διάταξη, ώστε να εκφορτώνουν το αέριο καύσιμο κατακόρυφα στον απαιτούμενο χώρο καύσης, όπως στο επίπεδο του πυθμένα ενός λέβητα νερού ή σε ένα κλίβανο. Η ανάφλεξη και η καύση του μείγματος καυσίμου-αέρα συμβαίνει επάνω από το στόμιο του καυτήρα αερίου.

Τα αέρια καύσιμα εξαιτίας εν μέρει των θερμοχημικών τους ιδιοτήτων και της

καθαρής τους καύσης έχουν αντικαταστήσει και/ή συμπληρώσει πολλά στερεά και υγρά καύσιμα υδρογονάνθρακα στις εφαρμογές θέρμανσης και/ή στις στατικές εφαρμογές ενέργειας. Να σημειωθεί ότι η προετοιμασία των αέριων καυσίμων και τα συστατικά των καυστήρων τους είναι πιο απλά σε σχέση με τα συστήματα που χρησιμοποιούνται με υγρά και αέρια καύσιμα. Σε ορισμένες περιπτώσεις ειδικές εγκαταστάσεις λειτουργούν χρησιμοποιώντας καυστήρες διπλού καυσίμου, π.χ., καυστήρες που μπορούν να χρησιμοποιήσουν είτε αέρια καύσιμα, είτε υγρά καύσιμα, ή είτε και τους δυο τύπους καυσίμων ταυτόχρονα. Για παράδειγμα, αυτή η ειδική κατηγορία καυστήρων χρησιμοποιείται στους κλίβανους αποτέφρωσης των αποβλήτων, όπου χαμηλής ενέργειας υγρά απόβλητα τα οποία δύσκολα καταστρέφονται θερμικά καίγονται μαζί με φυσικό αέριο ή λάδι.



Εικόνα 6.9 Στοιχεία ενός καυστήρα Bunsen

Οι σύγχρονοι βιομηχανικοί καυστήρες αερίου ταξινομούνται με διάφορους τρόπους στους οποίους συμπεριλαμβάνεται και ο τρόπος με τον οποίο συνδυάζονται το καύσιμο με τον αέρα. Οι *καυστήρες πλήρους πρόσμιξης* αερίου συνδυάζουν πλήρως

το καύσιμο με το οξειδωτικό μέσο (π.χ. αέρας ή οξυγόνο) πριν αυτά φθάσουν στη ζώνη καύσης. Οι *καυστήρες μερικής πρόσμιξης αερίου* συνδυάζουν το καύσιμο με το οξειδωτικό μέσο ως ένα εύφλεκτο πλούσιο σε καύσιμο αντιδρών μείγμα πριν αυτό φθάσει στη ζώνη καύσης. Τότε δευτερογενής αέρας εισάγεται γύρω από την συσκευή συγκράτησης της φλόγας. Οι *καυστήρες μερικής πρόσμιξης* έχουν μήκος φλόγας, θερμοκρασίες, και ροής διανομής θερμότητας ενδιάμεσα μεταξύ των πλήρως αναμειγμένων και των φλογών διάχυσης. Σε ένα *μεικτής διάχυσης καυστήρα* τόσο το καύσιμο όσο και το οξειδωτικό μέσο ταξιδεύουν χωριστά στον καυστήρα και εξέρχονται μη αναμειγμένα πριν τη πρόσμιξη διάχυσης στη ζώνη καύσης (θυμηθείτε ένα κερί, το κλασικό παράδειγμα μιας φλόγας διάχυσης). Επίσης στους *καυστήρες πρόσμιξης αερίου στο ακροφύσιο* το καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο ταξιδεύουν ξεχωριστά εντός του καυστήρα προ της εξόδου τους στην ζώνη καύσης όπου αναμειγνύονται ταχύτατα ή αργά επιτρέποντας την δημιουργία φλόγας διαφόρων μορφών και στροβιλισμού. Οι *καυστήρες διαβάθμισης αερίου* ψεκάζουν ένα τμήμα του καυσίμου και/ή αέρα προς την κατεύθυνση της ζώνη φλόγας της κύριας φλόγας χρησιμοποιώντας *καυστήρες διαβάθμισης αέρος* ή *καυστήρες διαβάθμισης καυσίμου*. Η διαβάθμιση γίνεται συχνά για την παραγωγή μιας μακρύτερης φλόγας με μικρότερη κορυφή θερμοκρασίας και λιγότερο NO_x με πιο ομοιόμορφη ροή διανομής θερμότητας σε σχέση την μη διαβαθμισμένη φλόγα.

Η χαμηλής θερμοκρασίας καύση των πλήρως αναμειγμένων αέριων μειγμάτων αέρα-καυσίμου εντός ορισμένων πορώδων υλικών, όπως τα κεραμικά νήματα και ειδικές επιφάνειες από κράματα μετάλλου, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη του *καυστήρα επιφανειακής καύσης*. Αυτά τα στερεά, που δρουν ως συσκευές συγκράτησης φλόγας και διατάξεις απομάκρυνσης θερμότητας, επιτρέπουν στην ενέργεια να μεταφέρεται κατά την διάρκεια της καύσης σε μια εφαρμογή μέσω της μεταφοράς θερμότητας από την επιφάνεια του υλικού. Οι *καυστήρες επιφανειακής καύσης* έχουν το επιπρόσθετο όφελος να είναι ικανοί να διαμορφώνονται σύμφωνα με το προφίλ μεταφοράς θέρμανσης μιας εφαρμογής.

Απότομο σώμα με ευρύτερο πρόσθιο τμήμα, στροβιλώδες, και συνδυασμοί τους χρησιμοποιούνται κυρίως ως σταθεροποιητικοί μηχανισμοί για τον καυστήρα αερίου. Ο στροβιλισμός του αέρα (δυνατή περιστροφική κίνηση) παρέχει μεγαλύτερη σταθερότητα στα χαμηλή περιεκτικότητας σε ενέργεια αέρια καύσιμα εξαιτίας τις χαμηλής ταχύτητας της φλόγας. Παρομοίως ο στροβιλώδης αέρας μικραίνει τη φλόγα του υψηλής ενεργειακής αξίας καυσίμου και έτσι παρέχει έλεγχο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΕΛΕΓΧΟΣ-ΔΟΚΙΜΗ ΜΗΧΑΝΩΝ ΚΑΥΣΕΩΣ

7.1 Εισαγωγή

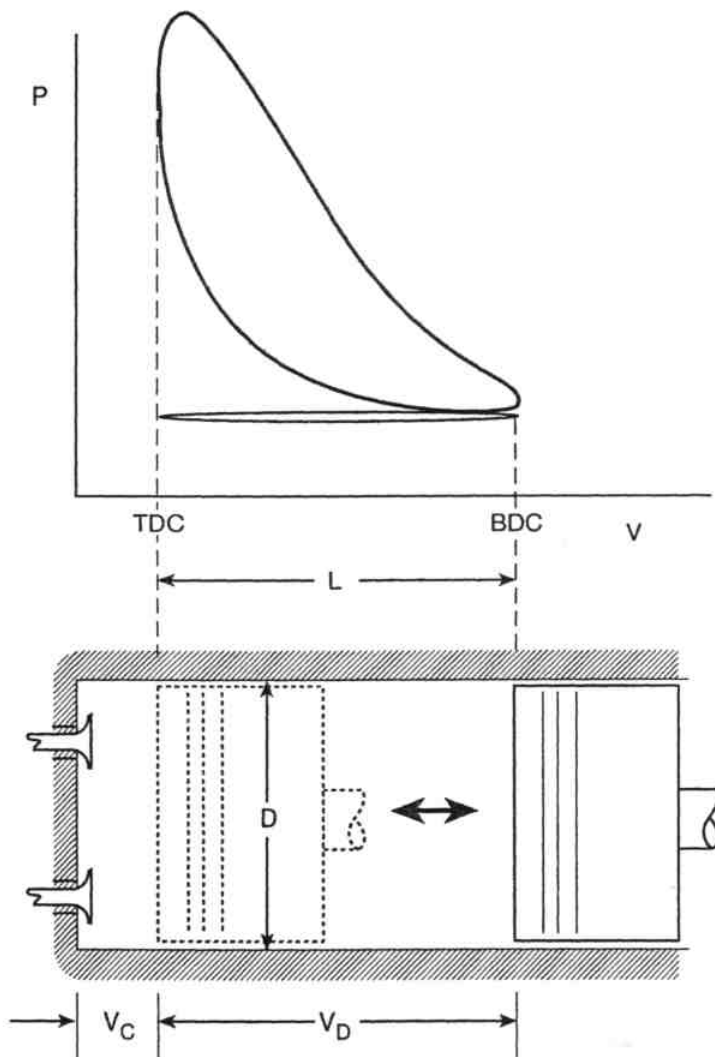
Στα προηγούμενα κεφάλαια, αφιερώθηκε ιδιαίτερος χρόνος σε διάφορες σημαντικές πτυχές της καύσης και της επιστήμης των καυσίμων. Προφανώς, αυτά τα θέματα αφορούν στη γενική απόδοση οποιασδήποτε μηχανής εσωτερικής καύσεως. Ακόμα κι έτσι, ο κατάλληλος σχεδιασμός και η λειτουργία των μηχανών ανάφλεξης από σπινθήρα-και-συμπύεση- δεν μπορούν να βασιστούν στη διαμόρφωση καύσης και τις θεωρητικές εκτιμήσεις μόνο. Ένα μεγάλο μέρος που είναι γνωστό σήμερα σχετικά με αυτές τις μηχανές έχει διαμορφωθεί έπειτα από εργαστηριακές δοκιμές. Σε αυτό το κεφάλαιο, επομένως, οι χρήσιμοι ορισμοί και η πάγια εμπειριστατωμένη ορολογία μηχανών θα αναθεωρηθούν. Επίσης, θα δοθεί έμφαση στις μηχανές κυλινδρικών εμβόλων.

7.2 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΜΗΧΑΝΩΝ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΚΑΥΣΕΩΣ

Η επιτυχής εμπορική ανάπτυξη των μηχανών εσωτερικής καύσεως έχει διαδοθεί, εν μέρει, λόγω της διαμόρφωση παλινδρομικών εμβολοφόρων μηχανών, βλ.σχήμα 7.1. Επίσης, η λειτουργία των διάφορων εναλλακτικών κινητήριας δύναμης όπως η μηχανή Stirling θα απαιτήσει τη χρήση της θετικής γεωμετρίας μετατοπίσεων. Με την αναφορά, στο σχήμα 7.1, κάποιιοι χρήσιμοι όροι σε ότι αφορά αυτές τις μηχανές μπορεί να γίνουν πιο κατανοητοί.

Η διάμετρος του εμβόλου D ονομάζεται bore (διάμετρος κυλίνδρου μηχανής), ενώ όταν το έμβολο κινείται προς μία κατεύθυνση L ονομάζεται stroke (διαδρομή εμβόλου μηχανής). Μια επέκταση της διαδρομής του εμβόλου από το ανώτατο όριο κίνησης του ίδιου του εμβόλου πχ. TDC (top dead center) = ανώτατο νεκρό σημείο διαδρομής εμβόλου, στο κατώτερο σημείο BDC (bottom dead center) κατώτατο νεκρό σημείο διαδρομής εμβόλου. Σύμφωνα με συνήθειες μηχανολογικές μεθόδους θα πρέπει να ορίσουμε μία μηχανή σύμφωνα με το bore και stroke δηλαδή $D \times L$. Ο όγκος που εντοπίζεται από ένα έμβολο κατά την διάρκεια ενός stroke V_D ονομάζεται εκτόπιση όγκου, με αναφορά στους όρους bore, stroke, ως:

$$V_D = \frac{\rho}{4} D^2 L \frac{m^3}{stroke} \left(\frac{ft^3}{stroke} \right) \quad (7.1)$$



Σχήμα 7.1 Εσωτερική καύση παλινδρομικής εμβολοφόρου μηχανής.

Ο όγκος πάνω από το έμβολο στην θέση TDC αναφέρεται ως όγκος εκκαθάρισης V_C και συχνά εκφράζεται σαν ποσοστό της εκτόπισης του όγκου c , όπου $0 < c < 1.0$:

$$V_C = cV_D \quad m^3 (ft^3) \quad (7.2)$$

Η γεωμετρική αναλογία του όγκου BDC προς τον TDC ονομάζεται αναλογία συμπίεσης r_v , ή:

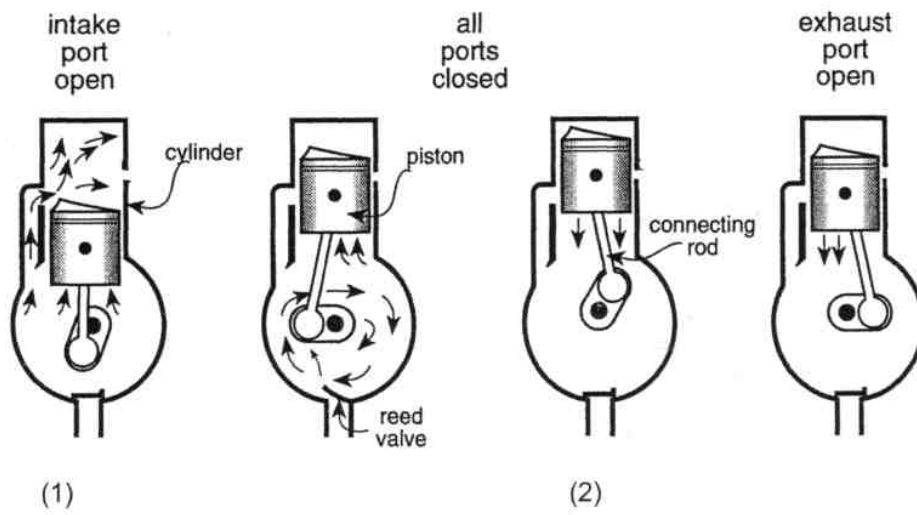
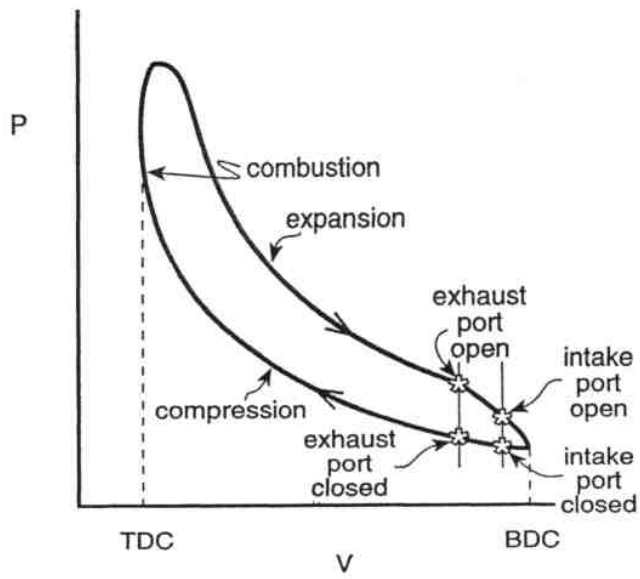
$$r_v = \frac{\text{volume at BDC}}{\text{volume at TDC}} > 1.0 \quad (7.3\alpha)$$

Και ως προς την εκκαθάριση και την εκτόπιση του όγκου έχουμε:

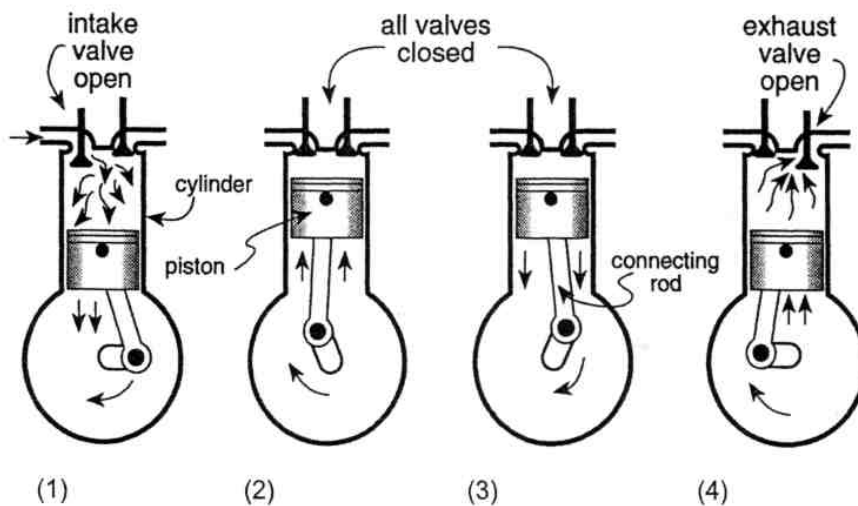
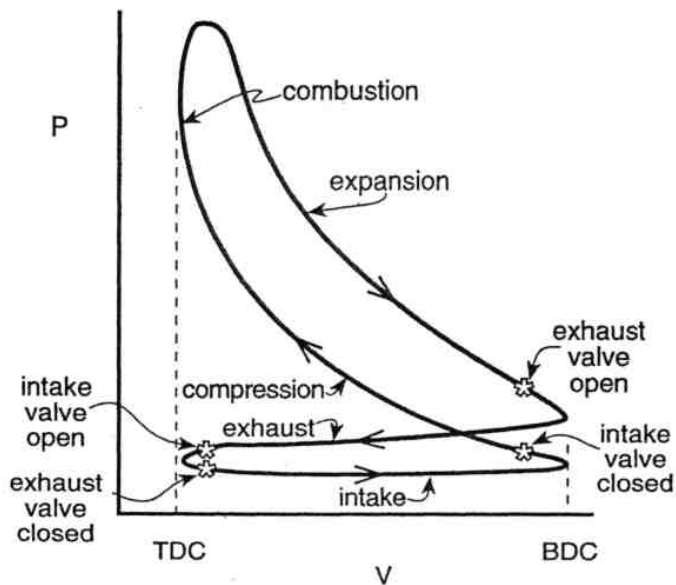
$$r_v = \frac{V_c + V_D}{V_c} = 1 + \frac{V_D}{V_c} = 1 + \frac{1}{c} \quad (7.3\beta)$$

Μία άλλη χρήσιμη παράμετρος είναι η αναλογία πίεσης όπου στην πιστονιών ή κυλινδροκέφαλων μηχανών δίνεται ως:

$$r_p = \frac{\text{pressure at TDC}}{\text{pressure at BDC}} > 1.0 \quad (7.4)$$



Σχήμα 7.2: Δίχρονη μηχανή εσωτερικής καύσης.



