— Tudományos Diákköri Dolgozat ——

Kovács Márton

# Hidrogén és nitrogén-oxidok égési rendszerekben való kölcsönhatását leíró reakciómechanizmusok vizsgálata

Témavezetők

Turányi Tamás, egyetemi tanár Varga Tamás, PhD hallgató



— Eötvös Loránd Tudományegyetem —— —— Természettudományi Kar —— — Budapest, 2016 —

# Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1. Kísérleti módszerek	6
2.1.1. Lökéshullám-cső	6
2.1.2. Csőreaktor	9
2.2. A CHEMKIN-II mechanizmusformátum	12
2.3. Vizsgált reakciómechanizmusok	14
2.4. A ReSpecTh adatbázis és az RKD formátum	17
3. Alkalmazott módszerek	20
3.1. Reakciókinetikai alapok	20
3.2. Érzékenységanalízis	22
3.3. A felhasznált programok	24
4. Eredmények	25
4.1. Mérési adatsorok és modellezési eredmények ábrázolása és kiértékelése	25
4.1.1. A Mathieu és munkatársai (2013) által mért gyulladási idő adatok kiértékelése	25
4.1.2. A Slack és munkatársai (1978) által mért gyulladási idő adatok kiértékelése	26
4.1.3. A Mevel és munkatársai (2009) által mért gyulladási idő adatok kiértékelése	30
4.1.4. A Kosarev és munkatársai (2007) által mért gyulladási idő adatok kiértékelése	31
4.1.5. A Mathieu és munkatársai (2012) által mért gyulladási idő adatok kiértékelése	34
4.1.6. A Mueller és munkatársai (1998) által mért koncentráció idő-profil mérések kiértékelése	37
4.1.7. A Mueller és munkatársai (1999) által mért koncentráció idő-profil mérések kiértékelése	41
4.1.8. Az Allen és munkatársai (1998) által közölt koncentráció idő-profil mérések kiértékelése	60
4.1.9. A Hulgaard és munkatársai (1993) által mért kiáramló gáz koncentráció–mérések kiértékelése	60
4.2. Az eredmények összefoglalása a mechanizmusokra	65
4.3. Az érzékenységanalízis eredményeinek összefoglalása	68
5. Összefoglalás	77
6. Irodalomjegyzék	82

# Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretném megköszönni témavezetőimnek, Turányi Tamásnak és Varga Tamásnak a sok segítséget, ráfordított munkát és hasznos tanácsot. Szeretném továbbá megköszönni a teljes ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratóriumnak, hogy lehetővé tették ennek a dolgozatnak a létrejöttét.

Ez a dolgozat az NKFI (OTKA) K116117 számú pályázata, valamint az Emberi Erőforrások Minisztériuma Új Nemzeti Kiválóság Programjának támogatásával készült.

# 1. Bevezetés

Az égés az egyik legfontosabb folyamat az emberiség számára. Az őskori ember a tűz segítségével tudta túlélni a viszontagságos körülményeket, a későbbi időkben a tűz használata tette lehetővé a fémek megmunkálását, és az egyre kifinomultabb eszközök készítését. Az égés által termelt hőenergia egyre okosabban történő felhasználása eredményezte az ipari forradalmat, gondoljunk csak Watt gőzgépére, és az általa létrejövő újításokra, például a gőzhajóra és a gőzmozdonyra, amelyek a közlekedést is forradalmasították. A robbanómotor feltalálása és a kőolaj felhasználásának ugrásszerű növekedése egy újabb mérföldkő volt az égés felhasználásában. Manapság világszinten a felhasznált energia 80%-át égési folyamatok biztosítják (kőolaj, földgáz, kőszén – 2014) [1]. Ezek a tények mind azt támasztják alá, hogy az égés mennyire fontos, és rámutatnak arra, hogy ezeknek a folyamatoknak a minél pontosabb ismerete elengedhetetlen. Ha tudjuk, hogy miként zajlik egy adott folyamat, miként viselkedik az adott égési rendszer a körülmények változására, akkor meg tudjuk jósolni a viselkedését, és kézben tudjuk tartani azt. Ezáltal akár egy ipari eljárásról, akár energiatermelésről, vagy egyéb égésen alapuló berendezésről legyen szó, irányítani és optimalizálni tudjuk működését.

Régóta vizsgálják az égési rendszereket, és számos tanulmány készült már ebben a témában. A legegyszerűbb esetektől kezdve (például a H<sub>2</sub> égése), bonyolultabb rendszerekig (például nagy szerves vegyületek), számos anyag égésének modellezését elvégezték már. Szintén nagy jelentőséggel bír a nitrogén-oxidok keletkezésének leírása égési rendszerekben, mert ennek nagy az ipari és környezetvédelmi jelentősége. A nitrogén-oxidok a légkörbe jutva számos kellemetlen hatást válthatnak ki. A NO és a belőle képződő NO2 vízben oldódva savas esők kialakulásához vezethet. Környezetvédelmi szempontból kiemelt figyelmet kap a vízoldhatatlan N2O, amely a sztratoszféráig is eljut, és az O<sub>3</sub>-al reakcióba lépve jelentős szerepet játszik az ózonréteg bontásában. Az N<sub>2</sub>O emellett üvegházhatást okozó gáz. Az ipari folyamatok környezetvédelmi jellegű szabályozásához szükséges a nitrogén-oxidok (NO<sub>x</sub>) égési rendszerekben való viselkedésének feltérképezése. Az NO<sub>x</sub> vegyületeknek az égések során úgynevezett érzékenyítő hatásuk is van. Égési rendszerhez (például H<sub>2</sub> égéséhez) adva különböző nitrogén-oxidokat azt tapasztalhatjuk, hogy új reakció-utak megnyílásával a reakciósebesség nagymértékben megnőhet.

A folyamatok reakciókinetikai érdekessége mellett tehát érdekünkben is áll egy minél jobb modellt alkotni ezekre a rendszerekre. A legjobban leírni ezeket a kémiai folyamatokat összetett reakciómechanizmus felépítésével lehet, mely gázfázisú folyamatok esetén akár több száz elemi reakcióból is állhat. Számos olyan reakciómechanizmus található a szakirodalomban, amely nitrogén-oxidok égésekkel kapcsolatos viselkedését írja le. Egy reakciómechanizmus annál jobb, minél pontosabban tudja reprodukálni a kísérleti eredményeket.

Jelen munkám célja, hogy az irodalomban található, a hidrogénégési rendszerekben a nitrogén-oxidok viselkedését leíró reakciómechanizmusokat megvizsgáljam, és azokat összehasonlítsam különböző szempontok szerint. Például, hogy a körülményektől függően (hőmérséklet, nyomás, kiindulási összetétel) melyik reakciómechanizmus a jobban használható, azaz melyik felhasználásával számított eredmények egyeznek meg leginkább a kísérleti eredményekkel.

Ha egy elemi reakció sebességét le akarjuk írni, a reakciósebességi együttható ismeretére van szükségünk az adott körülmények között. Ennek meghatározására lehetőségünk van kísérleti úton, elméleti kémiai számításokkal, vagy analóg kémiai reakciók ismert sebességi együtthatói alapján végzett becslésekkel. A kísérleti vizsgálatokat alapozhatjuk direkt és indirekt módszerekre. Direkt (vagy közvetlen) módszer alkalmazásánál egy adott elemi reakció sebességi együtthatóját kívánjuk meghatározni olyan módon, hogy a reakcióban részt vevő egyik anyag koncentrációjának változását mérjük egy olyan folyamatban, ahol ezt az anyagot csak az adott elemi reakció termeli vagy fogyasztja. Indirekt (vagy közvetett) módszer alkalmazásánál egy összetett folyamat lejátszódása következtében kapott valamelyik mennyiséget mérjük (például gyulladási idő, lángsebesség), ezáltal közvetett információt kapunk a teljes reagáló rendszerről. Egy indirekt mérés eredménye rendszerint több elemi reakció sebességi paramétereivel is kapcsolatos.

Amikor reakciómechanizmusok alkalmazhatóságát és pontosságát akarjuk vizsgálni, akkor indirekt mérésekre támaszkodunk, mert az ezek által szolgáltatott adatok jellemzik az egész kémiai rendszert, és általuk a teljes folyamat lezajlására következtethetünk. Jelen dolgozatban a felhasznált indirekt mérések lökéshullám-cső és csőreaktor kísérletekből származnak.

További célom volt munkám során, hogy egy adott kísérlettípusra megvizsgáljam, hogy az összetett reakciómechanizmusokban található elemi reakciók közül melyek a legfontosabbak. Ezt érzékenységanalízis alkalmazásával lehetett megtenni. Célom volt az is, hogy összehasonlítsam, hogy a különböző mechanizmusok mennyire mutatnak egyezést ebben a kérdésben.

A mechanizmusok tesztelését, kísérleti adatokkal való összehasonlítását, és az érzékenységanalízist az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratóriuma által fejlesztett Optima++ programmal végeztem.

# 2. Irodalmi áttekintés

## 2.1. Kísérleti módszerek

Az égési rendszerek vizsgálatához többféle lehetőség áll a rendelkezésünkre. A nitrogénoxidok viselkedését égési rendszerekben és az égésre gyakorolt hatásukat a szakirodalom alapján legtöbbször kétfajta berendezésben vizsgálták. Az egyik a lökéshullám-cső, a másik a csőreaktor. A következőkben ezt a két berendezést, felépítésüket és az alkalmazott mérési módszereket ismertetem.

#### Turbomolekuláris szivattyú Nyomás Mágneses detektorok DA szelep Nagy nyomású rész Kis nyomású rész D Diafragma Keverő rendszer Detektor rendszer Reaktáns Szivattyú Hajtó gáz Töltő gáz

## 2.1.1. Lökéshullám-cső

2.1. ábra: Lökéshullám-cső vázlata

Nagy hőmérsékletű reakciókinetikai mérésekhez széles körben alkalmazzák ezt a berendezést. A 2.1. ábrán egy vázlatos rajz látható a készülékről [2]. A berendezés központi része egy több méter hosszúságú cső, amely egy diafragmával két részre van osztva. A két rész átmérője és hossza is eltérő lehet. A diafragma egyik oldalára, a csőbe bevezetik a reakcióelegyet, amely tartalmazza az oxidálószert és a lehetséges tüzelőanyagokat, illetve a hígítógázt. A másik térrészbe a hajtógázt adagolják addig, amíg el nem érik azt a nyomást, amelynél a diafragma átszakad. Ezért az alkalmazni kívánt nyomáshoz megfelelően választanak diafragmát. Amikor ez átszakad, lökéshullám keletkezik, amely a reakcióelegyet nekinyomja a cső zárt végének. Innen a lökéshullám visszaverődik, és a mögötte lévő – reakcióelegy felőli – térrészben kis idő múlva adiabatikusnak tekinthető körülmények között lejátszódik a reakció.

A lökéshullám falnak ütközése és a gyulladás között eltelt időt gyulladási időnek (ignition delay time –  $\tau_{ign}$ ) nevezzük. A cső végénél a reakcióelegy felőli oldalon nyomásérzékelők vannak elhelyezve. A reakció követésére lehetőség van a nyomás és/vagy az egyik koncentrációjának követésével. Így használhatunk piezoelektromos anyagfajta nyomásmérőt, a koncentrációt pedig az adott anyagfajta fénnyel való kölcsönhatásán keresztül detektálhatjuk. Elterjedt módszer például a gerjesztett állapotú hidroxil gyök (OH<sup>\*</sup>) emissziós  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ átmenetéből kemilumineszcens származó fény mérése fotosokszorozó (photomultiplier) csővel. A  $\tau_{ign}$  definíciója az egyes kémiai rendszerek és kutatócsoportok szerint eltérő lehet. Ennek szemléltetését segíti a 2.2. ábra.



**2.2. ábra:** A τ<sub>ign</sub> definiálása OH\* lumineszcencia-mérése alapján [2]

A nyomás profilján látható nagyobb ugrásnál éri el a lökéshullám a falat, azaz ez a visszaverődés pillanata. A  $\tau_{ign}$  definiálásához ezt vesszük kezdőidőpontnak. A gyulladás pillanatának értelmezésére több lehetőségünk van. A legfőbbek a következők:

- <u>"max":</u> A koncentrációprofil maximumához tartozó időpont.
- <u>"d/dt max":</u> A koncentrációprofil deriváltjának maximumához tartozó időpont (azaz a koncentrációprofil inflexiós pontjához tartozó időpont).
- <u>"extrapoláció alapvonalra inflexiós ponttól"</u>: A koncentráció-idő függvényhez az inflexiós pontban húzott érintő, és a koncentráció alapvonalának metszéspontja által kijelölt időpont.
- <u>koncentráció</u>: Az az időpont, amikor a mért anyagfajta koncentrációja elér egy megadott értéket.
- <u>relatív koncentráció:</u> Az az időpont, amikor a mért anyagfajtának koncentrációja eléri a mért koncentráció profil maximumának egy megadott hányadát.

Az 2.2. ábrán tehát a "extrapoláció alapvonalra inflexiós ponttól" definíció szerint értelmezett gyulladási időt mutattuk be.

A reakció körülmények pontos leírásához meg kell határozni az aktuális hőmérsékletet a visszavert lökéshullám mögött. Ez például kémiai termométerekkel történhet, de leggyakrabban a lökéshullám sebessége alapján számítják. Egy adatsor mérése jellemzően úgy zajlik, hogy egy adott összetételű reakcióeleggyel megmérik az alkalmazott definíció szerint értelmezett gyulladási időt, majd sorozatosan megváltoztatják a kiindulási nyomást, és ezzel megváltoztatják a vizsgált gázelegy hőmérsékletét a visszaverődött lökéshullámban. Így egy méréssorozattal fel lehet venni a gyulladási idő hőmérsékletfüggését. Ennek ismerete lehetőséget ad számunkra, hogy információt nyerjünk a reakció mechanizmusáról, annak vizsgálatával, hogy az összetétel, a nyomás és a hőmérséklet változtatásával hogyan változik a gyulladási idő. A 2.3. ábrán egy jellemző méréssorozat eredményét mutatom be.



**2.3. ábra:** Egy jellemző gyulladásiidő-mérés eredménye lökéshullám-csőben. A szimbólumok a mérési pontok, a görbék az azoknak megfelelő szimulációk eredménye [3]

A 2.1. táblázatban összefoglalom a felhasznált cikkekben alkalmazott körülményeket, és a gyulladási idő azokban használt definícióját.

_								
	Cikk		ap	Rendszer	p / atm	<i>T /</i> K	Mért	$ au_{ m ign}$ definíció
	Mathieu 2013	[3]	153	$H_2/O_2/NO_2/Ar$	1,4 – 35,9	948 - 1772	OH*	extrapoláció
	Slack 1978	[4]	22	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /NO2/N2	1 - 4	840 - 990	р	d/dt max
	Kosarev 2007	[5]	20	N2O/H2/(O2)/Ar	0,14 - 0,47	1007 - 1574	OH*	extrapoláció
	Mathieu 2012	[6]	101	$N_2O/H_2/O_2/Ar$	1,4 - 35,4	943 - 1674	OH*	extrapoláció
	Mevel 2009	[7]	226	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O/Ar	3,0-8,9	1293 - 2354	OH*	rel. konc. (0,5)

**2.1. táblázat:** A lökéshullám-cső kísérletek összefoglalása. ap: A cikkben mért adatpontok száma. A zárójelben lévő reaktáns nem minden méréssorozatban volt jelen. Mért: A mért mennyiség, ami alapján a  $\tau_{ign}$ -t meghatározták. rel. konc.: relatív koncentráció

### 2.1.2. Csőreaktor

A csőreaktor [8, 9] három fő részből áll: egy gázadagoló rendszerből, egy reaktorból és egy gázanalizáló rendszerből. A vázlatos rajz a 2.4. ábrán látható [9]. Ennek jelölései: (1) gáz injektorok, (2) fő áram, (3) keverési zóna, (4) reakciózóna, (5) gázkivezetés, (6) léghűtés bevezetése. A reaktor függőlegesen van elhelyezve, és elektromosan fűthető három különálló fűtési zónával. A hőmérséklet ±5 K pontossággal szabályozható. A hőmérsékletet egy zárt kvarccsőbe helyezett termoelemmel lehet mérni. Az előfűtött gázokat a meghatározott összetételnek megfelelő áramlási sebességgel beáramoltatják az injektorokon. Ez a főágat (2) és a három mellékágat (1) jelenti. Az áramlási sebességeket minden gáz esetében áramlásszabályozók mérik és szabályozzák ±4% pontossággal. Ezt követően a gázok a (3) keverési zónában összekeverednek, és a (4) reakciózónába jutnak, ahol lejátszódik a reakció. Az innen kilépő gázelegyet hideg levegővel hűtik, így teljesen leállítva ("befagyasztva") a reakciót. Különböző hűtési és szárítási folyamatok után a termékeket az analizátor rendszerbe juttatják, mérik. ahol minden gáz koncentrációját külön egyes



**2.4. ábra:** A csőreaktor vázlatos rajza

A koncentrációmérésekre folyamatos módszereket használnak, így a reaktorból kiáramló gázelegy összetételét folyamatosan lehet követni. Az O<sub>2</sub> detektálása paramágneses analizátorral, a NO és NO<sub>2</sub> detektálása nemdiszperzív UV analizátorral (NDUV), a CO és

 $CO_2$  detektálása nemdiszperzív IR analizátorral (NDIR) történhet. Ezeknek a mérési módszereknek a bizonytalansága ±3%. Az N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> és HCN detektálására Fouriertranszformációs IR analizátorral (FTIR) van lehetőség, az ehhez tartozó bizonytalanság ±10%. Ezek a bizonytalanságadatok kísérleti elrendezésenként változhatnak, és a detektálási lehetőségek köre is szélesebb, lehet például szelektív hővezetési detektort (TCD) alkalmazni a H<sub>2</sub> vagy HCN mérésére. Az áramlási rendszer vezérlését és a hőmérsékletszabályozást számítógép végzi, a hőmérsékletet a termoelemmel lehet követni, a nyomást a főágban a reakciótér előtt mérik nyomásmérővel.

