——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

VERES-RAVAI ÁKOS

Nitrogén-monoxid átalakulásait szénhidrogének jelenlétében leíró reakciómechanizmusok vizsgálata

Témavezetők:
Turányi Tamás, egyetemi tanár
Zsély István Gyula, egyetemi adjunktus

——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———
——— Természettudományi Kar ———
— Budapest, 2020 —

Köszönetnyilványítás

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 és Papp Máténak, akik az Optima++ program fő fejlesztői, és nagyon sokat segítettek a felmerülő technikai problémák megoldásában. Munkámat az NKFIH (OTKA) K 132109 számú pályázata segítette.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés 4

2. Irodalmi áttekintés 6

2.1. Indirekt kísérleti módszerek 6

2.2. Direkt kísérleti módszerek 9

2.3. A vizsgált eljárás és kísérletek 10

2.3.1. A „reburning” eljárás 10

2.3.2. A reakció mechanizmusának áttekintése 12

2.3.3. A vizsgált kísérletek bemutatása 13

2.4. A CHEMKIN-II mechanizmus-formátum 16

2.5. A felhasznált mechanizmusok 18

2.6. A ReSpecTh adatbázis és az RKD-formátumú XML-ek 19

3. Az alkalmazott módszerek 22

3.1. Reakciómechanizmusok összehasonlítása 22

3.1.1. Reakciókinetikai áttekintés 22

3.1.2. Mérési adatok szórása 25

3.1.3. A hibafüggvények 26

3.2. Az érzékenységanalízis 27

3.3. A felhasznált programok 29

4. Eredmények 30

4.1. A mechanizmusok összehasonlítása 30

4.2. Az érzékenységanalízis eredményei 40

5. Összefoglalás 51

Irodalomjegyzék: 52

Függelék 55

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. Az égések az analitikai kémiában is hozzájárulnak különböző atomok és molekulák meghatározásához (lángfotometria, lángatomabszorció). 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 káros hatásának csökkentése igen fontos.

A nitrogén-monoxid égések során többféle módon alakulhat át. Az egyik ilyen eljárás az úgynevezett „reburning” [2], amelynek során a nitrogén-monoxidot tüzelőanyagban gazdag égési zónában redukálják. Az általam vizsgált kísérletekben ilyen, úgynevezett „reburning”, vagy másnéven redukáló gáz volt a metán és az etán. A méréseket áramlási reaktorban és jólkevert reaktorban végezték.

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 ír le nagyszámú kísérleti adatot. A kísérleti és a mért adatok összehasonlítására hibafüggvények alkalmazhatók.

A most bemutatott munkám célja az volt, hogy nitrogénkémiát tartalmazó égési mechanizmusokat vizsgáljak meg, és megtaláljam azt, amelyik a legjobban írja le a kiválasztott kísérleteket. További célom volt, hogy a kiválasztott mechanizmust kvantitatív módon jellemezzem, majd érzékenységanalízist végezzek, és előkészítsem a mechanizmust az optimalizációhoz, mellyel egy új, pontosabb reakciómechanizmus hozható létre.

A reakciókinetikai szimulációkat és az érzékenységanalízist az ELTE Reakciókinetikai Laboratóriumában végeztem, az általuk fejlesztett Optima++ program [3] segítségével, az adatokat pedig az Outgen nevű programmal értékeltem ki.

A dolgozatban először bemutatom a méréshez felhasznált berendezéseket, a szükséges reakciókinetikai alapokat, illetve a felhasznált programokat. Ezt követően megadom a kísérleti adatokat, valamint a szimulációk és az érzékenységanalízis eredményeit, és kvantitatív módszer segítségével megállapítom, melyik mechanizmus írja le a vizsgáltak közül legjobban az összetett reakciót.

2. Irodalmi áttekintés

Gázfázisú kinetikai vizsgálatok esetén meghatározzuk a vizsgált kémiai folyamatot alkotó elemi reakciók paramétereit, és így építünk fel egy összetett reakciómechanizmust. A paraméterek meghatározására sokféle kísérlet létezik, ezek lehetnek direkt (közvetett) és indirekt (közvetlen) módszerek. Indirekt kísérletek során a teljes reagáló rendszernek egy meghatározott tulajdonságát mérjük. Ezeket a kísérleteket végezhetjük zárt, vagy folyamatosan kevert nyitott reaktorokban homogén körülmények között, illetve lángokban különböző égők segítségével.

A direkt módszerek lényege, hogy a teljes reagáló rendszer helyett csak egyetlen elemi reakció sebességi paramétereit határozzuk meg. Ilyenkor olyan körülményeket alkalmazunk, amelyek között csak ez az egy reakció határozza meg a folyamatot. Alkalmazhatunk továbbá elméleti kémiai módszereket is, vagy analóg reakció alapján történő becslést.

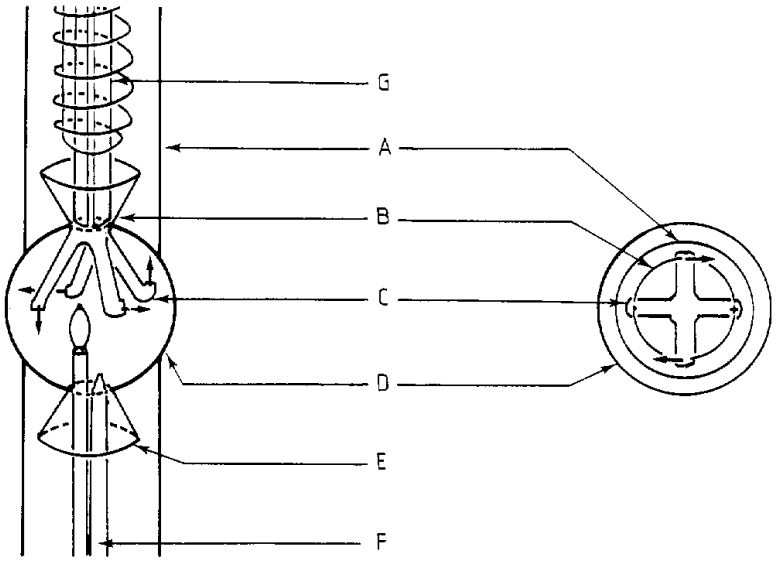
2.1. Indirekt kísérleti módszerek

Az indirekt kísérleteket végezhetjük zárt vagy nyitott reaktorokban, illetve lángokban [4]. Lángok mérésekor többnyire a lamináris lángsebességet határozzák meg, mely a lángok egyik fontos paramétere. A lamináris lángsebesség a sík, végtelenül nagy, adiabatikus és keresztirányú áramlást nem tartalmazó lángfront terjedésének sebessége a hideg éghető gázelegyhez képest. A lamináris lángsebesség méréséhez alkalmazhatnak például reakciókamrát vagy hőfluxus-égőt. Másik lehetőség, hogy égőfejen stabilizált lángban mérik egyes koncentrációk profilját. Erre alkalmas lehet például egy mátrix-égő vagy síkláng-égő.

A reaktorokban végzett mérések esetében a különböző mérési paraméterek a mérés helyétől függetlenek, ezért ezeket nulladimenziós kísérleteknek is nevezzük. Ez a reaktorban a reakció zóna folyamatos, tökéletes keverésével, vagy a reaktánsok előkeverésével és gyors áramoltatásával valósítható meg. Ilyen módszer a lökéshullámcső-mérés, a jólkevert reaktorban és az áramlási reaktorban történő mérés is.

A **lökéshullámcső-mérések** egyik típusa a lökéshullám visszaverődése és a gyulladás között eltelt idő, tehát a gyulladási idő (ignition delay time – IDT, τ_{ign}). mérésén alapszik. A gyulladás pillanata sokféleképpen definiálható, például a nyomásváltozás, vagy valamely anyagfajta koncentrációváltozását követve. Erre egy gyakori módszer a gerjesztett hidroxil gyök $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ emissziójának mérése fotoelektron-sokszorozó csővel.

A **jólkevert** reaktor (jet stirred reactor – JSR, vagy perfectly stirred reactor – PSR) egy ideális, folyamatosan kevert tartályreaktor, melyet széles körben alkalmaznak gázfázisú kinetikai vizsgálatokra. A 2.1. ábrán látható [5] üvegkészüléket úgy tervezték meg, hogy a gömb alakú reaktorban a négy fúvóka turbulens áramlást hozzon létre, amely tökéletesen elkeveri a gázelegyet.

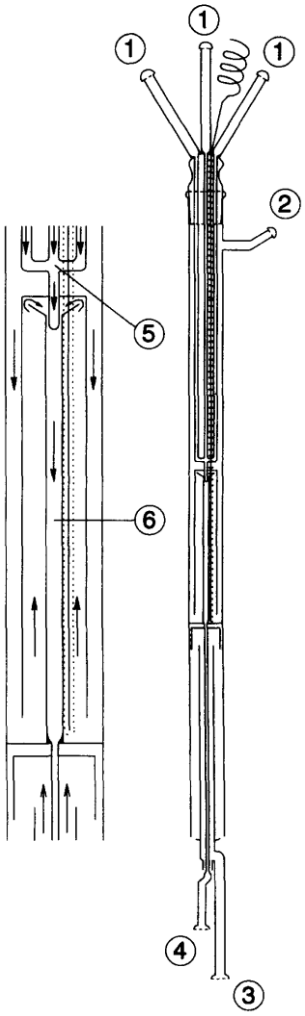


2.1. ábra**: Egy jólkevert reaktor vázlata, melyet Dagaut és munkatársai használtak méréseik során [5].**

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

Az **áramlási reaktorokat** széles körben használják a kémiai reakciók vizsgálata során. Ezekben a reaktorokban a hőmérséklet, a nyomás és az áramlási sebesség jól szabályozható. Ennek köszönhetően jól alkalmazható különböző szerves vegyületek, például alkoholok, éterek, szénhidrogének oxidációjának vizsgálatára, de az általam vizsgált folyamat, a nitrogénmonoxid égési reakciók közbeni 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 2.2. ábrán látható egy áramlási reaktor vázlatos rajza.



2.2. ábra: **Kvarc áramlási reaktor, melyet Alzueta és munkatársai használtak méréseik során [6]. Felépítése 1: oldaláram injektálók; 2: főáram; 3: léghűtés beömlőnyílása; 4: reaktáns gázok kiömlőnyílása; 5: előkeverési terület; 6: reakciózóna.**

A cső fűtését elektromos blokkokkal végzik. A kísérletek első lépéseként a reaktánsok és a hígítógáz vagy -folyadék 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 adott várható ideig maradnak a reaktorban. Ezt számszerűleg kifejezni a tartózkodási idővel (*residence time*) szokás. A tartózkodási idő állandó belépő anyagáram és nyomás esetén a hőmérséklet függvénye:

$$\tau = \frac{konstans}{T} \tag{2.1}$$

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

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

2.2. Direkt kísérleti módszerek

Direkt méréseket lökéshullám-csőben és áramlási reaktorban is lehet végezni megfelelő kísérleti elrendezés mellett. Emellett gyakran használt eszköz például a magas hőmérsékletű fotokémiai reaktor (high-temperature photochemistry – HTP) és a villanófény-fotolízis (flash photolysis – FP). A reakció követésére és az adott anyagfajta detektálására alkalmazhatnak például lézer indukált fluoreszcenciát (LIF), illetve gázkromatográfiás, tömegspektrometriás vagy mágneses rezonancián alapuló detektálást.

Direkt módszernek tekinthetők a reakciósebességi együttható meghatározásra végzett elméleti kémiai számítások, vagy az analóg reakciók alapján történő becslés. Ilyen elméleti számításokhoz használnak például variációs átmeneti állapot elméletet (variational transition state theory – VTST) [7].

