——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

SCHUSZTER HENRIK

Metán nitrogén-oxid katalízissel gyorsított oxidációjának vizsgálata

Témavezetők:

Turányi Tamás, egyetemi tanár

Zsély István Gyula, egyetemi adjunktus

——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———

——— Természettudományi Kar ———

— Budapest, 2018 —

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés....4
2. Irodalmi áttekintés....5
2.1. A kísérleteknél használt módszerek....5
2.1.1. Jólkevert reaktor (JSR)....6
2.1.2. Gázkromatográfia....8
2.1.3. NO_x analízis....10
2.1.4. FTIR analízis....11
2.1.5. Folytonos hullámú üregrezonátoros lecsengési spektroszkópia (cw-CRDS)....12
2.2 A CHEMKIN-II mechanizmusformátum....14
2.3. A ReSpecTh adatbázis és XML formátum....16
3. Alkalmazott módszerek....18
3.1. A vizsgált reakciómechanizmusok....19
4. Eredmények....20
4.1. Tiszta metán oxidációja....21
4.2. Metán oxidációja NO jelenlétében....25
4.3. Metán oxidációja NO_2 jelenlétében....33
4.4. Kísérleti és szimulációs eredmények összegzése....40
Irodalomjegyzék....42

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt köszönettel tartozom témavezetőimnek, Turányi Tamásnak és Zsély István Gyulának, akiknek szakmai útmutatása és állhatatos munkája nélkül nem jött volna létre ez a dolgozat. Emellett szeretném megköszönni az ELTE Kémia Intézet Reakciókinetikai Laboratóriuma minden munkatársának a nélkülözhetetlen segítséget.

1. Bevezetés

Az emberiség technológiai fejlődésének útjában sokáig az erőforrások hiányos és hatékonyságot nélkülöző kihasználása állt. Ez a helyzet azonban az ipari forradalommal végérvényesen megváltozott: az iparosodás kezdetén a nyersanyagokat és az energiaforrásokat nagy mértékben kezdték felhasználni[1]. A környezeti szempontok háttérbe szorultak a gazdasági és kereskedelmi érdekek mellett, ezért rohamosan nőtt a különböző formájú környezetterhelés. A 20. század közepén jelentek meg az első jóslatok a fejlődés lassulására, az erőforrások elapadására, valamint a globális klímaváltozás katasztrofáliskövetkezményeire vonatkozóan. A fosszilis energiaforrások korlátozott mennyisége, illetve égetésük káros hatásai mára mindenki számára nyilvánvaló alapigazságokká váltak, így sokszorosára nőtt az alternatív energiaforrások kutatásának jelentősége is.

Egy lehetséges forgatókönyv része lehet a biomassza alkalmazása, amely biológiai úton létrejövő szervesanyag-tömeget jelent. A biomassza nedvességtartalma ugyanakkor gyakran viszonylag magas, és viszonylag alacsony a fűtőértéke, ezért közvetlen égetése helyett gyakran az elgázosítását alkalmazzák. A biomasszából anaerob körülmények között keletkező biogáz legfőbb komponense a metán, amely a földgáz legjelentősebb alkotóeleme is. Dolgozatomban elsősorban a nitrogén-oxidok (NO_x) különböző mértékű jelenlétének hatásával foglalkozom a metán oxidációjára. Az általam felhasznált tanulmányban szereplő kísérleti adatok is mutatják, hogy NO_x jelenlétében alacsonyabb hőmérsékleten beindul a metán oxidációja. Munkám célja jólkevert reaktorban végzett kísérleti eredmények feldolgozása, automatikus szimulációkra alkalmas formátumba hozása (RKDF-formátumú xml-fileok készítése), valamint szimulációk elvégzése több modern reakciómechanizmussal.

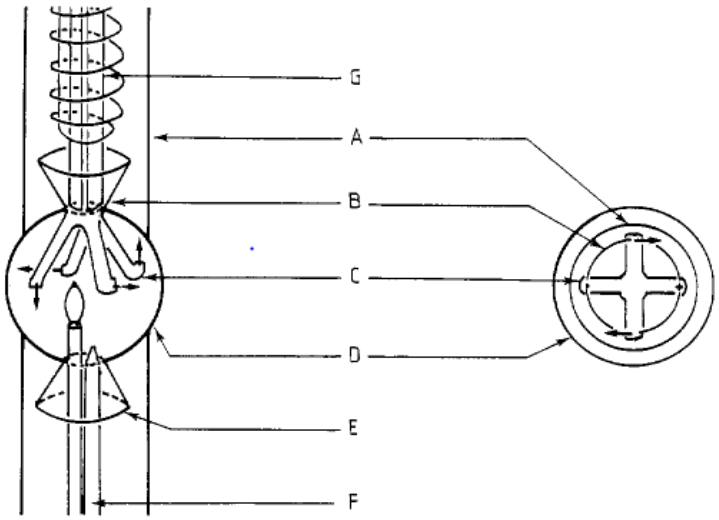
2. Irodalmi áttekintés

Munkám alapját Song és munkatársai cikke képezi a NO és NO_2 metán oxidációjára gyakorolt érzékenyítő hatásáról[2]. A szerzők célja annak bizonyítása volt, hogy a metán oxidációja nitrogén-oxidok jelenlétében alacsonyabb hőmérsékleten indul meg, mint távollétükben. Emellett a keletkező HCN mennyiségét, továbbá a HONO és CH_3NO_2 anyagfajták keletkezését is vizsgálták. Számos tanulmány foglalkozott már ezzel a kérdéssel, különböző körülmények között, eltérő kísérleti módszerekkel. Így például Chan és munkatársai[3] egy áramlásos reaktorban végeztek méréseket különböző mennyiségű nitrogén-monoxid hozzáadásával, nitrogéngáz hígítás mellett. Rasmussen és társai[4] nagynyomású áramlásos reaktorban végezték a kísérleteiket NO és NO_2 jelenlétében.

2.1. A kísérleteknél használt módszerek

Az általam feldolgozott mérésekben egy úgynevezett *jólkevert reaktort* használtak, amely az ideális folytonos keverésű tartályreaktorok egyik típusa. Az alábbiakban ennek a berendezésnek a felépítését, valamint működési elvét ismertetem. A reakció előrehaladásának mértékét, a keletkező köztitermékek koncentrációját a reaktorból kilépő gázkeverék műszeres analitikai mérésével határozták meg. A következő alfejezetekben bemutatom az erre használt analizátorok típusait.

2.1.1. Jólkevert reaktor (JSR)



2.1. ábra. Dagaut és társai által használt jólkevert reaktor vázlata.[5]

A gázfázisú kinetikai vizsgálatokat főként különböző égőkkel, illetve különböző reaktorokban (például áramlási reaktor, állandó keverésű tartályreaktor) végzik. Az egyik szokásos reaktor típusa jólkevert reaktor. A reaktor nevének angol rövidítése PSR (perfectly stirred reactor) vagy JSR (jet-stirred reactor). A jólkevert reaktorokban a reaktánsokat rövid idő alatt, hatékonyan összekeverik. A gyors keverés hatására a reaktorban lévő gázelegy jó közelítéssel homogén.

A reaktortípus előnye hogy a kimenő gázelegy vizsgálatát számos különböző, kapcsolt analitikai technikával végezhetjük, például gázkromatográfia és tömegspektrometria. Az analízis eredményeképpen az egyes anyagfajták minőségi meghatározása mellett azok mennyiségi meghatározása is lehetővé válik.

A jólkevert reaktorokban a gázfázis keverését turbulens gázsugarakkal végzik, melyek fúvókákból indulnak ki. Alapvető fontosságú a reaktor gyártásakor felhasznált alapanyag minősége. Az acél használata nem ajánlott a lehetséges nagyfokú falhatás miatt, ezért kvarc, Pyrex-üveg, vagy olvasztott szilikát használatát javasolják[6]. A Song és munkatársai által írt tanulmányban használt berendezés gömb alakú, 85 cm^3 térfogatú, olvasztott szilícium-dioxid falú reaktor.[8]

A JSR-t gyakran használják gázfázisú oxidáció és tüzelőanyagok hőbomlásának tanulmányozására. Az ilyen vizsgálatok során a reaktor gázkivezetésében jelenlevő anyagfajták móltörtjeinek kialakulását mérik különböző paraméterek függvényében, mint például a reaktor hőmérséklete, a tartózkodási idő, a nyomás és a bemenő gáz összetétele (égési kísérletekben ezt olyan paraméterekkel jellemzik, mint a tüzelőanyag-koncentráció és az ekvivalenciaarány).

A jólkevert reaktorban az egyes részecskék (molekulák és gyökök) jelentősen eltérő ideig tartózkodhatnak. Ennek az időnek a várható értéke az úgynevezett tartózkodási idő. A tartózkodási idő egy középérték, ami a reaktor térfogatának (V), valamint a reaktoron áthaladó gáz térfogati áramlási sebességének hányadosaként (Q) számolható. Azaz

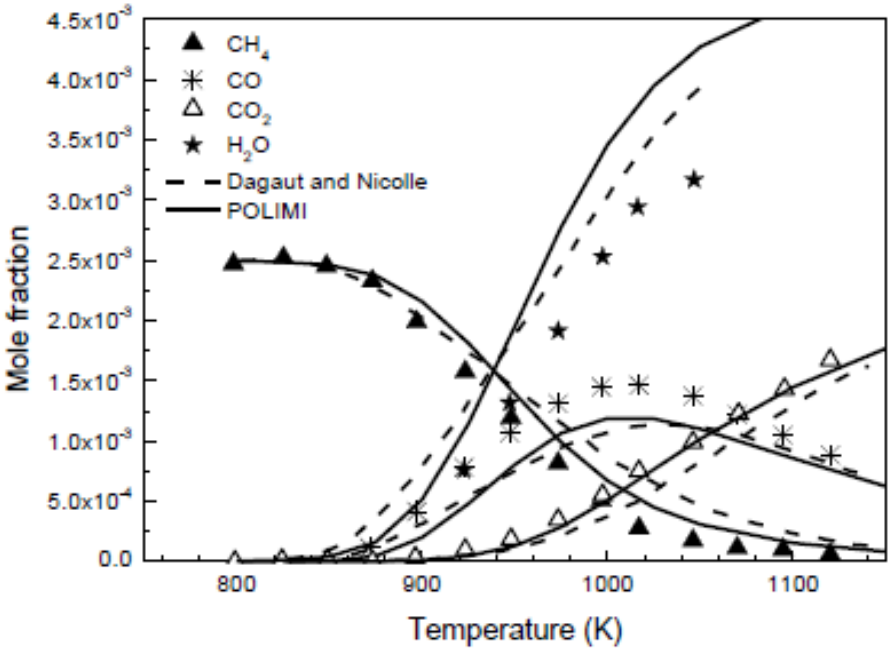
$$\tau = \frac{V}{Q}$$

Gömb alakú JSR esetén a friss gázok egy keresztinjektoron keresztül lépnek a reaktorba, mely a gömb közepén helyezkedik el és különböző irányú fúvókákkal gondoskodik arról, hogy a sugarak megfelelően keverjék el a gázfázist.

A gázfázis összetételének homogenitása három tényezőtől függ:

- A fúvókákból kiinduló gázsugarak turbulensek legyenek.
- A gázsugarak alkalmasak legyenek a teljes gázfázis megfelelő kevertetésére és biztosítaniuk kell egy intenzív belső recirkulációs áramot.
- A sugarak sebessége a fúvóka-kivezetéseknél nem haladhatja meg a hangsebességet.

A 2.2. ábra mintaként Dagaut és munkatársai[7] kísérleti eredményeit mutatja be (különböző anyagfajták móltörtjei a reaktor hőmérsékletének függvényében).



2.2. ábra. Egy jólkevert reaktorral végzett tipikus mérés eredménye, amely bemutatja a reaktánsok fogyását és a termékek kialakulását is.

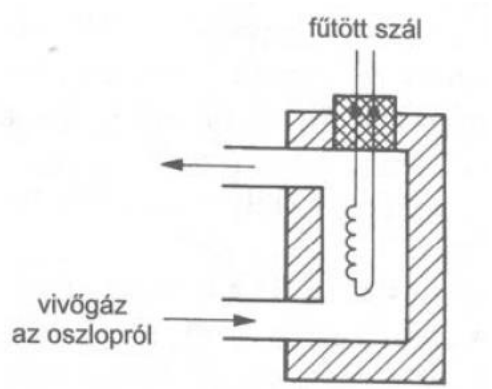
2.1.2. Gázkromatográfia

A gázkromatográfia anyagfajták minőségi meghatározásának klasszikus módszere. Ez a technika stabil molekulák analíziséhez (például szénhidrogének, nem túl reaktív gázok molekulái) könnyen adaptálható. Bizonyos anyagfajták meghatározására (pl. víz, formaldehid, különösen alacsonyabb koncentrációk esetén) kevésbé alkalmas. Ezek vizsgálatára más módszereket használnak (például Song és munkatársai üregrezonátoros lecsengési spektroszkópiát).

A módszer lényege, hogy a gáz halmazállapotú mozgófázisba kevert mintát egy, a mozgófázissal nem elegyedő állófázissal szoros kapcsolatba hozzuk. A mozgófázist (eluens) állandóan mozgásban tartva a mintaelegy komponensei az állófázissal való kölcsönhatásuk különböző mértéke miatt megfelelő kontaktidő után elkülönülnek egymástól a kromatográfiás oszlopon[8]. Minden komponensre nézve közel lokális egyensúly fog kialakulni a mozgó- és az állófázis között. Az oszlop lehet kapilláris, melynek felületére egy megosztó fázist visznek fel, illetve töltetes oszlop, melyben a töltet szilárd anyag, vagy annak felületén megkötött folyadék.

Gázkromatográfiás elválasztást többfajta detektorral párosíthatnak: ilyen a szénatomtartalmú anyagfajtákra a *lángionizációs detektor* (FID), valamint a stabil, nagy koncentrációjú gázokra a *hővezetéses detektor*, más néven *katarométer* (TCD). Song és munkatársai kísérleteikben kétféle gázkromatográfot használtak: az egyik az oxigén mennyiségi meghatározására szolgáló Perichrom PR1250 jelű készülék volt. Ennél a berendezésnél a minta beadagolása egy hatirányú gázminta-vevő szelepen keresztül történt. A kolonna molekulaszűrővel volt töltve, detektorként pedig a TCD-t alkalmaztak. Vivőgázként hélium szolgált, ami jó érzékenységet biztosított az oxigénre nézve.

A hővezetéses detektor érzékelője egy kis térfogatú cellában elhelyezett, elektromosan fűtött fémszál. A fűtött fémszál ellenállása hőmérsékletével arányos, hőmérséklete pedig a körülötte áramló gáz hővezetésétől függ. Tiszta vivőgáz (hidrogén vagy hélium) áramlásakor, az analízis kezdetén egy adott ellenállásértéket mér a hozzákapcsolt elektromos műszer. Rosszabb hővezetőképességű gáz – vagyis a mintakomponensek gőzét tartalmazó gázelegy – detektorba jutásakor a szál kevésbé hűl le, így ellenállása nő. A hővezetéses detektor univerzális, a vivőgázon kívül mindent mérni képes detektor (vagyis nem szelektív), amely 3-5 koncentráció-nagyságrenden keresztül lineáris válaszjelet ad.



2.3. ábra. A hővezetéses detektorvázlatos felépítése.

A kísérletben használt másik kromatográf, egy Perichrom PR2500 a CO, CO_2, és a $C_1 – C_2$ szénhidrogének kimutatására szolgált. A mintabevitelt splitinjektorral végezték 1:5 splitarány mellett. A kolonna egy Plot-Q típusú kapilláris kolonna volt, a detektor pedig egy lángionizációs detektor. A szén-monoxidot és szén-dioxidot úgy tudták mérni, hogy a detektálás előtt a gázáramot átvezették egy fűtött nikkel katalizátoron, amely ezeket az anyagfajtákat hidrogénezve metánná alakította.

A *lángionizációs detektor* egy kisméretű, hidrogén/levegő gázeleggyel táplált láng, amelyfölé elektródpárt helyeznek el. Ezen két elektród közé olyan feszültséget kapcsolnak,amelyen még nem keletkezik szikrakisülés az igen nehezen ionizálható vivőgáz-áramlásban (nitrogén vagy argon). A kolonnát elhagyó szerves komponensek a lángban égésük során nagyon kis mennyiségben ionokat hoznak létre, amelynek hatására a két elektród között gyenge áram folyik. Ez az áram erősítés után mérhető, és a mintakomponensek összkoncentrációjával arányos nagyságú lesz. Ez a detektor igen érzékeny, linearitása valamivel még a hővezetéses detektorénál is jobb.

