

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

VERES-RAVAI ÁKOS

**Nitrogén-monoxid átalakulásait metán és
etán jelenlétében leíró
reakciómechanizmusok vizsgálata**

Témavezetők:

Turányi Tamás, egyetemi tanár

Zsély István Gyula, egyetemi adjunktus



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———

——— Természettudományi Kar ——

— Budapest, 2018 —

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni Turányi Tamás egyetemi tanárnak és Zsély István Gyula egyetemi adjunktusnak a témavezetést és a sok szakmai és technikai segítséget, mellyel ezen dolgozat létrejöttéhez hozzájárultak.

Emellett köszönettel tartozom a Reakciókinetika Laboratórium minden munkatársának, hogy lehetővé tették számomra a munkát, különösképpen Busai Ágotának, aki nemcsak az Optima++ program fő fejlesztője volt, de a program telepítésében és használatában is segített.

Tartalom

1. Bevezetés.....	4
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. Kísérleti módszerek	5
2.2. A CHEMKIN-II mechanizmus-formátum	7
2.3. A felhasznált mechanizmusok	8
2.4. A ReSpecTh adatbázis és az XML-ek.....	9
3. Az alkalmazott módszerek	11
3.1. Reakciókinetikai elméleti áttekintés	11
3.2. A felhasznált program	13
4. A kísérleti adatok, a kapott eredmények és ezek kiértékelése	14
4.1. Nitrogén-monoxid és szénhidrogének közti kölcsönhatások vizsgálata alacsony hőmérsékleten	14
4.1.1. A reburning eljárás	14
4.1.2. A reakció mechanizmusának áttekintése	14
4.1.3. Az alkalmazott kísérleti elrendezés.....	15
4.1.4. A kísérletekben változtatott paraméterek adatai	15
4.1.5. Az eredmények és a szimulációs adatok ábrázolása.....	16
4.2. A szimulációk által adott eredmények részletes kiértékelése és összehasonlítása a szerzők által publikált saját mechanizmussal	28
4.3. További teendők a kutatómunka során	36
5. Összegzés	38
5.1. A szimulációs adatok összegző értékelése.....	38
5.2. A reburning eljárás gyakorlati jelentősége	38
6. Irodalom	39

1. Bevezetés

Az égéseknek és lángoknak a hétköznapi életben és a természettudományokban is jelentős gyakorlati szerepük van. Már a kezdetektől alkalmazzuk ezeket az ételeink elkészítéséhez és fűtésre, de például a laboratóriumi munkában is elengedhetetlen különböző égők használata. Például az analitikai kémiában is alkalmazhatók különböző atomok és molekulák meghatározására (lángfotometria, lángatomabszorpció). Éppen ezért a tudomány számára is nagy jelentőséggel bír, hogy ismerjük a lángok kialakulását, felépítését és a bennük lejátszódó folyamatokat.

A különböző gázok égetése igen jelentős az iparban is. Ezek a folyamatok különböző környezetvédelmi és egészségügyi problémákat is felvetnek. Az égések során keletkező egyik legfontosabb szennyezőanyag a nitrogén-monoxid.

Dolgozatomban ennek átalakulásait, kémiai reakcióit vizsgálom. A nitrogén-monoxidnak és a nitrogén-dioxidnak jelentős szerepe van a savas esők kialakulásában [1], ezért reakcióiknak minél pontosabb feltárása, és ezen keresztül az égések környezetre gyakorolt hatásának csökkentése igen fontos.

A nitrogén-monoxid égések során többféle módon alakulhat át. Egyik ilyen eljárás az úgynevezett reburning [2], amelynek során a nitrogén-monoxidot tüzelőanyagban gazdag égési zónában redukálják. Az általam vizsgált kísérletekben ilyen, úgynevezett reburning gáz volt a metán és az etán. A méréseket kvarc áramlási reaktort használó berendezéssel végezték, ez ugyanis a legalkalmasabb az ilyen folyamatok vizsgálatához.

Az ilyen kísérletekben lejátszódó kémiai reakciók leírásához összetett reakciómechanizmusok szükségesek, amelyek sok elemi reakciólépésből állnak. Nitrogéntartalmú anyagfajták reakcióit tartalmazó mechanizmusokat számos tudományos közleményben találunk. Reakciókinetikai szimulációkat végezve ezekkel a mechanizmusokkal az adott kísérleti körülmények között meg tudjuk vizsgálni, hogy a mért értékek mennyire egyeznek számítottakkal. Egy reakciómechanizmus annál jobban használható, minél pontosabban leír nagyszámú kísérleti adatot.

Az most bemutatott munkám célja, hogy nitrogénkémiát tartalmazó égési mechanizmusokat vizsgáljak meg, és megtaláljam azt, amelyik a legjobban leírja a kiválasztott kísérleteket.

A reakciókinetikai szimulációkat az ELTE Reakciókinetikai Laboratóriumában végeztem, az általuk fejlesztett Optima++ program [3] segítségével.

A dolgozatban először bemutatom a méréshez felhasznált berendezéseket, a szükséges reakciókinetikai alapokat, illetve a felhasznált programot. Ezt követően megadom a kísérleti adatokat, valamint a szimulációk eredményeit, és következtetéseket vonok le a reakciómechanizmusokat illetően.

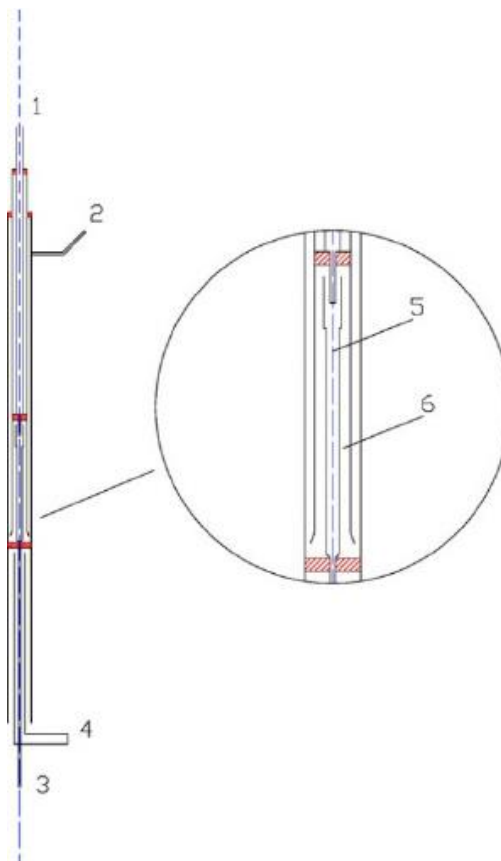
2. Irodalmi áttekintés

2.1. Kísérleti módszerek

2.1.1. Az áramlási reaktor

Az áramlási reaktorokat széles körben használják a kémiai reakciók vizsgálata során. Ezekben a reaktorokban a hőmérséklet, a nyomás és a tartózkodási idő jól szabályozható. Ennek köszönhetően jól alkalmazható különböző szerves vegyületek, például alkoholok, éterek, szénhidrogének oxidációjának vizsgálatára, de az általam vizsgált folyamat, a nitrogén-monoxid átalakulásainak tanulmányozására is.

Az áramlási reaktorok egy hengeres csőből állnak, amelyben a reakcióelegy folyamatosan halad előre. A magas hőmérsékleten lejátszódó reakciók vizsgálatára használt reaktorok esetén a cső kvarcból készül. A 2.1. ábrán látható egy áramlási reaktor vázlatos rajza.



2.1. ábra: Kvarc áramlási reaktor. Felépítése 1: első beömlőnyílás; 2: második beömlőnyílás; 3: kiömlőnyílás; 4: léghűtés; 5: kvarc csőreaktor; 6: előmelegítő csatornák [4].

A cső fűtését elektromos blokkokkal végzik. A kísérletek első lépéseként a reaktáns és a hígító anyagok elegyét bevezetik a csőbe.

A reaktorra jellemző az áramló gáz vagy folyadék (együttes néven közeg) áramlási mintája. Ezt az áramlási képet három paraméter befolyásolja: a közeg aggregációs állapota, az összekeverés helye és a tartózkodási idő. Az általam vizsgált folyamatokban, mivel gázreakciókról van szó, az első kettőnek minimális a jelentősége, így csak a tartózkodási időt tárgyalom részletesebben.

A különböző molekulák különböző ideig maradnak a reaktorban. Ezt számszerűleg kifejezni a tartózkodási idővel (*residence time*) szokás. A tartózkodási idő a hőmérséklet függvénye:

$$\tau = \frac{\textit{konstans}}{T} \quad (2.1)$$

Az anyagok áramlása a reaktorban dugóáramú vagy kevert áramú áramlási mintát követ. Az áramlási reaktor a reakciókinetikai kísérleteknél akkor szolgáltat jó minőségű adatokat, ha az áramlási minta közel dugóáramú.

A stabil állapotú dugóáramú reaktoroknál úgy tekintjük, hogy a gázok tökéletesen kevertek a radiális irányban, és minden keresztmetszet egyöntetű tulajdonságokkal rendelkezik (nyomás, összetétel, hőmérséklet), így minden anyagfajtának ugyanakkora lesz a tartózkodási ideje a reaktorban.

A dugóáramú áramlás radiális profilja lehet turbulens és lamináris is. A dugóáramú jellegzetessége, hogy teljesen lapos a sebességprofilja. A turbulens áramlás közelíti legjobban ezt az idealizált állapotot, amely nagy sebességgel áramló gázok esetén jelentkeznek, és ez keresztirányban közel lapos profil megjelenéséhez vezet.

A lamináris áramlás jellemzésekor feltesszük, hogy az összes áramló fluidumelem párhuzamos a reaktor falával, tehát nincs arra merőleges áramlás az adott irányba. Ennek köszönhetően az áramlás profilja parabola alakú lesz.

A hőmérsékleti profilok is bonyolultabbá tehetik az analízist, a reaktorban ugyanis vannak úgynevezett hőmérsékleti gradiensek, melyek lehetnek longitudinálisak vagy radiálisak.

A longitudinális hőmérsékleti gradiens attól függ, hogy a fluidum hőmérséklete emelkedik vagy csökken, mely hőváltozás a reakció exoterm vagy endoterm voltából fakad. Fontos a reakcióelegy fűtése a beömlőnyílásnál, valamint hűtése a kiömlőnyílásnál, hogy megakadályozzuk a további reakciók lejátékozódását a rendszerben. Így beállítható állandó hőmérséklet egy bizonyos zónán belül, ez a reakciózóna.

A reakciók során bekövetkező hőváltozás hatását minimalizálni tudjuk, ha a kiindulási anyagunk erősen hígított, így kevés hő szabadul fel a folyamat során.

A radiális irányú hőmérsékleti gradiens nem jelentős a turbulens áramlás esetében, ugyanis itt hőáramlás van, és a radiális hőmérséklet mindenhol azonos. Éppen ezért csak lamináris áramlás esetében lehet szerepe, ekkor minimalizálható a cső átmérőjének csökkentésével [5].

Miután a csőben végbemegy a reakció, és megtörténik a gázelegy lehűtése, a kiáramló reakciótermékek koncentrációját különböző analitikai eszközökkel méri anyagi minőségtől függően. Leggyakrabban gázkromatográfiás, folyadékkromatográfiás és Fourier-transzformációs IR spektroszkópiás módszert alkalmaznak.

2.2. A CHEMKIN-II mechanizmus-formátum

Az általam felhasznált mechanizmusokat az úgynevezett CHEMKIN-II formátumban [6] adták közzé, így képes beolvasni azt a program, amellyel a számításokat végezzük. Ezt a formátumot még az 1980-as években fejlesztették ki az Egyesült Államokban, azóta az égéskémia területén minden programcsomag, így az Optima++ program is tudja ezt használni.

A reakciómechanizmust tartalmazó input fájlnak az alábbi négy blokkból kell állnia, ebben a sorrendben: ELEMENTS, SPECIES, THERMO és REACTIONS (ezek közül a THERMO blokk külön fájlban is megadható).

Az ELEMENTS blokkban tüntetik fel az összes elemet, amely előfordul a reakciómechanizmusban (például C, N, O).

A SPECIES blokkba kell beírni minden anyagfajtát, amely megtalálható a mechanizmusban. Egy anyagot jelölő karaktersorozat nem lehet 16 karakternél hosszabb, ezért itt általában molekulaképletet adnak meg (például „HCHO” a formaldehidre), ez azonban nem kötelező, bármely tetszőleges karaktorsor használható.

A THERMO blokk jelenléte opcionális. Ha a termodinamikai adatokat egy thermo.dat nevű fájlban adjuk meg, akkor nem szükséges külön megadni ezeket a mechanizmusban is. Ide kerülnek a szimulációban felhasznált termodinamikai függvények hőmérsékletfüggését leíró polinomok.

A REACTIONS blokk tartalmazza az összes reakcióegyenletet, amely a reakciót felépítő részfolyamatokat leírja, valamint a sebességi együtthatókat és egyéb paramétereiket, amelyek szükségesek a számításokhoz.

A termodinamikai adatok megadásához a THERMO blokkban úgynevezett NASA polinomokat használnak. Ezeket az alábbi módon lehet megadni:

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (2.3)$$

$$\frac{H^0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (2.4)$$

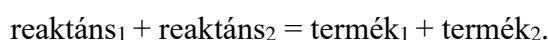
$$\frac{S^0}{R} = a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \quad (2.5)$$

ahol R az egyetemes gázállandó, értéke $8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$, T a hőmérséklet, H^0 a moláris entalpia, S^0 a moláris entrópia, C_p pedig az izobár hőkapacitás, az a_1, \dots, a_5 paraméterek írják le a hőkapacitás függését a hőmérséklettől egy negyedfokú polinommal. A (2.4) egyenletet úgy kapjuk, hogy a (2.3) egyenletet integráljuk a hőmérséklet szerint, míg a harmadikat úgy, hogy

a (2.3) egyenlet $1/T$ -szeresét integráljuk szintén a hőmérséklet szerint. Ezt az izobár hőkapacitás definíciója teszi lehetővé, az ugyanis az entalpia hőmérséklet szerinti deriváltja.

A THERMO blokkban ezen kívül még három számot találunk, például 200 800 1200, ez két hőmérséklettartományt jelöl, azt jelzi, hogy a paraméterek a 200 K-800 K, illetve 800 K -1200 K hőmérséklettartományokra vonatkoznak.

A REACTIONS blokkban a reakcióegyenletek felírása a hagyományos konvencióknak megfelelően történik, tehát az alábbi módon (két reaktáns és két termék esetén):



Bizonyos reakcióknál megjelenik egy harmadik testnek nevezett ütközőpartner a reakcióban, ami tetszőleges anyagfajta lehet, és M-mel jelöljük.

A reakció sebességi adatait a kibővített Arrhenius-egyenlet alapján tüntetik fel ebben a blokkban, melyet az alábbi formában lehet felírni:

$$k = A \cdot T^n \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.6)$$

ahol k a reakciósebességi együttható, A a reakció preexponenciális tényezője, E_a pedig a reakció aktiválási energiája. Ezt a három paramétert minden reakció mellett feltüntetik. Ha két, különböző hőmérsékletfüggéssel leírható reakcióúthoz azonos sztöchiometriájú reakciólépések tartoznak, akkor ezeket a lépéseket DUPLICATE-tel jelölik. A nyomásfüggő reakciók nyomásfüggését többféle modellel lehet megadni (pl. Lindemann-féle modell, Troe-formalizmus, PLOG formalizmus).

2.3. Az felhasznált mechanizmusok

A munkám során három mechanizmussal készítettem szimulációkat, ezek a következők voltak: Glarborg-2018 [7], GRI 3.0 [8] és POLIMI-2018 [9].