2.3. A vizsgált eljárás és kísérletek

2.3.1. A „reburning” eljárás

A “reburning”, vagy másnéven újraégetés egy olyan eljárás, amelynek során szénhidrogén tüzelőanyagot juttatnak az áramlásba az égési zónán belül, így létrehozva egy tüzelőanyagban gazdag zónát [2]. Ennek célja, hogy a nitrogén-oxidok hidrogén-cianiddá alakuljanak át. A tüzelőanyag halmazállapota lehet gáz (például földgáz), szilárd (például kőszén vagy fa) és folyadék is (például olaj). Az újraégető tüzelőanyag általában a teljes tüzelőanyag-mennyiség 10-30%-át teszi ki. A kereskedelemben alkalmazott újraégető eljárás tipikusan 35–65%-os nitrogénoxid-redukciót eredményez, attól függően, hogy milyen kazánban vagy reaktorban végzik, valamint a tüzelőanyagok minősége és egyéb paraméterek is szerepet játszanak ebben. A koncepció és az elnevezés Wendttől és munkatársaitól származik [8], akik elsőként figyelték meg, hogy az égési zóna áramlásirányába juttatott metán akár 50%-ban is redukálni tudta a nitrogénmonoxidot.

A “reburning” eljárást gyakorlati redukciós módszerként először Japánban mutatták be, ahol a koncepciót egy ipari méretű kazánban alkalmazta a Mitsubishi cég az 1980-as évek elején, és a nitrogén-monoxid 50%-át tudták sikeresen eltávolítani [9]. A Babcock–Hitachi cég szintén sikeresen alkalmazta a módszert számos közüzemi kazánban [10]. A sikeres kísérleteknek és a módszer NO_x-redukcióban tapasztalt nagy hatékonyságának köszönhetően megindult a széleskörű alkalmazás is.

Egy fosszilis tüzelésű kazánban, amelyet újraégetésre állítanak be, a földgázt, olajat vagy szenet (amely, ahogy korábban is említettem, a teljes tüzelőanyag mennyiségének 10–30%-a) a kazán felső részébe injektálják. A teljes folyamat három zónában játszódik le, ezek a következők: elsődleges zóna, újraégetési zóna és kiégetési zóna. A nitrogén-oxidok az elsődleges zónában jönnek létre levegőfelesleggel, ezután az újraégetési zónában reagálnak a szénhidrogénekkel hidrogén-cianiddá, majd elemi nitrogénné (lásd a reakció mechanizmusát). Az elreagálatlan tüzelőanyag a kiégetési zónában ég el tökéletesen, melyet többletlevegő hozzáadásával érnek el.

Ami a módszer hatékonyságát illeti, Folsom és munkatársai [11] megmutatták, hogy a nitrogén-oxidok 60%-a redukálható újraégetéssel, emellett a SO_2 20%-át is sikeresen el tudták így távolítani. Ezen kívül közleményükben az is olvasható, hogy egy fali tüzelésű kazánban

hozzávetőlegesen 6–8%-os szén-dioxid-csökkentést is sikerült megvalósítaniuk, ha redukáló gázként földgázt használtak szén helyett.

Számos olyan változó hozható kapcsolatba az újraégetési rendszerrel, amelyek a módszer hatékonyságát nagyban befolyásolják. Ezek közül kiemelendő az újraégetési zóna hőmérséklete, a tartózkodási idő, a kazán eredeti tözelőanyaga, az újraégető tüzelőanyag összetétele és aránya a teljes tüzelőanyag-mennyiséghez képest, az újraégetési zóna sztöchiometriája, a füstgázok visszavezetésének sebessége a rendszerbe, a rendszer karakterisztikája, valamint a bevezetett oxigén mennyisége.

A hatékonyság növelésére többféle módszert is kidolgoztak. Az egyik ilyen módszer az alacsony-NOx jellegű égetők használata.

Egy másik koncepció a NOx-ok újraégetésére a szelektív nem-katalitikus redukció (SNCR) különböző aspektusainak együttes alkalmazása a szénhidrogének (például metán) és ammónia vagy karbamid együttes használatán keresztül. Ennek során karbamidot vagy ammóniát juttatnak a füstgázáramba a második szénhidrogénáramlási üzemanyag-bejuttatási pontba a NOx-ok további redukciója érdekében. Ezt a módszert "továbbfejlesztett újraégetésnek" ("advanced reburning") szokták hívni. Ezzel a technológiával akár 85%-os nitrogen-oxid-redukció is elérhető, emellett a szénveszteség, salak keletkezése és a csövek pazarlása is elkerülhető, ezért egy nagyon népszerű módszer. A folyamat után visszamaradó ammónia (residual ammonia) azonban gondokat okozhat. Az első adatokat Chen és munkatársai közölték a továbbfejlesztett újraégetési módszerről [12].

Egy harmadik módszer szerint, Svédországban egy szilárdhulladék-égetőben próbálták ki az SNCR és az újraégetés együttes alkalmazását, és rövidtávú tesztek alapján 70%-os redukciót mutattak ki [13]. Egy második generációs, továbbfejlesztett újraégetési módszer során valamilyen vízoldható, szervetlen promóter sót (pl. nátriumsót) adnak az ammóniához, és azt az újraégető zónába juttatják. Ezzel 95%-os redukciót is meg tudtak valósítani. Újabb kutatások során polimerhulladékok (például polietilén) hozzáadásával is növelni tudták az újraégetés hatékonyságát [14].

Az újraégetési eljárást az Egyesült Államokban elsősorban széntüzelésű kazánokban alkalmazzák, míg Európában elterjedt a tüzelőanyagként olajat és gázt használó közüzemi kazánok esetében, valamint a városi szilárdhulladék-égetőkben is.

2.3.2. A reakció mechanizmusának áttekintése

A NOx-redukció egy igen összetett folyamat, amely számos elemi reakciót foglal magába. Az újraégetéses nitrogenmonoxid-redukció rendszerint magában foglalja a HCN és a NO reakcióit különböző átmeneti anyagfajtákkal [2]. Tüzelőanyagban gazdag körülmények esetén a HCN képződése nagyban függ a szénhidrogén molekulák koncentrációjától:

$$\mathrm{CH}_i + \mathrm{NO} \rightarrow \mathrm{HCN} + \ \ldots \tag{2.2}$$

A HCN ezt követően a következő lépéseken keresztül elemi nitrogénné alakul, melyek közül az utolsó 2.6. lépést fordított Zeldovich-reakciónak is szokás nevezni:

$$\mathrm{HCN} + \mathrm{O} \rightarrow \mathrm{NCO} + \mathrm{H} \tag{2.3}$$

$$\mathrm{NCO} + \mathrm{H} \rightarrow \mathrm{NH} + \mathrm{CO} \tag{2.4}$$

$$\mathrm{NH} + \mathrm{H} \rightarrow \mathrm{N} + \mathrm{H}_2 \tag{2.5}$$

$$\mathrm{N} + \mathrm{NO} \rightarrow \mathrm{N}_2 + \mathrm{O} \tag{2.6}$$

Tüzelőanyagban szegény körülmények esetén a mechanizmus ettől eltérő, ilyenkor ugyanis a szénhidrogének az oxigénatomokkal reagálva CO-t hoznak létre:

$$\mathrm{CH}_i + \mathrm{O} \rightarrow \mathrm{CO} + \mathrm{H} \ldots \tag{2.7}$$

Ezért ilyen körülmények esetén a 2.7. reakció verseng a 2.2. reakcióval, és fogyasztja a CH-gyököket. A gyakorlatban a folyamat optimalizációja során ezért igen fontos, hogy minimálisra csökkentsük a 2.7. reakció hatását.

A legújabb kutatások szerint az 1200 K és 1500 K közötti hőmérséklettartományban a HCCO + NO, CH_3 + NO és a $^3CH_2$ + NO reakciók jelentősége nagy a nitrogén-monoxid eltávolítása szempontjából [15]. Magasabb hőmérsékletű lángokban inkább a kisebb szénhidrogén gyökök és szénatomok, mint a $^3CH_2$, CH, és a C redukálják számottevően a NO-ot.

A reakció metilgyökkel a következő két reakciócsatornán keresztül mehet végbe:

$CH_3 + NO \rightleftharpoons HCN + H_2O$ és $CH_3 + NO \rightleftharpoons H_2CN + OH$. Ennek a két reakciónak a kinetikai paraméterei jól ismertek a korábbi kutatásokból. A reakció a $^3CH_2$ gyökkel kevésbé ismert. Feltehetően szintén két csatornája van, a $^3CH_2 + NO \rightleftharpoons HCNO + H$ és a $^3CH_2 + NO \rightleftharpoons HCN + OH$ reakciók, azonban ezek pontos reakciósebessége nem ismert a nagy számú korábbi kutatás ellenére sem. A HCCO, azaz ketenil gyökkel való redukció két fő reakciója, a $HCCO + NO \rightleftharpoons HCNO + CO$ és a $HCCO + NO \rightleftharpoons HCN + CO_2$ reakciók közül a mérések szerint az előbbi bizonyult jelentősebbnek, mert nagyjából 3-4-szer több NO-ot fogyaszt.

A szénhidrogén gyökök és a NO reakcióinak fő terméke a hidrogén-cianid (HCN), azonban a HCNO sorsa is meghatározó a folyamat hatékonysága szempontjából. A legújabb kísérletek és elméleti számítások szerint a HCNO nagy része OH és O gyökökkel reagálva H_2NO és HNO gyökökké alakulva visszakerül a nitrogén-monoxid körforgásába, ezért azt mondhatjuk, hogy a HCNO képződésének folyamatai nem játszanak jelentős szerepet a „reburning” eljárás kémiájában.

2.3.3. A vizsgált kísérletek bemutatása

A vizsgált kísérleti adatokat a 2.1. táblázatban foglaltam össze. A táblázatban szereplő φ a levegő-tüzelőanyag ekvivalencia arányt jelöli [20], amelyet a következőképpen határozunk meg:

$$\varphi = \frac{n_{\text{tüzelőanyag}}/n_{\text{oxigén}}}{(n_{\text{tüzelőanyag}}/n_{\text{oxigén}})_{\text{sztöchiometrikus}}} \tag{2.8}$$

Tehát φ megadja a tüzelőanyag és az oxidálószer arányát a sztöchiometrikus elegyhez képest. Ha $\varphi<1$, akkor az elegy tüzelőanyagban szegény, $\varphi=1$ esetén sztöchiometrikus, ha pedig $\varphi>1$, akkor az elegy tüzelőanyagban gazdag. Az általam feldolgozott kísérletekben a tüzelőanyag metán, etán vagy a kettő elegye. Metán esetén a 2.1.a., míg etán esetén a 2.2.b. egyenlet adja meg az ekvivalenciaarány értékét.

$$\varphi = \frac{n_{CH_4}}{2n_{O_2}} \tag{2.8.a.}$$

$$\varphi = \frac{n_{C_2H_6}}{3{,}5n_{O_2}} \tag{2.8.b.}$$

2.1. Táblázat: A vizsgált kísérletek és a rájuk érvényes kísérleti adatok. A táblázatban FR jelöli az áramlási reaktort, míg a JSR a jólkevert reaktort.

Hivatkozás	Típus	NOx	φ	T / K	p / atm
Alzueta 1997 [6]	FR	NO	0,49-0,99	900-1450	1,0
Gimenez-López 2011 [16]	FR	NO	0,70-2,00	800-1800	1,0
Schmitt 2020 [17]	FR	NO/NO_2	1,00	700-1200	1,0
Dagaut 1998 [18]	JSR	NO	1,00-2,00	1100-1500	1,0
Lecomte 2000 [19]	JSR	NO	1,00-2,00	900-1300	1,0
Li 2020 [20]	JSR	NO	0,50-1,43	600-1323	1,0

Az **Alzueta és munkatársai** [5] által végzett kísérletsorozat célja az volt, hogy tanulmányozzák a nitrogén-monoxid és a metán illetve etán között lejátszódó reakciókat. A reaktáns gázelegy különböző mennyiségű tüzelőanyagot, oxigént, nitrogén-monoxidot tartalmazott nitrogén vivőgázban. A rendszer, ahol a reakció lejátszódik, a 2.1. pontban bemutatott áramlási reaktor.

A kísérletek során változtatták a redukáló gázok, a NO és az O_2 koncentrációját, a hőmérsékletet és a tartózkodási időket. Ezen paraméterek függvényében vizsgálták a nitrogén-monoxid, illetve a hidrogén-cianid vagy a szén-dioxid és a szén-monoxid kimeneti koncentrációját. A szénhidrogén tüzelőanyag metán és etán volt. Ezek elegyét is használták, a két komponenst 9-11 : 1 arányban adagolták, amivel a földgáz jellemző összetételét közelítették.