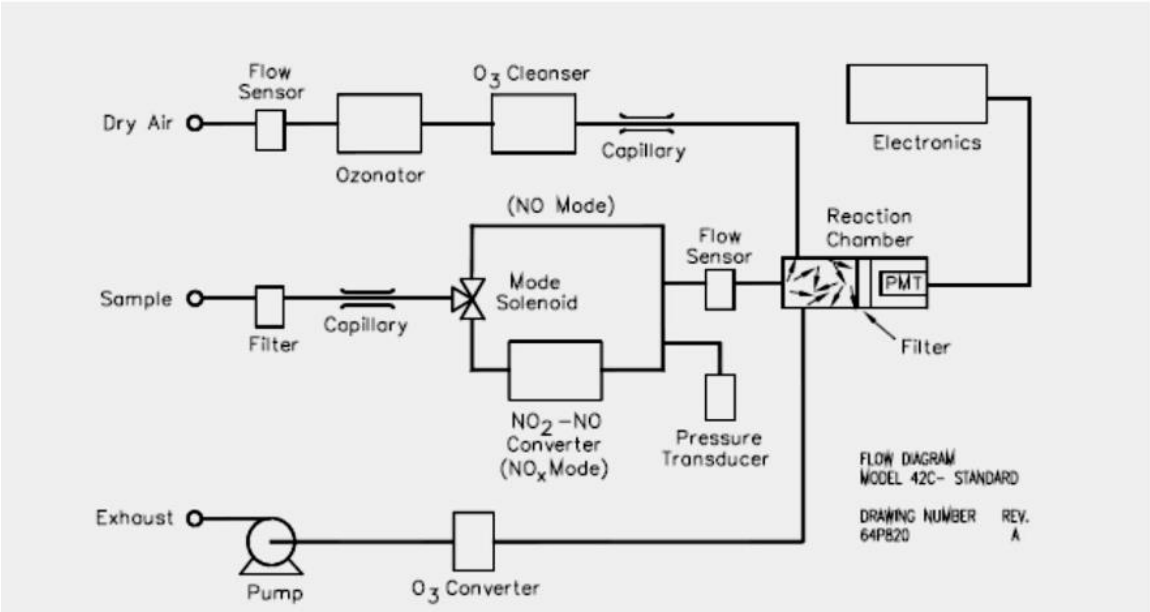
2.1.3. NO_x analízis

A kísérletben felhasznált NO és NO_2 mennyiségének változását kemilumineszcenciás NO_x-analizátorral figyelték meg (Model 42i, gyártó: Thermo Fisher Scientific). Két különböző pumpát használtak a kimenő és a kerülő csatornák számára, ezáltal lehetővé téve a NO és NO_2 koncentrációjának szimultán mérését. A detektálás egy olyan reakción alapul, amelynél foton emittálódik:

$$\mathrm{NO} + \mathrm{O_3} \rightarrow \mathrm{NO_2} + \mathrm{O_2} + h\upsilon$$

A kibocsátott fény mennyisége arányos a nitrogén-oxidéval, a keletkező fotonokat fotoelektron-sokszorozóval detektálják. Ezek a detektorok oly mértékben sokszorozzák meg az eredeti fény által keltett elektront, hogy egyetlen foton észlelése is lehetővé válik. A NO_2 mérése közvetetten történik, a teljes nitrogén-oxid-koncentrációból kivonják a számított NO koncentrációt.

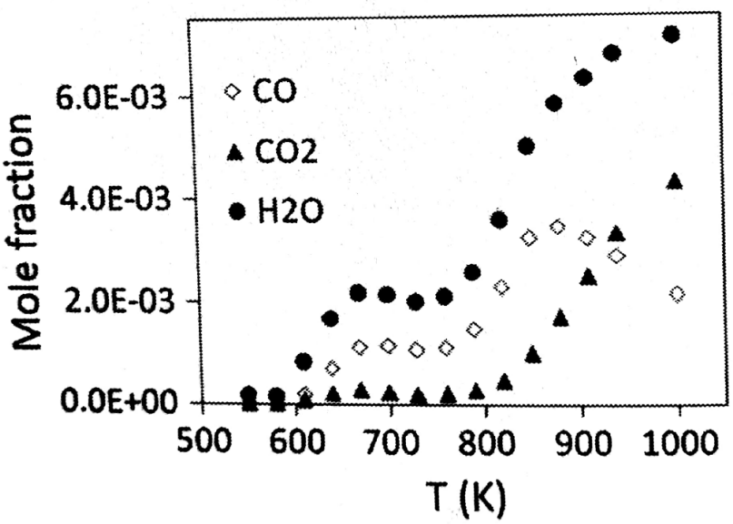
A teljes nitrogén-oxid-koncentráció meghatározása a NO_2nitrogén-monoxiddá alakításával történik. Ezt egy fűtött katalizátoron végzik, melyet a reakciókamra elé szerelnek – utóbbi ózonnal telített, itt megy végbe a reakció. A detektálási határ 1 ppm körüli, NO esetén a bizonytalanság ± 5%, NO_2 esetén ± 10%.



2.4. ábra. A kemilumineszcenciás NO_x-analizátor vázlatos felépítése.[9]

2.1.4. FTIR analízis

Az FTIR analízissel, vagyis a Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával egy gázelegy infravörös spektrumát mérhetjük meg. Minden anyagfajta spektruma egyedi, de sok anyagfajta jelenléte esetén (ami tipikus egy égési mintánál) ezek a spektrumok egymásra épülnek, átfednek. A mennyiségi FTIR elemzéshez olyan hullámhosszt választanak, amelynél az egyik anyagfajta IR fényelnyelése sokkal nagyobb a többiénél. Alább látható egy példa, ahol *n*-heptán és toluol elegy oxidációját figyelték meg FTIR detektálással[10].



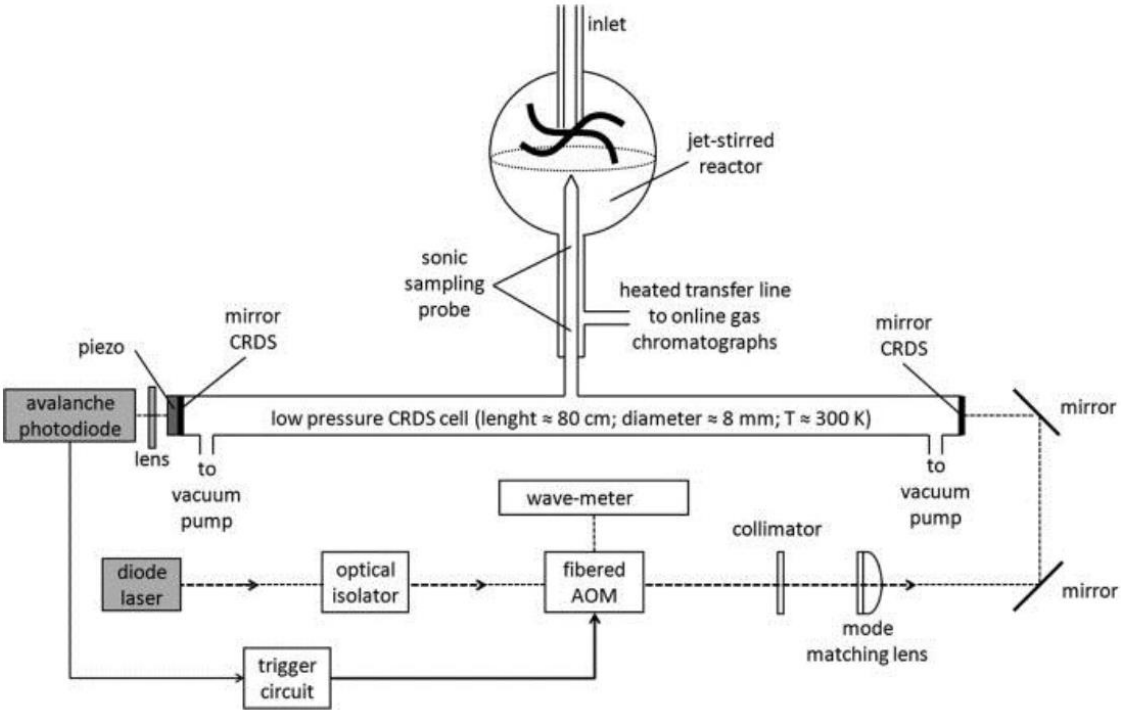
2.4. ábra. *n*-heptán és toluol elegyének oxidációja jólkevert reaktorban.

Az FTIR mérési eredmények érzékenyek az elegybeli koncentrációra, a hőmérsékletre és a nyomásra is. Utóbbi kettőt kontrollálni tudják az analizáló cellában, mert a cella a reaktor mintavevő szondájához fűtött gázvezetéken kapcsolódik a kondenzáció megelőzésére.A kísérletekben alkalmazott berendezés a Thermo Scientific Antaris terméke, amely higany-kadmium-tellúr fotoelektron sokszorozóval van felszerelve, és ezt használták a HCN és a nitrometán koncentrációjának mérésére. Minden FTIR analízis 373,15 K hőmérsékleten és 150 Torr nyomáson zajlott. A felbontás mértéke 0,5 cm^{-1}, a detektálási határ 10 ppm, a bizonytalanság móltörtben kifejezve ± 10% volt.

2.1.5. Folytonos hullámú üregrezonátoros lecsengési spektroszkópia (cw-CRDS)

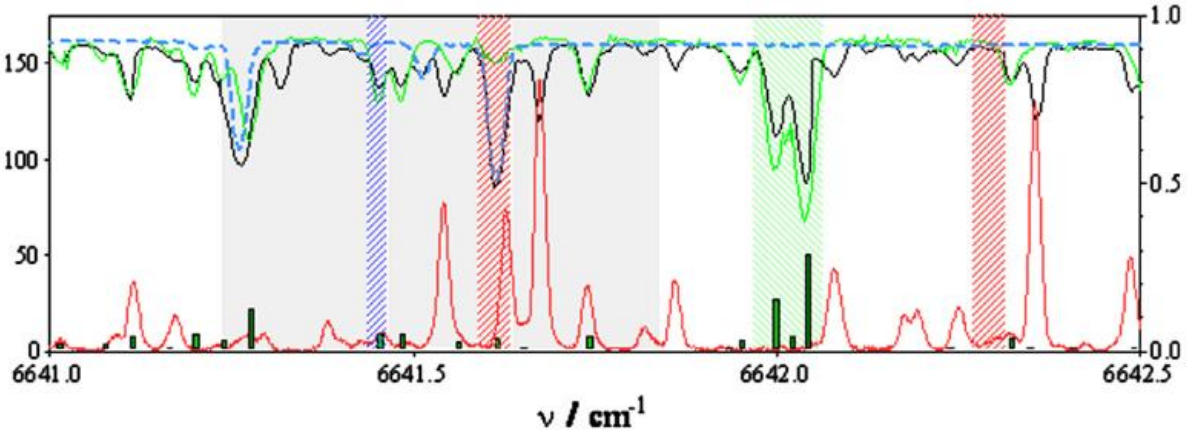
A folytonos hullámú üregrezonátoros lecsengési spektroszkópia (angolul: continuous wave excitation cavity ring-down spectroscopy, cw-CRDS) méri egy vizsgált molekula abszorpcióját egy optikai üregbe kapcsolt lézerfénnyel való kölcsönhatás során[11]. A módszer lényege, hogy egy tükrökkel határolt kamrába adott hullámhosszúságú lézerfényt bocsátanak. A fényforrás tükröződő lézerfénnyel tölti be a kamrát. Az egyik, részben áteresztő tükörnél egy fotodióda monitorozza a megszökő fényt az idő függvényében.

Amint a fotodióda által mért jel elér egy küszöbértéket, a folyamatos besugárzást megszüntetik. A kamrában már bent lévő fény folytatja az útját a tükrök között, de mivel a tükrözési hatásfok nem 100 %-os a fény intenzitása az idővel exponenciálisan csökken. Ez a csökkenés a lecsengési fázis, amit a detektorral valós időben mérnek és a lecsengéshez szükséges időt a tükrök reflexiója alapján számolják. Ha a kamrába valamilyen, a lézerfényt abszorbeáló anyagot is helyeznek, akkor egy további fényintenzitást csökkentő folyamat is megjelenik. Ez meggyorsítja a lecsengési folyamatot az üres kamra esetében mérthez képest. A kiértékelés során a két lecsengési időt hasonlítják össze. [12]



2.1. ábra. A reaktor és a cw-CRDS összekapcsolásának sematikus ábrája.

Bahrini és munkatársai vizsgálták néhány stabil anyagfajta koncentrációját metán oxidációja során egy jólkevert reaktorban[13]. A 2.2. ábra az általuk CRDS technikával kapott spektrum egy részletét ábrázolja.



2.2. ábra. Bahrini és társai által kapott CRDS-spektrum metán oxidációs termékeire.

Az alkalmazott folytonos hullámú üregrezonátoros lecsengési spektroszkóp cellája egy kvarccsőből áll. A cella belső terét szobahőmérsékleten tartották, a nyomás a CRDS üregben körülbelül 10 Torr volt. Ezt az alacsony nyomást egy Alcatel 1015SD típusú forgólapátos

szivattyú segítségével tartották fenn. A fényintenzitás mérése a közeli IR-tartományban, 6638 – 6643 cm^{-1} között történt. Ezt az alacsony IR-tartományú sugárzást egy elosztott visszacsatolású (distributed feedback, DFB) diódalézerrel hozták létre. A diódalézer az emisszió során áthatol egy száloptikai leválasztón, valamint egy szál akuszto-optikai modulátoron (AOM).

2.2 A CHEMKIN-II mechanizmusformátum

Ahhoz, hogy a reakciókinetikai mérések során lejátszódó reakciók lefolyását adott körülmények között számítógép segítségével modellezni tudjuk, szükség van olyan reakciómechanizmus kidolgozására, mely tartalmazza a reakcióban részt vevő anyagfajtákat, a köztük lejátszódó reakciókat és ez utóbbiak sebességének leírását. A reakciómechanizmusok leírásának egyik széles körben elterjedt formátuma az úgynevezett CHEMKIN-II formátum. Ezt a formátumot a Sandia National Laboratories fejlesztette ki néhány évtizeddel ezelőtt a saját, gázkinetikai szimuláció programcsomagjához, a CHEMKIN-II csomaghoz.

Az ebben a formátumban készülő mechanizmusfájlok adatai különféle blokkba kerülnek.

Az ELEMENTS blokk tartalmazza azokat az elemfajtákat, melyek az adott kémiai rendszerben megtalálhatóak. Belőlük épülnek fel a SPECIES blokkban megtalálható anyagfajták. Bonyolultabb képletek helyett gyakran rövidítéseket, kódokat alkalmaznak ezen anyagfajták leírására. Például az általam felhasznált 2018. évi POLIMI mechanizmus egyik anyagfajtájának kódja IC3H5Q (képlete: $C_3H_6O_2$). A THERMO blokk tartalmazza az előző blokkban felsorolt anyagfajtákhoz tartozó termodinamikai függvényeket, illetve azt, hogy ezek milyen hőmérsékletintervallumokban jellemzik az adott anyagfajtát. Ezen termodinamikai jellemzők hőmérsékletfüggésének megadása az úgynevezett NASA-polinomok felhasználásával az alábbi három összefüggéssel történik:

$$c_p/R = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4$$

$$H / (RT) = a_1 + a_2 \cdot T/2 + a_3 \cdot T^2/3 + a_4 \cdot T^3/4 + a_5 \cdot T^4/5 + a_6 / T$$

$$S / R = a_1 \cdot \ln T + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 / 2 + a_4 \cdot T^3 / 3 + a_5 \cdot T^4 / 4 + a_7$$

ahol a_1 – a_7 numerikus együtthatók, c_p a moláris hőkapacitás állandó nyomáson, R az egyetemes gázállandó, S a moláris entrópia, H a moláris entalpia, T a termodinamikai hőmérséklet.

Az izobár hőkapacitás alapján kiszámítható a másik két polinom. Az izobár moláris hőkapacitás a moláris entalpia hőmérséklet szerinti deriváltjával egyenlő, állandó nyomáson:

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

Az izobár moláris hőkapacitás hőmérséklettel vett hányadosa leírja a moláris entrópia hőmérsékletfüggését:

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

A fenti összefüggésekből látszik, hogy a hőmérséklet szerint integrálva a c_p/R hányadost, H/R hányadoshoz jutunk. Amennyiben c_p/RT hányadost integráljuk a hőmérséklet függvényében, S/R hányadost kapjuk.

A REACTIONS blokkban jelennek meg azok a reakciók, mely az adott kémiai rendszerben zajló folyamatokban lejátszódhatnak. Minden reakció után fel van tüntetve három paraméter, mely a módosított Arrhenius-egyenlethez tartozik. Az Arrhenius-egyenlet adja meg a reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggését:

$$k = A \cdot T^{\,n} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Az itt megjelenő A szerepe nem azonos az egyszerű Arrhenius-egyenletben szereplő preexponenciális faktorral, illetve E nem egyenlő a szintén ugyanott szereplő aktiválási energiával (kivéve, ha n értéke egyenlő 1-el).[14] A kísérleti tapasztalatok alapján a módosított Arrhenius-egyenlet jobb közelítést jelent a k hőmérsékletfüggésének leírására szélesebb hőmérséklet tartományban.

A reakciósebességi együtthatónak lehet nyomásfüggése is. Ennek vizsgálatára szolgál a PLOG-formalizmus. A formalizmus lényege, hogy a program megadott nyomásokon a sebességi együtthatót az adott nyomásértékekhez rendelt módosított Arrhenius-egyenletből számítja, majd a logaritmikus nyomásskálán lineáris interpoláció révén veszi figyelembe a nyomás pontos értékét. A munkám során felhasznált Glarborg-féle mechanizmusból származó alábbi példa szerint a kémiai reakció egyenlete utáni sorban jelenik meg a PLOG kulcsszó, mellette az adott nyomásérték atmoszférában kifejezve, ezt követi az Arrhenius-egyenletből származó 3 paraméter (a reakcióegyenlet melletti 3 paraméter csak formális okból jelenik meg, azt a PLOG formalizmus nem használja).

```
CO+OH=CO2+H                          8.7E05   1.730    -685 !
 PLOG/  0.01315                      2.1E05   1.900   -1064/
 PLOG/  0.1315                       2.5E05   1.880   -1043/
 PLOG/  1.315                        8.7E05   1.730    -685/
 PLOG/ 13.158                        6.8E06   1.480      48/
 PLOG/ 131.58                        2.3E07   1.350     974/
```

2.3. A ReSpecTh adatbázis és XML formátum

A ReSpecTh adatbázist az MTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport, az ELTE Kémia Intézet Molekulaszerkezet és Dinamika Laboratórium, és Reakciókinetikai Laboratórium együttműködésében hozták létre[15]. Ennek az adatbázisnak a célja reakciókinetikai (Re), spektroszkópiai (Spec) és termokémiai (Th) adatok összegyűjtése és közzététele. A reakciókinetikai adatok tartalma:

- égésekkel kapcsolatos indirekt mérési eredmények XML formátumban
- direkt méréssel kapott gázfázisú reakciósebességi együtthatók XML formátumban
- égési reakciómechanizmusok
- reakciómechanizmusok analízisét, optimalizációját és redukálását szolgáló számítógépes programok

Az XML formátum elnevezése az Extensible Markup Language, azaz Kiterjeszthető Jelölő Nyelv rövidítéséből származik. Az XML egy általános célú leíró nyelv, speciális célú leíró nyelvek leírására. Elsődleges célja strukturált szövegek és információk megosztása az interneten keresztül. A programok automatikusan elvégzik a dokumentumok ellenőrzését és módosítását. Az XML fájlok ember és számítógép számára is olvashatóak, és mivel támogatja az Unicode nemzetközi szabványt, ezért bármely információt bármely emberi nyelven képes tárolni.