Egy másik kísérleti elrendezésnél a gázok bevezetésének helyét lehet módosítani, ezzel változtatva a cső hosszát, amelyben a vizsgált reakcióelegy áramlik, így befolyásolva az elegy reaktorban való tartózkodási idejét.

Ezzel a berendezéssel kétféle kísérlettípust végeztek. A koncentráció idő-profil mérését és a kiáramló gáz koncentráció-mérését.

A koncentráció idő-profil mérése – amelyből a H<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> égési rendszer vizsgálatához a legtöbb mérési adat áll rendelkezésre – esetén azt követik, hogy a reakcióelegy reakciótérbe való jutásától kezdődően az adott anyagfajta milyen koncentrációban van jelen az eltelt idő függvényében a kiáramló gázelegyben. A folyamatos gázáramnak és folyamatos detektálásnak köszönhetően tehát azt mérhetjük, hogy a reakció előrehaladtával hogyan változik a reakcióelegy összetétele. Ebből szintén információt nyerhetünk a reakció mechanizmusáról. A 2.5. ábrán egy jellegzetes mérési eredmény látható.



**2.5. ábra:** Egy jellegzetes koncentráció idő-profil mérés eredménye. Az ábrán a szimbólumok jelentik a mérési adatokat, a görbék a megfelelő szimulációs eredmények [10]

A kiáramló gáz koncentrációjának mérésénél a reaktorból kilépő gázelegy összetételének hőmérsékletfüggése érdekel minket. Ez esetben megvizsgálják, hogy egy adott hőmérsékleten stacionárius körülmények között a reakció lejátszódása után kilépő elegy milyen összetételű, majd emelnek a hőmérsékleten és újra megmérik. Így lehetőség nyílik egy méréssorozattal felvenni a kilépő gáz összetételét a hőmérséklet függvényében. Ennél a kísérlettípusnál nem a folyamat lejátszódásához szükséges idő – jelen esetben tartózkodási idő,  $\tau$  – ad elsődleges információt, mert az egyértelmű függvénye a hőmérsékletnek:  $\tau = konstans/T$ . A 2.6. ábra szemléltet egy jellegzetes mérési eredményt, amelynél kiáramló gáz koncentrációját mérték. A 2.2. táblázatban összefoglalom az adatgyűjtéshez felhasznált cikkeket, és a mérések körülményeit.



**2.6. ábra:** Egy jellegzetes kiáramló gáz koncentráció–mérésének eredménye. Az ábrán a szimbólumok jelentik a mérési adatokat, a görbék szimulációs eredmények [9]

**2.2. táblázat:** A csőreaktorban végzett kísérletek összefoglalva. ap: adatpontok száma az adott cikkben. A rendszernél a zárójelben lévő komponensek nem minden méréssorozatnál voltak jelen a kiindulási elegyben.

Cikk		ap	Típus	Rendszer	p / atm	<i>T /</i> K
Mueller 1998	[11]	110	koncidő prof.	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /NO/N <sub>2</sub> / (Ar)	1,0-12,5	800 - 808
Mueller 1999	[10]	648	koncidő prof.	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /(NO/NO <sub>2</sub> )/N <sub>2</sub> / (Ar/H <sub>2</sub> O/CO)	0,5 – 10	780 - 1010
Allen 1998	[12]	37	koncidő prof.	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> (NO/NH <sub>3</sub> )	3	995
Hulgaard 1993	[8]	37	kiáramló gáz konc.	N2O/N2/ (CO/H2/O2)	1,04	964 - 1382

## 2.2. A CHEMKIN-II mechanizmusformátum

Az égéskémiai rendszerek vizsgálatára és leírására már számos reakciómechanizmust készítettek. Ezek legtöbbje a H<sub>2</sub>, a szintézisgáz és egyes szerves vegyületek égését írja le, azonban akadnak olyanok is, amelyek az égési reakció mellett foglalkoznak azzal, hogy nitrogénvegyületek rendszerbe jutásának milyen hatásai lehetnek, így alkalmasak a H<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> rendszer vizsgálatára is. Az előzetes irodalmi gyűjtőmunka során ezeket a reakciómechanizmusokat összegyűjtöttük és azokat a 2.3. fejezetben ismertetem részletesen. Itt arra térek ki, hogy ezeknek a reakciómechanizmusoknak milyen formátumban kell a rendelkezésünkre állnia, hogy számításokat végezhessünk velük. Ez a CHEMKIN-II formátum, amelyet a Sandia National Laboratories USA nevű kutatóintézet alkotott meg az 1980-as években, és amely mára általánosan elfogadottá vált. Ez a formátum az égési rendszerek modellezését végző programok által mind ismert.

A mechanizmust tartalmazó szövegfájl a következő négy blokkból áll: ELEMENTS, SPECIES, THERMO, REACTIONS. Ezek a blokkok a fájlban a blokk nevénél kezdődnek, és minden blokkot END karaktersor zár le. A közöttük lévő tartalom tartozik az adott blokkhoz. Az első az ELEMENTS blokk, amelyben a mechanizmus által használt elemek vannak felsorolva, például: O, H, C, N, AR. A második blokk a SPECIES. Ebben kell felsorolni a mechanizmusban szereplő anyagfajták jelölését. Ide nem feltétlenül szükséges kémiai tartalommal bíró karaktersorozatot (például N2, H2O, HO2, NH3, NH2, NO2, HNO, CO) írni, de a jobb átláthatóság kedvéért tanácsos. Lehet tetszőleges elnevezéseket is használni, például: IC4H5, T2C4H8, SC2H5O, ACETOL. A felsorolt anyagfajta-nevek kémiai tartalommal való összekapcsolása a harmadik THERMO blokkban történik meg. Ebben definiálva van az adott anyagfajta nevéhez tartozó kémiai összetétel és az adott anyagfajta egyes termodinamikai jellemzői a hőmérséklet függvényében. A blokk elején három szám szerepel. Például: "300 1000 5000". Ez arra szolgál, hogy kijelöljön egy kis hőmérsékletű intervallumot (300 K – 1000 K) és egy nagy hőmérsékletű intervallumot (1000 K – 5000 K). Ezt követően jönnek a SPECIES blokkban felsorolt karaktersorozatok, amik után az összetételük leírása következik, azzal hogy megadják, hogy az ELEMENTS blokkban felsorolt elemekből mennyi alkotja az adott anyagfajtát. Az anyagfajták egyes termodinamikai függvényeinek megadása az úgynevezett NASA polinomok segítségével történik. Ezek definícióját a 2.1. – 2.3. egyenletekkel adom meg.

$$\frac{c_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$
(2.1.)

$$\frac{H}{R} = a_1 T + \frac{a_2 T^2}{2} + \frac{a_3 T^3}{3} + \frac{a_4 T^4}{4} + \frac{a_5 T^5}{5} + a_6 \qquad (2.2)$$
$$\frac{S}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3 T^2}{2} + \frac{a_4 T^3}{3} + \frac{a_5 T^4}{4} + a_7 \qquad (2.3)$$

Mint a fenti egyenletekből látszik, az állandó nyomáson vett hőkapacitás  $(c_p)$ hőmérsékletfüggését öt paraméterrel, egy negyedfokú polinommal írják le. A termodinamika alapvető összefüggése alapján megkaphatjuk a moláris képződési entalpia és a moláris entrópia hőmérsékletfüggését is. Ez az összefüggés:

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$
 (2.4)

Ezekből az egyenletekből látszik, hogy  $c_p/R$  függvény hőmérséklet szerinti integrálásával megkaphatjuk H/R-et. Továbbá a  $c_p/RT$  függvény hőmérséklet szerinti integrálásával megkaphatjuk S/R-t. A két integrálás során kapunk még két integrálási állandót ( $a_6$  és  $a_7$ ). Mivel kis és nagy hőmérsékleteken a termodinamikai függvények viselkedése jelentősen eltérő lehet, ezt a hét paramétert egy adott anyagfajtára kis és nagy hőmérséklettartományban külön-külön megadják. A két hőmérséklet-tartományban a termodinamikai függvények illesztését úgy végzik, hogy a függvény az intervallumok határán folytonos legyen. A negyedik, utolsó blokk a REACTIONS. Itt a reakciómechanizmusban szereplő egyes reakciók vannak felsorolva. Ezek legtöbbje a vizsgált mechanizmusokban elemi reakció, de mind tömeghatás-kinetikát követ, amit a 3.1. alfejezetben ismertetek. Minden sor tartalmazza a kémiai reakció egyenletét a SPECIES blokkban megadott anyagfajta-neveket használva, majd a reakciólépéshez tartozó három Arrhenius-paramétert. Nagyobb hőmérséklettartományban ugyanis a reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggése általában nem írható le a kétparaméteres Arrhenius-egyenlettel. Erre vezették be a háromparaméteres kibővített Arrhenius-egyenletet, melynek formája a következő:

$$k = A \cdot (T/K)^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$
(2.5)

A kétparaméteres alakkal szemben, amiben szerepel  $E_a$ , a reakció aktiválási energiája, ebben az esetben a három paraméter nem rendelkezik közvetlen kémiai jelentéssel, de a tapasztalatok szerint jól leírható vele a reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggése. Előfordul, hogy egy reakciót kétszer adnak meg, és DUPLICATE-el jelzik, ekkor a reakció két úton is mehet. Ebben az esetben a megfelelő sebességi együttható a két reakcióhoz megadott sebességi együttható összege. Nyomásfüggő reakciók esetén a reakciósebességi együttható nyomásfüggését további sebességi paraméterekkel adják meg. Ezek kódolását itt nem részletezem.

## 2.3. Vizsgált reakciómechanizmusok

Összegyűjtöttük azokat a reakciómechanizmusokat, amelyek alkalmasak a H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> rendszer leírására. A 2.3. táblázatban adom meg ezeknek a mechanizmusoknak a főbb adatait. Feltüntettem a mechanizmusban szereplő anyagfajták és reakciók számát:

Reakciómechanizn	nus	Elemek	Anyagfajták száma	Elemi reakciók száma
Abian-2015	[13]	O/H/C/N/Ar	37	219
GRI3.0-1999	[14]	O/H/C/N/Ar	53	354
Klippenstein-2011	[15]	O/H/C/N/Ar	37	219
Mevel-2009	[7]	O/H/N/Ar	32	215
POLIMI-2014	[16]	O/H/C/N/Cl/Ar/He	32	179
Rasmussen-2008	[17]	O/H/C/N/Ar	62	460
SanDiego-2014	[18]	O/H/C/N/Ar/He	64	323

2.3. táblázat: A használt reakciómechanizmusok ös	szefoglalása.
---	---------------

A 2.4. táblázatban azokat a mechanizmusokban szereplő anyagfajtákat foglalom össze, amelyek a mechanizmus használhatósága szempontjából fontosak. (Például egyes kísérletekben mérték az adott anyagfajtát.)

**2.4. táblázat:** Néhány fontosabb anyagfajta a mechanizmusokban. A beszürkített cellák jelzik, hogy a mechanizmus tartalmazza az adott anyagfajtát.

	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	HONO	HCN	CO	CH <sub>4</sub>	He	Ar
Abian-2015										
GRI3.0-1999										
Klippenstein-2011										
Mevel-2009										
POLIMI-2014										
Rasmussen-2008										
SanDiego-2014										

Az Abian-2015 reakciómechanizmus a Klippenstein-2011 alapján készült, és csak annyi különbség van köztük, hogy az Abian-2015-ben a N + NO = N<sub>2</sub> + O reakció Arrheniusparamétereit megváltoztatták saját mérési eredmények alapján. Ez a két mechanizmus minden esetben közel azonos eredményeket szolgáltat, az eltérés szinte minden esetben 1% alatt van, ezért a továbbiakban az Abian-2015 mechanizmus által szolgáltatott eredményeket nem fogom feltüntetni, csak a Klippenstein-2011 reakciómechanizmussal kapott eredményeket adom meg. A feltüntetett fontosabb anyagfajták alapján látszik, hogy például a Mevel-2009-ben nincsen CO, és C-atom tartalmú anyagfajták egyáltalán nincsenek a mechanizmusban. Ez a reakciómechanizmus tehát nem alkalmas olyan kísérletek leírására, melyben CO-ot is adagoltak a kiindulási gázelegyhez. A Rasmussen-2008 mechanizmusban nincs N<sub>2</sub>O és NH<sub>3</sub>, ezért ezt a reakciómechanizmust a H<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> rendszer vizsgálatakor csak a NO-t és NO<sub>2</sub>-t tartalmazó kísérletek vizsgálatához lehet használni.

A Klippenstein-2011 mechanizmus egyik reakciójának eredeti paramétereit megváltoztattuk úgy, hogy egy ekvivalens reakciómechanizmust kapjunk. A változtatás a következő két reakiólépést érintette:

$$NH_2 + NO = N_2 + H_2O$$
 (R2.1)  
 $NH_2 + NO = NNH + OH$  (R2.2)

A Klippenstein-2011 mechanizmusban R2.1 reakciót DUPLICATE formában adták meg, azaz kétszer 3 Arhenius-paramétert adtak meg (tehát az *A*, *n*, és *E*-ből is kettőt), és az ezek alapján számított reakciósebességi együtthatók összege a tényleges reakciósebességi együttható az R2.1 reakcióra. A második paraméter sorozatban negatív *A*-t adtak meg. A 2.5. táblázatban adom meg a Klippenstein-2011 mechanizmusban megadott paramétereket az R2.1 és R2.2 reakciókra.

**2.5. táblázat:** A Klippenstein-2011 mechanizmusban megadott Arrhenius-paraméterek az R2.1 és R2.2 reakcióra

Reakció	$A / (mol \cdot cm^{-3}s^{-1})$	n	E / (cal/mol)
$\mathbf{N}\mathbf{H}_2+\mathbf{N}\mathbf{O}=\mathbf{N}_2+\mathbf{H}_2\mathbf{O}$	1,3 · 10 <sup>16</sup>	-1,25	0
$\mathbf{N}\mathbf{H}_2+\mathbf{N}\mathbf{O}=\mathbf{N}_2+\mathbf{H}_2\mathbf{O}$	$-3,1 \cdot 10^{13}$	-0,48	1180
$NH_2 + NO = NNH + OH$	$3,1 \cdot 10^{13}$	-0,48	1180

Ennek a megadási módnak az lehetett az értelme, hogy így az első sorban megadott paraméterek a "NH<sub>2</sub> + NO = termékek" bruttó reakciónak a sebességi paramétereiként értelmezhetőek. A megadási mód hátránya, hogy a 2. sorban megadott Arrheniusparaméterek kémiailag értelmetlenek és nem teszik lehetővé az ln A transzformált Arrhenius-paraméter alkalmazását, valamint kellően magas hőmérsékleten а  $NH_2 + NO = N_2 + H_2O$  reakciónak így negatív lenne a sebességi együtthatója. Ennek kiküszöbölése érdekében kiszámoltam az R2.1 reakcióra a két reakciósebességi együtthatót a 300 K – 2000 K hőmérséklettartományban, és az összegük logaritmusát 1/T szerint (Arrhenius-ábrázolás) ábrázoltam. A kapott adatsorra illesztettem egy kibővített Arrhenius-egyenletet, és mivel elfogadható hibahatáron belül illeszkedett az illesztett görbe az adatsorra, ezért ennek a paramétereit fogadtam el az R2.1 Arrhenius-paramétereiként. Ez látható a 2.7. ábrán:



**2.7. ábra:** Az R2.1 reakció sebességi együtthatójának újraillesztése a Klippenstein-2011 reakciómechanizmusban

Az illesztés helyességét csatornaarányok számításával is ellenőriztük, hogy az R2.1 és az R2.2 reakcióút közül a hőmérséklet függvényében melyik dominál. Az illesztés helyességét az is alátámasztotta. Az általunk használt végső paraméterek:

$$A = 1,0 \cdot 10^{19} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}, n = -2,21, E = 742 \text{ cal/mol}.$$

Ezek a paraméterek a módosított mechanizmusban az egyetlen  $NH_2 + NO = N_2 + H_2O(R2.1)$ reakciólépéshez tartoznak. Megjegyezzük, hogy az USA-ban elterjedt módon az eredeti mechanizmusban az összes *E* paramétert cal/mol egységben adták meg, emiatt az általunk transzformált Arrhenius-paraméternél is megtartottuk ezt a mértékegységet.

## 2.4. A ReSpecTh adatbázis és az RKD formátum

A ReSpecTh adatbázist [19] az MTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport hozta létre az ELTE Kémiai Intézet Molekulaszerkezet és Dinamika illetve Reakciókinetikai Laboratóriummal együttműködésben. Korábban hasonló égéskémiai reakciókinetikai mérési adatbázisokat hoztak létre Frenklach és munkatársai (PrIMe adatbázis [20]) és Mani Sarathy és munkatársai (CloudFlame adatbázis [21]). Az összes felsorolt égéskémiai reakciókinetikai mérési adatbázis létrehozásának az volt a célja, hogy azok könnyen kezelhetők és elérhetők legyenek, és a megfelelő ismeretekkel bárki bővíthesse azokat.

A ReSpecTh tartalmaz Reakciókinetikai (Re), Spektroszkópiai (Spec) és termokémiai (Th) adatokat. A reakciókinetikai rész tartalmaz égésekkel kapcsolatos indirekt mérési eredményeket XML formátumban, direkt mérési eredményeket gázfázisú reakciósebességi együtthatókra XML formátumban, égési reakciómechanizmusokat, és olyan számítógépes programokat, amelyek mechanizmusok analízisét, optimalizációját, illetve redukálását szolgálják.

Az adatok tárolása XML (Extensible Markup Language, Kiterjeszthető Jelölő Nyelv) formátumú fájlokban történik. Ez a formátum általános célú leíró nyelv, speciális célú leíró nyelvek létrehozására. Az elsődleges célja strukturált szöveg és információ megosztása az interneten keresztül. A formátum nagy előnye, hogy jól definiált szintaxisa miatt számítógépes programok által jól kezelhető, és átlátható hierarchikus strukturáltsága, valamint Unicode támogatása miatt ember által is jól olvasható és szerkeszthető.