Gimenez-López és munkatársai [20] az Alzueta-féle kísérletekhez hasonlóan áramlási reaktort alkalmaztak, amelyben dugóáramlást tételeztek fel. A kísérletek során a nitrogén-monoxid újraégetésére metán és etán elegyét alkalmazták, a két gáz arány 9-10:1 volt, a földgáz összetételének megfelelően. Kétféle hígítógáz jellemezte a kísérleteket, szén-dioxid–argon, valamint nitrogén atmoszféra. Méréseik során a nitrogén-monoxid, a hidrogén-cianid, a metán, az etán és a reakció során keletkezett acetilén koncentrációját mérték a hőmérséklet függvényében, miközben változtatták a nitrogén-monoxid kezdeti, valamint a redukáló gázok koncentrációját, illetve a két különböző hígítógáz okozta különbségeket is vizsgálták. A tartózkodási időt a 3100/*T* képlettel adták meg.

Schmitt és munkatársai [19] szintén áramlási reaktorban vizsgálták a nitrogén-monoxid és a nitrogén-dioxid újraégetését argon hígítógázzal, 60.000 ppm oxigén koncentráció mellett. Az újraégetéshez többnyire metánt használtak, azonban egy kísérletben etán volt a redukáló anyag, egy másikban pedig a metán mellé szén-monoxidot is kevertek. A rendszer minden esetben ammóniát is tartalmazott, egyedüliként a vizsgált kísérletsorozatok közül. Az imént felsorolt anyagok koncentrációját változtatták a kísérletek során, melyekben a hőmérséklet függvényében vizsgálták az ammónia, a nitrogén-monoxid, a nitrogén-dioxid és a különböző reakciótermékek kimeneti koncentrációját. A tartózkodási idő 1,5 és 2,4 s között változott a mérések során, a hőmérséklettől függően.

Dagaut és munkatársai [17] jólkevert reaktorban vizsgálták a nitrogén-monoxid újraégetését metán és etán jelenlétében. A változtatott mennyiség az oxigén koncentrációja volt, így három tüzelőanyag-oxigén ekvivalenciaarányon (1,0, 1,5 és 2,0) tudták vizsgálni a nitrogén-monoxid és a különböző reakciótermékek koncentrációjának változását a hőmérséklet függvényében. A kísérletek során a tartózkodási idő állandó 0,12 s volt.

Lecomte és munkatársai [18] a Dagaut és munkatársai által végzett kísérletsorozatot folytatták, a fő különbség az volt, hogy redukáló gázként etánt használtak, a tartózkodási idő pedig 0,16 s volt a mérések során.

Li és munkatársai [16] egy jólkevert reaktorban hajtották végre a NO redukcióját nitrogén, valamint szén-dioxid atmoszférában, redukáló gázként metánt alkalmaztak. Méréseik során változtatták a hőmérsékletet, a nitrogén-monoxid kezdeti koncentrációját, a redukáló gáz koncentrációját, valamint az O_2 koncentrációját, ezáltal pedig a tüzelőanyag-oxigén ekvivalen-

ciaarány értéke 0,50, 1,00 és 1,43 volt. A mérések során vizsgálták a nitrogén-monoxid, a hidrogén-cianid, az oxigén és a nitrogén-monoxid kimeneti koncentrációját, és ezeket az adatokat vizsgálták a hőmérséklet függvényében.

A vizsgált 6 publikációból összesen 128 RKD típusú XML fájlt készítettem, és 3381 adatponttal végeztem szimulációt. Ebből 40 fájl 906 adatpontja jólkevert reaktorban mért koncentráció, míg a fennmaradó 88 fájl 2475 adatpontja áramlási reaktorban mért koncentráció érték.

2.4. A CHEMKIN-II mechanizmus-formátum

Az általam használt mechanizmusokat az úgynevezett CHEMKIN-II formátumban [21] tették közzé. Ezt a formátumot még az 1980-as években fejlesztették ki az Egyesült Államokban, azóta az égéskémia területén minden szimulációs programcsomag, így az Optima++ program is képes ezt használni.

A reakciómechanizmust tartalmazó input fájlnak az alábbi négy blokkból kell állnia: ELEMENTS, SPECIES, THERMO és REACTIONS.

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 összegképletet adnak meg (például „HCHO” a formaldehidre), ez azonban nem kötelező, bármely tetszőleges karaktersor használható.

A THERMO blokkba kerülnek a szimulációban felhasznált termodinamikai függvények hőmérsékletfüggését leíró polinomok (ennek a blokknak a tartalma külön fájlban is megadható).

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

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

$$\frac{C_\mathrm{p}}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \tag{2.10}$$

$$\frac{H^0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \tag{2.11}$$

$$\frac{S^0}{R} = a_1\ln T + a_2T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \tag{2.12}$$

ahol R az egyetemes gázállandó, értéke 8,314 $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol{\cdot}K}}$, T a hőmérséklet, H^0 a moláris képződési entalpia, S^0 a moláris entrópia, C_p pedig az izobár moláris hőkapacitás. A hét paraméter közül az a_1,… a_5 paraméterek írják le a hőkapacitás hőmérséklettől való függését egy negyedfokú polinommal. A (2.11) egyenletet úgy kapjuk, hogy a (2.10) egyenletet integráljuk a hőmérséklet szerint, míg a (2.12) egyenletet úgy, hogy a (2.10) egyenlet 1/T-szeresét integráljuk szintén a hőmérséklet szerint. A termodinamikai mennyiségek közti kapcsolat teszi lehetővé, hogy az utóbbi két esetben egy-egy paraméter elég az integrációs állandó megadásához.

A THERMO blokkban ezen kívül még találunk három számot, amelyek két hőmérséklettartományt jelölnek ki. Például a „200 800 1200” azt jelzi, hogy a paraméterek a 200 K – 800 K, illetve 800 K – 1200 K hőmérséklettartományokra vonatkoznak. A pontosság növelése érdekében ugyanis nem egy, hanem két hőmérséklettartományban kell külön a NASA polinomokat megadni.

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

$$\text{reaktáns}_1 + \text{reaktáns}_2 = \text{termék}_1 + \text{termék}_2.$$

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

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

$$k = A \cdot T^n \cdot \mathrm{e}^{-\frac{E_\mathrm{a}}{RT}} \tag{2.13}$$

ahol k a reakciósebességi együttható, A, n és E_a empirikus paraméterek. Az itt megjelenő A szerepe nem azonos az egyszerű Arrhenius-egyenletben szereplő preexponenciális faktorral, illetve E nem egyenlő a szintén ugyanott szereplő aktiválási energiával (kivéve, ha n értéke

egyenlő nullával). Ezt a három paramétert minden reakció mellett feltüntetik, bár n és/vagy E_a felvehet 0 értéket. Ha egy reakció hőmérsékletfüggését még a kiterjesztett Arrhenius-egyenlettel sem lehet elég pontosan leírni, akkor két, azonos sztöchiometriájú reakciót is lehet szerepeltetni különböző hőmérsékletfüggéssel. A reakciólépések véletlen duplázását elkerülendő, ezeket a lépéseket DUPLICATE kulcsszóval kell megjelölni. A nyomásfüggő reakciók nyomásfüggését többféle modellel lehet megadni (pl. Lindemann-féle modell, Troe-formalizmus, PLOG formalizmus).

2.5. A felhasznált mechanizmusok

A munkám során négy mechanizmussal készítettem szimulációkat, ezek a következők voltak: Glarborg-2018 [22] , GRI 3.0-1999 [23], POLIMI-2018 [24] és a Shrestha-2019 [25] .

2.2. 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 3.0-1999	O/H/C/N/Ar	53	354
POLIMI-2019	O/H/C/N/Ar/He	153	2361
Shrestha-2019	O/H/C/N/Ar/He	129	1196

A **Glarborg-2018** mechanizmust az égési folyamatokban keletkező NOx légszennyezők keletkezésének leírására hozták létre. A mechanizmusban szerepel a termális, a prompt és a tüzelőanyag-eredetű NO-képződés, illetve az NO létrejötte az NNH és N_2O reakcióutakon keresztül. A mechanizmus tartalmazza ezen kívül a nitrogén-monoxidot eltávolító folyamatok leírását, azaz dolgozatom témáját, a „reburning”-et is. A mechanizmust a kísérleti körülmények széles tartományán tesztelték.

A **POLIMI-2019** mechanizmus több kutatócsoport együttműködése során jött létre. Munkájuk során a NO és NO_2 érzékenyítő hatását vizsgálták metán alacsony hőmérsékletű (650–1200K) oxidációjára jólkevert reaktorban, és a mechanizmust ennek leírására alkották

meg. A széntartalmú anyagfajtákon kívül a POLIMI-2019 a $H_2/O_2/NOx$ égési rendszereket is képes leírni.

A **GRI3.0-1999** egy korai, ma is széles körben használt égési mechanizmus. Eredetileg földgáz égésének és lángterjedésnek leírására hozták létre optimalizációs eljárással, majd a 3.0 változatában kiegészítették a NO képződés és eltávolítás leírásával is.

A **Shrestha-2019** egy új mechanizmus, amely az ammónia és szénhidrogén elegyek oxidációját írja le szabadon terjedő és előkevert lángokban, lökéshullám-csőben, jól kevert és áramlási reaktorokban, és tartalmazza a NO keletkezésének leírását is.

Látható tehát, hogy mind a négy mechanizmus tartalmazza azokat a reakciókat, melyek szükségesek lehetnek a vizsgált folyamat leírásához, emellett azokat az anyagfajtákat, amelyek koncentrációját vizsgálták a kísérletek folyamán, tehát a nitrogén-monoxidot, a hidrogén-cianidot, a szén-monoxidot és a szén-dioxidot. Ezeken kívül a metán és az etán is szerepel bennük, amelyeket reburning gázként alkalmaztak a kísérletek során.

A Glarborg-2018 mechanizmust nem teljesen eredeti formájában használtam, hanem egy szükséges módosítást hajtottam végre benne. Az OpenSmoke nevű megoldó programcsomag (amelyről a 3.2. pontban lesz szó) ugyanis nem tudta értelmezni a mechanizmusfájlban szereplő negatív Arrhenius-paramétereket, amelyek azért kerültek bele, mert bizonyos esetekben két külön részreakcióval adtak meg egy elemi reakciót, és ennél a megadási módnál a két részreakció sebességi együtthatójának összege adta meg az adott elemi reakció sebességi együtthatójának értékét. Mivel ez a megoldás kémiai szempontból nem értelmes, kiszámítottam a reakciósebességi együtthatókat 300 K és 3000 K közötti hőmérsékleteken úgy, hogy a hőmérséklet reciprokai ekvidisztánsak legyenek, majd a reakciósebességi együtthatókat a hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázoltam, és a pontokra a módosított Arrhenius-egyenletet illesztettem. Így nemlineáris paraméterbecsléssel megkaptam a pozitív Arrhenius-paramétereket, amelyekre kicseréltem a negatív értékeket a mechanizmusfájlban.

2.6. 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 [26]. 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, direkt mérési eredményeket (tehát közvetlenül mért gázfázisú sebességi együtthatókat) XML formátumban, valamint a vizsgálatokhoz tartozó számítógépes programokat, ezeken kívül égések reakciómechanizmusait is megtalálhatjuk itt.

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 szimulációkhoz közvetlenül használható 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). Ezeken 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 fizikai mennyiség értékének, így például a nyomásnak, hőmérsékletnek, tartózkodási időnek, ha ezek nem változtak a reakció során. Ezen kívül szerepelnie kell a reaktáns anyagok nevének, képletének (valamint opcionálisan CAS számának, InChi vagy 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 egy általam készített fájlnak egy részlete, mely egy Alzueta, Glarborg és Dam-Johansen által 1997-ben közölt 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"><va-
lue>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 a </elemnév> közé vannak beírva. A fájl típusát a gyökérelem rögzíti, mindig kötelező ezzel kezdeni. Ebben az esetben kétféle gyökérelem lehetséges, az egyik az <experiment>, ha indirekt, a másik a <kmeasurement>, ha direkt a mérés.

Ezt követik azok 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. Reakciómechanizmusok összehasonlítása

Az összetett reakciókat leíró mechanizmusokat érdemes aszerint összehasonlítani, hogy melyik mechanizmus esetében egyeznek meg legjobban a számított eredmények a kísérleti adatokkal. Egy későbbi optimalizáció során is az a mechanizmus használható fel legjobban kiinduló mechanizmusként, amely leginkább képes reprodukálni a kísérleti adatokat.