Σχήμα 7.3: τετράχρονη ΜΕΚ: 1) intake stroke, 2) compression stroke, 3) power stroke; και 4) exhaust stroke.

Κάθε μηχανικός κύκλος παλινδρομικής ΜΕΚ εμπεριέχει μια εισαγωγή-λήψη, συμπίεση, καύση, διαστολή και εξαγωγή ενός μίγματος καυσίμου αέρα. Σε μία δίχρονη μηχανή όπως φαίνεται στο σχήμα 7.2 δίχρονος κινητήρας πχ, διαδρομή λήψης-συμπίεσης και διαδρομή εξαγόμενης ισχύς επαναλαμβάνονται σε κάθε μηχανικό κύκλο. Σε μία τετράχρονη μηχανή όπως στο σχήμα 7.3 κάθε μηχανικός κύκλος αποτελείται από ξεχωριστές λήψεις, συμπίεσεις, ισχύ και διαδρομές εξαγωγής.

Είναι εμφανές ότι θα είναι αδύνατο να γεμίσουμε όλο τον όγκο στην θέση TDC μετά από μια διαδρομή εξαγωγής στην λήψη με καινούριο φορτίο. Αυτό οφείλεται εν μέρει στο γεγονός ότι κάθε κύλινδρος θα περιέχει παγιδευμένα προϊόντα καύσης στον όγκο του διάκενου, που ονομάζονται, υπολειμματικά. Ένας μεγαλύτερος όγκος διάκενου θα αύξανε το διάλυμα της λήψης και εξαιτίας των επιπτώσεων θερμικής και δυναμικής, η πραγματική ογκομετρική λήψη μπορεί να είναι λιγότερη από την ιδανική ογκομετρική λήψη. Η ογκομετρική απόδοση h_v συνδέει την πραγματική και ιδανική απόδοση εισαγωγής μιας διαδικασίας μηχανικής λήψης όπως:

$$h_v = \frac{\text{mass(volume) actually induced at inlet } P \& T}{\text{engine displacement } m_{aw}(\text{volume})} \times 100 \quad (7.5)$$

Πολλοί από αυτούς του ορισμούς έχουν άμεσα βαρύτητα στα ενεργειακά χαρακτηριστικά της γεωμετρίας των παλινδρομικών μηχανών πιστονιό-κυλίνδρων.

7.3 ΕΝΔΕΙΚΝΥΟΜΕΝΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΜΗΧΑΝΩΝ

Όταν προβαίνουμε σε μία ανάλυση μηχανής εσωτερικής καύσης, είναι σημαντικό να καταλάβουμε τα όρια που καθορίζονται από την ανάλυση αυτή. Για παράδειγμα αν λάβουμε υπόψη ένα μίγμα αέρα-καυσίμου σαν ένα σύστημα η θερμοδυναμική περιγραφή ονομάζεται ενδεικνυόμενη ανάλυση μηχανής και έχει να κάνει με την θερμότητα που μεταφέρεται από/προς στα αέρια μέσα σε αυτήν την μηχανή. Αν τώρα λάβουμε υπόψη όλη την μηχανή σαν ένα θερμοδυναμικό σύστημα τότε ονομάζεται ανάλυση μηχανής διαχωρισμού και έχει να κάνει με την μεταφορά θερμότητας από και προς την μηχανή.

Οι ενδεικνυόμενες προβλέψεις απόδοσης μπορούν σε ιδανικές συνθήκες να βασιστούν θερμοδυναμικές θεωρίες μόνο. Τα αποτελέσματα που παράγονται από μια ενδεικνυόμενη ανάλυση του κύκλου του αέρα μπορούν να βρεθούν στα περισσότερα εγχειρίδια θερμοδυναμικής μηχανικής. Χρησιμοποιώντας αυτήν την προσέγγιση, ένα κλειστό σύστημα που αποτελείται μόνο από αέρα αντικαθιστά το πραγματικό μίγμα καυσίμου-αέρα, και οι διαδρομές εισόδου και εξόδου αντικαθίστανται με διαδικασίες μεταφοράς θερμότητας. Μια προσέγγιση με κύκλο κρούς αέρα χρησιμοποιεί ένα ποσοστό συγκεκριμένου ποσοστού θερμότητας ($\gamma=1.4$) σύμφωνα με υπολογισμούς στην πράξη, ενώ ένας κύκλος θερμού αέρα με $\gamma=1.3$

χρησιμοποιείται συνήθως για την πιο πειστική αναπαράσταση μηχανής καύσης εν ενεργεία.

Θερμοδυναμικές αναλύσεις συγκεκριμένων κύκλων αέρα συχνά χρησιμοποιούν μια αναλογία όγκου πίεσης για να αποδώσουν την διαδικασία μεταφοράς μηχανικής ενέργειας. Θεωρητικά ή ιδανικά ενδεικνυόμενα διαγράμματα P-V μπορούν ληφθούν από τις μηχανές Otto, Stirling, Diesel. Από την σκοπιά μιας βασικής ανάλυσης ενέργειας, η ιδανική ανώτατη πίεση, το καθαρό έργο και η θερμική απόδοση για αυτές τις κλασσικού τύπου μηχανές μπορούν να προβλεφθούν. Η απευθείας πειραματική μέτρηση μέσα στον κύλινδρο τις P-V συνθήκες μιας ενεργής μηχανής είτε με μηχανικές είτε με ηλεκτρονικές τεχνικές μας δίνει ένα ενδεικτικό διάγραμμα. Τα σχήματα 7.2 και 7.3 μας δείχνουν γενικευμένα ενδεικτικά P-V διαγράμματα για ΜΕΚ two-stroke ή four-stroke. Φυσικά θα υπάρχουν μεγάλες διαφορές που θα ξεχωρίζουν τα ιδανικά από τα ενδεικτικά διαγράμματα και για τις μηχανές ανάφλεξης με σπινθήρα ή συμπίεση.

Το κλειστό έργο επέκτασης του ορίου συστήματος για τη διαμόρφωση κυλινδροκέφαλων εμβόλων είναι ίση με το άθροισμα του απειροελάχιστης δύναμης (PA) μέσω της μετατόπισης (dL) πέρα από το μηχανικό κύκλο. Το ενδεικνυόμενο έργο κατά την διάρκεια του κύκλου μπορεί κατά αυτόν τον τρόπο να αξιολογηθεί σαν προσάρτηση στην πίεση και τον όγκο ως:

$$W_I = \int P dV \frac{N.m}{stroke} \left(\frac{ft.lbf}{stroke} \right) \acute{o}pwV$$

$$W_I = \text{endeiktikó érgo} \quad N.m / stroke (ft.lbf / stroke)$$

$$P = \text{píeshkul índrou} \quad N / m^2 (lbf / ft^2)$$

$$V = \text{ógkokuul óndrou} \quad m^3 / stroke (ft^3 / stroke)$$

Καθορίζοντας έναν μέσο μέσης πίεσης, \bar{P} μπορούμε να υπολογίσουμε τον ενδεικτικό κύκλο έργου κατά την διάρκεια της διαδρομής της δύναμης ως:

$$W_I = \int \bar{P} dV = \bar{P} \int dV = \bar{P}(V_{BDC} - V_{TDC}) = \bar{P}V_D \quad (7.7\alpha)$$

$$\text{ή } \bar{P} = \frac{w_I}{V_D} \frac{N \cdot m^2}{\text{stroke}} \left(\frac{\text{lbf} / \text{ft}^2}{\text{stroke}} \right) \quad (7.7\beta)$$

Ενδεικτικός μέσος όρος πίεσης (IMEP) μπορεί έτσι να αντιμετωπιστεί σαν μία μέση πίεση εάν δρα πέραν της διαδρομής της δύναμης, που θα μπορούσε να παράγει το ίδιο έργο σαν τον πραγματικό κύκλο. Χρησιμοποιώντας τον ορισμό της μετατόπισης του όγκου το ενδεικτικό έργο για κάθε κύλινδρο μπορεί να αποδοθεί ως:

$$W_I = \bar{P} \left(\frac{p}{4} \right) D^2 L = \bar{P} A L \quad (7.8)$$

Ας σημειωθεί πως η ιδανική ενδεικτική πίεση μπορεί να καθοριστεί από την κλασσική ανάλυση του κύκλου ενώ ένας πραγματικά ενδεικτικά μέσος όρος θα πρέπει να ληφθεί απευθείας από πολυάριθμες προσαρτήσεις ενός ενδεικτικού διαγράμματος ή κάρτας που λαμβάνεται από μηχανή σε λειτουργία.

Πρακτικές μελέτες ΜΕΚ σχετίζονται με την αναλογία με την οποία παράγεται το έργο όπως για παράδειγμα η ισχύς. Η ενδεικτική ισχύς μηχανής μπορεί να ληφθεί από IMEP στο SI όπως:

$$W_I = \frac{\bar{P} \left\langle \frac{N / m^2}{\text{stroke}} \right\rangle L \langle m \rangle A \langle m^2 \rangle N \left\langle \frac{\text{rev}}{\text{min}} \right\rangle C \langle \text{no.cylinders} \rangle}{\left(60 \frac{\text{sec}}{\text{min}} \right) \left(1.000 \frac{N \cdot m}{\text{kW} \cdot \text{sec}} \right) n \left\langle \frac{\text{revolutions}}{\text{powerstroke}} \right\rangle} \text{kW} \quad (7.9\alpha)$$

Η ενδεικτική ισχύς εκφράζεται στις Μηχανολογικές μονάδες όπως:

$$W_I = \text{IHP} \frac{\bar{P} \left\langle \frac{\text{lbf} / \text{ft}^2}{\text{stroke}} \right\rangle L \langle \text{ft} \rangle A \langle \text{ft}^2 \rangle N \left\langle \frac{\text{rev}}{\text{min}} \right\rangle C \langle \text{no.cylinders} \rangle}{\left(33.000 \frac{\text{ft} \cdot \text{lbf}}{\text{hp} \cdot \text{min}} \right) n \left\langle \frac{\text{revolutions}}{\text{powerstroke}} \right\rangle} \text{hp} \quad (7.9\beta)$$

Η ισχύς της μηχανής είναι αποτέλεσμα της ενέργειας που απελευθερώνεται κατά την διάρκεια χημικών αντιδράσεων που προκύπτουν κοντά σε TDC. Σύμφωνα με θερμοδυναμικές μελέτες απόδοσης ιδανικού ενδεικτικού κύκλου, η πρόσθεση θερμότητας χρησιμοποιείται για την προσέγγιση της διαδικασίας. Το μέγιστο της ιδανικής θερμότητας που προστίθεται σε κύκλο μπορεί να εκφραστεί με όρους τιμών θερμοκρασίας του καυσίμου που χρησιμοποιείται όπως:

$$Q = m_{fuel} \times LHV_{fuel} \frac{KJ}{sec} \left(\frac{Btu}{min} \right) \quad (7.10)$$

όπου

$$m_{fuel} = FA \times m_{air} \frac{kg \cdot fuel}{sec} \left(\frac{lbm}{min} \right) \quad (7.11)$$

με

$$m_{air} = \left(\frac{PV_D}{R_{air}T} \right)_{inlet} \frac{kg \cdot fuel}{sec} \left(\frac{lbm}{min} \right) \quad (7.12)$$

Η ενδεικτική θερμική αποδοτικότητα $h_{thermal}$ για έναν στάνταρτ θερμοδυναμικό κύκλο αέρα μπορεί να αποδοθεί ως:

$$h_{thermal} = \frac{network(power)output}{neatheat(flux)addition} \quad (7.13\alpha)$$

Στο SI:

$$h_{thermal} = \frac{W_I \langle kW \rangle}{m_{fuel} \langle kg / sec \rangle LHV \langle kJ / kg \rangle} \times 100 \quad (7.13\beta)$$

και σε Μηχανολογικές μονάδες:

$$h_{thermal} = \frac{IHP \langle hp \rangle (2.545 Btu / hp \cdot hr)}{m_{fuel} \langle lb / hr \rangle LHV \langle Btu / lbm \rangle} \times 100 \quad (7.13\gamma)$$

Η ενδεικτική αναλογία θερμότητας (IHR) εκφράζει την πρόσθεση θερμοκρασίας που απαιτείται ανά μονάδα ισχύς και ως τέτοια, είναι αντίστροφη της θερμικής απόδοσης, ή:

$$IHR = \frac{Q}{W_I} = \frac{m_{fuel} HV}{W_I} \frac{kJ}{kW \cdot sec} \left(\frac{Btu}{hp \cdot min} \right) \quad (7.14)$$

Η ενδεικτική ειδική κατανάλωση (ISFC) καθορίζει την κανονικότητα της αναλογίας της κατανάλωσης καυσίμου ως προς την ενδεικτικό προϊόν ισχύς της μηχανής όπως:

$$ISFC = \frac{m_f \text{ kg} \cdot \text{fuel}}{W_I \text{ kW} \cdot \text{sec}} \left(\frac{lbm}{hp \cdot min} \right) \quad (7.15)$$

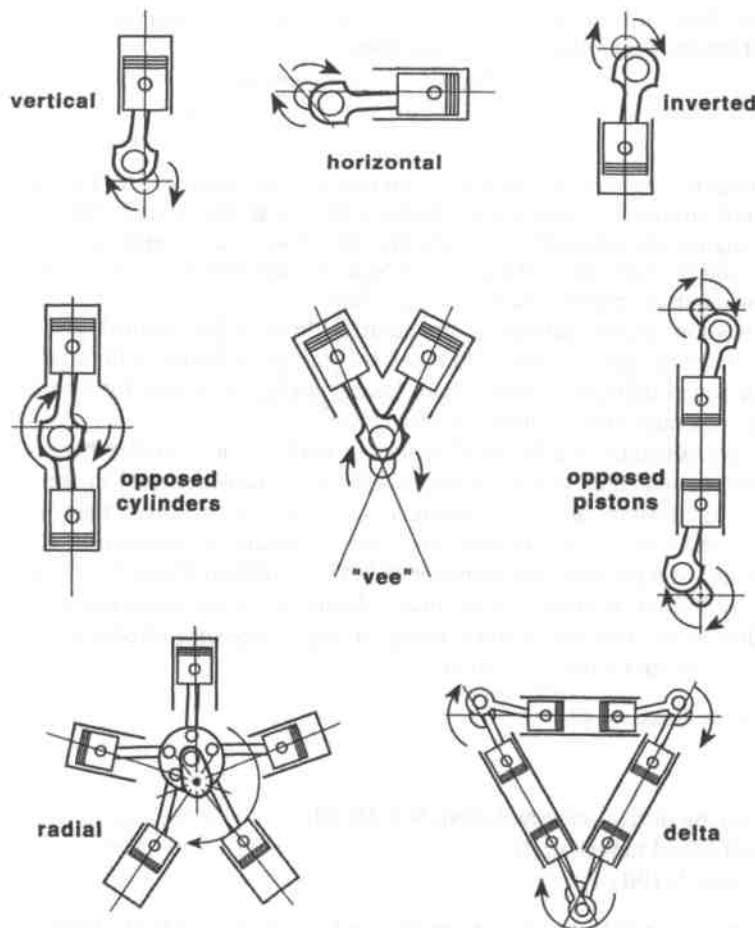
Η ειδική κατανάλωση καυσίμου μπορεί να θεωρηθεί σαν μια κατάσταση κατανάλωσης καυσίμου ανά μονάδα προϊόντος μηχανής. Μικρότερες τιμές ενδεικτικής κατανάλωσης καυσίμου δηλώνει ότι λιγότερη ποσότητα καυσίμου είναι απαραίτητη για την παραγωγή μιας μονάδας προϊόντος ισχύς.

Είναι απαραίτητο να αναγνωρίσουμε ότι το κυρίως θέμα για την λειτουργία ή την σχεδίαση μιας μηχανής ξεκινά με την κατανόηση των βασικών διαδικασιών που προκύπτουν μέσα στον θάλαμο καύσης την μηχανής. Το μέγεθος των παραμέτρων κάθε μιας από αυτές τις ενδεικτικές αποδόσεις θα διαφοροποιείται σαν λειτουργία του τύπου της μηχανής, του φορτίου, της αναλογίας καυσίμου-αέρα, του τύπου του καυσίμου, την ταχύτητα του πιστονιού και μια σειράς διαφόρων επιπρόσθετων παραγόντων.

7.4 ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΣΗ ΜΗΧΑΝΩΝ

Ο δεύτερος νόμος θερμοδυναμικής προβλέπει ότι η ενέργεια στο πέρασμα της υποβιβάζεται σαν αποτέλεσμα μη αντιστρεπτών αντιδράσεων. Από αυτές τις αρχές

των μη αντιστρεπτών αντιδράσεων όπως η εντροπία και η παραγωγή τριβής είναι εμφανές ότι οποιαδήποτε μεταφορά ενέργειας που έχει να κάνει με τα αέρια μέσα στα κυλινδροφόρα έμβολα πχ, ενδεικτική απόδοση μηχανής, θα ήταν σημαντικά διαφορετικές από τα αποτελέσματα μεταφοράς ενέργειας από τα μηχανοκίνητα τρένα πχ, απόδοση πέδησης. Εξαιτίας μηχανικών και θερμικών απωλειών ενέργειας από και προς την μηχανή το σύστημα πέδησης ή η ισχύς θα είναι κατά συνέπεια μικρότερες από το αντίστοιχο ενδεικτικό έργο ή την ισχύ.



