—— Tudományos Diákköri Dolgozat ——

BOLLA MARTIN TAMÁS

Butanolégési mechanizmusok reakciókinetikai és termodinamikai vizsgálata

Témavezető:

DR. ZSÉLY ISTVÁN GYULA

EGYETEMI ADJUNKTUS

Fizikai Kémiai Tanszék

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Budapest

2018

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt köszönetet mondok témavezetőmnek, Zsély István Gyulának az elmúlt egy évben nyújtott sok segítségért és támogatásért a TDK-dolgozatom megvalósítása során, Turányi Tamásnak a projektem elősegítéséért és a lángokról tartott előadásaiért, és Nagy Tibornak a termodinamikai adatok vizsgálatánál nyújtott segítségért. További köszönettel tartozom Busai Ágotának, Peng Zhangnak, Raymond Langernek és Alberto Cuocinak.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés **3**

2. Célkitűzések **5**

3. Irodalmi áttekintés **7**

3.1. Indirekt kísérleti módszerek égési rendszerekben 7

3.2. ReSpecTh Reakciókinetikai Adatbázis 10

3.3. CHEMKIN mechanizmusformátum 12

3.4. Égési rendszerek szimulációja 15

3.5. Butanolégési mechanizmusok reakciókinetikai vizsgálata 16

4. A butanolégési mechanizmusok összehasonlítása **17**

4.1. Gyulladási idő lökéshullámcsőben 20

4.1.1. *n*-BuOH 20

4.1.2. *s*-BuOH 25

4.1.3. *i*-BuOH 27

4.1.4. *t*-BuOH 29

4.2. Gyulladási idő gyors összenyomású berendezésben 31

4.3. Koncentrációprofilok csőreaktorban és lökéshullámcsőben 32

4.3.1. *n*-BuOH 32

4.3.2. *s*-BuOH 36

4.3.3. *i*-BuOH 38

4.3.4. *t*-BuOH 40

4.4. Lamináris lángsebesség 42

4.5. A butanolégési mechanizmusok átlagos hibák szerinti áttekintése 47

4.6. FlameMaster és OpenSMOKE++ programcsomagok tesztelése 49

5. Reakciómechanizmusok termodinamikai vizsgálata **53**

6. Irodalomjegyzék **65**

7. Összefoglaló **69**

8. Summary **70**

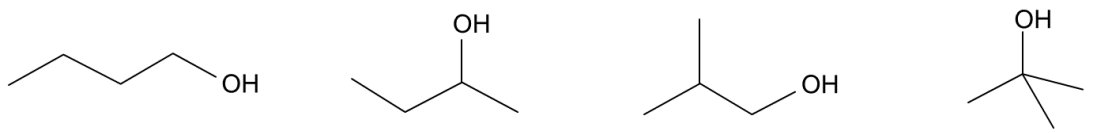
1. Bevezetés

Az utóbbi három évtizedben felélénkült a butanol iránti tudományos érdeklődés az alternatív üzemanyagok igénye és a fenntarthatóságra való törekvés miatt. A biotechnológia fejlődésének köszönhetően a petrokémiai alapú butanolszintézist helyettesítheti a biomasszából történő előállítás [1, 2]. Innovatív vegyipari megoldások révén előtérbe kerülnek az értékes megújuló termékek, többek között az alkoholok, melyek jelentős köztitermékek, oldószerek és új generációs bioüzemanyagok [3].

Az etanolnál jelenleg kevésbé ismert és kevésbé elérhető butanolizomerek használhatók benzinadalékként vagy -helyettesítőként belsőégésű motorokban a benzinhez hasonló tulajdonságaik révén. Az etanolhoz képest a *n*-butanolnak lényegesen nagyobb az energiasűrűsége és a lobbanáspontja, kevésbé higroszkópos és korrozív. Hosszabb apoláros szénhidrogénlánca miatt benzinnel könnyebben elegyíthető. Ugyanakkor kisebb az oktánszáma a benzinhez, az etanolhoz vagy a metanolhoz képest, és a cetánszáma is kisebb a gázolajéhoz viszonyítva [4].

Az ABE-fermentációval előállítható aceton, *n*-butanol és etanol elegye *Clostridiákkal*, melyek pálcikalakú anaerob baktériumok, és monoszacharidokat használnak szénforrásként. A butanol lipofilitása a baktériumok sejtmembránjára toxikus a membránfluiditás megnövekedése miatt, ezért csak alacsony, kb. 20 g/l-es hozam érhető el fermentatív módon [5, 6]. Az elegyből az oldószerek *in situ* elvonhatók aktív szenes adszorpcióval [7]. A tápközeg nyerhető élelmiszeripari melléktermékekből, pl. tejsavóból, cukorrépa vagy cukornád melaszából, ételhulladékból, lignocellulóztartalmú hulladékokból, pl. búza- és árpaszalmából vagy kukoricaszálból [3]. Olcsó szubsztrátok biztosítása kulcsfontosságú, hogy a technológia versenyképes lehessen a hagyományos fosszilis alapú vegyiparral szemben, és hogy a butanol felhasználható legyen üzemanyagként [4].

Egy belsőégésű motor tervezéséhez a fizikai és a kémiai folyamatok számítógépes szimulációja szükséges a gazdaságosság javítása és a környezeti hatások minimalizálása érdekében. Az üzemanyagok égésében szereplő anyagfajták kölcsönhatását reakciómechanizmusok írják le, melyek tartalmazzák a felderített elemi reakciólépéseket és azok sebességi együtthatóit a hőmérséklet és a nyomás függvényében. Égéskémiai kutatásoknál a cél az égési rendszerek minél jobb megértése és prediktív modellek létrehozása.



n-butanol *s*-butanol *i*-butanol *t*-butanol

1. ábra. A butanol konstitúciós izomerei.

Az ELTE Reakciókinetikai Laboratóriuma elsősorban gázfázisú rendszereket leíró reakciómechanizmusokkal foglalkozik. Bevezették a ReSpecTh Kinetics Data formátumot a szakirodalomból begyűjtött nagy mennyiségű kísérleti adat tárolására [8]. A csoportban fejlesztett Optima++ programmal [9] reakciómechanizmusok tesztelése és optimalizációja végezhető el.

Butanol égését leíró mechanizmusok tesztelését Hannes Böttler, a Freibergi Műszaki Egyetem mesterszakos hallgatója kezdte el a csoportban 2016-ban, és munkájából egy angol nyelvű szakdolgozatot készített. A szakirodalomból kigyűjtötte és feldolgozta a négy butanolizomer égésével kapcsolatos kísérleteket. Kilenc reakciómechanizmust hasonlított össze. A szimulációs eredményeit a kísérleti adatoktól való átlagos eltérés és egy négyzetösszeg-hibafüggvény alkalmazásával hasonlította össze. Két mechanizmus redukcióját végezte el a lángszámolásokhoz, viszont a legjobban teljesítő mechanizmusok közül egyiket sem optimalizálta. Számos reakciómechanizmus tesztelését nem tudta elvégezni, mivel a FlameMaster szimulációs program [10] akkor még nem tudta kezelni a sebességi együtthatók egyes olyan paraméterezéseit, amelyek a nyomástól való függést írják le. 2017 őszén a projekt folytatása az én feladatom lett.

2. Célkitűzések

A TDK-dolgozatom célja, hogy a butanol égését leíró mechanizmusok eddigi összehasonlítását kiterjesszem további reakciómechanizmusokra is. Így az elmúlt tíz évben megjelent mechanizmusokról új ismereteket szerzünk, hogy mely modellek adják vissza jobban és melyek rosszabbul a mérési eredményeket. A legjobban teljesítő mechanizmusok közül kijelölhető egy optimalizációra érdemes mechanizmus.

Az égéskémiai szimulációkat a Hannes Böttler által begyűjtött kísérleti adatok segítségével végeztem el az Optima++ környezetben, és a FlameMaster programnak olyan verzióját használtam, amely már a reakciósebességi együtthatók nyomásfüggését leíró SRI, HIGH és Csebisev-polinomokkal történő paraméterezést is tudta kezelni.

Az összehasonlítás kiterjesztését az tette lehetővé, hogy a FlameMaster egyik fejlesztője, Raymond Langer kérésünkre létrehozott egy külön verziót az SRI és a HIGH paraméterezésre. A Csebisev-polinomok kezelésénél a javaslatunk szerint járt el: úgy módosította a kódot, hogy ha a szimuláció során túllépjük a Csebisev-paraméterezés által megszabott hőmérséklet- és nyomásintervallumot, akkor onnantól a határon felvett polinomértéket használja tovább a program az adott reakció sebességi együtthatójának számításához. Korábban a program kihagyta az érintett reakciót, ha a hőmérséklet vagy a nyomás kilépett a megszabott tartományból, ami a differenciálegyenlet-rendszer megváltozását eredményezte a szimuláció alatt.

1. táblázat. A szakirodalomból begyűjtött butanolégési mechanizmusok és a bennük található speciális paraméterezésű reakciók száma. Hannes Böttler az első kilenc mechanizmust használta az összehasonlításában. A többi mechanizmus közül további kilenccel váltak lehetővé a szimulációk futtatása az általam használt FlameMaster verzióval.

mechanizmus	PLOG	>3 termék	SRI	HIGH	CHEB	Lumped	izomer	anyagfajta	reakció
Moss 2008 [11]	–	6	–	–	–	–	összes	234	1399
Dagaut 2009 [12]	–	–	–	–	–	–	*n*	118	878
Sarathy 2009 [13]	–	1	–	–	–	–	*n*	117	884
Black 2010 [14]	–	–	–	–	–	–	*n*	234	1399
Veloo 2010 [15]	–	–	–	–	–	–	*n*	266	1639
Cai 2012-1 [16]	16	–	–	–	–	–	*t*	101	511
Zhang 2012 [17]	–	–	–	–	–	–	*n*	243	1475
Sarathy 2014 [18]	539	–	–	–	–	–	összes	687	3435
Chang 2016 [19]	–	4	–	–	–	–	összes	66	196
Van Geem 2010 [20]	–	–	–	–	1267	–	összes	281	7205
Harper 2011 [21]	–	–	–	–	1184	–	*n*, *s*, *t*	263	6751
Cai 2012-2 [22]	148	–	–	–	52	–	*n*	123	1346
Cai 2013 [23]	582	–	–	1	61	–	*n*, *s*	160	2062
Cai 2014 [24]	815	–	–	1	72	–	*n*, *i*, *s*	182	2571
Merchant 2013 [25]	145	–	–	3	4506	–	összes	372	16632
Sarathy 2012 [26]	353	–	1	6	–	–	összes	284	3635
Yasunaga 2012 [27]	353	–	1	6	–	–	összes	284	3635
Vasu 2013 [28]	353	–	1	6	–	–	összes	283	3635
Grana 2010 [29]	–	944	1	–	–	2657	összes	233	7522
Grana 2012 [30]	–	1698	1	–	–	3429	összes	249	8534
Grana 2014 [31]	–	1387	1	–	–	2823	összes	225	8283

3. Irodalmi áttekintés

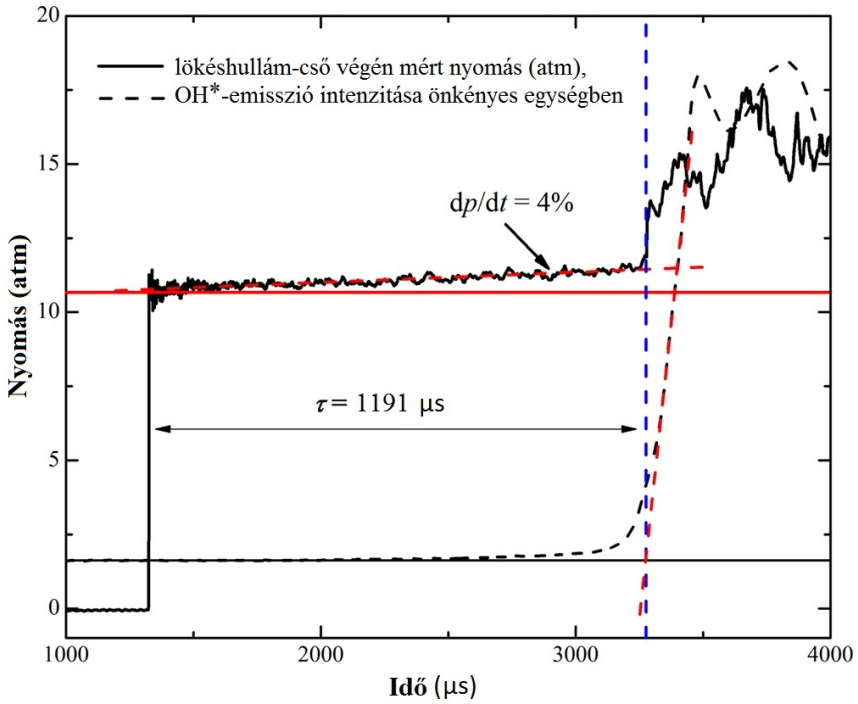
3.1. Indirekt kísérleti módszerek égési rendszerekben

Reakciómechanizmusok fejlesztéséhez elméleti kémiai számításokat, indirekt és direkt kísérleti eredményeket használnak fel a sebességi együtthatók meghatározására, illetve becslésére. Indirekt kísérletnél az égési folyamat elemi reakciólépéseinek sebességi együtthatóiról közvetett információt szereznek, például gyulladási időket, egyes anyagfajták koncentrációját vagy lángsebességeket mérnek. A direkt méréseknél egy adott elemi reakció sebességi együtthatójának meghatározása a cél.

A napjainkban leggyakrabban használt, indirekt reakciókinetikai mérésekre alkalmas berendezések a lökéshullámcső, a gyors összenyomású berendezés, a csőreaktor és a jólkevert-reaktor. Előkevert lamináris lángsebesség mérésére kifejlesztették a kifelé terjedő gömblángot, az ikerlángmódszert és a hőfluxusmódszert.

A **lökéshullámcső** (shock tube: ST) egy hosszú acélcső, melynek két szakasza van. A nagyobb nyomású szakaszában van a hajtógáz, a másik szakaszában a vizsgálandó gázelegy. A két szakaszt kezdetben egy vékony diafragma választja el egymástól, melyet mechanikusan vagy a nyomás növelésével áttörnek, elindítva ezzel egy lökéshullámot. A vizsgálandó gázelegy ekkor összenyomódik és felmelegszik. A cső végén mért nyomás ugrásszerűen megnő, amint eljut addig a lökéshullám, majd kb. egy milliszekundumig közel állandó marad. Homogén gázelegyekben lejátszódó égési reakcióknál a robbanás és a hirtelen hőmérséklet-emelkedés csak egy bizonyos idő eltelte után jelentkezik, miután a gyökkoncentráció jelentősen megnövekedett.

A gyulladási idő (ignition delay time, IDT) kezdetét a lökéshullámnak a cső végéhez érkezésétől számítjuk. Az intervallum végére többféle definíció van használatban, pl. az intervallum vége lehet a nyomás maximumánál, vagy a gerjesztett hidroxilgyök emissziója alapján határozzák meg. Pan és munkatársai az intervallum végét a OH*-jel legnagyobb meredekségű érintőjének és a kiindulási alapvonalnak a metszéspontjánál vették (2. ábra). A OH* gyök emissziójából származó fotonokat (307 nm) a cső végéhez közel elhelyezkedő fotoelektron-sokszorozó gyűjtötte be UV-áteresztő ablakon és optikai szűrőn keresztül [32].



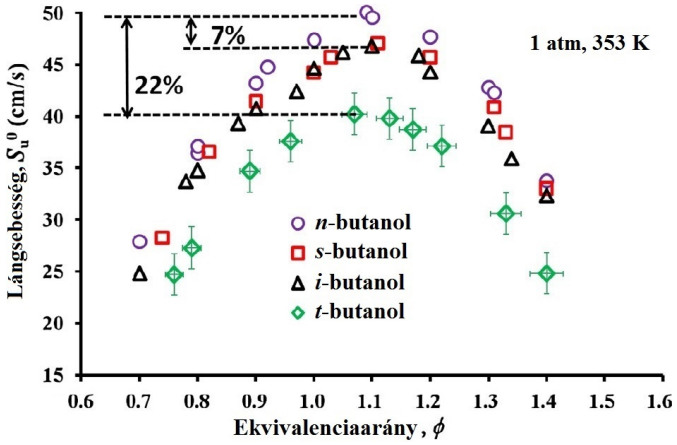
2. ábra. Lökéshullámcső végén mért nyomás és az OH* gyök emissziójának intenzitása gyulladási idő meghatározásánál. A reakciókörülmények: 0,5% izobutanol, 6,0% O_2, 93,5% Ar, $p = 10,62$ atm, $\phi = 1,0$ és $T = 1148$ K [32].

A **gyors összenyomású berendezésben** (rapid compression machine: RCM) egy hengert töltenek meg a vizsgálandó gázeleggyel, melyet egy sűrített levegő által hajtott dugattyú présel össze. A kétdugattyús változatnál két egymással szemben mozgó dugattyú okozza a hirtelen nyomásnövekedést. Kezdetben a hőmérséklet-növekedés a gázelegy közel adiabatikus összenyomásából adódik, majd kb. néhány tíz ms múlva elkezdődik a robbanás [33].

A **csőreaktorban** (flow reactor: FR) egy kvarccső található, melyet kívülről elektromos blokkokkal fűtenek. A reakciózóna mentén állandó hőmérsékletet próbálnak megvalósítani, ahol az adott áramlási sebességű gázelegy tartózkodási ideje a hőmérséklettel fordítottan arányos. A gyorsan lehűtött kiáramló gázelegy összetételét gázkromatográffal vagy Fourier-transzformációs infravörös technikával (FTIR) határozzák meg [34].

A **jólkevert-reaktorban** (jet-stirred reactor: JSR) a gázok egy előfűtési szakasz után keverednek, majd nagy sebességgel, különböző irányú fúvókákon keresztül egy gömbalakú kvarcreaktorba jutnak, amely hőmérsékletre és koncentrációra nézve ideális esetben homogén. A reaktorban való tartózkodási időhöz képest gyors keveredést próbálnak megvalósítani, és az injektálás előtti kölcsönhatásokat minimalizálják. A stacionárius áramlású gázelegy elhagyja a reaktort, és az összetételét elemzik [13].

A lamináris lángsebesség az éghető gázelegyek egyik legfontosabb fizikai állandója, a tüzelőanyagról globális kémiai információt hordoz. Értéke függ a tüzelőanyagtól, az ekvivalencia-aránytól, a kiindulási hőmérséklettől és nyomástól. Az ekvivalenciaarány (ϕ) a tüzelőanyag és az oxigén mólarányának és a sztöchiometriai összetételnek megfelelő arányának hányadosa. Ideális esetben egy előkevert gázelegy lamináris lángsebessége a végtelenül nagy, síkszerű adiabatikus láng frontjának sebessége, melynek terjedése közben keresztirányú áramlások nem történnek.



3. ábra. Wu és munkatársai butanol–levegő lángok sebességét mérték kifelé terjedő gömbláng módszerrel [35]. Megfigyelhető, hogy a négy izomerhez tartozó lángsebességek: *n*-butanol$<$ *s*-butanol $\approx$ *i*-butanol $<$ *t*-butanol.

Kifelé terjedő gömblángot (outwardly/spherically propagating flame) egy gömbalakú égetőkamrában valósítanak meg. A jelenséget egy ablakon keresztül filmezik le. Középen egy elektromos szikrával indítják el az égést. Ahogy kifelé terjed a lángfront, egyre inkább egy sík lángra hasonlít. Végtelen nagy átmérőre extrapolálva számítják ki a lamináris lángsebességet. A lángfront instabilitása befolyásolhatja a mérési eredményt, viszont a módszer előnye, hogy a lángterjedés ideje alatt a lángfront nem érintkezik a kamra falával, ezért a hőveszteség alacsony [35].

Az **ikerláng-módszernél** (counterflow twin-flame technique) két függőlegesen elhelyezett égőt egymás felé irányítanak. Mindkét égő kettős koncentrikus csőrendszerben végződik, a belső csatornából az előkevert gázelegy, a külső csatornából az inert gáz áramlik ki. A két láng kölcsönhat egymással egy stabil lapos reakciózónát alkotva, melyet a külső inert gázréteg elhatárol a környezettől. A reagáló áramlásban a lángsebességet meghatározhatják szilikonolaj cseppek mozgásának lézeralapú sebességmérésével (particle image velocimetry, PIV) [36].

A **hőfluxus-módszernél** (heat flux method) adiabatikus körülményt közelítenek meg sík-alakú lángnál az égőlap termosztálásával. A lángsebességet a bemenő gáz áramlási sebességének interpolálásával határozzák meg zéró hőveszteségre [37].

3.2. ReSpecTh Reakciókinetikai Adatbázis

Az ELTE Reakciókinetikai Laboratórium és az MTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport ReSpecTh (reakciókinetikai, spektroszkópiai, termokémiai) adatbázisa jelenleg 1096 XML formátumú adatfájlt tartalmaz hidrogén, szintézisgáz, szénhidrogének, metanol és etanol égésével kapcsolatban.

A ReSpecTh Kinetics Data Format (RKDF) 2.0 konvencióinak megfelelő formátumú adatfájlok magukba foglalják a kísérletek paramétereit, a mérési eredményeket és a feldolgozott cikk lényegesebb adatait. Az égéskémiai kísérletek eredményei így könnyen megoszthatók, illetve szimulációs programok automatikusan értelmezhetik a tartalmukat.

A respecth.hu weboldalon könnyen megtaláljuk a szükséges adatokat kísérlettípus vagy éppen kiindulási összetétel, hőmérséklet vagy nyomás alapján. Minden fájl egy 9 karakterből álló azonosítóval van ellátva, melyet a digitálisobjektum-azonosítója (DOI) tartalmaz. A fájl internetes elérése történhet a http://dx.doi.org/10.24388/x10000001 URL mintájának segítségével.

Az XML (Extensible Markup Language) lehetővé teszi az adataink strukturált tárolását egy megadott rendszer alapján. Jellemző rá, hogy az elemeit egy kezdő- és egy zárócímke veszi közre, és az elemek egymásba ágyazhatók:

```
< experiment >
  ...
  < apparatus >
    < kind > flow  reactor < /kind >
  < /apparatus >
  ...
< /experiment >
```

Egy XML fájlban egy kísérletsorozatot rögzítünk, így lesznek közös és változó értékek, illetve mérési eredmények. A közös értékek az összes kísérletre igazak, ez lehet például a kiindulási összetétel, míg a változó értékek kísérletről-kísérletre eltérnek egy fájlon belül, például különböző kezdeti hőmérsékletek gyulladási idő mérésénél. Csőreaktoros mérésnél az adatsor az időértékeket és a kimeneti koncentrációkat tartalmazza:

```
< dataGroup  id = ”dg1”  label = ”” >
   < propertyid = ”x1”  label = ”t”       name = ”time”            sourcetype = ”reported”
                                                                    units = ”ms”/ >
   < propertyid = ”x2”  label = ”xCO”  name = ”composition”  sourcetype = ”reported”
                                                                    units = ”percent”/ >
   < dataPoint >< x1 > 5.319 < /x1 >< x2 > 0.7859 < /x2 >< /dataPoint >
   < dataPoint >< x1 > 8.199 < /x1 >< x2 > 0.7169 < /x2 >< /dataPoint >
                                 ⋮                          ⋮
   < dataPoint >< x1 > 94.18 < /x1 >< x2 > 0.1021 < /x2 >< /dataPoint >
< /dataGroup >
```

Jólkevert-reaktornál a hőmérséklet, a tartózkodási idő és a koncentráció az összetartozó értékek. Lángsebesség mérésénél egy adatpont az ekvivalenciaarányt, a kiindulási összetételt és a lamináris lángsebesség értékét foglalja magába. Gyulladási idő mérésénél meg kell adni az XML fájlban, hogy a szerzők hogyan definiálták a gyulladási időt.

3.3. CHEMKIN mechanizmusformátum

A továbbiakban a CHEMKIN formátumot ismertetem az ANSYS Chemkin Theory Manual 17.0 verziója [38] alapján. A CHEMKIN mechanizmusleíró formátum a rendszerben előforduló kémiai elemek vegyjelével (ELEMENTS), és a számításba vett anyagfajták képletének felsorolásával kezdődik (SPECIES), majd az anyagfajták termodinamikai függvényeinek paramétereit adják meg egy alsó és egy felső hőmérséklet-tartományban (THERMO). A TRANS blokk tartalmazza az anyagfajták viszkozitási, hővezetési és diffúziós együtthatóit. A reakciólépéseket a mechanizmusfájl REACTIONS blokkja tartalmazza, melyekhez mindig tartozik három Arrhenius-paraméter (A_i, β_i, E_i).

A kiterjesztett Arrhenius-egyenlet az i-edik reakcióra:

$$k_{fi} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \tag{1}$$

A reakciósebességi együtthatókat (k_{fi}) csak az egyik irányban adják meg, mivel az ellenkező irányú reakció sebességi együtthatója (k_{ri}) az egyensúlyi állandóból kiszámítható:

$$k_{\mathrm{r}i} = \frac{k_{\mathrm{f}i}}{K_{ci}} \tag{2}$$

A reakciómechanizmusokban többféle nyomásfüggést leíró formulát használnak.
A Lindemann-modell közelítése szerint a sebességi együttható a redukált nyomás (P_r) függvénye:

$$k = k_\infty \left(\frac{P_\mathrm{r}}{1+P_\mathrm{r}}\right) F \qquad P_\mathrm{r} = \frac{k_0[M]}{k_\infty} \qquad F = 1 \tag{3}$$

A Troe és az SRI formuláknál az F értékét egy $F(T,P)$ függvény adja meg, melyet az SRI kulcsszó esetében az azzal egy sorban lévő három paraméter ír le.