Ahhoz, hogy objektív képet kaphassunk a mechanizmusokról, szükségünk van valamilyen teljesítményjellemzőre, amely alapján kvantitatívan értékelni tudjuk őket. Az, hogy melyik mechanizmus a legjobb, nagyban függhet a kísérleti körülményektől is, így célszerű ezekre lebontva is összehasonlításokat végezni.

A következő alfejezetekben azokat az elméleti módszereket mutatom be, amelyek szükségesek az összehasonlításhoz.

3.1.1. Reakciókinetikai áttekintés

A reakciókinetika a kémiai folyamatok időbeli változásával foglalkozik. Arra ad választ, miért gyorsak vagy miért lassúak egyes reakciók, és lehetőséget teremt a reakciósebesség meghatározására [27].

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

$$0 = \sum_{j=1}^{n} \nu_j A_j \tag{3.1}$$

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

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

$$\mathrm{H_2} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} = \mathrm{H_2O} \tag{3.2}$$

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

$$\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_j}\frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t} \tag{3.3}$$

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 j-edik anyagfajta koncentrációváltozásának sebességét:

$$\frac{\mathrm{d}c_j}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t} = \frac{\nu_j}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \tag{3.4}$$

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

Kis koncentrációtartományban minden reakció esetén a j-edik anyagfajta koncentrációváltozására felírhatjuk az alábbi összefüggést:

$$\frac{\mathrm{d}c_j}{\mathrm{d}t} = k\prod_{j=1}^{n} {c_j}^{\alpha_j} \tag{3.5}$$

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:

$$\alpha = \sum_{j=1}^{n} \alpha_j \tag{3.6}$$

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 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 reakciópartnere koncentrációjától és az időtől. Ekkor csak a hőmérséklettől, valamint bizonyos gázreakciók esetében a nyomástól függ.

Egyes összetett reakciók esetében a (3.5) egyenlet nem alkalmazható széles koncentrációtartományban és ebben az esetben nincs értelme bruttó rendűségről beszélni.

Az összetett reakciók egy-egy részlépésének a (3.7) összefüggéssel írhatjuk le a sztöchiometriáját:

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

ahol $\nu_{ij}{}^{B}$ a baloldali, $\nu_{ij}{}^{J}$ 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:

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

A koncentrációváltozási sebességek és a reakciólépések sebessége közt így felírhatunk egy összefüggést, amely a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer egy-egy sorát adja:

$$\frac{\mathrm{d}[A_j]}{\mathrm{d}t} = \sum_{j=1}^{n} \nu_i r_i \tag{3.9}$$

A kinetikai differenciálegyenlet-rendszer az anyagfajták számának megfelelő számú egyenletből áll, melyek csatoltak, így egyszerre kell őket megoldani. Ehhez megfelelő 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 ezután összevethetők a kísérlet során meghatározott adatokkal.

3.1.2. Mérési adatok szórása

Ahhoz, hogy a reakciómechanizmusok teljesítményét összehasonlíthassuk, ismernünk kell a mérési adatok bizonytalanságát. A bizonytalanságot hibahatár vagy szórás megadásával szokták jellemezni. Ezt a kísérleti adatokkal együtt nem mindig adják meg, vagy nem minden adatra. Ilyen esetekben nekünk kell a kísérleti adatok bizonytalanságát megbecsülni. Ezért a mérési adatpontok trendjére illesztünk egy polinom vagy spline típusú függvényt és a mért adatok ettől való eltéréséből becsüljük a véletlen hiba okozta szórást. Polinomok illesztése ugyan egyszerű és gyors, de az illeszkedés nem mindig tökéletes, főként magasabb fokszám esetén oszcillációt mutathat, ami ellentétes a rendszer kémiai szempontból várt viselkedésével. Ezért a polinomillesztés mellett spline függvényeket is használtam. A spline olyan függvény, amely szakaszonként polinomokból áll, és az illesztési pontokban folytonosan differenciálható.

A kísérleti adatsorok szórását a mérési adatpontok trendvonaltól való eltérése alapján határozhatjuk meg. Ehhez kiszámítható az illesztett négyzetes középeltérést (fitted root mean square deviation – $RMSD_{\mathrm{fit}}$), melynek definíciója a (3.10.) egyenlet.

$$RMSD_{\mathrm{fit}} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(y_{\mathrm{fit}}(x_i;\mathbf{p}) - y_i)^2} \tag{3.10.}$$

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

Az adatsorok hibája követhet lognormális eloszlást. Ebben az esetben a négyzetes középeltérést a (3.11.) egyenletből kaphatjuk meg.

$$RMSD_{\text{fit}} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(\ln y_{\text{fit}}(x_i;\mathbf{p}) - \ln y_i)^2} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\ln\frac{y_{\text{fit}}(x_i;\mathbf{p})}{y_i}\right)^2} \qquad (3.11.)$$

Az adatsor korrigált empirikus szórása (unbiased estimated standard deviation – σ_{fit}) az illesztés alapján kifejezhető a (3.12.) összefüggéssel.

$$\sigma_{\text{fit}} = \sqrt{\frac{1}{\nu}\sum_{i=1}^{N}(y_{\text{fit}}(x_i;\mathbf{p}) - y_i)^2} \qquad (3.12.)$$

Itt ν a szabadsági fokok száma, melynek definíciója a $\nu = N - p$. Ebből következik, hogy a korrigált empirikus szórást felírhatjuk a (3.8.) összefüggés szerint.

$$\sigma_{\text{fit}} = RMSD_{\text{fit}} \cdot \sqrt{\frac{N}{\nu}} \qquad (3.13.)$$

Ez azt jelenti, hogy minél nagyobb fokszámú polinomot vagy több illesztési pontú spline-t használunk az illesztésre, tehát minél több paraméterrel írható le függvényt, annál kisebb lesz a szabadsági fokok száma, ezáltal a $\sqrt{N/\nu}$ érték nő. Bizonyos esetekben így n növelése ugyan javítja az adatsor leírását, de a korrigált empirikus szórás mégis nagyobb lesz. A mérési adatsorok trendjének leírására nem feltétlenül az a függvény a legjobb választás, amely esetén a számított szórás a legkisebb, hanem az, amely olyan leírást ad, amely kémiailag értelmes.

Az F1-F6. táblázatok a Függelék részben tartalmazzák a számított szórásokat minden olyan mérési adatra, amellyel szimulációkat végeztem. A számításaim során abszolút hibát tételeztem fel, ugyanis a koncentrációprofil mérések esetén ezt a legcélravezetőbb megtenni, míg a relatív hibát lángsebesség mérések során szokták alkalmazni.

3.1.3. A hibafüggvények

Ahhoz, hogy a reakciómechanizmusokat kvantitatívan összehasonlíthassuk, szükségünk van egy módszerre, amely alapján számszerűen el tudjunk dönteni, hogy mely mechanizmus teljesítménye jobb a vizsgált körülmények között. Ehhez szolgáltat adatokat a hibafüggvény, vagy más néven a célfüggvény.

Ha egy mérési adatsor esetében ismerjük a korrigált empirikus szórást (σ_{fit}, a továbbiakban csak σ) és az egyes mechanizmusok alapján számított szimulációs értékeket $\left(y_{ij}^{\text{mod}}\right)$, akkor kiszámíthatjuk az adott mechanizmusra a célfüggvényt $\left(E(\mathbf{p})\right)$, amely alapján a mechanizmusok összehasonlíthatók. Ennek definícióját a (3.14.) összefüggés írja le.

$$E(\mathbf{p}) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{N_i}\sum_{j=1}^{N_i}\left(\frac{Y_{ij}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - Y_{ij}^{\text{exp}}}{\sigma\left(Y_{ij}^{\text{exp}}\right)}\right)^2 \tag{3.14.}$$

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

A képletben $\mathbf{p}$ az adott mechanizmusban használt paraméterek vektora, N az összes adatsor száma, N_i az i-edik adatsorban lévő adatpontok száma. Ha lökéshullámcsőben végzett gyulladási idő-mérések vagy sebességi együtthatók direkt meghatározása a cél, relatív hibát tételezünk fel ($\ln y_{ij}^{\text{mod/exp}}$ eltérését vizsgáljuk), míg a csőreaktorban végzett koncentráció–profilmérések esetén abszolút hibát ($y_{ij}^{\text{mod/exp}}$ eltérését nézzük).

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

3.2. Az érzékenységanalízis

Az összetett reakciók nagyon sok elemi részlépésből állnak, és ezen lépések leírásához sokféle paraméterre lehet szükség, attól is függően, hogy mennyire akarjuk a mechanizmusunkat finomítani. Az érzékenységanalízis szolgál arra, hogy eldöntsük, ezen paraméterek közül melyek a legfontosabbak. A legfontosabbnak azokat a paramétereket tekintjük, amelyeket ha csak kis mértékben változtatunk meg, akkor is nagymértékű változást idéznek elő a reakciómechanizmus alapján számított eredményekben. Kétféle érzékenységanalízis létezik, lokális és

globális. A lokális érzékenységanalízis során a paramétereket csak kismértékben (névleges értékük körül, lokálisan) változtatjuk meg, míg a globális érzékenységanalízis esetén a paraméterek értéke a teljes bizonytalansági tartományukat bejárja. A lokális érzékenységanalízis csak az adott paraméterkészlet környezetére terjed ki, így ha azt akarjuk meghatározni, hogy hogyan változik a számított eredmény a paraméterek jelentős megváltoztatásakor, ahhoz globális érzékenységanalízisre van szükségünk.

A lokális érzékenységanalízis során az alábbi lokális érzékenységi együtthatót számítjuk ki:

$$s_{ij} = \frac{\partial Y_i}{\partial p_j} \tag{3.15}$$

tehát az Y_i i-edik szimulációs eredményre és a p_j j-edik paraméterre vonatkozó s_{ij} lokális érzékenységi együttható az i-edik szimulációs eredmény j-edik paraméter szerinti parciális deriváltjaként adható meg. Ennek megfelelően minél nagyobb a lokális érzékenységi együttható, a p_j paraméternek annál nagyobb a hatása az Y_i szimulációs eredményre [15].

Ez a parciális deriválás általában nem végezhető el analitikusan és összetett mechanizmusok esetében mindig numerikus módszerek alkalmazására van szükség. Az egyik ilyen numerikus módszer a véges differencia számítása:

$$s_{ij} = \frac{\Delta Y_i}{\Delta p_j} = \frac{Y_i - Y_i^{'}}{p_j - p_j^{'}} \tag{3.16}$$

ahol p_j és Y_i az eredeti paraméter és szimulált eredmény, $p_j^{'}$ és $Y_i^{'}$ pedig a megváltoztatott érték.

A számított érzékenységi együtthatókat ezen felül normálni szokták, hogy kiküszöböljék a szimulációs eredmények és a paraméterek nagyságrendi különbségéből származó eltéréseket. Ha a paraméter és a számított érték is pozitív, akkor a normált érzékenységi együttható az alábbi alakú:

$$sn_{ij} = \frac{p_j}{Y_i}\frac{\partial Y_i}{\partial p_j} = \frac{\partial \ln Y_i}{\partial \ln p_j} \tag{3.17}$$

Ezen normált együtthatók segítségével meg lehet mondani, hogy mely paraméterek jelentősek az adott mechanizmusban

Az általam végzett számítások során az érzékenységanalízissel megvizsgált paraméterek a mechanizmus egyes elemi reakcióihoz tartozó *A* Arrhenius-paraméterek voltak.

3.3. A felhasznált programok

Munkám során az Optima++ nevű programot használtam, amely alkalmas szimulációk és érzékenységanalízis elvégzésére is, és ehhez az OpenSMOKE++ nevű szimulációs programcsomagot alkalmaztam [20]. Az Optima++ programot az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratóriuma fejleszti és C++ nyelven íródott.

