——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

KOVÁCS MÁRTON

Elemi reakciók sebességi együtthatóinak meghatározása $H_2/O_2/NO_x$ égési rendszerek mérési adatai alapján

Témavezető

Turányi Tamás, egyetemi tanár
Fizikai Kémiai Tanszék

——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———
——— Természettudományi Kar ———
— Budapest, 2018 —

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Turányi Tamásnak, hogy bekapcsolódhattam ebbe a kutatásba, és ezáltal számos új ismeretre, tapasztalatra és élményre tettem szert. Szeretném megköszönni a sok segítségét, rám fordított idejét és hasznos tanácsát.

Szeretnék köszönetet mondani Zsély Istvánnak a sok hasznos tanácsért, javaslatért, és hogy bármikor fordulhattam hozzá akár elméleti akár technikai kérdéssel.

Köszönet illeti Varga Tamást, aki nagyon sok segítséget nyújtott a kutatásom elején. Szintén köszönet illeti Carsten Olmot, tőle is nagyon sok segítséget kaptam.

Köszönöm Busai Ágotának, hogy bármilyen problémám adódott az Optimával, mindig egyből igyekezett rá megoldást találni.

Köszönettel tartozom Valkó Évának segítőkészségéért, Pálvölgyi Róbertnek az adatgyűjtésben való segédkezésért és Nagy Tibornak hasznos tanácsaiért.

EMBERI ERŐFORRÁSOK MINISZTÉRIUMA

„AZ EMBERI ERŐFORRÁSOK MINISZTÉRIUMA ÚNKP-18-2 KÓDSZÁMÚ ÚJ NEMZETI KIVÁLÓSÁG PROGRAMJÁNAK TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT”

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés ... 4
2. Irodalmi áttekintés ... 5
2.1. Kísérleti módszerek ... 6
2.1.1. Indirekt mérések homogén reaktorokban ... 6
2.1.2. Indirekt mérések lángokban ... 9
2.1.3. Direkt módszerek reakciósebességi együttható meghatározására ... 11
2.2. Adatgyűjtés és feldolgozás ... 12
2.2.1. Felhasznált adatok ... 12
2.2.2. Kihagyott adatok ... 17
2.2.3. A ReSpecTh adatbázis és az RKD2.0 fájlformátum ... 20
2.3. Összetett reakciómechanizmusok ... 21
2.3.1. A CHEMKIN mechanizmusformátum ... 22
2.3.2. A vizsgált reakciómechanizmusok ... 23
3. Alkalmazott módszerek ... 27
3.1. Reakciómechanizmusok összehasonlítása ... 27
3.1.1. Reakciókinetikai alapok ... 27
3.1.2. Mérési adatok szórása ... 29
3.1.3. A célfüggvény számítása ... 31
3.2. Az optimalizáció előkészítése ... 32
3.2.1. Érzékenységanalízis ... 33
3.2.2. Elemi reakciók paramétereinek bizonytalansága ... 34
3.3. Az optimalizációs eljárás ... 36
3.3.1. A becsült paraméterek kovarianciamátrixa ... 36
3.3.2. Az optimalizációs algoritmus ... 40
3.3.3. A hierarchikus optimalizációs stratégia ... 42
3.3.4. A felhasznált programok ... 43
4. Eredmények ... 44
4.1. Reakciómechanizmusok vizsgálata ... 44
4.2. Az optimalizáció célparamétereinek kiválasztása ... 51
4.3. Az optimalizáció eredménye ... 56
5. Összefoglalás ... 61
Függelék ... 62
Irodalomjegyzék ... 93

1. Bevezetés

Napjaink legfontosabb feladatai közé tartozik a károsanyag-kibocsátás csökkentése. Az egyre növekvő ipari termelés, a gépjárműhasználat és a háztartások fűtése egyre több szennyezőanyagot juttat a légkörbe. A légszennyezők túlnyomórészt az energiatermelés során felhasznált fosszilis tüzelőanyagok égetéséből keletkeznek. Manapság egyre több és szigorúbb szabályozást vezetnek be ennek korlátozására, ami megköveteli az égési rendszerek minél hatékonyabb felhasználását és a melléktermékek kezelését. Így ipari, energiatermelési és környezetvédelmi szempontból is fontos e folyamatok vizsgálata, és minél pontosabb leírása. Ez alapján hatékonyabb tervezés lehetséges, amellyel a környezetszennyező anyagok kibocsátásának csökkentése, illetve hatékonyabb feldolgozása érhető el.

Az égési folyamatokban keletkező légszennyező anyagok egyik legfontosabb csoportját adják a nitrogén-oxidok (NO, NO_2, N_2O, a továbbiakban NO_x), melyeknek számos káros hatása van a környezetre. A NO és NO_2 a savas eső és a fotokémiai szmog kialakulásának elővegyületei, a N_2O üvegházhatású gáz, és szerepet játszik az ózonréteg bontásában. Az égési rendszerekre is jelentős hatással vannak, új reakcióutak megnyitásával a reakciósebességet nagymértékben befolyásolhatják, úgynevezett érzékenyítő hatásuk van. A NO_x vegyületek nukleáris hulladékok újrahasznosítása során is keletkeznek, amely szükségessé teszi a körültekintő feldolgozásukat, melynek során katalitikus konverzióval távolítják el a termékgázból hidrogénnel reagáltatva [1]. Fontos tehát, hogy jó elméleti leírást tudjunk adni ezekre a folyamatokra a környezeti és gazdasági szempontokat szem előtt tartva. A NO_x égésének vizsgálatát érdemes a legegyszerűbb égési rendszerrel, a NO_x és hidrogénégési rendszer kölcsönhatásával kezdeni, amely a fent elmondottak alapján önmagában is fontos, emellett a bonyolultabb folyamatokat is jelentősen meghatározza.

Az égési folyamatok leírása részletes reakciómechanizmusok kidolgozásával lehetséges. A $H_2/O_2/NO_x$ égési rendszerre számos mechanizmus készült az elmúlt évtizedekben. Ezek vizsgálatát célszerű a körülmények minél szélesebb tartományán elvégezni a minél pontosabb leírás érdekében. Ezt számítógépes adatgyűjtés és feldolgozás segítségével lehet megtenni. A reakciómechanizmus alapján végzett szimulációk és a kísérleti adatok összehasonlításával megállapítható, hogy egy mechanizmus mennyire jól ír le egy adott körülményt. Az ilyen vizsgálatok alapján az is megállapítható, hogy adott körülmények mellett milyen részfolyamatok határozzák meg leginkább a rendszert. A tapasztalat azt mutatja, hogy jelenleg nincs olyan mechanizmus, amely a körülmények széles tartományán elfogadható leírást ad a nitrogén-oxidok égéskémiájára.

Ezek alapján munkám céljai közé tartozik, hogy a minél átfogóbb vizsgálat érdekében a szakirodalomban található $H_2/O_2/NO_x$ égési rendszerek kísérleti eredményeit összegyűjtésem, és feldolgozzam. Célom az elmúlt évtizedekben közölt $H_2/O_2/NO_x$ reakciómechanizmusok összegyűjtése, és vizsgálata a körülmények széles tartományán, a lehető legtöbb kísérleti adat bevonásával. Ezek teljesítményének összehasonlítása alapján meghatározható a vizsgált rendszerre egy jelenlegi legjobb mechanizmus, amellyel érdemes további vizsgálatokat végezni. Ennek során célom a különböző körülményeken a legfontosabb részfolyamatok azonosítása. Ez azt jelenti, hogy az összetett reakciómechanizmus elemi reakciói közül melyek határozzák meg jelentősen az adott kísérlet szimulációs eredményét. Ezen reakciók leírásának pontosabb meghatározásával célom a mechanizmus teljesítményének javítása.

Munkám végső célja tehát, hogy a $H_2/O_2/NO_x$ égési rendszerek leírására létrehozzak egy minden eddiginél pontosabb, a körülmények széles tartományán jobban használható összetett reakciómechanizmust a legfontosabb elemi reakciók pontosabb leírása alapján. Ehhez az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratóriumában kidolgozott optimalizációs eljárást [2] fogom használni. A szimulációs munka a kutatócsoport saját fejlesztésű optimalizációs keretrendszerével, az *Optima++* programmal valósítható meg.

2. Irodalmi áttekintés

A gázfázisú kinetikai vizsgálatok egyik fontos célja egy adott reakciórendszerre modellt alkotni, és a folyamatot meghatározó elemi reakciók sebességi paramétereinek meghatározásával összetett reakciómechanizmust felépíteni. Sokféle kísérleti eljárást és berendezést kidolgoztak erre a célra, ezeket feloszthatjuk közvetett (indirekt) és közvetlen (direkt) módszerekre.

Indirekt kísérletek esetén a teljes reagáló rendszer valamely tulajdonságának változását mérik, aminek előnye, hogy az egész – összetett – kémiai rendszerről lehet információt nyerni. Ilyen vizsgálatokat lehet végezni zárt, vagy folyamatosan kevert tartályokban, reaktorokban, homogén körülmények között, illetve lángokban különböző égők segítségével.

Direkt módszerek esetén a vizsgálat középpontjában a teljes reagáló rendszer helyett csak egy reakciólépés, vagy elemi reakció sebességi paramétereinek meghatározása áll. Ezt kísérletileg meg lehet valósítani olyan körülmények alkalmazásával, ahol a teljes folyamatot csak ez az egy reakciólépés befolyásolja. További lehetőség reakciósebességi paraméterek direkt meghatározásra elméleti kémiai módszerek, vagy analóg reakció alapján történő becslés alkalmazása.

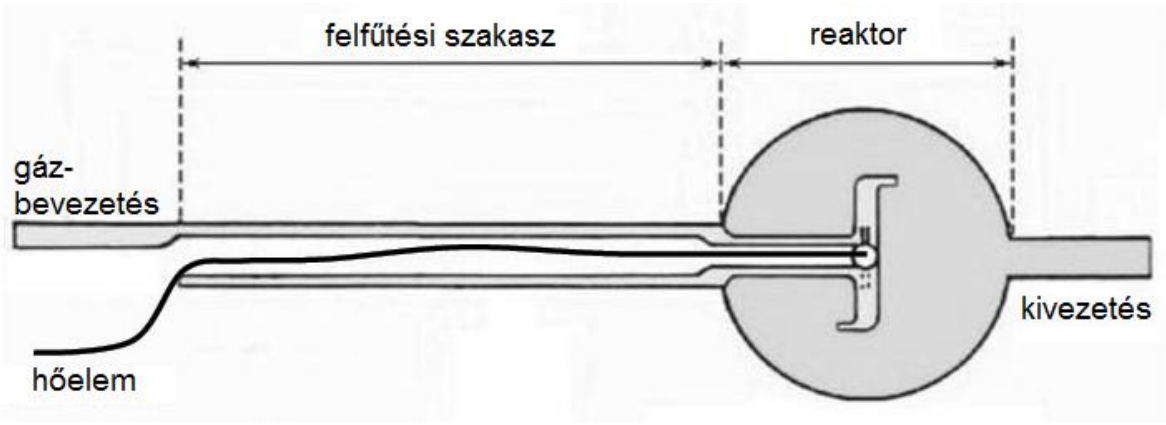
Ebben a fejezetben a nitrogén-oxidok égéskémiai vizsgálatára leggyakrabban alkalmazott kísérleti módszereket mutatom be röviden. Ismertetem a szakirodalomból általam összegyűjtött és felhasznált mérési adatokat, továbbá a nitrogén-oxidok égéskémiáját leíró aktuális reakciómechanizmusokat. Ezen kívül ismertetem a számítógépes adatkezeléshez és feldolgozáshoz szükséges fájlformátumokat és adatbázist.

2.1. Kísérleti módszerek

2.1.1. Indirekt mérések homogén reaktorokban

A homogén reaktorokban végzett méréseket nulladimenziós (0D) kísérleteknek is nevezzük, mivel a különböző mérési paraméterek nem függnek a mérés helyétől. Ez kivitelezhető a reaktorban a reakció zóna folyamatos, tökéletes keverésével, vagy a reaktánsok előkeverésével és gyors áramoltatásával.

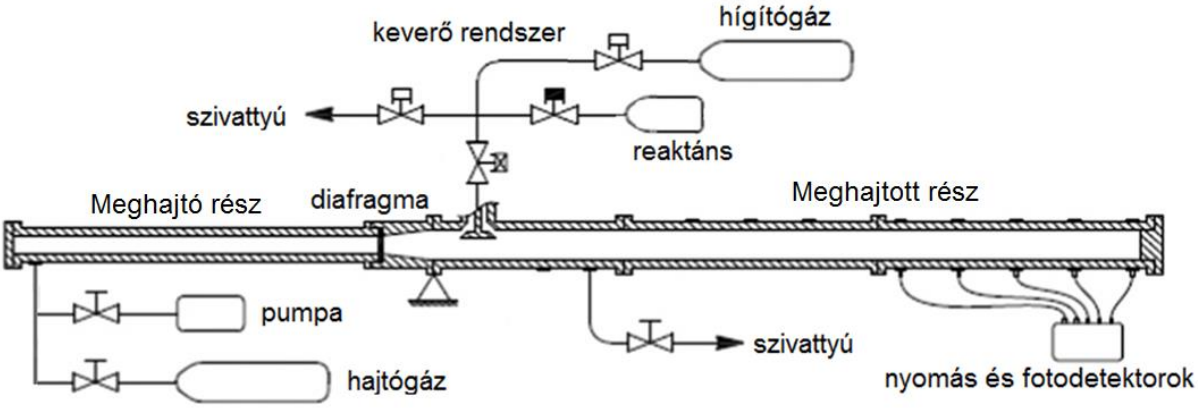
A **jólkevert** reaktor (jet stirred reactor – JSR, vagy perfectly stirred reactor – PSR) egy ideális, folyamatosan kevert tartályreaktor, melyet széles körben alkalmaznak gázfázisú kinetikai vizsgálatokra. A 2.1. ábrán látható [3] üvegkészüléket úgy tervezték meg, hogy a gömb alakú reaktorban a négy fúvóka turbulens áramlást hozzon létre, amely tökéletesen elkeveri a gázelegyet.



2.1. ábra: A jólkevert reaktor vázlata

Egy jólkevert reaktor kísérlet során ismernünk kell a bemenő gázelegy összetételét, illetve hőmérsékletét és nyomását (azaz a reakció körülményeit), továbbá a reaktor térfogatát, valamint a gázelegy reaktorban töltött tartózkodási idejét. Ezek az adatok a kísérlet reprodukálásához és szimulálásához is szükségesek. A kísérlet során a hőmérséklet függvényében mérik a kiáramló gázelegyben az egyes anyagfajták koncentrációját, azaz koncentrációprofil–mérésre használják.

A **lökéshullám-cső** (shock tube – ST) szintén széles körben alkalmazott kísérleti berendezés az égéskémiában, melynek vázlatos rajza a 2.2. ábrán látható [4].

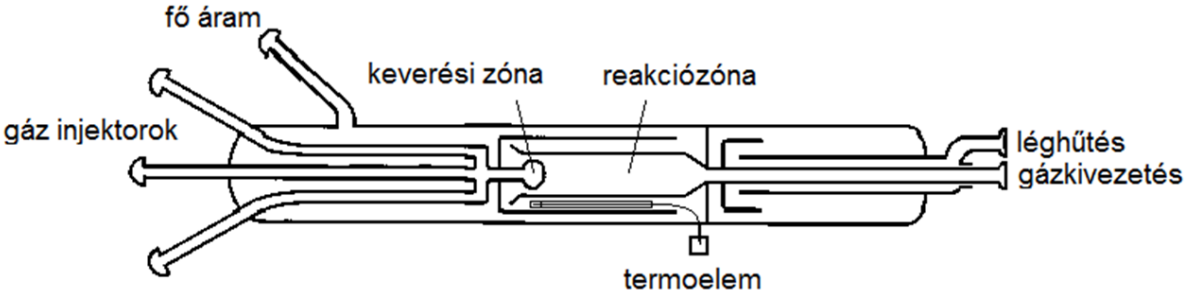


2.2. ábra: A lökéshullám-cső vázlata

A berendezés fő része egy több méter hosszúságú cső, melyet egy diafragma a kísérlet kezdetén két részre oszt. A cső kisnyomású, úgynevezett meghajtott részébe (driven section) bevezetik a reakcióelegyet, azaz az oxidálószert, a tüzelőanyagokat és a hígítógázt. A nagynyomású meghajtó részben (driver section) fokozatosan növelik a nyomást a hajtógáz bevezetésével addig, amíg a diafragma át nem szakad egy adott nyomáson. Ezt a nyomást a diafragma anyagának és kialakításának a megfelelő megválasztásával tudják befolyásolni. A diafragma átszakadásakor egy lökéshullám keletkezik, amely a reakcióelegyet a cső zárt végének nyomja, majd visszaverődik onnan. A gázelegy a visszavert lökéshullám mögötti térrészben kis idő múlva begyullad, és általában adiabatikusnak tekinthető körülmények között nagyon rövid idő alatt lejátszódik a reakció.

A lökéshullám visszaverődése és a gyulladás pillanata között eltelt időt nevezzük gyulladási időnek (ignition delay time – IDT, τ_{ign}). A gyulladás pillanatát sokféleképpen lehet definiálni, például a nyomásváltozás, vagy valamely anyagfajta koncentrációváltozását követve. Elterjedt módszer például a gerjesztett hidroxil gyök $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ emissziójának mérése fotoelektron-sokszorozó csővel. A lökéshullám-csőben végzett gyulladásiidő-mérések szimulációjához szükség van a visszavert lökéshullám mögötti hőmérséklet és nyomás ismeretére, valamint a kiindulási gázelegy összetételére. Ebben a kísérletben a hőmérséklet függvényében mérik a gyulladási időt, ez ad információt az összetett reakciórendszerről.

A **csőreaktorban** (flow reactor) a homogén körülményeket az előkeverés és a gyors áramoltatás biztosítja. A vázlatos rajz a 2.3. ábrán látható [5].



2.3. ábra: A csőreaktor vázlata

A berendezés fő részei a gázadagoló rendszer, a reaktor és a gázanalizáló rendszer. A reaktor elhelyezhető függőlegesen és vízszintesen is, és elektromosan fűthető három különálló fűtési zónával. A hőmérséklet mérése termoelemmel történik. Az előfűtött gázokat szabályozott áramlási sebességgel beáramoltatják az injektorok segítségével, majd a keverési zónában elkeverednek, és a reakciózónában lejátszódik a reakció adott körülmények között. A kilépő gázelegyet hideg levegővel hűtik, ezzel „befagyasztva” a reakciót, ezt követően pedig a különböző anyagfajták koncentrációját analitikai módszerekkel meghatározzák. Például a H_2 koncentrációja hővezetési detektorral (TCD), az O_2 paramágneses analizátorral, a NO és NO_2 nemdiszperzív UV analizátorral (NDUV), az N_2O és NH_3 pedig Fourier-transzformációs IR analizátorral (FTIR) detektálható. Egy másik kísérleti elrendezésnél a gázok bevezetésének helyét, azaz a reaktor hosszát állítják, ezzel módosítva a gázelegy tartózkodási idejét a reaktorban.

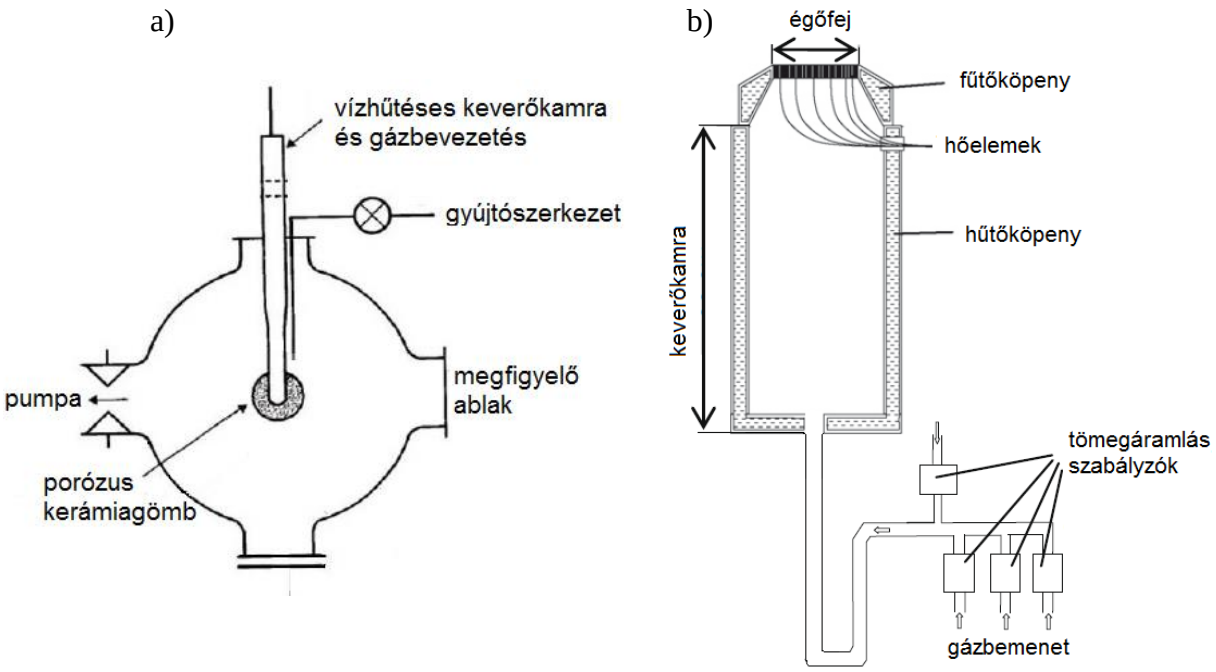
Csőreaktorral kétféle kísérlettípust szoktak végezni az egyik a koncentráció–idő-profil mérése, a másik a kiáramló gáz koncentráció-mérése. Koncentráció–idő-profil mérése esetén ismernünk kell a reakciózóna hőmérsékletét és nyomását, valamint a kiindulási gázelegy összetételét. A mérési adatok a reakcióidő függvényében a kiáramló gázelegyben az adott anyagfajták koncentrációja, állandó hőmérsékleten. A kiáramló gáz koncentráció-mérése esetén a hőmérséklet változtatása mellett mérik adott anyagfajták koncentrációját. Ilyenkor ismernünk kell a reakciózóna hőmérsékletét és nyomásást, továbbá a reakcióelegy tartózkodási idejét a reaktorban.

2.1.2. Indirekt mérések lángokban

Az égési folyamatok vizsgálatánál a nulladimenziós kísérletek mellett lehetőség van egydimenziós (1D) vagy akár többdimenziós mérésekre is, amely különböző lángok vizsgálatát jelenti. Ezeknek szintén nagy jelentőségük van, mert az adott égési rendszerekről további információkat nyerhetünk, például a reaktivitásról, a diffúziós, vagy a hőátadási tulajdonságokról. Két fő kísérlettípust különböztethetünk meg, az egyik a lamináris lángsebesség-mérés, a másik az égőfejen stabilizált lángban koncentráció-profil mérése.

A **lamináris lángsebesség** (laminar burning velocity – LBV, S_L^0) a lángok egy nagyon fontos fizikai paramétere, melynek ismerete alapvető fontosságú mérnöki és tudományos szempontból is. A lángsebességet úgy definiálhatjuk, mint sík, végtelenül nagy, adiabatikus és keresztirányú áramlást nem tartalmazó lángfront terjedésének sebességét az éghető gázelegyhez (unburned gas) képest. A lamináris lángsebesség kísérleti meghatározása nem egyszerű, sokféle kísérleti elrendezést kidolgoztak erre, például a kifelé terjedő gömbláng-módszert, a hőfluxus-módszert, lángkúp-módszert, vagy az ikerláng-módszert. A berendezésben közvetlenül mért lángsebességet minden esetben át kell számítani lamináris lángsebességre valamilyen korrekciós módszer alkalmazásával, például nyújtási korrekcióval (strech correction).

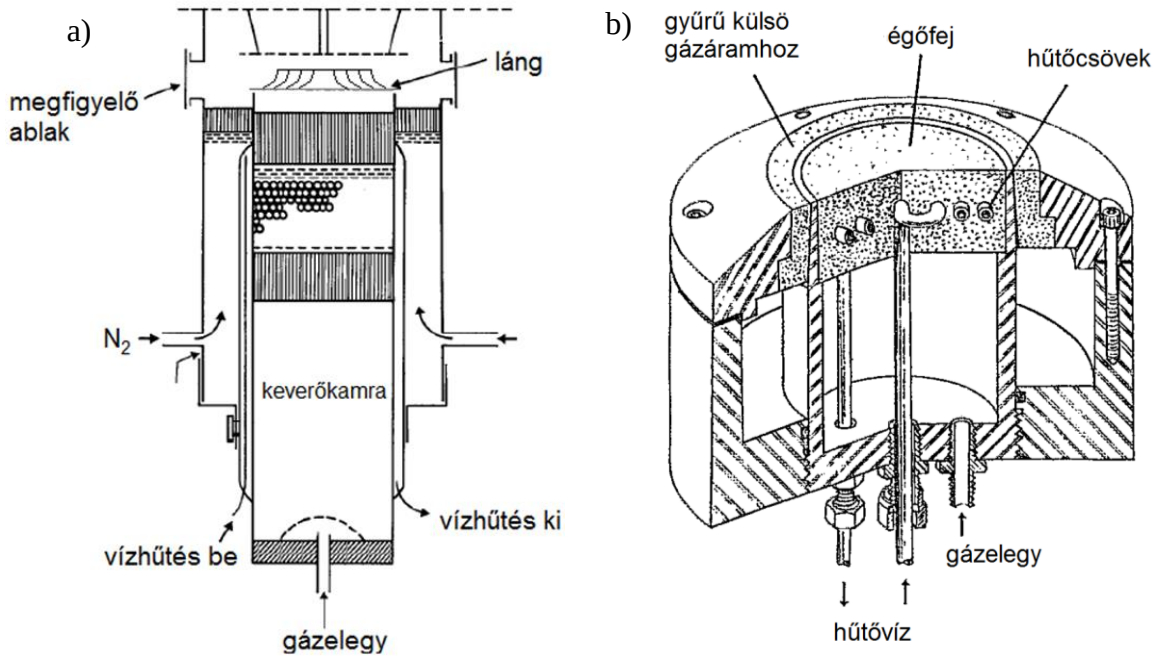
A gömbláng terjedésének vizsgálatára alkalmazott reakciókamra vázlata a 2.4. a) ábrán [6], a síkláng vizsgálatára alkalmazott hőfluxus-égő (heat flux burner) vázlata a b) ábrán látható [7].



2.4. ábra: Lamináris lángsebesség-mérésére alkalmas berendezések vázlata.
a) Reakciókamra gömbláng vizsgálatára b) Hőfluxus-égő

A lángsebesség mérésére tehát sokféle módszer létezik, de az általuk nyerhető információ – megfelelő korrekciókat alkalmazva – azonos. A reprodukálhatósághoz és szimulálhatósághoz ismernünk kell az éghető gázelegy hőmérsékletét, nyomását és összetételét. A lángsebességet általában a gázelegy összetételének valamely egyértelmű paramétere függvényében mérik. Ilyen például a tüzelőanyag–oxidálószer ekvivalenciaarány (ld. 2.1. egyenlet), vagy a tüzelőanyag móltörtje.

A másik fontos 1D kísérlettípus az **égőfejen stabilizált lángban** koncentrációprofil mérése (burner stabilized flame – BSF). Ezt a kísérletet leggyakrabban Mátrix-égő, vagy síkláng-égő (flat flame burner) segítségével végzik, a készülékek vázlata sorrendben a 2.5. a) [6] és b) [8] ábrán látható.



2.5. ábra: a) Mátrix-égő vázlata b) Síkláng-égő keresztmetszeti ábrája

A mérés során stabilizálják a lángot az égőfejen, azaz az éghető elegy folyamatos áramoltatása mellett folyamatos égést biztosítanak, így a láng stacionáriusnak tekinthető. A kísérlet szimulálásához ismernünk kell a kiindulási gázelegy hőmérsékletét, nyomását és összetételét, illetve a tömegáramát (az égőfejen egységnyi idő alatt átáramlott gáz tömege). Az ilyen kísérleteknél joggal feltételezzük, hogy a láng hőt veszít az égőfej irányába, ezért a lángban meg szokták mérni a hőmérsékletet az égőfejtől való távolság függvényében. Az egyes anyagfajták koncentrációját is az égőfej felületétől való távolság függvényében mérik.

Az itt ismertetett készülékek közül a hőfluxus-égő és a síkláng-égő lángsebesség-mérésre és égőfejen stabilizált koncentrációmérésre is alkalmas, míg a mátrix-égővel csak koncentráció profilt, kifelé terjedő gömbláng módszerrel csak lángsebességet lehet mérni.

2.1.3. Direkt módszerek reakciósebességi együttható meghatározására

Az előző fejezetben ismertettem az égési rendszerek vizsgálatára leggyakrabban használt kísérleti eszközöket és az indirekt módszereket, amelyekben a mért adatokból információt kapunk a teljes reagáló rendszerről, azaz a lejátszódó folyamat összes reakciólépésének sebességi paramétereiről. A kísérleti módszerek másik jelentős részének, a direkt méréseknek célja egy adott elemi reakció sebességi paramétereinek meghatározása. Ezt olyan körülmények biztosításával lehet kivitelezni, ahol a mért anyagfajtát jó közelítéssel csak a vizsgált reakció termeli vagy fogyasztja.

Erre lökéshullám-csőben és csőreaktorban is van lehetőség megfelelő kísérleti elrendezés mellett. Ezen kívül léteznek egyéb módszerek is ilyen típusú mérésekre. Gyakran használt eszköz például a magas hőmérsékletű fotokémiai reaktor (high-temperature photochemistry – HTP). Szoktak lézer indukált fluoreszcencia (LIF), és villanófény-fotolízis (flash photolysis – FP) kísérleteket is alkalmazni erre a célra. A vizsgált reakció követésére választott anyagfajta detektálására is számos megoldás létezik, például az előző fejezetben ismertetett módszerek, de alkalmaznak gázkromatográfiás, tömegspektrometriás vagy mágneses rezonancián alapuló detektálást is.

A direkt módszerek közé sorolhatók még az elméleti kémiai számítások a reakciósebességi együttható meghatározására, vagy az analóg reakciók alapján történő becslés. Alkalmazható elméleti módszer például a variációs átmeneti állapot elmélet (variational transition state theory – VTST) [9], vagy a csatolt klaszter módszer (coupled cluster – CC) [10].

Az összetett reakciómechanizmusok vizsgálata során fontos a sebességi paraméterek direkt meghatározásának eredményeit is figyelembe venni, és nem csak az indirekt módszerekre támaszkodni. A direkt módszerek alapján tudjuk meghatározni egy reakció sebességi paramétereinek még fizikailag reális szélsőértékeit, azaz a reakció sebességi együtthatójának bizonytalansági tartományát (ld. 3.2.2. fejezet). A reakciómechanizmusok optimalizációja során (ld. 3.3. fejezet) ezek a bizonytalansági határok, és a direkt mérési eredmények felhasználása akadályozza meg, hogy a számított paraméterek fizikailag irreálisak legyenek. A direkt és indirekt mérések együttes figyelembe vételével a bizonytalansági tartomány tovább csökkenthető.

2.2. Adatgyűjtés és feldolgozás

Munkám egy jelentős része a szakirodalomban megtalálható cikkek feldolgozása volt, amelyekben a nitrogén-oxidok viselkedését vizsgálták hidrogénégési-rendszerekben a 2.1. fejezetben ismertetett módszerekkel. Ezek nagy részét felhasználtam, egy részét viszont különböző okokból kihagytam a további feldolgozásból. A feldolgozott adatokból RKD formátumú adatbázisfájlokat készítettem.

2.2.1. Felhasznált adatok

Éghető gázelegyek összetételének jellemzésére leggyakrabban a φ tüzelőanyag–oxidálószer ekvivalencia arányt (2.1. egyenlet), és a hígítógáz móltörtjét szokták megadni.

$$\varphi = \frac{n_{\text{tüzelő}}/n_{\text{ox}}}{(n_{\text{tüzelő}}/n_{\text{ox}})_{\text{sztöchiometrikus}}} \tag{2.1.}$$

Azaz φ a tüzelőanyag és az oxidálószer arányát adja meg a sztöchiometrikus elegyhez képest. Ha $\varphi < 1$, akkor az elegy tüzelőanyagban szegény, ha $\varphi = 1$, akkor sztöchiometrikus és ha $\varphi > 1$, tüzelőanyagban gazdag. Az általam feldolgozott kísérletekben vagy H_2 tüzelőanyag és O_2 oxidálószer égési rendszerét perturbálják nyomnyi mennyiségű NO_x-dal, vagy H_2 tüzelőanyaghoz N_2O-t kevernek, mint oxidálószert. Az első esetben az ekvivalencia arányt a 2.1.a. egyenlet, a második esetben a 2.1.b. egyenlet írja le.

$$\varphi = \frac{n_{\text{H}_2}}{2n_{\text{O}_2}} = \frac{x_{\text{H}_2}}{2x_{\text{O}_2}} \tag{2.1.a.}$$

$$\varphi = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{N}_2\text{O}}} = \frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{N}_2\text{O}}} \tag{2.1.b.}$$

A szakirodalom feldolgozása során összesen 17 indirekt 0D kísérleti cikk 127 adatsorának 3258 adatpontját gyűjtöttem össze, amelyek hidrogénégési-rendszerek és nitrogén-oxidok kölcsönhatását írják le. Ezeket az adatokat cikkek szerint a 2.1. táblázatban (adatsorok szerint a függelék F1–F3 táblázatában) foglalom össze.

Jólkevert reaktorban végzett koncentrációprofil méréshez egyetlen cikk 19 adatsorának 945 adatpontja tartozik [11]. Ezeknél a kísérleteknél a NO és NO_2 perturbáló hatását vizsgálták. A kezdeti hőmérséklet és nyomás rendre 700–1150 K és 1–10 atm között, míg az ekvivalencia

arány és a hígítógáz móltörtje rendre 0,1–2,5 és 0,940–0,987 között változott. A hígítógáz N_2 volt.

Lökéshullám-csőben mért gyulladási idő kísérletek esetén 10 cikk 65 adatsorának 775 adatpontját dolgoztam fel, amelyek között van NO, NO_2 és N_2O-t tartalmazó kiindulási elegy is. A kiindulási hőmérséklet és nyomás ezekben a kísérletekben rendre 738–2712 K és 0,14–35,9 atm között, míg az ekvivalencia arány és a hígítógáz móltörtje rendre 0,3–5,0 és 0,45–0,999 között változott. A hígítógáz rendszerint Ar vagy N_2 volt.

Csőreaktor kísérletekből 6 cikk 43 adatsorának 1538 adatpontja származik. NO, NO_2 és N_2O tartalmú rendszerek mérését is elvégezték, a kiindulási hőmérséklet és nyomás sorban 780–1382 K és 0,5–12,5 atm között, míg az ekvivalencia arány és a hígítógáz móltörtje rendre 0,25–3,77 és 0,96–0,99 között változott. A hígítógáz itt is Ar vagy N_2 volt.

2.1. táblázat: Indirekt 0D kísérletek összefoglaló táblázata. A táblázatban használt rövidítés: as./ap.: adatsorok/adatpontok száma az adott cikkben

Hivatkozás		Típus	as./ap.	NO_x	φ	T / K	p / atm
Dayma 2006	[11]	JSR	19/945	NO/NO_2	0,1–2,5	700–1150	1–10
Mulvihill 2018	[12]	IDT	1/6	N_2O	1	1248–1491	0,68–0,69
Mathieu 2013	[13]	IDT	15/153	NO_2	0,3–1,0	948–1772	1,4–35,9
Mathieu 2012	[4]	IDT	12/101	N_2O	0,43–0,50	943–1674	1,4–35,4
Mevel 2009	[14]	IDT	9/226	N_2O	0,5–2,0	1293–2354	3,0–8,9
Kosarev 2007	[15]	IDT	2/20	N_2O	1,00–1,88	1007–1574	0,14–0,47
Hidaka 1985	[16]	IDT	9/85	NO	0,5–2,0	1462–1827	0,85–2,75
Pamidimukkala 1982	[17]	IDT	2/20	N_2O	3,3–5,0	1919–2781	1,22–1,75
Slack 1978	[18]	IDT	3/22	NO_2	0,8	840–990	1–4
Henrici 1969	[19]	IDT	4/46	N_2O	0,35–1,08	1612–2712	1,29–1,91
Snyder 1965	[20]	IDT	8/96	NO	0,42–1,00	738–952	2,04
Mueller 2000	[21]	CT	3/113	NO_2	3,72–3,77	832–836	1,15–5,00
Mueller 1999	[22]	CT	27/940	NO/NO_2	0,25–2,00	780–1010	0,5–10,0
Mueller 1998	[23]	CT	6/262	NO	0,25–1,04	800–808	1,0–12,5
Allen 1998	[24]	CT	3/155	N_2O	0,49–0,56	995	3
Löffler 2000	[25]	OC	2/18	N_2O	0,01–2,13	873–1273	1
Hulgaard 1993	[26]	OC	2/50	N_2O	0,02–1,92	964–1382	1,04

A szakirodalom feldolgozása során összesen 19 indirekt 1D kísérleti cikk 88 adatsorának 1815 adatpontját gyűjtöttem össze. Ezeket az adatokat cikkek szerint a 2.2. táblázatban (adatsorok szerint a Függelék F4. és F5. táblázatában) foglalom össze.

Lamináris lángsebesség-mérés esetén 3 cikkből 7 adatsort és 88 adatpontot tudtam felhasználni, amelyek mindegyike N_2O oxidálószert tartalmazó mérés. A kiindulási gázelegyek hőmérséklete és nyomása rendre 297–299 K és 0,197–1,02 atm között változott, míg az ekvivalencia arány és a hígítógáz móltörtje rendre 0,15–1,79 és 0–0,603 között változott. A hígítógáz N_2 és Ar volt.

Égőfejen stabilizált lángban koncentráció-profil mérése esetén 16 cikk 81 adatsorának 1727 adatpontját használtam fel. A vizsgált rendszerek között volt NO, NO_2 és N_2O tartalmú is. A kiindulási hőmérséklet, nyomás, az ekvivalencia arány és a hígítógáz móltörtje rendre 293–970 K, 0,026–1 atm, 0,45–1,74 és 0–0,76 között változott. A hígítógáz itt is Ar vagy N_2 volt.

