——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

Szanthoffer András György

Nitrogénvegyületek égéskémiája szintézisgáz égése során

Témavezetők:

Turányi Tamás, egyetemi tanár
Zsély István Gyula, egyetemi adjunktus

Fizikai Kémiai Tanszék

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

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt köszönetet szeretnék mondani témavezetőimnek, Turányi Tamásnak és Zsély István Gyulának.

Turányi Tamásnak azért, mert ezt az érdekes témát ajánlotta nekem kutatási területként, majd a projekt folyamatos haladásának elősegítéséért. Ezen kívül a Tanár Úr égéskémiai előadásainak is nagy hasznát vettem a kutatás és a dolgozat elkészítése során.

Zsély István Gyulának a lángsebesség-számításokban nyújtott sok segítségéért, illetve a kutatásom során felmerült technikai problémák folyamatos javításáért.

Rajtuk kívül köszönettel tartozom még Kovács Mártonnak, amiért korábban megkeresett, hogy csatlakozzak a kutatócsoporthoz, Bolla Martinnak, aki sok hasznos tanáccsal ellátott a munkám közben, Busai Ágotának az Optima++ program fejlesztéséért és használatának megtanításáért, illetve Kozák Andrásnak az eredmények értékelése során nyújtott segítségéért.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés ... 5

1.1. A nitrogéntartalmú gázelegyek égésének jelentősége ... 5

1.2. NO_x keletkezése a levegő nitrogénjéből különböző körülmények között ... 6

1.3. NO_x keletkezése a tüzelőanyag nitrogénjéből ... 9

2. A dolgozatban bemutatott kutatások célja ... 10

3. Irodalmi áttekintés ... 12

3.1. Kísérleti módszerek az égéskémiai kutatásokban: közvetett mérések ... 12

3.1.1. Lökéshullámcső (shock tube, ST) ... 13

3.1.2. Csőreaktor (flow reactor, FR) ... 16

3.1.3. Jólkevert reaktor (jet stirred reactor, JSR) ... 17

3.1.4. Lamináris lángsebesség mérése ... 18

3.2. A ReSpecTh adatbázis és az XML formátum ... 20

3.3. A CHEMKIN mechanizmusleíró formátum ... 21

3.3.1. Termodinamikai paraméterek megadása gázfázisú reakciókra ... 22

3.3.2. A sebességi együttható hőmérsékletfüggésének leírása ... 25

3.3.3. A sebességi együttható nyomásfüggésének leírása ... 26

3.3.3.1. Egyszerű unimolekulás reakciók ... 26

3.3.3.2. Komplexképződéssel járó bimolekulás reakciók ... 29

3.3.3.3. A harmadiktest ütközőpartnerek jellemzése ... 31

3.3.3.4. A PLOG-formalizmus ... 32

3.3.3.5. Csebisev-polinomok ... 33

3.3.4. Sebességi együtthatók megadása CHEMKIN kódolással ... 35

4. Égési rendszerek szimulációja ... 37

4.1. A vizsgált mechanizmusokról ... 38

5. A mechanizmusok összehasonlítása ... 41

5.1. Hidrogénoxidáció nagy nyomáson ... 41

5.2. NO-képződés magas hőmérsékleten (Zeldovich-mechanizmus) ... 42

5.3. A N_2O bomlása ... 43

5.4. Lökéshullámcsőben végzett mérések ... 44

5.4.1. H_2/N_2O rendszerek ... 44

5.4.2. $H_2/O_2/NO_x$ rendszerek ... 46

5.4.3. Kosarev és munkatársai mérései 47
5.4.4. NH_3/O_2 rendszerek 48
5.4.5. Szintézisgáz-tartalmú rendszerek 48
5.5. Jólkevert reaktorban végzett mérések 50
5.6. Csőreaktorban végzett mérések 52
5.7. Lamináris lángsebesség-mérések 54

6. Az eredmények értékelése 56

7. A HOCO-kémia jelentősége 58

8. A $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$ reakció 62

8.1. A $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$ reakció sebességi együtthatója 62
8.2. A $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$ reakció jelentősége 66

9. Összefoglalás 70

1. Bevezetés

1.1. A nitrogéntartalmú gázelegyek égésének jelentősége

Manapság a tudományos világban széleskörű érdeklődés mutatkozik olyan gázelegyek égési mechanizmusának felderítése iránt, amelyek nitrogéntartalmú anyago(ka)t tartalmaznak. Ennek fő oka az, hogy a belső égésű motorokban és a gázturbinákban is ilyen gázelegyek égetése történik. A nitrogén itt kezdetben nagyrészt N_2 molekula formájában van jelen, amely a levegőből származik. A motor működése során a levegő oxigénje végzi az oxidációt, és az égéstermékek között számos nitrogén-oxid szerepel, ezek közül a legjelentősebbek (mennyiség és stabilitás szerint) a nitrogén-monoxid (NO), a nitrogén-dioxid (NO_2) és a dinitrogén-oxid (N_2O). A nitrogén-oxidokra (NO, NO_2, N_2O) kollektíven ezentúl az NO_x rövidítéssel fogok utalni.

Könnyen belátható, hogy miért fontos gyakorlati szempontból a nitrogén-oxidokat eredményező N_2-oxidáció részletes és kvantitatív tanulmányozása. Egyrészt, a motorok tervezéséhez elengedhetetlen a reakciótérben lejátszódó reakciók sztöchiometriájának és sebességének az ismerete. Másrészt, manapság nagy figyelmet kell fordítani a motor működése során keletkező, a környezetre és az emberi egészségre káros hatású gázok, mint a fentebb említett nitrogén-oxidok kibocsátásának csökkentésére. A NO és a NO_2 a troposzférában jelentős mértékben hozzájárulnak a savas esők kialakulásához és fő alkotói az ún. fotokémiai szmognak [1]. A dinitrogén-oxid inert, nem oldódik vízben, így nagy tartózkodási idővel rendelkezik a troposzférában, és emiatt feljut a sztratoszférába is. Igen nagy moláris abszorpciós együtthatóval rendelkezik az infravörös tartományban, viszont áteresztő az UV és a látható tartományban, ezért az üvegházhatású gázok közé tartozik. A földi átlaghőmérséklet-többlet 4,2%-át okozza, kb. 1,4 °C-ot [1]. Ezen kívül a sztratoszférában át tud alakulni nitrogén-monoxiddá, ami katalizálja az ózon bomlását, tehát közvetett módon a N_2O az ózonréteg elvékonyodásáért is felelőssé tehető. Fontos tehát a nitrogén-oxidok kibocsátásának minimalizálása úgy, hogy ez közben a lehető legkevesebbet rontson a motor egyéb teljesítményjellemzőin. Ezen optimum megtalálásához elengedhetetlen a motorok égésterében végbemenő reakciók kémiájának pontos, részletes ismerete.

Ha a különböző közlekedési eszközök és az erőművek túl sok NO_x-ot bocsátanak ki működés közben, akkor vagy az égés módját kell megváltoztatni (pl. kazánoknál ilyen az ún. lépcsőzetes égetés/újraégetés technológia), vagy a keletkező NO_x egy részét utólag kell átalakítani kémiailag valamilyen (kevésbé) káros formába (pl. katalizátorok az autókban). Ezen módszerek

kifejlesztéséhez és az optimális működési körülmények beállításához szintén szükséges a lejátszódó reakciók kémiájának részletes ismerete.

A teljesség kedvéért megjegyzendő, hogy a legtöbb belsőégésű motorban jelenleg a fő reakció a szénhidrogénekből álló üzemanyag égése. A különböző szénhidrogének égési mechanizmusának felderítésével is számos kutatás foglalkozik [2]–[4], és a kifejlesztett mechanizmusok egy része tartalmazza a szénhidrogén- és a nitrogénkémiát is [5]–[8]. Sőt, ma már számos tudományos kutatás [9]–[11] foglalkozik különböző egyéb szerves anyagok (pl. alkoholok) égésével az alternatív üzemanyagok és a fenntartható fejlődés egyre növekvő igénye miatt. Ezen dolgozat azonban csak a nitrogénkémiai résszel foglalkozik, és csak olyan gázelegyek égését vizsgálja, amelyek szénhidrogéneket nem tartalmaznak. Így a továbbiakban a szénhidrogének égéskémiájának részleteivel nem fogok foglalkozni.

A levegő nitrogénjéből, illetve a tüzelőanyag nitrogéntartalmából többféle módon keletkezhetnek nitrogén-oxidok attól függően, hogy milyen korülmények között megy végbe az égés. Ezen alapvető reakcióutak a legtöbb nitrogénkémiai mechanizmus alapját képezik.

1.2. NO_x keletkezése a levegő nitrogénjéből különböző körülmények között

A legtöbb belső égésű motor üzemanyaga nem tartalmaz nitrogéntartalmú anyagot számottevő mennyiségben, így ezen esetekben NO_x csak a levegő nitrogénjéből keletkezik.

Ha az égés igen magas hőmérsékleten (T > 1900 K [12]) történik meg, akkor NO_x leginkább az ún. **Zeldovich-mechanizmus** (thermal NO) szerint képződik hidrogén–levegő, CO–levegő és szénhidrogén–levegő gázelegyekben. Ez a mechanizmus a következő három reakcióból áll:

$$O + N_2 = NO + N \qquad (R1)$$

$$N + O_2 = NO + O \qquad (R2)$$

$$N + OH = NO + H \qquad (R3)$$

A magas hőmérsékletre azért van feltétlenül szükség, mert az (R1) reakció aktiválási energiája igen nagy. Emellett, ez a reakcióút akkor válhat meghatározóvá, ha az O-atomok koncentrációja viszonylag nagy a gázelegyben, mert ekkor lehet az (R1) reakció gyors. Az N_2-koncentráció nagyjából állandónak tekinthető, azt a levegőben lévő N_2 mennyisége határozza meg.

Magas tüzelőanyag-tartalmú szénhidrogén–levegő gázelegyekben azonban alacsonyabb hőmérsékleten is jelentős NO_x-képződés figyelhető meg, amely a Zeldovich-mechanizmussal nem indokolható. Ez az ún. **prompt NO mechanizmus**sal (vagy más nevén: Fenimore-mechanizmussal) magyarázható, amely mechanizmus első és legfontosabb lépése az (R4) reakció.

$CH + N_2 = NCN + H$ (R4)

A keletkező NCN ezután számos további reakciólépésen keresztül alakul át NO-dá. A további lépéseket itt nem részletezem, azokat részletesen tárgyalják Glarborg és munkatársai munkájukban [7]. Ez a mechanizmus alacsonyabb hőmérsékleten (1000 K körül), tüzelőanyagban gazdagabb elegyek égése során válik meghatározóvá, mivel ilyen körülmények között igen magas a CH-gyök koncentráiója, ami azt eredményezi, hogy az (R4) reakció igen gyors lesz. Szenet nem tartalmazó anyagok égésénél ez a reakcióút természetesen nem játszik szerepet.

Miután az előbb említett két mechanizmus ismertté vált, elkezdtek olyan lángokat is tanulmányozni, amelyek tüzelőanyagban szegények voltak, és a lánghőmérséklet is alacsony volt. Ilyen körülmények között is viszonylag jelentős NO-képződést tapasztaltak, amelyet sem a prompt NO mechanizmussal, sem a Zeldovich-mechanizmussal nem lehetett megmagyarázni, ezért további reakcióutakat kellett keresni. A tapasztalatok szerint a kis és nagy nyomáson végzett kísérletekben eltérő utakon keletkeznek nitrogén-oxidok.

Tüzelőanyag-szegény lángokban nagy nyomáson az NO-képződés az ún. **N_2O-mechanizmus**sal magyarázható. Ennek kezdő lépése a N_2O képződése:

$O + N_2 + M = N_2O + M$ (R5)

Látható, hogy itt az O és a N_2 termolekulás reakcióban reagál egymással egy harmadiktest ütközőpartner (M) jelenlétében. Ezen reakció sebessége lineárisan nő a nyomással, ellentétben az (R1) reakció sebességével. A képződő N_2O az (R6) és (R7) reakciókban oxidálódik tovább NO-dá, amennyiben tüzelőanyagban szegény a láng (oxidatív a környezet).

$N_2O + O = 2\ NO$ (R6)

$N_2O + H = NO + NH$ (R7)

Oxidatív környezetre azért van szükség, mert ellenkező esetben a N_2O visszaredukálódik molekuláris N_2-né a következő két, az (R6) és (R7) reakciókkal versengő reakcióban:

$N_2O + O = N_2 + O_2$ (R8)

$N_2O + H = N_2 + OH$ (R9)

Kis nyomáson az ún. **NNH-mechanizmus** válik meghatározóvá tüzelőanyag-szegény lángokban. Ennek első lépéseiben először NH, illetve NNH képződik a N_2 kis, reaktív gyökökkel, illetve molekulákkal való reakciójában:

$N_2 + H = NH + N$ (R10)

$N_2 + OH = NH + NO$ (R11)

$N_2 + H = NNH$ (R12)

$N_2 + OH = NNH + O$ (R13)

$N_2 + H_2 = NNH + H$ (R14)

$N_2 + H_2O = NNH + OH$ (R15)

Ezután az NNH-ból NO képződik a következő reakcióban, amennyiben oxidatív a közeg:

$NNH + O = NO + NH$ (R16)

Ha reduktív a közeg, akkor az (R12) visszafelé játszódik le gyorsabban, így ekkor nem számíthatunk jelentős NO-képződésre kis nyomáson sem:

$NNH = N_2 + H$ (−R12)

Az 1. táblázatban foglaltam össze a tárgyalt, molekuláris N_2-ből NO_x-képződéshez vezető reakcióutak jellemzőit. A gázelegy összetételét a Φ ekvivalenciaaránnyal jellemzem, amely a következőképpen definiálható:

$$\Phi = \frac{\dfrac{n_{\text{tüzelőanyag}}}{n_{\text{oxidálószer}}}}{\left(\dfrac{n_{\text{tüzelőanyag}}}{n_{\text{oxidálószer}}}\right)_{\text{sztöchiometrikus}}} . \qquad (1)$$

Φ tehát azt adja meg, hogy az adott gázelegy a fő égési reakció sztöchiometriájához képest tüzelőanyagban szegény ($\Phi < 1$), tüzelőanyagban dús ($\Phi > 1$), vagy pont sztöchiometrikus összetételű ($\Phi = 1$). Ez a Φ tényező az égés egyik, talán legfontosabb jellemzője.

Reakcióút	Hőmérséklet	Nyomás	Gázelegy összetétele
Zeldovich	magas	nem jellemző	Φ nem túl nagy (1-nél nem sokkal nagyobb)
Fenimore	nem jellemző	nem jellemző	$\Phi > 1$ (szénhidrogén–levegő)
N_2O	alacsony	nagy	$\Phi < 1$
NNH	alacsony	kicsi	$\Phi < 1$

1. táblázat. NO_x-képződés molekuláris nitrogén oxidációjakor különböző körülmények között.

1.3. NO_x keletkezése a tüzelőanyag nitrogénjéből

A természetes kőszén kb. 0,5-2% közötti átlagos nitrogéntartalommal rendelkezik, így például kőszén alapú tüzelőanyagok égetésekor már nem hanyagolhatjuk el a tüzelőanyag nitrogénjéből keletkező NO_x mennyiségét sem. A NO_x ezen esetben tehát nem csak a levegőből származó molekuláris nitrogénből keletkezik, hanem a különböző, a tüzelőanyagban lévő szerves molekulákban kötött nitrogénből is. Az így történő NO_x-képződés mechanizmusa attól függ, hogy a nitrogén milyen funkciós csoport formájában van jelen a szerves molekulában. Ennek alapján kétféle reakcióutat különböztetünk meg.

Az egyik reakcióút arra az esetre vonatkozik, amikor a nitrogén heterociklusos gyűrűben található a tüzelőanyagban. Ilyenkor HCN, illetve HNCO köztiterméken keresztül keletkezik NO. A másik reakcióút esetén pedig a nitrogén aminocsoport formájában található a tüzelőanyagban. Ekkor a nitrogén-monoxid NH_3 köztiterméken keresztül képződik. Ezen reakcióutakról szintén részletes leírás található Glarborg és munkatársai munkájában [7].

2. A dolgozatban bemutatott kutatások célja

Az ELTE Reakciókinetikai Laboratóriumában különböző gázfázisú rendszerek égésének számítógépes modellezése folyik. A kutatások fő célja ezen égések részletes reakciómechanizmusainak kidolgozása, fejlesztése és értékelése különböző számítógépes módszerekkel.

Az én feladatom olyan gázelegyek égésének vizsgálata volt, amelyekben a tüzelőanyag H_2 vagy/és CO (szintézisgáz), és az oxidálószeren és a higítógázon (N_2 vagy Ar) kívül tartalmaznak nitrogéntartalmú anyagfajtákat (NO, NO_2, N_2O, ritkábban NH_3) is kisebb mennyiségben. Néhány kivételes esetben, például Javoy és munkatársai méréseiben [13] a N_2O bomlását vizsgálták magas hőmérsékleten, Ar-gázban.

Ezen dolgozat célja a közelmúltban (2017-2018) publikált, nitrogénkémiát is tartalmazó reakciómechanizmusok szimulációs eredményeinek összehasonlítása a kísérleti adatokkal. Dolgozatomban három mechanizmust (2. táblázat) vizsgálok összesen 23, nemzetközi folyóiratban megjelent publikáció mérési adatai alapján (3. táblázat).

Az eredmények segítségével ezen mechanizmusokról részletesebb ismereteket tudunk szerezni, és következtetéseket tudunk levonni a mechanizmusok „jóságát” illetően, azaz látni fogjuk, hogy az egyes mechanizmusok különböző körülmények között milyen jól reprodukálják a mérési adatokat. Később, erre a munkára építve tudjuk majd eldönteni, hogy melyek azok a problémás mechanizmusrészletek, amelyeken javítanunk kell, így a meglévő mechanizmusokat majd fejleszteni, optimalizálni tudjuk. Ezen kívül, mivel több mechanizmust is vizsgálok, az is jól fog látszani, ha valamelyik mérési eredmény rossznak tűnik (ennek okát nem feltétlenül ismerjük meg), és a jövőben esetleg nem érdemes ezen mérés adataira támaszkodni.

Mechanizmus neve	Megjelenés éve
Zhang_2017 [14]	2017
Glarborg_2018 [7]	2018
POLIMI_2018 [5]	2018

2. táblázat. A vizsgált mechanizmusok.

Mérési eszköz	Mért mennyiség	Égési rendszer	Referencia
lökéshullámcső	koncentráció vs. idő	$H_2/O_2/N_2$	Bowman [15] 1971
		N_2O/Ar	Javoy és munkatársai [13] 2009
	gyulladási idő	$H_2/O_2/NO_2/Ar$	Mathieu és munkatársai [16] 2013
		$H_2/O_2/N_2O/Ar$	Mathieu és munkatársai [17] 2012
		$H_2/CO/O_2/NH_3/Ar$	Mathieu és munkatársai [18] 2013
		$H_2/N_2O/Ar$ és $H_2/O_2/N_2O/Ar$	Kosarev és munkatársai [19] 2007
		$H_2/N_2O/Ar$	Mulvihill és munkatársai [20] 2018
		$H_2/N_2O/Ar$	Mével és munkatársai [21] 2008
		$H_2/N_2O/Ar$	Mével és munkatársai [22] 2009
		$H_2/N_2O/Ar$	Henrici és Bauer [23] 1969
		$H_2/N_2O/Ar$	Hidaka és munkatársai [24] 1985
		$H_2/N_2O/Ar$	Pamidimukkala és Skinner [25] 1982
		$H_2/CO/N_2O/Ar$	Kopp és munkatársai [26] 2012
		$NH_3/O_2/Ar$	Mathieu és Petersen [27] 2015
	koncentráció vs. hőmérséklet	$H_2/N_2O/Ar$	Henrici és Bauer [23] 1969
jólkevert reaktor	koncentráció vs. hőmérséklet	$H_2/O_2/NO_x/N_2$	Dayma és Dagaut [28] 2006
		$H_2/CO/O_2/NO/N_2$	Dagaut és munkatársai [29] 2003
csőreaktor	koncentráció vs. hőmérséklet	$H_2/O_2/N_2$	Hashemi és munkatársai [30] 2015
		O_2/N_2	Abian és munkatársai [31] 2015
		$CO/H_2/O_2/NO_x/N_2$	Rasmussen és munkatársai [32] 2008
		$CO/O_2/H_2O/NO_x/N_2$	Glarborg és munkatársai [33] 1995
	koncentráció vs. idő	$H_2O/O_2/NO_x$ és $CO/H_2O/O_2/NO_x$	Mueller és munkatársai [34] 1999
kifelé terjedő gömbláng	lamináris lángsebesség	$H_2/N_2O/Ar$	Mével és munkatársai [35] 2009
		H_2/N_2O és $H_2/N_2O/N_2$	Bane és munkatársai [36] 2011

3. táblázat. A vizsgált reakciómechanizmusok tesztelésére használt, a szakirodalomból összegyűjtött kísérletek.

3. Irodalmi áttekintés

3.1. Kísérleti módszerek az égéskémiai kutatásokban: közvetett mérések

Reakciómechanizmusok megalkotásához és fejlesztéséhez az ezzel foglalkozó szakemberek többféle forrásra is támaszkodhatnak: elméleti kémiai számításokra, illetve ún. indirekt és direkt kísérletek eredményeire. Az elméleti kémiai számítások, illetve a direkt mérések eredményeit elsősorban a mechanizmus megalkotásához használják fel, majd a kész mechanizmussal szimulációkat végeznek, és összehasonlítják a szimulációk eredményeit az indirekt mérések eredményeivel.

Elméleti kémiai számítások esetén általában valamilyen fejlett kvantumkémiai számítási módszert használnak a reakciókban részt vevő anyagok termokémiai adatainak meghatározására vagy egy reakciósebességi együttható becslésére.

A mechanizmusban szereplő reakciók sebességi együtthatójának meghatározására igen széles körben használnak kísérleti módszereket. Direkt (közvetlen) mérés esetén egy adott elemi reakciólépést vizsgálnak, és a kísérlet célja az elemi reakció sebességi együtthatójának meghatározása adott hőmérsékleten, nyomáson, adott higítógázt alkalmazva. Háromféle elemi reakciótípus képezhetné a vizsgálat tárgyát: molekula–molekula, gyök–molekula és gyök–gyök reakció. Gyakorlatilag ezek közül csak az utóbbi kettő típus vizsgálható, mivel a molekulák jóval kisebb reaktivitással rendelkeznek a gyököknél, így a molekula–molekula reakciók általában olyan lassúak, hogy más, a reakciótérben lejátszódó gyorsabb reakciók mellett nem vizsgálhatók. A direkt méréseknél tehát először gyököket kell előállítani, majd a reakció lejátszódása során gyökök koncentrációját kell mérni az idő függvényében. A gyökkoncentráció–idő adatokra illesztett függvény segítségével határozható meg a reakció sebességi együtthatója. A gyökök előállítására és gyökök koncentrációjának mérésére is számos módszert dolgoztak ki. Ezek részletezésétől most eltekintek, mert ez a dolgozat nem foglalkozik közvetlen mérésekkel. Azt azonban érdemes megemlíteni, hogy gyökök előállításához és koncentrációjuk megfelelő pontossággal való meghatározásához gyakran különféle lézereket használnak, mivel ezek fénye kellően monokromatikus, kollimált és koherens, így ezen mérések ma tapasztalható pontosságát a lézertechnika megfelelő szintre való fejlődése tette lehetővé.

Indirekt (közvetett) mérés esetén olyan mennyiséget mérnek, ami a teljes reakcióra (a rekciólépések összességére) jellemző. Minden elkészített mechanizmus esetén validálást kell végezni, ami a mechanizmussal végzett szimulációk eredményének összehasonlítását jelenti indirekt mérések eredményeivel.

Ezen dolgozat szakirodalomban közölt mechanizmusokkal kapott szimulációs eredmények összehasonlítását tartalmazza indirekt mérésekkel, ezért a továbbiakban néhány, igen széles körben használt indirekt mérési módszert fogok részletesen ismertetni, amelyekre ez a dolgozat is támaszkodik.

3.1.1. Lökéshullámcső (shock tube, ST)

A lökéshullámcső egy 5-10 méter hosszú, tipikusan kb. 60 mm átmérőjű acélcső, amely egy membránnal (diafragmával) két térrészre van osztva. Az egyik térrészben van a nagy (kb. 50 atm) nyomású hajtógáz, amely egy nagy tisztaságú inert gáz (általában Ar). A másik térrészben van a vizsgált, kis nyomású tüzelőanyag–oxidálószer gázelegy.

A mérés akkor kezdődik, amikor a diafragmát a nyomás növelésével vagy egyéb mechanikai módon átszakítják, és ennek hatására a csőben lökéshullám indul meg, amely a cső kis nyomású vége felé halad (ez a beérkező lökéshullám, incident shock wave). A haladó lökéshullámfront folyamatosan összenyomja az éppen vele érintkező gázt, ennek hatására a gáz hőmérséklete és nyomása hirtelen megnő. Ahogy a lökéshullám eléri a cső végét, visszaverődik a falról, és kialakul a visszavert lökéshullám (reflected shock wave), amely a beérkező lökéshullámmal ellenkező irányban halad. A visszavert lökéshullámfront újból összenyomja az éppen vele érintkező gázt, így azok hőmérséklete és nyomása még egyszer hirtelen megnő. Régebben a készülékeket sokszor úgy állították be, hogy már a beérkező lökéshullám hatására a gázelegy olyan nagy nyomásra és magas hőmérsékletre kerüljön, hogy ennek következtében lejátszódjon a kémiai reakció (gyulladás). Manapság már csak olyan méréseket végeznek, amelyekben a gyulladás a visszavert lökéshullám hatására játszódik le, és a beérkező lökéshullám csak előmelegítő szerepet tölt be. Ennek oka, hogy a visszavert lökéshullám mögötti mérések számítógépes szimulációja jóval egyszerűbb és megbízhatóbb. A gyulladás során a gázelegy nyomása és hőmérséklete gyakran újfent hirtelen megnő. Bizonyos, nagymértékben higított gázelegyek esetén nem történik nagy hőmérséklet- illetve nyomásemelkedés. Ilyen esetekben a gyulladást a reakciók hirtelen felgyorsulása, a megjelenő köztitermékek jelzik.

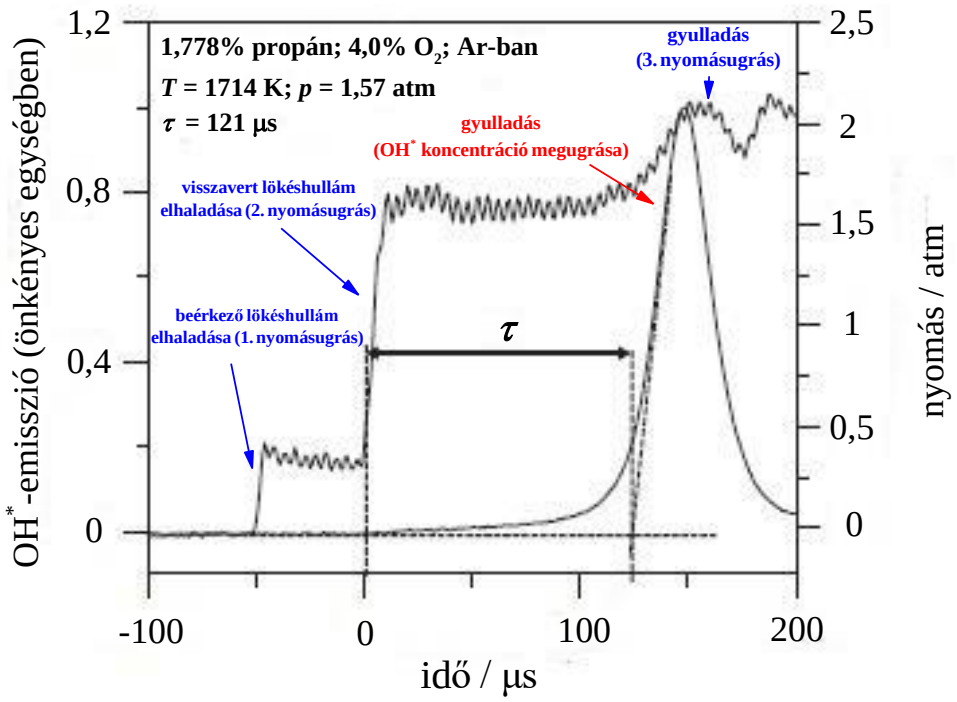
A pillanatszerűen magas hőmérsékletre és nagy nyomásra került gázelegy gyulladása nem azonnal következik be, hanem csak bizonyos idő eltelte után, amikor a gyökkoncentrációk annyira megnövekednek, hogy az már gyulladást idéz elő. Az összenyomás és a gyulladás közötti időt nevezzük gyulladási időnek (ignition delay time, jele általában τ vagy τ_{ign}), és a leggyakrabban ezen mennyiség mérésére használják a lökéshullámcsövet.

A gyakorlatban a gyulladási időt többféleképpen is meghatározhatják, az alkalmazott készülék felépítésétől függően. Curran és munkatársai munkájukban [37] részletesen

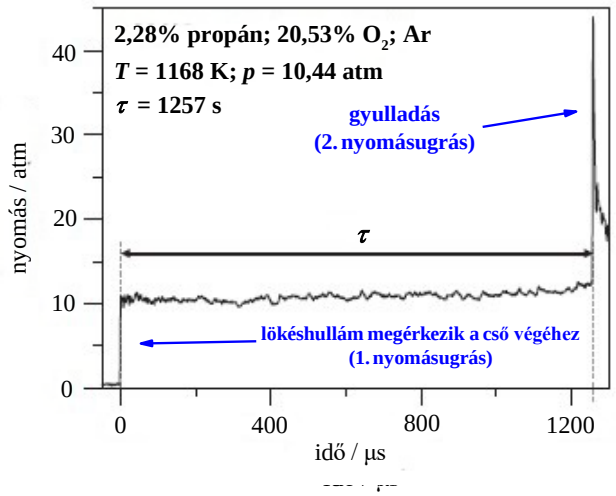
ismertetnek többféle felépítésű, ma használt készüléket, amik segítségével a gyulladási idők meghatározhatók visszavert lökéshullám mögött. Ezek közül ebben a dolgozatban csak néhány alapvető esetet mutatok be.

Közös jellemzőjük a Curran és munkatársai [37] által bemutatott készülékeknek, hogy a mérés kezdetétől folyamatosan detektálható a reakciótérben a nyomás és valamilyen reaktív gyök koncentrációja (3. ábra). A gyökkoncentráció mérését optikai spektroszkópiai módszerrel valósítják meg. A mért nyomás- és koncentrációprofilok viszont függnek attól, hogy a detektálás a cső kezdetben kis nyomású végén (endwall) vagy a cső oldalán (sidewall), a cső kezdetben kis nyomású végétől néhány centiméterre történik. Ha a cső oldalán detektálják a nyomást, akkor a nyomás–idő grafikonon három nyomásugrás jelenik meg: az első a beérkező lökéshullám, a második a visszavert lökéshullám elhaladásához tartozik, a harmadik pedig a gázelegy meggyulladását jelzi (1. ábra). Ha viszont a cső végén detektálják a nyomást, csak két nyomásugrás jelenik meg: az első akkor, amikor a beérkező lökéshullám eléri a cső végét, a második pedig a gázelegy meggyulladásakor (2. ábra). A gyökkoncentráció–idő grafikonon a mérés helyétől függetlenül csak a gyulladás hatására látható nagy ugrás a koncentrációban. A kísérletekhez mindig megadnak egy nyomás értéket, ami az az átlagos nyomás, ami a gyulladást okozó lökéshullám és a gyulladás közötti időben a rendszert jellemzi (1. és 2. ábra), ezt hívják lökéshullám *mögötti* nyomásnak.

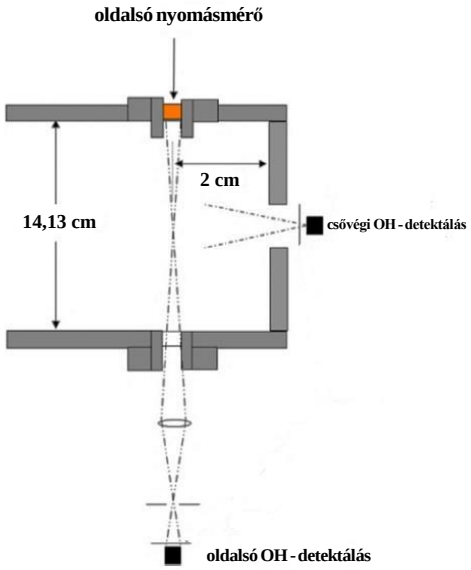
Ahogy az az 1. és a 2. ábrán is látszik, a gyulladási időt többféleképpen lehet definiálni, és a választott definíció leginkább az alkalmazott készülék paramétereitől függ. Az 1. ábrán látható esetben a gyulladási időt a következőképpen definiálták. A gyulladási időtartam a visszavert lökéshullám megérkezésekor kezdődött, és a gyulladás abban az időpillanatban kezdődött meg, ahol az OH^*-emisszió–idő görbe legnagyobb meredekségű pontjába húzott érintő és az alapvonal metszi egymást. Ugyanezt a definíciót alkalmazzák munkájukban többek között Mathieu és munkatársai [17], illetve Mathieu és Petersen [27]. A 2. ábrán látható esetben a gyulladási idő akkor kezdődött, amikor a lökéshullám a cső végéhez ért, és akkor ért véget, amikor a második éles nyomásugrás megtörtént. Az utóbbi definíciót ma ritkábban alkalmazzák, mert gyulladáskor ugyan a nyomás hirtelen megnövekszik, de gyakran kismértékben fluktuál is. Ilyenkor egymás után több nyomásmaximumot tapasztalunk, ezért az ilyen módon meghatározott gyulladási idők nehezebben reprodukálhatóak. Emellett sok esetben a nagymértékű higítás miatt nincs is jelentős nyomásnövekedés a gyulladás hatására. Az említetteken kívül természetesen még egyéb gyulladásiidő-definíciók is használatosak [23], [25], [37]. Fontos megjegyezni, hogy a mérés és a szimuláció során ugyanazt a definíciót kell használni, mert csak így lesznek összehasonlíthatóak az eredmények.



1. ábra. Gyulladásiidő-mérés közben felvett nyomás- és OH^*-koncentrációprofilok. Mindkét mennyiség detektálása a cső oldalsó falán történt, 16 mm-re a cső végétől. Az ábra forrása: Curran és munkatársai [37].



2. ábra. Gyulladásiidő-mérés közben felvett nyomásprofil csővégi detektálással. Az ábra forrása: Curran és munkatársai [37].



3. ábra. A Stanford Egyetem által használt lökéshullámcső. Egyszerre megvalósítható vele csővégi és oldalsó gyökdetektálás is. Az ábra forrása: Curran és munkatársai [37].

A gyulladási idő mérésén kívül a lökéshullámcsövet a reakcióban részt vevő egyes anyagfajták végső koncentrációjának mérésére is szokták használni [23]. Ilyenkor a fentiek szerint lejátszatják a reakciót, és a csőben maradó, gyorsan lehűtött anyagfajták koncentrációját határozzák meg különböző analitikai eszközökkel, leggyakrabban tömegspektrométerrel, GC-vel (gázkromatográfia), illetve HPLC-vel (nagyteljesítményű folyadékkromatográfia) [38].

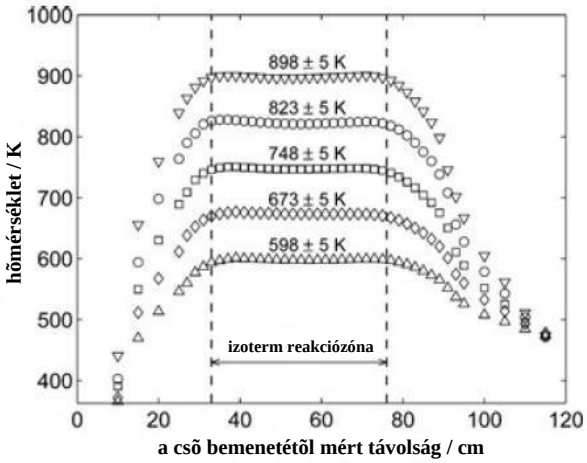
Az is előfordul, hogy lökéshullámcsővel végzett mérés esetén bizonyos anyagfajták koncentrációját mérik folyamatosan az idő függvényében valamilyen optikai spektroszkópiai módszerrel [13], [15].

3.1.2. Csőreaktor (flow reactor, FR)

A csőreaktor egy kvarc- vagy üvegcső, amelyet kívülről elektromos blokkokkal fűtenek. A cső egyik végén bevezetik a reaktáns gázok és a higítógáz elegyét, amely ezután adott áramlási sebességgel tovább áramlik. A csőben végbemegy a reakció, majd a cső másik végén a kiáramló gázelegyet gyorsan lehűtik, és a jelen lévő anyagok minőségétől függően megválasztott analitikai eszközökkel megmérik azok koncentrációját. Általában GC-t, HPLC-t, illetve Fourier-transzformációs IR-spektroszkópiát (FT-IR) alkalmaznak erre a célra.

A termosztálással azt ugyan nem tudják elérni, hogy az egész cső azonos hőmérsékletű legyen, mert a cső végei mindig hidegebbek a középső résznél, de azt általában megvalósítják, hogy a középső rész néhány K-en belül azonos hőmérsékletű legyen (reakciózóna). A hőmérsékletet a csőben hőelemekkel mérik nagy pontossággal (4. ábra).

Ezen mérések esetén fontos paraméter az ún. tartózkodási idő (residence time, jele általában τ), amely azt jellemzi, hogy a gázok mennyi ideig tartózkodnak a csőben. Mivel rendszerint állandó tömegáramot vezetnek be a csőbe, a hőmérséklet növekedésével a gázok térfogata nő, ezért a térfogati sebességük is nő, tehát a tartózkodási idő csökken.

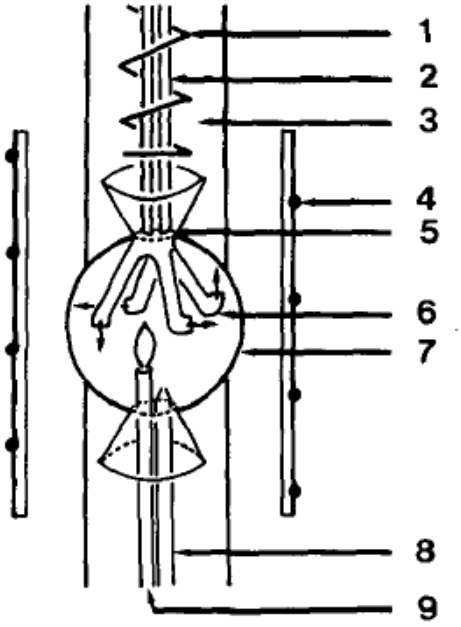


4. ábra. Rasmussen és munkatársai [32] által hőelemekkel mért hőmérsékletprofilok egy csőreaktorban különböző kísérletek során. Az izoterm zóna hossza 43 cm.

3.1.3. Jólkevert reaktor (jet stirred reactor, JSR)

A jólkevert reaktor fő része egy üvegből vagy kvarcból készült gömb, amelyet egy termosztátba helyeznek, és azzal tartják a reaktort állandó hőmérsékleten (5. ábra). A reagáló gázokat és az általában nagy koncentrációban alkalmazott higítógázt itt egy előfűtési szakasz után folyamatosan vezetik be különböző irányú fúvókákon a gömbbe adott áramlási sebességgel. A jól megtervezett módon történő befúvatás miatt feltételezhetjük, hogy a gömbben a gázok tökéletesen elkeverednek, azaz a gömbben lévő gázelegy homogénnek, a reakciótér pedig izotermnek tekinthető. A gömbben a hőmérsékletet hőelemmel mérik, és a nyomást is állandó értéken tartják. A bevezető szakasszal szemben egy adott nyomáson kinyíló szelep található. A szelep megfelelő nyomáson történő kinyitásával a gömbben stacionárius állapotot hoznak létre. Amikor a stacionárius állapot kialakult (minden tranziens jel megszűnt), mintát vesznek a kiáramló homogén reakcióelegyből, és általában tömegspektrométerrel, GC-vel, HPLC-vel, illetve FT-IR-rel megmérik a különböző anyagfajták koncentrációját. Jólkevert reaktoros méréseknél fontos paraméter a tartózkodási idő, illetve a reaktor térfogata.

A gázok előmelegítése és a nagymértékű higítás azért szükséges, hogy a reakcióval járó hőeffektusok által okozott hőmérsékletingadozást minimalizálják, mivel a gázfázisú reakciók sebessége általában nagyon érzékeny a hőmérsékletre [38]. Ezzel a megoldással a hőmérsékletet néhány K-en belül állandó értéken tudják tartani.



5. ábra. Dagaut és munkatársai [39] által használt jólkevert reaktor vázlata. 1: fűtőellenállások, 2: tüzelőanyag és higítógáz bevezetésére szolgáló kapilláris, 3: oxidálószer és higítógáz bevezetése, 4: fűtőellenállások, 5: a keveredés pontja, 6: a négy fúvóka (injektor), 7: a gömb reaktor, 8: termékelegy kiáramlása, 9: hőelem.

3.1.4. Lamináris lángsebesség mérése

A lángok egyik nagyon fontos jellemzője az ún. lamináris lángsebesség (jele általában S_L^0). A lamináris lángsebesség a lángfront terjedési sebessége, amennyiben a lángfront végtelenül nagy (nincs falhatás), adiabatikus (nincs hőveszteség), planáris (nincs görbülete) és nincsenek keresztirányú áramlások a lángfront haladási irányára merőlegesen. A lamináris lángsebesség egy fizikai állandó, ami adott hőmérsékleten, nyomáson jellemzi egy adott összetételű gázelegy lángját.

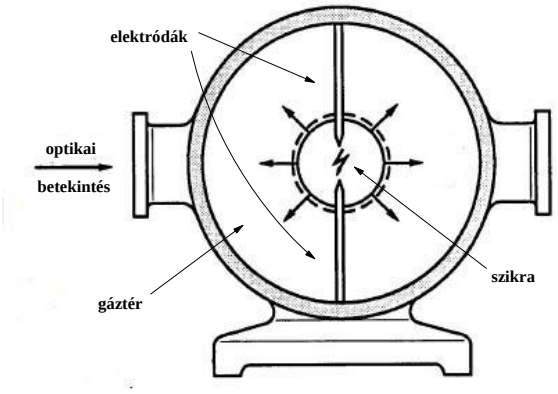
A felsorolt szigorú feltételek miatt a lamináris lángsebességet igen nehéz úgy mérni, hogy a mérési eredmény valóban a lamináris lángsebesség legyen. A lamináris lángsebesség mérésére többféle módszert is kidolgoztak (4. táblázat), ezek közül csak az ún. kifelé terjedő gömbláng módszert fogom részletesen ismertetni, mert ez a dolgozat csak ilyen méréseket dolgoz fel.