1. táblázat A felhasznált mechanizmusok és néhány hozzájuk kapcsolódó alapvető adat.

Mechanizmus	Elemek	Anyagfajták száma	Elemi reakciók száma
Glarborg-2018	O/H/C/N/Ar/He	151	1397
GRI 3.0	O/H/C/N/Ar	53	354
POLIMI-2018	O/H/C/N/Ar/He	153	2361

Mindhárom mechanizmus tartalmazza azokat az anyagfajtákat, amelyek koncentrációját vizsgálták a kísérletek folyamán, tehát a nitrogén-monoxidot, a hidrogén-cianidot, a szén-monoxidot és a szén-dioxidot. Ezekon kívül a metán és az etán is szerepel bennük, amelyeket reburning gázként alkalmaztak a kísérletek során.

A POLIMI-2018 mechanizmusban módosítást hajtottam végre, ugyanis a FlameMaster nevű megoldó programcsomag (amelyről a 3.2. pontban lesz szó) nem tudta értelmezni a törtekitevőjű reakciósebességi együtthatókat. Ebből a célból csak azokat az anyagfajtákat és a

hozzájuk tartozó reakciókat hagytam a mechanizmusfájlban, amelyek nem tartalmaztak ilyen paramétereket. A 2-nél nagyobb szénatomszámú anyagfajták kihagyásra kerültek. A mechanizmuson belül vannak úgynevezett almechanizmus (SUBMECHANISM) blokkok, ezeket vettem ki a mechanizusból. Ez pontosan az alábbi blokkokat érinti: C3H8, CH3COCH3, C2H5CHO, NC4H10, IC4H10, C4H8, C4H6, C4H4, C4H2, C6H6/C5H6/FULVENE.

Ezeket azért hagyhattam ki a mechanizmusfájlból, mert az általam vizsgált folyamatok részlépései nem tartalmazzak 2-nél nagyobb szénatomszámú anyagfajtaikat.

2.4. A ReSpecTh adatbázis és az RKD formátumú XML-ek

A ReSpecTh az MTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport, valamint az ELTE Molekulaszerkezet és Dinamika, illetve Reakciókinetikai Laboratóriuma által közösen létrehozott és használt adatbázis [10]. Ez egy mozaikszó, a Re a reakciókinetika (angolul reaction kinetics), a Spec a spektroszkópia (spectroscopy), a Th a termokémia (thermochemistry) rövidítése. Mint a neve is mutatja, az adatbázis erről a három területről tartalmaz adatokat.

A reakciókinetikai rész tartalmaz égéshez kapcsolódó indirekt mérési eredményeket, közvetlenül mért gázfázisú sebességi együtthatókat XML formátumban, valamint a vizsgálatokhoz tartozó számítógépes programokat, ezeken kívül égések reakciómechanizmusait is megtalálhatjuk.

Az XML az eXtensible Markup Language (bővíthető jelölőnyelv) rövidítése. Az RKD formátum pedig a ReSpecTh Kinetic Data típusú formátum, amely meghatározott szabályok szerint szerkesztett XML fájlokat jelent, melyek aztán beilleszthetők lesznek a ReSpecTh adatbázisba.

Az Optima++ nevű program ebben a formátumban képes beolvasni a mérési adatokat, melyeket aztán felhasznál a szimulációk és az érzékenységanalízis futtatásához. A program képes TXT szöveges fájlokból XML-eket előállítani. Ennek megfelelően csak meg kell írni az adott szöveges fájlt a formai követelmények alapján, és ezekből könnyedén előállíthatók az olvasásra kész dokumentumok.

Az RKD XML-ekben mindig fel kell tüntetni a fájlra (szerző, DOI szám, verzió), valamint a feldolgozott közleményre vonatkozó leírást (szerzők, a kiadvány neve, amelyben a publikáció megjelent és a kiadás éve; DOI szám; a felhasznált adatok helye a kiadványon belül; táblázatok és ábrák, valamint az ábrák jelölései). Ezekon kívül egy ilyen XML fájlban benne kell lennie a mérés típusának (mely az én esetemben csőreaktorból kiáramló elegy koncentrációmérése volt), a mérési eszköznek (esetemben áramlási reaktor), a reakcióra vonatkozó minden állandó fizikai mennyiség értékének, így például a nyomásnak, hőmérsékletnek, tartózkodási időnek, ha ezek nem változtak a reakció során, valamint a beadagolt anyagok nevének, képletének, CAS számának, InChi és SMILES kódjának, és a koncentrációjának abban az egységben, amelyben azt megadták (ppm, móltört, stb.). Ezt követően kell feltüntetni a reakció során változtatott paramétereket, először, az x1 koordinátaként a független változót, majd további indexekkel (x2, x3, stb.) jelöljük a függő változókat.

Egy ilyen XML fájlra példa az alábbi karaktorsor, mely egy általam készített fájlnek egy részlete, mely egy Alzueta, Glarborg és Dam-Johansen által 1997-ben publikált kísérlet alapján készült:

```
</experiment>
<experimentType>outlet concentration measurement</experimentType>
  <apparatus>
    <kind>flow reactor</kind>
  </apparatus>
  <commonProperties>
    <property label="P" name="pressure" sourcetype="reported"
units="atm"><value>1</value></property>
  </property>
</commonProperties>
  <dataGroup id="dg1">
    <property id="x1" label="T" name="temperature" sourcetype="digitized" units="K"/>
    <property id="x2" label="[CO2]" name="composition" sourcetype="digitized"
units="ppm"><speciesLink preferredKey="CO2" chemName="Carbon dioxide" CAS="124-
38-9" InChI="1S/CO2/c2-1-3" SMILES="O=C=O"/></property>
    <dataPoint><x1>941.434</x1><x2>0</x2><x3>0</x3></dataPoint>
    <dataPoint><x1>960.841</x1><x2>0</x2><x3>0</x3></dataPoint>
  </dataGroup>
  <comment>This is file "x30204001.xml" from the ReSpecTh database</comment>
</experiment>
```

Amint a példában is látható, az XML fájlok elemeket tartalmaznak, melyek két címke, az `<elemnév>` és az `</elemnév>` közé vannak beírva. A fájl típusát a gyökérelem rögzíti, mindig kötelező ezzel kezdeni. Ebben az esetben kétféle lehetséges, az egyik az `<experiment>`, ha direkt, a másik a `<kmeasurement>`, ha indirekt a mérés. Ezt követik az adatelemek, amelyek rögzítik az összeállítóra, szerzőkre, valamint a kísérletre vonatkozó adatokat, paramétereket, például `<apparatus>` a kísérleti eszköz, a `<commonProperties>` pedig a kísérlet során állandó értéken tartott mennyiségeket jelöli.

3. Az alkalmazott módszerek

3.1. Reakciókinetikai elméleti áttekintés

A reakciókinetika a kémiai folyamatok időbeli változásával foglalkozik. Arra ad választ, miért gyorsak egyes reakciók, vagy miért lassúak, és lehetőséget teremt a reakciósebesség meghatározására [11].

A reakciósebesség definiálásához először is fel kell írni a reakció egyenletét, melyet az alábbi módon tehetünk meg:

$$0 = \sum_{j=1}^n \nu_j A_j \quad (3.1)$$

ahol A_j a reakcióban résztvevő j -edik komponens, ν_j pedig ezen komponens sztöchiometriai együtthatója.

A reakcióegyenleteket továbbra is a hagyományos formában írjuk fel, például:



azonban a reaktánsok együtthatóját negatívnak, a termékekét pozitívnak tekintjük. A (3.1) egyenlettel leírható sztöchiometriájú reakciók reakciósebességét az alábbi módon definiálhatjuk:

$$r = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dn_j}{dt} \quad (3.3)$$

ahol ξ a reakciókoordináta, n_j a j -edik anyag anyagmennyisége, t pedig az idő. A gyakorlatban azonban egyszerűbb a koncentráció mérése, ezért a (3.3) egyenletet átalakítva megkaphatjuk a koncentrációváltozás sebességét:

$$\frac{dc_j}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_j}{dt} = \frac{\nu_j}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (3.4)$$

ahol V a térfogat, c_j pedig a j -edik komponens koncentrációja.

A kémiai reakciók lejátszódásához mindig szükség van valamilyen hatásos ütközésre. Az ütközések valószínűsége az alkotók pillanatnyi koncentrációjának függvénye, és mivel független események valószínűsége az egyes valószínűségek szorzatával adható meg, a koncentrációváltozásra felírhatjuk az alábbi összefüggést:

$$\frac{dc_j}{dt} = k \prod_{j=1}^n c_j^{\alpha_j} \quad (3.5)$$

melyben a k arányossági tényezőt reakciósebességi együtthatónak nevezzük, míg α_j a j -edik reaktáns részrendje.

A reakció részrendjeinek összegét nevezzük a reakció bruttó rendjének:

$$\alpha = \sum_{j=1}^n \alpha_j \quad (3.6)$$

A (3.5) egyenletben szereplő reakciósebességi együtthatót és részrendeket kísérletileg kell meghatározni. Fontos hangsúlyozni, hogy az adott részrendek nem, vagy nem feltétlenül egyeznek meg az adott termék sztöchiometriai együtthatójával, valamint a reakció rendűségét is meg kell különböztetni a reakció molekularitásától. Tehát ha a reakció során két molekula képez terméket egymással, nem biztos, hogy a reakció másodrendű, csupán egyszerű, elemi reakciók esetében egyezik meg általában a reagáló molekulák száma a bruttó rendűséggel.

Abban az esetben, ha a reakció koncentrációváltozása felírható a (3.5) alakban, akkor a k reakciósebességi együttható független a reakciópartner koncentrációjától és az időtől. Ekkor csak a hőmérséklettől, valamint bizonyos gázreakciók esetében a nyomástól függ.

Összetett reakciók esetében a (3.5) egyenlet gyakran nem alkalmazható, ugyanis a reakció anyagfajtái több részreakciónak is lehetnek reaktánsai vagy termékei, ebben az esetben nincs értelme bruttó rendűségről beszélni.

Az összetett reakciók egy-egy részlépésének az alábbi összefüggéssel írhatjuk le a sztöchiometriáját:

$$\sum_{j=1}^n \nu_{ij}^B A_{ji} = \sum_{j=1}^n \nu_{ij}^J A_{ij} \quad (3.7)$$

ahol ν_{ij}^B a baloldali, ν_{ij}^J a j -edik anyagfajta jobboldali sztöchiometriai együttható az i -edik lépésben, melyek pozitívak, és a sztöchiometriai együttható, mely szintén a j -edik anyagra vonatkozik az i -edik lépésben, az alábbi módon definiálható összetett reakcióra: $\nu_{ij} = \nu_{ij}^J - \nu_{ij}^B$.

A kémiai reakciók mechanizmusa az egyes reakciólépéseket a (3.7) egyenlet szerint felírva tartalmazza a hozzájuk rendelt sebességi együtthatókkal együtt. A reakciók általában elemi reakciókból épülnek fel. Ezen elemi reakciók sebességét a tömeghatás törvénye alapján számíthatjuk ki:

$$r_j = k \prod_{j=1}^n [A_j]^{\nu_{ij}^B} \quad (3.8)$$

A koncentrációváltozási sebességek és a reakciólépések sebessége közt így felírhatunk egy összefüggést, melyet kinetikai differenciálegyenlet-rendszernek nevezünk:

$$\frac{d[A_j]}{dt} = \sum_{j=1}^n \nu_i r_i \quad (3.9)$$

Ez a differenciálegyenlet-rendszer az anyagfajták számának megfelelő számú egyenletből áll, melyek csatoltak, így egyszerre kell őket megoldani. Ehhez numerikus módszerek állnak rendelkezésre, melyeket az általam használt program is alkalmaz, ezt a programot a 3.2. pontban mutatom be részletesebben. A differenciálegyenlet-rendszerek megoldásával kapott szimulációs eredmények aztán összevethetők a kísérlet során meghatározott adatokkal. A mechanizmus jóságát azzal lehet jellemezni, hogy mennyire adják vissza a kísérleti adatokat a velük készült szimulációs eredmények, tehát egy grafikonon ábrázolva mennyire illeszkednek a kísérleti adatok a számított adatokból kapott görbére. Minél több mechanizmust próbálunk ki egy adott reakcióra, annál közelebb kerülhetünk ezen reakció teljes, átfogó mechanizmusának feltérképezéséhez.

3.2. A felhasznált program

Munkám során az Optima++ nevű programot használtam, mely alkalmas szimulációk és érzékenységanalízisek elvégzésére is. Ezt az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratóriuma fejleszti. Két változata van, az egyik MATLAB, a másik C++ környezetben működik, én csak az utóbbi, újabb verziót használtam.

Ez a C++ nyelvű program a mechanizmusokat CHEMKIN-II szöveges formátumban tudja olvasni (erről már szó volt a dolgozatom 2.2. pontjában), a kísérleti adatokat pedig XML formátumban (melyet szintén bemutattam már a 2.4. pontban).

A kísérleti XML-eket az Optima++ program is létre tudja hozni, így csak egy TXT szöveges fájlt kell elkészíteni megfelelő szabályok szerint, majd a kész XML-ekkel megkezdhető a szimuláció, valamint az érzékenységanalízis.

A futtatáshoz először egy input fájlt kell készíteni, melyben megadjuk, hogy szimulációkat (MECHTEST) vagy érzékenységanalízist (SENSITIVITY) futtasson a program, rögzítjük a mechanizmusfájl és az adatokat tartalmazó XML fájlok nevét és elérési útját, valamint azt, hogy a szimulációkhoz milyen megoldó programcsomagot használjon. Én minden esetben a FlameMaster 2.0 nevű szimulációs csomagot használtam.

4. A kísérleti adatok, a kapott eredmények és ezek kiértékelése

4.1. Nitrogén-monoxid és szénhidrogének közti kölcsönhatások vizsgálata alacsony hőmérsékleten

4.1.1. A reburning eljárás

Az Alzueta, Glarborg, Dam-Johansen és munkatársaik által végzett egyik kísérletsorozat célja az volt, hogy a 900 K - 1450 K hőmérséklettartományban tanulmányozzák a nitrogén-monoxid és bizonyos szénhidrogének (metán és etán) között lejátszódó reakciókat [12]. A mérésekkel a reburning (magyarul „újraégetési”) eljárást vizsgálták, amely a nitrogén-oxidok eltávolítására használható. Ez az eljárás három lépésből áll. Az első lépésben az elsődleges tüzelőanyagot közel sztöchiometrikus arányban adják a levegőhöz, és ekkor a reakciótermékeket tartalmazó gázelegy az elsődleges égéstermékek mellett kevés nitrogén-oxidot is tartalmaz. Ezután az úgynevezett reburning zónában másodlagos tüzelőanyagot adnak az égéstermék gázelegyhez. Így létrehoznak egy tüzelőanyagban gazdag, redukzív zónát, ahol a nitrogén-oxidok egy része átalakul elemi nitrogénné, ammóniává és hidrogén-cianiddá. Ezt követi egy kiegészítő gázelegy hozzáadása. Ebben a harmadik lépcsőben a nitrogéntartalmú vegyületek részben nitrogén-monoxiddá, részben pedig elemi nitrogénné oxidálódnak.

A reburning zóna kémiáját meghatározó változók a következők: a 900 K és 1450 K közötti hőmérséklet, az újraégető (reburning) gáz anyagfajtája (pl. metán, etán), a sztöchiometria, az NO-koncentráció és a tartózkodási idő. Az újraégetési folyamatokat a szénhidrogén-gyökök és a nitrogén-monoxid közötti reakciók határozzák meg. Ezeket laboratóriumi áramlási reaktorokban is lehet tanulmányozni. Megfelelő körülmények létrehozásával igen hatékony lehet a NO redukciója. A folyamat során a NO egy jelentős része hidrogén-cianiddá alakul. Az eredmények szempontjából fontos paraméter a hőmérséklet és a szénhidrogének, valamint az oxigén koncentrációja, míg a tartózkodási idő és a NO-koncentráció csak kismértékű hatást gyakorol.