A Song és munkatársai által írt cikkben szereplő kísérleti adatokat elsőként ilyen XML formátumú fájlokba gyűjtöttem további adatkezelés céljából. Az XML fájlok a kísérleti eredményeken kívül tartalmazzák az elvégzett kísérlet körülményeit, valamint a feldolgozott

cikk adatait. Minden egyes paramétert egy nyitó (<…>) és egy záró (</…>) elem foglal keretbe, ezáltal egyértelmű struktúrát biztosítva az adatok feldolgozásához. Az alábbiakban felsorolom egy jólkevert reaktorral végzett kísérlet adatait tartalmazó XML fájl tartalmi elemeit.

Fájl adataira vonatkozó elemek:

<fileAuthor> : Az XML fájl elkészítője.

<fileDOI> :A fájl egyedi digitális azonosítója.

<fileVersion> : Egy adott fájl változtatásainak nyomonkövetésére szolgál.

<ReSpecThVersion> : Megszabja, hogy az RKD formátum melyik verziója alapján értelmezhetőek az adatok.

<bibliographyLink> : A feldolgozás alapjául szolgáló cikk hivatkozása.

<description> : Az adatokat közzétevő publikáció irodalmi hivatkozása.

<referenceDOI> : Adott publikáció egyedi digitális kódja.

<location> : A kísérleti adatok helyét jelöli a publikáción belül (pl. a cikk szövege, vagy a függelék).

<table> : Amennyiben az adatok táblázatból származnak, a táblázat helyét jelöli a publikációban.

<figure> : Amennyiben az adatok egy ábráról olvashatók le, az ábra pontos helyét jelöli.

Mérési adatokra vonatkozó elemek:

<experimentType> : A kísérlet típusa (Song és munkatársai általam felhasznált munkája esetén kizárólag jólkevert reaktor).

<apparatus> :Az adott kísérleti módszerhez tartozó berendezéstípus.

<commonProperties> : A kísérleti körülmények adatai, amelyek az összes kísérleti pont esetén állandók voltak.

<dataGroup> :A mérési adatok.

Mérési adatok XML formátumú feldolgozásának példájaként az általam elkészített egyik XML fájl részletét mutatom be:

```
<dataGroupid="dg1">
<propertyid="x1" label="T" name="temperature" sourcetype="digitized"
units="K"/>
```

```
<propertyid="x2" label="[CH4]" name="composition" sourcetype="digitized"
units="molefraction"><speciesLinkpreferredKey="CH4" chemName="methane"
CAS="74-82-8" InChI="1S/CH4/h1H4" SMILES="C"/></property>
<dataPoint><x1>650</x1><x2>0.01021</x2></dataPoint>
<dataPoint><x1>1000</x1><x2>0.01015</x2></dataPoint>
<dataPoint><x1>1050</x1><x2>0.01</x2></dataPoint>
<dataPoint><x1>1075</x1><x2>0.00982</x2></dataPoint>
<dataPoint><x1>1100</x1><x2>0.00923</x2></dataPoint>
</dataGroup>
```


3. Alkalmazott módszerek

Munkám során az adatok kiértékeléséhez az ELTE Reakciókinetikai Laboratóriuma által fejlesztett Optima++ programot használtam fel. Az Optima++ egy általános keretrendszert biztosít égéskémiai kísérleti adatok vizsgálatára, ezen adatokra vonatkozó szimulációk elkészítésére. Felhasználható reakciómechanizmusok optimalizációjára és analízisére. A program fő fókuszát ugyan az égéskémia jelenti, legtöbb funkciója alkalmazható bármilyen más, gázfázisú kinetikai területen[16]. A program C++ programnyelven íródott, a szimulációkhoz a FlameMaster programot használja. A program működéséhez szükséges reakciókinetikai alapokat alább ismertetem.

A reakciókinetika a fizikai kémiának az az ága, amely a kémiai folyamatok időbeli lefolyásával foglalkozik.[14] Segítségével választ kaphatunk azokra a kérdésekre, hogy a reaktánsok kezdeti koncentrációja hogyan változik az idő függvényében, illetve milyen sebességgel zajlik az adott reakció. A kémiai reakciók általános leírását szolgálja az alábbi forma, azaz a bruttó kémiai reakcióegyenlet:

$$0 = \sum_{i=1}^{R} \upsilon_{\mathrm{i}} A_{\mathrm{i}}$$

Az egyenletben A_i a reakcióban résztvevő i-edik anyag kémiai képletét, υ_{i} pedig annak sztöchiometriai együtthatóját jelenti. A reakcióban R darab anyagfajta vesz részt. A Song és társai által elvégzett kísérletben fontos szerepet betöltő egyik reakciót ilyen módon is felírhatjuk:

$$0 = 1\ CH_3 + 1\ HONO - 1\ NO_2 - 1\ CH_4$$

A fogyást az adott reakcióban negatív, a keletkezést pozitív előjelű sztöchiometriai együttható jelöli. Az egyenletben $A_1 = NO_2$, $A_2 = CH_4$, $A_3 = CH_3$, $A_4 = HONO$, az együtthatók pedig: $\upsilon_1 = \upsilon_2 = 1$, $\upsilon_3 = \upsilon_4 = -1$. Az elemi reakciók sebességi egyenlete mindig a tömeghatás kinetikát követi.

A munkám során felhasznált CHEMKIN-II formátumú mechanizmusok összetett reakciókat képesek értelmezni és modellezni. Ha a reakció összetett, akkor a sebességi egyenletek egy kinetikai differenciálegyenlet-rendszert alkotnak: minden komponensre felírjuk annak időbeli megváltozását, és minden olyan reakció, amelyben az adott komponens szerepel, az adott differenciálegyenlet egy tagjaként jelenik meg. Az általam felhasznált programok képesek adott kémiai reakciókra vonatkozó differenciálegyenlet-rendszert felírni, megoldani, az eredményt pedig ábrázolni.

3.1. A vizsgált reakciómechanizmusok

Kétféle mechanizmussal végeztem szimulációkat a Song és társai által publikált cikkben megadott kísérleti eredményekre. A szerzők által is alkalmazott POLIMI-2018 mechanizmust szénhidrogén alapú tüzelőanyagok pirolízisének és oxidációjának modellezésére hozták létre. A mechanizmus magját alkotó C_0-C_3 alegységből a H_2/O_2, valamint C_1/C_2 alcsoportok felülvizsgálatát korábban Metcalfe és társai végezték el[17]. A C_3 alcsoport vizsgálatát Burke és társai[18], nagyobb tömegű anyagok reakcióit pedig Ranzi és társai[19]vizsgálták felül. Mivel a kísérletek alacsony hőmérséklettartományban történtek, a szerzők különös figyelmet fordítottak a peroxigyökök metilgyökökből való alakulásának sebességi együtthatóinak, valamint a kapcsolódó termodinamikai tulajdonságok frissítésére. A POLIMI keretrendszerébe egy NO_x almechanizmust építettek, amely leírja a nitrogén-oxidok képződésének fő irányvonalát. A szimulációk gyorsítása érdekében a mechanizmusfájlt redukáltam a C_1-C_2, valamint a NO_x-blokkokra. Ezek a blokkok tartalmazzák a 4. fejezetben található ábrák minden anyagfajtáját.

A második mechanizmus Peter Glarborg 2018-as, nitrogénkémiai témakörben írt cikkének mellékletéből származik.[20]A mechanizmus redukálására nem volt szükség. Az 1. táblázat tartalmazza a legalapvetőbb információkat a két mechanizmusról (a POLIMI esetén a nem-redukált mechanizmus adatait).

A vizsgált mechanizmusok			
Reakciómechanizmus	Elemek	Anyagfajták száma	Elemi reaciók száma
Glarborg-2018	O/H/C/N/He/Ar	151	1397
POLIMI-2018	O/H/C/N/He/Ar	153	2361

1. táblázat.

4. Eredmények

Song és munkatársai kísérleteiket argon gázban végezték, három ekvivalenciaarány mellett, a reakcióelegy összetételét tüzelőanyagban szegénytől a tüzelőanyagban gazdag felé változtatva. A jólkevert reaktorban 107 kPa nyomást tartottak, a tartózkodási időt (τ) pedig állandó 1,5 s értéken. A mérési hőmérséklettartomány 650-1200 K volt. Nitrogén-oxidokkal nem adalékolt („tiszta”)metán esetén az oxidáció 1025 K felett kezdődött, míg nitrogén-oxidok jelenlétében az oxidáció már 825 K-nél elindult, függetlenül az ekvivalencia-aránytól, bizonyítva, hogy a NO, illetve NO_2 jelentős mértékben gyorsítja a metán oxidációt. A metán konverziója hasonló volt NO és NO_2 esetében is. A 2. táblázat összefoglalja az egyes mérések körülményeit.

A mérések körülményei					
Ábrák	$x(CH_4)$	$x(NO)$	$x(NO_2)$	$x(O_2)$	φ
1. csoport	0,01	-	-	0,04	0,5
2. csoport	0,01	-	-	0,02	1
3. csoport	0,01	-	-	0,01	2
4. csoport	0,01	0,0005	-	0,04	0,5
5. csoport	0,01	0,0005	-	0,02	1
6. csoport	0,01	0,0005	-	0,01	2
7. csoport	0,01	0,0001	-	0,02	1
8. csoport	0,01	0,001	-	0,02	1
9. csoport	0,01	-	0,0004	0,04	0,5
10. csoport	0,01	-	0,0004	0,02	1
11. csoport	0,01	-	0,0004	0,01	2
12. csoport	0,01	-	0,0001	0,02	1

2. táblázat.

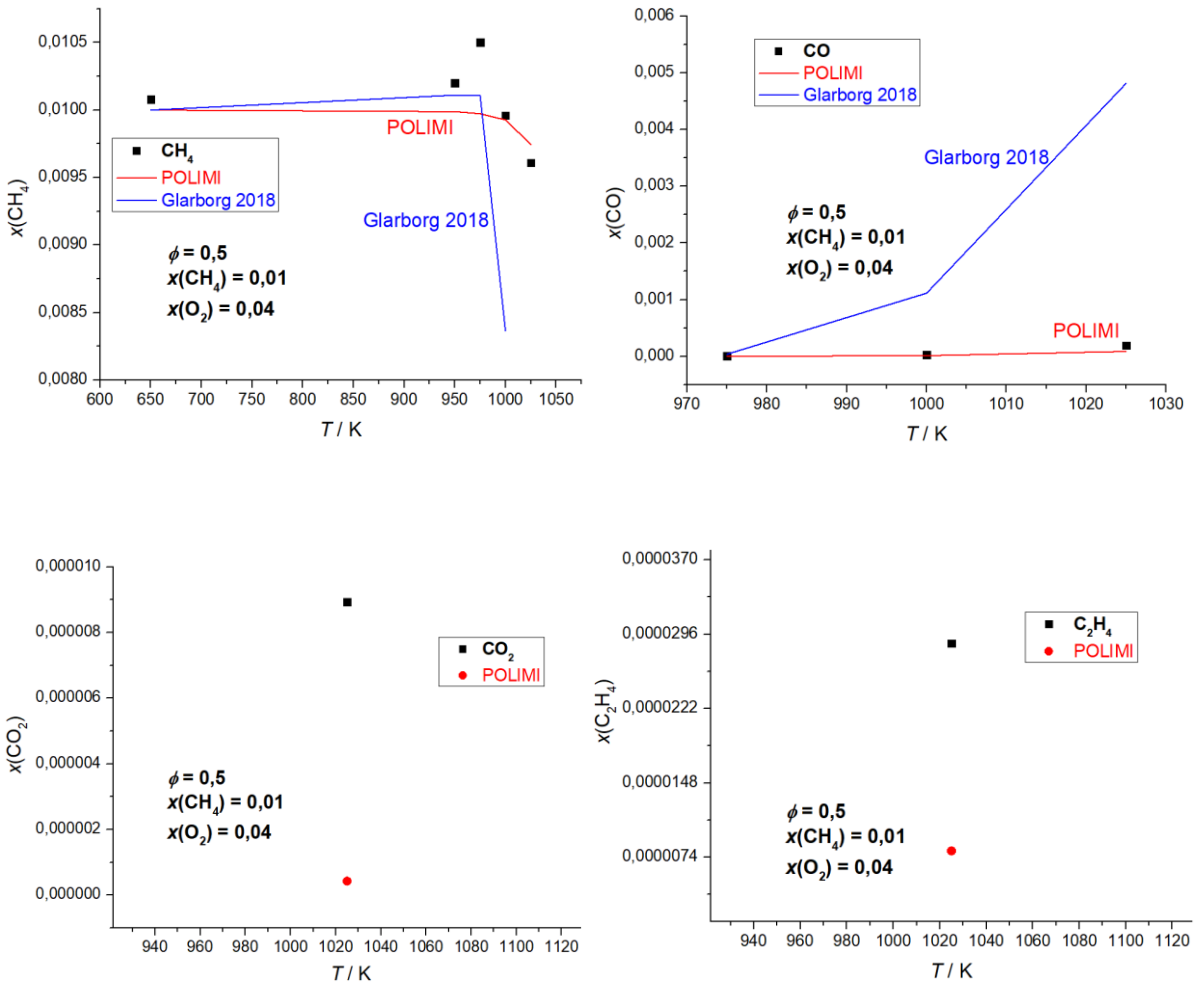
Mindkét mechanizmussal végzett szimulációk esetén előfordult, hogy negatív számított koncentrációértékek jelentek meg. Ez betudható a numerikus instabilitásnak, mely a jólkevert reaktorokkal végzett kísérletekhez rendelhető, bonyolult differenciálegyenletek többféle megoldási lehetőségére vezethető vissza.

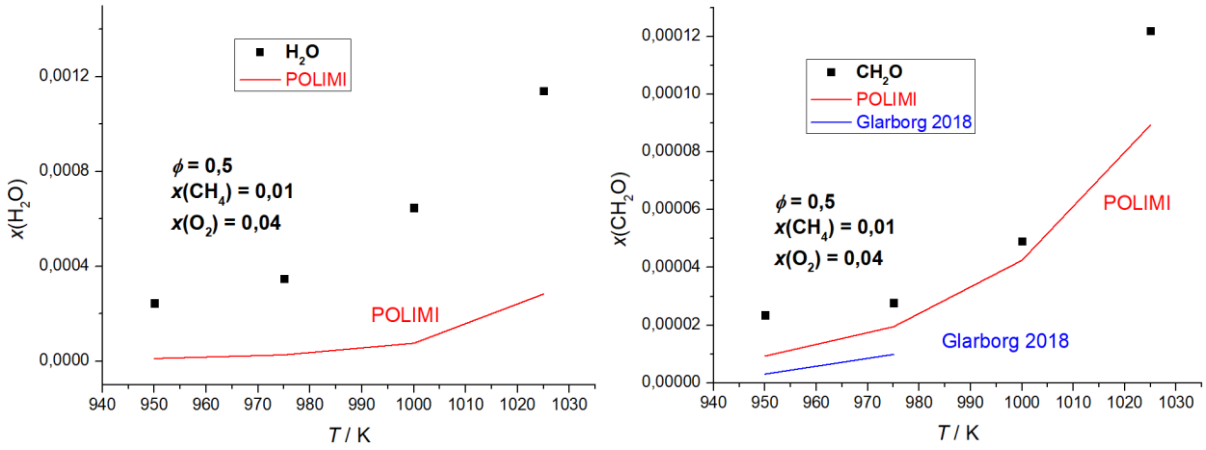
4.1. Tiszta metán oxidációja

1.) $\varphi = 0{,}5$

Ilyen körülmények között az oxidáció kezdeti hőmérsékletét a szerzők 1025 K értékre becsülték. 1050 K és 1100 K feletti hőmérsékleten a detektálást oszcillációs jelenségek nehezítették, így lehetséges, hogy CO_2 és C_2H_6 esetén is csak egyetlen kísérleti adatot jegyeztek fel. Látható, hogy ilyen körülmények között a Glarborg-mechanizmus vagy pontatlanul vagy egyáltalán nem képes visszaadni a mért értékeket, míg a POLIMI is főként csak a CH_4és CO_2 mennyiségét tudja viszonylagos pontossággal megbecsülni. A H_2O mennyiségének alábecslése magyarázható a cw-CRDS technika bizonytalanságával, mely a víz jelentős koncentrációjának tudható be.