CH3+CH3(+M)<=>C2H5+H(+M)		4.989E12	0.099	1.06E4
HIGH	/ 3.802E-7	4.838	7.710E3 /	
SRI	/ 1.641	4334	2725 /	

A TROE paraméterezésnél az $F(T,P)$ függvényt a TROE kulcsszóhoz tartozó négy érték határozza meg. Ekkor a LOW kulcsszót követő értékek az alacsony, míg a reakcióegyenlettel egy sorban lévő Arrhenius-paraméterek a magas nyomású határra vonatkoznak:

```
CH3+CH3(+M)<=>C2H6(+M)    9.214E+16      -1.170      6.358E+02
LOW                     / 1.135E+36   -5.246E+00   1.705E+03 /
TROE      / 4.050E-01     1.120E+03    6.960E+01   1.000E+10 /
 H2 / 2 / H2O / 6 / Ar / 0.7 / CO / 1.5 / CO2 / 2 / CH4 / 2 / C2H6 / 3 / He / 0.7 /
```

Végül harmadiktest ütközési hatékonyságokat is megadhatnak, melyek az M általános ütköző-partner (Y_i) effektív koncentrációjának számításához szükségesek:

$$[\mathrm{M}] = \sum_i m_{\mathrm{Y}i}[\mathrm{Y}_i] \tag{4}$$

A Csebisev-polinomokat többcsatornás, több potenciálisenergia-minimummal rendelkező (multiple well) reakciók nyomás- és hőmérsékletfüggésének leírására használják. Ekkor a nyomás és a hőmérséklet csak megadott intervallumok között vehet fel értékeket, és mindkettőt egy $[-1,1]$ intervallumra transzformáljuk úgy, hogy a sebességi együttható változatlan marad:

$$T_{\min} \leq T \leq T_{\max}; \qquad \widetilde{T} = \frac{2T^{-1} - T_{\min}^{-1} - T_{\max}^{-1}}{T_{\max}^{-1} - T_{\min}^{-1}} \tag{5}$$

$$P_{\min} \leq P \leq P_{\max}; \qquad \widetilde{P} = \frac{2\log P - \log P_{\min} - \log P_{\max}}{\log P_{\max} - \log P_{\min}} \tag{6}$$

A sebességi együttható tízes alapú logaritmusa közelíthető egy kétváltozós Csebisev-sorösszeggel:

$$\log k(\widetilde{T},\widetilde{P}) \approx \sum_{n=1}^{N}\sum_{m=1}^{M} a_{nm}\phi_n(\widetilde{T})\phi_m(\widetilde{P}) \tag{7}$$

ahol az $(n-1)$-ed rendű Csebisev-polinom:

$$\phi(x) = \cos\left((n-1)\cos^{-1}x\right) \qquad |x| \leq 1;\ \ n = 1,2,\ldots \tag{8}$$

Az N és M egészek a hőmérsékletre és a nyomásra vonatkozó bázisfüggvények száma. A hőmérséklet- és nyomáshatárokat, az N és M értékeket és az a_{nm} együtthatókat az alábbi módon adják meg a mechanizmusfájlokban (ilyenkor az Arrhenius-paramétereket nem használjuk):

```
CH2CO+O(+M)=CH2O+CO(+M)      1.0E0          0.0            0.0
TCHEB      / 300    2100 /      PCHEB     / 0.01   100.0 /
CHEB          / 4     4 /
CHEB       / 5.3340E+00      7.0238E-16    -6.0183E-16    3.5142E-16 /
CHEB       / 1.0133E+00     -1.3412E-15     1.1492E-15   -6.7066E-16 /
CHEB       / 2.6394E-02      1.0683E-15    -9.1592E-16    5.3379E-16 /
CHEB       / 2.1324E-02     -5.5254E-16     4.7393E-16   -2.7633E-16 /
```

3.4. Égési rendszerek szimulációja

Az Optima++ programmal könnyen tesztelhetők reakciómechanizmusok, a futtatásához az inputfájlok megírása egyszerű. Az Optima++ egyelőre a CHEMKIN-II [39] és a FlameMaster [10] szimulációs programcsomagokat tudja használni.

A FlameMaster programcsomaggal égési szimulációk végezhetők különböző reaktortípusokra: pl. gyors összenyomású berendezés, izobár körülmény mellett csőreaktor, jólkevert-reaktor és előkevert lamináris láng, izochor körülmény mellett pedig lökéshullámcső.

Az Optima++ először értelmezi a megadott XML fájlokat, és a kísérlet paraméterei, a kiindulási összetétel, illetve a mérési adatsor alapján elkészíti a kiválasztott szimulációs programcsomag inputfájljait.

A térben nulladimenziós égési szimulációk esetében a mechanizmusfájlnak tartalmaznia kell az ELEMENTS, SPECIES, THERMO és REACTIONS blokkokat. Az egydimenziós lángszámolásoknál pedig a termodinamikai és reakciókinetikai adatokon kívül a transzporteffektusok leírására szükséges TRANS blokk is szükséges.

A FlameMaster ScanMan programja először feldolgozza a reakciómechanizmust tartalmazó szövegfájlt, amely alapján egy bináris fájl jön létre. Ezután a FlameMan program elvégezi a szimulációkat, melyek beállítás szerint több szálon is futhatnak. Az Optima++ a végeredményeket kiírja a hozzájuk tartozó kísérleti értékekkel együtt az outputfájl egy-egy oszlopába.

3.5. Butanolégési mechanizmusok reakciókinetikai vizsgálata

A nagy mennyiségű szimulációs eredmény és a kísérleti adathalmaz egyezése vizsgálható az Outgen [40] programmal, amely egy négyzetösszeg-hibafüggvényt alkalmaz [41]. A szimulációs és kísérleti adatok eltérését a kísérleti adatok becsült szórásával osztjuk, és négyzetre emeljük. A relatív hibával jellemzett gyulladásiidő-mérések esetében a két mennyiség logaritmusának különbségét használjuk. Az adatpontonként számított értékeket átlagoljuk az adatsorra, majd az adatsoronként számított értékekre is elvégezzük az átlagolást:

$$E = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{N_i}\sum_{j=1}^{N_i}\left(\frac{Y_{ij}^{\mathrm{sim}} - Y_{ij}^{\mathrm{exp}}}{\sigma\left(Y_{ij}^{\mathrm{exp}}\right)}\right)^2 \tag{9}$$

A kísérleti adatokat (y_{ij}^{exp}) azok típusától függően jellemezhetjük abszolút vagy relatív hibákkal. Az abszolút hiba függetlennek tekinthető a mért érték nagyságrendjétől (lángsebességek és koncentrációk). A relatív hiba viszont függ a mért érték nagyságától (gyulladási idők). Emiatt az Y_{ij}^{exp} és az Y_{ij}^{sim} megadásánál kétféle eset van:

$$Y_{ij} = \begin{cases} y_{ij}, & \text{ha } \sigma\left(y_{ij}^{\mathrm{exp}}\right) \approx \text{konstans} \\ \ln\ y_{ij}, & \text{ha } \sigma\left(\ln\ y_{ij}^{\mathrm{exp}}\right) \approx \text{konstans} \end{cases} \tag{10}$$

Az Y_{ij}^{sim} és Y_{ij}^{exp} az i-edik adatsor j-edik adatpontjának szimulációs, illetve kísérletileg meghatározott értéke. A σ a kísérleti adatok becsült szórása (standard deviation). Az N_i-vel való osztás miatt a különböző számú adatpontot tartalmazó adatsorok összehasonlíthatókká válnak.

Az átlagos eltérés pozitív vagy negatív előjele megmutatja, hogy az adott mechanizmus szisztematikusan felülbecsüli vagy alulbecsüli a mérési értékeket:

$$D = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{N_i}\sum_{j=1}^{N_i}\frac{D_{ij}}{\sigma\left(Y_{ij}^{\mathrm{exp}}\right)} \tag{11}$$

$$D_{ij} = Y_{ij}^{\mathrm{sim}} - Y_{ij}^{\mathrm{exp}} \tag{12}$$

2. táblázat. A reakciómechanizmusok összehasonlításánál használt színskála az átlagos hibák szerint.

	színjelölés feltétele
	$0 \leq E < 4$
	$4 \leq E < 9$
	$9 \leq E < 16$
	$16 \leq E < 25$
	$25 \leq E < 36$
	$36 \leq E < 49$
	$49 \leq E < 64$
	$64 \leq E < 81$
	$81 \leq E < 100$
	$100 \leq E$

4. A butanolégési mechanizmusok összehasonlítása

A munkám során először a 9 új mechanizmus fordítását kellett elvégeznem szövegfájlból bináris fájllá. A mechanizmusokat tartalmazó fájlok online elérhetők, egyes esetekben kérésre a szerzők elküldték őket. A mechanizmusokat a CHEMKIN program által olvasható formátumban tették közzé, viszont az általam használt ScanMan kódnak (FlameMaster programcsomag egyik programja) a beolvasási algoritmusa némileg eltért ettől, ezért a beolvasás rendszerint megállt az ebből adódó első szintaktikai hibánál. Mivel a FlameMasternek erre vonatkozó dokumentációja nem létezik, kezdetben hibáról-hibáról végeztem a módosításokat megkeresve a hibaüzenetben feltüntetett problémás sort, amíg ki nem tapasztaltam az előforduló szintaktikai hibák típusait. A Notepad++ Regular expression funkciója lehetővé tette a több ezer soros szövegfájlokban a hibák hatékony megkeresését és automatikus javítását. A szintaxisból adódó eltérés legtöbbször sortörések és tizedes pontok hiányán (például 1.0E14 helyett 1E14), illetve szóközökön múlt.

A kijavított mechanizmusfájlokkal ezután elvégeztem a szimulációkat az Optima++ segítségével egy 40 és egy 56 szálas Debian GNU/Linux alapú számítógépen.

Hannes Böttler eredményeit kiegészítettem az általam számolt eredményekkel, és az Outgen programmal kiértékeltem őket. Mivel nagyon bonyolult reakciómechanizmusokról van szó, még modern programok is problémákba ütközhetnek a szimulációknál (3. táblázat). Az átlagos hiba és eltérések számításakor előfordult, hogy néhány mechanizmus kimaradt az összehasonlításból a viszonylag kevés sikeres szimulációs eredmény miatt. Ahhoz, hogy a közös halmazban több mechanizmus szerepeljen, egyes adatpontokat ki kellett hagynom. A lehető legtöbb adatot célszerű felhasználni, viszont ehhez az kell, hogy a mechanizmusokkal a kísérleteket minél nagyobb arányban tudjuk sikeresen szimulálni. Erre való tekintettel a kiértékelés több

esetben egy tágabb és egy szűkebb adathalmazon is alapul.

A végeredményeket táblázatok és grafikonok formájában jelenítettem meg, melyek alapján a 18 butanol égését leíró reakciómechanizmus összehasonlítása elvégezhető.

Az egydimenziós lángszimulációknál a megfelelő parciális differenciálegyenlet-rendszer meglehetősen nehezen oldható meg, ezért jó kezdeti becslést kell adnunk lángszámolási adatbázis segítségével. A szimulációnál a rendszer legalább 600 rácspontra (grid point) van felosztva. Az adatbázisban minden fájl egy megoldást tartalmaz, ahol minden rácsponthoz különböző értékek tartoznak, mint például lokális tömegáram, hőmérséklet, móltörtek, entalpia és sűrűség.

A Cai 2012-2 és a Sarathy 2012 mechanizmusoknál végeztem sikeres lángszimulációkat. Az adatbázis felépítésénél a Cai 2012-2 mechanizmus esetében a Chang 2016 mechanizmus lángszámolási megoldásait, a Sarathy 2012 mechanizmus esetében a Sarathy 2014 mechanizmus lángszámolási megoldásait használtam fel, melyek Hannes Böttlertől származtak. Amint új eredmények születtek az első néhány adatponthoz, már csak az új mechanizmusból származó eredményeket használtam az újabb és újabb adatpontok számolásához. Végül az összes számítást addig ismételtem, amíg a lángsebességek nem konvergáltak.

A fenti módszer a többi mechanizmusnál nem vált be, habár a Harper 2011 és a Merchant 2013 mechanizmusokkal metánlángokra sikerült néhány megoldást nyerni úgy, hogy a kezdetben tiszta metán–oxigén–nitrogén elegyhez fokozatosan *n*-butanolt adtam, de csak 10^{-3} móltörtig volt sikeres az összetétel átállítása. A jövőben érdemes megpróbálkozni a komplex mechanizmusok redukciójával egyes anyagfajták kihagyásával, illetve a toleranciák változtatásával. A peroxidok képződése a lángokban az égés rövid időtartama miatt elhanyagolható, ezért számításba vételük felesleges a lángszimulációknál.

A Grana-mechanizmusokat (Grana 2010, Grana 2012, Grana 2014) a FlameMasterrel nem lehet használni, mert két-háromezer tört sztöchiometriai együtthatós reakciót (lumped, 1. táblázat) tartalmaznak. Részletes kinetikai modelleket egyszerűsíthetnek hasonló szerkezetű anyagfajták összevonásával a számítási igény csökkentése érdekében (semidetailed mechanism), ami tört sztöchiometriai együtthatókban nyilvánul meg.

3. táblázat. Sikeres szimulációk százalékos aránya kísérlettípusonként: gyulladási idő lökéshullámcsőben, gyors összenyomású berendezésben (térfogatprofil nélkül és térfogatprofillal), koncentrációprofilok jólkevert-reaktorban, csőreaktorban és lökéshullámcsőben, lamináris lángsebesség kifelé terjedő gömblángnál, ikerláng-módszernél és hőfluxus-módszernél.

mechanizmus	IDT ST				IDT RCM (no $V-t$)				IDT RCM ($V-t$)				konc. JSR			konc. FR		konc. ST			lamináris lángsebesség			
	n	*i*	*s*	*t*	*n*	*i*	*s*	*t*	*n*	*i*	*s*	*t*	*n*	*i*	*s*	*n*	*t*	*n*	*i*	*s*	*n*	*i*	*s*	*t*
Moss 2008	90%	59%	100%	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	94%	90%	100%	100%	100%				
Dagaut 2009	100%				47%				0%				71%			100%		100%						
Sarathy 2009	100%				48%				20%				96%			100%		100%			95%			
Black 2010	100%				63%				7%				87%			94%		100%			95%			
Veloo 2010	90%				86%				0%				0%			94%		100%						
Cai 2012-1				100%				0%				76%					100%							
Zhang 2012	100%				73%				0%				88%			94%		100%						
Sarathy 2014	100%	100%	100%	100%	99%	100%	100%	100%	11%	40%	50%	62%	93%	93%	95%	94%	100%	100%	100%	100%	95%	94%	86%	92%
Chang 2016	100%	100%	100%	100%	99%	100%	100%	100%	54%	80%	79%	95%	84%	92%	89%	94%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Van Geem 2010	100%	88%	100%	100%	92%	100%	100%	100%	0%	30%	0%	24%	0%	0%	0%	94%	80%	100%	100%	100%				
Harper 2011	100%		60%	100%	0%		100%	100%	0%		0%	0%	53%		0%	94%	80%	67%		100%				
Sarathy 2012	100%	98%	100%	100%	99%	100%	100%	100%	9%	50%	29%	57%	0%	0%	0%	94%	100%	100%	100%	100%	99%	100%	100%	100%
Cai 2012-2	70%				0%				0%				2%			94%		100%			100%			
Yasunaga 2012	100%	100%	100%	100%	100%	0%	0%	0%	7%	70%	29%	62%	24%	0%	0%	75%	90%	67%	0%	0%				
Vasu 2013	100%	99%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	18%	60%	29%	62%	0%	0%	0%	94%	100%	0%	0%	0%				
Merchant 2013	100%	96%	100%	100%	77%	80%	86%	33%	54%	70%	43%	86%	55%	0%	0%	94%	80%	100%	100%	100%				
Cai 2013	62%		93%		0%		0%		0%		0%		0%		0%	67%		100%		100%				
Cai 2014	56%	72%	94%		0%	0%	0%		0%	0%	0%		0%	0%	0%	67%		100%	100%	100%				
kísérleti adatpontok	410	171	129	99	88	10	14	21	97	10	14	21	1273	672	696	100	130	1243	1192	1390	173	109	49	92

4.1. Gyulladási idő lökéshullámcsőben

4.1.1. *n*-BuOH

A 4. táblázat tartalmazza a *n*-butanolt tartalmazó reakciómechanizmusok átlagos hibáit (E) és átlagos eltéréseit (D). A táblázat utolsó két oszlopában lévő E és D értékeket kevesebb adatpont alapján számoltam, hogy a Cai 2012-2, 2013 és 2014 reakciómechanizmusok is megjelenhessenek az összehasonlításban. A 4-6. oszlopok kiegészítő információként szolgálnak a hibák eloszlásáról. A százalékos értékek kifejezik, hogy az adatpontonként számolt hibák hányad része kisebb, mint 4, 9, illetve 16. Az $E_{ij} \leq 4, E_{ij} \leq 9$ és $E_{ij} \leq 16$ feltételhez tartozó arányok a 2σ, 3σ és 4σ határokat becsülik, ahol σ a kísérleti adatok szórása [40].

A 2. oszlop hibaértékei alapján a reakciómechanizmusok átlagos hibái két nagyságrendet fednek le: a legkisebb átlagos hibája a Sarathy 2014 mechanizmusnak van (28,3), a legnagyobb a Merchant 2013 mechanizmusnak (728,0). A szimulációk általában felülbecsülik a kísérleti értékeket.

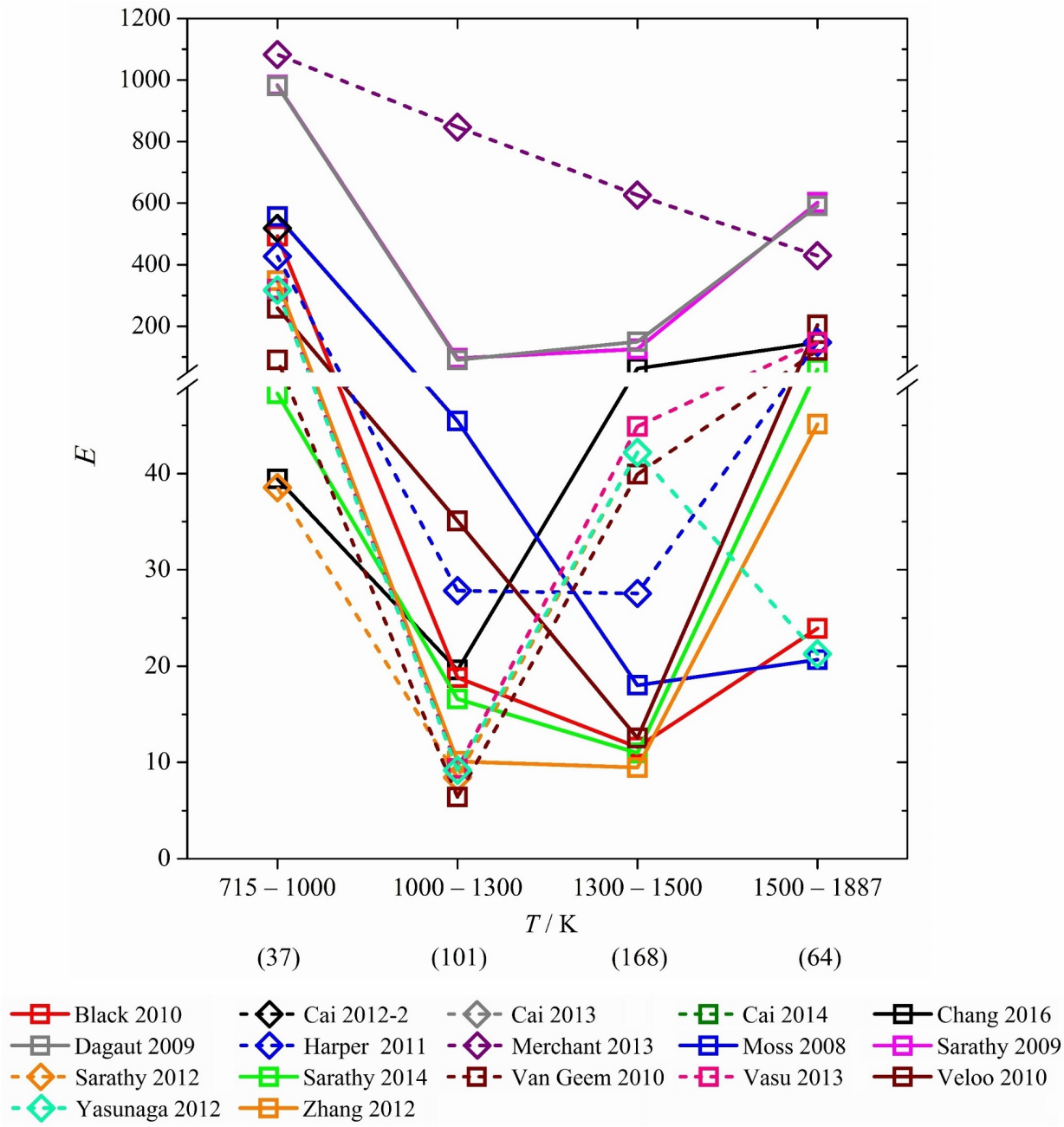
A Sarathy 2014 és a Sarathy 2012 mechanizmusok adták vissza a legjobban a mért gyulladási időket. A Sarathy 2014 mechanizmus 1000 és 1500 K hőmérséklet között, 1,5 és 14,5 atm nyomás között, illetve széles ekvivalenciaarány-tartományban meglehetősen pontos (4-6. ábra), és az átlagos eltérése viszonylag kicsi a többi mechanizmushoz képest. A Van Geem 2010 mechanizmusnak az átlagos eltérése nulla közeli érték, mivel a pozitív és negatív eltérések kiegyenlítették egymást.

A Van Geem 2010, a Chang 2016, a Zhang 2012, a Yasunaga 2012 és a Black 2010 mechanizmusok is a jobban teljesítő mechanizmusok közé tartoznak, viszont az összetétel és a körülmények egyes tartományaiban nem megfelelően pontosak a *n*-butanol gyulladási idejének szimulációjához. A Merchant 2013 mechanizmusnál a hibaértékek 99 %-a, a Dagaut 2009 és Sarathy 2009 mechanizmusoknál a hibaértékek több, mint 70 %-a meghaladta a 16-ot, ami elfogadhatatlanul nagy, szimulációs eredményektől való eltérést jelent.

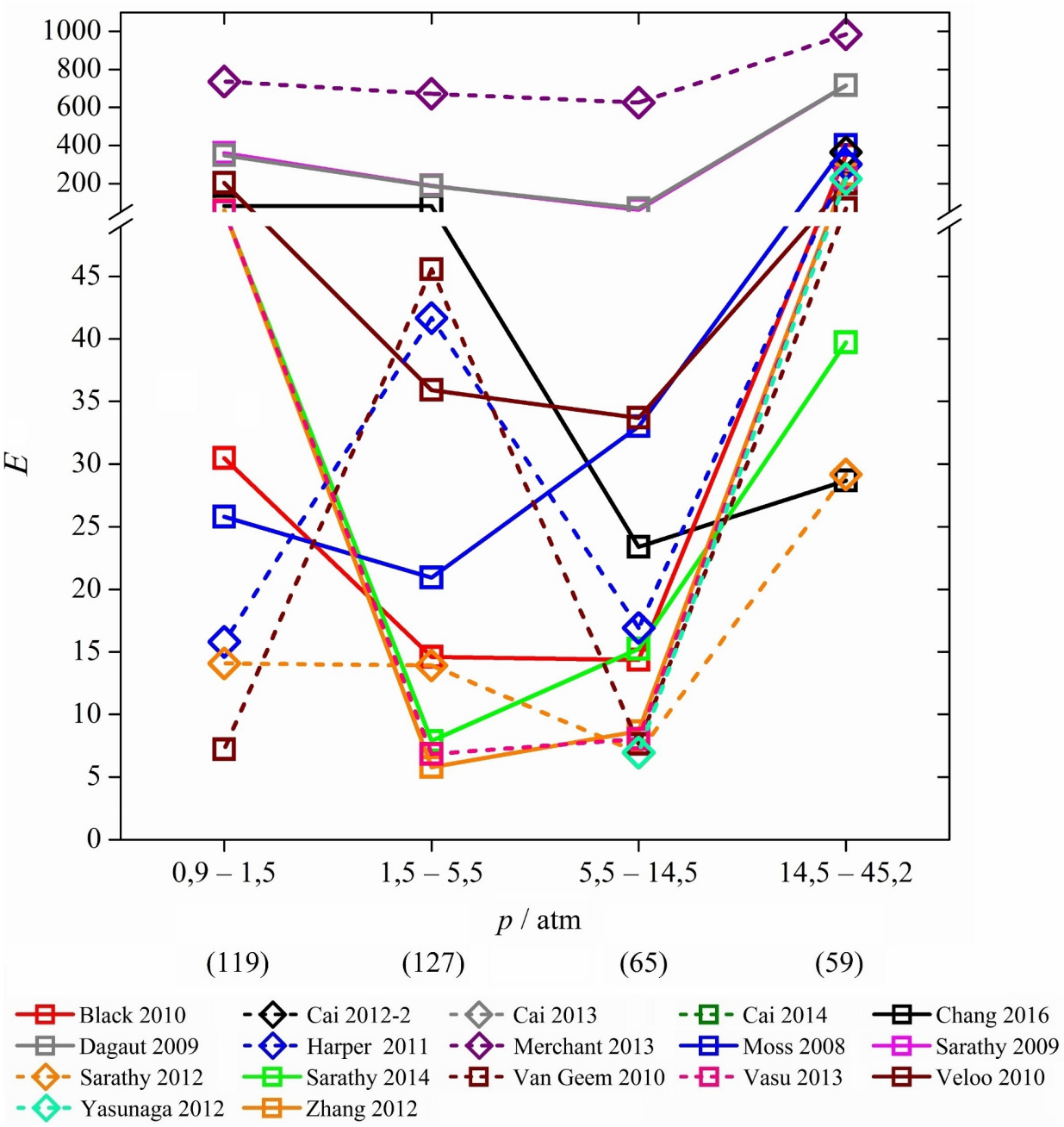
A Cai-mechanizmusok átlagos viselkedését egy kisebb adathalmaz (142 adatpont) jellemzi. A Cai 2012-2 és a Cai 2013 mechanizmusok viszonylag pontosak, míg a Cai 2014 mechanizmus nem az, mivel rendszerint alulbecsli a *n*-butanol gyulladási idejét lökéshullámcsőben.