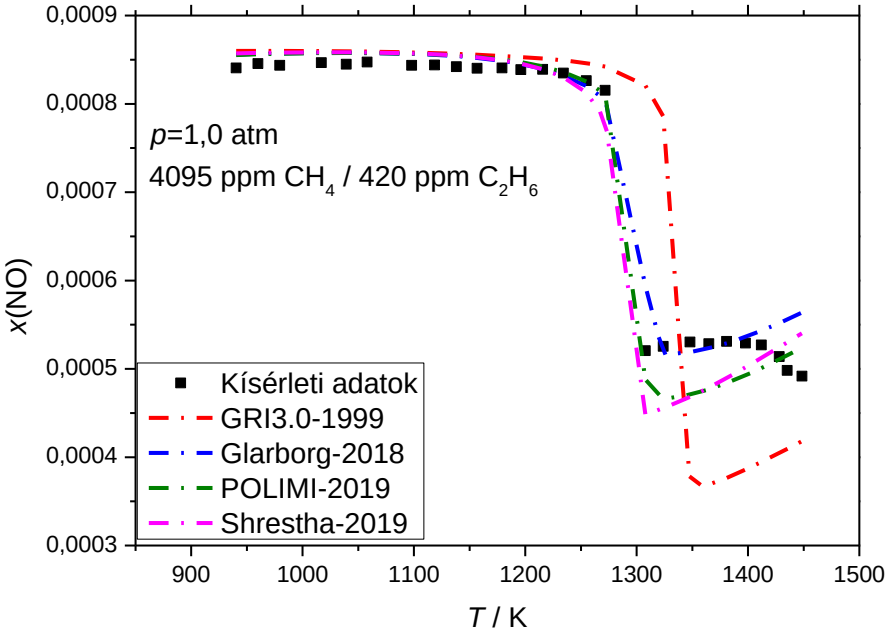
Az Optima++ program a mechanizmusokat CHEMKIN-II szöveges formátumban tudja olvasni (erről már volt szó a dolgozatom 2.5. pontjában), a kísérleti adatokat pedig XML formátumban (melyet szintén bemutattam már a 2.6. pontban).

A mérések szórását Nagy Tibor MinimalSplineFit nevű programjával számítottam ki. Az érzékenységanalízis értékeléséhez Carsten Olm Outgen nevű programját használtam.

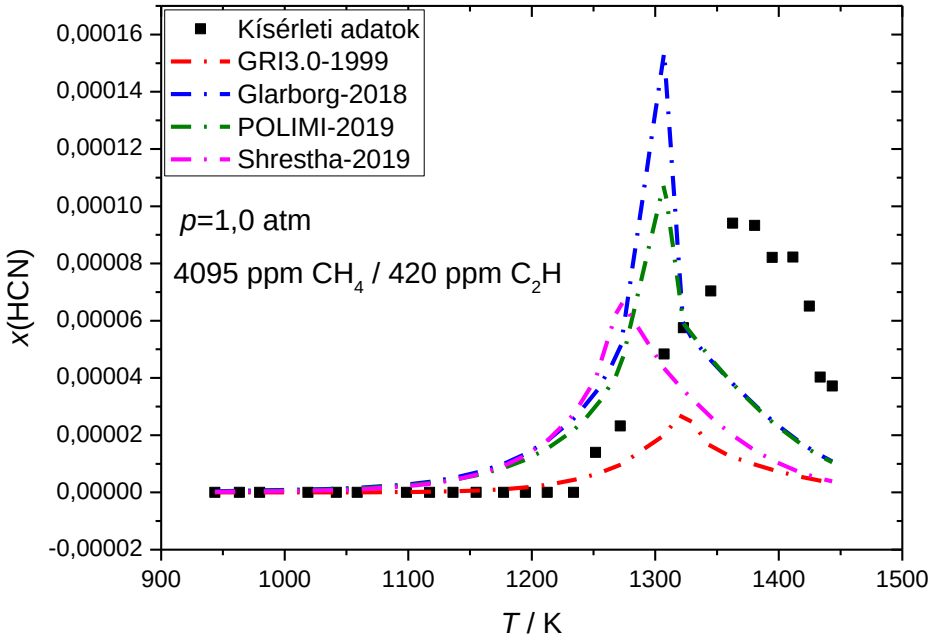
4. Eredmények

4.1. A mechanizmusok összehasonlítása

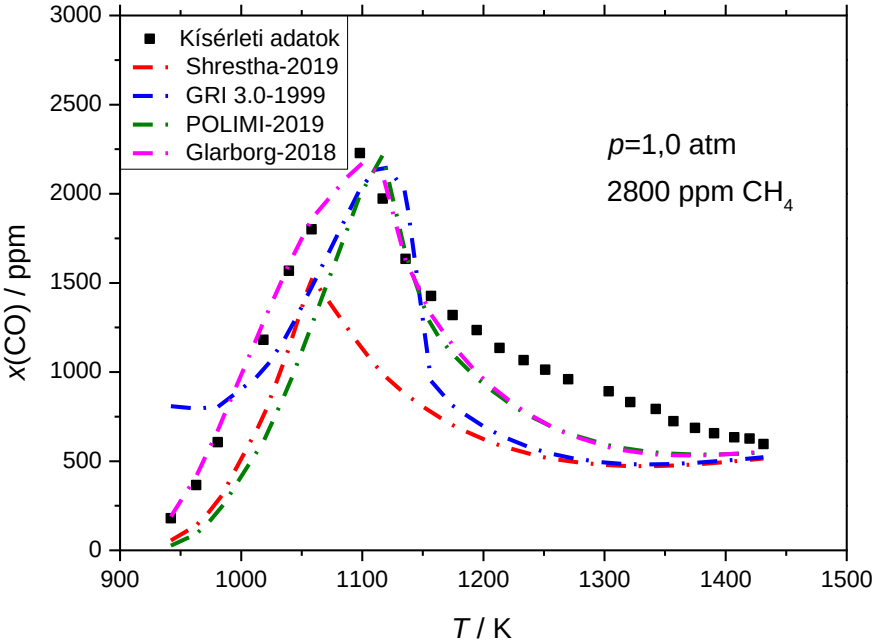
A 4.1 – 4.6. ábrákon ábrázoltam a hőmérséklet függvényében a mért és számított kimeneti koncentráció adatokat bizonyos kísérletekre, elsősorban az újraégetési eljárást meghatározó négy fő anyagfajtára: nitrogén-monoxidra, hidrogén-cianidra, szén-dioxidra, és szén-monoxidra. Szén-dioxidos mérések azonban a jólkevert reaktoros mérések esetében nem készültek, Li és munkatársai azonban meghatározták az oxigén kimeneti koncentrációját, amely anyagfajta szintén fontos az eljárás kémiájában az ekvivalenciaarányok miatt. Ezért ennek az anyagfajtának a változására is bemutattam egy példát a 4.6. ábrán.



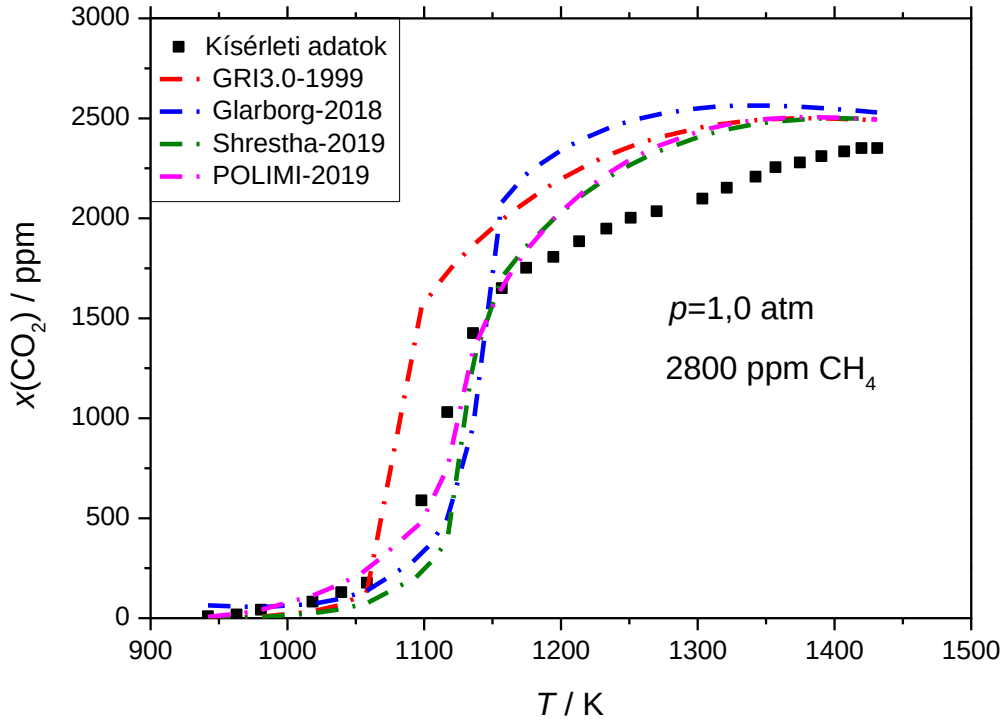
4.1.a) ábra: A NO koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében Alzueta és munkatársai kísérlete alapján és a szimulációk során számított értékek.



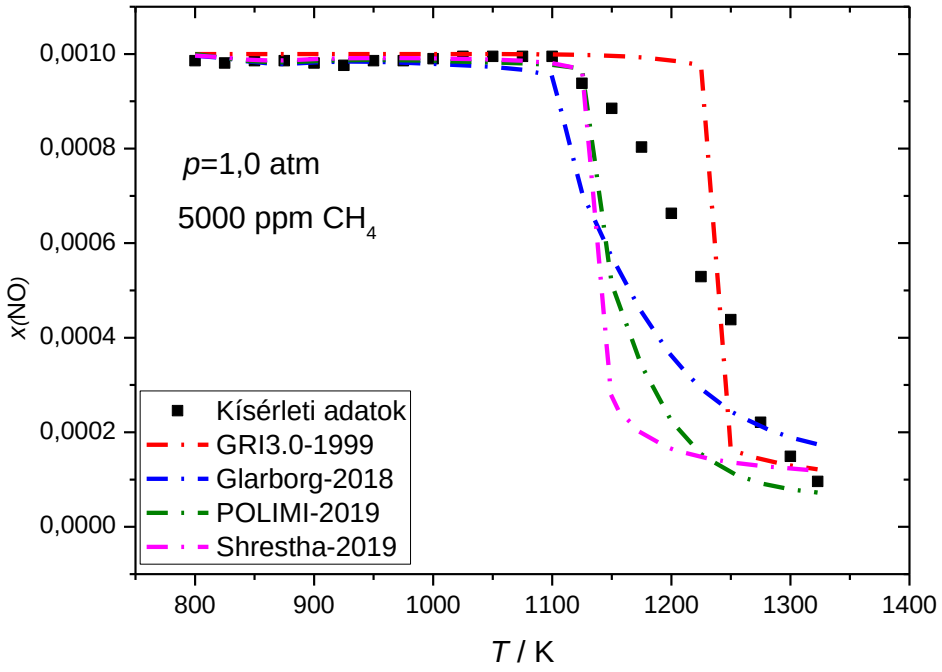
4.2.b) ábra: A HCN koncentrációjának változása a hőmérséklet Alzueta és munkatársai kísérlete alapján és a szimulációk során számított értékek.



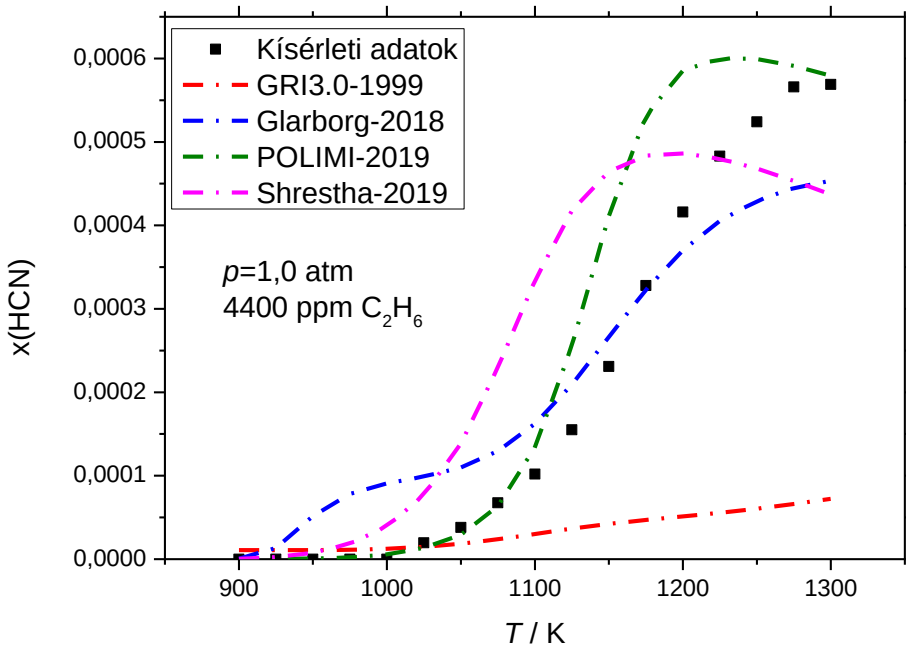
4.3.a) ábra: A CO koncentrációjának változása a hőmérséklet Alzueta és munkatársai kísérlete alapján és a szimulációk során számított értékek.



