

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εδώ γίνεται μία σύντομη εισαγωγή ώστε να δοθεί η εμπειρία στους αναγνώστες να αποκτήσουν μία συνολική εικόνα της μοντελοποίησης των σύγχρονων προβλημάτων της καύσης μέσω των στοιχείων που παρέχει η θεωρία καύσης. Επίσης μέσω αυτής της εισαγωγής δίνεται η δυνατότητα στους αναγνώστες να συνδέσουν το υλικό που καλύπτεται στα επόμενα κεφάλαια.

ΓΝΩΣΕΙΣ ΠΡΟΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΥΣΗΣ

Η επιστήμη της καύσης καλύπτει πολλαπλές αλληλεπιδράσεις μεταξύ συναφών ειδικοτήτων όπως:

- * Θερμοδυναμική
- * Χημική Κινητική
- * Μηχανική των Ρευστών
- * Μετάδοση θερμότητας και μάζας
- * Τύρβη
- * Επιστήμη των υλικών

Η θεωρητική διατύπωση και λύση των προβλημάτων καύσης απαιτεί την χρήση:

- * Μαθηματικών
- * Αριθμητικών μεθόδων

Η αναγκαία πιστοποίηση και αξιολόγηση των θεωρητικών υπολογισμών μέσω της σύγκρισης με αξιόπιστα πειραματικά αποτελέσματα επίσης προϋποθέτει:

- * Σχεδιασμό πειραματικών διατάξεων για έρευνα θεμάτων καύσης
- * Όργανα και μεθόδους λήψης δεδομένων
- * Ανάλυση και συσχέτισμό των δεδομένων

ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

- * Η προσομοίωση των διεργασιών καύσης και η ανάπτυξη υπολογιστικών δυνατοτήτων για την μελέτη της συμπεριφοράς συστημάτων καύσης κάτω από διαφορετικές συνθήκες.

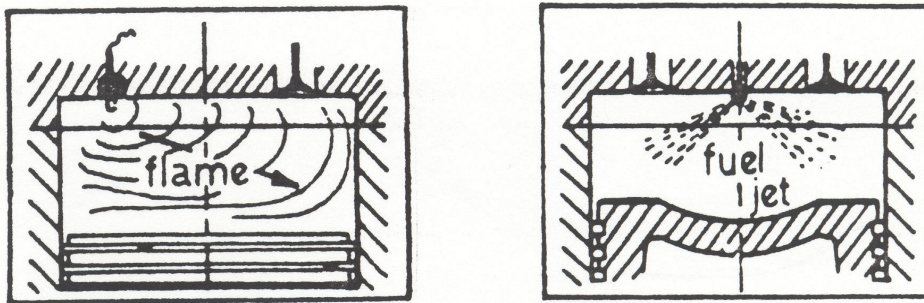
- * Η κατανόηση και ερμηνεία των φαινομένων της καύσης.
- * Η υποκατάσταση δύσκολων ή πολυέξοδων πειραμάτων καύσης.
- * Η προσφορά πληροφοριών και η καθοδήγηση στο σχεδιασμό πειραμάτων καύσης.
- * Η διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων στις διεργασίες καύσης μέσω διεξαγωγής παραμετρικών σπουδών.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

- * Στην παραγωγή ενέργειας
 - Καύση άνθρακα σε σταθμούς παραγωγής
 - Καύση υγρών καυσίμων σε Μ.Ε.Κ.
 - Καύση φυσικού αερίου
 - Καύση στερεών καυσίμων σε πυραυλοκινητήρες
- * Στην βιομηχανική παραγωγή όπως παραγωγή χάλυβα, ύαλου, κεραμικών, τσιμέντου, πλαστικών στα διυλιστήρια κ.τ.λ.
- * Πρόληψη πυρκαγιών και πυρασφάλεια
- * Θέρμανση οικιών και βιομηχανιών
- * Έλεγχος περιβαλλοντικών επιπτώσεων της καύσης όπως π.χ.
 - Σχηματισμό ρυπαντών όπως NO_x, SO_x, CO
 - Σχηματισμό σωματιδίων άνθρακα, καπνού
 - Μέθοδοι ελέγχου σύνθεσης και θερμοκρασίας των εκπεμπόμενων ρύπων από τις μηχανές.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΗΣ ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ ΚΑΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΜΟΝΤΕΛΟΠΙΗΣΗ ΣΥΓΧΡΟΝΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΡΑΚΤΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΟ

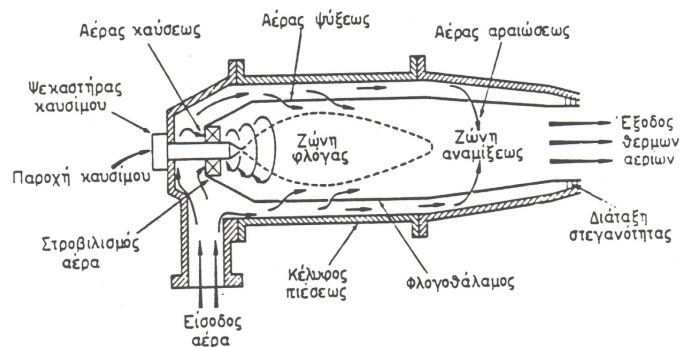
Εμβολοφόρες Μηχανές Εσωτερικής Καύσης (Μ.Ε.Κ.)



Η θεωρία καύσης μέσω της μοντελοποίησης του προβλήματος πρέπει να μπορεί να δώσει απαντήσεις σε ερωτήματα σχετικά με:

- την γεωμετρία του θαλάμου καύσης και την γεωμετρία των τοιχωμάτων
- τις αναγκαίες ιδιότητες των καυσίμων και την πληρότητα καύσης
- τα χαρακτηριστικά του σπινθήρα και την συμπεριφορά έναυσης
- την τάση για κρουστική καύση
- την σύσταση και θερμοκρασία των εκπεμπόμενων καυσαερίων

Αεροστρόβιλοι

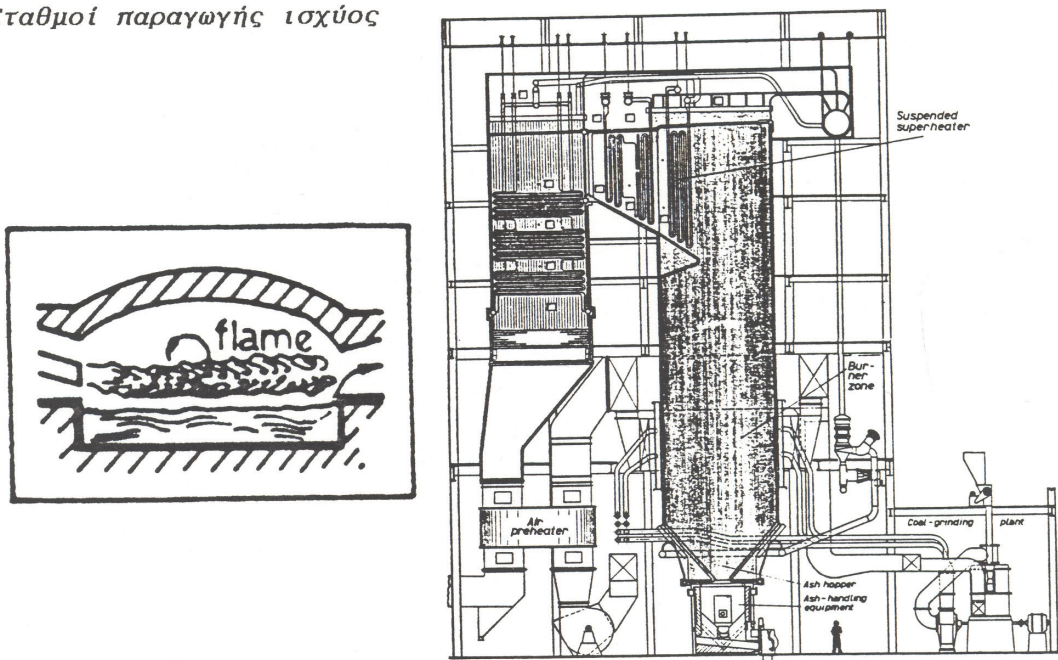


Εδώ μέσω της θεωρίας της καύσης επιζητείται ο υπολογισμός (prediction) διαφόρων χαρακτηριστικών λειτουργίας του θαλάμου καύσης όπως:

- απαιτούμενη κατανομή του ψυκτικού αέρα στα εγκάρσια jet και στον στροβιλιστή για την επίτευξη δεδομένης λειτουργικής συμπεριφοράς και πτώσης πίεσης
- επίδραση του spray του ψεκαστή σταγονιδίων στην λειτουργία του καυστήρα και στην επανένωση
- απόδοση και σταθερότητα της καύσης
- εκπομπή ρύπων
- κατανομή θερμοκρασίας στα τοιχώματα και στο ακροφύσιο του καυστήρα

Σταθμοί παραγωγής ισχύος

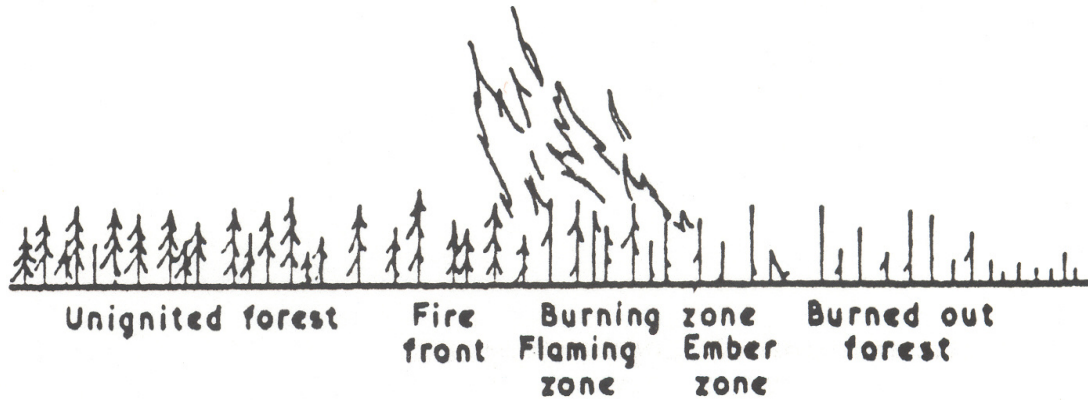
Σταθμοί παραγωγής ισχύος



Η θεωρία καύσης πρέπει να χειριστεί ερωτήματα που αφορούν:

- την έκταση της φλόγας, την κατανομή θερμοκρασιών και την επίπτωση αυτών στην μεταφερόμενη και ακτινοβολούμενη θερμότητα προς τις επιφάνειες συναλλαγής
- την απόδοση και την πληρότητα της καύσης
- την παροχή τέφρας και το πρόβλημα των επικαθήσεων
- τον έλεγχο του θορύβου και της ασταθούς λειτουργίας της εστίας
- την δυνατότητα καλής εναυσιμότητας και λειτουργικής συμπεριφοράς για διάφορα καύσιμα

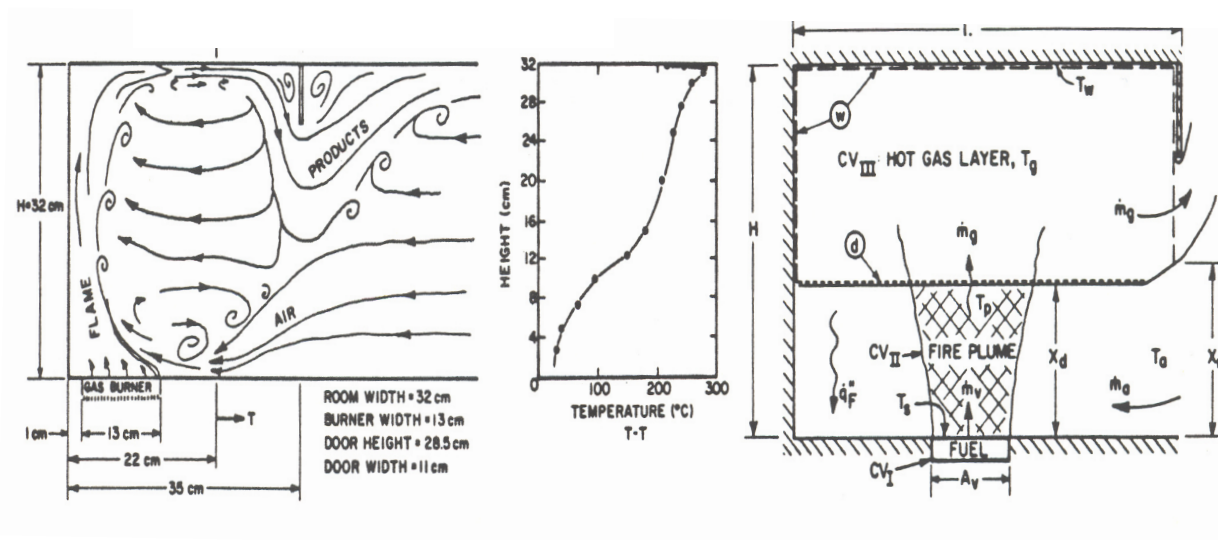
Πυρκαγιές στα δάση



Η θεωρία καύσης μέσω της μοντελοποίησης πρέπει να μπορεί να “προγνώσει” (predict) την επιρροή των:

- ποιότητα και κατανομή καυσίμου
- μετεωρολογικών συνθηκών, γεωγραφίας
- ιπτάμενης καρβουνόσκονης (τέφρας-ember) επί των:
- πιθανότητα έναυσης, πρόληψη
- ρυθμό εξάπλωσης
- κατασκευή αντιπυρικών ζωνών (fire breaks)
- σχεδίου και μεθόδου στην αντιπυρική προσπάθεια

Πυρκαγιές σε κλειστούς χώρους



Εδώ ενδιαφέρει η πρόβλεψη της επιρροής των:

- ποιότητα και κατανομή καυσίμου
- δυνατότητα δημιουργίας σπινθήρα ή υψηλών θερμοκρασιών
- κυκλοφορίας οξειδωτή δηλαδή αέρα μέσω διόδων όπως παράθυρα, πόρτες κ.λ.π.