Mérési módszer	Referencia
kifelé terjedő gömbláng-módszer (outwardly propagating spherical flame method)	Mével és munkatársai [35] Bane és munkatársai [36]
ikerláng-módszer (counterflow twin-flame method)	Law és munkatársai [40] Lund Egyetem [41]
hőfluxus-módszer (heat flux burner method)	Bosschaart és munkatársai [42] Knorsch és munkatársai [43]
lángkúp-módszer (flame cone method, Bunsen cone method)	Hu és munkatársai [44] Mizobuchi és munkatársai [45]

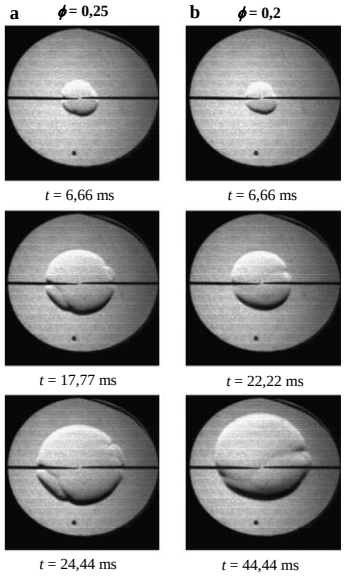
4. táblázat. Lamináris lángsebesség mérésére használt kísérleti módszerek.

A gázelegyet egy kb. 50-100 cm átmérőjű, gömb alakú égetőkamrába töltik. A reakciót úgy indítják be, hogy elektródok segítségével egy szikrát hoznak létre a gömb közepén. Ennek hatására a gázelegy meggyullad, és a láng elkezd kifelé terjedni (6. ábra). A láng terjedését egy optikai rendszerrel (kamerával) a gömb egyik oldaláról folyamatosan felveszik (7. ábra). A felvétel feldolgozásával különböző időpillanatokban meg tudják határozni a lángsebességet. A módszer előnye, hogy nincs falhatás, ennek következtében nincs gyökveszteség és hőveszteség sem, emellett nagy nyomásokon (kb. 50 atm-ig) is lehet ilyen módszerrel mérni. Hátrány viszont, hogy az így létrehozott láng messze van a planáristól, így a mért értékek egyike sem a lamináris lángsebesség. Ezt a problémát a következőképpen küszöbölik ki. A kísérlet előrehaladtával a lángfront görbülete folyamatosan változik, az egyre kisebb lesz. hogy a folyamatosan mért lángsebességekre valamilyen görbét illesztenek, és végtelen gömbsugárra extrapolálnak, ami elméletileg valóban a lamináris lángsebességet adja meg, hiszen a görbület ekkor nulla, a lángfront planáris.

A módszer pontatlansága abból adódik, hogy az extrapolációt sokféleképpen (többféle görbe illesztésével is) el lehet végezni, és egy kis változtatás az extrapoláció módjában jelentős változást okozhat a mért lamináris lángsebességben. Ezért ezt a módszert leginkább nagy nyomású lángok vizsgálatához használják.



6. ábra. A kifelé terjedő gömbláng megvalósításához szükséges eszköz vázlata. Az ábra forrása: Turányi [46].



7. ábra. A kamera által rögzített felvételek kifelé terjedő gömbláng módszerrel két, különböző ekvivalenciaarányú H_2, N_2O, 60% Ar gázelegy esetén. Az optikai ablak átmérője 70 mm, a kezeti nyomás 101 kPa, a kezdeti hőmérséklet T = 300 K. Forrás: Mével és munkatársai [35].

3.2. A ReSpecTh adatbázis és az XML formátum

A ReSpecTh [47] egy interneten elérhető adatbázis, amely az ELTE Reakciókinetikai Laboratórium, az MTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport, valamint az ELTE Molekulaszerkezet és Dinamika Laboratórium összefogásával jött létre. Az adatbázis célja a szakirodalomban megjelent reakciókinetikai (Re), spektroszkópiai (Spec) és termokémiai (Th) adatok összegyűjtése és tárolása áttekinthető, könnyen elérhető formában. A 2018. március 9-ei frissítés után összesen 1096 reakciókinetikai kísérlet, illetve elméleti számítás eredményét tartalmazza az adatbázis. Jelenleg az adatbázis csak hidrogén, szintézisgáz, metanol és etanol égésével kapcsolatos adatfájlokat tartalmaz, nitrogénkémiával kapcsolatosakat még nem.

A reakciókinetikai méréseket tartalmazó fájlok egységes, az ún. ReSpecTh Kinetics Data Format (RKDF) 2.0-s [48], illetve 2.1-es verziójának megfelelő formátumban találhatók meg a weboldalon. Ez azt jelenti, hogy minden egyes mérés külön fájlba kerül, és minden fájlnak egy egyedi, 9 jegyű kódja van, amelyet főként a kísérlet típusa és a vizsgált rendszerben jelen lévő anyagok minősége határoz meg. A fájlok XML (Extensible Markup Language) formátumúak, mert a szimulációkat végző programok az ilyen fájlokat képesek közvetlenül olvasni, így ezek a fájlok mindenféle átalakítás nélkül, azonnal használhatók különböző számításokra. A

reakciókinetikai adatok XML fájlokban való tárolásának ötlete Michael Frenklachtól származik, aki ezt először egy PrIMe nevű adatbázisban [49] használta.

Egy RKDF XML fájl minden információt tartalmaz az adott kísérletről (azaz a kísérlet paramétereit és a mért adatokat), ami ahhoz kell, hogy szimulációkkal reprodukálhassuk azt, majd a szimulációs eredményeket össze tudjuk hasonlítani a mérési eredményekkel. Ezeken kívül az XML fájl tartalmazza a fájl készítőjét, illetve a feldolgozott cikk adatait is, hogy az egyszerűen visszakereshető legyen a szakirodalomban. Erre a formátumra jellemző, hogy a fájlok jól strukturáltan tartalmazzák az adatokat. Minden egyes tartalmi egységet (XML elemek) egy nyitó (<…>) és egy záró (</…>) címke fog közre, és az egyes tartalmi egységek egymásba ágyazhatók. Így a fájl tartalma nagyon könnyen átlátható a felhasználó számára.

Az általam készített, és a dolgozat elkészítéséhez használt XML fájlok formátuma megfelel az RKDF 2.0-s verziójának [48]. Az internetes adatbázisban [47] technikai okok miatt jelenleg még nem minden fájl 2.0-s verziójú, de a közeljövőben a régebbi verziójú fájlok frissítésre kerülnek.

3.3. A CHEMKIN mechanizmusleíró formátum

Szimulációk végzéséhez a kísérletek adatain kívül a szimulációs programnak egy részletes rekaciómechanizmusra is szüksége van. Mintegy 30 évvel ezelőtt hozták létre az ún. CHEMKIN formátumot, amely hamar általánosan használttá vált, és napjainkban saját formátuma mellett minden égéskémiai szimulációs szoftver képes ilyen mechanizmusformátum olvasására is. A következőkben a CHEMKIN szimulációs kód gázfázisú reakciókra (GAS-PHASE KINETICS) vonatkozó részét fogom ismertetni az ANSYS szoftverfejlesztő cég Chemkin Theory Manual 17.0 verziója [50] és a Chemkin Input Manual 4.0.2. verziója [51] alapján.

A CHEMKIN formátumú mechanizmusfájlok blokkokra oszthatók.

ELEMENTS blokk: az adott rendszerben előforduló kémiai elemek vegyjelének felsorolása.

SPECIES blokk: a reakciókban részt vevő anyagfajták képletének felsorolása.

THERMO blokk: a SPECIES blokkban megadott anyagfajták termodinamikai állapotfüggvényeinek megadása az ún. NASA-polinomokkal, amelyek megfelelően leírják a termodinamikai paraméterek hőmérsékletfüggését a szükséges hőmérséklet-intervallumokban.

REACTIONS blokk: a reakciólépések egyenletét, illetve a reakciólépések sebességi együtthatóját meghatározó adatokat tartalmazza. A reakciók sebességi együtthatója (k) általában hőmérsékletfüggő. Amennyiben a sebességi együttható mutat nyomásfüggést is, úgy

az ezt leíró paramétereket is tartalmaznia kell a fájlnak. A legtöbb reakció oda-vissza is lejátszódhat, de a mechanizmusban gyakran csak az egyik irány sebességi együtthatóját adják meg, mert az ellenkező irányú reakció sebességi együtthatója (k_{-1}) az egyensúlyi állandóból (K) kiszámítható:

$$k_{-1} = \frac{k}{K} \,. \tag{2}$$

Az egyensúlyi állandót pedig a programok termodinamikai adatokból számítják (erről dolgozatom következő fejezetében írok).

TRANS blokk: a SPECIES blokkban megadott anyagfajták viszkozitási, hővezetési és diffúziós együtthatóinak megadása egy külön szövegfájlban történik. Ezek az egy- és többdimenziós szimulációk (pl. lamináris lángsebesség számítása) elvégzéséhez szükségesek, a nulladimenziós számításokhoz (pl. gyulladási idő számítása) nem kellenek.

3.3.1. Termodinamikai paraméterek megadása gázfázisú reakciókra

A legtöbb gázkinetikai program, így a CHEMKIN programcsomag is feltételezi szokásos égési szimulációknál, hogy a gázelegy ideális, és termikus egyensúlyban van. Ennek két következménye van. Egyrészt, a gázelegy hőmérséklete és minden anyagfajta hőmérséklete adott időpillanatban megegyezik. Ezt a hőmérsékletet fogom a továbbiakban T_k-val jelölni. Másrészt, a komponensekre vonatkozó standard termodinamikai mennyiségek kizárólag a hőmérséklettől függnek, a nyomástól nem, hiszen gázelegyek esetén a standard állapot standard nyomású (10^5 Pa = 1 bar) tiszta gázt jelent. A következőkben ismertetem, hogy hogyan lehet megadni az egyes anyagfajták legfontosabb standard termodinamikai mennyiségeinek hőmérsékletfüggését. Ezekből a standard mnnyiségekből különböző termodinamikai összefüggések alkalmazásával aztán minden, a számításokhoz szükséges további termodinamikai paraméter számítható.

A standard termodinamikai mennyiségek megadásakor a **standard izobár moláris hőkapacitás**ból ($c^{\circ}_{p,i}$ az i-edik anyagfajtára) indulunk ki, mert a többi standard mennyiség abból integrálással számítható. $c^{\circ}_{p,i}$ hőmérsékletfüggésének megadása elvileg tetszőleges fokú polinommal történhet:

$$\frac{c^{\circ}_{p,i}}{R}(T) = \sum_{m=1}^{M} a_{m,i} \cdot T^{m-1} \,, \tag{3}$$

ahol R a gázállandó, T a termodinamikai hőmérséklet, $a_{m,i}$ a polinom együtthatói, M pedig az összeg tagjainak a száma.

A **standard moláris entalpia** (H_i°) a következő integrálással számítható a standard izobár moláris hőkapacitásból:

$$H_i^\circ(T) = \int c_{p,i}^\circ(T)\,\mathrm{d}T\,. \tag{4}$$

Ha a standard moláris entalpiát a T_k hőmérsékleten szeretnénk kiszámítani, akkor egy olyan hőmérsékletből kell kiindulnunk, amely T_0 hőmérsékleten ismerjük az anyag standard moláris entalpiáját, ugyanis a (4) összefüggés határozott integrálás esetén a következőképpen alakul:

$$H_i^\circ(T_\mathrm{k}) = \int_{T_0}^{T_\mathrm{k}} c_{p,i}^\circ(T)\,\mathrm{d}T + H_i^\circ(T_0)\,. \tag{5}$$

Termodinamikai táblázatokban általában $T_0 = 298{,}15$ K-re adják meg a standard moláris entalpiát. A (4) összefüggés szerint H_i° hőmérsékletfüggése a következő alakban adható meg a (3) összefüggés analógiájára:

$$\frac{H_i^\circ}{RT}(T) = \sum_{m=1}^{M} \frac{a_{m,i}\cdot T^{m-1}}{m} + \frac{a_{M+1,i}}{T}\,, \tag{6}$$

ahol az $a_{M+1,i}$ integrációs állandó kiszámítható $H_i^\circ(T_0)$-ból, ha az (5) egyenletben bevezetett peremfeltételeket tekintjük.

A **standard moláris entrópia** (S_i°) a következő integrálással számítható a standard izobár moláris hőkapacitásból:

$$S_i^\circ(T) = \int \frac{c_{p,i}^\circ(T)}{T}\,\mathrm{d}T\,. \tag{7}$$

Így T_k hőmérsékleten a standard moláris entrópia:

$$S_i^\circ(T_\mathrm{k}) = \int_{T_0}^{T_\mathrm{k}} \frac{c_{p,i}^\circ(T)}{T}\,\mathrm{d}T + S_i^\circ(T_0)\,. \tag{8}$$

Megjegyzendő, hogy ha T_0-nak a 0 K hőmérsékletet választjuk, akkor a termodinamika negyedik axiómája [52], illetve a termodinamika 3. főtétele [53] szerint az integrációs állandó zérus, hiszen $S_i^\circ(0\,\mathrm{K}) = 0$. Ezért, amennyiben ismerjük az izobár hőkapacitás hőmérsékletfüggését, S_i° tetszőleges hőmérsékleten mindig kiszámítható. Termodinamikai táblázatokban itt is a $T_0 = 298{,}15$ K-re vonatkozó standard moláris entrópiát szokták megadni,

hogy ne legyen eltérés az entalpiához képest. A (3) és (6) összefüggések analógiájára S_i° hőmérsékletfüggése a következőképpen adható meg polinommal:

$$\frac{S_i^\circ}{R}(T) = a_1 \cdot \ln T + \sum_{m=2}^{M} \frac{a_{m,i} \cdot T^{m-1}}{m-1} + a_{M+2,i}\,, \tag{9}$$

ahol az $a_{M+2,i}$ integrációs állandó kiszámítható $S_i^\circ(T_0)$ -ból, ha a (8) egyenletben bevezetett peremfeltételeket tekintjük.

Amennyiben a fent említett három termodinamikai mennyiség hőmérsékletfüggését ismerjük, akkor az ismert termodinamikai összefüggésekkel [50], [52] minden további, a számításokhoz szükséges termodinamikai mennyiség is számítható tetszőleges hőmérsékleten, többek között a reakciók standard szabadentapiaváltozása ($\Delta_r G^\circ$), illetve az egyensúlyi állandó (K) is:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}\right). \tag{10}$$

Az eddigi képletekben tetszőleges fokú polinomot alkalmazhatunk a standard termodinamikai mennyiségek megadására. A CHEMKIN programban használt adatformátum összhangban van a NASA által javasolt ún. NASA-polinomokkal [54]. Eszerint M értékét ötnek választva megfelelő pontossággal le tudjuk írni a termodinamikai paraméterek hőmérsékletfüggését viszonylag széles hőmérséklet-tartományban. A CHEMKIN formátumú fájlokban tehát ezt a hét paramétert kell megadni minden egyes anyagfajtára.

$$\frac{c_p^\circ}{R}(T) = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4\,, \tag{11}$$

$$\frac{H_m^\circ}{RT}(T) = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T}\,, \tag{12}$$

$$\frac{S_m^\circ}{R}(T) = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7\,. \tag{13}$$

Fontos megjegyezni, hogy általában a teljes hőmérséklet-tartományban nem tudjuk kellő pontossággal ilyen polinomokkal leírni ezeket a függvényeket, így az egyes hőmérséklet-tartományokra, ahol a $c_{p,i}^\circ(T)$ függvény különbözik, külön meg kell adni a polinomok együtthatóit.

A CHEMKIN-formátum két hőmérséklettartományt enged megadni, így 14 NASA-együttható megadása szükséges [50], [51]. A termodinaikai adatok megadásakor az első sort az anyagfajta képletével, elemi összetételének, majd fázisának megadásával kell kezdeni. Ezzel egy sorban szerepelnie kell a két hőmérséklettartomány határainak, ahol a megadott NASA-együtthatók érvényesek. A következő sorokban kell megadni a kétszer hét NASA-együtthatót. Zhang és munkatársai munkájából [14] az OH-gyök termodinamikai adatainak megadására láthatunk példát.

```
OH                IU3/03O   1 H  1    0    0G   200.000  6000.00  1000.00
 2.83853033E+00 1.10741289E-03-2.94000209E-07 4.20698729E-11-2.42289890E-15
 3.69780808E+03 5.84494652E+00 3.99198424E+00-2.40106655E-03 4.61664033E-06
-3.87916306E-09 1.36319502E-12 3.36889836E+03-1.03998477E-01 4.48613328E+03
```

3.3.2. A sebességi együttható hőmérsékletfüggésének leírása

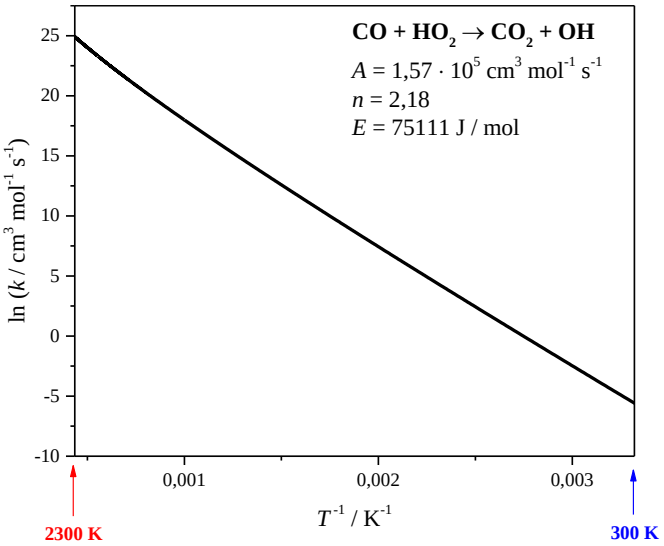
Magas hőmérsékletű, gázfázisú kinetikai rendszerek esetén (ilyenek az ebben a dolgozatban vizsgált égési rendszerek) a sebességi együttható hőmérsékletfüggését általában a kiterjesztett Arrhenius-egyenlettel írjuk le:

$$k = A \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \tag{14}$$

A reakciók sebességi együtthatójának Arrhenius-paramétereit mindig tartalmaznia kell a fájlnak. Ez három paramétert jelent (A, n, E) a (14) kiterjesztett Arrhenius-összefüggés szerint, amely a sebességi együttható hőmérsékletfüggését írja le (ld. 8. ábra). A CHEMKIN formátumú fájlokban szinte mindig a kiterjesztett Arrhenius-összefüggést használjuk a hőmérsékletfüggés leírására.

Ha a reakciónak nincsen nyomásfüggése, akkor csak a reakcióegyenletet és azzal egy sorban az Arrhenius-paramétereket kell megadni A, n, E sorrendben. Zhang és munkatársai munkájából [14] láthatunk erre példákat:

```
OH*+H2O<=>OH+H2O        +5.9300000E+012 +5.0000000E-001 -8.6000000E+002
OH*+H2<=>OH+H2          +2.9500000E+012 +5.0000000E-001 -4.4400000E+002
OH*+N2<=>OH+N2          +1.0800000E+011 +5.0000000E-001 -1.2420000E+003
OH*+OH<=>OH+OH          +6.0100000E+012 +5.0000000E-001 -7.6400000E+002
OH*+H<=>OH+H            +1.3100000E+012 +5.0000000E-001 -1.6700000E+002
OH*+AR<=>OH+AR          +1.6900000E+012 +0.0000000E+000 +4.1350000E+003
OH*<=>OH                +1.4500000E+006 +0.0000000E+000 +0.0000000E+000
OH*+O2<=>OH+O2          +2.1000000E+012 +5.0000000E-001 -4.7800000E+002
OH*+CO2<=>OH+CO2        +2.7500000E+012 +5.0000000E-001 -9.6800000E+002
```



8. ábra. A CO + HO_2 → CO_2 + OH reakció Arrhenius-diagramja. Az adatok forrása: Zhang és munkatársai [14].

3.3.3. A sebességi együttható nyomásfüggésének leírása

A reakciómechanizmusokban többféle nyomásfüggést leíró formulát is használnak, ezeket fogom ismertetni a továbbiakban főként Turányi és Tomlin [55] munkája alapján.

3.3.3.1. Egyszerű unimolekulás reakciók

Unimolekulás gázreakciók esetén a reakció kis nyomáson ($p \to 0$) másodrendű, a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható egyenesen arányosan nő a nyomással, míg igen nagy nyomáson ($p \to \infty$) a reakció elsőrendű kinetikát követ, a pszeudo-elsőrendű sebességi együttható pedig telítési értékbe megy át. A kettő között a sebességi együttható az ún. letörési görbe (fall off curve) szerint változik (10. ábra).

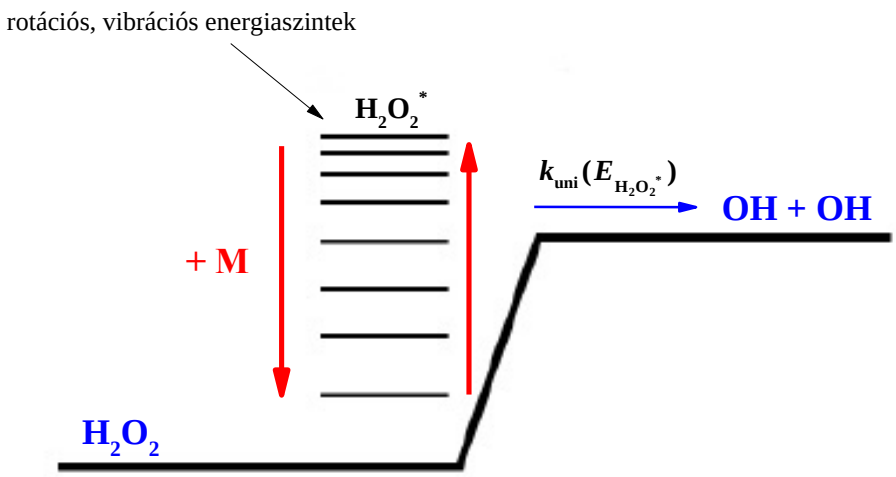
A **Lindemann-modell** [56] a legegyszerűbb modell, amivel az ilyen reakciók sebességét (r_{uni}) le lehet írni. A modell működését a hidrogén égésekor kiemelkedő fontosságú H_2O_2 (+ M) → 2 OH (+ M) reakción fogom bemutatni (R17):

$$H_2O_2 + M \to H_2O_2^* + M \to OH + OH + M. \qquad \text{(R17)}$$

A reakcióegyenletben M ún. harmadiktest ütközőpartner, amely bármilyen, a rendszerben jelen lévő részecske lehet, amivel a H_2O_2 ütközni képes. A reakciót a következő részfolyamatokra lehet bontani a modell szerint. Az első lépés a H_2O_2-molekula ütközése tetszőleges részecskével (M-mel), aminek következtében a H_2O_2 energiát nyer, ami a rotációs és vibrációs módusaiban tárolódik el, így az rezgésileg-forgásilag gerjesztett állapotba kerül ($H_2O_2^*$). Ezután, a gerjesztett állapotú H_2O_2 elbomolhat két OH-gyökre, ha a bomláshoz elegendő rotáviós-vibrációs energiával rendelkezik, azaz energiája meghalad egy küszöbértéket. A gerjesztett H_2O_2-molekulának természetesen sok rezgési-forgási

energiaszintje van, és a molekula ezen az energialétrán fel-le mozoghat. Ez azt jelenti, hogy a reakció k_{uni} pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatója függ a gerjesztett H_2O_2-molekula energiájától. A reakció energiaviszonyai a 9. ábrán láthatók. A reakció sebessége a szokásos módon a (15) egyenlettel írható le.

$$r_{uni} = k_{uni} \cdot [H_2O_2] \tag{15}$$



9. ábra. Unimolekulás reakció sematikus energiadiagramja ütközéses aktiváció esetén. Az ábra saját készítésű.

Kis nyomáson kevés molekula van a reakcióelegyben, az ütközések ritkák, így a sebességmeghatározó lépés az M-mel való ütközés, a reakciósebesség egyenesen arányosan nő a nyomással. A kinetika ekkor másodrendű, a reakció a következő reakcióegyenlettel írható fel: $H_2O_2 + M \rightarrow 2\ OH + M$. A k_{uni} tehát nyomásfüggő, egyenesen arányos a nyomással, azaz a reakciótérben jelen lévő összes részecske effektív koncentrációjával[1] ([M]), az arányossági tényező pedig a $p = 0$ nyomásra extrapolált, másodrendű sebességi együttható (k_0):

$$k_{uni}(p \rightarrow 0) = k_0 \cdot [M]. \tag{16}$$

Nagy nyomáson viszont rengeteg ütközés történik, így a sebességmeghatározó lépés a $H_2O_2^*$ bomlása, a reakciósebesség ezért független a nyomástól, a kinetika elsőrendű. A reakció ilyenkor a következő sztöchiometrikus reakcióegyenlettel írható fel: $H_2O_2 \rightarrow 2\ OH$. Nagy nyomáson tehát a sebességi együttható nyomásfüggetlen, megegyezik a végtelen nyomásra extrapolált, elsőrendű sebességi együtthatóval (k_∞):

$$k_{uni}(p \rightarrow \infty) = k_\infty. \tag{17}$$

[1] Az effektív koncentráció jelentését ld. később, a 3.3.5. részben.

A k_0 és a k_∞ sebességi együtthatók természetesen külön-külön, egymástól függetlenül mutatnak hőmérsékletfüggést, amit szintén a (14) összefüggéssel írhatunk le:

$$k_0 = A_0 \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \qquad \text{és} \qquad k_\infty = A_\infty \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_\infty}{RT}\right). \tag{18}$$

Köztes nyomáson (fall off region) a reakció nem elsőrendű és nem is másodrendű kinetikát követ. A pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót az ún. redukált nyomás (P_r) bevezetésével a következőképpen lehet kiszámítani a köztes nyomástartományban a modell szerint:

$$k_{\text{uni}} = k_\infty \cdot \left(\frac{P_r}{P_r + 1}\right), \tag{19}$$

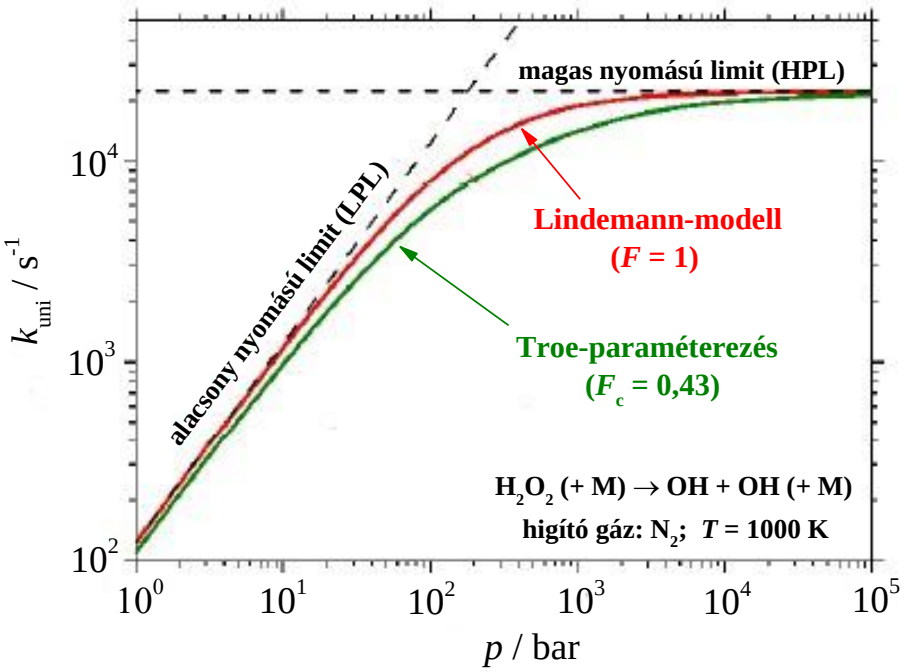
ahol P_r a következőképpen számítható:

$$P_r = \frac{k_0 \cdot [\text{M}]}{k_\infty}. \tag{20}$$

A Lindemann-modell köztes nyomásokon átalában nem reprodukálja megfelelően a mérési adatokat, ezért vezették be az ún. **Troe-** [57], [58] és az **SRI-paraméterezés**t [59]. Ezek értelmében a (19) képlet a következőképpen módosul:

$$k_{\text{uni}} = k_\infty \cdot \left(\frac{P_r}{P_r + 1}\right) \cdot F, \tag{21}$$

ahol az $F = F(p,T)$ paraméter egy függvény, ami meghatározza a $k(p)$ görbe alakját. Az F függvényt Troe-paraméterezés esetén négy (esetleg három) paraméterrel [50], [57], SRI-paraméterezés esetén három (esetleg 5) paraméterrel kell megadni [50], [59]. Megjegyzendő, hogy a Lindemann-modell ilyen formalizmusban az $F = 1$ esetet jelenti (10. ábra).



10. ábra. Unimolekulás gázreakció pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatójának letörési görbéje. Az adatok forrása: Troe [60], az ábra forrása: Turányi [46].

3.3.3.2. Komplexképződéssel járó bimolekulás reakciók

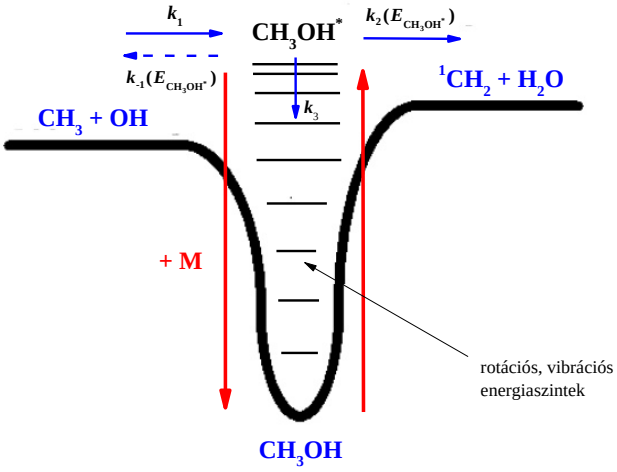
A **Lindemann-modell** komplexképződéssel járó bimolekulás reakciókra hasonló, mint unimolekulásokra. A modell szerint az ilyen bimolekulás reakciók első lépése a két ütközőpartner molekulából ütközés következtében létrejövő rezgésileg, forgásilag gerjesztett komplex keletkezése (k_1). A gerjesztett komplexnek két lehetősége van. Az egyik lehetőség, hogy találkozik egy M molekulával, amely elvezeti a komplex rezgési-forgási módusaiban tárolt többletenergiát, és így az stabilizálódik (k_3). A másik lehetőség, hogy a gerjesztett komplex bomlik, és a megfelelő reakciótermékek keletkeznek (k_2). Természetesen az is lehetséges, hogy a komplex bomlással a kiindulási anyagokká alakul vissza (k_{-1}). Tehát a gerjesztett komplex úgy viselkedik, mintha unimolekulás reakció kiindulási anyaga lenne. A kétféle bomlási csatorna sebességi együtthatójának (k_2, k_{-1}) aránya a gerjesztett komplex energiájától függ, azaz attól, hogy a rotációs-vibrációs energialétrán éppen hol helyezkedik el (11. ábra).

A folyamatot az égés- és légkörkémiában is fontos CH_3 + OH reakció példáján szemléltetem.

$$CH_3 + OH\ (+\ M) \rightarrow CH_3OH^*\ (+\ M) \rightarrow CH_3OH\ (+\ M) \qquad \text{(stabilizáció)} \qquad \text{(R18)}$$

$$\rightarrow {}^1CH_2 + H_2O\ (+\ M) \qquad \text{(bomlás)} \qquad \text{(R19)}$$

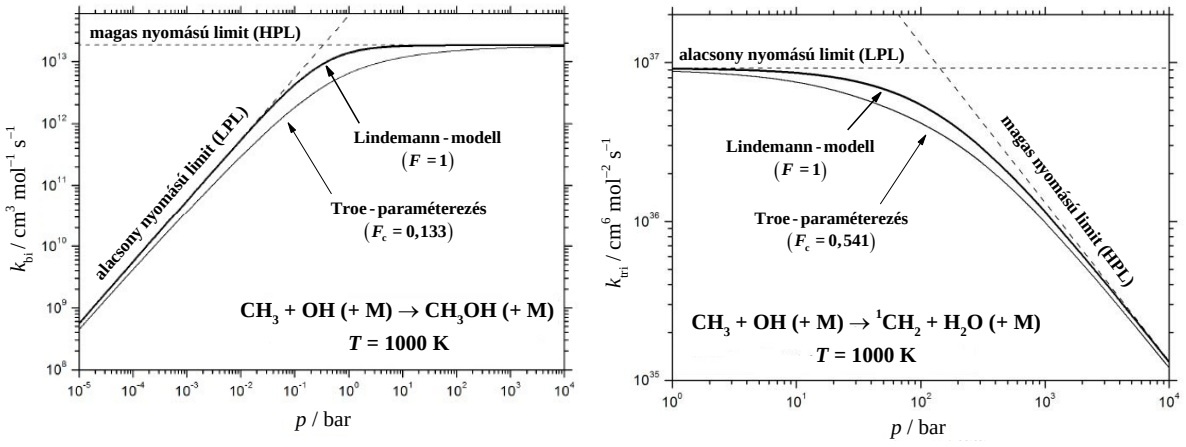
Megjegyzendő, hogy a keletkező, gerjesztett CH_3OH az (R18) és (R19) csatornákon kívül több más módon is továbbreagálhat, de a leggyakoribb körülmények között a fent említett két reakció a két fő átalakulási csatorna [61], [62].



11. ábra. Komplexképződéssel járó bimolekulás reakció sematikus energiadiagramja. Az ábra saját készítésű.

Nagyon nagy nyomáson rengeteg ütközés történik a gázelegyben, így szinte az összes gerjesztett CH_3OH stabilizálódik, tehát az (R18) reakció gyors, az válik dominánssá. Ezért a reakció a következő sztöchiometrikus reakcióegyenlettel írható le: $CH_3 + OH \rightarrow CH_3OH$. Ebből következik, hogy az (R18) reakció egy pszeudo-másodrendű sebességi együtthatóval jellemezhető (k_{bi}), ami nagy nyomáson vesz fel telítési értéket, ez a végtelen nyomásra extrapolált sebességi együttható (k_∞). Kis nyomáson pedig k_{bi} egyenesen arányosan nő a nyomással, azaz M koncentrációjával, így a reakció ekkor harmadrendű kinetikát követ. Az arányossági tényező pedig a nulla nyomásra extrapolált sebességi együttható (k_0). A letörési görbe tehát hasonlóan néz ki az (R18) reakció esetén, mint az (R17) unimolekulás esetben (12.a ábra).

Kis nyomáson viszont az (R19) reakció gyors, ez a reakcióút dominál. Ekkor az M-mel való ütközés a sebességmeghatározó lépés, ezért az (R19) reakció a következő egyenlettel írható le: $CH_3 + OH + M \rightarrow {}^1CH_2 + H_2O + M$. Így az (R19) reakció egy pszeudo-harmadrendű sebességi együtthatóval jellemezhető (k_{tri}), ami kis nyomáson vesz fel telítési értéket, a nulla nyomásra extrapolált sebsségi együtthatót (k_0). Nagy nyomáson pedig k_{tri} egyenesen arányosan csökken a nyomással, az arányossági tényező a k_∞ végtelen nyomásra extrapolált sebességi együttható. Az (R19) reakció tehát ugyanúgy harmadrendű kis nyomáson és másodrendű nagy nyomáson, mint az (R18) reakció, csak a letörési görbe alakja lesz pont fordított (12.b ábra).



a) b)

12. ábra. Komplexképződéssel járó bimolekulás reakció sebességi együtthatójának nyomásfüggése a komplex stabilizálódása (a) és a komplex bomlása (b) esetén. Az adatok forrása: Pilling és munkatársai [62], az ábra forrása: Turányi és Tomlin [55].

A 12. ábrán látható, hogy itt is használhatók a Lindemann-modellhez képesti módosítások, a **Troe-** és az **SRI-paraméterezés.** Mivel a stabilizációs folyamat letörési görbéjének alakja megegyezik az unimolekulás reakció letörési görbéjével, ezért a (16)-(21) összefüggések itt is ugyanúgy érvényesek, csak k_{uni} helyett k_{bi}-t kell írni a képletekbe. A bomlásnál viszont pont fordított a letörési görbe, a sebességi együttható kis nyomáson vesz fel telítési értéket (k_0), ezért itt a következő képleteket kell használni számításokhoz:

$$k_{\mathrm{tri}}(p \to \infty) = \frac{k_\infty}{[\mathrm{M}]}, \tag{22}$$

$$k_{\mathrm{tri}}(p \to 0) = k_0, \tag{23}$$

$$k_{\mathrm{tri}} = k_0 \cdot \left(\frac{1}{P_{\mathrm{r}} + 1} \right), \tag{24}$$

$$P_{\mathrm{r}} = \frac{k_0 \cdot [\mathrm{M}]}{k_\infty}. \tag{25}$$

3.3.3.3. A harmadiktest ütközőpartnerek jellemzése

Az (R17)-(R19) reakcióknál láttuk, hogy számos reakcióban vesz részt ún. harmadiktest ütközőpartner. Ezek szerepe az energiaátadás, például ütközés révén aktivált állapotba hozhatnak molekulákat, vagy a gerjesztett állapotú molekulák energiáját vezethetik el. Mivel nem minden anyagfajta egyformán jó harmadiktest ütközőpartner (értsd: hatékony energiaátadó), ezért a szóba jöhető ütközőpartnerek ütközési hatékonyságát is meg kell adni a

mechanizmusfájlban. Alapértelmezés szerint minden anyagfajtához egyforma hatékonyság tartozik, amihez képest ki lehet emelni hatékonyabb, illetve kevésbé hatékony anyagfajtákat. Ezt egy dimenzió nélküli (relatív) számmal tudjuk megtenni, amit ütközési hatékonysági együtthatónak (enhanced third body efficiency) nevezünk (m_i, az i-edik anyagfajtára). A korábban többször említett [M] effektív koncentrációt tehát úgy kell kiszámítani, hogy az egyes anyagfajták [Y_i] tényleges koncentrációját súlyozzuk ezekkel az ütközési hatékonysági együtthatókkal, azaz lineárkombinációt képzünk:

$$[\mathrm{M}] = \sum_i m_i \cdot [\mathrm{Y}_i]. \tag{32}$$

Tehát minél jobb ütközőpartner egy anyagfajta (minél nagyobb az ütközési hatékonysági együtthatója), annál nagyobb súlyt kap [M] kiszámításakor.

3.3.3.4. A PLOG-formalizmus

Az eredeti vagy a módosított (Troe- vagy SRI-paraméterezést alkalmazó) Lindemann-formalizmus akkor tudja jól leírni a sebességi együttható nyomásfüggését, ha a reakció egyetlen potenciálisenergia-minimummal rendelkezik (single-well) [63]. Más esetekben az elméleti úton kiszámított $k(p)$ görbe és a legjobb Troe- vagy SRI-paraméterezésű $k(p)$ görbe között nagy eltérés jelentkezhet. Ekkor a sebességi együttható nyomásfüggésének leírására más módot kell találni, ilyen lehetőség az ún. PLOG-formalizmus.

Ennek lényege, hogy az elméleti úton kiszámított letörési görbe néhány diszkrét pontját kiválasztják, és azok hőmérsékletfüggését nyomáspontonként megadják a CHEMKIN fájlban. A szimulációs program az éppen aktuális nyomáson a sebességi együttható értékét logaritmikus interpolációval számítja ki a két szomszédos adatpontból. Tehát ha az aktuális nyomás p_0, akkor a p_0-hoz legközelebb eső p_i és p_{i+1} nyomásokon ismert sebességi együtthatókból (k_i és k_{i+1}) számítva a sebességi együttható p_0 nyomáson (k_0) a következő:

$$\ln k_0 = \ln k_i + (\ln k_{i+1} - \ln k_i) \cdot \frac{\ln p - \ln p_i}{\ln p_{i+1} - \ln p_i}. \tag{26}$$

A mechanizmusfájlokban az egyes reakciókra vonatkozó PLOG-táblázatokban a megadott nyomásértékek mellett az azon a nyomáson érvényes A, n, E Arrhenius-paraméterek vannak felsorolva (ld. 3.3.4. rész). Így a (26) képlet segítségével a táblázatból ki lehet számítani a sebességi együtthatót az éppen aktuális (T, p) párhoz.

Ezen számítási módszer előnye, hogy bármilyen típusú reakcióra alkalmazható, még többcsatornás, illetve több potenciálisenergia-minimummal rendelkező reakciókra is

(ld. 3.3.4. rész: Csebisev-polinomok), nem csak a 3.3.3.1. és 3.3.3.2. részben említett típusokra. Hátránya viszont, hogy pontossága nagymértékben függ a megadott fix pontok számától. Emellett, ha az éppen aktuális nyomás kívül esik a legkisebb és legnagyobb megadott nyomás által meghatározott intervallumon, akkor a sebességi együttható elvileg nem számítható. A gyakorlatban az egyes programcsomagok eltérő módon viselkednek, a CHEMKIN program pélául az intervallum szélső pontjaiban felvett értékkel számol. Ezért csak akkor ajánlatos ezt a formalizmust használni, ha a többi módszer alkalmazása valamilyen okból (pl. adatok hiányában) nem lehetséges. Manapság számos mechanizmusban találhatók PLOG-formalizmus szerint megadott sebességi együtthatók [5], [7], [14].