Mérési eredmények és szimulációk:

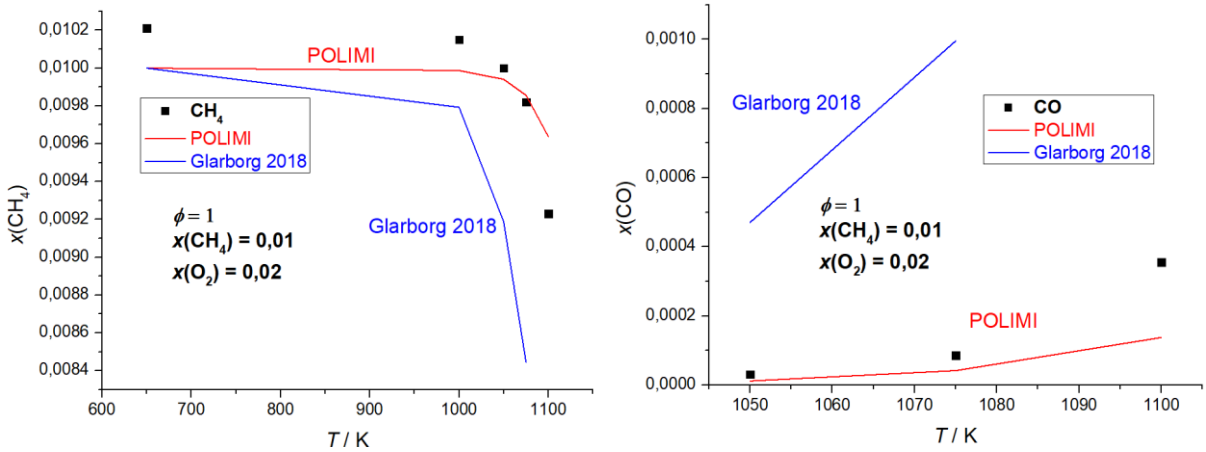


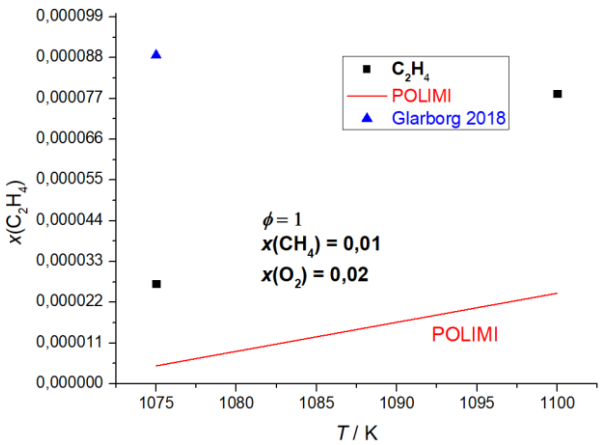


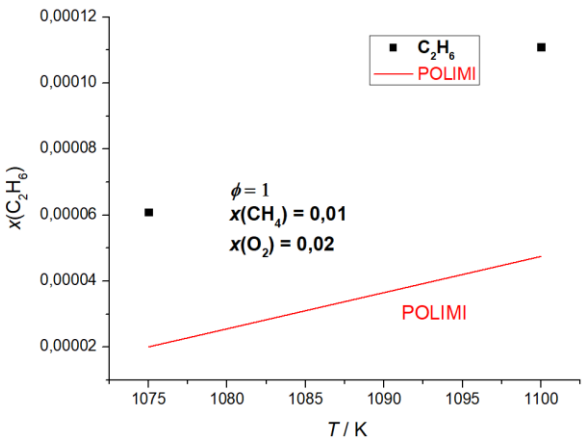
1. csoport. Song és társai[2] kísérleti eredményei szimulációkkal.

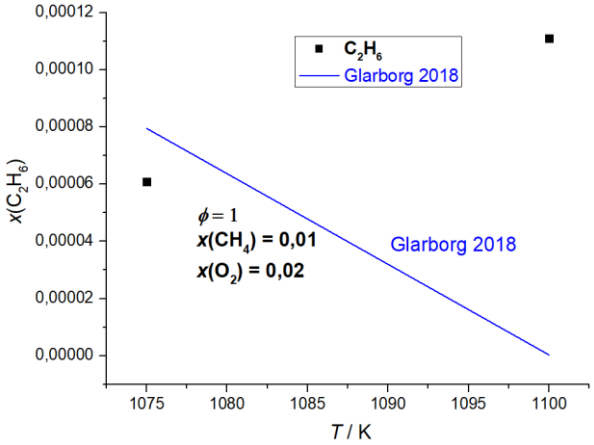
2.) $\varphi = 1$

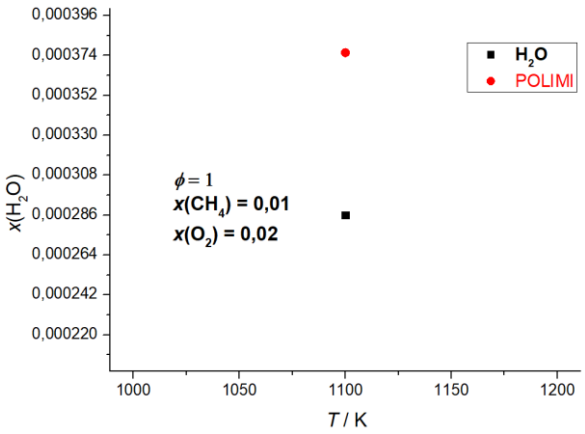
Mérési eredmények és szimulációk:

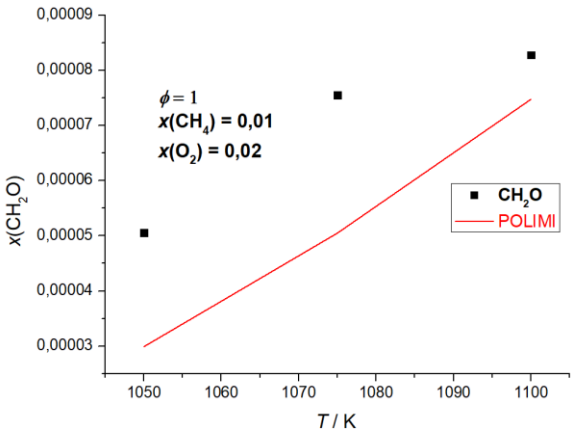


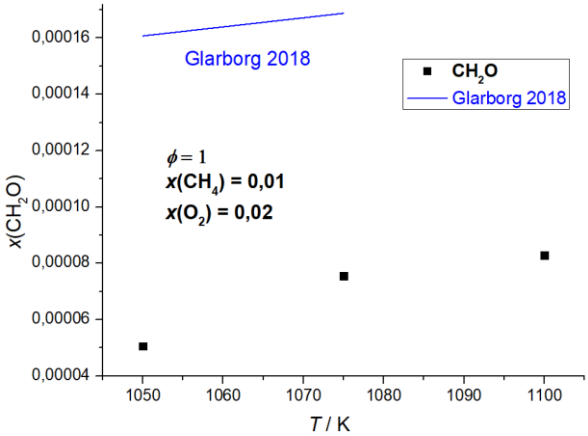








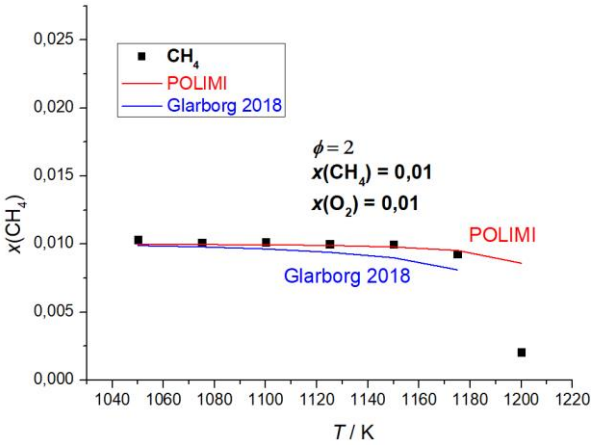


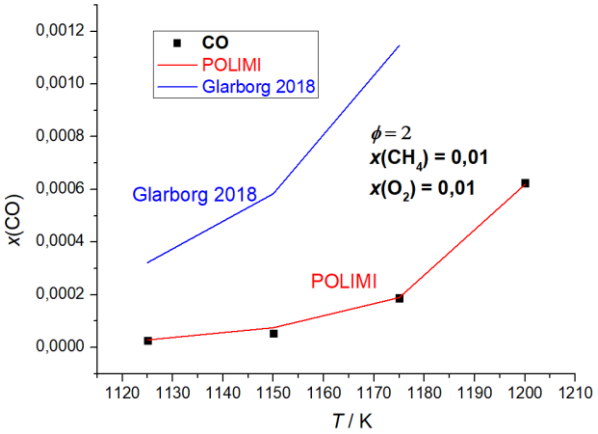


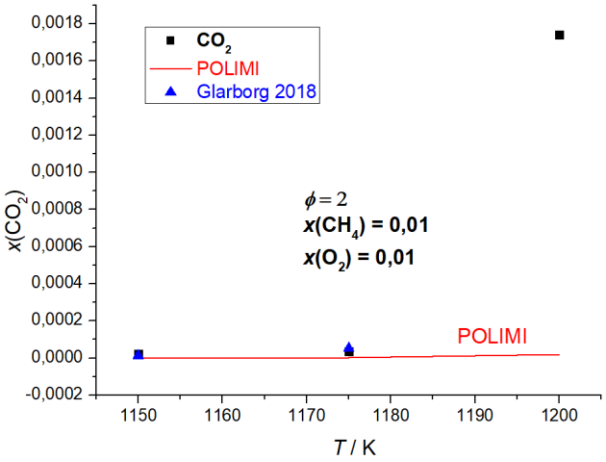
2. csoport. Song és társai[2] kísérleti eredményei szimulációkkal.

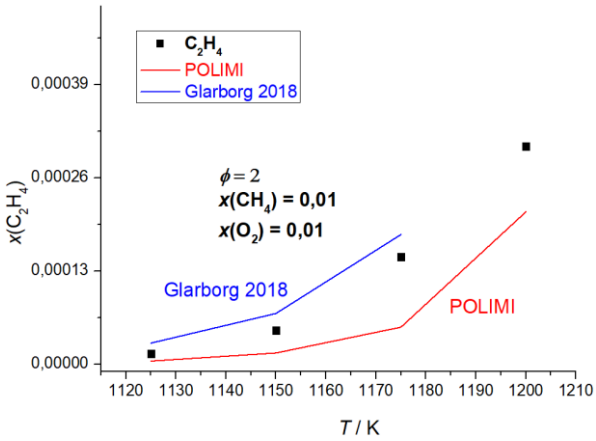
3.) $\varphi = 2$

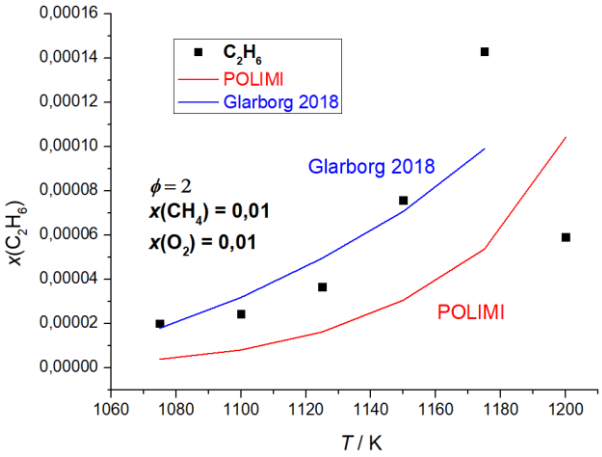
Mérési eredmények és szimulációk:

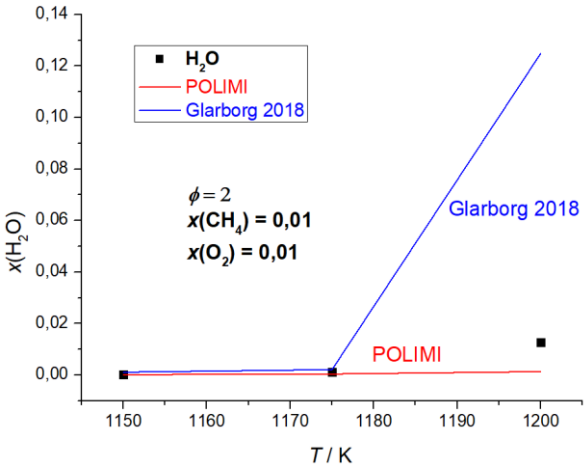


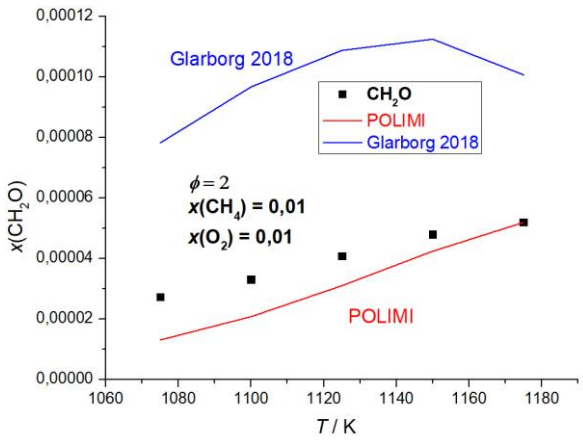












3. csoport. Song és társai[2] kísérleti eredményei szimulációkkal.

2. és 3. csoport összehasonlítása:

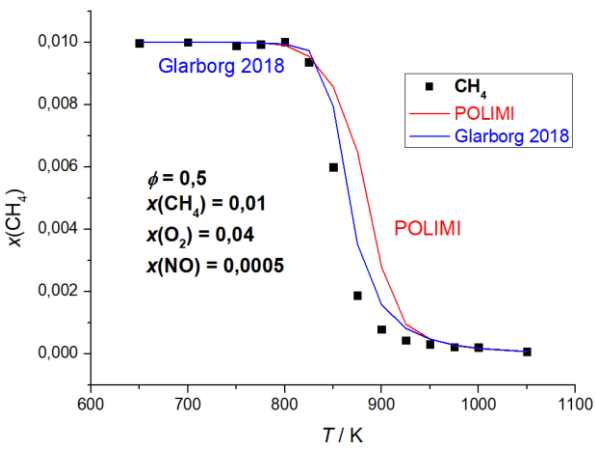
Az oxidáció φ = 1 esetén 1075 K hőmérsékleten, φ = 2 esetén pedig 1175 K hőmérsékleten indult. A 2. és 3. csoport eredményeit összevetve tapasztalható, hogy a tüzelőanyagban gazdag körülmények között elvégzett kísérletek adatpontjait nagyobb pontossággal adja vissza mindkét mechanizmus, és az egyezés a POLIMI esetén általában jobb, mint a Glarborg-mechanizmusnál. Ez főként φ= 2 esetén, a CH_4 és CO szimulációjánál látható. A szén-monoxid és a formaldehid koncentrációjának számítására ilyen körülmények között a Glarborg-mechanizmus alkalmatlannak bizonyult, ugyanakkor a víz és a φ = 2 értéken a metán esetén a számított érték jól egyezik a mérési adatokkal, a pontatlan utolsó érték kivételével. A néhány helyen előforduló negatív érték miatt nehéz megmondani, a Glarborg-mechanizmus mennyire jól adja vissza a C_2-szénhidrogének mért értékeit.

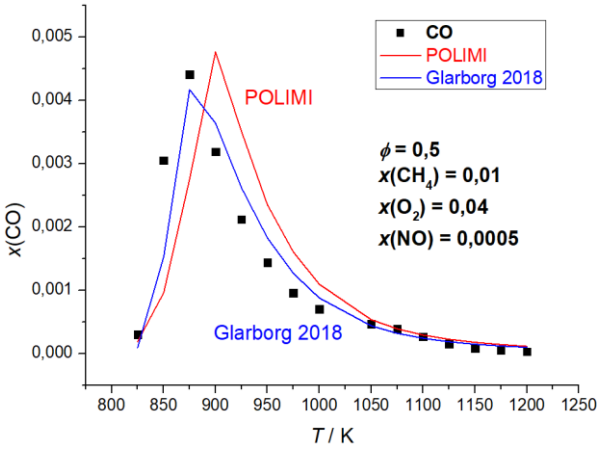
4.2. Metán oxidációja NO jelenlétében

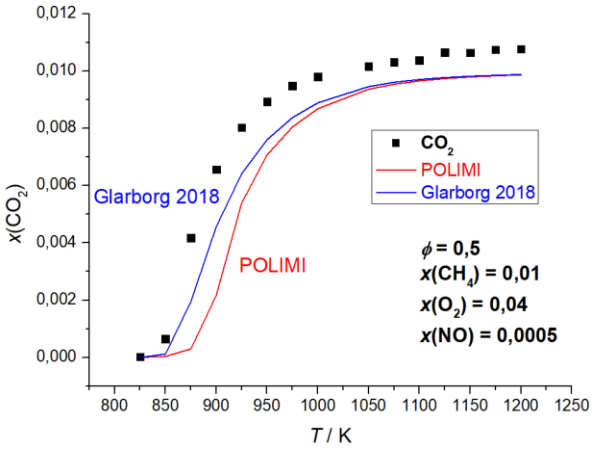
1.) φ = 0,5

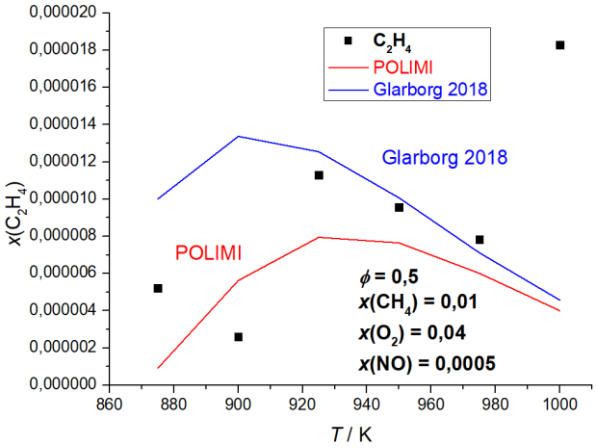
A NO (x_0= 0,0005) jelenlétében végzett kísérletek esetén az oszcilláció jelentősége minimálisra csökken, ezáltal több adatponthoz jobb egyezést mutat mindkét mechanizmus. Minden szénhidrogén esetén a Glarborg-mechanizmus bizonyul hatékonyabbnak, ugyanakkor a H_2O, NO és NO_2 anyagfajták koncentrációját mindkét mechanizmus alulbecsüli alacsony hőmérsékleten. Ez fokozottan igaz NO_2 esetén, amelynek a 800-900 K tartományban hirtelen bekövetkező mennyiségi növekedését, majd lecsengését a szimulációk rosszul adják vissza. Ugyanezen hőmérséklettartományban mutat csúcsot a CO mennyisége is, így feltehető, hogy ezen a hőmérsékleten felgyorsul az oxidáció.