A kísérleti adatgyűjtés során elsődleges feladatom volt a mérési eredményeket ilyen XML formátumú fájlokba gyűjteni, hogy a későbbiekben a programok által kezelhető, jól tárolható, és megosztható legyen. Egy fájl egy kísérleti adatsort tartalmaz, megadja ahhoz kapcsolódóan a reakció körülményeit (kísérleti berendezés, kísérlettípus), a kiindulási paramétereket (hőmérséklet, nyomás, összetétel), és a mért adatokat adatpontonként (például: koncentrációk, reakcióidők...).

Az XML dokumentumok elemekből épülnek fel, melyek az <elemnév> címkétől a </elemnév> címkéig tartanak, közöttük az attribútum értékek idézőjelekben vannak megadva ('szimpla' vagy "dupla"). Üres elemek megjelölhetők önlezáró címkével: <üreselem/>. Egy égéskémiai kísérletet leíró ReSpecTh XML fájl a következő oldalon felsorolt elemeket tartalmazhatja:

- <u>Gyökérelem</u> (Root element): az adott fájl típusát határozza meg. Kötelező megadni, ezzel kezdődik a dokumentum. Jelen esetben két lehetséges gyökérelem van:
  - <experiment>: Indirekt mérések esetén
  - <kmeasurement>: Direkt mérések esetén
- <u>Adatelemek</u> (Data elements): Hierarchiailag a gyökérelem alá sorolódnak. Ezek segítségével lehet megadni a fájl által tartalmazott kísérletre vonatkozó összes adatot, paramétert.
  - <fileAuthor>: A fájl összeállítója
  - <fileVersion>: A fájl módosításait lehet nyomon követni általa
  - <ReSpecThVersion>: A fájl melyik ReSpeTh verzió definíciói alapján készült
  - <bibliographyLink>: Irodalmi hivatkozás a kísérletet leíró publikációra
  - <experimentType>: Indirekt mérés esetén a kísérlet típusa (pl: gyulladásiidő-mérése)
  - <aparatus>: Kísérleti berendezés indirekt mérés esetén
  - <commonProperties>: A kezdeti körülmények megadása (pl: nyomás, hőmérséklet, összetétel)
  - <dataGroup>: A mérési eredmények
  - <ignitionType>: A gyulladás típusának definiálás gyulladásiidő-mérésénél (pl. "max", "d/dt max"...stb. ld. a 2.1. "Kísérleti módszerek – Lökéshullám-cső" szakaszt)
  - <timeshift>: Koncentráció idő-profil mérés esetén a szimuláció eltolása időben a mért adatokhoz képest

Ezek a legfőbb elemek, azaz a gyökérelem, és az egy szinttel lejjebb lévő elemek. De ezen szint alatt is lehetnek elemek, például a <commonProperties> alatt lehet a <properties> vagy a <dataGroup> alatt a <dataPoint>. Az XML fájlok felépítésének szemléltetéséhez mellékelem egy, az adatgyűjtés során általam készített fájl egyszerűsített kivonatát:

```
<commonProperties>
   <property name="pressure" units="kPa">
        <value>300</value>
        </property>
</commonProperties>
<dataGroup>
        <property name="temperature" units="K" id="x1" label=""/>
        <property name="ignition delay" units="us" id="x2" label=""/>
        <dataPoint><x1>2176.6</x1><x2>2.28</x2></dataPoint>
        <dataPoint><x1>2137.1</x1><x2>3.71</x2></dataPoint>
        <dataPoint><x1>2078.4</x1><x2>5.16</x2></dataPoint>
</dataGroup>
```

A fenti részlet a Mevel és munkatársai (2009) által mért gyulladásiidő-kísérlet egyik adatsorozatából készített XML fájlból származik. A <commonProperties> alatt a kiindulási nyomásértéket adja meg, a <dataGroup> alatt a mérési adatok egy részét tartalmazza. Megad két <property>-t, az egyikkel definiálja, hogy az x1 id-hez a hőmérséklet tartozik, a következővel, hogy az x2 id-hez a gyulladási idő. Ezt követően az adott <dataPoint> címke után meg van adva ezek (x1, x2,) adatpontonkénti értéke. Ezzel a példával szemléltettük, hogy az adatainkat számítógéppel jól kezelhető formátumra hoztuk.

# 3. Alkalmazott módszerek

## 3.1. Reakciókinetikai alapok

A reakciókinetika elsődleges kérdései, hogy egy reakcióelegyben a résztvevő komponensek koncentrációja hogyan változik az idő függvényében, milyen sebességgel játszódnak le az egyes reakciók, és milyen részlépésekre bonthatók. Hogy eljussunk ezeknek a kérdéseknek a megválaszolásáig akár nagyon bonyolult rendszerek esetében is, az alapoktól indulóan, a legegyszerűbb esetekre építkezve nézzük végig az elméleti hátteret.

A legalapvetőbb esetben elemi reakciókat vizsgálunk. Eleminek nevezzük azokat a reakciókat, melyek fizikailag is úgy történnek, ahogyan azt a reakcióegyenlet leírja. Tehát az A + B = C reakció esetén egy A és egy B részecske ütközik, és a reakció lejátszódása után C részecske lesz belőle. Egy összetett kémiai reakciót ilyen elemi reakciólépések összessége alkot. Az összetett kémiai reakciók leírása a bruttó kémiai reakcióegyenlettel történhet, amelynek általános alakja:

$$0 = \sum_{j} \nu_j A_j \tag{3.1}$$

Itt  $v_j$  az  $A_j$  anyagfajta sztöchiometriai együtthatója (reaktánsra negatív, termékre pozitív). Példának vehetjük a H<sub>2</sub> és NO reakciójának lehetséges felírását:

$$2 H_2 + 2 NO = N_2 + 2 H_2 O$$
 (R3.1)

Ebben az esetben:  $A_1 = H_2, A_2 = NO, A_3 = N_2, A_4 = H_2O$  és  $v_1 = v_2 = -2, v_3 = 1, v_4 = 2$ Az ilyen kémiai reakcióegyenlettel jellemzett reakciók komponenseire legtöbb esetben fennáll a 3.2 összefüggés.

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} = k \prod_j [A_j]^{\alpha_j}$$
(3.2)

Ahol r a reakciósebesség,  $[A_i]$  az *i*-edik anyagfajta koncentrációja (mol/dm<sup>3</sup>-ben kifejezve),  $d[A_i]/dt$  a koncentrációváltozási sebesség, k a sebességi együttható,  $\alpha_j$  a *j*-edik anyagfajtára vonatkozó részrend.  $\alpha = \sum_j \alpha_j$  a bruttó reakciórend. k függhet a hőmérséklettől és a nyomástól, de a koncentrációktól nem, így adott körülmények között alkalmas, hogy jellemezzük vele egy adott reakció sebességét. Bizonyos összetett reakciók esetén nem írható fel a reakció sebessége a reaktánsok megfelelő hatványainak és egy sebességi együttható szorzataként, de elemi reakciók esetén ez minden esetben lehetséges. A 3.2. összefüggés egy lehetséges alakját szemléltetésként felírom az R3.1 reakció példáján.

$$r = -\frac{1}{2}\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = \frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[H_2O]}{dt} = k[NO]^2[H_2] \quad (3.3)$$

A 3.3. egyenletből látszik, hogy mindegy, hogy melyik anyagfajta koncentrációjának változását követjük az időben, a reakciósebesség mindig ugyanannyi. Továbbá látszik az is, hogy egy komponens sztöchiometriai együtthatója nem feltétlenül egyezik meg a részrendjével. ( $v_j \neq \alpha_j$ )

Összetett reakciómechanizmusok esetén nem lehet ilyen egyszerűen leírni a lejátszódó reakciókat, ugyanis egy adott komponenst egyszerre több elemi lépés, vagy elemi lépések összevonásából származó lépés is termelhet és fogyaszthat. Egy-egy reakciólépés sztöchiometriáját általánosan a következőképpen írhatjuk fel:

$$\sum_{j} \nu_{ij}^{B} A_{j} = \sum_{j} \nu_{ij}^{J} A_{j}$$
(3.4)

Itt  $v_{ij}^B$  a bal-,  $v_{ij}^J$  pedig a jobboldali sztöchiometriai együttható (mindkettő pozitív szám). Az eddig használt, 3.1. egyenletnél bevezetett sztöchiometriai együttható:  $v_{ij} = v_{ij}^J - v_{ij}^B$ . (*i* a reakció szerinti indexelés, *j* az adott komponens szerinti.) Elemi reakciók esetén mindig alkalmazható a tömeghatás törvénye (Guldberg és Waage, 1865):

$$r_i = k_i \prod_j \left[ A_j \right]^{\nu_{ij}^B} \tag{3.5}$$

Így, összetett reakciórendszer esetén egy kinetikai differenciálegyenlet-rendszert írhatunk fel, melynek sorait az alábbi egyenlet alapján kapjuk meg a reakciólépések sebességének ismeretében:

$$\frac{d[A_j]}{dt} = \sum_i v_{ij} r_i \tag{3.6}$$

Ezzel a módszerrel bármilyen összetett mechanizmusra felírható a megfelelő differenciálegyenlet-rendszer, tartalmazzon az akárhány reakciólépést. Ezt numerikusan megoldva megkapjuk, hogy az egyes anyagfajták koncentrációja hogyan változik időben. Olyan programok is a rendelkezésünkre állnak, melyek a megadott kémiai reakciók alapján felírják a megoldandó differenciálegyenlet-rendszert, integrátor segítségével meg is oldják azt, majd az eredményt megadják táblázatosan vagy grafikusan ábrázolva.

Az 2.3. pontban ismertetett reakciómechanizmusok vizsgálatát is a fenti elvek alapján végeztem. A 2.2. pontban leírt, CHEMKIN formátumú mechanizmusfájl tartalmazza az összes elemi reakciót, amellyel a reakciómechanizmus készítői az adott kémiai rendszert igyekeztek leírni, a 3.3 pontban ismertetett, általam használt programokkal pedig az ezek alapján felírt differenciálegyenlet-rendszer megoldásával a reakciómechanizmus felhasználásával kapott szimulációs eredményeket össze lehet vetni a kísérleti eredményekkel.

Egy reakciómechanizmus nem biztos, hogy tartalmazza az összes olyan elemi reakciót, amely valójában végbemegy, illetve tartalmazhat olyat is, amely valójában nem megy végbe. Lehetséges azonban, hogy a reakciómechanizmusban nem szereplő reakciólépések jelentősége nagyon kicsi adott körülmények között, így meglétük vagy hiányuk a reakciómechanizmusban nem befolyásolja jelentősen a szimulációs eredményeket. Egy reakciómechanizmus jóságát azzal tudjuk jellemezni, hogy mennyire pontosan adja vissza a kísérleti eredményeket, ami által a reakciómechanizmus és a valóság közti kapcsolat megteremthető. A mechanizmusokkal kapott szimulációs eredmények összehasonlítása a megfelelő mérési adatokkal minél több eltérő kísérleti körülménynél lehetővé teszi a jó reakciómechanizmusok kiválasztását. Ezek az összehasonlítások eljuttathatnak minket ahhoz is, hogy egy olyan reakciómechanizmust alkossunk, amely a kísérleti körülmények széles tartományában megfelelően működik.

# 3.2. Érzékenységanalízis

Az ismertetett reakciómechanizmusok alapján látható, hogy egy mechanizmus több száz vagy több ezer elemi reakcióból is állhat, és emiatt a mechanizmus akár több ezer sebességi együtthatót is tartalmazhat. Ezek hőmérséklet és nyomásfüggésének leírására elemi reakciónként 3-20 sebességi paramétert használhatunk. Ha tovább akarjuk finomítani a reakciómechanizmust, akkor egyéb paramétereket is figyelembe kell venni, mint például a harmadiktest-ütközési hatékonysági együtthatókat. Ezek alapján beláthatjuk, hogy nagyon sok paraméterrel kell számolnunk, ha kezelni akarunk egy reakciómechanizmust. Feltétlenül szükséges tudnunk, hogy mely paraméterek tekinthetők ezek közül fontosnak. Ez az ismeret szükséges a reakciómechanizmus tökéletesítéséhez is. Fontosnak tekintjük azokat a paramétereket, amelyek kismértékű megváltoztatása a reakciómechanizmus alapján számított eredményt nagymértékben megváltoztatja. A paraméterek fontosságának felmérésére alkalmasak a lokális és a globális érzékenységanalízis módszerek.

Munkám során csak a lokális érzékenységanalízis módszerével foglalkozom. Lokális érzékenységanalízis alkalmazásakor a következő lokális érzékenységi együtthatót határozzuk meg:

$$s_{ij} = \frac{\partial Y_i}{\partial p_j} \tag{3.7}$$

Az  $s_{ij}$  lokális érzékenységi együttható, amely az *i*-edik szimulációs eredményre ( $Y_i$ ) és a *j*-edik paraméterre ( $p_j$ ) vonatkozik, az *i*-edik szimulációs eredmény *j*-edik paraméter szerinti parciális deriváltja. Ez azt jelenti, hogy minél nagyobb az  $s_{ij}$  érték, a *j*-edik paraméternek annál nagyobb hatása van az *i*-edik eredmény szimulációs értékére. Némely esetben ez a parciális deriválás analitikusan elvégezhető, de összetett reakciómechanizmusok esetén az analitikus számítás általában nem alkalmazható. Az egyik lehetőség a numerikus számításra a véges differencia számítása:

$$s_{ij} \approx \frac{\Delta Y_i}{\Delta p_j} = \frac{Y_i - Y'_i}{p_j - p'_j}$$
(3.8)

Ebben az esetben  $p_j$  és  $Y_i$  jelentik az eredeti paramétert és eredeti szimulált eredményt, míg a vesszővel jelzettek a megváltoztatott értékeket. A számított érzékenységi együtthatók a paramétertől és szimulált eredménytől függően eltérő fizikai dimenzióval rendelkezhetnek, ezáltal közvetlenül nem lehet őket összehasonlítani. Ez kiküszöbölhető az együtthatók normálásával, ami a következőképpen tehető meg:

$$sn_{ij} = \frac{p_j}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial p_j} = \frac{\partial \ln Y_i}{\partial \ln p_j}$$
(3.9)

Itt  $sn_{ij}$  a normált érzékenységi együttható,  $Y_i$ ,  $p_j$  jelentik az eredeti szimulált eredményt és paramétert.

A normált érzékenységi együtthatók ismeretében egy paraméterbecslő eljárás során meg tudjuk mondani, hogy mely paramétereknek nagyobb a jelentősége a reakciómechanizmusra nézve.

A számításaim során úgy végeztem érzékenységanalízist, hogy a kiválasztott kísérleti adatsorokra a kiválasztott mechanizmusban szereplő összes elemi reakció adott körülményekre kiszámolt sebességi együtthatóit vettem paramétereknek ( $p_j$ ), és ezek kis megváltoztatására (5%) vizsgáltam, hogy mennyivel változik a szimulált eredmény. Így információt kaphatunk arról, hogy mely reakciók sebességi paramétereire a legérzékenyebb a rendszer.

A lokális érzékenységanalízis hátránya, hogy csakis egy paraméterkészlet környezetében lehet vele elvégezni az érzékenységi együtthatók meghatározását, és nem kapunk általa olyan információt, hogy az érzékenység hogyan változik az adott paraméter megváltoztatásának függvényében. Ezt a hiányosságot úgy lehet kiküszöbölni, hogy többször elvégezzük a lokális érzékenységanalízist szisztematikusan változtatott paraméterkészletekkel, vagy alkalmazhatunk a paraméterek teljes tartományára kiterjedő globális érzékenységanalízist.

## 3.3. A felhasznált programok

Az adatgyűjtésre, az adatok feldolgozására, a mechanizmusok kezelésére, tesztelésére és vizsgálatára az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratóriuma által fejlesztett Optima programot használtam. Ennek két különböző környezetben működő változata van. A régebbi fejlesztésű változat MATLAB nyelvű, az újabb, fejlesztés alatt álló változat C++ nyelven íródik. Munkám során mindkét változatot használtam.

Az Optima program számára a kísérleti adatsorokat a 2.4. fejezetben ismertetett ReSpecTh adatbázisnak megfelelő XML formátumban kell kódolni. A program segítségével ezek könnyebb elkészítésre is van lehetőség, ugyanis egy beépített programmodul segítségével bizonyos szabályoknak és formaiságoknak megfelelő szöveges fájlból el lehet készíteni ezeket az XML fájlokat. A mechanizmusfájloknak a 2.2. fejezetben ismertetett CHEMKIN-II formátumúnak kell lenni. A C++ változat szövegformátumban is képes ezeket kezelni, míg a MATLAB Optima változat a CHEMKIN-II programcsomaghoz tartozó *ckinterp* fordítóprogramot használja a szövegformátum bináris változatra alakításához.

Az Optima futtatást célszerű a program vezérlő fájljának készítésével kezdeni. Itt megadhatjuk, hogy milyen vizsgálatot szeretnénk végezni (mechanizmus tesztelés, érzékenységanalízis), hogy mely kísérleti (XML) adatfájlokat akarjuk használni, hogy a számításokat melyik szimulációs programcsomag végezze, és megadhatunk egyéb, a futtatáshoz szükséges paramétereket is. Két szimulációs programcsomagot használtam, a FlameMaster 2.0-át, és a CHEMKIN-II-t, melyek általában azonos eredményt adtak.

