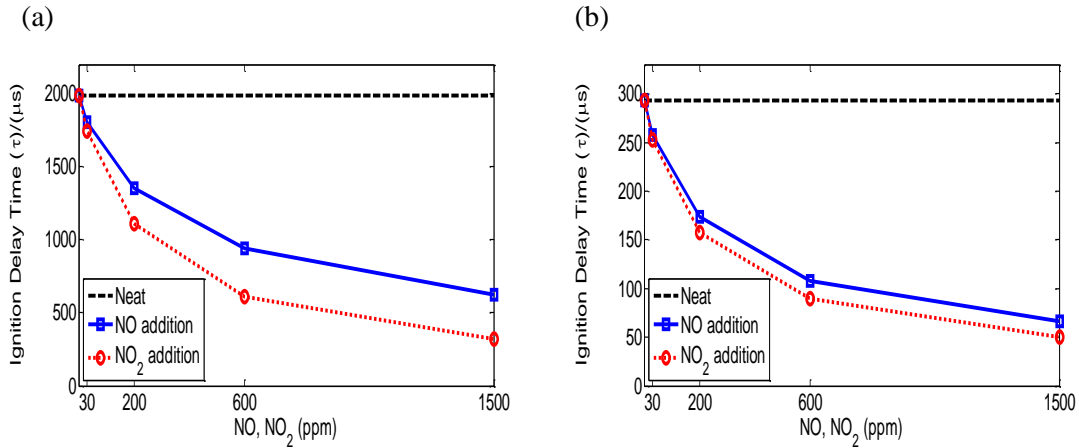
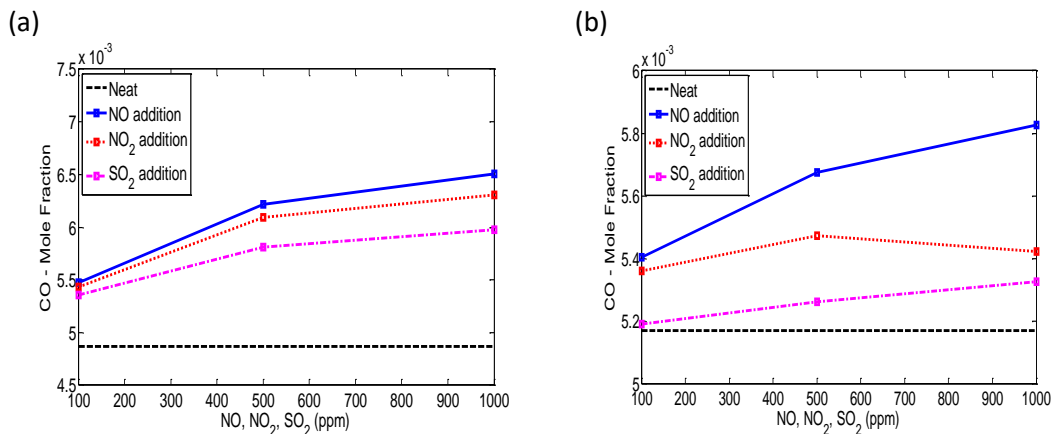


Διατριβή για την απόκτηση διδακτορικού διπλώματος με τίτλο
«Υπολογιστική Μελέτη της Χημείας της Καύσης Μεθανίου και Αερίου Σύνθεσης:
Επίδραση της Προσθήκης Ιχνοστοιχείων Οξειδίων Αζώτου και Θείου,
Εφαρμογές σε Ναυτικούς Κινητήρες»
Καζαγκάς Δημήτρης