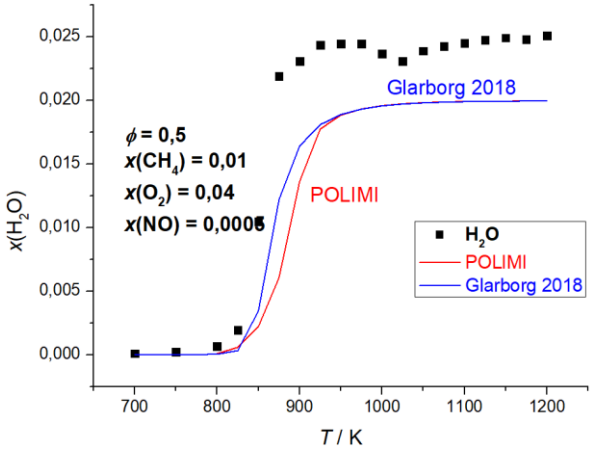
Mérési eredmények és szimulációk:

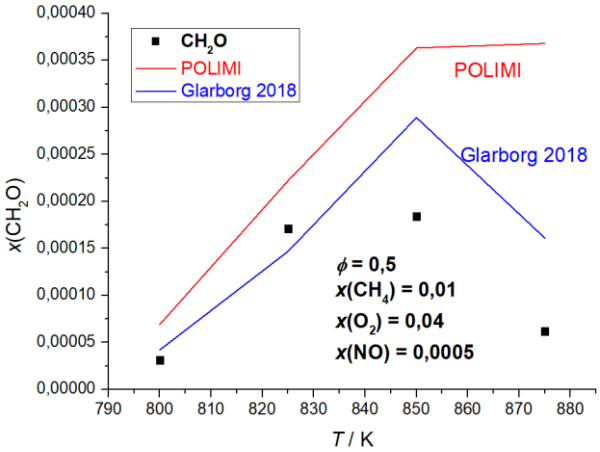


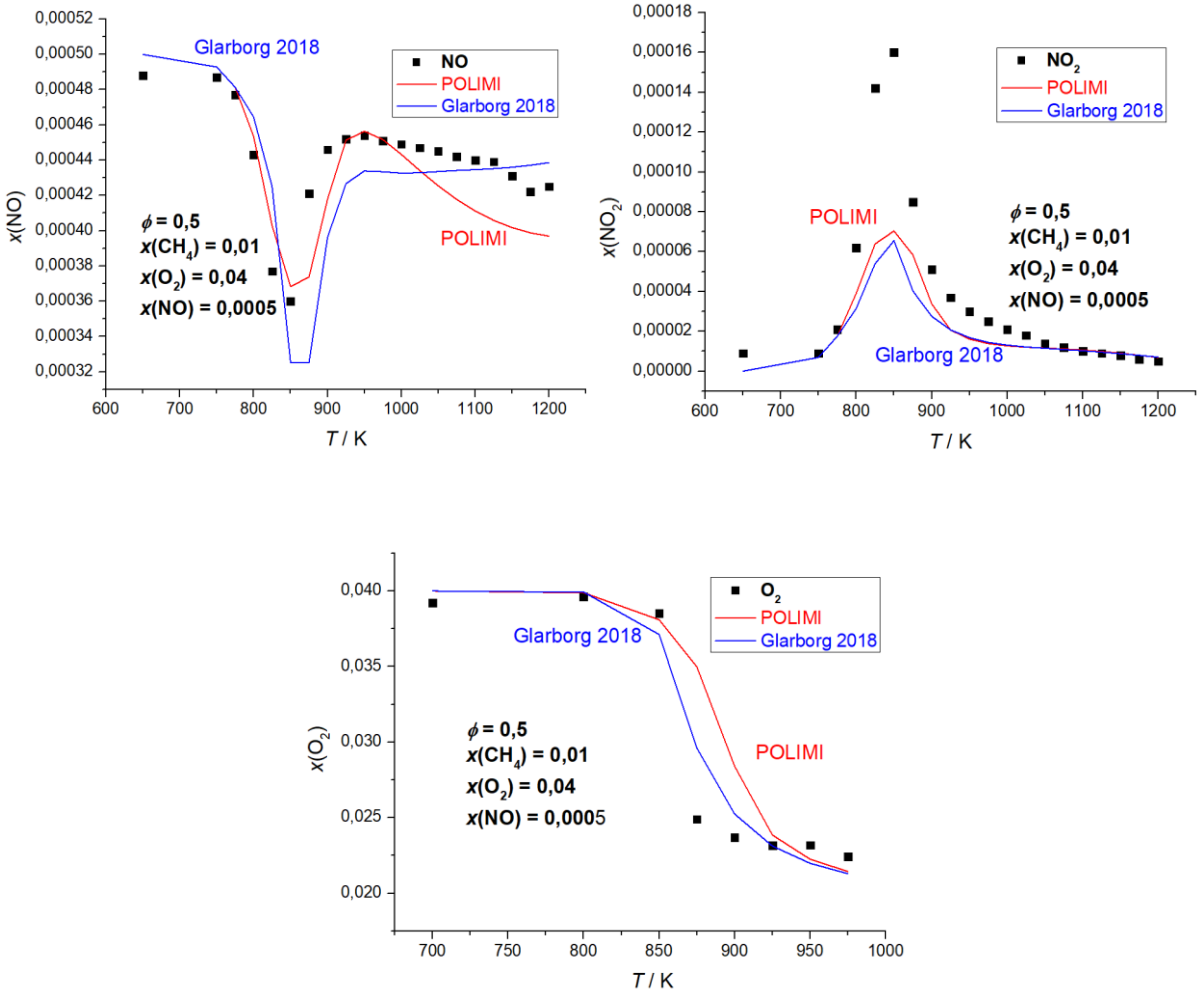










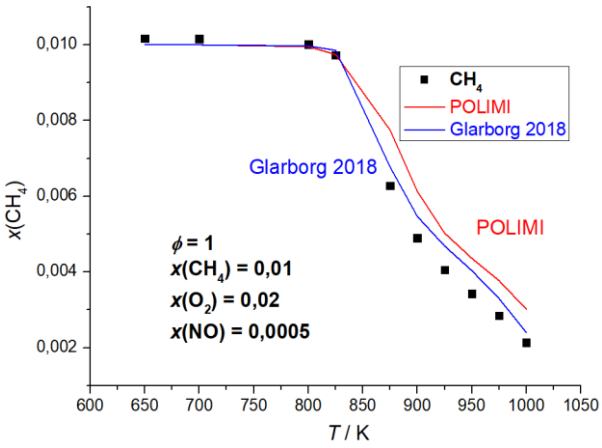


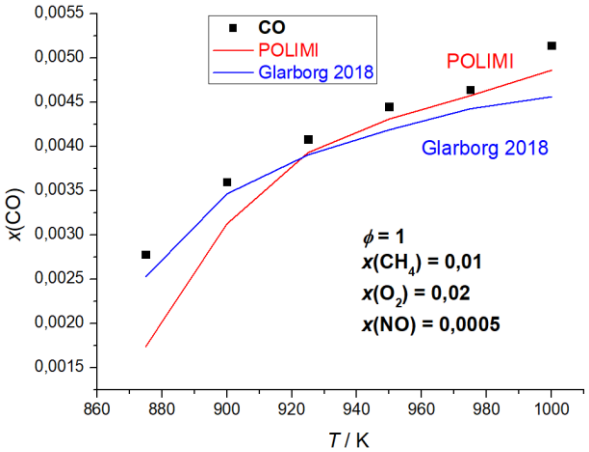
4. csoport. Song és társai[2] kísérleti eredményei szimulációkkal.

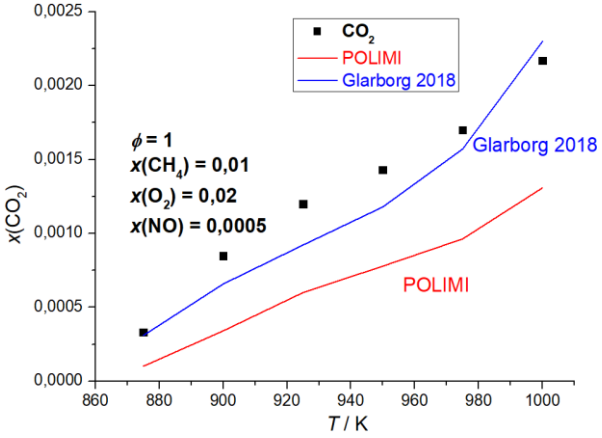
2.) $\varphi = 1$

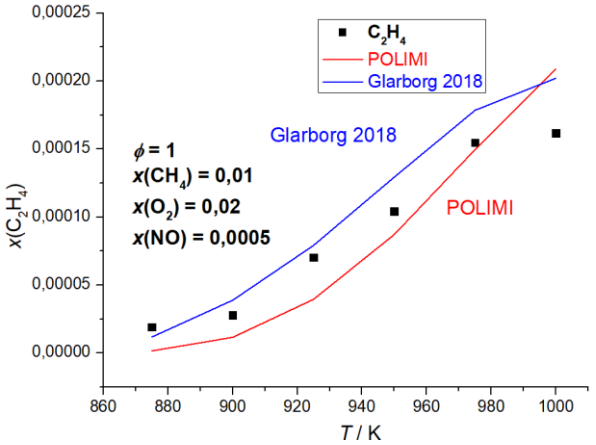
φ = 1 ekvivalenciaarány esetén szintén a Glarborg-mechanizmus számított értékei közelítenek jobban a mért adatokhoz, bár a CO esetén magasabb hőmérsékleten kevésbé pontosan adja vissza az értékeket, mint a POLIMI, csakúgy, mint a NO adatait a 850 K feletti tartományban. A NO_2 mennyiségi változását ugyanúgy rosszul adja vissza mindkét mechanizmus, mint φ= 0,5 esetén, a kapott csúcs magassága kisebb a mértnél. A C_2H_6 930-950 K között gyorsan változik, a mérés során nem is detektálták az ebben a tartományban történt átmenetet. A két mechanizmus közül az ezen a tartományon kívül eső adatok helyzete alapján a POLIMI adja vissza jobban a mennyiségi növekedés mértékét. A legkevésbé pontos szimuláció, hasonlóan a korábbiakhoz, itt is a vízé volt mindkét mechanizmusra.

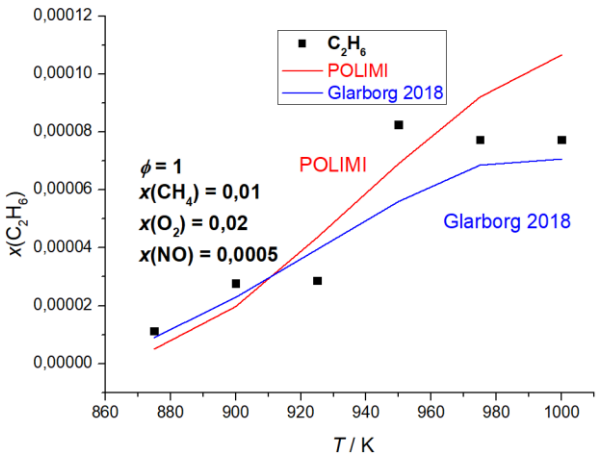
Mérési eredmények és szimulációk:

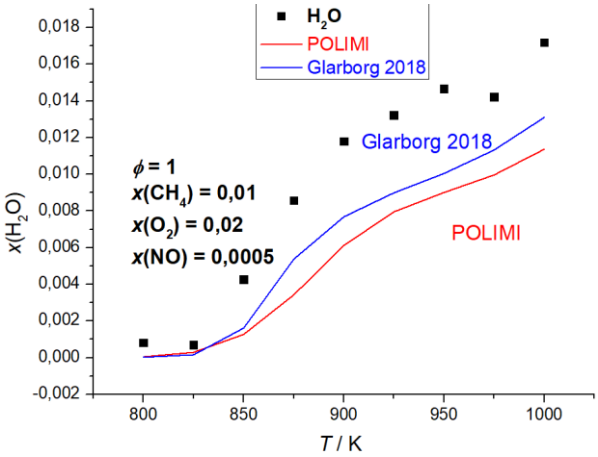


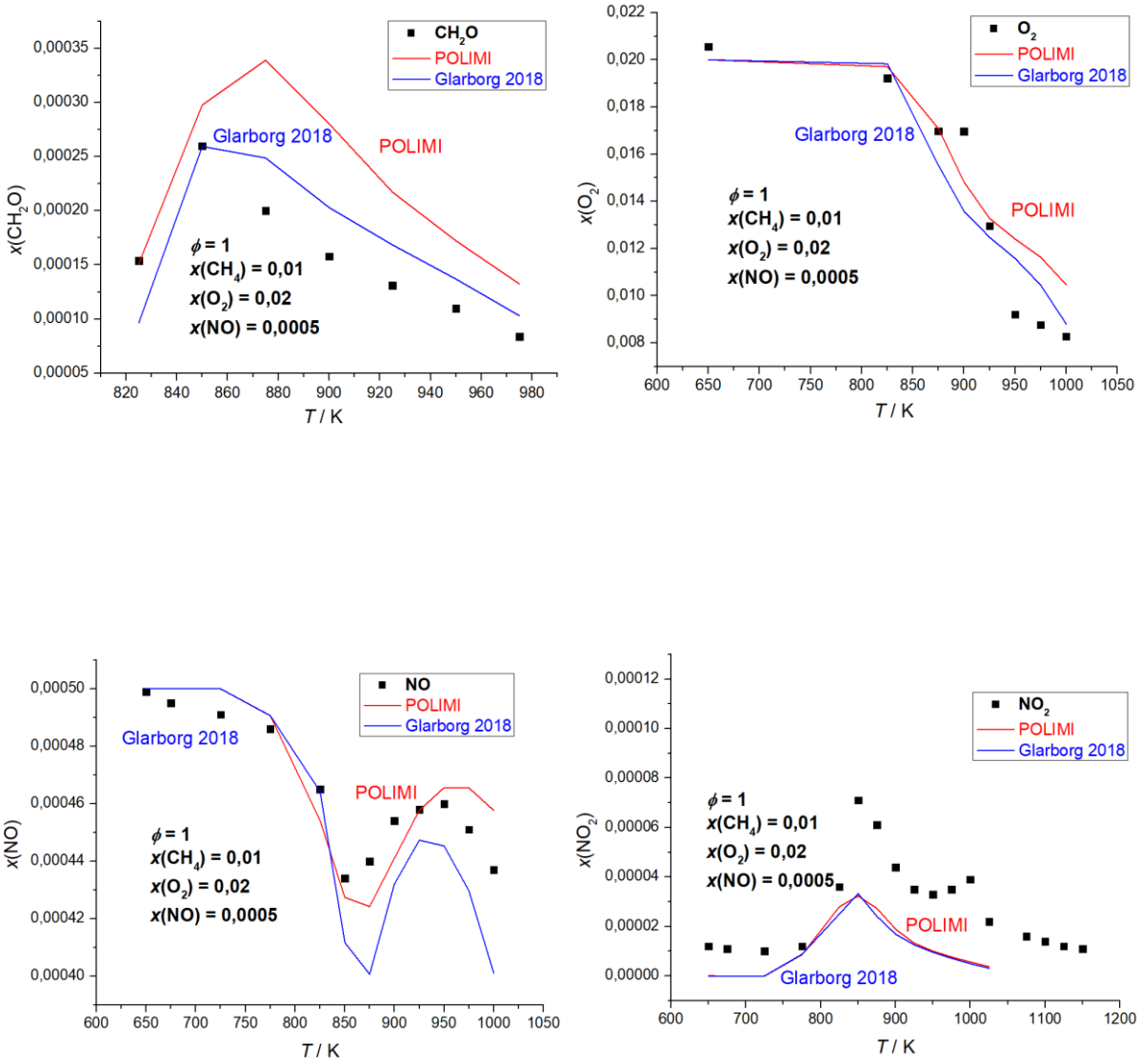












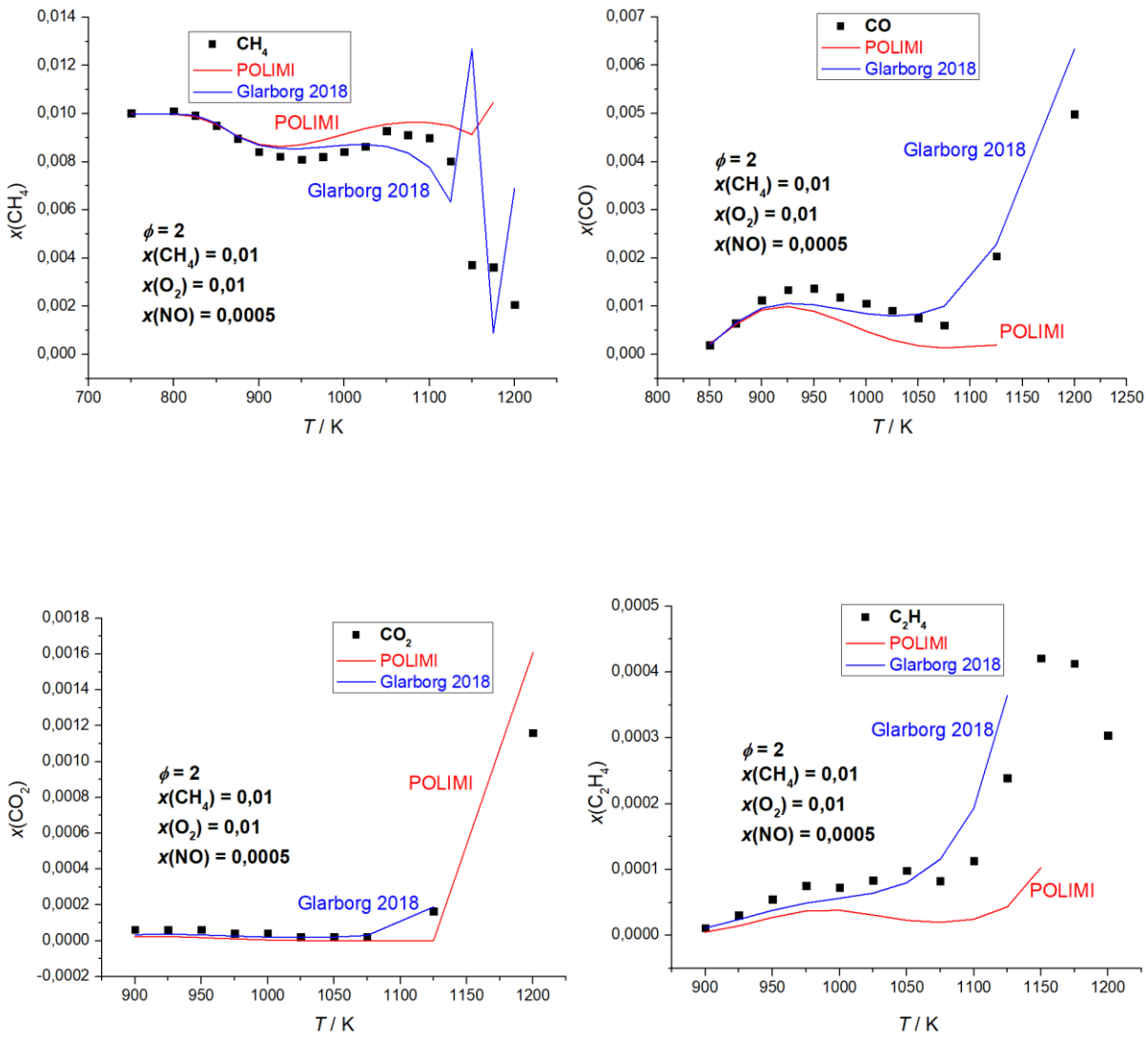
5. csoport. Song és társai[2] kísérleti eredményei szimulációkkal.

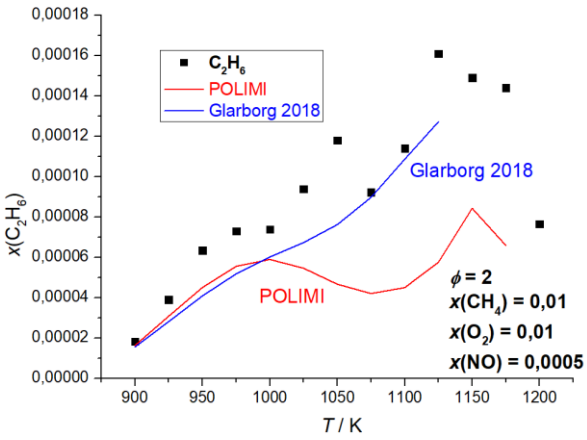
3.) $\varphi = 2$

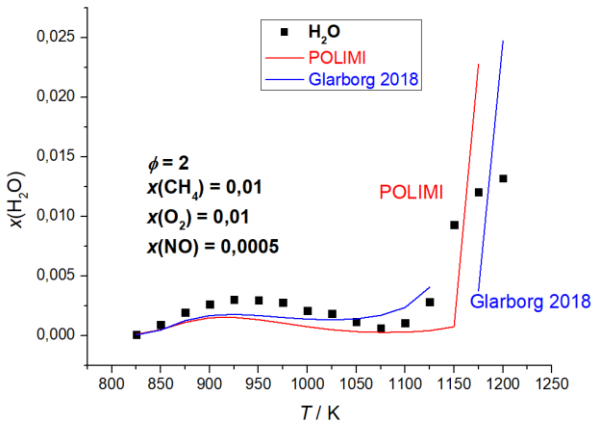
Tüzelőanyagban gazdag körülmények között NO jelenlétében a kísérleti adatok szerint (egy hullámszerű szakaszt követően) a CH_4 mennyisége 1100-1150 K között kezd csökkenni, tehát az oxidáció magasabb hőmérsékleten kezdődik, mint tüzelőanyag-szegény körülmények között. Az oxidáció kezdetét a Glarborg-mechanizmus két hibás számított érték miatt nem képes megfelelően visszaadni, a POLIMI utolsó adatpontja szintén hibásnak tekinthető, valószínűleg a magas hőmérséklet miatt csökken a mechanizmusok hatékonysága. A CO növekedését az oxidáció hőmérsékletén egyedül a Glarborg-mechanizmus képes visszaadni megfelelően. Azonban a CO_2 növekedését, valamint a CH_2O és O_2 csökkenését a POLIMI a Glarborg-mechanizmussal ellentétben képes reprodukálni. NO_2 esetén, bár a számított csúcs jobban közelít a mért adatokhoz, mint tüzelőanyag-szegény körülmények között, továbbra is

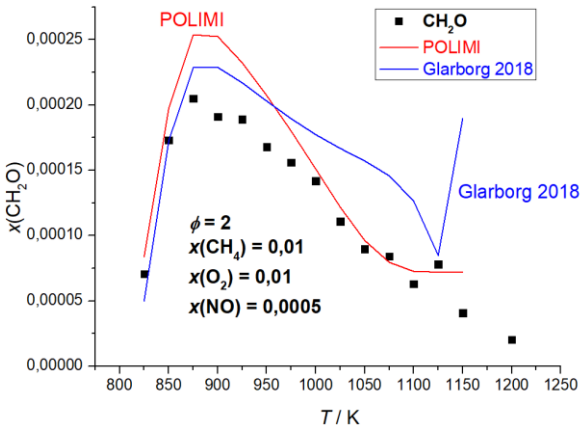
alulbecsül mindkét mechanizmus, ugyanakkor a NO alakulását pontosabban képesek visszaadni, mint az 5. csoport esetén, azaz $\varphi = 1$ ekvivalenciaarány mellett. Song és társai kutatásának egyik kitűzött célja volt, hogy a korábban a metán oxidációjánál nem vizsgált HCN anyagfajta mennyiségét detektálják és megfelelően reprodukálják szimuláció útján. A kiindulási mennyiséget az általuk is használt POLIMI mechanizmus alul-, a második mérési adatot pedig túlbecsüli, ugyanakkor a növekedés mértékét visszaadja.

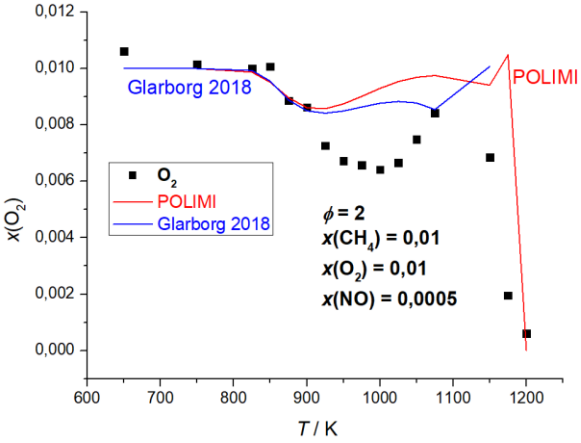
Mérési eredmények és szimulációk:

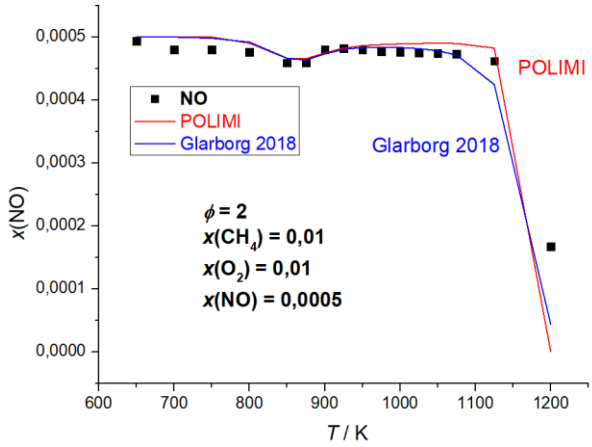


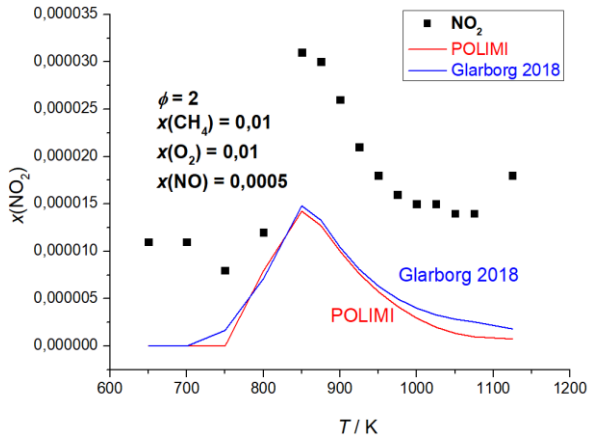

C2H6
POLIMI
Glarborg 2018
Glarborg 2018
POLIMI
ϕ = 2
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,01
x(NO) = 0,0005
x(C2H6)
T / K

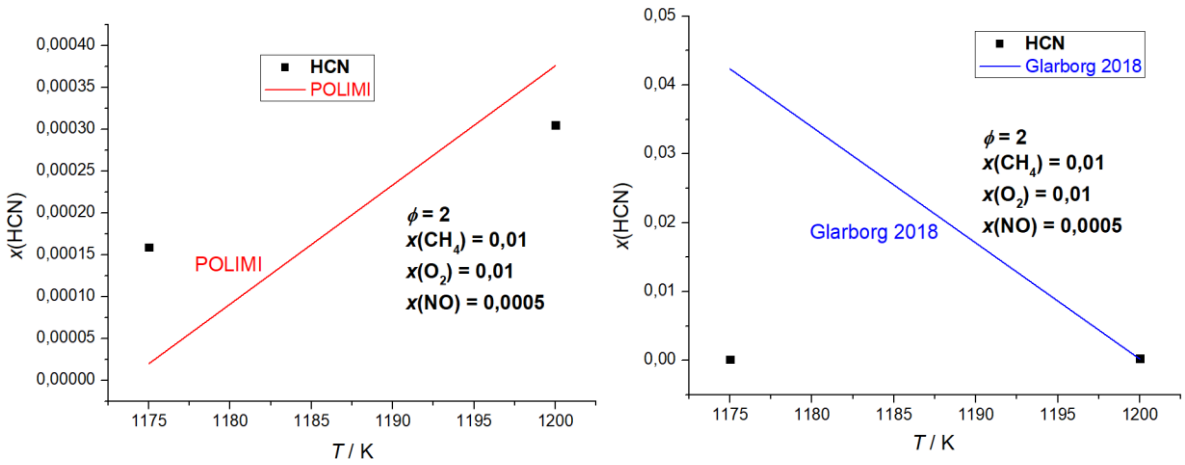

H2O
POLIMI
Glarborg 2018
ϕ = 2
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,01
x(NO) = 0,0005
POLIMI
Glarborg 2018
x(H2O)
T / K


POLIMI
CH2O
POLIMI
Glarborg 2018
Glarborg 2018
ϕ = 2
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,01
x(NO) = 0,0005
x(CH2O)
T / K

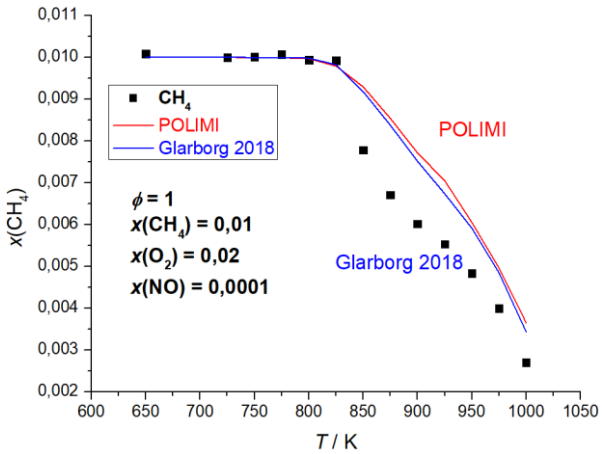

Glarborg 2018
POLIMI
O2
POLIMI
Glarborg 2018
ϕ = 2
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,01
x(NO) = 0,0005
x(O2)
T / K


POLIMI
NO
POLIMI
Glarborg 2018
Glarborg 2018
ϕ = 2
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,01
x(NO) = 0,0005
x(NO)
T / K


NO2
POLIMI
Glarborg 2018
ϕ = 2
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,01
x(NO) = 0,0005
Glarborg 2018
POLIMI
x(NO2)
T / K

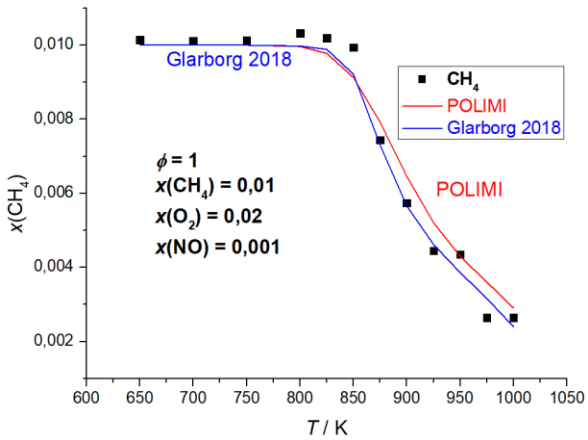


6. csoport. Song és társai[2] kísérleti eredményei szimulációkkal.



7. csoport. Song és társai[2] kísérleti eredményei szimulációkkal.

Song és társai a nitrogén-oxidok különböző mennyiségének hozzáadásával kísérleteztek, a kapott eredmények azt mutatják, hogy ezek mennyisége nem befolyásolja az oxidáció kezdeti hőmérsékletét, ami $\varphi = 1$ ekvivalenciaaránynál x_0= 0,0001 NO esetén ugyanúgy körülbelül 850 K, mint x_0= 0,0005 NO jelenlétében. Azonban a görbe lecsengése lassabb volt kevesebb NO hozzáadásával, azaz az oxidáció kisebb sebességgel zajlott le.



8. csoport. Song és társai[2] kísérleti eredményei szimulációkkal.

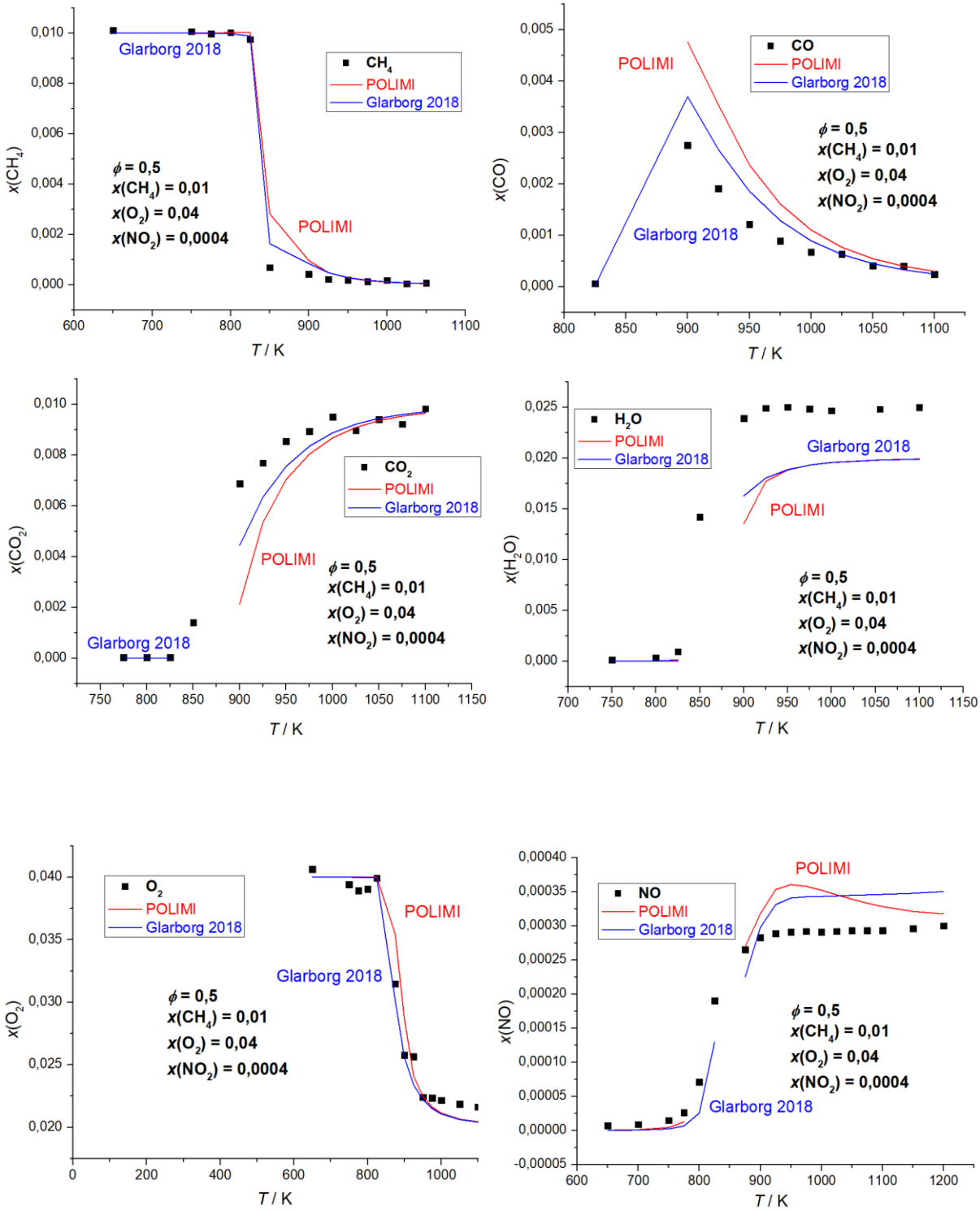
Szintén 850 K kiindulási hőmérsékleten indul el az oxidáció x_0= 0,001 NO jelenlétében, a görbe láthatóan meredekebb lefutású, mint x_0= 0,0001 NO esetében volt. Mindkét mechanizmus jobban közelíti a mért adatokat, mint kevesebb NO jelenlétében tették a 8. csoportban.