## 4. Eredmények

### 4.1. Mérési adatsorok és modellezési eredmények ábrázolása és kiértékelése

#### 4.1.1. A Mathieu és munkatársai (2013) által mért gyulladási idő adatok kiértékelése

Mathieu és munkatársai [3] mérési eredményeit a 4.1. a) – f), 4.2. a) – f), 4.3. a) – c) ábrákon mutatom be. A szerzők tizenöt mérési sorozatot közöltek. A méréseik során a H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> égési rendszerhez NO<sub>2</sub>-t adtak kis koncentrációban (az NO<sub>2</sub> kezdeti móltörtje x = 0,0001 - 0,0016 volt), és lökéshullám-csőben azt vizsgálták, hogy a gyulladási idő hogyan változik a hőmérséklet függvényében a 948 K – 1772 K hőmérséklettartományban, ha növelik a nyomást (p = 1,4 atm – 35,9 atm tartományban), ha növelik a H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ekvivalencia-arányt ( $\phi$ ) és ha növelik az NO<sub>2</sub> kiindulási mennyiségét. Azt tapasztalták, hogy a nyomás növelése csökkenti a gyulladási időt, azaz növeli a reakciósebességet. A  $\phi$  növelése esetében nem tapasztaltak számottevő változást a gyulladási időben a vizsgált körülmények között. Az NO<sub>2</sub> kezdeti koncentrációja növelésénél a gyulladási idő növekedését, azaz reakció lassulását tapasztaltak, tehát a NO<sub>2</sub> inhibitor hatását mutatták ki a hidrogén égésére.

A különféle mechanizmusokkal végzett szimulációkról általánosan elmondhatjuk, hogy jellegében jó eredményt adtak, a szimulált eredmények többé-kevésbé egyeztek a mért adatokkal, de egyik sem adott tökéletes becslést. Egyes mechanizmusok esetében látunk olyan adatpontokat, amelyeket nem tudtak szimulálni. A szimulációk eredményét megadó vonalak nem teljesen simák, ennek a kis mértékben ingadozó nyomás az oka.

Kis nyomáson (1 atm körül) egyeznek meg a legjobban a szimulációs adatok a mért adatokkal, ám a kisebb hőmérsékletek felé haladva egyre inkább eltérnek a szimulált adatok a mértektől. A GRI3.0-1999, a SanDiego-2014 és a Klippenstein-2011 mechanizmusok általában felül-, a POLIMI-2014 mechanizmus általában alulbecsüli a gyulladási időt, így lassabb, illetve gyorsabb reakciót feltételezve. Ezen körülmények között a Rasmussen-2008 és a Mevel-2009 mechanizmusok közelítik meg legjobban a mért eredményeket.

Közepes nyomáson (13 atm körül) sokkal jobban szórnak a szimulációs eredmények. A Mevel-2009 és a Rasmussen-2008 itt alul-, a SanDiego-2014, a GRI3.0-1999 és a Klippenstein-2011 mechanizmus itt is felülbecsül. Itt a POLIMI-2014 mechanizmus közelíti meg a legjobban a mérési eredményeket, ám ez is alulbecsül valamennyire, illetve kisebb hőmérsékleten, nagyobb NO<sub>2</sub> koncentráció mellett (4.3. b)) a szimuláció sikertelen.

Nagy nyomáson (30 atm körül) a GRI3.0-1999, a SanDiego-2014 és a Klippenstein-2011 mechanizmus felül-, a Mevel-2009, a Rasmussen-2008 és a POLIMI-2014 mechanizmus alulbecsül. A Klippenstein-2011 és a POLIMI-2014 mechanizmusok használata kisebb hőmérsékletek esetén sokszor sikertelen szimulációt eredményez, amint az a 4.1. c), 4.2. c), f), és 4.3. c) ábrákon látható.

Slack és munkatársai [4] mérési eredményeit a 4.3. d) – f) ábrákon mutatom be (három mérési adatsor). A méréseik során a H<sub>2</sub>/levegő elegyhez adtak NO<sub>2</sub>-ot, és három különböző nyomáson (1 atm, 2 atm, 4 atm) lökéshullám-csőben mérték a gyulladási időt 840 K – 990 K tartományban. A mérési eredményeik feldolgozása során nem tudtam pontosan figyelembe venni a kísérleti körülményeket, mert azokat ellentmondásosan adták meg a cikkükben. Megadták ugyanis a kezdeti összetételben a H<sub>2</sub> és a NO<sub>2</sub> móltörtjét ( $x_{H_2} = 0,296, x_{NO_2} = 0,0356$ ), megadták a H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ekvivalencia-arányt ( $\phi = 1$ ), és azt, hogy levegővel végezték a mérést (amelynek összetétele adott). Ez így lehetetlen, ezért elfogadtam az  $x_{NO_2}$ -t, és a  $\phi$  és az ismert levegő-összetétellel számoltam ki a kezdeti elegy összetételét. Így kaptam a NO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 0,0356 : 0,2853 : 0,1427 : 0,5364 kezdeti összetételt.

Mint látható a szimulációs eredmények nem mutatnak túl jó egyezést a mért adatsorral, ennek részben ez a feltételezésen alapuló összetétel is lehet az oka. A legjobb egyezést a POLIMI-2014 mutatja, kissé alábecsüli az eredményeket, gyorsabb reakciót feltételezve. A többi mechanizmus mind hosszabb gyulladási időket jósol. A Mevel-2009 mechanizmussal részben nem voltak megoldhatóak a szimulációk a d) és teljesen az f) ábrához tartozó körülmények között. A Rasmussen-2008 sem működött az f) körülményei között. Ez utalhat a mechanizmusok hiányosságára. Egy másik eltérő viselkedés a SanDiego-2014 esetén figyelhető meg az f) ábrán. A szimuláció eltér a logaritmikus skálán egyenesnek várt és tapasztalt hőmérsékletfüggéstől.



**4.1. ábra:** Az a) – f) grafikonok Mathieu és munkatársai (2013) által mért gyulladásiidő-mérési adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelölik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.2. ábra:** Az a) - f) grafikonok Mathieu és munkatársai (2013) által mért gyulladásiidő-mérési adatok és szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelölik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.3. ábra:** Az a) - c) grafikonok Mathieu és munkatársai (2013), a d) - f) grafikonok Slack és munkatársai (1978) által mért gyulladásiidő-mérési adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.

#### 4.1.3. A Mevel és munkatársai (2009) által mért gyulladási idő adatok kiértékelése

Mevel és munkatársai (2009) [7] mérési eredményeit a 4.5. a) – f) és a 4.6. a) – c) ábrákon mutatom be. A szerzők tehát kilenc mérési sorozatot közöltek. A méréseket különböző H<sub>2</sub> és N<sub>2</sub>O elegyekkel végezték lökéshullám-csőben, Ar hígítógázban, 1293 K – 2354 K tartományban. A vizsgált bruttó reakció:

$$H_2 + N_2 O = H_2 O + N_2$$
 (R4.1)

Megvizsgálták a nyomás, a H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O ekvivalencia-arány, és az argon mennyiségének hatását a gyulladási időre. Az eddig elmondottakkal egyező eredményt kaptak. A nyomásnövelés nagymértékben csökkenti a gyulladási időt, a  $\phi$  változtatásának nincsen számottevő hatása, (itt  $\phi$  az R4.1 reakció szerint van értelmezve), és az argon mennyiségének növelésével csökkent a reakcióidő. Munkájuk során egy empirikus összefüggést is felírtak a gyulladási idő koncentráció- és hőmérsékletfüggésére, mely alapján 19%-os átlagos hibával becsülhető a gyulladási idő:

$$\tau_{\rm c} = 2.1 \cdot 10^{-5} \cdot [{\rm H}_2]^{0.017} \cdot [{\rm N}_2 0]^{-0.071} \cdot [{\rm Ar}]^{-0.442} \cdot \exp\left(\frac{14250}{T}\right) \tag{4.1}$$

Ahol  $\tau_c \mu$ s-ban, a koncentrációk mol/cm<sup>3</sup>-ben, a hőmérséklet pedig K-ben értendő. Ez alapján az összefüggés alapján látszik, hogy a H<sub>2</sub> és N<sub>2</sub>O koncentrációk kitevője kicsi, ami magyarázat a  $\phi$  változtatásának kis hatására. Az argon koncentráció nagy negatív kitevője magyarázza a jelentős nyomásfüggést. Munkájuk során céljuk volt még egy, a kísérleti eredményeikre alapuló modell elkészítése. Ez az általam vizsgált Mevel-2009 mechanizmus.

A mechanizmusokat megnézve, az összes jól adta vissza a hőmérsékletfüggés meredekségét, de a saját mechanizmusuk kivételével mindegyik felülbecsülte a gyulladási időt. Ezekre az adatsorokra a Rasmussen-2008 mechanizmust nem lehet használni, mert az nem tartalmaz N<sub>2</sub>O-t. A POLIMI-2014 becsülte felül a gyulladási időt legkevésbé. Szemmel láthatóan a saját mechanizmusuk, a Mevel-2009 a legpontosabb ezeknél a körülményeknél. A mérési adatok nagy szórása miatt ennek a mechanizmusnak a szimulációs értékeit akár el is lehet fogadni. A meredekséget nem pontosan adja vissza és nagyobb nyomáson egy kicsit kisebb értékeket becsül, de összességében jó eredményt ad.

A Kosarev és munkatársai (2007) [5] méréseihez tartozó ábrák a 4.6. d), e), azaz két méréssorozatot végeztek. Munkájuk során  $H_2/N_2O$  elegyeket vizsgáltak lökéshullámcsőben, a d) esetben  $O_2$  jelenlétében, az e) esetében  $O_2$  nélkül, 1007 K – 1574 K tartományban 1 atm nyomás alatt. A méréseket nem állandó nyomással végezték, ami megnehezítette a szimulációt. Ez a 4.6 e) esetben nem okozott nagy problémát, mert itt a nyomás egyenletesen változik, és ez látszik is az ábrán, nem egyeneseket kaptunk. A 4.6 d) esetben viszont ingadozik a nyomás, így az eredeti kísérleti körülményekkel a szimuláció a 4.4. ábrán bemutatott eredményt adta.



**4.4. ábra:** Kosarev és munkatársai (2007) által mért gyulladási idő kísérlet szimulálása az eredeti kísérleti körülményekkel.

Jól látható a szimulációs eredmények ingadozása. Ennek kiküszöbölése érdekében ennek az adatsornak a szimulációját elvégeztem állandó nyomáson is. Az állandó nyomásnak a mért értékek átlagát vettem. Ez látható a 4.6. d) ábrán.

A 4.6 d) és e) adatsor esetén is azt látjuk, hogy az összes mechanizmus lassabb gyulladást számít, mint a mért értékek. A legkisebb hibát a Mevel-2009 mechanizmus eredményeinél látjuk. Ez magyarázható azzal, hogy a Kosarev és munkatársai által választott körülmények hasonlítanak a Mevel és munkatársai által választott körülményekhez. A Mevel-2009 után a POLIMI-2014 közelíti meg a mérési eredményeket, a többi mechanizmus eredményei még jobban eltérnek. A Rasmussen-2008 mechanizmus itt sem használható az N<sub>2</sub>O hiánya miatt.



**4.5. ábra:** Az a) - f) grafikonok Mevel és munkatársai (2009) által mért gyulladásiidő-mérési adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.6. ábra:** Az a) - c) grafikonok Mevel és munkatársai (2009), a d) – e) grafikonokon Kosarev és munkatársai (2007) által mért gyulladásiidő-mérési adatok és szimulációk. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.

Mathieu és munkatársai (2012) [6] mérési eredményeit a 4.7. és 4.8. ábrákon mutatom be. A szerzők tizenkét adatsort közöltek. Munkájuk során hasonlóképpen jártak el, mint a 2013-as méréseik esetében. Lökéshullám-csőben három különböző nyomáson végeztek méréseket (1, 10, és 30 atm körül), de ez esetben N<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> rendszereket vizsgáltak 943 K– 1674 K tartományban. Tanulmányozták a nyomás, és a kezdeti N<sub>2</sub>O koncentráció hatását a gyulladási időre. Az eddigiekkel egyező eredményt kaptak, a nyomás és a [N<sub>2</sub>O] növelése csökkenti a gyulladási időt. Ők is felírtak egy a 4.1-hez hasonló empirikus összefüggést, de csak az [N<sub>2</sub>O] és a hőmérsékletfüggést vették figyelembe. A konstansokban való eltérés mellett a [N<sub>2</sub>O] kitevőjére – 0,1-et adtak meg, ez szintén összhangban van a 4.1 összefüggéssel.

A szimulációs eredményeket megvizsgálva is hasonló következtetéseket vonhatunk le, mint a 2013-as munkájuk során kapott eredményekre. A Rasmussen-2008 mechanizmus itt sem használható a N<sub>2</sub>O hiánya miatt.

Kis nyomáson (1 – 2 atm között) egyeznek meg a szimulációs eredmények legjobban a mért értékekkel, nagyobb hőmérsékleteknél (1100 – 1700 K) szinte teljesen jó szimulációs eredményeket kapunk minden mechanizmus esetén. Kisebb hőmérsékleteken a szimulált hőmérsékletfüggések meredeksége viszont eltér a mérttől. Leginkább eltér, sorrendben a Klippenstein-2011, GRI3.0-1999, SanDiego-2014 mechanizmus eredménye. A POLIMI-2014 és még inkább a Mevel-2009 mechanizmusok használata jó becslést ad. A Mevel-2009 mechanizmus pontossága itt is magyarázható az általuk használt körülmények hasonlóságával.

A nagyobb nyomáson végzett mérésekre (11 – 14 atm) már nem mondható el a szimulációk ilyen mértékű egyezése és pontossága. A Mevel-2009 mechanizmus ebben az esetben már nagyon alul-, a GRI3.0-1999 és a Klippenstein-2014 mechanizmusok már nagyon felülbecsülik a gyulladási időt. A Mevel-2009 mechanizmus a meredekséget is rosszul számítja, a többi mechanizmus többé-kevésbé pontosan. Legjobb eredményt ezen körülmények között a SanDiego-2014 és a POLIMI-2014 mechanizmusok adták.

További nyomásemelésre (30 – 35 atm) hasonló eredményeket kapunk. A Mevel-2009 mechanizmus gyorsabb reakciót számít, és a meredekséget nem jól adja vissza. A Klippenstein-2011 és a GRI3.0-1999 mechanizmusokkal lassabb reakciót számíthatunk. A legjobb becslést itt is a SanDiego-2014 és a POLIMI-2014 mechanizmusok adják.



**4.7. ábra:** Az a) - f) grafikonok Mathieu és munkatársai (2012) által mért gyulladásiidő-mérési adatok és a szimulációk eredénye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.8. ábra:** Az a) - f) grafikonok Mathieu és munkatársai (2012) által mért gyulladásiidő-mérési adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.
A Mueller és munkatársai (1998) méréseihez [11] tartozó ábrák a 4.9., 4.10., 4.11., azaz hat mérési sorozatot csináltak. A méréseik során 800 K körül NO/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> elegyeket vizsgáltak csőreaktorban. Az első két esetben mérték a H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, NO és NO<sub>2</sub> koncentrációjának időbeli változását, először N<sub>2</sub> (4.9.), majd Ar hígítógázzal (4.10.). Ennek a harmadiktestütközési paraméterekben való eltérés miatt volt jelentősége. Ebben a két mérésben közel azonos körülményeket alkalmaztak; a NO kiindulási koncentrációjában van csak jelentősebb eltérés. A további négy esetben (4.11.) H<sub>2</sub> koncentráció profilt mértek, és a nyomás változtatásának hatását vizsgálták, és a nyomás növelésével a reakció lassulását tapasztalták, szemben a lökéshullám-cső kísérletekkel.

A mechanizmusok vizsgálata során a H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O és O<sub>2</sub> koncentrációmérések ábráin megfigyelhető jellegzetesség, hogy a szimulációs eredmények egy közös ponton futnak át, amely ránézésre a koncentráció kezdeti értékének felénél van. Ennek technikai okai vannak, ugyanis ezekre az adatsorokra alkalmaztam a 2.4 fejezetben ismertetett időskála eltolás (timeshift) opciót, amely a szimulációs eredmények időbeli összehangolását végzi. Mueller és munkatársai ezeknél az adatsoroknál ezt 50%-os relatív koncentrációra adták meg, azaz a kiértékelést végző program a szimulációs görbék azon pontját, amikor a mért anyagfajta koncentrációja eléri a kiindulási érték felét, egymáshoz illeszti.

A mért koncentráció profilok tanulmányozásával megállapíthatjuk, hogy a H<sub>2</sub> és O<sub>2</sub> relatívan lassabb vízzé alakulása mellett egy gyors NO  $\rightarrow$  NO<sub>2</sub> átalakulás játszódik le. A modellek által számított eredmények alapján megvizsgálhatjuk, hogy ezeket a folyamatokat mennyire írják le jól. A Rasmussen-2008 mechanizmus mindegyik mérés esetén egy nagyon gyorsan lejátszódó hidrogén égést számít, az NO<sub>x</sub> reakciót alig jelzi. A Mevel-2009 mechanizmus ugyanezt az eredményt adja argon hígítógáz esetén, N<sub>2</sub> hígítógáz esetén elfogadhatóbbak az értékei. Ebből megállapíthatjuk, hogy ez a mechanizmus nem kezeli jól az argont harmadiktest-ütközőként csőreaktorban. A GRI3.0-1999 és a Klippenstein-2014 mechanizmus szinte semmilyen reaktivitást nem számított, így ezeken a körülményeken nem használhatók. A legjobban ezt a kísérletet a SanDiego-2014 és a POLIMI-2014 mechanizmus tudta szimulálni, igaz, általában gyorsabb reakciót jósolnak, de a folyamat jellegét ezek adták vissza leghelyesebben. A nyomásfüggés vizsgálatánál viszont kis nyomáson a SanDiego-2014 mechanizmus nem ad jó eredményeket, ellenben a GRI3.0-1999 és a Klippenstein-2014 mechanizmusokkal. Tehát az előbbi a nagyobb nyomású, míg utóbbiak a kisebb nyomású kísérleteket tudják jobban szimulálni.



**4.9. ábra:** Az a) – e) grafikonok Mueller és munkatársai (1998) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.10. ábra:** Az a) – e) grafikonok Mueller és munkatársai (1998) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.11. ábra:** Az a) – d) grafikonok Mueller és munkatársai (1998) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.