4.1.2. A reakció mechanizmusának áttekintése

A reakció jelenleg ismert mechanizmusa 1- és 2-szénatomszámú specieszeket tartalmaz. A vizsgálatok során kiderült, hogy a $\text{HCCO} + \text{NO}$ és a $\text{CH}_3 + \text{NO}$ reakció játszik meghatározó szerepet a NO redukálásában. A $\text{HCCO} + \text{NO}$ reakció volt a meghatározó abban az esetben, ha földgázt vagy két szénatomot tartalmazó szénhidrogéneket használtak reburning gázként. Ez a reakció HCNO gyök képződéséhez vezet, melyből részben ismét NO, részben pedig HCN keletkezik. A HCN ezután NO-dá és N_2 -né alakul.

Ezek alapján az érzékenységanalízis (amire majd a 4.3. pontban térek ki) akkor lesz majd sikeres az általam vizsgált mechanizmusokkal, ha azok megerősítik az itt leírt reakciók meghatározó szerepét.

4.1.3. Az alkalmazott kísérleti elrendezés

A reakciók tanulmányozása során használt kísérleti elrendezés három fő részből áll: egy gázadagoló, egy reakció- és egy gázanalizáló rendszerből.

A tiszta gázokat a gázpalackokból áramlásszabályozók adagolják, és vizet is adnak hozzá egy jól meghatározott hőmérsékleten az egyik gázáram telítésével. A rendszer, ahol a reakció lejátszódik, egy a 2.1. pontban bemutatott kvarc áramlási reaktor. Az áramlási sebesség megválasztásával tudják szabályozni az axiális diszperziót és dugóáramlást hoznak létre. A reaktorcső belső átmérője 0,90 cm, hossza 19 cm. A reaktort egy elektromos kemencébe helyezik, így három egyenként szabályozható hőmérsékleti zónát tudnak létrehozni. Ezzel a kemencével 1450 K-ig vihető fel a hőmérséklet, és az adott zónán belül mindenhol azonos a hőmérséklet legfeljebb 10 K-es eltéréssel. A reaktorba négy injektor juttatja be a gázokat, egy fő- és három oldaláramú. A fő gázáramot a reaktorban előmelegítik, majd ez a reakciózóna beömlő nyílásánál keveredik a reaktáns gázokkal. A reaktánsok elegyének reakcióit a reakciózóna végén, hideg levegő adagolásával fagyasztják be.

A termékeket a reakció befejezte után szárítást és kondicionálást követően különféle módszerekkel vizsgálták. A nitrogén-monoxidot folytonos UV és IR analizáló berendezéssel, az oxigént paramágneses módszerrel, míg a hidrogén-cianid és az ammónia koncentrációját Fourier-transzformációs IR analízissel határozták meg.

A rendszert számítógépes vezérlőrendszer irányította, mely egyben adatgyűjtésre is szolgált. A hőmérsékletet egy úgynevezett R-típusú hőelemmel mérték.

A reaktáns gázelegy különböző mennyiségű tüzelőanyagot, oxigént, nitrogén-monoxidot tartalmazott nitrogén vivőgázban. A reaktánsok koncentrációja kicsi volt, hogy közel izoterm feltételeket biztosítsanak a reakciózónában. A reakciók során a gázáram nagysága $1200 \text{ N} \cdot \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ volt (1 atm nyomáshoz és 273 K hőmérséklethez viszonyítva), és az egész folyamat során állandó volt, amely így különböző tartózkodási időkhöz vezetett a hőmérséklet függvényében.

4.1.4. A kísérletekben változtatott paraméterek adatai

A kísérletek során a redukáló gázok, a NO és az O₂ koncentrációját, a hőmérsékletet és a tartózkodási időket változtatták, és ennek függvényében vizsgálták a nitrogén-monoxid, illetve a hidrogén-cianid vagy a szén-dioxid és a szén-monoxid kimeneti koncentrációját.

A szénhidrogén égetőanyag metán és etán volt, ezek koncentrációja 2750, illetve 1700 ppm volt. Ezek elegyét is alkalmazták, 1500 és 4515 ppm közötti teljes szénhidrogén koncentrációval, mely a két komponenst 9:1 arányban tartalmazza. Az oxigén koncentrációja 2300 és 6100 ppm között változott, mely megfelel a helyi tüzelőanyag-oxigén ekvivalenciaarány (λ) 0,49 és 0,99 közötti értékének, mely az el nem reagált tüzelőanyag és oxigén relatív mennyiségét jelöli a redukálózóna bemeneténél. A NO kezdeti koncentrációja 100 és 1200 ppm között változott. Az összes kísérlet során 2% vizet tartalmazott a rendszer, a fennmaradó rész pedig nitrogén vivőgáz volt. A tartózkodási idő 80 és 270 ms között, míg a hőmérséklet 900 és 1450 K közt változott.

4.1.5. Az eredmények és a szimulációs adatok ábrázolása

A 4.1. táblázatban összefoglaltam az Alzueta és munkatársai által végzett első kísérletek részletes adatait, melyeket a soron következő diagramokon ábrázoltam a szimulációs adatokkal együtt.

4.1. táblázat: A kísérletekre vonatkozó adatok összefoglalása [10].

Ábra	X tengely	Y tengely	[O ₂] / ppm	[CH ₄] / ppm	[C ₂ H ₆] / ppm	[NO] / ppm	τ / s	λ
4.1.	T / K	[NO] / ppm	4910	2760	260	850	$160 / (T / K)$	0,76
4.2. a)	T / K	[CO ₂] / ppm	4830	2800	-	920	$181 / (T / K)$	0,86
4.2. b)	T / K	[CO] / ppm	4830	2800	-	920	$181 / (T / K)$	0,86
4.3. a)	T / K	[CO ₂] / ppm	3970	-	1530	870	$167 / (T / K)$	0,74
4.3. b)	T / K	[CO] / ppm	3970	-	1530	870	$167 / (T / K)$	0,74
4.4. a)	T / K	[CO ₂] / ppm	4885	2770	260	850	$170 / (T / K)$	0,76
4.4. b)	T / K	[CO] / ppm	4885	2770	260	850	$170 / (T / K)$	0,76
4.5. a)	T / K	[NO] / ppm	4830	2800	-	920	$181 / (T / K)$	0,86
4.5. b)	T / K	[HCN] / ppm	4830	2800	-	920	$181 / (T / K)$	0,86
4.6. a)	T / K	[NO] / ppm	3970	-	1530	870	$167 / (T / K)$	0,74
4.6. b)	T / K	[HCN] / ppm	3970	-	1530	870	$167 / (T / K)$	0,74
4.7. a)	T / K	[NO] / ppm	4885	2770	260	850	$170 / (T / K)$	0,76
4.7. b)	T / K	[HCN] / ppm	4885	2770	260	850	$170 / (T / K)$	0,76
4.8. a)	T / K	[NO] / ppm	4900	2120	220	860	$170 / (T / K)$	0,75
4.8. b)	T / K	[HCN] / ppm	4900	2120	220	860	$170 / (T / K)$	0,75
4.9. a)	T / K	[NO] / ppm	4900	2810	260	860	$170 / (T / K)$	0,75
4.9. b)	T / K	[HCN] / ppm	4900	2810	260	860	$170 / (T / K)$	0,75
4.10. a)	T / K	[NO] / ppm	4900	4095	420	860	$170 / (T / K)$	0,75

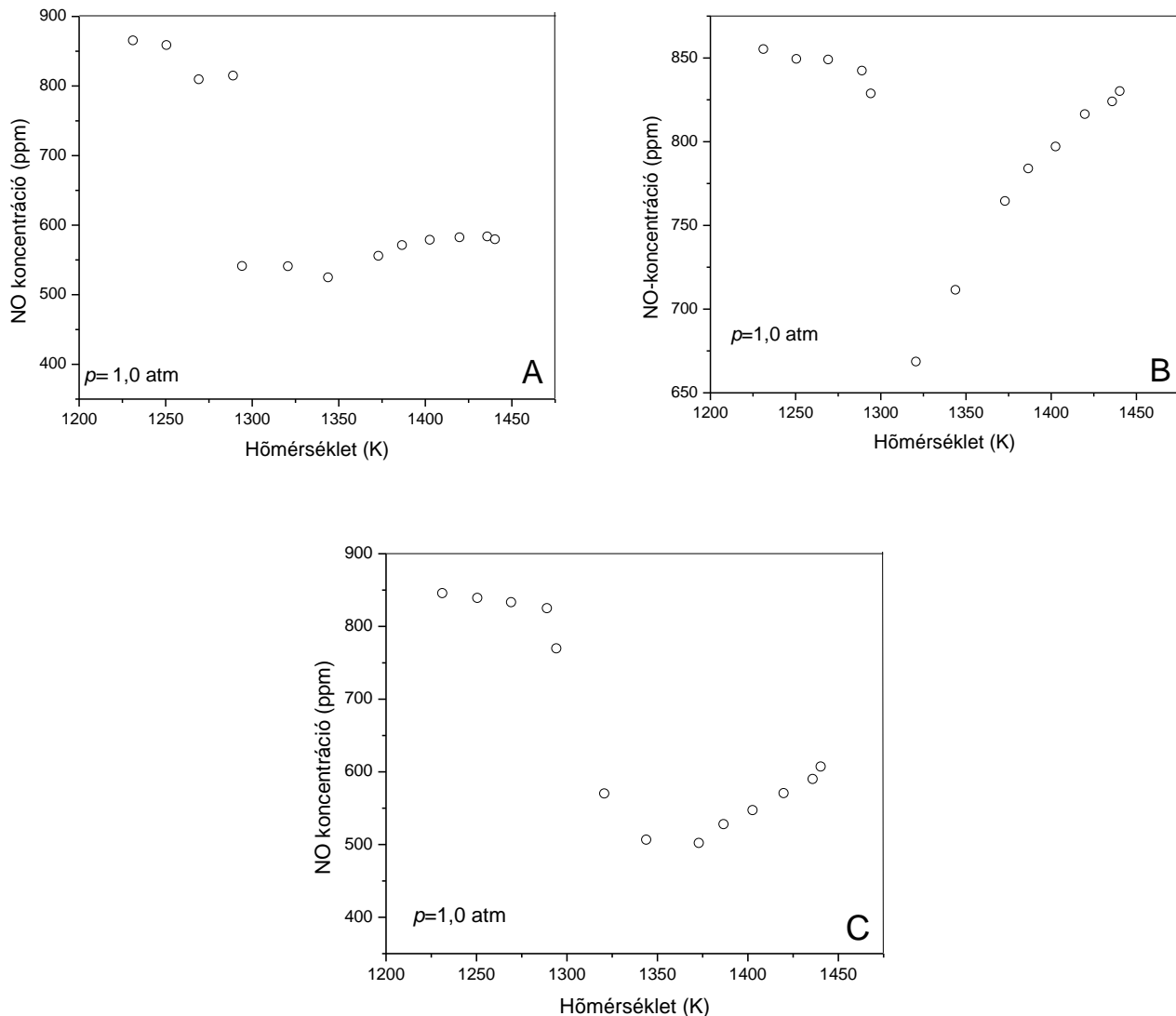
Ábra	X tengely	Y tengely	[O ₂] / ppm	[CH ₄] / ppm	[C ₂ H ₆] / ppm	[NO] / ppm	τ / s	λ
4.10. b)	T / K	[HCN] / ppm	4900	4095	420	860	170 / (T / K)	0,75
4.11. a)	T / K	[NO] / ppm	4950	2750	255	830	165 / (T / K)	0,77
4.11. b)	T / K	[HCN] / ppm	4950	2750	255	830	165 / (T / K)	0,77
4.12. a)	T / K	[NO] / ppm	3200	2750	255	830	165 / (T / K)	0,50
4.12. b)	T / K	[HCN] / ppm	3200	2750	255	830	165 / (T / K)	0,50
4.13. a)	T / K	[NO] / ppm	6210	2750	255	830	165 / (T / K)	0,97
4.13. b)	T / K	[HCN] / ppm	6210	2750	255	830	165 / (T / K)	0,97
4.15. a)	T / K	[NO] / ppm	4885	2810	260	850	160 / (T / K)	0,71
4.15. b)	T / K	[HCN] / ppm	4885	2810	260	850	160 / (T / K)	0,71
4.16. a)	T / K	[NO] / ppm	2300	1350	150	850	170 / (T / K)	0,75
4.16. b)	T / K	[HCN] / ppm	2300	1350	150	850	170 / (T / K)	0,75

A 4.1. ábrán látható adatok esetében három különböző gázinjektáló rendszert hasonlítottak össze. A 4.2. táblázatban összefoglaltam a három injektáló rendszer közti különbséget. A vizsgálat során azt tapasztalták, hogy az A és a C injektáló rendszer alkalmazása nagyon hasonló eredményt adott, míg a B esetben nagyobb eltéréseket tapasztaltak.

4.2. táblázat: A különböző injektorok adatai a 4.1. a-c) ábrákhoz.

	A eset	B eset	C eset
Főáram komponensei	N ₂ + H ₂ O	N ₂ + H ₂ O + NO	N ₂ + H ₂ O + NO + O ₂
Főáram komponenseinek áramlási sebessége (N $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$)	420	840	950
Injektorok komponensei	CH ₄ + C ₂ H ₆ + NO + O ₂	CH ₄ + C ₂ H ₆ + O ₂	CH ₄ + C ₂ H ₆
Injektorok komponenseinek áramlási sebessége (N $\cdot \frac{\text{ml}}{\text{min}}$)	715	295	185

	A eset	B eset	C eset
Becsült maximális tartózkodási idő az injektálás előtt (ms)	3	7	11

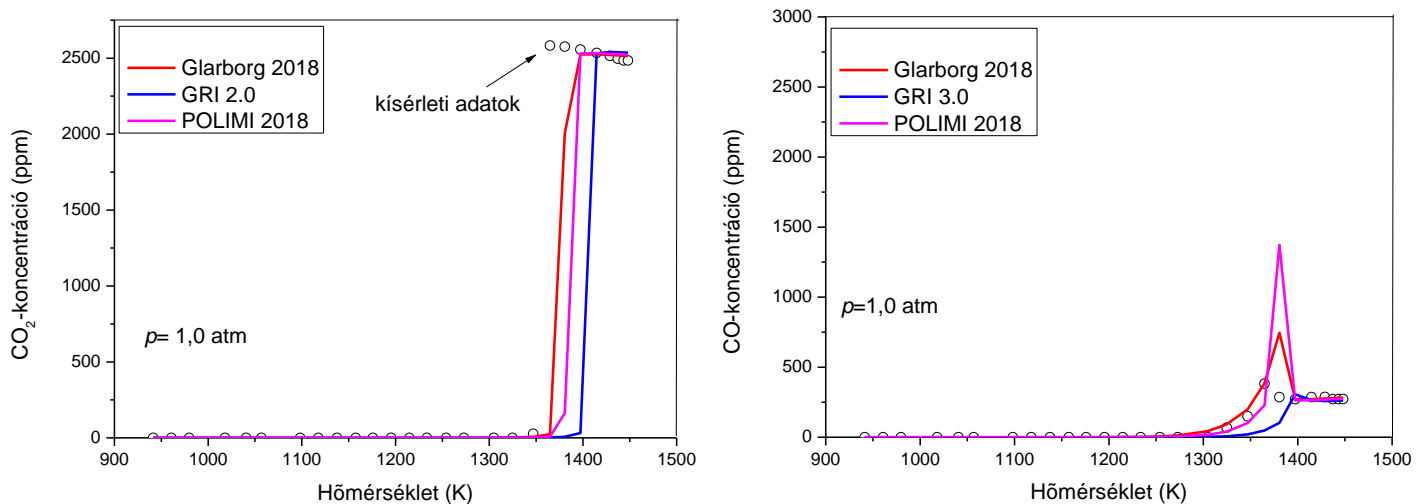


4.1. ábra: A nitrogén-monoxid koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében különböző gázinjektáló rendszerek esetén [10].