3.3.3.5. Csebisev-polinomok

Ha a reakció mechanizmusa jóval bonyolultabb, mint a 3.3.3.1. és 3.3.3.2. részben ismertetett modellek, akkor az Arrhenius-, Lindemann-, Troe-, illetve az SRI-paraméterezés nem használható. Ilyen reakciók a többcsatornás (multiple-channel), több potenciálisenergia-minimummal (multiple-well) rendelkező reakciók. Ilyenkor a molekulák ütközésekor keletkező gerjesztett komplex a stabilizáción kívül nem csak egyféle módon tud tovább alakulni (bomlani). Ilyen reakció valójában a CH_3 + OH reakció is [61], [62], ahol az (R18) és (R19) reakcióutakon kívül továbbiak is lehetségesek:

$$CH_3 + OH\ (+\ M) \rightarrow CH_3O + H\ (+\ M) \qquad \text{(R20)}$$

$$\rightarrow {}^1CH_2OH + H\ (+\ M) \qquad \text{(R21)}$$

$$\rightarrow CH_2O + H_2\ (+\ M) \qquad \text{(R22)}$$

$$\rightarrow HCOH + H_2\ (+\ M) \qquad \text{(R23)}$$

Ezen reakciók sebességi együtthatójának hőmérséklet- és nyomásfüggését speciális módon kell megadnunk. Például a sebességi együttható elméleti úton kiszámított hőmérséklet- és nyomásfüggését a vizsgált hőmérséklet- és nyomástartományokban kétváltozós Csebisev-polinomokkal közelíthetjük numerikus módon [63].

A Csebisev-polinomokkal a [−1,1] intervallumon lehet sorba fejteni függvényeket, ezért a vizsgált hőmérséklet- és nyomástartományok határait ($p_{\min}$, $p_{\max}$, $T_{\min}$, $T_{\max}$) erre az intervallumra kell transzformálni úgy, hogy a $k(T, p)$ függvény ne változzon. Ez a következőképpen tehető meg (T és p az aktuális hőmérsékletet és nyomást jelölik):

$$T_{\min} \le T \le T_{\max}: \qquad \tilde{T} = \frac{2T^{-1} - T_{\min}^{-1} - T_{\max}^{-1}}{T_{\max}^{-1} - T_{\min}^{-1}}, \qquad (27)$$

$$p_{\min} \le p \le p_{\max}: \qquad \tilde{p} = \frac{2\log p - \log p_{\min} - \log p_{\max}}{\log p_{\max} - \log p_{\min}}, \tag{28}$$

ahol $\tilde{T}$, illetve $\tilde{p}$ az $\frac{1}{T}$ és a $\lg p$ transzformáltjai a $[-1,1]$ intervallumban. Így a sebességi együttható logaritmusa a következőképpen közelíthető $\tilde{T}$ hőmérsékleten és $\tilde{p}$ nyomáson:

$$\log k(\tilde{T}, \tilde{p}) \approx \sum_{n=1}^{N} \sum_{m=1}^{M} a_{nm} \cdot \varphi_n(\tilde{T}) \cdot \varphi_m(\tilde{p}), \tag{29}$$

ahol az l-edik (l – 1)-edrendű Csebisev-polinom a következőképpen adható meg:

$$\varphi_l(x) = \cos\left((l-1)\cdot\cos^{-1}(x)\right) \qquad l = 1, 2, \ldots; \ \mathrm{x} \in [-1,1]. \tag{30}$$

Az N és M egész számok adják meg a két változó szerinti bázisfüggvények számát, az a_{nm} számok pedig a sorfejtés együtthatói, amelyeket a számított k értékekből illesztéssel lehet meghatározni. Minél nagyobb N és M értéke, annál pontosabb a sorfejtés közelítése. Ezután a kapott $k(\tilde{T}, \tilde{p})$ értéket vissza kell transzformálni, hogy a megfelelő $k(T, p)$ értéket kapjuk. Megjegyzendő, hogy a (29) képlet a következő skalárszorzattal ekvivalens:

$$\log k(\tilde{T}, \tilde{p}) \approx \left\langle \hat{\mathrm{A}}\, \varphi(\tilde{p}) \middle| \varphi(\tilde{T}) \right\rangle, \tag{31}$$

ahol $\hat{\mathrm{A}} \in \mathbb{R}^{n \times m}$, az a_{nm} együtthatókból képzett mátrix, $\varphi(\tilde{p}) \in \mathbb{R}^{1 \times m}$ és $\varphi(\tilde{T}) \in \mathbb{R}^{1 \times n}$ az m, illetve n db Csebisev-polinomból képzett oszlopvektorok.

A PLOG-formalizmusban és a Csebisev-polinomok alkalmazásában közös, hogy először egy adott reakciólépés esetén elméleti kémiai módszerekkel kiszámítják a sebességi együtthatót számos hőmérséklet és nyomás értéknél, majd ezeknek a k értékeknek a numerikus közelítésével számítják ki az adott formalizmusban szükséges paramétereket. A két közelítés közös problémája, hogy a nyomásnak (PLOG esetén), illetve a nyomásnak és a hőmérsékletnek (Csebisev-polinomok esetén) a megadott határokon belül kell maradni a szimulációk minden pontjában. Ugyancsak mindkét közelítés hátránya, hogy nem vagy nehezen lehet velük kezelni azt, ha a gázelegy összetétele jelentősen megváltozik a reakció során. Ugyanez nem okoz problémát az eredeti vagy a módosított Lindemann-közelítésen alapuló nyomásfüggés-leírásoknál, az effektív [M] számításának alkalmazása útján.

3.3.4. Sebességi együtthatók megadása CHEMKIN kódolással

Lindemann-modell

A reakcióegyenlet mellett, azzal egy sorban találhatók a k_∞ vagy a k_0 Arrhenius-paraméterei. Ha a letörési görbe olyan, mint a 10. és a 12.a ábrán látható görbék, akkor az egyenlettel egy sorban a k_∞ Arrhenius-paramétereit (A_∞, n_∞, E_∞) adjuk meg, és a következő sorban a LOW kulcsszó után kell felsorolni a k_0 Arrhenius-paramétereit (A_0, n_0, E_0). Ha viszont a letörési görbe a 12.b ábra szerint alakul, akkor az egyenlettel egy sorban adjuk meg a k_0 Arrhenius-paramétereit, majd a második sor a HIGH kulcsszóval kezdődik, és utána a k_∞ Arrhenius-paramétereit soroljuk fel. Megjegyzendő, hogy ez utóbbi típusú reakciók igen ritkák. Amennyiben a reakcióban harmadiktest ütközőpartner is szerepet játszik, úgy az egyes anyagfajták ütközési hatékonysági együtthatóit az utolsó sorban lehet közölni. Ha egyáltalán nem adunk meg ilyen együtthatókat, akkor a program automatikusan egységnyinek veszi minden egyes anyagfajta ütközési hatékonysági együtthatóját. Alább látható egy példa, a dinitrogén-oxid unimolekulás bomlásának reakciója Zhang és munkatársai munkájában [14]:

```
N2O(+M)<=>N2+O(+M)          1.69E+11   0.00      57653
LOW /7.2E+14 0 57410/
O2/1.4/ N2/1.7/ H2O/12.0/ NO/3.0/ N2O/3.5/
```

Troe- és SRI-paraméterezés

Az első két sorra ugyanazok a megállapítások érvényesek, mint a Lindemann-paraméterezésnél. A harmadik sorban találhatóak a Troe-paraméterek a TROE kulcsszó után, vagy az SRI-paraméterek az SRI kulcsszó után. Végül itt is megadhatók ütközési hatékonysági együtthatók az utolsó sorban.

A NO és a H bimolekulás reakciója Zhang és munkatársai munkájában [14] Troe-paraméterezéssel:

```
NO+H(+M)<=>HNO(+M)                1.520E+15     -0.41        0.0
LOW  /      4.00E+20 -1.75 0.0 /
TROE /0.82  1E-30    1E30  1E30/
H2O/10.0/ O2/1.5/ AR/0.75/ H2/2.0/ CO2/3.0/
```

A CH_3 + CH_3 (+ M) → C_2H_5 + H (+M) reakció Vasu és Sarathy munkájában [64] SRI-paraméterezéssel:

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

PLOG-formalizmus

A reakcióegyenlet utáni sorokat a PLOG kulcsszóval kell kezdeni, ezután a nyomást kell megadni atmoszférában, majd a következő három oszlopban az adott nyomáson ismert Arrhenius-paramétereket. A reakcióegyenlettel egy sorban is meg kell adni Arrhenius-paramétereket, hogy a szokásos CHEMKIN formalizmust megtartsuk, de az itt megadott értékeket a program nem veszi figyelembe a számítások végzésekor. A HOCO → CO_2 + H reakció Zhang és munkatársai munkájában [14]:

```
HOCO<=>CO2+H            +1.8970000E+038 -8.0470000E+000 +3.4240000E+004
PLOG /  +1.0000000E-003 +4.7580000E+018 -3.8170000E+000 +1.7676000E+004 /
PLOG /  +3.0000000E-003 +2.2250000E+020 -4.1490000E+000 +1.9037000E+004 /
PLOG /  +9.9000000E-003 +7.5640000E+021 -4.4340000E+000 +2.0325000E+004 /
PLOG /  +2.9600000E-002 +9.1070000E+024 -5.1890000E+000 +2.2419000E+004 /
PLOG /  +9.8700000E-002 +3.1440000E+029 -6.3760000E+000 +2.5233000E+004 /
PLOG /  +2.9610000E-001 +1.1500000E+032 -7.0370000E+000 +2.6662000E+004 /
PLOG /  +9.8690000E-001 +1.0690000E+036 -8.1070000E+000 +2.9064000E+004 /
PLOG /  +2.9607000E+000 +2.4380000E+036 -8.1530000E+000 +2.9336000E+004 /
PLOG /  +9.8690000E+000 +6.6630000E+035 -7.9190000E+000 +2.9217000E+004 /
PLOG /  +2.9607000E+001 +1.7230000E+038 -8.5060000E+000 +3.1273000E+004 /
PLOG /  +9.8690000E+001 +3.0070000E+041 -9.2900000E+000 +3.3966000E+004 /
PLOG /  +2.9607000E+002 +6.7670000E+036 -7.8320000E+000 +3.1613000E+004 /
PLOG /  +9.8690000E+002 +1.8970000E+038 -8.0470000E+000 +3.4240000E+004 /
```

Csebisev-polinomok

A reakcióegyenlet utáni sorban kell megadni a polinomok hőmérséklet- és nyomáshatárait. A hőmérséklethatárok megadásához a TCHEB kulcsszó után kell beírni az alsó és felső határt, a nyomáshatárok leírásához pedig a PCHEB kulcsszó után (atm mértékegységben). A következő sorokat a CHEB kulcsszóval kell kezdeni, az első ilyen sorban meg kell adni N, majd M értékét (a bázisfüggvények számát), ezek után pedig az $N \cdot M$ db a_{nm} együtthatót $a_{11}, a_{12}, ..., a_{1M}, a_{21}, ..., a_{NM}$ sorrendben. A PLOG-formalizmushoz hasonlóan itt is meg kell adni Arrhenius-paramétereket a reakcióegyenlet sorában, de ezeket itt sem használja fel a program. Csebisev-polinomokkal történő nyomásfüggés-leírásra példaként az etilgyök és oxigén reakcióját mutatom be Bozzelli és munkatársai munkájából [65]:

```
C2H5 + O2 (+M) <=> C2H4E + HO2 (+M) 1.00E+00 .000 0.
TCHEB/ 300 2500/          PCHEB/1 100/
CHEB/  7   3       1.0216E+01 -1.1083E+00 -1.9807E-01 7.8325E-01/
CHEB/  1.1609E+00  1.1762E-01 -9.5707E-02  1.0928E-01  1.1551E-01/
CHEB/ -8.0290E-02 -1.0978E-01  3.7074E-04 -1.4830E-02 -6.0589E-02/
CHEB/ -2.8056E-02  6.9203E-03 -9.7259E-03 -1.3556E-02  7.6648E-03/
CHEB/  6.6865E-03 -8.8244E-04/
```

4. Égési rendszerek szimulációja

A vizsgált rendszerek szimulációját az ELTE Reakciókinetikai Laboratóriumában kifejlesztett Optima++ program [66] segítségével végeztem el. A szimulációk futtatásához szükséges inputfájlokat részletesen ismertettem a korábbiakban. Az Optima++ a CHEMKIN-II és a FlameMaster programcsomagokat képes használni a szimulációk futtatására, én a FlameMaster programcsomagot használtam [67]. Ezzel a programcsomaggal minden olyan kísérlettípusra végezhetők szimulációk, amelyekkel ezen dolgozatban foglalkozok.

Az Optima++ első lépésben az egyszerű szöveg típusú mechanizmusfájlt feldolgozza a FlameMaster ScanMan programjával, abból egy bináris fájlt hozva létre (mechanizmusfordítás), amit a későbbiekben a FlameMaster képes értelmezni. Ezután a program értelmezi a felhasználó által megadott XML fájl(oka)t, és elkészíti a FlameMaster számára a neki szükséges inputfájlokat, majd a FlameMan programmal elvégezteti a kért szimulációkat. A szimulációk eredményei egy outputfájlban kerülnek összegyűjtésre.

A nulladimenziós számításokat egy 64-bites Windows 7 Enterprise operációs rendszerű szmítógépen végeztem el, amely a számításokat egyszerre 8 szálon képes végezni. Az egydimenziós számításokhoz pedig egy 40 szálas Debian GNU/Linux alapú számítógépet használtam.

Az egydimenziós lángszimulációk jóval hosszabb számítási időt vesznek igénybe, ezért kellett ezekhez nagyobb teljesítményű gépet használnom. Ennek oka az, hogy a megfelelő parciális differenciálegyenlet-rendszer stacionárius megoldásának megtalálása igen nehéz, a megoldás megtalálásához az eredményekre jó kezdeti becslést kell adnunk. Erre lángszámítási adatbázist használtam, ahol már elvégzett lángszámítások megoldásfájljai vannak összegyűjtve. A szimulációkat úgy végzi a program, hogy a távolság függvényében folytonos megoldás keresése helyett a számításokat rácspontokon (grid points) végzi, és minden rácspontra stacionárius megoldást keres. Az adatbázis minden fájljában a rácspontokhoz tartozó stacionárius értékek (pl. hőmérséklet, sűrűség, tömegáram) vannak. Az én szimulációimat 600 rácspont alkalmazásával végeztem el, amely megfelelő pontosságot biztosít, de a szimuláció futási ideje sem túl hosszú.

A lángszámítási szimulációimhoz Kovács Márton megoldásfájljait használtam kiindulásként, amelyeket ő a Zhang_2017 mechanizmussal kapott ugyanazokra a kísérletekre ([35], [36]), mint amiket én vizsgálok ebben a dolgozatban. Először a Zhang_2017 mechanizmussal végeztem el a lángszámításokat, természetesen itt elsőre sikeresen megszületett az összes megoldás, hiszen a kezdeti értékek nagyon jók voltak (ugyanazok a

kísérletek, ugyanaz a mechanizmus). Az így kapott megoldásfájlokat használtam a Glarborg_2018 és a POLIMI_2018 mechanizmusokkal végzett számítások kezdeti becsléseként. Ezen esetekben első futtatásra nem találta meg az összes megoldást a program, maradtak még nem konvergáló esetek. Az első futtatáskor kapott megoldásfájlokat használtam a következő futattás kezdeti értékének, és így tovább addig, ameddig az összes körülmény esetén meg nem kaptam a megoldást. A Glarborg_2018 mechanizmus esetén összesen 4, a POLIMI_2018 mechanizmus esetén pedig 2 futtatásra volt szükség az összes megoldás megtalálásához.

4.1. A vizsgált mechanizmusokról

A 2. részben már bemutattam az ebben a dolgozatban vizsgált mechanizmusokat, most részletesebben fogom ismertetni ezeket. A mechanizmusokat tartalmazó CHEMKIN formátumú fájlok online elérhetőek, ám ezek gyakran tartalmaznak szintaktikai hibákat, amiket ki kellett javítanom, hogy a ScanMan program értelmezni tudja őket. Ilyen hiba például a szövegfájlok nem megfelelő kódolása. Az UTF-8 kódolású szövegfájlokat a ScanMan nem tudja értelmezni, így azok kódolását át kell állítani ANSI kódolásra a mechanizmus lefordításához. Ez a hiba a Glarborg_2018 mechanizmus [7] THERMO fájljában fordult elő.

Egy részletes nitrogénkémiai mechanizmus több ún. almechanizmust (submechanism) tartalmaz. A Zhang_2017 mechanizmus [14] kifejezetten szintézisgáz/NO_x rendszerek vizsgálatához készült, így az csak H_2/CO, HOCO almechanizmust, illetve a nitrogéntartalmú anyagok reakcióit leíró almechanizmusokat (pl. Zeldovich-mechanizmus, prompt NO mechanizmus) tartalmaz. A Glarborg_2018 [7] és a POLIMI_2018 [5] mechanizmusok ezeken kívül tartalmaznak különböző szénhidrogének oxidációját leíró almechanizmusokat, illetve a szénhidrogének és a nitrogéntartalmú anyagok közötti reakciókat tartalmazó almechanizmust is, ám ezek az almechanizmusok az általam vizsgált rendszerekben (szintézisgáz/NO_x) nem játszanak szerepet.

Mechanizmus neve	Megjelenés éve	Anyagfajták száma	Reakciók száma	OH^* van-e?
Zhang_2017 [14]	2017	44	262	igen
Glarborg_2018 [7]	2018	153	1639	igen
POLIMI_2018 [5]	2018	153	2361	nincs

5. táblázat. A vizsgált mechanizmusok adatai.

A Zhang_2017 mechanizmus semmilyen hibát nem tartalmazott, így annak eredeti változata közvetlenül használható volt a számításokhoz. A Glarborg_2018 mechanizmus esetén csak a THERM fájl kódolását kellett átállítani ANSI-ra, ezt leszámítva ezt a mechanizmust is közvetlenül tudtam használni. Ezekkel szemben, a POLIMI_2018 mechanizmus esetén több módosítást is végre kellett hajtani a szimulációk elvégzéséhez.

A POLIMI_2018 mechanizmusban több reakció esetén is szerepelt tört sztöchiometriai együttható a reakcióegyenletben (lumping of reaction steps, ld. pl. Turányi és Tomlin munkájában [55]), amit a FlameMaster általam használt verziója nem tud értelmezni, ezért az így megadott reakciókat tartalmazó mechanizmusok nem voltak használhatók szimulációra. Szerencsére tört sztöchiometriai együtthatók csak olyan reakciókban fordultak elő, amelyek nagy szénatomszámú szénhidrogéneket tartalmaztak. Az általam vizsgált rendszerek esetén ezeknek a reakcióknak semmilyen jelentőségük nincsen, mert azokban a rendszerekben egyedüli széntartalmú anyagfajta a CO, és ebből szénhidrogének az ebben a dolgozatban vizsgált kísérleti körülmények között nem keletkeznek [12], [68]. Ezért a POLIMI_2018 mechanizmust olyan formában használtam a szimulációkhoz, hogy minden reakciót kivettem az eredeti mechanizmusból, ami a CO-on, a CO_2-on és a HCO-n kívül más széntartalamú anyagot tartalmazott. Ezen három anyagot Varga és munkatársai [68], illetve Turányi munkája [12] alapján választottam ki.

A gerjesztett OH-gyököknek a gyulladásiidő-számítások esetén van jelentősége, hiszen – ahogy azt korábban láttuk – a gyulladási időt gyakran azok koncentrációja alapján definiálják. A Zhang_2017 és Glarborg_2018 mechanizmusok tartalmaznak OH^*-almechanizmust, így ott ezen számítások is elvégezhetőek voltak az eredeti mechanizmusokkal. Az eredeti POLIMI_2018 mechanizmus viszont nem tartalmazott OH^* anyagfajtát, ezért a gyulladási idő mérések szimulációjához ezt a mechanizmust kiegészítettem a Varga és munkatársai munkájában [68] optimalizált szintézisgáz égési mechanizmus OH^*-almechanizmusával, és a gyulladásiidő-mérések szimulációját ezzel a mechanizmussal végeztem. A Varga és munkatársai [68] által optimalizált mechanizmus a jelenleg a legpontosabbnak tartott modell, ami a szintézisgáz oxidációját írja le, ezért esett erre a választásom.

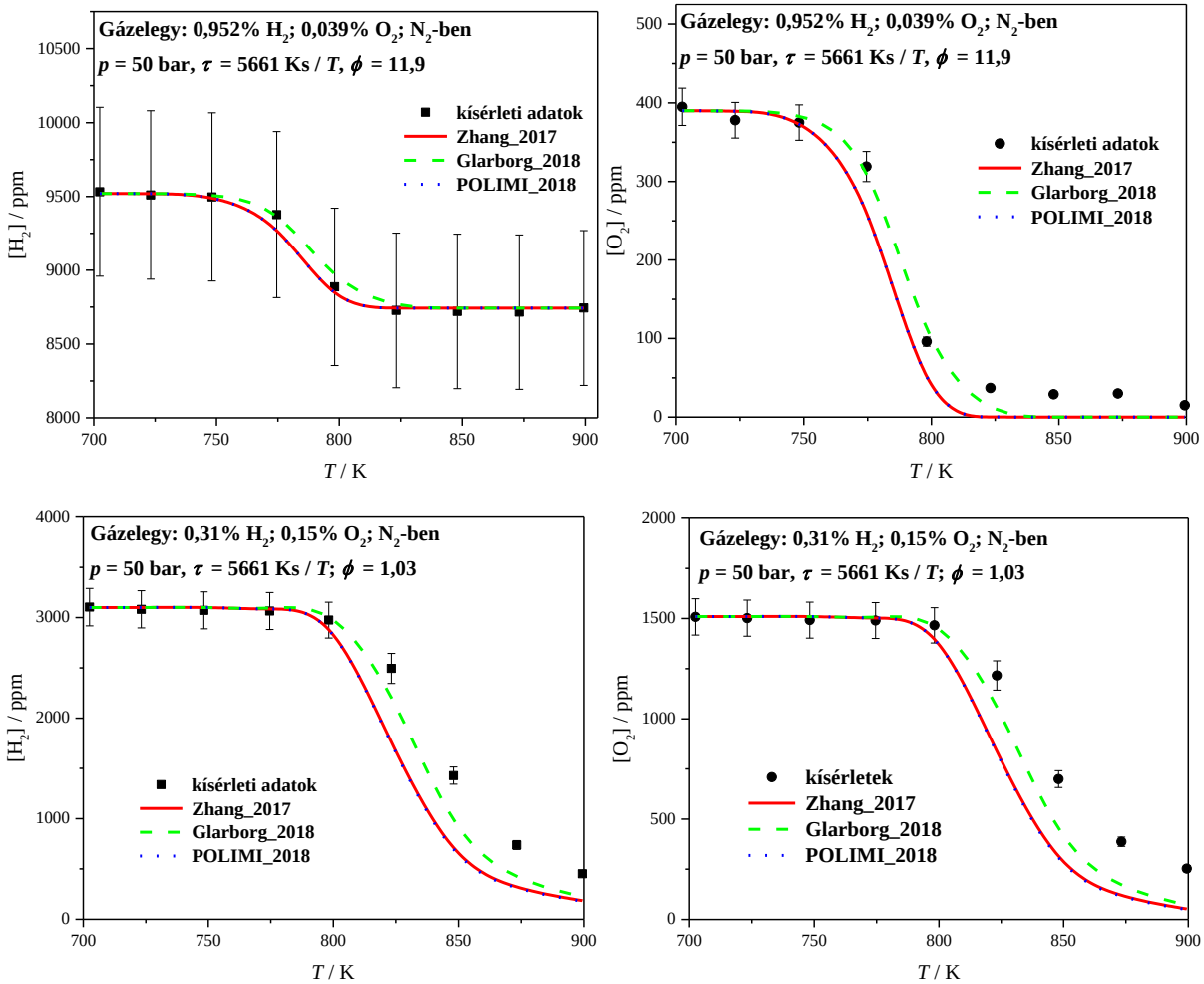
Ezek után POLIMI_2018 mechanizmusnak az eredeti mechanizmus [5] itt leírt két ponton módosított változatát fogom hívni.

5. A mechanizmusok összehasonlítása

A mechanizmusokkal számított eredményeket mindegyik mérés esetén közös grafikonon ábrázoltam a mért adatokkal, és így következtetést tudtam levonni a modellek jóságáról, illetve – egyes esetekben – a mérés helyességéről. Néhány cikkben olyan sok mérési eredményt közöltek, hogy a grafikonok egy része a Függelékbe került, és itt a grafikonok közül csak néhány reprezentatív példa látható.

5.1. Hidrogénoxidáció nagy nyomáson

Ahhoz, hogy ellenőrizzem a mechanizmusok H_2-oxidációt leíró részeit, a szimulációs eredményeket összevetettem **Hashemi és munkatársai** [30] csőreaktorban végzett mérési eredményeivel. A méréshez $H_2/O_2/N_2$ gázelegyet használtak, és a kimenő O_2-, illetve H_2-koncentrációt mérték különböző hőmérsékleteken (700-900 K) GC segítségével. A 13. és az F1. ábrákon látszik, hogy mindhárom modell igen jól reprodukálja a mérési adatokat, de az esetek nagy részében a Glarborg_2018 mechanizmus valamivel jobban teljesít, mint a többi.

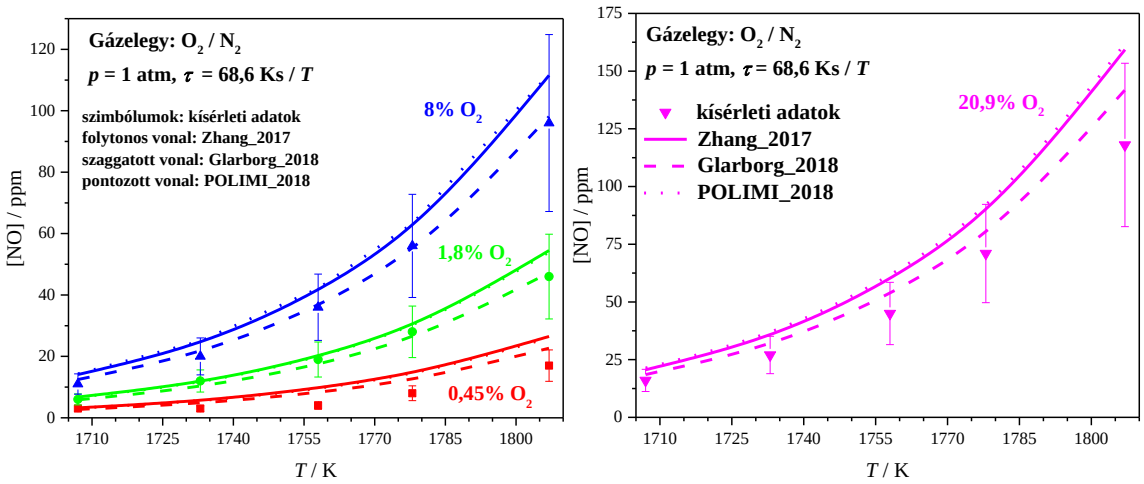


13. ábra. Hidrogénoxidáció vizsgálata nagy nyomáson. Szimbólumok: Hashemi és munkatársai [30] mérési adatai.

5.2. NO-képződés magas hőmérsékleten (Zeldovich-mechanizmus)

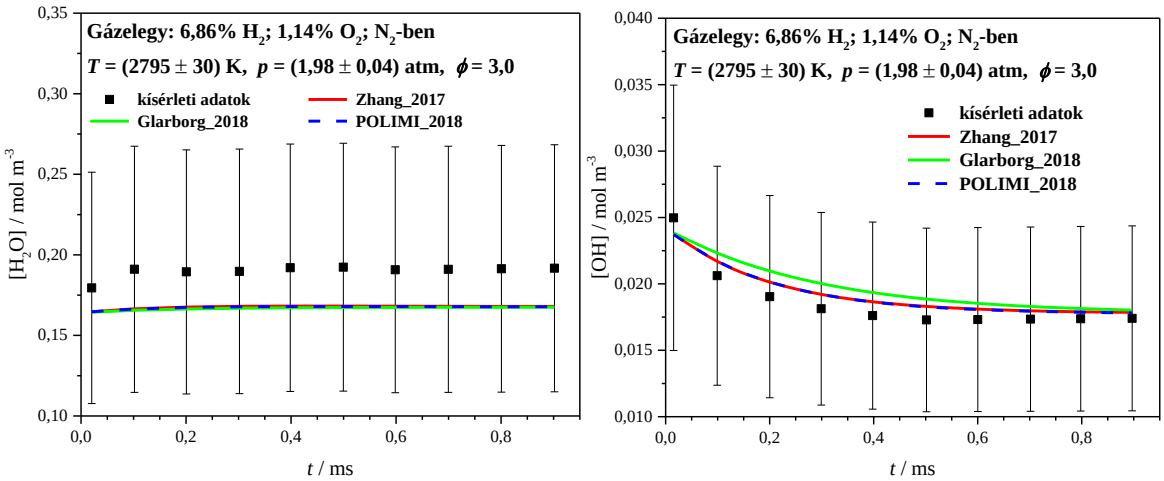
A modellek Zeldovich-mechanizmus részének ellenőrzésére olyan kísérletekkel vetettem össze a szimulációs eredményeket, amelyek során magas hőmérsékleten történt az égés, és a NO-koncentrációt mérték valaminek a függvényében.

Abian és munkatársai [31] csőreaktorban végeztek méréseket O_2/N_2 gázelegyekkel magas hőmérsékleteken (1700-1800 K). A kimenő NO-koncentrációt mérték IR-készülékkel különböző hőmérsékleteken. A 14. ábrán látható, hogy a modellek jól reprodukálják a mérési adatokat, a legtöbb esetben itt is a Glarborg_2018 mechanizmus a legjobb.



14. ábra. A Zeldovich-mechanizmus ellenőrzése. Szimbólumok: Abian és munkatársai [31] mérései.

Bowman [15] lökéshullámcsőben végzett kísérleteket $H_2/O_2/N_2$ gázelegyekkel magas hőmérsékleten (2560-2795 K). A H_2O-molekulák koncentrációját IR-emissziós módszerrel, míg az OH-gyökök koncentrációját UV-abszorpciós módszerrel mérték az idő függvényében. A 15. és az F2. ábrákon látható, hogy a mérési adatokat ezúttal is jól reprodukálják a modellek.



15. ábra. A Zeldovich-mechanizmus ellenőrzése. Szimbólumok: Bowman [15] mérései.

5.3. A N_2O bomlása

Javoy és munkatársai [13] N_2O/Ar gázelegyekkel végeztek méréseket lökéshullámcsőben 1500-2500 K között, és az O-atomok koncentrációját mérték az idő függvényében UV-abszorpciós módszerrel. Ilyen gázelegyek mérése esetén (ahol nincs jelen tüzelőanyag, illetve molekuláris oxigén) csak a dinitrogén-oxid bomlását, illetve önoxidációját lehet vizsgálni, ami az R17-R20 reakciókat jelenti.

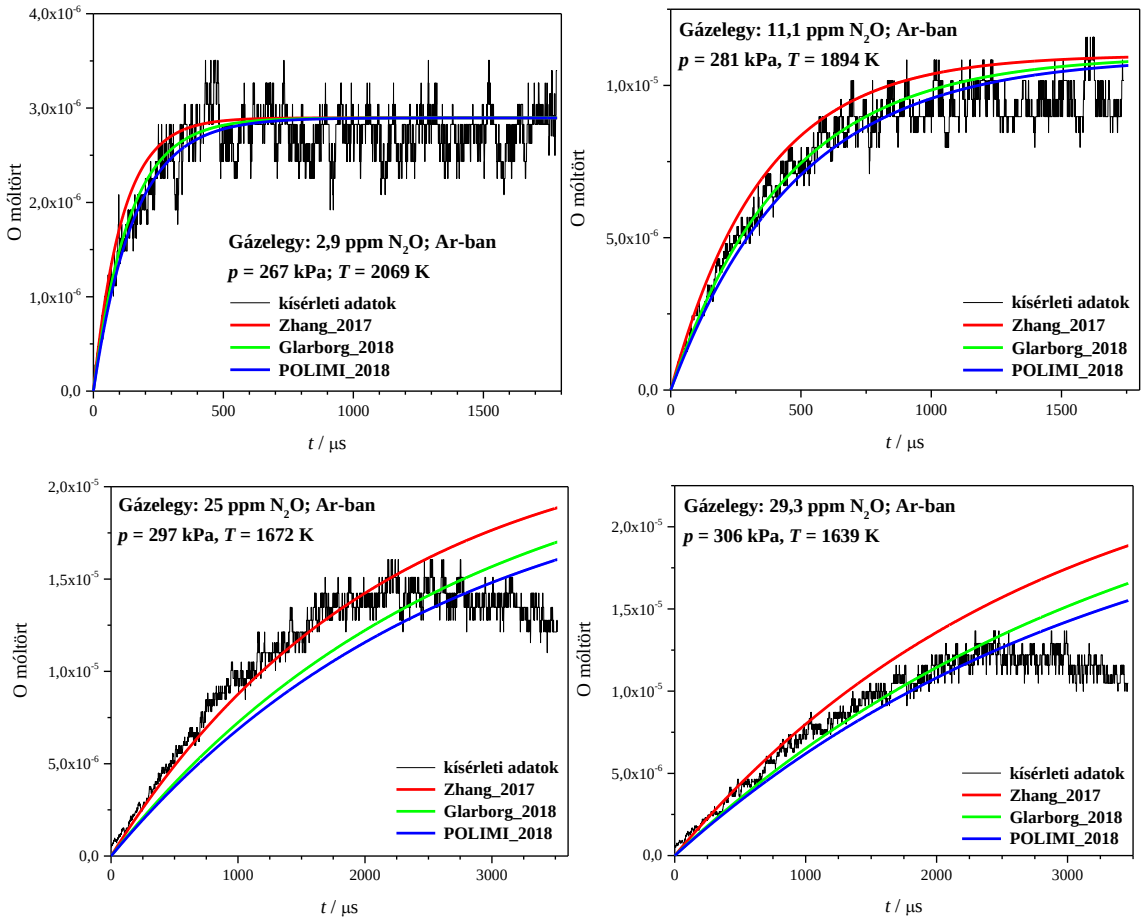
N_2O (+ M) = N_2 + O (+ M) (R17)

N_2O + O = N_2 + O_2 (R18)

N_2O + O = NO + NO (R19)

N_2O + NO = NO_2 + NO (R20)

Ez a négy reakció a Zhang_2017 és a Glarborg_2018 mechanizmusokban benne van, míg a POLIMI_2018 modellben csak az R17-R19 reakciók szerepelnek. A 16. és az F3. ábrákon látható, hogy a modellek az esetek többségében jól reprodukálják az O-atom koncentrációprofilokat különböző hőmérsékleteken, ám nagyobb N_2O-koncentrációknál a modellek jósága leromlik.

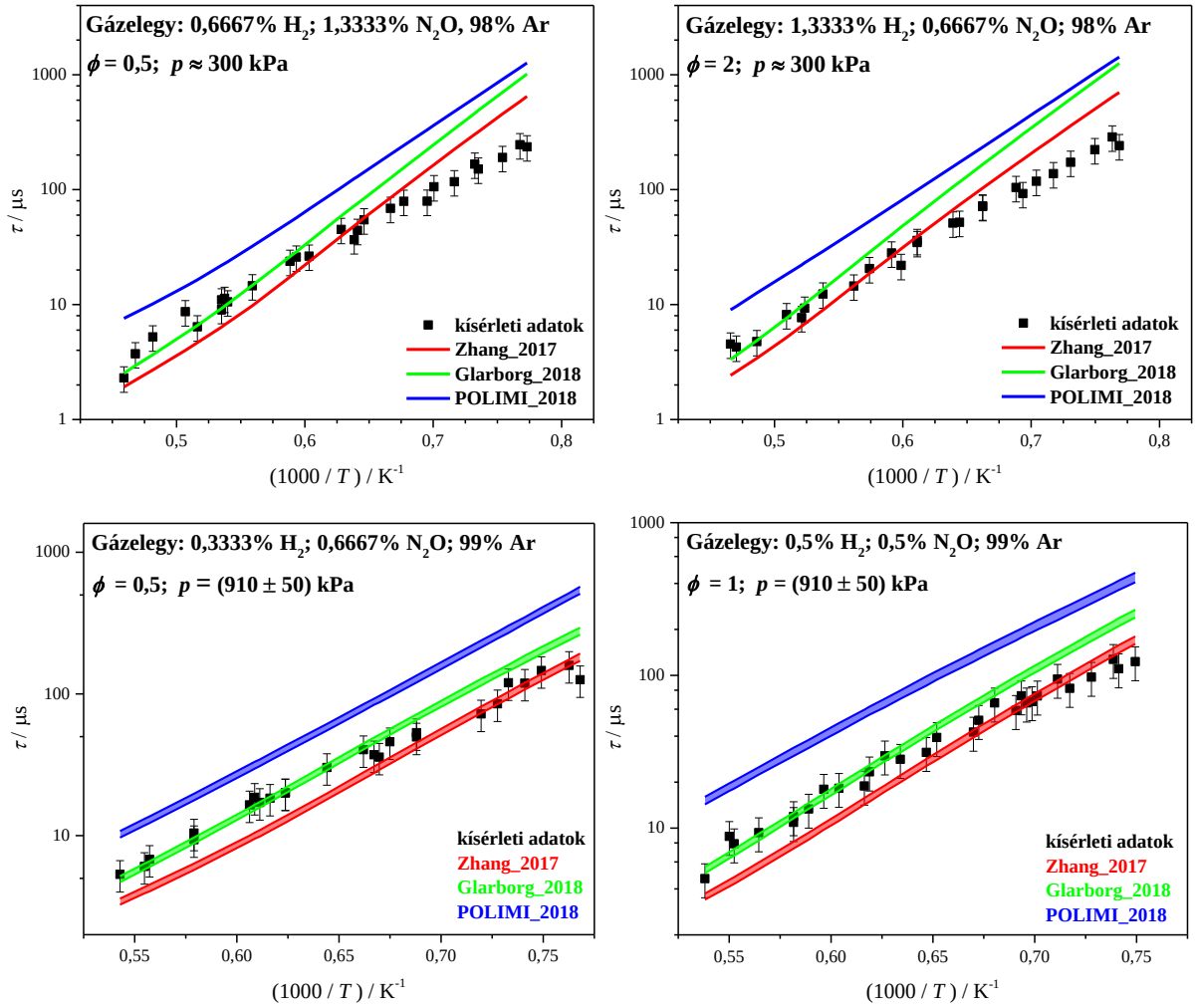


16. ábra. A N_2O bomlásának vizsgálata. Szimbólumok: Javoy és munkatársai [13] mérései.

5.4. Lökéshullámcsőben végzett mérések

5.4.1. H_2/N_2O rendszerek

Mével és munkatársai 300 kPa [22] és (910 ± 50) kPa [21] nyomáson végeztek gyulladásiidő-méréseket különböző ekvivalenciarányú $H_2/N_2O/Ar$ gázelegyekkel 1300-2000 K között. Mivel a 910 kPa körül végzett mérések esetén [21] a szerzők nem adtak meg minden mérési ponthoz egy adott nyomást, ezért ezen szimulációkat a szerzők által megadott alsó és felső nyomáshatáron (860 és 960 kPa) is elvégeztem, és így ábrázoltam az eredményeket. A számítások szerint a nyomás ilyen viszonylag jelentős bizonytalansága nem okoz a számított gyulladási időkben jelentős bizonytalanságot. A 300 kPa nyomáson végzett mérések esetén pedig a szimulációknál minden pontban 300 kPa nyomást alkalmaztam. A 17. és az F4. ábrákon látható, hogy a Zhang_2017 és a Glarborg_2018 mechanizmusok a legtöbb esetben kitűnően reprodukálják a mérési eredményeket, a POLIMI_2018 viszont az összes esetben szisztematikusan felülbecsüli a gyulladási időket.

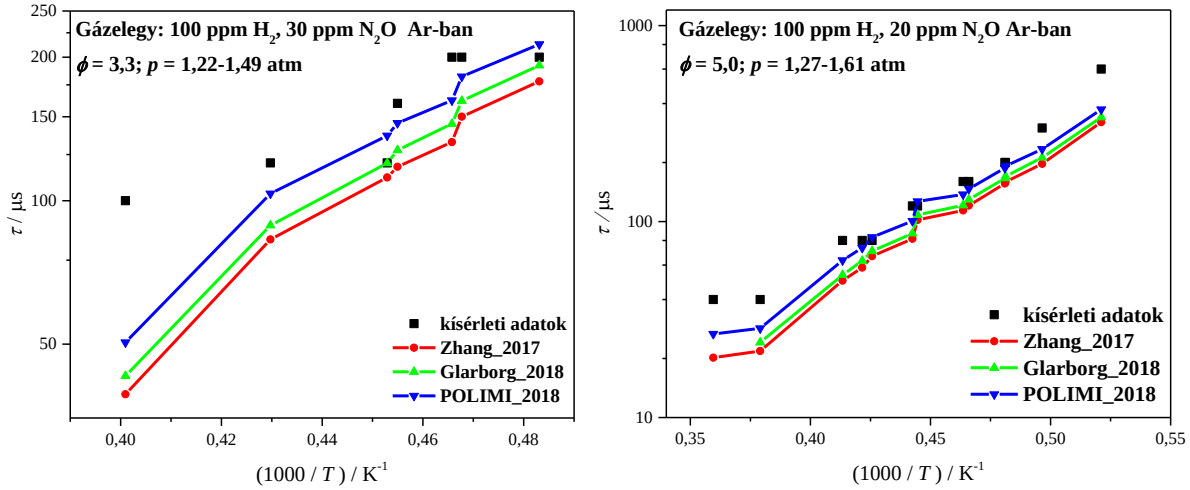


17. ábra. Mével és munkatársai mérései [21], [22] alapján végzett összehasonlítások.

Henrici és Bauer [23] gyulladásiidő-méréseket végeztek. Több hőmérsékleten mérték különböző ekvivalenciaarányú $H_2/N_2O/Ar$ gázelegyek gyulladási idejét. Néhány esetben a végső NO-koncentrációt is mérték UV-abszorpciós technikával. Cikkükben nem közölték, hogy a méréseket milyen nyomáson végezték, így az ő eredményeik nem használhatók fel szimulációk végzésére.

Hidaka és munkatársai [24] gyulladásiidő-méréseket végeztek két, különböző ekvivalenciaarányú $H_2/N_2O/Ar$ gázeleggyel különböző hőmérsékleteken. Cikkükben viszont ők sem közölték az alkalmazott nyomást, így az ő eredményeik sem használhatók fel mechanizmusok vizsgálatára.