A Mueller és munkatársai (1999) [10] méréseihez tartozó ábrák a 4.12. – 4.24. és 4.25. a) – c), azaz összesen 35 mérési adatsor. Munkájuk során csőreaktorban vizsgáltak  $H_2/O_2/NO$  rendszert Ar és N<sub>2</sub> hígítógázzal is, továbbá  $H_2/O_2/NO_2$  és CO/H<sub>2</sub>O/NO rendszereket N<sub>2</sub> hígítógázzal. A méréseket közel állandó hőmérsékleten végezték, 780 K és 1010 K között. Az adott rendszerekre vizsgálták a nyomás hatását 0,5 atm és 10 atm között, a kezdeti NO koncentráció hatását 12 ppm és 532 ppm között, és vizsgálták a H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ekvivalenciaarány ( $\phi$ ) változtatásának hatását is. Munkájuk során kimutatták, hogy kis mennyiségben adva NO-t a reakcióelegyhez promotor hatást vált ki a H<sub>2</sub> (és a CO) oxidációjára, mert a kevésbé reaktív HO<sub>2</sub> gyököt sokkal reaktívabb OH gyökké alakítja, viszont nagyobb mennyiségben a reakcióelegyhez adva inhibitor hatást vált ki, mert katalizálja a gyökök rekombinációját.

Mivel ebben az esetben egy sokkal nagyobb adathalmazról van szó, ezért ennek a tárgyalását részekre bontva végzem. A jobb átláthatóság kedvéért a 4.1. táblázatban összefoglalom a méréssorozatok körülményeit.

Ábra	$\phi$	<i>x</i> <sub>NO</sub> / ppm	p / atm	Mért anyagfajta
4.12.	1	48	0,5	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub>
4.13. a) − c)	0,25	85	10	$H_2$ , NO, NO <sub>2</sub>
4.13. d) – f)	0,25	110	10	$H_2$ , NO, NO <sub>2</sub>
4.14.	0,25	532	10	H <sub>2</sub> , HONO, NO, NO <sub>2</sub>
4.15. a), d)	0,25	108	1	H <sub>2</sub> , NO
4.15. b), e)	0,25	108	3	H <sub>2</sub> , NO
4.15. c), f)	0,25	108	5	H <sub>2</sub> , NO
4.16. a), d)	0,25	110	6,5	H <sub>2</sub> , NO
4.16. b), e)	0,25	109	8	H <sub>2</sub> , NO
4.16. c), f)	0,25	110	10	H <sub>2</sub> , NO
4.17. a), d)	1	108	10	H <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>
4.17. b), c)	0,25	108	10	$H_2$ , $NO_2$
4.17. c), f)	0,5	107	10	H <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>
4.18. a)	1	108	6,5	$H_2$
4.18. b)	0,25	110	6,5	$H_2$
4.18. c)	0,5	113	6,5	$H_2$
4.18. d)	1	110	1	$H_2$
4.18. e)	0,25	105	1	$H_2$
4.18. f)	0,5	110	1	H <sub>2</sub>

**4.1. táblázat:** Mueller és munkatárai (1999) által meghatározott koncentráció idő-profil méréssorozatok körülményei összefoglalva

Ábra	$\phi$	x <sub>NO</sub> / ppm	p / atm	Mért anyagfajta
4.19. a)	1	12	1	$H_2$
4.19. b)	1	24	1	$H_2$
4.19. c)	1	52	1	$H_2$
4.19. d)	1	205	1	$H_2$
4.19. e)	1	313	1	$H_2$
4.20.	0,25 (Ar)	40	10	$H_2$ , $H_2O$ , $O_2$ , $NO$ , $NO_2$
Ábra	[CO]: [O <sub>2</sub> ]: [H <sub>2</sub> O]	x <sub>NO</sub> / ppm	p / atm	Mért anyagfajta
4.21. a) – c)	2:3:2	107	10	CO, NO, NO <sub>2</sub>
4.21. d) − f)	2:3:2	107	1,2	CO, NO, NO <sub>2</sub>
4.22. a) − c)	2:3:2	107	3	$CO, NO, NO_2$
4.22. d) − f)	2:3:2	108	6,5	CO, NO, NO <sub>2</sub>
4.23. a)	2:3:2	54	3	CO
4.23. b)	2:3:2	139	3	CO
4.23. c)	2:3:2	222	3	CO
4.23. d)	2:3:2	508	3	CO
4.24. a), d)	2:3:2	41	10 (1010 K)	CO, NO
4.24. b), e)	2:3:2	41	10 (980 K)	CO, NO
4.24. c), f)	2:3:2	41	10 (950 K)	CO, NO
Ábra	φ	$x_{\rm NO_2}$ / ppm	p / atm	Mért anyagfajta
4.25. a) – c)	1	85	10	H <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub>

4.2. táblázat folytatása

A 4.12. ábrán kis nyomású (0,5 atm) kísérletek eredményeit ábrázoltuk. Ilyen körülmények között azt látjuk, hogy a GRI3.0-1999 mechanizmus nem írj jól le ezt a kísérletet. A többi mechanizmus egész pontosan leírja a H<sub>2</sub> égését, azaz jól közelíti a mért H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O és O<sub>2</sub> profilokat. Mindegyik egy kicsit gyorsabb reakciót jósol, a leggyorsabbat a Rasmussen-2008 mechanizmus. A nitrogén-oxidok koncentrációváltozásait egyik mechanizmus sem kezelte jól ilyen körülmények között, ezek szerint a szimulációk szerint nem történik meg NO  $\rightarrow$  NO<sub>2</sub> átalakulás. A POLIMI-2014 mechanizmus eredményei is ellent mondanak a mérési eredményeknek.



**4.12. ábra:** Az a) – e) grafikonok Mueller és munkatársai (1999) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.

A 4.13. és 4.14. ábrához tartozó kísérletek során a kezdeti NO koncentráció változtatásának hatását vizsgálták nagyobb nyomáson (10 atm). Itt már azt tapasztaljuk, hogy a szimulációs eredmények jobban szórnak. A Rasmussen-2008 mechanizmus gyors hidrogénégést mutat, és lassan lejátszódó NO  $\rightarrow$  NO<sub>2</sub> reakciót. Az összes szimuláció közül ez tér el a legjobban a mért eredményektől. A HONO profil mérésénél (4.14. b)) is látjuk, hogy a Rasmussen-2008 mechanizmus mennyire eltérő eredményt ad, utalva a mechanizmus eltérő felépítésére. A GRI3.0-1999 mechanizmus a 4.13. esetben nem számít reakciót, a 4.14 esetben nagyon gyors NO  $\rightarrow$  NO<sub>2</sub> átalakulást mutat. Ezek mind eltérnek a mért adatoktól. A 4.14. esetén a Mevel-2009 és a SanDiego-2014 mechanizmusok nem működnek jól. A többi esetben a többi mechanizmus a folyamatok jellegét jól írja le, ám a reakciók sebességét nem becsülik jól ezeknél a körülményeknél. A legelfogadhatóbb eredményeket a POLIMI-2014 mechanizmus adja.

A 4.15. és 4.16. ábrákon egy adott méréssorozat-csoport eredményei láthatók. Állandó összetétel mellett hat különböző nyomáson (1 atm – 10 atm) mérték a H<sub>2</sub> és NO koncentrációprofilt. A Rasmussen-2008 és a GRI3.0-1999 mechanizmusok a már korábban tapasztalt módon pontatlanok a teljes nyomástartományban, bár kisebb nyomásokon a GRI3.0-1999 mechanizmus elfogadhatóbb eredményeket ad. A többi mechanizmus a folyamat jellegét viszonylag jól írja le. A Mevel-2009, a POLIMI-2014 és kisebb nyomáson a Klippenstein-2011 mechanizmus értékei elfogadhatónak tekinthetők. A SanDiego-2014 mechanizmus értékei jobban eltérnek, ez a mechanizmus általában gyorsabb reakciót számít.

A 4.17. és 4.18. ábrákon bemutatott esetekben az ekivalenciaarány változásának (0,25; 0,5; 1,0) hatását vizsgálták három különböző nyomáson (1 atm, 6,5 atm, 10 atm) a H<sub>2</sub>, és 10 atm esetén az NO<sub>2</sub> koncentráció profiljára is. A Rasmussen-2008 és a GRI3.0-1999 mechanizmus itt sem ad megbízható eredményeket, hasonló jellegű hibákat vét, mint az eddigi adatsorok esetén. A SanDiego-2014 mechanizmus eredményei sem megbízhatóak, néhol nem számít számottevő reakciót, néhol jellegében jól írja le a folyamatot, de rossz értékeket ad. A vizsgált körülményeken a Klippenstein-2011 mechanizmus jellegében jó, számszerűen kevésbé jó becslést ad. A Mevel-2009 és a POLIMI-2014 mechanizmus adta a legjobb eredményeket ezekben az esetekben.

A 4.19. ábrán bemutatott esetben 1 atm nyomáson vizsgálták a kezdeti NO koncentráció hatását a H<sub>2</sub> profilra. A kezdeti NO koncentrációt 12 ppm és 313 ppm között változtatták, és az tapasztalták, hogy a vizsgált elegyek közül a 205 ppm kezdeti NO-t tartalmazó esetben lesz a reakció a leggyorsabb. Tehát a már említett jelenség itt figyelhető meg, mely szerint kis koncentrációban adva NO-t promotor, nagyobb koncentrációban adva inhibitor hatást vált ki.

A mechanizmusok egyező eredményeket adnak az eddig elmondottakkal. Jól megfigyelhető a számított eredmények pontosságának sorrendje. A legpontatlanabbtól a legpontosabbig: Rasmussen-2008, SanDiego-2014, Mevel-2009, Klippenstein-2011, POLIMI-2014. A GRI3.0-1999 mechanizmus itt sem működött jól.

A 4.20. ábrán bemutatott esetben (Ar hígítógáz) három csoportra oszlanak a mechanizmusok a szimulációs eredmények alapján. A GRI3.0-1999 és a Klippenstein-2011 mechanizmus rosszul működik, a Rasmussen-2008 és a Mevel-2009 mechanizmus tévesen gyors hidrogénégést és elhanyagolható sebességű NO  $\rightarrow$  NO<sub>2</sub> reakciót számol, a POLIMI-2014 és a SanDiego-2014 mechanizmus viszonylag jó szimulációs eredményeket ad.



**4.13. ábra:** Az a) – f) grafikonok Mueller és munkatársai (1999) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és a szimulációk eredménye. Egy méréshez az a) – c) és a d) –f) ábrák tartoznak. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.14. ábra:** Az a) – d) grafikonok Mueller és munkatársai (1999) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.15. ábra:** Az a) - f) grafikonok Mueller és munkatársai (1999) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és a szimulációk eredménye. Az a) és d), b) és e), c) és f) az egy méréshez tartozó ábrák. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.16. ábra:** Az a) - f) grafikonok Mueller és munkatársai (1999) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és a szimulációk eredménye. Az a) és d), b) és e), c) és f) az egy méréshez tartozó ábrák. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.17. ábra:** Az a) - f) grafikonok Mueller és munkatársai (1999) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és a szimulációk eredménye. A z a) és d), b) és e), c) és f) az egy méréshez tartozó ábrák. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.18. ábra:** Az a) - f) grafikonok Mueller és munkatársai (1999) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.19. ábra:** Az a) – f) grafikonok Mueller és munkatársai (1999) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.20. ábra:** Az a) – e) grafikonok Mueller és munkatársai (1999) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.

A 4.21. és 4.22. ábrákhoz tartozó kísérletekben azt vizsgálták, hogy CO/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/NO elegyek állandó összetétele mellett milyen hatása van a nyomás változtatásának 1 atm – 10 atm tartományban a CO, NO és NO<sub>2</sub> profilokra. Az ezekben a kísérletekben vizsgált elegyek nem tartoznak szorosan az általam vizsgált rendszerhez, de érdemes ezeknek az eredményeit is számításba venni a mechanizmusok jellemzése során, mert hasonló viselkedést tapasztalhatunk, mint a hidrogénégési rendszernél. A Mevel-2009 mechanizmus nem tartalmaz CO-ot, ezért ezen kísérletek szimulációjára nem használható. A szimulációs eredményeket megnézve azt látjuk, hogy a CO profilt a Rasmussen-2008 mechanizmus mindig, és a SanDiego-2014 mechanizmus pedig nagy nyomáson rosszul írja le. A többi mechanizmus többé-kevésbe jól közelíti a mérési eredményeket. A NO és NO<sub>2</sub> profil leírását minden nyomáson a POLIMI-2014 és a Klippenstein-2011 mechanizmus végezte legjobban.

A 4.23. ábrához tartozó mérési sorozatban a kezdeti NO koncentráció hatását vizsgálták a CO koncentrációprofilra. A 4.19. ábrával kapcsolatban elmondottakkal egyezően itt is kimutatták a promotor, majd inhibitor hatás jelentkezését. A szimulációs eredményeket megvizsgálva azt látjuk, hogy Rasmussen-2008 mechanizmus egyáltalán nem, a SanDiego-2014, és GRI3.0-1999 mechanizmus pedig nagyobb kiindulási NO koncentráció mellett nem írja le jól a kísérleti eredményeket. A többi esetben a mechanizmusok többé-kevésbé elfogadható eredményt adnak.

A 4.24. ábrán közölt mérési sorozatban a hőmérséklet változtatásának hatását vizsgálták. A vizsgált hőmérséklettartomány kicsi (950 K – 1010 K), így szinte egyező szimulációs eredményeket kapunk. Az eddigiekhez hasonlóan a Rasmussen-2008 és a GRI3.0-1999 mechanizmus rossz eredményt ad, a SanDiego-2014 mechanizmus közepesen jó, a Klippenstein-2011 és a POLIMI-2014 mechanizmus elfogadható eredményeket ad.

A 4.25. a) – c) ábrán, olyan kísérleti adatsor eredményei láthatók, melyben a H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> égési rendszerhez NO<sub>2</sub>-t adtak. A SanDiego-2014 mechanizmus nem működött jól, a GRI3.0-1999 mechanizmus rossz, a Mevel-2009 és a Rasmussen-2008 mechanizmus kevésbé jó eredményeket számol. A POLIMI-2014 és a Klippenstein-2011 elfogadható eredményeket ad.

54



**4.21. ábra:** Az a) – f) grafikonok Mueller és munkatársai (1999) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és a szimulációk eredménye. Az a) – c) és d) – f) ábrák tartoznak egy méréshez. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.22. ábra:** Az a) – f) grafikonok Mueller és munkatársai (1999) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és a szimulációk eredménye. Az a) – c) és d) – f) ábrák tartoznak egy méréshez. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.23. ábra:** Az a) – d) grafikonok Mueller és munkatársai (1999) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.24. ábra:** Az a) - d) grafikonok Mueller és munkatársai (1999) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és a szimulációk eredménye. Az a) és d), b) és e), c) és f) ábrák tartoznak egy méréshez. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.25. ábra:** Az a) – c) grafikonok Mueller és munkatársai (1999), a d) – f) grafikonok Allen és munkatársai (1998) által mért koncentráció idő-profil mérési adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.

Az Allen és munkatársai (1998) [12] által mért adatsorokat a 4.25. d) – f), 4.26. és 4.27. ábrákon mutatom be. Összesen három adatsor tartozik ide. Munkájuk során csőreaktorban vizsgáltak  $H_2/N_2O$  gázelegyet, és az ehhez adott NO és NH<sub>3</sub> hatását, 3 atm nyomáson 995 K hőmérsékleten.

A N<sub>2</sub>O hiánya miatt a Rasmussen-2008 mechanizmus nem használható ezekre az adatsorokra. A mechanizmusok által számított eredményeket megvizsgálva azt látjuk, hogy a szimulációs vonalak jobban elkülönülnek, mint például a Mueller és munkatársai által mért adatsorok esetén. Ennek az az oka, hogy ezekre az adatsorokra nem alkalmazták az időtengely eltolását (timeshift). A 4.25. d) – f) adatsorok esetén a POLIMI-2014 és a Klippenstein-2011 mechanizmus által számított eredmények közelítik legjobban meg a mérési adatokat, a 4.25. ábra esetén pedig a SanDiego-2014 és a Klippenstein-2011 mechanizmus. Ennél a kísérletnél a NO és NH<sub>3</sub> profilt egyik mechanizmus sem tudta jól szimulálni. A 4.26. ábrán a H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O és N<sub>2</sub>O profil meredekségét mindegyik mechanizmus jól becsülte meg, a mért értékeket a Mevel-2009 mechanizmus által számított értékek közelítették meg a legjobban. Az NH<sub>3</sub> profil szimulálását egyik mechanizmus sem végezte jól, de itt a mérési eredmények helyessége is megkérdőjelezhető, mert a mért értékek szórása olyan nagy, hogy a koncentrációváltozás jellege sem mondható meg egyértelműen.

# 4.1.9. A Hulgaard és munkatársai (1993) által mért kiáramló gáz koncentráció-mérések kiértékelése

Hulgaard és munkatársai [8] csőreaktorban mérték N<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> és N<sub>2</sub>O/CO gázelegyekben O<sub>2</sub> jelenlétében és jelenléte nélkül a N<sub>2</sub>O és NO gáz kiáramlási koncentrációját a hőmérséklet függvényében 964 K – 1382 K hőmérséklettartományban 1,04 atm nyomáson. Ez látható a 4.28. és 4.29. ábrákon.

A Rasmussen-2008 mechanizmust nem lehet használni ebben az esetben sem a N<sub>2</sub>O hiánya miatt, a CO-ot tartalmazó kísérletek esetében pedig a Mevel-2009 mechanizmus sem használható. A szimulált eredményeket megnézve azt látjuk, hogy a mechanizmusok viszonylag egyező eredményeket adnak. Valamilyen mértékben eltérnek a számított eredmények a mértektől, de nagyjából azonosan működnek a mechanizmusok ezeken a körülményeken.



**4.26. ábra:** Az a) - f) grafikonok Allen és munkatársai (1998) által mért koncentráció idő-profil mérési adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.27. ábra:** Az a) – d) grafikonok Allen és munkatársai (1998) által mért koncentráció időprofil mérési adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.28. ábra:** Az a) – d) grafikonok Hulgaard és munkatársai (1998) által mért kiáramló gáz koncentráció adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.