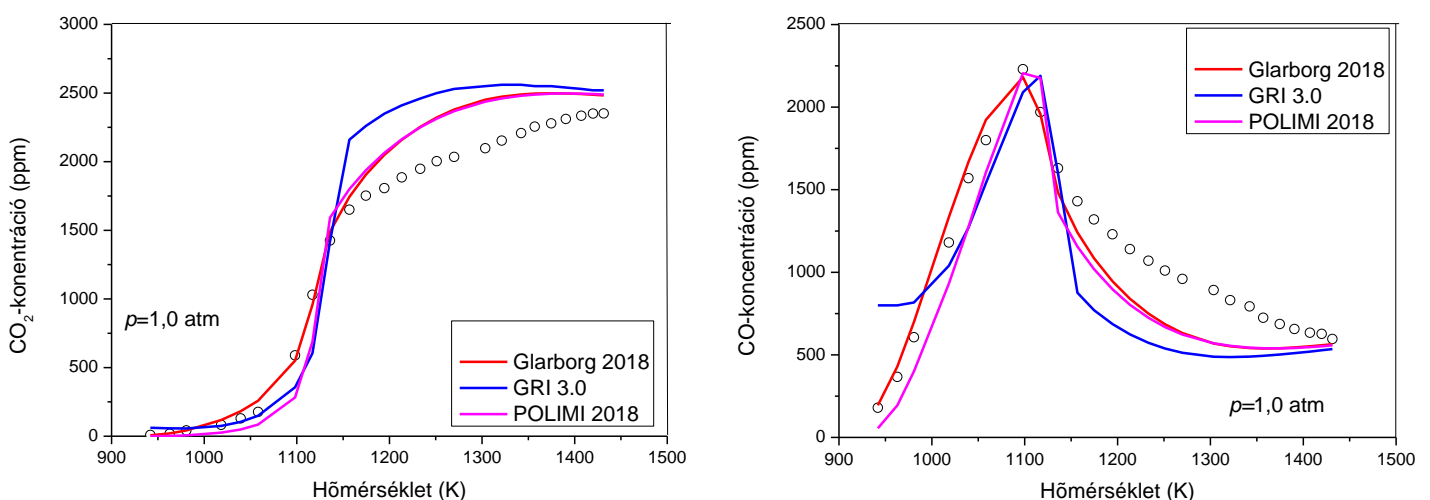
A három gázinjektáló rendszer közül a „B” adta a legeltérőbb koncentráció értékeket. Ez azzal magyarázható leginkább, hogy a B injektor gázelegye volt a leginkább oxidáló közeg, mely szénhidrogéneket és oxigént tartalmazott. A C gázelegy csak szénhidrogéneket tartalmazott, az A gázelegy pedig a szénhidrogének és az oxigén mellett redukáló nitrogén-monoxidot is, mely csökkentette az O_2 oxidáló hatását. Ennek köszönhetően a B esetben a hőmérséklet emelésével kezdetben lecsökkent egy alacsonyabb értékre a NO koncentrációja, majd megindult a nagyobb ütemű növekedés, míg a másik két esetben kisebb mértékű csökkenés után tartósan az alacsonyabb értéken maradt a NO-koncentráció.

A kísérletet végző kutatók úgy találták, hogy a legjobb konfiguráció az A eset, így a további mérések esetében egyedül ezt használták fel.

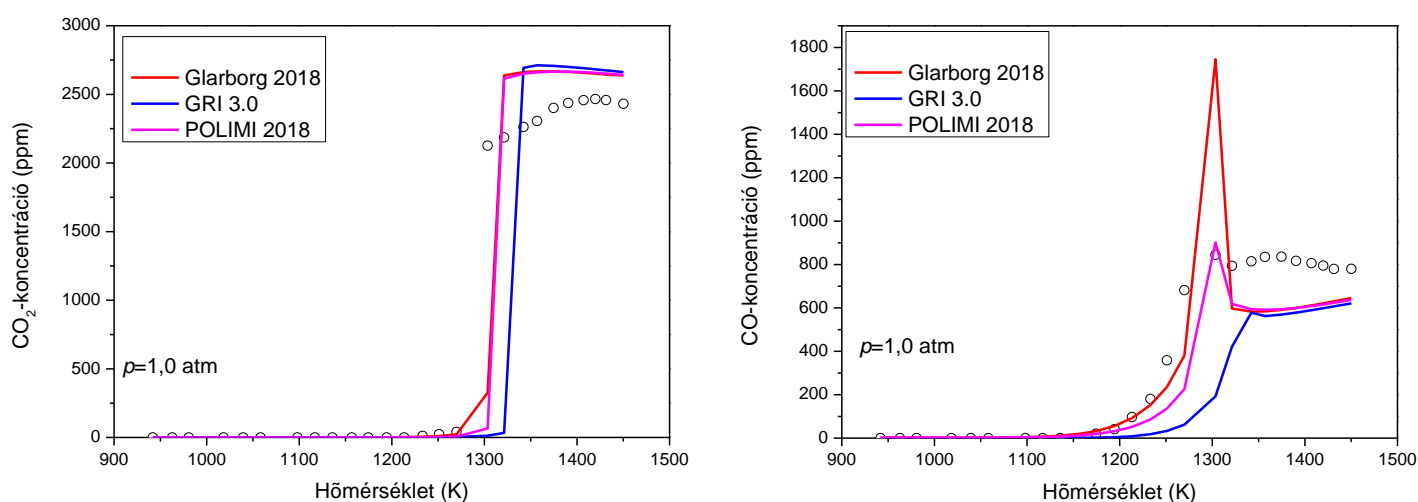
A következő mérések során vagy a redukáló gáz komponenseit, vagy az oxigén koncentrációját változtatták meg, és így vizsgálták a hőmérséklet függvényében a CO₂- és CO-koncentráció változását. Ennek oka, hogy a reakció során a NO átalakulását a CH_i-gyökök okozzák, melyek a szénhidrogének oxidációjából származnak. Ezt az oxidációt tanulmányozták a reaktorból távozó szén-monoxid és szén-dioxid koncentrációjának mérésével.



4.2. ábra: A CO₂ és a CO koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében és a három mechanizmus által számított adatok, ha a NO kezdeti koncentrációja 920 ppm, az O₂ koncentrációja 4830 ppm, a redukáló gáz pedig metán, koncentrációja 2800 ppm.



4.3. ábra: A CO₂ és a CO koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében és a három mechanizmus által számított adatok, ha a NO kezdeti koncentrációja 870 ppm, az O₂ koncentrációja 3970 ppm, a redukáló gáz pedig etán, koncentrációja 1530 ppm.



4.4. ábra: A CO₂ és a CO koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében és a három mechanizmus által számított adatok, ha a NO kezdeti koncentrációja 850 ppm, az O₂ koncentrációja 4885 ppm, a metán koncentrációja 2770 ppm, az etáné 260 ppm.

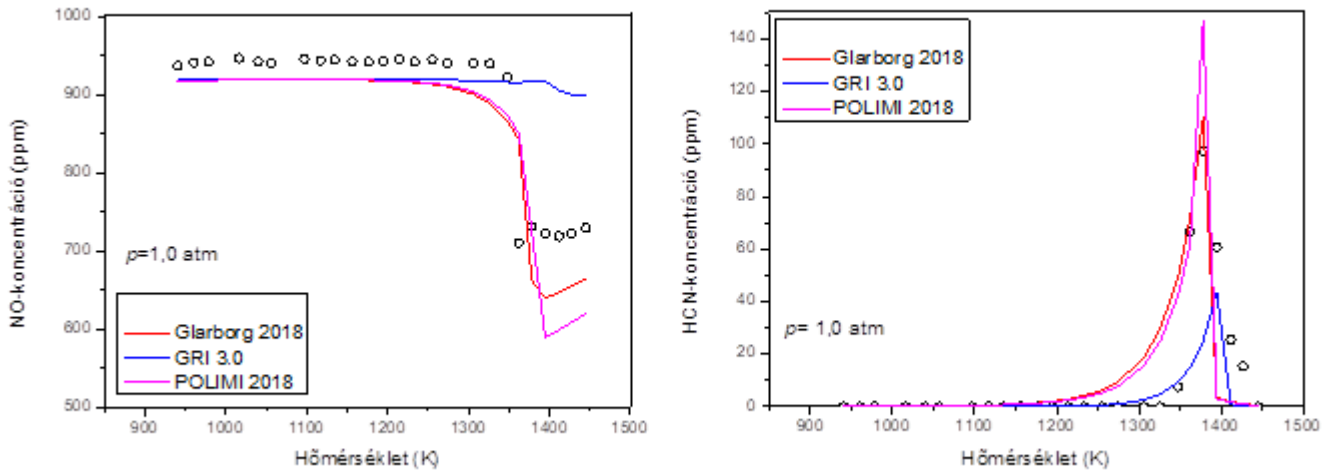
A 4.2-4.4. ábrákon jól látható, hogy a CO₂ és a CO koncentrációja másképpen változik a hőmérséklet emelésével mindhárom esetben.

Ha a redukáló gáz metán, a CO keletkezése nagyjából 1300 K-en indul meg, és 1350 K-en éri el a maximumát. Ezen hőmérséklet felett a kiáramló CO koncentrációja beáll egy közel állandó értékre. Az etán már egy jóval alacsonyabb hőmérsékleten oxidálódni kezd CO-dá, itt nagyjából 900 K-en már mérhető a kiáramló CO mennyisége, és 1100 K-en éri el a maximumot, majd szintén közel állandósul. Az etán gyorsabb oxidációját a C-C kötés C-H kötéssel szembeni alacsonyabb kötési energiájával magyarázhatjuk, emellett a metán bomlása során keletkező metilgyök viszonylagos stabilitása, és ebből fakadóan nehezebb oxidálhatósága is szerepet játszik.

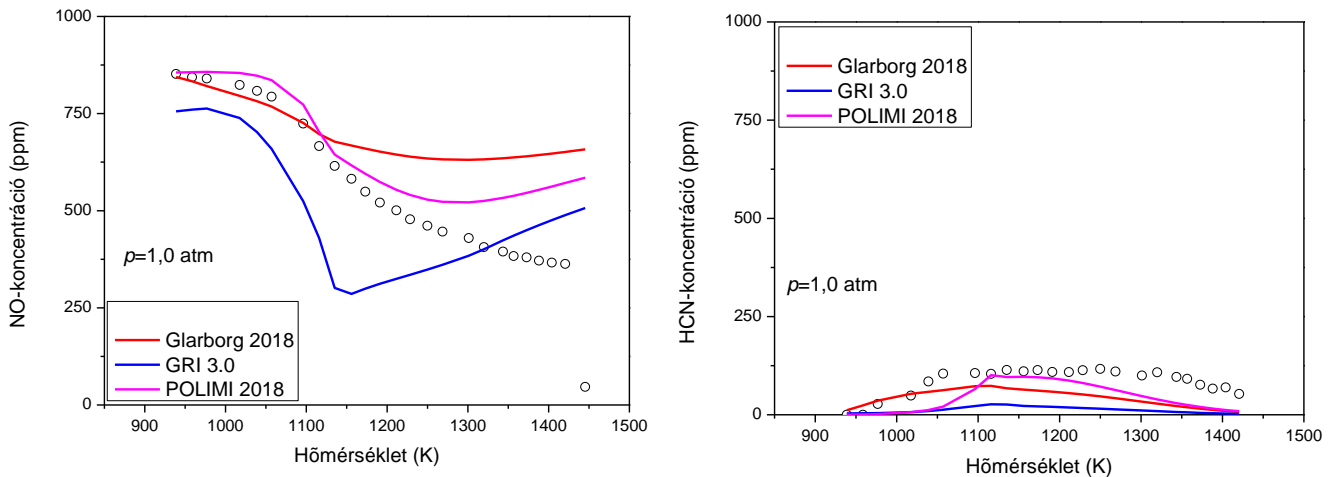
Abban az esetben, amikor metán és etán elegye a redukáló gáz, a CO keletkezése a két tiszta gáznál mért hőmérsékletek közötti hőmérsékleten indul meg, hiszen az elegyben lévő metán a tiszta etánhoz képest lassítja az oxidációt, míg az etán a tiszta metánhoz képest gyorsítja.

A CO₂ koncentrációjának változása hasonló tendenciákat követ, azonban megfigyelhető, hogy magasabb hőmérsékleten indul meg a keletkezése, a CO ugyanis csak egy magasabb hőmérséklet elérésekor oxidálódik tovább.

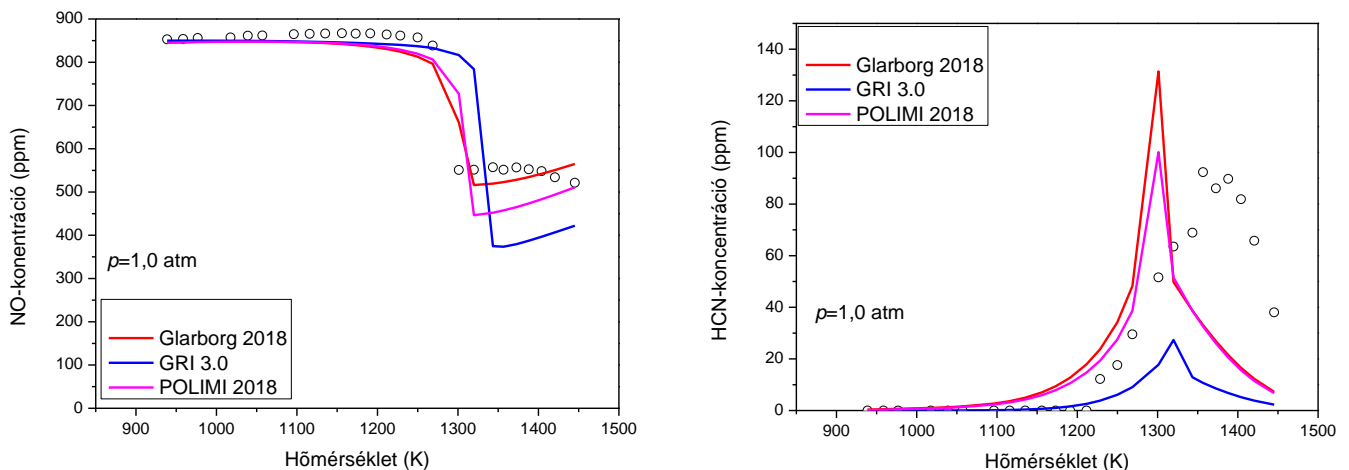
A kísérleti adatok és a modellekből számított eredmények mindhárom esetben jó egyezést mutatnak, a számítások jól visszaadják a fentebb leírt tendenciákat. A három mechanizmus közül a metán redukáló gázként való alkalmazása esetében a GRI 3.0 mutatja a legközelebbi egyezést, míg a másik két esetben a Glarborg-2018. A POLIMI-2018 alacsonyabb hőmérsékleten a GRI-hez közeli értékeket szolgáltat, míg magasabb hőmérsékleten a Glarborg számításaihoz áll közelebb.