επί των:

- γέννεση και πρόληψη
- πυρασφαλή κατασκευή
- δυνατότητα ελέγχου και περιορισμού εξάπλωσης
- πρόληψη της ανάφλεξης λάμψης (flashover)

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

Συνθήκη της καύσης

Χρονική εξάρτηση
 Χωρική εξάρτηση
 Κατάσταση ανάμιξης των
 αρχικών αντιδρώντων

 Συνθήκες ροής
 Φάσεις των αντιδρώντων

Ταξινόμηση

Μόνιμη, μη μόνιμη
 Μονό-, Δι-, Τρι-διάστατο
 Προαναμιγμένα (φλόγα πρόσμιξης)
 Μη προαναμιγμένα (φλόγα διάχυσης)
 Μερικώς προαναμιγμένα (τριπλή φλογα)
 Στρωτή, Τυρβώδης
 Μόνο-, Πολύ-φασικό

Τοπολογία των αντιδρώντων

Ρυθμός αντίδρασης

Κατάσταση μετάδοσης θερμότητας

Επίδραση συμπιεστότητας

Ταχύτητα του κύματος καύσης

Ομοιογενή, Ετερογενή

Χημική ισορροπία (equilibrium)

Πεπερασμένος ρυθμός αντίδρασης-

Χημική κινητική

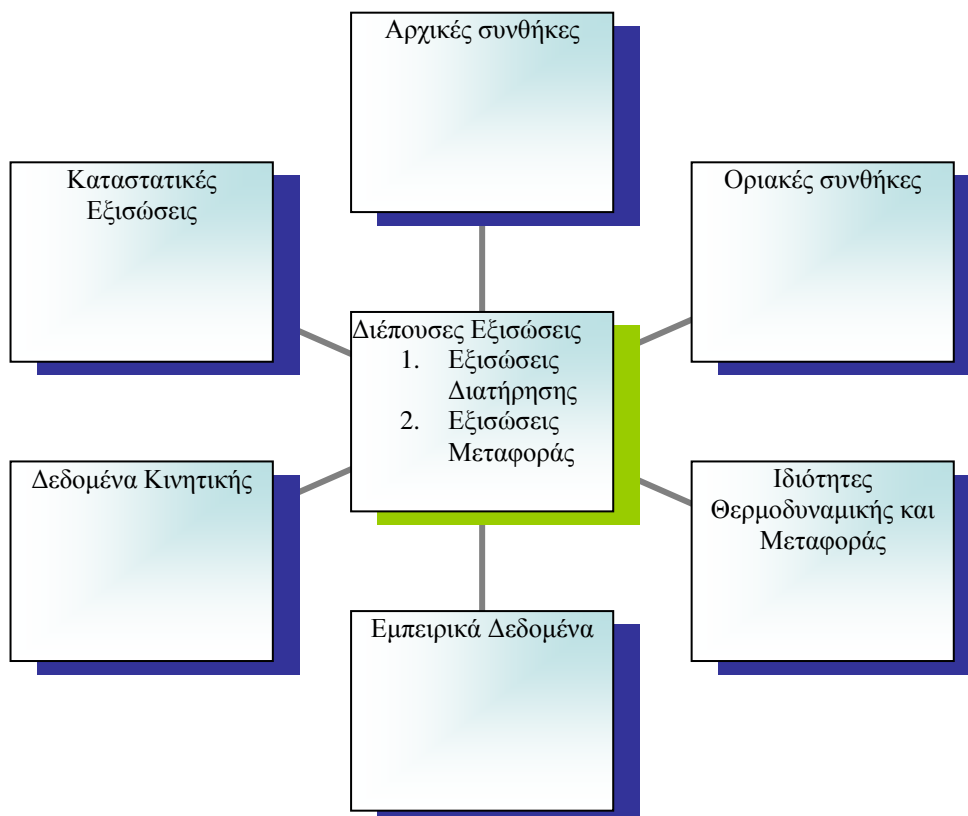
Φυσική-Εξαναγκασμένη

Ασυμπίεστο-Συμπιεστό

Υποηχητική (deflagration)

Υπερηχητική (detonation)

Το παρακάτω σχήμα δείχνει τα απαραίτητα στοιχεία για τη διαμόρφωση ενός θεωρητικού μοντέλου.



Συνιστώσες ενός θεωρητικού μοντέλου

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΠΟΥ ΔΙΕΠΟΥΝ ΤΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΥΣΗΣ

Εξισώσεις Διατήρησης (conservation equations)

- * Μάζας (συνέχειας)
- * Μοριακών (ή ατομικών) συστατικών
- * Ορμής
- * Ενέργειας
- * Γωνιακής ορμής

Εξισώσεις Μεταφοράς (transport equations)

Αυτές οι εξισώσεις συνήθως απαιτούνται για τυρβώδη προβλήματα καύσης και μερικές από αυτές παρατίθενται παρακάτω.

- * Τυρβώδους κινητικής ενέργειας (turbulence kinetic energy)
- * Τυρβώδους σκεδασμού (dissipation rate) της τυρβώδους κινητικής ενέργειας
- * Τυρβωδών τάσεων Reynolds (Reynolds averaged stresses)
- * Συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας (Probability density function-PDF)
- * Ροπών (higher moments) όπως οι τυρβώσεις ροών μάζας u_i , Y_i , Y_i^2

ΜΕΡΙΚΕΣ ΥΠΟΘΕΣΕΙΣ ΠΟΥ ΣΥΧΝΑ (ΑΛΛΑ ΟΧΙ ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΑ) ΓΙΝΟΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΜΟΝΤΕΛΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

- * Το αντιδρών ρευστό είναι συνεχές
- * Απειροστά γρήγορη χημεία
- * Μια απλού βήματος πρόσθιας φοράς αντίδραση
- * Ιδανικό αέριο
- * Οι αριθμοί Lewis, Schmidt και Prandtl είναι ίσοι με 1
- * Ίσες διαχυτότητες μάζας για όλα τα συστατικά
- * Ο νόμος διάχυσης του Fick ισχύει
- * Σταθερές θερμοχωρητικότητες της αερίου φάσεως
- * Οι αντιδρώσες στερεές επιφάνειες είναι ομοιογενείς
- * Ομοιόμορφη ταχύτητα για χαμηλής ταχύτητας καύση
- * Οι επιδράσεις Dufour και Soret είναι αμελητέες
- * Το ολικό ιξώδες (Stokes) είναι αμελητέο
- * Η εκ της καύσης παραγόμενη τύρβη είναι αμελητέα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΚΥΡΙΩΤΕΡΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

1.1 Στοιχεία θερμοδυναμικής και θερμοχημείας της καύσης

Σ' αυτό το κεφάλαιο εισάγουμε και συζητάμε μερικά από τα θεμελιώδη στοιχεία της χημικής θερμοδυναμικής και των εφαρμογών τους στην επίλυση εκείνων των προβλημάτων καύσης στα οποία μόνο οι αρχικές και τελικές θερμοδυναμικές καταστάσεις ενός συστήματος ενδιαφέρουν.

Για την κατ' αρχήν αξιολόγηση μιας χημικής αντίδρασης ή ειδικότερα μιας διεργασίας καύσης, οι πιο ουσιώδεις παράμετροι που χρειάζονται είναι οι θερμοκρασίες και συνθέσεις των προϊόντων στην αρχή και στο τέλος της διεργασίας. Εάν επικρατούν συνθήκες ισορροπίας πριν και μετά την καύση, τότε μας δίνονται από απλές σχέσεις ενεργειακού και μαζικού ισολογισμού.

Εν γένει εάν έχουμε ένα αρχικό μίγμα το οποίο με χημική αντίδραση μετασχηματίζεται σε τελικό μίγμα προϊόντων, μπορούμε να παρατηρήσουμε τα κάτωθι:

1. Η θερμοδυναμική μας επιτρέπει, σε κατάσταση ισορροπίας να υπολογίσουμε τις ιδιότητες (U , P , V κ.λ.π.) κάθε συνιστώσας και τις μέσες ιδιότητες του αρχικού και τελικού μίγματος. Δεν παρέχει πληροφορίες για το ρυθμό μετασχηματισμού ή την κατεύθυνση της χημικής αντίδρασης. Μας βοηθά όμως να εκτιμήσουμε τους περιορισμούς στις μεταβολές των ιδιοτήτων του μίγματος π.χ. στην εσωτερική ενέργεια (θα μπορούσε να λέγεται και θερμοστατική).
2. Η θερμοχημεία μας επιτρέπει να υπολογίσουμε την καθαρή μεταβολή μεταξύ αρχικών και τελικών ιδιοτήτων και ενεργειών σε ολοκληρωμένους μετασχηματισμούς με τελική ισορροπία.
3. Οι νόμοι της χημικής κινητικής μας υπολογίζουν το ρυθμό μετασχηματισμού.
4. Θερμοδυναμικό σύστημα είναι η περιοχή χώρου ή ύλης που απομονώνουμε για θερμοδυναμική μελέτη.
5. - Ένα απομονωμένο σύστημα δεν ανταλλάσσει ούτε ενέργεια ούτε μάζα με το περιβάλλον του.
- Ένα κλειστό σύστημα ανταλλάσσει ενέργεια αλλά όχι μάζα με το περιβάλλον του.
- Ένα ανοικτό σύστημα ανταλλάσσει και ενέργεια και μάζα με το περιβάλλον του.
6. Είναι χρήσιμο να ορίσουμε την έννοια της «θερμοδυναμικής ισορροπίας» θεωρώντας

τα ακόλουθα τρία είδη ισορροπίας:

- Μηχανική ισορροπία έχουμε όταν δεν υπάρχουν ανισόρροπες δυνάμεις στο εσωτερικό ενός συστήματος ή μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος του.
- Θερμική ισορροπία έχουμε όταν όλα τα συστήματα ενός συστήματος είναι στην ίδια θερμοκρασία, που είναι και ίδια με αυτήν του περιβάλλοντος.
- Χημική ισορροπία έχουμε όταν ένα σύστημα δεν έχει την τάση να υποστεί απότομη μεταβολή της χημικής του σύνθεσης, όσο αργή και αν είναι αυτή.

Όταν όλα αυτά τα τρία είδη ισορροπίας ικανοποιούνται τότε το σύστημα λέγεται ότι είναι σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Μόνο δύο ανεξάρτητες θερμοδυναμικές ιδιότητες είναι απαραίτητες για να περιγράψουν τη θερμοδυναμική κατάσταση (συνήθως P και V). Μίγματα ουσιών ικανοποιούν την ανωτέρω περιγραφή όταν δεν γίνεται καμιά χημική αντίδραση. Όταν μελετώνται μίγματα που μπορούν να αντιδράσουν χημικά, τότε δύο ιδιότητες είναι ικανές να περιγράψουν το σύστημα πλήρως μόνο για σταθερές καταστάσεις χημικής ισορροπίας. Π.χ. ένα μίγμα H₂ και O₂ είναι σε ημι-σταθερή κατάσταση διότι η αντίδραση $H_2 + (1/2)O_2 \longrightarrow H_2O$ που οδηγεί σε μια πιο σταθερή κατάσταση προϊόντων είναι πολύ αργή σε ατμοσφαιρική θερμοκρασία. Σε ημι-σταθερές καταστάσεις χημικώς αντιδρώντων συστημάτων περισσότερες των δύο ιδιοτήτων απαιτούνται για την περιγραφή του συστήματος, π.χ. θα πρέπει να δοθούν οι αναλογίες moles H₂, O₂ και H₂O στο ανώτερο μίγμα.

Τη χημική αντίδραση που λέγεται καύση (οξειδωση) δηλαδή την ένωση μίας ουσίας με οξυγόνο θα την μελετήσουμε με τη βοήθεια των νόμων της θερμοδυναμικής.

1. Αρχή διατήρησης μάζας: Με το νόμο αυτό υπολογίζουμε τις μάζες των προϊόντων της καύσεως από γνωστά καύσιμα ή στοιχεία που πρέπει να περιέχει ένα καύσιμο για να παραχθούν γνωστά προϊόντα της καύσης.
2. Αρχή διατήρησης ενέργειας: Με τον πρώτο Θερμοδυναμικό νόμο μπορούμε να υπολογίσουμε την ενεργεία που μεταφέρεται και μετατρέπεται κατά την καύση.
3. Δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος: Με την εφαρμογή του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου θα καθορίσουμε τη φορά κατά την οποία η χημική αντίδραση θα λάβει χώρα και θα προσδιορίσουμε την αναστρεψιμότητα της.
4. Ο νόμος δράσης της μάζας μας επιτρέπει τον υπολογισμό της σύνθεσης των συστατικών σε μια μη πλήρη καύση όταν αυτά ευρίσκονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

1.2 Ισολογισμοί ενέργειας σε διεργασίες με χημικές αντιδράσεις

Όλες οι χημικές αντιδράσεις συνοδεύονται από έκλυση ή αναρρόφηση ενέργειας, που εμφανίζεται συνήθως με τη μορφή της θερμότητας.