**4.29. ábra:** Az a) – d) grafikonok Hulgaard és munkatársai (1998) által mért kiáramló gáz koncentráció adatok és a szimulációk eredménye. A körülményeket az ábrákon feltüntettem, a szimbólumok jelentik a mért adatokat, a vonalak jelentik az a) ábrán mellékelt jelmagyarázat alapján a szimulált adatokat.

# 4.2. Az eredmények összefoglalása a mechanizmusokra

Az előző alfejezetben végignéztem az összes adatsorra a mechanizmusok által számított eredményeket, megvizsgáltam azok pontosságát, jellegét, és összehasonlítottam az egyes mechanizmusok által adott értékeket. Ebben az alfejezetben összegzem, hogy az egyes mechanizmusok hogy szerepeltek a különböző körülmények között.

#### GRI3.0-1999

A gyulladásiidő-mérési kísérleteknél a mechanizmus minden körülmény között lassabb gyulladást számol a mértnél, de a gyulladási idő hőmérsékletfüggésének meredekségét általában jól közelíti. Ennek jelentősebb eltérését csak 1 atm és 1000 K körüli körülmények között láttuk.

A csőreaktorban végzett kísérletek esetében a mechanizmus nem tekinthető jól működőnek. A hidrogén égését a mértnél rendszerint lassabb folyamatnak becsülte, ráadásul a H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O és O<sub>2</sub> koncentráció profilokat egy időben lassan változó egyenesnek számította. Csupán néhány adatsor esetén közelítették meg a mechanizmus által számolt értékek a mért eredményeket. A nitrogén-oxidok koncentrációjának időbeli változását sem tudta jól reprodukálni, nem értelmezhető, vagy nagy hibával rendelkező eredményeket ad.

A kiáramló gáz koncentráció–mérés során a többi mechanizmushoz hasonló, viszonylag elfogadható eredményt adott.

### Klippenstein-2011

A gyulladásiidő-mérési kísérleteknél mindig felülbecsüli a gyulladási időt, azaz lassabb reakciót számít. A gyulladási idő hőmérsékletfüggésének meredekségét általában jól becsli, kivételt képeznek ez alól a kis (1 atm körüli) nyomáson kis (1000 K körüli) hőmérsékleten számított értékek. Nagy nyomáson (30 atm fölött) nem ad használható szimulációs eredményt az 1200 K alatti értékekre.

A koncentráció idő-profil mérések esetén változó eredményeket ad. Sok adatsor esetén hasonló viselkedést látunk, mint a GRI3.0-1999 mechanizmus esetén, azaz nem elfogadható eredményt ad, de bizonyos esetekben jól közelíti a mért adatokat. Ezt láthatjuk a kisebb nyomáson (5 atm alatt) végzett kísérletek esetén. A CO-t tartalmazó rendszerek esetén ez a mechanizmus szimulálja legjobban a mérési eredményeket.

A kiáramló gáz koncentráció–mérési eredményeket viszonylag elfogadhatóan szimulálta, a többi mechanizmushoz hasonlóan.

## Mevel-2009

A lökéshullám-cső kísérletek esetén a Mevel-2009 mechanizmus általában alulbecsüli a gyulladási időt, azaz gyorsabb reakciót számol. Ez alól csak néhány adatsor esetén láttunk kivételt. A gyulladási idő hőmérsékletfüggésének meredekségét jól becsli, és a saját mérési sorozatuknál a mért értékeket is nagyon jól közelíti. Az ehhez hasonló körülményeken is viszonylag jó becslést ad, de a nagyobb mértékben eltérő körülményeken már nem egyeznek meg ilyen jól a mechanizmus által számolt értékek a mértekkel. Ez is egy jó példa arra, hogy miért érdemes egy mechanizmus megalkotása, illetve optimalizációja során minél több körülményre tesztelni a mechanizmust.

A csőreaktorban végzett kísérletek szimulálásánál sok esetben a Mevel-2009 mechanizmus adta a legjobb, vagy közel legjobb eredményt, néhány esetben adott csak rossz eredményt. Az egyik jellemző ilyen eset, amikor argon hígítógázzal végezték a mérést, szemmel láthatóan, az argont rosszul kezeli csőreaktorban, mint harmadiktest-ütközőt.

A mechanizmus nem tartalmaz széntartalmú anyagfajtákat, így amikor CO-ot tartalmazó elegyeket vizsgáltak nem lehetett a mechanizmust használni.

A kiáramló gáz koncentráció-mérésnél hasonlóan elfogadható eredményeket adott, mint a többi mechanizmus, bár ennek az értékei tértek el ezekben az esetekben a legjobban a mérési eredményektől.

#### POLIMI-2014

A lökéshullám-cső kísérletek esetén A POLIMI-2014 mechanizmus általában alulbecsüli a gyulladási időt, de a mért értékeket rendszerint ennek a mechanizmusnak az eredményei közelítik meg legjobban. A gyulladási idő hőmérsékletfüggésének meredekségét is jól becsüli meg általában. A nagyobb nyomáson végzett kísérletek során gyakran nem értelmezhető eredményeket ad, főleg a kisebb hőmérsékletek felé haladva.

A csőreaktoros kísérletek során is általában jó becsléseket végez. A mechanizmus által számított adatok szinte minden kísérleti körülménynél a legjobban közelítik meg a mérési adatokat, és rendszerint azokban az esetekben is, ha számított értékek nem a legpontosabbak, a kísérlet jellegét, a koncentráció profilok lefutását jól szimulálja.

Kiáramló gáz koncentráció-mérések esetén is viszonylag elfogadható eredményeket ad, a többi mechanizmushoz hasonlóan.

66

A Rasmussen-2008 mechanizmus nem tartalmaz N<sub>2</sub>O-t, így lényegesen kevesebb adatsor esetén vizsgálhatjuk meg a viselkedését, de ez is elegendő ahhoz, hogy következtetéseket vonjunk le.

A lökéshullám-cső kísérletek esetén a mechanizmus által számított értékek általában kisebbek, mint a mért gyulladási idő adatok, azaz gyorsabb reakciót jósol. 1 atm körüli nyomáson viszonylag jól szimulálja a mért adatokat, és a gyulladási idő hőmérsékletfüggésének meredekségét is viszonylag jól becsli.

A csőreaktorokban végzett kísérletek szimulációjára nem mondható el ugyanez. Szinte minden körülmény esetében rossz eredményt ad, gyors hidrogénégést számít, és a nitrogénoxidok reakcióját alig jelzi. Tehát az oxidációs folyamatot csőreaktorban nem lehet a Rasmussen-2008 mechanizmussal leírni.

Mivel a kiáramló gáz koncentráció–mérési adatsorok mind tartalmaztak N<sub>2</sub>O-t, ezért erre a kísérlettípusra nincs a Rassmussen-2007 mechanizmussal számolt érték, de vélhetően az eddig elmondottakhoz hasonló eredményt kaptunk volna.

A mechanizmus viszonylag gyengébb szereplése egyébként nem meglepő, ugyanis a mechanizmus eredeti célja a nitrogén-oxidok hatásának leírása a CH<sub>4</sub> oxidációjára nagy nyomáson volt.

## SanDiego-2014

A lökéshullám-cső kísérletek esetén a SanDiego-2014 mechanizmus általában felülbecsüli a gyulladási időt, viszont az N<sub>2</sub>O-val végzett kísérletek esetén egész pontos becslést ad. A gyulladási idő hőmérsékletfüggésének meredekségét általában jól számítja, 1 atm körüli nyomáson viszont kisebb hőmérsékletek felé haladva eltér a mért adatoktól, hasonlóan a GRI3.0-1999 és a Klippenstein-2011 mechanizmusokhoz.

A csőreaktor kísérletek esetén a SanDiego-2014 mechanizmus vegyes eredményeket számít, néha a legjobb becslést adja, néha teljesen használhatatlan. A kiáramló gáz koncentráció–mérések során hasonló eredményt ad, mint a többi mechanizmus, de néhol a legjobb, néhol a legrosszabb becslést végzi.

67

# 4.3. Az érzékenységanalízis eredményeinek összefoglalása

A vizsgált adatsorokra a tárgyalt hat mechanizmussal minden adatpontra elvégeztem a lokális érzékenységanalízist. Ez összesen hozzávetőleg 3,6 millió érzékenységi együtthatót jelent. Ennek jelentős része közel nulla, ugyanis a reakciómechanizmusok sokkal több elemi reakciót tartalmaznak, mint amennyi sebességi együtthatójának pontos ismerete szükséges a mérési adatok reprodukálásához. Sok reakciólépés esetén ezért a reakciósebességi együtthatóik változtatására nem lesz érzékeny a számított szimulációs eredmény. A sok közel nulla érzékenységi együtthatót nem tekintve is rendkívül nagy adatmennyiséggel van dolgunk, ezért ennek az áttekinthető tárgyalása érdekében néhány jellemző adatsorra kapott eredményt, és az érzékenységi együtthatók jellegzetes viselkedését mutatom be. Ezt követően összefoglalom azokat a reakciókat mechanizmusonként, melyek érzékenységi együtthatói leggyakrabban voltak számottevőek.

Először vizsgáljuk meg egy adott adatsorra az érzékenységi együtthatók körülményektől való függését. Ehhez a POLIMI-2014 mechanizmussal számolt értékeket vettem a Mathieu és munkatársai (2013) által mért néhány lökéshullám-csőben végzett gyulladásiidő-mérési adatsor esetén. A 4.30. ábrán az adott mérési adatsorra a mechanizmus legnagyobb abszolútértékű érzékenységi együtthatóival rendelkező reakcióit tüntettem fel, és megvizsgáltam, hogyan változnak ezek az értékek a hőmérséklet függvényében.



**4.30. ábra.** Az abszolút érzékenységi együtthatók hőmérsékletfüggése. A vizsgált adatsor Mathieu és munkatársai (2013) által mért gyulladási idő adatok. A körülményeket az ábrán feltüntettem. A számításhoz használt mechanizmus a POLIMI-2014.

Az ábrán látható, hogy minden hőmérsékleten ugyanazok a reakciók voltak a legérzékenyebbek, de látszik az is, hogy a hőmérséklet változásával bizonyos mértékben az értékek változnak. Ez lényegi különbséget ritkán okoz. Vannak ugyan reakciók, melyekre a számított érzékenységi együtthatók nagyobb mértékben változnak a hőmérséklet változtatására, mint más reakciók esetén, és ez a reakciók abszolút érzékenységi együtthatók alapján felállított sorrendjében néha változást okozhat, de a legérzékenyebb reakciók ettől ugyanazok maradnak. Így jól lehet jellemezni az adott körülmények között zajló folyamatot a legérzékenyebb reakciókkal egy adott hőmérséklettartományon belül.

A nyomás hatásának vizsgálata esetén már eltérő viselkedést tapasztalunk. Ezt mutatom be a 4.31. ábrán.





Az ábra alapján látható, hogy a legérzékenyebb reakciók itt is ugyanazok minden nyomáson. Vannak olyan reakciók, amelyekre a számított érzékenységi együtthatók nem változnak a nyomással, viszont látunk olyan eseteket, ahol a nagynyomású érték kiugróan nagy, a kisnyomású kicsi, és lehetnek fordított esetet is. Ennek oka, hogy a nyomásfüggő reakciók érzékenysége is változik a nyomás változtatásával. Így a különböző nyomásokon lejátszódó folyamatokat nem ugyanazok a reakciók vezérlik. A legfontosabb reakciók viszont, ha nem is sorrendben, de azonosak. A hőmérséklet- és nyomásfüggés mellett fontos szerepe van a kiindulási elegy összetételének. Ennek hatását szintén a Mathieu és munkatársai által mért adatsorokra alapozva mutatom be a POLIMI-2014 mechanizmussal. A 4.32. ábra esetén azonos körülmények között a  $\phi$  változtatásának hatását mutatom be, a 4.33. ábrán azonos körülmények között a kezdeti [NO<sub>2</sub>] változtatásának hatását.



**4.32. ábra:** Az abszolút érzékenységi együtthatók  $\phi$ -től való függése. A vizsgált adatsor Mathieu és munkatársai (2013) által mért gyulladási idő adatok. A körülményeket az ábrán feltüntettem. A számításhoz használt mechanizmus a POLIMI-2014.



**4.33. ábra:** Az abszolút érzékenységi együtthatók  $x(NO_2)$ -től való függése. A vizsgált adatsor Mathieu és munkatársai (2013) által mért gyulladási idő adatok. A körülményeket az ábrán feltüntettem. A számításhoz használt mechanizmus a POLIMI-2014.

A 4.32. ábra alapján látszik, hogy az érzékenységi együtthatók csak kis mértékben függnek a  $H_2/O_2$  ekvivalencia-aránytól ebben a tartományban. Ugyanazok az érzékeny reakciók, és az érzékenységi együtthatók értéke is hasonló. A kezdeti NO<sub>2</sub> koncentrációtól már sokkal inkább függnek az együtthatók, a 4.33. ábrán látszik, hogy az NO<sub>x</sub> reakciók érzékenysége nagyobb, ha nagyobb kezdeti koncentrációban adunk NO<sub>2</sub>-t.

Megnéztük tehát, hogy az érzékenységi együtthatók hogy viselkednek általában a körülmények változtatására. Ennek a bemutatására gyulladásiidő-mérési kísérleteket választottam, ahol az tapasztalható az érzékenységanalízis elvégzése után, hogy jól elkülönülnek az érzékeny és kevésbé érzékeny reakciók. Nem ezt láttuk a csőreaktorban végzett kísérletek esetén, ugyanis itt az érzékenységi együtthatók sokkal kevésbé különültek el, és sokkal nagyobb számban mutattak érzékenynek egy reakciót. Idáig továbbá csak a POLIM-2014 mechanizmus példáján szemléltettem a tendenciákat, ezért a következőkben az egyes mechanizmusok viselkedésének összehasonítását is elvégzem.

Ehhez első lépésként bemutatom, hogy a gyulladásiidő-mérések esetén mennyire mutatnak egyezést a különböző mechanizmusok az érzékenységi együtthatók számításában. A 4.34. ábrán NO<sub>2</sub>-t, a 4.35. ábrán N<sub>2</sub>O-t tartalmazó elegyek esetét ábrázoltam.



**4.34. ábra:** Az abszolút érzékenységi együtthatók összehasonlítása a tárgyalt mechanizmusokra. A vizsgált adatsor Mathieu és munkatársai (2013) által mért gyulladási idő adatok. A körülményeket az ábrán feltüntettem.



**4.35. ábra:** Az abszolút érzékenységi együtthatók összehasonlítása a tárgyalt mechanizmusokra. A vizsgált adatsor Mathieu és munkatársai (2013) által mért gyulladási idő adatok. A körülményeket az ábrán feltüntettem.

A 4.34. ábrán, az NO<sub>2</sub>-t tartalmazó kísérlet esetén a kapott érzékenységi együtthatók jó egyezést látjuk a mechanizmusokra. Kisebb eltérések persze vannak, de ugyanazokat a reakciókat számították a legérzékenyebbnek, és az együtthatók aránya is viszonylag jó egyezést mutat. A mechanizmusok ilyen körülmények között való hasonló viselkedését a 4.1. alfejezetben is láttuk. A 4.34. ábrán látható érzékenységi együtthatók a 4.1. a) ábrán bemutatott kísérlethez tartoznak.

A 4.35. ábrán látható eredmények esetén is azonos reakciók bizonyultak a legérzékenyebbnek az összes alkalmazható mechanizmus szerint, itt viszont látunk jelentősebb eltéréseket is. A legszembetűnőbb a Mevel-2009 mechanizmus által számolt értékek eltérése a többitől, amelyek viszont jó egyezést mutatnak egymással. Ezt a viselkedést a 4.5. f) ábrán is megtekinthetjük, ahol az ehhez tartozó mérési eredményeket ábrázoltam. Megfigyelhetjük egyébként, hogy az itt eltérő eredményeket adó Mevel-2009 mechanizmus becsüli legjobban a mért eredményeket.

Az eddigiek után vizsgáljuk meg, hogy milyen eredményt kapunk csőreaktorban végzett kísérletek esetén. Ezt mutatom be a 4.36. ábrán. Minden mechanizmus esetén a három legérzékenyebb reakciót tüntettem fel.


**4.36. ábra:** Az abszolút érzékenységi együtthatók összehasonlítása a tárgyalt mechanizmusokra. A vizsgált adatsor Mueller és munkatársai (1998) által mért koncentráció idő-profil mérési adatok. A körülményeket az ábrán feltüntettem.

A mechanizmusok által számolt eredmények gyulladásiidő-méréseknél mutatott egyezése az érzékenységi együtthatókra a csőreaktoros méréseknél nem figyelhető meg. Azt látjuk, hogy már a három legérzékenyebb reakciónak is mást számolnak az egyes mechanizmusok. Látunk egyezéseket, például a H + O<sub>2</sub> (+M) = HO<sub>2</sub> (+M) reakciót majdnem mindegyik érzékenynek mutatta, de ezeknél a kísérlettípusoknál nagyon sok reakció érzékenységi együtthatójára nagy értéket kaphatunk. Így olyan reakciókra is, melyek általában nem jelentősek, ilyen például a Mevel-2009 mechanizmus alapján fontosnak látszó N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O = 2 HONO.

Az egyes adatsorok esetén előforduló ritkább reakciók, és a sok nagy értékű számított érzékenységi együttható ellenére nagyobb adatmennyiség esetén ezekre a kísérlettípusokra is jobban elkülönülnek a gyakoribb érzékeny reakciók. A 4.2. – 4.4 táblázatokban ezeket a reakciókat foglalom össze külön az összes mechanizmusra. A sorrend felállításának alapját az képezte, hogy az összes adatsorra nézve kigyűjtöttem, hogy egy adott reakcióhoz hány adatpont esetében kapunk jelentős érzékenységi együtthatót. Jelentősnek tekintettem egy érzékenységi együtthatót, ha az abszolút értéke nagyobb volt, mint az adatpontra nézve legnagyobb normált érzékenységi együttható abszolút értékének 10%-a. Ezt az összefoglalást mind a három vizsgált kísérlettípusra elvégeztem, és mivel nem minden mechanizmus működött az összes adatsor esetén, ezért a táblázatokban azt is feltüntetem, hogy a mechanizmus által leírt adatpontok hány százalékában volt jelentős a reakciók nem egy adott folyamatot írnak le, hanem a vizsgált összes körülményt egyben jellemzik. Minden esetben a tíz legérzékenyebb reakciót tüntettem fel.