2.2. táblázat: Indirekt 1D kísérletek összefoglaló táblázata. A táblázatban használt rövidítés: as./ap.: adatsorok/adatpontok száma az adott cikkben

Hivatkozás		Típus	as./ap.	NO_x	φ	T / K	p / atm
Bane 2011	[27]	LBV	5/46	N_2O	0,15–1,00	297–299	0,20–0,79
Powel 2009	[28]	LBV	1/12	N_2O	0,78–2,20	298	0,80
Mevel 2009	[29]	LBV	1/30	N_2O	0,30–1,79	296–304	1,00–1,02
Shmakov 2010	[7]	BSF	6/150	NO	0,47–2,00	308	1,00
Sepman 2003	[30]	BSF	9/9	NO	0,60–1,00	300	1,00
Martin 1990	[31]	BSF	3/16	NO	0,81	970	1,00
Cattolica 1989	[32]	BSF	6/237	NO	0,88–1,37	293	0,10
Roby 1987	[33]	BSF	1/16	NO	1,60	950	1,00
Seery 1981	[34]	BSF	13/180	NO	0,88–1,74	300	0,10
Mainiero 1980	[35]	BSF	3/31	NO	–	300	1,00
Volponi 1995	[36]	BSF	2/75	NO_2	–	431	0,033
Powel 2011	[37]	BSF	4/120	N_2O	0,95–1,55	298	0,81
Venizelos 1998	[38]	BSF	2/44	N_2O	1,00	689	0,04
Sausa 1996	[39]	BSF	3/72	N_2O	1,09	400	0,04
Dayton 1994	[40]	BSF	1/203	N_2O	0,64	300	0,026
Sausa 1993	[41]	BSF	4/184	N_2O	1,00	300	0,026
Martin 1990	[31]	BSF	3/18	N_2O	0,80	970	1,00
Vanderhoff 1986	[42]	BSF	12/176	N_2O	0,45–0,89	300	1,00
Balakhine 1977	[43]	BSF	9/196	N_2O	0,46	300	0,053

Lokális érzékenységanalízissel (ld. 3.2.1. fejezet) összesen 10 $H_2/O_2/NO_x$ elemi reakciót azonosítottam, amelyek a vizsgált kísérleti körülmények között meghatározzák a fenti indirekt mérési eredményeket. Ennek részleteiről az 4.2. fejezetben írok, itt csak felsorolom őket az irodalmi adatgyűjtemény ismertetése céljából. A reakciókat sorrendben az R1–R10 azonosító jelöli.

$$\mathrm{NO_2 + H = NO + OH} \tag{R1}$$

$$\mathrm{NO + HO_2 = NO_2 + OH} \tag{R2}$$

$$\mathrm{NO + H + M = HNO + M} \tag{R3}$$

$$\mathrm{N_2O + M = N_2 + O + M} \tag{R4}$$

$$\mathrm{NO_2 + H_2 = HONO + H} \tag{R5}$$

$$\mathrm{NO + O + M = NO_2 + M} \tag{R6}$$

$$\mathrm{N_2O + H = N_2 + OH} \tag{R7}$$

$$\mathrm{NO + OH + M = HONO + M} \tag{R8}$$

$$\mathrm{HONO + OH = NO_2 + H_2O} \tag{R9}$$

$$\mathrm{NO_2 + H_2 = HNO_2 + H} \tag{R10}$$

A reakciósebességi együtthatók direkt meghatározására a 10 reakció esetén 31 cikk 48 adatsorának 755 adatpontját gyűjtöttem össze. Ezeket a 2.3. táblázatban adatsoronként foglalom össze.

2.3. táblázat: Sebességi együtthatók direkt meghatározásainak összefoglalása. Rövidítések: rev: a fordított reakció, LP: kis nyomású határérték (low pressure), ap.: adatpontok száma. A módszerek rövidítését ld. a szövegben.

Reakció	Hivatkozás		Módszer	ap.	T / K
R1	Su 2002	[44]	lökéshullám-cső	18	1003–1684
R1	Su 2002	[44]	lökéshullám-cső	18	1258–1990
R1	Su 2002	[44]	lökéshullám-cső	8	1260–1670
R1	Ko 1991	[45]	HTP	39	296–718
R1	Haas 2015	[46]	csőreaktor	8	737–825
R1	Haas 2015	[46]	csőreaktor	10	819–882
R1	Su 2002	[44]	elmélet	24	195–2000

2.3. táblázat folytatása

Reakció	Hivatkozás		Módszer	ap.	*T* / K
R2	Bardwell 2003	[47]	turbulens reaktor	9	193–298
R2	Seeley 1996	[48]	turbulens reaktor	16	206–293
R2	Howard 1980	[49]	csőreaktor	16	423–1271
R2 rev	Howard 1980	[49]	csőreaktor	10	452–1115
R2	Srinivasan 2006	[50]	lökéshullám-cső	24	1237–1554
R2	Chakraborty 1998	[9]	elmélet	10	300–1500
R2 rev	Chakraborty 1998	[9]	elmélet	10	300–1500
R3 LP	Riley 2003	[51]	HTP	4	295–906
R3 LP	Glarborg 1998	[52]	csőreaktor	4	1012–1166
R4 LP	Javoy 2009	[53]	lökéshullám-cső	27	1491–2488
R4 LP	Gradon 2006	[54]	csőreaktor	12	1294–1600
R4 LP	Gradon 2006	[54]	csőreaktor	9	1294–1600
R4 LP	Gradon 2006	[54]	csőreaktor	9	1294–1600
R4 LP	Ross 1997	[55]	lökéshullám-cső	58	1928–2384
R4 LP	Röhrig 1996	[56]	lökéshullám-cső	11	1688–3113
R4 LP	Johnsson 1992	[57]	csőreaktor	4	1195–1345
R4 LP	Michael 1992	[58]	lökéshullám-cső	53	1549–2493
R4 LP	Glarborg 1994	[59]	csőreaktor	6	1237–1348
R4 LP	Glarborg 1994	[59]	csőreaktor	7	1242–1385
R4 LP	Glarborg 1994	[59]	csőreaktor	7	1242–1387
R4 LP	Glarborg 1994	[59]	csőreaktor	7	1240–1370
R4 LP	Hulgaard 1993	[26]	csőreaktor	7	1192–1368
R5	Mueller 2000	[21]	csőreaktor	1	833
R5	Park 1998	[60]	kvarc reaktor	15	658–774
R5	Chai 2017	[10]	elmélet	15	501–2485
R5	Park 1998	[60]	elmélet	16	500–2000
R6 LP	Yarwood 1991	[61]	FP	6	300–1001
R6 LP	Yarwood 1991	[61]	FP	55	915–1341
R7	Arthur 1997	[62]	FP	12	374–628
R7	Marshall 1989	[63]	HTP	53	414–1227
R7	Klippenstein 2011	[64]	elmélet	18	400–2476
R7	Bozzelli 1994	[65]	elmélet	9	597–3938

2.3. táblázat folytatása

Reakció	Hivatkozás		Módszer	ap.	*T* / K
R8 LP	Fulle 1998	[66]	LIF	3	268–400
R8 LP	Atkinson 1994	[67]	csőreaktor	7	90–220
R8 LP	Sharkey 1994	[68]	LIF	5	27–292
R8 LP	Zabarnick 1993	[69]	LIF	3	298–422
R9	Burkholder 1992	[70]	LIF	4	298–373
R9	Jenkin 1987	[71]	FP	4	278–342
R9	Fifer 1976	[72]	lökéshullám-cső	55	1028–1370
R10	Chai 2017	[10]	elmélet	15	501–2500
R10	Rasmussen 2008	[73]	elmélet	14	700–2000

2.2.2. Kihagyott adatok

Az előző fejezetben felsorolt cikkek mellett számos további cikket is tanulmányoztam, de különböző okokból azokat nem tudtam munkám során felhasználni. Arra is volt példa, hogy egy feldolgozott kísérleti adatsort a szimulációs eredményeik alapján hagytam ki a további vizsgálatokból.

A reakciókinetikai módszerek és ismeretek nagy fejlődésen mentek keresztül az utóbbi évtizedekben, így a régebbi cikkek egy részében mára elavult kísérleti módszereket használtak, vagy a mai elvárásnak nem megfelelően közölték a kísérleti körülményeket. Épp ezért az indirekt mérések esetén az 1950-nél, direkt módszerek esetén az 1980-nál régebbi cikkeket kihagytam a vizsgálatból, kivéve, ha adatok hiányában szükség volt a felhasználásukra. Viszont még ezeken kívül is volt rá példa, hogy kísérleti vagy adatközlési hiányosságok miatt kihagytam cikkeket a feldolgozásból.

Drummond és munkatársai [74] lökéshullám-csőben mért gyulladási idő kísérleteik publikálásánál nem egyértelműsítették, hogy melyik adatsorhoz melyik kezdeti gázelegy összetétel tartozik.

A 2.1.2. fejezetben elmondottak alapján a lamináris lángsebesség meghatározásánál a különböző mérési eljárások esetén különböző nyújtási korrekciókat kell alkalmazni. Egy sor olyan lángsebesség-mérés készült a leedsi egyetemen a 60-as évek második felében, ahol ezt a nyújtási korrekciót nem végezték el, így ezeket az adatokat sajnos nem lehet reakciómechanizmusok vizsgálatára felhasználni [75-79]. Utólag Brown és munkatársai [80]

elvégezték a Gray és munkatársai által mért adatok korrekcióját, de még ezek után sem találtam az adatokat alkalmasnak további feldolgozásra, mert jelentősen eltértek az újabb és megbízhatóbb, hasonló körülmények között mért adatoktól. Szintén a nyújtási korrekció hiánya a probléma Magnus és munkatársai [81] lángsebesség-mérési munkájánál.

Bulewicz és munkatársai [82] égőfejen stabilizált lángban koncentrációprofil mérési cikkükben nem egyértelmű definíciót használnak az égőfejtől való távolságra, és a mért koncentrációkat relatív egységben adták meg, amelyet szintén nem definiáltak pontosan.

Előfordult az is, hogy egyes cikkekből bizonyos adatsorokat fel tudtam használni, de bizonyos adatsorokat nem. Ilyen eset, amikor molekulák mellett gyökök vagy atomok koncentrációját is mérték, és ezeket az adatokat normalizálva adták meg. Ez H_2/N_2O égőfejen stabilizált lángok mérésénél fordult elő többször. Venizelios és munkatársai [38] O, H és OH koncentrációját, Sausa és munkatársai [41] O, H, OH és NH koncentrációját mérték LIF technikával, amely nem abszolút koncentrációértékeket eredményez, így kalibrálni kell. Sajnos mindkét esetben számítási eredményeket használtak a kalibráció alapjául, így a közölt adatok igazából nem abszolút mérési eredmények. Dayton és munkatársai [40] O, H és OH profilokat mértek, melyeket szintén számítási eredményekre alapozva normalizáltak.

Égőfejen stabilizált lángok mérésénél, főleg a korábbi munkák esetén ezen felül jellemző volt, hogy rendkívül hiányosan közölték a kísérletek paramétereit, így az adatfeldolgozás során gyakran feltételezésekkel kellett élnem. Például a gázelegyek kiindulási hőmérsékletét gyakran nem adták meg, ezért extrapolálással, vagy hasonló kísérleti elrendezések alapján kellett becsülnöm. Másik példa, hogy sokszor az ilyen kísérletek leírásához szükséges tömegáram értéket nem közölték közvetlenül, vagy gyakran nem SI mértékegységben adták meg. Például slm-ben, azaz standard liter per percben, melynek átváltása kg m^{-2} s^{-1}-ba még akkor is nehézkes, ha pontosan megmondják, mit is értenek „standard” alatt, de ezt rendszerint nem tették meg.

Ezeken kívül számos olyan cikket találni, melyek valamely korábbi cikk mérési adataira hivatkoznak. Ilyenkor mindig az eredeti cikkben publikált adatokat használtam, a hibalehetőségek csökkentése érdekében. Szintén előfordult, hogy az adott cikk, amely az előzetes adatgyűjtés során ki lett választva, nem tartalmazott olyan mérési adatot, amely illett volna az általam vizsgált kémiai rendszerbe. Például nem csak NO_x-al, hanem NH_3-val is perturbálták a rendszert, vagy N_2O pirolízisét vizsgálták Ar hígítógáz mellett, tehát nem volt tüzelőanyag a rendszerben. Ezek hasznos és informatív mérési adatok, melyek elméleti leírása valószínűleg nagyon hasonló az általam vizsgált rendszer leírásával, de az én munkámnak nem képezték tárgyát.

Adatsorok kihagyásának másik fő oka, hogy a feldolgozás után a mérési adatok szimulációja szignifikánsan rossz, vagy sikertelen volt. A szimulációs eljárás részletei az 3.1. fejezetben, a szignifikánsan rossz szimulációs eredmények alapján történő kihagyás részletei az 4.1. fejezetben, a kihagyott adatsorok részletes ismertetése a függelék F7. táblázatában található, itt csak általánosan foglalom össze a kihagyott adatsorokat és a tapasztalatokat.

Snyder és munkatársai [20] NO-dal perturbált H_2/O_2 égésben mértek gyulladási időket. Ezek régi és nagy bizonytalansággal rendelkező mérések, így eleve kritikusan kell kezelni őket. Azokban az esetekben, amikor a vizsgált gázelegy nem tartalmazott 1%-nál nagyobb arányban NO-ot a szimulációs eredmények elfogadhatóak voltak, viszont ennél nagyobb arányú NO jelenlétében (5% és 8%) a szimulációs eredmények nagyon eltértek a kísérletileg mérttől, így ezeket kihagytam a további vizsgálatból.

Egy Mathieu és munkatársai [13] által mért, nagy nyomású (~33 atm), relatíve nagy NO_2 tartalmú (0,16%) gyulladási idő adatsor szimulációs eredményei is nagyon eltértek a mért értékektől. Mivel az általuk mért további 14 adatsor szimulációs eredményei jók voltak, még hasonló körülményekre is, elképzelhető, hogy numerikus probléma állt a dolog mögött, vagy a nagy nyomás és nagy NO koncentráció együttes alkalmazása okozta a problémát. Mindenesetre ezt az adatsort is kihagytam a vizsgálatokból.

Slack és munkatársai [18] [Slack 1978] viszonylag régi gyulladásiidő-méréseinek szimulációs eredményei 1 atm esetén elfogadhatók voltak, 2 és 4 atm esetén azonban kevésbé voltak jók, így ezt a két adatsort is kihagytam.

Kosarev és munkatársai [15] két eltérő N_2O tartalmú eleggyel végeztek gyulladási idő-mérést. Munkájuk során a hidrogén és dinitrogén-oxid között lejátszódó közvetlen $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$ reakció sebességi paramétereit is meghatározták, amelyre addig nem volt kísérleti adat az irodalomban. Eredményeiket a szimulációk alapján korábban is fenntartással kezeltem, de Mulvihill és munkatársai [12] legfrissebb vizsgálata alapján kiderült, hogy Kosarev és munkatársai mérési hibákat követtek el, ezért az általuk meghatározott gyulladási idő és sebességi paraméter adatok felhasználását is mellőztem.

Két égőfejen stabilizált láng-mérési adatsor [7,30] szimulációja az összes vizsgált mechanizmussal sikertelen volt számos különböző próbálkozás után is. Ennek oka valószínűleg nehezen szimulálható kísérleti körülmények alkalmazása volt. Az adatsorokat értelemszerűen kihagytam.

Volponi és munkatársai [36] égőfejen stabilizált láng-méréseket végeztek, NO_2-vel perturbált rendszerben tudásom szerint egyedüliként. Mérték az OH gyök koncentrációját is LIF technikával és a fentebb említett problémával ellentétben ők mérési eredmény alapján

végezték a kalibrációt. Ezzel együtt a mérések szimulációja rossz eredményeket adott, ezért elképzelhető, hogy még így is probléma volt a kalibrációval.

Balakhnine és munkatársai [43] égőfejen stabilizált láng-mérései esetén ugyanez volt a helyzet. A H- és OH-gyökök mérésének szimulációi nagyon rossz eredményeket adtak, érdekes módon az O-atom esetén az eredmények jók voltak. Feltételezhetően itt is kalibrációs problémák voltak.

2.2.3. A ReSpecTh adatbázis és az RKD2.0 fájlformátum

A kísérleti módszerek és leírásuk jelentős fejlődésen ment át az utóbbi évtizedekben, mint ezt a 2.2.2. fejezetben is írtam, és mutattam jó pár példát, hogy milyen problémák adódhatnak a régebbi, pontatlanabb publikációk esetében. A növekvő számú kísérleti adat, és ezek tudományosan pontos közlésének egyre növekvő elvárásai rámutatnak egy átfogó adatbázis igényére, amely mind az adatközlést, tárolást, kezelést és feldolgozást megkönnyíti és standardizálja, valamint az ehhez szükséges eszközöket jól elérhetővé teszi.

Ilyen céllal hoztak létre különböző égéskémiai reakciókinetikai mérési adatbázisokat, például Frenklach és munkatársai a PrIMe adatbázist [83], Mani Sarathy és munkatársai a CloudFlame adatbázist [84], illetve Niemeyer és munkatársai a ChemKED adatbázist [85]. Hasonló céllal hozta létre az MTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport is az ELTE Kémiai Intézet Molekulaszerkezet és Dinamika illetve Reakciókinetikai Laboratóriummal együttműködésben a ReSpecTh [86,87] adatbázist. A ReSpecTh tartalmaz reakciókinetikai (Re), spektroszkópiai (Spec) és termokémiai (Th) adatokat. A reakciókinetikai rész tartalmaz RKD2.0 formátumú adatfájlokat (ReSpecTh Kinetics Data Format Specification 2.0), melyek égési rendszerek indirekt mérési eredményeit, és gázfázisú reakciósebességi együtthatók direkt meghatározásának eredményeit tárolja. Ez a formátum közvetlenül a PrIMe kísérleti adatfájl formátumon alapszik, annak kiterjesztése. A PrIMe fájlformátummal ellentétben azonban az RKD egyértelműen meghatározza, hogy adott kísérlettípusok leírásához milyen információk megadása szükséges. Az RKD2.0 az 1.0 verzióhoz képest kiegészült számos kulcsszóval, például a hivatkozás lehetősége kibővült, vagy például mérések bizonytalanságát is meg lehet adni. A reakciókinetikai adatbázis tartalmaz továbbá égési reakciómechanizmusokat, és olyan számítógépes programokat, amelyek mechanizmusok analízisét, optimalizációját, illetve redukálását szolgálják.

Az RKD fájlokban az adatok tárolása az XML (Extensible Markup Language, Kiterjeszthető Jelölő Nyelv) formátum használatával történik. Ez a formátum általános célú leíró nyelv,

speciális célú leíró nyelvek létrehozására. Az elsődleges célja strukturált szöveg és információ megosztása az interneten keresztül. A formátum nagy előnye, hogy jól definiált szintaxisa miatt számítógépes programok által jól kezelhető, és átlátható, hierarchikus strukturáltsága, valamint Unicode támogatása miatt ember által is jól olvasható és szerkeszthető. A 2.2.1. fejezetben ismertetett felhasznált adatok feldolgozása első sorban azt jelenti, hogy a közölt mérési adatokat, a kísérlet egyértelmű leírásához szükséges körülményeket, valamint az adatsor megfelelő hivatkozását ilyen RKD fájlokba gyűjtöttem.

Egy ilyen fájl három fő részből épül fel. Először szerepelnek az adatsor, és az XML fájl pontos azonosításához szükséges információk, azaz a hivatkozások. Ezután a kísérlet során állandó paramétereket összegyűjtő rész következik, azaz a kísérleti körülmények. Végül a kísérlet során változó paraméterek jönnek, azaz a mérési adatpontok felsorolása. Az XML fájl szintaxisát tekintve elemekből épül fel, melyek az `<elemnév>` címkétől a `</elemnév>` címkéig tartanak, a címke közötti szöveg pedig az elem tartalma. Megadhatunk üres elemet is a `<üreselem/>` önlezáró címkével. Ezen kívül a címkéknek lehetnek különböző attribútumai, amelyekkel az elem tulajdonságait lehet megadni egy név–érték párral, például `<elem tulajdonság="érték"/>`. A fájlban meg kell adni egy legelső elemet, a gyökérelemet (root elemnt). Az RKD fájlban ez egy indirekt adatsor esetén `<experiments>`, direkt adatsor esetén `<kdetermination>`. Ezt követik hierarchikus szerkezetben a különböző adatelemek (data elements), melyek minden szükséges információt tartalmaznak a mérésről.

2.3. Összetett reakciómechanizmusok

Az összetett reakciómechanizmusok készítése és fejlesztése manapság a reakciókinetikai vizsgálatok egyik fontos feladatává vált. Az egyre növekvő fontosságuk abban is látszik, hogy reakciókinetikai mérési eredményt már nem szokás szimulációs eredménnyel való összehasonlítás nélkül publikálni. A mechanizmusfejlesztés célja egy konkrét reakció vagy folyamat leírása helyett egyre inkább a nagyobb, összetettebb égési rendszerek minél pontosabb elméleti leírása. Ezért egy összetett reakciómechanizmus annál hatékonyabb, minél több kísérleti adat és körülmény felhasználásával fejlesztik és validálják őket.

Számos reakciómechanizmust készítettek hidrogén, szintézisgáz illetve szénhidrogén tüzelőanyagok égésének leírására, de akadnak olyanok is, amelyek azzal foglalkoznak, hogy egyéb vegyületek jelenléte hogyan befolyásolja az égést. Ilyen reakciómechanizmusok írják le az általam vizsgált H_2/O_2 égési rendszer és a nitrogén-oxidok kölcsönhatását. Az általam összegyűjtött és megvizsgált mechanizmusokat a 2.3.2. fejezetben ismertetem.

2.3.1. A CHEMKIN mechanizmusformátum

A magas hőmérsékletű gázfázisú összetett reakciómechanizmusok egyre szélesebb körű használatának megfelelően mára jól definiált, és általánosan elfogadott fájlformátumot dolgoztak ki, amely lehetővé teszi a számítógépes feldolgozást. Ez a CHEMKIN mechanizmusformátum [88], amelyet a Sandia National Laboratories nevű USA kutatóintézet alkotott meg az 1980-as években, és amely az égési rendszerek modellezését végző programok által mind ismert.

Egy mechanizmusfájl négy blokkból áll, ezek az ELEMENTS, SPECIES, THERMO, REACTIONS. Az ELEMENTS blokkban vannak megadva, hogy mely elemeket használja a mechanizmus, például H, O, C, N, Ar. A SPECIES blokk a mechanizmusban használt anyagfajták jelölésének listáját tartalmazza, például: N2, H2O, NH, OH*, N2O, HONO, IC4H5, ACETOL. A THERMO blokkban az így felsorolt anyagfajták elemösszetételét és termodinamikai tulajdonságait adjuk meg a hőmérséklet függvényében az úgynevezett NASA polinomok segítségével, melyeket a 2.2.a., b., és c., egyenletekkel adok meg.

$$\frac{c_p^0}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \tag{2.2.a.}$$

$$\frac{H^0}{R} = a_1 T + \frac{a_2 T^2}{2} + \frac{a_3 T^3}{3} + \frac{a_4 T^4}{4} + \frac{a_5 T^5}{5} + a_6 \tag{2.2.b.}$$

$$\frac{S^0}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3 T^2}{2} + \frac{a_4 T^3}{3} + \frac{a_5 T^4}{4} + a_7 \tag{2.2.c.}$$

Tehát az állandó nyomáson vett hőkapacitás (c_p^0) hőmérsékletfüggését öt paraméterrel, egy negyedfokú polinommal írják le. A termodinamika alapvető összefüggése alapján (2.3. egyenlet) megkaphatjuk a moláris képződési entalpia és a moláris entrópia hőmérsékletfüggését is.

$$c_p^0 = T\left(\frac{\partial S^0}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H^0}{\partial T}\right)_p \tag{2.3.}$$

Ebből látszik, hogy c_p^0/R függvény hőmérséklet szerinti integrálásával megkaphatjuk H^0/R-et, a c_p^0/RT függvény hőmérséklet szerinti integrálásával pedig az S^0/R-t. A két integrálás során kapunk még két integrálási állandót (a_6 és a_7). Mivel alacsony és magas hőmérsékleteken a termodinamikai függvények viselkedése jelentősen eltérő lehet, ezt a hét paramétert egy adott

anyagfajtára két hőmérséklettartományban külön-külön megadják. A két hőmérséklettartományban a termodinamikai függvények illesztését úgy kell végezni, hogy a függvény az intervallumok határán folytonos legyen.

A REACTIONS blokk tartalmazza a reakciókinetikai információkat, azaz az anyagfajták közötti összes elemi reakciót vagy reakciólépést, és ezek sebességi együtthatóinak hőmérsékletfüggését leíró A, n, E Arrhenius-paramétereket, amelyek a gázfázisú reakciók hőmérsékletfüggését általában leíró három paraméteres kibővített Arhenius-egyenletből (2.4. egyenlet) származnak.

$$k(T) = A \cdot (T/T_0)^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2.4.}$$

Itt T_0 a referenciahőmérséklet, a hatványalap dimenziómentessége érdekében általában 1 K. Az elemi reakciók kinetikájáról és sebességi együtthatókról a 3.1.1. fejezetben írok részletesebben. A mechanizmusok összetettségének megfelelően lehetőség van további kiegészítő paramétereket megadni. Előfordul például, hogy egy elemi reakció azonos reaktánsokkal és termékekkel két úton is lejátszódhat, ilyenkor a DUPLICATE kulcsszó segítségével lehetőség van a két reakcióúthoz tartozó sebességi együttható hőmérsékletfüggését külön-külön Arrhenius-paraméterekkel megadni. Lehetőség van reakciók sebességi együtthatóinak nyomásfüggését is megadni, például Lindemann vagy Troe paraméterek megadásával, és harmadiktest-ütközési paramétereket is meg lehet adni. Ha lángok szimulációját akarjuk végezni, akkor az eddig elmondottak mellett még egy TRANS transzport adatokat tartalmazó fájlra is szükség van. Itt az egyes anyagfajták diffúziós, hőátadási és viszkozitási állandói vannak megadva.

2.3.2. A vizsgált reakciómechanizmusok

Összegyűjtöttem azokat a leggyakrabban használt reakciómechanizmusokat az elmúlt két évtizedből, amelyek valamilyen nitrogén tartalmú rendszer vizsgálatára készültek, így alkalmasak $H_2/O_2/NO_x$ égési rendszerek leírására. A mechanizmusok jelentős része szénhidrogének kémiáját is tartalmazza, én viszont csak szénmentes rendszereket vizsgáltam, ezért ezeket az anyagfajtákat és reakciókat eltávolítottam mindegyik mechanizmusból. Az ezeket összefoglaló 2.4. táblázatban feltüntetem az eredeti és a csak H/N/O tartalmú anyagfajtákra és reakciókra vonatkozó számokat is. Ebben a táblázatban megjelenési évük alapján soroltam fel a mechanizmusokat.

2.4. táblázat: A vizsgált reakciómechanizmusok és a tartalmazott anyagfajták és reakciók számának összefoglalása

Mechanizmus		Anyagfajták száma		Reakciók száma	
		Összesen	Csak H/N/O	Összesen	Csak H/N/O
Glarborg-2018	[89]	149	33	1374	211
POLIMI-2018	[90]	151	31	1603	158
Okafor-2018	[91]	59	25	356	101
SanDiego-2018	[92]	21	21	64	64
Curran-2017	[93]	44	37	251	229
POLIMI-2017	[94]	152	29	1621	159
Nakamura-2017	[95]	38	34	232	229
GDFKin-2016	[96]	123	22	934	124
Abian-2015	[97]	34	32	207	202
POLIMI-2014	[98]	115	29	2141	155
Klippenstein-2011	[64]	34	32	207	202
Mevel-2009	[14]	32	32	203	203
Rasmussen-2009	[99]	62	19	416	68
Konnov-2009	[100]	129	31	1231	241
Tian-2009	[101]	84	31	703	191
SanDiego-2004	[102]	63	20	300	58
GRI3.0-1999	[103]	53	19	325	70

A Glarborg-2018 mechanizmust az égési folyamatokban keletkező NO_x légszennyezők leírására hozták létre. A mechanizmusban tárgyalják a termális, a prompt és a tüzelőanyag NO-képződést, illetve az NO képződést az NNH és N_2O reakcióutakon keresztül. A mechanizmus tartalmazza ezen kívül a NO eltávolító folyamatok leírását is, ilyen például az újraégetés vagy a szelektív katalitikus redukció. A mechanizmus validálását a kísérleti körülmények széles tartományára elvégezték.

A POLIMI-2018 mechanizmus egy együttműködési munka több kutatócsoport között. Munkájuk során a NO és NO_2 érzékenyítő hatását vizsgálták metán alacsony hőmérsékletű (650–1200 K) oxidációjára jólkevert reaktorban, és a mechanizmust ennek leírására hozták létre. A széntartalmú anyagfajták leírása mellett ez a mechanizmus így $H_2/O_2/NO_x$ égési rendszerek vizsgálatára is alkalmas.

Az Okafor-2018 mechanizmust előkevert CH_4/NH_3/levegő lángokban mért lángsebességek szimulációjára hozták létre. A mechanizmust a GRI3.0-1999 és a Tian-2009 mechanizmusokat

alapul véve készítették és a kiindulási gázelegy összetételének függvényében széles tartományban tesztelték.

A SanDiego-2018 mechanizmust hidrogén-cianid oxidációjának és az ehhez kapcsolódó folyamatok leírására hozták létre. Ez a mechanizmus nem tartalmazza az égési mechanizmusok alapját képező hidrogénégési mechanizmust, ezért itt a SanDiego-2016 mechanizmusban közölt H/O részmechanizmust használtam. A mechanizmust több kísérlettípusra és körülményre is tesztelték.

A Zhang-2017 mechanizmust oxidációs és pirolitikus folyamatok leírására hozták létre hidrogén/NO_x és szintézisgáz/NO_x égési rendszerekben. A Glarborg-2018 mechanizmushoz hasonlóan itt is az égési folyamatok átfogó leírását adják, amelynél számos reakcióutat figyelembe vesznek, például a Zeldovics-mechanizmust, az N/O részmechanizmust (NO_2, N_2O és NO_3), a H/N/O részmechanizmust (HNO, HON, HNO_2, HONO és $HONO_2$) és az NH_3 mechanizmust (NNH és NH_2OH). A reakciómechanizmusukat ők is a kísérleti körülmények széles tartományán tesztelték.

A POLIMI-2017 egy hivatalosan nem publikált mechanizmus, a POLIMI-2014 mechanizmust fejlesztették tovább aktuális reakciókinetikai eredmények figyelembevételével.

A Nakamura-2017 mechanizmust ammónia/levegő gyenge lángok szimulációjára hozták létre mikrocsőreaktorban, az ammónia, mint alternatív tüzelőanyag vizsgálatára. Egy korábbi mechanizmust fejlesztettek tovább különböző reakcióutak hozzáadásával irodalmi adatok alapján, és ammónia/levegő gyenge lángok mérési eredményei alapján validálták.

A GDFKin-2016 mechanizmus egy korábbi mechanizmus továbbfejlesztett, 3.0 változata. Ezt a mechanizmust földgáz oxidációja során nitrogéntartalmú anyagfajták keletkezésének leírására hozták létre, és csak kis nyomású kísérleti körülményekre validálták.

Az Abian-2015 mechanizmusban a Klippenstein-2011 mechanizmust egészítették ki a Zeldovics-mechanizmus k_1 sebességi együtthatójának meghatározásával csőreaktor mérés alapján. Ezt leszámítva a két mechanizmus mindenben megegyezik.

A POLIMI-2014 mechanizmust égési rendszerekben a szintézisgáz és nitrogéntartalmú anyagfajták kölcsönhatásának leírására hozták létre. A validálást irodalmi adatok alapján végezték a kísérleti körülmények széles tartományán.

A Klippenstein-2011 mechanizmus készítésekor az NNH reakcióút szerepét vizsgálták a NO képződésre égési folyamatokban. Ehhez egy korábbi mechanizmusukat egészítették ki eleméleti számolások alapján. Eredményeiket láng és jólkevert reaktor mérések alapján validálták.

A Mevel-2009 mechanizmussal a szerzők H_2/N_2O rendszerekre lökéshullám-csőben mért gyulladásiidő-méréseik eredményét modellezték.

A Rassmussen-2009 mechanizmust a NO és NO_2 érzékenyítő hatásának vizsgálatára hozták létre metán nagy nyomású oxidációjakor. Ez a mechanizmus nem tartalmaz N_2O-t, így az ilyen kísérleti adatokra nem tudtam tesztelni.

A Konnov-2009 mechanizmus is korábbi mechanizmusok továbbfejlesztésével készült újabb reakcióutak hozzáadásával, és különböző lángsebesség-mérési eredmények alapján validálták.

A Tian-2009 mechanizmust előkevert $NH_3/CH_4/O_2/Ar$ lángok kisnyomású modellezésére fejlesztették.

A SanDiego-2004 mechanizmus egy korábbi NO_x keletkezését diffúziós lángokban leíró reakciómechanizmus továbbfejlesztése új reakcióutak hozzáadásával. A SanDiego-2004 mechanizmus nem tartalmazott hidrogénégési részt, itt a SanDiego-2014 mechanizmusban közölt részmechanizmust használtam.

A GRI3.0-1999 az egyik legelső széles körben is elterjedt reakciómechanizmus égési folyamatok leírására, amelyet a mai napig gyakran használnak. A mechanizmust a földgáz égésének és lángterjedésnek (beleértve a NO képződést és redukciót) leírására hozták létre optimalizációs eljárással.

A felsorolt reakciómechanizmusok vizsgálatán túl célom volt a mechanizmusfejlesztés is. Ehhez felhasználtam az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratóriumában korábban készített szintézisgáz mechanizmus [104] hidrogénégési részét. Ez a mechanizmus nagy adathalmazra való optimalizálással készült az ebben a dolgozatban is ismertetett (ld. 3.3. fejezet) módszerrel, így jelenleg ezt a mechanizmust tekinthetjük a legpontosabbnak a H/O reakciók leírásában. A munkám úgy is felfogható, mint ennek a mechanizmusnak a kibővítése H/N/O részmechanizmussal.

3. Alkalmazott módszerek

3.1. Reakciómechanizmusok összehasonlítása

Egy összetett reakciómechanizmus annál jobb, minél pontosabban le tudja írni a kísérleti körülményeket, azaz a mechanizmus alapján számított szimulációs eredmény minél jobban megközelíti a kísérletileg mért értéket. Egy jó reakciómechanizmus egy adott kémiai rendszer jó elméleti leírását jelenti, amely tudományos és mérnöki szempontból is fontos. Lehetővé teszi például a pontosabb tervezést és hatékonyabb, gazdaságosabb kivitelezést adott feladatokra. Ez ipari, energetikai és környezetvédelmi szempontból is nagyon fontos.

Egy adott kémiai rendszer modellezésére számos módszer és megközelítés lehetséges, (ld. 2.3.2. fejezet), éppen ezért a mechanizmusok teljesítménye is nagyon eltérő lehet. Fontos feladat tehát égési rendszerek vizsgálatánál valamilyen teljesítmény-jellemző alapján a reakciómechanizmusok összehasonlítása. Egy ilyen összehasonlítás segítségével kiválaszthatjuk az adott rendszerre a legjobb mechanizmust, amelynek további fejlesztésével, optimalizálásával érdemes foglalkozni. Ebben a fejezetben az összehasonlításhoz szükséges elméleti alapokat foglalom össze.

3.1.1. Reakciókinetikai alapok

A reakciókinetika elsődleges tárgyköre kémiai reakciók sebességének meghatározása, és a folyamat lejátszódásának, azaz a mechanizmusának vizsgálata. Az ilyen vizsgálatok elsősorban a reakcióban részt vevő anyagfajták koncentrációjának időbeli követésével lehetséges. A bonyolult rendszerek elméleti leírására az alapdefiníciók és összefüggések ismertetése után térhetünk rá.

A legegyszerűbb esetben elemi reakciókat vizsgálunk. Eleminek nevezhetjük azokat a reakciókat, melyek fizikailag is úgy játszódnak le, ahogyan azt a reakcióegyenlet leírja. Tehát az A + B = C elemi reakció esetén egy A és egy B részecske ütközik, és C részecske keletkezik. Egy összetett kémiai reakciót ilyen elemi reakciólépések összessége alkot. A kémiai reakciók leírása a 3.1. bruttó kémiai reakcióegyenlettel történhet, amelynek általános alakja:

$$0 = \sum_j \nu_j A_j \tag{3.1.}$$

Itt ν_j az A_j anyagfajta sztöchiometriai együtthatója (reaktánsra negatív, termékre pozitív). Az ilyen kémiai reakcióegyenlettel jellemzett elemi reakciók komponenseire minden esetben fennáll a 3.2. összefüggés.

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

Ahol r a reakciósebesség, $[A_i]$ az i-edik anyagfajta moláris koncentrációja, $d[A_i]/dt$ a koncentrációváltozási sebesség, k a sebességi együttható, α_j a j-edik anyagfajtára vonatkozó részrend, és $\alpha = \sum_j \alpha_j$ a bruttó reakciórend. Megjegyzendő továbbá, hogy egy komponens sztöchiometriai együtthatója nem feltétlenül egyezik meg a részrendjével, ($\nu_j \neq \alpha_j$).

Összetett folyamatok leírása során figyelembe kell venni, hogy egy adott komponenst egyszerre több elemi reakció, vagy elemi reakciók összevonásából származó lépés is termelhet és fogyaszthat. A reakciólépések összességét nevezzük összetett reakciómechanizmusnak. Egy-egy reakciólépés sztöchiometriáját általánosan a 3.3. egyenlet szerint írhatjuk fel.

$$\sum_j \nu_{ij}^B A_j = \sum_j \nu_{ij}^J A_j \tag{3.3.}$$

Itt ν_{ij}^B a bal-, ν_{ij}^J pedig a jobboldali sztöchiometriai együttható (mindkettő pozitív szám). Az eddig használt, 3.1. egyenletnél bevezetett sztöchiometriai együttható: $\nu_{ij} = \nu_{ij}^J - \nu_{ij}^B$. ($i$ a reakció szerinti, j az adott komponens szerinti indexelés).

Elemi reakciók esetén mindig alkalmazható a tömeghatás törvénye (Guldberg és Waage, 1865), amely alapján bármely összetett reakciómechanizmus esetén felírhatunk egy kinetikai differenciálegyenlet-rendszert. Ennek sorait az 3.4. egyenlet szerint adjuk meg a reakciólépések sebességi együtthatójának ismeretében.

$$\frac{d[A_j]}{dt} = \sum_i \left(\nu_{ij} k_i \prod_m [A_m]^{\nu_{im}^B} \right) \tag{3.4.}$$

A jelölések megegyeznek az eddigiekkel, az m index az i-edik reakciólépés reaktánsain fut végig. Ezt a differenciálegyenlet-rendszert numerikusan megoldva megkapjuk az egyes anyagfajták időbeni koncentrációváltozását.