Σε συνθήκες ροής, με σταθερή κινητική και δυναμική ενέργεια χωρίς την παραγωγή έργου, η προστιθέμενη θερμότητα (Q) αυξάνει την ενθαλπία του ρεύματος (ΔH). Αν εκλύεται θερμότητα λόγω των χημικών αντιδράσεων, τότε:

$$Q = \Delta H$$

Για ένα σύστημα το οποίο μεταβάλλεται από μια κατάσταση A, με χημική αντίδραση, σε μια κατάσταση B, ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής μας δίνει (Εν απουσία μεταβολής κινητικής και δυναμικής ενέργειας και για σύστημα χωρίς ροή. Επίσης περιορίζουμε τη μελέτη μας σε σύστημα με σταθερή αρχική και τελική θερμοκρασία είναι δυνατόν όλη η εκλυόμενη ενέργεια να φύγει από το σύστημα χωρίς αύξηση της θερμοκρασίας του):

$$dU = \delta Q - \delta W$$

α) Για αντίδραση υπό σταθερή πίεση έχουμε :

$Q_P = \Delta U + P\Delta V$ και για μεταβολή από κατάσταση A στη B έχουμε:

$$Q_P = (U_B - U_A) + P(V_B - V_A) = H_B - H_A = \Delta H_P$$

β) Για αντίδραση υπό σταθερό όγκο: $Q_V = \Delta U_V$

Όταν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα είναι ιδανικά αέρια τα U και H δεν εξαρτώνται από την πίεση και τον όγκο και μπορούμε να μη χρησιμοποιήσουμε τους δείκτες p και v, αλλά μπορούμε να γράψουμε ΔH_T και ΔU_T . Από τον ορισμό της ενθαλπίας έχουμε

$$\Delta H_T = \Delta U_T + \Delta(PV)_T.$$

Αν υποθέσουμε σταθερή πίεση τότε $\Delta H_T = \Delta U_T + \Delta(PV)_T$. Από την καταστατική εξίσωση των αερίων μπορούμε να γράψουμε για την αρχική (A) και τελική (B) κατάσταση:

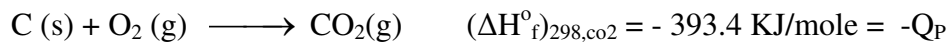
$$P V_A = n_A R_a T \quad P V_B = n_B R_a T \quad \text{και} \quad P(\Delta V)_T = (n_A - n_B) R_a T \quad \text{ή} \quad \Delta H_T = \Delta U_T + (\Delta n) R_a T$$

Για τις περισσότερες αντιδράσεις η ενθαλπία και η ενέργεια κατά την αντίδραση είναι της τάξης των δεκάδων kcal ενώ η μεταβολή των moles κάνει τον όρο ΔnRT της τάξης των 200 cal. Έτσι συχνά η διαφορά μεταξύ ενθαλπίας και ενέργειας αγνοείται και αντί αυτού μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο όρος θερμότητα αντίδρασης. Η ενθαλπία (ΔH) αντίδρασης είναι πιο ακριβής όρος για ισοβαρείς μεταβολές και η ενέργεια (ΔU) αντίδρασης για τις ισόογκες μεταβολές.

α) Ενθαλπία (Ενέργεια – Θερμότητα) σχηματισμού (Heat of Formation)

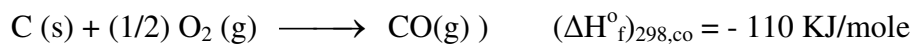
Η κανονική ή πρότυπος ενθαλπία (θερμότητα) σχηματισμού (standard heat of formation) ορίζεται ως αύξηση (ελάττωση) της ενθαλπίας όταν 1 mole ουσίας σχηματίζεται σε σταθερή πίεση από τα στοιχεία του τα οποία είναι σε κατάσταση αναφοράς 298 K και 1 atm. Συμβολίζεται με $\Delta H^\circ_{f, 298}$ (kcal/mole) και ο υποδείκτης υποδηλώνει την κανονική ή

πρότυπο κατάσταση ή κατάσταση αναφοράς και για τα προϊόντα και για τα αντιδρώντα. Με
αλλά λόγια τα προϊόντα πρέπει και αυτά να είναι στη κανονική θερμοκρασία.

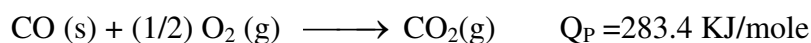


(s=solid-στερεό, g=gas-αέριο, l=liquid-υγρό)

(η ενθαλπία σχηματισμού του CO₂ είναι αρνητικό μέγεθος διότι η αντίδραση είναι εξώθερμη και θερμότητα πρέπει να απαχθεί από το σύστημα για να διατηρηθεί μια ισόθερμη διαδικασία).



Στην αντίδραση όμως



Το Q_p δεν εκφράζει την ενθαλπία σχηματισμού γιατί το αντιδρών CO δεν είναι στοιχείο.

Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών των σχέσεων της θερμοχημείας, το θερμοδυναμικό σύστημα είναι κλειστό και οι εξισώσεις χρησιμοποιούν παραμέτρους με αναφορά στα moles (KJ/mole). Επιπλέον χρησιμοποιείται μια πρότυπη κατάσταση αναφοράς (standard state) και όλες οι ενέργειες υπολογίζονται σε σχέση με την ενέργεια (του συστατικού ή του μίγματος) στην πρότυπη κατάσταση αναφοράς. Για τα αέρια, η κανονική κατάσταση (σε σχέση με την πραγματική κατάσταση του αερίου) είναι αυτή στην ίδια θερμοκρασία που είναι το αέριο και σε πίεση 1 atm (1.013 bar) και στην οποία κατάσταση μπορεί να φθάσει το αέριο υπακούοντας την καταστατική εξίσωση των τελείων αερίων. Για τα υγρά και στερεά η κατάσταση αναφοράς είναι αυτή που βρίσκεται το υλικό αλλά σε πίεση 1 atm. Εν γένει όμως η κατάσταση αναφοράς καθορίζεται στους 298 K. Οι ενέργειες σχηματισμού για διάφορα καύσιμα δίδονται στον Πίνακα 1.1 (Kuo, 1986). Για κάθε συστατικό μπορούμε να ορίσουμε μια απόλυτη ενθαλπία σε θερμοκρασία T_{ref} που είναι το άθροισμα μιας ενθαλπίας σχηματισμού και μιας αισθητής ενθαλπίας, σχήμα 1.1.

$$\bar{h}_i(P, T) = \underbrace{\bar{h}_{f,i}^\circ}_{\text{chemical enthalpy}} + \underbrace{[\bar{h}_i(P, T) - \bar{h}_i(1 \text{ atm}, 298 \text{ K})]}_{\text{sensible enthalpy}} = \int_{298 \text{ K}}^T c_{p,i} dT$$

β) Ενθαλπία (Ενέργεια) Αντίδρασης (Heat of Reaction)

Η ενέργεια που εκλύεται (ή απορροφάται) σε μια χημική αντίδραση μετρημένη σε σχέση με τις πρότυπες καταστάσεις αναφοράς των προϊόντων και των αντιδρώντων ουσιών,

καλείται ενθαλπία (ενέργεια / θερμότητα) αντίδρασης (enthalpy – energy – heat of reaction). Η θερμότητα αντίδρασης ορίζεται (και υπολογίζεται πειραματικά).

Συνήθως σε: (1) ισόογκη και ισόθερμη, (2) ισοβαρή και ισόθερμη χημική αντίδραση. Στην πράξη χρησιμοποιείται και ο όρος θερμογόνος δύναμη για το εκλυόμενο ποσό θερμότητας κατά την ΠΛΗΡΗ καύση μιας ουσίας (καύση είναι μια εξώθερμη χημική αντίδραση).

Ο δείκτης H°_T αφορά την ενθαλπία σε κατάσταση αναφοράς (ο) και για θερμοκρασία $T(K)$. Για 1 mole αερίου ισχύει η εξίσωση:

$$P V = R T \quad (1.1)$$

$$H^{\circ} = U^{\circ} + R T \quad (1.2)$$

$$\text{και φυσικά } H^{\circ}_0 = U^{\circ}_0 \text{ στους } T = 0 \text{ K} \quad (1.3)$$

$$\text{άρα } (H^{\circ}_T - H^{\circ}_0) = (U^{\circ}_T - U^{\circ}_0) + R T \quad (1.4)$$

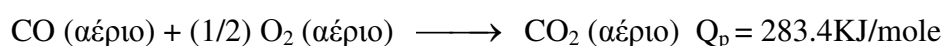
Η διαφορά ΔU για τέλεια αέρια υπολογίζεται μέσω της κινητικής θεωρίας των αερίων.

Είναι γνωστό από τη θερμοδυναμική ότι η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του υλικού που υποβάλλεται στη διεργασία. Έστω λοιπόν ότι ένα μίγμα αντιδρώντων ουσιών ξεκινά από μια κατάσταση (1) και τα προϊόντα της χημικής αντίδρασης φθάνουν σε μια κατάσταση (2) (όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2) μέσω διαδικασίας θέρμανσης των ουσιών μέχρι τη θερμοκρασία T_1 και αντίδρασης με έκλυση θερμότητας λόγω της αντίδρασης (στην τελική θερμοκρασία T_1) $\Delta H_{R,T_1}$. Έτσι έχουμε

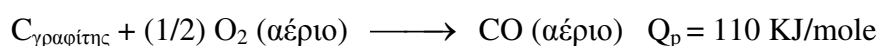
$$\begin{aligned} \Delta H_{R,T_1} &= \sum_P n_j \bar{h}_j(T_p) - \sum_R n_i \bar{h}_i(T_R) \\ &= \sum_P n_j \bar{h}_j(T_o) - \sum_R n_i \bar{h}_i(T_o) \end{aligned} \quad (1.5)$$

όπου n_i και n_j είναι ο αριθμός των moles των αντιδρώντων ουσιών i και των προϊόντων j . Για να υπολογίσουμε την H_{T_1} λοιπόν χρειαζόμαστε τα $\Delta H_{R,T}$, H , όπου T_0 είναι η θερμοκρασία της πρότυπης κατάστασης.

Στην πράξη δεν απαιτείται η γνώση των $\Delta H_{R,T}$ για όλες τις αντιδράσεις. Αντί αυτού μπορούμε να κάνουμε χρήση του νόμου πρόσθεσης των θερμοτήτων των αντιδράσεων (Law of Heat Summation). Για παράδειγμα έστω ότι γνωρίζουμε τις δυο παρακάτω δυο περιπτώσεις :



Αν αφαιρέσουμε τις δυο παραπάνω εξισώσεις έχουμε :



Επομένως γνωρίζοντας τα Q_p λίγων αντιδράσεων μπορούμε να υπολογίσουμε τα αντίστοιχα Q_p πολλών άλλων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της ενέργειας σχηματισμού (Heat of Formation).

Από τα παραπάνω έχουμε $(\Delta H^{\circ}_f)_{298,\text{co}_2} = - 393.4 \text{ KJ/mole}$

Και $(\Delta H^{\circ}_f)_{298,\text{co}} = - 110\text{KJ/mole}$

Τα βασικά (ατομικά) συστατικά έχουν μηδενική ενέργεια σχηματισμού, δηλ. $(\Delta H^{\circ}_f)_{298,\text{o}} = (\Delta H^{\circ}_f)_{298,\text{H}_2} = (\Delta H^{\circ}_f)_{298,\text{c}} = (\Delta H^{\circ}_f)_{298,\text{N}_2} = 0$

Η ενέργεια της αντίδρασης $(\Delta H_{R,T})$ συνδέεται με τις παραπάνω ενέργειες σχηματισμού μέσω της παρακάτω σχέσης :

$$\Delta H_{R,T} = \sum n_j (\Delta H^{\circ}_f)_{T,j} - \sum n_i (\Delta H^{\circ}_f)_{T,i} = Q_P \quad (1.6)$$

Για τα συστατικά που συνήθως συμμετέχουν στην καύση των υδρογονανθράκων, οι τιμές των ΔH°_f δίνονται στον κατάλογο JANAF με θερμοκρασία αναφοράς τους 298K. Για να υπολογίσουμε το $\Delta H_{R,T}$ σε άλλη θερμοκρασία κάνουμε χρήση της εξίσωσης (1.5) και των πινάκων JANAF (ένα μικρό δείγμα δίδεται για το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα στο Παράρτημα 5).

γ) Θερμογόνος Δύναμη (Ενέργεια) Καυσίμου (Heating or Calorific Value)

Η καύση είναι μια εξώθερμη χημική αντίδραση κατά την οποία απελευθερώνεται ενέργεια (θερμότητα). Πολλές φορές στην καύση οι μεταβολές ενέργειας εκφράζονται σε σχέση με τη θερμογόνο ενέργεια του καυσίμου (ΘΕΚ), η οποία έχει στενή σχέση με την ενέργεια αντίδρασης. Θερμογόνος ενέργεια του καυσίμου ορίζεται η θερμική ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την πλήρη καύση του καυσίμου όταν τα προϊόντα της καύσης ψυχθούν και επανέλθουν στην αρχική θερμοκρασία. Είναι φανερό ότι για να ορίσουμε πλήρως τη ΘΕΚ πρέπει να καθορίσουμε τον τρόπο που λαμβάνει χώρα η καύση (και η ψύξη). Στις πρακτικές εφαρμογές μας ενδιαφέρουν δύο περιπτώσεις: οι υπό σταθερό όγκο και υπό σταθερή πίεση θερμότητες (Κεφ.1.2) Q_v και Q_p . Ο υπολογισμός τους γίνεται σε ειδικές συσκευές, τα καλορίμετρα, (ιδέ και εργαστηριακή άσκηση Εργαστηρίου Τεχνικής Θερμοδυναμικής), υπό σταθερό όγκο ($Q_v = U_p - U_R$) ή σταθερή πίεση ($Q_p = H_p - H_R$).