4. táblázat. Átlagos hibák és eltérések összehasonlítása a n-butanol lökéshullámcsőben mért gyulladási ideje alapján. A kiértékelés 370 adatponton alapul, viszont az utolsó két oszlopban az E és D kiszámítása 142 adatponttal történt.

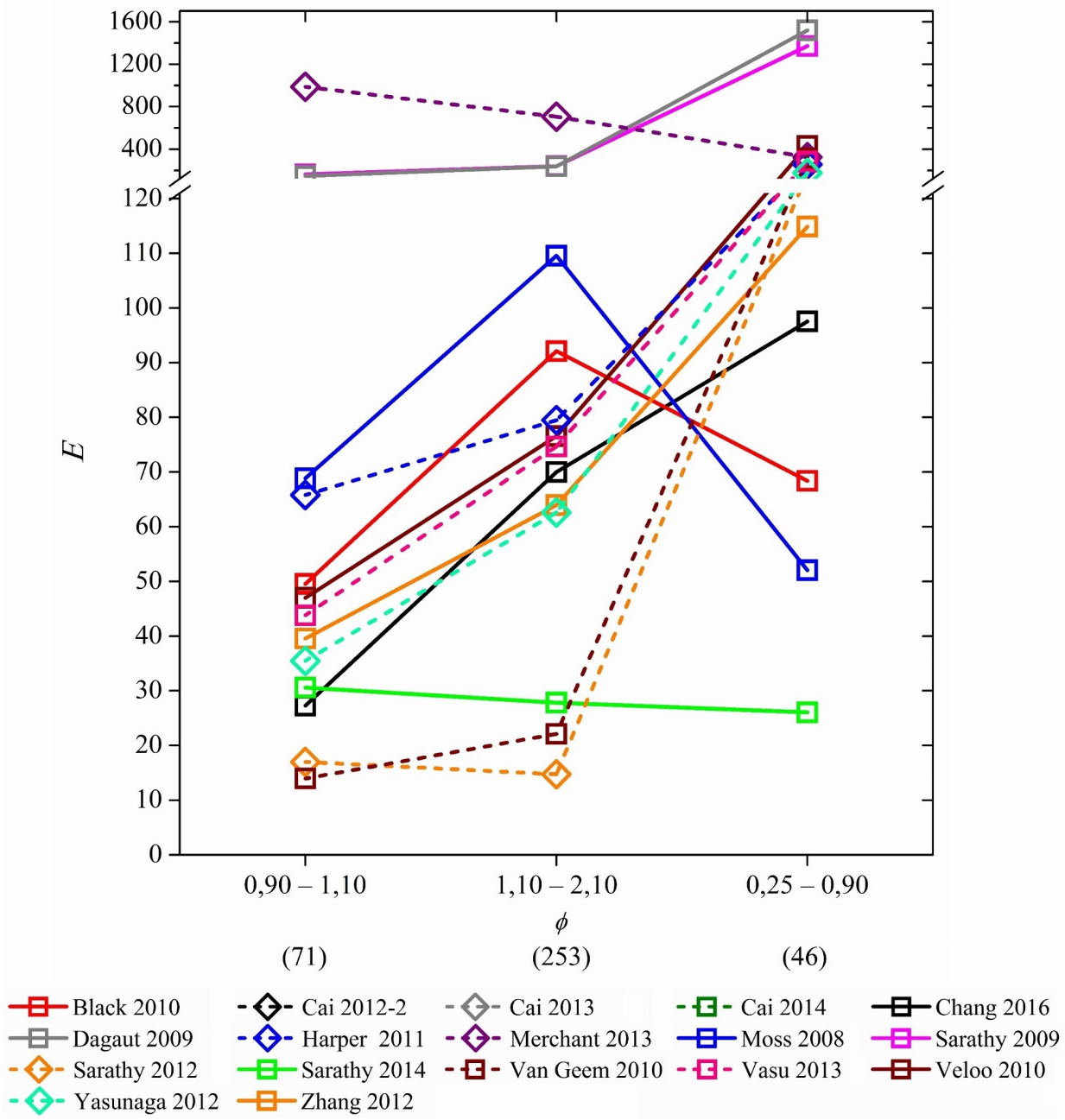
	E	D	$E_{ij} \leq 4$	$E_{ij} \leq 9$	$E_{ij} \leq 16$	E	D
Moss 2008	92,9	4,1	24 %	37 %	47 %	25,3	2,1
Dagaut 2009	369,7	4,4	12 %	21 %	26 %	100,6	5,2
Sarathy 2009	357,3	4,8	13 %	21 %	28 %	106,7	5,4
Black 2010	79,1	4,3	26 %	43 %	67 %	13,9	2,8
Veloo 2010	112,0	1,9	29 %	41 %	51 %	40,0	1,6
Zhang 2012	64,2	1,6	50 %	61 %	70 %	9,2	0,2
Sarathy 2014	28,3	0,9	40 %	55 %	67 %	27,7	0,4
Chang 2016	63,1	5,6	19 %	29 %	37 %	56,5	5,4
Van Geem 2010	55,2	0,0	49 %	67 %	77 %	8,1	0,6
Harper 2011	97,5	4,3	23 %	38 %	55 %	22,8	4,0
Sarathy 2012	34,7	1,6	37 %	57 %	70 %	11,6	1,9
Cai 2012-2	–	–	–	–	–	16,4	0,6
Yasunaga 2012	69,9	2,9	36 %	54 %	67 %	12,4	2,0
Vasu 2013	92,1	1,1	46 %	61 %	71 %	27,3	0,2
Merchant 2013	728,0	25,8	0 %	0 %	1 %	714,4	25,8
Cai 2013	–	–	–	–	–	14,0	1,9
Cai 2014	–	–	–	–	–	366,4	−6,1
Adatsorok száma	50					34	
Adatpontok száma	370					142	



4. ábra. Mechanizmusok átlagos hibái különböző hőmérséklet-tartományokban a *n*-butanol lökéshullámcsőben mért gyulladási idejének szimulációjára vonatkozóan. A grafikon alatti zárójelekben az összehasonlításban lévő adatpontok száma látható.



5. ábra. Mechanizmusok átlagos hibái különböző nyomástartományokban a *n*-butanol lökéshullámcsőben mért gyulladási idejének szimulációjára vonatkozóan. A grafikon alatti zárójelekben az összehasonlításban lévő adatpontok száma látható.



6. ábra. Mechanizmusok átlagos hibái különböző ekvivalenciaarány-tartományokban a *n*-butanol lökéshullámcsőben mért gyulladási idejének szimulációjára vonatkozóan. A grafikon alatti zárójelekben az összehasonlításban lévő adatpontok száma látható.

4.1.2. *s*-BuOH

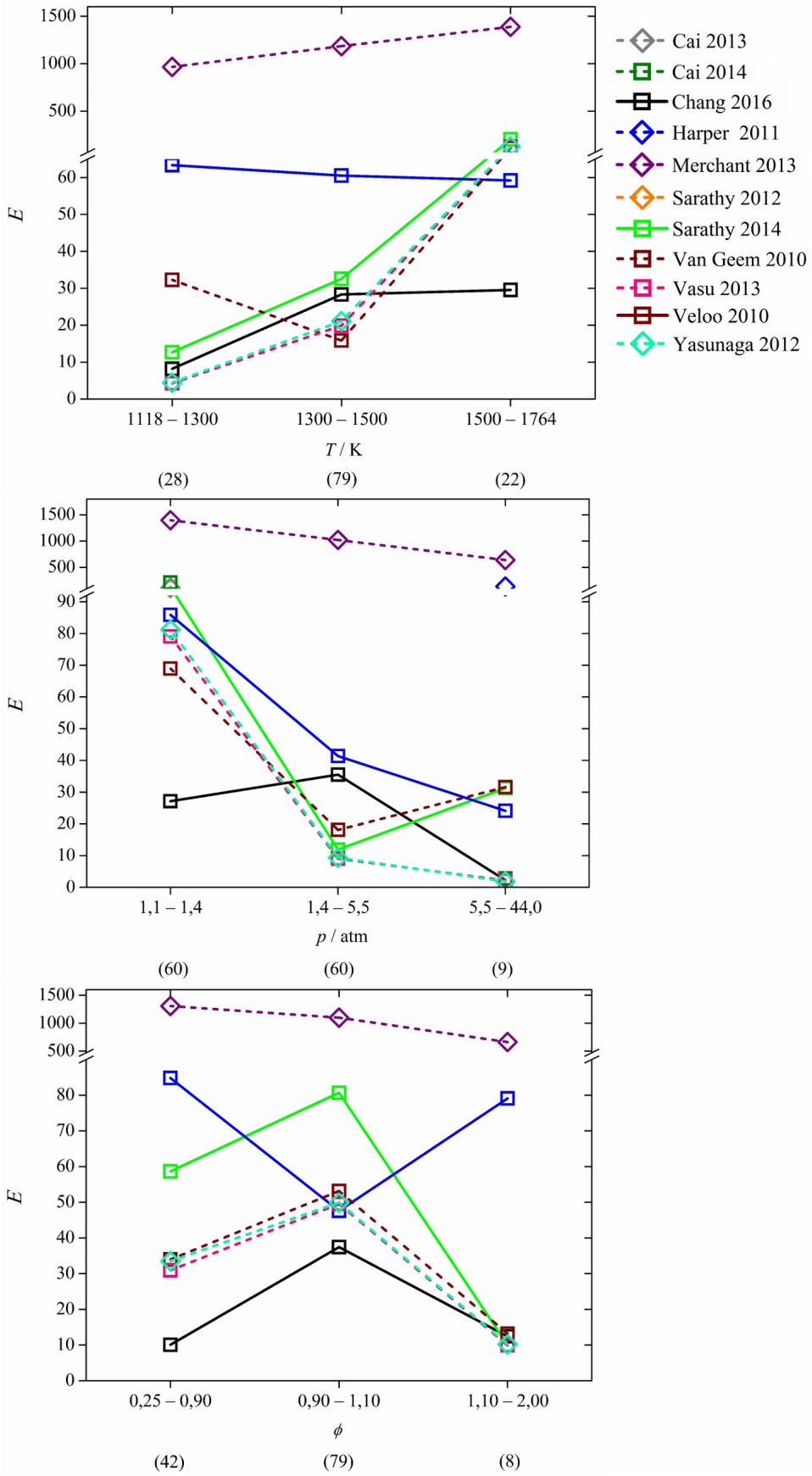
A Chang 2016 mechanizmus a *s*-butanol lökéshullámcsőben mért gyulladási idejének számítására átlagosan a legjobb (5. táblázat). Kiváltképpen 1500 – 1764 K hőmérséklet-tartományban, 1,1 és 1,4 atm nyomás között és 0,25 és 1,10 ekvivalenciaarány között sokkal jobbak a szimulációs eredményei a többi mechanizmushoz képest. Általában a tüzelőanyag–oxigén arány és a körülmények széles tartományában meglehetősen pontos eredményeket adott (7. ábra).

A Vasu 2013, a Yasunaga 2012, a Sarathy 2012 és a Van Geem 2010 mechanizmusok is több körülménynél hasonlóan jó eredményeket produkáltak, de 1500 K hőmérséklet felett és 1,4 atm nyomás alatt ez nem mondható el róluk.

Az egyik mechanizmus feltűnően pontatlannak bizonyult: a Merchant 2013 mechanizmusnál mind a 129 adatpont hibaértéke 500 felett volt.

5. táblázat. Átlagos hibák és eltérések összehasonlítása a *s*-butanol lökéshullámcsőben mért gyulladási ideje alapján.

	E	D	$E_{ij} \leq 4$	$E_{ij} \leq 9$	$E_{ij} \leq 16$	E	D
Moss 2008	62,6	−0,3	13 %	19 %	23 %	53,7	−0,6
Sarathy 2014	68,7	−3,1	43 %	51 %	57 %	38,0	−2,8
Chang 2016	26,3	3,1	39 %	55 %	65 %	26,2	3,3
VanGeem 2010	44,0	0,4	28 %	43 %	58 %	26,2	1,0
Harper 2011	–	–	–	–	–	181,8	−10,7
Sarathy 2012	41,8	−2,9	52 %	63 %	70 %	21,0	−2,5
Yasunaga 2012	41,8	−2,9	52 %	63 %	70 %	21,0	−2,5
Vasu 2013	40,6	−2,8	54 %	62 %	70 %	19,9	−2,4
Merchant 2013	1146,5	33,4	0 %	0 %	0 %	1196,0	34,2
Cai 2013	–	–	–	–	–	192,2	−6,1
Cai 2014	–	–	–	–	–	99,7	−5,4
Adatsorok száma	17					16	
Adatpontok száma	129					72	



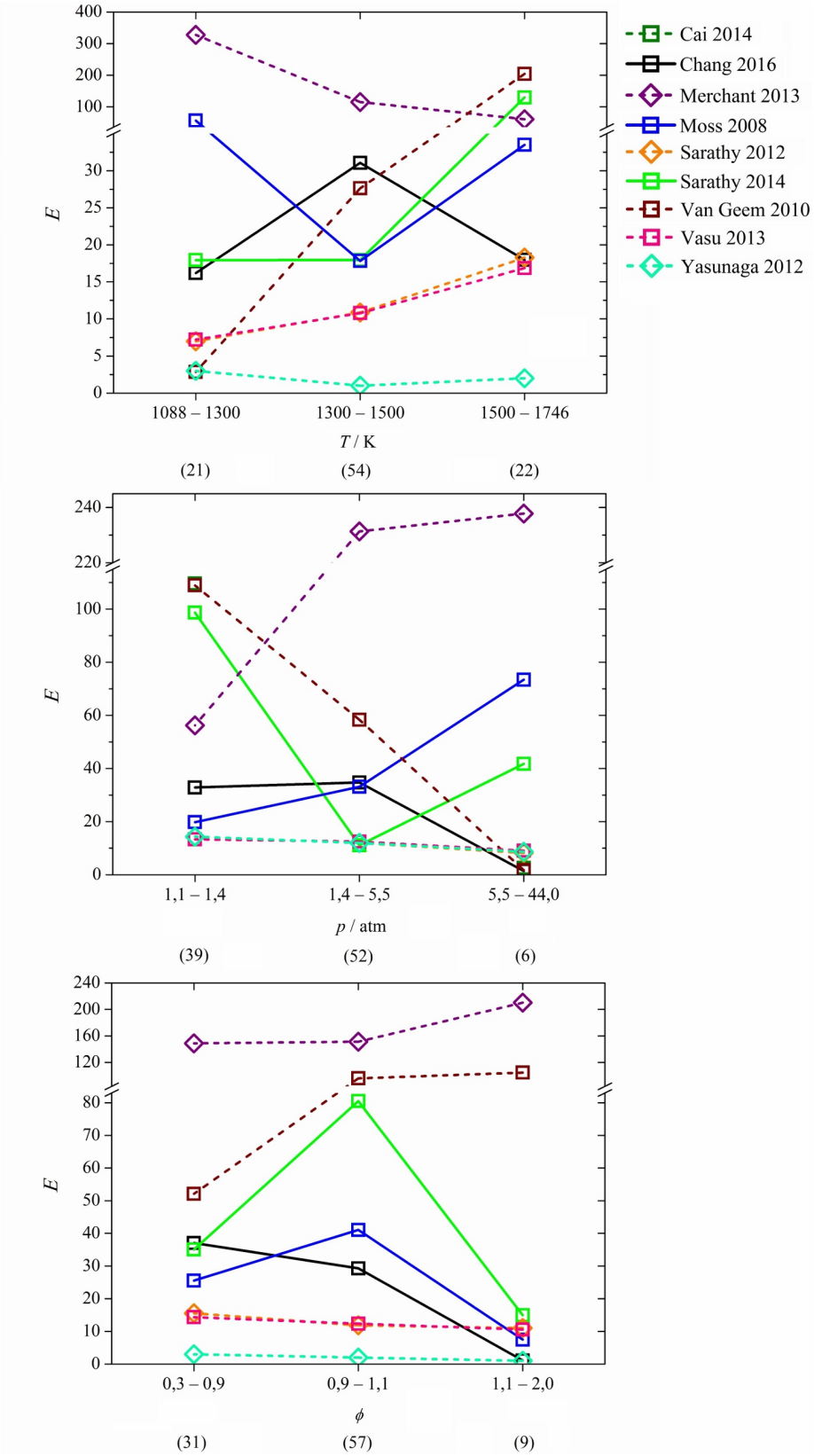
7. ábra. Mechanizmusok átlagos hibái *s*-butanol lökéshullámcsőben mért gyulladási idejének szimulációjára vonatkozóan.

4.1.3. *i*-BuOH

A 6. táblázat szerint a Vasu 2013, a Yasunaga 2012 és a Sarathy2012 mechanizmusokkal meglehetősen jól lehetett becsülni az *i*-butanol lökéshullámcsőben mért gyulladási idejét. A Chang 2016 és a Moss 2008 mechanizmusok is viszonylag pontosak a többi mechanizmushoz képest (8. ábra).

6. táblázat. Átlagos hibák és eltérések összehasonlítása az *i*-butanol lökéshullámcsőben mért gyulladási ideje alapján.

	E	D	$E_{ij} \leq 4$	$E_{ij} \leq 9$	$E_{ij} \leq 16$	E	D
Moss 2008	33,4	1,7	33 %	42 %	50 %	31,4	1,5
Sarathy 2014	58,4	−1,7	43 %	51 %	59 %	61,8	−1,8
Chang 2016	32,6	0,0	33 %	51 %	60 %	34,6	0,0
VanGeem 2010	80,2	−3,5	50 %	62 %	72 %	80,1	−3,5
Sarathy 2012	12,8	−0,1	40 %	59 %	75 %	13,1	0,0
Yasunaga 2012	12,8	−0,1	40 %	59 %	75 %	13,1	0,0
Vasu 2013	12,6	0,1	41 %	59 %	77 %	12,9	0,1
Merchant 2013	193,6	8,6	15 %	19 %	26 %	181,8	8,8
Cai 2014	–	–	–	–	–	60,5	−3,6
Adatsorok száma	16					15	
Adatpontok száma	101					85	



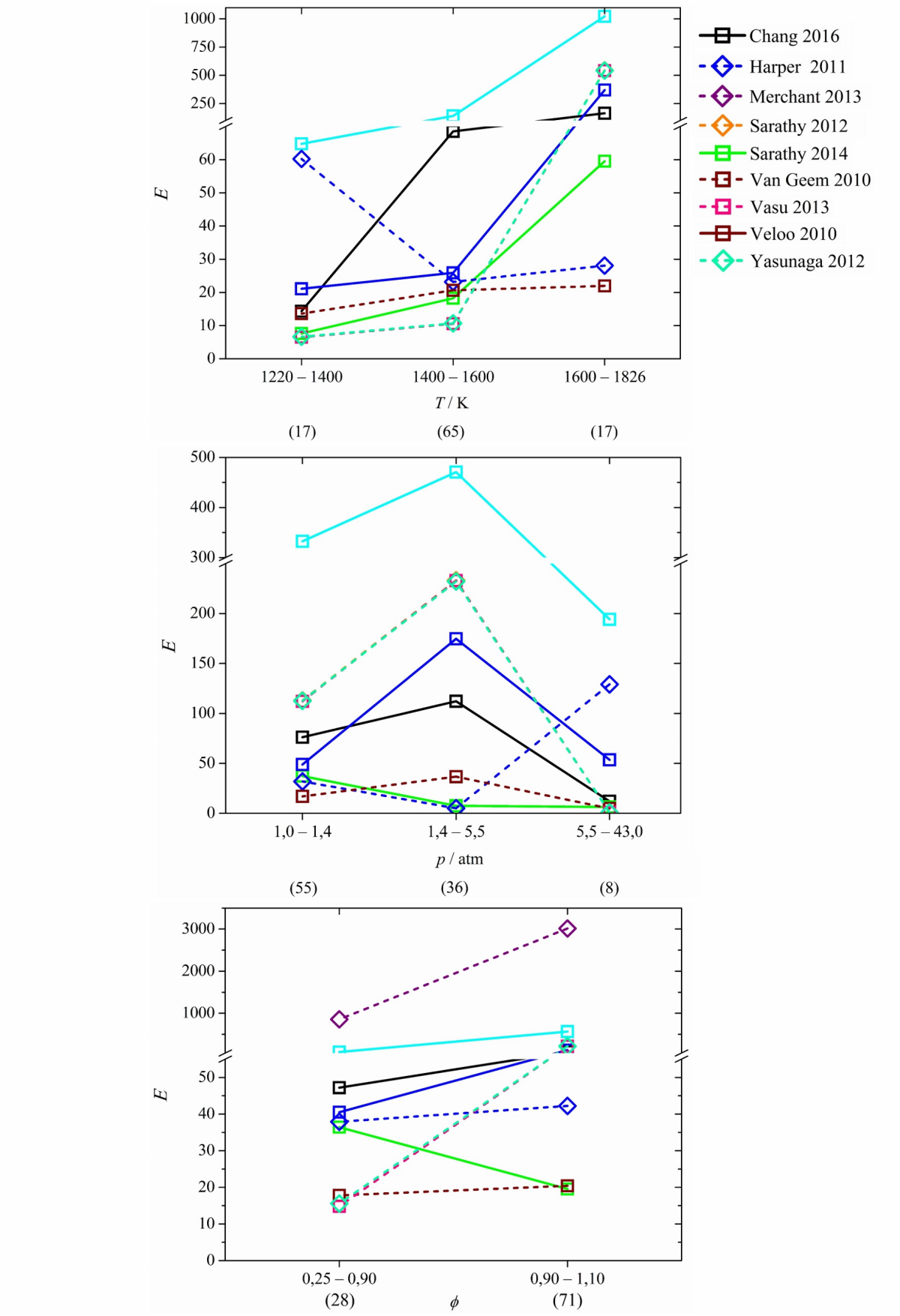
8. ábra. Mechanizmusok átlagos hibái az *i*-butanol lökéshullámcsőben mért gyulladási idejének szimulációjára vonatkozóan.

4.1.4. *t*-BuOH

A Van Geem 2010 és a Sarathy 2014 mechanizmusok bizonyultak a legjobbnak a *t*-butanol esetében, mivel közel egyformán jól adták vissza a lökéshullámcsőben mért gyulladási időket, habár a Sarathy 2014 mechanizmus 1600 és 1826 K között, illetve tüzelőanyagban szegény (0,25−0,90) gázelegy esetében már nem volt olyan pontos (9. ábra). A Harper 2011 mechanizmusnál is viszonylag alacsony hibaértékek figyelhetők meg. 1400 és 1826 K hőmérséklet között, illetve 1,0 és 5,5 atm nyomás között szintén viszonylag pontos a többi mechanizmushoz viszonyítva. A Merchant 2013 mechanizmus nagyon túlbecsülte a *t*-butanol gyulladási idejét.

7. táblázat. Átlagos hibák és eltérések összehasonlítása a *t*-butanol lökéshullámcsőben mért gyulladási ideje alapján.

	E	D	$E_{ij} \leq 4$	$E_{ij} \leq 9$	$E_{ij} \leq 16$
Moss 2008	91,8	−3,4	39 %	51 %	57 %
Cai 2012-1	379,0	−5,1	20 %	32 %	47 %
Sarathy 2014	26,0	−2,2	46 %	59 %	70 %
Chang 2016	72,5	6,1	16 %	20 %	29 %
VanGeem 2010	19,4	2,4	28 %	44 %	54 %
Harper 2011	40,6	−3,8	28 %	37 %	52 %
Sarathy 2012	140,0	−2,5	30 %	58 %	73 %
Yasunaga 2012	139,5	−2,5	30 %	58 %	73 %
Vasu 2013	139,4	−2,3	31 %	57 %	72 %
Merchant 2013	2183,4	34,7	3 %	5 %	9 %
Adatsorok száma	13				
Adatpontok száma	99				



9. ábra. Mechanizmusok átlagos hibái a *t*-butanol lökéshullámcsőben mért gyulladási idejének szimulációjára vonatkozóan.

4.2. Gyulladási idő gyors összenyomású berendezésben

A gyors összenyomású berendezésben az égést megelőző szakasz hosszabb időtartama miatt jelentős a hőveszteség, ezért számításba kell venni térfogat-idő profilokat a szimulációkhoz. A térfogatprofil figyelembevételével végzett szimulációk sokkal kisebb arányban voltak sikeresek, mint térfogatprofil nélküliek (3. táblázat), ezért a 8. táblázatban a térfogatprofil nélküli eredményeknek a kiértékelése látható.

Mind a négy butanolizomert tekintve négy olyan mechanizmust lehet kiemelni, melyek átlagosan pontosabb eredményeket adtak a többinél a gyors összenyomású berendezés adatai esetében. A Chang 2016 mechanizmus mind a négy izomer gyulladási idejét közepesen jól becsülte. A Sarathy 2012 és a Sarathy 2014 mechanizmusok hasonlóan alacsony átlagos hibaértékekkel rendelkeznek, kivéve a *t*-butanol gyulladási idejének számítását. A Van Geem 2010 mechanizmussal nagyon jó eredmények születtek a *n*-, *i*- és *t*-butanol gyulladásának szimulációjánál.

8. táblázat. Átlagos hibák összehasonlítása a négy butanolizomer gyors összenyomású berendezésben mért gyulladási ideje alapján.