Σχήμα 7.4 Διατάξεις διαφόρων κυλινδροφόρων ΜΕΚ

$$W_I > W_B \text{ kW (hp)} \quad \text{και} \quad W_I = W_B + W_F \text{ kW (hp)} \quad (7.16 \text{ και } 7.17)$$

όπου

$$W_I = \text{endeiktik\acute{h} parag\acute{o}menh isc\acute{o}V}$$

$$W_B = \text{isc\acute{o}V p\acute{e}dhshV (pou apel euqer\acute{o}netai)}$$

$$W_F = \text{isc\acute{o}V tribh\acute{h}V(pou c\acute{o}netai)}$$

Η μηχανική αποδοτικότητα της μηχανής n_{mech} μας δίνει τον τρόπο για να καθορίσουμε πόσο αποδοτική είναι μια μηχανή όταν μειώνουμε τις εσωτερικές απώλειες.

$$n_{mech} = \frac{W_B}{W} \times 100 \quad (7.18)$$

Οι περισσότερες ΜΕΚ του εμπορίου, εκτός από αυτές που χρησιμοποιούνται στην έρευνα, κατασκευάζονται πολύ πολυκυλινδρικούς σχηματισμούς. Το σχήμα 7.4 δείχνει μερικές ιδιαίτερες τροποποιήσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχεδιασμό ειδικών απαιτήσεων όπως παλμικών, αδρανών και τριβής, ενώ παράλληλα βελτιώνεται τα κριτήρια όπως ή ισχύς, ή ροπή και/ή το μέγεθος και η διαμόρφωση της μηχανής.

Η ισχύς στις ΜΕΚ διαχέεται δια μέσου μηχανικής γριναζωτής μετάδοσης, ηλεκτρικών γεννητριών ή άξονες προπέλας. Αυτοί οι πρόσθετοι μεταφορείς ενέργειας θα οδηγήσουν σε περαιτέρω μείωση της πραγματικής απελευθέρωσης ισχύος. Αυτές οι απώλειες ερμηνευθούν από την εισαγωγή συστημάτων μετάδοσης, γεννητριών και ή προπελών.

Η απόδοση της πέδησης των μηχανών, σε αντιδιαστολή με τη ενδεικνυόμενη ιδανική απόδοση, δεν μπορεί να καθοριστεί βάσει βασικών θεωριών και για αυτό απαιτούνται πειραματικές μετρήσεις στο εργαστήριο δοκιμών. Τα χαρακτηριστικά της πέδησης συχνά επιτυγχάνονται με έναν απορροφητή ισχύος που καλείται δυναμόμετρο. Τα πιο απλά και πιο πρόσφατα συστήματα μέτρησης της πέδησης με την χρήση δυναμόμετρου τριβής φαίνονται στο σχήμα 7.5. Η ενέργεια της μηχανής αναστέλλεται από την τριβή η οποία δημιουργεί ταινία απορρόφησης της πέδησης. Από την στιγμή που το μηχανικό έργο μπορεί να παρουσιαστεί σαν το προϊόν ισχύος που ενεργεί δια μέσου μιας απόστασης, το έργο της πέδησης κατά την διάρκεια μιας περιστροφής εκφράζεται με τον τύπο:

$$W_B = \text{apóstash} \times \text{dínamh} = (2pr)xf \quad (7.19)$$

όπου

$W_B = \text{érgo pédhshV katá thn διάρkeia miaV peristroj ήV } N.m(ft.lbf)$

$r = \text{drives haft wheel radius, } m(ft)$

$f = \text{iscóV tribήV, } N(1bf)$

Η ροπή της πέδησης τ είναι το αποτέλεσμα ενός στιγμιαίου σωλήνα και της αντίστοιχης ισχύς της πέδησης ή :

$$t = rf \quad N.m(ft.lbf) \quad (7.20\alpha)$$

Η ροπή αξόνων κίνησης απορροφάται από ένα δυναμόμετρο αντίστασης που μετρά τη ροπή και τη δυναμική ισορροπία:

$$t = rf = RF \quad N \cdot m (ft \cdot lbf) \quad (7.20\beta)$$

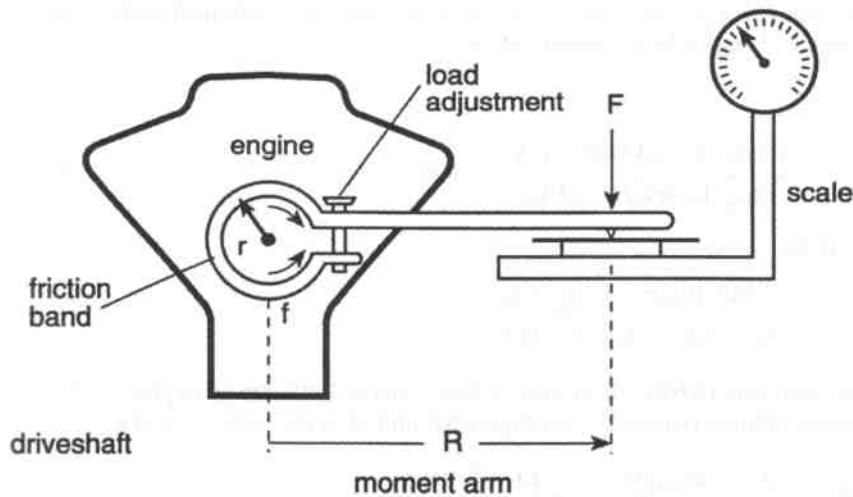
όπου

R=μέτρηση στιγμιαίου σωλήνα, m(ft)

F=μέτρηση του φορτίου καθορισμένη από μια κλίμακα, N(1bf)

Η ροπή είναι μια έκφραση της ποσότητας του έργου μιας κινητήριας δύναμης που μπορεί να παραχθεί και αποτελεί επομένως μέτρηση για το μέγεθος του φορτίου που μπορεί να τραβήξει μια μηχανή. Από την στιγμή που η ισχύς της μηχανής είναι αναλογία και του έργου, θα μπορέσει να γίνει έτσι αποσαφήνιση του πόσο γρήγορα μια μηχανή μπορεί να τραβήξει ένα συγκεκριμένο φορτίο. Η ισχύς της πέδησης W_B μπορεί να καθοριστεί από την ροπή σε SI ως:

$$W_B = \frac{2pR \langle m / rev \rangle F \langle N \rangle N \langle rev / sec \rangle}{(1.000 N.m / kW.sec)} kW \quad (7.21\alpha)$$



Σχήμα7.5 Σχηματισμό μηχανικού δυναμόμετρου με ταινία τριβής.

Στα κεφάλαια μηχανολογίας η ισχύς πέδησης εκφράζεται με:

$$W_B = BHP \frac{2pR \langle ft / rev \rangle F \langle lbf \rangle N \langle rev / min \rangle}{(33.000 ft \cdot lbf / hp \cdot min)} hp \quad (7.21\beta)$$

Ας σημειωθεί ότι η ισχύς πέδησης, σε αντιδιαστολή με την ενδεικνυόμενη ισχύ, δεν αλλάζει από τον αριθμό των power strokes ανά περιστροφή ή τον αριθμό των κυλίνδρων.

Ο μέση αποδοτική πίεση στην πέδηση(BMEP) μπορεί να αποκτηθεί από την εξίσωση της ισχύς της πέδησης (7.21) και την ενδεικτική εξίσωση της ισχύς (7.9) σε SI ως:

$$BMEP = \frac{W_B \langle kW \rangle \left(1.000 \frac{N \cdot m}{kW \cdot sec} \right) \left(60 \frac{sec}{min} \right) n \left\langle \frac{rev}{powerstroke} \right\rangle}{L \left\langle \frac{ft}{stroke} \right\rangle A \langle ft^2 \rangle N \left\langle \frac{rev}{min} \right\rangle C \langle no.cylindres \rangle} 1bf / ft \quad (7.22\alpha)$$

σε Μηχανολογικές μονάδες:

$$h_{brake} = \frac{(2.545 \text{ Btu} / \text{hp} \cdot \text{hr}) BHP \langle \text{hp} \rangle}{m_{fuel} \langle \text{lbm} / \text{hr} \rangle HV \langle \text{Btu} / \text{lbm} \rangle} \times 100 \quad (7.22\beta)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (7.9) και (7.17) η μηχανική απόδοση μπορεί να εκφραστεί με όρους της μέσης αποδοτικής πίεσης όπως:

$$n_{mech} = \frac{W_B}{W_I} \times 100 \frac{BMEP}{IMEP} \times 100 \quad (7.23)$$

Η θερμική απόδοση πέδησης n_{brake} για μισ μηχανή μπορεί να καθοριστεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση σε σχέση με το αποτέλεσμα της ισχύς πέδησης την μηχανής.

SI:

$$n_{brake} = \frac{(1.000 \text{ N} \cdot \text{mkW}) W_B \langle \text{kW} \rangle}{m_{fuel} \langle \text{kg} / \text{sec} \rangle HV \langle \text{Btu} / \text{lbm} \rangle} \times 100 \quad (7.24\alpha)$$

σε Μηχανολογικές μονάδες:

$$h_{brake} = \frac{(2.545 \text{ Btu} / \text{hp} \cdot \text{hr}) BHP \langle \text{hp} \rangle}{m_{fuel} \langle \text{lbm} / \text{hr} \rangle HV \langle \text{Btu} / \text{lbm} \rangle} \times 100 \quad (7.24\beta)$$

Η αναλογία θερμότητας της πέδησης (BHR) το αντίστροφο της θερμικής απόδοσης της πέδησης, εκφράζει την προσθήκη της ιδανικής καύσιμο-αέρα ενέργειας που απαιτείται από μια μηχανή για κάθε μονάδα παραγωγής ισχύς πέδησης:

$$BHP = \frac{Q}{W_B} = \frac{m_{fuel} HV}{W_B} \quad \frac{\text{kg} \cdot \text{fuel}}{\text{kW} \cdot \text{sec}} \left(\frac{\text{lbm}}{\text{hp} \cdot \text{min}} \right) \quad (7.25)$$

Η ειδική κατανάλωση καυσίμου στην πέδηση (BSFC) εκφράζει την φυσιολογική κατανάλωση στο αποτέλεσμα της ισχύς στην πέδηση της μηχανής ως:

$$BSFC = \frac{m_f}{W_B} \frac{kg.fuel}{kW.sec} \left(\frac{1bm}{hp.min} \right) \quad (7.26)$$

Όπως είπαμε ένα δυναμόμετρο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να καταγράψει μια μηχανή, πειραματικά, κάτω από διάφορες λειτουργικές συνθήκες. Μια σύντομη περιγραφή των δυναμόμετρων δίνεται στην επόμενη ενότητα.

Το prony brake είναι το πιο απλό και πιο οικονομικό σύστημα μέτρησης, βλέπε σχήμα 7.5. Ένα τύμπανο πέδησης προσαρμόζεται στην μηχανή και μια ταινία τριβής με γραμμές από αμίαντο χρησιμοποιούνται έπειτα για την φόρτωση της μηχανής. Μια σταθερή ροπή ικανή να αντισταθεί, σχηματίζεται τότε για μια δεδομένη πίεση στην ταινία τριβής. Το φορτίο της μηχανής μπορεί να αλλάξει με την διαφοροποίηση των ταινιών πίεσης. Η αναλογική αντίσταση μεταξύ του σωλήνα πέδησης και του τύμπανου μετατρέπει τη μηχανική ισχύ σε θερμότητα. Απότομη ή γρήγορη αλλαγή στην μηχανική αυτή πέδηση μπορεί να προκαλέσει σε απώλεια ταχύτητας της μηχανής ή ακόμα και την ακινητοποίηση της μηχανής. Αυτό το τύπο δυναμόμετρου είναι δύσκολο να κρατηθεί σε σταθερό βάρος για μεγάλο διάστημα δοκιμασίας εξαιτίας της θερμότητας που παράγεται από την τριβή. Η ψύξη της πέδησης απαιτείται και γίνεται με νερό. Αν το νερό μπει στο τύμπανο πέδησης μπορεί να επηρεάσει την απόδοση της και συνεπώς τις μηχανικές μετρήσεις. Γενικά, τα χαρακτηριστικά των prony brake δυναμόμετρων περιορίζουν την χρήση τους μόνο σε μικρές δοκιμές μηχανών χαμηλής ταχύτητας.

Το δυναμόμετρο πέδησης ύδατος είναι ένα υδραυλικό ή αλλιώς σύστημα απορρόφησης ισχύς της ροής. Βασικά το σύστημα αυτό χρησιμοποιεί έναν σωλήνα που καθοδηγείται από μια μηχανή. Η ροπή της μηχανής διαχέεται δια μέσου του σωλήνα χρησιμοποιώντας την παχύρρευστη σύσταση του νερού. Καθώς ο σωλήνας περιστρέφεται η ροπή θα περάσει δια μέσου του νερού και θα βρει αντίσταση στον σωλήνα, Το περίβλημα του σωλήνα του επιτρέπει να κινείται ή να περιστρέφεται επιτρέποντας να γίνει μέτρηση της ροπής χρησιμοποιώντας σωλήνα πέδησης ή τεχνική κλίμακας παρεμφερή με prony brake που αναφέρθηκε προηγούμενα.

Η σταθερή αναλογία της ροής του νερού θα διατηρήσει ένα σταθερό βάρος ενόσω η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή ενώ αλλαγές μπορούν να γίνουν με την αλλαγή της ροής του νερού δια μέσου της πέδησης. Αυτό το είδος του δυναμόμετρου είναι συμβατό με ένα μεγάλο μέρος διαφόρων μεγεθών και ταχυτήτων μηχανών. Είναι πιο σταθερό από το prony brake και δεν ακινητοποιείται τόσο εύκολα όταν αλλάζει το βάρος.

Το δυναμόμετρο πέδησης με πτερύγια (fan brake dynamometer) είναι επίσης ένα ρέων σύστημα απορρόφησης της ισχύς. Η παχύρρευστη αντίσταση του αέρα, σε αντίθεση με το νερό, χρησιμοποιείται στα fan brake dynamometers για την φόρτωση μιας ΜΕΚ. Ένα πτερύγιο εφαρμόζεται σε μια μηχανή και η αντίσταση του αέρα στις περιστρεφόμενες λεπίδες των πτερυγίων απορροφούν την μηχανική ισχύ. Σε αυτήν την συσκευή ένα βαθμονομημένο πτερύγιο χρησιμοποιείται για την φόρτωση της μηχανής. Διορθώσεις στην φόρτωση απαιτούν αλλαγή της ακτίνας των λεπίδων του πτερυγίου, της διαμέτρου και ή αριθμού των δοντιών. Συνήθως κάθε φορά που χρησιμοποιείται μια λεπίδα για μια συγκεκριμένη φόρτωση αντικαθίσταται για την επόμενη. Τα fan dynamometers δεν είναι ακριβή και τις περισσότερες φορές χρησιμοποιούνται για την δοκιμή μηχανών σε μακρά δοκιμασία πολλών ωρών και υπό ορισμένες συνθήκες.

Υπάρχουν διαθέσιμα διάφορα δυναμόμετρα για δοκιμές μηχανών που χρησιμοποιούν ηλεκτρικές αντί για μηχανικές ,μεθόδους φόρτωσης. Το δυναμόμετρο με ηλεκτρική γεννήτρια είναι ένα σύστημα απορρόφησης της ισχύς με την μηχανή να συνδέεται σε μια ηλεκτρική μηχανή ή γεννήτρια. Μια ροπή που προέρχεται από την μηχανή σχηματίζεται από έναν περιστρεφόμενο κινητήρα και μια έναν αμετάβλητο οπλισμό που υποστηρίζεται από ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Αυτή η ηλεκτρικά παραγόμενη ροπή μπορεί να προσμετρηθεί με το να αφήσουμε την γεννήτρια να μετακινηθεί ή να περιστραφεί και να συνδεθεί στο σωλήνα και στην κλίμακα πέδησης και να παρέχει έτσι μέτρηση της ισχύς της μηχανής όμοια με αυτή του prony brake και του water brake. Αυτός ο τύπος δυναμόμετρου ελέγχεται από την απόδοση της γεννήτριας του. Επιπλέον η παραγόμενη ισχύς μπορεί να εξαλειφθεί από την θερμότητα της αντίστασης των πηνίων ή την τράπεζα φόρτωσης ελαφριών βολβών, αλλά μια γεννήτρια μπορεί και να λειτουργεί σαν κινητήρας για να μετρά την ισχύ της τριβής μιας μηχανής. Αυτές οι συσκευές είναι ακριβές και δεν χρησιμοποιούνται με της χαμηλής ισχύος ή υψηλής ταχύτητας ΜΕΚ.

Το δυναμόμετρο ηλεκτρικού ρεύματος (Electric current dynamometer) είναι όμοιο με ένα σύστημα ηλεκτρικής γεννήτριας. Είναι ένα όργανο απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ισχύς όπου μια μηχανή οδηγεί έναν δίσκο ή στροφέα μέσα σε ένα ηλεκτρικό πηνίο. Η μηχανική ροπή ανθίσταται από μια ροπή που παράγεται από το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Η φόρτωση της πέδησης διαφοροποιείται με την αλλαγή του ρεύματος DC στο πηνίο.

Το δυναμόμετρο engine chasis είναι ένα άλλο είδος δυναμόμετρου. Αυτές οι συσκευές τοποθετούν ένα όχημα σε έναν κινούμενο τροχό για να φορτώσουν το όχημα για την δοκιμή. Για αυτό και πιο σωστά ονομάζεται δυναμόμετρο οχήματος (vehicle dynamometer) παρά μηχανής. (engine dynamometer).

7.5 ΔΟΚΙΜΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΜΗΧΑΝΩΝ

Στην πράξη οι ΜΕΚ σχεδιάζονται για ευρεία χρήση σε μηχανές και για αυτό απαιτούν δοκιμή για τον καθορισμό των ειδικών χαρακτηριστικών σε οποιοσδήποτε συνθήκες. Πολλοί λόγοι έρχονται κατά νου σε σχέση με την δοκιμή, όπως αξιολόγηση μιας μηχανής για να καθοριστεί εάν πληροί τις σχεδιαστικές παραμέτρους που προβλέπονται από τον κατασκευαστή, προγράμματα έρευνας και εξέλιξης που περιλαμβάνουν τροποποιημένες ή και νέες ιδέες για μηχανές, δοκιμές σε εργαστήρια που χρησιμοποιούνται για να δείξουν τις αρχές που διέπουν τις μηχανές σε φοιτητές μηχανολογίας. Συγκεκριμένες δοκιμές έχουν καθιερωθεί και διατηρούνται ακόμα από τους μηχανολόγους όπως την SAE (Society of Automotive Engineers) ASME (American Society of Mechanical Engineers), ASTM (American Society of Testing Materials).