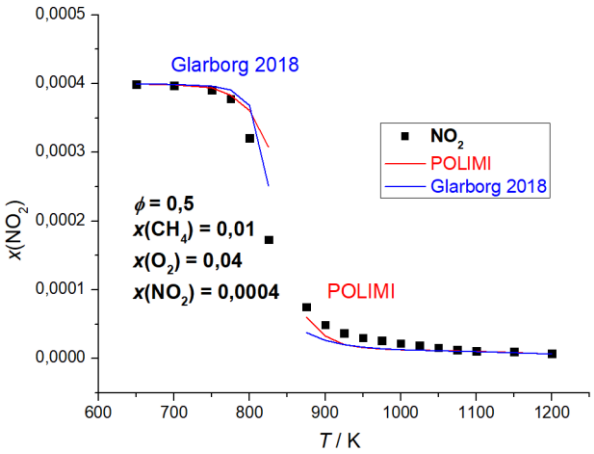
4.3. Metán oxidációja NO_2 jelenlétében

1.) φ = 0,5

NO_2 adagolásánál, tüzelőanyagban szegény körülmények között a CH_4 fogyása ugyanazon a hőmérsékleten, 850 K körül indult el, mint NO jelenlétében. Bár a vízre továbbra is pontatlan eredményt szolgáltatnak a mechanizmusok, illetve a CO és CO_2 esetén a POLIMI a kiindulási adatot nem tudta visszaadni, a szimulációs adatok közelebb esnek a mért értékekhez, mint a korábbi számításoknál. Az eddigi mérésektől eltérően tüzelőanyag-szegény körülmények között C_2-szénhidrogéneket nem sikerült a szerzőknek detektálniuk.

Mérési eredmények és szimulációk:


CH4
POLIMI
Glarborg 2018
Glarborg 2018
POLIMI
ϕ = 0,5
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,04
x(NO2) = 0,0004
x(CH4)
T / K
CO
POLIMI
Glarborg 2018
POLIMI
Glarborg 2018
ϕ = 0,5
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,04
x(NO2) = 0,0004
x(CO)
T / K
CO2
POLIMI
Glarborg 2018
POLIMI
Glarborg 2018
ϕ = 0,5
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,04
x(NO2) = 0,0004
x(CO2)
T / K
H2O
POLIMI
Glarborg 2018
Glarborg 2018
POLIMI
ϕ = 0,5
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,04
x(NO2) = 0,0004
x(H2O)
T / K
O2
POLIMI
Glarborg 2018
POLIMI
Glarborg 2018
ϕ = 0,5
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,04
x(NO2) = 0,0004
x(O2)
T / K
NO
POLIMI
Glarborg 2018
POLIMI
ϕ = 0,5
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,04
x(NO2) = 0,0004
Glarborg 2018
x(NO)
T / K

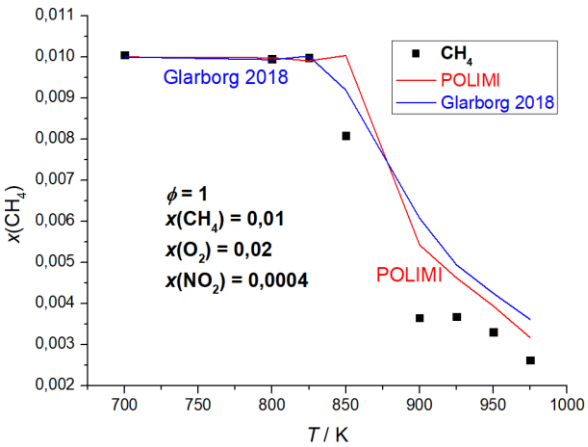


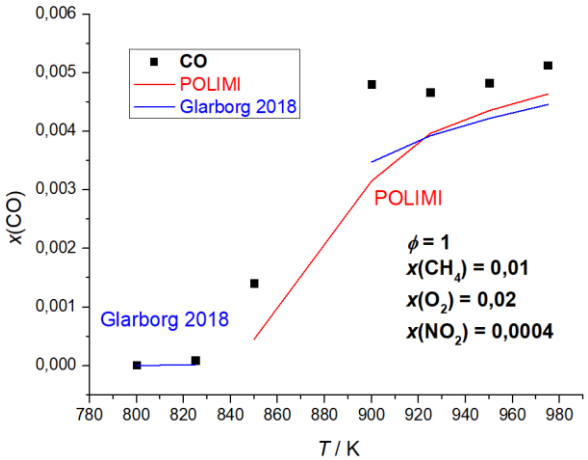
9. csoport. Song és társai[2] kísérleti eredményei szimulációkkal.

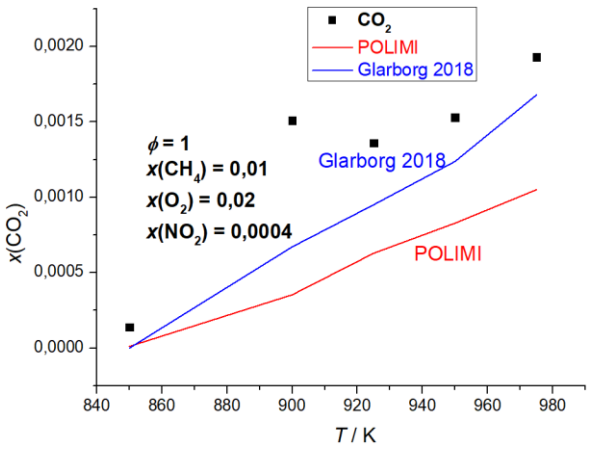
2.) $\varphi = 1$

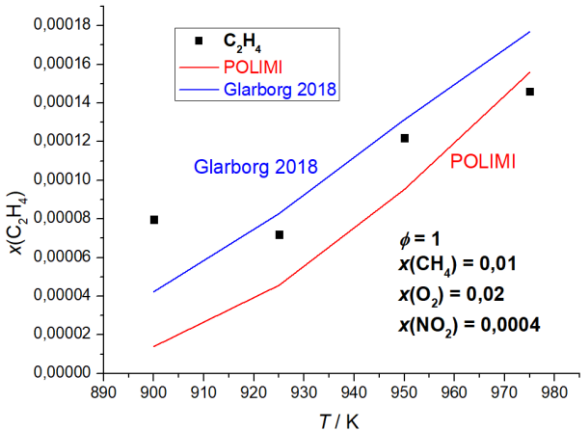
CH_4 esetén a POLIMI pontosabban adja vissza a mérési eredményeket a Glarborg-mechanizmusnál, ugyanakkor jelentős eltérések mutatkoznak mindkét mechanizmus szimulációiban a CO_2, és a CH_2O mért értékeihez képest. Mind a NO vizsgálatánál a Glarborg-féle mechanizmus szolgáltat egy hibás, kiugró értéket, mind pedig NO_2 mérésénél a POLIMI, ugyanakkor a nitrogén-oxidok görbéinek alakulását a két mechanizmus viszonylag jól követi.

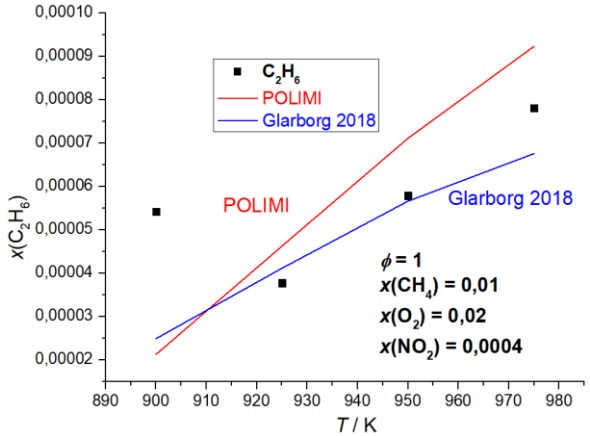
Mérési eredmények és szimulációk:

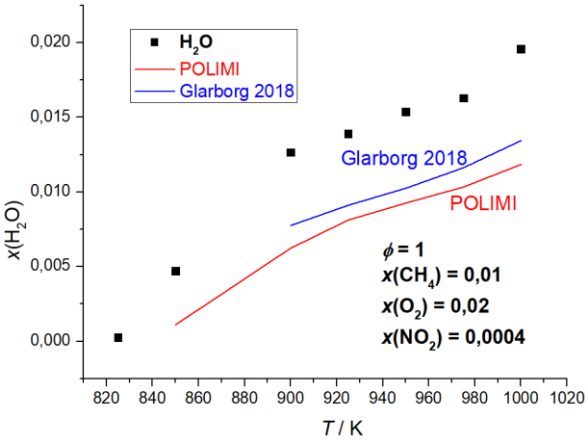


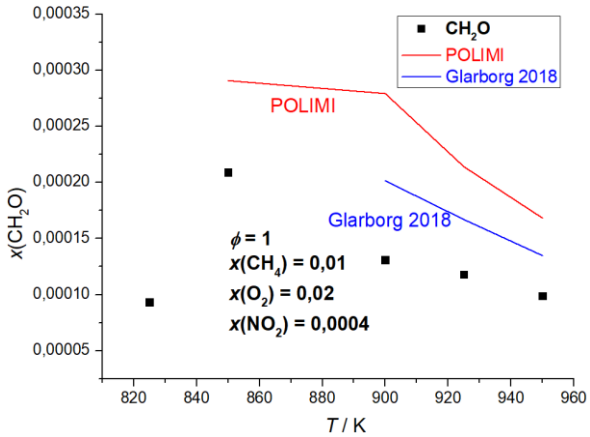


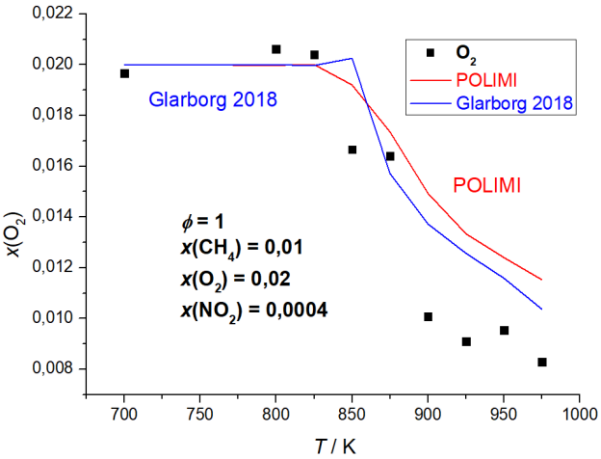

CO2
POLIMI
Glarborg 2018
ϕ = 1
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,02
x(NO2) = 0,0004
Glarborg 2018
POLIMI
x(CO2)
T / K

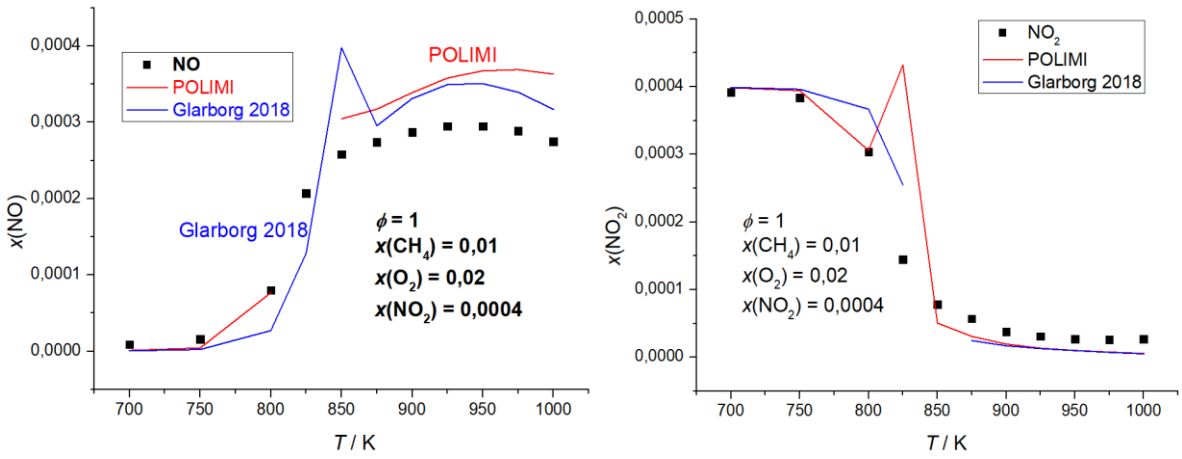

C2H4
POLIMI
Glarborg 2018
Glarborg 2018
POLIMI
ϕ = 1
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,02
x(NO2) = 0,0004
x(C2H4)
T / K


C2H6
POLIMI
Glarborg 2018
POLIMI
Glarborg 2018
ϕ = 1
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,02
x(NO2) = 0,0004
x(C2H6)
T / K


H2O
POLIMI
Glarborg 2018
Glarborg 2018
POLIMI
ϕ = 1
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,02
x(NO2) = 0,0004
x(H2O)
T / K


CH2O
POLIMI
Glarborg 2018
POLIMI
Glarborg 2018
ϕ = 1
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,02
x(NO2) = 0,0004
x(CH2O)
T / K


O2
POLIMI
Glarborg 2018
Glarborg 2018
POLIMI
ϕ = 1
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,02
x(NO2) = 0,0004
x(O2)
T / K

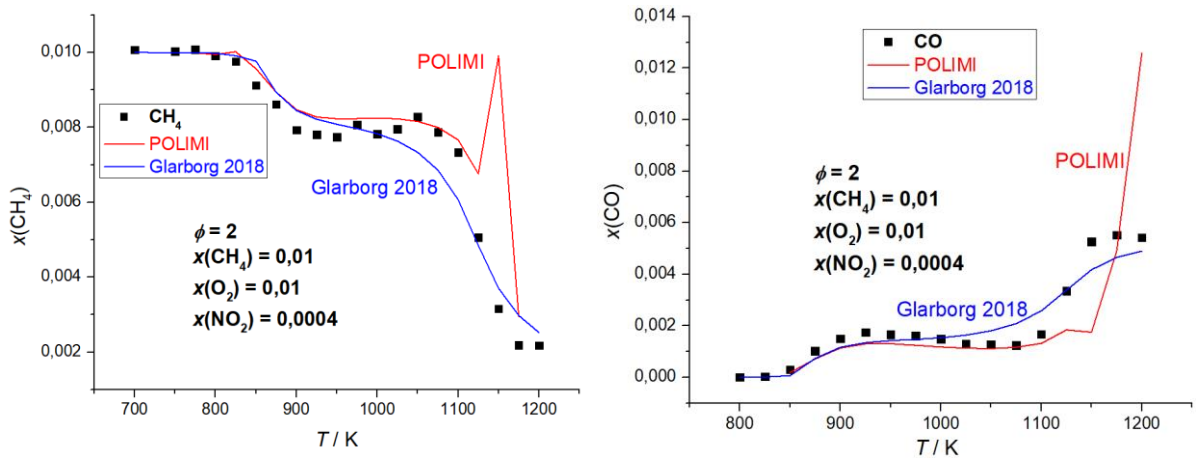


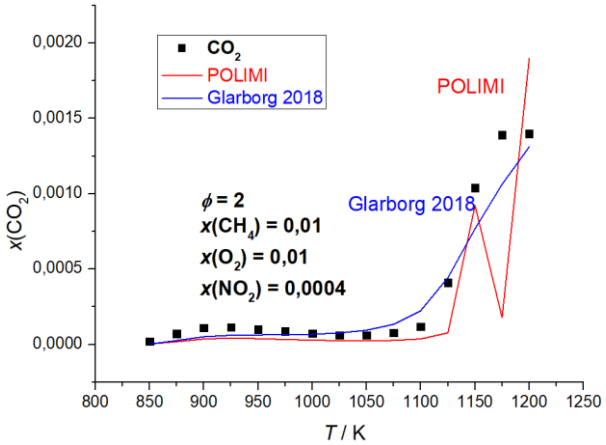
10. csoport. Song és társai[2] kísérleti eredményei szimulációkkal.