Az 2.3.2. fejezetben ismertetett reakciómechanizmusok numerikus vizsgálatát is a fenti elvek alapján végeztem. A CHEMKIN-formátumú mechanizmusfájlok a 2.3.1. fejezetben

elmondottak alapján tartalmazzák az összes reakciólépést, és minden olyan paramétert, amely az adott kísérleti körülmények szimulációjához szükséges. A 3.3.4. fejezetben ismertetett programok segítségével felírható és megoldható a reakciókinetikai differenciálegyenlet-rendszer. A kapott szimulációs eredményeket pedig össze lehet hasonlítani a kísérleti eredményekkel, ami információt ad az adott mechanizmus jóságáról a vizsgált kísérleti körülmények között.

3.1.2. Mérési adatok szórása

A mechanizmusok teljesítményének jellemzéséhez ismernünk kell a mérési adatsorok szórását. Ezt néha a kísérleti adatokkal együtt megadják, de sokszor hiányos vagy hiányzik ez az információ. Ezért úgy járunk el, hogy a mérési adatpontok trendjére illesztünk egy polinom vagy spline típusú függvényt és feltételezzük, hogy a szimulációkkal ennél pontosabban nem tudjuk reprodukálni a mérési adatsorokat. A polinom előnye, hogy számítása és kezelése egyszerű és gyors, de nem ad mindig tökéletes illesztést. Főként magasabb fokszám esetén a polinom oszcillációt mutathat. Ez kiküszöbölhető spline függvény alkalmazásával, ami pontosabb illesztést is lehetővé tesz. Az olyan függvényt nevezzük spline-nak, amely szakaszonként polinomokból áll, és az illesztési pontokban folytonosan differenciálható. Az egymáshoz illesztett polinomok száma és fokszáma is változhat. Ilyen típusú függvény például az Akima spline [105], amely köbös polinomokból áll.

A kísérleti adatsorok szórásának meghatározása a mérési adatpontok trendvonaltól való eltérése alapján történik. Ehhez ki lehet számítani az illesztett négyzetes középeltérést (fitted root mean square deviation – $RMSD_{\mathrm{fit}}$), melyet a 3.5. egyenlet definiál.

$$RMSD_{\mathrm{fit}} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(y_{\mathrm{fit}}(x_i;\mathbf{p}) - y_i)^2} \tag{3.5.}$$

Itt N az adatpontok száma az adatsorban, $y_{\mathrm{fit}}(x_i;\mathbf{p})$ az illesztett $y_{\mathrm{fit}}(x)$ függvény értéke az i-edik adatpontnál, y_i az i-edik adatpont kísérletileg mért értéke, $\mathbf{p} \in \mathbb{R}^p$ az illesztett polinom vagy spline függvény paramétereinek vektora, p a paraméterek száma. Polinom esetén $p = n + 1$, spline esetén $p = 2n - 2$, n a polinom fokszáma vagy a spline illesztési pontjainak száma.

Bizonyos esetben az adatsorok hibája lognormális eloszlást követ. Ebben az esetben az $RMSD_{\mathrm{fit}}$ a 3.6. egyenlettel számítható ki.

$$RMSD_{\text{fit}} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(\ln y_{\text{fit}}(x_i;\mathbf{p}) - \ln y_i)^2} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\ln\frac{y_{\text{fit}}(x_i;\mathbf{p})}{y_i}\right)^2} \tag{3.6.}$$

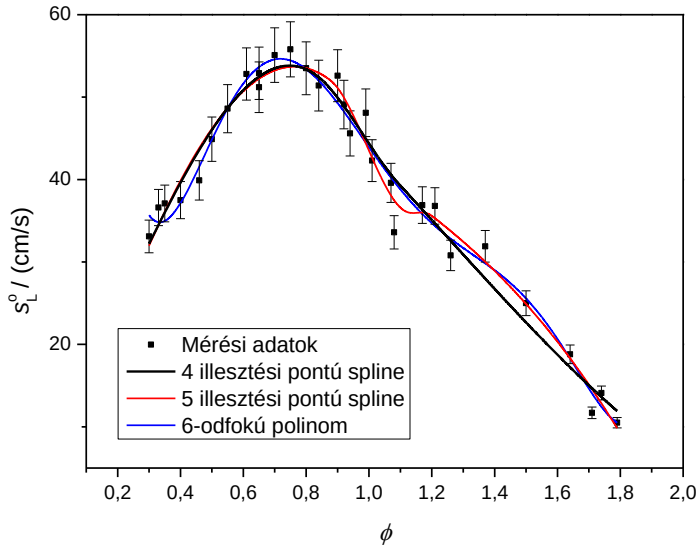
Az adatsor korrigált empirikus szórása (unbiased estimated standard deviation – σ_{fit}) az illesztés alapján kifejezhető a 3.7. összefüggéssel.

$$\sigma_{\text{fit}} = \sqrt{\frac{1}{\nu}\sum_{i=1}^{N}(y_{\text{fit}}(x_i;\mathbf{p}) - y_i)^2} \tag{3.7.}$$

Itt ν a szabadsági fokok száma, melyet a $\nu = N - p$ összefüggéssel definiáljuk. Ezek alapján belátható, hogy a korrigált empirikus szórás felírható a 3.8. összefüggés szerint.

$$\sigma_{\text{fit}} = RMSD_{\text{fit}} \cdot \sqrt{\frac{N}{\nu}} \tag{3.8.}$$

Ez azt jelenti, hogy minél több paraméterrel leírható függvényt használunk az illesztésre (nagyobb fokúszámú polinomot vagy több illesztési pontú spline-t), annál kevesebb lesz a szabadsági fokok száma, ezáltal a $\sqrt{N/\nu}$ érték nagyobb lesz. Ez bizonyos esetekben azt eredményezi, hogy n növelése ugyan javítja az adatsor leírását, de a korrigált empirikus szórás mégis nagyobb lesz. Ezen felül a mérési adatsorok illesztésére nem feltétlenül azt a függvényt kell választani, amely esetén a számított szórás a legkisebb, hanem azt, amely emellett kémiailag is értelmes leírást ad. Ezt szemlélteti egy példa adatsor alapján a 3.1. ábra és 3.1. táblázat.



3.1. ábra: Spline és polinom illesztés összehasonlítása jellemző mérési adatsorra.

3.1. táblázat: Spline- és polinom-illesztés összehasonlítása a szórások alapján

	n	$RMSD_{\text{fit}}$	σ_{fit}
spline	4	2,22038	2,48246
spline	5	1,94284	2,26874
polinom	6	1,98385	2,26572

A szórások mértékegysége a mért adatokkal egyezően cm/s

A szórásértékek alapján egyértelműen látszik, hogy az 5 illesztési pontú spline és a 6-odfokú polinom is jobban illeszkedik a zajos adatsorra, mint a 4 illesztési pontú spline. A kísérleti hiba megállapításához azonban mégis a 4 illesztési pontú spline függvény tűnik alkalmasabbnak, mivel az ábrán a polinom esetén látható hullámzó jelleg és az 5 illesztési pontú splineban lévő ugrás ($\varphi = 1$ körül) nem felel meg a kémiai elvárásoknak. Ezzel szemben viszont a 4 illesztési pontú spline ugyan nagyobb szórással, de simítottan írja le az adatsorokat, amely kémiai szempontból elvárhatóbb. Az is megfigyelhető, hogy ugyan az $RMSD_{\mathrm{fit}}$ érték kisebb az 5 illesztési pontú spline esetén, mint a 6-odfokú polinomnál, a σ_{fit} érték mégis a polinomnál kisebb, mivel ennek leírásához kevesebb paraméter szükséges, így kevésbé csökkenti a szabadsági fokok számát. Ennél az adatsornál rendelkezésünkre áll a kísérleti hiba ismerete is. Ez $\pm 6\%$, melyet az ábrán az adatpontokhoz tartozó hibasávok jelölnek. A kísérleti hiba 0,63–3,35 cm/s között változott, ez is jelzi, hogy az illesztésen alapuló becslés jó módszer az adatsor szórásának számítására.

Mivel előfordul, hogy ezzel a módszerrel a fizikailag reális kísérleti szórásnál kisebb értéket számítunk, ezért minden kísérlettípus esetén alkalmaztam egy minimum értéket, amelynél kisebb szórás nem tartozhat egy adatsorhoz. Ez gyulladási idő és direkt mérési eredmény esetén relatív érték, lognormális eloszlás mellett 0,1, direkt elméleti számítás esetén Goldsmith [106] és Prager [107] ajánlása alapján 0,38. Koncentrációprofilok esetén a mért anyagfajta maximum koncentrációjának adott százaléka abszolút koncentráció értékben. Jellemzően O_2-re 3%, H_2-re és NO_x-ra 5%, H_2O-re 10%. Lángsebesség-mérésnél pedig szintén abszolút hiba, 1 cm/s a minimálisnak választott érték.

3.1.3. A célfüggvény számítása

A reakciómechanizmusok kvantitatív összehasonlításához szükségünk van egy olyan módszerre, amely alapján el tudjunk dönteni, hogy mely mechanizmus teljesítménye jobb a vizsgált körülmények között számszerű értékekre támaszkodva. Erre szolgál a hibafüggvény, vagy más néven a célfüggvény.

Ha egy mérési adatsorhoz rendelkezésünkre áll a korrigált empirikus szórás (σ_{fit}, a továbbiakban csak σ) és az egyes mechanizmusok alapján számított szimulációs értékek $\left(y_{ij}^{\mathrm{mod}}\right)$, akkor lehetőségünk van kiszámítani az adott mechanizmusra a célfüggvényt $\left(E(\mathbf{p})\right)$, amely alapján a mechanizmusok összehasonlíthatók. Ennek definícióját a 3.9. összefüggés írja le.

$$E(\mathbf{p}) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{N_i}\sum_{j=1}^{N_i}\left(\frac{Y_{ij}^{\mathrm{mod}}(\mathbf{p}) - Y_{ij}^{\mathrm{exp}}}{\sigma\left(Y_{ij}^{\mathrm{exp}}\right)}\right)^2 \tag{3.9.}$$

ahol $Y_{ij}^{\mathrm{mod/exp}} = \begin{cases} y_{ij}^{\mathrm{mod/exp}} & \text{ha } \sigma\left(y_{ij}^{\mathrm{exp}}\right) \approx \text{konstans az összes } j-\text{re} \\ \ln y_{ij}^{\mathrm{mod/exp}} & \text{ha } \sigma\left(\ln y_{ij}^{\mathrm{exp}}\right) \approx \text{konstans az összes } j-\text{re} \end{cases}$

A képletben $\mathbf{p}$ az adott mechanizmusban használt paraméterek vektora, N az összes adatsor száma, N_i az i-edik adatsorban lévő adatpontok száma. Azaz a számított és a kísérletileg mért értékek különbségét osztani kell az adatok szórásával, és venni kell négyzetük átlagát az adott adatsorra, majd azt átlagolni az összes adatsorra. Lökéshullám-csőben végzett gyulladási idő-mérések és sebességi együtthatók direkt meghatározása esetén relatív hibát tételezünk fel ($\ln y_{ij}^{\mathrm{mod/exp}}$ eltérését vizsgáljuk), míg koncentráció–profil- és lángsebesség-mérések esetén abszolút a feltételezett hiba ($y_{ij}^{\mathrm{mod/exp}}$ eltérését nézzük).

A célfüggvény-érték tehát nem más, mint a mért és számított eredmények szóráshoz viszonyított eltérésének négyzetes átlaga. Ez a mechanizmusok teljesítményét jellemzi. Ha $E = 1$, akkor a szimulációs eredmények átlagos eltérése megegyezik a mérési adatok szórásával, ez az elvileg elérhető legjobb leírás. Ha $E < 9$, akkor a számított eredmények az adatsor 3σ határain belül vannak ($9 = 3^2$). A mechanizmusok optimalizációja során a célfüggvény-érték minimalizálása mellett ez a cél. Ennek előkészítéséhez azonban további vizsgálatokra van szükségünk, amit a következő fejezetekben ismertetek.

3.2. Az optimalizáció előkészítése

Egy reakciómechanizmus optimalizációján azt több lépésből álló módszert értjük, melynek eredményeként az adott kísérleti adatokra minden korábbinál pontosabb mechanizmust kapunk. Azaz a cél a 3.1.3. fejezetben ismertetett, mechanizmusok teljesítményét jellemző 3.9. célfüggvény minimalizálása. Ehhez célszerű kiindulásnak az irodalomban fellelhető mechanizmusok közül azt választani, amely a vizsgált kémiai rendszert alapból is a legjobban írja le a körülmények széles tartományán, és paraméterezése egyszerű kezelést tesz lehetővé. Ezt szolgálja a reakciómechanizmusok összehasonlítása a 3.1. fejezet alapján.

Ezen kívül tudnunk kell, hogy a reakciómechanizmus mely paramétereinek kell az optimális értékét megkeresni, amely alkalmazásával a szimulációs értékek eltérése a kísérleti eredményektől minimális lesz. Ezeket a paramétereket nevezzük az optimalizáció célparamétereinek. A következőkben ezek meghatározásáról és tulajdonságairól lesz szó.

3.2.1. Érzékenységanalízis

A 2.4. táblázat alapján látható, hogy egy reakciómechanizmus több száz vagy több ezer elemi reakcióból is állhat, emiatt nagyon sok paraméterrel kell számolnunk a feldolgozásuk során. Feltétlenül szükséges tudnunk, hogy mely paraméterek tekinthetők ezek közül fontosnak. Adott körülmények között fontosnak tekintjük azokat a paramétereket, amelyek kismértékű megváltoztatása a reakciómechanizmus alapján számított eredményt nagymértékben megváltoztatja. A paraméterek fontosságának felmérésére alkalmasak a lokális és a globális érzékenységanalízis módszerek. Munkám során csak lokális érzékenységanalízist alkalmaztam ezért itt is csak ezt ismertetem.

A lokális érzékenységi együtthatót (s_{ij}) a 3.10. definícióval határozzuk meg.

$$s_{ij} = \frac{\partial Y_i}{\partial p_j} \tag{3.10.}$$

Tehát az i-edik szimulációs eredmény (Y_i) j-edik paraméter (p_j) szerinti parciális deriváltja. Ez alapján minél nagyobb az s_{ij} abszolút értéke, a j-edik paraméternek annál nagyobb hatása van az i-edik szimulációs eredményre. Az egyik lehetőség az érzékenyégi együttható numerikus meghatározására a végesdifferencia-közelítés alkalmazása a 3.11. egyenlet alapján.

$$s_{ij} \approx \frac{\Delta Y_i}{\Delta p_j} = \frac{Y_i - Y_i'}{p_j - p_j'} \tag{3.11.}$$

Ebben az esetben p_j és Y_i rendre az eredeti paraméter és szimulált eredmény, míg a vesszővel jelzettek a megváltoztatott értékek.

A számított érzékenységi együtthatók a paramétertől és szimulált eredménytől függően különböző fizikai dimenzióval rendelkezhetnek, ezáltal közvetlenül nem lehet őket összehasonlítani. Ezért érdemes az sn_{ij} normált érzékenységi együtthatók kiszámítása a 3.12. egyenlet alapján.

$$sn_{ij} = \frac{p_j}{Y_i}\frac{\partial Y_i}{\partial p_j} = \frac{\partial \ln Y_i}{\partial \ln p_j} \tag{3.12.}$$

A normált érzékenységi együtthatók számítására is a végesdifferencia-közelítést alkalmazzuk. Az egyszerűbb leírás kedvéért vezessük be az $f_{\mathrm{pert}} = (p_j' - p_j)/p_j$ perturbációs faktort, amely

megadja a paraméter változtatásának mértékét. Ez alapján sn_{ij} közelíthető a 3.13. összefüggés alapján.

$$sn_{ij} \approx \frac{p_j}{Y_i}\frac{\Delta Y_i}{\Delta p_j} = \frac{p_j}{Y_i}\frac{Y_i - Y_i'}{p_j - p_j'} = \underbrace{\frac{p_j}{p_j - p_j'}}_{-1/f_{\mathrm{pert}}}\frac{Y_i - Y_i'}{Y_i} = \frac{Y_i' - Y_i}{f_{\mathrm{pert}} Y_i} \tag{3.13.}$$

A perturbációs faktort úgy kell megválasztani, hogy kellően nagy hatása legyen a szimulációra, de ez a hatás a linearitási tartományon belül maradjon. Munkám során minden esetben $f_{\mathrm{pert}} = 0{,}05$-öt alkalmaztam. Ez egy reakciómechanizmus érzékenységanalízisénél a reakciósebességi együtthatók 5%-os növelésének felel meg adott körülmények között. Így információt kaphatunk arról, hogy mely reakciók sebességi paramétereire mely körülmények között a legérzékenyebb a rendszer.

Megjegyzendő továbbá, hogy az sn_{ij} dimenziómentes szám, amely azt mutatja meg, hogy az adott paraméter egységnyi relatív változtatása a szimulációs eredmény milyen arányú relatív változását okozza. Ugyanakkor nagy adathalmaz, azaz sok paraméter és sok szimulációs adatpont esetén ezek összehasonlítása is nehézkes. Ezért érdemes közös skálázást alkalmazni, ahol az adott adatpontra a normált érzékenységi együtthatókat elosztjuk a legnagyobb abszolút értékű érzékenységi együtthatóval. Nevezzük ezt skálázott normált érzékenységi együtthatónak, és jelölje $\widetilde{sn}_{ij}$ a 3.14. egyenlet alapján.

$$\widetilde{sn}_{ij} = \frac{sn_{ij}}{\max|sn_{ij}|} \tag{3.14.}$$

Ebből látszik, hogy $\widetilde{sn}_{ij} \in [-1{,}1]$, amely jelentősen megkönnyíti az érzékenységanalízis eredmények kiértékelését. Például ez alapján definiálhatjuk, hogy a j-edik reakciót akkor tartjuk fontosnak az i-edik körülményen, ha $0{,}1 \leq |\widetilde{sn}_{ij}|$ Ez azt jelenti, hogy az sn_{ij} normált érzékenységi együttható abszolút értéke nagyobb, mint az *i* körülményen a legnagyobb normált érzékenységi együttható abszolút értékének 10%-a. A továbbiakban a legtöbb érzékenységanalízisre vonatkozó eredményt így fogom megadni.

3.2.2. Elemi reakciók paramétereinek bizonytalansága

A lokális érzékenységanalízis módszerével megadhatók adott körülményeknél a legjelentősebb elemi reakciók, ezáltal összegyűjthetők azok a paraméterek, amelyek értékének megváltoztatása nagy hatású, így jól használhatók a mechanizmus optimalizálásához. Ehhez viszont ismernünk kell az egyes elemi reakciók sebességi paramétereihez tartozó

bizonytalanságot is, azaz azt a bizonytalansági tartományt, amelyen belül még a korábbi ismeretekkel nem ellentmondva változtathatók a reakció paraméterei.

A sebességi együtthatók mérése során a hibát általában lognormális eloszlásúnak tekintjük. Jellemzésére az f bizonytalansági együttható adható meg, amelyet a 3.15. összefüggés alapján értelmezünk.

$$f = \lg \frac{k_{\max}}{k^0} = \lg \frac{k^0}{k_{\min}} \tag{3.15.}$$

Itt k^0 az ajánlott átlag sebességi együttható, $k_{\max}$, és $k_{\min}$ a sebességi együttható fizikailag még lehetségesnek tekintett szélsőséges értékei, amelyet célszerű a sebességi együttható lognormális eloszlásának 3σ határainak venni, mivel ez az intervallum a teljes eloszlás 99,7%-a. Ezzel a megfeleltetéssel élve jutunk a 3.16. összefüggéshez.

$$\sigma(\lg k) = \frac{\sigma(\ln k)}{\ln 10} = \frac{1}{3} f \tag{3.16.}$$

A sebességi együttható hőmérsékletfüggésének leírására az égéskémiában a korábban elmondottak alapján a (3.17.) kibővített Arrhenius-egyenletet szokták alkalmazni.

$$k(T) = A \cdot (T/\mathrm{T}_0)^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3.17.}$$

Ez az egyenlet az alábbi jelölések bevezetésével átírható a 3.18. lineáris alakra: $\kappa(T) := \ln k(T)$, $\alpha := \ln A$, $\varepsilon := E/R$, $\mathbf{p} := (\alpha, n, \varepsilon)^{\mathrm{T}}$, $\mathbf{\Theta} := (1, \ln T, -T^{-1})^{\mathrm{T}}$.

$$\kappa(T) = \alpha + n \ln T - \varepsilon T^{-1} = \mathbf{p}^{\mathrm{T}} \mathbf{\Theta} = \mathbf{\Theta}^{\mathrm{T}} \mathbf{p} \tag{3.18.}$$

Az Arrhenius-paraméterek szórása alapján felírható a paraméterek kovarianciamátrixa $(\mathbf{\Sigma_p})$ a 3.19. definíció alapján.

$$\mathbf{\Sigma_p} = \begin{bmatrix} \sigma_\alpha^2 & r_{\alpha n}\sigma_\alpha\sigma_n & r_{\alpha\varepsilon}\sigma_\alpha\sigma_\varepsilon \\ r_{\alpha n}\sigma_\alpha\sigma_n & \sigma_n^2 & r_{n\varepsilon}\sigma_n\sigma_\varepsilon \\ r_{\alpha\varepsilon}\sigma_\alpha\sigma_\varepsilon & r_{n\varepsilon}\sigma_n\sigma_\varepsilon & \sigma_\varepsilon^2 \end{bmatrix} \tag{3.19.}$$

Itt σ_α, σ_n és σ_ε a transzformált Arrhenius-paraméterek szórása, $r_{\alpha n}$, $r_{\alpha\varepsilon}$, és $r_{n\varepsilon}$ pedig e paraméterek közti korrelációs együtthatók.

Nagy Tibor és munkatársai [108] megmutatták, hogy $\kappa(T)$ szórása és az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixa között a 3.20. összefüggés áll fenn.

$$\sigma_\kappa(T) = \sqrt{\mathbf{\Theta}^{\mathrm{T}}\mathbf{\Sigma_p}\mathbf{\Theta}} =$$
$$= \sqrt{\sigma_\alpha^2 + \sigma_n^2 \ln^2 T + \sigma_\varepsilon^2 T^{-2} + 2r_{\alpha n}\sigma_\alpha\sigma_n \ln T - 2r_{\alpha\varepsilon}\sigma_\alpha\sigma_\varepsilon T^{-1} - 2r_{n\varepsilon}\sigma_n\sigma_\varepsilon T^{-1}\ln T} \tag{3.20.}$$

Ha az adott elemi reakció sebességi együtthatóira nagy mennyiségű mérési adat, elméleti kémiai számolás, vagy analóg reakciók alapján végzett becslés áll rendelkezésünkre, akkor a sebességi együtthatók logaritmusát egy adott hőmérsékleten vehetjük normális eloszlásúnak. A sebességi együttható több hőmérsékleten megadott szórása alapján meghatározható az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixa, illetve az ez alapján számolható $f(T)$ függvény. Ha azonban egy elemi reakcióhoz kevés sebességi együttható hőmérséklet függését leíró adat áll rendelkezésre, akkor a sebességi együttható logaritmusára egyenletes eloszlást feltételezünk. Ilyenkor a bizonytalansági együttható hőmérsékletfüggetlen állandó, értéke $f = 3\sigma \lg k$. Ez egy fizikailag irreális feltételezés, mert ez esetben a sebességi együttható szórása is hőmérsékletfüggetlen, ez pedig csak akkor lehetséges, ha $\sigma_\kappa = \sigma_\alpha$, ami azt jelentené, hogy az n és ε pontosan ismert. Ebben az esetben a reakciósebességi együttható bizonytalanságának leírására használt $\mathbf{\Sigma_p}$ mátrix első sor első oszlopának értéke $\sqrt{f \cdot \ln 10/3}$, a többi eleme 0, amely nem rendelkezik statisztikai jelentéssel.

3.3. Az optimalizációs eljárás

Miután egy rendszerre kiválasztottuk a legjobbnak tartott (kiindulási) mechanizmust, és meghatároztuk az optimalizálandó paramétereit, amelyeknek már a bizonytalanságát is ismerjük, elvégezhetjük a mechanizmus optimalizálását. Ennek részleteit írom le a következőkben.

3.3.1. A becsült paraméterek kovarianciamátrixa

Az optimalizáció során a becsült paraméterek kovarianciamátrixának számítása két okból fontos. Egyrészt a paraméterbecslő eljárás kezdetekor meghatározható általa az a tartomány, melyben az optimális paraméterkészletet keressük. Másrészt az eljárás végeztével az optimális paraméterkészlet mellett számított kovarianciamátrix alkalmas a meghatározott paraméterek pontosságának, és az optimalizált modell felhasználásával kapott szimulációs eredményének bizonytalanságának jellemzésére. A következőkben Turányi Tamás és munkatársai [2] levezetését ismertetem.

Az optimalizációs eljárás során a célfüggvény minimalizálása a cél. Ehhez tekintsük a 3.9. célfüggvény definíció egyszerűbb 3.21. felírását, ahol az egyetlen k index végigfut az adathalmaz összes adatpontján. Ehhez be kell vezetni egy $\mu_k = 1/(N \cdot N_k)$ súlyfaktort, amely a két meghatározási mód egyenlőségét biztosítja, az adatsoronkénti, illetve a teljes átlagolás miatt. Az egyenletben N az összes adatsor, N_k a k-adik adatpont adatsorában lévő adatpontok száma, M pedig az összes adatpont száma.

$$E(\mathbf{p}) = \sum_{k=1}^{M} \mu_k \left(\frac{Y_k^{\mathrm{mod}}(\mathbf{p}) - Y_k^{\mathrm{exp}}}{\sigma\left(Y_k^{\mathrm{exp}}\right)} \right)^2 \tag{3.21.}$$

Ezt az egyenletet át lehet írni mátrix-vektor formalizmus szerint:

$$E(\mathbf{p}) = \left(\mathbf{Y}_{\mathrm{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}_{\mathrm{exp}}\right)^{\mathrm{T}} \mathbf{W} \boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{Y}}^{-1} \left(\mathbf{Y}_{\mathrm{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}_{\mathrm{exp}}\right) \tag{3.22.}$$

ahol $\mathbf{Y}_{\mathrm{mod}}(\mathbf{p})$ és $\mathbf{Y}_{\mathrm{exp}}$ sorrendben az $Y_k^{\mathrm{mod}}(\mathbf{p})$ és Y_k^{exp} oszlopvektorai, A $\mathbf{W}$ a μ_k súlyfaktorok diagonális mátrixa, a $\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{Y}}$ pedig a $\sigma^2\left(Y_k^{\mathrm{exp}}\right)$ szórások diagonális mátrixa.

A szélsőérték kereséséhez tekintsük a célfüggvény deriváltját a 3.23. összefüggés alapján az adott paraméterkészlet mellett.

$$\frac{\partial E(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = 2 \frac{\partial \mathbf{Y}_{\mathrm{mod}}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}^{\mathrm{T}} \mathbf{W} \boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{Y}}^{-1} \left(\mathbf{Y}_{\mathrm{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}_{\mathrm{exp}}\right) \tag{3.23.}$$

Az így kapott kifejezésben a $\frac{\partial \mathbf{Y}_{\mathrm{mod}}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}$ a szimulációs értékek egyes paraméterek szerint vett parciális deriváltjaiból összeállított mátrix, azaz a Jacobi-mátrix ($\mathbf{J}$). Ez a mátrix megfelel az összetett modellünk lineáris modellel való közelítésének. Ez csak lokálisan jellemző, és a Jacobi-mátrix függvénye a paramétereknek:

$$\mathbf{J}(\mathbf{p}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial Y_1^{\mathrm{mod}}(\mathbf{p})}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial Y_1^{\mathrm{mod}}(\mathbf{p})}{\partial p_{n_p}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial Y_M^{\mathrm{mod}}(\mathbf{p})}{\partial p_1} & \cdots & \frac{\partial Y_M^{\mathrm{mod}}(\mathbf{p})}{\partial p_{n_p}} \end{bmatrix} \tag{3.24.}$$

A célfüggvénynek egy lokális minimumában annak paraméterek szerint vett deriváltja 0:

$$\frac{\partial E(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = 2\mathbf{J}(\mathbf{p})^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{Y}}^{-1}\left(\mathbf{Y}_{\mathrm{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}_{\mathrm{exp}}\right) = 0 \tag{3.25.}$$

Bevezetve az $\mathbf{A}(\mathbf{p}) \equiv \mathbf{J}(\mathbf{p})^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{Y}}^{-1}$ jelölést, az egyenletet átrendezve és kettővel egyszerűsítve a következő alakot kapjuk:

$$\mathbf{A}(\mathbf{p})\mathbf{Y}_{\mathrm{mod}}(\mathbf{p}) = \mathbf{A}(\mathbf{p})\mathbf{Y}_{\mathrm{exp}} \tag{3.26.}$$

A 3.26. nemlineáris egyenletrendszer megoldásával kapjuk a $\mathbf{p}_0$ optimális paramétervektort. Ez a vektor mindig rendelkezik valamekkora bizonytalansággal, mert a meghatározása alapjául szolgáló mérések véletlen hibával terheltek. Emellett szisztematikus eltérések is lehetnek a mért és modellezett eredmények között az optimumban. Feltételezve, hogy nincs szisztematikus hiba és a paraméterkészletnek csak kis szimmetrikus szórása van az optimális érték körül, azt mondhatjuk, hogy az optimális paraméterkészlet ($\mathbf{p}_0$) megegyezik a paramétervektor várható értékével ($\overline{\mathbf{p}}$), azaz $\overline{\mathbf{p}} = \mathbf{p}_0$.

A paraméterek rendelkeznek valamekkora szórással, ezért a segítségükkel meghatározott modelleredményeknek is lesz szórásuk. Lineáris hibaterjedést feltételezve a modelleredmények várható értéke meg fog egyezni a paramétervektor várható értéke alapján számított modelleredményekkel, azaz $\overline{\mathbf{Y}}_{\mathrm{mod}} = \mathbf{Y}_{\mathrm{mod}}(\overline{\mathbf{p}})$. A modelleredmények várható értékére felírható a 3.27. összefüggés.

$$\overline{\mathbf{Y}}_{\mathrm{mod}} = \overline{\mathbf{Y}}_{\mathrm{mod}} + \overline{\mathbf{Y}}_{\mathrm{exp}} - \overline{\mathbf{Y}}_{\mathrm{exp}} = \overline{\mathbf{Y}}_{\mathrm{exp}} + \Delta\overline{\mathbf{Y}} \tag{3.27.}$$

Itt $\Delta\overline{\mathbf{Y}} = \overline{\mathbf{Y}}_{\mathrm{mod}} - \overline{\mathbf{Y}}_{\mathrm{exp}}$, azaz a modell és a kísérleti eredmény várható értékei közti különbség, tehát ez a modelleredmények szisztematikus eltérése a mérési eredményektől.

Az $\mathbf{A}$ együtthatómátrix értéke a $\mathbf{p}_0$ lokális minimumban $\mathbf{A}_0$. Ez alapján a 3.26. egyenlet felhasználható a paraméterek $\mathbf{p}_0$ körüli szórásának becsléséhez a kísérleti eredmények szórása alapján:

$$\mathbf{A}_0\mathbf{Y}_{\mathrm{mod}}(\mathbf{p}) \approx \mathbf{A}_0\mathbf{Y}_{\mathrm{exp}} \tag{3.28.}$$

A 3.27. egyenletet balról megszorozva $\mathbf{A}_0$-al, majd ezt kivonva a 3.28. egyenletből a következő, 3.29. alakot kapjuk.

$$\mathbf{A}_0(\mathbf{Y}_{\mathrm{mod}}(\mathbf{p}) - \overline{\mathbf{Y}}_{\mathrm{mod}}) = \mathbf{A}_0\left(\mathbf{Y}_{\mathrm{exp}} - \left(\overline{\mathbf{Y}}_{\mathrm{exp}} + \Delta\overline{\mathbf{Y}}\right)\right) \tag{3.29.}$$

Bevezetjük a következő jelöléseket a modell-, illetve kísérleti eredmények eltérésére a várható értéküktől: $\Delta\mathbf{Y}_{\mathrm{mod/exp}} = \mathbf{Y}_{\mathrm{mod/exp}} - \overline{\mathbf{Y}}_{\mathrm{mod/exp}}$. Ez alapján a 3.30. egyenlet átírható a következő egyszerűbb, 3.30. formára:

$$\mathbf{A}_0\Delta\mathbf{Y}_{\mathrm{mod}} = \mathbf{A}_0\left(\Delta\mathbf{Y}_{\mathrm{exp}} - \Delta\overline{\mathbf{Y}}\right) \tag{3.30.}$$

Az $\mathbf{Y}_{\mathrm{mod}}(\mathbf{p})$ hibája kapcsolatba hozható a paraméterek hibájával a Jacobi-mátrix $\mathbf{p}_0$ paraméterkészlet mellett vett felírásának segítségével a 3.31. összefüggés alapján.

$$\Delta\mathbf{Y}_{\mathrm{mod}} \approx \mathbf{J}_0\Delta\mathbf{p} \tag{3.31.}$$

Itt $\mathbf{J}_0 = \mathbf{J}(\mathbf{p}_0)$, a Jacobi-mátrix optimális paraméterkészlet mellett számítva, $\Delta\mathbf{p} = \mathbf{p} - \mathbf{p}_0$ pedig a $\mathbf{p}$ paraméterkészlet eltérése az optimális $\mathbf{p}_0$ paraméterkészlettől. A 3.31. egyenletet behelyettesítve a 3.30. egyenletbe, és ezt $\Delta\mathbf{p}$-re rendezve a következő összefüggést kapjuk:

$$\Delta\mathbf{p} \approx (\mathbf{A}_0\mathbf{J}_0)^{-\mathbf{1}}\mathbf{A}_0\left(\Delta\mathbf{Y}_{\mathrm{exp}} - \Delta\overline{\mathbf{Y}}\right) \tag{3.32.}$$

Bevezetve a következő jelölést: $\mathbf{B}_0 = (\mathbf{A}_0\mathbf{J}_0)^{-\mathbf{1}}\mathbf{A}_0$, a paraméterek kovarianciamátrixa $\left(\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{p}}\right)$ kifejezhető a 3.33. alakban.

$$\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{p}} \approx \overline{\Delta\mathbf{p}\Delta\mathbf{p}^{\mathrm{T}}} = \mathbf{B}_0\left(\overline{\Delta\mathbf{Y}_{\mathrm{exp}}\Delta\mathbf{Y}_{\mathrm{exp}}^{\mathrm{T}}} - \Delta\overline{\mathbf{Y}}\Delta\overline{\mathbf{Y}}^{\mathrm{T}}\right)\mathbf{B}_0^{\mathrm{T}} = \mathbf{B}_0(\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{Y}} - \boldsymbol{\Sigma}_{\Delta})\mathbf{B}_0^{\mathrm{T}} \tag{3.33.}$$

Itt $\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{Y}}$ a mérési eredmények kovarianciamátrixa, $\boldsymbol{\Sigma}_{\Delta}$ a modell és mérési eredmények közötti szisztematikus eltérést leíró mátrix. $\mathbf{B}_0$ helyére visszaírva a korábbi kifejezéseket, a paraméterek kovarianciamátrixára a 3.34. összefüggés adódik.

$$\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{p}} = [(\mathbf{J}_0^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{Y}}^{-1}\mathbf{J}_0)^{-1}\mathbf{J}_0^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{Y}}^{-1}](\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{Y}} - \boldsymbol{\Sigma}_{\Delta})[(\mathbf{J}_0^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{Y}}^{-1}\mathbf{J}_0)^{-1}\mathbf{J}_0^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{Y}}^{-1}]^{\mathrm{T}} \tag{3.34.}$$

A kovarianciamátrix független paraméterei az egyes paraméterek szórásai, illetve a köztük levő korrelációs együtthatók. A sebességi paraméterek kovarianciamátrixa alapján számítható az egyes reakciók sebességi együtthatóinak $\boldsymbol{\Sigma}_{i,j}$ kovarianciamátrixa. Ehhez ki kell választani a reakció paramétereit tartalmazó diagonális blokkot, és azt kell behelyettesíteni a 3.20. egyenletbe. Jelölje $\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{p}_i,\mathbf{p}_j}$ a $\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{p}}$ kovarianciamátrix egy blokkját, amely az *i* és *j* reakció sebességi együtthatói közti kovarianciát leíró elemekből áll össze. Ennek alapján számítható a sebességi együtthatók $\boldsymbol{\Sigma}_{i,j}$ hőmérsékletfüggő kovarianciamátrixa:

$$\mathbf{\Sigma}_{i,j}(T) = \overline{(\kappa_i(T) - \bar{\kappa}_i(T))(\kappa_j(T) - \bar{\kappa}_j(T))} = \mathbf{\Theta}^{\mathrm{T}}\overline{(\mathbf{p}_i - \bar{\mathbf{p}}_i)(\mathbf{p}_j - \bar{\mathbf{p}}_j)^{\mathrm{T}}}\mathbf{\Theta} = \mathbf{\Theta}^{\mathrm{T}}\mathbf{\Sigma}_{\mathbf{p}_i,\mathbf{p}_j}\mathbf{\Theta} \quad (3.35.)$$

Ennek a mátrixnak a diagonális elemei a sebességi együtthatók szórásnégyzete és kiszámítható belőle a két sebességi együttható korrelációs együtthatója:

$$r_{i,j}(T) = \frac{\mathbf{\Sigma}_{i,j}(T)}{\sigma_i(T)\sigma_j(T)} \quad (3.36.)$$

Az egyenletben σ_i és σ_j a két vizsgált reakciósebességi együttható szórása. Mivel a fenti egyenlet minden tényezője hőmérsékletfüggő, természetesen a két sebességi együttható közti korrelációs együttható is hőmérsékletfüggő lesz.

A 3.2.2. fejezetben meghatározott 3.16. bizonytalansági együtthatót priori $\left(f_{\mathrm{priori}}(T)\right)$, míg a paraméterbecslő eljárás során kiszámított 3.34. kovarianciamátrixból adódó bizonytalansági együtthatót posteriori $\left(f_{\mathrm{posteriori}}(T)\right)$ bizonytalansági együtthatónak nevezzük.

3.3.2. Az optimalizációs algoritmus

Az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratórium célja volt egy olyan reakciókinetikai optimalizációs eljárás kidolgozása, amely alkalmas nagy reakciómechanizmusok egyes reakciói Arrhenius-paramétereinek becslésére és a becsült paraméterek hibájának megállapítására. El akarták kerülni azt, hogy a meghatározott sebességi együtthatóknak ne legyen fizikai értelmük, és csupán illesztett értékekként legyenek értékelhetők. Ez a megközelítés ugyanis több korábbi mechanizmusoptimalizálási munka jellemzője volt. A módszer működőképességét és hatékonyságát már több égéskémiában fontos példán bemutatták [2,109-111]. A következő szakaszban ezt a módszert ismertetem részletesen.