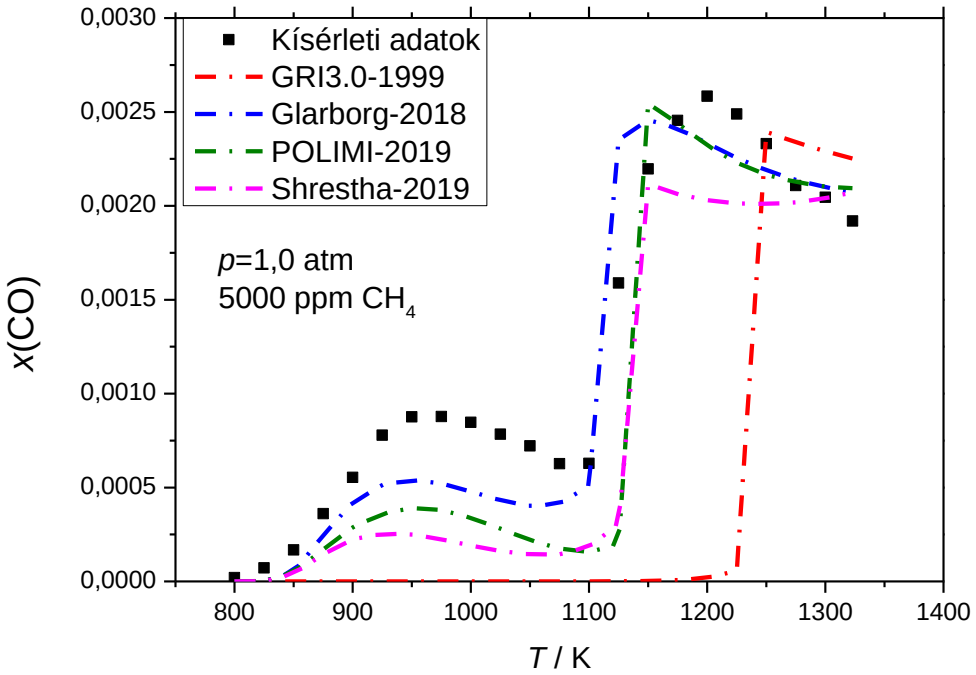
4.2.b) ábra: A CO_2 koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében 2800 ppm metánkoncentráció mellett



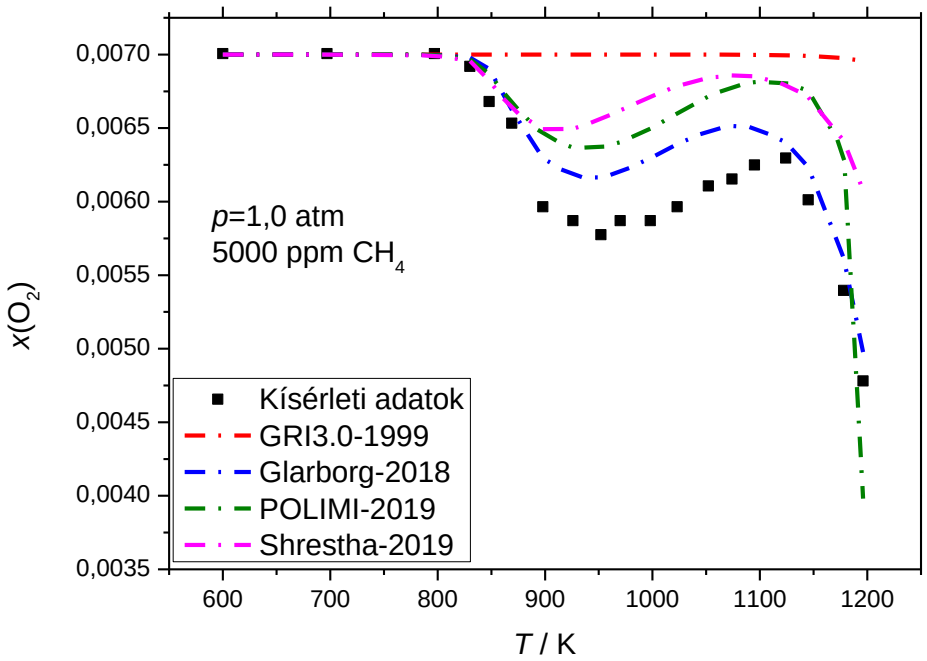
4.4. ábra: A NO koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében Li és munkatársai kísérletei alapján, és a szimuláció során számított értékek



4.4. ábra: A HCN koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében Dagaut és munkatársai kísérletei alapján, és a szimuláció során számított értékek



4.5. ábra: A CO koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében Li és munkatársai kísérletei alapján, és a szimuláció során számított értékek

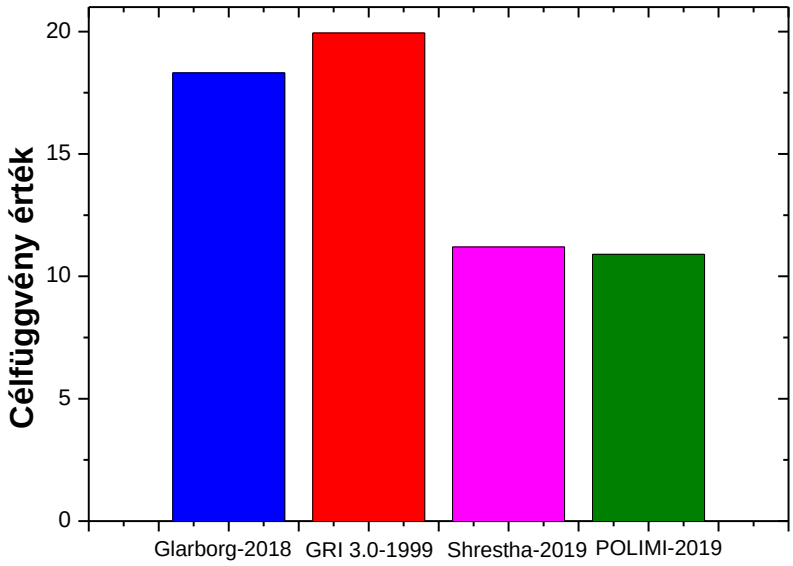


4.6. ábra: Az oxigén koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében Li és munkatársai kísérletei alapján, és a szimuláció során számított értékek

A 4.1 – 4.6. ábrák alapján kvalitatív képet kaphatunk a mechanizmusokról. Elmondható, hogy alapvetően mind a négy mechanizmus reprodukálja a koncentrációk változásának tendenciáját, azaz alacsony hőmérsékleten nitrogén-monoxid van jelen nagy koncentrációban, majd egy bizonyos hőmérsékleten megindul a fogyása, ekkor kezd el növekedni a HCN, a CO, majd a CO_2 koncentrációja, ahogy a nitrogén-monoxid átalakulása végbemegy. Ezek a tendenciák a számított adatoknál is ugyanígy megjelennek. A Li és munkatársai kísérleteinél vizsgált O_2-koncentráció változásait ugyancsak jól modellezik a mechanizmusok.

Az ábrák alapján az is feltehető, hogy a legjobban Glarborg-2018 képes a mérési adatokat reprodukálni, és hasonló teljesítményre képes a POLIMI-2019 és a Shrestha-2019 is, míg GRI 3.0-1999 alapján számított adatok kevésbé tűnnek jónak. Bizonyos esetekben az is látszik, hogy a hőmérséklet emelkedésével egyre kevésbé pontosak a számított adatok, egyre inkább eltérnek a kísérletek során mért koncentrációktól. Nem látszik azonban különbség a jólkevert reaktoros és az áramlási reaktoros mérések között, a szimulációk során kapott adatok hasonló egyezést mutatnak a mérési adatokkal mindkét berendezés méréseit vizsgálva.

Az ábrák alapján kaptunk egy kvalitatív képet a négy mechanizmus teljesítményéről. Ahhoz, hogy ezeket a megfigyeléseket számszerűsíteni tudjuk és egy objektív, kvantitatív képet nyerjünk róluk, a 3.1.3. alfejezetben leírt hibafüggvény használatára van szükség. A számított hibafüggvények a 4.7 – 4.11. ábrákon láthatók, különböző kísérleti adatok alapján válogatva. A 4.7. ábrán a négy mechanizmus hibafüggvény-értékeinek átlaga látható.



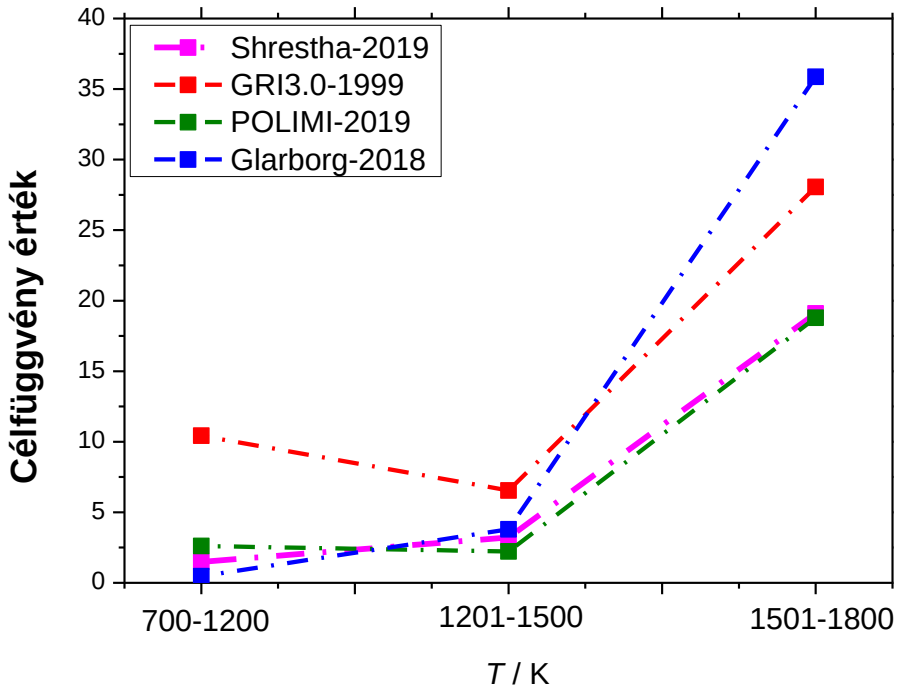
4.7. ábra: Az egyes mechanizmusokra számított célfüggvények átlagai

A 4.5 ábrán látható eredmény csak részben erősítette meg az előző ábrák alapján megfogalmazott kvalitatív képünket. A legkevésbé jó mechanizmus a GRI 3.0-1999, közel 20-as értékkel. Meglepő viszont, hogy a Glarborg-2018 mechanizmus esetében számított érték majdnem ugyanekkora (18 körüli), holott az ábrák alapján ez tűnt az egyik legjobb mechanizmusnak.

A POLIMI-2019 mechanizmus átlagos célfüggvény értékeke a legjobb, de a Shrestha-2019 mechanizmus ennél nem sokkal rosszabb, hasonló értéket ad.

A teljes adatsorra vett átlag azonban nem feltétlenül ad reális képet, hiszen egyes kísérleti körülmények között lehetnek nagyon nagy hibafüggvény-értékek, melyek jelentősen növelhetik az átlag értéket. Így fontos, hogy minden változtatott kísérleti körülményt megvizsgáljunk.