4.5. ábra: A NO és a HCN koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében és a három mechanizmus által számított adatok, ha a NO kezdeti koncentrációja 920 ppm, az O₂ koncentrációja 4830 ppm, a redukáló gáz pedig metán, koncentrációja 2800 ppm.



4.6. ábra: A NO és a HCN koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében és a három mechanizmus által számított adatok, ha a NO kezdeti koncentrációja 870 ppm, az O₂ koncentrációja 3970 ppm, a redukáló gáz pedig etán, koncentrációja 1530 ppm.



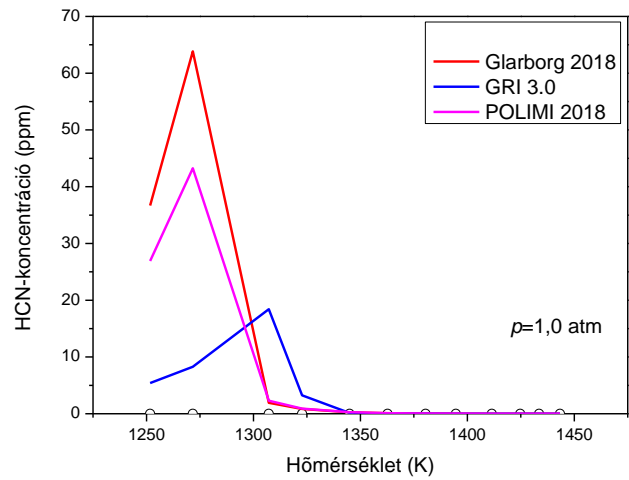
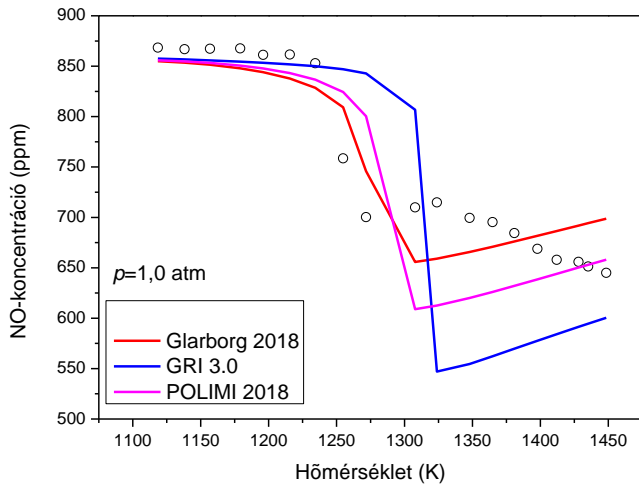
4.7. ábra: A NO és a HCN koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében és a három mechanizmus által számított adatok, ha a NO kezdeti koncentrációja 870 ppm, az O₂ koncentrációja 3970 ppm, a redukáló gáz pedig metán és etán elegye, a koncentrációja 2770 ppm, az etáné 260 ppm.

NO redukciójára kapott eredmények összefüggésbe hozhatók a szénhidrogének oxidációjára kapott eredményekkel. A 4.5-4.7. ábrákon jól látható, hogy azon a hőmérsékleten indul meg a NO fogyása és ezzel együtt a HCN keletkezése, amelyiken a korábban tárgyalt CO koncentrációjának növekedése is megindul. Az is megállapítható, hogy a NO koncentráció csökkenése az etán esetében jóval egyenletesebben zajlik, mint a másik két redukáló gáz használatakor, amikor közel állandó koncentrációt követően éles csökkenés következik be egy adott hőmérsékleten, majd ismét állandó értéket mértek. Ez összefügg az etán könnyebb oxidálhatóságával, az éles csökkenés helye pedig azonos azzal a hőmérséklettel, amikor a CO-koncentráció elérte maximumát, és beállt egy állandó értékre.

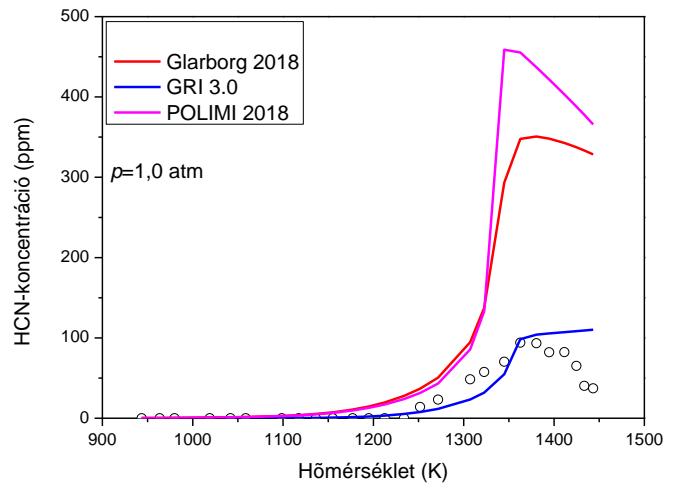
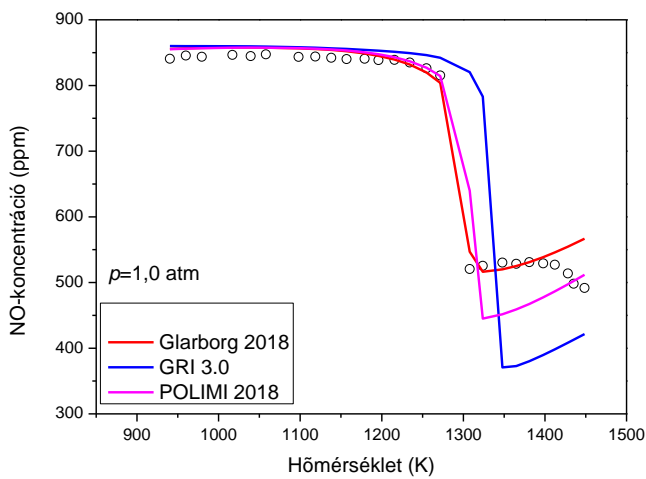
A HCN koncentrációját vizsgálva az látható, hogy a keletkezése összefügg a NO fogyásával. A hőmérséklet növelésével egyre inkább nő a koncentrációja, egy bizonyos hőmérsékleten azonban csökkenés indul meg, amelynek az az oka, hogy magasabb hőmérsékleten a HCN oxidálódik. Ez a kísérlet így összhangban áll azzal a feltételezéssel, hogy a HCN átmeneti termék a NO szénhidrogén gyökök által kiváltott redukciója során.

Ami a mért és számított adatok összehasonlítását illeti, elmondható, hogy mindhárom mechanizmussal készült szimuláció kisebb-nagyobb eltérésekkel a mért értékektől ugyan, de ismét jól visszaadja a koncentrációváltozások tendenciáit. Az elmondható mindhárom redukáló gáz esetében, hogy a GRI 3.0-val készült számítások maradnak el legjobban a mért értékektől. Az első és harmadik esetben a Glarborg-2018, a második esetben pedig a POLIMI-2018 adja a legjobb eredményeket a NO és a HCN koncentrációjára, és a két mechanizmus számított értékei viszonylag közel vannak egymáshoz.

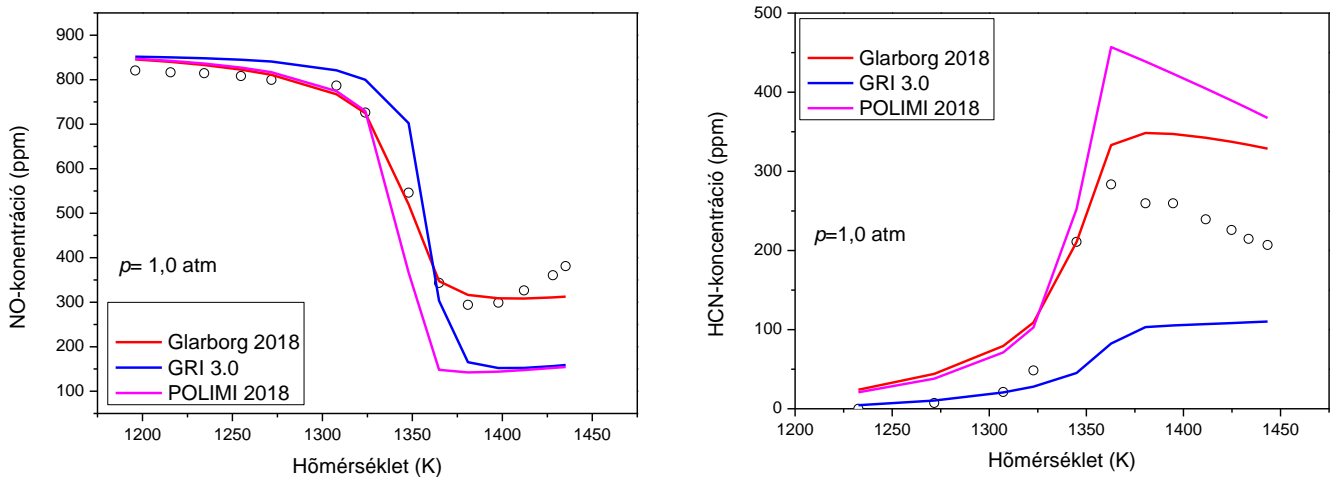
Amellett, hogy milyen redukáló gázt használunk a kísérletek során, annak is fontos szerepe lehet, hogy ugyanabban a gázelegyben mekkora az alkotó szénhidrogének koncentrációja. Ennek tanulmányozására vizsgálták meg a NO és a HCN kimeneti koncentrációját három, metánt és etánt különböző koncentrációkban tartalmazó redukáló gázelegyet alkalmazva, az O_2 koncentrációját közel állandó értéken tartva.



4.8. ábra: A NO és a HCN koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében, ha a redukáló gázelegy CH_4 -koncentrációja 2120 ppm, C_2H_6 -koncentrációja 220 ppm a 4.2. táblázatban szereplő O_2 és kezdeti NO-koncentráció mellett.



4.9. ábra: A NO és a HCN koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében, ha a redukáló gázelegy CH_4 -koncentrációja 2810 ppm, C_2H_6 -koncentrációja 260 ppm a 4.2. táblázatban szereplő O_2 és kezdeti NO-koncentráció mellett.

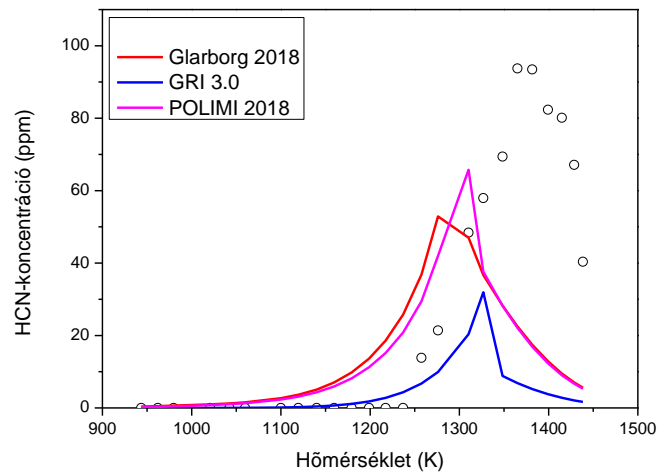
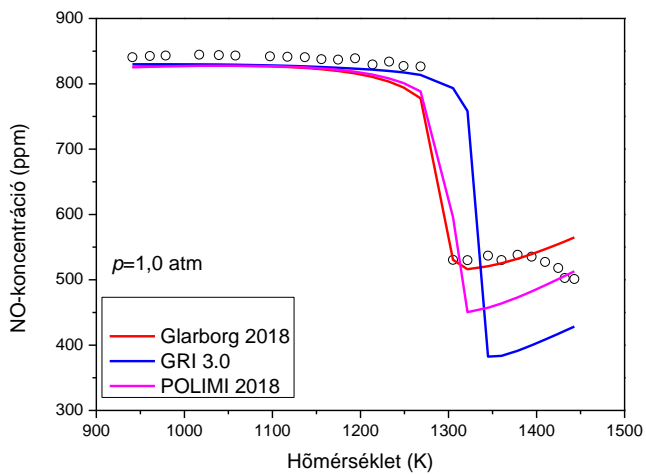


4.10. ábra: A NO és a HCN koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében, ha a reburning gázelegy CH_4 -koncentrációja 4095 ppm, C_2H_6 -koncentrációja 420 ppm a 4.2. táblázatban szereplő O_2 és kezdeti NO-koncentráció mellett.

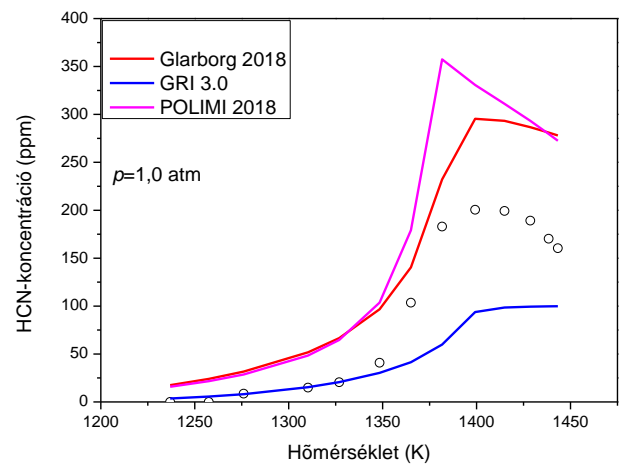
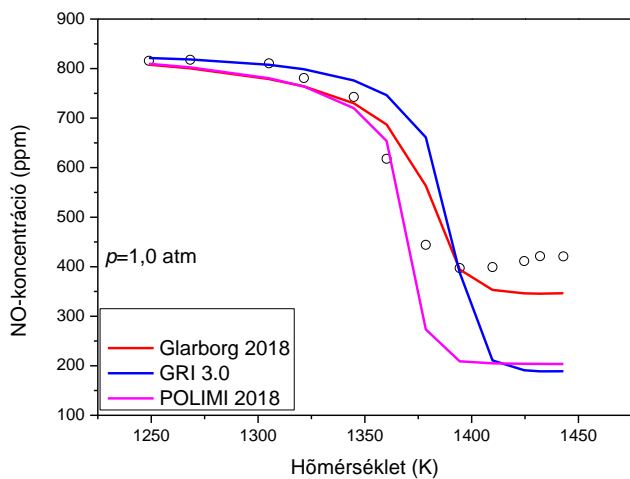
A 4.8-4.10. ábrákon feltüntetett koncentráció értékekből az látható, hogy a legkisebb szénhidrogén-koncentráció alkalmazásakor indul meg a legalacsonyabb hőmérsékleten a NO redukciója, ekkor azonban nem túl hatékony, csak kis mértékben csökken a koncentráció a hőmérséklet emelésével. A szénhidrogének koncentrációjának növelésével egyre nagyobb mértékű a NO redukciója, ez azonban csak magasabb, 1300 K feletti hőmérsékleten megy végbe számottevően. A HCN koncentrációja ezzel a korábbi tapasztalatoknak megfelelően ellentétes utat jár be, a NO redukciójának fokozódásával nő, majd egy bizonyos hőmérséklet felett megindul a csökkenés. Abban az esetben, amikor a szénhidrogének koncentrációja a legkisebb volt, a HCN koncentrációja gyakorlatilag nem is változott, végig 0 ppm körül volt. A legnagyobb szénhidrogén-koncentrációk esetében ezzel szemben a HCN-koncentráció igen nagy, még magasabb hőmérsékleten is, ilyen körülmények közt ugyanis a HCN oxidációja és így átalakulása elemi nitrogénné és nitrogén-monoxiddá lassabb, mint kisebb szénhidrogén-koncentrációk esetében.