Τα καύσιμα που συνήθως χρησιμοποιούνται περιέχουν H_2 και επομένως τα προϊόντα θα περιέχουν H_2O , που μπορεί να είναι στην αέρια ή στην υγρή κατάσταση ή να βρίσκεται ως μίγμα υγρού–αερίου (ατμών). Όταν το νερό που σχηματίζεται κατά την καύση του H_2 συμπυκνώνεται, τότε εκλύεται ένα ποσό θερμότητας το οποίο θα μετρηθεί στο καλορίμετρο που θα δείξει μια μεγαλύτερη ΘΕΚ από την περίπτωση που το νερό βρίσκεται στην αέρια φάση. Έτσι πρέπει να καθορίσουμε δύο ΘΕΚ, την ανώτερη $Q_{p,\text{gross}}$, $Q_{v,\text{gross}}$ και την κατώτερη $Q_{p,\text{net}}$, $Q_{v,\text{net}}$, που αντιστοιχούν στην πλήρη συμπύκνωση του νερού των προϊόντων της καύσης και στην περίπτωση που το νερό είναι στην αέρια φάση αντίστοιχα. Συνήθως αυτή που χρησιμοποιείται στους τεχνικούς υπολογισμούς είναι η $Q_{p,\text{net}}$. Η $Q_{p,\text{net}}$ είναι περίπου ίση

με τη $\Delta H_{R,T}$. Μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε τη διαφορά μεταξύ ανώτερης και κατώτερης θερμογόνου ενέργειας, αν γνωρίζουμε από πίνακες την ενθαλπία ή εσωτερική ενέργεια που είναι απαραίτητη για τη μετατροπή του νερού σε κεκορεσμένο ατμό για δεδομένη θερμοκρασία. Έτσι έχουμε για αέρια καύσιμα (Φυλλάδιο εργαστηριακής άσκησης Εργαστηρίου Τεχνικής Θερμοδυναμικής):

$$Q_{p,g} - Q_{p,net} = m_w h_{fg} \text{ και}$$

$$Q_{v,g} - Q_{v,net} = m_w u_{fg} = m_w (h_{fg} - P V_{fg})$$

όπου m_w η μάζα του νερού ανά μονάδα μάζας καυσίμου, και h_{fg} η θερμότητα εξάτμισης. Δεδομένου ότι θεωρητικά τα πειράματα στα καλορίμετρα γίνονται στην κατάσταση αναφοράς ($P = 1 \text{ atm}$ και $T = 298.16 \text{ K}$) από πίνακες έχουμε ότι $h_{fg} = 2443.23 \text{ KJ/mole}$ και $u_{fg} = 2443.23 \text{ KJ/mole}$. Για υγρά καύσιμα η $Q_{p,gross}$ ελαττώνεται κατά το ποσό h_{fg} που απαιτείται για την εξάτμιση του καυσίμου $Q_{p,net} (l) = Q_{p,net} (g) - h_{fg}$. Θερμότητες καύσης διαφόρων καυσίμων δίδονται στο Πίνακα 1.4.

1.3 Η αδιαβατική θερμοκρασία της φλόγας

Μέσω της θερμοχημείας μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια, σύνθεση και θερμοκρασία των προϊόντων μιας καύσης. Αν τα προϊόντα της αντίδρασης σε κάποια διεργασία καύσης είναι σε θερμοκρασία T_2 , ενώ οι αντιδρώσες ουσίες ήταν σε θερμοκρασία T_1 και έχουμε στοιχεία για τις ενέργειες σχηματισμού σε θερμοκρασία T_0 , τότε μπορούμε να γράψουμε:

$$\sum_{j=1(reactants)}^N \Delta H_{R} = \sum_i n_i [(H_{T_2}^0 - H_0^0) - (H_{T_0}^0 - H_0^0) + (\Delta H_f^0)_{T_0}]_i - \sum_j n_j [(H_{T_1}^0 - H_0^0) - (H_{T_0}^0 - H_0^0) + (\Delta H_f^0)_{T_0}]_j = -Q_P \quad (1.7)$$

Στην πράξη βέβαια έχουμε :

$$(H_T^0 - H_0^0) - (H_{T_0}^0 - H_0^0) = (H_T^0 - H_{T_0}^0) = \int_{T_0}^T C_P(T) dT$$

Στην παραπάνω άθροιση οι θερμοκρασίες T_1 δεν είναι ίδιες (κατ' ανάγκη) για όλες τις αντιδρώσες ουσίες.

Αν όλη η ενέργεια της αντίδρασης (ΔH_R) δίνεται για την αύξηση της θερμοκρασίας των προϊόντων (όπως συμβαίνει γύρω από τη φλόγα), τότε έχουμε:

$$\sum_i n_i [(H_{T_2}^0 - H_0^0) - (H_{T_0}^0 - H_0^0) + (\Delta H_f^0)_{T_0}]_i = \sum_j n_j [(H_{T_1}^0 - H_0^0) - (H_{T_0}^0 - H_0^0) + (\Delta H_f^0)_{T_0}]_j \quad (1.8)$$

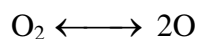
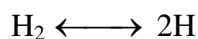
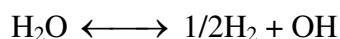
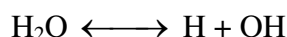
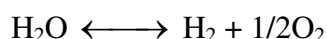
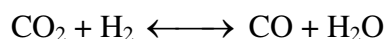
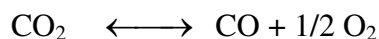
Η θερμοκρασία T_2 αποκαλείται θερμοκρασία της αδιαβατικής φλόγας (adiabatic flame temperature) και αποτελεί το ανώτατο όριο της θερμοκρασίας των καυσαερίων.

Εν γένει τα αντιδρώντα μπορεί να μην είναι στην πρότυπη θερμοκρασία T_0 αλλά στην T_1 που μπορεί να είναι χαμηλότερη ή υψηλότερη από την T_0 . Κατά την καύση μέρος της εκλυόμενης θερμότητας χρησιμοποιείται για τη θέρμανση των προϊόντων σε θερμοκρασία $T_2 (= T_f)$. Το ενεργειακό ισοζύγιο το δίδει η κάτωθι εξίσωση:

$$\begin{aligned} \sum_P n_i \bar{h}_i(T_f) &= \sum_R n_i \bar{h}_i(T_1) \\ \sum_P n_j \left[\bar{h}_{f,j}^o + (\bar{h}_j(T_f) - \bar{h}_j(298K)) \right] &= \sum_R n_i \left[\bar{h}_{f,i}^o + (\bar{h}_i(T_1) - \bar{h}_i(298K)) \right] \quad (1.9) \\ \sum_P n_j (\bar{h}_j(T_f) - \bar{h}_j(298K)) &= \sum_R n_i (\bar{h}_i(T_1) - \bar{h}_i(298K)) - \left[\sum_P n_j \bar{h}_{f,j}^o - \sum_R n_i \bar{h}_{f,i}^o \right] \end{aligned}$$

Αν οι τιμές των $n_{i,j}$ είναι γνωστές, τότε μπορούμε να λύσουμε εύκολα την εξίσωση (1.9) ως προς $T_2 = T_f$. Όταν η μέση θερμοκρασία των προϊόντων καύσης υδρογονανθράκων δεν ξεπερνά τους 1250K, τότε μόνο τα σταθερά συστατικά CO_2 , H_2O , N_2 και O_2 υπάρχουν. Οι τιμές των $n_{i,j}$ για τις ουσίες αυτές είναι γνωστές από τις χημικές εξισώσεις.

Αν όμως η θερμοκρασία υπερβεί τους 1250K, τότε στα προϊόντα περιλαμβάνονται και άλλες ασταθείς ουσίες, αποτέλεσμα της διάσπασης (dissociation) και ιονισμού των παραπάνω συστατικών. Οι πιο συνήθεις επί μέρους εξισώσεις διάσπασης για το σύστημα C-O-H είναι:



Οι αναλογίες των moles (δηλ. τα n_i) αυτών των συστατικών υπολογίζονται με βάση τις αρχές της χημικής ισορροπίας ή της χημικής κινητικής, όπως θα δούμε σε παρακάτω κεφάλαια.

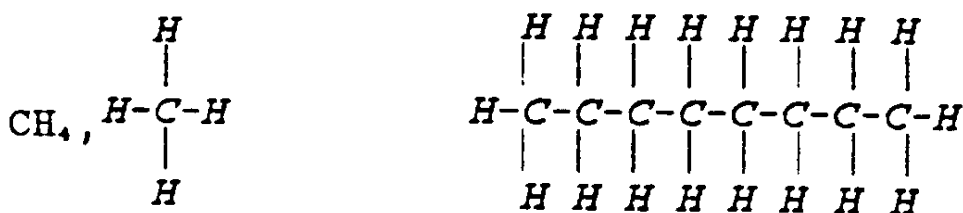
Εν γένει, οι εξισώσεις διάσπασης είναι ενδοθερμικές, με αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας της φλόγας. Οι αδιαβατικές θερμοκρασίες της φλόγας για διάφορα μίγματα δίδονται στο Παράρτημα 8 και στους Πίνακες 1.4 και 5.2.

1.4 Περίληπτική περιγραφή καυσίμων

Μέχρι τώρα χρησιμοποιήσαμε στους υπολογισμούς και στα παραδείγματα καύσιμα που αποτελούνται από ένα ή το πολύ δύο χημικά στοιχεία. Μια τυπική βενζίνη (gasoline), η ένα καύσιμο Diesel μπορεί να αποτελούνται π.χ. από 100 υδρογονάνθρακες και από άλλα 100 έως 200 ίχνη ουσιών.

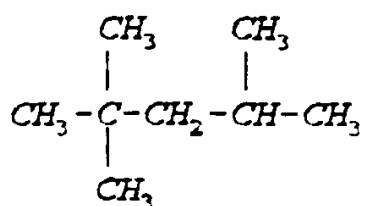
Υπάρχουν τέσσερις σημαντικές πηγές αργού πετρελαίου (crude oil), απ' όπου προέρχονται και τα σημαντικότερα καύσιμα: 1) ορυκτό πετρέλαιο (petroleum), 2) ρευστοποιημένος άνθρακας (liquefied coal), 3) σχιστολιθικό πετρέλαιο (shale oil) και 4) αμμόπισσες (tar sands). Σήμερα χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον η πρώτη πηγή, μια και το ορυκτό πετρέλαιο της φύσης απαιτεί μικρή επεξεργασία πριν την παράδοση του στο διυλιστήριο. Το ορυκτό υλικό των άλλων τριών πηγών απαιτεί επεξεργασία πριν τη διύλιση για απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών (N_2 , S, As, Hg, Ca, Ph, κτλ), και για τον εμπλουτισμό του σε υδρογόνο (υδρογόνωση). Η εξόρυξη των δύο τελευταίων προαναφερθέντων ορυκτών είναι επίσης αρκετά δύσκολη. Ανεξάρτητα από την προέλευση του, το αργό πετρέλαιο περιέχει ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών υδρογονανθράκων και άλλων ουσιών, όπως αέρια, ιξώδη ρευστά ή κηρώδεις ουσίες. Στο διυλιστήριο το αργό πετρέλαιο, μέσω απόσταξης, διαχωρίζεται σε διάφορα κλάσματα τα οποία, κατόπιν χημικής επεξεργασίας, μετατρέπονται σε καύσιμα και άλλα προϊόντα. Η απόσταξη επιτυγχάνεται μέσω επιλεκτικού βρασμού, και τα διάφορα προϊόντα διαχωρίζονται ανάλογα με την πτητικότητα τους. Ας δούμε τώρα τους κυριότερους υδρογονάνθρακες του πετρελαίου.

Οι παραφίνες (paraffin's-alkanes) είναι μόρια όπου τα άτομα C είναι συνδεδεμένα με μονούς δεσμούς. Οι υπόλοιποι δεσμοί είναι με υδρογόνα. Λέγονται και κορεσμένοι υδρογονάνθρακες επειδή δεν έχουν διπλούς ή τριπλούς δεσμούς. Ο αριθμός των ατόμων άνθρακα καθορίζεται με ένα πρόθεμα: 1-meth, 2-eth, 3-prop, 4-but, 5-pent, 6-hex, 7-hept, 8-oct, 9-non, 10-dec, 11-undec, 12-dodec. Οι παραφίνες υδρογονάνθρακες επίσης ονομάζονται γενικώς alkanes και εδώ προσθέτουμε τη συλλαβή -ane π.χ.,meth-ane. Ο γενικός χημικός τύπος είναι C_nH_{2n+2} . Παραδείγματα παραφινών ευθείας αλυσίδας είναι το methane, CH_4 , και το octane C_8H_{18} .



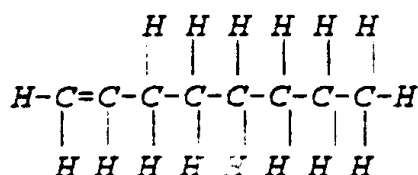
Το ισοοκτάνιο είναι ένα παράδειγμα ενός ισομερούς του οκτανίου, δηλαδή έχει τον ίδιο αριθμό ατόμων με το οκτάνιο αλλά όχι σε ευθεία αλυσίδα. Γι' αυτόν τον λόγο, το

οκτάνιο λέγεται και normal – octane ή n-octane. Η δομή του ισοοκτανίου είναι: isooctane C_8H_{18} ή trimethylpentane.



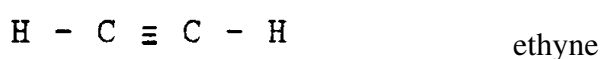
Η ομάδα CH_3 λέγεται methyl ριζικό, meth- γιατί έχει ένα άτομο C και -yl γιατί ανήκει στην οικογένεια των ριζικών alkyl, C_nH_{2n+1} .