Az egyik legfontosabb változó körülmény a hőmérséklet, amelynek függvényében a koncentrációk értékeit vizsgálták. Három hőmérsékleti intervallumon vizsgáltam a hibafüggvény értékek átlagát és a kapott eredmények a 4.8. ábrán láthatók.

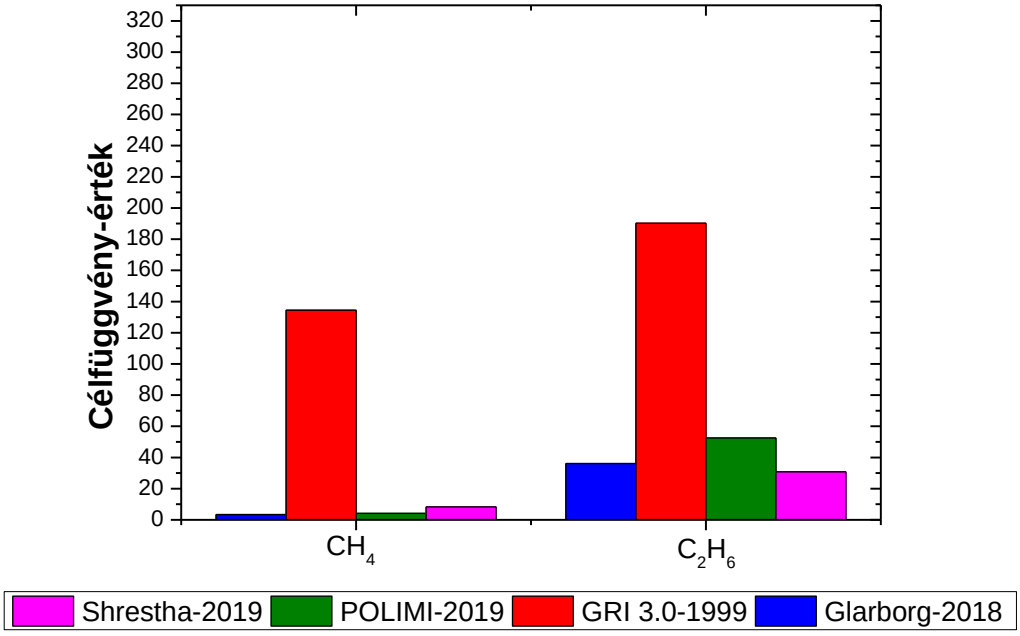


4.8. ábra: Célfüggvények a hőmérséklet függvényében, 3 hőmérsékleti intervallumban

Az ábrát tanulmányozva látható, ami a kvalitatív összehasonlítás alapján is felfedezhető volt: a legmagasabb, 1200 K – 1450 K hőmérsékleti intervallumban a legnagyobbak a hibafüggvények értékei. Az első két hőmérsékleti intervallumban kapott célfüggvény-értékek között nincs nagy eltérés, illetve a GRI 3.0-1999 mechanizmushoz tartozó érték kicsit nagyobb alacsonyabb hőmérsékleten.

Az is szembetűnő, hogy míg a Glarborg-2019 mechanizmus alacsony hőmérsékleten a legjobban reprodukálja a mérési adatokat, addig a hőmérséklet emelésével ennél a mechanizmusnál nőnek meg legjobban a hibák és magasabb hőmérsékleten a legrosszabbá válik. A GRI 3.0-1999 mechanizmus esetében mindhárom hőmérsékleten igen nagyok a hibafüggvény-értékek, míg a Shretsha-2019-et és a POLIMI-2019-et vizsgálva azok kisebbek és egymáshoz nagyon közel vannak. Összességében tehát azt mondhatjuk, hogy a Glarborg-2019 nagyjából 1250 K-ig ugyanolyan teljesítményt nyújt, mint a két legjobb mechanizmus, magasabb hőmérsékleten azonban csak nagyobb hibával reprodukálja a kísérleti adatokat.

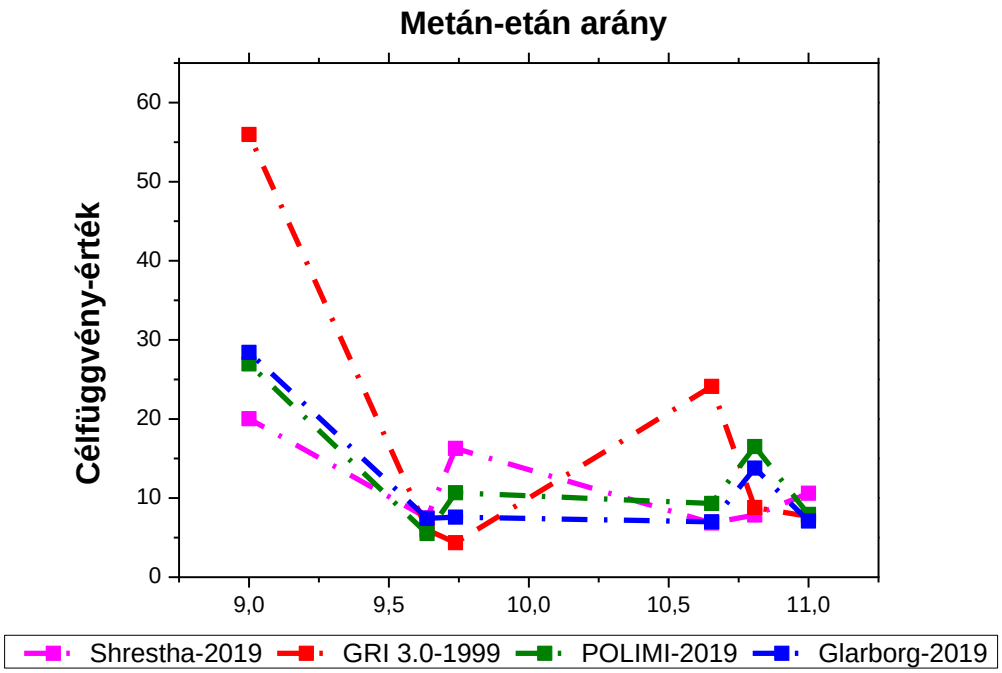
A következő fontos kísérleti körülmény, amit figyelembe kell vennünk, az alkalmazott redukáló gáz összetétele. A kísérletek során metánt, etánt és a kettő elegyét használták erre a célra. Tiszta gázok alkalmazásakor a 4.9. ábrán látható hibafüggvény-értékeket kaptam, míg az elegyek esetében kapott adatokat a 4.10. ábrán tüntettem fel.



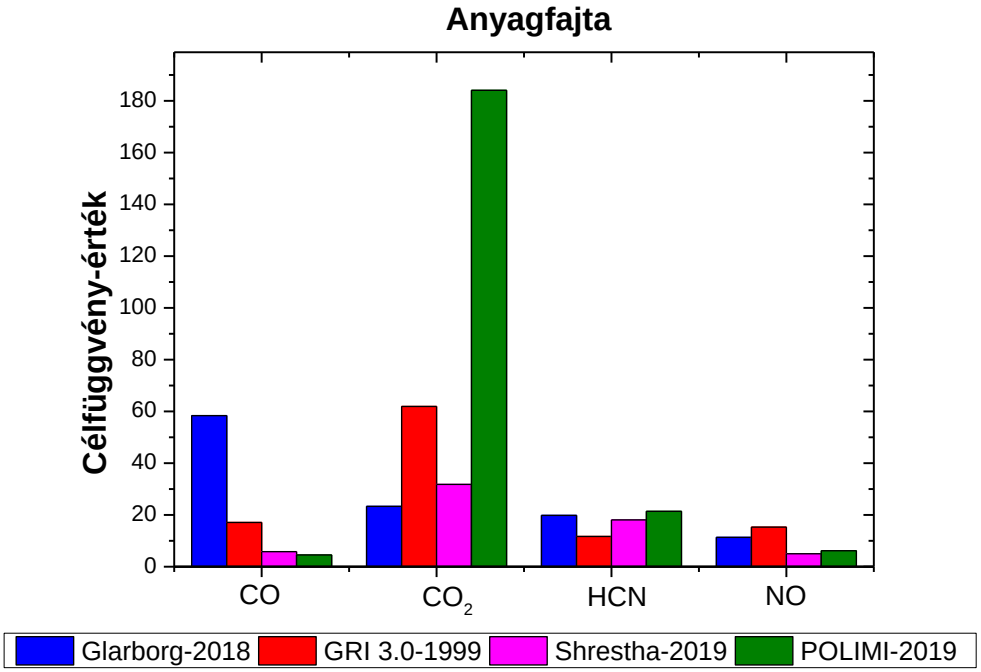
4.9. ábra: Célfüggvények metán és etán redukáló gázok esetében

A legnagyobbak a hibák az elegyeknél a 9-es metán/etán aránynál. Magasabb metán/etán aránynál a hibák kisebbek. Az elegyeknél tapasztalt növekvő hiba növekvő etán tartalommal összhangban van azzal, hogy a tiszta etánhoz tartozó mérési adatok esetében jóval nagyobbak a hibák, mint a tiszta metánnál.

A négy mechanizmust összehasonlítva a Glarborg-2018 tűnik a legjobbnak nagyobb arányok és tiszta metán esetén, míg a legkisebb aránynál és tiszta etánnál a Shrestha-2019 a legjobb. Figyelemre méltó a GRI 3.0-1999 teljesítménye 9,7-es és 10,7-es aránynál, ugyanis ebben a két esetben nagyon jól reprodukálja a kísérleti adatokat, más arányoknál és különösen a tiszta anyagok esetén azonban igen magasak a hibafüggvény-értékei. A POLIMI-2019-cel készült szimulációk esetében mindenhol kicsinek mondhatók a hibafüggvények és 9,3-nél a legkisebbek.



4.10. ábra: A célfüggvények a metán-etán arány függvényében



4.11. ábra: Célfüggvények értékei anyagfajták szerint

Végül azt is meg kell vizsgálnunk, hogyan változnak a hibafüggvények aszerint, hogy melyik gáz koncentrációját mérték. Ezt a 4.11. ábrán tüntettem fel. Ebből a látszik leginkább, hogy a CO_2 koncentráció mérésekor kapott kísérleti adatokat tudták legkevésbé jól reprodukálni a mechanizmusokkal készült szimulációk, kivéve a Glarborg-2018 esetében, ahol a CO koncentrációs méréseknél a legnagyobbak a hibák. A legjobb szimulációk a HCN mérésekre készültek, míg a CO és az NO esetében ennél nem sokkal nagyobbak a hibák.

4.2. Az érzékenységanalízis eredményei

Az érzékenységanalízist mind a négy mechanizmussal sikerült elkészíteni, így meg tudtuk vizsgálni, hogy melyek a legfontosabb reakciók az egyes mechanizmusokban. A 4.1 –4.4. táblázatban anyagfajtánként feltüntettem a 10 legérzékenyebb reakciót minden mechanizmus esetében. A reakciók mellett az átlagos normált érzékenységi együtthatók szerepelnek, amelyek a normált érzékenységi együtthatók abszolút értékeinek átlagai. A táblázatban *-gal jelöltem az alacsony nyomáshatárhoz tartozó reakciókat, amelyeket a mechanizmusban LP, azaz „low pressure” jelzéssel láttak el.