Η δοκιμή μηχανών μας δίνει πληροφορίες με τις παραμέτρους της πέδησης, την ευαισθησία των καυσίμων της μηχανής και ή τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων αερίων. Γενικά αυτού του είδους οι πληροφορίες μπορεί να είναι πολύπλοκες και να αφορούν στο μέγεθος της μηχανής, τον τύπο αυτής, την φόρτωση, της ταχύτητα, τα καύσιμα και τον περιβάλλοντα χώρο

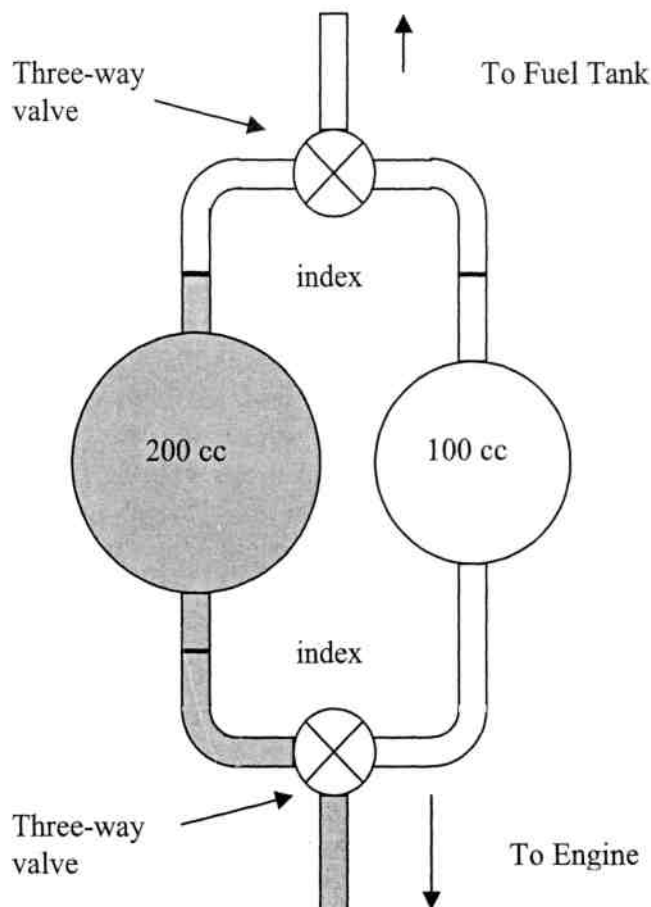
Η αξιολόγηση των μηχανών περιλαμβάνει πολλές πολύπλοκες μετρήσεις όπως την μάζα καυσίμου και αέρα (ή τον όγκο) τις αναλογίες της ροής, την πίεση των κυλίνδρων, την παραγόμενη ισχύ, την ταχύτητα και τις εκπομπές. Οι δείκτες της πίεσης που χρησιμοποιούν εσωκυλινδρικές μετρήσεις μπορούν να μας δώσουν πολύτιμα διαγράμματα σε ότι αφορά την αναλογία πίεση-χρόνου, πίεση-όγκου και ή την ενδεικνυόμενη απόδοση της μηχανής. Οι μηχανές χαμηλής ταχύτητας είναι συμβατές

με μετρήσεις πιστονιών με ελαστικό περίβλημα κρατήματος ενώ οι μετατροπείς της πίεσης με υψηλότερης ταχύτητας μηχανικές κινήσεις. Η ταχύτητα της μηχανής μπορεί να μετρηθεί χρησιμοποιώντας μετρήσεις με τροχούς όπως ταχύμετρα, μαγνητικά σήματα ή στροβοσκοπικές τεχνικές. Το παραγόμενο προϊόν από την ισχύ της πέδησης μπορεί να απορροφηθεί χρησιμοποιώντας μηχανικά δυναμόμετρα όπως περιγράψαμε στην ενότητα 7.4.

Η απόδοση μιας ΜΕΚ εξαρτάται από την κατανάλωση και την καύση αέρα και καυσίμου. Ακριβείς μετρήσεις ροής καυσίμου και αέρα συνήθως απαιτούνται στον περιβάλλον όπου γίνεται η δοκιμή μιας μηχανής. Τα πιο αξιόπιστα στοιχεία για την κατανάλωση καυσίμου μπορούμε να τα συλλέξουμε με την συνεχή μέτρηση της χρήσης του καυσίμου ενώ η μηχανή είναι σε κίνηση και υπό σταθερές συνθήκες δοκιμής. Η συλλογή της ροής των καυσίμων υπό αυτές τις συνθήκες βοηθά στο να μειωθούν οι αστάθειες όπως μικρής διάρκειας μηχανική ροπή και διακύμανσης στην ταχύτητα, που συνήθως απαντώνται κατά την διάρκεια μεταβατικών δοκιμών μηχανής. Επιπλέον η συλλογή δεδομένων για τα καύσιμα μπορεί να γίνει και με τεχνικές μετρήσεις του όγκου ή του βάρους. Μια συγκεκριμένη διόρθωση στην επιτάχυνση της βαρύτητας απαιτείται με κάθε αποτέλεσμα κατανάλωσης καυσίμου που προέρχεται από μέτρηση όγκου και στην οποία ενυπάρχει επιπρόσθετη αβεβαιότητα

Μια απλή μέθοδος μέτρησης όγκου για να καθορίσει την κατανάλωση των καυσίμων χρησιμοποιεί διαφανείς γυάλινους λαμπτήρες ή κυλινδρικά δοχεία γνωστού εσωτερικού όγκου. Ο χρόνος που χρειάζεται μια μηχανή για να καταναλώσει ένα καύσιμο που περιέχεται μέσα στον γνωστό όγκο καθορίζεται με έναν χρονομετρητή όπως ένα ρολόι στάσεων. Πολλές διευθετήσεις μέτρησης όγκου των καυσίμων χρησιμοποιώντας γυάλινες λυχνίες διαφορετικής δυναμικότητας συνήθως χρησιμοποιούνται σε δοκιμές μηχανών. Ο σχηματισμός στο σχήμα 7.6 αποτελείται από δύο διαφανείς γυάλινους λαμπτήρες που συνδέονται στην δοκιμαστική γραμμή του καυσίμου δια μέσου ενός βαλβίδα με τρεις κρουούς έτσι ώστε το καύσιμο να μπορεί να τροφοδοτείται από την μια λυχνία ενώ ή άλλη να γεμίζει με καύσιμο. Μια άλλη βαλβίδα με τρεις κρουούς που τοποθετείται μεταξύ της δεξαμενής καυσίμου και των λυχνιών συμπληρώνει την σύνδεση έτσι ώστε να απομονώνει ή να γεμίζει τις βαλβίδες. Η αναλογία της ροής του όγκου του καυσίμου για κάθε λυχνία λαμβάνεται με την διαίρεση του γνωστού σταθερού όγκου με τον αντίστοιχο καταγεγραμμένο χρόνο κατανάλωσης.

Ειδικές πιπέτες με φωτοκύτταρο για τα καύσιμα έχουν διαμορφωθεί για να γίνεται αυτόματη μέτρηση και ρύθμιση την ροή του καυσίμου στην δοκιμαστική μηχανή. Αυτές οι πιπέτες μπορούν να αποφύγουν το ανθρώπινο λάθος ή να διαβάσουν τα επίπεδα καυσίμου που απαιτούνται με την γνωστή μέθοδο ογκομετρικής ροής. Σε υψηλά ή χαμηλά επίπεδα αυτές οι πιπέτες ανάβουν αυτόματα τις βαλβίδες on/off ρυθμίζοντας την ροή του καυσίμου μεταξύ της μέτρησης του κυκλώματος της μηχανής και των πιπετών και της δεξαμενής του καυσίμου. Κατά την διάρκεια παροχής καυσίμου από την μέτρηση κυκλώματος το όργανο πυροδοτείται καταγράφοντας τον χρόνο που απαιτείται για την κατανάλωση του καυσίμου το οποίο είχε μεταφερθεί αυτόματα από τον ειδικό όγκο των πιπετών. Μερικοί μετρητές ροής που χρησιμοποιούν δέσμη φωτός για την λειτουργία τους μπορεί να επηρεάζεται η απόδοση του με τον χρωματισμό του καυσίμου.



Σχήμα 7.6: Μέθοδος ογκομετρικής μέτρησης κατανάλωσης υγρών καυσίμων.

Οι μετρητές ροής με διακριβωτές πάνω στους οποίους είναι τοποθετημένα διαφράγματα με δακτυλιωτούς θαλάμους, χρησιμοποιούνται σε ορισμένες περιπτώσεις που επιτρέπουν συνεχή μεταφορά συγκεκριμένου όγκου υγρού καυσίμου ανά μονάδα χρόνου. Υπάρχουν διαθέσιμα σχήματα για αυτές τις εφαρμογές που επιτρέπουν ανταλλαγή και χρήση διαφορετικής διαμέτρου οπής για να καλύψει μια έκταση σταθερών αναλογιών ροής.

Οι βαρομετρικοί αισθητήρες ροής καυσίμου βασίζονται στην μάζα παρά στον όγκο. Μια απλή μέθοδος για να μετρήσουμε την μάζα την κατανάλωσης του καυσίμου κάνει χρήση ενός περιέκτη όπως ένα γυάλινο κύπελλο. Τοποθετώντας τον περιέκτη σε ένα κύτταρο κλίμακας ή φορτίων επιτρέπει να γίνει η μέτρηση του καυσίμου καθώς ο περιέκτης γεμίζει από καύσιμο και έπειτα καθώς το καύσιμο αναρροφάται από την μηχανή. Την διάρκεια που χρειάζεται η μηχανή για να αναρροφήσει καύσιμο, από τον περιέκτη εξακριβώνεται η ύπαρξη καυσίμου με ένα χρονομετρητή ή μετρητή στάσεων. Αυτή η τεχνική μπορεί να τοποθετηθεί αυτόματους σχηματισμούς με τις κατάλληλες βαλβίδες έτσι ώστε να μπορεί η μηχανή να λειτουργεί ενώ γίνεται ταυτόχρονα και η μέτρηση της αναλογίας της μάζας του παρεχόμενου καυσίμου ή να γίνεται με απευθείας τροφοδότηση καυσίμου από την δεξαμενή.

Οι μηχανές που χρησιμοποιούν συστήματα έγχυσης καυσίμου έχουν όλες το ίδιο πρόβλημα υπερχειλίσης. Η υπερχειλίση από την έγχυση πρέπει να γυρνάει πίσω στο σύστημα παροχής καυσίμου για να αποτρέψει την υπερχειλίση από το να δώσει λάθος συμπεράσματα στις μετρήσεις κατανάλωσης καυσίμου.

Ειδικός καθορισμός του καυσίμου έχει σαν αποτέλεσμα αθροιστικές και στιγμιαίες αναλογικές μετρήσεις σταθερής κατάστασης και/

ή μεταβλητού έργου στο εργαστήριο μηχανών. Σε αυτές τις περιπτώσεις το να γίνεται επιλογή συσκευών μέτρησης καυσίμου είναι απαραίτητο. Διάφοροι ογκομετρικοί ή βαρομετρικοί σχεδιασμοί είναι διαθέσιμοι από κατασκευαστές με συγκεκριμένες προσφορές για την κατάλληλη χρήση σε μονάδες δοκιμής.

Η πυκνότητα του αέρα. Το κυρίαρχο φορτίο εισόδου μιας ΜΕΚ είναι αποτέλεσμα της λειτουργίας και της θερμοκρασίας και της πίεσης. Η σχέση μεταξύ της πίεσης P και της απόλυτης θερμοκρασίας T και της πυκνότητας ρ του αέρα (βλέπε σχήμα 7.1) μπορεί να καθοριστεί χρησιμοποιώντας τον νόμο ιδανικών αερίων

$$p = P / RT \quad (1.3\gamma)$$

Μια οξεία οπή είναι φτηνή αλλά ακριβής τεχνική που χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές για τον καθορισμό χαρακτηριστικών σταθερής ροής ενός συμπιέσιμου καυσίμου, όπως ο αέρας. Πληροφορίες για την ροή παίρνονται με την καταγραφή της πτώσης της πίεσης δια μέσου του στομίου καθώς το υγρό διέρχεται από την συσκευή μέτρησης. Προσπαθώντας να τοποθετήσουμε μια οπή απευθείας στην είσοδο μιας μηχανής για να επιτευχθεί η εισαγωγή αέρα, συνήθως αποδεικνύεται ανεπιτυχής από την στιγμή που η διαδικασία εισαγωγής παράγει ασταθή παλλόμενη ροή. Η κίνηση του εισαγόμενου παλλόμενου υγρού έχει απορρέει από την φύση της κυκλικής λειτουργίας του μηχανών με κυλινδροφόρο έμβολο.

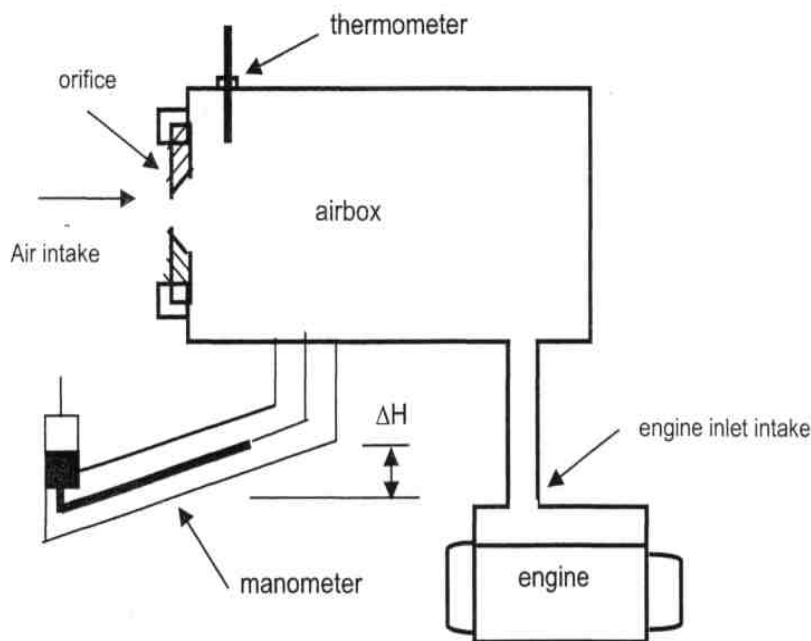
Οι δοκιμαστικές μετρήσεις της ροής του εισαγόμενου αέρα σε μια μηχανή μπορεί να γίνει με μια οξύ στόμιο εάν επιτευχθούν οι κατάλληλες συνδέσεις χρησιμοποιώντας ένα airbox όπως φαίνεται στο σχήμα 7.7. Το airbox είναι ένα κουτί ή κύλινδρος με επαρκή όγκο ώστε να μειώνει τους παλμούς εισόδου και να μην γίνεται μετάδοση πίσω στην οπή και να συσσωρεύεται στον θάλαμο εισόδου. Επίσης η σύνδεση της μηχανής με airbox χρησιμοποιείται όσο το δυνατό πιο λίγο για να βοηθά στη μείωση των παλμών πίεσης. Κάθε όγκος ενός airbox έχει ένα καθορισμένο μέγεθος όπου μεταξύ άλλων παραγόντων εξαρτάται και από μηχανικά κριτήρια όπως τον τύπο της μηχανής, το μέγεθος, των αριθμό των κυλίνδρων και την λειτουργική ταχύτητα. Ο σαρωμένος όγκος του airbox πρέπει να είναι μεγαλύτερος από τον δοκιμαστικό όγκο εκτόπισης της μηχανής ενώ αυξήσεις μεγαλύτερου σαρωμένου όγκου είναι απαραίτητες για εφαρμογές ενός μόνο κυλίνδρου και αυξήσεις χαμηλότερου όγκου χρειάζονται για πολλαπλούς κυλίνδρους. Οι πολλαπλοί κύλινδροι και οι μηχανές υπερπλήρωσης δείχνουν μικρότερη ευαισθησία στους παλμούς με την μέθοδο της οπής στο airbox από ότι μια μηχανή με έναν μόνο κύλινδρο.

Πίνακας 7.1: Σχάση ιδανικών αερίων για τον αέρα.

Ιδιότητα	SI	Άγγλοι Μηχανικοί
ρ	kg/m ³	lbm/ft ³
P	N/m ²	lbf/ft ²
T	K	°R
R	287 J/kg·K	53.34 ft·lbf/lbm °R

Η ιδανική σχέση ρευστότητας για τον περιβάλλοντα αέρα που ρέει δια μέσου στομίου που συσσωρεύεται σε ένα airbox που έχει διερχόμενη ταχύτητα V εξαιτίας διαφορετικής πίεσης ΔP που δίδεται παρακάτω:

$$\frac{\rho V^2}{2g_0} = \Delta P$$



Σχήμα 7.7 Μέθοδος με airbox για την μέτρηση της ροής του αέρα.