Οι ολεφίνες (olefins ή alkenes) είναι μόρια με ένα ή περισσότερους διπλούς δεσμούς άνθρακα. Οι μονολεφίνες έχουν ένα διπλό δεσμό, το γενικό τύπο C_nH_{2n} και τα ονόματά τους τελειώνουν με -ene. Για παράδειγμα το 1-οκτένιο C_8H_{16} είναι

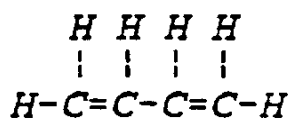


Εδώ, ισομερή επιτυγχάνονται είτε με πρόσθεση ενός ριζικού methyl είτε μετακινώντας τη θέση του διπλού δεσμού, χωρίς μεταβολή του κορμού των ατόμων άνθρακα. Ολεφίνες με παραπάνω από δύο διπλούς δεσμούς είναι ανεπιθύμητα συστατικά των καυσίμων λόγω προβλημάτων στην αποθήκευση. Κατά συνέπεια αποδιυλίζονται εξ αρχής και δε συναντώνται στις βενζίνες ή στα καύσιμα Diesel.

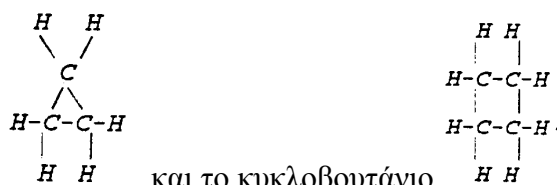
Οι ακετυλένες (acetylenes ή alkynes) έχουν δομές ανοιχτής αλυσίδας με ένα τριπλό δεσμό (π.χ. ethyne), του γενικού τύπου C_nH_{2n-2} και είναι πολύ ενεργές ουσίες :



Οι διόλεφίνες (diolefines) είναι ανοιχτής αλυσίδας πολυακόρεστες συνθέσεις με δύο διπλούς δεσμούς (π.χ. 1,3 butadiene) με το γενικό τύπο C_nH_{2n-2} :

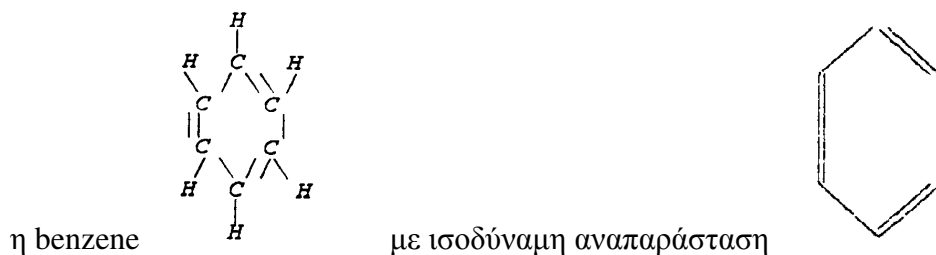


Οι ναφθένες (naphthenes ή cycloalkanes ή cycloparaffines ή cyclanes) έχουν τον ίδιο γενικό τύπο όπως οι ολεφίνες C_nH_{2n} , αλλά δεν έχουν διπλούς δεσμούς. Ονομάζονται κύκλο- λόγω της δακτυλιοειδούς δομής τους και είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες.

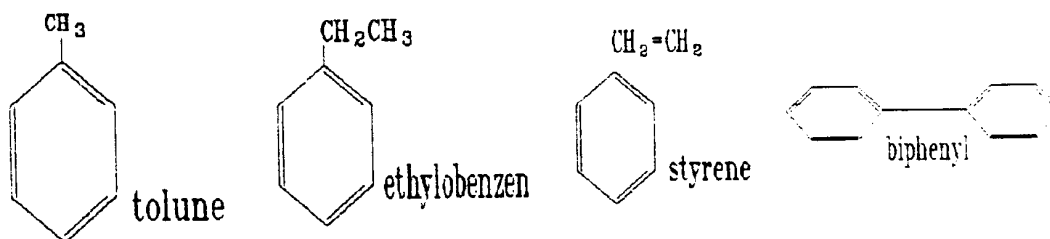


Π.χ. το κυκλοπροπάνιο και το κυκλοβουτάνιο
 Σπανίως συναντώνται δακτύλιοι με περισσότερα των έξι ατόμων C.

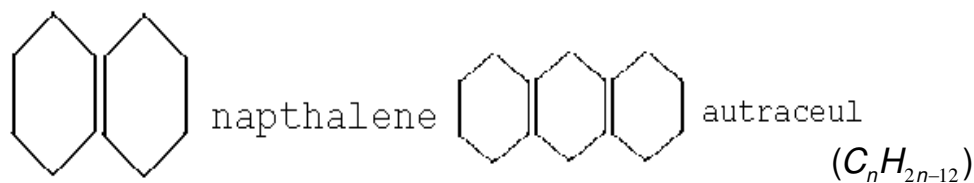
Αρωματικοί (ακόρεστοι) υδρογονάνθρακες (aromatics), γενικού χημικού τύπου C_nH_{2n-6} , είναι εκείνοι που έχουν διπλούς δεσμούς ατόμων C στους δακτυλίους. Ο πιο κοινός αρωματικός υδρογονάνθρακας είναι:



Σε ορισμένους κοινούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες τα άτομα υδρογόνου αντικαθίστανται από ομάδες (CH_3 , CH_2 κτλ.)

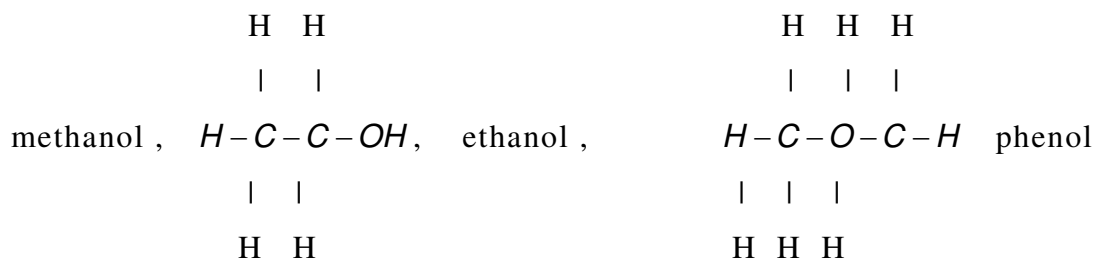
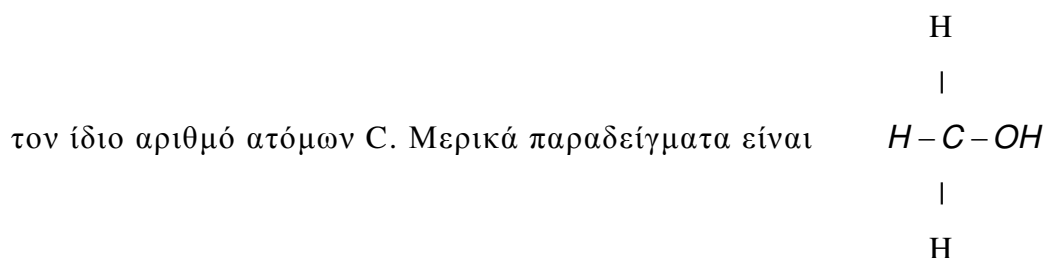


ή από άλλους δακτυλίους. Υπάρχουν και αρωματικοί υδρογονάνθρακες με δύο άτομα C μοιραζόμενα μεταξύ περισσοτέρων του ενός δακτυλίων.



Επειδή υπάρχουν διπλοί δεσμοί, σε κάθε δεύτερο δεσμό, μεταξύ των ατόμων C, τα μόρια των αρωματικών υδρογονανθράκων διασπώνται δύσκολα και γι' αυτό είναι επιθυμητοί στις βενζινομηχανές (gasoline engines), επειδή αυξάνουν τον αριθμό οκτανίων. Είναι ανεπιθύμητοι φυσικά στα καύσιμα Diesel.

Οι αλκοόλες (alcohols) προέρχονται από τους υδρογονάνθρακες αντικαθιστώντας ένα άτομο υδρογόνου με ριζικό υδροξυλίου OH. Ο γενικός τους τύπος είναι R-OH όπου R είναι μια γενική λειτουργική ομάδα, που ενώνεται με το ριζικό OH. Συγκρινόμενες με τους υδρογονάνθρακες (R-H) οι αλκοόλες (R-OH) έχουν χαμηλότερες θερμοότητες καύσης, λόγω της παρουσίας του ατόμου του οξυγόνου. Οι φαινόλες (phenols) προέρχονται από αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου στο δακτύλιο ενός αρωματικού υδρογονάνθρακα, με ριζικό υδροξυλίου OH. Οι αιθέρες (ethers) είναι ισομερή των αλκοολών με



methylether. Οι αλκοόλες, και ιδιαίτερα η μεθανόλη, έχουν αρκετό ενδιαφέρον, διότι είναι καύσιμο υψηλών οκτανίων και μπορούν να παραχθούν από εξαερίωση άνθρακα (gasification).

Όπως προαναφέρθηκε τα κλάσματα της απόσταξης του αργού πετρελαίου μέσω χημικής επεξεργασίας μετατρέπονται σε άλλα ή αναβαθμίζονται. Θα αναφερθούν μερικές χημικές επεξεργασίες.

Η αλκυλίωση (alkylation) χρησιμοποιείται για την αύξηση του αριθμού οκτανίων της βενζίνης (gasoline) μέσω πρόσθεσης ριζικών αλκυλίων, π.χ. πρόσθεση CH₃ στο βασικό μόριο. Για τον ίδιο σκοπό ελαφρές αέριες ολεφίνες

π.χ. αντιδρώντα με isobutane παρουσία καταλύτη. Το ισοοκτάνιο προκύπτει από αντίδραση butene και isobutane και η διαδικασία είναι αρκετά οικονομική, λόγω χαμηλής θερμοκρασίας και πίεσης (275 K και 3 atm). Η καταλυτική διάσπαση (catalytic cracking) διασπά τα μόρια, και συντελεί στη μετατροπή αποσταγμάτων σε νάφθες (naphthas), για χρήση στη βενζίνη. Τα παράγωγα νάφθας εκ της καταλυτικής διάσπασης είναι βενζίνες υψηλών οκτανίων. Η διαδικασία όμως είναι αρκετά ακριβή λόγω υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης (700-800 K και 2-8 atm). Περισσότερα στοιχεία για τα καύσιμα των ΜΕΚ δίδονται στις σημειώσεις των ΜΕΚ. Στο παράρτημα 6 παρατίθενται τα διάφορα καύσιμα συνοπτικά.

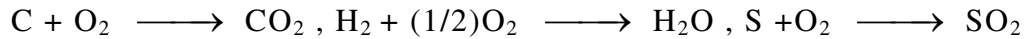
Όταν ομιλούμε για εναλλακτικά καύσιμα μπορεί να αναφερόμαστε και σε υδρογονάνθρακες, προερχόμενους και από πηγές εκτός του ορυκτού πετρελαίου. Εδώ όμως θα θεωρήσουμε ως τέτοια καύσιμα τα διαφορετικά από τους υγρούς υδρογονάνθρακες, π.χ. υδρογόνο, μεθάνιο ή φυσικό αέριο, προπάνιο και αλκοόλες. Εφικτά καύσιμα αλλά με μικρή εμβέλεια για τις σύγχρονες μηχανές καύσης π.χ. τις ΜΕΚ, είναι και η αμμωνία, η ασετυλίνη, η υδραζίνη και τα slurries (κονιορτοποιημένος άνθρακας αναμιγμένος με νερό, αλκοόλ ή υγρό υδρογονάνθρακα). Σύνθετες ουσίες, από Boron π.χ., χρησιμοποιούνται σε στρατιωτικές εφαρμογές, και οι νιτροπαραφίνες χρησιμοποιούνται σε μηχανές αυτοκινήτων ταχύτητας.

Ένα σοβαρό τεχνικό πρόβλημα με τα εναλλακτικά καύσιμα είναι η αποθήκευση και η διανομή. Το υδρογόνο, μεθάνιο, προπάνιο και αλκοόλη είναι κατάλληλα κυρίως για καύσιμα βενζινομηχανών και με εξαίρεση το υδρογόνο, όλα έχουν κάποια εφαρμογή σε μηχανές σήμερα. Το υδρογόνο είναι κυρίως μελλοντικού ενδιαφέροντος, διότι μπορεί να παραχθεί από την ηλιακή ενέργεια, και καιόμενο δεν παράγει διοξείδιο του άνθρακα. Στη Βραζιλία π.χ. χρησιμοποιείται αιθανόλη (ethanol), που παράγεται εύκολα από την παραγωγή ζαχαροκάλαμου αυτής της χώρας. Στις ΗΠΑ όμως μελέτες έδειξαν ότι η παραγωγή αιθανόλης απαιτεί περισσότερη ενέργεια από την ενέργεια της παραγόμενης αιθανόλης. Ένα άλλο καύσιμο ενδιαφέροντος είναι η μεθανόλη, η οποία παράγεται από τον ορυκτό άνθρακα, και έχει υψηλό αριθμό οκτανίων, εξυπηρετώντας την κατασκευή π.χ. βενζινομηχανής υψηλού λόγου συμπίεσης.

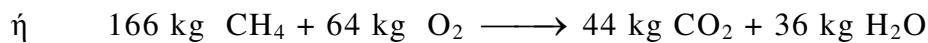
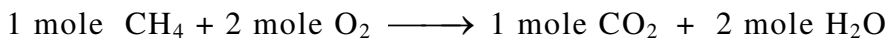
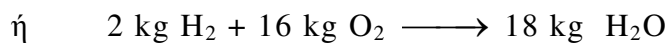
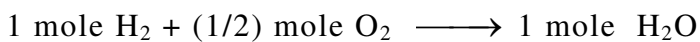
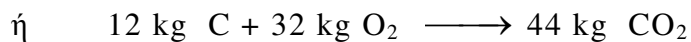
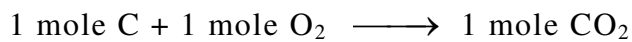
1.5 Στοιχειομετρία και σύνθεση καυσαιρίων

Τέλεια ή πλήρης καύση λέγεται εκείνη κατά την οποία τα προϊόντα είναι τελείως οξειδωμένα.