	E^{n}-BuOH		E^{s}-BuOH		E^{i}-BuOH		E^{t}-BuOH	
Dagaut 2009	292,4	330,5	–	–	–	–	–	–
Sarathy 2009	294,2	332,6	–	–	–	–	–	–
Veloo 2010	37,3	33,7	–	–	–	–	–	–
Zhang 2012	77,2	85,1	–	–	–	–	–	–
Sarathy 2014	22,7	23,3	29,9	17,2	11,9	13,4	90,5	45,0
Chang 2016	30,3	27,0	37,4	25,1	20,1	17,8	20,8	3,4
Black 2010	127,5	143,2	–	–	–	–	–	–
Van Geem 2010	–	9,6	5,9	4,1	128,7	90,2	21,2	1,8
Harper 2011	–	–	–	–	43,5	46,0	71,2	37,1
Sarathy 2012	23,6	24,0	30,1	18,6	11,4	12,9	89,6	45,1
Yasunaga 2012	65,9	72,5	–	–	–	–	–	–
Vasu 2013	66,3	72,9	20,3	20,2	80,9	51,2	30,3	36,0
Merchant 2013	–	338,1	–	10,0	–	224,0	–	724,0
Adatsorok száma	40	24	14	12	10	8	21	4
Adatpontok száma	40	24	14	12	10	8	21	4

4.3. Koncentrációprofilok csőreaktorban és lökéshullámcsőben

A koncentrációprofilok alapján végzett kiértékelések kis részben csőreaktoros kimeneti koncentrációkon alapulnak, nagyobb részben pedig lökéshullámcsőben mért koncentráció-idő profilokon. Jólkevert-reaktorban mért koncentrációprofilokat nem vettem bele az átlagos hiba és az átlagos eltérés számításába a kevés sikeres szimuláció miatt (3. táblázat), viszont a 11. táblázat bemutatja a *n*-butanol jólkevert-reaktorban mért eredményeit.

4.3.1. *n*-BuOH

A Zhang 2012 és a Sarathy 2014 mechanizmusok a legjobbak a *n*-butanol égéséből származó koncentrációprofilok számítására. A Dagaut 2009 és a Black 2010 mechanizmusok átlagos hibája és a koncentrációmérésektől való eltérése szintén viszonylag kicsi (9. táblázat).

A 10. és a 11. ábrán a kísérleti körülmények és a kiindulási összetétel viszonylatában is megvizsgálhatók a reakciómechanizmusok. Habár a Zhang 2012 mechanizmus néhány megközelítésből pontatlanabb, mint a Sarathy 2014 mechanizmus (például sztöchiometrikus összetétel körül), legtöbb esetben hasonlóan kis átlagos hibát kaptam mindkét mechanizmusnál a körülmények széles tartományában. Az anyagfajták szerinti átlagos hibát figyelembe véve (9. táblázat) a Sarathy 2014 mechanizmus a mért koncentrációértékek zömét jól adta vissza a többi mechanizmushoz viszonyítva.

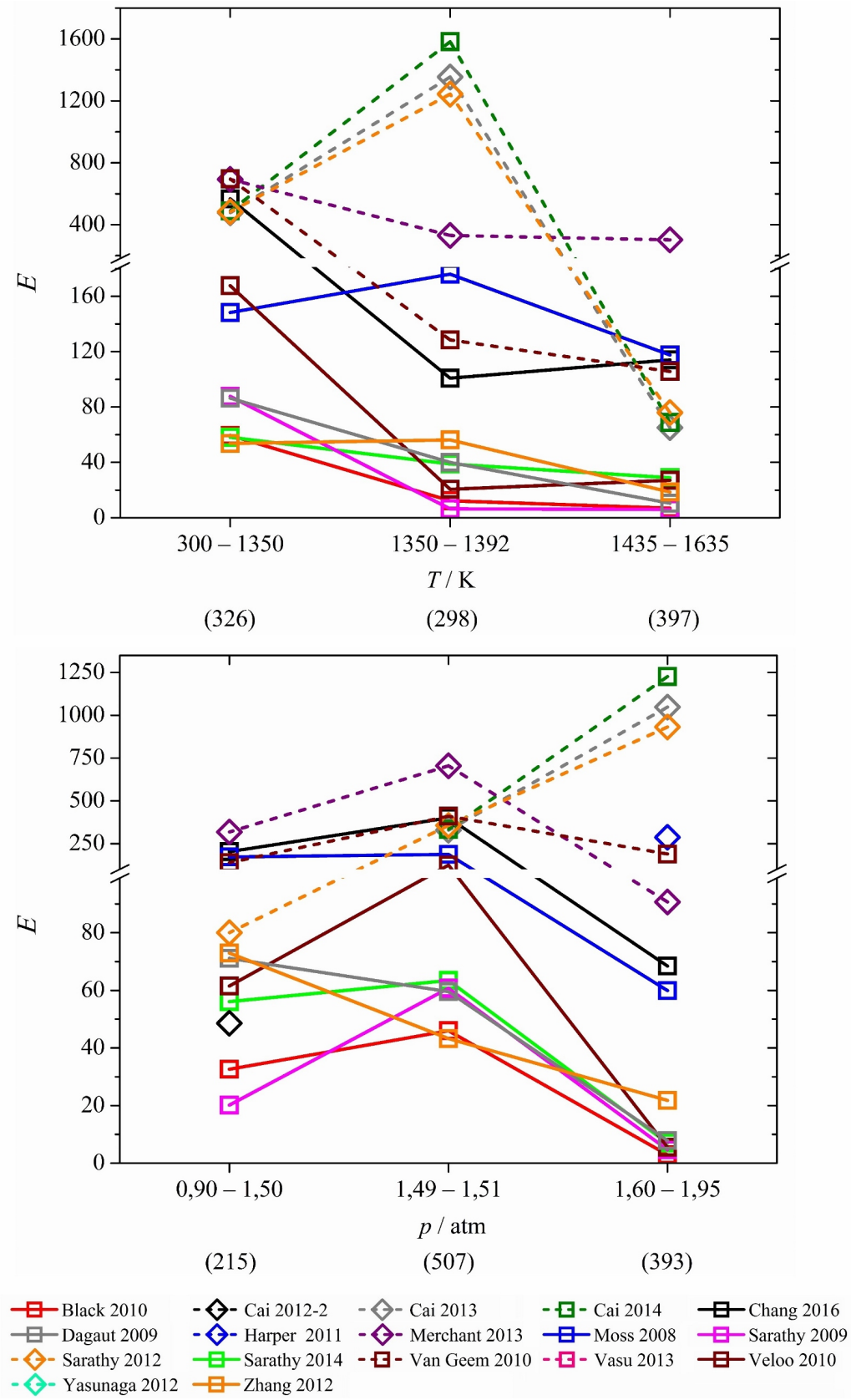
9. táblázat. Átlagos hibák és eltérések összehasonlítása csőreaktorban és lökéshullámcsőben mért koncentrációprofilok alapján *n*-butanolra vonatkozóan.

	E	D	$E_{ij} \leq 4$	$E_{ij} \leq 9$	$E_{ij} \leq 16$	E	D
Moss 2008	39,3	−3,0	64 %	68 %	70 %	20,2	−2,2
Dagaut 2009	24,3	−2,3	77 %	96 %	96 %	3,6	−1,6
Sarathy 2009	40,1	−2,2	91 %	93 %	96 %	2,5	−0,9
Black 2010	25,2	−2,1	80 %	92 %	96 %	3,6	−1,7
Veloo 2010	68,3	−2,9	78 %	81 %	88 %	10,4	−0,8
Zhang 2012	15,0	−2,1	70 %	79 %	81 %	3,8	−1,5
Sarathy 2014	15,2	−2,0	74 %	93 %	93 %	5,1	−1,8
Chang 2016	240,6	−7,1	44 %	54 %	62 %	41,3	−2,6
Van Geem 2010	312,3	−4,6	24 %	41 %	53 %	57,0	−2,9
Harper 2011	367,9	−3,9	24 %	40 %	52 %	56,9	−2,9
Sarathy 2012	241,8	−6,0	40 %	58 %	67 %	64,8	−2,3
Cai 2012-2	–	–	–	–	–	92,2	−1,0
Yasunaga 2012	–	–	–	–	–	64,8	−2,3
Merchant 2013	253,4	−9,4	26 %	41 %	50 %	66,6	−7,1
Cai 2013	254,5	−5,2	32 %	52 %	61 %	83,3	−1,2
Cai 2014	259,4	−5,0	27 %	47 %	57 %	81,0	−1,4
Adatsorok száma	14					7	
Adatpontok száma	608					239	

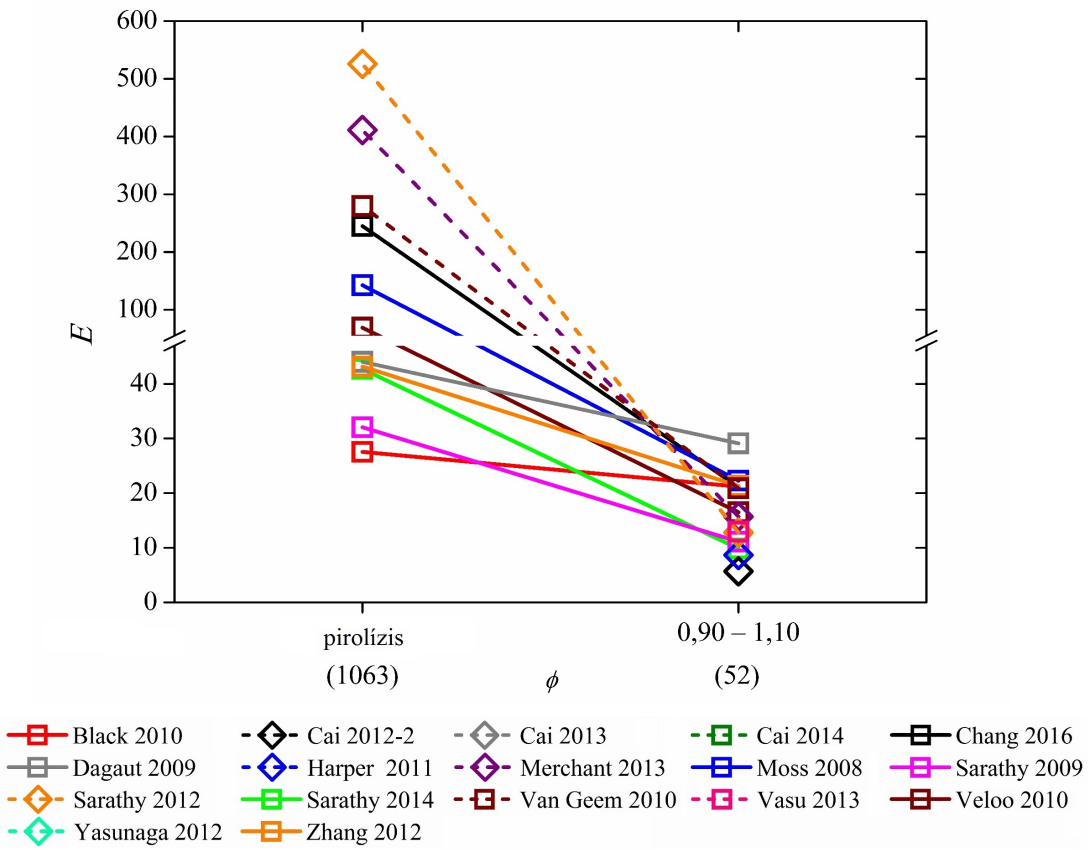
A Chang 2016 mechanizmus szinte az összes anyagfajta tekintetében a legrosszabban teljesítő mechanizmus. A Yasunaga 2012 mechanizmusnak közepesen nagy átlagos hibája volt, ellenben a jólkevert-reaktorban mért koncentrációprofilok számításánál a legjobbnak bizonyult (11. táblázat).

10. táblázat. Átlagos hibák összehasonlítása lökéshullámcsőben és csőreaktorban mért koncentrációprofilok alapján *n*-butanolra vonatkozóan.

mechanizmus	C_2H_2	C_2H_4	CH_4	CO	CO_2	H_2	H_2O	OH	*n*-BuOH
Chang 2016	293,4	162,4	15,3	613,1	25,1	27,2	266,4	206,8	35,1
Black 2010	211,6	46,8	2,0	72,2	23,1	24,6	23,2	7,4	7,2
Sarathy 2014	158,5	53,8	2,2	37,3	10,8	21,1	105,6	12,1	7,2
Moss 2008	116,5	64,3	3,2	71,0	24,0	18,5	404,3	167,9	11,4
Sarathy 2009	117,6	35,7	2,4	108,5	13,9	23,9	8,8	17,9	4,4
Veloo 2010	212,2	52,6	1,9	200,2	19,6	28,4	67,1	13,9	8,5
Dagaut 2009	162,6	54,8	1,3	61,9	23,7	24,5	87,1	22,7	22,5
Zhang 2012	213,9	57,2	2,0	13,9	23,3	22,8	101,0	71,0	9,8
Cai 2012-2	138,9	–	–	565,1	6,3	18,6	100,9	–	2,7
Cai 2013	–	62,6	9,7	568,2	8,7	19,0	112,4	156,5	–
Cai 2014	–	68,9	9,6	567,9	8,8	19,5	116,1	199,0	–
Harper 2011	190,9	39,8	10,0	570,2	9,8	14,8	–	1043,8	1,5
Merchant 2013	192,4	11,2	13,1	575,5	7,6	12,7	871,1	206,8	37,2
Sarathy 2012	163,7	33,8	12,2	569,6	14,0	19,2	156,9	134,0	2,2
Van Geem 2010	200,1	42,9	10,1	571,2	22,2	15,1	270,3	654,1	1,9
Vasu 2013	153,5	–	–	–	14,3	21,0	–	–	1,7
Yasunaga 2012	162,4	–	–	–	–	–	–	–	–
Adatsorok száma	2	4	4	5	2	1	6	2	2
Adatpontok száma	19	213	159	82	19	6	223	122	19



10. ábra. Mechanizmusok átlagos hibái különböző hőmérséklet- és nyomásintervallumokban lökéshullámcsőben és csőreaktorban mért koncentrációprofilok alapján *n*-butanolra vonatkozóan.



11. ábra. Mechanizmusok átlagos hibái oxigénmentes körülmények (pirolízis) és közel sztöchiometrikus összetétel esetében lökéshullámcsőben és csőreaktorban mért koncentrációprofilok alapján *n*-butanolra vonatkozóan.

11. táblázat. Átlagos hibák és eltérések összehasonlítása jólkevert-reaktorban mért koncentrációprofilok alapján *n*-butanolra vonatkozóan.

	E	D	$E_{ij} \leq 4$	$E_{ij} \leq 9$	$E_{ij} \leq 16$
Sarathy 2009	169,6	−2,2	37 %	52 %	58 %
Black 2010	111,6	−1,6	26 %	39 %	48 %
Zhang 2012	104,9	−1,1	30 %	38 %	48 %
Sarathy 2014	136,9	−0,6	26 %	33 %	49 %
Chang 2016	334,1	1,9	23 %	28 %	34 %
Harper 2011	88,7	−4,3	31 %	40 %	47 %
Yasunaga 2012	53,8	−1,4	30 %	40 %	55 %
Merchant 2013	676,5	−12,5	5 %	8 %	14 %
Adatsorok száma	2				
Adatpontok száma	166				

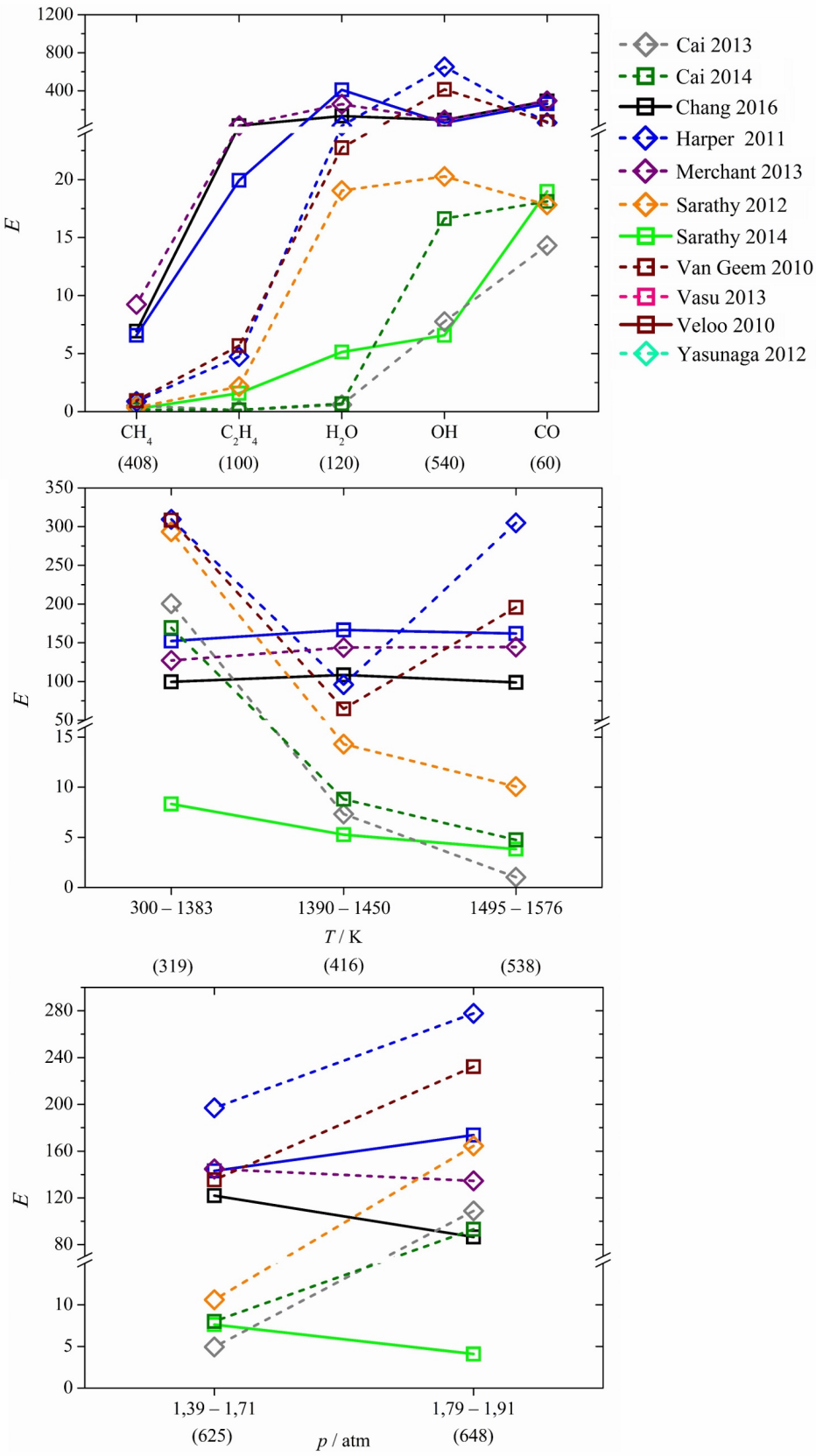
4.3.2. *s*-BuOH

A Sarathy 2014 mechanizmus a legkiválóbb a *s*-butanol égésénél mért koncentrációprofilok számítására (12. táblázat). Ellentétben a többi mechanizmussal, a legtöbb anyagfajtánál (CH_4, C_2H_4, H_2O, OH-gyök) és széles hőmérséklet- és nyomástartományban (300 és 1576 K között; 1,39-1,91 atm között) 10 alatti átlagos hibával rendelkezik (12. ábra).

A Cai 2013 és a Cai 2014 mechanizmusok esetében az adatpontok több, mint 80 %-ánál a hiba 4-nél nem volt nagyobb, viszont 1390 K hőmérséklet alatt és 1,79 és 1,91 atm között a számítások a Sarathy 2014 mechanizmushoz képest sokkal pontatlanabbak voltak.

12. táblázat. Átlagos hibák és eltérések összehasonlítása csőreaktorban és lökéshullámcsőben mért koncentrációprofilok alapján *s*-butanolra vonatkozóan.

	E	D	$E_{ij} \leq 4$	$E_{ij} \leq 9$	$E_{ij} \leq 16$
Moss 2008	160,4	0,9	30 %	47 %	57 %
Sarathy 2014	5,6	−0,7	75 %	85 %	94 %
Chang 2016	101,9	−7,9	26 %	43 %	58 %
Van Geem 2010	190,1	1,2	51 %	58 %	63 %
Harper 2011	242,6	1,5	53 %	59 %	63 %
Sarathy 2012	97,6	−0,6	66 %	73 %	83 %
Merchant 2013	139,0	−9,1	25 %	36 %	50 %
Cai 2013	63,7	0,2	89 %	91 %	92 %
Cai 2014	56,1	0,3	81 %	87 %	90 %
Adatsorok száma	23				
Adatpontok száma	1273				



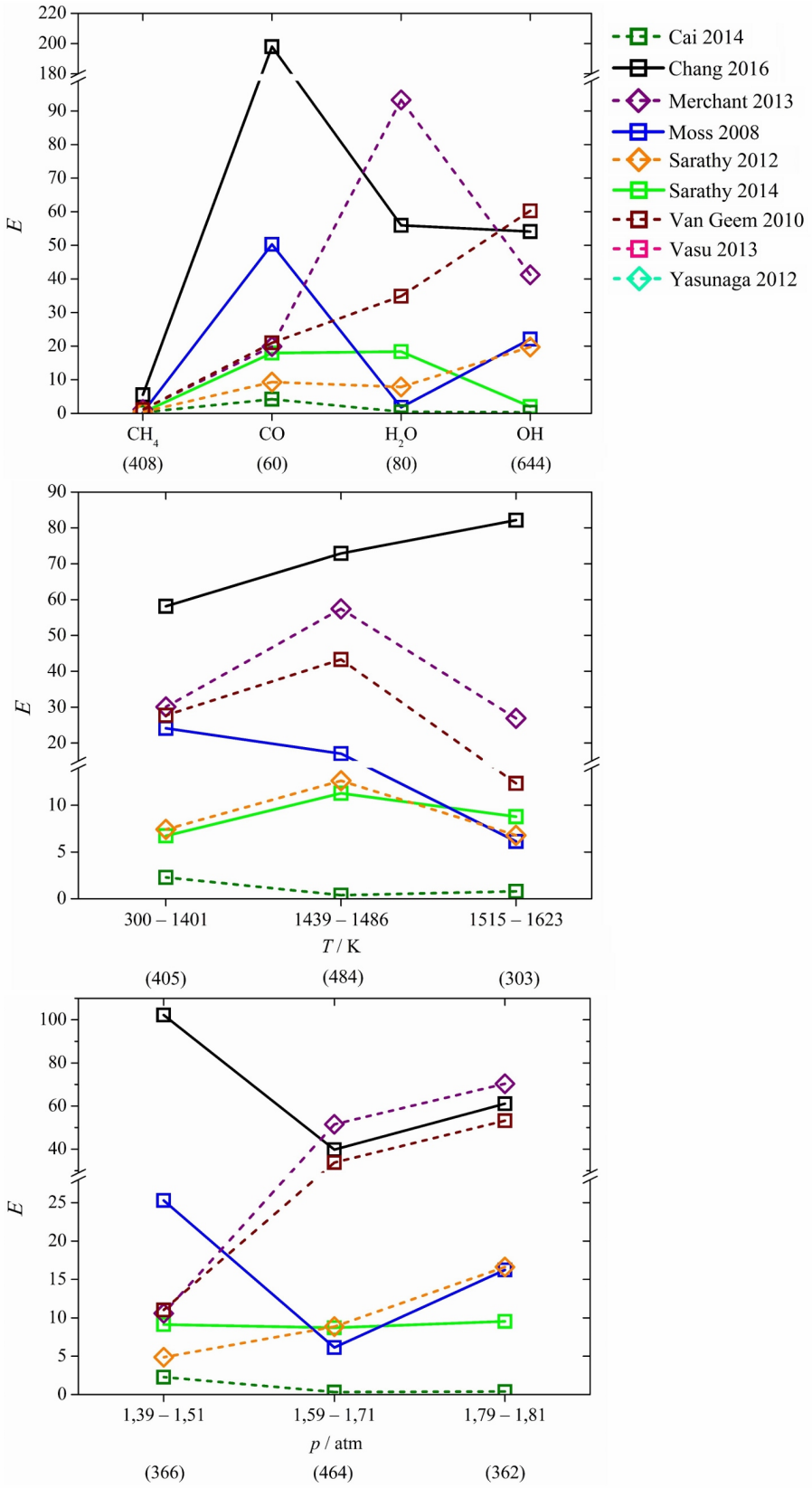
12. ábra. Mechanizmusok átlagos hibái lökéshullámcsőben és csőreaktorban mért koncentráció-profilok alapján *s*-butanolra vonatkozóan.

4.3.3. *i*-BuOH

A Cai 2014 mechanizmus 1192 adatpontra nézve 1,1 átlagos hibával rendelkezik, a mért koncentrációkat átlagosan kis mértékben alulbecsülte (13. táblázat). A hibaszámításban szereplő adatpontok 97 %-a 2σ határon belül esett. A Sarathy 2014 és a Sarathy 2012 mechanizmusok a körülmények széles tartományában hasonlóan jó eredményeket adtak (13. ábra).

13. táblázat. Átlagos hibák és eltérések összehasonlítása csőreaktorban és lökéshullámcsőben mért koncentrációprofilok alapján *i*-butanolra vonatkozóan.