Όπου

Ιδιότητα	SI	Άγγλοι Μηχανικοί
ρ	kg/m ³	lbm/ft ³
V	m/sec	ft/sec
P	N/m ²	lbf/ft ²
g_0	1.0 kg·m/N·sec ²	32.174 ft·lbm/lbf·sec ²

$$\eta \quad V = \sqrt{\frac{2g_0\Delta P}{r}} \quad (7.27\beta)$$

Η πραγματική αναλογία της ογκομετρικής ροής δια μέσου του στομίου Q δίνεται σαν αποτέλεσμα της ταχύτητας και του στομίου (διάμετρος στομίου d) και τον συντελεστή εκκένωσης του στομίου C_d που προκύπτουν από τις επιδράσεις στην (vena contracta) και τα αποτελέσματα της ταχύτητας (συντελεστής ταχύτητας):

$$Q = C_d \left(\frac{pd^2}{4} \right) \sqrt{\frac{2g_0\Delta P}{r}} \quad (7.28)$$

Μετρώντας την πτώση της πίεση δια μέσου του στομίου με ένα μανόμετρο σε ένα ύψος h και λαμβάνοντας την πυκνότητα του αέρα όπως δίδεται από την εξίσωση 1.3c τότε η ογκομετρική αναλογία του στομίου γίνεται:

$$Q = C_d \left(\frac{pd^2}{4} \right) \sqrt{\frac{2g_0hRT}{P}} \quad (7.29)$$

Για να καθοριστεί η αναλογία ροής της μάζας αέρος πρέπει να ξαναθυμηθούμε ότι η αναλογία της μάζας του αέρα είναι το προϊόν της πυκνότητας, της περιοχής και της ταχύτητας η πυκνότητας και ογκομετρικής αναλογίας ροής.

$$m = rQ = C_d \left(\frac{P}{RT} \right) \left(\frac{pd^2}{4} \right) \sqrt{\frac{2g_0hRT}{P}} = C_d \left(\frac{pd^2}{4} \right) \sqrt{\frac{2g_0hP}{RT}} \quad (7.30)$$

Εκφράζοντας το μανομετρικό ύψος της πτώσης της πίεσης από το ακροφύσιο, h, σε μονάδες mm H_2O και αντικαθιστώντας τον νόμο για τα ιδανικά αερία είτε σε SI είτε σε Engineers' units με τις κατάλληλες τιμές για g_0 και κατάλληλους παράγοντες μετατροπής οι λαμβάνονται παρακάτω σχέσεις για ογκομετρική αναλογία και αναλογία ροής της μάζας:

$$Q = 0.1862 \cdot C_d \cdot d^2 \sqrt{\frac{hP}{T}}$$

$$m = 64.89 \cdot C_d \cdot d^2 \sqrt{\frac{hP}{T}}$$

Άγγλοι μηχανικοί:

$$Q = 0.01204 \cdot C_d \cdot d^2 \sqrt{\frac{hP}{T}}$$

$$m = 0.03252 \cdot C_d \cdot d^2 \sqrt{\frac{hP}{T}}$$

Όπου

Ιδιότητα	SI	Άγγλοι Μηχανικοί
Q	m ³ /sec	ft ³ /sec
m	kg/sec	lbm/sec
ρ	kg/m ³	lbm/ft ³
P	N/m ²	lbf/ft ²
T	K	°R
d	mm	in.
h	mm·H ₂ O	mm·H ₂ O

Διάφορες μέθοδοι μέτρησης ροής αέρος όχι δια μέσω στομίου διατίθενται προς χρήση κατά την διάρκεια μηχανολογικών δοκιμών η κάθε μια με ιδιαίτερα πλεονεκτήματα και περιορισμούς συμπεριλαμβανομένων και των παρακάτω:

- Παροχόμετρο μετ'ακροφυσίου ροής –Η αναλογία της ροής εξαρτάται γραμμικά από τη μεταφορά πίεσης σε παροχόμετρο venturi αλλά είναι ανεξάρτητη από της πίεση στο airbox. Ένας εξωτερικός συμπιεστής απαιτείται για την διασφάλιση της αναλογίας της στραγγαλισμένης ροής.

Οι μετρήσεις της μετατόπισης του αέρα στον στρόβιλο- Η αναλογία της ροής εξαρτάται γραμμικά από τη περιστρεφόμενη ταχύτητα του μετρητή ροής. Εκδοχές θετικής μετατόπισης διατίθενται και οι οποίες λειτουργούν βάσει της αρχής του απορροφητήρα Root.

- Ανεμόμετρο θερμού σύρματος-Η αναλογία της ροής είναι αναλογική στην κύρια ταχύτητα στον ροομετρητή. Το ανεμόμετρο θερμού σύρματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση και σε σταθερή κατάσταση και στιγμιαίες αναλογίες ροής μάζας

- Γραμμικός ιξώδης ροομετρητής αέρος- . Η αναλογία της ροής εξαρτάται γραμμικά από την πτώση της πίεσης δια μέσου του ροομετρητή παρά από την αναλογία της τετραγωνικής ρίζας με την μέτρηση με ακροφύσιο.

Το στοιχείο της μέτρησης αποτελείται από μια δέσμη μικρών μη κυκλικών σωλήνων οι οποίοι έχουν μέγεθος τόσο όσο ο αριθμός Reynold σε κάθε πέρασμα να συμφωνεί με την γραμμική κατάσταση. Καμία απόσβεση παλμών για το airbox δεν απαιτείται και σαν τέτοιο μας δίνει μια ένα πιο ολοκληρωμένο εργαλείο μέτρησης.

Με κάθε έναν από αυτούς ροομετρητές, απαιτούνται ακόμα οι μετρήσεις πίεσης και θερμοκρασίας. Είναι επίσης εξίσου απαραίτητο να λάβουμε υπόψη τις ασταθείς επιπτώσεις των παλμών της ροής του αέρα ακόμα κι όταν χρησιμοποιούμε τα εργαλεία αυτά όπως πχ το ανεμόμετρο θερμού σύρματος, για να μπορούμε να κάνουμε παροδικές και στιγμιαίες μετρήσεις.

Τώρα μια ενεργή ατμόσφαιρα περιέχει ατμό αέρα που σημαίνει ότι ,σε αντίθεση με τον αέρα, δεν μπορεί να περιγραφεί με τον νόμο για την ιδανική κατάσταση των αερίων. Οι συνθήκες υγρού αέρα μπορούν να καθοριστούν με ψυχομετρήσεις χρησιμοποιώντας θερμοκρασίες υγρών και στεγνών λαμπτήρων σε σχέση με τον ψυχομετρικό πίνακα. Η πρώτη παράσταση αναφέρει το περιεχόμενο της υγρασίας στην ατμόσφαιρα με χρήση της *σχετικής υγρασίας* ϕ , την αναλογία μερικής πίεσης του νερού που υπάρχει στην θερμοκρασία προς την πίεση κορεσμού του νερού στην ίδια θερμοκρασία. Εναλλακτικά το περιεχόμενο της υγρασίας μπορεί να ανφερθεί σαν *αναλογία υγρασίας* ω , η αναλογία της μάζας του νερού προς την μάζας του στεγνού αέρα.

Από την στιγμή που έχουν ελεγχθεί μηχανές διαφόρων τύπων κάτω από διάφορες συνθήκες με διορθωμένη τις κανονικές συνθήκες αναφοράς μας επιτρέπει μια άμεση σύγκριση ανόμοιων παραδειγμάτων. Στο περιβάλλον εισαγωγής ατμόσφαιρας για μηχανές MEK γίνεται διόρθωση της αρχικής κατάστασης όπως για παράδειγμα η ατμοσφαιρική αναφορά του πίνακα 7.2. η συνολικά ατμοσφαιρική πίεση της κανονική συνθήκης πίεσης αποτελείται από την μερική πίεση του ξηρού αέρα και την κανονική πίεση του νερού και του αέρα ή

$$P_{atm} = P_{air} + P_{water} \quad (7.31)$$

Πίνακας 7.2 Ιδιότητες κανονικών συνθηκών ατμόσφαιρας.

Ιδιότητα	Standard	SI	Άγγλοι Μηχανικοί
P_{ref}	1 bar	100,000 N/m ²	14.50382 psi
T_{ref}	25°C	25°C	77°F
ϕ_{ref}	30%	30%	30%

Πίνακας 7.3 Πίεση κορεσμού του νερού σαν λειτουργία στις Σχετικής Υγρασίας και Θερμοκρασίας.

T °C	ϕ , %				
	20	40	60	80	100
0	0.000122	0.000244	0.000366	0.000488	0.00061
10	0.002454	0.004908	0.007362	0.009816	0.01227
20	0.004678	0.009356	0.014034	0.018712	0.02339
30	0.008492	0.016984	0.025476	0.033968	0.04246
40	0.014768	0.029536	0.044304	0.059072	0.07384

Ο πίνακας 7.3 δείχνει την μερική πίεση του ατμού του νερού στην κανονική συνθήκη Ατμόσφαιρας σε bar για τις διάφορες τιμές της σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας. Οι τιμές σχηματίστηκαν σαν λειτουργία θερμοκρασίας κάνοντας χρήση του ορισμού της σχετικής υγρασίας ϕ , και του κορεσμού της πίεσης του νερού

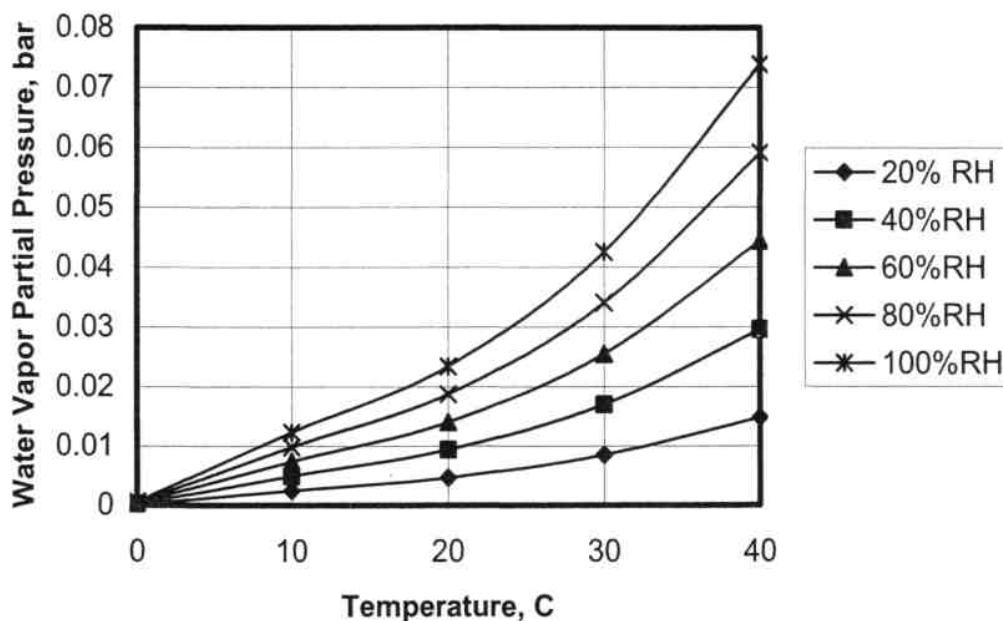
Στον πίνακα 7.4 φαίνονται η μερική πίεση του αέρα στην κανονική συνθήκη Ατμόσφαιρας σε bar για τις διάφορες τιμές της σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας κάνοντας χρήση της εξίσωσης 7.31 και του πίνακα 7.3.

Τα σχήματα 7.8 και 7.9 καταδεικνύουν τα αποτελέσματα των υπολογισμών που φαίνονται στον πίνακα 7.3 και 7.4. Μια ματιά στο σχήμα 7.9 αποκαλύπτει ότι η κανονική συνθήκη Ατμόσφαιρας (1 bar, 25°C και 30% σχετική υγρασία) η μερική πίεση αέρα ισούται με 0.99 Bars (99.000 N/m² ή 14.35878psi). Μια επιπλέον ματιά στο σχήμα 7.9 δείχνουν ότι στους 8 °C και στα 100% μερικής υγρασίας η μερική πίεση του αέρα ισούται με 0.99 Bars υποδεικνύοντας ότι κάτω από αυτήν την θερμοκρασίας οι βαρομετρικές διορθώσεις είναι σημαντικές. Από το σχήμα 7.9 οι διορθώσεις υγρασίας φαίνονται να είναι εξαρτώμενες από την θερμοκρασία και πάνω από τις κανονικές συνθήκες που συνδέονται στενά με την σχετική υγρασία. Για

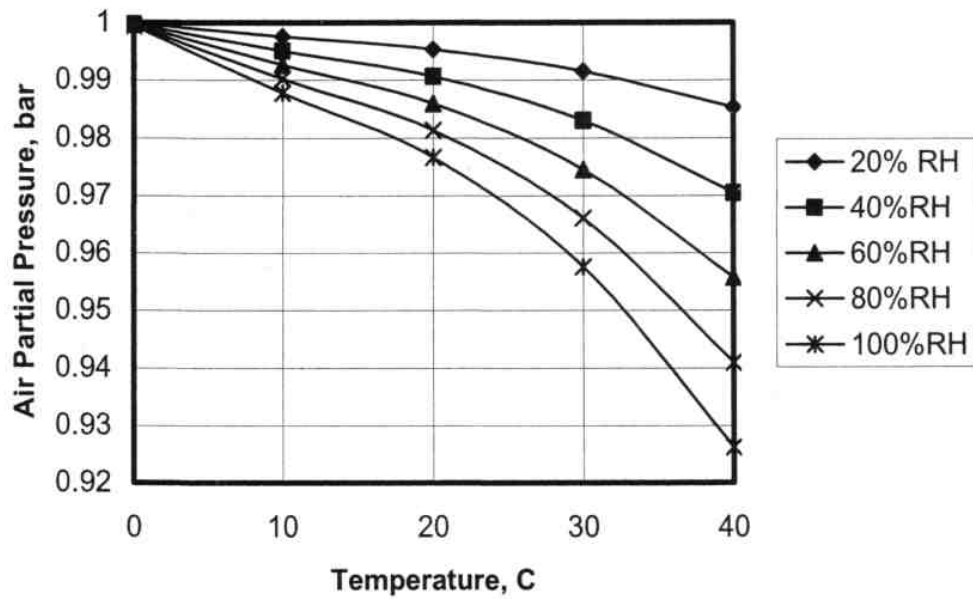
παράδειγμα στους 40°C και στα 100% σχετικής υγρασίας η μερική πίεση αέρα ισούται με 0.926 bar και 6.46% μείωσης στην αξία από τις κανονικές συνθήκες ατμόσφαιρας.

Πίνακας 7.4 Μερική Πίεση Αέρα σαν Λειτουργία Σχετικής Υγρασίας και Θερμοκρασίας.

T	$\phi, \%$				
$^{\circ}\text{C}$	20	40	60	80	100
0	0.999878	0.999756	0.999634	0.999512	0.99939
10	0.997546	0.995092	0.992638	0.990184	0.98773
20	0.995322	0.990644	0.985966	0.981288	0.97661
30	0.991508	0.983016	0.974524	0.966032	0.95754
40	0.985232	0.970464	0.955696	0.940928	0.92616



Σχήμα 7.8 Πίεση κορεσμού του νερού σαν λειτουργία της σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας.



Σχήμα 7.9 Μερική πίεση του αέρα σαν λειτουργία της σχετικής υγρασία και θερμοκρασίας.

Όταν διεξάγουμε μια ανάλυση εισαγωγής αέρος η πίεση του αέρα θα πρέπει να βασίζεται στην στεγνή τιμή του αέρα.

$$P_{dry-air} = P_{atm} - P_{water-vapor} \quad (7.32)$$

Από την εξίσωση (1.3γ) η πυκνότητα του αέρα φαίνεται να διαφοροποιείται με την απόλυτη θερμοκρασία και απευθείας με την απόλυτη πίεση. Χρησιμοποιώντας τον νόμο ιδανικών αερίων για τον αέρα η παράσταση για να διορθώσουμε την πυκνότητα του αέρα από τις συνθήκες δοκιμής και ιδανικές συνθήκες μπορούν να φανούν στο παρακάτω πίνακα:

$$r_{ref} = r_{test} (P_{dry-air-ref} / P_{dry-air-test}) (T_{test} / T_{ref})$$

ΌΠΟΥ

$\rho_{dry-air-ref}$ = πυκνότητα στεγνού αέρος σε συνθήκες αναφοράς

$\rho_{dry-air-test}$ = πυκνότητα στεγνού αέρος σε συνθήκες δοκιμής

$P_{dry-air-ref}$ = μερική πίεση στεγνού αέρα σε συνθήκες δοκιμής

$T_{dry-air-ref}$ = Θερμοκρασία στεγνού αέρα σε συνθήκες αναφοράς

$T_{dry-air-test}$ = Θερμοκρασία στεγνού αέρα σε συνθήκες δοκιμής

Η εξίσωση (7.30) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να πάρουμε μια σχέση ώστε να διορθώσουμε την αναλογία ροής της μάζας αέρος για μηχανές ανάφλεξης με σπινθήρα σε ανοιχτή βαλβίδα ροής από δοκιμαστικές συνθήκες μέχρι και συνθήκες αναφοράς.

Σε SI:

$$m = 64.89 \cdot C_d \cdot d^2 \sqrt{\frac{hP}{T}} = C_1 \sqrt{\frac{\Delta P \cdot P}{T}} = C_1 \sqrt{\frac{C_2 P \cdot P}{T}}$$

Ή

$$m \approx (P)(T)^{-0.5} \quad (7.34)$$

Η εξίσωση 7.34 δείχνει ότι η αναλογία της μάζας του αέρα είναι ανάλογη της ατμοσφαιρικής πίεσης και αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας σε τοπικής θερμοκρασίας. Η διόρθωση της αναλογίας ροής της μάζας αέρος για δοκιμαστική μηχανή με ανοιχτή βαλβίδα ροής σε συνθήκες αναφοράς σε SI μονάδες θα ισούται με:

$$m_{ref} = m_{test} \left[\left(\frac{P_{dry-air-ref}}{P_{dry-air-test}} \right) \right] \left(\frac{t^{test} + 273}{298} \right)^{-0.5} \quad (7.35)$$

ΌΠΟΥ

$P_{dry-air-ref}$ = Μερική πίεση στεγνού αέρα σε συνθήκες αναφοράς, bar ή kPa

$P_{dry-air-test}$ = Μερική πίεση στεγνού αέρα σε συνθήκες δοκιμής bar ή kPa

t^{test} = Θερμοκρασία αέρος σε συνθήκες δοκιμής, °C

m= αναλογία ροής μάζας σε kg/sec

Ας θυμηθούμε την ογκομετρική απόδοση εξίσωση (7.5) που συνδέει την ενεργή με την ιδανική διεξαγωγή διαδικασίας εισόδου μηχανής ως:

$$h_n = \frac{\text{mass(volume)actually induced at inletP \& T}}{\text{engine displacement volume mass(volume)}}$$

Η ογκομετρική απόδοση για μια τετράχρονη μηχανή με μετατόπιση όγκου V_D που τρέχει σε ταχύτητα μηχανής N, μπορεί να αποδοθεί με την αναλογία του όγκου ροής του αέρα εισαγωγής:

$$h_n = \frac{2 \cdot m_{dry-air}}{r_{dry-air} \cdot V_D \cdot N} = \frac{m_{dry-air}}{r_{dry-air} \cdot V_D} \quad (7.36)$$

όπου

2= 2rev/ είσοδος διαδρομής

$m_{dry-air}$ = αναλογία ροής μάζας αέρος ανά κύλινδρο, kg/sec/κύλινδρος(Lbm/sec/cyl)

$m_{dry-air}$ = είσοδος μάζας αέρος ανά κύλινδρο kg/είσοδος/κύλινδρος(Lbm/sec/cyl)

$r_{dry-air}$ = πυκνότητα αέρα kg/ m^3 (lbm/ ft^3)

V_D = εκτόπιση όγκου ανά κύλινδρο, m^3 /είσοδος/κύλινδρος)

N= ταχύτητα μηχανής rev/sec.