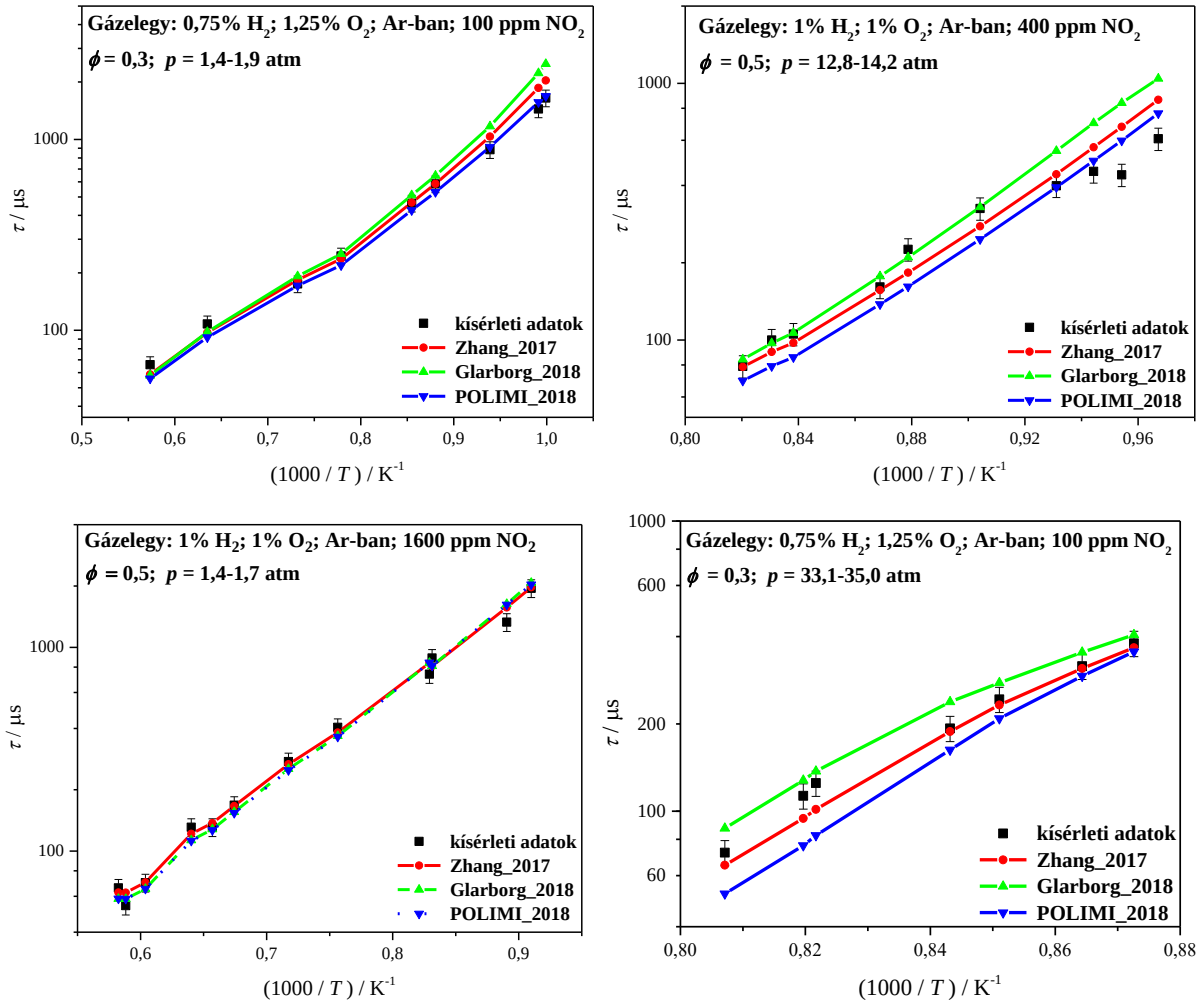
Pamidimukkala és Skinner [25] két különböző ekvivalenciaarányú $H_2/N_2O/Ar$ gázeleggyel végeztek gyulladásiidő-méréseket 1919-2781 K között, kb. 1,5 atm nyomáson. A 18. ábrán látható, hogy a modellek kb. 2100-2500 K között viszonylag jól reprodukálják a mérési adatokat, a szélső hőmérséklettartományokban viszont szisztematikusan alulbecsülik a mérési adatokat. Megjegyzendő viszont az is, hogy Pamidimukkala és Skinner [25] a gyulladási időket kevés értékes jegyre adták meg, emiatt lehetséges az, hogy két jócskán különböző hőmérsékleten mért gyulladási idő pontosan megegyezik, ahogy az a 18. ábrán is látszik. Emiatt a pontatlanság miatt a jövőben nem biztos, hogy tanácsos ezen mérések adataira támaszkodni.



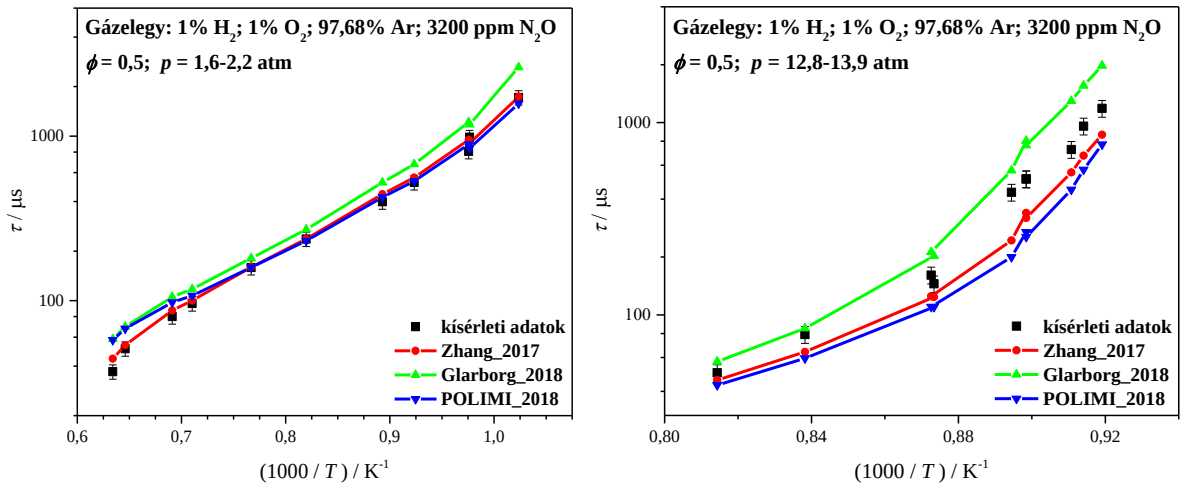
18. ábra. Pamidimukkala és Skinner [25] mérései alapján végzett összehasonlítások. A modellek pontjait összekötő egyenes vonalak csak a tendenciák reprezentálására szolgálnak, semmilyen valódi jelentéstartalmuk nincsen.

5.4.2. $H_2/O_2/NO_x$ rendszerek

Mathieu és munkatársai [16], [17] $H_2/O_2/N_2O/Ar$ és $H_2/O_2/NO_2/Ar$ gázelegyek gyulladási idejét mérték meg lökéshullámcsőben 900-2000 K között 1,5-33 atm nyomáson. Olyan gázelegyeket használtak, amelyekben NO_x csak kis mennyiségben volt jelen (100-1600 ppm a NO_2-ra nézve [16], illetve 100-3200 ppm a N_2O-ra nézve [17]). A 19. és a 20. ábrán illetve az F5. és az F6. ábrákon látható, hogy **Mathieu és munkatársai** [16], [17] mérési adatait a modellek kitűnően reprodukálják kisebb nyomásokon, nagyobb nyomásokon valamivel nagyobbak az eltérések a mért és a számított adatok között. A modellek jósága függetlennek látszik az alkalmazott NO_x-koncentrációtól.



19. ábra. Mathieu és munkatársai [16] mérései alapján végzett összehasonlítások. A modellek pontjait összekötő egyenes vonalak csak a tendenciák reprezentálására szolgálnak, semmilyen valódi jelentéstartalmuk nincsen.

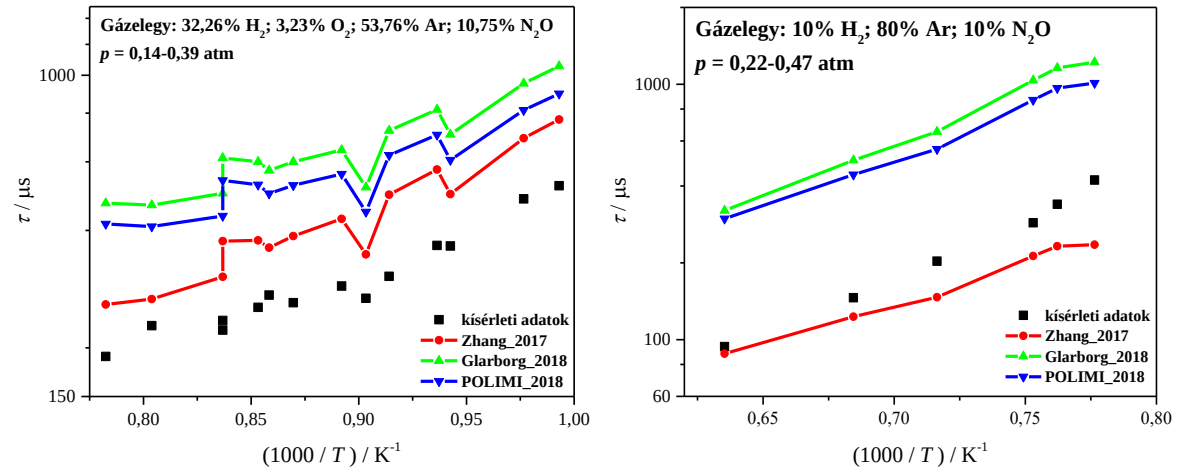


20. ábra. Mathieu és munkatársai [17] mérései alapján végzett összehasonlítások. A szimulációs eredmények pontjait összekötő egyenes vonalak csak a tendenciák reprezentálására szolgálnak, semmilyen valódi jelentéstartalmuk nincsen.

5.4.3. Kosarev és munkatársai mérései

Kosarev és munkatársai [19] egyik mérésükben $H_2/N_2O/Ar$ rendszer, másik mérésükben pedig $H_2/O_2/N_2O/Ar$ rendszer gyulladási idejét mérték. Mindkét esetben nagy, kb. 10% N_2O-tartalmú gázelegyeket tanulmányoztak.

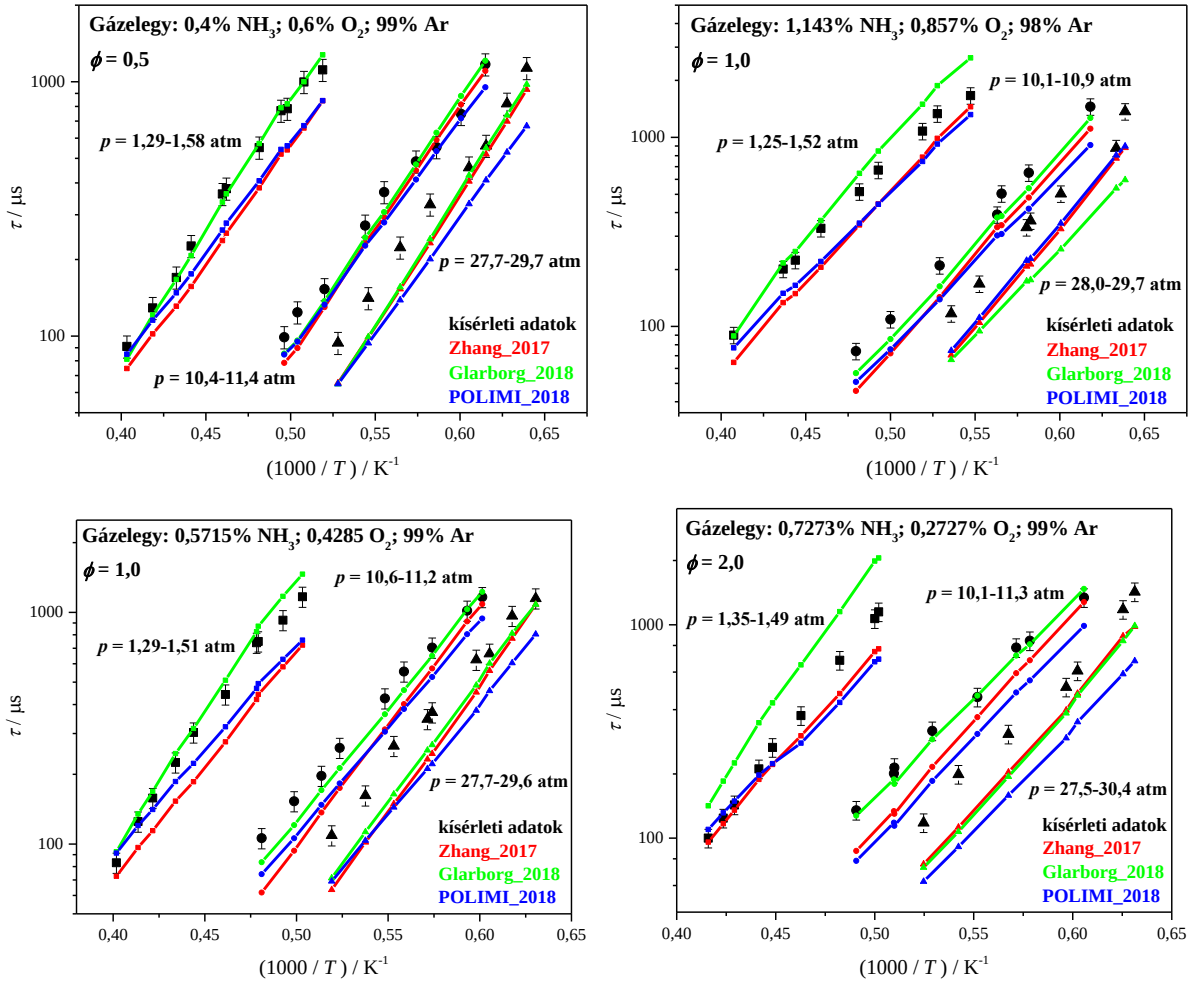
A 21. ábrán látható, hogy Kosarev és munkatársai [19] méréseit nem reprodukálja megfelelően a POLIMI_2018 és a Glarborg_2018 mechanizmus sem, az eltérések nagyok és szisztematikusak. A Zhang_2017 mechanizmussal kapott eredmények nagyjából megfelelőnek mondhatók, legalábbis a higított gázelegy esetében. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy ezek a mérések hibásak lehetnek. Mulvihill és munkatársai nemrég megjelent munkájukban [20] igazolták, hogy Kosarev és munkatársainak mérései [19] valóban hibásak, ezért ezen mérési eredményekre a jövőben nem célszerű támaszkodni. Erről a mérési hibáról és következményeiről részletesebben a dolgozat 7. fejezetében írok.



21. ábra. Kosarev és munkatársai [19] mérései alapján végzett összehasonlítások. A szimulációs eredmények pontjait összekötő egyenes vonalak csak a tendenciák reprezentálására szolgálnak, semmilyen valódi jelentéstartalmuk nincsen.

5.4.4. NH_3/O_2 rendszerek

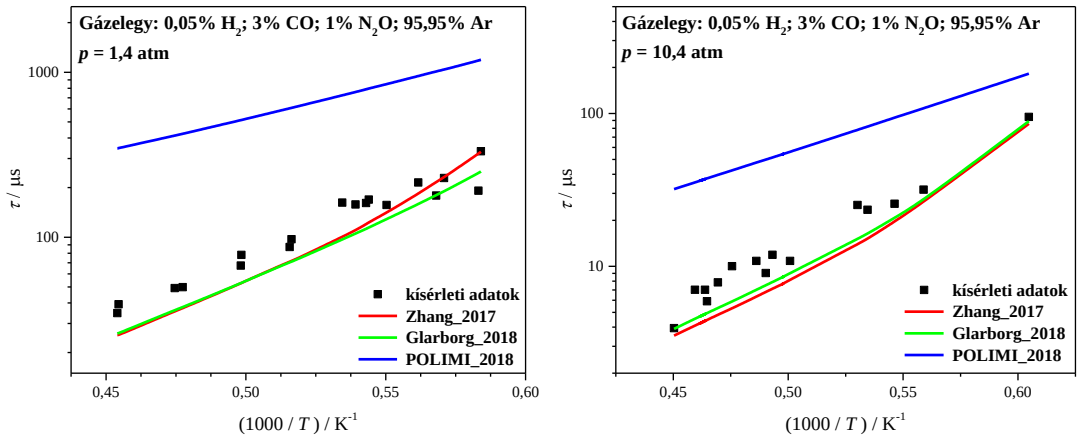
Mathieu és Petersen [27] különböző $NH_3/O_2/Ar$ gázelegyek gyulladási idejét vizsgálták 1560-2455 K között, három nyomástartományban. A 22. ábrán látható, hogy a modellek többségében jól, sok esetben kitűnően reprodukálják a mérési adatokat. A legtöbb esetben a Glarborg_2018 mechanizmus teljesít a legjobban.



22. ábra. Mathieu és Petersen [27] mérései alapján végzett összehasonlítások. A szimulációs eredmények pontjait összekötő egyenes vonalak csak a tendenciák reprezentálására szolgálnak, semmilyen valódi jelentéstartalmuk nincsen.

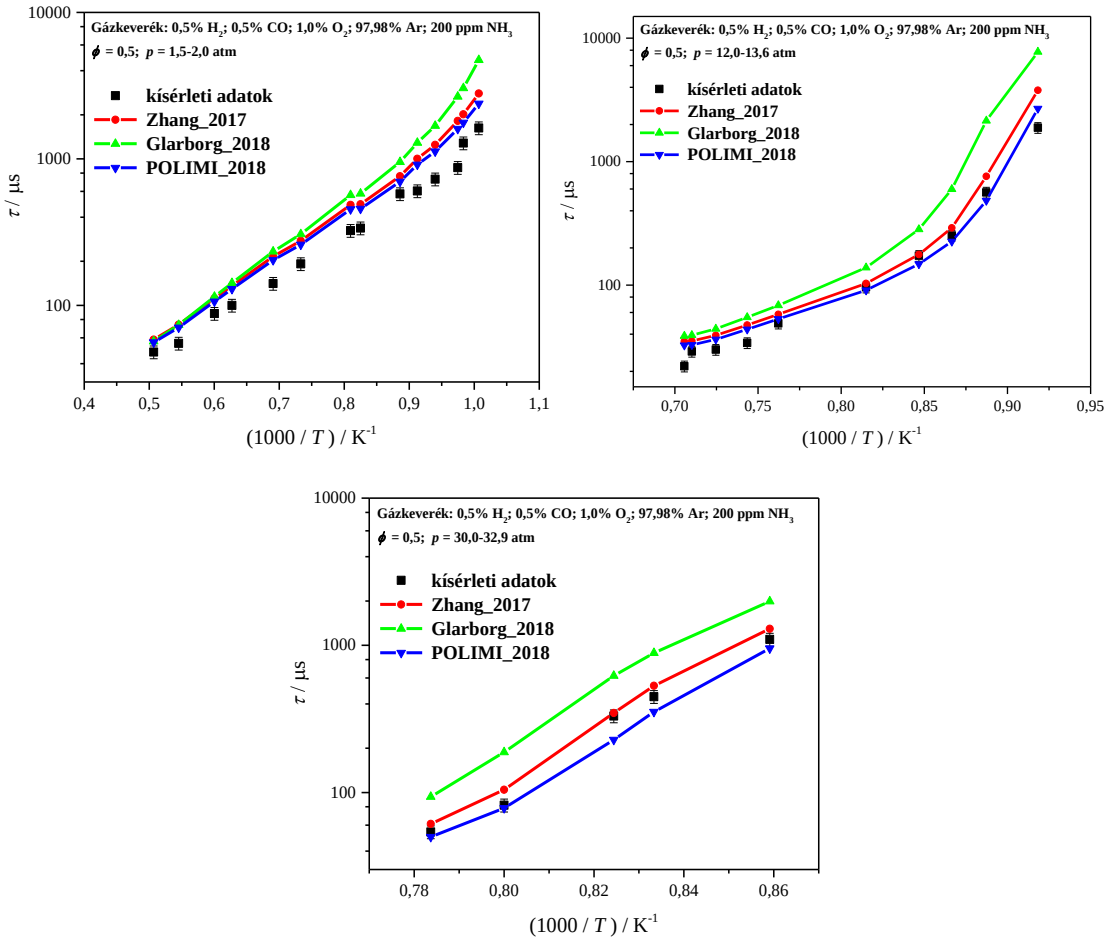
5.4.5. Szintézisgáz-tartalmú rendszerek

Kopp és munkatársai [26] egy $H_2/CO/N_2O/Ar$ gázelegy gyulladási idejét vizsgálták 1654-2221 K között, két különböző nyomáson. A gázelegy 1% N_2O-ot tartalmazott. A 23. ábrán látható, hogy a Zhang_2017 és a Glarborg_2018 mechanizmus kitűnően reprodukálja a mérési adatokat, míg a POLIMI_2018 modell szisztematikusan és nagy mértékben felülbecsüli azokat.



23. ábra. Kopp és munkatársai [26] mérései alapján végzett összehasonlítások.

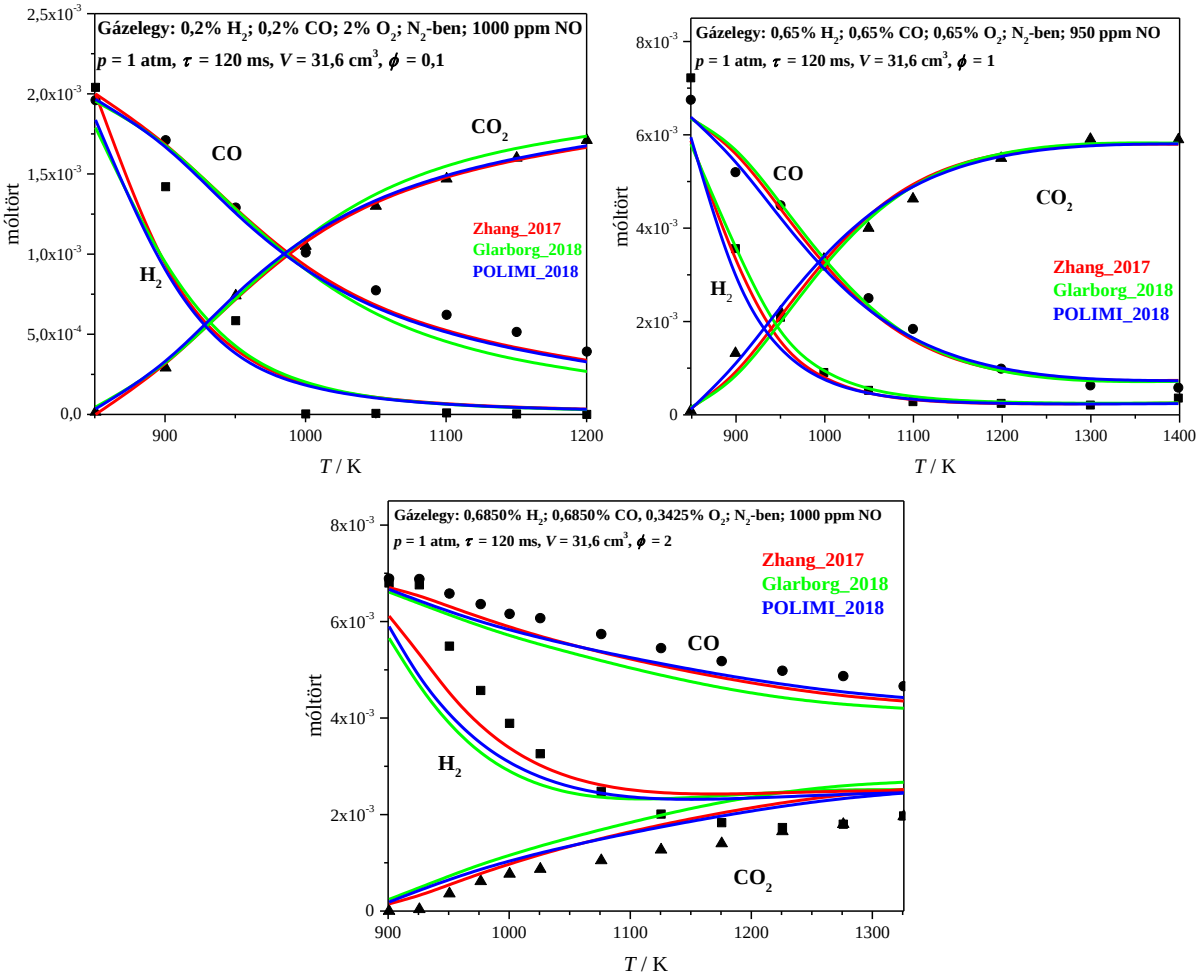
Mathieu és munkatársai [18] egy $H_2/CO/O_2/NH_3/Ar$ gázelegyet vizsgáltak három különböző nyomástartományban, 993-1975 K között. A gázelegy 200 ppm ammóniát tartalmazott. A 24. ábrán látható, hogy a modellek igen jól reprodukálják a mérési adatokat. Ezúttal a Zhang_2017 és a POLIMI_2018 mechanizmus teljesít a legjobban, a Glarborg_2018 mechanizmus ugyan nem túl nagy mértékben, de mindegyik esetben szisztematikusan felülbecsüli a mérési adatokat.



24. ábra. Mathieu és munkatársai [18] mérései alapján végzett összehasonlítások. A szimulációs eredmények pontjait összekötő egyenes vonalak csak a tendenciák reprezentálására szolgálnak, semmilyen valódi jelentéstartalmuk nincsen.

5.5. Jólkevert reaktorban végzett mérések

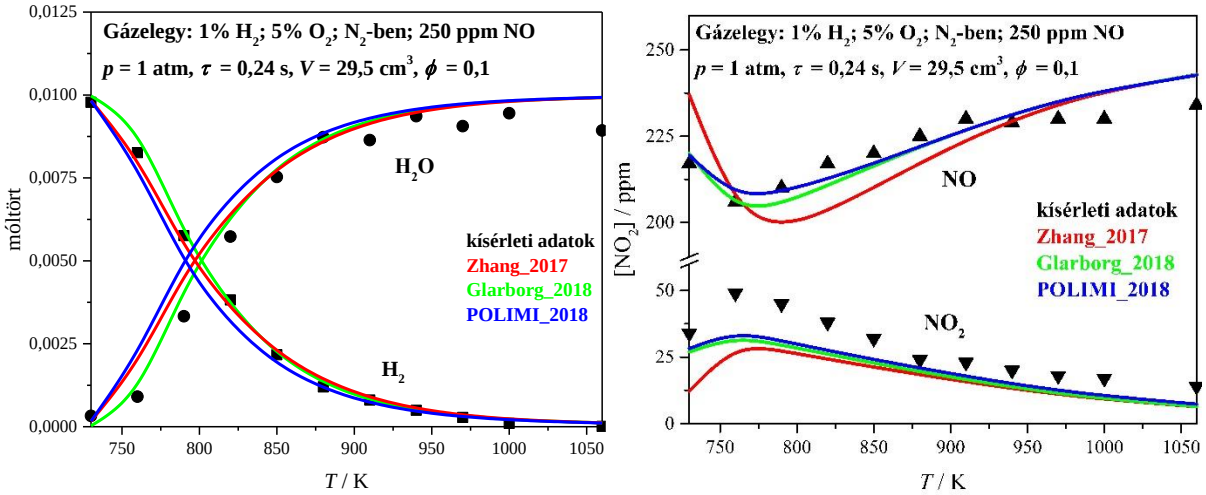
Dagaut és munkatársai [29] három különböző ekvivalenciaarányú $H_2/CO/O_2/NO$ gázelegyet vizsgáltak 800-1400 K között, 1 atm nyomáson, állandó, 120 ms-os tartózkodási idővel. A kimenő H_2-, CO- és CO_2-koncentrációt mérték GC-vel és FT-IR berendezéssel különböző hőmérsékleteken. A 25. ábrán látható, hogy a modellek kitűnően reprodukálják a mérési adatokat.



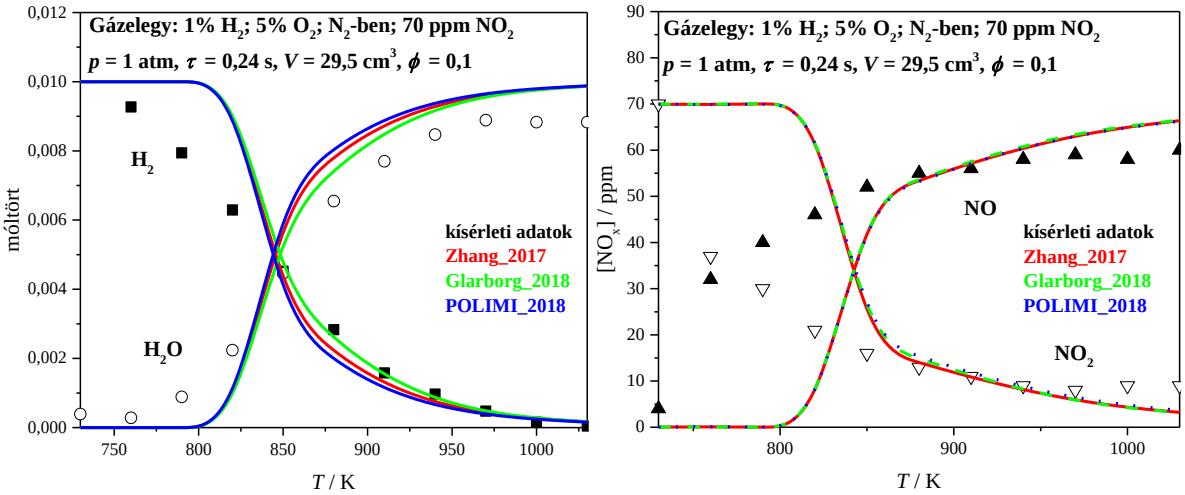
25. ábra. Dagaut és munkatársai [29] mérései alapján végzett összehasonlítások.

Dayma és Dagaut [28] különböző ekvivalenciaarányú $H_2/O_2/NO$ és $H_2/O_2/NO_2$ gázelegyeket vizsgáltak 700-1150 K között nitrogéngázban. Két különböző nyomáson végeztek méréseket, 1 atm nyomáson a tartózkodási idő 0,24 s volt, 10 atm nyomáson pedig 1 s. A kimenő H_2, O_2, NO, NO_2 és egyes kísérletekben az O_2 koncenrációját mérték GC-vel vagy FT-IR-rel különböző hőmérsékleteken. A 26. és az F7. ábrákon látható, hogy amennyiben a gázelegy NO-ot tartalmazott, a modellek igen jól reprodukálják a kísérleti adatokat. A 27. és az F7. ábrákon viszont az látszik, hogy amennyiben NO_2-ot tartalmaz a kiindulási gázelegy, a

modellek főleg alacsonyabb hőmérsékleteken nem írják le jól a $H_2 \rightarrow H_2O$ és a $NO \rightarrow NO_2$ oxidáció mértékét, de számottevő különbség nincs a számított eredmények között.



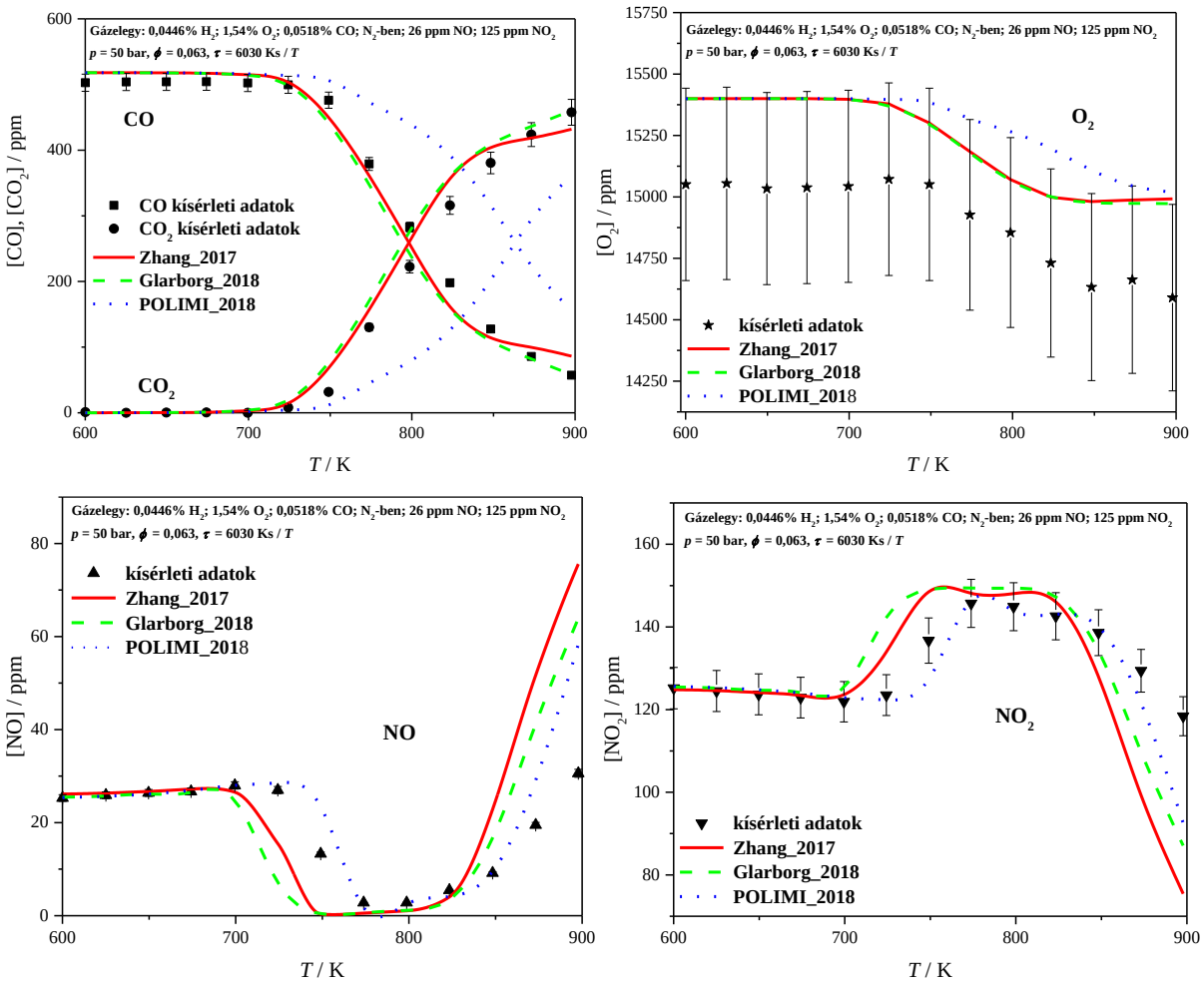
26. ábra. Összehasonlítások Dayma és Dagaut 1% H_2/5% O_2/250 ppm NO/N_2 gázeleggyel végzett mérései alapján 1 atm nyomáson [28].



27. ábra. Összehasonlítások Dayma és Dagaut 1% H_2/5% O_2/70 ppm NO_2/N_2 gázeleggyel végzett mérései alapján 1 atm nyomáson [28].

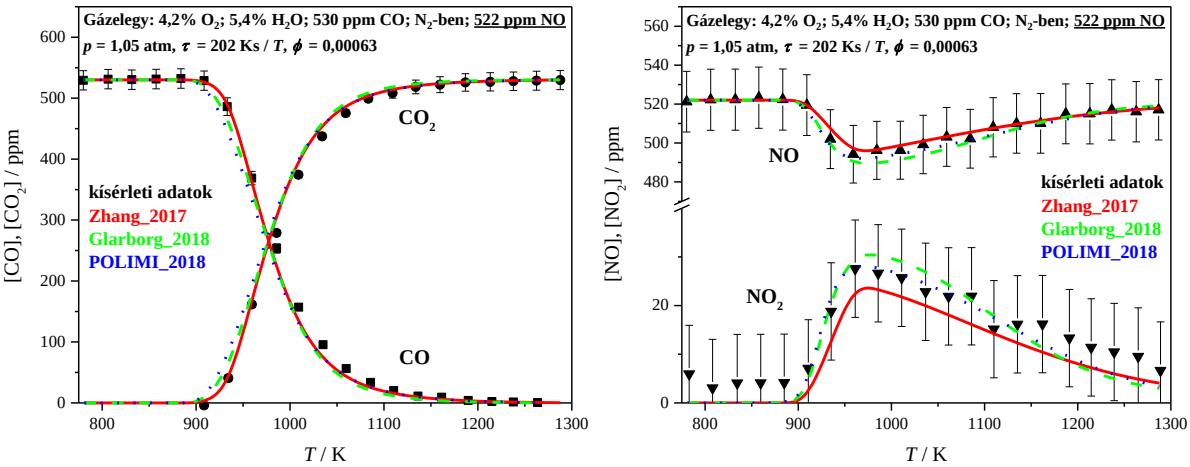
5.6. Csőreaktorban végzett mérések

Rasmussen és munkatársai [32] három különböző, nitrogénnel higított $CO/H_2/O_2/NO_x$ gázeleggyel végeztek kísérleteket háromféle nyomáson (20, 50, 100 bar). A csőreaktorból kiáramló gázelegy koncentrációját mérték különböző hőmérsékleten 600-900 K között. Az O_2, a CO és a CO_2 detektálására GC-t használtak, míg a NO és a NO_2 mérését kemilumineszcenciás molekulaspektroszkópiai módszerrel valósították meg. A 28. ábrán és az F8. ábrákon látható, hogy a CO- és a CO_2-koncentrációprofilokat a Zhang_2017 és a Glarborg_2018 modellek kitűnően reprodukálják, viszont a POLIMI_2018 mechanizmus egyezése kb. 700 K fölött nagyon rossz.



28. ábra. Rasmussen és munkatársai [32] mérései alapján végzett összehasonlítások.

Glarborg és munkatársai [33] nitrogénnel higított $CO/O_2/H_2O/NO_x$ gázelegyekkel végeztek kísérleteket csőreaktorban, 1 atm nyomáson, 800-1400 K között. A kiáramló gázelegy CO-, CO_2- és NO-koncentrációját közvetlenül UV-, illetve IR-spektroszkópiával határozták meg, míg a NO_2-ot NO-dá alakították, és utána határozták meg, NO formájában. A 29. és az F9. ábrákon látható, hogy a modellek kitűnően reprodukálják a mérési adatokat.

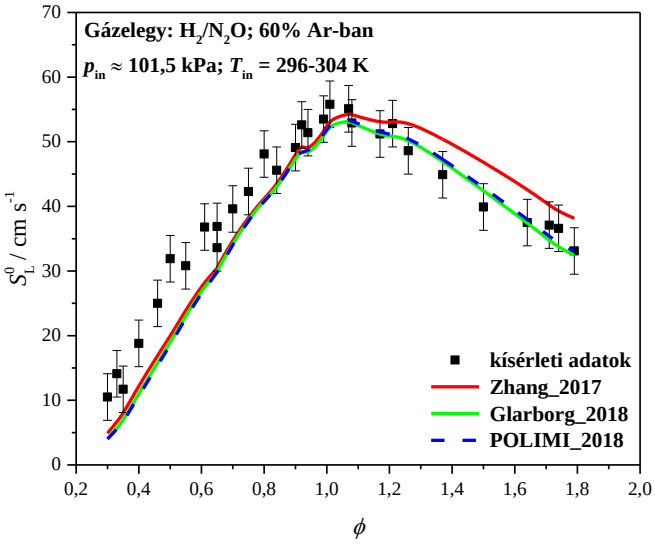


29. ábra. Glarborg és munkatársai [33] mérései alapján végzett összehasonlítások.

Mueller és munkatársai [34] nitrogénnel higított $H_2O/O_2/NO_x$ és $CO/H_2O/O_2/NO_x$ gázelegyeket vizsgáltak 750-1100 K között, 0,5-14,0 atm nyomáson. Csőreaktorban vettek fel H_2-, H_2O-, O_2-, CO-, CO_2-, NO- és NO_2-koncentrációprofilokat az idő függvényében. Ehhez különböző optikai spektroszkópiai és elektroanalitikai eszközöket használtak [34]. Ezen mérések szimulációi egy technikai probléma miatt egyelőre nem futottak le, de a jövőben célszerű ezen mérések adataira is támaszkodni, mivel nagy mennyiségű adatot tartalmaznak, és a szakirodalom számos cikkje is felhasználja ezen mérések eredményeit, pl. Zhang és munkatársai [14].

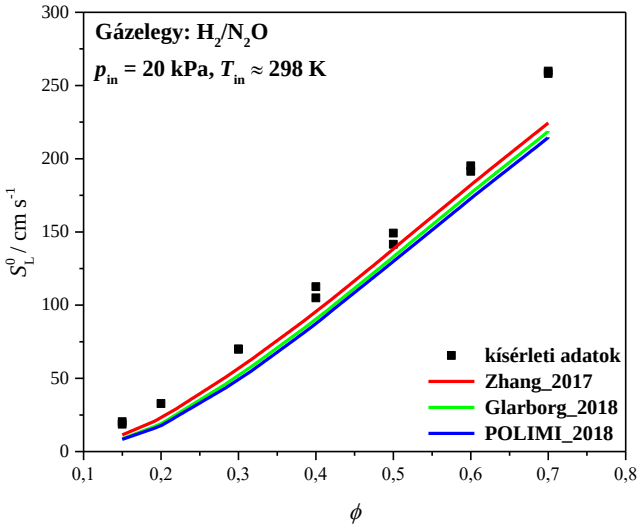
5.7. Lamináris lángsebesség-mérések

Mével és munkatársai [35] különböző ekvivalenciaarányú H_2/N_2O gázelegyek lamináris lángsebességét mérték meg kifelé terjedő gömbláng módszerrel. Higítógázként argont használtak. A mért és a számított adatok láthatók a 30. ábrán. A modellek $\Phi = 1$ ekvivalenciaarány környékén a legpontosabbak, de a Glarborg_2018 és POLIMI_2018 mechanizmusok nagyobb ekvivalenciaarányok esetén is nagyon pontosan reprodukálják a mért adatokat.