	E	D	$E_{ij} \leq 4$	$E_{ij} \leq 9$	$E_{ij} \leq 16$
Moss 2008	16,5	−2,5	74 %	78 %	82 %
Sarathy 2014	9,1	−0,7	79 %	86 %	92 %
Chang 2016	70,4	−5,2	43 %	57 %	64 %
Van Geem 2010	29,9	−0,8	60 %	63 %	67 %
Sarathy 2012	9,3	−1,2	68 %	76 %	85 %
Merchant 2013	40,2	−3,2	63 %	65 %	68 %
Cai 2014	1,1	−0,3	97 %	99 %	100 %
Adatsorok száma	15				
Adatpontok száma	1192				



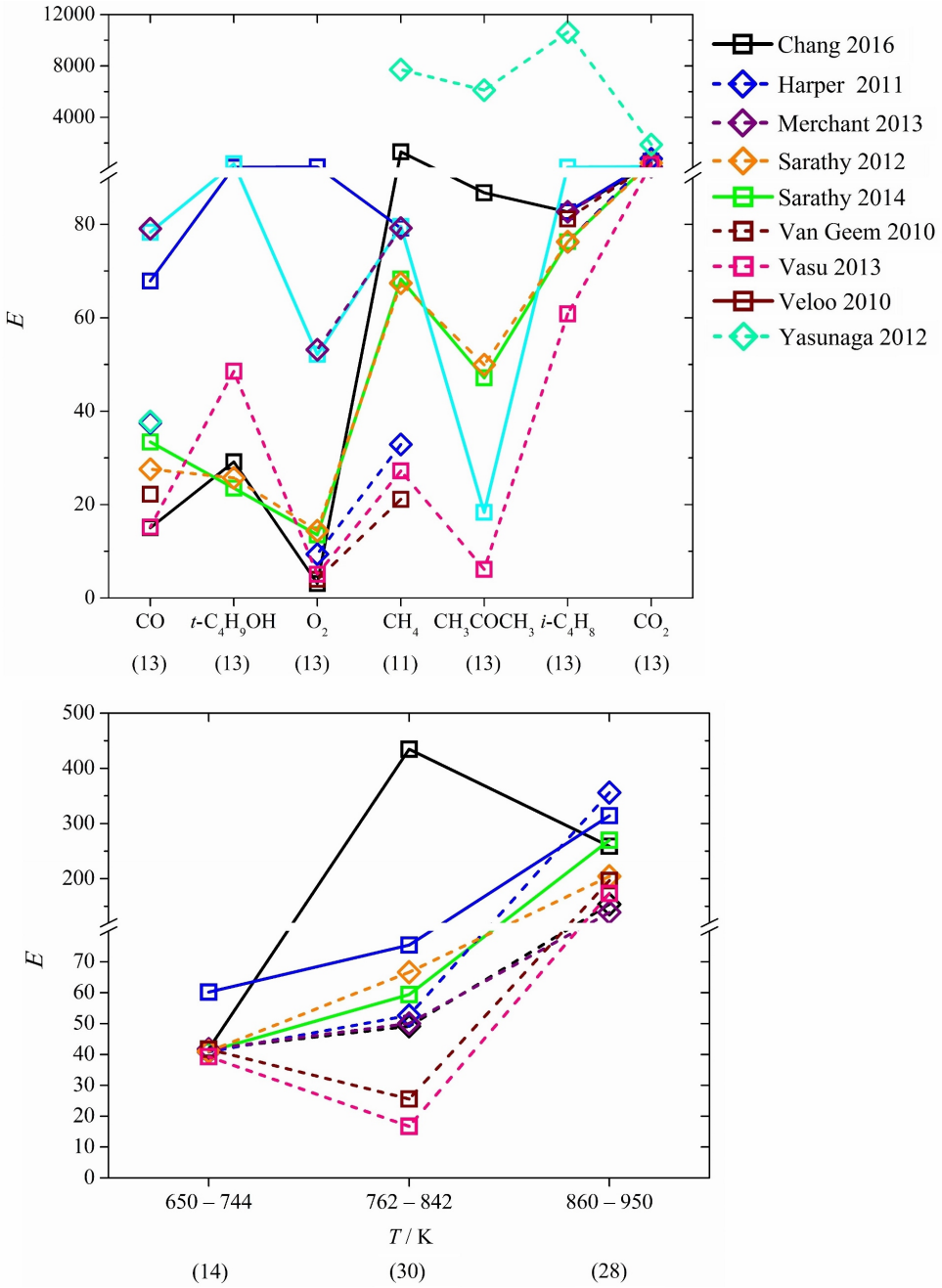
13. ábra. Mechanizmusok átlagos hibái lökéshullámcsőben és csőreaktorban mért koncentráció-profilok alapján *i*-butanolra vonatkozóan.

4.3.4. *t*-BuOH

A Vasu 2013 mechanizmussal viszonylag jól szimulálhatók a *t*-butanol égésénél mért koncentrációprofilok a többi mechanizmushoz képest (14. táblázat). 762 és 842 K hőmérséklet között meglehetősen jól írta le a *t*-butanol égését (14. ábra).

14. táblázat. Átlagos hibák és eltérések összehasonlítása csőreaktorban és lökéshullámcsőben mért koncentrációprofilok alapján *t*-butanolra vonatkozóan.

	E	D	$E_{ij} \leq 4$	$E_{ij} \leq 9$	$E_{ij} \leq 16$
Moss 2008	136,8	−3,5	43 %	49 %	52 %
Sarathy 2014	99,8	0,6	44 %	51 %	60 %
Chang 2016	205,2	2,9	58 %	63 %	65 %
Sarathy 2012	84,7	0,4	44 %	53 %	61 %
Cai 2012-2	115,9	−0,8	37 %	40 %	42 %
Vasu 2013	63,9	0,2	56 %	63 %	70 %
Adatsorok száma	1				
Adatpontok száma	104				



14. ábra. Mechanizmusok átlagos hibái lökéshullámcsőben és csőreaktorban mért koncentráció-profilok alapján *t*-butanolra vonatkozóan.

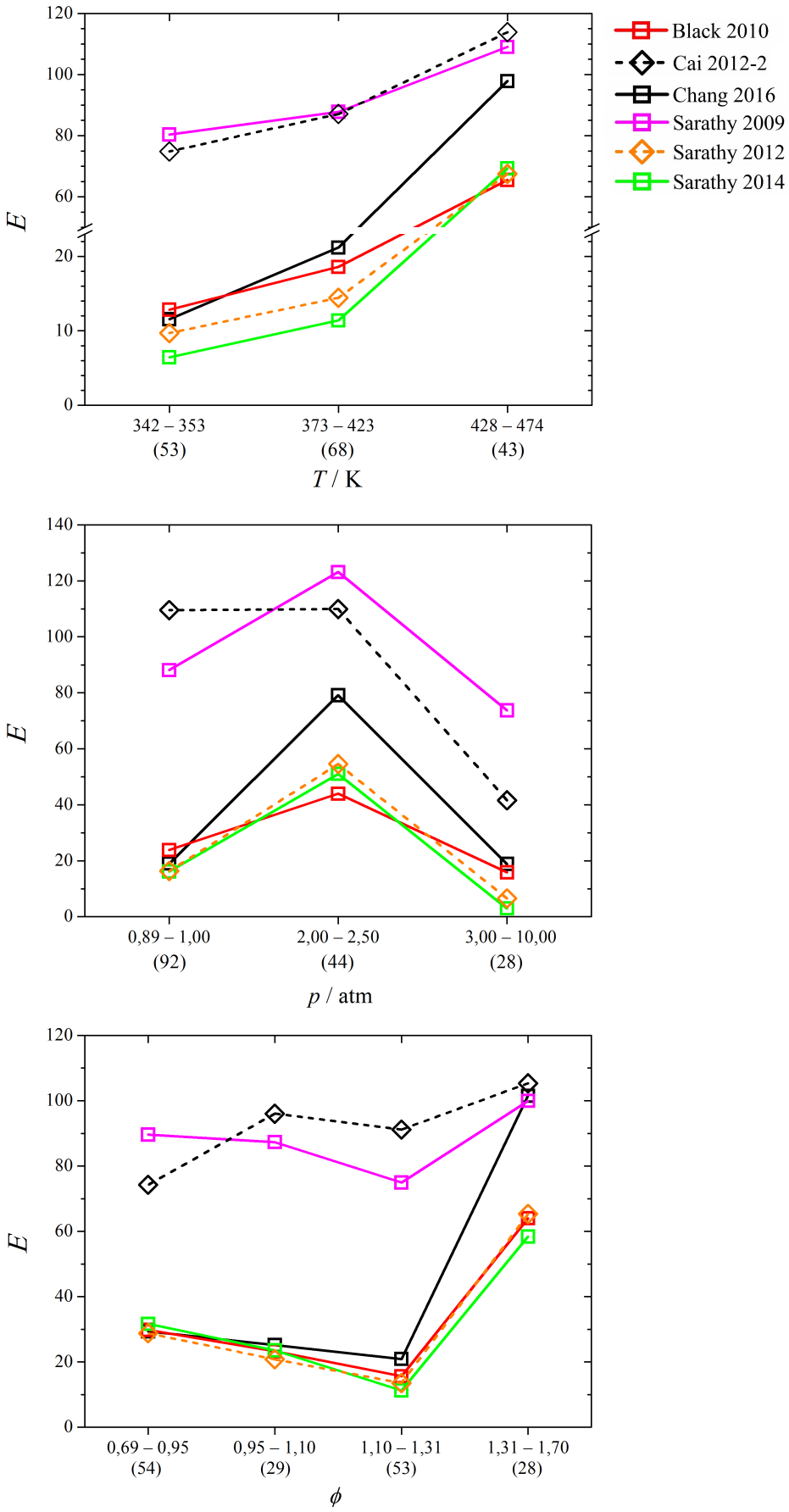
4.4. Lamináris lángsebesség

A Sarathy 2014 mechanizmus szimulációs eredményei felelnek meg a legjobban a *n*-, a *s*- és a *t*-butanol-lángok mérési eredményeinek (15. táblázat). A Chang 2016 mechanizmusnál viszont kisebb hibák figyelhetők meg az *i*-butanol lángoknál (16. ábra).

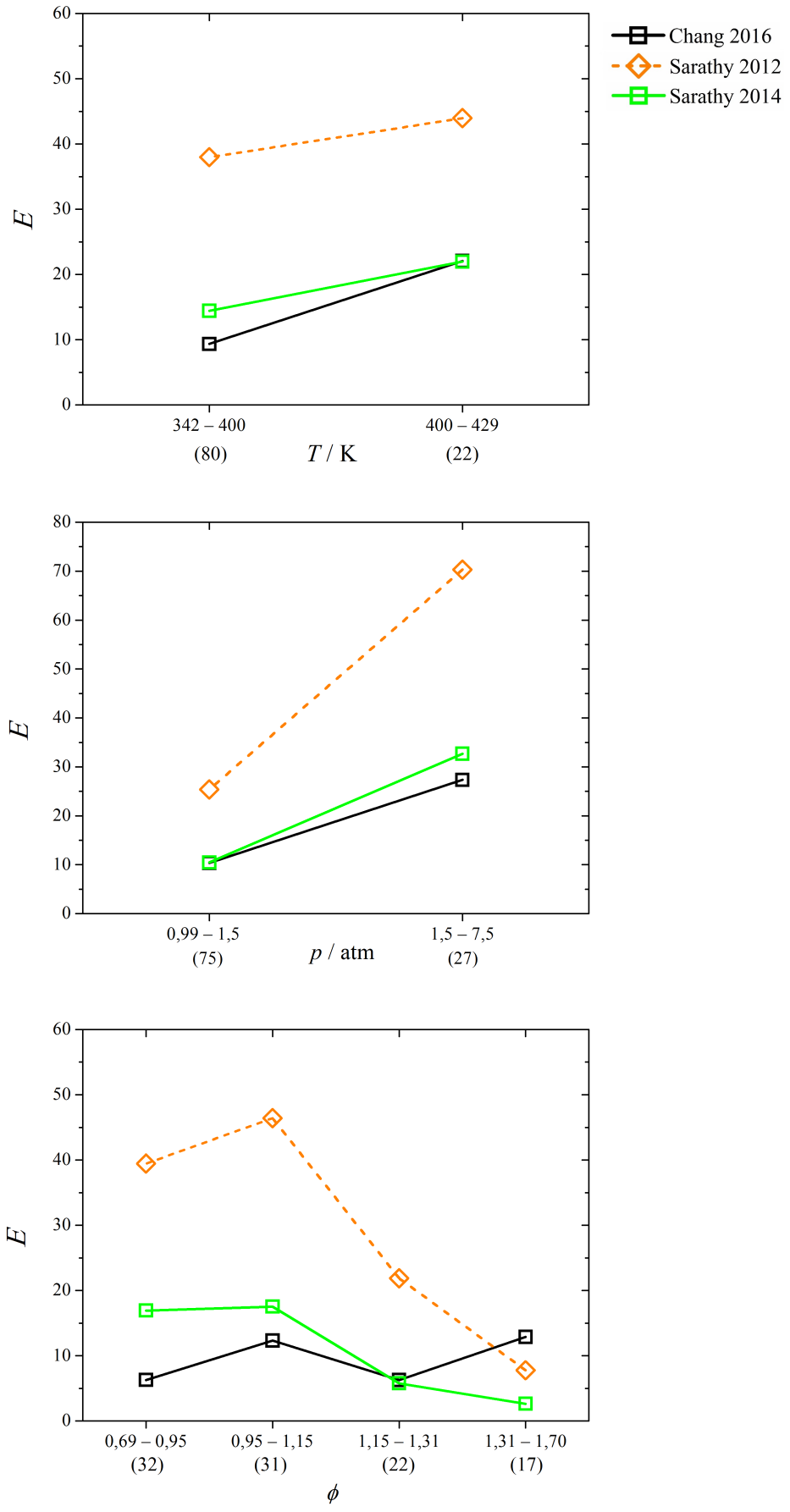
Saját eredményeim közé tartoznak a Cai 2012-2 és a Sarathy 2012 mechanizmussal végzett szimulációk. A Csebisev-, SRI és HIGH paraméterezések miatt korábban nem lehetett használni őket az Optima++ keretrendszerben.

15. táblázat. Átlagos hibák és eltérések összehasonlítása a butanolizomerek lamináris lángsebességének számítása alapján.

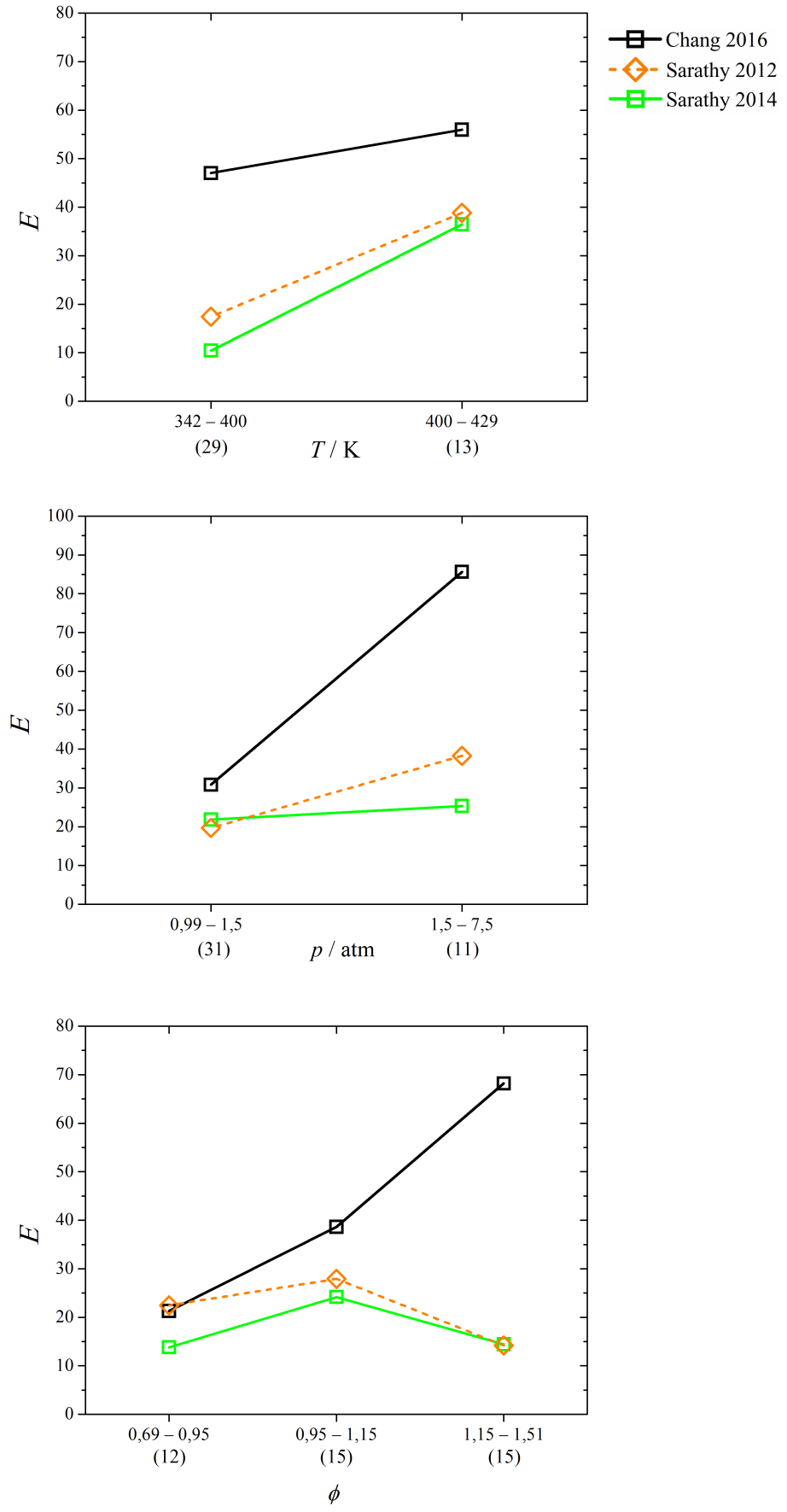
***n*-butanol**	E	D	$E_{ij} \leq 4$	$E_{ij} \leq 9$	$E_{ij} \leq 16$
Black 2010	16,7	-1,3	24%	39%	59%
Cai 2012-2	86,7	-8,5	4%	6%	8%
Chang 2016	13,2	-2,2	33%	50%	70%
Sarathy 2009	88,3	-8,8	3%	3%	6%
Sarathy 2012	9,0	-2,0	36%	62%	83%
Sarathy 2014	5,9	-0,4	65%	83%	92%
Adatsorok száma	16				
Adatpontok száma	127				
***i*-butanol**	E	D	$E_{ij} \leq 4$	$E_{ij} \leq 9$	$E_{ij} \leq 16$
Chang 2016	12,5	-2,2	37%	72%	83%
Sarathy 2012	39,5	-5,5	19%	23%	30%
Sarathy 2014	16,3	-2,9	31%	50%	74%
Adatsorok száma	12				
Adatpontok száma	102				
***s*-butanol**	E	D	$E_{ij} \leq 4$	$E_{ij} \leq 9$	$E_{ij} \leq 16$
Chang 2016	50,6	-5,2	10%	19%	29%
Sarathy 2012	26,0	-2,9	12%	21%	57%
Sarathy 2014	20,9	-1,7	21%	48%	62%
Adatsorok száma	5				
Adatpontok száma	42				
***t*-butanol**	E	D	$E_{ij} \leq 4$	$E_{ij} \leq 9$	$E_{ij} \leq 16$
Cai 2012-1	198,8	-13,5	0%	1%	1%
Chang 2016	40,6	-3,0	27%	42%	56%
Sarathy 2012	38,1	-5,0	26%	36%	45%
Sarathy 2014	20,5	-1,6	35%	60%	70%
Adatsorok száma	10				
Adatpontok száma	77				



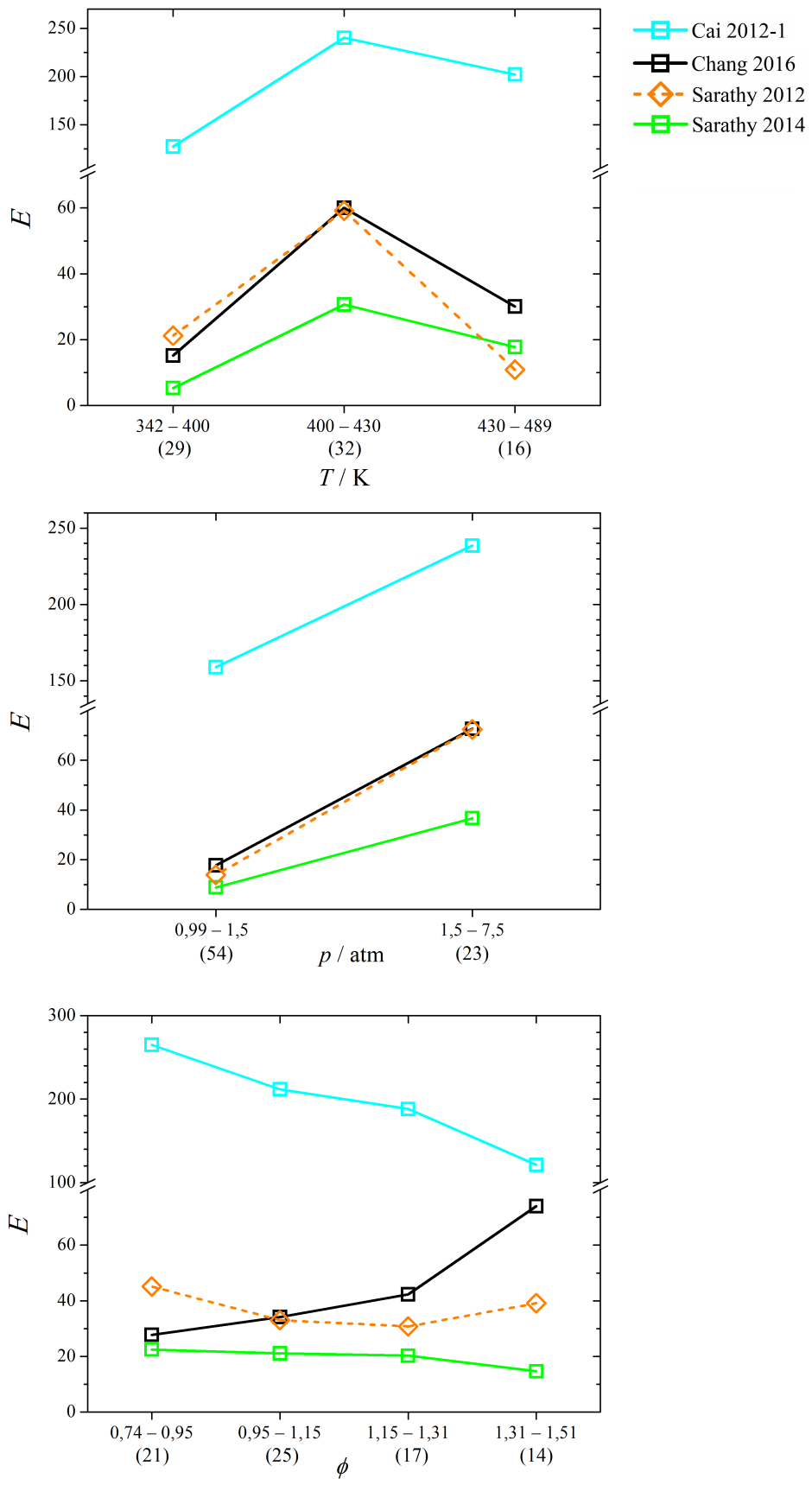
15. ábra. Mechanizmusok átlagos hibaértékei a *n*-butanol lamináris lángsebességének számítása alapján.



16. ábra. Mechanizmusok átlagos hibaértékei a *i*-butanol lamináris lángsebességének számítása alapján.



17. ábra. Mechanizmusok átlagos hibaértékei a *s*-butanol lamináris lángsebességének számítása alapján.



18. ábra. Mechanizmusok átlagos hibaértékei a *t*-butanol lamináris lángsebességének számítása alapján.

4.5. A butanolégési mechanizmusok átlagos hibák szerinti áttekintése

n-BuOH	IDT-ST		IDT-RCM		lángsebesség	koncentráció (ST,FR)		JSR
Moss 2008	92,9	25,3				39,3	20,2	–
Dagaut 2009	369,7	100,6	292,4	330,5		24,3	3,6	–
Sarathy 2009	357,3	106,7	294,2	332,6	88,0	40,1	2,5	169,6
Black 2010	79,1	13,9	127,5	143,2	16,7	25,2	3,6	111,6
Veloo 2010	112,0	40,0	37,3	33,7		68,3	10,4	–
Zhang 2012	64,2	9,2	77,2	85,1		15,0	3,8	104,9
Sarathy 2014	28,3	27,7	22,7	23,3	5,9	15,2	5,1	136,9
Chang 2016	63,1	56,5	30,3	27,0	13,3	240,6	41,3	334,1
Van Geem 2010	55,2	8,1	–	9,6		312,3	57,0	–
Harper 2011	97,5	22,8				367,9	56,9	88,7
Sarathy 2012	34,7	11,6	23,6	24,0	9,0	241,8	64,8	–
Cai 2012-2	–	16,4			86,3	–	92,2	–
Yasunaga 2012	69,9	12,4	65,9	72,5		–	64,8	53,8
Vasu 2013	92,1	27,3	66,3	72,9		–	–	–
Merchant 2013	728,0	714,4	–	338,1		253,4	66,6	676,5
Cai 2013	–	14,0				254,5	83,3	–
Cai 2014	–	366,4				259,4	81,0	–
Adatsorok száma	50	34	40	24	16	14	7	2
Adatpontok száma	370	142	40	24	128	608	239	166

s-BuOH	IDT-ST		IDT-RCM		lángsebesség	koncentráció (ST,FR)		JSR
Moss 2008	62,6	53,7				160,4		
Sarathy 2014	68,7	38,0	11,9	13,4	20,9	5,6		140,0
Chang 2016	26,3	26,2	20,1	17,8	50,6	101,9		365,3
Van Geem 2010	44,0	26,2	128,7	90,2		190,1		
Harper 2011	–	181,8	43,5	46,0		242,6		
Sarathy 2012	41,8	21,0	11,4	12,9	26,0	97,6		
Yasunaga 2012	41,8	21,0				–		
Vasu 2013	40,6	19,9	80,9	51,2		–		
Merchant 2013	1146,5	1196,0	–	224,0		139,0		
Cai 2013	–	192,2				63,7		
Cai 2014	–	99,7				56,1		
Adatsorok száma	17	16	14	12	5	23		4
Adatpontok száma	129	72	14	12	42	1273		525

i-BuOH	IDT-ST		IDT-RCM		lángsebesség	koncentráció (ST,FR)		JSR
Moss 2008	33,4	31,4				16,5		
Sarathy 2014	58,4	61,8	29,9	17,2	16,3	9,1		51,7
Chang 2016	32,6	34,6	37,4	25,1	12,5	70,4		131,6
Van Geem 2010	80,2	80,1	5,9	4,1		29,9		
Sarathy 2012	12,8	13,1	30,1	18,6	39,5	9,3		
Yasunaga 2012	12,8	13,1				–		
Vasu 2013	12,6	12,9	20,3	20,2		–		
Merchant 2013	193,6	181,8	–	10,0		40,2		
Cai 2014	–	60,5				1,1		
Adatsorok száma	16	15	10	8	12	15		4
Adatpontok száma	101	85	10	8	102	1192		512

t-BuOH	IDT-ST	IDT-RCM		lángsebesség	koncentráció (ST,FR)	JSR
Moss 2008	91,8				136,8	
Cai 2012-1	379,0				115,9	
Sarathy 2014	26,0	90,5	45,0	20,5	99,8	
Chang 2016	72,5	20,8	3,4	40,6	205,2	
Van Geem 2010	19,4	21,2	1,8		–	
Harper 2011	40,6	71,2	37,1		–	
Sarathy 2012	140,0	89,6	45,1	198,8	84,7	
Yasunaga 2012	139,5				–	
Vasu 2013	139,4	30,3	36,0		63,9	
Merchant 2013	2183,4	–	724,0		–	
Adatsorok száma	13	21	4	10	1	
Adatpontok száma	99	21	4	77	104	

16. táblázat. Átlagos hibák áttekintése különböző kísérlettípusok alapján.