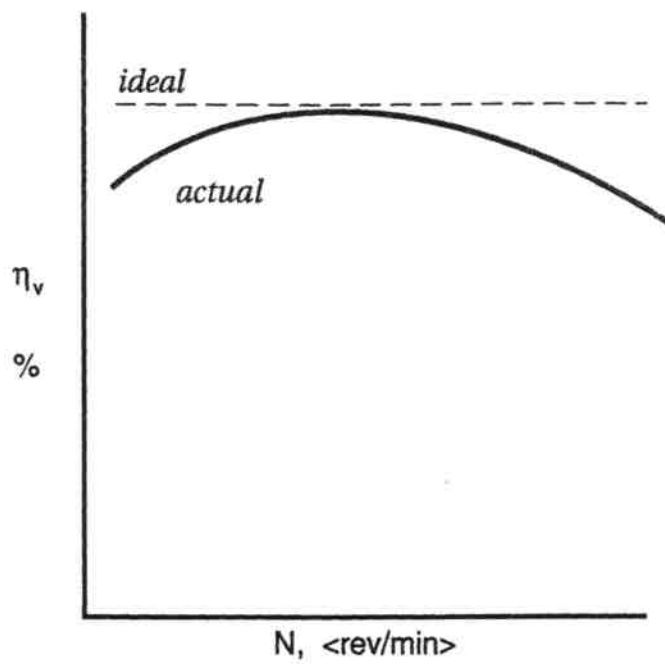
Ένας διορθωτικός παράγοντας C_V για την διόρθωση της ογκομετρικής απόδοσης σε τιμές δοκιμαστικές σε σχέση με τις πάγιες τιμές μπορεί να αποδοθεί με την εξίσωση (7.26) και (7.27) η οποία μειώνει στην παρακάτω σχέση που ισούται με την αναλογία των θερμοκρασιών.

$$C_V = \frac{h_{dry-air-std}}{h_{dry-air0test}} = \left(\frac{T_{dry-air-std}}{T_{dry-air-test}} \right)^{0.5} \quad (7.37)$$

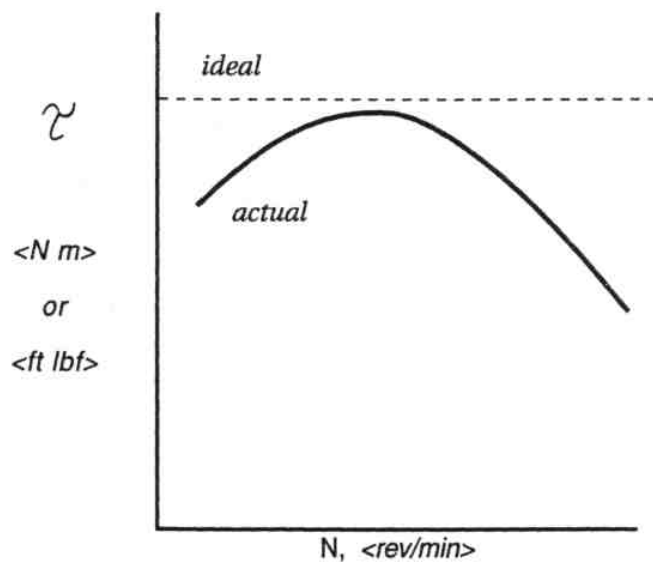
Η θερμοκρασία, η πίεση και η σχετική υγρασία επηρεάζουν την τοπική είσοδο ατμόσφαιρας μιας MEK η οποία λειτουργεί σε οποιαδήποτε ταχύτητα και θα επηρεάσει το αποτέλεσμα και την απόδοση. Προτιμώνται συγκεκριμένες σχέσεις για ειδικές SI και CI μηχανές που θα περιλαμβάνουν παράγοντες όμοιους με τις γενικές τιμές ατμόσφαιρας όπως φαίνεται πιο πάνω. Οι συγκεκριμένες τιμές μπορούν να βρεθούν με λεπτομέρειες στο SAE και σε άλλα τεχνικά στάνταρτ

Οι χάρτες απόδοσης μηχανών δίνουν ένα τρόπο για να παρουσιάσουν ολοκληρωμένα χαρακτηριστικά μηχανών σε μεγάλη κλίμακα ταχύτητας, ισχύς και ροπής. Η φυσιολογική καμπύλη μπορεί να επιβεβαιωθεί από σχέσεις που αναπτύσσονται σε αυτό το κεφάλαιο.

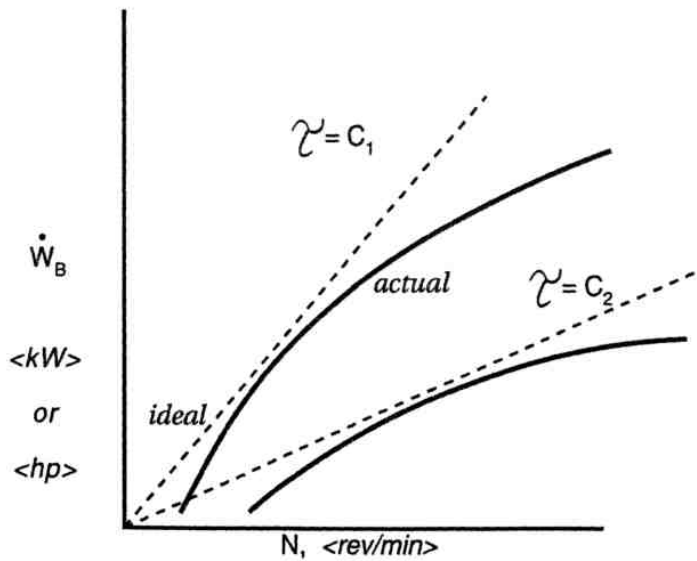
Η ισχύς των MEK είναι άμεσα συνδεδεμένη στο μίγμα καυσίμου-αέρα για μία συγκεκριμένη γεωμετρία μηχανής και χαρακτηριστικές αναλογίες καυσίμου-αέρα, το ιδανικό φορτίο ανά κύλινδρο θα πρέπει να είναι ανεξάρτητο από την ταχύτητα. Στην ενότητα 7.2 η ιδανική και η εισαγόμενη διαδικασία εισαγωγής σχετίζονταν με την χρήση ογκομετρικής απόδοσης h_v . Η ογκομετρική απόδοση είναι στενά επηρεασμένη από την μεταφορά θερμότητας, παραμέτρους καυσίμων, την θερμοδυναμική κατάσταση και του φορτίου εισαγωγής και των υπολειμματικών αερίων και των παραμέτρων μηχανής όπως η εισαγωγή, οι σωληνώσεις εξαγωγής και η σχεδίαση των βαλβίδων. Για ένα ειδικό φορτίο μηχανής, ο χρόνος της βαλβίδας, η είσοδος καυσίμου-αέρα, η ενεργός ογκομετρική απόδοση vs την ταχύτητα της μηχανής μας δίνουν την καμπύλη του σχήματος, 7.10. Σε χαμηλή ταχύτητα μηχανής (πιστονιού), ένα εισαγόμενο φορτίο έχει μικρή επιρροή κινητικής ενέργειας στην διαδικασία εισαγωγής πχ, εμβολισμός. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ο αδρανής εμβολισμός θα αυξήσει το φορτίο εισαγωγής σε μεγαλύτερη βαλβίδα, αλλά καθώς αυξάνεται η ταχύτητα επιπτώσεις από την τριβή θα τείνουν να μειώσουν την ένταση του h_v από την μέση ταχύτητα της κατάλληλης βαλβίδας. Αλλάζοντας το λειτουργικό καθεστώς της μηχανής μπορεί να αλλάξει την καμπύλη της ογκομετρικής απόδοσης.



Σχήμα 7.10 Ογκομετρική απόδοση Vs Ταχύτητα μηχανής



Σχήμα 7.11 Ροπή μηχανής vs Ταχύτητα μηχανής.



Σχήμα 7.12 Ισχύς Πέδησης vs Ταχύτητα μηχανής

Σε σταθερό φορτίο η εξίσωση (7.20) δείχνει ότι, ιδανικά, η ροπή της μηχανής $t_a = r f$ είναι ανεξάρτητη από την ταχύτητα. Από την στιγμή που τα αποτελέσματα της ισχύς από την καύση μείγματος καυσίμου-αέρα, μία πραγματική καμπύλη ροπής, όπως η ογκομετρική απόδοση, θα πέσει σε υψηλές η χαμηλές ταχύτητες μηχανής. Βλέπε σχήμα 7.11. Η εξίσωση (7.21) συνδέει την ισχύ της πέδησης, την ροπή και την ταχύτητα της μηχανής όπως:

$$\dot{W} = C_1 \times t \times N \quad (7.38)$$

Η ισχύς της πέδησης σε αντίθεση με την ταχύτητα για συγκεκριμένα φορτία ιδανικά θα μας έδινε μια ευθεία γραμμή που θα είχε μια σταθερή κλίση, βλέπε σχήμα 7.12. Η ενεργός ισχύς πέδησης θα πέσει σε χαμηλές και υψηλές ταχύτητες εξαιτίας της εξάρτησης της ταχύτητας από την καμπύλη ροπής.

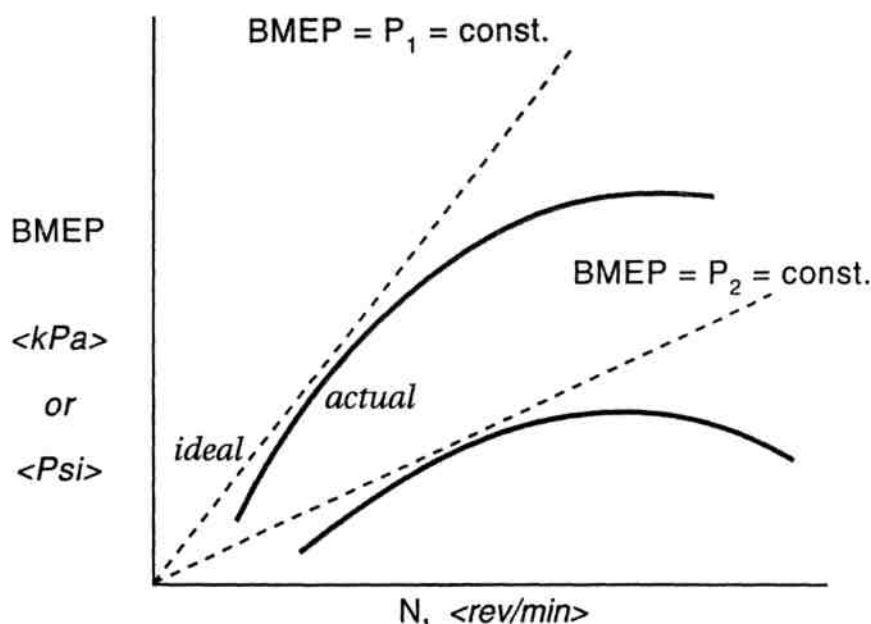
Η Μέση Πραγματική Πίεση Πέδης υπολογίζεται γνωρίζοντας της ισχύς πέδης και την ταχύτητα χρησιμοποιώντας της εξίσωση (7.22) ή :

$$BMEP = C_2 \times \frac{W_B}{N} \quad (7.39)$$

Ή συνδυάζοντας τις εξισώσεις (7.38) και (7.39):

$$BMEP = C_2 \times C_1 C_1 \times t \times \frac{N}{N} = C_3 \times t \quad (7.40)$$

Σε ιδανικές συνθήκες η BMEP vs των διαγραμμάτων ταχύτητας σαν ευθεία γραμμή με θετική κλίση που περνά από την βασική αρχή συντεταγμένων, βλέπε σχήμα 7.13. Και πάλι όπως και με την ισχύ της πέδης, η ροπή που εξαρτάται από την ταχύτητα θα παράγει μια πραγματική BMEP καμπύλη έχοντας περιοχές με υψηλές και χαμηλές ταχύτητες.



Σχήμα 7.13. Μέση Πραγματική Πίεση Πέδης vs Ταχύτητα μηχανής

Η συγκεκριμένη κατανάλωση καύσης της πέδης BSFC, εξίσωση (7.26) μέτρηση κατανάλωσης καυσίμου ανά μονάδα ισχύς πέδης μπορεί να σχετιστεί στον εισαγόμενο αέρα και την ισχύ πέδης όπως:

$$BSFC = \frac{m_f}{W_B} = \frac{m_{air} FA}{W_B} = C_4 \times \frac{m_{air}}{W_B} \quad (7.41)$$

Για ένα συγκεκριμένο φορτίο και αναλογία αέρα-καυσίμου, η ογκομετρική απόδοση και οι καμπύλες της ισχύς της πέδης καταδεικνύουν ότι η συγκεκριμένη κατανάλωση

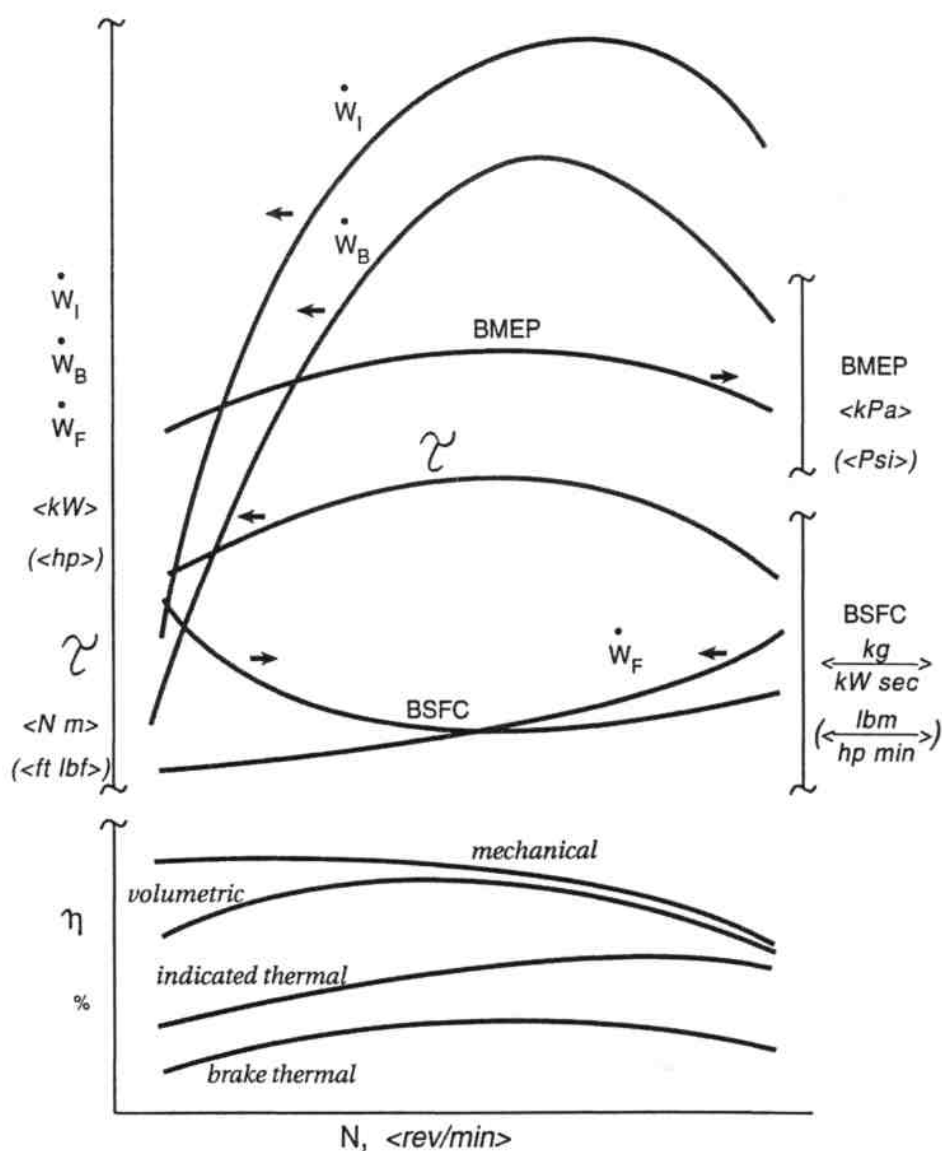
καυσίμου vs rpm μηχανής θα έδινε μεγάλες τιμές σε χαμηλές και υψηλές rpm με μια μικρότερη παρά με μια μεγαλύτερη βαλβίδα σε μεσαίας απόστασης ταχύτητα, βλέπε σχήμα 7.14. Η θερμική απόδοση της πέδης, εξίσωση (7.24) πχ αναλογία ισχύς πέδης προς κατανάλωση καυσίμου θα έπρεπε να είναι αντιστρόφως ανάλογη στην καμπύλη συγκεκριμένης κατανάλωσης πέδης όπως φαίνεται στο σχήμα 7.14.

Όπως ειπώθηκε νωρίτερα η ισχύς της τριβής W_F , μέτρηση απώλειας μηχανής αυξάνεται με την ταχύτητα. Η Μηχανική Απόδοση, εξίσωση (7.42) η οποία καθορίζεται σαν την αναλογία της πέδης προς την ενδεικνυόμενη ισχύ:

$$h_{mech} = \frac{W_B}{W_1} = \frac{W_B}{W_B + W_F} \quad (7.42)$$

θα τείνει να μειώνεται με την ταχύτητα από την στιγμή που η ισχύς της τριβής τείνει να αυξάνεται σε μεγαλύτερη αναλογία από ότι το σύνολο της ισχύς τριβής και της πέδης, σχήμα 7.14.