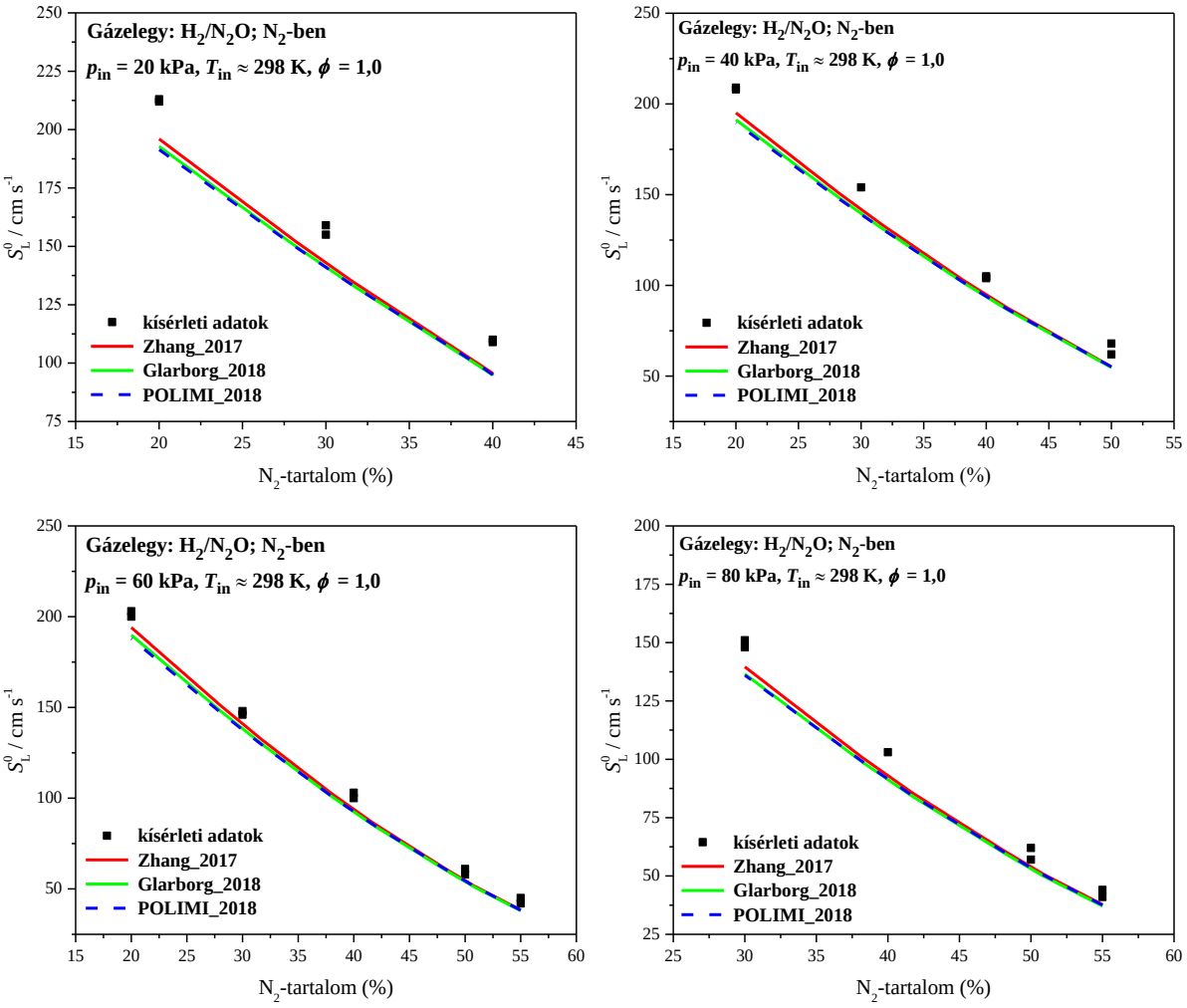


30. ábra. Mével és munkatársai [35] mérései alapján végzett összehasonlítás.

Bane és munkatársai [36] egyrészt különböző ekvivalenciaarányú, higítás nélküli H_2/N_2O gázelegyekkel végeztek méréseket kifelé terjedő gömblág módszerrel úgy, hogy a bevezetett gázelegy nyomása 20 kPa, hőmérséklete kb. 298 K volt (31. ábra). Másrészt, $H_2/N_2O/N_2$ gázelegyekkel is végeztek méréseket, amelyek esetén az ekvivalenciaarány állandó volt ($\Phi = 1$), és a higítási arányt változtatták. A bevezetett gázelegy hőmérséklete kb. 298 K, nyomása pedig 20, 40, 60 illetve 80 kPa volt (32. ábra). Látható, hogy a számított eredmények között egyik esetben sincs számottevő különbség, és mindegyik modell igen jól reprodukálja a mérési adatokat.



31. ábra. Összehasonlítás Bane és munkatársai [36] higítás nélküli H_2/N_2O gázeleggyel végzett mérései alapján.



32. ábra. Összehasonlítások Bane és munkatársai [36] nitrogénnel higított H_2/N_2O gázeleggyel végzett mérései alapján.

6. Az eredmények értékelése

Az 5. fejezetben elvégzett összehasonlítások alapján egyrészt a szakirodalomban megjelent közvetett mérésekről kaptam információkat. A 6. táblázatban foglaltam össze az eredményeket. A mérések részletei az F1. táblázatban megtalálhatók.

Mérési eszköz	Mért mennyiség	Referencia	Mérések használhatósága
lökéshullámcső	koncentráció vs. idő	Bowman [15] 1971	
		Javoy és munkatársai [13] 2009	
	gyulladási idő	Mathieu és munkatársai [16] 2013	
		Mathieu és munkatársai [17] 2012	
		Mathieu és munkatársai [18] 2013	
		Kosarev és munkatársai [19] 2007	ld. a 8. fejezetben részletesebben
		Mulvihill és munkatársai [20] 2018	ld. a 8. fejezetben részletesebben
		Mével és munkatársai [21] 2008	
		Mével és munkatársai [22] 2009	
		Henrici és Bauer [23] 1969	
		Hidaka és munkatársai [24] 1985	
		Pamidimukkala és Skinner [25] 1982	
		Kopp és munkatársai [26] 2012	
		Mathieu és Petersen [27] 2015	
	koncentráció vs. hőmérséklet	Henrici és Bauer [23] 1969	
jól kevert reaktor	koncentráció vs. hőmérséklet	Dayma és Dagaut [28] 2006	
		Dagaut és munkatársai [29] 2003	
csőreaktor	koncentráció vs. hőmérséklet	Hashemi és munkatársai [30] 2015	
		Abian és munkatársai [31] 2015	
		Rasmussen és munkatársai [32] 2008	
		Glarborg és munkatársai [33] 1995	
	koncentráció vs. idő	Mueller és munkatársai [34] 1999	(amint sikerül megoldani a technikai problémákat)
kifelé terjedő gömbláng	lamináris lángsebesség	Mével és munkatársai [35] 2009	
		Bane és munkatársai [36] 2011	

6. táblázat. A közvetett mérések értékelése. Zöld szín: a mérések eredményei megbízhatóak, piros szín: a mérések eredményei nem megbízhatóak.

Másrészt, a mechanizmusok jóságát is fel tudom mérni az összehasonlítások alapján. Ezért minden egyes mérési adatsor esetén 1-től 5-ig terjedő skálán osztályoztam a vizsgált mechanizmusokat az alapján, hogy mennyire jól reprodukálták az adott mérési adatsort. Az egyes adatsorokra adott osztályzatok az F2. táblázatban vannak összefoglalva, az összes adatsorra vett átlagosztályzatok pedig a 7. táblázatban találhatóak. Természetesen csak a 6. táblázatban zöld színnel jelölt mérések esetén (kivéve Mueller és munkatársai méréseit [34]) végeztem el ezt az osztályzást. Látható, hogy a Zhang_2017 és a Glarborg_2018 mechanizmus jobban reprodukálja a mérési adatokat, mint a POLIMI_2018.

Zhang_2017	Glarborg_2018	POLIMI_2018
4,09	**4,04**	**3,78**

7. táblázat. A vizsgált három mechanizmus teljesítőképességének összehasonlítása.

7. A HOCO-kémia jelentősége

A 4.1. részben volt róla szó, hogy szintézisgáz/NO_x rendszerek égése esetén a CO-on, a CO_2-on és a HCO-gyökön kívül más széntartalmú anyagfajta nem keletkezik [12], [68]. Ennek ellenére Zhang és munkatársai munkájukban [14] megmutatták, hogy a HOCO-kémia igen nagy nyomáson ($p \geq 50$ atm) jelentősen elősegítheti a $CO \rightarrow CO_2$ konverziót, így a szimulációs eredményekre is észrevehető hatással lehet. Ezért mechanizmusukban (Zhang_2017) alkalmaztak HOCO-almechanizmust, és előző állításukat Rasmussen és munkatársai [32] csőreaktoros mérései alapján végzett szimulációkkal bizonyították: 100 bar nyomáson a HOCO-kémia alkalmazásával jelentősen változtak a CO-, illetve a CO_2-koncentrációprofilok. Ugyanezeket a szimulációkat én is elvégeztem, és ugyanarra az eredményre jutottam, mint Zhang és munkatársai [14] a Zhang_2017 mechanizmussal (33.a ábra).

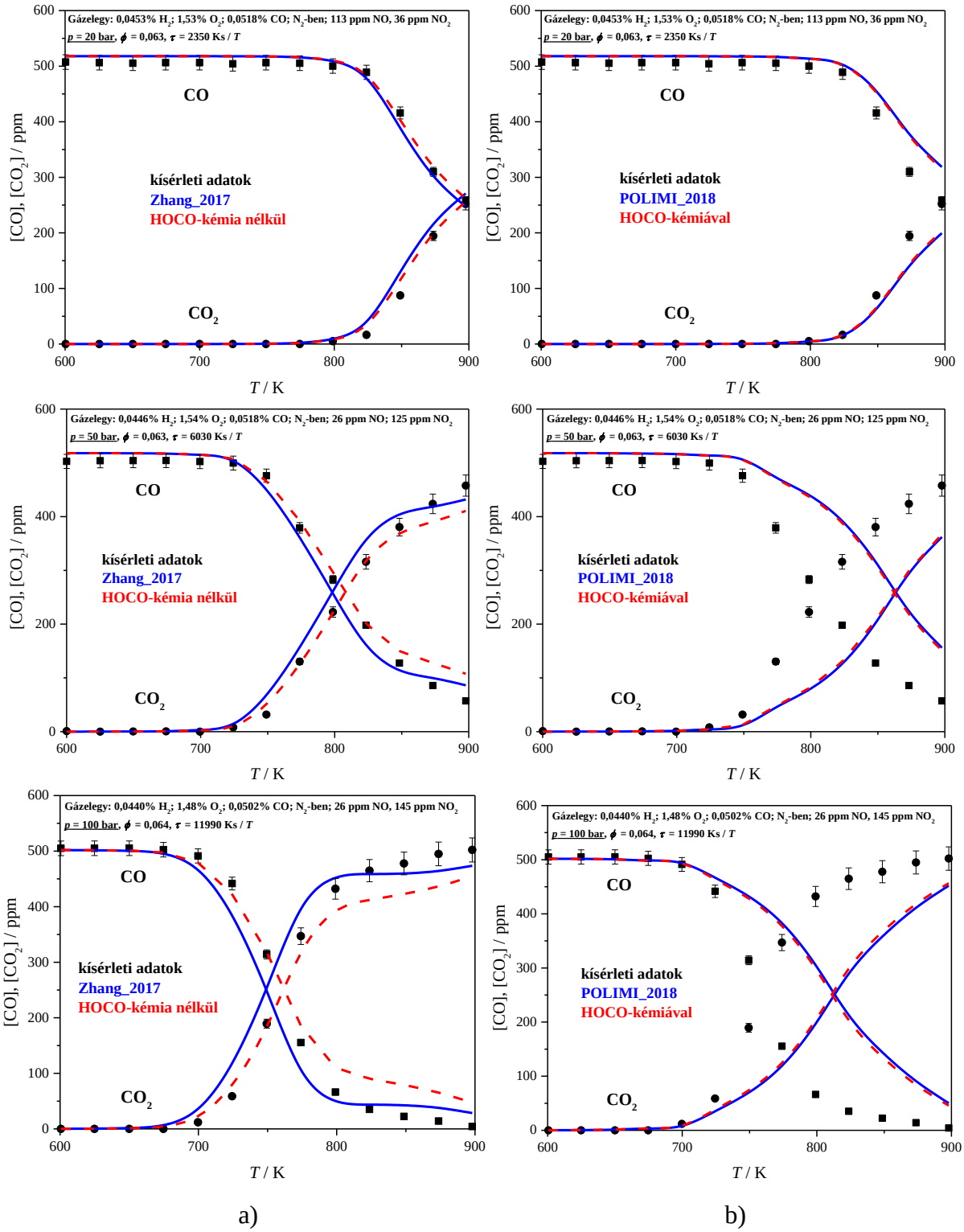
Zhang_2017	Glarborg_2018	POLIMI_2018 (eredeti)
HOCO = CO + OH	HOCO = CO + OH	HOCO = CO + OH
HOCO = CO_2 + H	HOCO (+ M) = CO_2 + H (+ M)	HOCO = CO_2 + H
HOCO + H = CO_2 + H_2	HOCO + H = CO_2 + H_2	
HOCO + O = CO_2 + OH	HOCO + H = CO + H_2O	
HOCO + OH = CO_2 + H_2O	HOCO + O = CO_2 + OH	
HOCO + HO_2 = CO_2 + H_2O_2	HOCO + OH = CO_2 + H_2O	
HOCO + O_2 = CO_2 + HO_2	HOCO + OH = CO + H_2O_2	
HOCO + NO = CO_2 + HNO	HOCO + HO_2 = CO_2 + H_2O_2	
HOCO + NO_2 = CO_2 + HONO	HOCO + O_2 = CO_2 + HO_2	
	HOCO + NO = CO + HONO	
	HOCO + H_2 = HOCHO + H	
	HOCO + OH = HOCHO + O	
	HOCO + H_2O = HOCHO + OH	
	HOCO + H_2O_2 = HOCHO + HO_2	
	HOCO + HO_2 = HOCHO + O_2	

8. táblázat. A HOCO-kémia alkalmazása az egyes mechanizmusokban.

A 8. táblázatban foglaltam össze, hogy a vizsgált három mechanizmus milyen reakciókat tartalmaz HOCO-kémiából. Látható, hogy a Zhang_2017 és a Glarborg_2018 mechanizmus igen részletes HOCO-almechanizmust tartalmaz, míg az eredeti [5] POLIMI_2018 modell csak két ilyen reakciót vesz figyelembe.

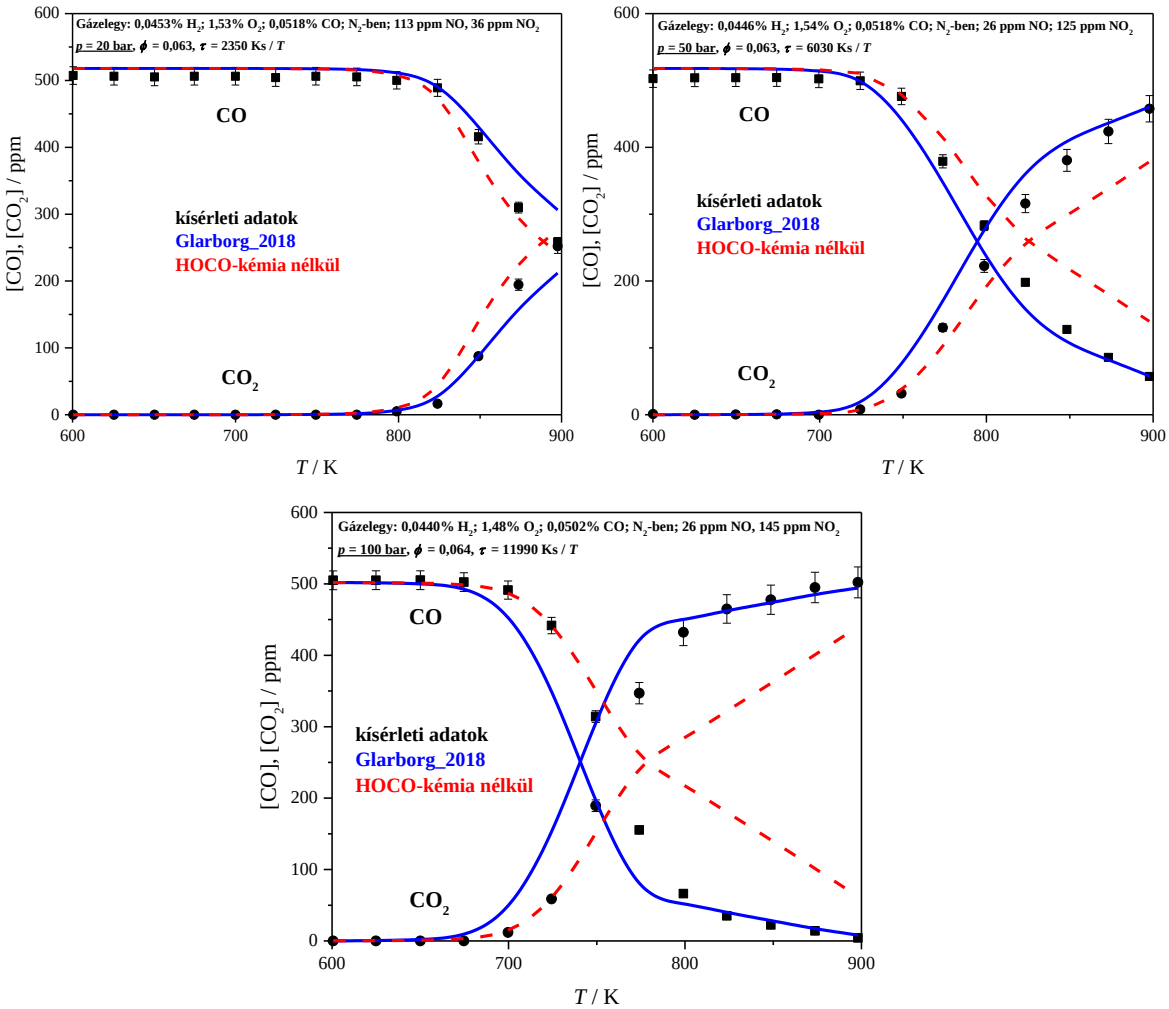
A Zhang_2017 és Glarborg_2018 mechanizmusok eredeti verzióját használtam a szimulációkhoz, így a HOCO-kémiai részüket is. Az eredeti POLIMI_2018 mechanizmusból viszont, ahogy azt korábban említettem, a HOCO-t tartalmazó reakciókat is elhagytam. A 33.b ábrán a POLIMI_2018 mechanizmussal végzett szimulációk eredményei láthatók HOCO-kémia nélkül és azzal együtt Rasmussen és munkatársai [32] mérései esetén. Látható, hogy még 100 bar nyomáson sincs észrevehető hatása a HOCO-kémia alkalmazásának ezen modell eredményeire. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy ez a modell jóval kevesebb HOCO-

reakciót tartalmaz a másik két mechanizmusnál. Ezért nem okoz hibát, ha HOCO-kémia nélkül használjuk az eredeti POLIMI_2018 mechanizmust szintézisgáz/NO_x rendszerekre, mint ahogy azt az egész dolgozat során tettem.



33. ábra. A HOCO-kémia hatása a Zhang_2017 (a) és a POLIMI_2018 (b) mechanizmusokra. Szimbólumok: Rasmussen és munkatársai [32] csőreaktoros mérései.

A 8. táblázatban az is látszik, hogy a legtöbb HOCO-s reakciót a Glarborg_2018 modell tartalmazza, ezért megvizsgáltam, hogy erre a mechanizmusra milyen hatással van a HOCO-kémia kivétele. A 34. ábrán látszik, hogy a Glarborg_2018 mechanizmus esetén a HOCO-kémia elhagyásának már 20 bar nyomáson is jelentős hatása van a számított eredményekre a CO → CO_2 oxidációt illetően kb. 800 K hőmérséklet fölött.



34. ábra. A HOCO-kémia hatása a Glarborg_2018 mechnizmusra. Szimbólumok: Rasmussen és munkatársai [32] csőreaktoros mérései.

Fontos megjegyezni azonban, hogy a HOCO-kémia szintézisgáz/NO_x égési rendszerekben betöltött szerepe egyelőre tisztázatlan, tisztázása további kutatást igényelne. Emellett azt is fontos leszögezni, hogy sem ebben a dolgozatban nem állítom, sem Zhang és munkatársai [14] nem állítják, hogy a HOCO-kémia alkalmazása egyértelműen javítaná vagy rontaná a mechanizmusok teljesítőképességét, csak annyit állítunk, hogy jelentős hatással lehet a CO → CO_2 átalakulás mértékére. A hatás mértéke függ a nyomástól és attól, hogy a modellben mely HOCO-reakciók szerepelnek. Minél nagyobb a nyomás, és minél több HOCO-reakciót használunk, annál jelentősebb a hatás. Ezt a 33. és 34. ábrák is alátámasztják.

Célszerű a jövőben olyan optimalizált mechanizmust létrehozni szintézisgáz/NO_x rendszerekre, amely a HOCO-kémiát is tartalmazza, ellentétben a Varga és munkatársai [68] által optimalizált szintézisgáz-oxidációt leíró mechanizmussal.

8. A $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$ reakció

Ebben a részben részletesen fogok foglalkozni a H_2 és a N_2O közvetlen reakciójával és annak jelentőségével H_2/N_2O gázelegyek égésekor:

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O. \qquad \text{(R21)}$$

8.1. A $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$ reakció sebességi együtthatója

Az (R21) reakciónak nyilvánvalóan nagy jelentősége lehet olyan gázelegyek égésének vizsgálatakor, amelyek H_2-t és N_2O-ot is tartalmaznak. Ennek ellenére, egészen 2018-ig csak egyetlen közvetlen mérést végeztek ezen reakció sebességi együtthatójának meghatározására, mégpedig Kosarev és munkatársai lökéshullámcsőben 2007-ben [19]. Zhang és munkatársai [14] a Zhang_2017 mechanizmusban a Kosarev és munkatársai [19] által meghatározott sebességi együtthatót (k) használták, amelynek értéke:

$$k = 2{,}1 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{16356\ \mathrm{K}}{T}\right) \frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{mol\ s}}. \qquad (33)$$

A Glarborg_2018 [7] és a POLIMI_2018 [5] mechanizmusokban viszont egyáltalán nem szerepel az (R21) reakció.

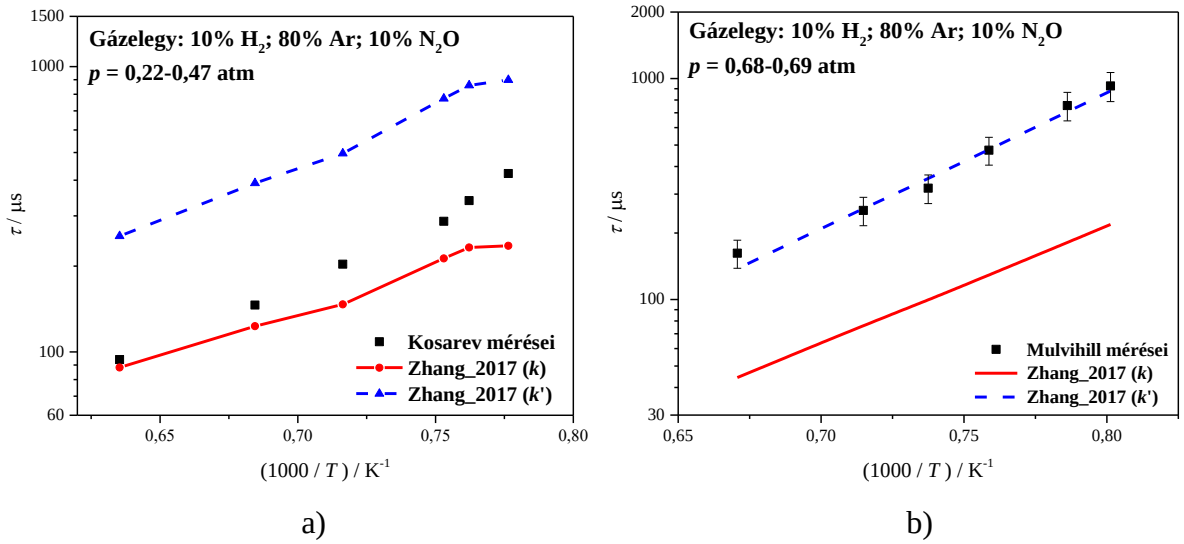
Nemrég (2018-ban) Mulvihill és munkatársai újra meghatározták a k sebességi együtthatót lökéshullámcsőben felvett H_2O-koncentrációprofilok segítségével [20], és méréseik alapján egy új sebességi együtthatót javasoltak, amely a k együttható harmincad részének adódott[2] (k'):

$$k' = \frac{k}{30} = 7 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{16356\ \mathrm{K}}{T}\right) \frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{mol\ s}}. \qquad (34)$$

Az 5.3.4. részben láttuk, hogy Kosarev és munkatársai gyulladásiidő-méréseit egyedül a Zhang_2017 modell reprodukálta nagyjából kielégítően, a Glarborg_2018 és a POLIMI_2018 nagyon rossz egyezést mutatott. Nem meglepő módon, ha a k sebességi együtthatót k'-re cseréljük a Zhang_2017 mechanizmusban, akkor már az így számított eredmények egyezése sokkal rosszabb a mérési adatokkal (35.a ábra). Ezért Mulvihill és munkatársai [20] megismételték Kosarev és munkatársai [19] egyik gyulladásiidő-mérését (azt, amelyik esetén higították a N_2O/H_2 elegyet), csak egy kicsivel nagyobb nyomást alkalmazva. A Zhang_2017 mechanizmusban a k-t k'-re cserélve nagyon jó az egyezés az újonnan mért gyulladási időkkel

[2] Az eredeti cikk szövegében [20] a javasolt preexponenciális tényező $7 \cdot 10^{13}$ cm^3 / mol s, ez azonban egy elírás, a [20] cikk szerzői is a (34) egyenletben megadott értéket használják a számításaikhoz.

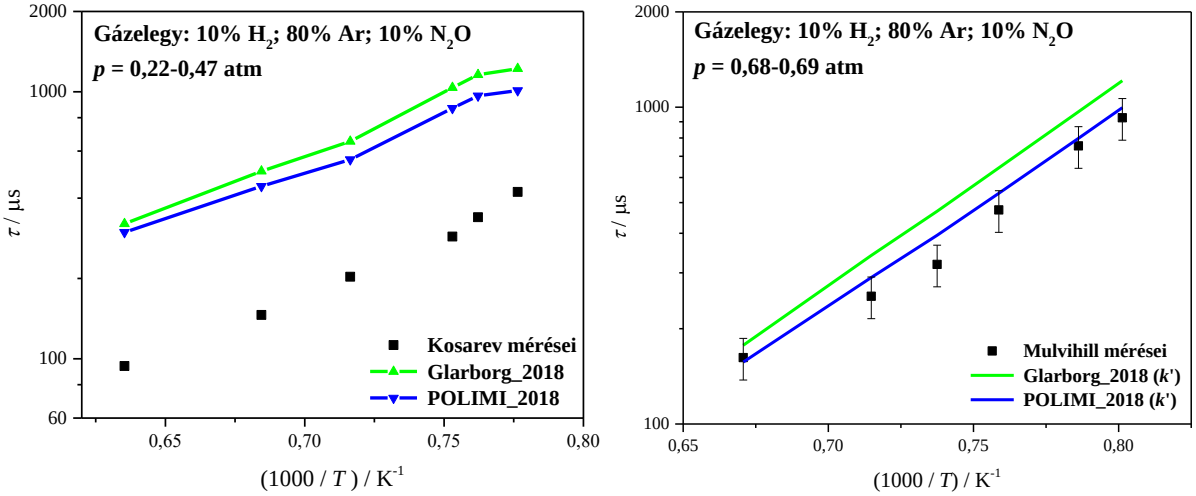
(35.b ábra), viszont az eredeti Zhang_2017 mechanizmust (*k*) használva a számított eredmények nagyon eltérőek.



a) b)

35. ábra. A *k* és a *k*' alkalmazásának hatása a számított eredményekre Kosarev és munkatársai [19] (a) illetve Mulvihill és munkatársai [20] (b) gyulladásiidő-mérései esetén.

Cikkükben Mulvihill és munkatársai [20] meg is magyarázzák, hogy milyen méréstechnikai hibát vétettek Kosarev és munkatársai [19], ami a nagymértékben eltérő mérési eredményeket okozza. Emiatt szerintük az ő mérési eredményeiket kellene használni a jövőben a mechanizmusok validálásához és optimalizálásához. Azért, hogy erről megbizonyosodjak, a POLIMI_2018 és a Glarborg_2018 mechanizmusokba (amelyekben az (R21) reakció nem szerepelt) betettem az (R21) reakciót a Mulvihill és munkatársai [20] által javasolt *k*' sebességi együtthatóval, és ezekkel is elvégeztem a szimulációkat Mulvihill és munkatársai [20] méréseire (36.b ábra). Látható, hogy mindkét mechanizmus jól reprodukálja a [20] mérési eredményeket. A javulás akkor nagyon látványos, ha az így kapott eredményeket összehasonlítjuk azzal, hogy milyen nagy az eltérés a mért és a szimulált adatok között Kosarev és munkatársai mérései [19] esetén (36.a ábra).

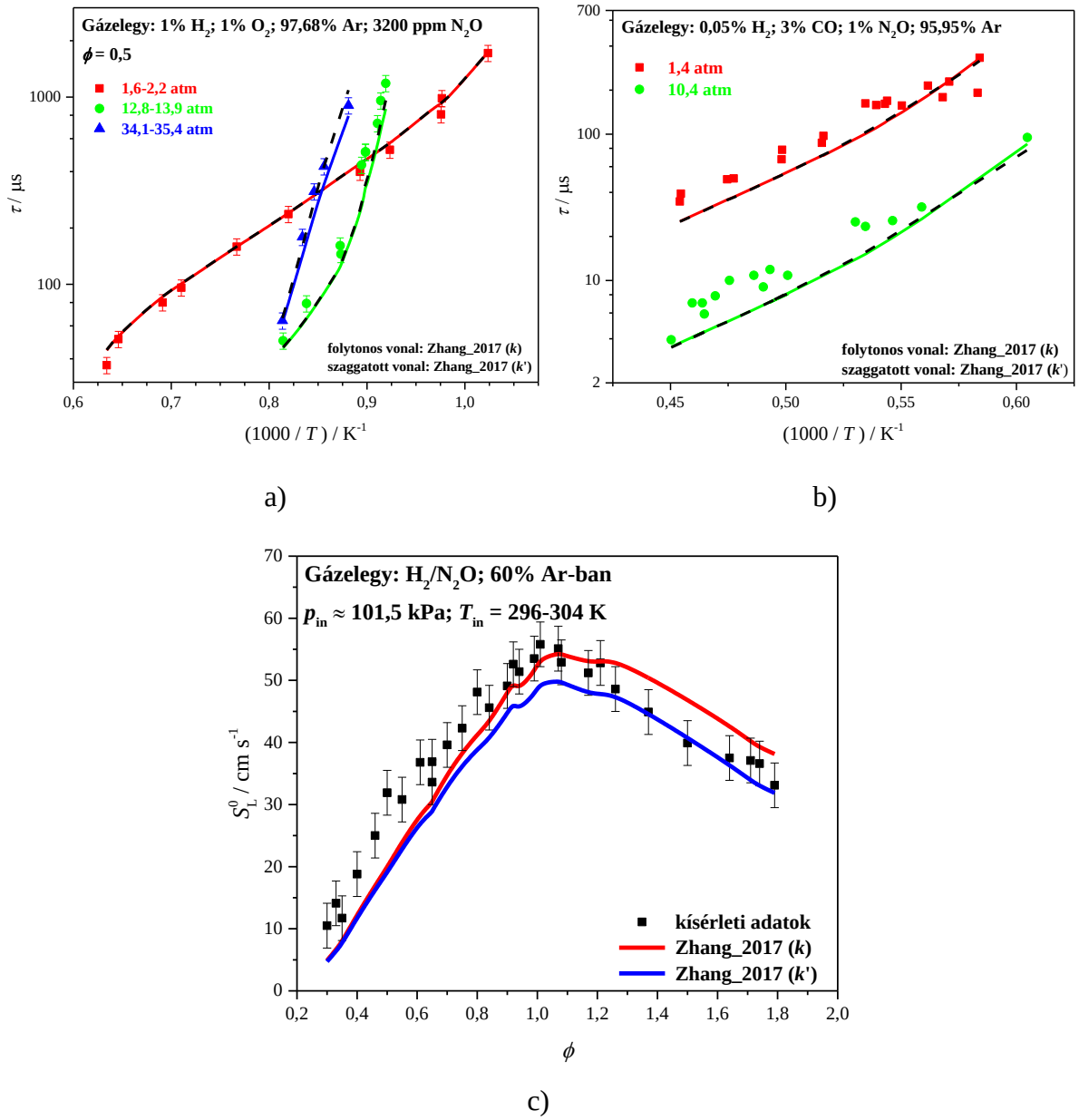


a) b)

36. ábra. Kosarev és munkatársai [19] (a) és Mulvihill és munkatársai [20] (b) méréseinek összehasonlítása.

Ebből az a következtetés vonható le, hogy valóban Mulvihill és munkatársai [20] mérései helyesek, így a jövőben a mechanizmusok validálásához ezt a mérést kell használni, Kosarev és munkatársai eredményeit [19] pedig érdemes figyelmen kívül hagyni. Ezen kívül tudjuk, hogy Kosarev és munkatársai [19] mérésük közben technikai hibát vétettek. Mivel az általuk javasolt *k* sebességi együtthatót is ezen hibás mérések alapján határozták meg, ezért a jövőben mechanizmusok optimalizálásakor – amennyiben a mechanizmus tartalmazza az (R21) reakciót – érdemes inkább a Mulvihill és munkatársai által javasolt *k*' sebességi együtthatóból kiindulni az (R21) reakció esetén.

A 37.a és 37.b ábrák azt bizonyítják, hogy kis N_2O-tartalmú gázelegyek ([17], [21], [22], [26]) esetén nincs észerevehető hatása a számított eredményekre annak, ha a *k* sebességi együtthatót *k*'-re cseréljük a Zhang_2017 mehanizmusban. Ellenben, ha nagy N_2O-tartalmú gázelegyet vizsgálunk ([35], [36]), a sebességi együttható kicserélése jelentős változást okoz (37.c ábra). Az utóbbi megállapítást bizonyítja egyébként a 35. ábra is.



37. ábra. A *k* és a *k*' alkalmazásának hatása a számított eredményekre a Zhang_2017 mechanizmus esetén. A szimbólumok mindig a mérési eredményeket jelölik. a) [17], b) [26], c) [35]

8.2. A $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$ reakció jelentősége

A 8.1. fejezetben láttuk, hogy ha az (R21) reakció sebességi együtthatóját harminccal elosztjuk, és ezt a módosítást alkalmazzuk a Zhang_2017 mechanizmusban, annak a számított gyulladási időkre és lamináris lángsebességekre jelentős hatása van N_2O-ban gazdag gázelegyek esetén, míg N_2O-ban szegény gázelegyek esetén nincs számottevő eltérés a számított eredmények között.

Ebben a fejezetben azt vizsgálom meg, hogy milyen hatása van a számított gyulladási időkre és a lamináris lángsebességekre annak, hogy a mechanizmusban szerepel az (R21) reakció a helyes *k*' sebességi együtthatóval, vagy teljesen hiányzik a modellből. A 9. táblázatban foglaltam össze azokat a méréseket, amelyek H_2/N_2O gázelegyekkel foglalkoznak, és a 6. táblázat szerint jól használhatók, így érdemes ebből a szempontból is vizsgálni őket. Látható, hogy gyulladásiidő-meghatározások esetén az összes többi mérés N_2O-ban jóval szegényebb gázelegyeket vizsgál, mint Mulvihill és munkatársai [20].

Mérési eszköz	Mért mennyiség	Égési rendszer	N_2O-tartalom (%)	Referencia
lökéshullámcső	gyulladási idő	$H_2/O_2/N_2O/Ar$	0,1-3,2	Mathieu és munkatársai [17] 2012
		$H_2/N_2O/Ar$	10	Mulvihill és munkatársai [20] 2018
		$H_2/N_2O/Ar$	0,3333-0,6667	Mével és munkatársai [21] 2008
		$H_2/N_2O/Ar$	0,3333-1,3333	Mével és munkatársai [22] 2009
		$H_2/CO/N_2O/Ar$	1	Kopp és munkatársai [26] 2012
kifelé terjedő gömbláng	lamináris lángsebesség	$H_2/N_2O/Ar$	14,34-30,77	Mével és munkatársai [35] 2009
		H_2/N_2O és $H_2/N_2O/N_2$	22,50-86,96	Bane és munkatársai [36] 2011

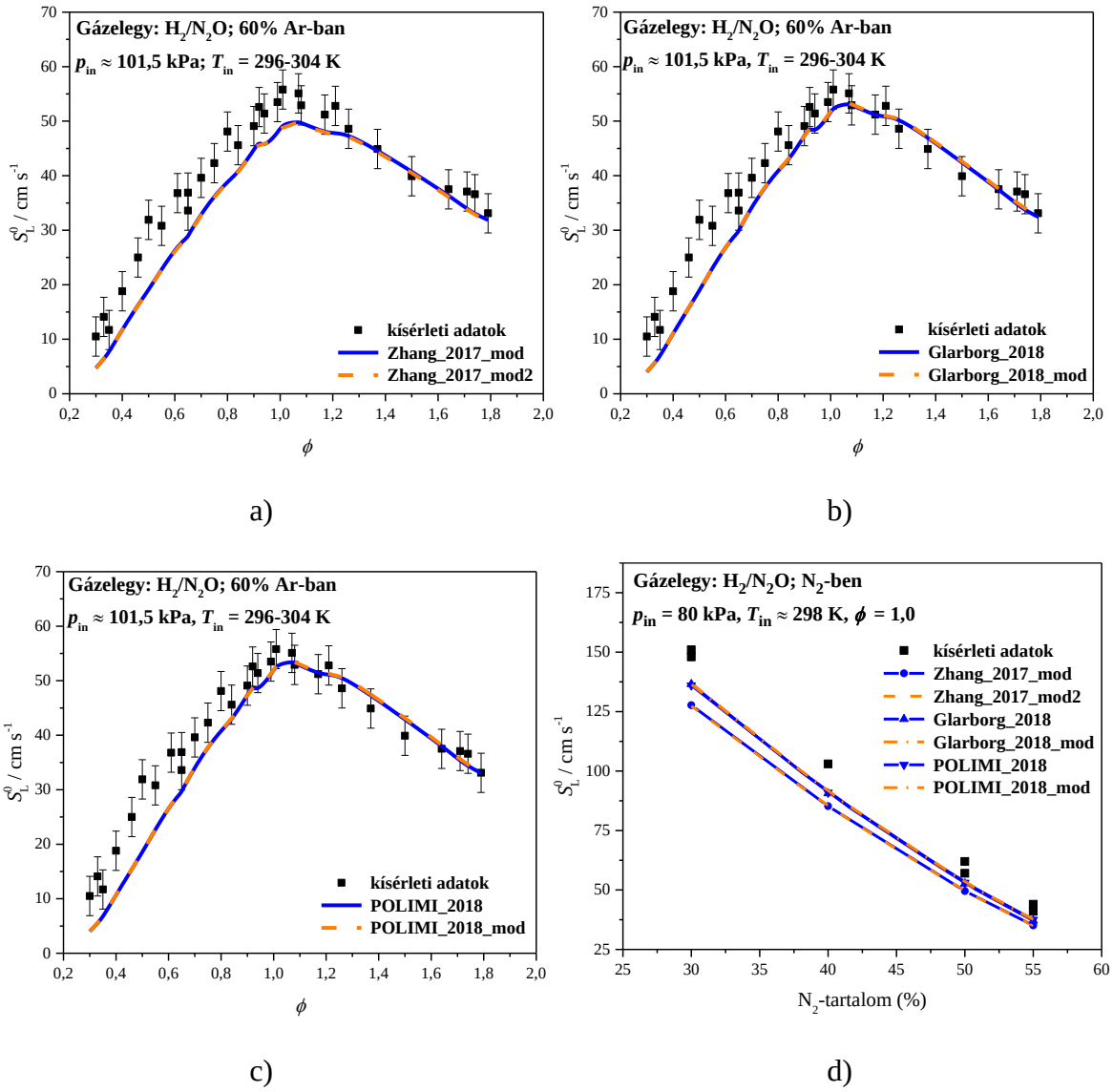
9. táblázat. H_2-t és N_2O-ot tartalmazó gázelegyekkel foglalkozó mérések.

A számításokhoz az eredetileg vizsgált három mechanizmuson kívül még négy másikat hoztam létre, amelyek az eredeti háromhoz képest csak az (R21) reakcióban különböznek. A mechanizmusok jellemzőit a 10. táblázatban foglaltam össze.