A 16. táblázat összefoglalja az egyes butanolégési reakciómechanizmusok alkalmazhatóságát a mérési eredmények leírására. A zöld szín a legjobb egyezésre, a piros szín a legrosszabb egyezésre hívja fel a figyelmet.

Az átlagos hibák és eltérések alapján a tizennyolc reakciómechanizmus közül kevés az olyan, amely a butanol mind a négy izomerjének égését jól írta le az összetétel és a körülmények széles tartományában. A legtöbb reakciómechanizmus csak egyes kísérlettípusoknál, illetve a körülmények egyes szélesebb tartományaiban ad pontos eredményeket. A Sarathy 2014 mechanizmus bizonyult a legjobbnak a lamináris lángsebességek alapján. A *n*- és a *t*-butanol lökéshullámcsőben mért gyulladási idejének számításánál is viszonylag jól adta vissza a kísérleti adatokat a többi reakciómechanizmushoz képest. A Sarathy 2012 mechanizmussal is jól számítható a *n*-butanol és az *i*-butanol lökéshullámcsőben mért gyulladási ideje, ezen kívül az *i*-butanol koncentrációprofiljai is.

4.6. FlameMaster és OpenSMOKE++ programcsomagok tesztelése

Az ELTE Reakciókinetikai Laboratóriumában fejlesztett Optima++ program egyelőre a CKEMKIN-II és a FlameMaster szimulációs programcsomagokkal van összekapcsolva. Ha nagyon sok kísérleti adat felhasználásával szeretnénk számításokat végezni, mindenképpen szükséges egy olyan program, amely a kísérleti adatbázisból elkészíti a szimulációs program számára az inputfájlokat. A reakciómechanizmusok tesztelésének szempontjából ez azért lényeges, mert a felhasználónak egyetlen egy fájlt kell megírnia a kiválasztott reakciómechanizmus és a kísérletek megadásához, hogy a sok szimulációt automatikusan el lehessen indítani, és végül egyetlen egy fájlból kell kiolvasni a végeredményeket.

A FlameMasteren kívül ismerünk más ingyen elérhető szimulációs programcsomagokat is, mint például a Canterát [42] és az OpenSMOKE++-t [43]. Ezek a programcsomagok saját igényeinkre szabhatók anélkül, hogy módosítani kellene fő funkcionalitásukat. A jövőben szeretnénk beépíteni őket az Optima++ keretrendszerbe.

Mivel a legtöbb butanolégési mechanizmus nagyon nagy méretű, magas szintű numerikus módszert alkalmazó programcsomagot célszerű választani, amely viszonylag rövid időn belül pontos számítási eredményt ad. A FlameMasterhez hasonlóan az OpenSMOKE++ is CVODE numerikus megoldóprogramot használ a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer kezdetiérték-problémájának megoldásához.

Az OpenSMOKE++ használata során pozitív tapasztalatokat szereztem, dokumentációja jól használható. Minden kísérlettípushoz kipróbáltam a megfelelő kémiai reaktor szimulációs programját, és összeegyeztettem a program által használt kulcsszavakat a kísérleti adatbázisunkban használt kulcsszavakkal. A butanolégési mechanizmusok használata során látványosan rövidebb futási időket tapasztaltam a FlameMasterrel végzett szimulációkhoz képest. Kezelni tudja a reakciók speciális paraméterezéseit (SRI, HIGH, CHEB), sőt a tört sztöchiometriai együtthatós reakciókat (lumped) is, amivel lehetővé vált a Grana-mechanizmusok tesztelése.

Ha mind a 18 butanolégési mechanizmust figyelembe vesszük, akkor az eseteknek kb. 65%-ánál lehetett sikeres FlameMaster szimulációt végezni. Ez összesen 65 158 térben nulladimenziós szimulációt jelent (3. táblázat). A legtöbb numerikus problémát a jólkevert-reaktor és a gyors összenyomású berendezés esetében tapasztaltam. Az előzetes tesztelések alapján számíthatunk arra, hogy ezek a sikertelen szimulációk az OpenSMOKE++ programcsomaggal sikeresen elvégezhetők: például a Vasu 2013 mechanizmussal jól működnek a gyors összenyomású berendezés és a jólkevert-reaktor szimulációk.

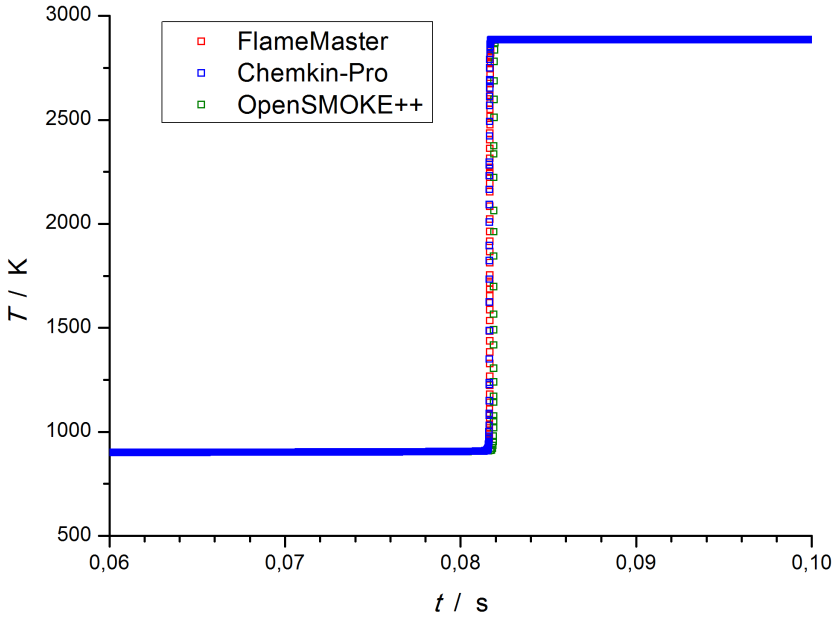
Két jelentős eltérést fedeztem fel a FlameMaster és az OpenSMOKE++ működésében, amelyeket egyeztettem a két program fejlesztőjével. Az OpenSMOKE++ a Csebisev-paraméterezésű reakcióknál nem alkalmaz korrekciót, ha a nyomás és a hőmérséklet meghaladja a megszabott határokat, ennélfogva az ilyen esetek kerülendők a program alkalmazása során. A FlameMaster viszont megtartja a Csebisev-polinom határon felvett értékét. A másik eltérést a csőreaktor-szimulációnál vettem észre: az OpenSMOKE++ az energiaegyenletben nem hanyagolja el a bemenő gázáram kinetikus energiájának hozzájárulását, így kötelező megadni annak áramlási sebességét. Ez csak nagyobb bemenő gázáramoknál van jelentős hatással a végeredményekre, a FlameMasternél itt elhanyagolással éltek.

Annak felmérése céljából, hogy mennyire térnek el a két program eredményei, elvégeztem ugyanazokat a szimulációkat mindkét programmal. Egy hidrogénégési mechanizmussal, a Chang 2016 és a Sarathy 2014 mechanizmussal számított hőmérsékletprofilok nagyon hasonlóak a tartályreaktoros szimulációknál (19. és 20. ábra).

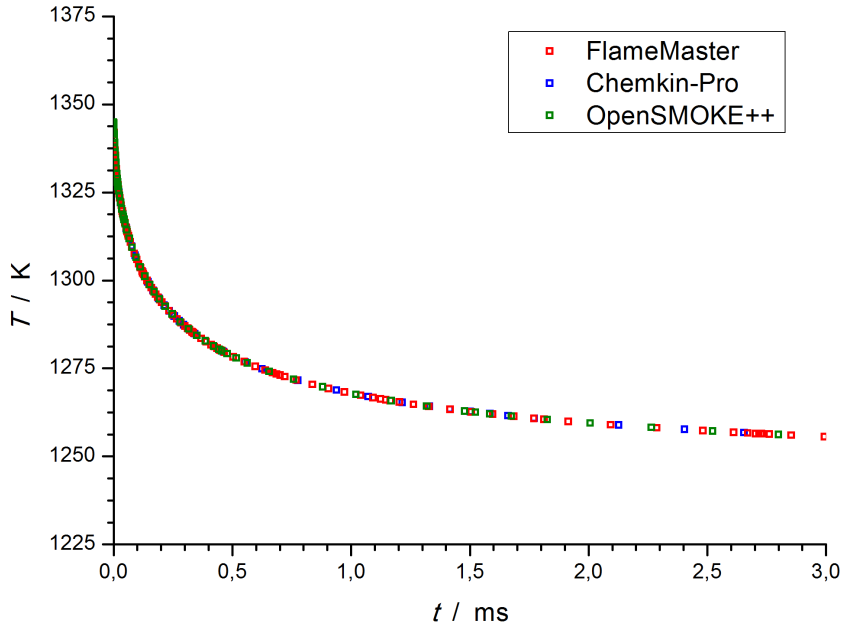
Néhány más butanolégési mechanizmusnál viszont jelentős eltéréseket tapasztaltam (17. táblázat, 21. ábra), amelyek nem a numerikus algoritmusok különbözőségének vagy az adatsorokon végzett lineáris interpolációjának tulajdoníthatók, hanem a két program eltérően kezelhet bizonyos speciális paraméterezésű reakciókat, illetve a kísérleti berendezésben történő folyamatot modellező egyenletekben is lehetnek eltérések. A FlameMaster és az OpenSMOKE++ egy-egy fejlesztőjével levelezem, hogy kiderítsem az eltéréseknek az okát. Egyszerűbb szimulációk során a reakciómechanizmus egyes részeit kihagyva ellenőrizhető, hogy mely reakciókat kezeli a két program különböző módon. A szimulációs eredményeket célszerű egy harmadik program eredményeivel is összevetni.

17. táblázat. Néhány butanolégési mechanizmus átlagos hibái FlameMaster és OpenSMOKE++ nemizoterm-izochor tartályreaktoros szimulációk alapján. A kísérleti adatok lökéshullámcsőben mért OH gyök koncentrációprofilok. Kiindulási móltörtek: 0,01 *n*-, *i*- vagy *s*-butanol és 0,99 argon. A Black 2010 mechanizmus csak a *n*-butanol égését írja le. A Grana 2014 mechanizmus tört sztöchiometriai együtthatós reakcióit a FlameMaster nem tudja kezelni. A Csebisev-paraméterezést tartalmazó mechanizmusoknál tér el a legjobban a két program eredménye.

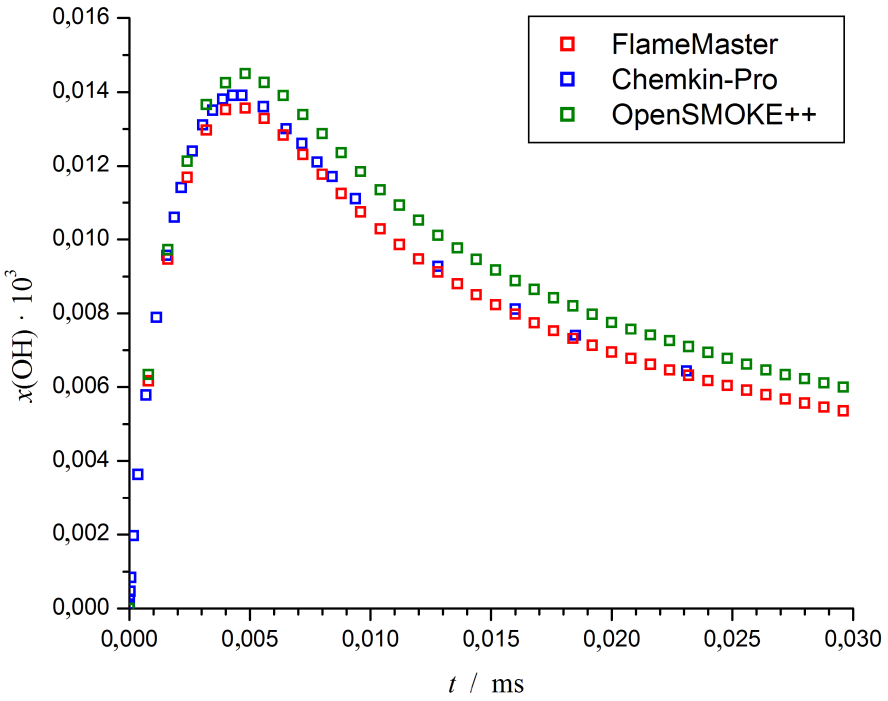
paraméterezés	**mechanizmus**	**FlameMaster**			**OpenSMOKE++**		
		n	***i***	***s***	***n***	***i***	***s***
	Black 2010	4.7			6.7		
PLOG, HIGH, CHEB	Cai 2014	32.4	0.4	2.4	4.6	4.2	0.7
SRI, Lumped, >3 termék	Grana 2014				5.0	50.0	15.3
PLOG, HIGH, SRI	Sarathy 2012	28.7	25.9	6.8	29.3	18.1	9.8
PLOG	Sarathy 2014	8.2	2.6	4.4	7.6	7.2	0.6
CHEB	Van Geem 2010	112.4	79.0	95.7	56.5	304.0	121.7
	adatsorok száma:	3	3	3	3	3	3
	adatpontok száma:	345	483	351	345	483	351



19. ábra. Három szimulációs program által számított hőmérsékletprofil. Izochor reaktor, 900 K és 1 bar kiindulási hőmérséklet és nyomás, kiindulási móltörtek: $x(\mathrm{H_2}) = 0,296$; $x(\mathrm{O_2}) = 0,148$; $x(\mathrm{N_2}) = 0,556$. A Chemkin-Pro számításokat Peng Zhang végezte el.



20. ábra. A Sarathy 2014 mechanizmussal számított hőmérsékletprofil három szimulációs program esetében. Izochor reaktor, 1345 K és 1,89 atm kiindulási hőmérséklet és nyomás, kiindulási móltörtek: $x(i\text{-}C_4H_9OH) = 0,01; x(Ar) = 0,99$. A Chemkin-Pro számításokat Peng Zhang végezte el.



21. ábra. A Sarathy 2014 mechanizmussal számított OH gyök koncentrációprofilja három szimulációs program esetében. Izochor reaktor, 1385 K és 1,89 atm kiindulási hőmérséklet és nyomás, kiindulási móltörtek: $x(n\text{-}C_4H_9OH) = 0,01; x(Ar) = 0,99$. A Chemkin-Pro számításokat Peng Zhang végezte el.

5. Reakciómechanizmusok termodinamikai vizsgálata

A reakciókinetikai modellezésekhez valóságnak megfelelő, korrekt termodinamikai adatok szükségesek. A reagáló rendszerekben lévő anyagfajták moláris entalpiájának és hőkapacitásának ismeretében számítják ki a szimulációs programok, hogy milyen mértékű a hőmérséklet megváltozása. A reakciók stardard szabadentalpia-változása pedig összefüggésben van a reakció egyensúlyi állandójával, ami lehetővé teszi az ellenkező irányú reakció sebességi együtthatójának kiszámítását.

A reakciómechanizmusokban szereplő anyagfajták állandó nyomáson vett standard moláris hőkapacitásának, standard entalpiájának és entrópiájának hőmérsékletfüggését a NASA-polinomok írják le. Égéskémiai rendszerekben széles hőmérséklet-tartomány fordul elő, ezért egy alsó és egy felső hőmérséklet-tartományra bontva (például 300−1000 K és 1000−5000 K) külön polinomokkal adják meg ezen termodinamikai mennyiségeket.

Az állandó nyomáson vett standard moláris hőkapacitás, a standard entalpia és az entrópia hőmérsékletfüggésének megadásához a NASA-polinomoknál elegendő hét együttható megadása ($a_1 - a_7$):

$$\frac{C_p^{\ominus}}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \tag{13}$$

$$\frac{H^{\ominus}}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \tag{14}$$

$$\frac{S^{\ominus}}{R} = a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \tag{15}$$

Az első öt érték ($a_1 - a_5$) az állandó nyomáson vett standard moláris hőkapacitást írja le. A hatodik és a hetedik érték két integrációs állandó, amelyeket ismernünk kell a standard moláris entalpia és entrópia kiszámításához.

$$H^{\ominus} = \int_{298\mathrm{K}}^{T} C_p^{\ominus} dT + \Delta_{\mathrm{f}} H^{\ominus}(298\mathrm{K}) \tag{16}$$

$$S^{\ominus} = \int_{298\mathrm{K}}^{T} \frac{C_p^{\ominus}}{T} dT + \Delta_{\mathrm{f}} S^{\ominus}(298\mathrm{K}) \tag{17}$$

Mivel az adatok gázfázisra vonatkoznak, és ennélfogva fázisátalakulás nem történhet, folytonosan differenciálhatóan kell csatlakozni a két polinomnak a köztes hőmérsékleten. Ez általában 1000 K körüli érték, de anyagfajtánként más és más lehet. A folytonosság és a folytonosan differenciálhatóság megkövetelése a differenciálegyenletek kezdetiérték-problémájának

megoldásának létezése és egyértelműsége szempontjából is fontos.

Az alábbiakban megmutatom, hogy mekkora ugrást eredményezhet egy reakció egyensúlyi állandójában egy reaktáns entrópia- és entalpiafüggvényében lévő nagy mértékű szakadás a köztes hőmérsékleten (T_{mid}). A Sarathy 2014 mechanizmusban a but-2-énal standard moláris entrópia- és entalpiafüggvényénél a két polinom nem folytonosan csatlakozik. A kiválasztott reakció a but-2-énal (B) és hidrogénatom (H) reakciója propént (P) és formilgyököt képezve (F):

$$\mathrm{CH_3CH{=}CHCHO} \;+\; \mathrm{H} \;\rightleftharpoons\; \mathrm{CH_3CH{=}CH_2} \;+\; \mathrm{HCO} \tag{18}$$

A K számú komponenst tartalmazó reakció térfogat-koncentrációkkal felírt egyensúlyi állandója, ahol $p^{\ominus} = 1$ atm:

$$K_c = K_a \left(\frac{p^{\ominus}}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{K} \nu_i} \tag{19}$$

A reakció egyensúlyi állandója kiszámítható a reakció standard entrópia- és entalpiaváltozásából a hőmérséklet ismeretében:

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta_{\mathrm{r}} G^{\ominus}}{RT} \right) = \exp\left(\frac{\Delta_{\mathrm{r}} S^{\ominus}}{R} - \frac{\Delta_{\mathrm{r}} H^{\ominus}}{RT} \right) \tag{20}$$

A reakció standard entrópiaváltozása a termékek és a reaktánsok standard entrópiaösszegének különbsége:

$$\Delta_{\mathrm{r}} S^{\ominus} = \sum_{i=1}^{K} \nu_i S_i^{\ominus} = S^{\ominus}(\mathrm{P}) + S^{\ominus}(\mathrm{F}) - S^{\ominus}(\mathrm{B}) - S^{\ominus}(\mathrm{H}) \tag{21}$$

A reakció standard entalpiaváltozása a termékek és a reaktánsok stardard entalpiaösszegének különbsége:

$$\Delta_{\mathrm{r}} H^{\ominus} = \sum_{i=1}^{K} \nu_i H_i^{\ominus} = H^{\ominus}(\mathrm{P}) + H^{\ominus}(\mathrm{F}) - H^{\ominus}(\mathrm{B}) - H^{\ominus}(\mathrm{H}) \tag{22}$$

Ha a rendszer eléri az 1000 K hőmérsékletet, és a but-2-énal standard moláris entrópiája és entalpiája nem folytonos módon, hanem ugrásszerűen növekszik, akkor a reakció egyensúlyi állandójában ez a hatás exponenciálisan jelentkezik (18. táblázat). Ekkor az ellenkező irányú reakció sebességi együtthatója hirtelen csökken, és a vizsgált reakció esetében kb. 25-ször

kisebbé válik.

$$k_\mathrm{r} = \frac{k_\mathrm{f}}{K_c} \tag{23}$$

18. táblázat. Az egyensúlyi állandó ugrásszerű megváltozása 1000 K köztes hőmérsékleten.

T	$\Delta_\mathrm{r}S^\ominus/R$	$\Delta_\mathrm{r}H^\ominus/RT$	$\Delta_\mathrm{r}G^\ominus/RT$	K_a
<1000 K	0,5213	-6,8147	-7,3360	1535
>1000 K	3,8221	-6,7345	-10,5566	38 431

Folytonosság vizsgálata

Annak ellenőrzésére, hogy a NASA-polinomok megfelenek-e a folytonosság feltételének, ki kell számolnunk az alsó és felső hőmérséklet-tartományhoz tartozó polinomok helyettesítési értékeit a köztes hőmérsékleten. A termodinamikai adatokat megvizsgáltam Nagy Tibor Trans programjával [44], amellyel CHEMKIN formátumú mechanizmusfájlokat lehet vizsgálni. Módosítottam a programkódot úgy, hogy egyszerre sok mechanizmusfájlt is könnyen ellenőrizhessek. Így nem csak a butanolégési mechanizmusok, hanem a ReSpecTh adatbázisban lévő más tüzelőanyagok reakciómechanizmusainak termodinamikai adatait is megvizsgáltam. A program listázza azokat az anyagfajtákat, melyeknél a köztes hőmérsékleten az eltérés abszolút értékben 10^{-3}-nál nagyobb a C_p/R, az $S^\ominus/R$ és a $H^\ominus/RT$ mennyiségek bármelyikére vonatkozóan. A 19. táblázatban foglaltam össze a vizsgált reakciómechanizmusokban előforduló jelentős szakadások számát.

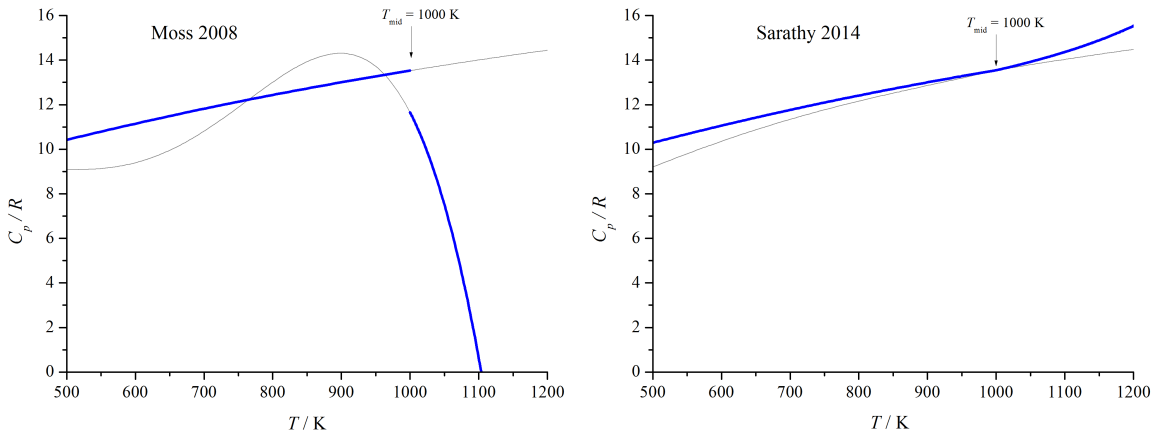
Inkonzisztens termodinamikai adatok a hidrogén és szintézisgáz égését leíró mechanizmusokra nem jellemzőek. Csak egy anyagfajta haladja meg a hibahatárt: a gerjesztett hidroxilgyök $H^\ominus/RT$ ugrás értéke $3,6 \cdot 10^{-2}$ a Kéromnès- és az ELTE-mechanizmusokban. Míg a metanolégési mechanizmusok közül háromban található jelentős mértékű szakadás, a metán- és etanolégési mechanizmusokban ez sokkal gyakoribb. A legtöbb szakadási hely a butanolégési mechanizmusoknál figyelhető meg (19. táblázat).

19. táblázat. A ReSpecTh adatbázis reakciómechanizmusainak termodinamikai adatainak vizsgálata. Az egyenlőtlenségek bal oldala a két NASA-polinom helyettesítési értékének abszolút eltérése. *N* jelöli az ugrás nagyságára vonatkozó folytonossági feltételnek megfelelő anyagfajták számát. A max. érték a mechanizmusban előforduló legnagyobb ugrás abszolút értéke.