Οι βασικές αντιδράσεις για πλήρη καύση είναι :



Για τα βασικά στοιχεία των συνηθισμένων καυσίμων δηλαδή έχουμε :



Το οξυγόνο (ή αέρα) που απαιτείται για μια τέλεια καύση λέγεται και θεωρητικό ή στοιχειομετρικό ποσό οξυγόνου (ή αέρα). Π.χ. για ένα mole ενός υδρογονάνθρακα της μορφής $C_aH_\beta S_\gamma$ απαιτούνται $(a+\beta/4+\zeta)$ mole O_2 . Εάν το καύσιμο περιέχει και O_2 δηλαδή είναι της μορφής $C_aH_\beta S_\zeta O_\gamma$ τότε απαιτούνται $(a+\beta/4+\zeta-\gamma/2)$ moles O_2 π.χ. για την προπανόλη C_3H_6O χρειάζονται $(3+8/4-1/2) = 4.5$ moles O_2 . Συνήθως η καύση γίνεται με το O_2 του αέρα και θα θεωρήσουμε ότι ο αέρας περιέχει 20.99 % O_2 ($M = 32$) και 79.01 % N_2 ($M = 28$) ($M_{\alpha\epsilon\rho\alpha} = 28.967$). Επομένως για κάθε mole O_2 χρειαζόμαστε $79.01/20.99=3.76$ mole N_2 . Άρα για κάθε kg O_2 χρειαζόμαστε $0.768/0.232=3.31$ kg(N_2)/kg(O_2). Για ένα καύσιμο της μορφής $C_aH_\beta O_\gamma S_\zeta$ το στοιχειομετρικό ποσό του αέρα είναι $(a+\beta/4+\zeta-\gamma/2) = 4.764$ moles αέρα. Επειδή το μοριακό βάρος του καυσίμου είναι: $M_{\text{καυσίμου}}=[12a+\beta+32(\zeta+\gamma/2)]$

ο στοιχειομετρικός λόγος αέρα/καυσίμου δίδεται ως:

$$A/F = \frac{28.967(a + \frac{\beta}{4} + \zeta - \frac{\gamma}{2})4.746}{12a + \beta + 32(\zeta + \frac{\gamma}{2})} \quad \frac{\text{Kg αερα}}{\text{Kg καυσιμου}}$$

$$A/F = \frac{138(\alpha + \frac{\beta}{4} + \zeta - \frac{\gamma}{2})}{12\alpha + \beta + 32(\zeta + \frac{\gamma}{2})} \quad \frac{\text{Kg αερα}}{\text{Kg καυσιμου}}$$

$$\eta \quad F/A = \frac{12\alpha + \beta + 32(\zeta + \frac{\gamma}{2})}{138(\alpha + \frac{\beta}{4} + \zeta - \frac{\gamma}{2})} \quad \frac{\text{Kg καυσιμου}}{\text{Kg αερα}}$$

Για τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες (παραφίνες) που είναι τα κύρια συστατικά του εξαγόμενου, από τις πηγές, πετρελαίου και που έχουν την μορφή C_aH_{2a+2}

$$A/F = \frac{138(\alpha + \frac{\alpha+1}{2})}{12\alpha + 2\alpha + 2} = 34.5 \frac{3\alpha+1}{7\alpha+1}$$

και για αρκετά μεγάλο α , έχουμε σχεδόν πάντα $A/F=15$.

Όταν τώρα μας δίνεται η περιεκτικότητα του καυσίμου κατά βάρος τότε το απαιτούμενο οξυγόνο είναι:

$$32(\frac{m_c}{12} + \frac{m_H}{4} + \frac{m_s}{32} - \frac{m_o}{32}) \quad \frac{\text{kg O}_2}{\text{kg καυσιμου}}$$

επομένως ο λόγος

$$A/F = (\frac{m_c}{12} + \frac{m_H}{4} + \frac{m_s}{32} - \frac{m_o}{32}) 32 \times 4.31 \quad \frac{\text{kg αερα}}{\text{kg καυσιμου}}$$

Οι αριθμοί $m_c/12$ κλπ εκφράζουν τον αριθμό των moles κάθε στοιχείου ανά kg καυσίμου.

Εάν μας δίδεται η κατά βάρος αναλογία m_c , m_H , m_s , m_o τότε η ανά mole περιεκτικότητα είναι $n_c = m_c/12$, $n_H = m_H/2$, $n_s = m_s/32$ επίσης

$$m_c = \frac{12\alpha}{M_{\text{καυσιμου}}}, \quad m_H = \frac{\beta}{M_{\kappa}}, \quad m_s = \frac{32\zeta}{M_{\kappa}}, \quad m_o = \frac{16\gamma}{M_{\kappa}}$$

π.χ. για την προπανόλη C_3H_8O έχουμε $m_c=12 \times 3/60$, $m_H=8/60$, $m_o=16/60$. Εν γένει η σύνθεση των σύγχρονων καυσίμων κινητήρων μπορεί να παρασταθεί από τον τύπο $C_{\alpha}H_{\beta}O_{\gamma}N_{\delta}$ (χωρίς θείο λόγω καθαρότερης παραγωγής). Η παρακάτω περιγραφή και παράσταση των διαφόρων περιπτώσεων καύσης σε κινητήρες είναι ευθυγραμμισμένη με σύγχρονες μεθόδους κατάλληλες για χρήση Η/Υ όπως και γίνεται στη σημερινή πρακτική εφαρμογή.

Το ποσό του νερού σε θερμοκρασία T_a που περιέχεται στον αέρα καθορίζεται με την ειδική υγρασία, ω , και την σχετική υγρασία, Y , που ορίζονται ως

$$\omega = \frac{m_{H_2O}}{m_{air}} \quad Y = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}(T_a)} \quad 0 < Y < 1$$

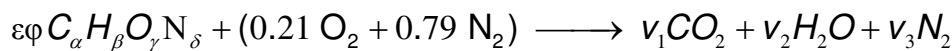
Τα moles του νερού είναι $n_{H_2O}=1.61\omega$. Επίσης ο σχετικός λόγος καυσίμου(-αέρα), ϕ , είναι

$$\phi = \frac{(A/F)_s}{(A/F)_{mixture}} = \frac{(F/A)_{mixture}}{(F/A)_s}$$

Για πλούσιο μίγμα έχουμε $1 < \phi < \infty$, για στοιχειομετρικό έχουμε $\phi = 1$ και για φτωχό έχουμε $0 < \phi < 1$.

Επίσης χρησιμοποιούνται οι εκφράσεις, %στοιχειομετρικός αέρας= $100\%/\phi$, %περισεύα= $\{(1-\phi)/\phi\}100\%$. Ο σχετικός λόγος (καυσίμου-)αέρα είναι $\lambda=1/\phi$. Ο μοριακός στοιχειομετρικός λόγος, S, ενός καθαρού καυσίμου, C_xH_y , είναι $S=(x+y/4)/(\chi_{O_2})$ όπου χ_{O_2} είναι το κλάσμα moles του O_2 στον αέρα.

Η γενική χημική εξίσωση για πλήρη καύση ενός καυσίμου μπορεί να γραφεί ως ακολούθως:



λύνεται δε ως προς ε , το ογκομετρικό (μοριακό-molar) λόγο F/A και τους στοιχειομετρικούς συντελεστές v_i . Η διατήρηση των ατόμων μας δίδει:

$$C: \varepsilon\alpha = v_1, H: \varepsilon\beta = 2v_2, O: \varepsilon\gamma + 2(0.21\varepsilon) = 2v_1 + v_2 \text{ και } N: \varepsilon\delta + 2(0.79\varepsilon) = 2v_3.$$

Η λύση αυτών των εξισώσεων μας δίδει:

$$v_1 = \frac{0.210\alpha}{(\alpha + 0.25\beta - 0.5\gamma)}, \quad v_2 = \frac{0.105\gamma}{(\alpha + 0.25\beta - 0.5\gamma)}$$

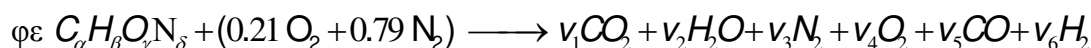
$$v_3 = \frac{0.790 + 0.105\delta}{(\alpha + 0.25\beta - 0.5\gamma)}, \quad \varepsilon = \frac{0.210}{(\alpha + 0.25\beta - 0.5\gamma)}$$

Ο λόγος F/A κατά βάρος είναι:

$$F_s = \frac{\varepsilon(12.01\alpha + 1.008\beta + 16.00\gamma + 14.01\delta)}{28.85}$$

Υπενθυμίζουμε ότι ο σχετικός λόγος F/A ή λόγος ισοδυναμίας (equivalence ratio) είναι $\phi = F/F_s$. Εκτός της ανωτέρω περίπτωσης στην καύση αντιμετωπίζουμε και περιπτώσεις όπου έχουμε $\phi < 1$ δηλ. φτωχό μίγμα ή $\phi > 1$ πλούσιο μίγμα.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες ($< 1500 \text{ K}$ και 1 atm ή $< 2000 \text{ K}$ και 50 atm) και για λόγο ατόμων C/O < 1 η χημική εξίσωση συνήθως γράφεται



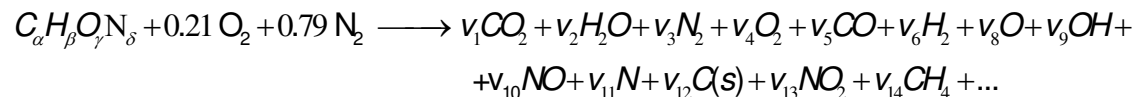
Για αντιδρώντα με $C/O > 1$ θα πρέπει να συμπληρώσουμε στην εξίσωση στερεό άνθρακα C(solid) και πιθανόν και άλλα προϊόντα στο τελικό μίγμα. Κατάλληλες προσεγγίσεις για φτωχό ή πλούσιο μίγμα είναι:

$$\phi < 1 \longrightarrow v_5 = v_6 = 0 \text{ και } \phi > 1 \longrightarrow v_4 = 0.$$

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια για φτωχό ή στοιχειομετρικό μίγμα αντιδρώντων η ισορροπία ατόμων μας δίδει επαρκείς εξισώσεις για τον υπολογισμό της σύνθεσης των προϊόντων. Για την περίπτωση πλούσιου μίγματος, η συνήθως χρησιμοποιούμενη επιπλέον εξίσωση χημικής ισορροπίας μας δίδει:

$CO_2 + H_2 \longleftrightarrow CO + H_2O$ (water-gas reaction) με $k_p(T) = v_2v_5/v_1v_6$ όπου την σταθερά ισορροπίας $k_p(T)$ την παίρνουμε από πίνακες ή από συναρτήσεις του τύπου $\log k_p = A \ln(T) + B + C \dots$ (δες Παράρτημα 3).

Περισσότερα για την σταθερά ισορροπίας θα δούμε στο κεφ. 1.7. Εν γένει όμως για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1000-1200 K υπάρχει και μια σειρά από προϊόντα διασπάσεων (dissociation) και η γενική χημική εξίσωση μπορεί να γραφεί:



Εδώ η σύνθεση του μίγματος μπορεί να υπολογιστεί δεδομένων δύο θερμοδυναμικών ιδιοτήτων στην κατάσταση ισορροπίας. Αυτό γίνεται με τη βοήθεια κωδίκων και H/Y, π.χ. STANJAN, Ferguson (1986), π.χ. σχήμα 1.3.

Σε περιπτώσεις που $\phi < 3$ μπορούμε όμως να υποθέσουμε ότι το i φθάνει μόνο μέχρι το 10. Έχουμε λοιπόν τις εξισώσεις:

$$C: \varepsilon\Phi\alpha = (x_1 + x_5)N$$

$$H: \varepsilon\Phi\beta = (x_2 + 2x_6 + x_7 + x_9)N$$

$$O: \varepsilon\Phi\gamma + 0.42 = (2x_1 + x_2 + 2x_4 + x_5 + x_8 + x_9 + x_{10})N$$

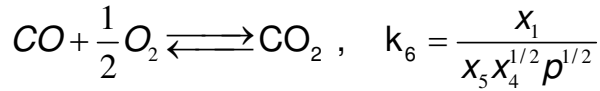
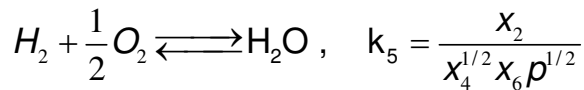
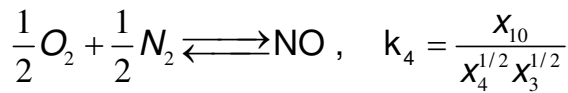
$$N: \varepsilon\Phi\delta + 1.58 = (2x_3 + x_{10})N$$

όπου $N = \sum v_i$ και ισχύει $\sum x_i - 1 = 0$. Εισάγουμε τις ακόλουθες σταθερές ισορροπίας που θα μας δώσουν 11 εξισώσεις για τους 10 αγνώστους x_i και τον αριθμό των moles N .

$$\frac{1}{2} H_2 \longleftrightarrow H, \quad k_1 = \frac{x_7 p^{1/2}}{x_6^{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} O_2 \longleftrightarrow O, \quad k_1 = \frac{x_8 p^{1/2}}{x_4^{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longleftrightarrow OH, \quad k_3 = \frac{x_9}{x_4^{1/2} x_6^{1/2}}$$



Οι μονάδες πίεσης στις παραπάνω εξισώσεις είναι atm. Οι k_i μπορούν να ευρεθούν είτε από πίνακες είτε από λογαριθμικές συναρτήσεις (Παράρτημα 3) και το προκύπτον σύστημα εξισώσεων μπορεί να λυθεί με τη μέθοδο Newton-Raphson.