Mechanizmus neve	(R21) van-e?	(R21) sebességi együtthatója
Zhang_2017_mod	van	*k*'
Zhang_2017_mod2	nincs	–
Glarborg_2018	nincs	–
Glarborg_2018_mod	van	*k*'
POLIMI_2018	nincs	–
POLIMI_2018_mod	van	*k*'

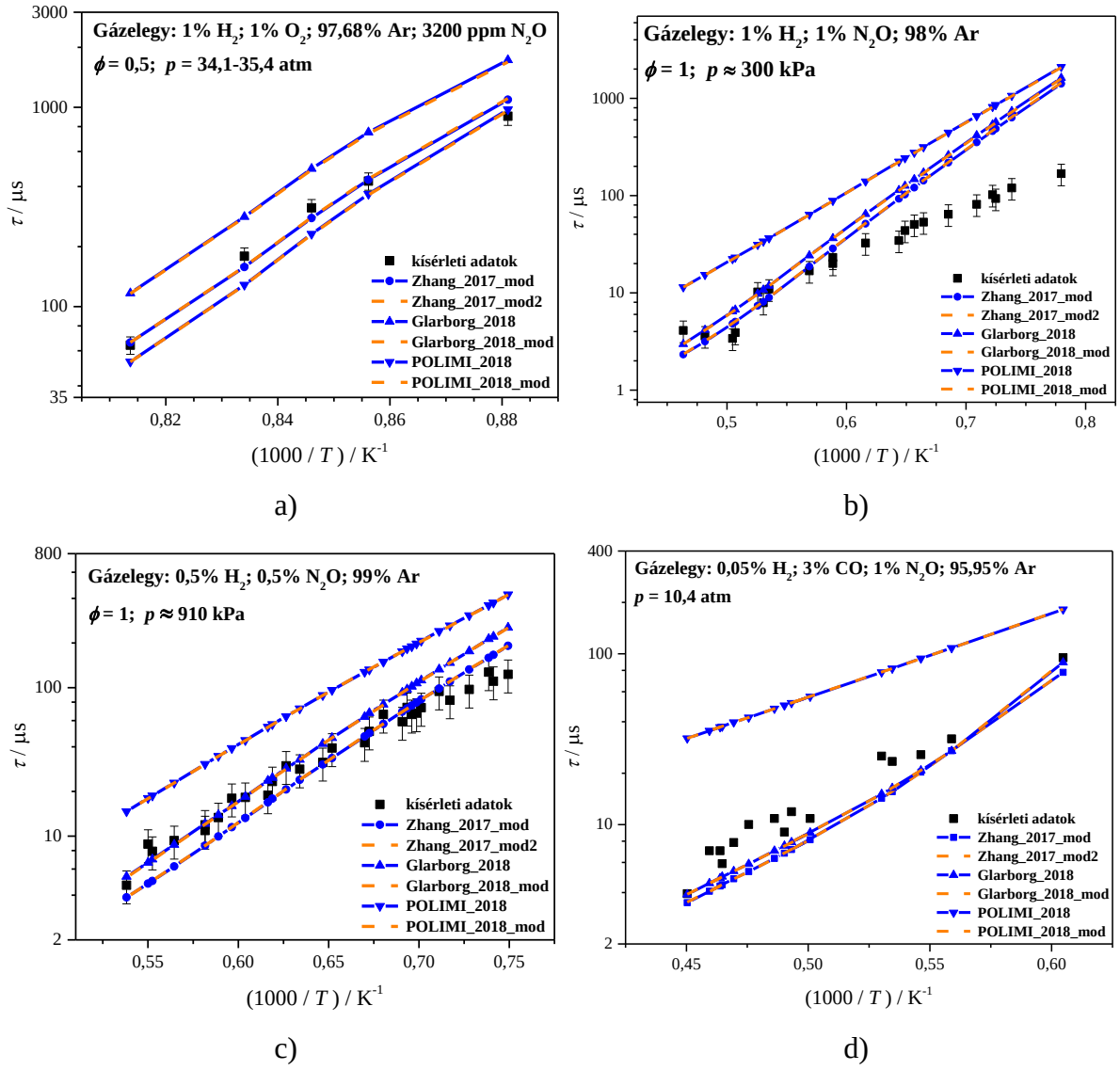
10. táblázat. Az (R21) reakció jelentőségének vizsgálatához használt mechanizmusok.

A 38. ábrán látszik, hogy még igen nagy N_2O-tartalmú gázelegyek esetén [35], [36] sincs hatása a számított lamináris lángsebességekre annak, hogy az (R21) reakciót a helyes *k*' sebességi együtthatóval [20] alkalmazzuk-e a mechanizmusban, vagy teljesen kihagyjuk belőle.



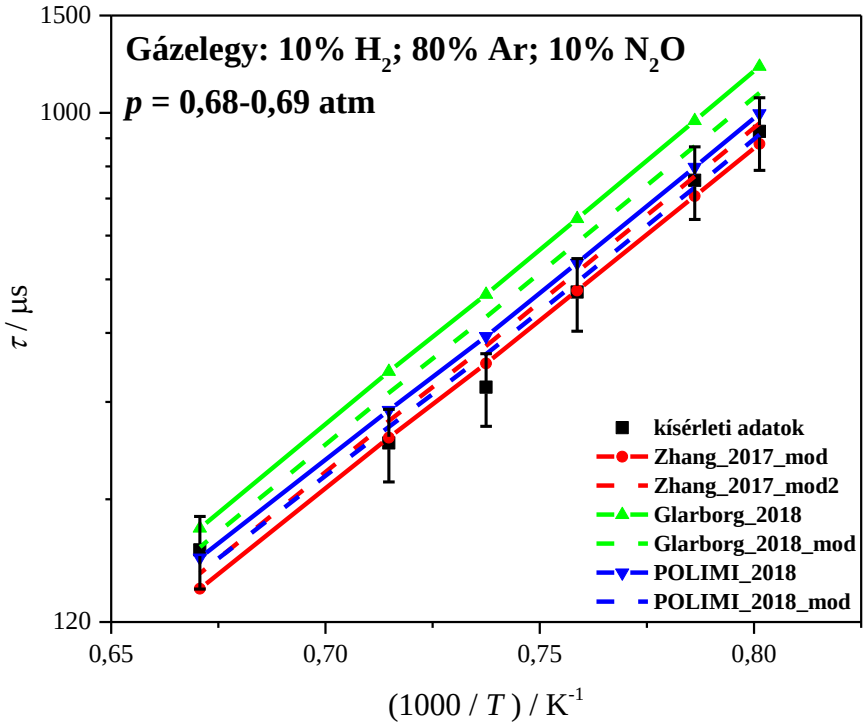
38. ábra. Az (R21) reakció jelentősége lamináris lángsebesség számításakor nagy N_2O-tartalmú gázelegyekben. a, b, c) [35], d) [36].

A [17], [21], [22], [26] gyulladásiidő-mérések esetén hasonló eredményre jutunk, mint a lamináris lángsebesség számításakor. N_2O-ban szegény gázelegyek gyulladási idejére sincs számottevő hatása a helyes *k*' együtthatóval vett (R21) reakció alkalmazásának, illetve a reakció elhagyásának. A 39. ábrán látható néhány ilyen grafikon.



39. ábra. Az (R21) reakció jelentősége N_2O-ban szegény gázelegyek gyulladási idejére. a) [17], b) [22], c) [21], d) [26].

Mulvihill és munkatársai [20] nagyobb N_2O-tartalmú gázelegy gyulladási idejét mérték meg. Ez esetben a 40. ábrán már látszódik némi eltérés az adatok között, de ez továbbra is néhány százalékon belül van, ami betudható a numerikus számolás hibájának is. Tehát mondhatjuk, hogy még ilyen nagy N_2O-tartalmű gázelegy esetén is jelentéktelen a hatása az (R21) reakció *k*' együtthatóval való alkalmazásának a gyulladási időre. Főleg akkor látványos a különbség, ha összevetjük a 40. ábrát a 35.b ábrával, amelyen látszik, hogy a *k* együttható *k*'-re való cseréjének viszont óriási a hatása a számított gyulladási időkre.



40. ábra. Az (R21) reakció jelentősége Mulvihill és munkatársai [20] mérései esetén.

Összességében tehát azt a következtetést vonhatjuk le, hogy amennyiben a *k*' reakciót fogadjuk el az (R21) reakció sebességi együtthatójának, úgy az (R21) reakciónak még nagy N_2O-tartalmú gázelegyek esetén sincs számottevő hatása a számított eredményekre. Ennélfogva a Mulvihill és munkatársai által javasolt [20] *k*' sebességi együttható inkább tekinthető a sebességi együttható egy felső becslésének [20]. Azonban, amennyiben az (R21) reakciót használjuk a mechanizmusunkban, a *k*' sebességi együtthatót ajánlatos alkalmazni, mert az mindenképpen pontosabb, mint a Kosarev és munkatársai [19] által meghatározott *k* sebességi együttható.

9. Összefoglalás

A dolgozatban szintézisgázt és/vagy nitrogén-oxidokat tartalmazó gázelegyek égését vizsgáltam. A közelmúltban a szakirodalomban megjelent három reakciómechanizmus teljesítményét hasonlítottam össze annak alapján, hogy a különböző forrásokból származó közvetett mérési eredményeket mennyire jól reprodukálják. Kiderült, hogy a Zhang_2017 [14] és a Glarborg_2018 [7] mechanizmusokkal végzett számítások eredményei sokkal jobban egyeznek a mérési adatokkal, mint a POLIMI_2018 [5] mechanizmus eredményei. Az összehasonlítások során arra is fény derült, hogy mely mérések eredményei nem megbízhatóak, így a jövőben nem érdemes ezen adatokra támaszkodni.

Emellett a mechanizmusok két részletével külön is foglalkoztam. Az egyik a HOCO-kémia alkalmazásának hatása a szimulációs eredményekre. Azt tudtam meg, hogy a nyomás növekedésével és a HOCO-gyököt tartalmazó reakciók számának növekedésével egyre jelentősebb hatása van a számítások eredményeire a HOCO-kémia alkalmazásának.

A másik vizsgált részlet pedig a N_2O és a H_2 közvetlen reakciója (R21) volt. Kiderült, hogy az erre a reakcióra a szakirodalomban 2007-ben megjelent [19] és azóta is széles körben használt sebességi együttható értékét hibás mérés alapján határozták meg. A hiba felfedezői [20] ezért új sebességi együtthatót javasoltak 2018-ban, ami az eredeti érték harmicad része. Amennyiben ezt a sebességi együtthatót használjuk a reakciómechanizmusokban, a számított eredmények jóval kevésbé érzékenyek az (R21) reakcióra még nagy N_2O-koncentráció esetén is.

A fentiekből több következtetés is levonható. A jövőben szintézigáz/NO_x égési mechanizmusok fejlesztésekor érdemes a Zhang_2017 vagy a Glarborg_2018 mechanizmusból kiindulni, és az optimalizálást a megbízhatónak ítélt mérések alapján elvégezni. A HOCO-kémiát is érdemes beletenni a kiindulási mechanizmusba, és az optimalizálást ezen reakciókra is elvégezni, hogy az új mechanizmus minden körülmény esetén megfelelően reprodukálja a mérési adatokat. Az (R21) reakció esetén az újonnan meghatározott [20] sebességi együtthatót érdemes alkalmazni a kiindulási mechanizmusban.

Összességében ezen dolgozat eredményei megfelelően előkészítették a kutatás következő lépését, egy új, optimalizált szintézisgáz/NO_x égési mechanizmus létrehozását.

Irodalomjegyzék

[1] K. Barkács, J. Bartholy, T. Kiss Keve, R. Pongrácz, M. Reskóné Nagy, I. Salma, P. Sóhár, and B. Tóth, Környezetkémia. Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar: TypoTEX Kiadó, 2012.

[2] E. Ranzi, A. Frassoldati, R. Grana, A. Cuoci, T. Faravelli, A. P. Kelley, and C. K. Law, Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 38, no. 4, pp. 468–501, 2012.

[3] H. Hashemi, J. M. Christensen, L. B. Harding, S. J. Klippenstein, and P. Glarborg, High-pressure oxidation of propane, *Proc. Combust. Inst.*, vol. in press, no. in press, pp. 1–8, 2018.

[4] M. U. Alzueta, P. Glarborg, Y. Gao, P. Marshall, C. L. Rasmussen, and J. G. Lopez, Experimental and kinetic modeling study of C_2H_4 oxidation at high pressure, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32, pp. 367–375, 2009.

[5] O. Herbinet, Y. Song, L. Marrodán, N. Vin, E. Assaf, C. Fittschen, A. Stagni, T. Faravelli, M. U. Alzueta, and F. Battin-Leclerc, The sensitizing effects of NO_2 and NO on methane low temperature oxidation in a jet stirred reactor, *Proc. Combust. Inst.*, vol. in press, 2018.

[6] A. Frassoldati, T. Faravelli, and E. Ranzi, Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons at high temperature, *Combust. Flame*, vol. 135, no. 1–2, pp. 97–112, 2003.

[7] P. Glarborg, J. A. Miller, B. Ruscic, and S. J. Klippenstein, Modeling nitrogen chemistry in combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 67, pp. 31–68, 2018.

[8] A. A. Konnov, J. Ning Zhu, J. H. Bromly, and D. K. Zhang, The effect of NO and NO_2 on the partial oxidation of methane: Experiments and modeling, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 30, no. 1, pp. 1093–1100, 2005.

[9] L. Marrodán, Á. J. Arnal, Á. Millera, R. Bilbao, and M. U. Alzueta, High-pressure ethanol oxidation and its interaction with NO, *Fuel*, vol. 223, no. October 2017, pp. 394–400, 2018.

[10] Y. Chang, M. Jia, B. Niu, Z. Xu, Z. Liu, Y. Li, and M. Xie, Construction of a skeletal oxidation mechanism of n-pentanol by integrating decoupling methodology, genetic algorithm, and uncertainty quantification, *Combust. Flame*, vol. 194, pp. 15–27, 2018.

[11] Y. Luo, Y. Gan, and Z. Jiang, An improved reaction mechanism for predicting the charged species in ethanol-air flame, *Fuel*, vol. 228, no. May, pp. 74–80, 2018.

[12] T. Turányi, The chemistry and physics of flames, 2018. Available: http://garfield.chem.elte.hu/Turanyi/oktatas/flames/Flames_1_2018.pdf. [Accessed: 31-Oct-2018].

[13] S. Javoy, R. Mevel, and C. E. Paillard, A study of N_2O decomposition rate constant at

high temperature: Application to the reduction of nitrous oxide by hydrogen, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 41, no. 5, pp. 357–375, 2009.

[14] Y. Zhang, O. Mathieu, E. L. Petersen, G. Bourque, and H. J. Curran, Assessing the predictions of a NO_x kinetic mechanism on recent hydrogen and syngas experimental data, *Combust. Flame*, vol. 182, pp. 122–141, 2017.

[15] C. T. Bowman, Investigation Of Nitric Oxide Formation Kinetics In Combustion Processes: The Hydrogen-Oxygen-Nitrogen Reaction, *Combust. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 37–45, 1971.

[16] O. Mathieu, A. Levacque, and E. L. Petersen, Effects of NO_2 addition on hydrogen ignition behind reflected shock waves, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, no. 1, pp. 633–640, 2013.

[17] O. Mathieu, A. Levacque, and E. L. Petersen, Effects of N_2O addition on the ignition of H_2-O_2 mixtures: Experimental and detailed kinetic modeling study, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 20, pp. 15393–15405, 2012.

[18] O. Mathieu, M. M. Kopp, and E. L. Petersen, Shock-tube study of the ignition of multi-component syngas mixtures with and without ammonia impurities, *Proc Combust Inst*, vol. 34, pp. 3211–3218, 2013.

[19] I. N. Kosarev, S. M. Starikovskaia, and A. Y. Starikovskii, The kinetics of autoignition of rich N_2O-H_2-O_2-Ar mixtures at high temperatures, *Combust. Flame*, vol. 151, no. 1–2, pp. 61–73, 2007.

[20] C. R. Mulvihill, O. Mathieu, and E. L. Petersen, The unimportance of the reaction $H_2 + N_2O \leftrightarrows H_2O + N_2$: A shock-tube study using H_2O time histories and ignition delay times, *Combust. Flame*, vol. 196, no. in press, pp. 478–486, 2018.

[21] R. Mével, F. Lafosse, L. Catoire, N. Chaumeix, G. Dupré, and C. E. Paillard, Induction delay times and detonation cell size prediction of hydrogen-nitrous oxide-diluent mixtures, *Combust. Sci. Technol.*, vol. 180, no. 10–11, pp. 1858–1875, 2008.

[22] R. Mével, S. Javoy, F. Lafosse, N. Chaumeix, G. Dupré, and C. E. Paillard, Hydrogen-nitrous oxide delay times: Shock tube experimental study and kinetic modelling, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32 I, no. 1, pp. 359–366, 2009.

[23] S. H. Henrici, H. Bauer, Kinetics of the Nitrous Oxide–Hydrogen Reaction, *J. Chem. Phys.*, vol. 50, no. 3, p. 1333, 1969.

[24] Y. Hidaka, H. Takuma, and M. Suga, Shock-tube study of the rate constant for excited OH* ($^2SIGMA^+$) formation in the N_2O-H_2 reaction, *J. Phys. Chem.*, vol. 89, no. 23, pp. 4903–4905, 1985.

[25] K. M. Pamidimukkala and G. B. Skinner, Resonance absorption measurements of atom concentrations in reacting gas mixtures. VIII. Rate constants for $O+H_2 \rightarrow OH+H$ and $O+D_2 \rightarrow OD+D$ from measurements of O atoms in oxidation of H_2 and D_2 by N_2O, *J. Chem. Phys.*, vol. 76, no. 1, pp. 311–315, 1982.

[26] M. Kopp, M. Brower, O. Mathieu, E. Petersen, and F. Güthe, CO_2* chemiluminescence study at low and elevated pressures, *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 107, no. 3, pp. 529–538, 2012.

[27] O. Mathieu and E. L. Petersen, Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of ammonia and related NO_x chemistry, *Combust. Flame*, vol. 162, no. 3, pp. 554–570, 2015.

[28] G. Dayma and P. Dagaut, Effects of air contamination on the combustion of hydrogen - effect of NO and NO_2 addition on hydrogen ignition and oxidation kinetics, *Combust. Sci. Technol.*, vol. 178, no. 10–11, pp. 1999–2024, 2006.

[29] P. Dagaut, F. Lecomte, J. Mieritz, and P. Glarborg, Experimental and kinetic modeling study of the effect of NO and SO_2 on the oxidation of CO/H_2 mixtures., *Int J Chem Kinet*, vol. 35, pp. 564–575, 2003.

[30] H. Hashemi, J. M. Christensen, S. Gersen, and P. Glarborg, Hydrogen oxidation at high pressure and intermediate temperatures: Experiments and kinetic modeling, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 35, pp. 553–560, 2015.

[31] M. Abian, M. U. Alzueta, and P. Glarborg, Formation of NO from N_2/O_2 mixtures in a flow reactor: Toward an accurate prediction of thermal NO, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 47, pp. 518–532, 2015.

[32] C. L. Rasmussen, J. Hansen, P. Marshall, and P. Glarborg, Experimental measurements and kinetic modeling of $CO/H_2/O_2/NO$ conversion at high pressure, *Int J Chem Kinet*, vol. 40, no. 8, pp. 454–480, 2008.

[33] P. Glarborg, D. Kubel, P. G. Kristensen, J. Hansen, and K. Dam-Johansen, Interactions of CO, NO_x and H_2O Under Post-Flame Conditions, *Combust. Sci. Technol.*, vol. 110–111, no. 1, pp. 461–485, 1995.

[34] M. A. Mueller, R. A. Yetter, and 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, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 31, no. 10, pp. 705–724, 1999.

[35] R. Mével, F. Lafosse, N. Chaumeix, G. Dupré, and C. E. Paillard, Spherical expanding flames in H_2-N_2O-Ar mixtures: flame speed measurements and kinetic modeling, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 21, pp. 9007–9018, 2009.

[36] S. P. M. Bane, R. Mével, S. A. Coronel, and J. E. Shepherd, Flame burning speeds and combustion characteristics of undiluted and nitrogen-diluted hydrogen-nitrous oxide mixtures, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 16, pp. 10107–10116, 2011.

[37] S. M. Burke et al., An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements, *Combust. Flame*, vol. 162, no. 2, pp. 296–314, 2015.

[38] F. Battin-Leclerc, J. M. Simmie, and E. Blurock, Cleaner Combsution - Developing Detailed Chemical Kinetic Models. London: Springer, 2013.

[39] P. Dagaut, M. Cathonnet, J. C. Boettner, and F. Gaillard, Kinetic modeling of ethylene oxidation, *Combust. Flame*, vol. 71, no. 3, pp. 295–312, 1988.

[40] F. N. Egolfopoulos, P. Cho, and C. K. Law, Laminar flame speeds of methane-air mixtures under reduced and elevated pressures, *Combust. Flame*, vol. 76, no. 3–4, pp. 375–391, 1989.

[41] Lund University Combustion Chemistry Group. Facilities, Counterflow burner rig, 2015. Available: http://www.forbrf.lth.se/english/research/combustion-chemistry/facilities/counterflow-burner-rig/. [Accessed: 31-Oct-2018].

[42] K. J. Bosschaart, M. Versluis, R. Knikker, T. H. Van Der Meer, K. R. A. M. Schreel, L. P. H. De Goey, and A. A. Van Steenhoven, The heat flux method for producing burner stabilized adiabatic flames: An evaluation with cars thermometry, *Combust. Sci. Technol.*, vol. 169, no. 1, pp. 69–87, 2001.

[43] T. Knorsch, A. Zackel, D. Mamaikin, L. Zigan, and M. Wensing, Comparison of Different Gasoline Alternative Fuels in Terms of Laminar Burning Velocity at Increased Gas Temperatures and Exhaust Gas Recirculation Rates, *Energy Fuels*, vol. 28, no. 2, pp. 1446–1452, 2014.

[44] S. Hu, J. Gao, C. Gong, Y. Zhou, X. S. Bai, Z. S. Li, and M. Alden, Assessment of uncertainties of laminar flame speed of premixed flames as determined using a Bunsen burner at varying pressures, *Appl. Energy*, vol. 227, no. January 2017, pp. 149–158, 2018.

[45] Y. Mizobuchi, T. Nambu, and T. Takeno, Numerical study of tip opening of hydrogen/air Bunsen flame, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 000, pp. 1–7, 2018.

[46] T. Turányi, The chemistry and physics of flames 2, 2018. Available: http://garfield.chem.elte.hu/Turanyi/oktatas/flames/Flames_2_2018.pdf. [Accessed: 31-Oct-2018].

[47] MTA-ELTE Complex Chemical Systems Research Group, Laboratory of Molecular Structure and Dynamics, and Chemical Kinetics Laboratory, ReSpecTh, 2014. Available: http://respecth.hu/. [Accessed: 31-Oct-2018].

[48] T. Varga, C. Olm, Á. Busai, and I. G. Zsély, ReSpecTh Kinetics Data Format Specification v2.0, Jul-2017. Available: http://www.respecth.hu. [Accessed: 31-Oct-2018].

[49] Process Informatics Model, PrIMe Database, 2018. Available: http://primekinetics.org/. [Accessed: 31-Oct-2018].

[50] Reaction Design, ANSYS Chemkin Theory Manual 17.0 (15151), 2015.

[51] J. W. R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, M. E. Coltrin, J. F. Grcar, E. Meeks, H. K. Moffat, A. E. Lutz, G. Dixon-Lewis, M. D. Smooke, C. L. M. G. H. Evans, R. S. Larson, R. E. Mitchell, L. R. Petzold, W. C. Reynolds, M. Caracotsios, W. E. Stewart, P. Glarborg, C. Wang, and P. D. Y. and D. J. Y. O. Adigun, W. G. Houf, C. P. Chou, S. F.

Miller, P. Ho, CHEMKIN Release 4.0.2, 2005.

[52] E. Keszei, Chemical Thermodynamics; An Introduction. Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest: Springer Kiadó, 2012.

[53] P. W. Atkins, Physical Chemistry, 4. Edition. Oxford: Oxford University Press, 1990.

[54] S. Gordon and B. J. McBride, Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions rocket performance incident and reflected shocks, and Chapman-Jouguet detonations, *NASA Rep. SP-273, Interim Revis.*, 1976.

[55] T. Turányi and A. S. Tomlin, Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms. Springer, 2014.

[56] F. A. Lindemann, S. Arrhenius, I. Langmuir, N. R. Dhar, J. Perrin, and W. C. McC Lewis, Discussion on "the radiation theory of chemical action," *Trans Faraday Soc*, vol. 17, pp. 598–606, 1922.

[57] R. G. Gilbert, K. Luther, and J. Troe, Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants, *Ber Bunsenges Phys Chem*, vol. 87, no. 2, pp. 169–177, 1983.

[58] J. Troe, Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. I. Strong Collision Rate Constants, *Berichte Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 87, no. 2, pp. 161–169, 1983.

[59] P. H. Stewart, C. W. Larson, and D. M. Golden, Pressure and temperature dependence of reactions proceeding via a bound complex. 2. Application to 2 $CH_3 \rightarrow C_2H_5 + H$, *Combust. Flame*, vol. 75, pp. 25–31, 1989.

[60] J. Troe, The thermal dissociation/recombination reaction of hydrogen peroxide $H_2O_2(+M) = 2OH(+M)$ III. Analysis and representation of the temperature and pressure dependence over wide ranges, *Combust Flame*, vol. 158, pp. 594–601, 2011.

[61] A. W. Jasper, S. J. Klippenstein, L. B. Harding, and B. Ruscic, Kinetics of the Reaction of Methyl Radical with Hydroxyl Radical and Methanol Decomposition, *J Phys Chem A*, vol. 111, no. 19, pp. 3932–3950, 2007.

[62] R. De Avillez Pereira, D. L. Baulch, M. J. Pilling, S. H. Robertson, and G. Zeng, Temperature and Pressure Dependence of the Multichannel Rate Coefficients for the CH_3 + OH System, *J Phys Chem A*, vol. 101, no. 97, pp. 9681–9693, 1997.

[63] P. K. Venkatesh, A. Y. Chang, A. M. Dean, M. H. Cohen, and R. W. Carr, Parameterization of Pressure- and Temperature-Dependent Kinetics in Multiple Well Reactions, *AIChE J.*, vol. 43, no. 5, pp. 1331–1340, 1997.

[64] S. S. Vasu and S. M. Sarathy, On the high-temperature combustion of n-butanol: Shock tube data and an improved kinetic model, *Energy Fuels*, vol. 27, no. 11, pp. 7072–7080, 2013.

[65] W. C. Ing, C. Y. Sheng, and J. W. Bozzelli, Development of a detailed high-pressure

reaction model for methane/methanol mixtures under pyrolytic and oxidative conditions and comparison with experimental data, *Fuel Process. Technol.*, vol. 83, no. 1–3 SPEC., pp. 111–145, 2003.

[66] T. Varga, Á. Busai, and I. G. Zsély, Optima++ v1.0: A general C++ framework for performing combustion simulations and mechanism optimization, 2018. Available: http://respecth.hu/. [Accessed: 31-Oct-2018].

[67] Institut für Technische Verbrennung. RWTH AAchen University, FlameMaster, 2018. Available: https://www.itv.rwth-aachen.de/index.php?id=flamemaster&L=%25275. [Accessed: 31-Oct-2018].

[68] T. Varga, C. Olm, T. Nagy, I. G. Zsély, É. Valkó, R. Pálvölgyi, H. J. Curran, and T. Turányi, Development of a Joint Hydrogen and Syngas Combustion Mechanism Based on an Optimization Approach, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 48, no. 8, pp. 407–422, 2016.

FÜGGELÉK

F1. táblázat: A vizsgált mérések. Zöld szín: a mérések eredményei megbízhatóak, piros szín: a mérések eredményei nem megbízhatóak.

Mérési eszköz	Mért mennyiség	Égési rendszer	Ref.	Adatsorok száma	Adatpontok száma	Sikeres szimulációk száma		
						Zhang_2017	Glarborg_2018	POLIMI_2018
ST	koncentráció–idő	$H_2/O_2/N_2$	Bowman [1]	4	39	39	39	39
		N_2O/Ar	Javoy [2]	24	84307	84307	84307	84307
	gyulladási idő	$H_2/O_2/NO_2/Ar$	Mathieu [3]	15	153	150	153	153
		$H_2/O_2/N_2O/Ar$	Mathieu [4]	12	101	101	101	101
		$H_2/CO/O_2/NH_3/Ar$	Mathieu [5]	3	29	29	29	29
		$H_2/N_2O/Ar$	Kosarev [6]	1	6	6	6	6
		$H_2/O_2/N_2O/Ar$		1	14	14	14	14
		$H_2/N_2O/Ar$	Mulvihill [7]	1	6	6	6	6
		$H_2/N_2O/Ar$	Mével [8]	3	152	152	152	152
		$H_2/N_2O/Ar$	Mével [9]	6	82	152	152	152
		$H_2/N_2O/Ar$	Henrici és Bauer [10]	4	46	A mérések nem alkalmasak a szimulációk elvégzésére.		
		$H_2/N_2O/Ar$	Hidaka [11]	3	27	A mérések nem alkalmasak a szimulációk elvégzésére.		
		$H_2/N_2O/Ar$	Pam. és Skinner [12]	2	20	20	19	20
		$H_2/CO/N_2O/Ar$	Kopp [13]	2	33	33	33	33
		$NH_3/O_2/Ar$	Mathieu és Petersen [14]	12	103	103	103	103
	koncentráció–hőmérséklet	$H_2/N_2O/Ar$	Henrici és Bauer [10]	2	11	A mérések nem alkalmasak a szimulációk elvégzésére.		
JSR	koncentráció–hőmérséklet	$H_2/O_2/NO/N_2$	Dayma és Dagaut [15]	46	581	581	581	575
		$H_2/O_2/NO_2/N_2$		32	364	363	364	356
		$H_2/CO/O_2/NO/N_2$	Dagaut [16]	9	87	87	87	87
FR	koncentráció–hőmérséklet	$H_2/O_2/N_2$	Hashemi [17]	6	54	54	54	54
		O_2/N_2	Abian [18]	4	20	20	20	20
		$CO/H_2/O_2/NO/NO_2$	Rasmussen [19]	15	195	195	195	195
		$CO/O_2/H_2O/N_2$	Glarborg [20]	4	54	54	54	54
		$CO/O_2/H_2O/NO/N_2$		11	184	184	184	184
		$CO/O_2/H_2O/NO/NO_2/N_2$		8	96	96	96	96

F1. táblázat folytatása

Mérési eszköz	Mért mennyiség	Égési rendszer	Ref.	Adatsorok száma	Adatpontok száma	Sikeres szimulációk száma		
						Zhang_2017	Glarborg_2018	POLIMI_2018
FR	koncentráció–idő	$H_2/O_2/NO/N_2$	Mueller [21]	44	765	0	0	0
		$H_2/O_2/NO/Ar$		5	80	0	0	0
		$H_2/O_2/NO_2/N_2$		3	57	0	0	0
		$CO/H_2O/O_2/NO/N_2$		22	382	0	0	0
kifelé terjedő gömbláng	lamináris lángsebesség	$H_2/N_2O/Ar$	Mével [22]	1	30	30	30	30
		H_2/N_2O	Bane [23]	1	14	14	14	14
		$N_2/N_2O/N_2$		4	32	32	32	32
Megbízható mérések esetén összesen				**297**	**88000**	**86782**	**86786**	**86772**
						260340		
ÖSSZESEN				**310**	**88124**	**86822**	**86825**	**86812**
						260459		

F2. táblázat: Az egyes adatsorokra adott osztályzatok. Ha egy ábrán több grafikon is található, akkor a grafikonok számozása balról jobbra történik.

Referencia	Ábra/Grafikon száma	Adatsor	Osztályzatok		
			Zhang_2017	Glarborg_2018	POLIMI_2018
Bowman [1]	F2/1.	H_2O	5	5	5
	F2/2.	OH	5	5	5
	15./1.	H_2O	5	5	5
	15./2.	OH	5	5	5
Javoy [2]	16./1.	O	5	5	5
	F3./1.	O	5	5	5
	F3./2.	O	5	5	5
	F3./3.	O	5	5	5
	F3./4.	O	5	5	5
	F3./5.	O	5	5	5
	F3./6.	O	5	5	5
	F3./7.	O	5	5	5
	F3./8.	O	5	5	5
	F3./9.	O	5	4	4
	F3./10.	O	5	5	5
	F3./11.	O	5	4	4
	F3./12.	O	5	5	5
	F3./13.	O	5	5	5
	F3./14	O	5	5	5
	16./2.	O	5	5	5
	F3./15.	O	4	5	5
	F3./16.	O	3	3	3
	16./3.	O	4	3	3
	16./4.	O	3	4	4
	F3./17.	O	4	3	3
	F3./19.	O	3	2	2
	F3./18.	O	3	2	2
	F3./20.	O	3	2	2
Mathieu [3]	19./1.	τ	5	5	5
	F5./1.	τ	5	4	5
	19./4.	τ	5	5	4
	F5./2.	τ	5	5	5
	F5./3.	τ	5	5	4
	F5./4.	τ	5	5	4
	F5./5.	τ	4	4	5
	F5./6.	τ	5	5	4
	F5./7.	τ	4	4	4

F2. táblázat folytatása

Mathieu [3]	F5./8.	τ	4	4	4
	19./2.	τ	4	4	4
	F5./9.	τ	3	3	3
	19./3.	τ	5	5	5
	F5./10.	τ	5	5	5
	F5./11.	τ	2	4	2
Mathieu [4]	F6./1.	τ	4	3	4
	F6./2.	τ	4	3	3
	F6./3.	τ	5	4	4
	F6./4.	τ	5	4	5
	F6./5.	τ	5	3	4
	F6./6.	τ	5	4	4
	F6./7.	τ	5	5	5
	F6./8.	τ	4	4	3
	F6./9.	τ	4	4	3
	20./1.	τ	5	5	5
	20./2.	τ	4	4	3
	F6./10.	τ	4	3	4
Mathieu [5]	24./1.	τ	4	3	4
	24./2.	τ	4	3	4
	24./3.	τ	5	4	5
Mulvihill [7]	35.b és 36.b	τ	1	5	5
Mével [9]	17./1.	τ	4	4	2
	17./2.	τ	3	3	2
	F4./1.	τ	3	3	1
	F4./2.	τ	5	5	3
	F4./4.	τ	4	4	2
	F4./3.	τ	3	4	2
Mével [8]	17./3.	τ	5	5	3
	F4./5.	τ	5	4	2
	17./4.	τ	5	5	2
Kopp [13]	23./1.	τ	5	5	1
	23./2.	τ	5	5	1
Mathieu és Petersen [14]	22./1.	τ_1,34_atm	3	5	3
	22./1.	τ_10,9_atm	4	4	4
	22./1.	τ_28,7_atm	4	4	3
	22./2.	τ_1,38_atm	4	4	4
	22./2.	τ_10,5_atm	3	4	3
	22./2.	τ_28,9_atm	3	2	3
	22./3.	τ_1,40_atm	3	5	4

F2. táblázat folytatása

Mathieu és Petersen [14]	22./3.	τ_10,9_atm	4	5	4
	22./3.	τ_28,6_atm	4	4	3
	22./4.	τ_1,42_atm	4	3	4
	22./4.	τ_10,7_atm	4	5	3
	22./4.	τ_29,0_atm	4	4	3
Dayma és Dagaut [15]	26./1.	H_2	5	5	5
	26./1.	H_2O	5	5	5
	26./2.	NO	4	5	5
	26./2.	NO_2	4	4	4
	F7./1.	H_2	5	5	5
	F7./1.	H_2O	5	5	5
	F7./2.	NO	5	5	5
	F7./2.	NO_2	3	3	3
	F7./3.	H_2	5	5	5
	F7./3.	H_2O	5	5	5
	F7./4.	NO	5	5	5
	F7./4.	NO_2	2	3	3
	F7./5.	H_2	5	5	5
	F7./5.	H_2O	5	5	5
	F7./5.	O_2	5	5	5
	F7./6.	NO	4	4	4
	F7./6.	NO_2	4	4	4
	F7./7.	H_2	5	5	5
	F7./7.	H_2O	3	3	3
	F7./8.	NO	5	5	5
	F7./8.	NO_2	2	2	2
	F7./9.	H_2	5	5	5
	F7./9.	H_2O	4	4	4
	F7./9.	O_2	5	5	5
	F7./10.	NO	5	4	4
	F7./10.	NO_2	3	3	3
	F7./11.	H_2	3	3	4
	F7./11.	H_2O	3	3	4
	F7./12.	NO	2	2	1
	F7./12.	NO_2	2	2	1
	F7./13.	H_2	4	4	4
	F7./13.	H_2O	3	3	3
	F7./14.	NO	4	4	3
	F7./14.	NO_2	3	3	4
	F7./15.	H_2	4	4	3

F2. táblázat folytatása

Dayma és Dagaut [15]	F7./15.	H_2O	4	4	3
	F7./16.	NO	4	4	4
	F7./16.	NO_2	3	3	3
	F7./17.	H_2	5	5	4
	F7./17.	H_2O	4	4	3
	F7./18.	NO	4	4	5
	F7./18.	NO_2	3	3	4
	F7./19.	H_2	4	4	3
	F7./19.	H_2O	3	3	2
	F7./20.	NO	2	2	3
	F7./20.	NO_2	3	3	3
	27./1.	H_2	4	4	4
	27./1.	H_2O	5	5	5
	27./2.	NO	3	3	3
	27./2.	NO_2	3	3	3
	F7./21.	H_2	5	5	4
	F7./21.	H_2O	4	4	3
	F7./22.	NO	3	2	3
	F7./22.	NO_2	2	2	3
	F7./23.	H_2	5	5	5
	F7./23.	H_2O	4	4	3
	F7./24.	NO	3	2	2
	F7./24.	NO_2	2	2	3
	F7./25.	H_2	5	5	5
	F7./25.	H_2O	5	5	5
	F7./26.	NO	3	3	4
	F7./26.	NO_2	4	4	4
	F7./27.	H_2	4	4	5
	F7./27.	H_2O	4	4	4
	F7./28.	NO	5	5	5
	F7./28.	NO_2	5	5	4
	F7./29.	H_2	2	2	2
	F7./29.	H_2O	3	3	3
	F7./30.	NO	3	3	3
	F7./30.	NO_2	3	3	4
	F7./31.	H_2	4	4	4
	F7./31.	H_2O	4	4	4
	F7./32.	NO	3	3	3
	F7./32.	NO_2	3	3	3
	F7./33.	H_2	5	5	5

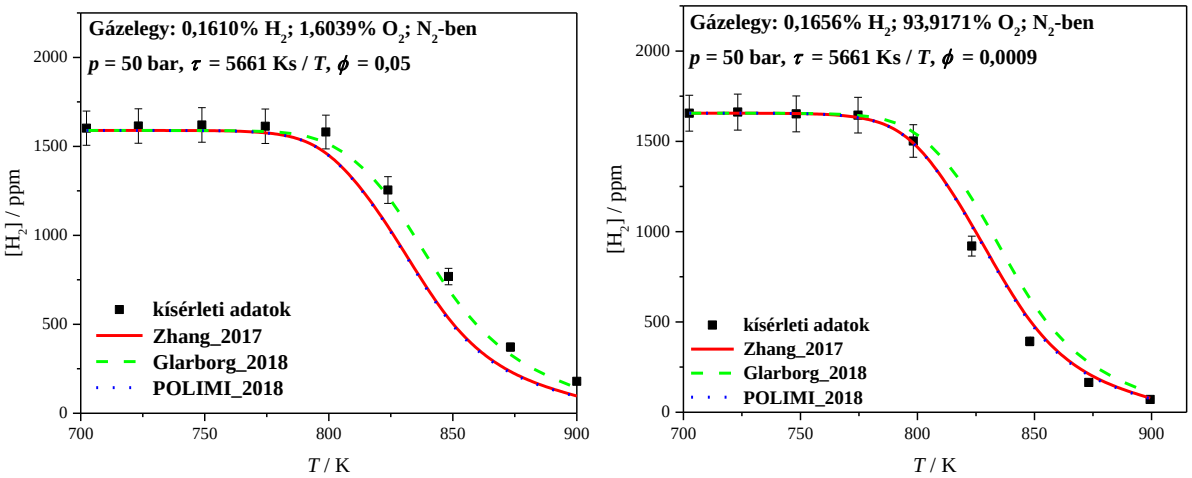
F2. táblázat folytatása

Dayma és Dagaut [15]	F7./33.	H_2O	4	4	3
	F7./34.	NO	3	3	3
	F7./34.	NO_2	3	3	3
Dagaut [16]	25./1.	H_2	3	3	3
	25./1.	CO	5	5	5
	25./1.	CO_2	5	5	5
	25./2.	H_2	5	5	5
	25./2.	CO	5	5	5
	25./2.	CO_2	5	5	5
	25./3.	H_2	5	4	4
	25./3.	CO	5	5	5
	25./3.	CO_2	4	4	4
Hashemi [17]	13./1.	H_2	5	5	5
	13./2.	O_2	4	5	4
	13./3.	H_2	3	4	3
	13./4.	O_2	3	4	3
	F1./1.	H_2	4	5	4
	F1./2.	H_2	5	4	5
Abian [18]	14./1.	NO_0,45%_O_2	3	4	3
	14./1.	NO_1,8%_O_2	4	5	4
	14./1.	NO_8%_O_2	4	5	4
	14./2.	NO_20,9%_O_2	4	5	4
Rasmussen [19]	F8./1.	CO	5	5	3
	F8./1.	CO_2	5	5	3
	F8./2.	O_2	4	4	4
	F8./3.	NO	3	4	4
	F8./4.	NO_2	4	4	4
	28./1.	CO	5	5	1
	28./1.	CO_2	5	5	1
	28./2.	O_2	4	4	3
	28./3.	NO	3	3	4
	28./4.	NO_2	3	3	4
	F8./5.	CO	4	4	1
	F8./5.	CO_2	4	5	1
	F8./6.	O_2	4	4	5
	F8./7.	NO	3	3	3
	F8./8.	NO_2	3	3	3
Glarborg [20]	F9./1.	CO	5	5	3
	F9./5.	CO	4	4	2
	F9./10.	CO	3	3	3

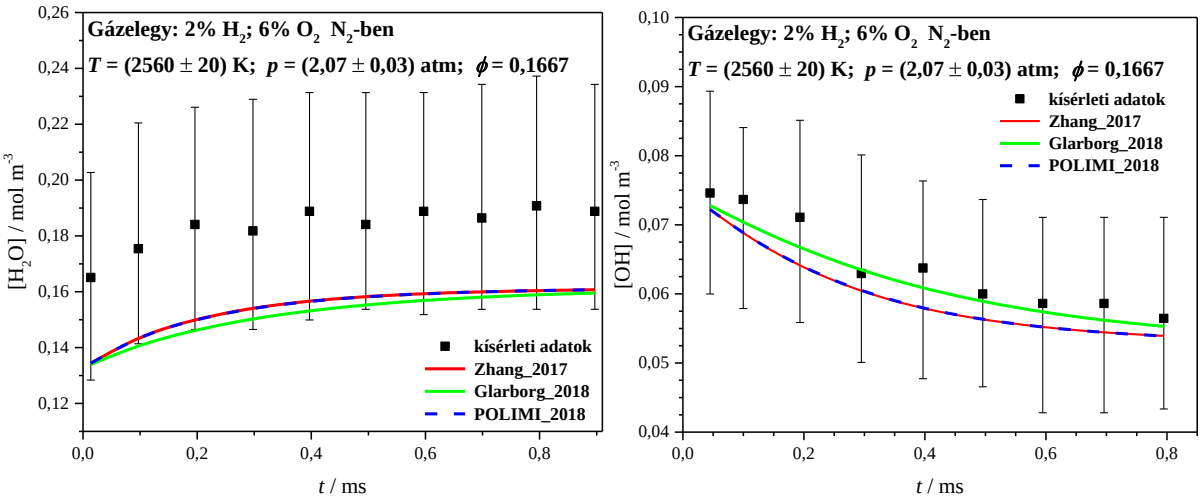
F2. táblázat folytatása

Glarborg [20]	F9./15.	CO_0ppm_NO_x	5	4	3
	29./1.	CO	5	4	3
	29./1.	CO_2	5	5	4
	29./2.	NO	5	4	4
	29./2.	NO_2	3	4	4
	F9./3.	CO	5	3	4
	F9./4.	NO	3	4	4
	F9./2.	CO	5	3	5
	F9./7.	CO	4	4	4
	F9./8.	NO	3	4	3
	F9./6.	CO	5	5	4
	F9./9.	CO	4	1	5
	F9./11.	CO	5	3	4
	F9./12.	NO	5	3	3
	F9./13.	CO	3	3	4
	F9./13.	NO	3	4	4
	F9./14.	CO	5	3	4
	F9./14.	NO	5	3	3
	F9./15.	CO_1514ppm_NO_x	3	3	5
	F9./16.	NO	4	5	5
Mével [22]	30.	S_L^0	3	4	4
Bane [23]	31.	S_L^0	5	5	5
	32./1.	S_L^0	4	4	4
	32./2.	S_L^0	4	4	4
	32./3.	S_L^0	5	4	4
	32./4.	S_L^0	4	4	4

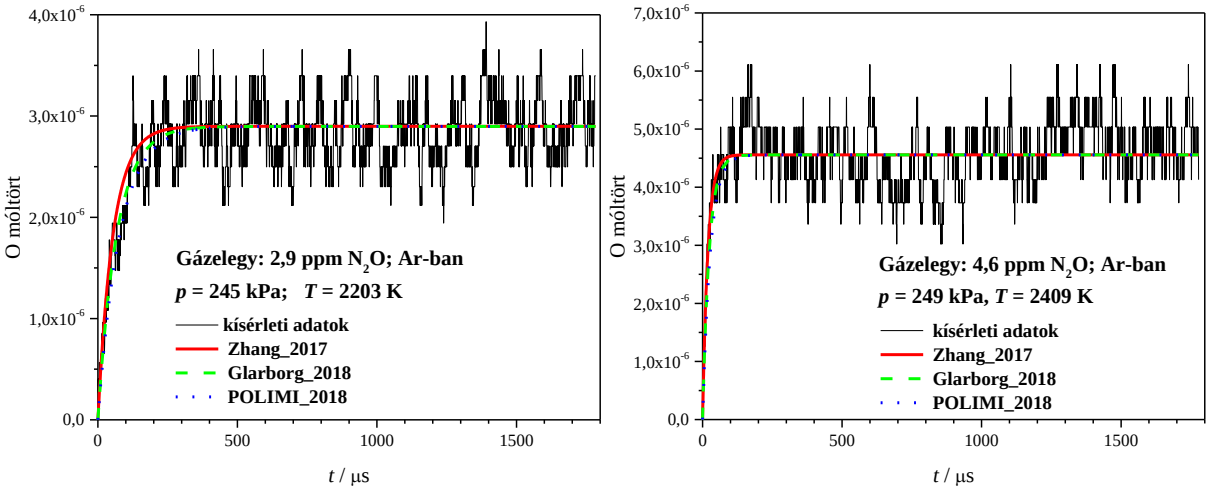
F1. ábra: Hashemi és munkatársai további mérései [17] alapján végzett összehasonlítások.