Egy összetett reakciómechanizmus esetén a paraméterek száma túl nagy ahhoz, hogy az összeset optimalizálni lehessen. Az optimalizáció első lépéseként az optimalizálni kívánt modell minden paraméterére el kell végezni az érzékenységanalízist (ld. 3.2.1. fejezet). Ennek alapján ki lehet választani azokat a paramétereket, amelyekhez léteznek olyan kísérleti körülmények, ahol ezek a paraméterek számottevő hatással vannak a szimulációs eredményekre. Ezeknek a reakcióknak az összes Arrhenius-paraméterét optimalizáljuk. Ez képzi a kezdeti $\mathbf{p}^{(0)}$ paraméterkészletet. Az optimalizációhoz szükség van az optimalizálandó sebességi paraméterek $\mathbf{\Sigma}_{\mathbf{p}}^{(0)}$ kezdeti kovarianciamátrixára, amely a 3.2.2. fejezet alapján az egyes reakcióhoz rendelhető $f(T)$ bizonytalansági paraméter alapján

határozható meg. Ez biztosítja a sebességi paraméterek változtatási tartományának korlátozását, illetve ezt a tartományt tekintjük a sebességi együttható fizikailag reális értékeinek.

Az általunk használt optimalizációs eljárás egy iterációs módszer, amelyben minden (i-edik) iterációs ciklus végén a kapott legjobb paraméterkészlet $\mathbf{p}^{(i)}$, a hozzá tartozó kovarianciamátrix pedig a 3.3.1. fejezetben bemutatott módon számított $\mathbf{\Sigma}_{\mathbf{p}}^{(i)}$. Egy iterációs ciklus lépései a következők:

1. Mintavételezzük az n_p számú paramétert az előző ciklusban meghatározott legjobb értékük és a kovarianciamátrixuk alapján többváltozós normális eloszlást feltételezve. Ekkor s számú paraméterkészletet kapunk. A mintavételezéshez bevezetünk egy n_c változót, amely a következő képlet szerint skálázza a kovarianciamátrixot:

$$\mathbf{\Sigma}'_{\mathbf{p}} = \frac{1}{s^{2n_c/n_p}} \mathbf{\Sigma}_{\mathbf{p}} \tag{3.37.}$$

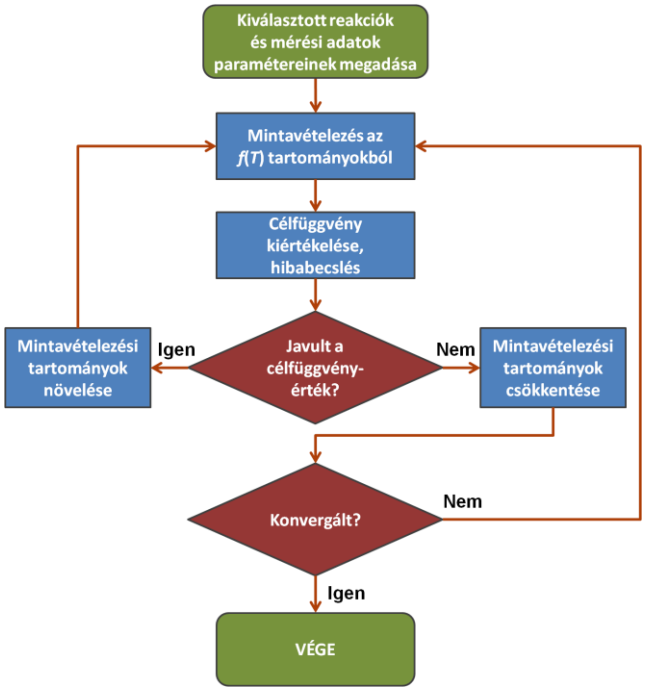
   n_c kezdeti értéke 0, de megadható ettől eltérő kiindulási érték is. A későbbi iterációs lépések során n_c növelésével csökkenthető a mintavételezési eloszlás karakterisztikus térfogata.

2. Az összes generált $\mathbf{p}_j$ paraméterkészletekre kiszámítjuk az $E(\mathbf{p}_j)$ célfüggvényt, azaz elvégezzük a szimulációt az összes paraméterkészlettel, és a legkisebb célfüggvény-értékkel rendelkezőt kiválasztjuk.
3. Ha az így kapott célfüggvény-érték nagyobb, mint az előző iterációs ciklusban kapott legkisebb célfüggvény-érték, akkor n_c értékét növeljük eggyel (vagy egy előre megszabott értékkel). Azaz csökkentjük a paramétertér térfogatát, ahol a mintavételezés történik. Ebben az esetben az előző iterációs ciklusban számított $\mathbf{p}^{(i-1)}$ paraméterkészletet tartjuk meg (amely kisebb célfüggvény-értékkel rendelkezett). Ellenkező esetben $\mathbf{p}^{(i)}$-t fogadjuk el új, legjobbnak tekintett paraméterkészletnek és n_c értékét csökkentjük eggyel (vagy egy előre megszabott értékkel), azaz növeltük a keresési térfogatot.
4. A jelenleg elfogadott legjobb paraméterkészlet $(\mathbf{p}^{(i)})$ mellett számítjuk a paraméterek $\mathbf{\Sigma}_{\mathbf{p}}^{(i)}$ kovarianciamátrixát.
5. Ha elérjük a kitűzött mértékű csökkenést a paramétertér térfogatában, az optimalizációs eljárás véget ér. A megállás kritériuma:

$$tol \leq s^{n_c/n_p} \tag{3.38}$$

Az s^{1/n_p} érték az átlagos mintavételezési sűrűséget jellemzi. Ennek megfelelően a toleranciaérték azt adja meg, hogy hányszoros növekedést követelünk meg a mintavételezési sűrűségben. Ez az érték lehet például 10^4. Amennyiben nem teljesül a megállási kritériumot, az első ponttól folytatódik az eljárás.

Az optimalizációs eljárást folyamatát szemlélteti a 3.2. ábra.



3.2. ábra: Az optimalizációs eljárás folyamatábrája

3.3.3. A hierarchikus optimalizációs stratégia

Az optimalizáció annál hatékonyabb, minél több paraméterkészletet mintavételezünk, mert így jobban lefedjük a paraméterteret, de ezzel a számítás is egyre drágább lesz, mivel minden paraméterkészlettel el kell végezni az összes adatpont szimulációját. Erre nyújt megoldást a szisztematikus hierarchikus optimalizációs stratégia.

Ennek során az összes paraméter összes adatpontra egyszerre történő optimalizációja helyett lépésenként vonunk be egyre több paramétert és adatpontot az optimalizációba. A hierarchikus bevonási lépések sorrendjének felállítása az érzékenységanalízis eredmények alapján történik. Az első lépésben csak egy reakció paramétereit optimalizáljuk, csak azokra az adatpontokra, amelyekre meghatározó mértékben csak ennek az egy reakciónak van nagy érzékenysége. A második lépésben csak egy újabb (a második) reakció paramétereit optimalizáljuk azokra az adatpontokra, ahol (esetleg az első mellett) csak a második reakció érzékeny, és az első reakció

paramétereinek itt végig az első lépésben kiszámítottat használjuk. Ezzel azt akadályozzuk meg, hogy a második reakció esetleges rossz paraméterei elrontsák az első reakció első lépésben kiszámított jó paramétereit. A harmadik lépésben nem vonunk be újabb adatpontokat, hanem az eddigi adatokra az első és második reakció paramétereit együtt optimalizáljuk, rendre az első illetve második lépésben kiszámított kiindulási paraméterekkel. A következő lépésekben hasonlóan folytatjuk újabb és újabb reakciók paramétereinek és a hozzájuk tartozó adatpontok bevonásával az optimalizációt, egészen addig, míg végig nem érünk az optimalizálni kívánt reakciókon vagy az adatpontokon. Az algoritmust a 3.2. táblázattal szemléltetem. A táblázat első felében az látható X-szel jelölve, hogy mely reakció paraméterei mely adatpontok esetén érzékenyek jelentősen, például a 3.2.1. fejezetben tárgyalt $0{,}1 \leq |\widetilde{sn}_{ij}|$ definíció alapján. A táblázat második fele azt mutatja, hogy az adott lépésben a szürkített cellának megfelelő adatpontot vonjuk be a számításba, a cellában jelzet reakció paramétereit optimalizáljuk, minden más paraméterre pedig a legutóbb optimalizált értéket használjuk (ha van persze, különben az eredetit).

3.2. táblázat: A hierarchikus optimalizációs stratégia szemléltetése. Jelölések: ap.: adatpontok, R: reakciók, L: lépések. További magyarázat ld. szövegben

	R1	R2	R3	L1	L2	L3	L4	L5
ap.1	X			R1		R1, R2		R1, R2, R3
ap.2	X			R1		R1, R2		R1, R2, R3
ap.3		X			R2	R1, R2		R1, R2, R3
ap.4	X	X			R2	R1, R2		R1, R2, R3
ap.5	X	X			R2	R1, R2		R1, R2, R3
ap.6			X				R3	R1, R2, R3
ap.7	X		X				R3	R1, R2, R3
ap.8		X	X				R3	R1, R2, R3
ap.9	X	X	X				R3	R1, R2, R3

Ennek a módszernek az is nagy előnye, hogy mivel a reakciók sorrendjének meghatározása érzékenységanalízis alapján történt, ezért egy reakció minél később kerül sorra, annál kevésbé meghatározó a teljes adatkészlet szimulációs eredményeire. Ezért lehet, hogy egy idő után újabb reakciók bevonása már nem okoz jelentős javulást. Ez tovább egyszerűsítheti és rövidítheti az optimalizációt, mert így esetleg nem kell felhasználni az összes adatpontot.

3.3.4. A felhasznált programok

Az adatgyűjtésre, az adatok feldolgozására, a mechanizmusok kezelésére, tesztelésére, vizsgálatára, továbbá az érzékenységanalízisre és optimalizálásra az ELTE Kémiai Intézet

Reakciókinetikai Laboratóriuma által fejlesztett *Optima* [112] programot használtam. Ennek két különböző környezetben működő változata van. A régebbi fejlesztésű változat MATLAB nyelvű, az újabb, fejlesztés alatt álló változat C++ nyelven íródott. Munkám során mindkét változatot használtam.

Az *Optima* program számára a kísérleti adatsorokat a 2.2.3. fejezetben ismertetett ReSpecTh adatbázisnak megfelelő XML formátumban kell kódolni. A mechanizmusfájloknak a 2.3.1. fejezetben ismertetett CHEMKIN formátumúnak kell lenni.

Az *Optima* futtatást célszerű a program vezérlőfájljának készítésével kezdeni. Itt megadhatjuk, hogy milyen vizsgálatot szeretnénk végezni (mechanizmus tesztelés, érzékenységanalízis, optimalizálás), hogy mely kísérleti (XML) adatfájlokat akarjuk használni, hogy a számításokat melyik szimulációs programcsomag végezze, és megadhatunk egyéb, a futtatáshoz szükséges paramétereket is. Számításaimhoz két szimulációs programcsomagot használtam, a *FlameMaster 4.0*-át [113], és a *CHEMKIN-II*-t [88].

A kísérletek szórásának meghatározására Nagy Tibor *minimal_spline_fit* nevű, a mechanizmusok összehasonlítására, a célfüggvény kiszámítására Carsten Olm *outgen* nevű Fortran nyelvű kódját használtam.

Az elemi reakciók bizonytalansági határának meghatározásához Valkó Éva *u-Limits* nevű MATLAB kódja állt a rendelkezésemre. Ez a program elkészíti a vezérlő fájlt Nagy Tibor Fortran nyelvű *UBAC* és *JPDAP* kódjához, futtatja ezeket, majd az így kapott eredményeket ábrázolja. Az optimalizációs stratégia felállításához Nagy Tibor *strategy* kódját használtam. Ezek a kódok mind elérhetőek a ReSpecTh [87] adatbázisban.

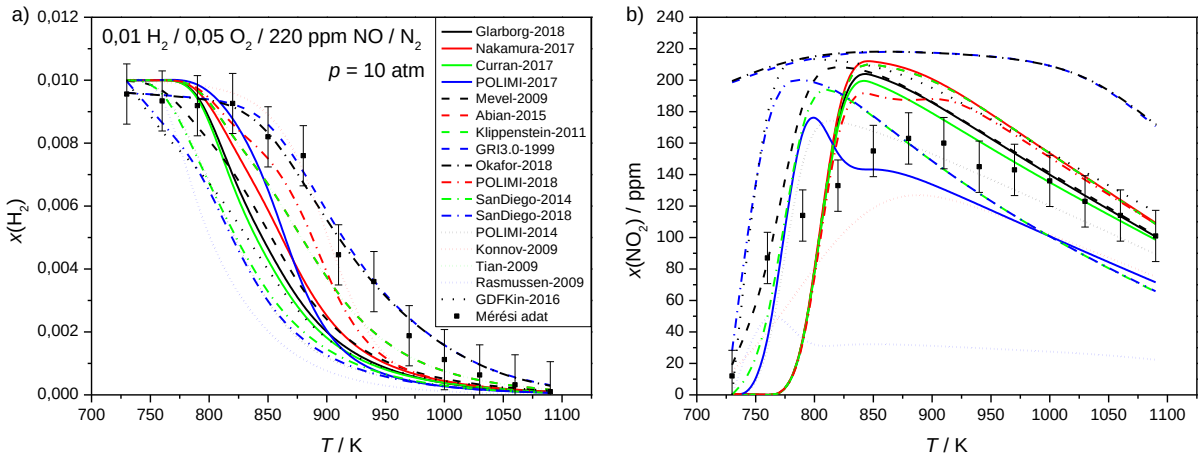
4. Eredmények

4.1. Reakciómechanizmusok vizsgálata

Munkám során 17 részletes reakciómechanizmust vizsgáltam, melyeket a 2.3.2. fejezetben ismertettem. A vizsgálatokat $H_2/O_2/NO_x$ égési rendszerek kísérleti eredményeivel való összehasonlítás alapján végeztem. Ehhez összegyűjtöttem és feldolgoztam az irodalomban található indirekt 0D és 1D mérési eredményeket erre a rendszerre. Ez összesen 36 kísérleti cikk 215 adatsorának 5073 adatpontját jelenti. Ezek lökéshullám-csőben mért gyulladásiidő-, jólkevert reaktorban, csőreaktorban és égőfejen stabilizált lángokban mért koncentrációprofil- illetve lángsebesség-mérési adatok, melyeket a 2.2.1. fejezetben és a függelék F1.–F5. táblázataiban foglaltam össze.

Mivel ilyen nagy adathalmazról van szó, a mechanizmusok teljesítményének tényleges összehasonlítása csak a 3.1.3. fejezetben ismertetett célfüggvény kiszámításával lehetséges, de a tendenciák és a szemléletesség kedvéért néhány ábrán is bemutatom a mechanizmusok viselkedését. A jobb összehasonlíthatóság érdekében minden ábrán feltüntettem az adatsorokhoz a 3.1.2. fejezet alapján számított szórásokat is.

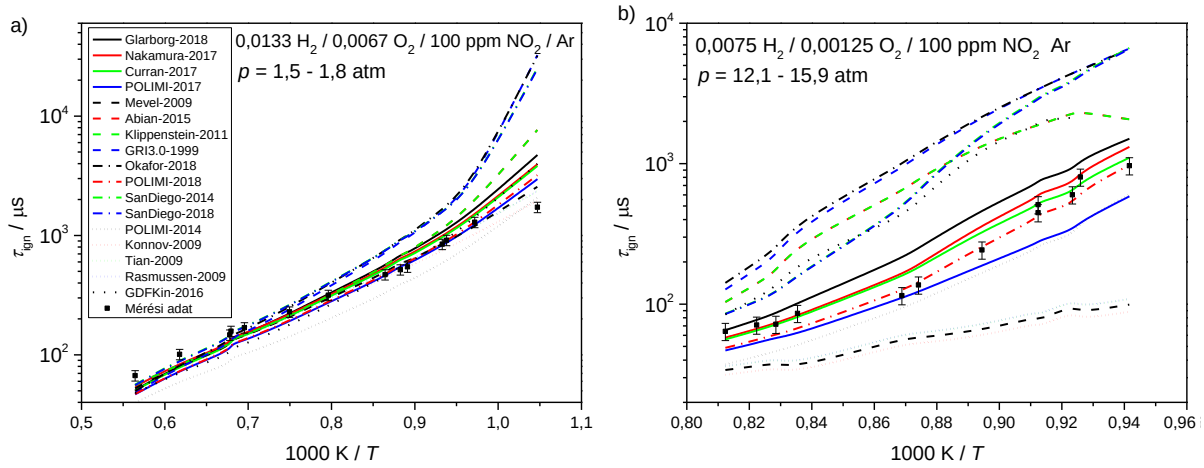
A jólkevert reaktorokat viszonylag könnyű modellezni, amely a szimulációkat is realtíve egyszerűvé teszi. Az általam vizsgált adatsorok szimulációira többé-kevésbé az összes mechanizmus alkalmas volt. Előfordultak szisztematikus hibák, de szinte minden esetben egy adatsorra az összes mechanizmus hasonlóan viselkedett. Ez látható például a 4.1.a) ábrán. Itt láthatóan a legtöbb mechanizmus alulbecsüli a mért koncentráció értékeket. A legtöbb jólkevert reaktor szimuláció esetén hasonló ábrákat látnánk. Előfordult némely esetben, hogy a szimulációk jelentősen eltérő eredményt adtak a különböző mechanizmusok esetén, egy ilyen példa látható a 4.1.b) ábrán.



4.1. ábra: Jólkevert reaktorban mért koncentrációprofilok szimulációja Dayma és munkatársai eredménye alapján [11]

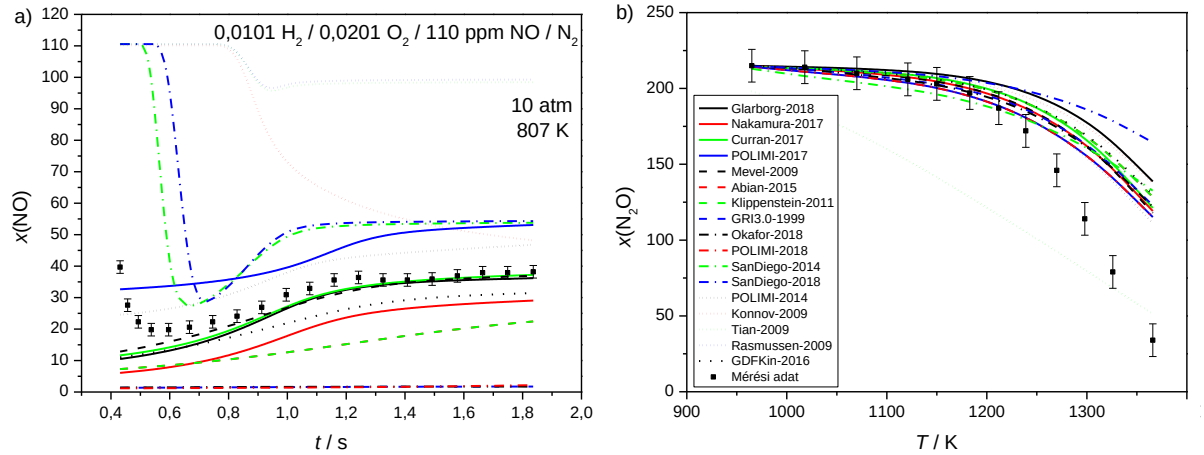
A lökéshullám-csőben mért gyulladási idők szimulációja szintén viszonylag egyszerű, és általuk fontos információ nyerhető az adott rendszerről, így a mechanizmus összehasonlítások alapját képezik. Ebben az esetén a mechanizmusok teljesítményének korábban látott viszonylagos egyezése nem mondható el, sokszor rendkívül eltérő, és rendkívül pontatlan eredményt adnak. Amikor ilyen viselkedést látunk, joggal feltételezhetjük, hogy a mechanizmusokból hiányzik, vagy hiányoznak olyan reakcióutak, amelyek elengedhetetlenek az adott körülmény szimulálásához. Másik lehetőség, hogy az adott körülményeken fontos reakciók sebességi paraméterei pontatlanok a problémás mechanizmusokban. Az általam elvégzett szimulációk esetén például probléma lehet, hogy a gyulladási idő definícióját sok esetben az OH* emissziójának mérése alapján határozták meg. Az OH* reakciói viszont a

legtöbb mechanizmusból hiányoznak, amely a teljes rendszert nézve nem okozna nagy hibát, kivéve ha ez alapján határozzák meg a gyulladási időt. A 4.2. ábrán látható, hogy bizonyos körülmények mellett a mérési eredmények leírására nagyjából minden mechanizmus alkalmas, viszont egyes esetekben kiugróan nagy eltérések vannak.



4.2. ábra: Lökéshullám-csőben mért gyulladási idők szimulációja Mathieu és munkatársai mérése alapján [13]

A csőreaktorban mért koncentrációprofilok esetén szintén jelentősen eltérő eredményeket adtak a mechanizmusok, főleg a kisebb kiindulási koncentrációjú NO_x profilok esetén. Ez is jelzi, hogy a legtöbb mechanizmus nitrogénkémiát leíró része jelenleg pontatlan, és fejlesztésre szorul. A rendkívül különböző teljesítményre egy példa a 4.3.a) ábra koncentráció–idő-mérés esetén. Arra is láthatunk példát a 4.3.b) ábrán kiáramló gáz koncentráció-mérése alapján, hogy a mechanizmusok egyező, de pontatlan eredményt adnak, itt például szignifikánsan felülbecslik az N_2O koncentrációt.

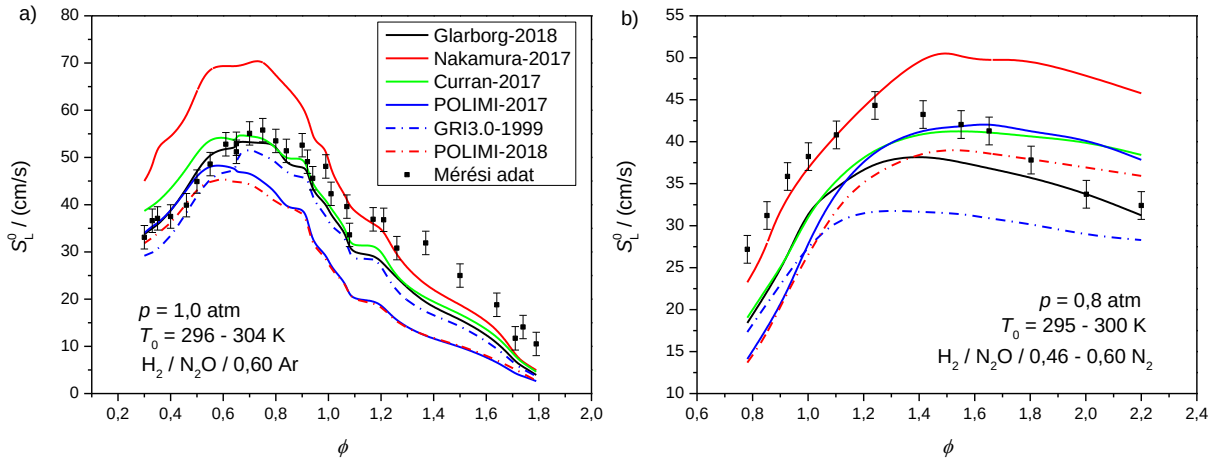


4.3. ábra: Csőreaktorban mért koncentrációprofilok szimulációja a) Mueller és munkatársai [22] és b) Hulgaard és munkatársai [26] mérése alapján

A lángokban végzett mérések szimulációja nehezebb, és drágább feladat, mint a homogén reaktorok esetén. A számításhoz megfelelő kezdeti feltételeket kell alkalmaznunk, amelyek kiválasztásához korábbi szimulációs eredmények felhasználásával lángszámítási adatbázist kell készíteni az adott mechanizmushoz. Ehhez minél hasonlóbb láng és mechanizmus adatbázisát kell kiindulási alapnak választani, és az új adatbázist a számítások ismétlésével addig bővíteni, amíg az összes adatponthoz nem találunk megoldást. Ennek az új adatbázisnak a felhasználásával lehet elvégezni a szimulációt az adott mechanizmussal, a vizsgált lángot rácspontokra felosztva stacionárius megoldások keresésével.

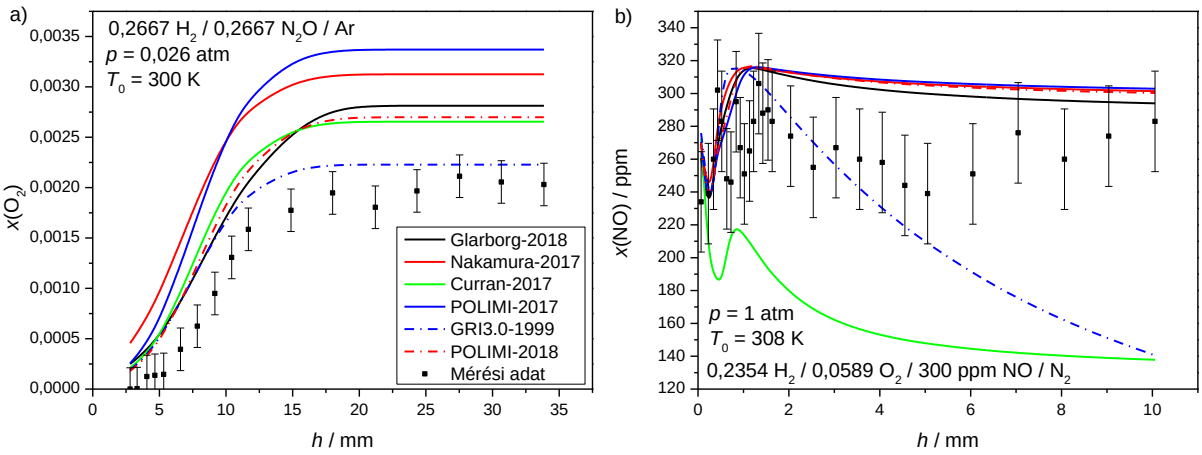
Az 1D kísérletek összetettebb és drágább szimulációját ezért csak azokkal a mechanizmusokkal végeztem el, amelyek 0D szimulációs eredményei a legelfogadhatóbbak voltak, vagy gyakran használt mechanizmusok. Ezek a Glarborg-2018, Nakamura-2017, Curran-2017, POLIMI-2017, GRI3.0-1999 és POLIMI-2018 mechanizmusok (részleteket ld. 4.1. táblázat).

A 4.4. ábra alapján látható, hogy lángsebesség-mérések szimulációja során is nagyon eltérő eredményeket adnak a mechanizmusok a körülmények függvényében.



4.4. ábra: Lángsebesség-mérések szimulációja a) Mevel és munkatársai [29] b) Bane és munkatársai [27] mérései alapján

Hasonló tendenciák figyelhetőek meg az égőfejen stabilizált lángokban, itt azonban elmondható, hogy a mechanizmusok teljesítménye összességében nagyjából egyező volt. A 4.5. ábrán két példa látható lángokban mért koncentrációprofilok szimulációjára.



4.5. ábra: Koncentrációprofil-mérések szimulációja égőfejen stabilizált lángokban a) Sausa és munkatársai [41] és b) Shmakov és munkatársai [7] mérései alapján

A következőkben az általános jellemzés után részletesen is ismertetem az összehasonlítások eredményét. Ehhez minden mechanizmussal az összes szimulált adatsorra kiszámítottam a 3.1.3. fejezetben ismertetett célfüggvény-értéket. Ezeket mechanizmusonként a 4.1. táblázatban foglalom össze. Itt az adatsorok különböző csoportosításával is kiszámítottam a célfüggvény-értéket, ezzel az adott adatcsoportot jellemezve.

$E_{\text{nem szűrt}}$ az összes olyan adatsorra számított célfüggvény-érték, melynek szimulációja az adott mechanizmussal sikeres volt. A „nem szűrt” index arra utal, hogy ennek számításához azokat az adatsorokat is felhasználtam, amelyeket a 2.2.2. fejezetben tárgyalt módon a szimulációs eredmények alapján kizártam a további vizsgálatból. Kizárandónak vettem egy adatsort, ha a Glarborg-2018, Nakamura-2017, Curran-2017 és POLIMI-2017 mechanizmusok alapján számított célfüggvény-értékek mindegyike nagyobb, mint 100. Ez azt jelenti, hogy a négy legjobbnak tekintett mechanizmus egyike sem tudja leírni a mérési adatsort 10σ határokon belül, ami nagy eséllyel az adatsor hibájára utal. Az alább definiált összes többi célfüggvény-érték számítása során ezeket az adatsorokat nem használtam fel. A felhasznált adatsorokat nevezhetjük ezután szűrt adatsoroknak is.

$E_{\text{összes}}$ az összes olyan adatsorra számított célfüggvény-érték, melynek szimulációja az adott mechanizmussal sikeres volt. E_{JSR}, E_{IDT}, E_{konc}, E_{LBV} és E_{BSF} rendre jólkevert reaktorban mért koncentrációprofil, lökéshullám-csőben mért gyulladási idő, csőreaktorban mért koncentrációprofil, lángsebesség és égőfejen stabilizált lángokban mért koncentrációprofil adatsorok szimulációs eredményei alapján számított célfüggvény-értékek.

Mint fentebb láthattuk, a mechanizmusok teljesítménye rendkívül eltérő lehet, ami abban is megmutatkozik, hogy adott mechanizmussal más-más adatsorok szimulációja különböző okokból sikertelen volt. Ezért a 4.1. táblázatban minden egyes kiszámított célfüggvény-érték

alatt feltüntettem azt is zárójelben, hogy hány adatpont felhasználásával számítottam azt ki. Ez által arról is információt kapunk, hogy melyik mechanizmus mennyire robosztus. A célfüggvény-értékek összehasonlítása azonban csak akkor teljes, ha csak olyan adatpontokat veszünk figyelembe, amelyet az összes mechanizmussal sikerült szimulálni. Az így számított célfüggvény-érték az $E_{\text{közös}}$, a mechanizmusok végső sorrendjét ez alapján határoztam meg.

4.1. táblázat: Célfüggvény-értékek összefoglalása. Jelölések: ld. szövegben

Mechanizmus összes adatpont:	$E_{\text{nem szűrt}}$ (4949)	$E_{\text{összes}}$ (4779)	E_{JSR} (945)	E_{IDT} (625)	E_{konc} (1481)	E_{LBV} (88)	E_{BSF} (1640)	$E_{\text{közös}}$ (2299)
Glarborg-2018	62,20 (4918)	17,50 (4779)	5,57 (945)	39,98 (625)	7,04 (1481)	27,93 (88)	10,52 (1640)	7,54
Nakamura-2017	51,67 (4818)	12,47 (4679)	5,47 (945)	15,40 (625)	7,49 (1481)	191,19 (18)	10,29 (1610)	7,74
Curran-2017	39,31 (4875)	19,15 (4750)	6,30 (945)	35,43 (625)	17,24 (1481)	17,56 (74)	12,57 (1625)	9,01
POLIMI-2017	65,83 (4887)	18,02 (4748)	17,32 (945)	32,29 (625)	9,97 (1481)	37,17 (88)	11,03 (1609)	17,54
Mevel-2009	89,62 (2746)	75,69 (2687)	4,77 (581)	146,16 (625)	10,38 (1481)	-	-	23,68
Abian-2015	150,92 (3134)	98,27 (3051)	5,39 (945)	208,54 (625)	9,01 (1481)	-	-	32,00
Klippenstein-2011	151,77 (3122)	98,70 (3039)	5,39 (945)	211,75 (613)	9,01 (1481)	-	-	32,00
GRI3.0-1999	65,99 (4657)	43,46 (4518)	8,83 (845)	109,92 (625)	33,18 (1405)	41,72 (88)	10,57 (1555)	38,49
Okafor-2018	93,66 (3034)	64,68 (2951)	4,98 (845)	110,40 (625)	33,00 (1481)	-	-	38,95
POLIMI-2018	70,19 (4846)	26,09 (4707)	110,14 (917)	22,57 (625)	14,86 (1481)	73,73 (46)	11,17 (1638)	57,52
SanDiego-2004	174,27 (2943)	79,42 (2863)	24,11 (833)	118,41 (625)	53,46 (1405)	-	-	65,31
SanDiego-2018	151,31 (2902)	73,80 (2819)	6,68 (789)	104,96 (625)	60,36 (1405)	-	-	69,42
POLIMI-2014	181,38 (3134)	116,53 (3051)	6,62 (945)	233,73 (625)	26,73 (1481)	-	-	73,43
Konnov-2009	143,97 (3134)	124,21 (3051)	13,10 (945)	182,84 (625)	104,67 (1481)	-	-	98,40
Tian-2009	113,18 (3134)	103,76 (3051)	5,41 (945)	146,78 (625)	97,05 (1481)	-	-	98,86
Rasmussen-2009	116,56 (2467)	105,55 (2411)	15,91 (945)	129,05 (208)	140,78 (1258)	-	-	116,65
GDFKin-2016	423,52 (3134)	364,64 (3051)	4,31 (945)	792,71 (625)	18,04 (1481)	-	-	118,23

A táblázatban a Glarborg-2018 reakciómechanizmus az első. Látható, hogy ez az egyetlen mechanizmus, amelyik az összes szűrt adatsort sikeresen szimulálta. Csőreaktor szimulálására a legjobb, jólkevert reaktor és égőfejen stabilizált láng szimulációjára közel a legjobb lángsebességre elfogadható. A gyulladási idő szimulációjára a teljesítménye kissé alul marad más mechanizmusokhoz képest. Összességében jelenleg az irodalomban a $H_2/O_2/NO_x$ égési rendszerek leírására ez a mechanizmus bizonyult a legjobbnak. A további vizsgálatok és a mechanizmus optimalizáció esetén már csak ezzel a mechanizmussal fogok foglalkozni.

Jó teljesítménye van még a Nakamura-2017 mechanizmusnak is. Néhol a célfüggvény-értéke még kisebb is, mint a Glarborg-2018 mechanizmus esetén, azonban mégsem tekinthető jobbnak ennél a mechanizmusnál, ugyanis lángsebességek szimulációjára alkalmatlannak tűnik. Ez elsőre meglepő lehet, mivel a mechanizmust lángszimulációra tervezték, de nagyon eltérő körülményekre (ammónia gyenge lángja). Ez az összesített értékekben azért nem mutatkozik jelentősen, mert a lángsebesség-mérési adatpontok száma kevés a többi kísérlettípushoz viszonyítva, de ez az információ nem hagyató figyelmen kívül.

A Curran-2017 mechanizmus teljesítménye is jónak mondható, jólkevert reaktor és égőfejen stabilizált lángok esetén jó, csőreaktor és lökéshullám-cső kísérletek esetében kevésbé jó eredményt ad.

A POLIMI-2017 mechanizmus eredményeit szintén elfogadhatónak mondhatjuk, itt a gyulladási idők és a lángsebességek szimulációjánál láthatunk gyengébb teljesítményt.

A Mevel-2009, Abian-2015, Klippenstein-2011, GRI3.0-1999, Okafor-2018, SanDiego-2004, SanDiego-2018, POLIMI-2014 mechanizmusok eredménye viszonylag rossznak, a Konnov-2009, Tian-2009, Rassmussen-2009 és GDFKin-2016 eredménye nagyon rossznak mondható. Ennek oka lehet, hogy néhány körülmény szimulációjánál nagyon nagy a célfüggvény-érték, és ez a teljes adathalmaz átlagértékét is jelentősen megnöveli. Ez jellemző például a POLIMI-2014 mechanizmusra. Másik ok lehet, hogy ezek közül a mechanizmusok közül a legtöbbet specifikus célra, vagy konkrét kísérletek leírására hozták létre, ezért a körülmények széles tartományán nem jól alkalmazhatók.

Ezek alapján kiderült, hogy a Glarborg-2018 mechanizmus a legjobb, ugyanakkor az is látszik, hogy még ennek teljesítménye sem kielégítő minden esetben. Épp ezért további vizsgálatoknak kell a mechanizmust alávetni, és indokolt a mechanizmust tovább javítani a 3.3. fejezetben ismertetett optimalizációs eljárással.

A Glarborg-2018 mechanizmus fejlesztésének első lépéseként a hidrogénégési részmechanizmust lecseréltem az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratóriuma által fejlesztett [104] szintézisgáz égési mechanizmus hidrogénégést leíró részmechanizmusára.

Ennek előnye, hogy a 2.3.2. fejezetben írtak alapján ez a mechanizmus nagy adathalmazra való optimalizáció alapján készült. Erre az egyesített mechanizmusra a továbbiakban Glarborg+ELTE néven fogok utalni. Ennek tesztelését is elvégeztem a teljes adathalmazra, amelynek eredményeit a 4.2. táblázatban foglalom össze.

4.2. táblázat: A hidrogénégési részmechanizmus cseréjének vizsgálata a Glarborg-2018 mechanizmusban

Mechanizmus összes adatpont:	$E_{\text{nem szűrt}}$ (4949)	$E_{\text{összes}}$ (4779)	E_{JSR} (945)	E_{IDT} (625)	E_{konc} (1481)	E_{LBV} (88)	E_{BSF} (1640)	$E_{\text{közös}}$ (2299)
Glarborg-2018	62,20 (4918)	17,50 (4779)	5,57 (945)	39,98 (625)	7,04 (1481)	27,93 (88)	10,52 (1640)	7,54
Glarborg+ELTE	37,63 (4918)	17,28 (4779)	5,25 (945)	37,82 (625)	8,51 (1481)	28,58 (88)	10,59 (1640)	8,32

A táblázat alapján látszik, hogy a hidrogénégési rész cseréje kis mértékben javította a mechanizmus teljesítményét. Ebből a szempontból most a legfontosabb mutató az $E_{\text{összes}}$. Az is megfigyelhető, hogy az E_{JSR} és E_{IDT} kis mértékben javult, az E_{konc}, E_{LBV} és E_{BSF} kis mértékben romlott, de az összességében javulás látható.

Az elmondottak alapján az optimalizáció kiindulási mechanizmusaként a Glarborg+ELTE mechanizmust fogom használni.