A számított adatok ezeknél a kísérleteknél is elég jó egyezést mutatnak a mérési adatokkal, bár a HCN-koncentrációt sok esetben túlbecsülik. A NO-koncentrációkat legjobban a Glarborg-2018 mechanizmussal sikerült reprodukálni, a HCN-koncentrációkra a GRI 3.0 bizonyult a legjobbnak, bár a legmagasabb szénhidrogén-koncentráció esetében magasabb hőmérsékleten a Glarborggal végzett szimuláció jobb adatokat szolgáltatott. A POLIMI-2018 egyik esetben sem bizonyult a legjobbnak, de ez is viszonylag jól visszaadta a mérési adatoknál megfigyelt tendenciákat.

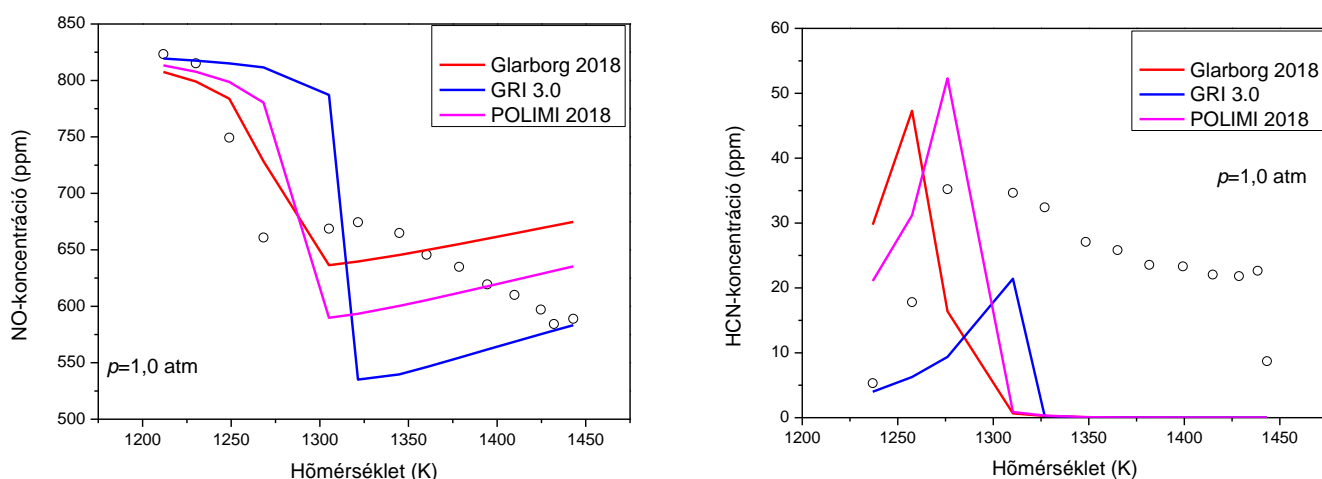
A következő kísérletekben arra keresték a választ a kutatók, hogy hogyan befolyásolja az O_2 koncentráció a NO redukcióját, ezért ezt az egy értéket változtatták, míg a reburning gázok összetétele állandó maradt mindhárom esetben.



4.11. ábra: A NO és a HCN kimeneti koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében 4950 ppm O₂-koncentráció mellett.



4.12. ábra: A NO és a HCN kimeneti koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében 3200 ppm O₂-koncentráció mellett.



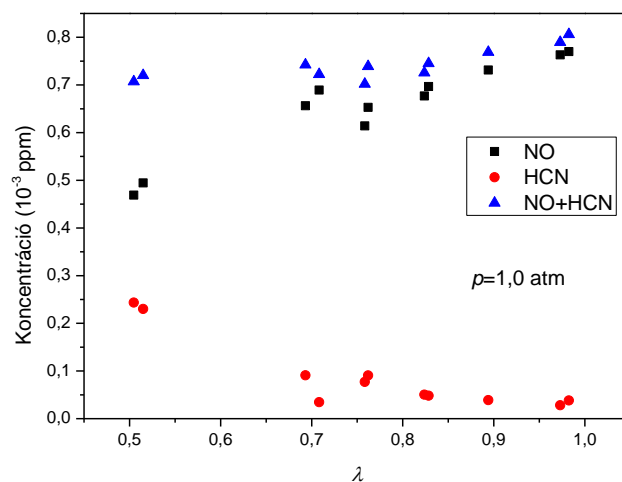
4.13. ábra: A NO és a HCN kimeneti koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében 6210 ppm O₂-koncentráció mellett.

Amint az a 4.11-13. ábrákon is látható, minél magasabb az elemi oxigén koncentrációja a reakciótérben, annál kevésbé hatékony a NO redukciója, és így a keletkező HCN mennyisége is kisebb. Ez jól mutatja, hogy a reburning reakciók lefolyásában igen fontos szerepet játszik, mennyi az alkalmazott oxigén mennyisége. Ennek az az oka, hogy a magasabb hőmérséklet a NO keletkezésének kedvez a redukációjával szemben. Emellett a CO és a CO₂ keletkezése is nagyobb mértékű, mint a szénhidrogén-gyököké, amelyek a NO redukálásáért felelősek a reakció során.

A korábbiakhoz hasonlóan a számított NO-koncentrációk itt is igen jó egyezést mutatnak a kísérleti adatokkal. Mindhárom modell jól visszaadja a NO redukációjának tendenciáit, a legkisebb eltérést a Glarborg-2018 mutatja, a legnagyobbat általában a GRI 3.0. A HCN koncentrációjának változását is jól visszaadják a számított értékek, ebben az esetben azonban valamivel nagyobb az eltérés, főleg magasabb hőmérsékleten többnyire alábecsülik a koncentrációk értékeit.

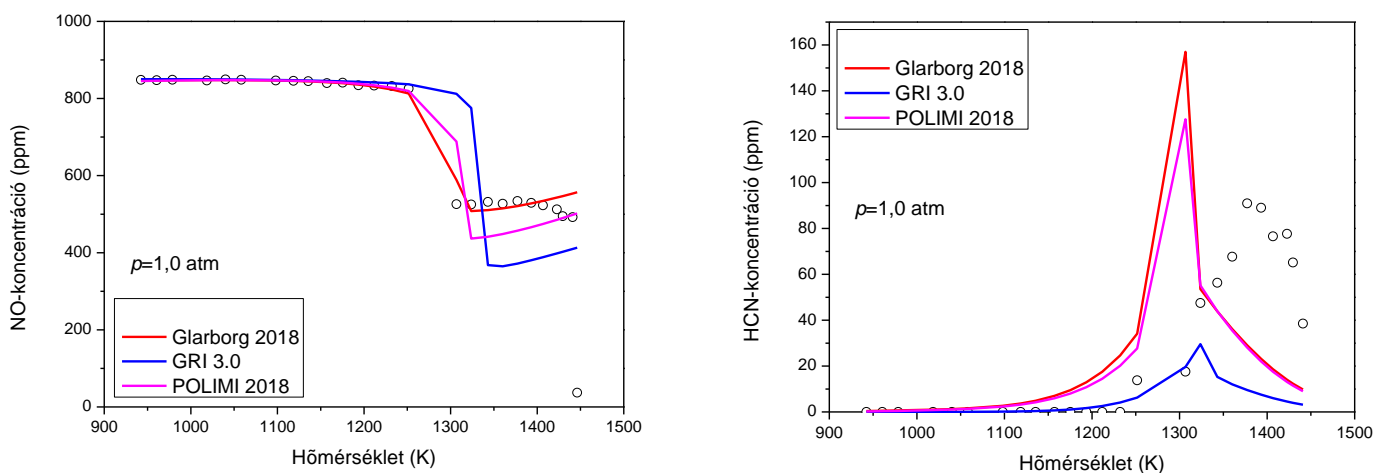
Az előző kísérletekből arra lehet következtetni, hogy a szénhidrogén-oxigén ekvivalenciaarányának és az abszolút koncentrációnak is jelentős szerepe van a reburning reakciókban.

A szénhidrogén-oxigén ekvivalenciaarányának (λ) a szerepét úgy tárták fel, hogy megmérték a kiáramló NO és HCN koncentrációját különböző ekvivalenciaarányú rendszerekben, majd ábrázolták a NO, a HCN és a teljes reaktív nitrogén koncentrációt az ekvivalenciaarány függvényében. A 4.14. ábrán látható, hogy a nitrogéntartalmú vegyületek teljes koncentrációja nem változik jelentősen, a HCN és az NO aránya azonban nagyobb ekvivalenciaarány mellett eltolódik a HCN irányába, ez is mutatja, hogy a szénhidrogének nagyobb koncentrációja kedvez a HCN keletkezésének.

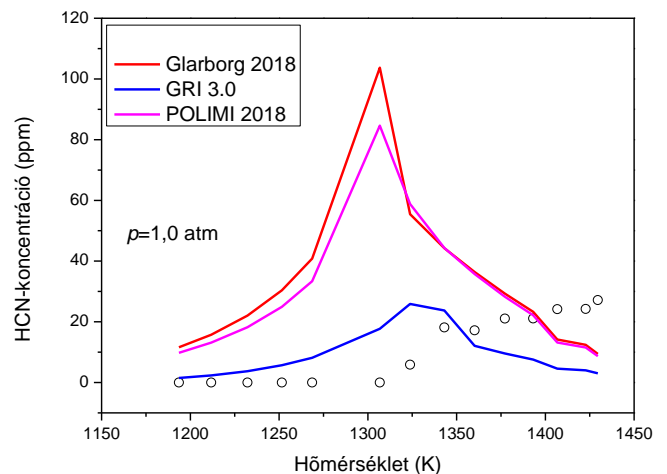
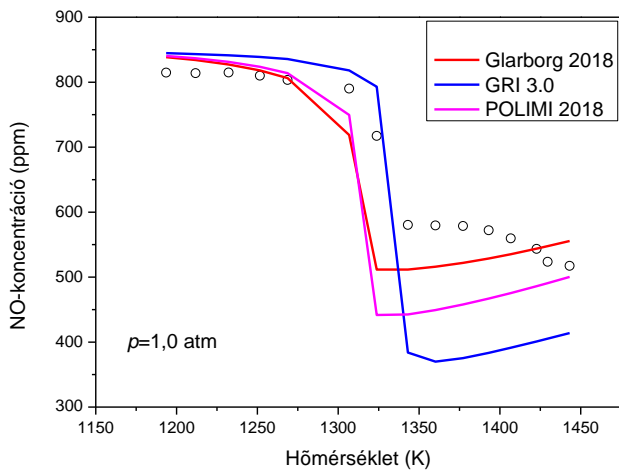


4.14. ábra: A NO-, HCN- és a teljes reaktív nitrogén koncentráció a szénhidrogén-oxigén ekvivalenciaarány (λ) függvényében.

Azt is megvizsgálták, hogyan változik a NO és a HCN koncentrációja eltérő abszolút koncentrációjú szénhidrogének és oxigén, valamint hasonló ekvivalenciaarányok mellett.



4.15. ábra NO és HCN koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében, 2810 ppm CH_4 -, 260 C_2H_6 - és 4885 ppm O_2 -koncentráció mellett.



4.16. ábra: NO és HCN koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében, 1350 ppm CH₄-, 150 C₂H₆- és 2300 ppm O₂-koncentráció mellett.

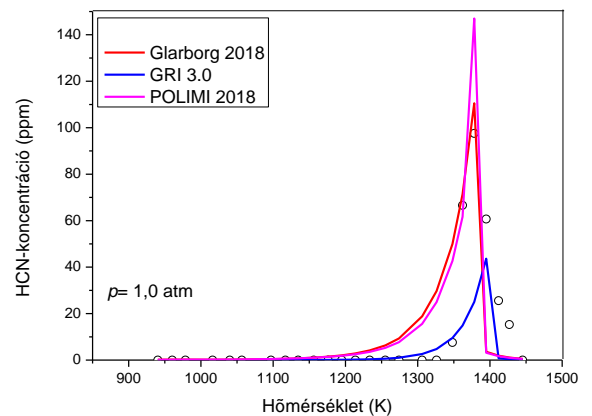
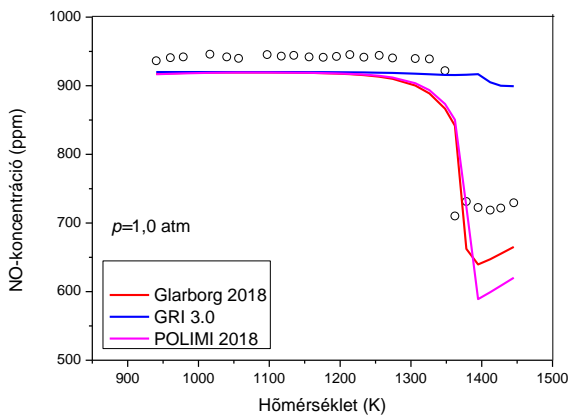
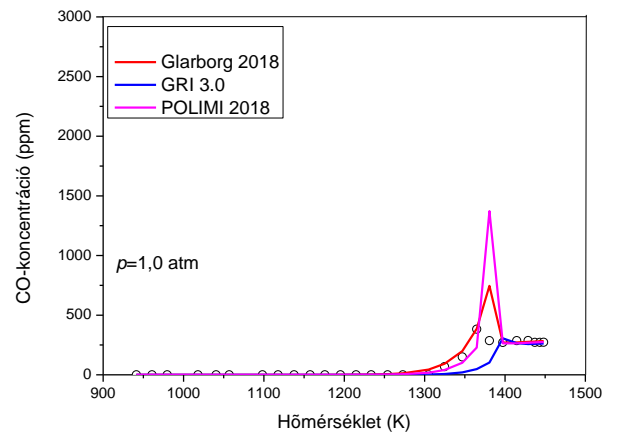
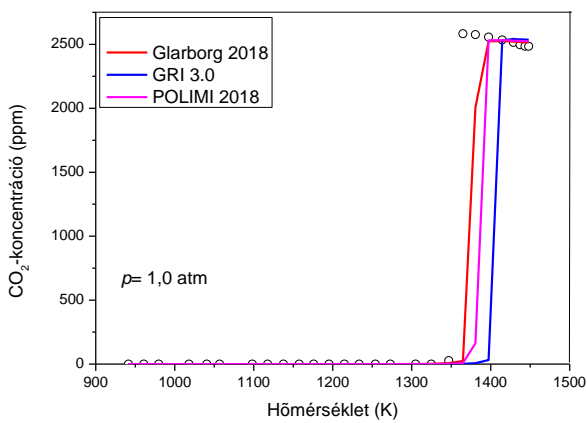
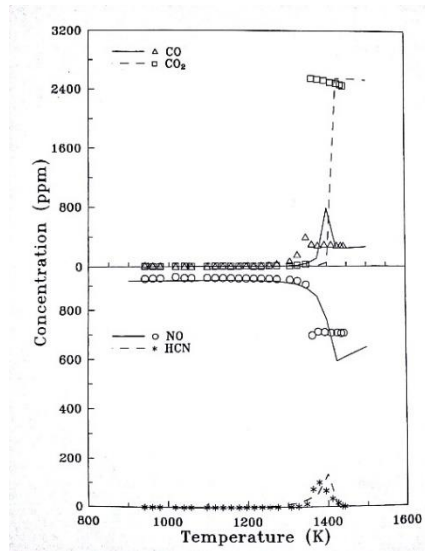
A 4.15-16. ábrák alapján azt mondhatjuk, hogy a szénhidrogének és az oxigén kisebb abszolút koncentrációja mellett a NO redukciója kisebb mértékű, a HCN koncentrációja így kisebb. Ez a különbség azzal magyarázható, hogy kevesebb szénhidrogén-gyök keletkezik kisebb szénhidrogén-koncentráció esetén, így a NO is kisebb mértékben redukálódik. Így azt mondhatjuk, hogy a NO átalakulását HCN-dá a szénhidrogén-gyökök mennyisége limitálja a reakció során. A teljes reaktív nitrogén koncentráció ugyanakkor nem változik jelentősen, mégis azt lehet mondani, hogy a nagyobb koncentrációk hatékonyabb redukciót eredményeznek. Az is látható, hogy kisebb koncentrációk esetén a NO magasabb hőmérsékleten kezd el redukálódni, ami azzal magyarázható, hogy az oxigén koncentrációnak egy bizonyos érték alá kell csökkennie egy adott hőmérséklet elérésekor a redukció elindulásához.