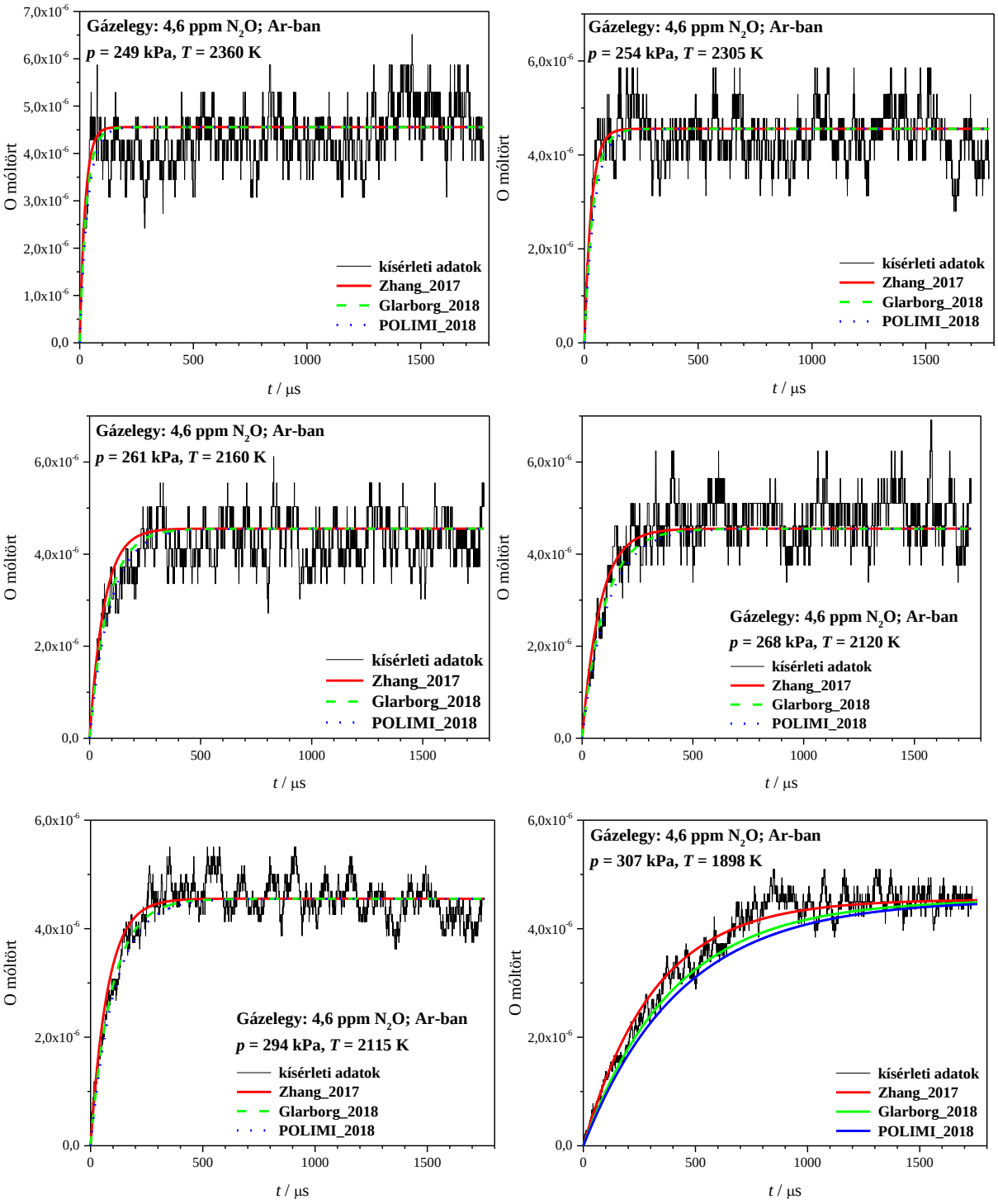
F2. ábra: Bowman és munkatársai további mérései [1] alapján végzett összehasonlítások.



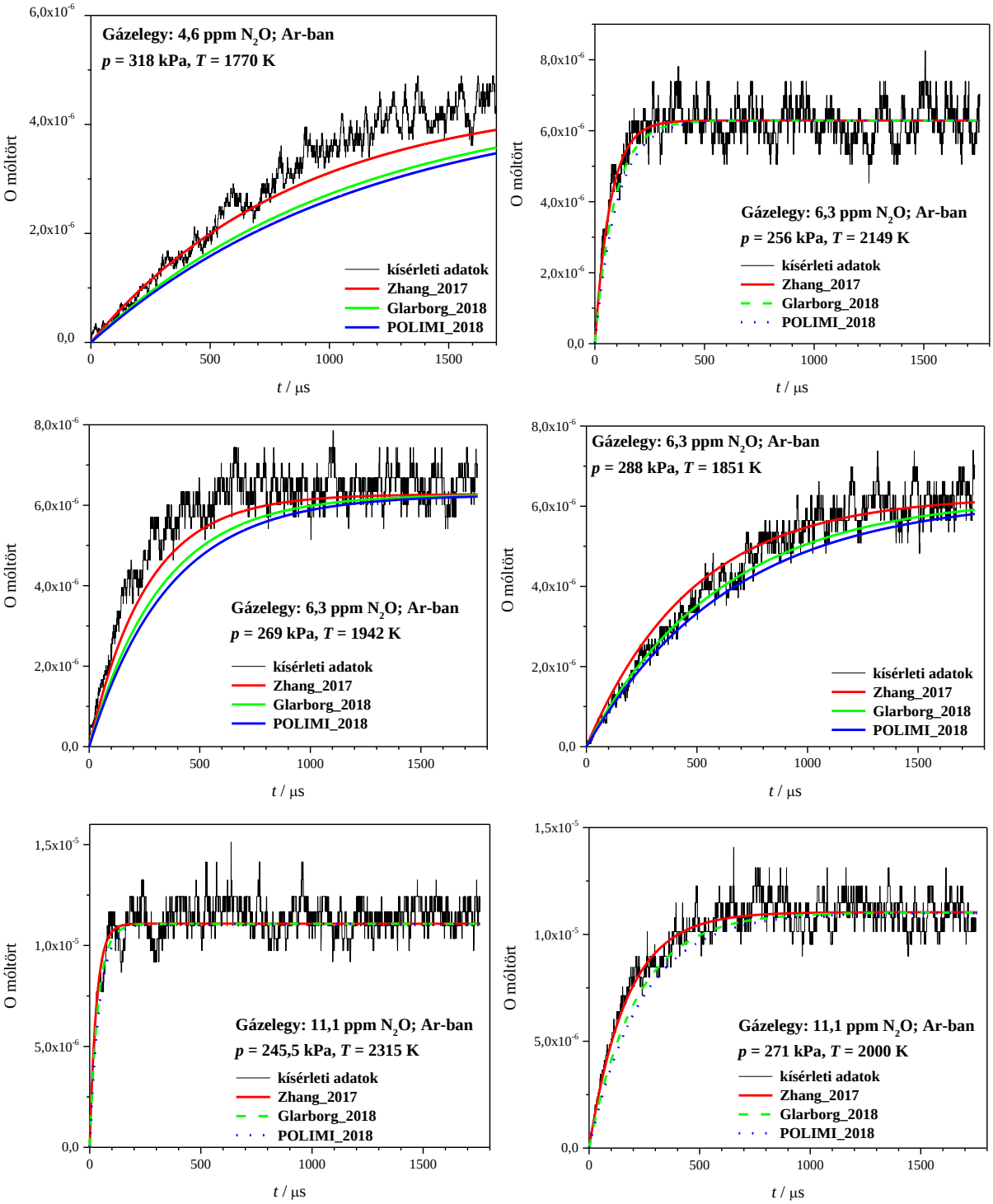
F3. ábra: Javoy és munkatársai további mérései [2] alapján végzett összehasonlítások.



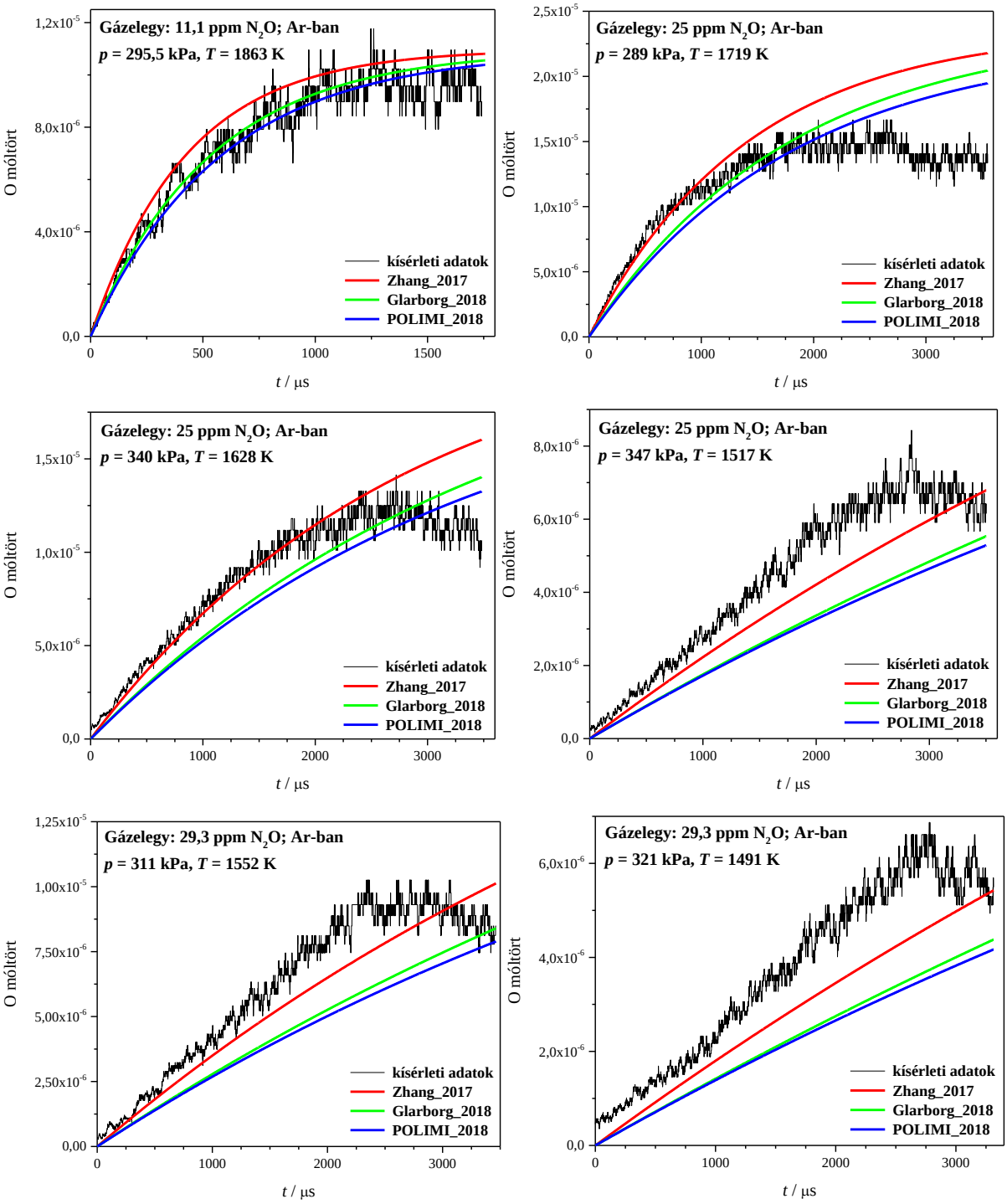
F3. ábra folytatása



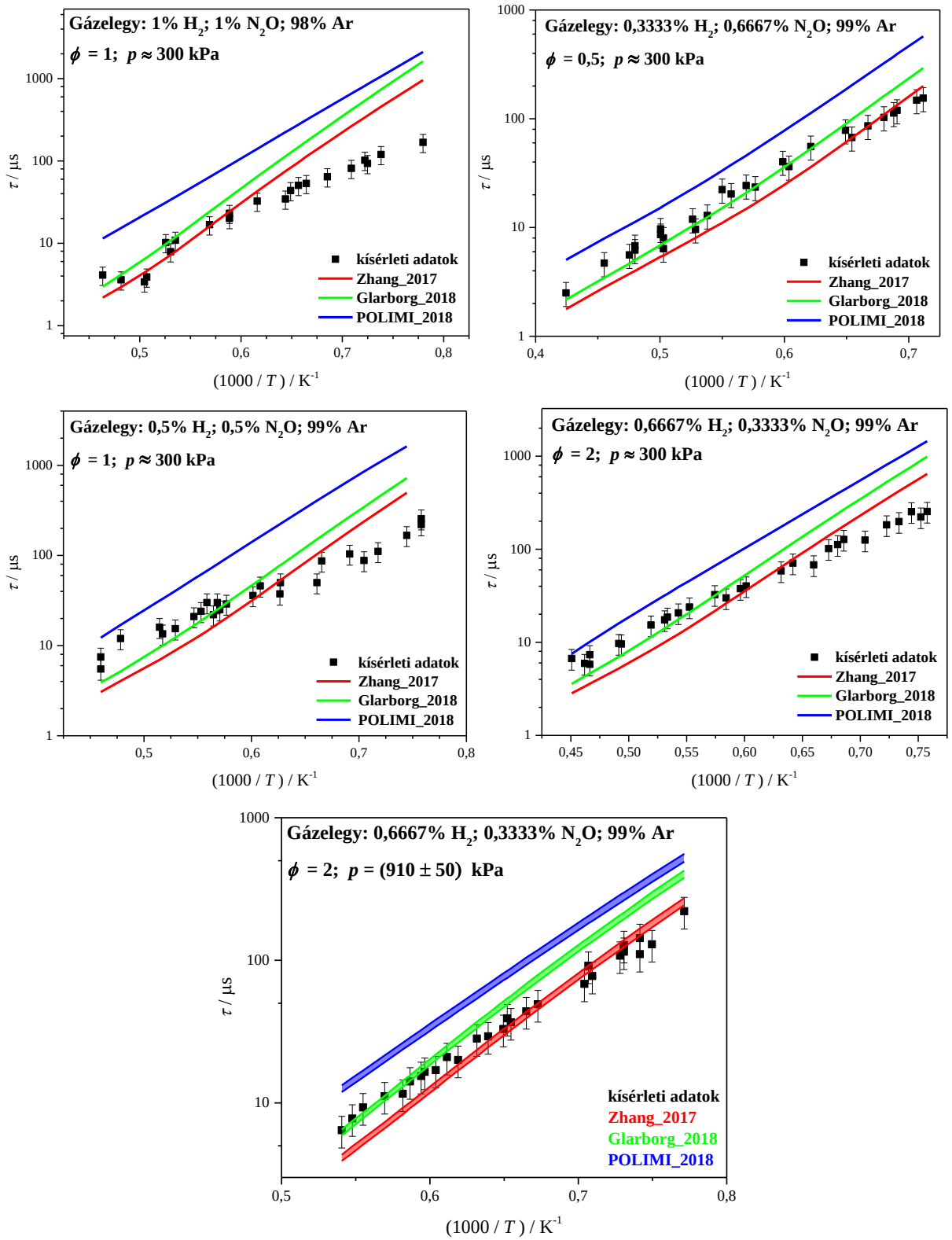
F3. ábra folytatása



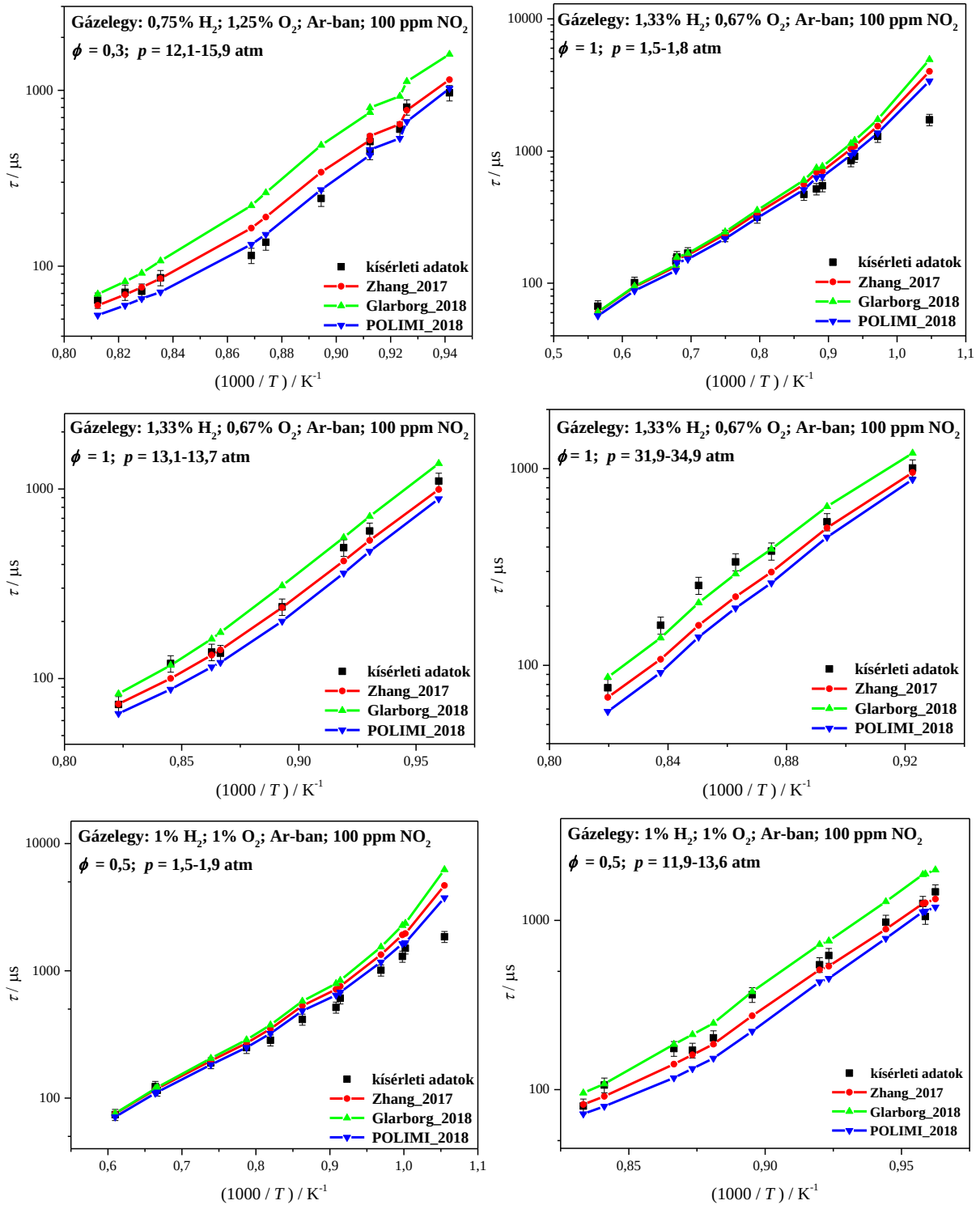
F3. ábra folytatása



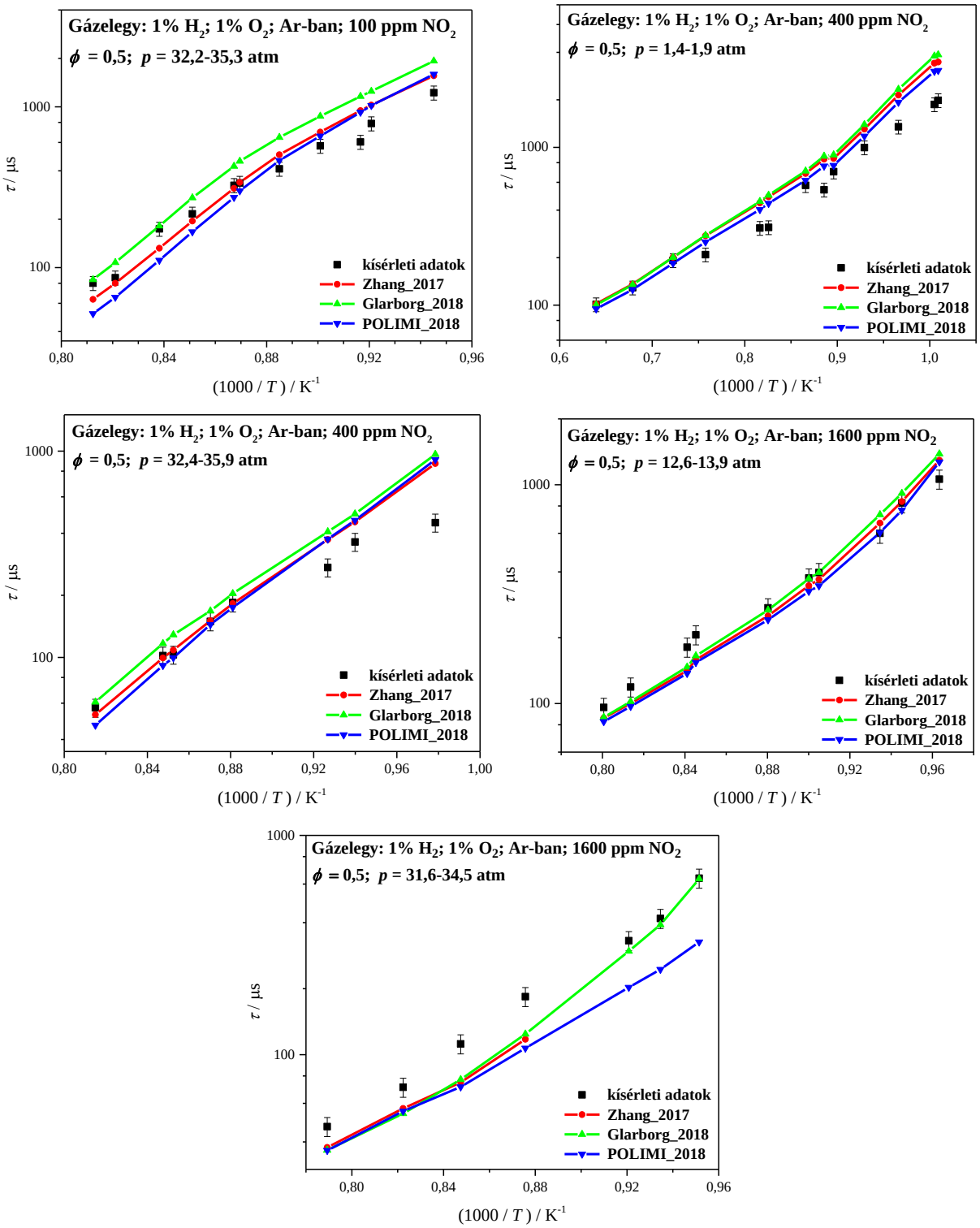
F4. ábra: Mével és munkatársai további mérései [8], [9] alapján végzett összehasonlítások.



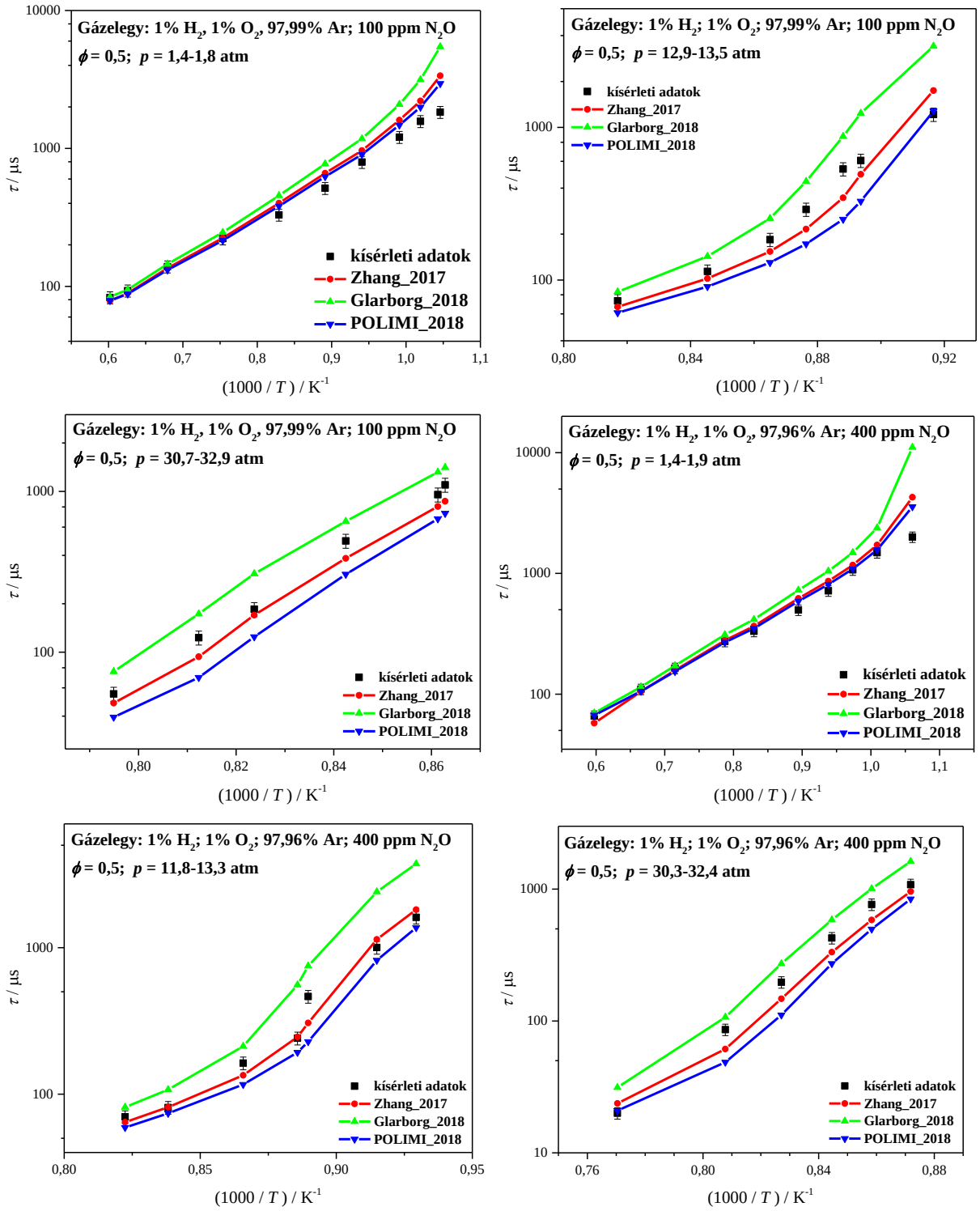
F5. ábra: Mathieu és munkatársai további mérései [3] alapján végzett összehasonlítások. A szimulációs eredmények pontjait összekötő egyenes vonalak csak a tendenciák reprezentálására szolgálnak, semmilyen valódi jelentéstartalmuk nincsen.



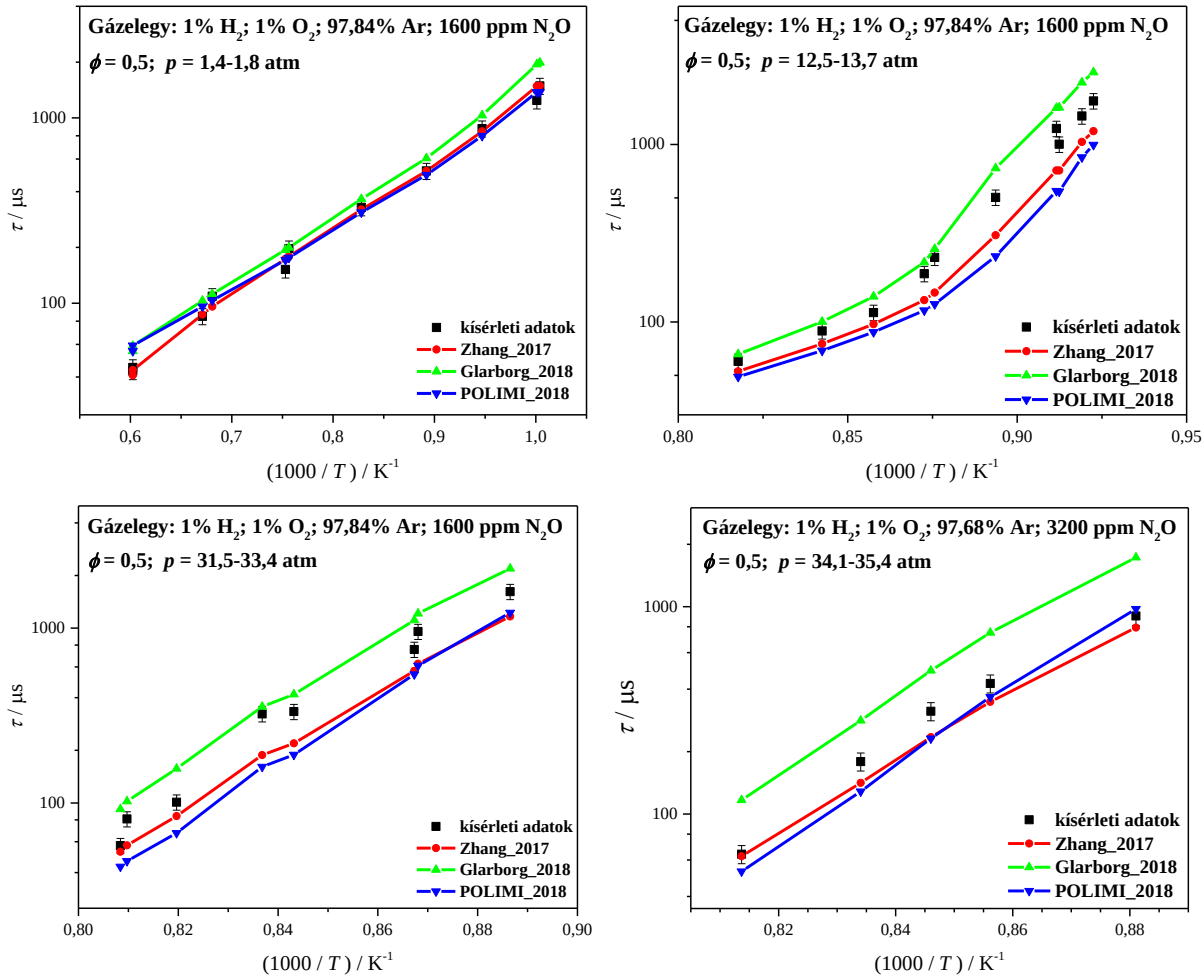
F5. ábra folytatása



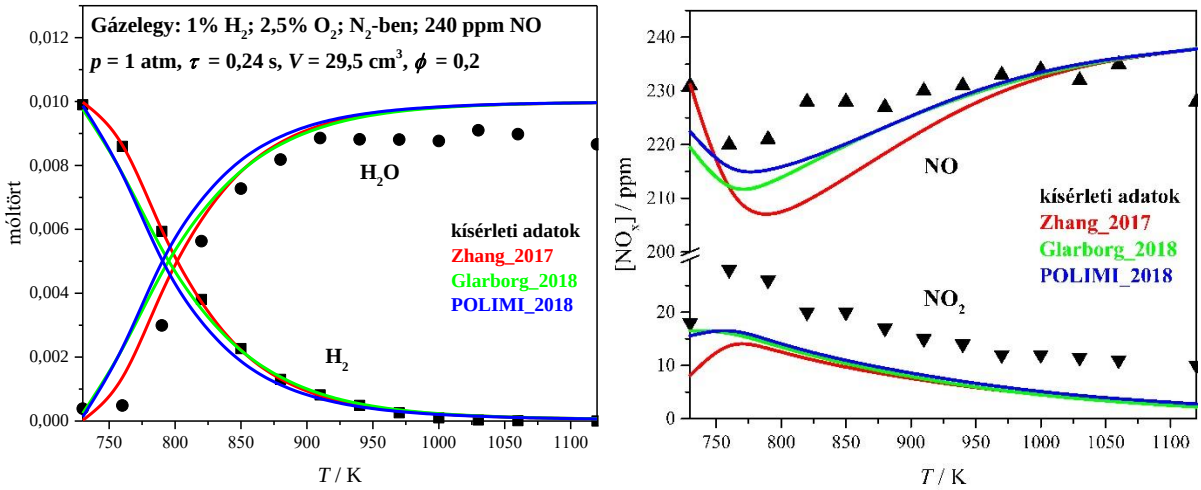
F6. ábra: Mathieu és munkatársai további mérései [4] alapján végzett összehasonlítások. A szimulációs eredmények pontjait összekötő egyenes vonalak csak a tendenciák reprezentálására szolgálnak, semmilyen valódi jelentéstartalmuk nincsen.



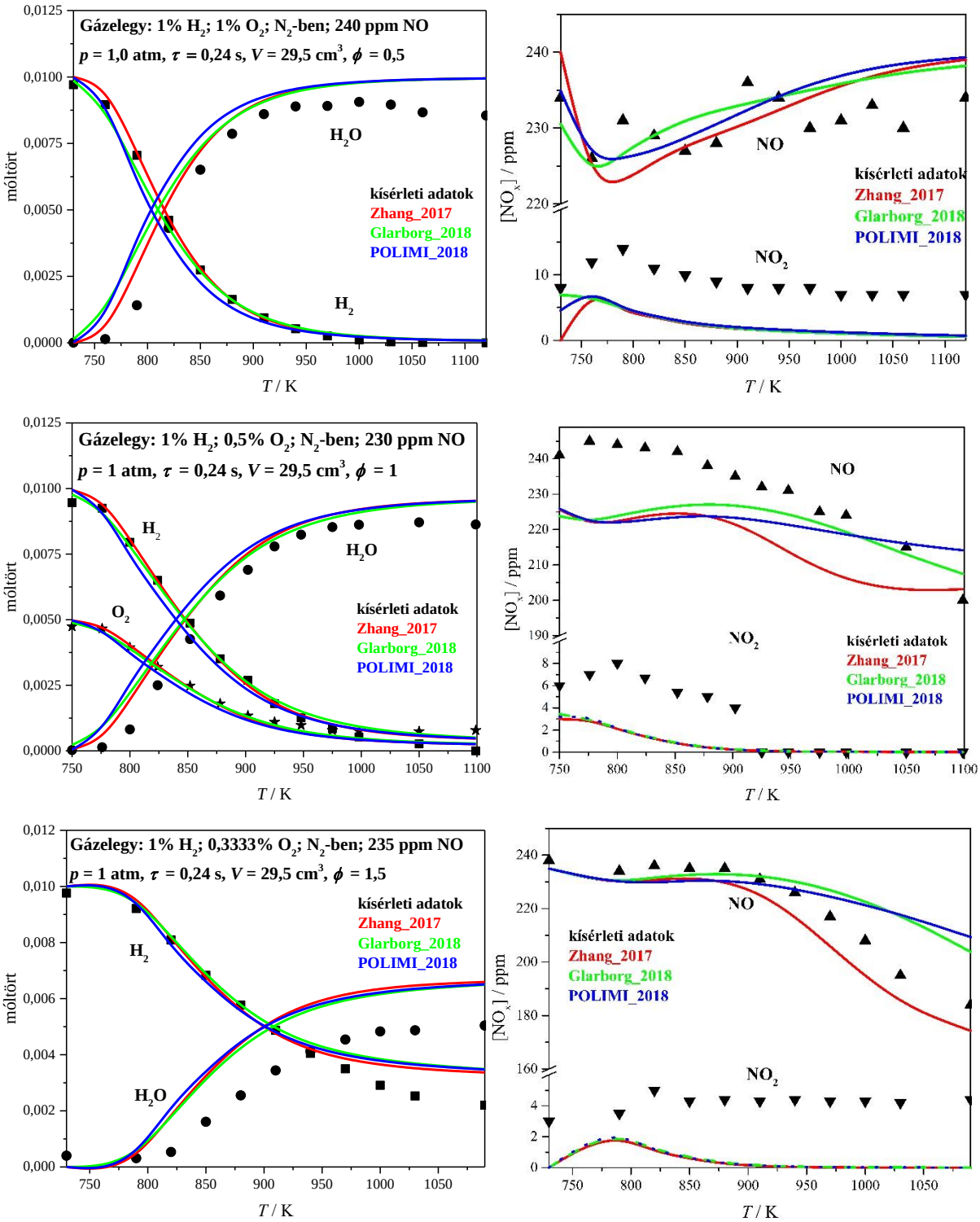
F6. ábra folytatása



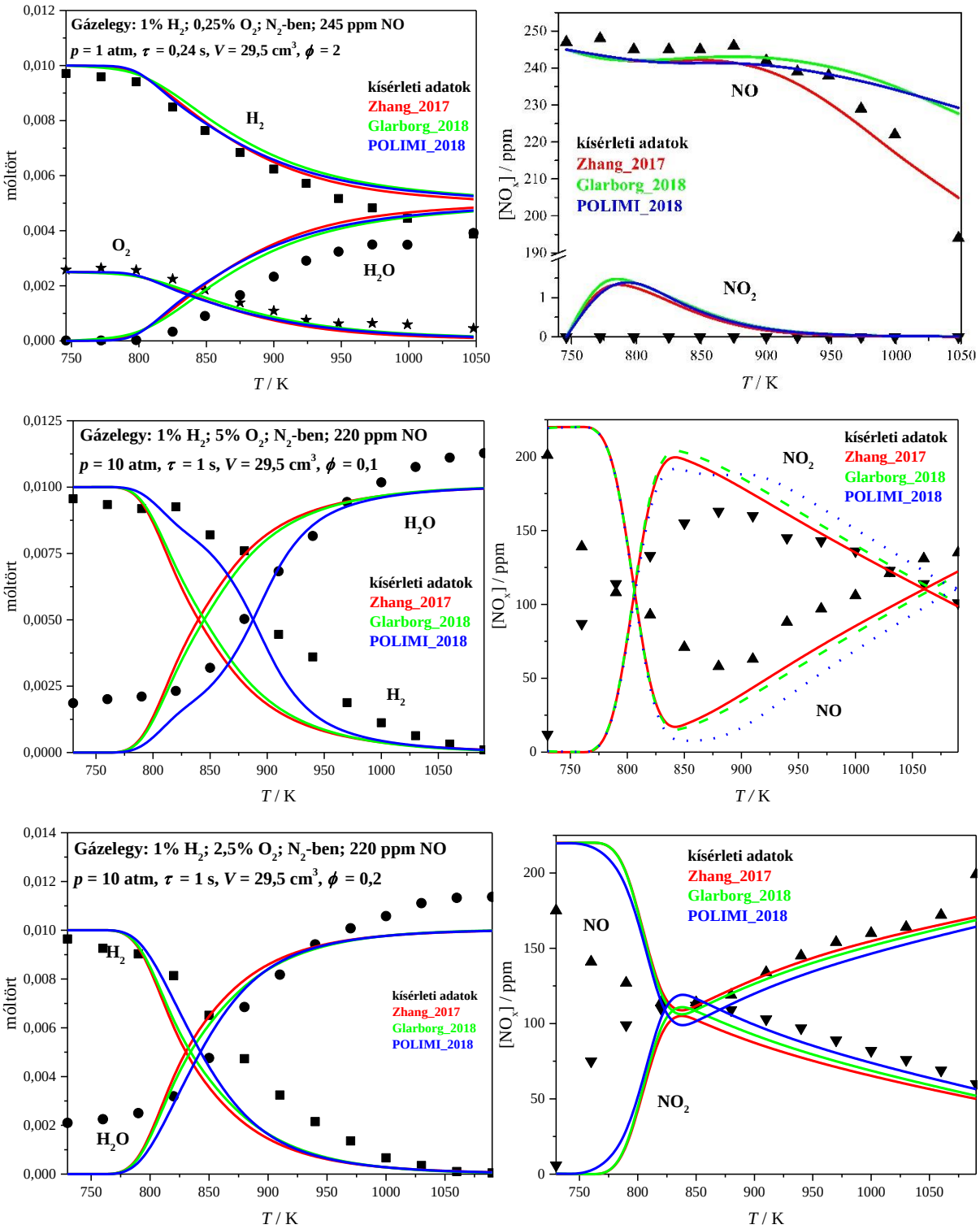
F7. ábra: Dayma és Dagaut további mérései [15] alapján végzett összehasonlítások.