4.2. Az optimalizáció célparamétereinek kiválasztása

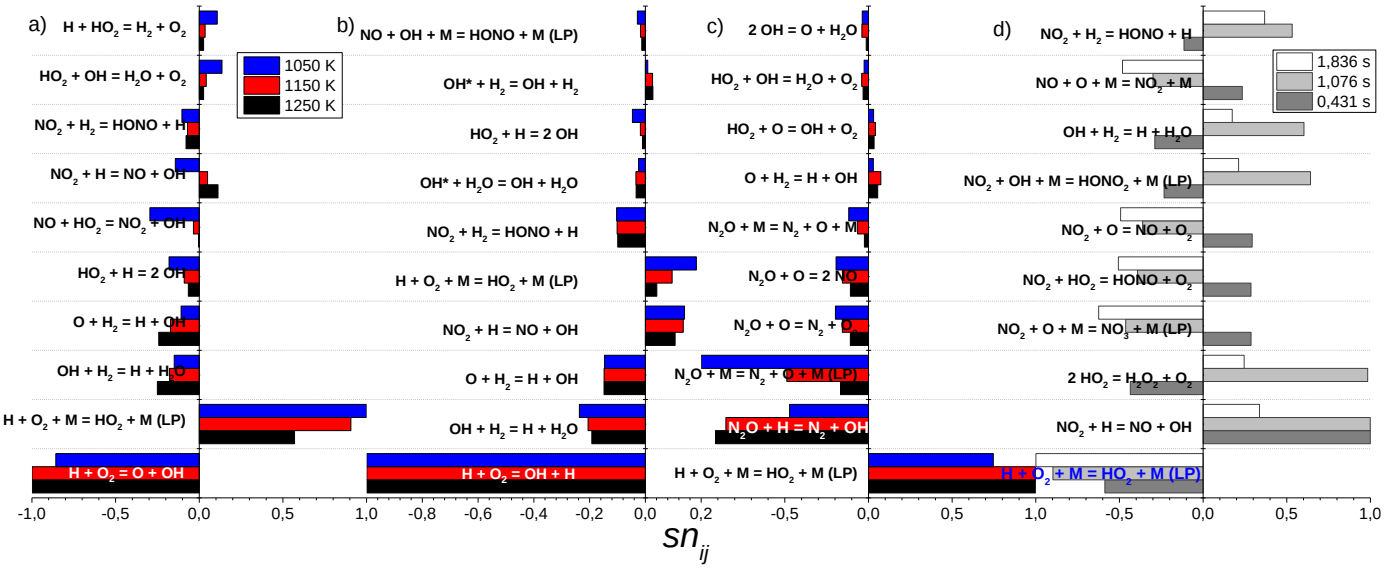
Miután átfogó vizsgálat eredményeként kiválasztottuk az optimalizálni kívánt mechanizmust, meg kell határoznunk, hogy mely paraméterek befolyásolják leginkább a szimulációs eredményeket, mert ezek pontosabb meghatározásával lehet elérni a mechanizmus javulását. Erre a 3.2.1. fejezetben ismertetett lokális érzékenységanalízist alkalmaztam.

Az optimalizációhoz a lökéshullám-csőben mért gyulladási idő és a csőreaktorban mért koncentrációprofiokat használtam fel, ezért az érzékenységanalízist is ezekre az adatpontokra végeztem el a Glarborg+ELTE mechanizmussal. Eszerint az összes reakció sebességi együtthatójára kiszámítottam az sn_{ij} normált érzékenységi együtthatót, majd ezt átszámoltam $\widetilde{sn}_{ij}$ skálázott normált érzékenységi együtthatóra. A 3.2.1. fejezetben bemutatott $0{,}1 \leq \left|\widetilde{sn}_{ij}\right|$ definíció alapján meg lehet állapítani, hogy egy reakció az adatpontok hányad részében mutatkoznak fontosnak, azaz hány adatpont szimulációja jelentősen érzékeny a paramétereire. Ezek alapján ki lehet választani azokat a gyakori reakciókat, amelyek a teljes rendszert jelentős

mértékben meghatározzák. Ezen reakciók paraméterei fogják az optimalizáció célparamétereit is képezni.

Az érzékenységanalízis során azt tapasztaltam, hogy gyulladási idők esetén a legtöbb adatpont szimulációját mindössze néhány reakció befolyásolja jelentősen, és ezek a reakciók gyakran ismétlődnek. Ez alapján jól el lehet különíteni a gyulladási időkre fontos reakciókat a kevésbé fontosaktól. A koncentráció–idő-profiloknál ezzel ellentétben sok reakció sok esetben fontosnak mutatkozik. A nagy adathalmaz vizsgálatával azonban itt is jól elkülöníthetők a legfontosabb reakciók.

Ezt a jelenséget szemlélteti a 4.6. ábra is, ahol négy adatsor három-három adatpontjának érzékenységanalízis eredményeit ábrázoltam. Az a) és b) ábrán gyulladásiidő-mérések eredményei láthatók, és jól megfigyelhető, hogy egy-két fontos reakció esetén kapunk nagy érzékenységet, a többi pedig már jóval kevésbé meghatározó. Hasonló a helyzet a c) ábrán látható kiáramló gáz koncentráció-mérése esetén is. Az a)–c) ábrák esetén három azonos hőmérsékletű adatpontot ábrázoltam, ezt jelölik a színek. A d) ábrán lévő koncentráció–idő-profil esetén látszik, hogy már egy adatsoron belül is sok és eltérő reakció mutatkozik jelentősen érzékenynek.



4.6. ábra: Az érzékenységanalízis eredményének szemléltetése néhány adatpont esetén. Az a) és b) lökéshullám-csőben mért gyulladási idő, a c) csőreaktorban mért koncentráció–idő-profil, a d) csőreaktorban mért kiáramló gáz koncentráció-mérési kísérlethez tartozik. A kísérleti adatsorok és körülmények az a) b) c) és d) ábrák esetén rendre megegyeznek a 4.2.a) 4.2.b) 4.3.b) és 4.3.a) ábrákéval.

A reakciómechanizmusok vizsgálatának 4.1. fejezetéhez hasonlóan az érzékenységanalízis eredmények általános tárgyalása után a részletes eredményeket is ismertetem. Ehhez az összes reakcióra összegeztem, hogy a gyulladási idő és a koncentrációprofil adatpontok hány

százalékában volt fontos, azaz $0{,}1 \leq |\widetilde{sn}_{ij}|$. Ezt jelöltem a 4.3. táblázatban a % oszlopokban. Emellett mindegyik reakció esetén kiszámoltam az összes adatpontra az $|\widetilde{sn}_{ij}|$ átlagát. Ez a táblázatban az $\overline{|\widetilde{sn}_{ij}|}$-vel jelölt oszlopokban látható. A reakciók fontosság szerinti végső sorrendjét az összes (2117) vizsgált adatpont %-os eredményei alapján állítottam fel.

4.3. táblázat: A Glarborg+ELTE mechanizmus legérzékenyebb reakciói, a fontosságuk sorrendjében. Részleteket ld. a szövegben.

		IDT		konc.		Összes	
	összes adatpont:	(636)		(1481)		(2117)	
	Reakció	%	$\overline{\lvert\widetilde{sn}_{ij}\rvert}$	%	$\overline{\lvert\widetilde{sn}_{ij}\rvert}$	%	$\overline{\lvert\widetilde{sn}_{ij}\rvert}$
1.	$OH + H_2 = H + H_2O$	73,6%	0,313	76,9%	0,371	75,9%	0,354
2.	$H + O_2 = O + OH$	71,5%	0,560	61,4%	0,275	64,4%	0,361
3.	$H + O_2 + M = HO_2 + M$ (LP)	45,0%	0,305	70,4%	0,411	62,8%	0,379
4.	$O + H_2 = H + OH$	68,7%	0,243	57,7%	0,225	61,0%	0,230
5.	$NO_2 + H = NO + OH$	24,2%	0,066	64,8%	0,389	52,6%	0,292
6.	$NO + HO_2 = NO_2 + OH$	19,5%	0,071	66,4%	0,299	52,3%	0,230
7.	$NO + OH + M = HONO + M$ (LP)	11,8%	0,048	56,2%	0,202	42,9%	0,156
8.	$N_2O + M = N_2 + O + M$ (LP)	44,5%	0,383	41,6%	0,181	42,5%	0,242
9.	$NO_2 + H_2 = HONO + H$	23,4%	0,095	50,2%	0,220	42,2%	0,183
10.	$NO_2 + O = NO + O_2$	9,4%	0,026	51,5%	0,212	38,9%	0,156
11.	$HO_2 + H = 2\ OH$	19,5%	0,047	46,7%	0,169	38,5%	0,132
12.	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	10,5%	0,031	48,8%	0,174	37,3%	0,131
13.	$NO + H + M = HNO + M$ (LP)	18,9%	0,064	44,6%	0,184	36,9%	0,148
14.	$NO + O + M = NO_2 + M$ (LP)	9,9%	0,029	48,1%	0,179	36,7%	0,134
15.	$NO_2 + OH + M = HONO_2 + M$ (LP)	4,9%	0,013	49,2%	0,194	35,9%	0,140
16.	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	9,3%	0,027	46,5%	0,183	35,3%	0,136
17.	$2\ NO_2 = 2\ NO + O_2$	3,5%	0,024	48,9%	0,193	35,2%	0,142
18.	$N_2O + M = N_2 + O + M$	28,9%	0,095	37,0%	0,125	34,6%	0,116
19.	$N_2O + H = N_2 + OH$	39,6%	0,313	31,8%	0,125	34,2%	0,181
20.	$NO_2 + O + M = NO_3 + M$ (LP)	0,9%	0,005	48,2%	0,190	34,0%	0,134

A táblázatból látható, hogy a négy leggyakoribb érzékeny reakció mindegyike H/O reakció. Ez is mutatja, hogy milyen fontos a $H_2/O_2/NO_x$ égési rendszerek leírásához jó hidrogénégési mechanizmust használnunk. Mivel ezek pontos meghatározása a kutatócsoportunk által már a korábban írtak alapján [104] megtörtént, ezért ezekkel a reakciókkal itt nem foglalkozom, a

táblázatban kiszürkítettem őket. Joggal feltételezhetjük, hogy a jól ismert H/O reakciók mellett a mechanizmusok pontatlanságát a kevésbé jól meghatározott H/N/O reakciók okozzák, ezek legjobb paramétereit érdemes az optimalizáció során keresni, a továbbiakban csak ezekkel foglalkozom.

A táblázatban foglalt eredmények a korábban elmondottakkal is jó összhangban vannak. A gyulladási idők esetén néhány reakció jól elkülönül a fontossága alapján, például rendre a 8., 19., 18. és 5. A koncentrációprofilok esetében viszont látszik, hogy sok reakció viszonylag gyakran érzékeny, de az egyértelmű fontossági sorrend itt is felállítható, ezek rendre az 5., 6., 7. és 8. reakciók. A kiszámított $\overline{|\widetilde{sn}_{ij}|}$ együtthatók is jó összhangban vannak a gyakoriságok által felállított sorrenddel.

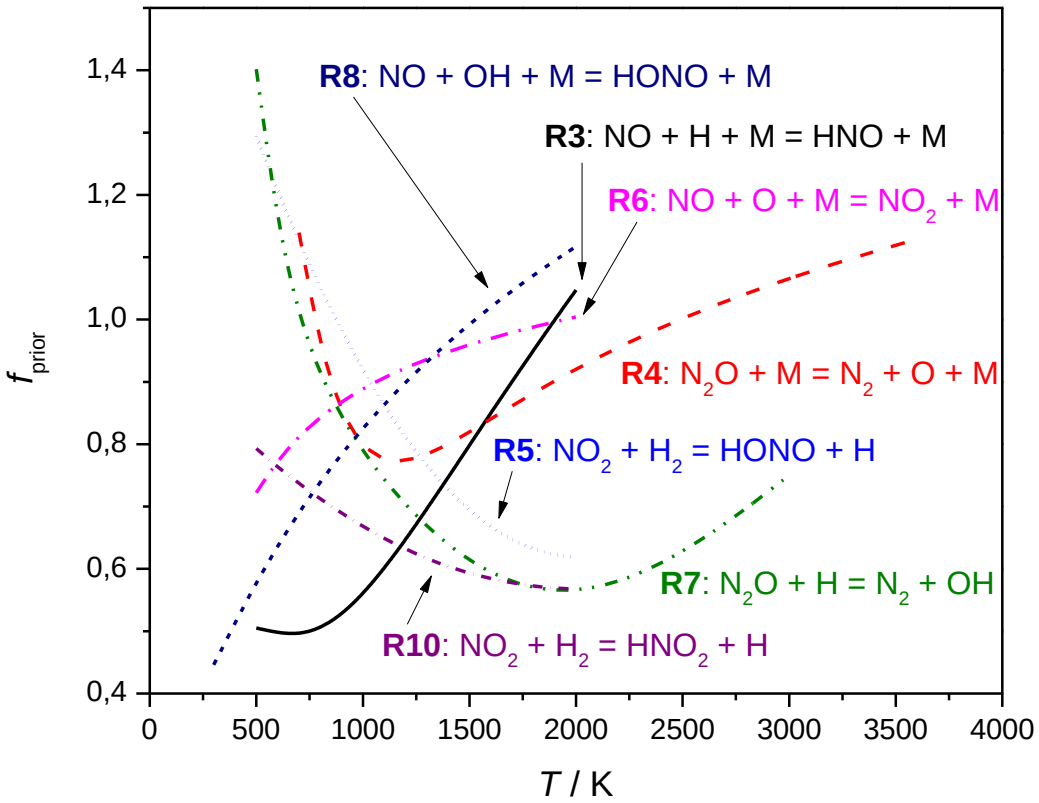
A reakciók végső, fontosság szerinti sorrendjét mégsem ez alapján határoztam meg, mert célom az optimalizáció célparamétereinek kiválasztása volt. Mivel az optimalizációt a 3.3.3. fejezetben ismertetett hierarchikus stratégia alapján végeztem, a reakciók sorrendje is ez alapján alakult. Itt most csak a reakciók végső sorrendjét közlöm. A módszer segítségével az összes H/N/O reakció serrendjét meghatároztam, de az optimalizációra csak az első tíz legfontosabb R1–R10 reakciót választottam ki. Ezek Arrhenius-paraméterei az optimalizáció célparaméterei, ezeket foglalom össze a 4.4. táblázatban.

4.4. táblázat: Az optimalizációra kiválasztott reakciók és kiindulási Arrhenius-paramétereik a Glarborg-2018 mechanizmus alapján. *A* mértékegysége $cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$ vagy $cm^6\ mol^{-2}\ s^{-1}$, Az *E*/*R* mértékegysége K. LP: kisnyomású határértékek. Az R3, R4, R6 és R8 reakció paraméterei Ar harmadiktest ütközőpartnerhez tartoznak. A N_2-hez és H_2O-hez tartozó harmadiktest ütközési együttható minden esetben egységnyi, kivéve: $m(\mathrm{N_2})_{\mathrm{R3}} = 1{,}6$, $m(\mathrm{N_2})_{\mathrm{R4}} = 1{,}7$, $m(\mathrm{H_2O})_{\mathrm{R4}} = 12$.

	Reakció	*A*	*n*	*E*/*R*
R1	$NO_2 + H = NO + OH$	$1{,}30 \cdot 10^{14}$	0	$1{,}82 \cdot 10^{2}$
R2	$NO + HO_2 = NO_2 + OH$	$2{,}10 \cdot 10^{12}$	0	$-2{,}50 \cdot 10^{2}$
R3 LP	$NO + H + M = HNO + M$	$2{,}40 \cdot 10^{14}$	0,21	$-7{,}80 \cdot 10^{2}$
R4 LP	$N_2O + M = N_2 + O + M$	$6{,}00 \cdot 10^{14}$	0	$2{,}89 \cdot 10^{4}$
R5	$NO_2 + H_2 = HONO + H$	$1{,}80 \cdot 10^{1}$	3,51	$1{,}32 \cdot 10^{4}$
R6 LP	$NO + O + M = NO_2 + M$	$4{,}72 \cdot 10^{24}$	–2,87	$7{,}80 \cdot 10^{2}$
R7	$N_2O + H = N_2 + OH$	$6{,}40 \cdot 10^{7}$	1,84	$6{,}79 \cdot 10^{3}$
R8 LP	$NO + OH + M = HONO + M$	$3{,}39 \cdot 10^{23}$	–2,50	0
R9	$HONO + OH = NO_2 + H_2O$	$1{,}70 \cdot 10^{12}$	0	$-2{,}62 \cdot 10^{2}$
R10	$NO_2 + H_2 = HNO_2 + H$	$2{,}40 \cdot 10^{2}$	3,15	$1{,}57 \cdot 10^{4}$

Az így sorrendbe rendezett reakciók jól egyezik a 4.3. táblázatban ismertetett fontos reakciókkal, és ez a sorrend lehetőséget biztosít az optimalizáció hatékony kivitelezéséhez is.

Az optimalizációhoz meg kell határoznunk a felsorolt paraméterek bizonytalansági tartományát a 3.2.2. fejezet alapján. Ezt a NIST gázfázisú reakciókinetikai adatbázisában [114] található adatok, és a reakciókhoz összegyűjtött 2.2.1. fejezetben ismertetett direkt sebességi együttható-meghatározások alapján végeztem. Így kiszámítottam a 3.16. egyenlettel megadott $f_{\mathrm{priori}}(T)$ bizonytalansági együtthatót minden reakcióra, ez a 4.7. ábrán látható. Ez alapján meghatározható az Arrhenius-paraméterek 3.19. összefüggés alapján definiált kovarianciamátrixa, amely az optimalizáció során végig kijelöli a paraméterek fizikailag elfogadható bizonytalansági tartományát. A reakciók bizonytalansági tartományának Arrhenius-ábrázolásai a függelék F1. ábráin láthatók.



4.7. ábra: Az optimalizációra választott reakciók paramétereinek hőmérsékletfüggő priori bizonytalansági együtthatói. A következő esetekben hőmérsékletfüggetlen bizonytalansági együtthatókat határoztam meg: R1: $NO_2 + H = NO + OH$ (f = 0,3); R2: $NO + HO_2 = NO_2 + OH$ (f = 0,3); R9: $HONO + OH = NO_2 + H_2O$ (f = 0,6)

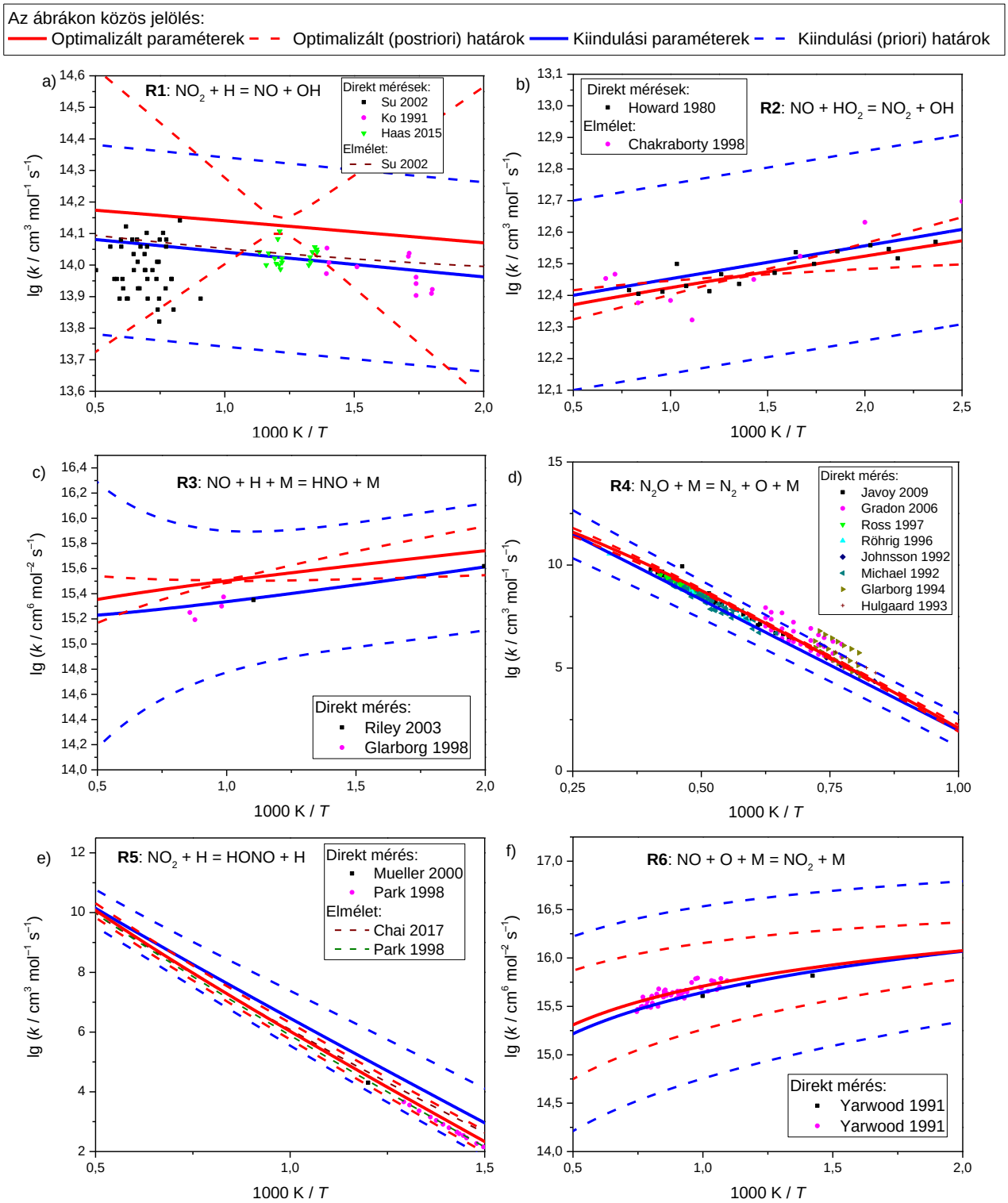
4.3. Az optimalizáció eredménye

A mechanizmusok részletes összehasonlítása, az optimalizáció célparamétereinek kiválasztása, és bizonytalansági tartományuk meghatározása után elvégeztem a 3.3.2. és a 3.3.3. fejezetben ismertetett módon a paraméterek optimalizációját. Ehhez 69 indirekt 0D (lökéshullám-cső és csőreaktor), 39 sebességi együttható direkt mérési és 9 elméleti meghatározási adatsor rendre 1639, 624 és 131 adatpontját használtam fel. Ez összesen 117 adatsor 2394 adatpontja. A hierarchikus stratégiának köszönhetően a 19. lépés után már nem javult jelentősen a mechanizmus teljesítménye, így az ennek végén kapott eredményeket fogadtam el végeredménynek. Ebből is látszik, hogy az optimális paraméterek megtalálásához ezzel a módszerrel nem kell az összes adatsort felhasználni, a 3.3.3. fejezetben elmondottakat alapján. Az R1–R10 reakciók Arrhenius-paramétereire meghatározott optimális értékeket a 4.4. táblázatban ismertetem.

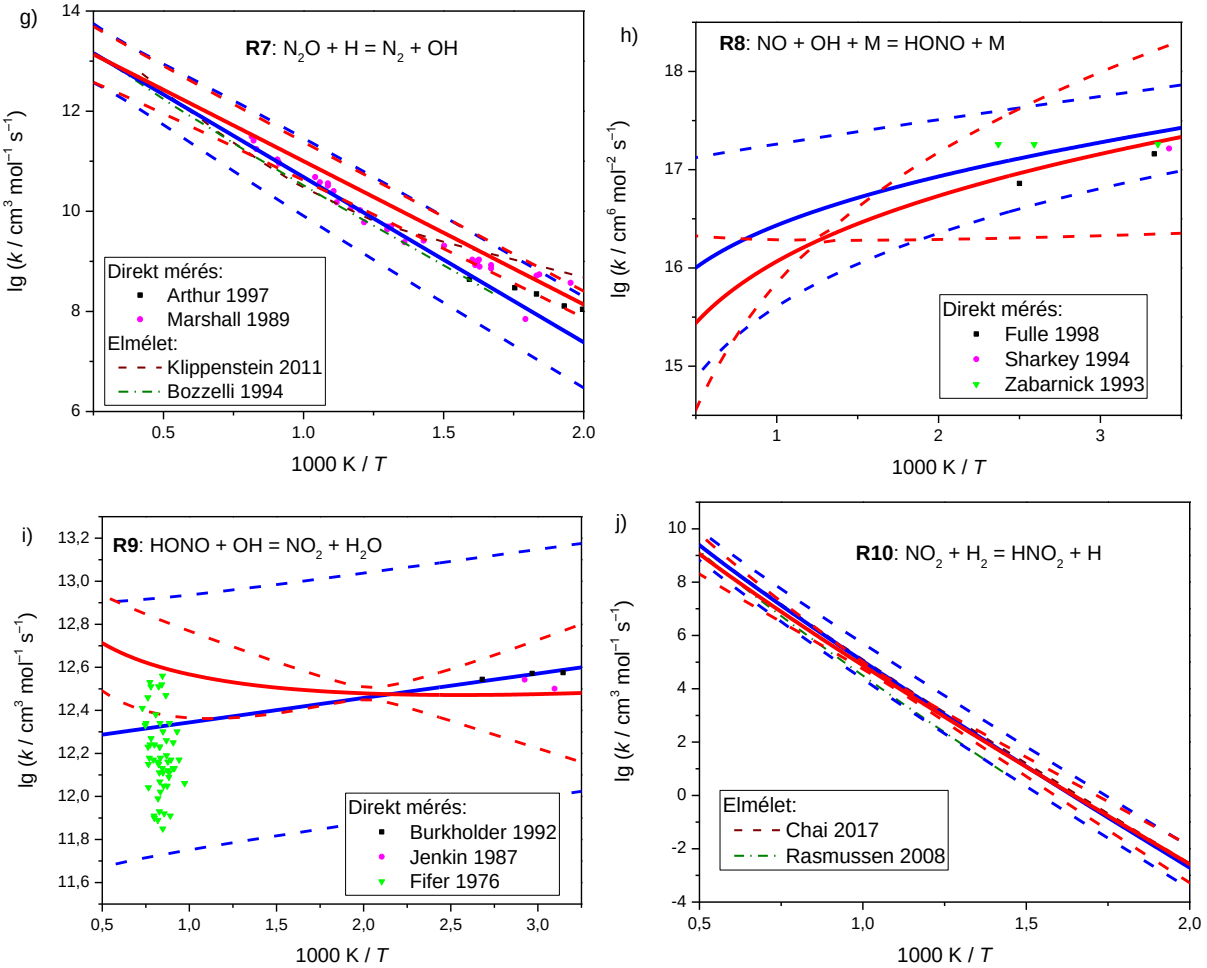
4.4. táblázat: Az optimalizált reakciók Arrhenius-paraméterei a Glarborg+ELTE mechanizmus alapján. *A* mértékegysége $cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$ vagy $cm^6\ mol^{-2}\ s^{-1}$, az *E*/*R* mértékegysége K. LP: kisnyomású határértékek. Az R3, R4, R6 és R8 reakció paraméterei Ar harmadiktest ütközőpartnerhez tartoznak. A N_2-hez és H_2O-hez tartozó harmadiktest ütközési együttható minden esetben egységnyi, kivéve: $m(\mathrm{N_2})_{\mathrm{R3}} = 1{,}6$, $m(\mathrm{N_2})_{\mathrm{R4}} = 1{,}7$, $m(\mathrm{H_2O})_{\mathrm{R4}} = 12$.

	Reakció	*A*	*n*	*E*/*R*
R1	$NO_2 + H = NO + OH$	$1{,}70 \cdot 10^{14}$	$-6{,}72 \cdot 10^{-3}$	$1{,}65 \cdot 10^{2}$
R2	$NO + HO_2 = NO_2 + OH$	$2{,}58 \cdot 10^{12}$	$-2{,}63 \cdot 10^{-2}$	$-2{,}12 \cdot 10^{2}$
R3 LP	$NO + H + M = HNO + M$	$7{,}47 \cdot 10^{15}$	$-1{,}85 \cdot 10^{-1}$	$-4{,}23 \cdot 10^{2}$
R4 LP	$N_2O + M = N_2 + O + M$	$7{,}36 \cdot 10^{27}$	$-3{,}45$	$3{,}56 \cdot 10^{4}$
R5	$NO_2 + H_2 = HONO + H$	$1{,}26 \cdot 10^{4}$	$2{,}78$	$1{,}48 \cdot 10^{4}$
R6 LP	$NO + O + M = NO_2 + M$	$1{,}07 \cdot 10^{20}$	$-1{,}42$	$1{,}40 \cdot 10^{2}$
R7	$N_2O + H = N_2 + OH$	$9{,}82 \cdot 10^{13}$	$-3{,}86 \cdot 10^{-2}$	$6{,}62 \cdot 10^{3}$
R8 LP	$NO + OH + M = HONO + M$	$5{,}49 \cdot 10^{21}$	$-1{,}92$	$-2{,}03 \cdot 10^{2}$
R9	$HONO + OH = NO_2 + H_2O$	$2{,}76 \cdot 10^{10}$	$6{,}70 \cdot 10^{-1}$	$-2{,}63 \cdot 10^{2}$
R10	$NO_2 + H_2 = HNO_2 + H$	$3{,}32 \cdot 10^{2}$	$2{,}97$	$1{,}51 \cdot 10^{4}$

Az optimalizáció végén kiszámított kovarianciamátrix a 3.3.1. fejezet alapján megadja a sebességi paraméterek $f_{\mathrm{posteriori}}(T)$ bizonytalansági együtthatóját. A kiindulási paramétereket és a priori bizonytalansági együtthatót, az optimalizált paramétereket és a posteriori bizonytalansági együtthatót, valamint a direkt meghatározások eredményeit a tíz reakcióra a 4.8.a) – j) Arrhenius-ábrákon mutatom be.



4.8. ábra: Az optimalizált paraméterek és bizonytalansági tartományuk Arrhenius-ábrázolása



4.8. ábra folytatása

Az ábrák alapján elmondható, hogy kezdeti bizonytalansági tartományok minden esetben jelentősen csökkentek, főleg az 1000 K környékén, melynek feltételezhető oka, hogy ezen a hőmérséklettartományon végezték a legtöbb mérést, amely a meghatározást pontosabbá tette. Az is látszik, hogy az új paraméterek és a bizonytalansági tartományuk jó egyezést mutat a direkt mérésekkel és elméleti meghatározásokkal.

A Glarborg+ELTE mechanizmusban módosítottam az R1–R10 reakciók paramétereit az újonnan meghatározott értékekre és ezzel az „Optimalizált”-nak nevezett mechanizmussal elvégeztem a teljes adathalmaz szimulációját. Ez alapján kiszámítottam a 4.1. fejezetben definiált célfüggvény-értékeket, amelyeket a 4.5. táblázatban foglalok össze.

4.5. táblázat: A Glarborg+ELTE mechanizmus optimalizációjának eredménye: az Optimalizált mechanizmus célfüggvény-értékei

Mechanizmus összes adatpont:	$E_{\text{nem szűrt}}$ (4949)	$E_{\text{összes}}$ (4779)	E_{JSR} (945)	E_{IDT} (625)	E_{konc} (1481)	E_{LBV} (88)	E_{BSF} (1640)	$E_{\text{közös}}$ (2299)
Glarborg-2018	62,20 (4918)	17,50 (4779)	5,57 (945)	39,98 (625)	7,04 (1481)	27,93 (88)	10,52 (1640)	7,54
Glarborg+ELTE	37,63 (4918)	17,28 (4779)	5,25 (945)	37,82 (625)	8,51 (1481)	28,58 (88)	10,59 (1640)	8,32
Optimalizált	35,13 (4918)	13,73 (4779)	5,35 (945)	22,49 (625)	3,45 (1481)	59,86 (88)	11,49 (1640)	5,02

Látható, hogy a teljes adathalmazt tekintve a mechanizmus jelentős javulása mondható el, a célfüggvény érték 17,28-ról 13,73-ra csökkent. A csőreaktorban mért koncentrációprofilok szimulációja nagyon jó eredményt ad, a kísérleti adatokat 2σ határon belül reprodukálni tudja, amelyet eddig meg sem közelítettek a mechanizmusok. A gyulladási idők szimulációs eredményeiben is jelenetős javulás történt, a jólkevert reaktor mérések leírása továbbra is nagyon jó, az égőfejen stabilizált lángmérések leírása továbbra is jó. A lángsebesség-mérések esetén a mechanizmus teljesítménye jelentősen romlott, ennek oka, hogy a jelen dolgozatomban végzett optimalizációs munkába az 1D méréseket nem vontam be. Ez a mechanizmus fejlesztésének egy további lehetősége a jövőben.

Érdekes megnézni, hogy milyen teljesítményt nyújtanak a mechanizmusok csak a NO/NO_2-ot, illetve csak a N_2O-ot tartalmazó kísérletek esetén. Ezért kiszámítottam a célfüggvény-értéket külön ezekre, és ezt foglaltam össze a 4.6. táblázatban.

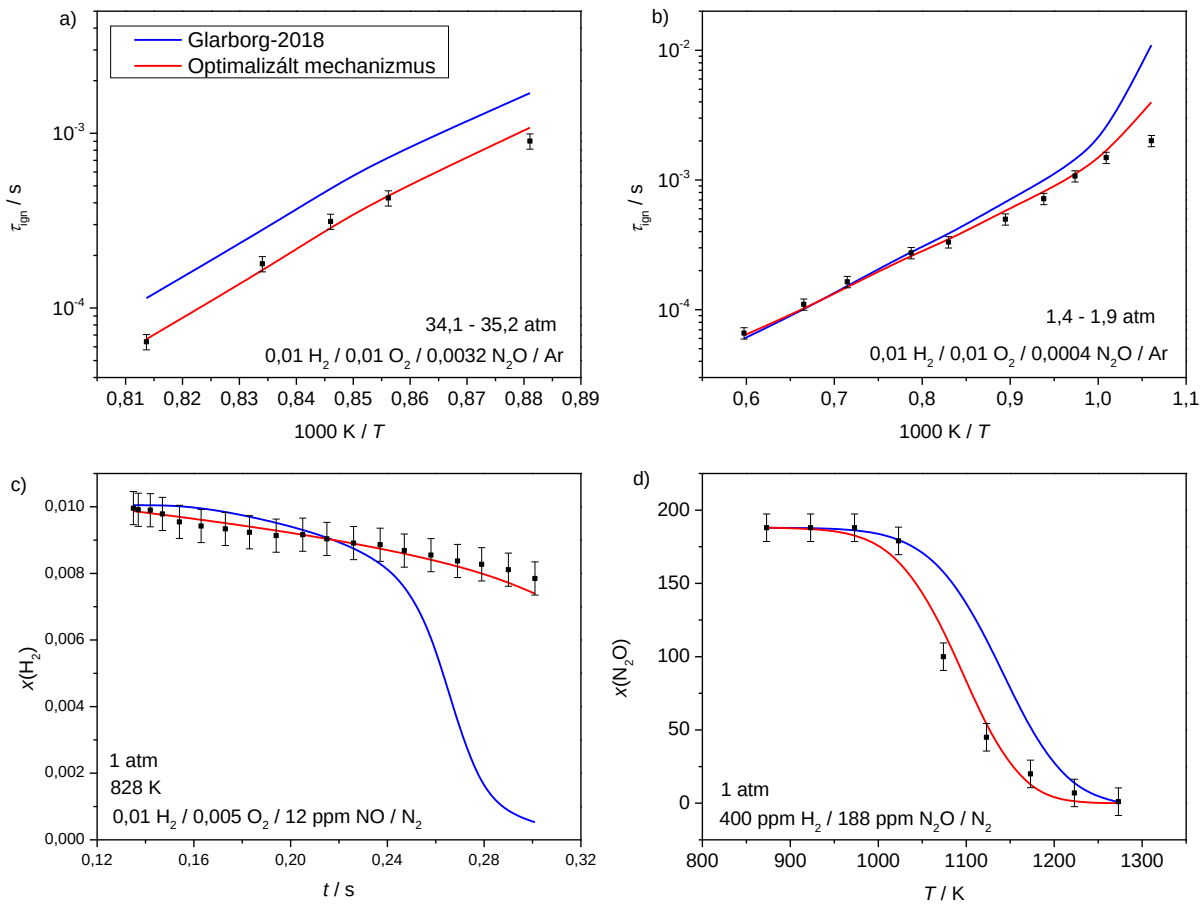
4.6. táblázat: A kiindulási és az optimalizált mechanizmus teljesítményének vizsgálta külön az NO/NO_2 és N_2O rendszerekre

Mechanizmus összes adatpont:	$E_{\text{NO/NO}_2}$ (1695)	$E_{\text{N}_2\text{O}}$ (3084)
Glarborg-2018	9,93 (1695)	28,29 (3084)
Glarborg+ELTE	10,27 (1695)	27,28 (3084)
Optimalizált	8,93 (1695)	20,58 (3084)

Látható, hogy a Glarborg-2018 mechanizmus a NO/NO_2 kísérleteket jól írja, ellenben az N_2O kísérletek esetén gyengébb a teljesítménye. Az is látható, hogy a hidrogénégési rész

kicserélése kicsit javítja az előbbi, rontja az utóbbi esetet. Az optimalizáció után az NO/NO_2 rendszerek esetén csak kis mértékben javul az eredmény, viszont az alapból rosszabb N_2O rendszerek esetén arányaiban (és az adatpontok számát tekintve súlyában) is jelentősebb a javulás. Ennek oka az lehet, hogy az NO/NO_2-t általában csak nyomnyi mennyiségben adják a reakcióelegyhez a perturbáló hatás vizsgálatára, míg az N_2O kísérletek esetén az N_2O sokszor az oxidálószer, így az előbbi esetben sokkal meghatározóbb a jól leírt hidrogénégés, utóbbi esetben viszont a kevésbé jól meghatározott NO_x reakciók okozhatják a gyengébb teljesítményt. Ezt az érzékenységanalízis eredmények is alátámasztják, az NO/NO_2 rendszerek esetén a legérzékenyebb reakció általában a $H + O_2 = O + OH$, vagy valamely másik H/O reakció, míg az N_2O kísérletek esetén általában az N_2O valamely reakciója, például az R4 vagy az R7.

A 4.9. ábrán néhány példát mutatok be, amelyek alapján látszik a kiindulási Glarborg-2018 mechanizmushoz képest a munkám során készített mechanizmus jobb teljesítménye, azaz a kísérleti adatok jobb reprodukálása.



4.9. ábra: Az optimalizált mechanizmus szimulációs eredményeinek összehasonlítása kísérleti adatsorokkal. a) és b) Mathieu és munkatársai [4] által mért gyulladási idők, c) Mueller és munkatársai [22] által mért koncentráció–idő-profilok d) Löffler és munkatársai [25] által mért kiáramló gáz koncentráció-mérési adatok

5. Összefoglalás

Munkám során $H_2/O_2/NO_x$ égési rendszereket leíró kísérleti adatok alapján 17 részletes reakciómechanizmus teljesítményét vizsgáltam meg. Ehhez felhasználtam jólkevert reaktorban mért koncentrációprofil, lökéshullám-csőben mért gyulladási idő, csőreaktorban mért koncentráció profil, lángsebesség-mérési és égőfejen stabilizált lángban koncentráció profil mérési adatsorokat. A teljes adatkészlet, melyre a vizsgálatokat alapoztam 215 adatsor 5073 adatpontját jelenti.

Az összes mechanizmussal szimuláltam a 0D kísérleteket, 6 mechanizmussal szimuláltam az 1D kísérleteket, és az eredmények alapján kiszámítottam a mechanizmusok teljesítményét jellemző célfüggvény-értékeket. Ezek alapján a mechanizmusok között felállítható volt egy sorrend, amelyben a Glarborg-2018 mechanizmus mutatkozott a legjobbnak. Ezt a mechanizmust kiválasztottam optimalizációra.