Επιπλέον στοιχεία δοκιμής MEK όπως αναλογία φορτίου και απόδοση ή διορθώσεις για μη σταθερές βαρομετρικές δοκιμές, μπορεί να βρεθούν σε πολλά MEK βιβλία και στη βιβλιογραφία λογοτεχνία δοκιμής μηχανών που καθορίζονται από συγκεκριμένες κοινότητες μηχανικών όπως αναφέραμε στην ενότητα 7.5.



Σχήμα 7.14: Χάρτης απόδοσης τυπικής ΜΕΚ

7.6 ΜΗΧΑΝΗ ΣΥΝΕΡΓΑΤΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (CFR)

Ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη των περισσότερων ΜΕΚ απαιτεί μια μεγαλύτερη κατανόηση των γενικών χαρακτηριστικών της συμβατότητας των μηχανών καυσίμου. Όπως περιγράφηκε σε προηγούμενες ενότητες αυτού του κεφαλαίου, πολλές σημαντικές παράμετροι πέδησης και ενδεικτικής απόδοσης για μια σειρά τύπων μηχανής και μεγεθών καθορίζονται στην κύτταρο δοκιμής μηχανής. Μια σημαντική αλληλεπίδραση μηχανής καυσίμου που δεν αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα είναι η τάση των μειγμάτων αέρα-καυσίμου να εκρήγνυνται σε συγκεκριμένες

συνθήκες και σε μηχανές ανάφλεξης σπινθήρα και μηχανών ανάφλεξης με συμπίεση. Η εκρηκτική φύση ονομάζεται αυτοανάφλεξη ή κρούση. Τα χαρακτηριστικά κρούσης είναι λειτουργία της χημικής φύσης των καυσίμων και της διαδικασίας καύσης σε συγκεκριμένες μηχανές. Από την στιγμή που η κρούση των καυσίμων μπορεί να καθοριστεί πειραματικά, μια σειρά από πρότυπα τεστ και για SI καύσιμα και για CI καύσιμα που έχουν καθοριστεί από την American Society for Testing Materials (ASTM). Αυτά τα τεστ περιλαμβάνουν την χρήση συγκεκριμένων μηχανών και έρευνας, κινητήρα ή δοκιμές οχημάτων.

Η μέθοδος έρευνας για δοκιμές καυσίμων SI και CI για την χρήση κρούσης μονοκυλινδρικών CFR μηχανών. Αυτό το μοναδικό 3.25×4.5 τετρακύλινδρων μηχανών έχει διάφορες παραμέτρους που μπορεί να διαφέρουν όταν η μηχανή είναι σε λειτουργία, συμπεριλαμβανομένης και της αναλογίας συμπίεσης (3:1 προς 15:1) αναλογία αέρα-καυσίμου και η τύπος καυσίμου. Μεταβλητή συμπίεση επιτυγχάνεται με χρήση χειροκίνητου στροφάλου και μηχανισμό γρναζιού με ατέρμονα άξονα, ο οποίος επιτρέπει στον κύλινδρο και στο συγκρότημα κεφαλής να σηκώνεται και να χαμηλώνει σε συνδυασμό με τον στροφαλοφόρο άξονα. Μια υπερυψωμένη σχεδίαση βαλβίδας διατηρεί τον την καθαρότητα της σταθεράς του όγκου με μεταβαλλόμενη αναλογία συμπίεσης.

Τρεις ξεχωριστοί υποδοχείς καυσίμων συνδέονται με έναν οριζόντιο εξαεριωτή, εκτόξευσης αέρος επιτρέποντας σε ένα από τα τρία διαφορετικά καύσιμα να χρησιμοποιούνται και ή να αλληλεπιδρούν ενώ η μηχανή είναι σε λειτουργία. Η αναλογία αέρος-καυσίμου μπορεί να αλλάξει απλά με την άνοδο ή την κάθοδο καθενός από τους τρεις αυτούς υποδοχείς.

Η ταχύτητα της μηχανής διατηρείται στα 900rpm δια μέσου μιας μηχανής με ιμάντα, σύγχρονη γεννήτρια AC Ισχύος. Επιπλέον, οι ιδιαίτερες SI εκδοχές της μηχανής CFR έχουν στοιχεία που επιτρέπουν τον χρόνο ανάφλεξης να αλλάξει ενώ η διαμόρφωση CI έχουν την ικανότητα να μεταβάλλουν την αναλογία έγχυσης καυσίμου και χρόνου.

Ας θυμηθούμε στο κεφάλαιο 7 ότι τα υγρά χαρακτηριστικά των καυσίμων υδρογονάνθρακα είναι λειτουργία των καμπυλών απόσταξής τους. Από την στιγμή που πολλά καύσιμα του εμπορίου είναι μείγμα πολλών συνθετικών διαφορετικής πτητικότητας τα χαρακτηριστικά κρούσης θα σχετίζονται, γενικά, με τις καμπύλες απόσταξής τους. Η ανάφλεξη ή η κρούση σε μία μηχανή θα έχει σαν αποτέλεσμα ταχεία άνοδο στην πίεση της μηχανής. Η πίεση του κυλίνδρου στην δοκιμή έρευνας μετράται με την χρήση ενός μετατροπέα πίεσης με το αποτέλεσμα

φιλτραρισμένης ηλεκτρικής τάσης που αναγράφεται σε έναν μετρητή κρούσης. Η μέτρηση του μετρητή ενός συγκεκριμένου καυσίμου επιτυγχάνεται με την αναλογία της έντασης ενός δείγματος σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας προς αυτήν που παράγεται από τα μείγματα των καυσίμων αναφοράς.

Τέσσερα βασικά καύσιμα χρησιμοποιούνται σαν στάνταρτ για να γίνει μίξη των αναφορικών μειγμάτων, Οι εκτιμήσεις στα καύσιμα μηχανών ανάφλεξης με σπινθήρα μετρώνται σύμφωνα με τιμές οκτανίου ενώ οι τιμές καυσίμων μηχανής ανάφλεξης από συμπίεση καθορίζονται από κλίμακα κετανίου. Ο αριθμοί οκτανίου βασίζονται στα ισοοκτάνια που έχουν μια τιμή 100 και ν-επτάνια που έχουν μια αξία 0 οκτανίων. Επομένως, ένα μείγμα αναφοράς 90-οκτανίων θα είναι 90% ισοοκτάνιο και 10% n-επτάνιων με όγκο ή:

Αναφορικό αριθμό οκτανίων= % ισοοκτάνια+ % ν-επτάνια.

Οι αριθμοί κετανίου βασίζονται σε ν-επτάνια που έχουν μια αξία κετανίου 100 και ν-μεθυλική ναφθαλίνη ($C_{11}H_{10}$) που έχει μια αξία 0 οκτάνια. Η κλίμακα οκτανίων για ένα αναφορικό μείγμα ανά όγκο δίνεται όπως:

Reference cetane no.=%n-cetane+% $C_{11}H_{10}$

Γενικά, όσο μεγαλύτερη η τιμή του οκτανίου τόσο χαμηλότερη η τάση του μείγματος καυσίμου –αέρα για αυτοανάφλεξη σε μηχανές SI. Επιπλέον, όσο μεγαλύτερη η τιμή του κετανίου του καυσίμου, τόσο μεγαλύτερη η τάση αυτοανάφλεξης της CI μηχανής. Επομένως, ένα καύσιμο με υψηλό αριθμό οκτανίων θα είναι ένα καύσιμο χαμηλών κετανίων και ένα καύσιμο χαμηλών οκτανίων θα έχει μεγαλύτερο αριθμό κετανίων.

Η τιμή των κρούσεων για καύσιμα MEK που βασίζονται στην μέθοδο έρευνας δοκιμής συχνά είναι διαφορετική από τις αξίες που λαμβάνονται με χρήση της κινητήριας μεθόδου, Διαφορές στις τιμές οκτανίων κα κετανίων σύμφωνα με δοκιμή κρούσης από την έρευνα και τις κινητήριες μεθόδους καθορίζονται από την ευαισθησία του καυσίμου. Γενικά, η μέθοδος έρευνας απαιτεί υψηλότερο αριθμό οκτανίων από αυτά που λαμβάνονται από τις δοκιμές κινητήρα. Πρόσφατες πρακτικές απαιτούν αυτοκινούμενα καύσιμα που βασίζονται στον μέσο όρο της έρευνας και των αριθμών των οκτανίων του κινητήρα.

Καύσιμο	Παλιά κλίμακα	Νέα κλίμακα
Unleaded	91	87
Regular	94	89
Midpremium	96	91.5
Premium	99	94

Προσθήκες όπως ο τετρα-αιθυλούχος μόλυβδος (TEL) χρησιμοποιούνταν στο παρελθόν για να αυξήσουν την αξία των οκτανίων στην βενζίνη αλλά επιπτώσεις στο περιβάλλον οδήγησαν στην εξέλιξη των αμόλυβδων καυσίμων και στην αλλαγή των προωθητικών των οκτανίων όπως οι προσπάθειες με μείγματα άνυδρης αιθανόλης-βενζίνης ή επαυζάνουσες ουσίες βενζίνης. Επιπλέον, μερικά καύσιμα απαιτούν μεγαλύτερο αριθμό οκτανίων από τα 100.

7.7 ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΜΗΧΑΝΗΣ

Στις ενότητες 7.5-7.6 συζητήθηκαν καθορισμένα τεστ που είναι απαραίτητα για τον καθορισμό διαφόρων σημαντικών αλληλεπιδράσεων μηχανής-καυσίμου ΜΕΚ. Πρόσφατες δοκιμές μηχανής αποτελεί επίσης δραστηριότητες που διακρίνουν την φύση συγκεκριμένων στοιχείων που εκπέμπονται με την εξάτμιση απ ΜΕΚ. Πάνω από το 90% τυπικής σύστασης αερίων εξάτμισης για τις ΜΕΚ του σήμερα, σύμφωνα με ογκομετρική μέτρηση, αποτελείται κυρίως από CO_2 , H_2O , N_2 . Όμως πάνω από 200 συγκεκριμένα παραδείγματα χημικών συνθετικών βρέθηκαν σε διάφορες εξατμίσεις μηχανών, συμπεριλαμβανομένου και του CO, νιτρικών οξειδίων NO_x , άκαυστων υδρογονανθράκων UHC, μερικώς οξειδωμένων υδρογονανθράκων PHC, διοξειδίου του θείου, SO_2 , καθώς και ξεχωριστών σωματιδίων και αιθάλης, βλέπε σχήμα 7.15 και Πίνακα 7.5.

Η συγκέντρωση αυτών των ρύπων μηχανής πχ, προϊόντα εξάτμισης πέραν από O_2 , H_2O και N_2 είναι πολύ μικρές και δεν μπορούν να βγουν με χρήση λέβητα ή τεχνικές δείγματος με κλίβανο όπως η Orsat που σχολιάστηκε σε προηγούμενα κεφάλαια. Ο εξοπλισμός της εξάτμισης αερίων μηχανής πρέπει γενικά να είναι σχεδιασμένη για να ανευρίσκει το 1 τμήμα ανά εκατομμύριο (ppm) ενός συγκεκριμένου στοιχείου σε μίγμα.

Μονοξειδίο του άνθρακα (CO):

Κοβάλτιο, άοσμο, τοξικό αέριο (0.3% κοβάλτιο στον αέρα είναι θανατηφόρο μέσα σε 30 λ.), προϊόν ελλιπούς καύσης.

Άκαυτοι υδρογονάνθρακες (UHC):

$C_x H_y$ παραφίνες, ολεφίνες, και αρωματικές ουσίες (μυρωδιά και καρκινογόνα συστατικά), προϊόντα ελλιπούς καύσης.

Μερικώς καμένοι υδρογονάνθρακες (PHC):

$C_x H_y CHO$, αλδεΐδες $C_x H_y CO$, κετόνες και $C_x H_y COOH$, καρβοξυλικά οξέα αποσβημένα προϊόντα χαμηλής θερμοκρασίας καύσης.

Νιτρικά οξείδια (NO_x):

NO, νιτρικό οξείδιο, άχρωμο και άοσμο αέριο NO_2 , διοξείδιο αζώτου, κοκκινωπό πορτοκαλί αέριο, καυστική ουσία και τοξική ουσία N_2O , νιτρώδες οξείδιο, άχρωμο, άοσμο αέριο γέλιου. Υψηλής θερμοκρασίας υποπροϊόντα του αδύνατου υπερβολικού αέρα διαχωρισμού καύσης, σημαντικά συνεισφέρων στη φωτοχημική αιθαλομίχλη.

Οξείδια θείου (SO_x):

SO_2 , διοξείδιο θείου, άφλεκτο άχρωμο αέριο, πηγή θειικού οξέος (H_2SO_4) και όξινη βροχή, προϊόν της καύσης των ακαθαρσιών θείου στα καύσιμα υδρογονανθράκων.

Πίνακας 7.5 Εκπομπές εξάτμισης αερίων MEK

Η ικανότητα απορρόφηση ή εκπομπής ακτινοβολίας είναι ένα μέσο που χαρακτηρίζει ή αναγνωρίζει χημικά συνθετικά. Η φασματοσκοπία χαρακτηρίζει τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης. Η φασματοσκοπία απορρόφησης χρησιμοποιεί την της ύλης να απορροφά την ακτινοβολία, ενώ η φασματοσκοπία εκπομπής συμπεριλαμβάνει την εκπομπή της ακτινοβολούσας ενέργειας της ύλης. Κανένα χημικό στοιχείο όμως δεν απορροφά ή εκπέμπει ακτινοβολία σε όλο το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα από υπεριώδεις ακτίνες σε υπέρυθρες. Το ξεχωριστό φάσμα απορρόφησης ή εκπομπής για μια συγκεκριμένη σύνθεση καθορίζεται από την μοριακή τους δομή και τα επίπεδα κβαντικής εσωτερικής ενέργειας. Η ενέργεια

αποθηκεύεται σε ένα μόριο όπως η ενέργεια μετατόπισης η περιστροφική, η παλμική, κι η ηλεκτρονική ενέργεια. Το φάσμα από υπέρυθρες μπορεί να σχετίζεται, πχ, στο καθεστώς περιστροφικών και παλμικών αλλαγών σε ένα μόριο, ενώ η υπεριώδης ακτινοβολία μπορεί να σχετίζεται με το καθεστώς ηλεκτρονικών αλλαγών σε ένα μόριο.

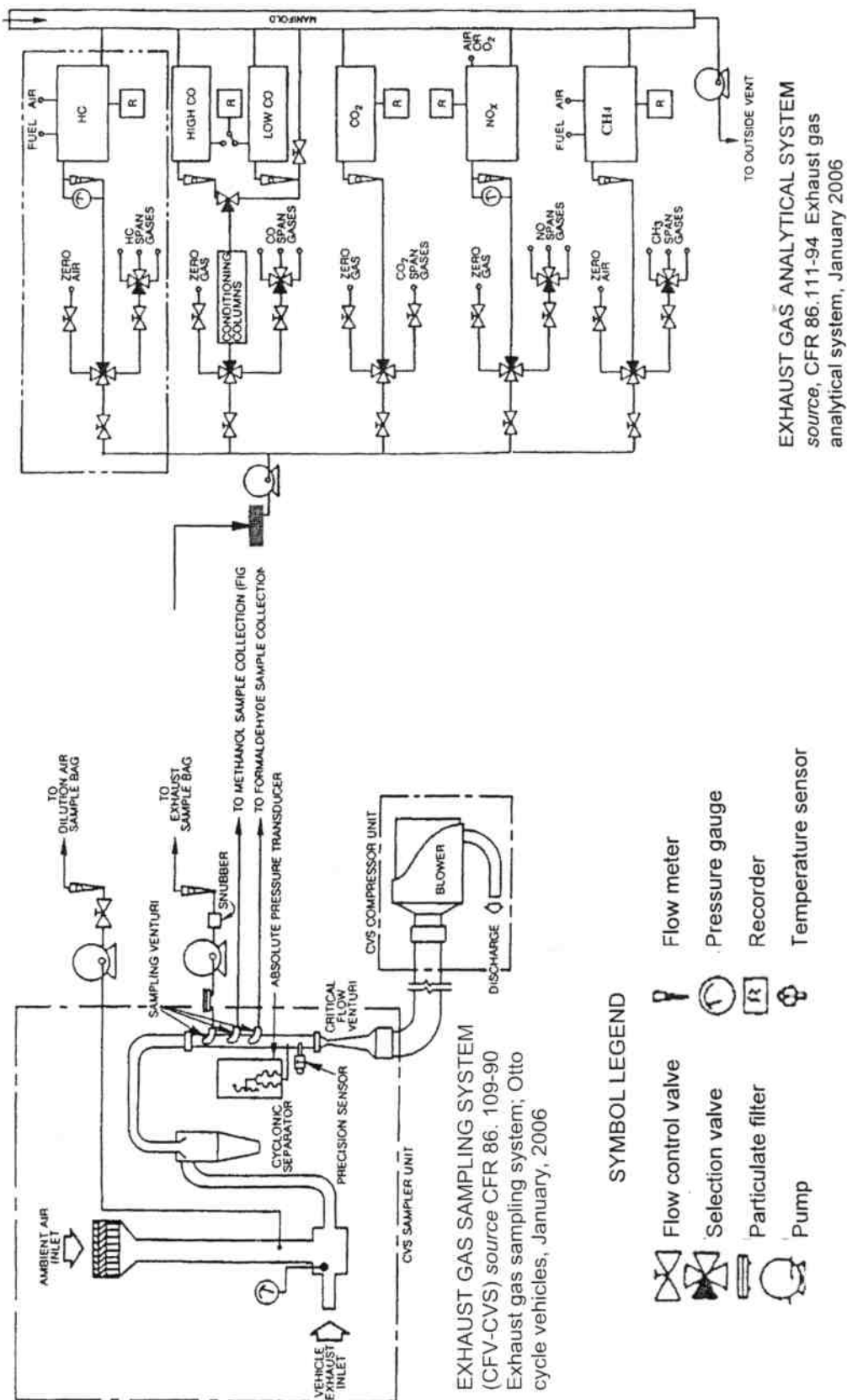
Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία δια μέσου αρχών κβαντικής μηχανικής μεταλλάσσεται από τον ανιχνευτή φασματοσκοπικής εκπομπής σε μια μετρήσιμη ποσότητα όπως ηλεκτρικό ρεύμα ή ηλεκτρική τάση. Μέσα στις απαιτήσεις για ένα χρήσιμο φασματοσκοπικό ανιχνευτή είναι: 1) μεγάλη ευαισθησία σε μετρήσιμη ακτινοβολία με χαμηλό επίπεδο βάθος θορύβου, 2) γρήγορος χρόνος αντίδρασης σε αλλαγές στην ροή της ακτινοβολίας., 3) χαμηλά επίπεδα κόπωσης και 4) σήμα μετρήσιμης ανίχνευσης.