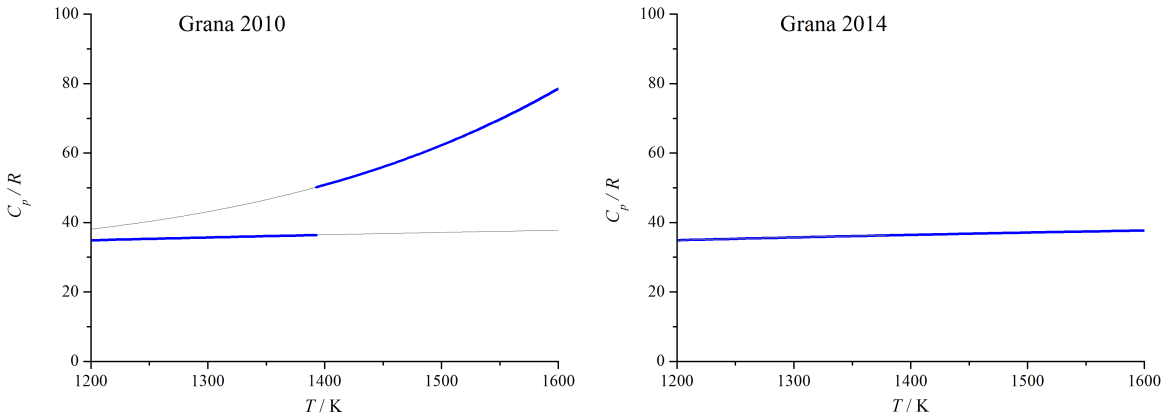
reakciómechanizmus	$\lvert\Delta C_p/R\rvert > 10^{-3}$		$\lvert\Delta H^\circ/RT\rvert > 10^{-3}$		$\lvert\Delta S^\circ/R\rvert > 10^{-3}$	
	N	max.	N	max.	N	max.
hidrogén						
Ahmed 2007	0	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0	$5,8 \cdot 10^{-6}$	0	$6,3 \cdot 10^{-6}$
Burke 2012	0	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0	$3,2 \cdot 10^{-6}$	0	$6,9 \cdot 10^{-6}$
CRECK 2012	0	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0	$1,2 \cdot 10^{-8}$	0	$3,3 \cdot 10^{-8}$
Dagaut 2003	0	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0	$7,9 \cdot 10^{-5}$	0	$8,3 \cdot 10^{-4}$
ELTE 2014	0	$6,0 \cdot 10^{-7}$	1	$3,6 \cdot 10^{-2}$	0	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Konnov 2008	0	$4,4 \cdot 10^{-7}$	0	$4,7 \cdot 10^{-7}$	0	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Li 2007	0	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0	$3,2 \cdot 10^{-6}$	0	$6,9 \cdot 10^{-6}$
NUIG-NGM-2010	0	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0	$3,2 \cdot 10^{-6}$	0	$6,9 \cdot 10^{-6}$
Óconaire 2004	0	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0	$3,2 \cdot 10^{-6}$	0	$6,9 \cdot 10^{-6}$
Rasmussen 2008	0	$4,4 \cdot 10^{-7}$	0	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0	$2,5 \cdot 10^{-7}$
San Diego 2011	0	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0	$6,3 \cdot 10^{-7}$	0	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Sun 2007	0	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0	$6,9 \cdot 10^{-6}$
szintézisgáz (wet CO)						
Ahmed 2007	0	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0	$9,2 \cdot 10^{-6}$	0	$8,6 \cdot 10^{-6}$
CRECK 2012	0	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0	$1,5 \cdot 10^{-8}$	0	$3,3 \cdot 10^{-8}$
Dagaut 2003	0	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0	$8,8 \cdot 10^{-5}$	0	$9,0 \cdot 10^{-4}$
Davis 2005	0	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0	$6,3 \cdot 10^{-7}$	0	$1,8 \cdot 10^{-6}$
ELTE 2016	0	$6,0 \cdot 10^{-7}$	1	$3,6 \cdot 10^{-2}$	0	$4,0 \cdot 10^{-6}$
GRI3.0-1999	0	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0	$6,3 \cdot 10^{-7}$	0	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Kéromnès 2013	0	$6,0 \cdot 10^{-7}$	1	$3,6 \cdot 10^{-2}$	0	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Li 2015	0	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0	$2,5 \cdot 10^{-7}$
NUIG 2010	0	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0	$3,2 \cdot 10^{-6}$	0	$6,9 \cdot 10^{-6}$
Rasmussen 2008	0	$4,4 \cdot 10^{-7}$	0	$5,7 \cdot 10^{-7}$	0	$2,5 \cdot 10^{-7}$
Starik 2009	0	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Sun 2007	0	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0	$3,8 \cdot 10^{-8}$	0	$5,2 \cdot 10^{-8}$
USC 2007	0	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0	$6,3 \cdot 10^{-7}$	0	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Zsély 2005	0	$4,4 \cdot 10^{-7}$	0	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0	$2,5 \cdot 10^{-7}$
metán						
AramcoII	3	$1,4 \cdot 10^{-2}$	3	$1,6 \cdot 10^{-1}$	1	$3,7 \cdot 10^{-3}$
CaltechMech	0	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0	$2,2 \cdot 10^{-6}$	0	$4,3 \cdot 10^{-6}$
CRECK1412	0	$5,1 \cdot 10^{-7}$	0	$3,3 \cdot 10^{-7}$	0	$8,1 \cdot 10^{-7}$
FFCM-1 2016	0	$2,9 \cdot 10^{-7}$	0	$7,4 \cdot 10^{-7}$	0	$4,7 \cdot 10^{-7}$
GDFkin 2009	9	2,0	5	$6,6 \cdot 10^{-1}$	5	1,3
GDFkin 2016	8	2,0	3	$6,6 \cdot 10^{-1}$	3	1,3
Glarborg 2018	0	$1,2 \cdot 10^{-4}$	1	2,2	0	$1,8 \cdot 10^{-6}$
GRI3.0-1999	0	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Konnov 2009	12	11	5	1,1	6	1,2
Konnov 2017	1	$2,1 \cdot 10^{-3}$	1	2,2	0	$8,7 \cdot 10^{-7}$
Leeds v1.5	0	$6,7 \cdot 10^{-5}$	0	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0	$9,7 \cdot 10^{-6}$
San Diego 2014	7	$5,1 \cdot 10^{-1}$	7	$7,7 \cdot 10^{-2}$	7	$7,0 \cdot 10^{-2}$
San Diego 2016 II	7	$5,1 \cdot 10^{-1}$	7	$7,7 \cdot 10^{-2}$	7	$7,0 \cdot 10^{-2}$
USCII	7	$7,9 \cdot 10^{-1}$	6	$7,8 \cdot 10^{-1}$	6	3,3

reakciómechanizmus	$\lvert\Delta C_p/R\rvert > 10^{-3}$ N	max.	$\lvert\Delta H^\circ/RT\rvert > 10^{-3}$ N	max.	$\lvert\Delta S^\circ/R\rvert > 10^{-3}$ N	max.
metanol						
AAU 2008	0	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Alzueta 2001	1	$7,7 \cdot 10^{-2}$	0	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0	$9,7 \cdot 10^{-6}$
Aramco1.3-2013	3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	5	$1,6 \cdot 10^{-1}$	3	$7,6 \cdot 10^{-3}$
Christensen 2016	0	$2,2 \cdot 10^{-6}$	0	$7,4 \cdot 10^{-7}$	0	$9,0 \cdot 10^{-7}$
ELTE 2017	0	$2,8 \cdot 10^{-5}$	1	$3,6 \cdot 10^{-2}$	0	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Hamdane 2012	0	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0	$8,3 \cdot 10^{-4}$
Rasmussen 2008	0	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0	$1,1 \cdot 10^{-6}$
etanol						
ELTE 2016	0	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1	$3,6 \cdot 10^{-2}$	0	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Johnson 2009	2	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0	$6,1 \cdot 10^{-4}$	0	$7,6 \cdot 10^{-4}$
Kathrotia 2011	1	$4,7 \cdot 10^{-2}$	0	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Konnov 2009	12	11	5	1,1	6	1,2
Leplat 2011	3	$3,3 \cdot 10^{-1}$	2	$4,9 \cdot 10^{-2}$	2	$4,4 \cdot 10^{-2}$
Marinov 1999	2	$6,7 \cdot 10^{-3}$	1	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Mittal 2014	1	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Ogura 2007	0	$7,9 \cdot 10^{-4}$	0	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Rdmech 2009	0	$2,3 \cdot 10^{-4}$	1	1,5	0	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Röhl Peters 2009	0	$4,1 \cdot 10^{-5}$	0	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0	$1,4 \cdot 10^{-5}$
San Diego 2014-10-04	5	$3,2 \cdot 10^{-1}$	5	$5,2 \cdot 10^{-2}$	5	$4,6 \cdot 10^{-2}$
Saxena Williams 2007	0	$6,9 \cdot 10^{-5}$	0	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0	$1,2 \cdot 10^{-5}$
UCL44f 2013	19	$7,8 \cdot 10^{-1}$	4	$1,2 \cdot 10^{-1}$	4	$1,1 \cdot 10^{-1}$
Zhong Zheng 2013	1	76	1	25	1	38
butanol						
Black 2010, Zhang 2012	4	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0	$6,1 \cdot 10^{-4}$	0	$7,6 \cdot 10^{-4}$
Cai 2012-1	9	$7,9 \cdot 10^{-1}$	5	$7,8 \cdot 10^{-1}$	5	1,9
Cai 2012-2	9	$7,9 \cdot 10^{-1}$	6	$7,8 \cdot 10^{-1}$	6	3,3
Cai 2013	9	$7,9 \cdot 10^{-1}$	6	$7,8 \cdot 10^{-1}$	5	3,3
Cai 2014	10	$7,9 \cdot 10^{-1}$	6	$7,8 \cdot 10^{-1}$	5	3,3
Chang 2016	2	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1	$3,2 \cdot 10^{-3}$	1	$3,7 \cdot 10^{-3}$
Dagaut 2009, Sarathy 2009	22	$2,8 \cdot 10^{-2}$	1	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1	$8,4 \cdot 10^{-3}$
Grana 2010	15	14	4	1,2	4	1,3
Grana 2012	18	$9,5 \cdot 10^{-1}$	4	$1,3 \cdot 10^{-1}$	4	$1,2 \cdot 10^{-1}$
Grana 2014	0	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0	$6,2 \cdot 10^{-7}$	0	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Harper 2011, Van Geem 2010	0	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Merchant 2013	1	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0	$3,6 \cdot 10^{-5}$	0	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Moss 2008	141	1,9	5	$7,4 \cdot 10^{-1}$	5	1,7
Sarathy és Yasunaga 2012, Vasu 2013	14	$8,8 \cdot 10^{-2}$	11	$8,4 \cdot 10^{-1}$	9	3,3
Sarathy 2014	22	$8,8 \cdot 10^{-2}$	11	$8,4 \cdot 10^{-1}$	9	3,3
Veloo 2010	1	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0	$6,1 \cdot 10^{-4}$	0	$7,6 \cdot 10^{-4}$

Kirívó példaként kiemelném a Moss 2008 mechanizmust, amelyben 141 anyagfajta haladja meg a hibahatárt, például a CH_3CHO esetében a C_p/R függvény 1000 K feletti csökkenése anomális viselkedésű, ugyanis a hőkapacitásnak a hőmérséklet szigorúan monoton növekvő függvényének kell lennie (22. ábra). A Grana 2010 mechanizmusban a benzofurán C_p/R függvényében 1,9 az abszolút eltérés, ami elfogadhatatlanul nagy (23. ábra). A Grana 2014 mechanizmusban viszont már kijavították a termodinamikai adatokat, így a legpontosabban teljesíti a folytonosság feltételét a butanolégési mechanizmusok közül. A legnagyobb abszolút eltérések csak $10^{-4} - 10^{-3}$ nagyságrendűek.



22. ábra. Az acetaldehid (CH_3CHO) állandó nyomáson vett standard moláris hőkapacitása a Moss 2008 és a Sarathy 2014 mechanizmusban.



23. ábra. A benzofurán (C_8H_6O) állandó nyomáson vett standard moláris hőkapacitása a Grana 2010 és a Grana 2014 mechanizmusban.

Folytonosan differenciálhatóság vizsgálata

Az OpenSMOKE++ szimulációs programcsomaggal opcionálisan kijavíthatók a reakciómechanizmusok termodinamikai adatai. Az összes anyagfajta C_p/R, $S^{\ominus}/R$ és $H^{\ominus}/RT$ függvényeinek és azok első négy deriváltfüggvényeinek folytonosságát ellenőrzi a köztes hőmérsékleten. Az OpenSMOKE++ figyelmeztetést küld, ha a moláris hőkapacitás a hőmérsékletnek nem szigorúan monoton függvénye, és megadja a lokális szélsőértékek helyeit. A polinomok újraillesztését kétféleképpen végzi el aszerint, hogy rögzíti-e a köztes hőmérsékleti értékeket vagy sem.

A Sarathy 2014 mechanizmusban 95 anyagfajta standard moláris hőkapacitása nem felel meg a folytonosan differenciálhatóság feltételének, mivel az alsó és felső hőmérséklettartományhoz tartozó első deriváltfüggvények különbségének abszolút értéke a köztes hőmérsékleten meghaladja a 10^{-3} K^{-1} értéket. A legnagyobb eltérés $5,37 \cdot 10^{-3}$ K^{-1} az eredeti THERMO blokkban. Az OpenSMOKE++ által javított THERMO blokkokban a legnagyobb abszolút eltérés $1,33 \cdot 10^{-19}$ K^{-1}-re, illetve $1,10 \cdot 10^{-9}$ K^{-1}-re (rögzített köztes hőmérsékleti értékek esetén) csökkent.

Sarathy 2014 mechanizmus termodinamikai adatainak módosítása

Az égéskémiai szimulációk futási idejének mérésével megvizsgálható, hogy az inkonzisztens termodinamikai adatok hőmérsékletfüggésének nem folytonos és nem folytonosan differenciálható jellege lassíthatja-e a differenciálegyenlet-rendszer megoldását. Ezt a Sarathy 2014 mechanizmussal fogom ellenőrizni.

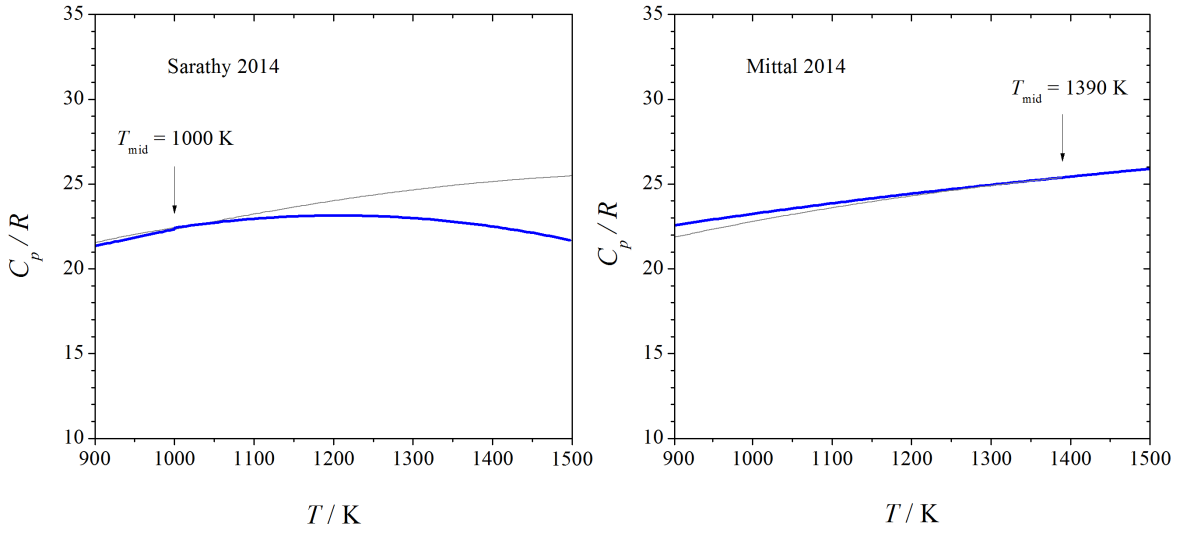
A mechanizmus eredeti THERMO blokkjából három új verziót hoztam létre: az 1. módosítás során kézzel cseréltem le adatokat (20. táblázat), a másik kettő verziót az OpenSMOKE++ programmal hoztam létre. Az egyik fájlban a köztes hőmérsékleti értékeket változatlanul hagyta a program, míg a másikban azok is módosulhattak.

A Trans program 24 anyagfajta esetében számított hibahatárt meghaladó szakadást: 17 anyagfajta esetében találtam kisebb mértékű szakadást eredményező termodinamikai adatokat más mechanizmusokban, így azokat lecseréltem (24-29. ábra). Legtöbbször ezek hasonló alakú és értékű függvények a T_{mid} néhány száz K hőmérsékletű környezetében. 7 esetnél a Trans program által optimalizált T_{mid} értékeket használtam, amely hőmérsékleteken a termodinamikai függvényekben fellépő ugrás minimálissá válik.

A reakciómechanizmus így nem tartalmaz olyan termodinamikai adatot, amely 10^{-3}-nál nagyobb abszolút értékű szakadást eredményezne a C_p/R, a $H^{\ominus}/RT$ vagy az $S^{\ominus}/R$ függvényeknél (21. táblázat).

20. táblázat. A Sarathy 2014 mechanizmusban 22 anyagfajta termodinamikai adatait módosítottam cserével vagy a T_{mid} kedvezőbb megválasztásával (1. módosítás).

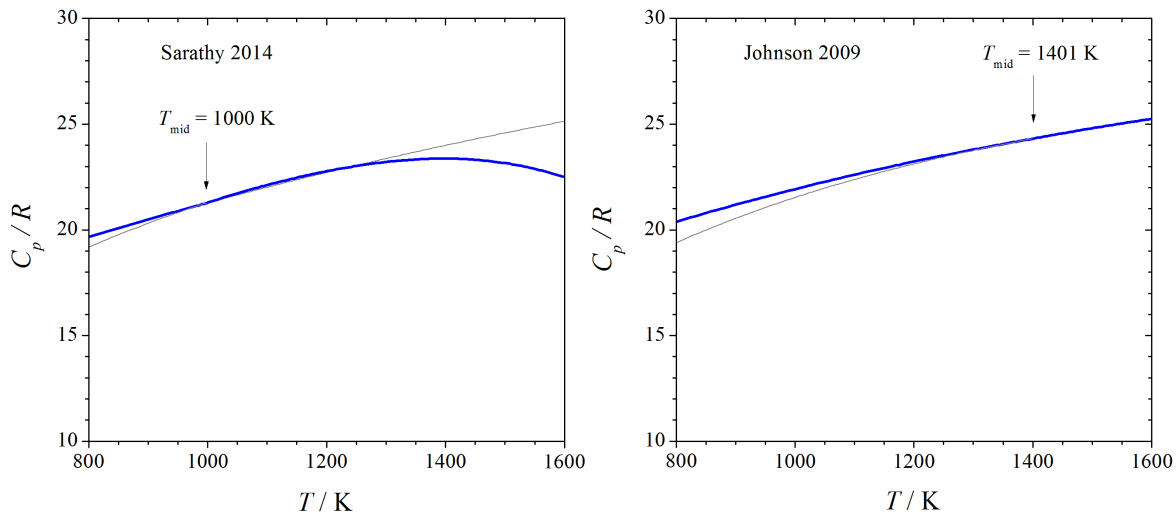
módosított anyagfajta	felhasznált mechanizmus
OH^*	Glarborg 2008
CH_3O_2	Black 2010
CH^*	Cai 2012-1
C_2H_2OH	Zaragoza 2011
CH_2CO	Christensen 2016
PC_4H_8OH	Aramco II
IC_3H_5CHO	Aramco II
C_4H_612	Aramco II
$CH_3CHCHCO$	USCII
$CH_2CHCHCHO$	USCII
$C_2H_3CHOCH_2$	Mittal 2014
C_4H_5-2	Mittal 2015
C_4H_6-2	Mittal 2016
$CH_3CHCHCHO$	Mittal 2017
C_3H_6OH-3	Johnson 2009
C_3H_6OH-3OOH-1	$T_{\mathrm{mid}} = 1397\ \mathrm{K} \rightarrow 1382\ \mathrm{K}$
C_3H_6OH-1OOH-3	$T_{\mathrm{mid}} = 1397\ \mathrm{K} \rightarrow 1382\ \mathrm{K}$
C_4H_8OH-2	Veloo 2010
C_4H_8OH-3	Veloo 2010
$C_5H_{10}OH11$	$T_{\mathrm{mid}} = 1000\ \mathrm{K} \rightarrow 983,064\ \mathrm{K}$
$C_5H_{10}OH12$	$T_{\mathrm{mid}} = 1000\ \mathrm{K} \rightarrow 986,199\ \mathrm{K}$
$C_5H_{10}OH13$	$T_{\mathrm{mid}} = 1000\ \mathrm{K} \rightarrow 987,701\ \mathrm{K}$
$C_5H_{10}OH14$	$T_{\mathrm{mid}} = 1000\ \mathrm{K} \rightarrow 983,496\ \mathrm{K}$
$C_5H_{10}OH15$	$T_{\mathrm{mid}} = 1000\ \mathrm{K} \rightarrow 988,796\ \mathrm{K}$



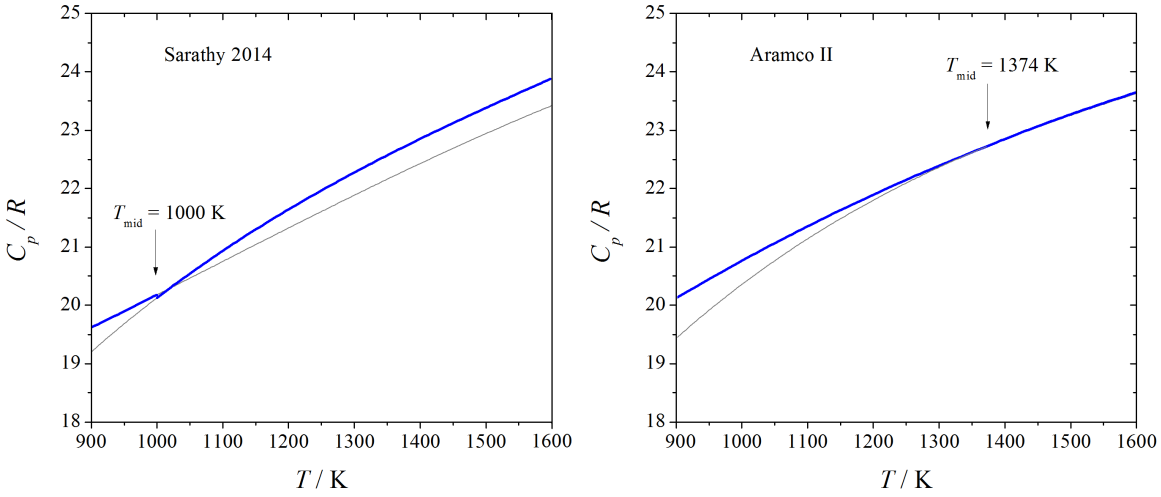
24. ábra. A but-2-énal ($CH_3CHCHCHO$) állandó nyomáson vett standard moláris hőkapacitása a Sarathy 2014 és a Mittal 2014 mechanizmusban.

21. táblázat. Az eredeti és az 1. módosítással készült THERMO blokk vizsgálata. Az egyenlőtlenségek bal oldala a két NASA-polinom helyettesítési értékének abszolút eltérése. N jelöli az ugrás nagyságára vonatkozó folytonossági feltételnek megfelelő anyagfajták számát. A max. érték a mechanizmusban előforduló legnagyobb ugrás abszolút értéke.