Ehhez először a mechanizmus hidrogénégési részét lecseréltem a kutató csoportunkban korábban nagy adatkészletre optimalizált hidrogénégési részmechanizmusra, amelyre Glarborg+ELTE néven hivatkoztam. Az optimalizáció célparamétereinek meghatározása érdekében lokális érzékenységanalízist végeztem ezzel a mechanizmussal lökéshullám-cső és csőreaktor adatokra. Ez alapján azonosítani tudtam a tíz legfontosabb nitrogéntartalmú elemi reakciót, amelyek az általam vizsgált rendszert meghatározzák. Ezek sebességi paramétereinek kiszámítottam a bizonytalansági tartományát, amely az optimalizáció paraméterterének határait adja meg.

Az optimalizációt hiearchikus algoritmus alkalmazásával végeztem, és a tíz elemi reakció sebességi paramétereinek optimális értékeket a 19. lépés után értem el. Az így kapott „Optimalizált” mechanizmus teljesítménye jelentősen javult a kiindulásihoz képest. A csőreaktor és lökéshullám-cső kísérletek leírására nagymértékű javulást tapasztaltam, a jólkevert reaktor és stabilizált láng mérések leírása továbbra is jó, a lángsebességek szimulációjára romlott a mechanizmus, amely további fejlesztésre ad lehetőséget. Az összes adatpont tekintetében a célfüggvény érték 17,50-ről 13,73-ra csökkent.

Ez alapján elmondható, hogy munkám célját sikerült teljesítenem, a $H_2/O_2/NO_x$ égési rendszerekre egy minden eddiginél pontosabb reakciómehanizmust készítettem.

Függelék

F1. táblázat: Jólkevert reaktorban mért koncentrációprofil adatsorok összefoglalása. A táblázat tartalmazza az adatsor XML-jének azonosítóját, a kísérletek hivatkozását, az adatsorban lévő adatpontok számát (Ap.), a kísérleti körülményeket (hőmérséklet, nyomás) és a kiindulási gázelegy jellemzőit (ekvivalencia arány, NO_x és hígítógáz móltörtje). Minden adatsor esetén feltüntettem a mért anyagfajtákat, és a mérési adatsorhoz általam számított szórásokat.

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$ / ppm	$x_{hígítógáz}$	Mért	σ / ppm
x00200004	Dayma 2006	44	730–1060	1,00	0,10	NO	250	0,9398	H_2 H_2O NO NO_2	978 945 23 5
x00200005	Dayma 2006	52	730–1120	1,00	0,20	NO	240	0,9648	H_2 H_2O NO NO_2	990 910 24 3
x00200006	Dayma 2006	52	730–1120	1,00	0,49	NO	240	0,9798	H_2 H_2O NO NO_2	971 906 24 1
x00200007	Dayma 2006	65	750–1099	1,00	0,98	NO	230	0,9848	H_2 H_2O NO NO_2 O_2	946 871 25 1 946
x00200008	Dayma 2006	44	730–1090	1,00	1,45	NO	235	0,9864	H_2 H_2O NO NO_2	976 504 24 1

F1. táblázat folytatása

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$ / ppm	$x_{hígítógáz}$	Mért	σ / ppm
x00200009	Dayma 2006	60	746–1048	1,00	1,91	NO	245	0,9873	H_2 H_2O NO NO_2 O_2	971 392 25 1 265
x00200010	Dayma 2006	52	730–1090	10,00	0,10	NO	220	0,9398	H_2 H_2O NO NO_2	956 1128 20 16
x00200011	Dayma 2006	52	730–1090	10,00	0,20	NO	220	0,9648	H_2 H_2O NO NO_2	964 1137 20 11
x00200300	Dayma 2006	52	730–1090	10,00	0,49	NO	220	0,9798	H_2 H_2O NO NO_2	920 1085 24 6
x00200400	Dayma 2006	56	730–1120	10,00	0,98	NO	220	0,9798	H_2 H_2O NO NO_2	920 1085 26 3
x00200014	Dayma 2006	52	730–1090	10,00	1,45	NO	220	0,9864	H_2 H_2O NO NO_2	935 799 23 2

F1. táblázat folytatása

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$ / ppm	$x_{hígítógáz}$	Mért	σ / ppm
x00300000	Dayma 2006	44	730–1030	1,00	0,10	NO_2	70	0,9399	H_2 H_2O NO NO_2	10100 889 6 7
x00300001	Dayma 2006	28	700–1030	1,00	0,99	NO_2	70	0,9849	H_2 H_2O NO NO_2	1004 789 6 7
x00300002	Dayma 2006	28	700–1030	1,00	1,47	NO_2	70	0,9866	H_2 H_2O NO NO_2	999 512 6 7
x00300003	Dayma 2006	56	760–1150	10,00	0,10	NO_2	70	0,9399	H_2 H_2O NO NO_2	935 1069 4 7
x00300004	Dayma 2006	52	790–1150	10,00	0,20	NO_2	70	0,9649	H_2 H_2O NO NO_2	1022 1104 4 7
x00300005	Dayma 2006	48	790–1120	10,00	0,50	NO_2	65	0,9799	H_2 H_2O NO NO_2	933 1064 5 6

F1. táblázat folytatása

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$ / ppm	$x_{hígítógáz}$	Mért	σ / ppm
x00300006	Dayma 2006	56	730–1120	10,00	0,99	NO_2	60	0,9849	H_2 H_2O NO NO_2	938 1121 5 6
x00300007	Dayma 2006	52	730–1090	10,00	1,47	NO_2	60	0,9866	H_2 H_2O NO NO_2	942 822 6 6

F2. táblázat: Lökéshullám-csőben mért gyulladási idő adatsorok összefoglalása. A táblázat tartalmazza az adatsor XML-jének azonosítóját, a kísérletek hivatkozását, az adatsorban lévő adatpontok számát (Ap.), a kísérleti körülményeket (hőmérséklet, nyomás) és a kiindulási gázelegy jellemzőit (ekvivalencia arány, NO_x és hígítógáz móltörtje). Minden adatsor esetén feltüntettem az általam számított szórásokat.

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$	$x_{hígítógáz}$	σ
x10200001	Snyder 1965	11	768–931	2,04	1,00	NO	0,0010	0,4489	0,14
x10200002	Snyder 1965	13	738–911	2,04	0,99	NO	0,0030	0,4480	0,11
x10200003	Snyder 1965	12	753–862	2,04	0,99	NO	0,0050	0,4471	0,13
x10200004	Snyder 1965	12	768–872	2,04	0,97	NO	0,0100	0,4449	0,17
x10200005	Snyder 1965	12	789–925	2,04	0,87	NO	0,0500	0,4269	0,16
x10200006	Snyder 1965	17	761–926	2,04	0,81	NO	0,0800	0,4134	0,28
x10200007	Snyder 1965	10	807–952	2,04	0,42	NO	0,0800	0,5064	0,17
x10300001	Mathieu 2013	9	1001–1744	1,40–1,90	0,30	NO_2	0,0001	0,9799	0,10
x10300002	Mathieu 2013	12	1062–1231	12,10–15,90	0,30	NO_2	0,0001	0,9799	0,14

F2. táblázat folytatása

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$	$x_{hígítógáz}$	σ
x10300003	Mathieu 2013	7	1146–1239	33,10–35,00	0,30	NO_2	0,0001	0,9799	0,10
x10300004	Mathieu 2013	14	955–1772	1,50–1,80	0,98	NO_2	0,0001	0,9799	0,10
x10300005	Mathieu 2013	8	1042–1215	13,10–13,70	0,98	NO_2	0,0001	0,9799	0,10
x10300006	Mathieu 2013	7	1084–1220	31,90–34,90	0,98	NO_2	0,0001	0,9799	0,11
x10300007	Mathieu 2013	13	948–1640	1,50–1,90	0,50	NO_2	0,0001	0,9799	0,10
x10300008	Mathieu 2013	12	1039–1200	11,90–13,60	0,50	NO_2	0,0001	0,9799	0,11
x10300009	Mathieu 2013	11	1058–1231	32,20–35,30	0,50	NO_2	0,0001	0,9799	0,11
x10300010	Mathieu 2013	13	991–1564	1,40–1,90	0,48	NO_2	0,0004	0,9796	0,10
x10300011	Mathieu 2013	10	1034–1219	12,80–14,20	0,48	NO_2	0,0004	0,9796	0,10
x10300012	Mathieu 2013	8	1022–1227	32,40–35,90	0,48	NO_2	0,0004	0,9796	0,10
x10300400	Mathieu 2013	12	1099–1717	1,40–1,70	0,43	NO_2	0,0016	0,9784	0,11
x10300014	Mathieu 2013	10	1038–1249	12,60–13,90	0,43	NO_2	0,0016	0,9784	0,10
x10300015	Mathieu 2013	7	1051–1267	31,60–34,50	0,43	NO_2	0,0016	0,9784	0,10
x10300016	Slack 1978	10	870–990	2,00	0,80	NO_2	0,0356	0,5364	0,10
x10300017	Slack 1978	5	865–917	1,00	0,80	NO_2	0,0356	0,5364	0,19
x10300018	Slack 1978	7	840–956	4,00	0,80	NO_2	0,0356	0,5364	0,10
x10300019	Snyder 1965	9	759–868	2,04	0,97	NO_2	0,0050	0,4471	0,16
x10400001	Kosarev 2007	14	1007–1278	0,14–0,39	1,88	N_2O	0,1075	0,5376	0,10
x10400002	Kosarev 2007	6	1288–1574	0,22–0,47	1,00	N_2O	0,1000	0,8000	0,10
x10400005	Mathieu 2012	10	956–1661	1,40–1,80	0,50	N_2O	0,0001	0,9799	0,10
x10400006	Mathieu 2012	7	1091–1224	12,90–13,50	0,50	N_2O	0,0001	0,9799	0,15
x10400007	Mathieu 2012	6	1159–1258	30,70–32,90	0,50	N_2O	0,0001	0,9799	0,10

F2. táblázat folytatása

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$	$x_{hígítógáz}$	σ
x10400008	Mathieu 2012	10	943–1674	1,40–1,90	0,49	N_2O	0,0004	0,9796	0,10
x10400009	Mathieu 2012	7	1076–1216	11,80–13,30	0,49	N_2O	0,0004	0,9796	0,20
x10400010	Mathieu 2012	6	1147–1298	30,30–32,40	0,49	N_2O	0,0004	0,9796	0,10
x10400011	Mathieu 2012	11	996–1660	1,40–1,80	0,46	N_2O	0,0016	0,9784	0,10
x10400012	Mathieu 2012	10	1084–1223	12,50–13,70	0,46	N_2O	0,0016	0,9784	0,10
x10400013	Mathieu 2012	8	1128–1237	31,50–33,40	0,46	N_2O	0,0016	0,9784	0,18
x10400014	Mathieu 2012	11	977–1577	1,60–2,20	0,43	N_2O	0,0032	0,9768	0,12
x10400015	Mathieu 2012	10	1088–1228	12,80–13,90	0,43	N_2O	0,0032	0,9768	0,12
x10400016	Mathieu 2012	5	1135–1229	34,10–35,40	0,43	N_2O	0,0032	0,9768	0,10
x10400017	Mevel 2009	27	1293–2177	2,96	0,50	N_2O	0,0133	0,9800	0,13
x10400018	Mevel 2009	24	1301–2150	2,96	2,00	N_2O	0,0067	0,9800	0,12
x10400019	Mevel 2009	16	1460–2159	2,96	1,00	N_2O	0,0100	0,9800	0,23
x10400020	Mevel 2009	27	1405–2354	2,96	0,50	N_2O	0,0067	0,9900	0,13
x10400021	Mevel 2009	27	1319–2218	2,96	2,00	N_2O	0,0033	0,9900	0,10
x10400022	Mevel 2009	25	1319–2174	2,96	1,00	N_2O	0,0050	0,9900	0,17
x10400023	Mevel 2009	24	1302–1842	8,88	0,50	N_2O	0,0067	0,9900	0,12
x10400024	Mevel 2009	27	1296–1851	8,88	2,00	N_2O	0,0033	0,9900	0,10
x10400025	Mevel 2009	29	1334–1858	8,88	1,00	N_2O	0,0050	0,9900	0,11
x10400029	Hidaka 1985	9	1462–1791	0,85	0,50	N_2O	0,0200	0,9700	0,10
x10400032	Hidaka 1985	9	1495–1827	2,75	2,00	N_2O	0,0050	0,9850	0,11
x10400057	Henrici 1969	14	1708–2643	1,91	0,35	N_2O	0,0074	0,9900	0,15
x10400058	Henrici 1969	11	1612–2431	1,29	0,50	N_2O	0,0200	0,9700	0,35

F2. táblázat folytatása

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$	$x_{hígítógáz}$	σ
x10400059	Henrici 1969	10	1704–2573	1,51	1,00	N_2O	0,0100	0,9800	0,28
x10400060	Henrici 1969	11	1768–2712	1,77	1,08	N_2O	0,0048	0,9900	0,32
x10400061	Pamidimukkala 1982	7	2070–2494	1,22–1,49	3,33	N_2O	$3{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,9999	0,15
x10400062	Pamidimukkala 1982	13	1919–2781	1,27–1,75	5,00	N_2O	$2{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,9999	0,10
x10400063	Mulvihill 2018	6	1248–1491	0,69	1,00	N_2O	0,1000	0,8000	0,10

F3. táblázat: Csőreaktorban mért koncentrációprofil adatsorok összefoglalása. A táblázat tartalmazza az adatsor XML-jének azonosítóját, a kísérletek hivatkozását, az adatsorban lévő adatpontok számát (Ap.), a kísérleti körülményeket (hőmérséklet, nyomás) és a kiindulási gázelegy jellemzőit (ekvivalencia arány, NO_x és hígítógáz móltörtje). Minden adatsor esetén feltüntettem a mért anyagfajtákat (Mért), és a mérési adatsorhoz általam számított szórásokat.

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$ / ppm	$x_{hígítógáz}$	Mért	σ / ppm
x30200065	Mueller 1998	95	808	12,50	0,25	NO	107	0,9699	H_2 H_2O NO NO_2 O_2	470 907 2 5 592
x30200066	Mueller 1998	95	800	10,00	0,25	NO	35	0,9820	H_2 H_2O NO NO_2 O_2	281 518 2 2 350
x30200067	Mueller 1998	18	808	12,50	0,25	NO	107	0,9699	H_2	468
x30200068	Mueller 1998	19	808	1,00	0,25	NO	107	0,9699	H_2	482

F3. táblázat folytatása

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$ / ppm	$x_{hígítógáz}$	Mért	σ / ppm
x30200069	Mueller 1998	20	803	10,00	0,25	NO	107	0,9699	H_2	482
x30200070	Mueller 1998	15	808	6,50	0,25	NO	107	0,9699	H_2	482
x30200071	Mueller 1999	55	806	0,50	1,04	NO	48	0,9846	H_2 H_2O NO NO_2 O_2	520 898 2 2 147
x30200072	Mueller 1999	57	803	10,00	0,25	NO	85	0,9697	H_2 NO NO_2	481 2 4
x30200073	Mueller 1999	60	807	10,00	0,25	NO	110	0,9697	H_2 NO NO_2	475 2 5
x30200074	Mueller 1999	76	802	10,00	0,25	NO	532	0,9695	H_2 HONO NO NO_2	499 2 27 5
x30200075	Mueller 1999	38	806	1,00	0,25	NO	105	0,9702	H_2 NO	483 5
x30200076	Mueller 1999	40	807	10,00	0,25	NO	110	0,9697	H_2 NO	476 2
x30200077	Mueller 1999	30	808	6,50	0,25	NO	110	0,9698	H_2 NO	464 3
x30200078	Mueller 1999	38	807	5,00	0,25	NO	108	0,9696	H_2 NO	419 4

F3. táblázat folytatása

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$ / ppm	$x_{hígítógáz}$	Mért	σ / ppm
x30200079	Mueller 1999	34	808	3,00	0,25	NO	108	0,9697	H_2 NO	414 4
x30200080	Mueller 1999	38	806	8,00	0,24	NO	109	0,9695	H_2 NO	442 3
x30200081	Mueller 1999	38	805	10,00	0,97	NO	108	0,9848	H_2 NO_2	475 2
x30200082	Mueller 1999	26	803	10,00	0,24	NO	108	0,9699	H_2 NO_2	368 4
x30200083	Mueller 1999	26	808	10,00	0,49	NO	107	0,9798	H_2 NO_2	464 2
x30200084	Mueller 1999	17	808	6,50	0,99	NO	108	0,9849	H_2	484
x30200085	Mueller 1999	15	808	6,50	0,25	NO	110	0,9698	H_2	484
x30200086	Mueller 1999	14	807	6,50	0,50	NO	113	0,9800	H_2	484
x30200087	Mueller 1999	19	806	1,00	0,96	NO	110	0,9849	H_2	484
x30200088	Mueller 1999	19	806	1,00	0,25	NO	105	0,9702	H_2	484
x30200089	Mueller 1999	19	807	1,00	0,49	NO	110	0,9799	H_2	484
x30200090	Mueller 1999	19	828	1,00	1,00	NO	12	0,9850	H_2	498
x30200091	Mueller 1999	17	828	1,00	0,98	NO	313	0,9846	H_2	498
x30200092	Mueller 1999	15	828	1,00	1,03	NO	52	0,9852	H_2	498
x30200093	Mueller 1999	19	828	1,00	0,98	NO	24	0,9852	H_2	498
x30200094	Mueller 1999	17	829	1,00	0,99	NO	205	0,9847	H_2	498

F3. táblázat folytatása

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$ / ppm	$x_{hígítógáz}$	Mért	σ / ppm
x30200095	Mueller 1999	80	806	10,00	0,24	NO	40	0,9823	H_2 H_2O NO NO_2 O_2	498 547 2 2 336
x30300003	Mueller 1999	57	780	10,00	0,96	NO_2	85	0,9851	H_2 NO NO_2	447 4 2
x30300020	Mueller 2000	32	836	1,15	3,77	NO_2	730	0,9938	NO NO_2	9 33
x30300021	Mueller 2000	57	832	3,00	3,72	NO_2	740	0,9938	H_2O NO NO_2	74 36 26
x30300022	Mueller 2000	24	833	5,00	3,72	NO_2	740	0,9938	NO NO_2	36 28
x30400001	Allen 1998	24	995	3,00	0,49	N_2O NO	10600 150	0,9840	H_2 H_2O N_2O	245 124 517
x30400002	Allen 1998	75	995	3,00	0,48	N_2O	11000	0,9837	H_2 H_2O N_2O NH_3 NO	174 492 452 2 2

F3. táblázat folytatása

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$ / ppm	$x_{hígítógáz}$	Mért	σ / ppm
x30400003	Allen 1998	56	995	3,00	0,56	N_2O NH_3	11600 800	0,9823	H_2 H_2O N_2O NH_3	210 360 534 42
x30400005	Hulgaard 1993	24	965–1366	1,04	0,00	N_2O	215	0,9594	N_2O NO	11 2
x30400006	Hulgaard 1993	26	964–1382	1,04	1,92	N_2O	208	0,9994	N_2O NO	10 2
x30400015	Loeffler2000	9	873–1273	1,00	2,13	N_2O	188	0,9994	N_2O	9
x30400016	Loeffler2000	9	873–1272	1,00	0,01	N_2O	194	0,9674	N_2O	10

F4. táblázat: Lángsebesség-mérési adatsorok összefoglalása. A táblázat tartalmazza az adatsor XML-jének azonosítóját, a kísérletek hivatkozását, az adatsorban lévő adatpontok számát (Ap.), a kísérleti körülményeket (hőmérséklet, nyomás) és a kiindulási gázelegy jellemzőit (ekvivalencia arány, NO_x és hígítógáz móltörtje). Minden adatsor esetén feltüntettem a mérési adatsorhoz általam számított szórásokat.

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$	$x_{hígítógáz}$	σ / (cm/s)
x20400001	Bane 2011	14	295–300	0,20	0,15-0,70	N_2O	0,8696	0	3,81
x20400002	Bane 2011	6	298	0,20	1,00-1,01	N_2O	0,3000	0,4000	2,06
x20400003	Bane 2011	8	298	0,39	1,00	N_2O	0,2500	0,5000	2,07
x20400004	Bane 2011	10	298	0,59	1,00	N_2O	0,2250	0,5500	2,00
x20400005	Bane 2011	8	298	0,79	1,00	N_2O	0,2250	0,5500	2,32
x20400006	Powel 2009	12	298	0,80	0,78-2,20	N_2O	0,2230	0,6029	1,65
x20400007	Mevel 2009	30	296–304	1,00–1,02	0,30-1,79	N_2O	0,1434	0,6000	2,48

F5. táblázat: Koncentrációprofil-mérési adatsorok összefoglalása égőfejen stabilizált lángokban. A táblázat tartalmazza az adatsor XML-jének azonosítóját, a kísérletek hivatkozását, az adatsorban lévő adatpontok számát (Ap.), a kísérleti körülményeket (hőmérséklet, nyomás) és a kiindulási gázelegy jellemzőit (ekvivalencia arány, NO_x és hígítógáz móltörtje). Minden adatsor esetén feltüntettem a mért anyagfajtákat (Mért), és a mérési adatsorhoz általam számított szórásokat.

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$	$x_{hígítógáz}$	Mért	σ / ppm
x60200001	Shmakov 2010	20	308	1,00	0,47	NO	0,0003	0,6609	NO	38
x60200002	Shmakov 2010	25	308	1,00	0,47	NO	0,0010	0,6605	NO	110
x60200003	Shmakov 2010	30	308	1,00	1,10	NO	0,0003	0,7594	NO	34
x60200004	Shmakov 2010	19	308	1,00	1,09	NO	0,0010	0,7588	NO	100
x60200005	Shmakov 2010	28	308	1,00	1,99	NO	0,0003	0,7054	NO	31
x60200006	Shmakov 2010	28	308	1,00	1,98	NO	0,0010	0,7050	NO	102
x60200007	Sepman 2003	1	300	1,00	0,60	NO	0,0002	0,7160	NO	16
x60200008	Sepman 2003	1	300	1,00	0,60	NO	0,0002	0,7160	NO	19
x60200009	Sepman 2003	1	300	1,00	0,60	NO	0,0002	0,7160	NO	21
x60200010	Sepman 2003	1	300	1,00	0,80	NO	0,0002	0,6847	NO	18
x60200011	Sepman 2003	1	300	1,00	0,80	NO	0,0002	0,6847	NO	20
x60200300	Sepman 2003	1	300	1,00	0,80	NO	0,0002	0,6847	NO	23
x60200400	Sepman 2003	1	300	1,00	1,00	NO	0,0002	0,6570	NO	19
x60200014	Sepman 2003	1	300	1,00	1,00	NO	0,0002	0,6570	NO	22
x60200015	Sepman 2003	1	300	1,00	1,00	NO	0,0002	0,6570	NO	22
x60200016	Martin 1990	5	970	1,00	0,80	NO	0,0021	0,6879	N_2O	0
x60200017	Martin 1990	5	970	1,00	0,80	NO	0,0021	0,6879	N_2	24
x60200018	Martin 1990	6	970	1,00	0,80	NO	0,0021	0,6879	NO	530
x60200019	Cattolica 1988	39	293	0,10	0,87	NO	0,0049	0,5170	NO	722

F5. táblázat folytatása

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$	$x_{hígítógáz}$	Mért	σ / ppm
x60200020	Cattolica 1988	40	293	0,10	0,86	NO	0,0091	0,5128	NO	1358
x60200021	Cattolica 1988	39	293	0,10	0,97	NO	0,0047	0,4998	NO	720
x60200022	Cattolica 1988	40	293	0,10	0,96	NO	0,0088	0,4957	NO	1305
x60200023	Cattolica 1988	39	293	0,10	1,36	NO	0,0042	0,4405	NO	603
x60200024	Cattolica 1988	40	293	0,10	1,34	NO	0,0077	0,4370	NO	1134
x60200025	Roby 1987	16	950	1,00	1,59	NO	0,0018	0,6540	N_2 N_2O NH_3 NO	28 3 9 131
x60200026	Seery 1981	15	300	0,10	0,86	NO	0,0048	0,5160	NO	449
x60200027	Seery 1981	13	300	0,10	0,97	NO	0,0046	0,4980	NO	434
x60200028	Seery 1981	10	300	0,10	1,21	NO	0,0043	0,4610	NO	403
x60200029	Seery 1981	14	300	0,10	1,36	NO	0,0041	0,4400	NO	384
x60200030	Seery 1981	13	300	0,10	1,72	NO	0,0037	0,3970	NO	343
x60200031	Seery 1981	14	300	0,10	0,85	NO	0,0089	0,5120	NO	895
x60200032	Seery 1981	12	300	0,10	0,95	NO	0,0086	0,4950	NO	864
x60200033	Seery 1981	16	300	0,10	1,19	NO	0,0080	0,4580	NO	798
x60200034	Seery 1981	19	300	0,10	1,34	NO	0,0076	0,4370	NO	785
x60200035	Seery 1981	12	300	0,10	1,70	NO	0,0069	0,3940	NO	687
x60200036	Seery 1981	12	300	0,10	0,85	NO	0,0089	0,5120	N_2	205
x60200037	Seery 1981	18	300	0,10	0,86	NO	0,0048	0,5160	N_2	179
x60200038	Seery 1981	12	300	0,10	1,72	NO	0,0037	0,3970	N_2	187

F5. táblázat folytatása

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$	$x_{hígítógáz}$	Mért	σ / ppm
x60200039	Mainiero 1980	9	300	1,00	1,00	NO	0,5000	0	NO	24401
x60200040	Mainiero 1980	9	300	1,00	1,00	NO	0,5000	0	OH	7501
x60200041	Mainiero 1980	13	300	1,00	1,00	NO	0,5000	0	O	2502
x60300001	Volponi 1995	65	431	0,03	0,55	NO_2	0,3900	0,1840	H_2 H_2O NO NO_2 O_2	15480 39470 39420 35700 970
x60300002	Volponi 1995	10	431	0,03	0,55	NO_2	0,3900	0,1840	OH	65
x60400001	Powel 2011	30	298	0,81	0,95	N_2O	0,1908	0,6280	NO	1118
x60400002	Powel 2011	30	298	0,81	0,95	N_2O	0,1980	0,6220	NO	1150
x60400003	Powel 2011	30	298	0,81	1,33	N_2O	0,1779	0,5856	NO	1367
x60400004	Powel 2011	30	298	0,81	1,55	N_2O	0,1712	0,5635	NO	676
x60400005	Venezios 1998	22	689	0,04	0,99	N_2O	0,3667	0,2718	O_2	382
x60400006	Venezios 1998	22	689	0,04	0,99	N_2O	0,3667	0,2718	NO	2525
x60400007	Sausa 1996	11	400	0,04	1,09	N_2O	0,3527	0,2645	N_2O	32520
x60400008	Sausa 1996	19	400	0,04	1,09	N_2O	0,3527	0,2645	H_2	18300
x60400009	Sausa 1996	42	400	0,04	1,09	N_2O	0,3527	0,2645	H_2O N_2 NO	34110 33470 1681

F5. táblázat folytatása

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$	$x_{hígítógáz}$	Mért	σ / ppm
x60400010	Dayton 1994	203	300	0,03	0,64	N_2O	0,4239	0,3043	Ar H_2 H_2O N_2 N_2O NO O_2	31100 26290 27980 36960 43030 3477 3977
x60400011	Sausa 1993	19	300	0,03	1,00	N_2O	0,2667	0,4666	N_2O	39750
x60400012	Sausa 1993	123	300	0,03	1,00	N_2O	0,2667	0,4666	H_2 H_2O N_2	26370 26450 32830
x60400013	Sausa 1993	25	300	0,03	1,00	N_2O	0,2667	0,4666	NO	2885
x60400014	Sausa 1993	17	300	0,03	1,00	N_2O	0,2667	0,4666	O_2	211
x60400015	Martin 1990	6	970	1,00	0,80	N_2O	0,0011	0,6886	NO	29
x60400016	Martin 1990	5	970	1,00	0,80	N_2O	0,0011	0,6886	N_2O	14
x60400017	Martin 1990	7	970	1,00	0,80	N_2O	0,0011	0,6886	N_2	313
x60400018	Vanderhoff 1986	16	300	1,00	0,45	N_2O	0,2586	0,6250	N_2	60210
x60400019	Vanderhoff 1986	17	300	1,00	0,45	N_2O	0,2586	0,6250	O_2	15260
x60400020	Vanderhoff 1986	12	300	1,00	0,45	N_2O	0,2586	0,6250	NO	4579
x60400021	Vanderhoff 1986	15	300	1,00	0,45	N_2O	0,2586	0,6250	OH	494
x60400022	Vanderhoff 1986	15	300	1,00	0,70	N_2O	0,2206	0,6250	N_2	58960
x60400023	Vanderhoff 1986	14	300	1,00	0,70	N_2O	0,2206	0,6250	O_2	7666
x60400024	Vanderhoff 1986	15	300	1,00	0,70	N_2O	0,2206	0,6250	NO	2264

F5. táblázat folytatása

Azonosító	Hivatkozás	Ap.	T / K	p / atm	φ	NO_x	$x(NO_x)$	$x_{hígítógáz}$	Mért	σ / ppm
x60400025	Vanderhoff 1986	15	300	1,00	0,70	N_2O	0,2206	0,6250	OH	3247
x60400026	Vanderhoff 1986	15	300	1,00	0,89	N_2O	0,1984	0,6250	N_2	55270
x60400027	Vanderhoff 1986	14	300	1,00	0,89	N_2O	0,1984	0,6250	O_2	2758
x60400028	Vanderhoff 1986	13	300	1,00	0,89	N_2O	0,1984	0,6250	NO	2419
x60400029	Vanderhoff 1986	15	300	1,00	0,89	N_2O	0,1984	0,6250	OH	5235
x60400030	Balakhnine 1977	27	300	0,05	0,46	N_2O	0,6860	0	NO	21900
x60400031	Balakhnine 1977	16	300	0,05	0,46	N_2O	0,6860	0	O_2	36390
x60400032	Balakhnine 1977	23	300	0,05	0,46	N_2O	0,6860	0	N_2O	193920
x60400033	Balakhnine 1977	22	300	0,05	0,46	N_2O	0,6860	0	N_2	154080
x60400034	Balakhnine 1977	22	300	0,05	0,46	N_2O	0,6860	0	H	24
x60400035	Balakhnine 1977	20	300	0,05	0,46	N_2O	0,6860	0	H_2	45330
x60400036	Balakhnine 1977	21	300	0,05	0,46	N_2O	0,6860	0	O	302
x60400037	Balakhnine 1977	21	300	0,05	0,46	N_2O	0,6860	0	H_2O	85200
x60400038	Balakhnine 1977	24	300	0,05	0,46	N_2O	0,6860	0	OH	173

F6 táblázat: A direkt mérési adatsorok (az XML azonosítója „k”-val kezdődik), és elméleti meghatározás adatsorok (az XML azonosítója „t”-vel kezdődik) összefoglalása. A táblázatban feltüntettem az adatpontok számát (Ap.), a sebességi együttható meghatározásának körülményeit (hőmérséklettartomány), és az általam kiszámított szórásokat.

Azonosító	Reakció		Hivatkozás	Ap.	T / K	σ
k01020001	R1	$NO_2 + H = NO + OH$	Su 2002	18	1003–1684	0,18
k01020002	R1	$NO_2 + H = NO + OH$	Su 2002	18	1258–1990	0,14
k01020003	R1	$NO_2 + H = NO + OH$	Su 2002	8	1260–1670	0,10
k01020004	R1	$NO_2 + H = NO + OH$	Ko 1991	39	296–718	0,12
k01020005	R1	$NO_2 + H = NO + OH$	Haas 2015	8	737–825	0,10
k01020006	R1	$NO_2 + H = NO + OH$	Haas 2015	10	819–882	0,10
t01020001	R1	$NO_2 + H = NO + OH$	Su 2002	24	195–2000	0,38
k02020001	R2	$NO + HO_2 = NO_2 + OH$	Bardwell 2003	9	193–298	0,10
k02020002	R2	$NO + HO_2 = NO_2 + OH$	Seeley 1996	16	206–293	0,10
k02020003	R2	$NO + HO_2 = NO_2 + OH$	Howard 1980	16	423–1271	0,10
k02020004	R2	$NO_2 + OH = NO + HO_2$	Howard 1980	10	452–1115	0,10
k02020005	R2	$NO + HO_2 = NO_2 + OH$	Srinivasan 2006	24	1237–1554	0,18
t02020001	R2	$NO + HO_2 = NO_2 + OH$	Chakraborty 1998	10	300–1500	0,38
t02020002	R2	$NO_2 + OH = NO + HO_2$	Chakraborty 1998	10	300–1500	0,38
k03020001	R3 LP	$NO + H + M = HNO + M$	Riley 2003	4	295–906	0,12
k03020002	R3 LP	$NO + H + M = HNO + M$	Glarborg 1998	4	1012–1166	0,12
k04040001	R4 LP	$N_2O + M = N_2 + O + M$	Javoy 2009	27	1491–2488	0,43
k04040002	R4 LP	$N_2O + M = N_2 + O + M$	Gradon 2006	12	1294–1600	0,15
k04040003	R4 LP	$N_2O + M = N_2 + O + M$	Gradon 2006	9	1294–1600	0,15
k04040004	R4 LP	$N_2O + M = N_2 + O + M$	Gradon 2006	9	1294–1600	0,18

F6. táblázat folytatása

Azonosító	Reakció		Hivatkozás	Ap.	T / K	σ
k04040005	R4 LP	$N_2O + M = N_2 + O + M$	Ross 1997	58	1928–2384	0,18
k04040007	R4 LP	$N_2O + M = N_2 + O + M$	Röhrig 1996	11	1688–3113	0,12
k04040008	R4 LP	$N_2O + M = N_2 + O + M$	Johnsson 1992	4	1195–1345	0,10
k04040009	R4 LP	$N_2O + M = N_2 + O + M$	Michael 1992	53	1549–2493	0,38
k04040010	R4 LP	$N_2O + M = N_2 + O + M$	Glarborg 1994	6	1237–1348	0,10
k04040011	R4 LP	$N_2O + M = N_2 + O + M$	Glarborg 1994	7	1242–1385	0,10
k04040012	R4 LP	$N_2O + M = N_2 + O + M$	Glarborg 1994	7	1242–1387	0,10
k04040013	R4 LP	$N_2O + M = N_2 + O + M$	Glarborg 1994	7	1240–1370	0,10
k04040014	R4 LP	$N_2O + M = N_2 + O + M$	Hulgaard 1993	7	1192–1368	0,10
k05030001	R5	$NO_2 + H_2 = HONO + H$	Mueller 2000	1	833	0,10
k05030002	R5	$NO_2 + H_2 = HONO + H$	Park 1998	15	658–774	0,10
t05030001	R5	$NO_2 + H_2 = HONO + H$	Chai 2017	15	501–2485	0,38
t05030002	R5	$NO_2 + H_2 = HONO + H$	Park 1998	16	500–2000	0,38
k06020001	R6 LP	$NO + O + M = NO_2 + M$	Yarwood 1991	6	300–1001	0,10
k06020002	R6 LP	$NO + O + M = NO_2 + M$	Yarwood 1991	55	915–1341	0,10
k07040001	R7	$N_2O + H = N_2 + OH$	Arthur 1997	12	374–628	0,14
k07040002	R7	$N_2O + H = N_2 + OH$	Marshall 1989	53	414–1227	0,20
t07040001	R7	$N_2O + H = N_2 + OH$	Klippenstein 2011	18	400–2476	0,38
t07040002	R7	$N_2O + H = N_2 + OH$	Bozzelli 1994	9	597–3938	0,38
k08020001	R8 LP	$NO + OH + M = HONO + M$	Fulle 1998	3	268–400	0,10
k08020002	R8 LP	$NO + OH + M = HONO + M$	Atkinson 1994	7	90–220	0,13

F6. táblázat folytatása

Azonosító	Reakció		Hivatkozás	Ap.	T / K	σ
k08020003	R8 LP	$\mathrm{NO + OH + M = HONO + M}$	Sharkey 1994	5	27–292	0,46
k08020004	R8 LP	$\mathrm{NO + OH + M = HONO + M}$	Zabarnick 1993	3	298–422	0,10
k09030001	R9	$\mathrm{HONO + OH = NO_2 + H_2O}$	Burkholder 1992	4	298–373	0,10
k09030002	R9	$\mathrm{HONO + OH = NO_2 + H_2O}$	Jenkin 1987	4	278–342	0,20
k09030003	R9	$\mathrm{HONO + OH = NO_2 + H_2O}$	Fifer 1976	55	1028–1370	0,41
t10030001	R10	$\mathrm{NO_2 + H2 = HNO_2 + H}$	Chai 2017	15	501–2500	0,38
t10030002	R10	$\mathrm{NO_2 + H2 = HNO_2 + H}$	Rasmussen 2008	14	700–2000	0,38

F7. táblázat: A célfüggvény-értékek összehasonlítása az összes vizsgált adatsorra. Színkódok: sárga: $100 < E$, piros: $400 < E$. Az XML beszürkített azonosítója jelzi, hogy az adatsort kihagytam az összesített célfüggvény-értékek számításából (ld. 4.1 fejezet).