1.6 Υγρά και μίγματα αερίου-ατμού-υγρού

Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών διαδικασιών της έγχυσης καυσίμου ή νερού, της ανάμιξης καυσίμου-αέρα π.χ. σε εξαεριωτές ή η συμπύκνωση του νερού είναι εν γένει πολύπλοκος. Μπορούμε όμως να κάνουμε μερικές απλοποιήσεις που είναι και αρκετά ακριβείς. Π.χ. τα συμπιεσμένα και κορεσμένα υγρά είναι ασυμπίεστα ρευστά: οι κορεσμένοι και υπέρθερμοι ατμοί είναι ιδανικά αέρια. Για συμπιεσμένα ρευστά συνεπώς έχουμε $u = u_f(T)$ και $s = s_f(T)$ όπου u_f, s_f αναφέρονται στο κορεσμένο υγρό σε θερμοκρασία T . Επίσης η ενθαλπία μιας ασυμπίεστης ουσίας εξαρτάται μόνο από τη πίεση και μπορούμε να γράψουμε:

$$h = h_f^0(T) - (P - P_{atm})U$$

όπου h_f είναι η ενθαλπία στην ατμοσφαιρική πίεση, $U = U^0(T_1)$ ο ειδικός όγκος του συμπιεσμένου υγρού σε ατμοσφαιρική πίεση και T_1 είναι η αρχική θερμοκρασία της διαδικασίας που αναλύουμε. Μπορούμε να εισάγουμε την ενθαλπία εξάτμισης στην πίεση κορεσμού και να γράψουμε:

$$h = h_g - h_{fg} + (P - P_{atm})U$$

όπου $h_{fg} = h_{fg}(T_1)$. Επειδή είναι $|P - P_{atm}|U \ll |h_{fg}|$ και $|P_u| \ll |h|$ μπορούμε να γράψουμε αρκετές φορές $h = h_g - h_{fg}$ και $u = h$.

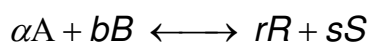
Ο Πίνακας 1.2 δίδει τις διάφορες θερμότητες και ειδικούς όγκους για το οκτάνιο και για διαφορετικές θερμοκρασίες. Η εξίσωση του Clausius-Clapeyron μας δίνει την πίεση ατμών για περιπτώσεις

$$\frac{dP_{sat}}{P_{sat}} = \frac{h_{fg}}{R} \frac{dT}{T_{sat}^2}$$

1.7 Χημική ισορροπία, ο νόμος δράσης των μαζών (law of mass action) και οι σταθερές ισορροπίας (equilibrium constants).

Ο νόμος δράσης των μαζών λέγει ότι ο ρυθμός που συμβαίνει μια χημική αντίδραση (ω) είναι ανάλογος του γινομένου των συγκεντρώσεων, C, των αντιδρώντων και η σταθερά αναλογίας λέγεται ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης (k, specific reaction rate constant).

Έστω η αντίδραση



Για την πρόσθιας φοράς αντίδραση: $\omega_f = k_f C_A^\alpha C_B^b$ { ω_R σε $\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$ ή $\text{moles}/\text{m}^3\text{s}$ }

Για την αντίστροφη αντίδραση: $\omega_b = k_b C_R^r C_S^s$

Σε κατάσταση ισορροπίας, $\omega_f = \omega_b$ και συνεπώς $k_f C_A^\alpha C_B^b = k_b C_R^r C_S^s$.

Ο λόγος

$$k_c = \frac{k_f}{k_b} = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^\alpha C_B^b}$$

λέγεται σταθερά ισορροπίας (equilibrium constant). Η σταθερά k_f μπορεί να γραφεί παραγοντικά

$$k_c = \prod_{i=1}^N (C_i)^{(r+s-a-b)}$$

Ανάλογα με τον ορισμό της ενθαλπίας (ή ενέργειας) αντίδρασης μπορούμε να ορίσουμε και μια ελεύθερη ενέργεια αντίδρασης ως εξής (Kuo, 1986):

$$\Delta F_{R,298}^0 = \sum_P (n_i \Delta f_{f,298}^0)_P - \sum_R (n_j \Delta f_{f,298}^0)_R$$

όπου $\Delta f_{f,298}^0$ είναι η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού (αναφοράς). Μπορεί επίσης να αποδειχθεί για την παραπάνω χημική αντίδραση ότι

$$\Delta F_R^0 = -RT \ln \left[\frac{p_R^r p_S^s}{p_A^a p_B^b} \right]$$

όπου p_A, p_B, p_R, p_S είναι οι μερικές πιέσεις των συστατικών A, B, R, S. Η ποσότητα δε

$$k_p = \frac{p_R^r p_S^s}{p_A^a p_B^b}$$

προέρχεται από τη σχετική της αύξησης της εντροπίας λόγω μεταβολής των πιέσεων των συστατικών (λόγω ανακατάταξης). Η k_p καλείται σταθερά ισορροπίας υπό σταθερή πίεση και είναι ανεξάρτητη της ολικής πίεσης του μίγματος. Είναι συνάρτηση όμως της θερμοκρασίας του. Όπως γνωρίζουμε (Παράρτημα 2) η μερική πίεση του συστατικού i εκφράζεται ως

$p_i = x_i P$ όπου x_i είναι το κλάσμα moles και P η ολική πίεση. Αντικαθιστώντας στην σχέση του k_p έχουμε

$$k_p = \left[\frac{n_R^r n_S^s}{n_A^a n_B^b} \right] \left[\frac{P}{\sum n_i} \right]^{(r+s-a-b)} = k_n \left[\frac{P}{\sum n_i} \right]^{(r+s-a-b)}$$

Όταν $r+s-a-b = 0$, η σταθερά k_p είναι και αυτή ανεξάρτητη της ολικής πίεσης του μίγματος.

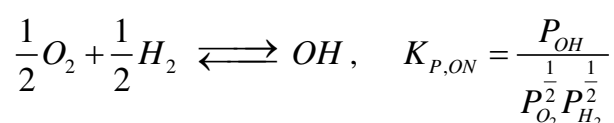
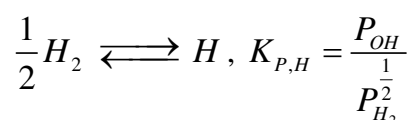
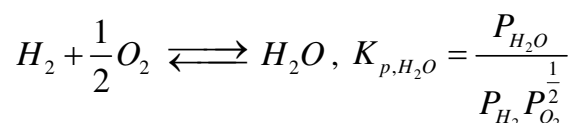
Επειδή $P / \sum n_i = RT / V$ η ανωτέρω έκφραση μπορεί να γραφεί και ως:

$$k_p = \left[\frac{n_R^r n_S^s}{n_A^a n_B^b} \right] \left[\frac{RT}{V} \right]^{(r+s-a-b)}$$

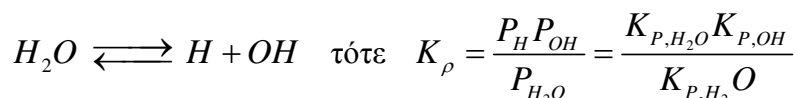
ή χρησιμοποιώντας την έκφραση της συγκέντρωσης C :

$$K_p = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b} (RT)^{r+s-a-b} = K_C (RT)^{r+s-a-b}$$

Αν γνωρίζουμε το ΔF_R (KJ/mole) μιας χημικής αντίδρασης με συνθήκες ισορροπίας στην αρχή και το τέλος τότε μπορεί να υπολογίσουμε και τις σταθερές k_p , k_n , k_c . Στην πράξη δίνονται σε ειδικούς πίνακες (π.χ. JANAF ή Παράρτημα 3) οι τιμές του k_p μερικών βασικών χημικών εξισώσεων. Οι τιμές του k_p υπολογίζονται από τις τιμές αυτές για μια σειρά άλλων χημικών αντιδράσεων που μπορούν να προέλθουν από συνδυασμό των βασικών αντιδράσεων. Για παράδειγμα έστω οι αντιδράσεις παρακάτω που αφορούν σχηματισμό βασικών ουσιών:



Τώρα αν θέλουμε να υπολογίσουμε την σταθερά K_p της αντίδρασης που περιέχει και τις τρεις ανωτέρω ουσίες:



1.8 Κλάσματα μάζας των αντιδρώντων (μη προαναμιγμένα αντιδρώντα)

Σε πολλά προβλήματα καύσης είναι σύνηθες να έχουμε την ανάμιξη μόνο δύο ρευμάτων, του καυσίμου και του οξειδωτικού (Turns, 1996, Kuo, 1986). Για να απλουστεύσουμε την επίλυση των εξισώσεων που διέπουν αυτά τα ρευστοθερμικά προβλήματα με χημικές αντιδράσεις (ιδιαίτερα προβλήματα καύσης με μη-προαναμιγμένα αντιδρώντα) εισάγουμε την έννοια του διατηρούμενου βαθμωτού μεγεθους (η ποσότητας), δηλαδή μιας ποσότητας που διατηρείται σε όλο το πεδίο και η μερική διαφορική εξίσωση μεταφοράς της δεν έχει όρους πηγής η απαγωγής. Π.χ. τα κλάσματα μάζας των ατομικών στοιχείων είναι διατηρούμενες βαθμωτές ποσότητες. Μιά δημοφιλή διατηρούμενη βαθμωτή ποσότητα (conserved scalar property) είναι το κλάσμα μίγματος που γενικά ορίζεται ως: $f = (\text{μάζα ρεύματος καυσίμου}) / (\text{συνολική μάζα μίγματος})$. Έχουμε δε

$$f \equiv \frac{\varphi}{(A/F)_{st} + \varphi} \quad \text{και} \quad f_{st} \equiv \frac{1}{(A/F)_{st} + 1}$$

Αποδεικνύεται (Kuo, 1986) ότι οι ακόλουθες ποσότητες είναι διατηρούμενες ποσότητες.

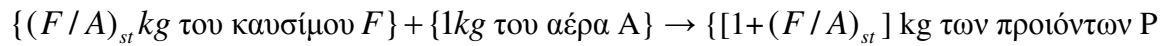
$$Y_{\text{inert}} \quad (Y \text{ συμβολίζει το κλάσμα μάζας ιδε Παρ.1})$$

$$Y_F - (F/A)_{st} Y_A \quad (\text{σύνθετα κλάσματα μάζας})$$

$$Y_F + \frac{(F/A)_{st}}{1 + (F/A)_{st}} Y_{\text{PRODUCT}} \quad (\text{σύνθετα κλάσματα μάζας})$$

$$\left(\frac{F}{A}\right)_{st} Y_A + \frac{(F/A)_{st}}{1 + (F/A)_{st}} Y_{\text{PRODUCT}} \quad (\text{σύνθετα κλάσματα μάζας})$$

Το κλάσμα μίγματος είναι μια παράμετρος που χρησιμοποιείται εκτενώς όταν χειριζόμαστε προβλήματα φλογών διάχυσης. Συναρτήσει των μαζών μια συνολική αντίδραση μπορεί να γραφεί ως



Πρέπει να σημειωθεί ότι κάθε γραμμικός συνδυασμός διατηρουμένων ποσοτήτων είναι επίσης μια διατηρούμενη ποσότητα (Κυο, 1986). Για ρεύματα καθαρά, καυσίμου και αέρα έχουμε για την στοιχειομετρική τιμή του f

$$f_{st} = \frac{(F/A)_{st} Y_A}{1 + (F/A)_{st} Y_A}$$

και εάν $f > f_{st}$ $f = \frac{-(F/O)_{st} Y_{O,M} + (F/O)_{st} Y_{O,A}}{1 + (F/O)_{st} Y_{O,A}}$

εάν $f < f_{st}$ $f = \frac{Y_{F,M} + (F/O)_{st} Y_{O,A}}{1 + (F/O)_{st} Y_{O,A}}$

Πίνακας 1.1 Προτυπες θερμότητες σχηματισμού για διάφορες ουσίες στους 298.15 Κ Kuo(1986)