GRI3.0-1999	%	Klippenstein-2011	%	Mevel-2009	%
$H + O_2 = O + OH$	69,5	$OH + H_2 = H + H_2O$	68,0	$OH + H_2 = H_2O + H$	74,9
$OH + H_2 = H + H_2O$	67,6	$H + O_2 = O + OH$	63,6	$O + H_2 = H + OH$	74,1
$O + H_2 = H + OH$	64,0	$O + H_2 = OH + H$	51,1	$H + O_2 = O + OH$	67,4
$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$	50,8	$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$	51,1	$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$	47,7
$N_2O + H = N_2 + OH$	46,2	$N_2O + H = N_2 + OH$	46,0	$\mathrm{H} + \mathrm{O}_2(+\mathrm{M}) = \mathrm{HO}_2(+\mathrm{M})$	45,6
$H + O_2(+M) = HO_2(+M)$	43,9	$H + O_2(+M) = HO_2(+M)$	40,2	$N_2O+H=N_2+OH$	41,6
$NO_2 + H = NO + OH$	36,0	$NH + NO = N_2O + H$	29,1	$NH + NO = N_2O + H$	35,6
$H + HO_2 = O_2 + H_2$	31,2	$NO_2 + H_2 = HONO + H$	29,1	$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$	30,5
$H + HO_2 = 2 OH$	30,1	$O + H_2 = OH + H$	24,5	$NO_2 + H = NO + OH$	30,3
$\mathbf{N}\mathbf{H}+\mathbf{N}\mathbf{O}=\mathbf{N}_{2}\mathbf{O}+\mathbf{H}$	28,9	$NO_2 + H = NO + OH$	23,9	$\mathbf{H} + \mathbf{N}\mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_2 + \mathbf{N}\mathbf{H}$	29,9
POLIMI-2014	%	Rasmussen-2008	%	SanDiego-2014	%
$H + H_2O = H_2 + OH$	76,1	$H + O_2 = O + OH$	87,4	$H_2 + O = OH + H$	69,0
$H + O_2 = OH + O$	67,2	$NO_2 + H_2 = HONO + H$	81,7	$H + O_2 = OH + O$	65,5
$O+H_2=OH+H$	64,8	$OH + H_2 = H + H_2O$	68,6	$H_2 + OH = H_2O + H$	65,5
$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$	560				
	56,9	$\mathbf{H} + \mathbf{O}_2(+\mathbf{M}) = \mathbf{H}\mathbf{O}_2(+\mathbf{M})$	64,0	$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$	51,1
$N_2O + H = N_2 + OH$	56,9 45,8	$H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$	64,0 63,4	$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$ H + O <sub>2</sub> (+M) = HO <sub>2</sub> (+M)	51,1 48,3
$N_2O + H = N_2 + OH$ $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$	56,9 45,8 40,4	$H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $O + H_2 = OH + H$	64,0 63,4 60,0	$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$ H + O <sub>2</sub> (+M) = HO <sub>2</sub> (+M) $N_2O + H = N_2 + OH$	51,1 48,3 45,0
$N_2O + H = N_2 + OH$ $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H_2 = HONO + H$	56,9         45,8         40,4         30,5	$H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $O + H_2 = OH + H$ $NO + HO_2 = NO_2 + OH$	64,0 63,4 60,0 41,1	$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$ H + O <sub>2</sub> (+M) = HO <sub>2</sub> (+M) $N_2O + H = N_2 + OH$ $NO_2 + H = NO + OH$	51,1 48,3 45,0 43,5
$N_2O + H = N_2 + OH$ $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H_2 = HONO + H$ $NH + NO = N_2O + H$	<ul> <li>56,9</li> <li>45,8</li> <li>40,4</li> <li>30,5</li> <li>25,1</li> </ul>	$H + O_{2}(+M) = HO_{2}(+M)$ $NO_{2} + H = NO + OH$ $O + H_{2} = OH + H$ $NO + HO_{2} = NO_{2} + OH$ $NO_{2} + O = NO + O_{2}$	64,0 63,4 60,0 41,1 34,9	$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$ $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $N_2O + H = N_2 + OH$ $NO_2 + H = NO + OH$ $NH + NO = N_2O + H$	51,1 48,3 45,0 43,5 28,5
$N_2O + H = N_2 + OH$ $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H_2 = HONO + H$ $NH + NO = N_2O + H$ $H + HO_2 = 2 OH$	56,9         45,8         40,4         30,5         25,1         23,8	$H + O_{2}(+M) = HO_{2}(+M)$ $NO_{2} + H = NO + OH$ $O + H_{2} = OH + H$ $NO + HO_{2} = NO_{2} + OH$ $NO_{2} + O = NO + O_{2}$ $O + H_{2} = OH + H$	64,0 63,4 60,0 41,1 34,9 32,0	$N_{2}O(+M) = N_{2} + O(+M)$ $H + O_{2}(+M) = HO_{2}(+M)$ $N_{2}O + H = N_{2} + OH$ $NO_{2} + H = NO + OH$ $NH + NO = N_{2}O + H$ $NO_{2} + O = NO + O_{2}$	51,1 48,3 45,0 43,5 28,5 27,0

**4.2. táblázat:** A leggyakoribb érzékeny reakciók összefoglalása mechanizmusonként lökéshullám-csőben végzett gyulladásiidő-mérésekre. A % oszlopokban az adott érzékeny reakció gyakorisága látható a mechanizmus által kezet adatpontokra.

A 4.2. táblázatban látottak alapján elmondhatjuk, hogy a lökéshullám-cső kísérletek esetében a mechanizmusok közel azonos eredményt adtak. Az első hat legérzékenyebb reakciónak a Rasmussen-2008 mechanizmust leszámítva ugyanazokat számították, esetleg a sorrendben volt kisebb eltérés a különböző mechanizmusok esetén. A reakciók gyakorisága, vagy legalább a gyakoriságok aránya is hasonló a különböző mechanizmusokra megnézve. Bizonyos eltéréseket okoz a számított érzékeny reakciók között az is, hogy nem minden mechanizmus tartalmazza ugyanazokat az anyagfajtákat. Ezért is látjuk a Rasmussen-2008 mechanizmus – amely nem tartalmaz N<sub>2</sub>O-t – eltérő eredményeit. És ezért látjuk például azt is, hogy egyes mechanizmusok viszonylag fontosnak számolják a NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> = HONO + H reakció érzékenységét, a többi nem, mert azok nem tartalmaznak HONO-t.

GRI3.0-1999	%	Klippenstein-2011	%	Mevel-2009	%
$H + O_2(+M) = HO_2(+M)$	80,6	$NO_2 + H = NO + OH$	76,4	$H + O_2(+M) = HO_2(+M)$	78,2
$NO_2 + H = NO + OH$	77,3	$H + O_2(+M) = HO_2(+M)$	73,5	$NO_2 + H = NO + OH$	76,6
$H + O_2 = O + OH$	68,0	$H + O_2 = O + OH$	67,8	$H + O_2 = O + OH$	67,1
$HO_2 + NO = NO_2 + OH$	66,7	$NO + O(+M) = NO_2(+M)$	64,0	H + NO(+M) = HNO(+M)	66,4
$H + HO_2 = O_2 + H_2$	55,7	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	62,4	$OH + H_2 = H_2O + H$	64,8
$OH + H_2 = H + H_2O$	54,1	$NO + HO_2 = NO_2 + OH$	61,2	$H_2 + O_2 = 2 \ OH$	62,8
$NO + O(+M) = NO_2(+M)$	48,5	$O + H_2 = OH + H$	61,1	$O + H_2 = H + OH$	62,7
$NO_2 + O = NO + O_2$	44,7	NO + OH(+M) = HONO(+M)	59,8	$NH_2 + NO = HNO + NH$	61,1
$OH + HO_2 = O_2 + H_2O$	43,4	NO + H(+M) = HNO(+M)	58,6	$N_2H_3(+M)=NH_2+NH(+M)$	60,8
H + NO(+M) = HNO(+M)	37,7	$HNO + O_2 = HO_2 + NO$	58,1	$HO_2 + NO = NO_2 + OH$	56,7
POLIMI-2014	%	Rasmussen-2008	%	SanDiego-2014	%
POLIMI-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$	% 81,3	Rasmussen-2008 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$	% 77,0	SanDiego-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$	% 82,0
POLIMI-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$	% 81,3 79,8	Rasmussen-2008 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$	% 77,0 75,7	SanDiego-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$	% 82,0 75,9
POLIMI-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = OH + O$	% 81,3 79,8 70,5	$Rasmussen-2008$ $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = O + OH$	% 77,0 75,7 72,4	$SanDiego-2014$ $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = OH + O$	% 82,0 75,9 56,6
POLIMI-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = OH + O$ $NO + HO_2 = NO_2 + OH$	% 81,3 79,8 70,5 70,1	$Rasmussen-2008$ $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = O + OH$ $HO_2 + OH = H_2O + O_2$	% 77,0 75,7 72,4 61,7	SanDiego-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = OH + O$ HNO(+M) = H + NO(+M)	% 82,0 75,9 56,6 55,3
POLIMI-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = OH + O$ $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ $NO + O(+M) = NO_2(+M)$	% 81,3 79,8 70,5 70,1 61,5	Rasmussen-2008 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = O + OH$ $HO_2 + OH = H_2O + O_2$ $2 NO_2 = 2 NO + O_2$	% 77,0 75,7 72,4 61,7 60,9	SanDiego-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = OH + O$ HNO(+M) = H + NO(+M) $NO + HO_2 = NO_2 + OH$	% 82,0 75,9 56,6 55,3 55,3
POLIMI-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = OH + O$ $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ $NO + O(+M) = NO_2(+M)$ H + NO(+M)=HNO(+M)	% 81,3 79,8 70,5 70,1 61,5 61,2	Rasmussen-2008 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = O + OH$ $HO_2 + OH = H_2O + O_2$ $2 NO_2 = 2 NO + O_2$ $NO + HO_2 = NO_2 + OH$	% 77,0 75,7 72,4 61,7 60,9 60,6	SanDiego-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = OH + O$ HNO(+M) = H + NO(+M) $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ $HO_2 + H = H_2 + O_2$	% 82,0 75,9 56,6 55,3 55,3 46,3
POLIMI-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = OH + O$ $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ $NO + O(+M) = NO_2(+M)$ H + NO(+M)=HNO(+M) $H + H_2O = H_2 + OH$	% 81,3 79,8 70,5 70,1 61,5 61,2 60,5	Rasmussen-2008 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = O + OH$ $HO_2 + OH = H_2O + O_2$ $2 NO_2 = 2 NO + O_2$ $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ $HO_2 + OH = H_2O + O_2$	% 77,0 75,7 72,4 61,7 60,9 60,6 58,6	SanDiego-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = OH + O$ HNO(+M) = H + NO(+M) $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ $HO_2 + H = H_2 + O_2$ $H_2 + O = OH + H$	% 82,0 75,9 56,6 55,3 55,3 46,3 42,1
POLIMI-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = OH + O$ $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ $NO + O(+M) = NO_2(+M)$ H + NO(+M)=HNO(+M) $H + H_2O = H_2 + OH$ $H + HO_2 = H_2 + O_2$	% 81,3 79,8 70,5 70,1 61,5 61,2 60,5 60,4	Rasmussen-2008 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = O + OH$ $HO_2 + OH = H_2O + O_2$ $2 NO_2 = 2 NO + O_2$ $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ $HO_2 + OH = H_2O + O_2$ $NO_2 + O = NO + O_2$	% 77,0 75,7 72,4 61,7 60,9 60,6 58,6 58,4	SanDiego-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = OH + O$ HNO(+M) = H + NO(+M) $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ $HO_2 + H = H_2 + O_2$ $H_2 + O = OH + H$ $HO_2 + H = 2 OH$	% 82,0 75,9 56,6 55,3 55,3 46,3 42,1 37,6
$POLIMI-2014 \\ H + O_{2}(+M) = HO_{2}(+M) \\ NO_{2} + H = NO + OH \\ H + O_{2} = OH + O \\ NO + HO_{2} = NO_{2} + OH \\ NO + O(+M) = NO_{2}(+M) \\ H + NO(+M)=HNO(+M) \\ H + H_{2}O = H_{2} + OH \\ H + HO_{2} = H_{2} + O_{2} \\ OH + HO_{2} = H_{2}O + O_{2}$	% 81,3 79,8 70,5 70,1 61,5 61,2 60,5 60,4 58,7	Rasmussen-2008 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = O + OH$ $HO_2 + OH = H_2O + O_2$ $2 NO_2 = 2 NO + O_2$ $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ $HO_2 + OH = H_2O + O_2$ $NO_2 + O = NO + O_2$ $NO_2 + O = NO + O_2$ $HO_2 + OH = H_2O + O_2$	% 77,0 75,7 72,4 61,7 60,9 60,6 58,6 58,6 58,4 57,5	SanDiego-2014 $H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ $NO_2 + H = NO + OH$ $H + O_2 = OH + O$ HNO(+M) = H + NO(+M) $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ $HO_2 + H = H_2 + O_2$ $H_2 + O = OH + H$ $HO_2 + H = 2 OH$ $H_2 + OH = H_2O + H$	% 82,0 75,9 56,6 55,3 55,3 46,3 42,1 37,6 37,4

**4.3. táblázat:** A leggyakoribb érzékeny reakciók összefoglalása mechanizmusonként csőreaktorban végzett koncentráció–idő mérésekre. A % oszlopokban az adott érzékeny reakció gyakorisága látható a mechanizmus által kezet adatpontokra.

A 4.36. ábrán bemutatott jelenség, mely szerint a csőreaktorban végzett koncentráció-idő méréseknél nagyon sok reakció nagy érzékenységi együtthatóval rendelkezik, ez alapján a táblázat alapján is jól látható. Még a tízedik leggyakoribb érzékeny reakció is majdnem minden mechanizmus esetén az adatpontok több, mint a felében jelentős érzékenységgel rendelkezik. Emellett látjuk, hogy az általánosan előforduló reakciók mellett ritkább reakciók is nagy gyakorisággal szerepelnek az érzékeny reakciók között. Erre példa a Mevel-2009 mechanizmus által számított NH<sub>2</sub> + NO = HNO + NH és az N<sub>2</sub>H<sub>3</sub> (+M) = NH<sub>2</sub> +NH (+M). Viszont ettől a jelenségtől eltekintve itt is láthatunk jellemzőbb fontos érzékeny reakciókat, melyeket a legtöbb mechanizmus számít. Ilyen például a H + O<sub>2</sub> (+M) = HO<sub>2</sub> (+M) és a NO<sub>2</sub> + H = NO + OH.

**4.4. táblázat:** A leggyakoribb érzékeny reakciók összefoglalása mechanizmusonként csőreaktorban végzett kiáramló gáz koncentrációjának méréseire. A % oszlopokban az adott érzékeny reakció gyakorisága látható a mechanizmus által kezet adatpontokra. Az összes ilyen mérés esetén N<sub>2</sub>O volt a rendszerben, ezért itt nincs a Rasmussen-2008 mechanizmusra vonatkozó adat.

GRI3.0-1999	%	Klippenstein-2011	%	Mevel-2009	%
$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$	79,7	$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$	79,7	$N_2O+H=N_2+OH$	70,0
$N_2O + O = N_2 + O_2$	55,4	$N_2O + H = N_2 + OH$	44,6	$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$	70,0
$N_2O + H = N_2 + OH$	41,9	$N_2O + O = 2 NO$	41,9	$NH + NO = N_2O + H$	58,0
$N_2O + O = 2 NO$	39,2	$N_2O+O=N_2+O_2$	36,5	$H + O_2(+M) = HO_2(+M)$	48,0
$H + O_2(+M) = HO_2(+M)$	32,4	$H + O_2(+M) = HO_2(+M)$	32,4	$N_2O + O = 2 NO$	28,0
$O+H_2=H+OH$	20,3	$NH + NO = N_2O + H$	31,1	$N_2O + O = N_2 + O_2$	26,0
$O + HO_2 = OH + O_2$	20,3	$OH + H_2 = H + H_2O$	18,9	$O + H_2 = H + OH$	24,0
$NH + NO = N_2O + H$	17,6	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	18,9	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	14,0
$OH + H_2 = H + H_2O$	16,2	$N + NO = N_2 + O$	13,5	$OH + H_2 = H_2O + H$	12,0
$2 \text{ OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	14,9	$O + H_2 = OH + H$	13,5	$HO_2 + O = O_2 + OH$	12,0
POLIMI-2014	%	SanDiego-2014	%		
$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$	79,7	$N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$	75,7		
$N_2O + O = N_2 + O_2$	56,8	$N_2O + O = 2 NO$	41,9		
$N_2O + H = N_2 + OH$	43,2	$N_2O + H = N_2 + OH$	37,8		
$N_2O + O = 2 NO$	39,2	$H + O_2(+M) = HO_2(+M)$	32.4		
$H + O_2(+M) = HO_2(+M)$			, -		
- ( ) - ( )	32,4	$N_2O + OH = N_2 + HO_2$	29,7		
$H + H_2O = H_2 + OH$	32,4 23,0	$N_2O + OH = N_2 + HO_2$ $H_2 + OH = H_2O + H$	29,7 24,3		
$H + H_2O = H_2 + OH$ $O + H_2 = OH + H$	32,4 23,0 21,6	$N_2O + OH = N_2 + HO_2$ $H_2 + OH = H_2O + H$ $NH + NO = N_2O + H$	29,7 24,3 17,6		
$H + H_2O = H_2 + OH$ $O + H_2 = OH + H$ $NH + NO = N_2O + H$	32,4 23,0 21,6 17,6	$N_2O + OH = N_2 + HO_2$ $H_2 + OH = H_2O + H$ $NH + NO = N_2O + H$ $H_2 + O = OH + H$	29,7 24,3 17,6 16,2		
$H + H_2O = H_2 + OH$ $O + H_2 = OH + H$ $NH + NO = N_2O + H$ $2 OH = O + H_2O$	32,4 23,0 21,6 17,6 16,2	$N_2O + OH = N_2 + HO_2$ $H_2 + OH = H_2O + H$ $NH + NO = N_2O + H$ $H_2 + O = OH + H$ $HO_2 + O = OH + O_2$	29,7 24,3 17,6 16,2 10,8		

A 4.4. táblázatban látottakat összefoglalva elmondhatjuk, hogy a csőreaktorban végzett, kiáramló gáz koncentrációjának mérése esetén jó egyezést mutatnak a mechanizmusok. Ezt a szimulációs eredményeken is láttuk. Mivel ennél a kísérlettípusnál csak N<sub>2</sub>O-t tartalmazó elegyekkel végzett kísérleti adatsorokat dolgoztam fel, így nem meglepő, hogy a legérzékenyebb reakciónak az összes mechanizmus a N<sub>2</sub>O (+M) = N<sub>2</sub> + O (+M) reakciót számította. A kisebb gyakoriságú reakciók esetén itt is jelentkeznek eltérések a mechanizmusok között. Mivel ennél a kísérlettípusnál kevés adatsor állt rendelkezésemre, és CO-ot is tartalmazó adatsorokat is feldolgoztam, ezért a tíz legérzékenyebb reakció közé szinte minden mechanizmus esetén a kilencedik helyre került egy CO-ot is tartalmazó reakció, de ezt nem vettem bele az összesítésbe, mert most nem tartozik bele szorosan a vizsgált témakörbe.