XML	Optimalizált	Glarborg+ ELTE	Glarborg-2018	Nakamura-2017	Curran-2017	POLIMI-2017	Mevel-2009	Abian-2015	Klippenstein-2011	GRI3,0-1999	Okafor-2018	POLIMI-2018	SanDiego-2004	SanDiego-2018	POLIMI-2014	Konnov-2009	Tian-2009	Rasmussen-2009	GDFKin-2016
x00011004	1,1	0,4	1,1	0,8	1,8	1,0	1,4	0,9	0,9	1,2	1,3	1,0	4,3	4,7	0,9	1,6	0,9	13,1	1,4
x00011005	2,5	1,6	2,6	2,0	2,9	2,4	2,8	2,2	2,2	1,7	1,9	2,3	5,6	6,3	2,0	3,4	2,2	13,2	2,8
x00011006	5,6	4,8	5,8	5,5	6,3	5,8	6,1	5,3	5,3	4,5	4,4	5,7	7,8	9,4	5,3	7,7	5,3	13,6	5,9
x00011007	3,1	2,9	3,2	3,7	3,3	3,7	3,5	2,9	2,9	2,9	2,1	3,4	3,7	5,6	4,2	6,5	2,9	6,9	3,2
x00011008	16,2	17,1	16,9	18,0	17,5	18,4	17,8	16,8	16,8	16,0	13,7	17,3	16,7	20,1	19,7	24,0	16,8	21,1	15,7
x00011009	1,0	2,1	1,5	3,2	1,8	2,5	2,0	1,6	1,6	4,0	2,3	1,7	0,8	3,7	3,4	9,0	1,6	2,0	0,9
x00011010	5,5	6,5	5,7	5,9	5,7	4,1	3,9	5,3	5,3	14,6	14,7	4,8	5,2	6,7	4,9	2,0	5,3	18,3	7,6
x00011011	4,3	5,0	4,4	4,0	4,7	4,0	1,3	4,3	4,3	16,5	16,1	7,5	4,9	3,9	2,8	3,2	4,3	15,8	3,3

F7. táblázat folytatása

XML	Optimalizált	Glarborg+ ELTE	Glarborg-2018	Nakamura-2017	Curran-2017	POLIMI-2017	Mevel-2009	Abian-2015	Klippenstein-2011	GRI3,0-1999	Okafor-2018	POLIMI-2018	SanDiego-2004	SanDiego-2018	POLIMI-2014	Konnov-2009	Tian-2009	Rasmussen-2009	GDFKin-2016
x00011012	3,6	3,3	3,6	3,6	3,8	3,6	2,6	3,4	3,4	10,7	2,5	4,8	9,5	4,9	1,3	5,1	3,4	8,2	1,1
x00011013	2,5	2,4	2,5	2,7	2,6	3,0	5,0	2,5	2,5	17,1	2,1	138,1	10,5	6,7	6,6	12,7	2,5	5,0	2,5
x00011014	3,9	3,6	4,0	3,9	4,2	219,4	6,1	4,1	4,1	21,0	4,4	1643	13,2	9,6	9,0	17,4	4,1	7,8	4,0
x00012000	7,7	7,7	7,7	7,8	7,8	8,0	-	11,2	11,2	-	-	7,9	284,0	-	15,3	95,1	11,2	10,8	3,3
x00012001	13,8	14,1	14,1	14,3	13,5	14,5	-	14,0	14,0	-	-	8,2	-	-	7,3	14,2	14,1	12,9	2,8
x00012002	15,2	15,7	15,6	13,8	26,2	16,1	-	15,7	15,7	-	-	-	-	-	9,1	15,7	15,8	13,9	4,6
x00012003	2,3	2,8	2,3	2,8	2,4	4,9	-	2,9	2,9	4,1	3,9	2,0	-	-	2,9	2,6	2,9	41,7	5,2
x00012004	1,0	0,9	1,1	1,0	1,1	6,8	-	0,9	0,9	2,5	2,6	0,9	4,1	4,1	4,3	4,5	0,9	50,0	1,3
x00012005	5,4	2,9	5,9	4,4	6,4	5,7	-	2,7	2,7	2,2	2,0	126,4	6,9	8,1	5,9	1,9	2,7	28,0	5,2
x00012006	4,1	3,3	4,5	3,7	4,4	2,6	-	3,1	3,1	9,1	1,5	3,4	1,9	2,1	9,5	9,6	3,2	11,6	5,1
x00012007	3,1	2,6	3,4	2,8	3,3	2,4	-	2,7	2,7	13,1	4,4	3,1	6,4	4,3	11,2	12,7	2,7	8,5	5,8
x10011001	3,5	3,6	2,4	7,2	5,6	8,3	9,8	1,0	1,0	4,5	4,6	10,5	1,6	2,0	1,2	87,9	21,2	19,3	7,9
x10011002	5,3	4,5	5,5	7,8	115,9	31,8	93,5	11,6	11,6	14,3	13,9	5,7	4,8	7,5	87,6	102,3	10,4	9,9	6,6
x10011003	12,2	10,9	11,5	19,1	129,4	66,1	116,9	22,0	22,0	33,0	27,3	32,6	150,6	22,7	91,3	104,7	17,1	17,4	13,4
x10011004	49,5	40,3	39,9	28,2	164,3	154,4	166,9	61,2	-	34,1	16,2	126,4	438,9	140,0	111,7	82,1	8,9	8,4	23,4
x10011005	500,4	446,8	482,9	446,0	791,5	754,0	790,8	527,5	527,5	29,3	15,2	771,9	2794	2315	472,1	430,9	469,8	463,6	284,0
x10011006	220,6	201,8	212,9	203,1	341,2	314,3	329,7	228,5	228,5	2,5	58,4	322,6	1044	957,2	207,4	206,0	218,8	216,5	127,8
x10011007	414,6	377,9	405,4	382,0	693,9	592,4	654,7	434,3	434,3	27,9	5,4	633,4	2257	1372	394,3	484,9	399,3	393,2	226,5
x10012001	1,4	1,0	5,7	2,0	3,0	4,6	4,5	16,8	16,8	40,7	44,1	4,0	32,6	32,1	18,9	10,2	2,6	2,4	6,9
x10012002	0,9	1,0	9,5	3,0	1,6	9,7	113,4	86,2	86,2	166,7	173,3	1,6	117,5	115,0	14,8	128,2	102,2	101,5	755,5
x10012003	5,4	4,2	1,7	0,9	3,2	60,8	551,9	2302	2302	103,3	102,8	13,1	102,0	101,2	150,3	591,1	520,8	517,9	6799
x10012004	5,7	4,7	11,0	7,1	7,2	5,8	3,0	20,7	20,7	79,2	80,6	6,2	68,3	67,2	18,6	3,5	2,3	2,2	10,2
x10012005	2,7	2,8	1,8	0,6	2,1	18,8	139,9	82,9	82,9	245,9	260,3	7,6	140,0	136,2	48,8	165,5	139,6	138,0	46,1

F7. táblázat folytatása

XML	Optimalizált	Glarborg+ ELTE	Glarborg-2018	Nakamura-2017	Curran-2017	POLIMI-2017	Mevel-2009	Abian-2015	Klippenstein-2011	GRI3,0-1999	Okafor-2018	POLIMI-2018	SanDiego-2004	SanDiego-2018	POLIMI-2014	Konnov-2009	Tian-2009	Rasmussen-2009	GDFKin-2016
x10012006	9,1	9,1	2,1	5,3	9,9	43,6	497,9	123,7	123,7	157,9	151,0	19,1	60,8	58,4	62,6	546,4	503,0	499,4	1430
x10012007	7,2	5,7	18,2	9,8	9,5	4,2	1,4	41,9	41,9	132,7	135,2	5,3	124,1	122,4	10,8	3,2	1,1	1,1	12,7
x10012008	4,3	4,4	5,7	2,1	2,5	26,4	251,3	124,0	124,0	263,7	270,8	8,8	176,5	172,4	39,6	285,1	235,4	233,7	98,5
x10012009	5,2	6,3	8,2	5,4	3,5	21,1	539,2	1623	1623	156,0	156,5	7,4	116,0	113,7	2052	588,6	520,8	517,6	5244
x10012010	10,7	7,5	13,9	13,8	10,3	4,0	12,3	20,5	20,5	187,9	178,1	6,1	263,0	257,0	11,8	16,5	5,4	5,2	2,8
x10012011	5,9	5,7	8,4	5,4	4,3	13,6	32,1	48,1	48,1	281,3	286,2	6,0	310,3	300,2	44,3	27,3	48,2	48,7	826,0
x10012012	7,3	7,4	4,9	6,9	3,3	18,8	117,6	1245	1245	241,0	238,4	5,8	304,4	292,2	5066	111,7	144,8	144,6	6856
x10012013	1,8	1,4	2,9	2,3	1,4	5,6	15,9	2,2	2,2	85,3	78,7	3,1	163,8	157,9	28,8	15,0	1,8	1,6	9,5
x10012014	3,0	2,7	2,7	2,3	3,2	14,9	6,1	4,3	4,3	190,3	179,5	4,8	356,8	326,5	3209	18,5	2,6	2,9	4957
x10012015	6,1	6,7	4955	4813	-	6152	-	4952	4952	116,1	116,0	5653	205,9	185,3	7411	14,4	14,7	12,7	8998
x10012016	294,8	271,5	249,8	158,1	223,9	154,6	-	319,0	319,0	1883	1778	60,3	2178	2152	9,9	988,0	316,0	311,5	31,3
x10012017	87,3	79,4	72,5	44,3	65,6	51,8	112,8	94,4	94,4	568,2	534,4	14,9	641,7	638,9	2,7	299,9	93,9	92,6	9,9
x10012018	363,2	330,6	303,1	175,7	-	138,1	-	389,1	389,1	1642	1771	67,9	2863	2276	20,3	1091	386,3	-	63,7
x10012019	208,2	176,0	173,0	62,8	182,8	214,7	191,0	234,8	234,8	768,3	750,4	27,1	857,3	856,8	8,1	521,8	219,1	216,6	13,4
x10013001	35,4	44,9	62,2	40,3	13,2	41,4	24,8	51,2	51,2	42,6	47,3	41,2	46,6	44,1	28,1	24,2	45,5	-	57,3
x10013002	59,9	148,8	146,5	43,9	11,3	108,4	82,6	149,1	150,7	101,7	86,7	107,8	152,1	123,0	104,9	105,4	100,3	-	135,0
x10013005	4,9	4,3	21,6	6,4	6,1	4,0	5,4	168,5	168,5	47,5	53,5	4,0	11,5	11,5	6,8	17,1	1,7	-	308,8
x10013006	5,5	5,4	13,7	3,5	3,9	11,1	174,6	196,2	196,2	92,0	96,8	11,1	13,1	13,3	3,2	198,7	132,0	-	805,7
x10013007	6,5	6,3	11,2	2,9	4,9	22,4	976,0	437,9	437,9	100,7	102,9	22,5	6,9	8,1	8,1	1047	820,1	-	2070
x10013008	5,4	4,7	33,9	6,8	6,6	4,2	5,7	231,3	231,3	132,6	128,7	4,2	25,9	25,8	13,5	17,5	2,4	-	485,4
x10013009	1,4	1,4	8,9	1,0	1,1	3,4	92,9	101,9	101,9	51,6	53,0	3,5	8,0	8,1	1,5	105,8	76,6	-	451,0
x10013010	7,1	6,9	10,2	3,7	7,0	22,0	867,9	417,4	417,5	95,6	123,2	22,0	3,3	3,8	13,9	933,8	767,9	-	1857
x10013011	1,3	1,9	2,9	1,1	1,3	1,9	5,8	9,2	9,2	4,5	5,4	1,9	1,7	1,7	5,1	12,4	2,8	-	15,0

F7. táblázat folytatása

XML	Optimalizált	Glarborg+ ELTE	Glarborg-2018	Nakamura-2017	Curran-2017	POLIMI-2017	Mevel-2009	Abian-2015	Klippenstein-2011	GRI3,0-1999	Okafor-2018	POLIMI-2018	SanDiego-2004	SanDiego-2018	POLIMI-2014	Konnov-2009	Tian-2009	Rasmussen-2009	GDFKin-2016
x10013012	13,6	14,1	7,7	8,1	14,8	32,9	461,7	281,6	281,6	132,5	135,2	33,0	6,3	6,2	16,4	516,3	417,7	-	1504
x10013013	2,5	2,4	3,0	1,4	4,5	8,4	310,2	140,3	140,3	41,6	42,3	8,4	0,5	0,5	8,6	333,6	290,3	-	639,1
x10013014	1,5	2,1	3,3	0,9	0,8	1,1	4,6	24,9	24,9	8,3	10,5	1,1	1,7	1,7	2,1	9,6	3,1	-	55,0
x10013015	7,1	7,7	9,6	4,1	9,5	20,2	282,9	246,5	246,5	126,1	125,9	20,3	5,7	5,4	10,0	318,2	260,6	-	1199
x10013016	1,0	1,1	28,5	1,9	4,7	7,3	906,2	539,6	539,6	179,7	183,5	7,3	5,4	5,6	11,3	977,1	865,4	-	2024
x10013017	37,3	81,8	91,4	47,3	62,2	69,2	7,2	112,8	114,8	79,7	77,3	71,1	110,7	98,7	62,4	65,2	74,2	-	86,2
x10013018	65,5	126,6	92,9	20,0	35,3	49,0	11,8	82,0	81,4	44,4	54,3	44,0	76,9	56,1	38,4	35,1	51,0	-	47,7
x10013019	31,5	52,4	48,8	21,1	32,1	35,7	4,4	53,8	54,3	41,4	38,8	36,4	58,2	44,8	31,1	36,0	36,3	-	38,9
x10013020	23,1	59,8	65,5	27,2	48,7	45,5	3,8	81,3	82,7	51,8	55,1	46,2	84,3	72,2	35,3	33,7	51,0	-	55,1
x10013021	66,2	140,0	91,1	30,5	53,4	52,3	15,0	81,9	81,3	51,9	59,2	48,7	82,1	62,3	38,6	36,3	54,5	-	50,3
x10013022	54,0	87,9	91,7	44,2	70,9	68,2	7,3	98,0	98,8	68,7	73,3	66,9	96,6	76,0	50,0	59,1	69,6	-	65,8
x10013023	39,5	87,5	128,9	59,4	90,0	73,3	4,1	142,7	145,6	84,8	90,6	74,0	100,3	107,1	49,4	57,4	87,4	-	99,5
x10013024	44,1	98,6	52,9	6,3	15,3	16,6	4,4	32,9	32,1	22,5	26,7	14,1	38,2	28,2	4,4	8,2	17,3	-	11,4
x10013025	86,0	133,9	185,9	65,1	120,2	107,2	5,5	167,1	168,2	98,8	118,9	94,8	133,9	111,8	40,0	84,3	100,4	-	74,4
x10013029	42,3	132,5	133,1	55,6	17,4	103,2	57,5	151,9	153,4	110,8	110,6	99,2	163,7	139,8	95,1	90,5	111,1	-	110,9
x10013032	39,4	4,5	4,5	30,8	173,4	10,3	31,8	5,1	5,3	8,9	8,1	11,6	1,9	2,9	14,7	13,7	9,8	-	11,4
x10013057	23,9	27,0	28,6	23,1	28,8	23,1	23,7	32,8	33,4	25,3	25,5	23,2	30,0	26,0	14,9	21,2	26,0	-	25,8
x10013058	6,1	8,5	8,6	7,3	7,9	7,9	6,9	9,8	9,9	8,4	7,9	8,2	10,8	9,2	7,2	7,6	7,6	-	8,4
x10013059	17,2	20,4	21,4	21,7	22,4	20,3	20,2	19,7	19,8	18,2	18,1	20,1	19,5	17,0	15,5	17,4	18,2	-	17,0
x10013060	3,9	5,8	6,1	4,4	6,2	4,3	4,4	6,5	6,6	4,7	4,6	4,3	6,7	4,0	2,5	3,8	4,5	-	4,4
x10013061	15,1	4,8	6,4	6,5	8,3	3,6	8,7	4,2	4,2	3,1	3,1	3,5	4,5	3,9	2,7	3,3	4,2	-	3,4
x10013062	31,6	373,6	376,5	12,5	17,1	5,4	17,4	372,7	372,8	4,1	4,3	5,4	373,4	372,7	3,7	370,8	372,9	-	370,9
x10013063	3,6	8,6	8,3	8,8	168,3	1,5	2,5	8,3	8,7	0,9	0,8	1,4	8,2	2,8	1,4	1,5	1,2	-	6,7

F7. táblázat folytatása

XML	Optimalizált	Glarborg+ ELTE	Glarborg-2018	Nakamura-2017	Curran-2017	POLIMI-2017	Mevel-2009	Abian-2015	Klippenstein-2011	GRI3,0-1999	Okafor-2018	POLIMI-2018	SanDiego-2004	SanDiego-2018	POLIMI-2014	Konnov-2009	Tian-2009	Rasmussen-2009	GDFKin-2016
x30011065	7,2	11,8	6,5	10,6	6,5	20,1	8,6	14,0	14,0	17,7	16,8	38,9	166,2	198,9	255,3	458,4	493,5	495,2	9,4
x30011066	2,1	0,9	2,4	0,9	2,0	8,0	86,6	12,5	12,5	8,7	7,7	9,3	1,4	1,4	1,6	82,4	88,3	88,5	13,0
x30011067	0,5	4,0	0,2	3,3	0,1	6,5	3,0	13,1	13,1	17,4	14,3	25,9	6,8	8,5	8,8	62,5	30,5	30,9	2,6
x30011068	2,3	2,4	4,5	8,2	6,9	10,5	1,7	0,5	0,5	2,0	1,5	10,7	17,6	18,4	2,7	15,3	33,8	33,9	1,1
x30011069	2,0	8,7	2,4	3,8	2,5	8,2	2,5	13,2	13,2	25,4	23,9	31,0	6,2	9,3	3,4	171,0	23,9	24,3	2,1
x30011070	0,9	2,0	1,4	0,8	2,3	4,4	1,4	4,5	4,5	14,1	12,5	1,9	8,6	11,6	1,9	169,4	27,0	27,3	1,4
x30011071	2,2	2,5	2,2	2,4	2,7	3,1	2,7	1,9	1,9	31,8	28,9	3,0	3,6	4,2	1,8	4,9	5,2	5,1	2,4
x30011072	0,7	1,6	0,7	1,7	0,5	22,6	1,3	2,1	2,1	3,3	3,0	43,0	6,6	7,7	266,5	53,8	626,0	625,2	1,2
x30011073	8,3	50,7	8,2	20,5	7,2	19,2	6,1	34,5	34,5	98,6	97,9	88,9	162,4	205,7	7,5	402,0	542,1	547,8	11,1
x30011074	14,0	13,5	6,5	37,3	5,3	45,7	41,8	20,4	20,4	-	32,7	51,1	-	-	2,7	38,3	45,9	51,1	14,9
x30011075	0,9	0,6	1,9	4,1	2,9	4,8	1,1	0,7	0,7	1,8	1,3	5,1	9,8	10,3	1,0	7,9	19,8	19,7	1,9
x30011076	10,8	63,9	10,7	25,8	9,7	22,7	7,9	43,8	43,8	125,2	124,1	128,4	203,2	257,7	9,8	517,1	680,2	688,4	14,0
x30011077	0,9	15,1	1,4	3,0	1,6	3,2	0,8	6,7	6,7	81,9	78,7	3,8	50,7	62,5	1,0	185,2	161,6	163,8	1,0
x30011078	0,6	5,0	1,1	1,0	1,6	2,0	1,0	2,2	2,2	31,7	28,0	2,0	11,3	17,2	1,0	7,4	80,2	81,4	0,9
x30011079	0,5	1,7	0,5	0,5	0,8	1,1	1,1	1,9	1,9	9,2	5,5	1,3	7,1	10,0	1,2	7,8	33,7	33,9	2,0
x30011080	2,1	32,1	2,5	8,3	2,3	5,6	1,1	16,8	16,8	134,3	132,7	10,9	32,7	61,6	1,4	277,6	273,9	278,2	2,9
x30011081	1,9	9,2	3,1	1,8	1,6	1,0	6,2	2,4	2,4	29,0	27,5	0,9	96,5	104,0	0,6	6,5	25,7	25,5	0,3
x30011082	2,5	19,6	3,2	7,3	2,8	6,3	2,1	18,6	18,6	40,9	40,2	27,5	9,5	12,7	5,4	237,3	152,4	153,4	4,5
x30011083	0,9	13,5	1,4	4,1	1,4	2,2	2,5	6,0	6,0	61,4	62,1	3,2	14,5	36,2	1,4	183,6	104,5	106,2	1,5
x30011084	3,5	7,5	5,4	5,2	2,9	0,7	3,0	1,4	1,4	8,5	7,2	0,4	94,6	5,6	2,1	5,7	4,4	3,3	2,3
x30011085	0,7	1,7	1,3	0,7	2,2	4,1	1,2	4,1	4,1	12,6	11,1	1,8	8,6	11,7	1,7	170,8	26,7	27,0	1,1
x30011086	1,6	1,8	2,4	1,3	2,9	3,0	2,0	1,6	1,6	1,6	2,1	2,3	1,5	10,9	2,1	4,6	18,9	19,9	1,9
x30011087	1,2	3,3	3,4	3,9	1,2	6,0	1,9	0,6	0,6	12,2	9,8	4,6	8,5	16,0	0,1	18,0	29,4	29,4	7,9

F7. táblázat folytatása

XML	Optimalizált	Glarborg+ ELTE	Glarborg-2018	Nakamura-2017	Curran-2017	POLIMI-2017	Mevel-2009	Abian-2015	Klippenstein-2011	GRI3,0-1999	Okafor-2018	POLIMI-2018	SanDiego-2004	SanDiego-2018	POLIMI-2014	Konnov-2009	Tian-2009	Rasmussen-2009	GDFKin-2016
x30011088	1,0	1,0	2,5	5,6	4,4	7,5	0,8	0,8	0,8	3,2	2,5	7,8	14,4	15,2	1,4	12,0	33,0	33,1	1,8
x30011089	1,5	2,2	3,8	6,2	4,0	9,0	1,5	0,2	0,2	4,9	3,5	8,5	15,9	18,4	1,6	16,7	32,1	32,2	1,4
x30011090	0,1	0,2	39,0	0,4	0,3	30,9	28,6	2,2	2,2	1,1	1,1	30,0	82,4	84,7	0,1	94,7	102,4	102,4	0,3
x30011091	4,0	0,2	1,5	1,5	1,4	1,8	0,4	2,0	2,0	6,5	8,4	0,2	0,7	12,5	1,0	10,4	13,8	14,1	15,8
x30011092	1,4	2,3	4,3	3,0	2,0	5,5	5,2	2,3	2,3	24,5	21,9	4,7	10,3	12,9	2,8	15,2	18,4	18,5	1,9
x30011093	1,4	1,9	5,9	2,6	2,0	6,1	5,6	2,5	2,5	34,4	31,6	5,8	11,3	12,0	2,4	13,8	15,7	15,7	1,8
x30011094	1,4	6,5	4,3	10,7	3,3	12,5	8,2	2,9	2,9	5,2	5,3	7,8	9,2	23,5	6,1	22,5	25,0	25,3	4,9
x30011095	3,0	0,6	1,3	1,2	2,8	8,2	68,0	17,7	17,7	12,1	11,7	1,3	2,2	2,2	1,3	59,3	71,1	71,5	17,6
x30012003	1,6	5,5	2,1	1,8	1,6	2,9	8,4	1,8	1,8	84,8	26,5	2,1	602,8	603,2	1,7	527,1	19,1	19,6	0,7
x30012020	1,1	2,4	4,2	0,6	4,3	7,3	0,4	0,7	0,7	77,1	77,1	9,2	77,1	77,1	300,5	6,1	0,7	957,3	343,1
x30012021	1,4	0,2	92,3	54,0	100,6	70,6	40,8	74,9	74,9	49,5	117,5	2,8	117,5	209,9	156,3	39,3	75,9	76,9	165,7
x30012022	1,7	0,4	0,3	9,9	0,8	4,6	28,0	1,4	1,4	9,7	265,7	5,8	265,7	265,7	22,7	32,2	1,3	1,1	30,1
x30013001	0,8	7,6	7,8	10,1	471,3	2,0	21,6	7,6	7,6	235,7	5,8	5,2	12,3	6,9	3,9	415,1	4,9	-	5,2
x30013002	20,9	11,7	12,1	16,7	18,0	12,6	6,1	7,7	7,7	12,6	11,9	11,6	7,7	11,9	13,0	18,1	10,7	-	13,8
x30013003	6,8	14,2	13,2	9,0	14,0	1,5	0,7	3,8	3,8	5,5	1,8	0,9	1,5	1,4	2,3	1,4	3,3	-	27,6
x30013005	7,4	11,7	12,1	7,1	8,0	7,7	6,8	9,7	9,7	8,0	8,1	7,7	10,1	14,8	6,8	10,9	64,3	-	8,9
x30013006	18,3	3,3	3,4	13,0	6,8	6,6	12,7	3,1	3,1	5,3	5,4	6,5	0,3	0,7	9,3	9,5	6,2	-	6,3
x30013015	1,0	12,2	12,0	2,9	6,2	7,3	2,5	12,4	12,5	8,6	8,7	7,3	20,8	19,3	4,7	3,8	7,9	-	7,9
x30013016	1,8	0,3	0,4	1,9	1,9	2,9	2,4	1,1	1,1	1,8	1,9	2,9	1,7	0,2	4,0	0,7	42,7	-	1,1
x20013001	15,7	29,3	32,4	-	-	95,6	-	-	-	33,3	-	108,1	-	-	-	-	-	-	-
x20013002	101,7	65,5	62,4	-	43,2	36,1	-	-	-	95,2	-	112,0	-	-	-	-	-	-	-
x20013003	117,2	41,4	46,0	174,0	25,6	38,1	-	-	-	60,8	-	79,5	-	-	-	-	-	-	-
x20013004	56,2	18,3	17,2	208,4	8,4	19,8	-	-	-	30,7	-	35,3	-	-	-	-	-	-	-

F7. táblázat folytatása

XML	Optimalizált	Glarborg+ ELTE	Glarborg-2018	Nakamura-2017	Curran-2017	POLIMI-2017	Mevel-2009	Abian-2015	Klippenstein-2011	GRI3,0-1999	Okafor-2018	POLIMI-2018	SanDiego-2004	SanDiego-2018	POLIMI-2014	Konnov-2009	Tian-2009	Rasmussen-2009	GDFKin-2016
x20013005	46,4	23,3	19,5	-	10,9	24,6	-	-	-	28,5	-	33,7	-	-	-	-	-	-	-
x20013006	45,1	17,5	13,5	-	12,9	24,6	-	-	-	35,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
x20013007	36,7	4,8	4,6	-	4,4	21,4	-	-	-	7,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
x60011001	1,0	1,0	1,0	0,9	1,2	0,9	-	-	-	1,0	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
x60011002	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	-	-	-	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
x60011003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
x60011004	1,6	1,8	1,7	2,0	1,4	2,3	-	-	-	1,3	-	1,8	-	-	-	-	-	-	-
x60011005	1,4	1,6	1,5	1,8	9,1	1,7	-	-	-	3,2	-	1,7	-	-	-	-	-	-	-
x60011006	0,5	0,8	0,7	0,9	17,2	1,0	-	-	-	6,6	-	0,9	-	-	-	-	-	-	-
x60011007	11,8	11,9	11,8	10,3	10,8	11,5	-	-	-	11,2	-	11,4	-	-	-	-	-	-	-
x60011008	2,8	2,8	2,8	2,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
x60011009	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
x60011010	4,4	4,5	4,4	4,0	3,7	4,4	-	-	-	4,3	-	4,3	-	-	-	-	-	-	-
x60011011	1,8	1,9	1,8	1,7	1,1	-	-	-	-	1,9	-	1,8	-	-	-	-	-	-	-
x60011012	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	0,0	-	-	-	0,0	-	0,0	-	-	-	-	-	-	-
x60011013	4,7	4,9	4,8	4,7	2,4	5,0	-	-	-	4,7	-	4,9	-	-	-	-	-	-	-
x60011014	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
x60011015	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	-	-	-	0,2	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
x60011016	3,8	3,6	3,6	4,3	3,4	4,4	-	-	-	3,6	-	4,3	-	-	-	-	-	-	-
x60011017	8,2	8,6	8,4	7,9	3,8	9,1	-	-	-	8,3	-	9,1	-	-	-	-	-	-	-
x60011018	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	-	-	-	0,2	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-
x60011019	0,8	0,8	0,8	0,8	19,2	0,8	-	-	-	0,8	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-
x60011020	1,0	1,0	1,0	1,1	16,2	1,1	-	-	-	1,2	-	1,1	-	-	-	-	-	-	-

F7. táblázat folytatása

XML	Optimalizált	Glarborg+ ELTE	Glarborg-2018	Nakamura-2017	Curran-2017	POLIMI-2017	Mevel-2009	Abian-2015	Klippenstein-2011	GRI3,0-1999	Okafor-2018	POLIMI-2018	SanDiego-2004	SanDiego-2018	POLIMI-2014	Konnov-2009	Tian-2009	Rasmussen-2009	GDFKin-2016
x60011021	0,8	0,8	0,8	0,9	22,0	0,8	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-
x60011022	1,1	1,1	1,1	1,1	22,1	1,1	-	-	-	1,2	-	1,1	-	-	-	-	-	-	-
x60011023	0,9	0,9	0,9	1,0	48,4	0,9	-	-	-	1,0	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-
x60011024	1,0	1,0	1,0	1,0	44,2	1,0	-	-	-	1,2	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
x60011025	24,3	27,6	25,7	27,5	16,5	27,6	-	-	-	22,1	-	27,4	-	-	-	-	-	-	-
x60011026	19,9	19,8	19,5	19,6	6,0	20,4	-	-	-	-	-	20,5	-	-	-	-	-	-	-
x60011027	20,6	20,6	20,2	20,0	11,8	-	-	-	-	21,4	-	20,6	-	-	-	-	-	-	-
x60011028	28,6	28,6	28,1	28,0	12,8	28,9	-	-	-	29,8	-	29,2	-	-	-	-	-	-	-
x60011029	31,0	31,2	30,6	30,8	11,8	31,4	-	-	-	31,9	-	31,7	-	-	-	-	-	-	-
x60011030	31,3	31,5	31,1	31,4	-	31,2	-	-	-	31,2	-	31,6	-	-	-	-	-	-	-
x60011031	8,2	8,1	7,9	7,9	13,7	8,4	-	-	-	9,3	-	8,5	-	-	-	-	-	-	-
x60011032	9,9	9,9	9,7	9,6	15,2	10,1	-	-	-	10,6	-	10,1	-	-	-	-	-	-	-
x60011033	18,3	18,4	17,9	17,9	13,6	18,7	-	-	-	19,0	-	18,8	-	-	-	-	-	-	-
x60011034	16,2	16,3	16,0	16,0	18,7	16,3	-	-	-	16,4	-	16,5	-	-	-	-	-	-	-
x60011035	19,3	19,5	19,2	19,3	21,6	18,4	-	-	-	-	-	18,7	-	-	-	-	-	-	-
x60011036	54,9	55,0	54,7	54,8	45,2	54,2	-	-	-	55,1	-	54,5	-	-	-	-	-	-	-
x60011037	34,6	34,7	34,6	34,6	8,5	34,5	-	-	-	-	-	34,5	-	-	-	-	-	-	-
x60011038	11,6	11,7	11,7	11,8	19,4	11,3	-	-	-	11,1	-	11,6	-	-	-	-	-	-	-
x60011039	2,9	2,7	2,7	2,1	4,5	4,4	-	-	-	3,0	-	4,8	-	-	-	-	-	-	-
x60011040	1,8	1,6	1,7	1,8	2,3	2,6	-	-	-	0,8	-	2,3	-	-	-	-	-	-	-
x60011041	5,3	4,7	5,1	4,9	6,1	6,6	-	-	-	5,7	-	6,0	-	-	-	-	-	-	-
x60012001	4,2	4,2	4,8	4,6	4,1	6,4	-	-	-	1,5	-	4,3	-	-	-	-	-	-	-
x60012002	171,1	161,8	135,4	174,4	152,8	191,3	-	-	-	108,9	-	144,9	-	-	-	-	-	-	-

F7. táblázat folytatása

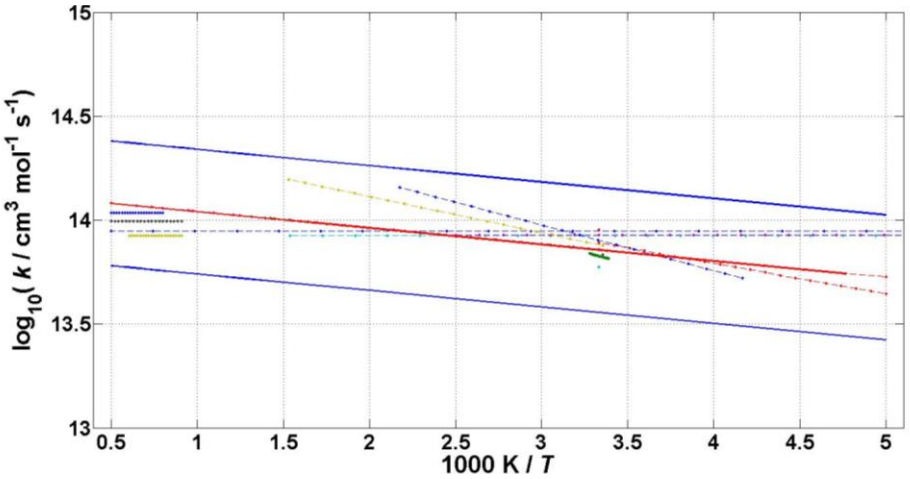
XML	Optimalizált	Glarborg+ ELTE	Glarborg-2018	Nakamura-2017	Curran-2017	POLIMI-2017	Mevel-2009	Abian-2015	Klippenstein-2011	GRI3,0-1999	Okafor-2018	POLIMI-2018	SanDiego-2004	SanDiego-2018	POLIMI-2014	Konnov-2009	Tian-2009	Rasmussen-2009	GDFKin-2016
x60013001	3,9	1,0	1,3	3,1	0,5	1,5	-	-	-	0,3	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-
x60013002	2,2	0,4	0,4	1,8	1,0	0,7	-	-	-	1,4	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-
x60013003	9,3	6,6	6,7	8,0	7,3	7,5	-	-	-	3,7	-	7,5	-	-	-	-	-	-	-
x60013004	6,4	2,5	2,6	4,3	3,8	4,0	-	-	-	0,9	-	3,9	-	-	-	-	-	-	-
x60013005	1,4	5,9	5,1	6,7	18,3	12,3	-	-	-	20,4	-	16,7	-	-	-	-	-	-	-
x60013006	1,8	1,1	1,1	2,3	5,0	0,5	-	-	-	1,6	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-
x60013007	0,6	1,2	1,2	0,4	2,5	2,3	-	-	-	4,5	-	3,4	-	-	-	-	-	-	-
x60013008	1,0	0,8	0,8	1,0	0,8	1,3	-	-	-	0,5	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
x60013009	1,0	1,6	1,6	0,9	5,5	1,6	-	-	-	3,6	-	1,4	-	-	-	-	-	-	-
x60013010	4,8	3,7	3,7	3,2	7,5	3,1	-	-	-	3,1	-	3,1	-	-	-	-	-	-	-
x60013011	6,5	4,2	4,2	5,1	2,8	2,9	-	-	-	2,7	-	2,8	-	-	-	-	-	-	-
x60013012	2,4	1,7	1,6	2,0	2,2	2,2	-	-	-	2,1	-	2,1	-	-	-	-	-	-	-
x60013013	3,1	2,1	2,1	4,0	1,4	1,2	-	-	-	0,7	-	1,2	-	-	-	-	-	-	-
x60013014	61,0	8,9	8,7	25,2	8,4	28,3	-	-	-	2,8	-	7,8	-	-	-	-	-	-	-
x60013015	6,4	0,1	0,0	1,7	14,0	1,0	-	-	-	0,3	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
x60013016	3,9	1,9	2,6	4,2	4,0	4,2	-	-	-	3,9	-	4,2	-	-	-	-	-	-	-
x60013017	0,0	0,1	0,1	0,0	0,2	0,0	-	-	-	0,1	-	0,0	-	-	-	-	-	-	-
x60013018	36,0	38,1	38,1	36,8	38,2	39,1	-	-	-	39,6	-	39,2	-	-	-	-	-	-	-
x60013019	38,1	42,8	42,7	39,1	42,0	42,8	-	-	-	43,6	-	43,1	-	-	-	-	-	-	-
x60013020	18,4	11,9	12,1	23,3	7,7	15,1	-	-	-	15,1	-	14,8	-	-	-	-	-	-	-
x60013021	36,5	36,5	36,5	36,5	36,5	-	-	-	-	36,5	-	36,5	-	-	-	-	-	-	-
x60013022	34,4	35,8	35,7	34,9	36,0	36,3	-	-	-	36,8	-	36,4	-	-	-	-	-	-	-
x60013023	32,8	38,2	38,0	34,7	36,8	35,9	-	-	-	38,3	-	37,1	-	-	-	-	-	-	-

F7. táblázat folytatása

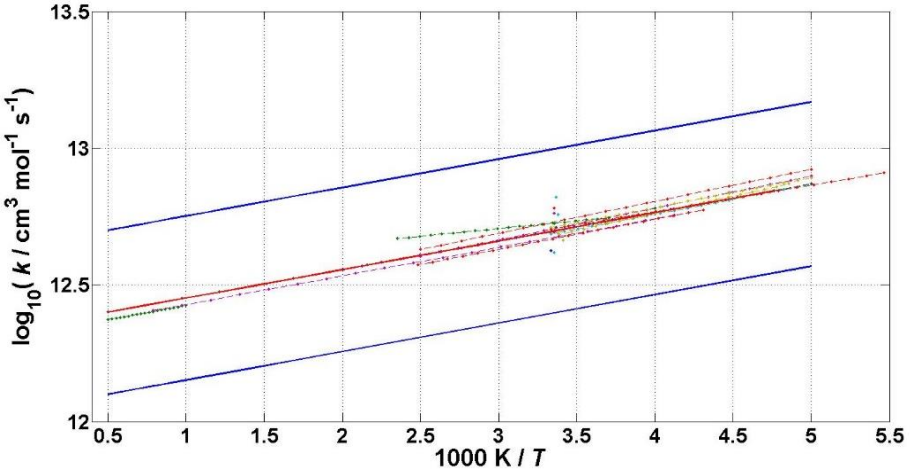
XML	Optimalizált	Glarborg+ ELTE	Glarborg-2018	Nakamura-2017	Curran-2017	POLIMI-2017	Mevel-2009	Abian-2015	Klippenstein-2011	GRI3,0-1999	Okafor-2018	POLIMI-2018	SanDiego-2004	SanDiego-2018	POLIMI-2014	Konnov-2009	Tian-2009	Rasmussen-2009	GDFKin-2016
x60013024	5,1	3,8	3,7	7,5	5,9	4,7	-	-	-	4,8	-	4,8	-	-	-	-	-	-	-
x60013025	41,7	42,5	42,4	43,1	42,5	43,3	-	-	-	44,8	-	43,3	-	-	-	-	-	-	-
x60013026	35,0	35,8	35,8	-	36,3	36,2	-	-	-	37,0	-	36,2	-	-	-	-	-	-	-
x60013027	33,9	36,5	36,8	34,2	40,1	36,0	-	-	-	37,5	-	36,3	-	-	-	-	-	-	-
x60013028	1,8	1,7	1,7	2,4	5,6	1,9	-	-	-	3,0	-	1,9	-	-	-	-	-	-	-
x60013029	34,7	35,1	35,1	-	35,2	35,3	-	-	-	36,3	-	35,5	-	-	-	-	-	-	-
x60013030	0,3	0,0	0,0	0,6	0,1	0,1	-	-	-	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
x60013031	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	-	-	-	0,2	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
x60013032	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	-	-	-	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
x60013033	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-	-	0,0	-	0,0	-	-	-	-	-	-	-
x60013034	646,6	1022	1045	265,5	464,8	235,8	-	-	-	205,2	-	237,6	-	-	-	-	-	-	-
x60013035	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-	-	0,0	-	0,0	-	-	-	-	-	-	-
x60013036	17,7	6,7	6,8	4,2	10,4	3,6	-	-	-	2,8	-	3,5	-	-	-	-	-	-	-
x60013037	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,2	-	-	-	0,2	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-
x60013038	1825	1347	1356	1195	1493	1078	-	-	-	734,1	-	1067	-	-	-	-	-	-	-