A számított értékek ismét jól visszaadták a mért NO koncentráció adatokat, és a legjobban a Glarborg-2018-cal sikerültek ismét a szimulációk. A HCN esetében valamivel nagyobbak az eltérések, és a kisebb szénhidrogén-koncentrációnál a GRI 3.0 jobb adatokat szolgáltatott a Glarborg-2018-nál is.

4.1.4. A szimulációk által adott eredmények részletes kiértékelése és összehasonlítása a szerzők által publikált saját mechanizmussal

Glarborg és munkatársai a kísérleti adatokat szintén szintén összevették egy általuk készített mechanizmussal készült számítási adatokkal [13]. A teljes mechanizmus megtalálható a cikk B függelékében. A számításokat egy Senkin [14] nevű Fortran program segítségével végezték, mely a Chemkin könyvtárral [15] csatoltan működik. A termodinamikai adatokat a Sandia Termodinamikai Adatbázisból nyerték. A mechanizmusokkal készült szimulációk eredményeit tartalmazó ábrákat a cikkből vettem át, és a továbbiakban ezeket összevettem a saját mechanizmusaimmal készült szimulációk

eredményeivel. Ez az 1998-as mechanizmus helyenként jobban visszaadta a kísérleti adatokat, mint az általam használt mechanizmusok, különösen a 4.19. esetben. Mivel ez a mechanizmus a reakcióhoz készült, így az egyes mechanizmusok jóságát az is jellemzi, mennyivel jobban reprodukálják nála a kísérleti adatokat, ezért érdemes összevetni az eredményeket.

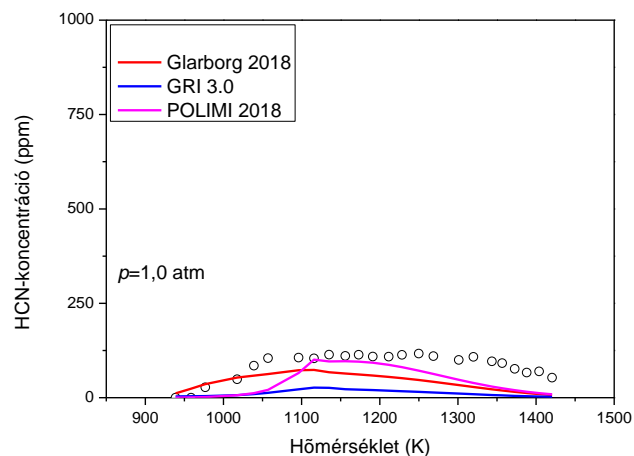
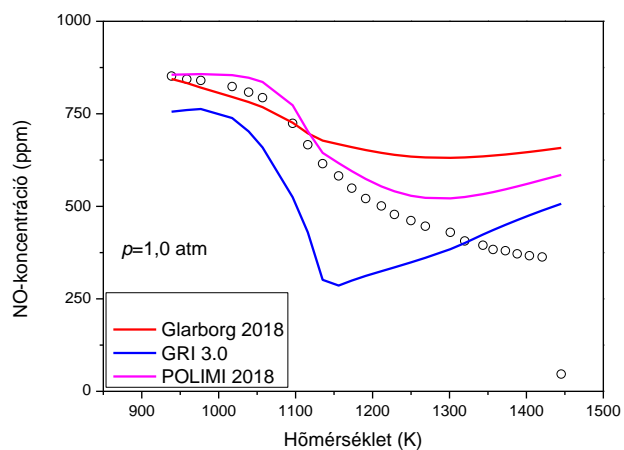
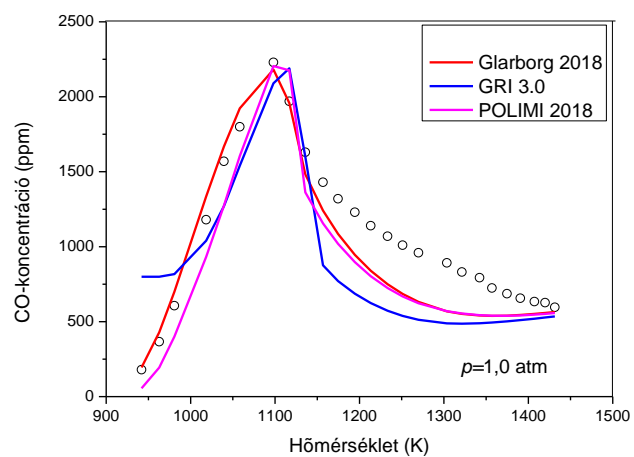
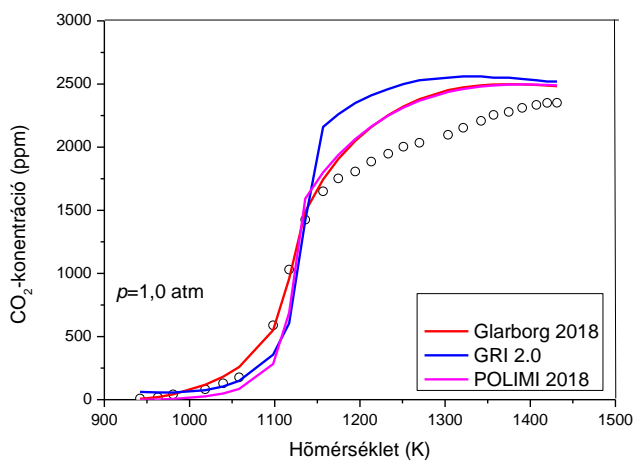
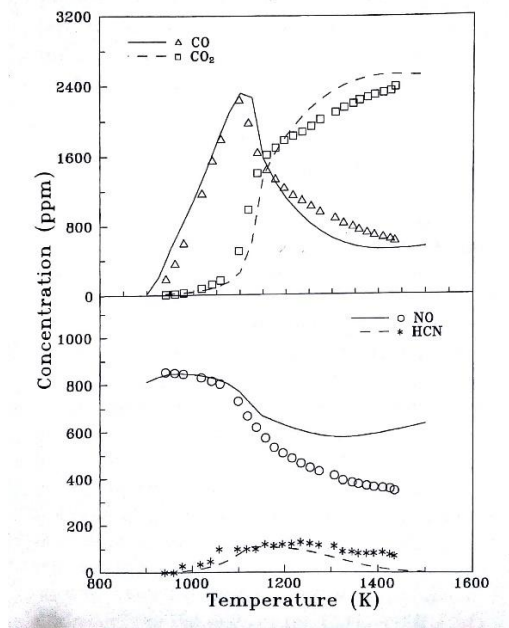


4.17. ábra: A szerzők saját mechanizmusával és az általam használt mechanizmusokkal készült szimulációk összevetése abban az esetben, ha a redukáló gáz metán volt.

Abban az esetben, amikor a redukáló gáz tiszta metán, a szimulációs adatok igen jól visszaadják az összes vizsgált anyagfajta koncentrációjának változását. A három mechanizmus közül a Glarborg-2018 bizonyult a legjobbnak, ennek adatai a legtöbb esetben nagyon jól közelítik a mérési adatokat, és a szerzők által használt mechanizmussal számított adatokkal is nagyfokú egyezést mutatnak.

A POLIMI-2018-cal készült számításokban már nagyobb eltérések mutatkoznak, mint a Glarborg esetében, de ez a mechanizmus is elég jól közelíti a mérési adatokat és a szerzők szimulációit.

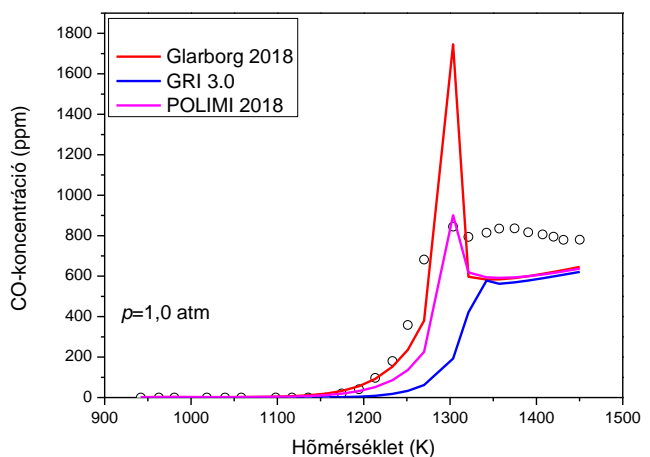
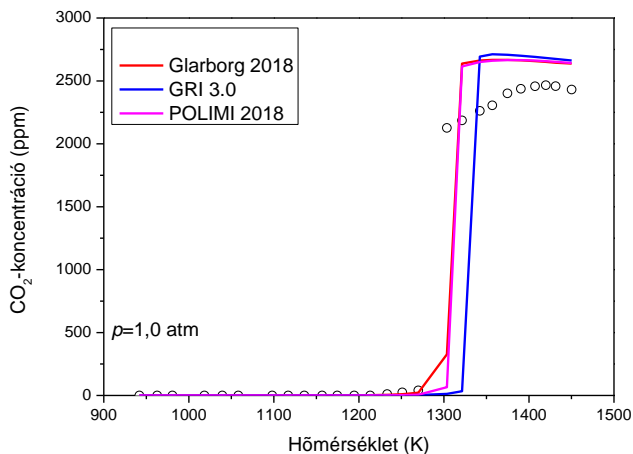
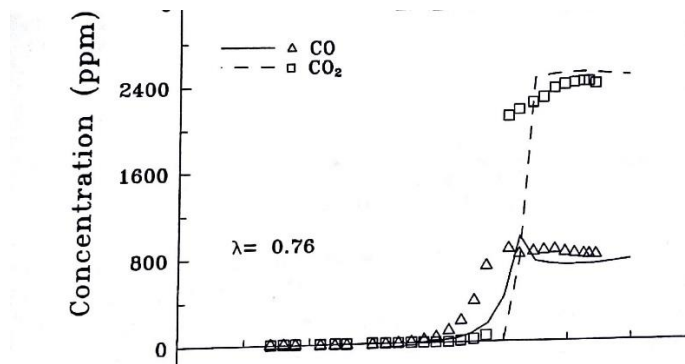
A GRI 3.0 a trendeket szintén jól követi, de sok esetben alá- vagy túlbecsüli a koncentrációkat, különösen a NO koncentrációja esetében figyelhető meg, hogy jóval kisebb csökkenést számít, mint a másik három mechanizmus, a HCN koncentrációját magasabb hőmérsékleten pedig jelentősen alábecsüli.



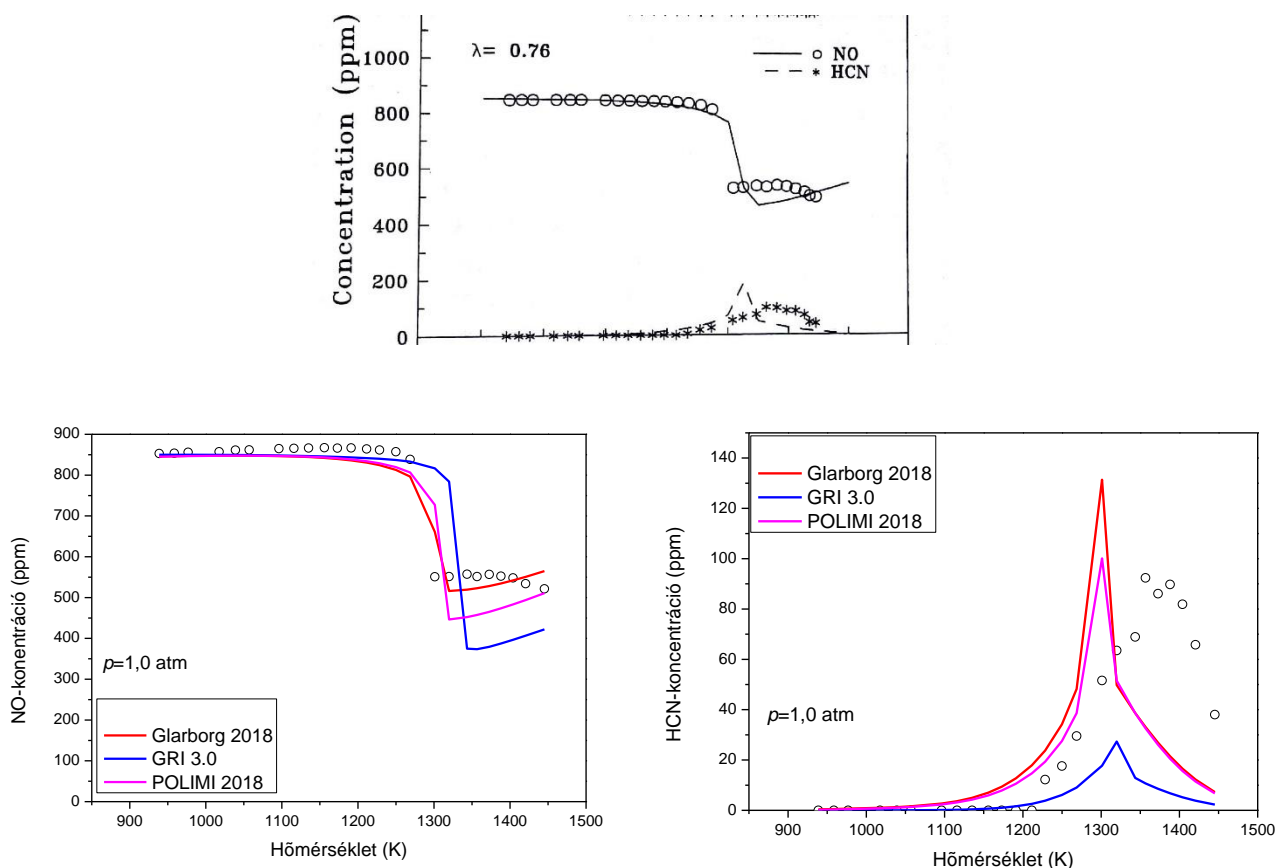
4.18. ábra: A szerzők saját mechanizmusával és az általam használt mechanizmusokkal készült szimulációk összevetése abban az esetben, ha a redukáló gáz a 4.1. táblázatban közölt mennyiségű etán volt.

Az etán redukáló gázként való alkalmazása esetén, amint az a 4.18. ábrán is látható, a CO és a CO₂ kísérletileg mért koncentrációját és a szerzők által közzétett számított adatokat legjobban ismét a Glarborg-2018-cal készült szimulációk közelítették meg a legjobban, de erre a két anyagfajtára mindhárom modell igen jó számításokat adott. Magasabb hőmérsékleteken a POLIMI-2018 a Glarborghoz nagyon hasonló eredményt adott, alacsony hőmérsékleten azonban néhol a GRI 3.0-hoz képest is nagyobb eltérés mutatkozott a számításokban.