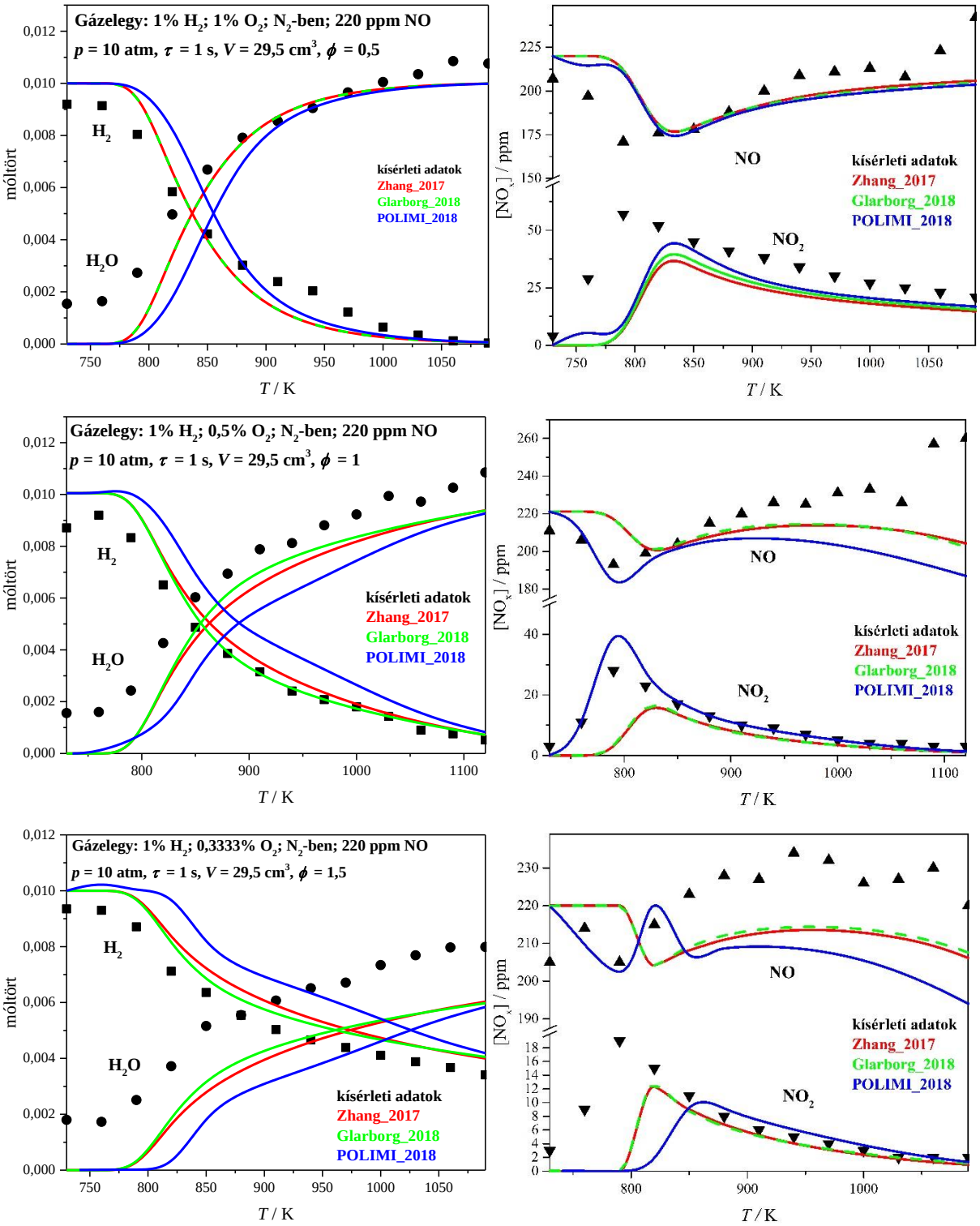
F7. ábra folytatása



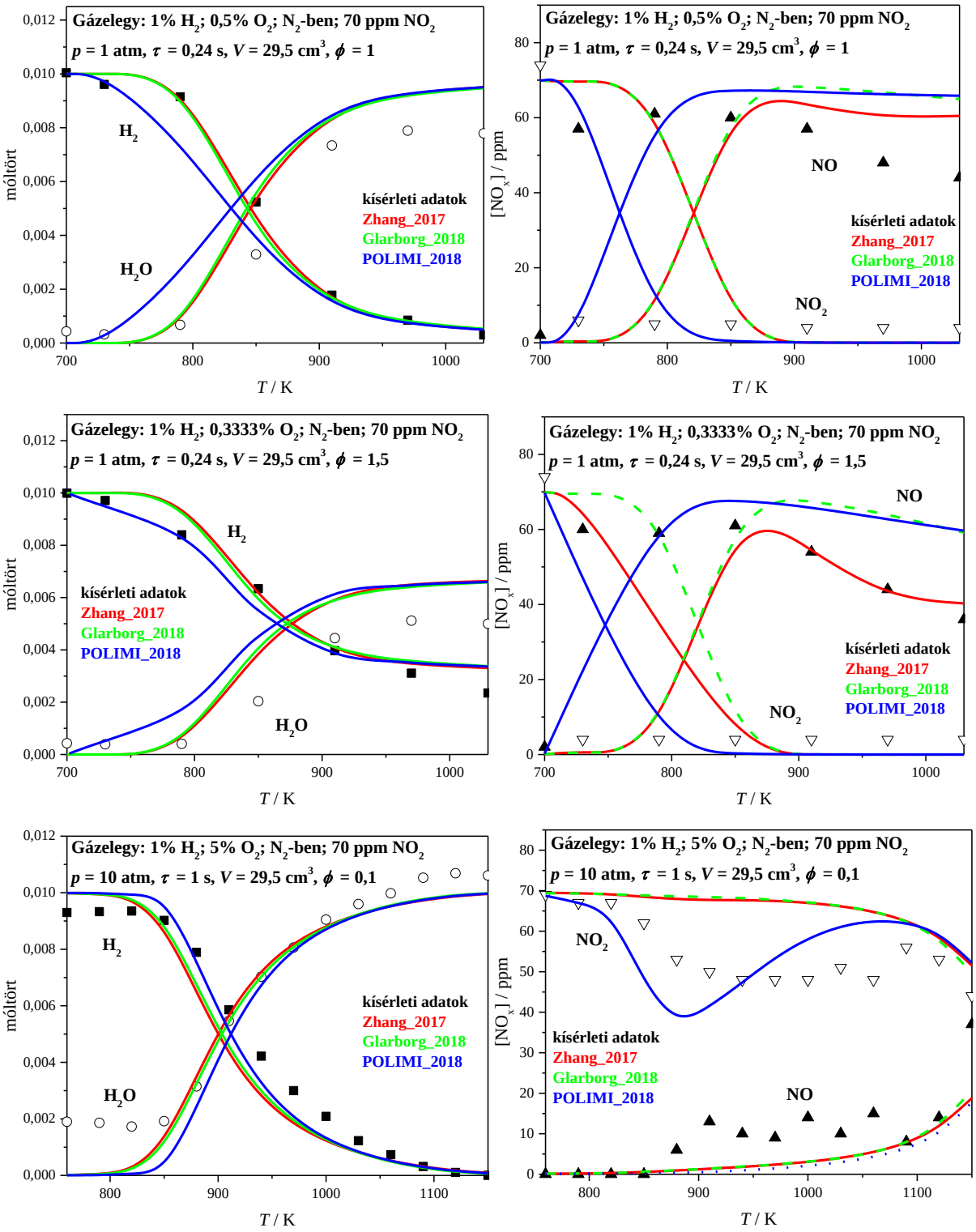
F7. ábra folytatása



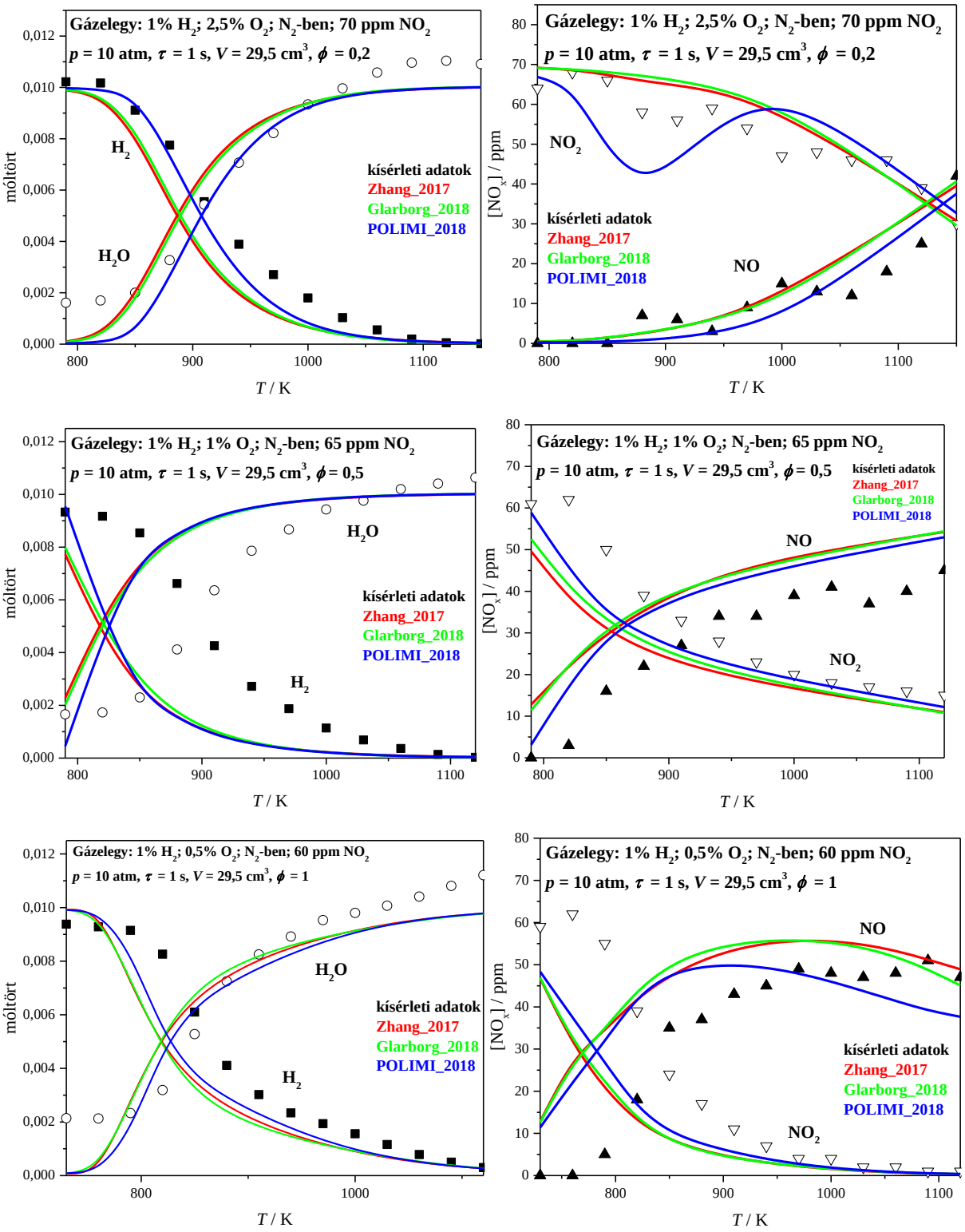
F7. ábra folytatása

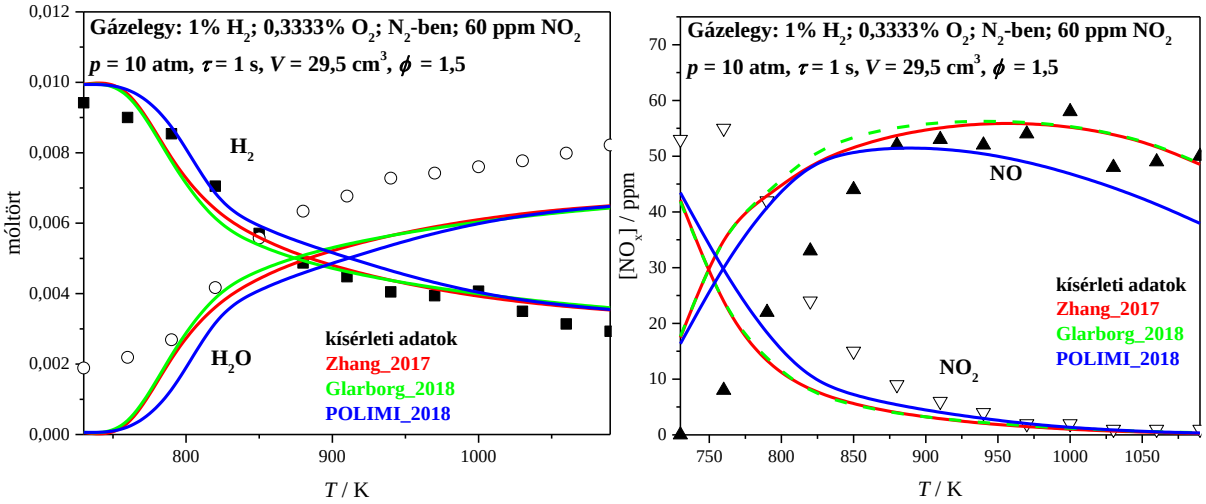


F7. ábra folytatása

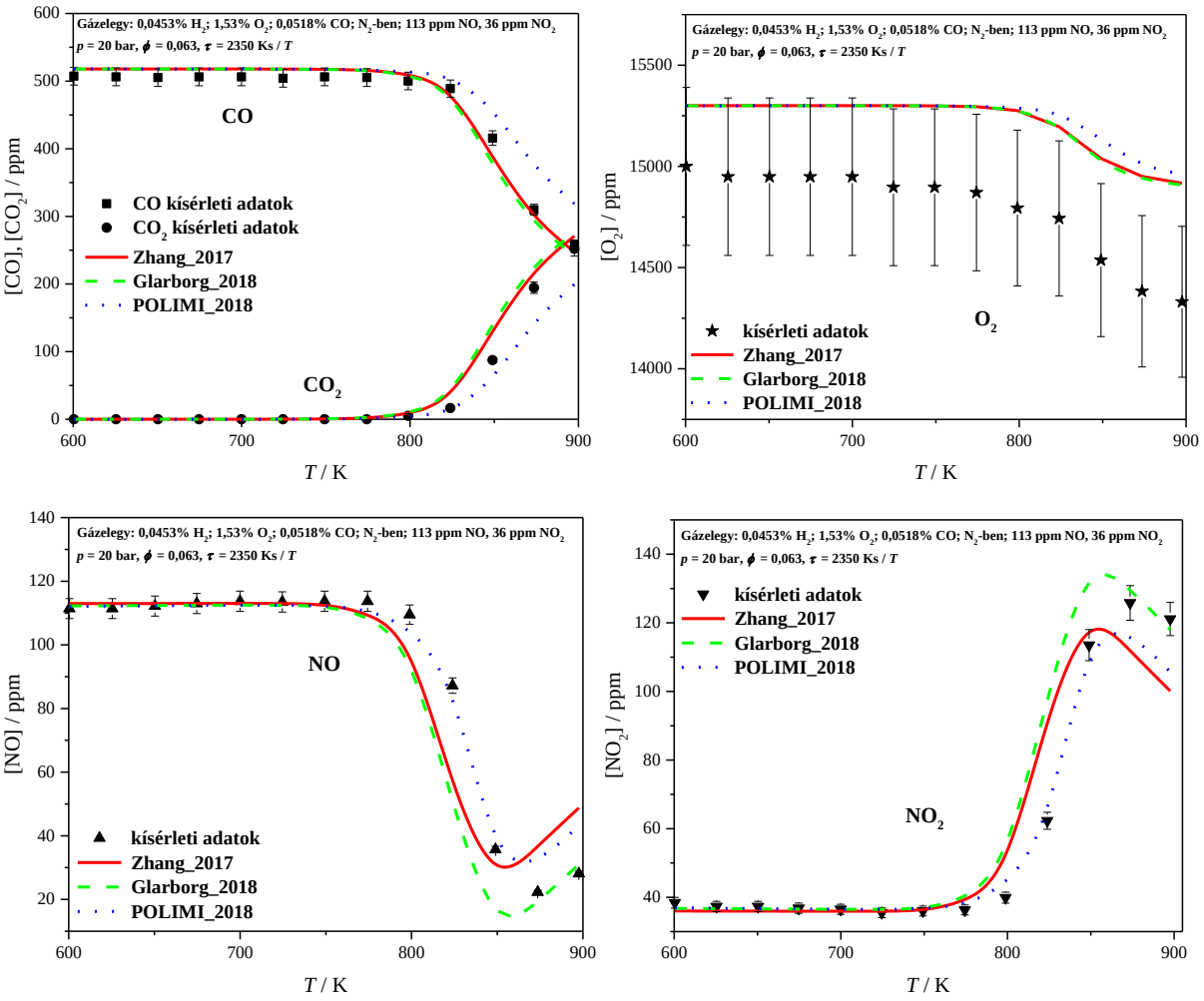


F7. ábra folytatása

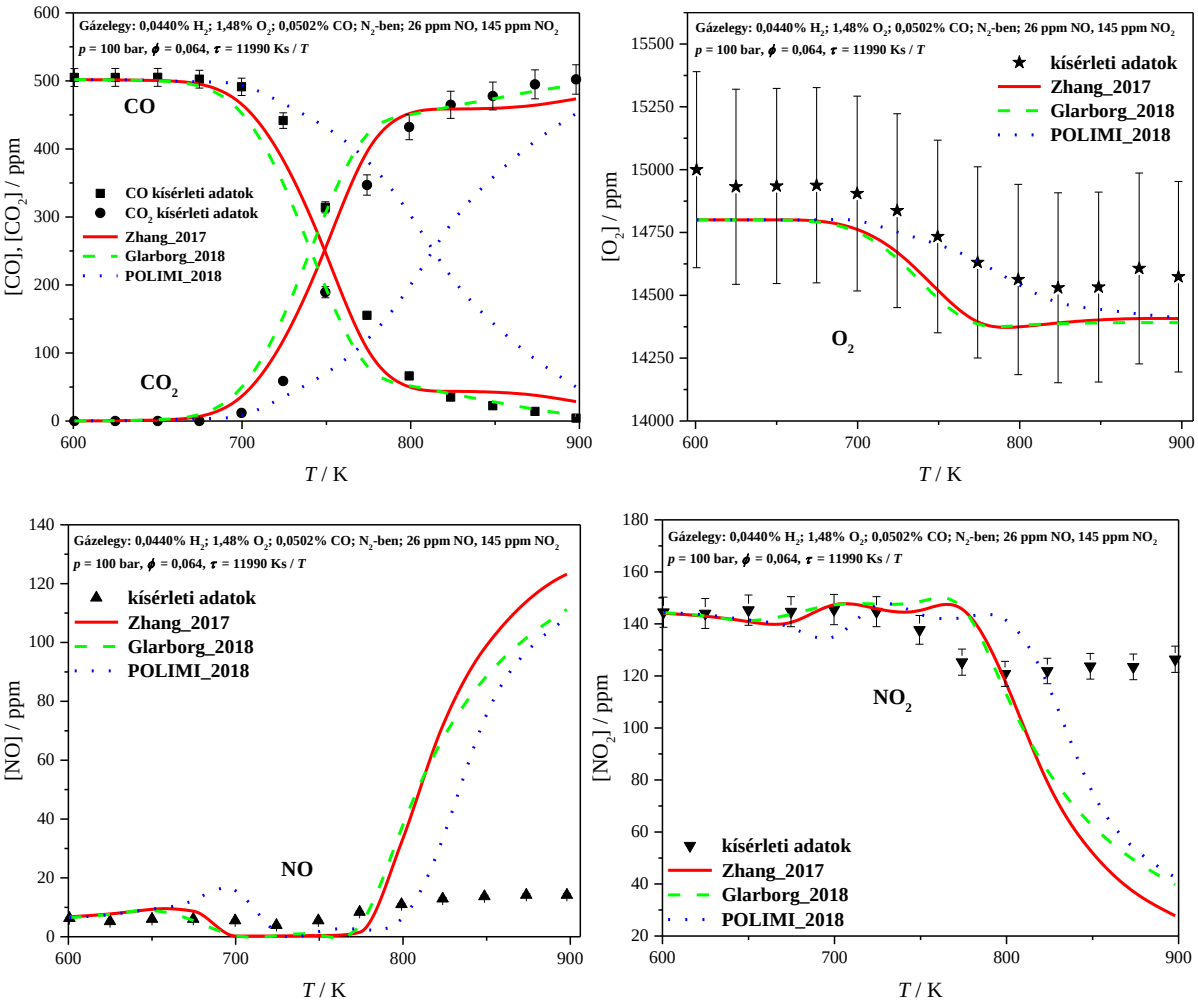




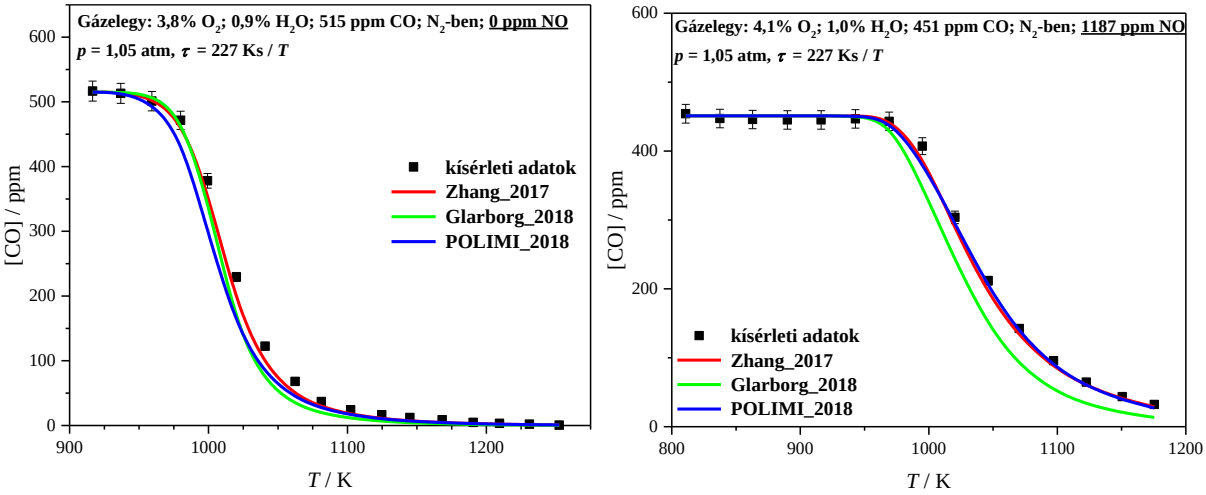
F8. ábra: Rasmussen és munkatársai további mérései [19] alapján végzett összehasonlítások.



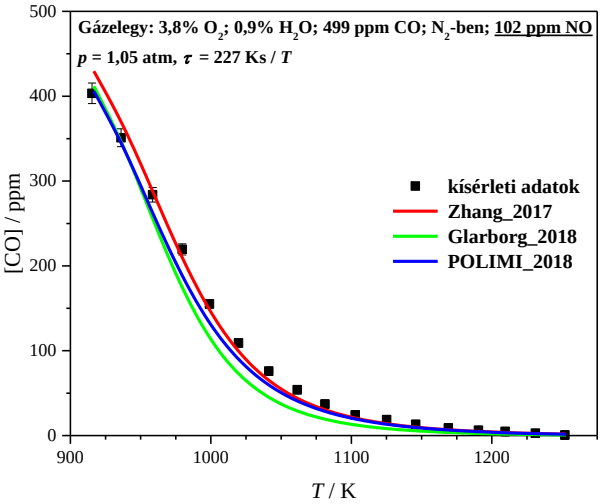
F8. ábra folytatása

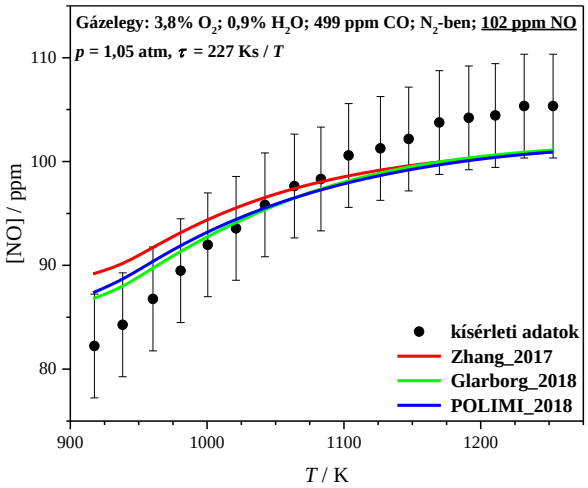


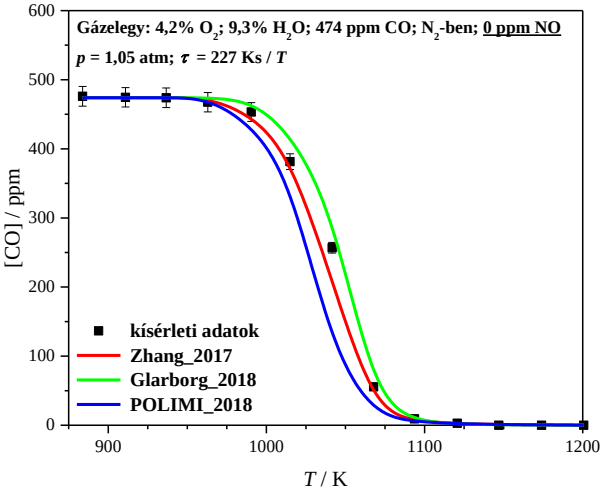
F9. ábra: Glarborg és munkatársai további mérései [20] alapján végzett összehasonlítások.

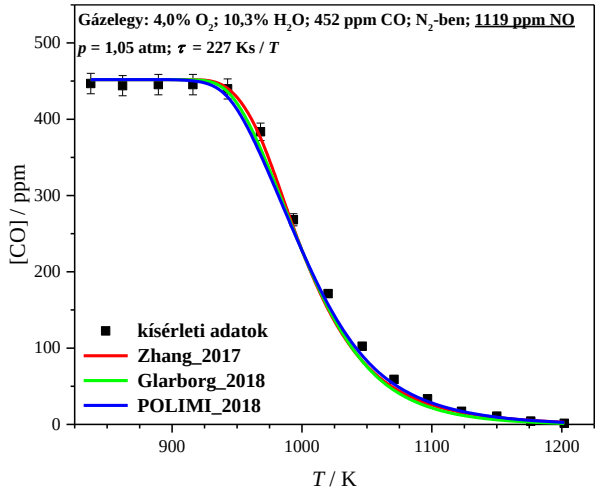


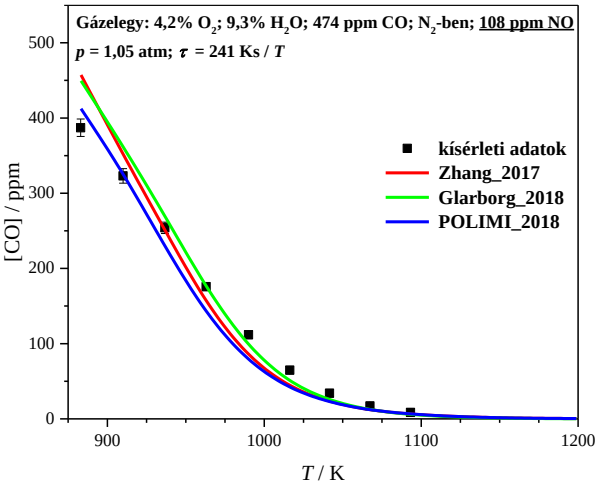
F9. ábra folytatása

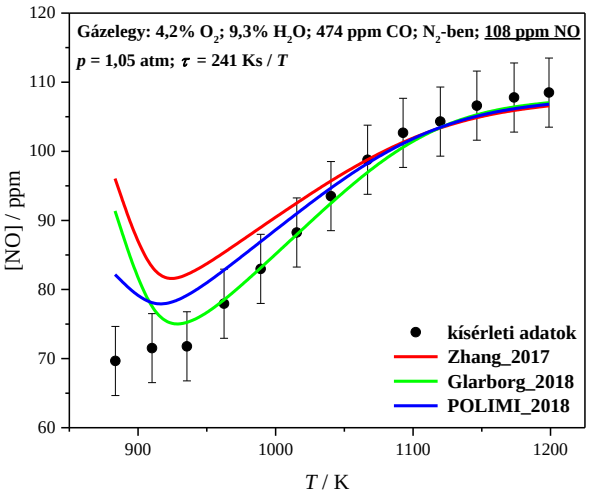




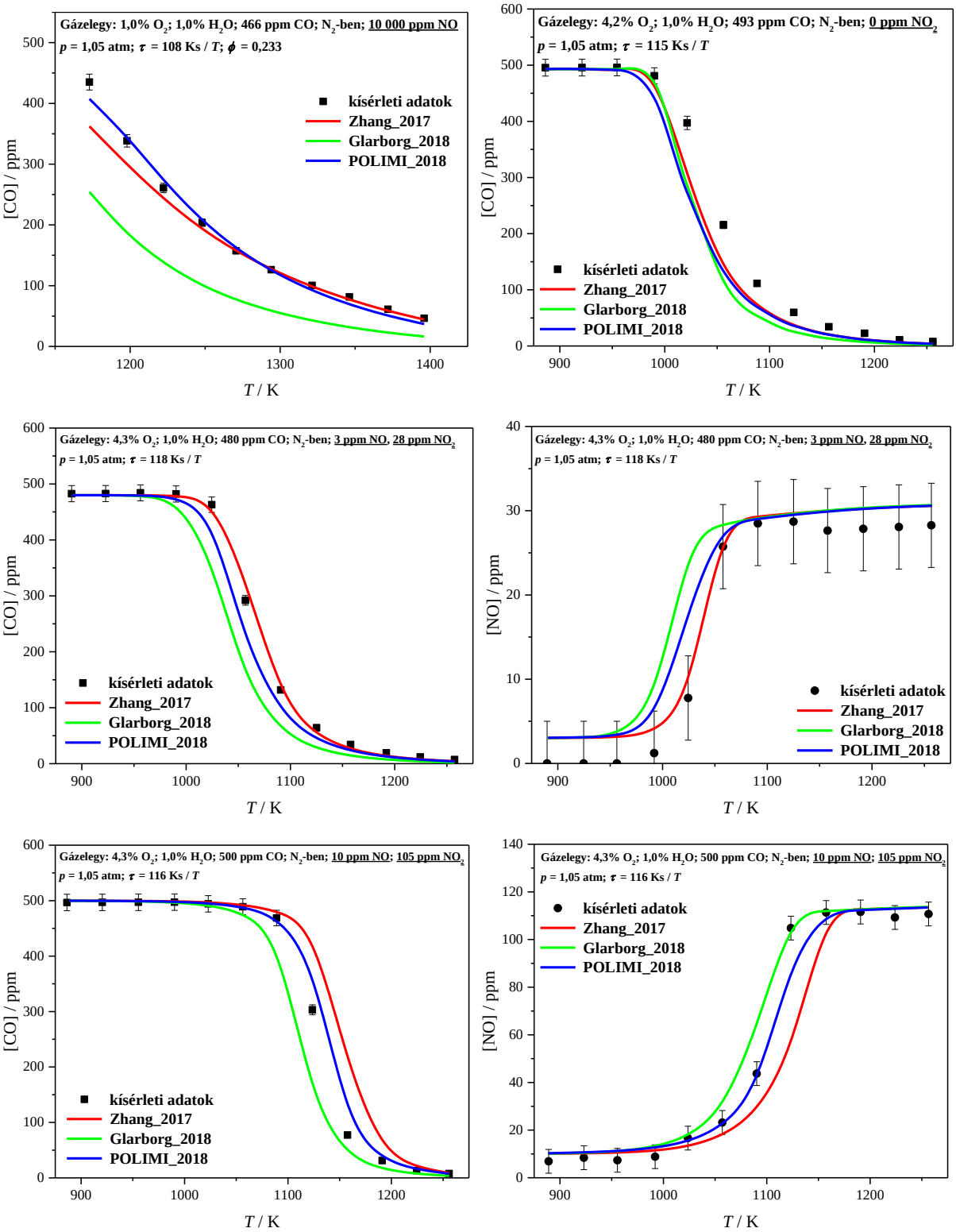




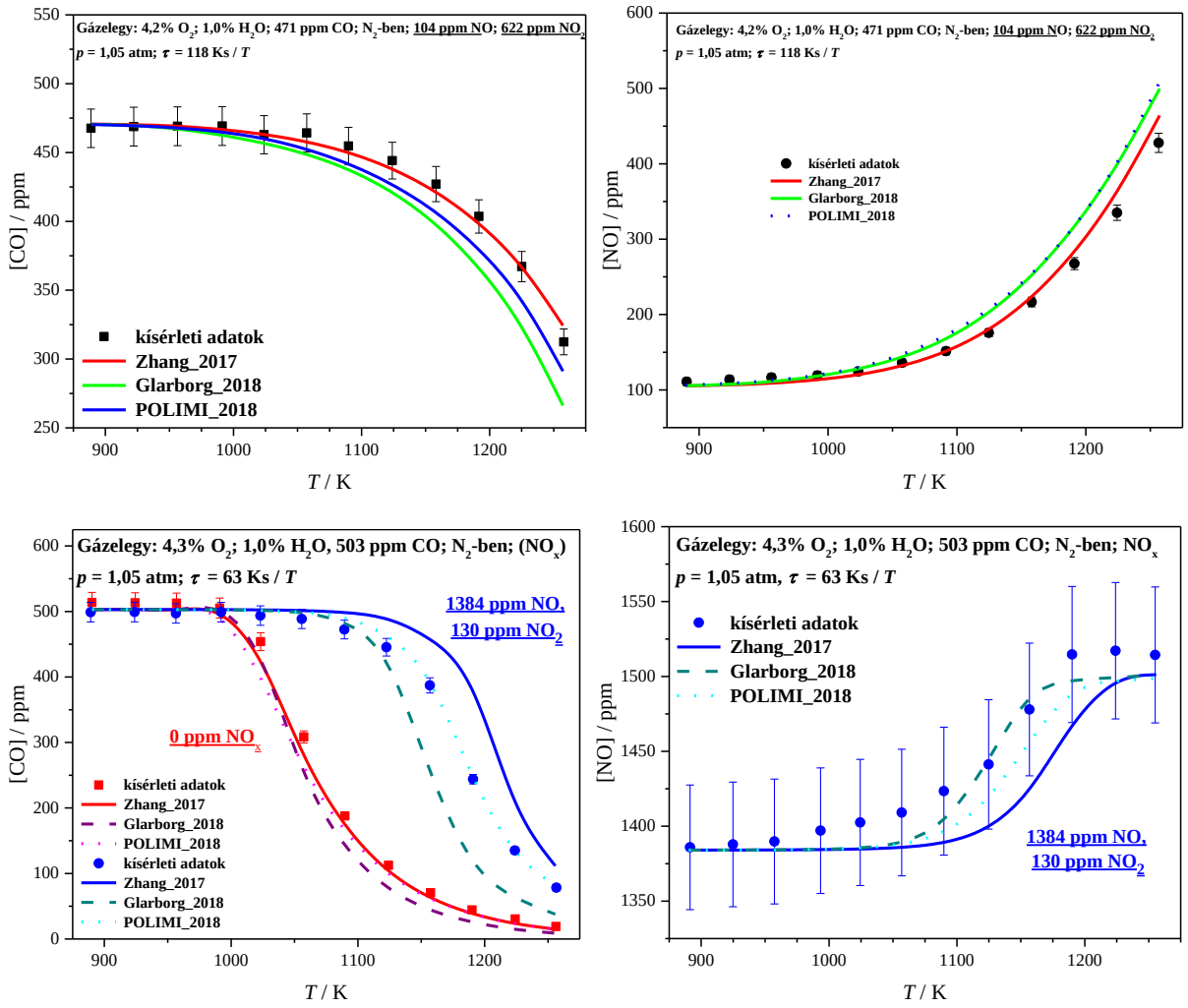




F9. ábra folytatása



F9. ábra folytatása



Irodalomjegyzék

[1] C. T. Bowman, Investigation Of Nitric Oxide Formation Kinetics In Combustion Processes: The Hydrogen-Oxygen-Nitrogen Reaction, *Combust. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 37–45, 1971.

[2] S. Javoy, R. Mevel, and C. E. Paillard, A study of N_2O decomposition rate constant at high temperature: Application to the reduction of nitrous oxide by hydrogen, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 41, no. 5, pp. 357–375, 2009.

[3] O. Mathieu, A. Levacque, and E. L. Petersen, Effects of NO_2 addition on hydrogen ignition behind reflected shock waves, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, no. 1, pp. 633–640, 2013.

[4] O. Mathieu, A. Levacque, and E. L. Petersen, Effects of N_2O addition on the ignition of H_2-O_2 mixtures: Experimental and detailed kinetic modeling study, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 20, pp. 15393–15405, 2012.

[5] O. Mathieu, M. M. Kopp, and E. L. Petersen, Shock-tube study of the ignition of multi-component syngas mixtures with and without ammonia impurities, *Proc Combust Inst*, vol. 34, pp. 3211–3218, 2013.

[6] I. N. Kosarev, S. M. Starikovskaia, and A. Y. Starikovskii, The kinetics of autoignition of rich N_2O-H_2-O_2-Ar mixtures at high temperatures, *Combust. Flame*, vol. 151, no. 1–2, pp. 61–73, 2007.

[7] C. R. Mulvihill, O. Mathieu, and E. L. Petersen, The unimportance of the reaction $H_2 + N_2O \leftrightarrows H_2O + N_2$: A shock-tube study using H_2O time histories and ignition delay times, *Combust. Flame*, vol. 196, no. in press, pp. 478–486, 2018.

[8] R. Mével, F. Lafosse, L. Catoire, N. Chaumeix, G. Dupré, and C. E. Paillard, Induction delay times and detonation cell size prediction of hydrogen-nitrous oxide-diluent mixtures, *Combust. Sci. Technol.*, vol. 180, no. 10–11, pp. 1858–1875, 2008.

[9] R. Mével, S. Javoy, F. Lafosse, N. Chaumeix, G. Dupré, and C. E. Paillard, Hydrogen-nitrous oxide delay times: Shock tube experimental study and kinetic modelling, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32 I, no. 1, pp. 359–366, 2009.

[10] S. H. Henrici, H. Bauer, Kinetics of the Nitrous Oxide–Hydrogen Reaction, *J. Chem. Phys.*, vol. 50, no. 3, p. 1333, 1969.

[11] Y. Hidaka, H. Takuma, and M. Suga, Shock-tube study of the rate constant for excited OH* (^{2}SIGMA$^+$) formation in the N_2O-H_2 reaction, *J. Phys. Chem.*, vol. 89, no. 23, pp. 4903–4905, 1985.

[12] K. M. Pamidimukkala and G. B. Skinner, Resonance absorption measurements of atom concentrations in reacting gas mixtures. VIII. Rate constants for $O+H_2 \rightarrow OH+H$ and $O+D_2 \rightarrow OD+D$ from measurements of O atoms in oxidation of H_2 and D_2 by N_2O, *J. Chem. Phys.*, vol. 76, no. 1, pp. 311–315, 1982.

[13] M. Kopp, M. Brower, O. Mathieu, E. Petersen, and F. Güthe, CO_2* chemiluminescence study at low and elevated pressures, *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 107, no. 3, pp. 529–538, 2012.

[14] O. Mathieu and E. L. Petersen, Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of ammonia and related NO_x chemistry, *Combust. Flame*, vol. 162, no. 3, pp. 554–570, 2015.

[15] G. Dayma and P. Dagaut, Effects of air contamination on the combustion of hydrogen - effect of NO and NO_2 addition on hydrogen ignition and oxidation kinetics, *Combust. Sci. Technol.*, vol. 178, no. 10–11, pp. 1999–2024, 2006.

[16] P. Dagaut, F. Lecomte, J. Mieritz, and P. Glarborg, Experimental and kinetic modeling study of the effect of NO and SO_2 on the oxidation of CO/H_2 mixtures., *Int J Chem Kinet*, vol. 35, pp. 564–575, 2003.

[17] H. Hashemi, J. M. Christensen, S. Gersen, and P. Glarborg, Hydrogen oxidation at high pressure and intermediate temperatures: Experiments and kinetic modeling, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 35, no. 1, pp. 553–560, 2015.

[18] M. Abian, M. U. Alzueta, and P. Glarborg, Formation of NO from N_2/O_2 mixtures in a flow reactor: Toward an accurate prediction of thermal NO, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 47, pp. 518–532, 2015.

[19] C. L. Rasmussen, J. Hansen, P. Marshall, and P. Glarborg, Experimental measurements and kinetic modeling of $CO/H_2/O_2/NO$ conversion at high pressure, *Int J Chem Kinet*, vol. 40, no. 8, pp. 454–480, 2008.

[20] P. Glarborg, D. Kubel, P. G. Kristensen, J. Hansen, and K. Dam-Johansen, Interactions of CO, NO_x and H_2O Under Post-Flame Conditions, *Combust. Sci. Technol.*, vol. 110–111, no. 1, pp. 461–485, 1995.

[21] M. A. Mueller, R. A. Yetter, and 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, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 31, no. 10, pp. 705–724, 1999.

[22] R. Mével, F. Lafosse, N. Chaumeix, G. Dupré, and C. E. Paillard, Spherical expanding flames in H_2-N_2O-Ar mixtures: flame speed measurements and kinetic modeling, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 21, pp. 9007–9018, 2009.

[23] S. P. M. Bane, R. Mével, S. A. Coronel, and J. E. Shepherd, Flame burning speeds and combustion characteristics of undiluted and nitrogen-diluted hydrogen-nitrous oxide mixtures, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 16, pp. 10107–10116, 2011.