Substance	$\Delta \mathcal{H}_f^\circ$ (kcal/mole)	Substance	$\Delta \mathcal{H}_f^\circ$ (kcal/mole)
B _{1(c)}	0.00	F _{2(g)}	0.00
B _{1(g)}	132.8	F _{2O_{2(g)}}	5.86
B _{2(g)}	195.0	HF _(g)	-65.4
B ₂ H _{6(g)} diborane	9.8	H _{1(g)}	52.100
B ₅ H _{9(l)} pentaborane	10.24	H _{2(g)}	0.00
BO _(g)	-5.3	OH _(g)	9.432
B ₂ O _{3(c)}	-302.0	H ₂ O _(g)	-57.798
BF _{3(g)}	-271.42	H ₂ O _(l)	-68.32
Br _(g)	26.74	H ₂ O _{2(g)}	-31.83
Br _{2(g)}	7.34	H ₂ O _{2(l)}	-44.84
HBr _(g)	-8.71	I _(g)	25.633
C _(g)	170.89	I _{2(g)}	14.924
C _(c,diamond)	0.45	I _{2(c)}	0.000
C _(c,graphite)	0.00	HI _(g)	6.30
CO _(g)	-26.42	Li _(g)	38.41
CO _{2(g)}	-94.054	Li _(c)	0
CH _{4(g)}	-17.895	Li ₂ O _(c)	-143.1
C ₂ H _{6(g)}	-20.236	Li ₂ O _{2(c)}	-151.7
C ₃ H _{8(g)}	-24.82	LiH _(g)	30.7
C ₄ H _{10(g)} <i>n</i> -butane	-29.812	LiH _(c)	-21.61
C ₄ H _{10(g)} isobutane	-31.452	LiOH _(c)	-116.45
C ₅ H _{12(g)} <i>n</i> -pentane	-35.0	LiOH · H ₂ O _(c)	-188.77
C ₆ H _{6(g)} benzene	19.82	LiF	-146.3
C ₇ H _{8(g)} toluene	11.950	N _(g)	113.0
C ₈ H _{10(g)} ethylbenzene	7.120	NH _{3(g)}	-10.97
C ₈ H _{10(g)} <i>o</i> -xylene	4.540	N _{2(g)}	0.00
C ₈ H _{10(g)} <i>m</i> -xylene	4.120	NO _(g)	21.58
C ₈ H _{10(g)} <i>p</i> -xylene	4.290	NO _{2(g)}	7.91
C ₆ H ₅ NH _{2(l)} aniline	-4.451	NO _{3(g)}	17.0
CH ₂ O _(g) formaldehyde	-27.7	N ₂ O _(g)	19.61
CH ₃ OH _(g)	-48.08	N ₂ O _{3(g)}	19.80
CH ₃ OH _(l)	-57.02	N ₂ O _{4(g)}	2.17
CF _{4(g)}	-223.04	N ₂ O _{5(g)}	2.7
CN _{4(c)} cyanogen azide	92.6	N ₂ O _{5(c)}	-10.0
HCN _(g)	32.3	N ₂ H _{4(l)}	12.10
C(NO ₂) _{4(l)}	8.8	N ₂ H _{4 · H₂O_(l)}	-57.95
CH ₅ N _(g) methylamine	-6.7	Na _(g)	25.755
CH ₂ N _{2(c)} cyanamide	9.2	Na _(c)	0
CH _{3(g)}	34.82	Na _{2(g)}	32.87
CH ₅ N _{3(c)} guanidine	-17.0	NaO _{2(c)}	-61.9
CH ₃ ON _(c) formamide	-61.6	Na ₂ O _(c)	-99.90
CH ₃ O ₂ N _(l) nitromethane	-21.28	Na ₂ O _{2(c)}	-122.66
CH ₄ ON _{2(c)} urea	-79.634	NaH _(g)	29.88
CH ₅ O ₄ N _{3(c)} urea nitrate	-114.8	NaH _(c)	-13.7
CH ₂ O ₂ N _{4(c)}	22.14	NaOH _(c,II)	-101.99

Πίνακας 1.1 (συνέχεια)

Substance	$\Delta \mathcal{H}_f^\circ$ (kcal/mole)	Substance	$\Delta \mathcal{H}_f^\circ$ (kcal/mole)
$\text{CH}_6\text{O}_3\text{N}_{4(c)}$ guanidine nitrate	91.4	$\text{NaF}_{(c)}$	-136.0
$\text{C}_2\text{H}_{2(g)}$	54.19	$\text{HNO}_{3(l)}$	-41.40
$\text{C}_2\text{H}_{4(g)}$	12.54	$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-112.96
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ketene	-14.6	$\text{NH}_2\text{OH}_{(c)}$	-25.5
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{(g)}$ ethylene oxide	-12.58	$\text{NH}_4\text{NO}_{3(c)}$	-87.27
$\text{C}_2\text{N}_{2(g)}$	73.87	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_{3(c)}$	-86.3
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_{(g)}$ acetonitrile	21.0	$\text{NF}_{3(g)}$	-31.43
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_{(g)}$ methyl isocyanide	35.9	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(c)}$	-75.18
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_{(l)}$ nitroethane	-30.0	$\text{NH}_4\text{ClO}_{4(c)}$	-70.69
$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_{(g)}$ ethylamine	-11.6	$\text{O}_{(g)}$	59.559
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_{(g)}$ ethyl nitrite	-24.8	$\text{O}_{2(g)}$	0.00
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_{(l)}$ ethyl nitrate	-44.3	$\text{O}_{3(g)}$	34.2
		$\text{P}_{(g)}$	79.8
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_{2(l)}$ glycol dinitrate	58	$\text{P}_{(c\text{III,white})}$	0.00
$\text{Cl}_{(g)}$	28.922	$\text{PH}_{3(g)}$	5.51
$\text{Cl}_{2(g)}$	0	$\text{S}_{(g)}$	66.68
$\text{HCl}_{(g)}$	-22.063	$\text{SO}_{2(g)}$	-70.947
$\text{Cl}_2\text{O}_{7(g)}$	63.4	$\text{SO}_{3(g)}$	-94.59
$\text{ClI}_{(g)}$	4.184	$\text{H}_2\text{S}_{(g)}$	-4.88
$\text{F}_{(g)}$	18.86		

Πίνακας 1.2 Θερμοδυναμικά δεδομένα διαφόρων υγρών καυσίμων

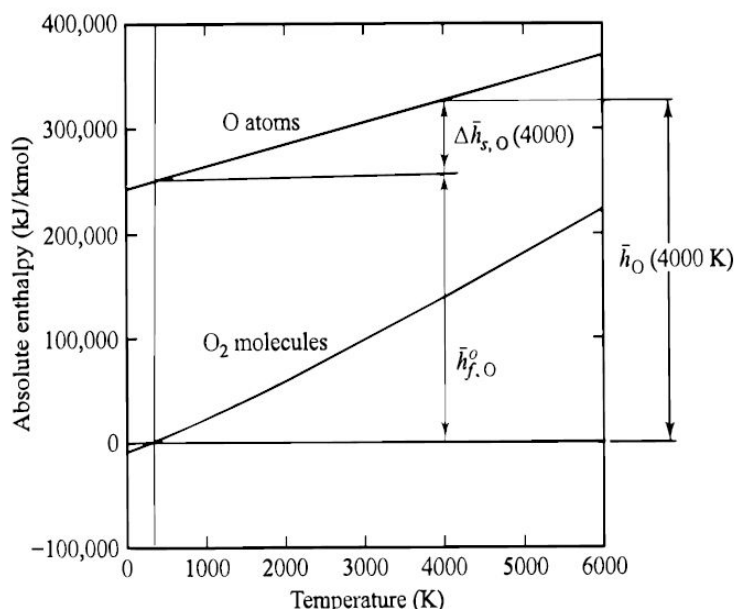
FORMULA	NAME	h_g° (kJ/mole)	h_{fg} (kJ/mole)	P_{sat} (bar)	v° (cm ³ /g)
CH_3NO_2	Nitromethane	-74.73	38.37	0.050	0.879
CH_4O	Methanol	-201.17	37.92	0.186	1.264
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Ethanol	-234.81	42.34	0.084	1.267
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Ethyl ether	-252.21	26.53	0.733	1.413
C_5H_{12}	n-pentane	-146.00	26.44	0.710	1.597
C_6H_{14}	Hexane	-167.19	31.49	0.242	1.514
C_6H_6	Benzene	+82.93	34.02	0.129	1.138
C_7H_{17}	Gasoline ^b	-267.12	38.51	c	1.449
C_8H_{18}	Octane	-208.45	41.51	0.022	1.423
C_8H_{18}	Isooctane	-224.14	35.11	0.071	1.445
C_8H_{10}	Ethylbenzene	+29.29	42.01	0.013	1.153
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	n-dodecane	-290.87	61.32	< 0.001	1.336
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	Tetradecane	-332.13	71.24	< 0.001	1.311
$\text{C}_{14.4}\text{H}_{24.9}$	T-T diesel fuel ^b	-100.00	74.08	c	1.176
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Hexadecane (cetane)	-373.34	81.14	< 0.001	1.293
$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	Nonadecane	-435.14	95.03	< 0.001	1.286
H_2O	Water	-241.83	44.02	0.031	1.000

Πίνακας 1.3 Θερμοδυναμικά δεδομένα οκτανίου (βενζίνης)

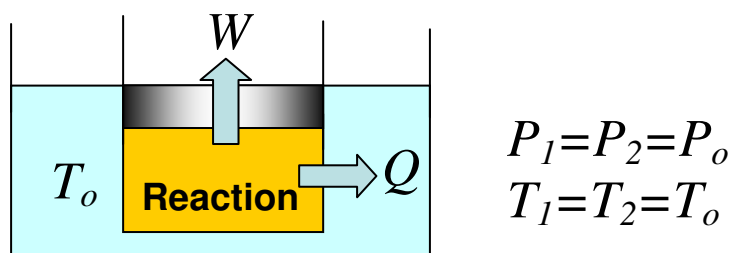
T (K)	h_{fg} (kJ/mole)	P_{sat} (bar)	v° (cm ³ /g)
298	41.50	0.018	1.432
325	39.99	0.075	1.479
350	38.22	0.211	1.527
375	36.45	0.503	1.579
400	34.46	1.058	1.639
425	32.35	2.003	1.708
450	30.07	3.500	1.789
475	27.49	5.707	1.890
500	24.32	8.837	2.022
550	20.35	13.21	2.214

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4 Θερμογόνος δύναμη και
αδιαβατικές θερμοκρασίες διαφόρων καυσίμων

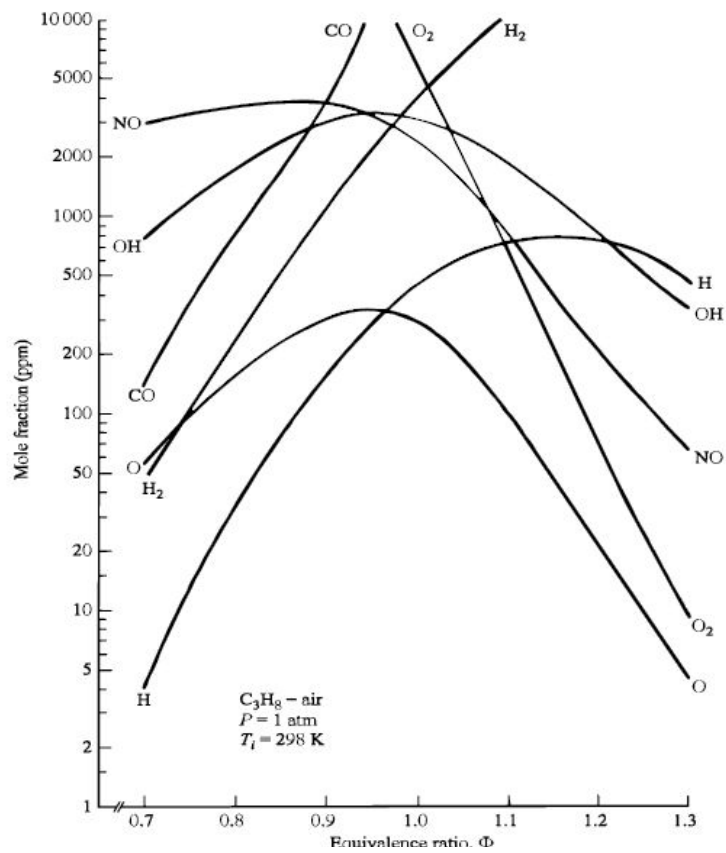
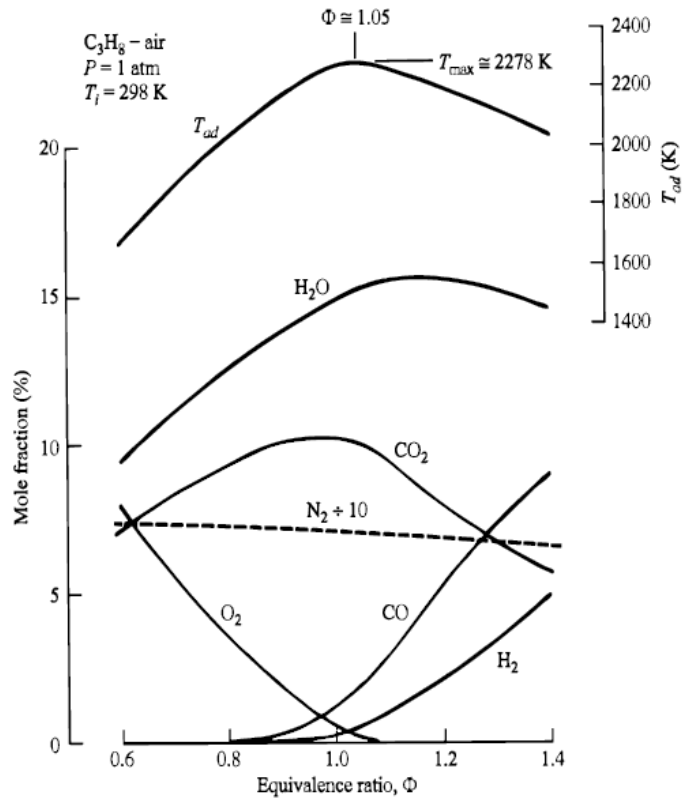
FUEL		$q_{c,298}$ (MJ/kg)	$T_{f,\phi=1.0}$ (K)
C_2N_2 (g)	Cyanogen	21.0	2596
H_2 (g)	Hydrogen	141.6	2383
NH_3 (g)	Ammonia	22.5	2076
CH_4 (g)	Methane	55.5	2227
C_3H_8 (g)	Propane	50.3	2268
C_8H_{18} (l)	Octane	47.9	2266
$C_{15}H_{32}$ (l)	Pentadecane	47.3	2269
$C_{20}H_{40}$ (g)	Eicosane	47.3	2291
C_2H_2 (g)	Acetylene	49.9	2540
$C_{10}H_8$ (s)	Naphthalene	40.3	2328
CH_4O (l)	Methanol	22.7	2151
C_2H_6O (l)	Ethanol	29.7	2197
CH_3NO_2 (l)	Nitromethane	11.6	2545



Σχήμα 1.1 Ενthalπίες σχηματισμού, αισθητή και ολική



Σχήμα 1.2 Αντιδρών σύστημα και ενthalπία αντίδρασης



Σχήμα 1.3 Προϊόντα χημικού ισοζυγίου για καύση προπανίου