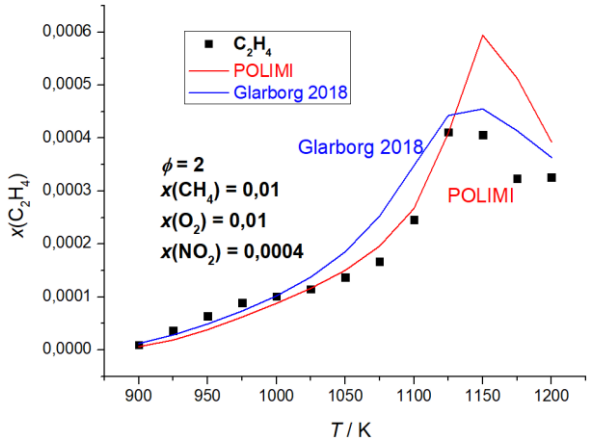
3.) $\varphi = 2$

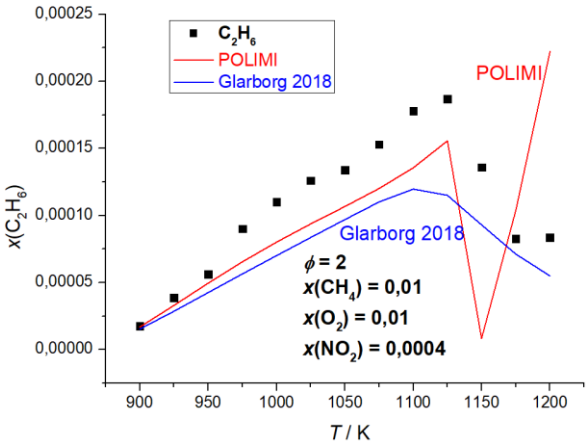
Mind a CH_4, CO_2, C_2H_6, illetve NO_2 esetén előfordul kiugró érték a POLIMI számított adatai között, amik nem értékelhetőek, ezen anyagfajtákra nézve a Glarborg-féle mechanizmus tekinthető mérvadónak. Több helyen előfordult, hogy a POLIMI negatív értéket számolt egy-egy mérési pontra, így szakadások láthatók az egyes görbéken, mivel ezeket nem használtam fel az ábrák készítésénél. A Glarborg-mechanizmussal kapott eredményekre ebben a méréscsoportban jellemző a túlbecslés, főként O_2 és NO esetén. Ilyen körülmények között is sikerült detektálni HCN anyagfajtát, csakúgy, mint az $x_0 = 0{,}0005$ NO hozzáadásával végzett kísérletben, melyet a 6. csoportban foglaltam össze, és amelyet szintén tüzelőanyagban gazdag körülmények között végeztek. Habár egyik mechanizmus se tudta pontosan reprodukálni a HCN mennyiségét, a Glarborg-féle mechanizmus becslése jóval közelebb esik a valós értékhez, mint a POLIMI számítása.

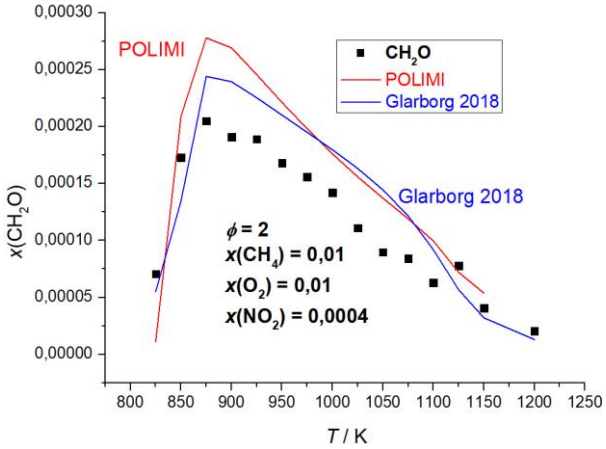
Mérési eredmények és szimulációk:

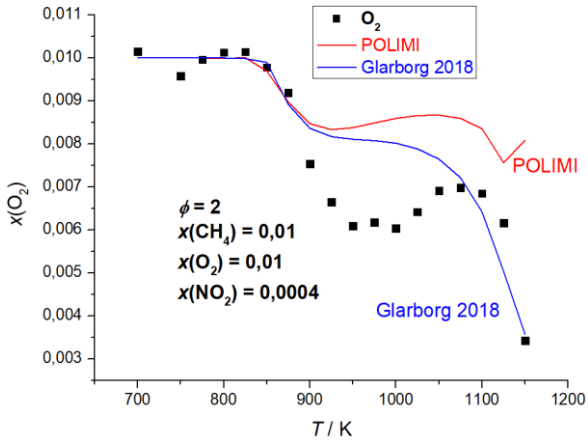


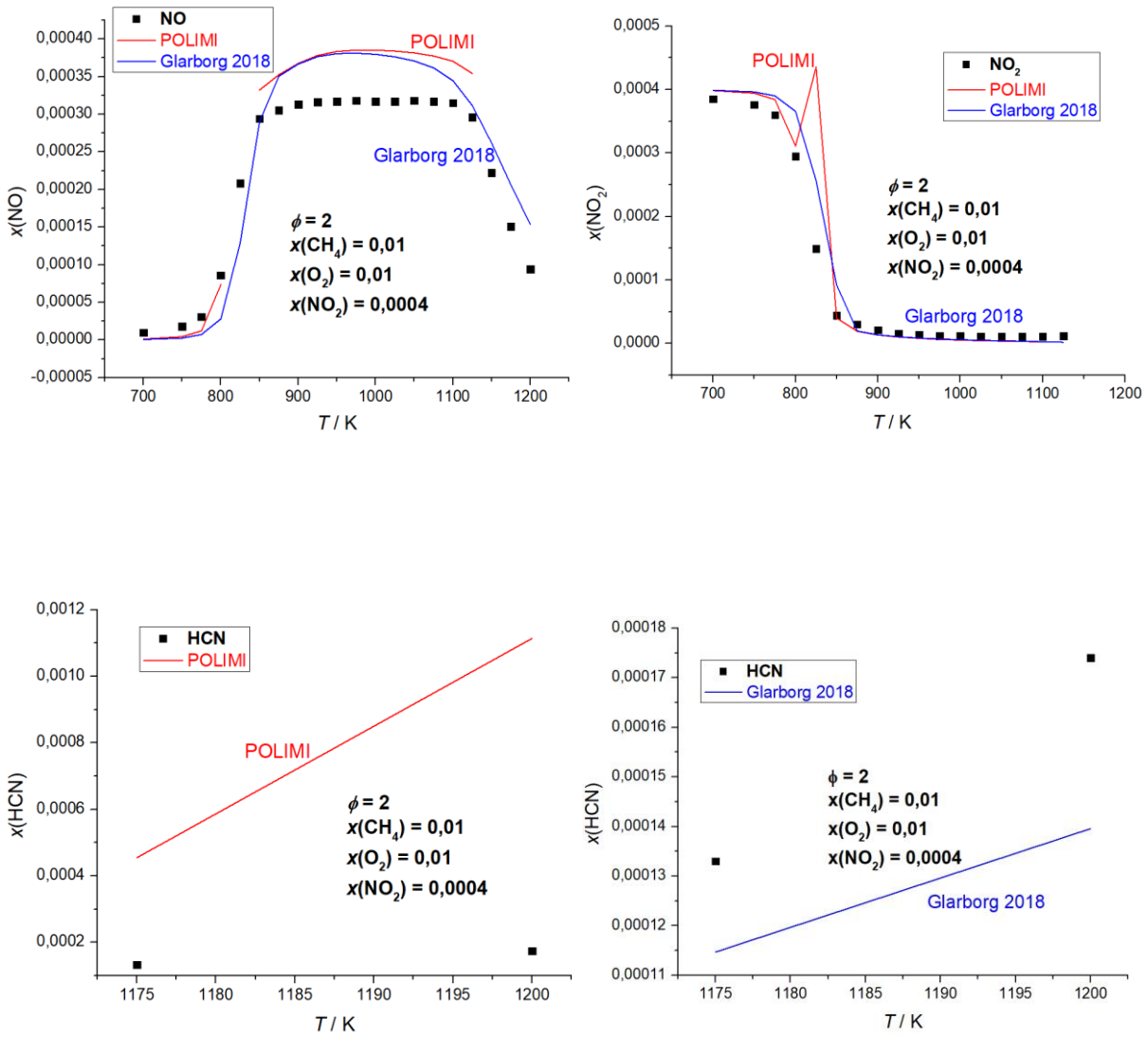

CO2
POLIMI
Glarborg 2018
POLIMI
Glarborg 2018
ϕ = 2
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,01
x(NO2) = 0,0004
x(CO2)
T / K


C2H4
POLIMI
Glarborg 2018
Glarborg 2018
POLIMI
ϕ = 2
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,01
x(NO2) = 0,0004
x(C2H4)
T / K

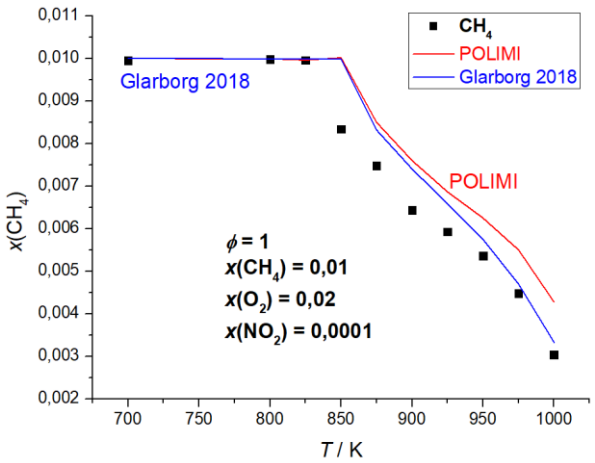

C2H6
POLIMI
Glarborg 2018
POLIMI
Glarborg 2018
ϕ = 2
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,01
x(NO2) = 0,0004
x(C2H6)
T / K


POLIMI
CH2O
POLIMI
Glarborg 2018
Glarborg 2018
ϕ = 2
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,01
x(NO2) = 0,0004
x(CH2O)
T / K


O2
POLIMI
Glarborg 2018
POLIMI
ϕ = 2
x(CH4) = 0,01
x(O2) = 0,01
x(NO2) = 0,0004
Glarborg 2018
x(O2)
T / K



11. csoport. Song és társai[2] kísérleti eredményei szimulációkkal.



12. csoport. Song és társai[2] kísérleti eredményei szimulációkkal.

Csakúgy, mint a bármilyen mennyiségben hozzáadott nitrogén-oxid jelenlétében, $\varphi = 1$ ekvivalenciaarány mellett, ebben az esetben is körülbelül 850 K hőmérsékleten indul el a CH_4 jelentős csökkenése, azaz az oxidáció kezdeti hőmérséklete nem változott. A Glarborg-mechanizmus által számított értékek pontosabbnak bizonyultak, mint a POLIMI mechanizmus számolt értékei.

4.4. Kísérleti és szimulációs eredmények összegzése

Tiszta metán esetén az ekvivalenciaarány növelésével egyre magasabb hőmérsékleten indul el az oxidáció, a szerzők ezt a három kiindulási hőmérsékletet 1025 K, 1075 K és 1125 K értéken állapították meg φ = 0,5; 1 és 2 ekvivalenciaarány mellett. Az érzékenységanalízis elkészítése folyamatban van Glarborg-mechanizmusra, a szerzők által elkészített és a cikkben feltüntetett érzékenységanalízis-eredmények azt mutatják, hogy a metán fogyása tiszta metán oxidációjakor metilgyökökön keresztül történik. Ezek a metilgyökök négy útvonalon reagálnak tovább:(1) egymással reagálva etánt képeznek; (2) CH_2O + OH gyököket képezve; (3) CH_3O gyököket képezve, ezek pedig formaldehidet hoznak létre a $CH_3O(+ M) = CH_2O + H(+ M)$ reakción keresztül; (4) CH_3O_2 gyököket képezve a $CH_3 + O_2(+ M) = CH_3O_2 (+ M)$ reakción keresztül.

Nitrogén-oxidok jelenlétében, szintén a cikkben szereplő érzékenységanalízis eredményei alapján a metoxi-gyökök képződése meghatározó lépés az oxidációs folyamatban, ezek a gyökök a $CH_3 + NO_2 = CH_3O + NO$ reakció során jönnek létre. Nitrogén-monoxid hozzáadásával (x_0 = 0,0005) az oxidáció kiindulási hőmérséklete 850 K környékére tehető. A metán oxidációja a hőmérséklet emelkedésével lassul a tüzelőanyagban gazdag körülmények felé haladva. A nitrogén-monoxid hozzáadott mennyisége nem befolyásolja az oxidáció kiindulási hőmérsékletét, ugyanakkor a nagyobb mennyiség a tüzelőanyag teljes oxidációját alacsonyabb hőmérséklet felé tolja. Nitrogén-dioxid (x_0 = 0,0004) jelenlétében a profil hasonlóképpen alakul, jelezvén, hogy a NO és NO_2elősegítő hatása metán oxidációjára szinte azonos.

Nitrogén-monoxid (x_0 = 0,0005) jelenlétében mindhárom ekvivalenciaarány esetén a NO_2 koncentrációjának maximuma van a hőmérséklet függvényében. Ennek értéke tüzelőanyagban szegény körülmények között a legnagyobb, φ növelésével egyre kisebbé válik. Ugyanezen kísérleti körülmények között a NO minimumgörbét vesz fel (legkisebb értékét φ = 0,5 esetén éri el) , a minimum pedig a metán oxidációjának feltételezett kiindulási hőmérséklete, 850 K.

Nitrogén-dioxid (x_0 = 0,0004) jelenlétében mindhárom ekvivalenciaarány esetén a NO_2 azonos lefutású görbét fog mutatni, ugyanakkor a NO mennyisége a három esetben eltérő. Míg φ = 0,5esetén állandó értékre áll be a mennyisége a hőmérséklet növelésével, addig φ = 1 és 2 értéken magas hőmérsékleten (1100-1200 K) csökkenő tendenciát mutat.

Általánosságban kijelenthető, hogy a Glarborg-mechanizmus pontosabban visszaadta a kísérleti adatokat, mint a POLIMI. Tiszta metán oxidációjánál ugyanakkor egyik mechanizmus sem ad kielégítő eredményt az egyes anyagfajtákra nézve, jóllehet a CH_2O mért adatait közelítő pontossággal képes volt reprodukálni a POLIMI.

Irodalomjegyzék

1. K. Barkács, et al. *Környezetkémia*. (Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, 2012).
2. Song, Y. *et al.* The sensitizing effects of NO2 and NO on methane low temperature oxidation in a jet stirred reactor. *Proc. Combust. Inst.* (2018). doi:https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.115
3. Chan, Y. L., Barnes, F. J., Bromly, J. H., Konnov, A. A. & Zhang, D. K. The differentiated effect of NO and NO2 in promoting methane oxidation. *Proc. Combust. Inst.***33**, 441–447 (2011).
4. Rasmussen, C. L., Rasmussen, A. E. & Glarborg, P. Sensitizing effects of NOx on CH4 oxidation at high pressure. *Combust. Flame***154**, 529–545 (2008).
5. P. Dagaut *et al.* A jet-stirred reactor for kinetic studies of homogeneous gas-phase reactions at pressures up to ten atmospheres (-1 MPa). *J. Phys. E Sci. Instrum.***19**, 207–209 (1986).
6. *Cleaner Combustion: Developing Detailed Chemical Kinetic Models*. (Springer, 2013).
7. P. Dagaut, A. N. Experimental study and detailed kinetic modeling of the effect of exhaust gas on fuel combustion: mutual sensitization of the oxidation of nitric oxide and methane over extended temperature and pressure ranges. *Combust. Flame* (2005).
8. Galbács Gábor Galbács Zoltán, S. P. *Műszeres analitikai kémiai gyakorlatok*. (2015).
9. Model of a Standard Operating Procedure (SOP) for NOx measurements with a chemiluminescence analyzer.
10. Dubreuil A Foucher F, M.-R. C. et al. HCCI combustion: effect of NO in EGR. *Proc. Combust. Inst.***31(2)**, 2879–2886 (2007).
11. Calibration of Tiger Optics' Continuous Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (CW CRDS) Analyzers.
12. István, M. Izotópanalitikai módszerek fejlesztése és alkalmazása a légköri fosszilis szénszennyezés vizsgálatára. (DE TTK, 2017).
13. Bahrini, C. *et al.* Detection of some stable species during the oxidation of methane by coupling a jet-stirred reactor (JSR) to cw-CRDS. *Chem. Phys. Lett.***534**, 1–7 (2012).
14. E. Keszei. *A reakciókinetika alapjai*. (2015).
15. MTA-ELTE Complex Chemical Systems Research Group. ReSpecTh webpage. (2018).

16. Varga, T., Busai, Á. & Zsély, I. G. Optima++ v1.0: A general C++ framework for performing combustion simulations and mechanism optimization. (2018).
17. Metcalfe, W. K., Burke, S. M., Ahmed, S. S. & Curran, H. J. A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C$_{1}$-C$_{2}$ Hydrocarbon and Oxygenated Fuels. *Int J Chem Kinet***45**, 638–675 (2013).
18. Burke, S. M., Burke, U. & R. Mc Donagh, et al. An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements. *Combust. Flame***162**, 296–314 (2015).
19. Ranzi, E. *et al.* Reduced Kinetic Schemes of Complex Reaction Systems: Fossil and Biomass-Derived Transportation Fuels. *Int. J. Chem. Kinet.***46**, 512–542 (2014).
20. Glarborg, P., Miller, J. A., Ruscic, B. & Klippenstein, S. J. Modeling nitrogen chemistry in combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.***67**, 31–68 (2018).