F1. ábra: A tíz vizsgált reakció sebességi paramétereinek priori bizonytalansági tartománya. A meghatározásuk a sebességi együtthatók direkt mérési és elméleti számítási adatai alapján történt. Az adatok a NIST rekaciókinetikai adatbázisából [114] származnak. Az ábrán a piros folytonos vonal jelöli a sebességi együttható bizonytalansági tartománya átlagának tekintett k^0 Arrhenius-ábrázolását. A kék folytonos vonalak jelölik a tartomány alsó és felső $k_{\min}$ és $k_{\max}$ határait. A pontozott vonalak jelölik a NIST adatbázisból vett direkt mérési és elméleti adatokat az adott reakció sebességi együtthatójára. Az itt látható bizonytalansági tartományokat használtam a reakciók paramétereinek optimalizációjakor a paramétertér határainak, és ezek láthatók a 4.8. ábrákon is.

a) **R1:** $NO_2 + H = NO + OH$

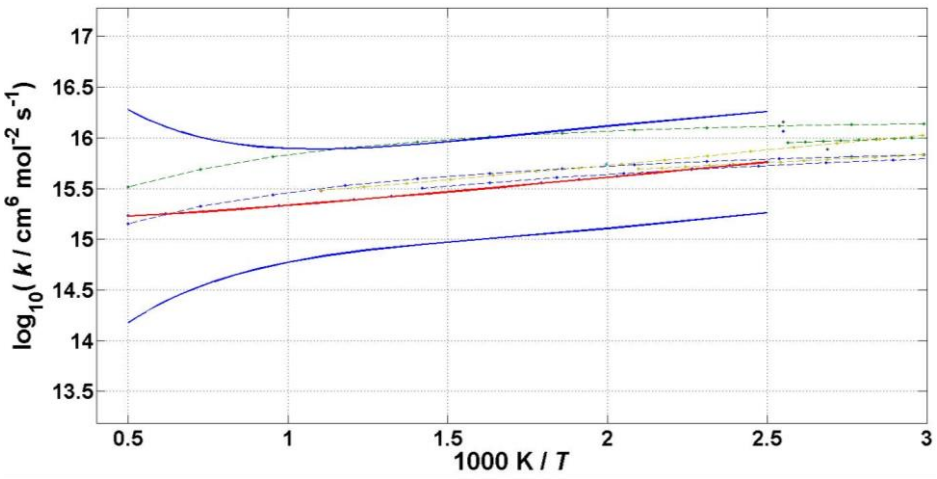


b) **R2:** $NO + HO_2 = NO_2 + OH$

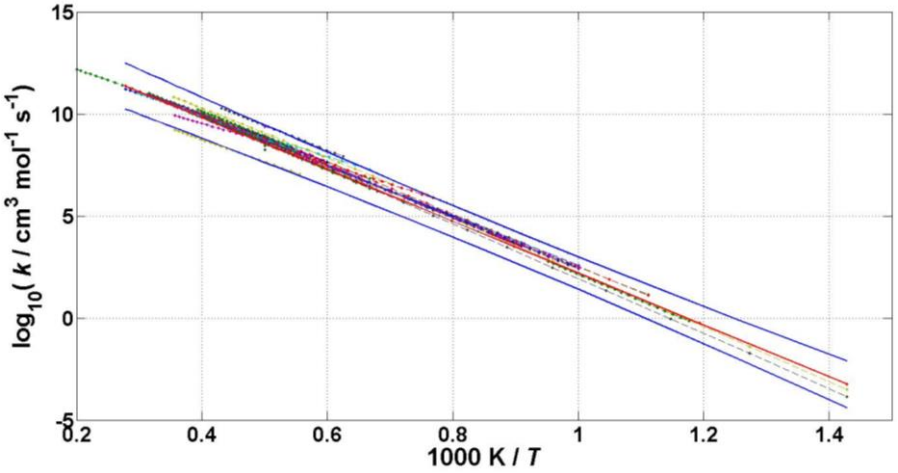


F1. ábra folytatása

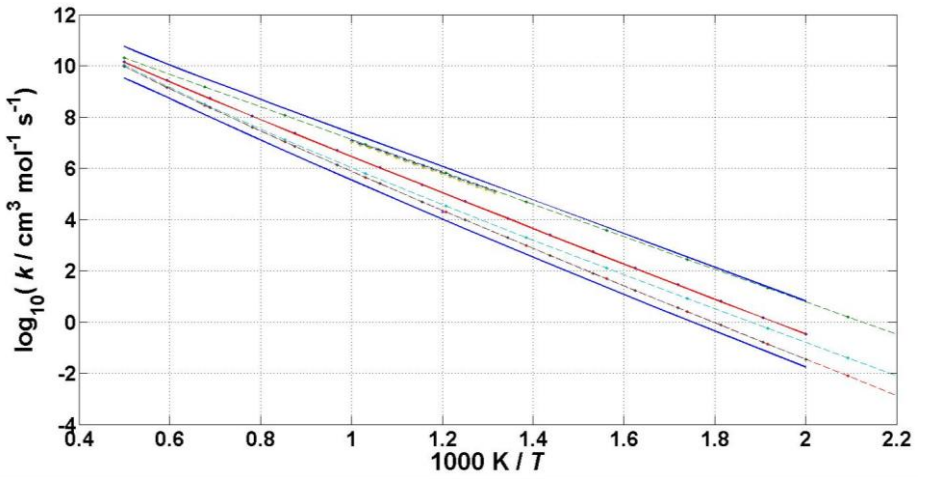
c) **R3:** $NO + H + M = HNO + M$



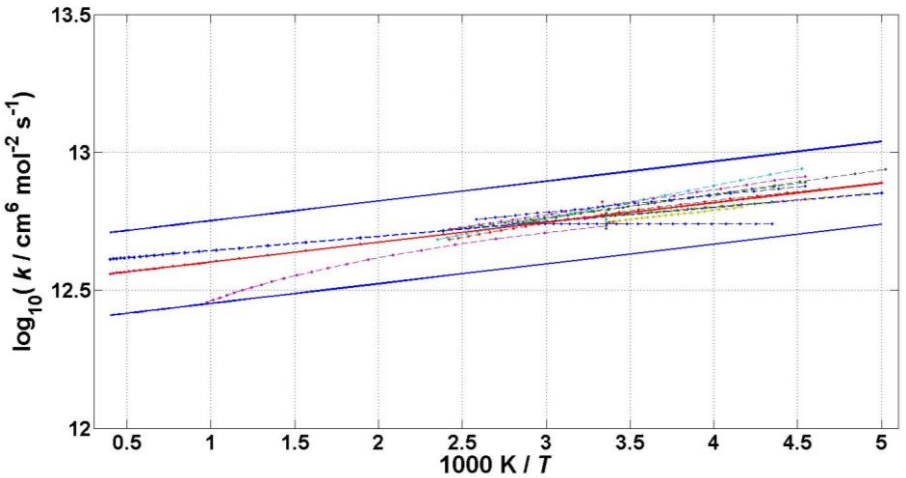
d) **R4:** $N_2O + M = N_2 + O + M$



e) **R5:** $NO_2 + H_2 = HONO + H$

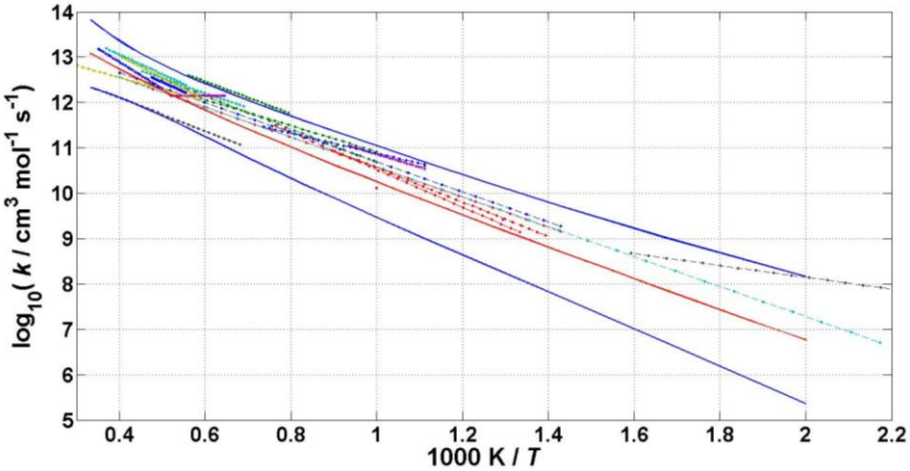


f) **R6:** $NO + O + M = NO_2 + M$

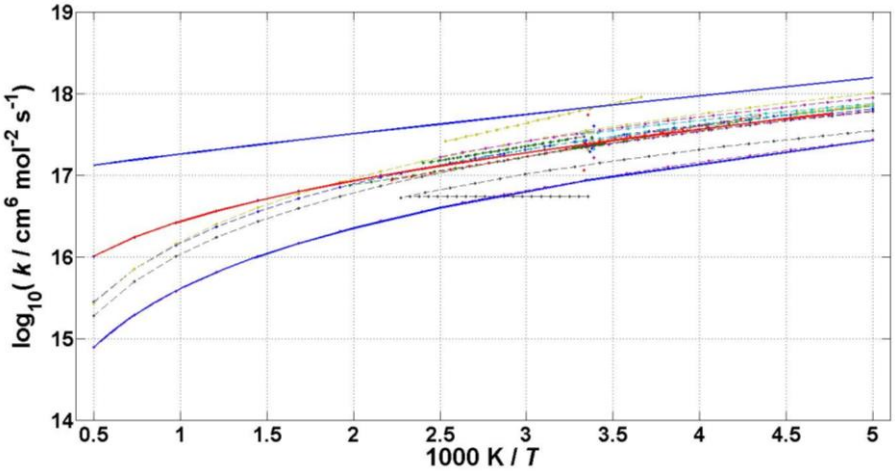


F1. ábra folytatása

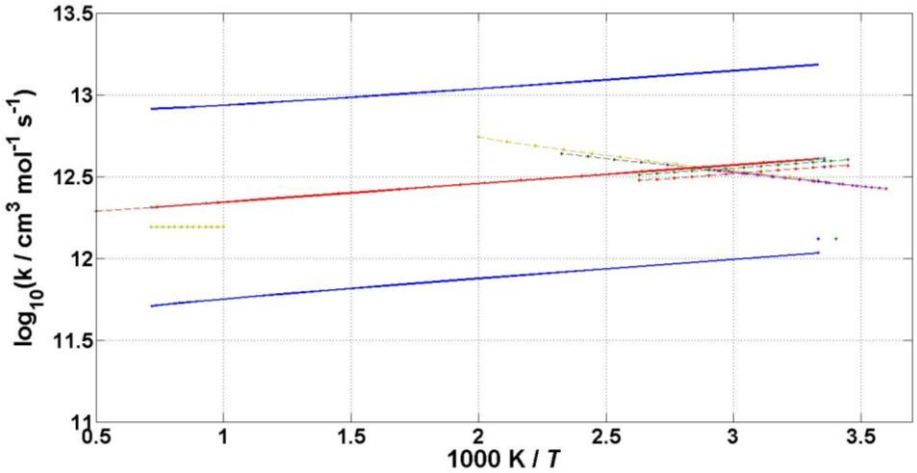
g) **R7:** $N_2O + H = N_2 + OH$



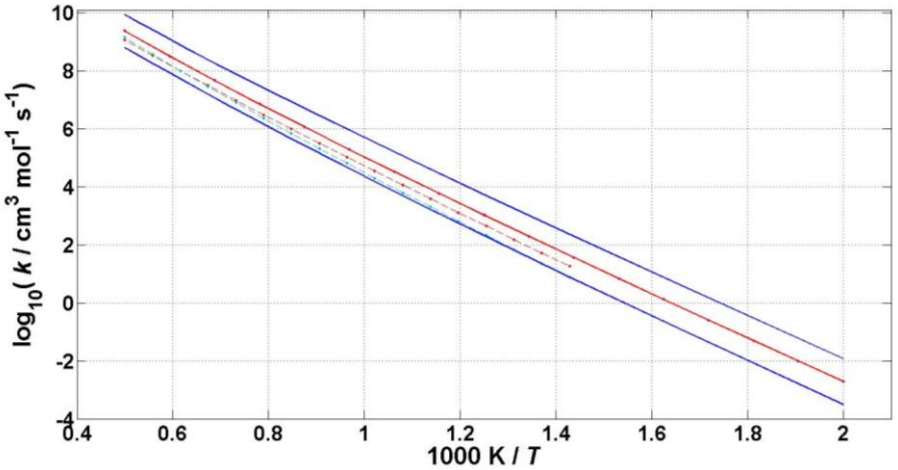
h) **R8:** $NO + OH + M = HONO + M$



i) **R9:** $HONO + OH = NO_2 + H_2O$



j) **R10:** $NO_2 + H2 = HNO_2 + H$



Irodalomjegyzék

[1] P.K. Paviet-Hartmann, William & Bakhtiar, Steven, TREATMENT OF GASEOUS EFFLUENTS ISSUED FROM RECYCLING – A REVIEW OF THE CURRENT PRACTICES AND PROSPECTIVE IMPROVEMENTS,, 11th Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation Exchange Meeting, 2010

[2] T. Turányi, T. Nagy, I.G. Zsély, M. Cserháti, T. Varga, B.T. Szabó, I. Sedyó, P.T. Kiss, A. Zempléni, H.J. Curran, Determination of rate parameters based on both direct and indirect measurements, *International Journal of Chemical Kinetics* 44 (2012) 284–302

[3] O. Herbinet, D. Guillaume, in: J.M.S.E.B. Frédérique Battin-Leclerc (Ed.), Cleaner Combustion: Developing Detailed Chemical Kinetic Models, springer, 2013, p. 183-210.

[4] O. Mathieu, A. Levacque, E.L. Petersen, Effects of N_2O addition on the ignition of H_2/O_2 mixtures: Experimental and detailed kinetic modeling study, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 15393-15405

[5] M.U. Alzueta, H. Rojel, P.G. Kristensen, P. Glarborg, K. DamJohansen, Laboratory study of the CO/NH3/NO/O-2 system: Implications for hybrid reburn/SNCR strategies, *Energy & Fuels* 11 (1997) 716-723

[6] K.C. Julie Buffam, Measurement of Laminar Burning Velocity of Methane-Air Mixtures Using a Slot and Bunsen Burner, https://web.wpi.edu/Pubs/E-project/Available/E-project-042308-085413/unrestricted/Laminar_Burning_Velocity_of_Methane-Air_Mixtures.pdf,

[7] A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev, I.V. Rybitskaya, A.A. Chernov, D.A. Knyazkov, T.A. Bolshova, A.A. Konnov, Formation and consumption of NO in H-2 + O-2 + N-2 flames doped with NO or NH3 at atmospheric pressure, *Combustion and Flame* 157 (2010) 556-565

[8] S. Prucker, W. Meier, W. Stricker, A flat flame burner as calibration source for combustion research: Temperatures and species concentrations of premixed H2/air flames, *Review of Scientific Instruments* 65 (1994) 2908-2911

[9] D. Chakraborty, J. Park, M.C. Lin, Theoretical study of the OH+NO2 reaction: formation of nitric acid and the hydroperoxyl radical, *Chemical Physics* 231 (1998) 39-49

[10] J.J. Chai, C.F. Goldsmith, Rate coefficients for fuel + NO2 : Predictive kinetics for HONO and HNO2 formation, *Proceedings of the Combustion Institute* 36 (2017) 617-626

[11] G. Dayma, P. Dagaut, EFFECTS OF AIR CONTAMINATION ON THE COMBUSTION OF HYDROGEN—EFFECT OF NO AND NO2 ADDITION ON HYDROGEN IGNITION AND OXIDATION KINETICS, *Combustion Science and Technology* 178 (2006) 1999-2024

[12] C.R. Mulvihill, O. Mathieu, E.L. Petersen, The unimportance of the reaction H2 + N2O ⇆ H2O + N2: A shock-tube study using H2O time histories and ignition delay times, *Combustion and Flame* 196 (2018) 478-486

[13] O. Mathieu, A. Levacque, E.L. Petersen, Effects of NO_2 addition on hydrogen ignition behind reflected shock waves, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013) 633-640

[14] R. Mevel, S. Javoy, F. Lafosse, N. Chaumeix, G. Dupre, C.E. Paillard, Hydrogen-nitrous oxide delay times: Shock tube experimental study and kinetic modelling, *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009) 359-366

[15] I.N. Kosarev, S.M. Starikovskaia, A.Y. Starikovskii, The kinetics of autoignition of rich N2O-H-2-O-2-Ar mixtures at high temperatures, *Combustion and Flame* 151 (2007) 61-73

[16] Y. Hidaka, H. Takuma, M. Suga, SHOCK-TUBE STUDIES OF N2O DECOMPOSITION AND N2O-H2 REACTION, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 58 (1985) 2911-2916

[17] K.M. Pamidimukkala, G.B. Skinner, Resonance Absorption Measurements of Atom Concentrations in Reacting Gas Mixtures. VIII. Rate Constants for O + H2 →OH + H and O + D2 →OD + D from Measurements of O Atoms in Oxidation of H2 and D2 by N2O, *Journal of Chemical Physics* 76 (1982) 311–315

[18] M.W. Slack, A.R. Grillo, RATE COEFFICIENTS FOR H-2 + NO2 = HNO2 + H DERIVED FROM SHOCK-TUBE INVESTIGATIONS OF H2-O2-NO2 IGNITION, *Combustion and Flame* 31 (1978) 275-283

[19] H. Henrici, S.H. Bauer, Kinetics of the Nitrous Oxide–Hydrogen Reaction, *The Journal of Chemical Physics* 50 (1969) 1333-1342

[20] A.D. Snyder, J. Robertson, D.L. Zanders, G.B. Skinner, Shock tube studies of fuel-air ignition characteristics, *Technical report AFAPL-TR-65-93* (1965)

[21] M.A. Mueller, J.L. Gatto, R.A. Yetter, F.L. Dryer, Hydrogen/nitrogen dioxide kinetics: Derived rate data for the reaction H-2+NO2=HONO+Hat833 K, *Combustion and Flame* 120 (2000) 589–594

[22] M.A. Mueller, R.A. Yetter, F.L. Dryer, Flow reactor studies and kinetic modeling of the $H_2/O_2/NO_x$ and $CO/H_2O/O_2/NO_x$ reactions, *International Journal of Chemical Kinetics* 31 (1999) 705–724

[23] M.A. Mueller, R.A. Yetter, F.L. Dryer, Measurement of the rate constant for H + O_2 + M -> HO_2 + M (M = N_2, Ar) using kinetic modeling of the high-pressure $H_2/O_2/NO_x$ reaction, *Proceedings of the Combustion Institute* 27 (1998) 177–184

[24] M.T. Allen, R.A. Yetter, F.L. Dryer, Hydrogen nitrous oxide kinetics - Implications of the NxHy species, *Combustion and Flame* 112 (1998) 302-311

[25] G. Löffler, V.J. Wargadalam, F. Winter, H. Hofbauer, Decomposition of Nitrous Oxide at Medium Temperatures, *Combustion and Flame* 120 (2000) 427–438

[26] T. Hulgaard, K. Damjohansen, HOMOGENEOUS NITROUS-OXIDE FORMATION AND DESTRUCTION UNDER COMBUSTION CONDITIONS, *Aiche Journal* 39 (1993) 1342-1354

[27] S.P.M. Bane, R. Mével, S.A. Coronel, J.E. Shepherd, Flame burning speeds and combustion characteristics of undiluted and nitrogen-diluted hydrogen–nitrous oxide mixtures, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 10107-10116

[28] O.A. Powell, P. Papas, C. Dreyer, Laminar Burning Velocities for Hydrogen-, Methane-, Acetylene-, and Propane-Nitrous Oxide Flames, *Combustion Science and Technology* 181 (2009) 917-936

[29] R. Mével, F. Lafosse, N. Chaumeix, G. Dupré, C.E. Paillard, Spherical expanding flames in H2–N2O–Ar mixtures: flame speed measurements and kinetic modeling, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 9007-9018

[30] A.V. Sepman, V.M. van Essen, A.V. Mokhov, H.B. Levinsky, Cavity ring-down measurements of seeded NO in premixed atmospheric-pressure H2/air and CH4/air flames, *Applied Physics B* 77 (2003) 109-117

[31] R.J. Martin, N.J. Brown, Nitrous oxide formation and destruction in lean, premixed combustion, *Combustion and Flame* 80 (1990) 238-255

[32] R.J. Cattolica, J.A. Cavolowsky, T.G. Mataga, Laser-fluorescence measurements of nitric oxide in low-pressure H2/O2/No flames, *Symposium (International) on Combustion* 22 (1989) 1165-1173

[33] R.J. Roby, C.T. Bowman, Formation of N2O in laminar, premixed, fuel-rich flames, *Combustion and Flame* 70 (1987) 119-123
[34] D.J. Seery, M.F. Zabielski, Molecular beam sampling-mass spectrometer study of H2−O2−NO flames, *Symposium (International) on Combustion* 18 (1981) 397-404
[35] R.J. Mainiero, M. Vanpee, Reaction Mechanisms in Hydrogen-Nitric Oxide Flames, *Combustion Science and Technology* 22 (1980) 171-183
[36] J.V. Volponi, M.C. Branch, Structure of H2-NO2-Argon and H2-O2-Argon Laminar Prernixed Flames, *Combustion Science and Technology* 105 (1995) 195-209
[37] O.A. Powell, P. Papas, C.B. Dreyer, Flame structure measurements of NO in premixed hydrogen–nitrous oxide flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011) 1053-1062
[38] D.T. Venizelos, R.C. Sausa, Laser-induced fluorescence, mass spectrometric, and modeling studies of neat and NH3-doped H2/N2O/Ar flames, *Combustion and Flame* 115 (1998) 313-326
[39] R.C. Sausa, G. Singh, G.W. Lemire, W.R. Anderson, Molecular beam mass spectrometric and modeling studies of neat and NH3-doped low-pressure H2/N2O/Ar flames: Formation and consumption of NO, *Symposium (International) on Combustion* 26 (1996) 1043-1052
[40] D.C. Dayton, C.M. Faust, W.R. Anderson, R.C. Sausa, Flame structure study of a lean H2/N2O/Ar Flame employing molecular beam mass spectrometry and modeling, *Combustion and Flame* 99 (1994) 323-330
[41] R.C. Sausa, W.R. Anderson, D.C. Dayton, C.M. Faust, S.L. Howard, Detailed Structure Study of a Low Pressure, Stoichiometric H2/N2O/Ar Flame, *Combustion and Flame* 94 (1993) 407–425
[42] J.A. Vanderhoff, S.W. Bunte, A.J. Kotlar, R.A. Beyer, Temperature and concentration profiles in hydrogen□nitrous oxide flames, *Combustion and Flame* 65 (1986) 45-51
[43] V.P. Balakhnine, J. Vandooren, P.J. Van Tiggelen, Reaction mechanism and rate constants in lean hydrogen-nitrous oxide flames, *Combustion and Flame* 28 (1977) 165-173
[44] M.C. Su, S.S. Kumaran, K.P. Lim, J.V. Michael, A.F. Wagner, L.B. Harding, D.C. Fang, Rate constants, 1100 <= T <= 2000 K, for H+NO2 -> OH+NO using two shock tube techniques: Comparison of theory to experiment, *Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002) 8261-8270
[45] T. Ko, A. Fontijn, HIGH-TEMPERATURE PHOTOCHEMISTRY KINETICS STUDY OF THE REACTION H + NO2- OH + NO FROM 296-K TO 760-K, *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 3984-3987
[46] F.M. Haas, F.L. Dryer, Rate Coefficient Determinations for H + NO2 -> OH plus NO from High Pressure Flow Reactor Measurements, *Journal of Physical Chemistry A* 119 (2015) 7792-7801
[47] M.W. Bardwell, A. Bacak, M.T. Raventos, C.J. Percival, G. Sanchez-Reyna, D.E. Shallcross, Kinetics of the HO2+NO reaction: A temperature and pressure dependence study using chemical ionisation mass spectrometry, *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003) 2381-2385
[48] J.V. Seeley, R.F. Meads, M.J. Elrod, M.J. Molina, Temperature and pressure dependence of the rate constant for the HO2+NO reaction, *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 4026-4031
[49] C.J. Howard, KINETIC-STUDY OF THE EQUILIBRIUM HO2+NOREVERSIBLEOH+NO2 AND THE THERMOCHEMISTRY OF HO2, *Journal of the American Chemical Society* 102 (1980) 6937-6941

[50] N.K. Srinivasan, M.-C. Su, J.W. Sutherland, J.V. Michael, B. Ruscic, Reflected Shock Tube Studies of High-Temperature Rate Constants for OH+NO2=HO2+NO and OH+HO2=H2O+O2, *Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006) 6602–6607
[51] P.S. Riley, B. Cosic, A. Fontijn, The H+NO recombination reaction over a wide temperature range, *International Journal of Chemical Kinetics* 35 (2003) 374-380
[52] P. Glarborg, M. Østberg, M.U. Alzueta, K. Dam-Johansen, J.A. Miller, The recombination of hydrogen atoms with nitric oxide at high temperatures, *Symposium (International) on Combustion* 27 (1998) 219-226
[53] S. Javoy, R. Mevel, C.E. Paillard, A Study of N2O Decomposition Rate Constant at High Temperature: Application to the Reduction of Nitrous Oxide by Hydrogen, *International Journal of Chemical Kinetics* 41 (2009) 357-375
[54] B. Gradon, Nitrous oxide thermal decomposition in the flame temperature range at atmospheric pressure, *Combustion Science and Technology* 178 (2006) 1477-1489
[55] S.K. Ross, J.W. Sutherland, S.C. Kuo, R.B. Klemm, Rate constants for the thermal dissociation of N2O and the O(P-3)+N2O reaction, *Journal of Physical Chemistry A* 101 (1997) 1104-1116
[56] M. Rohrig, E.L. Petersen, D.F. Davidson, R.K. Hanson, The pressure dependence of the thermal decomposition of N2O, *International Journal of Chemical Kinetics* 28 (1996) 599-608
[57] J.E. Johnsson, P. Glarborg, K. Dam-Johansen, Thermal dissociation of nitrous oxide at medium temperatures, *Symposium (International) on Combustion* 24 (1992) 917-923
[58] J.V. Michael, K.P. Lim, RATE CONSTANTS FOR THE N2O REACTION SYSTEM - THERMAL-DECOMPOSITION OF N2O N+NO- N2+O AND IMPLICATIONS FOR O+N2- NO+N, *Journal of Chemical Physics* 97 (1992) 3228-3234
[59] P. Glarborg, J.E. Johnsson, K. Dam-Johansen, Kinetics of homogeneous nitrous oxide decomposition, *Combustion and Flame* 99 (1994) 523-532
[60] J. Park, N.D. Giles, J. Moore, M.C. Lin, A comprehensive kinetic study of thermal reduction of NO2 by H-2, *Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998) 10099-10105
[61] G. Yarwood, J.W. Sutherland, M.A. Wickramaaratchi, R.B. Klemm, DIRECT RATE-CONSTANT MEASUREMENTS FOR THE REACTION O + NO + AR- NO2 + AR AT 300-1341-K, *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 8771-8775
[62] N.L. Arthur, I.A. Cooper, Y.M. Gershenzon, Reaction of H atoms with N2O at 374-628 K, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 93 (1997) 3485-3490
[63] P. Marshall, T. Ko, A. Fontijn, High-temperature photochemistry kinetics studies of the reactions of hydrogen atom(12S) and deuterium atom(12S) with nitrous oxide, *The Journal of Physical Chemistry* 93 (1989) 1922-1927
[64] S.J. Klippenstein, L.B. Harding, P. Glarborg, J.A. Miller, The role of NNH in NO formation and control, *Combustion and Flame* 158 (2011) 774-789
[65] J.W. Bozzelli, A.Y. Chang, A.M. Dean, Analysis of the reactions H+N2O and NH+NO: Pathways and rate constants over a wide range of temperature and pressure, *Symposium (International) on Combustion* 25 (1994) 965-974
[66] D. Fulle, H.F. Hamann, H. Hippler, J. Troe, Temperature and pressure dependence of the addition reactions of HO to NO and to NO2. IV. Saturated laser-induced fluorescence measurements up to 1400 bar, *Journal of Chemical Physics* 108 (1998) 5391-5397
[67] D.B. Atkinson, M.A. Smith, RADICAL-MOLECULE KINETICS IN PULSED UNIFORM SUPERSONIC FLOWS - TERMOLECULAR ASSOCIATION OF OH PLUS NO BETWEEN 90-K AND 220-K, *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 5797-5800

[68] P. Sharkey, I.R. Sims, I.W.M. Smith, P. Bocherel, B.R. Rowe, PRESSURE AND TEMPERATURE-DEPENDENCE OF THE RATE CONSTANTS FOR THE ASSOCIATION REACTION OF OH RADICALS WITH NO BETWEEN 301-K AND 23-K, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 90 (1994) 3609-3616
[69] S. Zabarnick, KINETICS OF THE REACTION OH+NO+M- HONO+M AS A FUNCTION OF TEMPERATURE AND PRESSURE IN THE PRESENCE OF ARGON, SF6, AND N-2 BATH GAS, *Chemical Physics* 171 (1993) 265-273
[70] J.B. Burkholder, A. Mellouki, R. Talukdar, A.R. Ravishankara, RATE COEFFICIENTS FOR THE REACTION OF OH WITH HONO BETWEEN 298-K AND 373-K, *International Journal of Chemical Kinetics* 24 (1992) 711-725
[71] M.E. Jenkin, R.A. Cox, KINETICS OF THE GAS-PHASE REACTION OF OH WITH NITROUS-ACID, *Chemical Physics Letters* 137 (1987) 548-552
[72] R.A. Fifer, Kinetics of the reaction OH + HNO2 → H2O + NO2 at high temperatures behind shock waves, 1976.
[73] C.L. Rasmussen, J. Hansen, P. Marshall, P. Glarborg, Experimental measurements and kinetic modeling of CO/H2/O2/NO_x conversion at high pressure, *International Journal of Chemical Kinetics* 40 (2008) 454–480
[74] L.J. Drummond, Shock-initiated exothermic reactions. IV. The oxidation of carbon monoxide, *Australian J. Chem.* 21 (1968) 2631–2640
[75] G. Dixon-Lewis, M.M. Sutton, A. Williams, Stability of hydrogen-nitrous oxide-nitrogen flames on a flat flame burner, *Combustion and Flame* 8 (1964) 85-87
[76] M.J. Day, G. Dixon-Lewis, M.M. Sutton, M.T. Walton, Effect of nitric oxide addition on the stability and burning velocity of some hydrogen-oxygen-nitrogen flames on a flat flame burner, *Combustion and Flame* 10 (1966) 200-202
[77] P. Gray, R. Mackinven, D.B. Smith, Combustion of hydrogen and oxygen with ammonia and nitrous oxide—Laminar flame speeds and flammability limits at low pressure for ternary mixtures, *Combustion and Flame* 11 (1967) 109-119
[78] P. Gray, R. Mackinven, D.B. Smith, Combustion of hydrogen and hydrazine with nitrous oxide and nitric oxide: Flame speeds and flammability limits of ternary mixtures at sub-atmospheric pressures, *Combustion and Flame* 11 (1967) 217-226
[79] P. Gray, S. Holland, D.B. Smith, The effect of isotopic substitution on the flame speeds of hydrogen-oxygen and hydrogen-nitrous oxide flames, *Combustion and Flame* 14 (1970) 361-374
[80] M.J. Brown, D.B. Smith, Aspects of Nitrogen Flame Chemistry Revealed by Burning Velocity Modelling, *Proceedings of the Combustion Institute* 25 (1994) 1011–1018
[81] A.J. Magnus, P.S. Chintapalli, M. Vanpee, Effect of composition and temperature on the burning velocity of the nitric oxide—hydrogen flame, *Combustion and Flame* 22 (1974) 71-75
[82] T.M.S. Elzbieta M. Bulewicz, Flame photometric studies of reactions induced by nitric oxide in hydrogen-oxygen—nitrogen flames, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 277 (1964) 143-154
[83] M. Frenklach, PrIMe Webpage, http://www.primekinetics.org/, (2018. november)
[84] Mani Sarathy et al., CloudFlame, http://cloudflame.kaust.edu.sa/, (2018. november)
[85] B.W. Weber, K.E. Niemeyer, ChemKED: A Human- and Machine-Readable Data Standard for Chemical Kinetics Experiments, *International Journal of Chemical Kinetics* 50 (2018) 135-148
[86] T. Varga, T. Turányi, E. Czinki, T. Furtenbacher, A.G. Császár, ReSpecTh: A joint reaction kinetics, spectroscopy, and thermodynamics information system, *Proceedings of the 7th European Combustion Meeting* (2015) P1-04
[87] ReSpecTh webpage, http://respecth.hu, (2018. november)

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

[89] P. Glarborg, J.A. Miller, B. Ruscic, S.J. Klippenstein, Modeling nitrogen chemistry in combustion, *Progress in Energy and Combustion Science* 67 (2018) 31-68

[90] Y. Song, L. Marrodán, N. Vin, O. Herbinet, E. Assaf, C. Fittschen, A. Stagni, T. Faravelli, M.U. Alzueta, F. Battin-Leclerc, The sensitizing effects of NO2 and NO on methane low temperature oxidation in a jet stirred reactor, *Proceedings of the Combustion Institute* (2018)

[91] E.C. Okafor, Y. Naito, S. Colson, A. Ichikawa, T. Kudo, A. Hayakawa, H. Kobayashi, Experimental and numerical study of the laminar burning velocity of CH4–NH3–air premixed flames, *Combustion and Flame* 187 (2018) 185-198

[92] San Diego Mechanism, version 2018-07-23 http://combustion.ucsd.edu,

[93] Y.J. Zhang, O. Mathieu, E.L. Petersen, G. Bourque, H.J. Curran, Assessing the predictions of a NO_x kinetic mechanism on recent hydrogen and syngas experimental data, *Combustion and Flame* 182 (2017) 122-141

[94] T. Faravelli, POLIMI-2017 detailed reaction mechanism, Personal communication, (2017)

[95] H. Nakamura, S. Hasegawa, T. Tezuka, Kinetic modeling of ammonia/air weak flames in a micro flow reactor with a controlled temperature profile, *Combustion and Flame* 185 (2017) 16-27

[96] N. Lamoureux, H. El Merhubi, L. Pillier, S. de Persis, P. Desgroux, Modeling of NO formation in low pressure premixed flames, *Combustion and Flame* 163 (2016) 557-575

[97] M. Abian, M.U. Alzueta, P. Glarborg, Formation of NO from N_2/O_2 mixtures in a flow reactor: Toward an accurate prediction of thermal NO, *International Journal of Chemical Kinetics* 47 (2015) 518-532

[98] A. Frassoldati, T. Faravelli, E. Ranzi, The ignition, combustion and flame structure of carbon monoxide/hydrogen mixtures. Note 1: Detailed kinetic modeling of syngas combustion also in presence of nitrogen compounds, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3471–3485

[99] C.L. Rasmussen, A.E. Rasmussen, P. Glarborg, Sensitizing effects of NO_x on CH_4 oxidation at high pressure, *Combustion and Flame* 154 (2008) 529-545

[100] A.A. Konnov, Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism, *Combustion and Flame* 156 (2009) 2093–2105

[101] Z. Tian, Y. Li, L. Zhang, P. Glarborg, F. Qi, An experimental and kinetic modeling study of premixed NH3/CH4/O2/Ar flames at low pressure, *Combustion and Flame* 156 (2009) 1413-1426

[102] San Diego Mechanism, version 2004-12-09 http://combustion.ucsd.edu,

[103] G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriary, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner, V.V. Lissianski, Z. Qin, GRI-Mech 3.0, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, (2018. november)

[104] T. Varga, C. Olm, T. Nagy, I.G. Zsély, É. Valkó, R. Pálvölgyi, H.J. Curran, T. Turányi, Development of a joint hydrogen and syngas combustion mechanism based on an optimization approach, *International Journal of Chemical Kinetics* 48 (2016) 407–422

[105] H. Akima, A New Method of Interpolation and Smooth Curve Fitting Based on Local Procedures, *Journal of the ACM* 17 (1970) 589-602

[106] C.F. Goldsmith, A.S. Tomlin, S.J. Klippenstein, Uncertainty propagation in the derivation of phenomenological rate coefficients from theory: A case study of n-propyl radical oxidation, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013) 177-185

[107] J. Prager, H.N. Najm, J. Zador, Uncertainty quantification in the ab initio rate-coefficient calculation for the CH3CH(OH)CH3 + OH -> CH3C center dot(OH)CH3 + H2O reaction, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013) 583-590

[108] T. Nagy, É. Valkó, I. Sedyó, I.G. Zsély, M.J. Pilling, T. Turányi, Uncertainty of the rate parameters of several important elementary reactions of the H_2 and syngas combustion systems, *Combustion and Flame* 162 (2015) 2059–2076

[109] I.G. Zsély, T. Varga, T. Nagy, M. Cserháti, T. Turányi, S. Peukert, M. Braun-Unkhoff, C. Naumann, U. Riedel, Determination of rate parameters of cyclohexane and 1-hexene decomposition reactions, *Energy* 43 (2012) 85–93

[110] T. Varga, T. Nagy, C. Olm, I.G. Zsély, R. Pálvölgyi, É. Valkó, G. Vincze, M. Cserháti, H.J. Curran, T. Turányi, Optimization of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements, *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2015) 589–596

[111] T. Varga, I.G. Zsély, T. Turányi, T. Bentz, M. Olzmann, Kinetic Analysis of Ethyl Iodide Pyrolysis Based on Shock Tube Measurements, *International Journal of Chemical Kinetics* 46 (2014) 295–304

[112] T. Varga, Á. Busai, Optima++ v0.94: A general C++ framework for performing combustion simulations and mechanism optimization, (2017)

[113] H. Pitsch, FlameMaster v4.0: A C++ computer program for 0D combustion and 1D laminar flame calculations (2016)

[114] J.A. Manion, R.E. Huie, R.D. Levin, D.R. Burgess Jr., V.L. Orkin, W. Tsang, W.S. McGivern, J.W. Hudgens, V.D. Knyazev, D.B. Atkinson, E. Chai, A.M. Tereza, C.-Y. Lin, T.C. Allison, W.G. Mallard, F. Westley, J.T. Herron, R.F. Hampson, D.H. Frizzell, NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.6, Data Version 2013.03, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320. , http://kinetics.nist.gov/ (2018. november)