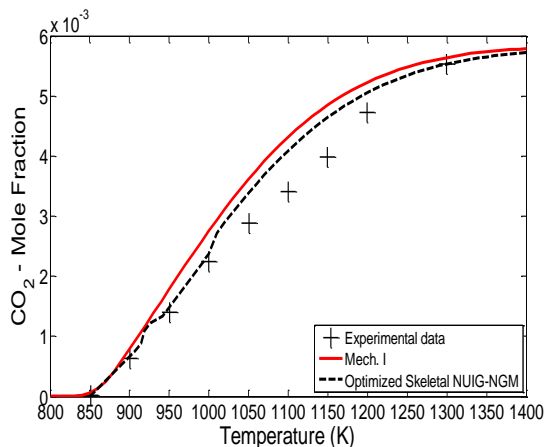
Περίληψη: Η παρούσα διατριβή μελετά την επίδραση της εισαγωγής ιχνοστοιχείων (trace species) οξειδίων του αζώτου (NO_x) και οξειδίων του θείου (SO_x) στην έναυση και καύση αερίου σύνθεσης (syngas) και μεθανίου (CH_4) σε συνθήκες αντιπροσωπευτικές της λειτουργίας ναυτικών κινητήρων. Συγκεκριμένα, η διατριβή περιλαμβάνει την υπολογιστική μελέτη της επίδρασης της εισαγωγής NO_x - SO_x στην έναυση του μεθανίου (**Εικόνα 1**), στην καύση αερίου σύνθεσης και μεθανίου σε συνθήκες τέλεια αναδευμένου αντιδραστήρα (Perfectly Stirred Reactor – PSR, **Εικόνα 2**), στη στρωτή φλόγα προανάμιξης μεθανίου, την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση σκελετικού μηχανισμού καύσης μεθανίου, την επέκτασή του με υπομηχανισμούς δημιουργίας NO_x , δημιουργίας SO_x και αλληλεπίδρασης αζώτου (N) και θείου (S), την αξιολόγηση του συζευγμένου μηχανισμού με σύγκριση με υπολογιστικά δεδομένα του λεπτομερούς συζευγμένου μηχανισμού και πειραματικά δεδομένα για καύση αερίου σύνθεσης και μεθανίου (**Εικόνα 3**), και τέλος την πειραματική πιστοποίηση τμήματος των αποτελεσμάτων με πρώτα πειράματα σε κινητήρα Otto που λειτουργεί με συμπιεσμένο φυσικό αέριο (compressed natural gas – CNG) ως καύσιμο. Στη διατριβή εισήχθη η ακόλουθη μεθοδολογία: (α) Σύζευξη τεσσάρων λεπτομερών μηχανισμών χημείας καύσης υδρογονανθράκων με υπομηχανισμούς που περιλαμβάνουν τη χημεία NO_x , SO_x , καθώς και τις αντιδράσεις αλληλεπίδρασης N-S, (β) Αξιολόγηση των συζευγμένων μηχανισμών έναντι πειραματικών δεδομένων που αφορούν σε: (1) χρόνους καθυστέρησης έναυσης σε πειράματα σε σωλήνες κρούσης (shock tubes) μιγμάτων CH_4 -αέρα, και (2) μοριακών κλασμάτων χημικών ενώσεων σε πειράματα καύσης CH_4 σε αντιδραστήρες πλήρους ανάδευσης, για ένα σύνολο συνθηκών αναφοράς, και (γ) Προσδιορισμός των βασικών χημικών οδών (chemical pathways) μέσω της ανάλυσης ρυθμού παραγωγής (Rate Of Production analysis - ROP). Τα παραπάνω βήματα συνιστούν μια ολοκληρωμένη καινοτόμα προσέγγιση για την κατανόηση των χημικών διεργασιών που σχετίζονται με εφαρμογές κινητήρων. Επιπλέον, με στόχο τη μελέτη της καύσης σε ναυτικούς κινητήρες με χρήση αναβαθμισμένων σχημάτων χημικής κινητικής για την επαρκέστερη περιγραφή της χημείας και την κατανόηση του φαινομένου, πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη λογισμικού για τη σύζευξη του κώδικα υπολογιστικής ρευστοδυναμικής KIVA-3v12 με τον κώδικα χημικής κινητικής CHEMKIN-II. Ο συζευγμένος κώδικας παρέχει τη δυνατότητα επίλυσης των εξισώσεων διατήρησης μάζας και ενέργειας σε κάθε υπολογιστικό κελί με χρήση αναβαθμισμένων σχημάτων χημικής κινητικής, με αποτέλεσμα τον ακριβέστερο υπολογισμό των όρων πηγής στις συνολικές εξισώσεις διατήρησης μάζας και ενέργειας. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται πρώτα υπολογιστικά αποτελέσματα σε δίχρονο ναυτικό κινητήρα Diesel. Συγκεκριμένα, η χρονική εξέλιξη της καύσης χαρακτηρίζεται με τη χρονική ιστορία της πίεσης και του ρυθμού έκλυσης θερμότητας, καθώς και της χωρικής κατανομής της συγκέντρωσης των ενώσεων του υδροξυλίου (OH), του μεθανίου (CH_4) και της φορμαλδεΐδης (CH_2O) σε επιλεγμένες χρονικές στιγμές. Σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα, τα νέα αποτελέσματα καταδεικνύουν σημαντική βελτίωση αναφορικά με τη χρονική ιστορία του ρυθμού έκλυσης θερμότητας (**Εικόνα 4**), σε σχέση με αντίστοιχα αποτελέσματα με χρήση χημείας ενός βήματος. Συνολικά, η παρούσα προσέγγιση, η οποία αποτελείται από αξιολόγηση και διερεύνηση σε επίπεδο χημικής κινητικής, εμπλουτισμένη με πειραματικές μετρήσεις σε κινητήρα συμπιεσμένου φυσικού αερίου, και ολοκλήρωση με υπολογισμούς CFD σε ναυτικούς κινητήρες, συνιστά μια ολοκληρωμένη και αξιόπιστη έρευνα προς τον ακριβή υπολογισμό και τη βελτιστοποίηση της καύσης σε εφαρμογές ναυτικών κινητήρων.