## 5. Összefoglalás

Munkám során a nitrogén-oxidok  $H_2/O_2$  égési rendszerre való hatását leíró reakciómechanizmusokat vizsgáltam lökéshullám-csőben és csőreaktorban végzett kísérletek alapján. A vizsgálatot az Optima++ program által végzet mechanizmus tesztelési és érzékenységanalízis eredményekre alapoztam. A reakciómechanizmusok eredetileg nem ennek a rendszernek a leírására készültek, ezért is volt célom tanulmányozni az alkalmazhatóságukat. A 4. fejezetben a mérési és szimulációs adatsorokból készített ábrákon szemléltettem, hogy a különböző mechanizmusok hogyan viselkednek különböző kísérleti körülmények között, és milyen a használhatóságuk. Az ábrák alapján el tudtam különíteni, hogy mely körülményeken melyik mechanizmusok a pontosabbak. Annak érdekében, hogy ezek között a mechanizmusok között átfogóan is felállíthassak egy kvalitatív sorrendet a teljes vizsgált adathalmazra, az 5.1. táblázatban összegeztem a tapasztalatokat. Ebben a táblázatban egy 0 – 5-ig terjedő skálán adatsoronként értékeltem a mechanizmusokat az alapján, hogy mennyire szimulálták pontosan a mérési eredményeket, a következő szerint:

- 0 nem működött a mechanizmus az adatsorra
- 1 nagyon rossz eredményt ad
- 2 rossz eredményt ad
- 3 elfogadható eredményt ad
- 4 jó eredményt ad
- 5 kiváló eredményt ad.

5.1. táblázat: A mechanizmusok értékelése az összes vizsgált adatsorra

Adatsor	GRI3.0- 1999	Klippenstein- 2011	Mevel- 2009	POLIMI- 2014	Rasmussen- 2008	SanDiego- 2014
4.1. a)	4	4	5	4	5	4
4.1. b)	3	3	3	4	3	3
4.1. c)	4	2	3	4	3	4
4.1. d)	4	4	5	4	5	4
4.1. e)	3	3	3	4	3	3
4.1. f)	3	3	3	4	3	4
4.2. a)	3	4	5	4	5	3
4.2. b)	3	3	3	4	3	3
4.2. c)	4	2	3	2	3	4
4.2. d)	3	4	4	4	5	3
4.2. e)	3	4	4	4	4	3
4.2. f)	4	2	4	1	4	4
4.3. a)	3	5	4	4	5	3
4.3. b)	4	5	5	2	5	4
4.3. c)	4	2	0	1	5	4

### 5.1. táblázat folytatása

4.3. d)	3	4	2	5	4	3
4.3. e)	3	4	4	5	4	3
4.3. f)	3	4	0	5	0	2
4.5. a)	4	4	5	4	0	4
4.5. b)	4	4	5	4	0	4
4.5. c)	4	4	5	4	0	4
4.5. d)	4	4	5	4	0	4
4.5. e)	4	4	5	4	0	4
4.5. f)	4	4	5	4	0	4
4.6. a)	4	4	5	4	0	4
4.6. b)	4	4	5	5	0	4
4.6. c)	4	4	5	4	0	4
4.6. d)	3	3	3	3	0	3
4.6. e)	3	3	3	3	0	3
4.7. a)	4	3	5	5	0	4
4.7. b)	3	3	3	5	0	5
4.7. c)	4	3	2	5	0	5
4.7. d)	4	3	5	5	0	4
4.7. e)	4	3	3	5	0	5
4.7. f)	4	3	2	5	0	5
4.8. a)	4	4	4	4	0	5
4.8. b)	4	3	2	5	0	5
4.8. c)	4	3	2	4	0	5
4.8. d)	4	3	4	5	0	5
4.8. e)	3	3	2	5	0	5
4.8. f)	4	3	2	5	0	5
4.9. a)	2	2	4	3	1	3
4.9. b)	2	2	4	3	1	3
4.9. c)	3	3	4	3	1	3
4.9. d)	3	3	3	3	1	4
4.9. e)	3	3	3	3	1	4
4.10. a)	1	1	1	5	1	5
4.10. b)	1	1	1	4	1	4
4.10. c)	1	1	1	5	1	5
4.10. d)	1	1	1	5	1	5
4.10. e)	1	1	1	5	1	5
4.11. a)	1	1	4	3	1	3
4.11. b)	1	2	4	4	1	3
4.11. c)	1	2	4	4	1	3
4.11. d)	4	5	4	4	1	3
4.12. a)	1	5	5	5	4	4
4.12. b)	1	5	5	5	4	5
4.12. c)	1	5	5	5	4	4
4.12. d)	1	1	1	2	1	1
4.12. e)	1	1	1	1	1	1
4.13. a)	2	2	4	3	1	3
4.13. b)	3	3	3	2	1	3
4.13. c)	3	3	3	2	1	3
4.13. d)	1	2	5	4	1	4
4.13. e)	1	2	4	4	1	4
4.13. f)	1	2	4	4	1	4

### 5.1. táblázat folytatása

A 1A a)	1	Λ	2	1	2	1
4.14.  h	0	4	1	4	1	0
4.14.0	1	4	1	4	1	1
4.14.0	1	2	1	4	1	1
4.14. u)	1	5	1	4	1	1
4.15.a	4	5	4	4	1	2
4.15. b)	4	4	5	5	1	3
4.15. c)	3	4	5	4	1	3
4.15. d)	1	2	2	2	2	2
4.15. e)	2	4	4	4	2	3
4.15. f)	2	4	4	5	2	3
4.16. a)	2	3	5	4	1	2
4.16. b)	1	3	5	4	1	2
4.16. c)	1	2	4	3	1	2
4.16. d)	1	4	5	5	2	3
4.16. e)	1	4	5	5	2	3
4.16. f)	1	3	4	4	2	3
4.17. a)	2	4	2	5	2	1
4.17. b)	1	2	5	3	1	3
4.17. c)	5	4	4	4	1	2
4.17. d)	2	4	3	5	1	1
4.17. e)	1	2	4	4	1	3
4.17. f)	2	4	5	5	1	4
4.18. a)	3	4	4	4	4	1
4 18 h)	2	3	5	4	1	2
4 18 c)	<u>2</u> <u>1</u>	5	5	1	1	2
4.18 d)	т 1	1	1	5	1	3
4.18. u)	1	4	4	1	1	2
4.18. C)	4	5	4	4	1	2
4.10.1)	1	3	4	4	1	2
4.19.a	2 1	4	5	5	1	2
4.19. D)	1	4	4	4	1	2
4.19. c)	1	4	4	4	1	2
4.19. d)	1	4	3	3	1	3
4.19. e)	3	4	5	4	1	4
4.20. a)	1	1	1	4	l	3
4.20. b)	2	1	1	3	1	3
4.20. c)	2	1	1	4	1	3
4.20. d)	1	1	1	5	1	4
4.20. e)	1	1	1	5	1	4
4.21. a)	3	4	0	4	1	1
4.21. b)	1	5	0	5	1	1
4.21. c)	1	5	0	5	1	1
4.21. d)	3	4	0	4	1	5
4.21. e)	1	4	0	4	2	1
4.21. f)	5	3	0	3	1	2
4.22. a)	4	4	0	4	1	4
4.22. b)	1	5	0	5	1	3
4.22. c)	3	4	0	5	1	3
4.22. d)	4	4	0	4	1	1
4.22. e)	1	5	0	5	1	3
4.22. f)	3	5	0	5	1	3
4.23. a)	4	4	0	4	1	5

4.23. b)	5	5	0	4	1	4
4.23. c)	5	5	0	3	1	1
4.23. d)	2	5	0	3	2	1
4.24. a)	2	4	0	5	1	3
4.24. b)	2	3	0	4	1	5
4.24. c)	2	3	0	4	1	3
4.24. d)	2	4	0	5	1	3
4.24. e)	1	4	0	4	1	3
4.24. f)	1	4	0	3	1	3
4.25. a)	3	4	1	4	3	1
4.25. b)	1	5	2	4	2	1
4.25. c)	2	4	2	5	1	1
4.25. d)	1	4	3	4	0	3
4.25. e)	1	3	3	4	0	2
4.25. f)	1	3	3	4	0	3
4.26. a)	3	5	3	3	0	4
4.26. b)	3	4	3	3	0	4
4.26. c)	3	4	3	3	0	4
4.26. d)	2	2	3	2	0	2
4.26. e)	2	2	2	2	0	1
4.27. a)	2	2	5	3	0	3
4.27. b)	2	2	4	3	0	3
4.27. c)	2	2	4	3	0	3
4.27. d)	2	2	2	2	0	2
4.28. a)	4	4	4	4	0	4
4.28. b)	3	3	3	3	0	3
4.28. c)	4	4	3	3	0	5
4.28. d)	5	4	4	4	0	4
4.29. a)	4	4	0	4	0	3
4.29. b)	4	5	0	4	0	3
4.29. c)	4	4	0	4	0	3
4.29. d)	3	3	0	3	0	2
Összesen	376	499	413	584	183	465
Átlag	2.52	3.35	2.77	3.92	1.23	3.12
Átlag/m.a.	2.54	3.35	3.41	3.92	1.74	3.14

#### 5.1. táblázat folytatása

Az 5.1 táblázat utolsó három sorában összesítettem az értékeket. Az "Összesen" sorban az értékelések összege található, az "Átlag" sorban az értékelések átlaga az összes vizsgált adatsorra, az "Átlag/m.a." sorban pedig azokra az adatsorokra adott értékelések átlaga, ahol működött a mechanizmus. Tehát ebben a sorban kihagytam az átlagolásból azokat az adatsorokat, ahol a mechanizmus 0 értéket kapott. A végső sorrendet az 5.2. táblázatban foglalom össze, mind a teljes adathalmazra, mind azokra, ahol használható a mechanizmus.

	Mechanizmus és átlagoszt	ályzata	Mechanizmus és átlagosz	tályzata m.a.
1.	POLIMI-2014	3,92	POLIMI-2014	3,92
2.	Klippenstein-2011	3,35	Mevel-2009	3,41
3.	SanDiego-2014	3,12	Klippenstein-2011	3,35
4.	Mevel-2009	2,77	SanDiego-2014	3,14
5.	GRI3.0-1999	2,52	GRI3.0-1999	2,54
6.	Rasmussen-2008	1,23	Rasmussen-2008	1,74

**5.2. táblázat:** A végeredmény összefoglalása a mechanizmusok sorrendjéről  $H_2/NO_x$  rendszerekben (m.a.: átlagérték azokban az esetekben, ha működött az adatsorra)

Az 5.2. táblázat alapján látható, hogy a legjobbnak a POLIMI-2014 mechanizmus bizonyult. Ennél kicsit rosszabbak sorrendben a Klippenstein-2011 és a SanDiego-2014 mechanizmusok. Ezek voltak azok a mechanizmusok is, amelyek a legtöbb mérés leírására voltak használhatók. Egy olyan mechanizmusnak, amely jól írja le a nitrogén-oxidok átalakulásait hidrogén–oxigén égési rendszerben tehát a POLIMI-2014 mechanizmus továbbfejlesztésén kell alapulnia. Az ELTE Reakciókinetikai Laboratóriumában nemrégen készült el egy optimalizált hidrogén–oxigén égési mechanizmus [22]. Mivel ez nagyszámú mérési adat felhasználásával készült, és jól írja le ezeket a mérési adatokat, ezért feltételezhetjük, hogy a hidrogén–oxigén elemi reakciók sebességi együtthatói ebben a mechanizmusban viszonylag pontosak.

Érzékenységanalízis alapján megállapítottuk, hogy a következő nitrogéntartalmú anyagfajtákat tartalmazó elemi reakciók sebességi együtthatójának nagy az érzékenysége a legtöbb kísérleti körülménynél:

- $N_2O(+M) = N_2 + O(+M)$
- $N_2O + H = N_2 + OH$
- $NO_2 + H_2 = HONO + H$
- $NH + NO = N_2O + H$
- $NO_2 + H = NO + OH$
- $NO + HO_2 = NO_2 + OH$
- $NO + O(+M) = NO_2(+M)$
- H + NO(+M) = HNO(+M)
- $\bullet \quad N_2O + O = N_2 + O_2$
- $N_2O + O = 2 NO$

A fenti reakciók sebességi paramétereit kell tehát pontosabban meghatározni ahhoz, hogy pontosabban tudjuk leírni a jelen dolgozatban bemutatott mérési adatsorokat.

# 6. Irodalomjegyzék

- 1. <u>www.iea.org</u>. https://<u>www.iea.org/Sankey/</u> (November 2016)
- 2. O. Mathieu; E. L. Petersen, Combustion and Flame 162 (3) (2015) 554-570 10.1016/j.combustflame.2014.08.022.
- 3. O. Mathieu; A. Levacque; E. L. Petersen, Proceedings of the Combustion Institute 34 (2013) 633-640 10.1016/j.proci.2012.05.067.
- 4. M. W. Slack; A. R. Grillo, Combustion and Flame 31 (3) (1978) 275-283 10.1016/0010-2180(78)90140-2.
- 5. I. N. Kosarev; S. M. Starikovskaia; A. Y. Starikovskii, Combustion and Flame 151 (1-2) (2007) 61-73 10.1016/j.combustflame.2007.06.009.
- 6. O. Mathieu; A. Levacque; E. L. Petersen, International Journal of Hydrogen Energy 37 (20) (2012) 15393-15405 10.1016/j.ijhydene.2012.07.071.
- 7. R. Mevel; S. Javoy; F. Lafosse; N. Chaumeix; G. Dupre; C. E. Paillard, Proceedings of the Combustion Institute 32 (2009) 359-366 10.1016/j.proci.2008.06.171.
- 8. T. Hulgaard; K. Damjohansen, Aiche Journal 39 (8) (1993) 1342-1354 10.1002/aic.690390811.
- 9. M. U. Alzueta; H. Rojel; P. G. Kristensen; P. Glarborg; K. DamJohansen, Energy & Fuels 11 (3) (1997) 716-723 10.1021/ef960140n.
- M. A. Mueller; R. A. Yetter; F. L. Dryer, International Journal of Chemical Kinetics 31 (1999) 705–724
- M. A. Mueller; R. A. Yetter; F. L. Dryer, Proceedings of the Combustion Institute 27 (1998) 177–184
- 12. M. T. Allen; R. A. Yetter; F. L. Dryer, Combustion and Flame 112 (3) (1998) 302-311 10.1016/s0010-2180(97)00128-4.
- M. Abian; M. U. Alzueta; P. Glarborg, International Journal of Chemical Kinetics 47 (8) (2015) 518-532 10.1002/kin.20929.
- G. P. Smith; D. M. Golden; M. Frenklach; N. W. Moriary; B. Eiteneer; M. Goldenberg; C. T. Bowman; R. K. Hanson; S. Song; W. C. Gardiner; V. V. Lissianski; Z. Qin GRI-Mech 3.0. <u>http://www.me.berkeley.edu/gri\_mech/</u> (November 2016)
- 15. S. J. Klippenstein; L. B. Harding; P. Glarborg; J. A. Miller, Combustion and Flame 158 (4) (2011) 774-789 10.1016/j.combustflame.2010.12.013.
- A. Frassoldati; T. Faravelli; E. Ranzi, International Journal of Hydrogen Energy 32 (15) (2007) 3471–3485 10.1016/j.ijhydene.2007.01.011.
- 17. C. L. Rasmussen; A. E. Rasmussen; P. Glarborg, Combustion and Flame 154 (3) (2008) 529-545 10.1016/j.combustflame.2008.01.012.
- Mechanical and Aerospace Engineering (Combustion Research) University of California at San Diego The San Diego Mechanism - Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications.
   http://web.ang.uegd.adu/mec/groups/gembustion/mechanism.html (Nevember 2016)
  - http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html (November 2016)
- 19. MTA-ELTE Complex Chemical Systems Research Group ReSpecTh webpage. <u>http://respecth.hu</u> (November 2016)
- 20. M. Frenklach PrIMe Webpage. <u>http://www.primekinetics.org/</u> (November 2016)
- 21. Mani Sarathy et al. CloudFlame. <u>https://cloudflame.kaust.edu.sa/</u> (November 2016)
- T. Varga; C. Olm; T. Nagy; I. G. Zsély; É. Valkó; R. Pálvölgyi; H. J. Curran; T. Turányi, International Journal of Chemical Kinetics 48 (8) (2016) 407–422 10.1002/kin.21006.