A NO és a HCN koncentrációjánál a trendeket ugyancsak jól visszaadta mindhárom modell, azonban a mért adatokkal és a szerzők által készített szimulációkkal a POLIMI-2018-cal készült számítások egyeztek meg leginkább. A Glarborg-2018 szintén elég jól közelítette a mért adatokat, a GRI 3.0 viszont többnyire nagyobb mértékben alábecsülte a koncentrációk értékeit.

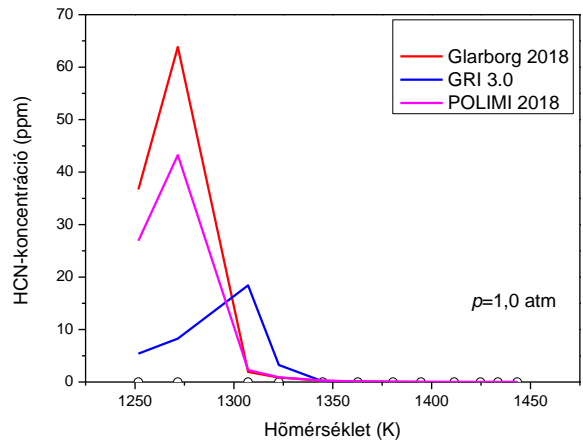
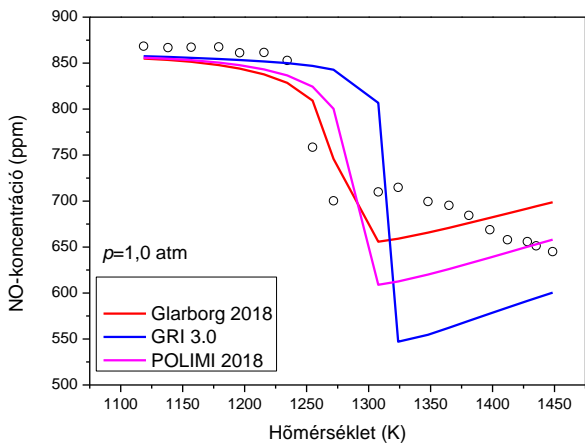
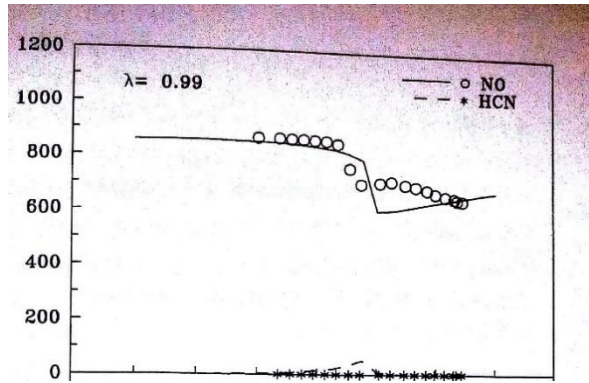


4.19. ábra: A CO és a CO₂ koncentrációjának változását a hőmérséklet függvényében leíró modellek összehasonlítása abban az esetben, ha metán és etán elegye a redukáló gáz, és ezek koncentrációja 2760 ppm, illetve 260 ppm.

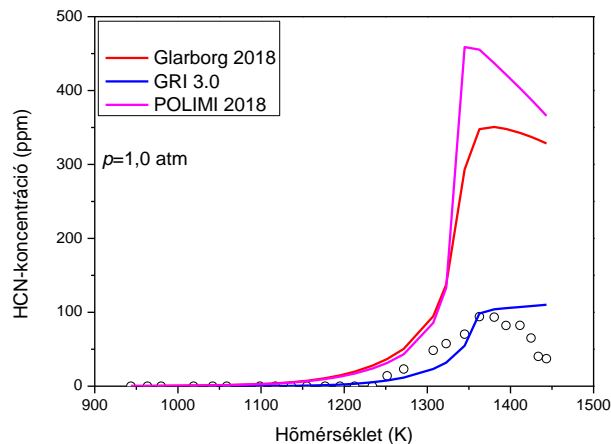
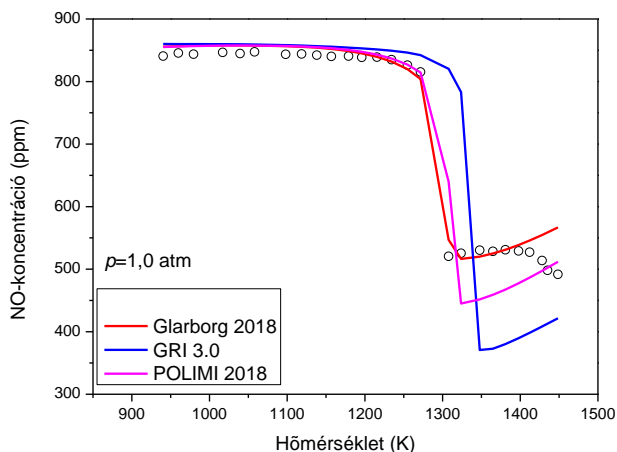
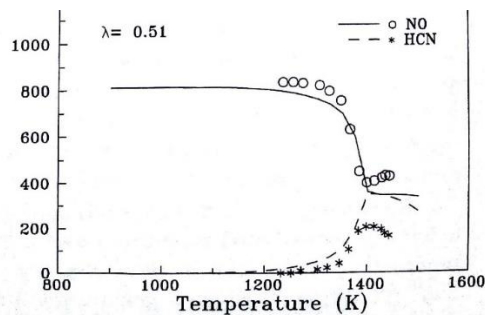


4.20. ábra: A NO és a HCN koncentrációjának változását a hőmérséklet függvényében leíró modellek összehasonlítása abban az esetben, ha metán és etán elegye a reburning gáz, és ezek koncentrációja 2760 ppm, illetve 260 ppm.

A 4.19-20. ábrák alapján elmondható, hogy a metán és etán elegyének redukáló gázként való alkalmazása esetében a szimulációs adatok közül ismét a Glarborg-2018-cal és a POLIMI-2018-cal készültek közelítették meg legjobban a kísérleti adatokat és a szerzők által is használt mechanizmust, és a két mechanizmus eredményei többnyire nagyon közel álltak egymáshoz. A GRI 3.0 ismét jól visszaadta a trendeket, és ezúttal kisebb eltéréseket is produkált, de főleg a HCN koncentrációjánál nagyobb eltérések is voltak.



4.21. ábra: A NO és a HCN koncentrációjának változását a hőmérséklet függvényében leíró modellek összehasonlítása abban az esetben, ha metán és etán elegye a redukáló gáz, és ezek koncentrációja 2120 ppm, illetve 220 ppm.



4.22. ábra: A NO és a HCN koncentrációjának változását a hőmérséklet függvényében leíró modellek összehasonlítása abban az esetben, ha metán és etán elegye a redukáló gáz, és ezek koncentrációja 2810 ppm, illetve 260 ppm.

A NO és a HCN koncentrációit különböző koncentrációjú metán-etán elegyek redukáló gázként való használatakor szintén jól visszaadták a mechanizmusok, és a Glarborg-2018 közeli egyezést mutatott a szerzők által használt mechanizmussal, míg a POLIMI-2018 ettől csak kicsit tért el. A HCN-koncentráció esetében az alacsonyabb hőmérsékleteken a mechanizmusok túlbecsülték a koncentrációkat, és a túszerű kiemelkedés azt mutatja, hogy ezekre a pontokra nem volt megfelelő a szimuláció, ennek pontos oka nem ismert. Ezzel szemben a magasabb szénhidrogén-koncentrációnál magasabb hőmérsékleten becsülték túl a HCN koncentrációját, ez az érték pedig 200-300 ppm nagyságrendű. Ebben az esetben a szerzők által használt mechanizmus is hasonló eltéréseket adott, a GRI 3.0-val készült szimulációk azonban ennél jobban megközelítették a mérési adatokat 1350-1450 K körül, tehát ebben az esetben ez a mechanizmus kivételesen jobb volt, mint a Glarborg, a POLIMI és a szerzők mechanizmusa.

Általánosságban elmondható, hogy a szimulációk szinte minden esetben túlbecsülik a NO redukációjának, és ezáltal a szénhidrogének oxidációjának a kezdeti hőmérsékletét, ez tehát egy visszatérő pontatlanság a számításokban.

4.2. További teendők a kutatómunka során

Jelenleg is folyamatban van a lokális érzékenységanalízis mindhárom mechanizmussal, így a munka következő lépése az eredmények kiértékelése lesz. A lokális érzékenységanalízis szolgál arra, hogy eldöntsük, mely reakciólépések a legfontosabbak a reakciómechanizmusban. Ehhez megvizsgáljuk, hogy a reakciólépések paramétereinek kis megváltoztatása hogyan változtatja meg a reakciómechanizmusokkal készült számítási eredményeket. Ha nagy mértékben, akkor az adott reakciólépés fontosnak tekinthető.

Az érzékenységanalízist követően az 5. fejezetben ismertetett kvalitatív értékelést különböző statisztikai módszerekkel kvantitatívvá kell tenni, majd a paramétereket optimalizálni. Végül az optimalizációt követően egy pontosabb reakciómechanizmust lehet megalkotni.

5. Összegzés

5.1. A szimulációs eredmények összegző értékelése

Minden vizsgált kísérletnél elkészítettem a három mechanizmussal készült szimulációs eredmények ábránkénti kvalitatív értékelését 1-től 5-ig terjedő skálán. Kvantitatív értékelés még nem készült, így a dolgozat megírásakor csak ezek a vizuális kiértékelésen alapuló adatok állnak rendelkezésre, a munka további feladata, hogy az illeszkedések pontos számszerűsítése is megtörténjen. Az értékelésbe azt számítottam bele, hogy az adott mechanizmussal készült szimulációk milyen eredményeket adtak a mérési adatokhoz, valamint a szerzők szimulációihoz képest.

A számok jelentése: 1-nagyon rossz eredmény; 2-rossz eredmény; 3-közepes eredmény; 4-jó eredmény; 5-kiváló eredmény.

5.1. táblázat: Az egyes mechanizmusokkal végzett szimulációk szubjektív értékelése az összes kísérletre.

Ábra	Glarborg-2018	POLIMI-2018	GRI 3.0
4.2. a)	5	4	3
4.2. b)	5	5	4
4.3. a)	5	4	4
4.3. b)	5	4	3
4.4. a)	4	4	3
4.4. b)	4	4	3
4.5. a)	4	4	2
4.5. b)	5	5	4
4.6. a)	4	5	3
4.6. b)	4	5	3
4.7. a)	5	5	4
4.7. b)	4	4	3
4.8. a)	4	4	3
4.8. b)	5	4	4
4.9. a)	5	4	4
4.9. b)	4	4	3
4.10. a)	5	4	4
4.10. b)	4	4	3
4.11. a)	5	5	4
4.11. b)	4	4	3
4.12. a)	5	4	4
4.12. b)	4	4	3
4.13. a)	4	4	3
4.13. b)	4	4	4
4.15. a)	5	5	4
4.15. b)	4	4	3
4.16. a)	5	5	3
4.16. b)	4	4	5
ÁTLAG	4,48	4,30	3,37

Az értékelések számtani közepét kiszámolva azt az eredményt kapjuk, hogy a Glarborg-2018 mechanizmus írja le a legjobban a nitrogén-monoxid átalakulásait metánnal és etánnal történő újraégetés során, hiszen ez az érték közel 4,5. A POLIMI-2018 kicsit elmarad ugyan a Glarborgtól, de 4 és 4,5 közötti átlaga azt mutatja, hogy ez is egy igen jó mechanizmus erre a reakcióra. A GRI 3.0 3 és 3,5 közötti eredménye azt jelenti, hogy közepesen írja le a folyamatot.

Egyik eredmény sem meglepő, hiszen a Glarborg-2018 és a POLIMI-2018 jóval több elemi reakciót és anyagfajtát tartalmaz, és jóval később is publikálták őket, hiszen a GRI 3.0 1999-es mechanizmus.

5.2. A reburning eljárás gyakorlati jelentősége

Ahogy az a Bevezetésben is szerepel, a nitrogén-monoxid különösen szennyező vegyület, ártalmas a környezetre és az egészségre egyaránt. Éppen ezért igen nagy jelentősége van annak, hogy megsemmisítése az ipari folyamatokban nagy határfokkal menjen végbe. A reburning eljárás alkalmas lehet ennek megvalósítására, ha a körülményeket megfelelő módon befolyásoljuk. Ez egyrészt lehetséges a redukáló gázelegy összetételének alkalmas megválasztásával, ugyanis a nitrogén-monoxid redukciójának hatékonyságát egyértelműen befolyásolja, hogy mekkora a redukáló gázok koncentrációja. A másik fontos paraméter az alkalmazott oxigén koncentrációja. Természetesen a hőmérsékletnek is szerepe van, hiszen csak egy bizonyos hőmérséklet felett indul meg a reakció.

A kísérleti tapasztalatok azt mutatják, hogy akkor lesz jelentős a nitrogén-monoxid redukciója, ha nagyjából 1300 K hőmérsékleten, nagy szénhidrogén- és kis oxigénkoncentráció mellett zajlik a reburning eljárás. A gyakorlatban tehát ezen körülmények biztosítása szükséges.

Bár a reakció mechanizmusa teljes egészében még nem tisztázott, és további kutatásokat igényel, a reburning eljárás ígéretes lehet a nitrogén-oxidok káros hatásainak csökkentése szempontjából.

6. Irodalom:

- [1] K. Barkács et al., *Környezetkémia*. Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, 2012.
- [2] L. D. Smoot, S. C. Hill, and H. Xu, “NO_x Control through Reburning,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 24, pp. 385–408, 1988.
- [3] T. Varga, Á. Busai, and I. G. Zsély, “Optima++ v1.0: A general C++ framework for performing combustion simulations and mechanism optimization.” 2018.
- [4] J. Li, B; Zhao, J; Lu, J, “Numerical Study of the simultaneous oxidation of NO and SO₂ by ozone,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 12, no. 2, pp. 1595–1611, 2015.
- [5] S. J. M. B. E. Battin-Leclerc Frédérique, *Cleaner Combustion: Developing Detailed Chemical Kinetic Models*. Springer, 2013.
- [6] R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. Miller, “CHEMKIN-II: A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics,” 1989.
- [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] G. P. Smith *et al.*, “GRI-Mech 3.0.” 1999.
- [9] Y. Song *et al.*, “The sensitizing effects of NO₂ and NO on methane low temperature oxidation in a jet stirred reactor,” *Proc. Combust. Inst.*, 2018.
- [10] T. Varga, T. Turányi, E. Czinki, T. Furtenbacher, and A. G. Császár, “ReSpecTh: a joint reaction kinetics, spectroscopy, and thermodynamics information system,” *Proc 7th Eur. Combust Meet.*, pp. P1--04, 2015.
- [11] T. Turányi and A. S. Tomlin, *Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms*. Springer, 2014.
- [12] M. U. Alzueta, P. Glarborg, and K. Dam-Johansen, “Low Temperature Interactions between Hydrocarbons and Nitric Oxide: An Experimental Study,” *Combust Flame*, vol. 109, pp. 25–36, 1997.
- [13] P. Glarborg, M. U. Alzueta, K. Dam-Johansen, and J. A. Miller, “Kinetic Modeling of Hydrocarbon/Nitric Oxide Interactions in a Flow Reactor,” *Combust Flame*, vol. 115, pp. 1–27, 1998.
- [14] A. E. Lutz, R. J. Kee, and J. A. Miller, “SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis,” 1988.
- [15] R. J. Kee, F. M. Rupley, E. Meeks, and J. A. Miller, “CHEMKIN-III: A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical and Plasma Kinetics,” 1996.