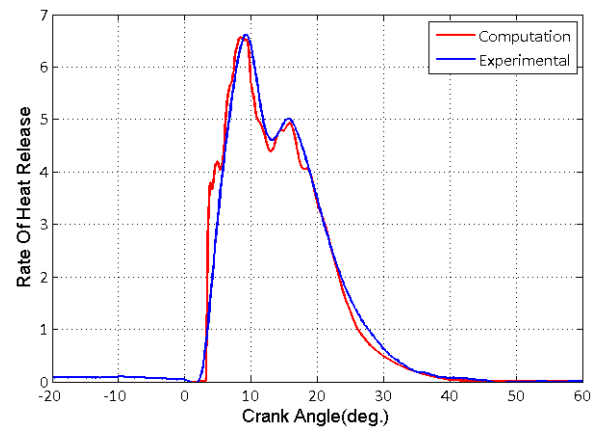
Εικόνα 1. Χρόνοι καθυστέρησης έναυσης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των NO και NO₂ για μίγματα CH₄ – αέρα, λόγω ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα φ=0.5, αρχικής θερμοκρασίας T=1300 K, σε πίεση: (a) P=13 bar, και (b) P=120 bar.



Εικόνα 2. Μοριακά κλάσματα (mole fraction) CO συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των NO, NO₂ και SO₂ για μίγματα CO-H₂, λόγω ισοδυναμίας καυσίμου-αέρα φ=2.0, αρχικής θερμοκρασίας T=1100 K, σε πίεση: (a) P=10 bar, και (b) P=120 bar.



Εικόνα 3. Προφίλ μοριακού κλάσματος (mole fraction) CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για καύση μίγματος αερίου σύνθεσης (CO-H₂) με εισαγωγή NO-SO₂ σε συνθήκες PSR σε πίεση P = 1.013 bar, φ = 1.0 και τ_{res.} = 0.12 s. Κατ' όγκο σύνθεση μίγματος: 0.65% CO, 0.65% H₂, 0.65% O₂, 0.095% NO, 0.095% SO₂, 97.86% N₂. Πειραματικά δεδομένα από την εργασία των Dagaut et al. (2003).



Εικόνα 4. Αδιαστατοποιημένη πειραματική και υπολογισθείσα καμπύλη ρυθμού έκλυσης θερμότητας συναρτήσει της γωνίας στρόφαλου σε δίχρονο ναυτικό κινητήρα Diesel.

Thesis submitted for the degree of Doctor of Engineering

“Computational Study of Syngas and Methane Combustion Chemistry: Effect of NO_x-SO_x Addition, Applications in Marine Engines”

Kazangas Dimitris

Summary: The present thesis investigates the effects of the addition of nitrogen oxides (NO_x) and sulphur dioxides (SO_x) trace species on the ignition and combustion of methane (CH₄) and syngas (CO-H₂), at conditions representative of marine engine operation. In particular, the thesis includes the computational study of the effect of NO_x - SO_x addition on methane ignition, on syngas and methane combustion in Perfectly Stirred Reactor conditions, and on methane preximed laminar flame, the development and optimization of a skeletal chemical kinetic mechanism for methane combustion, its extension with NO_x-SO_x submechanisms and reactions associated with the interactions of nitrogen (N) and sulphur (S), the assessment of the assembled optimized skeletal mechanism against experimental data for syngas and methane combustion, and finally the experimental validation of part of the present numerical results with first experiments in a compressed natural gas (CNG) Otto engine. The following methodology was introduced: **(a)** Four detailed chemical kinetic mechanisms are assembled, incorporating hydrocarbon chemistry, NO_x and SO_x chemistry, and their interactions, **(b)** Assessment of the four assembled mechanisms against experimental data for: (1) ignition delay times in shock tubes of CH₄-air mixtures, and (2) speciation data for CH₄ combustion from Jet Stirred Reactors (JSRs), for a set of reference conditions, and **(c)** Identification of key chemical pathways by means of Rate Of Production analysis (ROP). The above steps constitute an integrated innovative approach for understanding the complex chemical processes in engine applications. Further, to undertake numerical studies in marine engines implementing enhanced chemical kinetic schemes for the effective description of chemistry and a deeper understanding of combustion, an integrated software tool was developed by coupling the KIVA-3vr2 Computational Fluid Dynamics (CFD) code with the CHEMKIN-II chemical kinetics code. The coupled code enables the solution of the mass and energy conservation equations in every computational cell using enhanced chemical kinetic schemes, which results in a more accurate computation of source terms in the overall mass and energy conservation equations. The present study includes computational results for a two-stroke marine Diesel engine. In particular, the temporal evolution of combustion is characterized by means of the pressure and rate of heat release traces, as well as in terms of the spatial distribution of the hydroxyl radical (OH), methane (CH₄) and formaldehyde (CH₂O), at representative time instants. With reference to experimental data, the new results demonstrate a significant improvement regarding the rate of heat release evolution, in comparison to results based on the one step chemistry approach. Overall, the present approach, consisting in chemical kinetics assessment and investigation, supported by experimental studies in compressed natural gas (CNG) engine and concluding with CFD calculations in marine engines, is an integrated and novel research for the accurate modeling and optimization of combustion in marine engine applications.