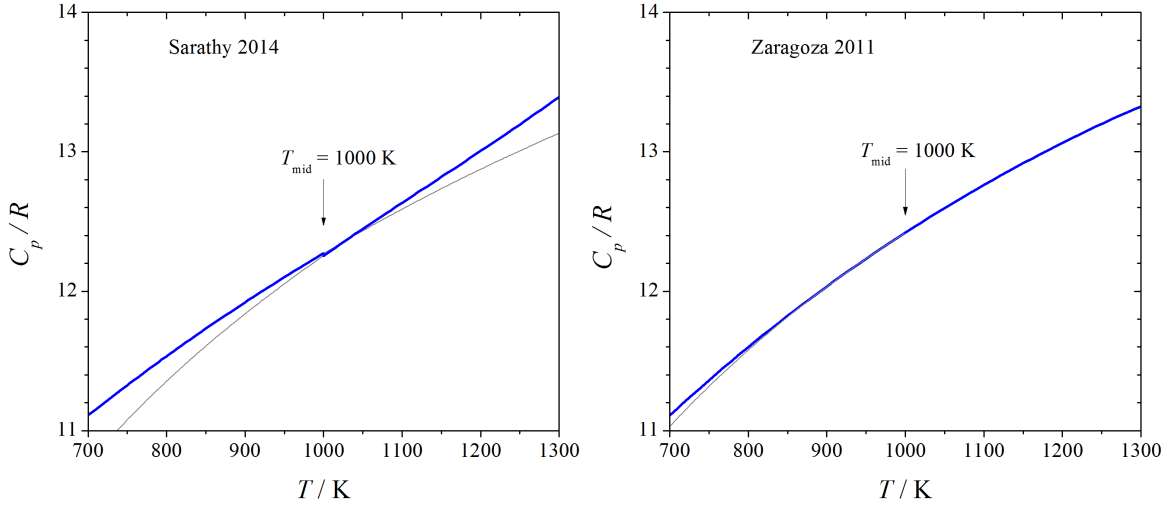
	$\lvert\Delta C_p/R\rvert > 10^{-3}$		$\lvert\Delta H^\ominus/RT\rvert > 10^{-3}$		$\lvert\Delta S^\ominus/R\rvert > 10^{-3}$	
mechanizmus	N	**max.**	N	**max.**	N	**max.**
Sarathy 2014	22	$8{,}8\cdot10^{-2}$	11	$8{,}4\cdot10^{-1}$	9	3,3
	CH_3O_2	$1{,}7\cdot10^{-2}$	OH^*	$3.6\cdot10^{-2}$	CH_3O_2	$7{,}6\cdot10^{-3}$
	C_2H_2OH	$1{,}7\cdot10^{-2}$	CH_3O_2	$6.4\cdot10^{-3}$	C_2H_2OH	$6{,}6\cdot10^{-3}$
	CH_2CO	$1{,}4\cdot10^{-2}$	CH^*	$1.6\cdot10^{-1}$	CH_2CO	$3{,}7\cdot10^{-3}$
	PC_4H_8OH	$1{,}6\cdot10^{-3}$	C_2H_2OH	$5.5\cdot10^{-3}$	$CH_3CHCHCO$	2,0
	IC_3H_5CHO	$2{,}8\cdot10^{-3}$	CH_2CO	$3.2\cdot10^{-3}$	$CH_2CHCHCHO$	2,0
	$C_4H_6$12	$5{,}3\cdot10^{-2}$	$CH_3CHCHCO$	$8.4\cdot10^{-1}$	$C_2H_3CHOCH_2$	2,5
	$CH_3CHCHCO$	$2{,}1\cdot10^{-3}$	$CH_2CHCHCHO$	$8.4\cdot10^{-1}$	C_4H_5-2	1,9
	$CH_2CHCHCHO$	$2{,}1\cdot10^{-3}$	$C_2H_3CHOCH_2$	$1.9\cdot10^{-1}$	C_4H_6-2	1,3
	$C_2H_3CHOCH_2$	$1{,}7\cdot10^{-2}$	C_4H_5-2	$7.8\cdot10^{-1}$	$CH_3CHCHCHO$	3,3
	C_4H_5-2	$1{,}1\cdot10^{-2}$	C_4H_6-2	$5.3\cdot10^{-1}$		
	C_4H_6-2	$5{,}9\cdot10^{-3}$	$CH_3CHCHCHO$	$8.0\cdot10^{-2}$		
	$CH_3CHCHCHO$	$8{,}8\cdot10^{-2}$				
	C_3H_6OH-3	$1{,}2\cdot10^{-2}$				
	C_3H_6OH-3OOH-1	$1{,}1\cdot10^{-2}$				
	C_3H_6OH-1OOH-3	$1{,}1\cdot10^{-2}$				
	C_4H_8OH-2	$1{,}6\cdot10^{-3}$				
	C_4H_8OH-3	$1{,}6\cdot10^{-3}$				
	$C_5H_{10}OH11$	$2{,}8\cdot10^{-2}$				
	$C_5H_{10}OH12$	$2{,}2\cdot10^{-2}$				
	$C_5H_{10}OH13$	$2{,}0\cdot10^{-2}$				
	$C_5H_{10}OH14$	$2{,}8\cdot10^{-2}$				
	$C_5H_{10}OH15$	$1{,}7\cdot10^{-2}$				
1. módosítás	0	$2{,}5\cdot10^{-4}$	0	$5{,}6\cdot10^{-4}$	0	$2{,}7\cdot10^{-4}$



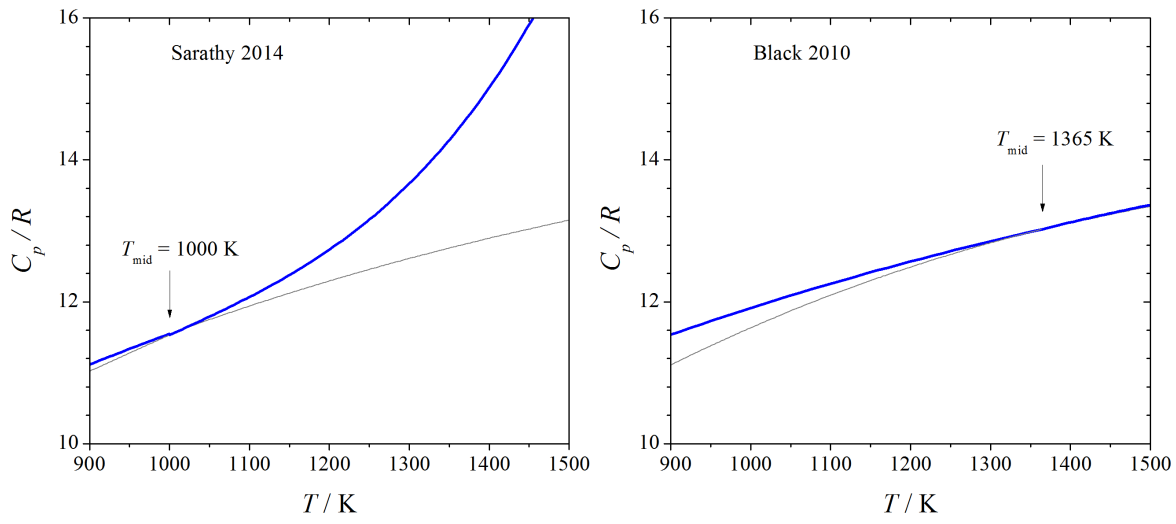
25. ábra. A n-propanol (C_3H_6OH) állandó nyomáson vett standard moláris hőkapacitása a Sarathy 2014 és a Johnson 2014 mechanizmusban.



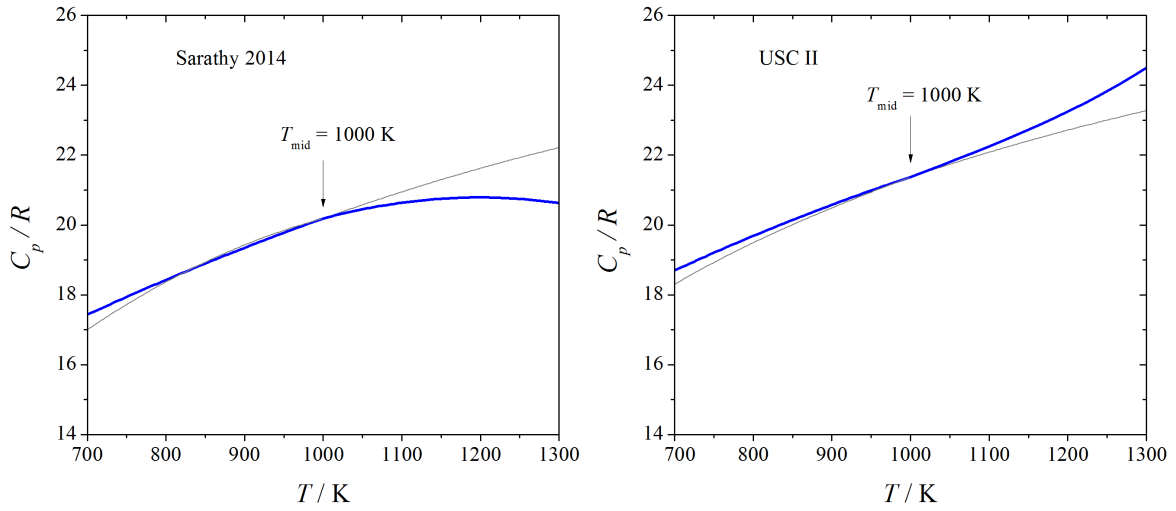
26. ábra. A buta-1,2-dién (C_4H_6) állandó nyomáson vett standard moláris hőkapacitása a Sarathy 2014 és a Aramco II mechanizmusban.



27. ábra. A C_2H_2OH gyök állandó nyomáson vett standard moláris hőkapacitása a Sarathy 2014 és a Zaragoza 2011 mechanizmusban.



28. ábra. A metil-peroxi gyök (CH_3O_2) állandó nyomáson vett standard moláris hőkapacitása a Sarathy 2014 és a Black 2010 mechanizmusban.



29. ábra. A $CH_3CHCHCO$ és a $CH_2CHCHCHO$ gyökök állandó nyomáson vett standard moláris hőkapacitása a Sarathy 2014 és a USC II mechanizmusban.

22 gyors összenyomású berendezésben végzett kísérlet szimulációját végeztem el az eredeti és a három módosított Sarathy 2014 mechanizmussal. Tehát a 22 szimulációt összesen 4 mechanizmusfájllal futtattam párhuzamosan. Mindezt négyszer hajtottam végre. A jellemző futási idők a szimulációk átlagolt idejére vonatkoznak a 22. táblázatban.

22. táblázat. Gyors összenyomású berendezés szimulációjának átlagos futási ideje. f a módosított termodinamikai adatoknál mért futási időre vonatkozó t-eloszlásfüggvény értéke. Az átlagos hibaértékek a számított és mért gyulladási időkre vonatkoznak.

mechanizmus:	**eredeti**	**1. módosítás**	**OpenSMOKE++**	**OpenSMOKE++ (fix T_{mid})**
átlagos futási idő	2073 s	2063 s	2023 s	1999 s
csökkenés		-5 s	-48 s	-73 s
szórás (s)	18 s	29 s	10 s	25 s
f		0,7793	0,0059	0,0043
átlagos hiba (E)	73,31	72,97	73,31	73,32

A termodinamikai adatok kijavítása az 1. módosításnál nem csökkentette jelentős mértékben a szimulációk futási idejét, mivel a párhuzamos futási idők szórása nagyobb az átlagos időcsökkenésnél. A 2. és 3. módosításnál 5 %-os szignifikanciaszint mellett nem fogadható el a kétmintás t-próba nullhipotézise, azaz szignifikáns az eltérés, viszont ez csak 2,3 és 3,5 %-os időcsökkenést jelentett az átlagos futási időkben.

Az 1. módosítás során csak a nagy mértékű szakadásokat szüntettem meg, viszont nem vettem figyelembe a deriváltfüggvények folytonosságát, viszont az OpenSMOKE++ újrailleszti a paramétereket a folytonosan differenciálhatóság kritériumait figyelembe véve, így folytonosan és simán csatlakoztatja a polinomokat. A módosításban való ezen eltérés az oka annak is, hogy az OpenSMOKE++ által javított termodinamikai adatok használata során az eredetihez nagyon hasonló szimulációs eredményeket kaptam (lásd az átlagos hibákat a kísérleti adatoktól való eltérés alapján) ellentétben az 1. módosítással, ahol előfordult, hogy az eredeti polinomokat kisebb szakadású, de eltérő alakú vagy értékű polinomokra cseréltem le.

6. Irodalomjegyzék

Irodalomjegyzék

[1] N. Qureshi. *Encyclopedia of Microbiology, Third Edition*. Academic Press, 2009. doi: 10.1016/B978-012373944-5.00160-7.

[2] Y.-S. Jang, A. Malaviya, C. Cho, J. Lee, and S.Y. Lee. *Bioresource Technology*, 123: 653–663, 2012. doi: 10.1016/j.biortech.2012.07.104.

[3] S. Nanda, D. Golemi-Kotra, J. C. McDermott, A.K. Dalai, I. Gökalp, and J.A. Kozinski. *New Biotechnology*, 37:210–221, 2017. doi: 10.1016/j.nbt.2017.02.006.

[4] W.R. da Silva Trindade and R.G. dos Santos. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69:642–651, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2016.11.213.

[5] P. Patakova, J. Kolek, K. Sedlar, P. Koscova, B. Branska, K. Kupkova, L. Paulova, and I. Provaznik. *Biotechnology Advances*, 36:721–738, 2018. doi: 10.1016/j.biotechadv.2017.12.004.

[6] S.Y. Lee, J.H. Park, S.H. Jang, L.K. Nielsen, J. Kim, and K.S. Jung. *Biotechnology and Bioengineering*, 101:209–228, 2008. doi: 10.1002/bit.22003.

[7] C. Xue, F. Liu, M. Xu, I.-C. Tang, J. Zhao, F. Bai, and S.-T. Yang. *Bioresource Technology*, 219:158–168, 2016. doi: 10.1016/j.biortech.2016.07.111.

[8] MTA-ELTE Complex Chemical Systems Research Group, 2017. URL `http://respecth.hu`.

[9] Tamás Varga and Ágota Busai. A general C++ framework for performing combustion simulations and mechanism optimization. http://respecth.hu, 2017.

[10] Institut für Technische Verbrennung, RWTH Aachen University. Webpage. A C++ Computer Program for 0D Combustion and 1D Laminar Flame Calculations., 2018. URL `https://www.itv.rwth-aachen.de/index.php?id=flamemaster`.

[11] J.T. Moss, A.M. Berkowitz, M.A. Oehlschlaeger, J. Biet, V. Warth, P.-A. Glaude, and F. Battin-Leclerc. *J Phys Chem A*, 112(43):10843–10855, 2008. doi: 10.1021/jp806464p.

[12] P. Dagaut, S.M. Sarathy, and M.J. Thomson. *Proc Combust Inst*, 32 I:229–234, 2009. doi: 10.1016/j.proci.2008.05.005.

[13] S. M. Sarathy, M. J. Thomson, C. Togbé, P. Dagaut, F. Halter, and C. Mounaïm-Rousselle. *Combust Flame*, 156(4):852–864, 2009. doi: 10.1016/j.combustflame.2008.11.019.

[14] G. Black, H.J. Curran, S. Pichon, J.M. Simmie, and V. Zhukov. *Combust Flame*, 157(2): 363–373, 2010. doi: 10.1016/j.combustflame.2009.07.007.

[15] Peter S. Veloo, Yang L. Wang, Fokion N. Egolfopoulos, and Charles K. Westbrook. *Combust Flame*, 157(10):1989–2004, 2010. doi: 10.1016/j.combustflame.2010.04.001.

[16] Jianghuai Cai, Lidong Zhang, Jiuzhong Yang, Yuyang Li, Long Zhao, and Fei Qi. *Energy*, 43(1):94–102, 2012. doi: 10.1016/j.energy.2011.12.024. 2nd International Meeting on Cleaner Combustion (CM0901-Detailed Chemical Models for Cleaner Combustion).

[17] J. Zhang, L. Wei, X. Man, X. Jiang, Y. Zhang, E. Hu, and Z. Huang. *Energy Fuels*, 26(6): 3368–3380, 2012. doi: 10.1021/ef3005042.

[18] S. Mani Sarathy, Patrick Oßwald, Nils Hansen, and Katharina Kohse-Höinghaus. *Prog Energy Combust Sci*, 44:40–102, 2014.

[19] Yachao Chang, Ming Jia, Junhua Xiao, Yaopeng Li, Weiwei Fan, and Maozhao Xie. *Energy Convers Manage*, 128:250–260, 2016. doi: 10.1016/j.enconman.2016.09.078.

[20] K.M. Van Geem, S.P. Pyl, G.B. Marin, M.R. Harper, and W.H. Green. *Ind Eng Chem Res*, 49(21):10399–10420, 2010. doi: 10.1021/ie1005349.

[21] Michael R. Harper, Kevin M. Van Geem, Steven P. Pyl, Guy B. Marin, and William H. Green. *Combust Flame*, 158(1):16–41, 2011. doi: 10.1016/j.combustflame.2010.06.002.

[22] J. Cai, L. Zhang, F. Zhang, Z. Wang, Z. Cheng, W. Yuan, and F. Qi. *Energy Fuels*, 26(9): 5550–5568, 2012. doi: 10.1021/ef3011965.

[23] Jianghuai Cai, Wenhao Yuan, Lili Ye, Zhanjun Cheng, Yizun Wang, Lidong Zhang, Feng Zhang, Yuyang Li, and Fei Qi. *Combust Flame*, 160(10):1939–1957, 2013. 0010-2180.

[24] Jianghuai Cai, Wenhao Yuan, Lili Ye, Zhanjun Cheng, Yizun Wang, Weile Dong, Lidong Zhang, Yuyang Li, Feng Zhang, and Fe Qi. *Combust Flame*, 161(8):1955–1971, 2014. 0010-2180.

[25] Shamel S. Merchant, Everton Fernando Zanoelo, Raymond L. Speth, Michael R. Harper, Kevin M. Van Geem, and William H. Green. *Combust Flame*, 160(10):1907–1929, 2013. doi: 10.1016/j.combustflame.2013.04.023.

[26] S. Mani Sarathy, Stijn Vranckx, Kenji Yasunaga, Marco Mehl, Patrick Oßwald, Wayne K. Metcalfe, Charles K. Westbrook, William J. Pitz, Katharina Kohse-Höinghaus, Ravi X. Fernandes, and Henry J. Curran. *Combust Flame*, 159(6):2028–2055, 2012. doi: 10.1016/j.combustflame.2011.12.017.

[27] Kenji Yasunaga, Takahiro Mikajiri, S. Mani Sarathy, Tohru Koike, Fiona Gillespie, Tibor Nagy, John M. Simmie, and Henry J. Curran. *Combust Flame*, 159(6):2009–2027, 2012. doi: 10.1016/j.combustflame.2012.02.008.

[28] S.S. Vasu and S.M. Sarathy. *Energy Fuels*, 27(11):7072–7080, 2013. doi: 10.1021/ef401406z.

[29] Roberto Grana, Alessio Frassoldati, Tiziano Faravelli, Ulrich Niemann, Eliseo Ranzi, Reinhard Seiser, Robert Cattolica, and Kalyanasundaram Seshadri. *Combust Flame*, 157 (11):2137–2154, 2010. doi: 10.1016/j.combustflame.2010.05.009.

[30] Alessio Frassoldati, Roberto Grana, Tiziano Faravelli, Eliseo Ranzi, Patrick Oßwald, and Katharina Kohse-Höinghaus. *Combust Flame*, 159(7):2295–2311, 2012. doi: 10.1016/j.combustflame.2012.03.002.

[31] CRECK Modeling Group. Webpage, Dec. 2016. `http://creckmodeling.chem.polimi.it`, 2016.

[32] L. Pan, Y. Zhang, Z. Tian, F. Yang, and Z. Huang. *Energy Fuels*, 28(3):2160–2169, 2014. doi: 10.1021/ef4021069.

[33] Bryan W. Weber, Kamal Kumar, Yu Zhang, and Chih-Jen Sung. *Combust Flame*, 158(5): 809–819, 2011.

[34] Claudia Esarte, María Abián, Ángela Millera, Rafael Bilbao, and María U. Alzueta. *Energy*, 43(1):37–46, 2012. doi: 10.1016/j.energy.2011.11.027. 2nd International Meeting on Cleaner Combustion (CM0901-Detailed Chemical Models for Cleaner Combustion).

[35] Fujia Wu and Chung K. Law. *Combust Flame*, 160(12):2744–2756, 2013. doi: 10.1016/j.combustflame.2013.06.015.

[36] Lund University Combustion Chemistry Group. Facilities, 2015. URL `http://www.forbrf.lth.se/english/research/combustion_chemistry/facilities/counterflow_burner_rig/`.

[37] Tobias Knorsch, Andreas Zackel, Dmitrii Mamaikin, Lars Zigan, and Michael Wensing. *Energy Fuels*, 28(2):1446–1452, 2014. doi: 10.1021/ef4021922.

[38] Ansys chemkin theory manual 17.0. `https://www.ems.psu.edu/~radovic/ChemKin_Theory_PaSR.pdf`, 2016.

[39] R J Kee, F M Rupley, and J A Miller. CHEMKIN-II: A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics, 1989.

[40] Carsten Olm. Outgen v3.5: A Fortran computer program for flexible output generation during the investigation of combustion mechanism, 2017. URL `http://respecth.hu`.

[41] Carsten Olm, István Gy Zsély, Tamás Varga, Herny J Curran, and Tamás Turányi. *Combust Flame*, 162(5):1793–1812, 2015. doi: 10.1016/j.combustflame.2014.12.001.

[42] David G. Goodwin, Harry K. Moffat, and Raymond L. Speth. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes., 2018. URL `https://cantera.org/`.

[43] CRECK Modeling Group, Politecnico di Milano. OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms, 2018. URL `http://creckmodeling.chem.polimi.it/111-category-most-recent-publications/354-most-recent-publications-cuoci-cpc2015`.

[44] Tibor Nagy and Tamás Turányi. Fortran code for analyising and converting mechanisms files for SEM package. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010218008003453, 2009.

Butanolégési mechanizmusok reakciókinetikai és termodinamikai vizsgálata

Bolla Martin Tamás, kémia mesterszakos hallgató

ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezető: **Dr. Zsély István Gyula** egyetemi adjunktus
ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

A butanol égése iránti tudományos érdeklődés az utóbbi három évtizedben megnövekedett a biomasszából előállítható, megújuló üzemanyagok iránti igény miatt. A butanol izomerjei jól alkalmazhatók üzemanyagként szikragyújtású belsőégésű motorokban, mivel a tulajdonságaik hasonlóak a benzinéhez. Bakteriális fermentációval előállítható aceton, *n*-butanol és etanol elegye. Mindezek miatt a butanolt új generációs bioüzemanyagként tartják számon.

Az ELTE Reakciókinetikai Laboratóriumában gyűjtötték és feldolgozták a négy butanolizomer égésével kapcsolatos kísérleti adatokat. A nagy mennyiségű kísérleti adattal kilenc butanolégési reakciómechanizmust teszteltek.

Munkám során további kilenc butanol égését leíró mechanizmussal végeztem számításokat a FlameMaster programcsomaggal. A sebességi együtthatók nyomásfüggését leíró speciális paraméterezésekhez (SRI, HIGH, Csebisev-polinomok) egy új FlameMaster verzióra volt szükség.

Az ELTE Reakciókinetikai Laboratóriumában fejlesztett Optima++ programmal teszteltem a kilenc reakciómechanizmust a kiindulási összetétel, a hőmérséklet és a nyomás széles tartományában különböző kísérlettípusok szimulációjával, mint pl. lökéshullámcső, gyors összenyomású berendezés, csőreaktor és jólkevert-reaktor. A Cai 2012-2 és a Sarathy 2012 mechanizmussal lángszámolásokat is végeztem.

A korábbi és a saját szimulációs eredményeket egyesítettem, és a mérési adatokkal való egyezésüket az átlagos eltérések és egy négyzetösszeg-hibafüggvény alkalmazásával vizsgáltam az Outgen program segítségével. A végeredményeket táblázatok és ábrák formájában jelenítettem meg.

Az átlagos hibák és eltérések alapján az elmúlt tíz évben megjelent tizennyolc reakciómechanizmus közül kevés az olyan, amely a butanol mind a négy izomerjének égését jól írja le az összetétel és a körülmények széles tartományában. A legtöbb reakciómechanizmus csak egyes kísérlettípusoknál, illetve a körülmények egyes szélesebb tartományaiban ad pontos eredményeket. A Sarathy 2014 mechanizmus bizonyult a legjobbnak a lamináris lángsebességek alapján.

Számos, különböző tüzelőanyag égését leíró mechanizmus termodinamikai adatait vizsgáltam meg. Az állandó nyomáson vett standard moláris hőkapacitás, a standard moláris entalpia és entrópia hőmérsékletfüggését két-két polinommal adják meg egy alsó és egy felső hőmérséklet-tartományban. A köztes hőmérsékleten ellenőriztem a polinomok folytonosságát és folytonosan differenciálhatóságát. A butanolégési mechanizmusokban található a legtöbb jelentős mértékű szakadás. A Sarathy 2014 mechanizmus termodinamikai paramétereit az OpenSMOKE++ programmal újraillesztettem. A termodinamikai adatok kijavítása a gyors összenyomású berendezés szimulációja során nem rövidítette meg drasztikusan a futási időket, viszont a kétmintás *t*-próba alapján szignifikáns az eltérés.

Egy másik szimulációs programcsomag, az OpenSMOKE++ előzetes tesztelését is elvégeztem az Optima++ keretrendszerbe való beépítésének céljából. A butanolégési mechanizmusoknál látványosan rövidebb futási időket tapasztaltam a FlameMasterhez képest. Célkitűzésem a FlameMaster és az OpenSMOKE++ szimulációs eredmények egyezőségének bemutatása is volt. 41 állandó térfogatú tartályreaktor-szimuláció eredményét hasonlítottam össze. Az egyes butanolégési mechanizmusoknál tapasztalt szimulációs eredményekben való eltérésekre a magyarázat a két programcsomagban keresendő. Egy harmadik szimulációs program bevonásával, illetve a reakciómechanizmusokban található speciális paraméterezésű reakciók kihagyásával ellenőrizhető, hogy mi okozza a két program eredményének eltérését.

Kinetic and Thermodynamic Study of Butanol Combustion Mechanisms

Mr Martin Tamás Bolla, MSc student in Chemistry

Supervisor: **Dr István Gyula Zsély** Assistant Professor
Physical Chemistry Department, Institute of Chemistry, Eötvös University

There has been a rising interest in butanol combustion in the last three decades due to the demand for bio-based, renewable liquid fuels. Butanol isomers are well applicable fuels in spark ignition internal combustion engines as their properties are similar to those of petrol. A mixture of solvents containing acetone, *n*-butanol and ethanol can be produced by bacterial fermentation. This is why butanol is considered to be a new generation biofuel.

At the Chemical Kinetics Laboratory, Eötvös Loránd University experimental data for all the four butanol isomers were collected from literature and encoded into ReSpecTh Kinetics Data Format files. Nine combustion mechanisms were tested against a large set of experimental data.

I have carried out simulations with further nine butanol combustion mechanisms using code FlameMaster, a new version of which was needed for handling the special parametrisations of the pressure dependence of some rate coefficients (SRI, HIGH, Chebyshev polynomials).

Using code Optima++, developed at Chemical Kinetics Laboratory, Eötvös Loránd University, the nine mechanisms have been tested over a wide range of conditions by simulating various types of apparatus, such as shock tube, rapid compression machine, flow reactor and jet-stirred reactor. Cai 2012-2 and Sarathy 2012 mechanism were used also in flame simulations.

After combining my simulation results with the previous results obtained at the Laboratory, I calculated the average error of the mechanisms and average deviations between the simulation and experimental results using code Outgen. The final results were provided in tables and figures.

There are few mechanisms that describe the combustion of all butanol isomers correctly over a wide range of experimental conditions and initial compositions. Most of the eighteen mechanisms published in the last ten years were able to give accurate simulation results only in certain ranges of conditions and at some types of experiment. The mechanism Sarathy 2014 seemed to be the most predictive considering the laminar flame velocities.

I analysed the thermodynamic data of several combustion mechanisms of different fuels. The temperature dependence of the standard molar heat capacity at constant pressure, the standard-state molar enthalpy and entropy is given by two polynomials for each of the two temperature ranges. At the transition temperature I checked the discontinuity of the thermodynamic functions and also their first derivative functions. The most considerable discontinuities were found in the butanol combustion mechanisms. The thermodynamic parameters of mechanism Sarathy 2014 were refitted using OpenSMOKE++. The measured run times of rapid compression machine simulations using the corrected thermodynamic data did not decrease drastically. However, according to the two-sample *t*-test there was a significant difference between the average run times.

I started to test OpenSMOKE++ Suite, another collection of combustion simulation codes for reactive systems with detailed kinetic mechanism. I noticed considerably shorter run times using butanol mechanisms comparing to FlameMaster simulations. Due to positive experience, we are planning to utilise OpenSMOKE++ within Optima++ simulation framework. The results of 41 constant volume batch reactor simulations were compared using FlameMaster and OpenSMOKE++. The explanation for the different butanol results may have to do with the fact that these two simulation codes apply different governing equations or handle some classes of special reactions (Chebyshev etc.) in a different way. Involving a third simulation program or removing one or more classes of special reactions can help us to recognise what is responsible for the differences.