Υπεριώδη και ορατά φωτόνια μπορούν να προκαλέσουν φωτο εξαγωγή ηλεκτρονίων από συγκεκριμένες ειδικά επεξεργασμένες επιφάνειες. Ενσωμάτωση αυτών των φωτοευαίσθητων υλικών στον σχηματισμό συγκεκριμένων ανιχνευτών που ονομάζονται φωτοηλεκτρικοί ανιχνευτές, επιτρέπουν την μετάλλαξη της ακτινοβολούσας ροής φωτονίου σε ηλεκτρικό ρεύμα. Υπέρυθρη ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει μείωση σε αυτήν την αντίσταση συγκεκριμένων υλικών που είναι φτωχοί ηλεκτρικοί αγωγοί. Εφαρμογή αυτών των υλικών στον σχεδιασμό συγκεκριμένων ανιχνευτών εξάτμισης αερίου επιτρέπει την μετάλλαξη υπέρυθρης ροής φωτός σε μετρήσιμη ηλεκτρική τάση. Αυτό το αποτέλεσμα φωτοαγωγιμότητας από την στιγμή που δεν υπάρχει εξαγωγή ηλεκτρονίων, όπως στους ανιχνευτές τύπου φωτοσωλήνα, βρίσκεται σε συγκεκριμένα μεταλλικά σουλφίδια, συγκεκριμένα στοιχεία ημιαγωγούς όπως σιλικόνη ή γερμάνιο και πολλούς σύνθετους ημιαγωγούς όπως αντιμωνιακό ίνδιο (InSb).

Είναι συχνά απαραίτητο να διαχωρίζουμε τα διάφορα στοιχεία εκπομπής εξάτμισης αερίων το ένα από το άλλο πριν από την ανίχνευση και ανάλυση τους. Η χρωματογραφία των αερίων είναι ένα φαινόμενο διαχωρισμού υλικού στο οποίο στοιχεία από ένα δεδομένο μίγμα ατμού-αερίου διαχωρίζονται σε απλά δείγματα μολυσμένα από ένα αδρανή μεταφορέα αερίου. Αυτά τα διαχωρισμένα στοιχεία τότε ανιχνεύονται, δίδοντας μια ποσοτική ανάλυση του μείγματος αερίου. Η στήλη, η καρδιά του χρωματογράφου είναι ένα στοιχείο που απομονώνει και διαχωρίζει τα διάφορα χημικά στοιχεία σε ένα δεδομένο δείγμα εξάτμισης. Ο ανιχνευτής μας δίνει τον τρόπο για να ποσοτικοποιήσουμε την στήλη του εκρέοντος. Διάφορα είδη

ανιχνευτών χρησιμοποιούνται πρόσφατα, μεταξύ αυτών και ο αναλυτής υπερύθρων, ο φωτομετρητής μάζας, ο ανιχνευτής ιονισμένης φλόγας και το κύτταρο θερμικής αγωγιμότητας. Ο ανιχνευτής είναι σχεδιασμένος ώστε να παράγει ένα σήμα το οποίο είναι αναλογικό με την μάζα του άγνωστου δείγματος. Η ηλεκτρική τάση που γεννάται από τον ανιχνευτή συχνά μετά από κατάλληλες ενισχύσεις, καταγράφεται σαν λειτουργία του χρόνου, βλ. σχήμα 7.15.

Η ανάλυση εξάτμιση του αερίου, ή εκπομπές, είναι σημαντική επίδοση μηχανής εξαιτίας της αυξανόμενης επίδρασης στο περιβάλλον της λειτουργίας MEK παγκοσμίως. Σήμερα, οι δοκιμές MEK και οι επιδόσεις αξιολόγησης περιλαμβάνουν δοκιμές εκπομπής όχι μόνο κατά την κατασκευή και την πιστοποίηση μηχανών αλλά και σαν στάνταρτ μέρος του κανονισμού και παρακολούθησης παλιών χρησιμοποιημένων μηχανών. Προγράμματα δοκιμής στάνταρτ εκπομπών όπως έχουν καθιερωθεί από την πολιτεία, U.S. Federal και Ευρωπαϊκά Διεθνή Στάνταρτ ISO χρησιμοποιούνται για την μέτρηση επιπέδων ρύπων σε νέα οχήματα. Ζητήματα σχετικά με τις εκπομπές άρχισαν να αποτελούν περιβαλλοντικό ζήτημα από το 1950 όταν συγκεντρωτικές εκκενώσεις μηχανών έπληξαν συγκεκριμένες γεωγραφικές περιοχές και μεμονωμένα τοπικά κλίματα όπως στην το Λος Άντζελες.



Σχήμα 7.16 Δείγμα και ανάλυση σχηματικού συστήματος σταθεράς όγκου ΜΕΚ μηχανών εκπομπής εξάτμισης αερίου.

Model Year	Test Procedure	Useful Life	[CO] gpm	[HC] ₁ gpm	[HC] ₂ gpm	[HC] ₃ g/test	[NO _x] gpm	[PM] gpm
Pre-Control	7-mode		3.4%	850 ppm	—	—	1000 ppm	—
Pre-Control	7-mode		80	11	—	—	4	—
Pre-Control	CVS-75		87.0	8.8	—	—	3.6	—
1968–69	7-mode							
	50-100 CID		2.3%	410 ppm	—	—	—	—
	101-140		2.0%	350 ppm	—	—	—	—
	Over 140		1.5%	275 ppm	—	—	—	—
1970	7-mode		23	2.2	—	—	—	—
1971	7-mode		23	2.2	—	6	—	—
1972	CVS-72		39	3.4	—	2	—	—
1973–74	CVS-72		39	3.4	—	2	3.0	—
1975–76	CVS-75		15	1.5	—	2	3.1	—
1977	CVS-75		15	1.5	—	2.0	2.0	—
1978–79	CVS-75		15	1.5	—	6.0	2.0	—
1980	CVS-75		7.0	0.41	—	6.0	2.0	—
1981	CVS-75		3.4	0.41	—	2.0	1.0	—
1982	CVS-75		3.4	0.41	—	2.0	1.0	0.6 (D)
			(7.8)	(0.57)	—	(2.6)	(1.0)	—
1983	CVS-75		3.4	0.41	—	2.0	1.0	0.6 (D)
			(7.8)	(0.57)	—	(2.6)	(1.0)	—
1984	CVS-75		3.4	0.41	—	2.0	1.0	0.6 (D)
			(7.8)	(0.57)	—	(2.6)	(1.0)	—
1985–86	CVS-75		3.4	0.41	—	2.0	1.0	0.6 (D)
1987–93	CVS-75	5 yrs/ 50,000 mi	3.4	0.41	N/A	2.0	1.0	0.2 (D)
1994	CVS-75	5 yrs/ 50,000 mi	3.4	0.41	0.25	2.0	0.4 (ND) 1.0 (D)	0.8
		10 yrs/ 100,000 mi	4.2	N/A	0.31	2.0	0.6 (ND) 1.25 (D)	0.1
2000	FTP-75	5 yrs/ 50,000 mi	3.4	0.41	0.25		0.4 (ND) 1.0 (D)	0.08
		10 yrs/ 100,000 mi	4.2	N/A	0.31		0.6 (SI) 1.25 (D)	0.10

HC = unburned hydrocarbons; CO = carbon monoxide; NO_x = nitric oxides

[HC]₁ = Standard HC; [HC]₂ = Non-methane HC; [HC]₃ = Evaporative HC

(ND) = Non Diesel; (D) = Diesel

Source: U.S. Environmental Protection Agency (EPA) Emissions Standards Summary Update, Ann Arbor, Michigan, 1992, Federal and California Exhaust and Evaporative Emission Standards for Light Duty Vehicles and Light Duty Trucks, EPA 420-B-00-001, February 2000.

Πίνακας 7.6 Στάνταρτ εκπομπής αμερικανικών ιδιωτικών οχημάτων.

Ο πρώτος κανονισμός που σχεδιάστηκε για να μειώσει την ρύπανση έγινε το 1959 από Los Angeles County Board of Supervisors. Το 1971 αυτή την ευθύνη για τον κανονισμό ανέλαβε το California Air Resources Board (CARB). Ο Αμερικανικός νόμος και τον Καθαρό Αέρα του 1963 και οι τροποποιήσεις που ακολούθησαν από το 1965 μέχρι το 1990 παρείχαν την μεγαλύτερη νομική βάση για τους νόμους ενάντια στην ρύπανση, που περιείχε και τα αμερικανικά οχήματα. Το 1970 η EPA έγινε αντιπροσωπεία τεχνολογικής δύναμης πχ, τα επίπεδα εκπομπής δεν μπορούσαν να ικανοποιηθούν από την υπάρχουσα τεχνολογία και οι λύσεις θα έπρεπε να έρθουν από αντικρουόμενες προσεγγίσεις. Το Εθνικό Πρόγραμμα Χαμηλής Εκπομπής Οχημάτων (NLVEP) πχ, εμφανίστηκε το 1997 και τα Εφαρμόσιμα Συστήματα Μέτρων Εκπομπής (PEMS) με εφαρμογές για τα οχήματα μέλλουν να ξεκινήσουν στο άμεσο μέλλον. Σήμερα τα παγκόσμια στάνταρτ για MEK ανάφλεξης και καύσης είναι συνεχώς υπό επίβλεψη με αυστηρότερες απαιτήσεις που να σχεδιάζονται όπως φαίνεται από δεδομένα του πίνακα 7.6.

Οι τροποποιήσεις του νόμου για τον Καθαρό Αέρα (CAAA) Του 1990 εξάπλωσαν τις ενέργειες για τις εκπομπές εισάγοντας δύο σύνολα στάνταρτ για οχήματα MEK. Tier 1 στάνταρτ και Tier 2 στάνταρτ. Όλα τα νέα οχήματα φωτεινής απόδοσης (LDV) μια κατηγορία που περιλαμβάνει όλα τα βενζινοκίνητα και ντίζελ οχήματα σε λιγότερο από 8.500 βαρέων οχημάτων τα οποία υπόκεινται στο Tier 1. Οι κανονισμοί LDV του Tier 1 εκδόθηκαν στις 5 Ιουνίου του 1991 και εκτελέστηκαν πλήρως το 1997 ενώ τα Tier 2 στάνταρτ υιοθετήθηκαν στις 21 Δεκέμβρη του 1999 και εισήχθησαν σταδιακά στις αρχές του 2004. Τα LDV Tier στάνταρτ σταδιακά εισήχθησαν μεταξύ του 1994 και 1997 και εισήγαγαν πιο επιθετικές δοκιμές εκπομπών με την Ομοσπονδιακή Διαδικασία Δοκιμής (FTP) και τις Συμπληρωματικές Διαδικασίες ομοσπονδιακής Δοκιμής (SFTP). Τα LDV Tier 1 στάνταρτ θα εξαπλωθούν στα περισσότερα βάρεια Tier 2 οχήματα. Η προσπάθεια μείωσης των εκπομπών εισάγεται σταδιακά από το 2004 και 2009.

Οι στάνταρτ δοκιμές όπως οι U.S. Federal, Καλιφόρνια και Ευρωπαϊκά Προγράμματα χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση τα επίπεδα εκπομπής ρύπων των νέων οχημάτων, οι εκπομπές των οχημάτων καθορίζονται σε εργαστήρια εξοπλισμένα με κατάλληλα δυναμόμετρα πλαισίων στήριξης(σασί) και κατάλληλα όργανα εκπομπής. Τα πιο πρόσφατα αποτελέσματα σύμφωνα με σύστημα δείγματος σταθεράς-όγκου (CVS) βλέπε σχήμα 7.16. Κατά την διάρκεια προγραμματικών περιόδων δοκιμών εξάτμισης, τα αέρια μαζεύονται σε μια σακούλα χρησιμοποιώντας είτε συστήματα

παλαιότερων σωλήνων θετικής μετατόπισης (PDP-CVC) είτε πιο καινούρια συστήματα ροής venture (CFV-CVS). Το όχημα τρέχει χρησιμοποιώντας ένα στάνταρτ δοκιμαστικό καύσιμο όπως η ινδολίνη, σαν μηχανή ανάφλεξης με σπινθήρα και φτιάχεται για να δράσει σε συγκεκριμένους κύκλους οδήγησης διαφόρων, διαδρομής, αύξησης της ταχύτητας, μείωσης της ταχύτητας. Μια πειραματική καταγραφή της ταχύτητας της μηχανής σε αντίθεση με τον χρόνο γίνεται και συγκρίνεται με την ακριβή ταχύτητα σε αντίθεση με τις απαιτήσεις του χρόνου της στάνταρτ δοκιμής. Τα αέρια εξάτμισης που συλλέγονται κατά την διάρκεια του κύκλου διυλίζονται με φιλτραρισμένο αέρα που τροφοδοτείται με έναν συμπιεστή ο οποίος τρέχει με σταθερή αναλογία μεταφοράς. Η διύλιση με παραπάνω αέρα μας δίνει την διαβεβαίωση ότι το νερό στην εξάτμιση δεν θα συμπυκνωθεί. Μετά την οδήγηση του κύκλου ένα μικρό καθορισμένο μείγμα λαμβάνεται από την σακούλα συλλογής και δίνεται για ανάλυση. Η ανάλυση των εκπομπών τότε αναφέρεται συνήθως με όρους εκατομμυρίων γραμμομορίων προϊόντων μορίων δείγματος ανά μίλι.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Μαυρίδης, Κ. "Μηχανές Εσωτερικής Καύσης", Εκδόσεις ΙΩΝ, 2005
- Cohen, W., The new breed, *ASEE Prism*, 35-37, September 2000.
- Shoureshi, R. A. and Franke, M. E., Engineering systems face the future, *Mechanical Engineering*, 74-76, November 1996.
- Fuel cell power for transportation 2000, SAE Publication SP-1505, Warrendale, PA, 2000.
- Gordon, S. and McBride, B. J., Computer program for calculation of -complex chemical equilibrium compositions, rock performance, incident and reflected shocks, and Chapman-Jouquet detonations, NASA SP-273, 1971.
- McBride, B. J., Gordon, S. and Reno, M., Chemical Equilibrium with Transport Properties, NASACET93/PC, 1993.
- Zeldovich, Y. B., On the theory of the propagation of detonation in gaseous systems (in Russian), *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, Vol. 10, USSR, 1940, 542. (Translated as NAXA TM 1261, November 1950.)
- Westbrook, C. K, *16th Symp. (Intl.) on Combustion*, The Combustion Institute, 1977.
- Bain, R. L. et al., Biopower Technical Assessment: State of the Industry and Technology, Technical Report NREL/TP-510-33123, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, March 2003.
- Feldman, H. F. et al., Conversion of Forest Residues to a Methane-Rich Gas in a High Throughput Gasifier, PNL-6570/UJC-245, Columbus, OH, Battelle Columbus Laboratories for Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA, May 1988.
- Jenkins, B. N. and Ebeling, J. M., Correlation of Physical and Chemical Properties of Terrestrial Biomass with Conversion, Symposium, Energy from Biomass and Waste IX, Institute of Gas Technology, Chicago IL, 271, 1985.
- Miles, T. R., Miles, T. R., Jr., Baxter, L. L., Bryers, R. W., Jenkins, B. M., and Oden, L. L., Alkali Deposits Found in Biomass Power Plants: A Preliminary Investigation of Their Extent and Nature, NREL/TP-433-8142, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 1996.
- *North American Combustion Handbook Vol I. and Vol. II*, Third Edition, North American Manufacturing Co., Cleveland OH, 1986.

- Faulkner, E. A., Jr., *Guide to Efficient Burner Operation: Gas, Oil, & Dual Fuel*, The Fairmont Press, Inc., Atlanta, GA, 1981.
- Gallahan, T. J., Ryan, T. W., II, and King, S. R., Engine knock rating of natural gases methane number, ASME Paper 93-ICED-18, 1993.
- Cohen, J., Emissions Standards Summary Update, US EPA Office of Air and Radiation, January 29, 1992, Ann Arbor, MI.
- Federal and California Exhaust Evaporative Emission Standards for Light-Duty Vehicles and Light-Duty Trucks, EPA 420-B-00-001, February 2000.
- Lucas, S. V., Loher, D. A., and Meyer, M. E., Exhaust emissions and field trial results of a new, oxygenated, non-petroleum-based, waste-derived gasoline blending component: 2methyltetrahydrofuran, SAE Paper 932675, 1993.
- *SAE Handbook, Volume 3 Engines, Fuels, Lubricants, Emissions, and Noise*, SAE, Warrendale, PA, 1986.
- Talwar, M., Natural gas fueled engine development & demonstration in Santa Barbara County, ASME Paper 93-ICE-16, 1993.
- Urban, C. M. and Sharp, C. A., Computing emissions from natural gas and dual-fuel engines, ASME Paper 93-ICE-29, 1993.
- Ashley, S., associate editor, A radical way to burn, *Mechanical Engineering*, 64-67, August 1996.
- Assessment of methane-related fuels for automotive fleet vehicles: technical, supply and economic assessments, Alternative Fuels Utilization Program, U.S. Department of Energy, February 1982.
- Bell, S. R. and Sekar, R., Natural gas and alternative fuels for engines, ASME Publication 93-ICE-21, 1994.
- Cotton, K. J., A study of the potential of propane fuel to reduce utility engine exhaust emissions, SAE Paper 921696, 1992.
- Gavillet, G. G., Maxson, J., and Oppenheim, A. K., Thermodynamic and thermochemical aspects of combustion in premixed charge engines revisited, SAE Paper 930432, 1993.
- www.google.com