4.1. táblázat: A Glarborg-2018 mechanizmus legérzékenyebb reakciói

Anyag-fajta	**CO**		**CO_2**	
Sor-szám	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható
1	HCO+M=H+CO+M	0,412	NO+H+M=HNO+M	0,357
2	C_2H_4+H+M=C_2H_5+M	0,370	CH_2+O_2=CO_2+H+H	0,251
3	CH_3+H+M=CH_4+M	0,349	CH_3+CH_3+M=C_2H_6+M*	0,251
4	NO+H+M=HNO+M	0,322	CH_4+OH=CH_3+H_2O	0,229
5	C_2H_2+H+M=C_2H_3+M	0,299	CH_3+NO=H_2CN+OH	0,216
6	H+O_2=O+OH	0,262	H+O_2+M=HO_2+M	0,215
7	H+O_2+M=HO_2+M	0,253	HCO+M=H+CO+M	0,211
8	CH_4+H=CH_3+H_2	0,221	CH_4+O_2=CH_3+HO_2	0,196
9	CH_3+NO=H_2CN+OH	0,218	CH_3+H+M=CH_4+M	0,189
10	CH_3+CH_3+M=C_2H_6+M*	0,203	CH_3+NO=HCN+H_2O	0,189

Anyag-fajta	**NO**		**HCN**	
Sorszám	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható
1	CH_3+CH_3+M=C_2H_6+M	0,273	CH_3+H+M=CH_4+M	0,691
2	CH_3+H+M=CH_4+M	0,217	H+O_2=O+OH	0,470
3	HCO+M=H+CO+M	0,205	CH_3O+M=CH_2O+H+M	0,458
4	CH_3O+M=CH_2O+H+M	0,200	CH_3+CH_3+M=C_2H_6+M	0,407
5	H+O_2=O+OH	0,106	CH_3+NO=H_2CN+OH	0,344
6	C_2H_4+H+M=C_2H_5+M	0,098	HCO+M=H+CO+M	0,334
7	H+O_2+M=HO_2+M	0,082	NO+H+M=HNO+M	0,306
8	NO+H+M=HNO+M	0,078	NO+O+M=NO_2+M	0,276
9	-	-	CH_4+H=CH_3+H_2	0,275
10	-	-	C_2H_2+H+M=C_2H_3+M	0,254

4.2. táblázat: A GRI 3.0-1999 mechanizmus legérzékenyebb reakciói

Anyag-fajta	CO		CO_2	
Sor-szám	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható
1	$H+C_2H_4+M=C_2H_5+M$	0,377	$CH_2+O_2=>H+H+CO_2$	0,379
2	$H+CH_3+M=CH_4+M$	0,374	$OH+CH_3=CH_2(s)+H_2O$	0,376
3	$CH_3+O_2=OH+CH_2O$	0,369	$CH_2(s)+H_2O+M=CH_3OH+M$	0,257
4	$H+C_2H_2+M=C_2H_3+M$	0,311	$H+O_2=O+OH$	0,251
5	$H+CH_2O+M=CH_3O+M$	0,295	$H+CH_3+M=CH_4+M$	0,204
6	$H+O_2=O+OH$	0,261	$H+C_2H_2+M=C_2H_3+M$	0,176
7	$CH_3+O_2=O+CH_3O$	0,185	$H+CH_2O+M=CH_3O+M$	0,171
8	$H+HCN+M=H_2CN+M$	0,182	$H+C_2H_4+M=C_2H_5+M$	0,162
9	$H+CH_2CO+M=CH_2CHO+M$	0,170	$CH_3+O_2=O+CH_3O$	0,162
10	$H+CH_4=CH_3+H_2$	0,168	$H+HCN+M=H_2CN+M$	0,154

Anyag-fajta	NO		HCN	
Sor-szám	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható
1	$H+C_2H_4+M=C_2H_5+M$	0,225	$CH_3+NO=HCN+H_2O$	0,541
2	$H+CH_2CO+M=CH_2CHO+M$	0,197	$H+HCN+M=H_2CN+M$	0,452
3	$CH_3+CH_3+M=C_2H_6+M$	0,169	$CH_3+CH_3+M=C_2H_6+M$	0,421
4	$H+CH_2O+M=CH_2O+M$	0,147	$H+CH_2O+M=CH_3O+M$	0,303
5	$H+O_2=O+OH$	0,112	$H+CH_2CO+M=CH_2CHO+M$	0,272
6	$H+CH_3+M=CH_4+M$	0,110	$H+O_2=O+OH$	0,250
7	$OH+CH_3+M=CH_3OH+M$	0,085	$H+CH_3+M=CH_4+M$	0,221
8	$HCCO+NO=HCNO+CO$	0,067	$H+C_2H_2+M=C_2H_3+M$	0,198
9	$H+CH_2O+M=CH_2OH+M$	0,060	$H+C_2H_4+M=C_2H_5+M$	0,176
10	$CH_2(s)+H2O+M=CH3OH+M$	0,053	$H+CH_2O+M=CH_2OH+M$	0,176

4.3. táblázat: A POLIMI-2019 mechanizmus legérzékenyebb reakciói

Anyag-fajta	CO		CO_2	
Sor-szám	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható
1	$C_2H_4+H+M=C_2H_5+M$	0,361	$C_2H_2+H+M=C_2H_3+M$	0,273
2	$C_2H_2+H+M=C_2H_3+M$	0,350	$H+NO+M=HNO+M$	0,235
3	$CH_3+H+M=CH_4+M$	0,345	$H+O_2+M=HO_2+M$	0,192
4	$H+O_2+M=HO_2+M$	0,319	$CH_3+O_2=CH_2O+OH$	0,140
5	$O_2+H=O+OH$	0,271	$C_2H4+H+M=C_2H_5+M$	0,127
6	$CH_4+H=CH_3+H_2$	0,226	$CH_4+OH=CH_3+H_2O$	0,124
7	$CH_3+O_2=CH_2O+OH$	0,219	$CH_4+H=CH_3+H_2$	0,120
8	$CH_3+CH_3+M=C_2H_6+M$	0,202	$CH_3+O_2=CH_3O+O$	0,117
9	$CH_3OH+M=CH_3+OH+M$	0,196	$CH_3OH+M=CH_3+OH+M$	0,100
10	$CH_3+NO=H_2CN+OH$	0,186	$CO+OH=CO_2+H^*$	0,093

Anyag-fajta	NO		HCN	
Sor-szám	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható
1	$CH_3+CH_3+M=C_2H_6+M$	0,369	$CH_3+H+M=CH_4+M$	0,602
2	$CH_3+H+M=CH_4+M$	0,181	$CH_3+CH_3+M=C_2H_6+M$	0,564
3	$O_2+H=O+OH$	0,138	$CH_3O+M=CH_2O+H+M$	0,485
4	$H+O_2+M=HO_2+M$	0,111	$O_2+H=O+OH$	0,429
5	$CH_3O+M=CH_2O+H+M$	0,096	$NO+O+M=NO_2+M$	0,341
6	$CH_2O+H+M=CH_2OH+M$	0,095	$CH_3+O_2+M=CH_3O_2+M$	0,304
7	$CH_3OH+M=CH_3+OH+M$	0,091	$H+O_2+M=HO_2+M$	0,261
8	$H+NO+M=HNO+M$	0,089	$CH_3OH+M=CH_3+OH+M$	0,253
9	$CH_3+O_2+M=CH_3O_2+M$	0,072	$CH_3+NO=H_2CN+OH$	0,219
10	$CH_3OH+M=CH_2(s)+H_2O+M$	0,069	$CH_4+H=CH_3+H_2$	0,217

4.4. táblázat: A Shrestha-2019 mechanizmus legérzékenyebb reakciói

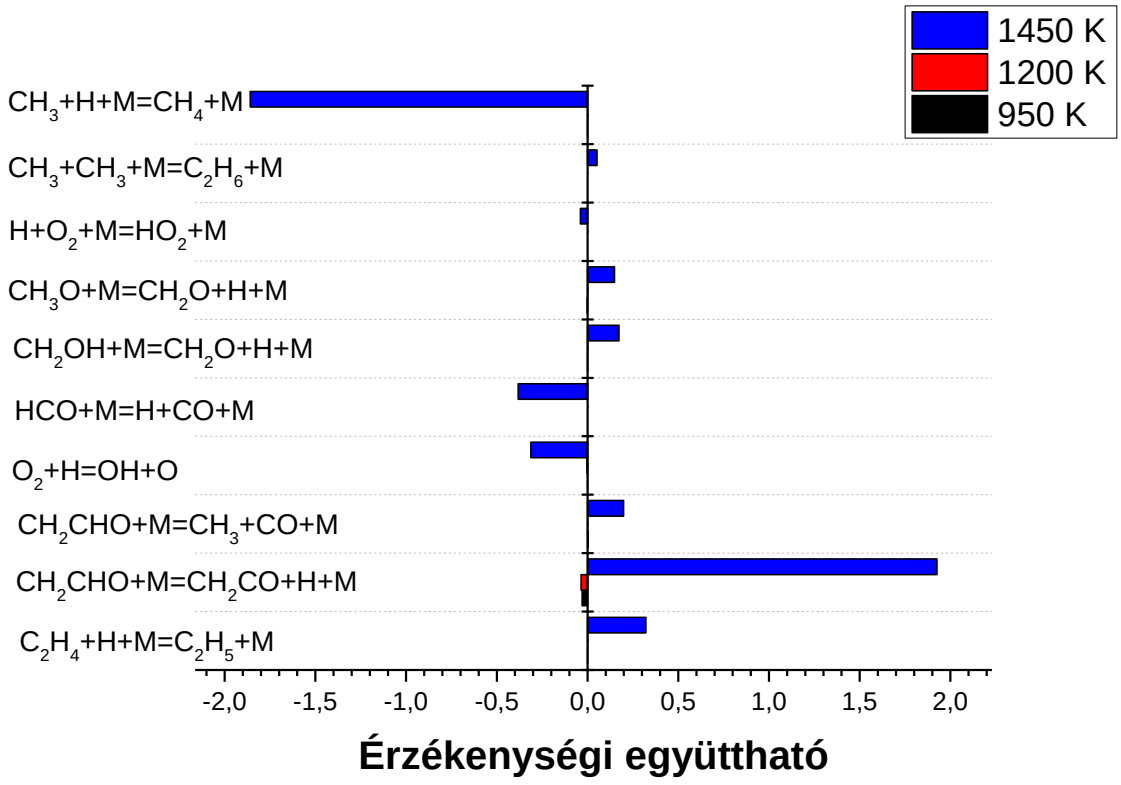
Anyag-fajta	**CO**		**CO_2**	
Sor-szám	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható
1	$CH_3+CH_3+M=C_2H_6+M$	0,460	$NO+H+M=HNO+M$	0,377
2	$NO+H+M=HNO+M$	0,332	$C_2H_2+H+M=C_2H_3+M$	0,328
3	$CH_3+H+M=CH_4+M$	0,318	$CH_3+H+M=CH_4+M$	0,259
4	$C_2H_2+H+M=C_2H_3+M$	0,301	$H+O_2+M=HO_2+M$	0,256
5	$C_2H_4+H+M=C_2H_5+M$	0,242	$CH_3+CH_3+M=C_2H_6+M$*	0,210
6	$H+O_2+M=HO_2+M$	0,242	$CH_3OH+M=CH_2+H_2O+M$	0,203
7	$CH_3+NO=HCN+H2O$	0,211	$CH_4+OH=CH_3+H_2O$	0,203
8	$HCO+M=H+CO+M$	0,196	$CH_3+O_2=CH_2O+OH$	0,201
9	$O_2+H=OH+O$	0,182	$CH_3+NO=HCN+H_2O$	0,189
10	$CH_3+CH_3+M=C_2H_6+M$*	0,180	$CH_3+O_2+M=CH_3O_2+M$	0,161

Anyag-fajta	**NO**		**HCN**	
Sorszám	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható	Reakció	Átlagos normált érzékenységi együttható
1	$CH_3+H+M=CH_4+M$	0,259	$NO+H+M=HNO+M$	0,407
2	$CH_3+CH_3+M=C_2H_6+M$	0,252	$CH_3+NO=HCN+H_2O$	0,398
3	$H+O_2+M=HO_2+M$	0,234	$HCO+M=H+CO+M$	0,373
4	$CH_3O+M=CH_2O+H+M$	0,212	$CH_3+H+M=CH_4+M$	0,370
5	$CH_2OH+M=CH_2O+H+M$	0,192	$O_2+H=OH+O$	0,369
6	$HCO+M=H+CO+M$	0,154	$CH_3O+M=CH_2O+H+M$	0,367
7	$O_2+H=OH+O$	0,129	$NO+H+M=HNO+M$*	0,297
8	$CH_2CHO+M=CH_3+CO+M$	0,123	$CH_3+CH_3+M=C_2H_6+M$	0,276
9	$CH_2CHO+M=CH_2CO+H+M$	0,122	$NO+O+M=NO_2+M$	0,257
10	$C_2H_4+H+M=C_2H_5+M$	0,108	$H+O_2+M=HO_2+M$	0,244

Az átlagos normált érzékenységi együtthatók jelzik, hogy az egyes anyagfajták esetében melyek a legfontosabb reakciók. Az egyes mechanizmusok esetében eltér a legérzékenyebb reakciók sorrendje, vagy nem teljesen ugyanazok a reakciók vannak az első tíz között, de általános levonhatunk néhány következtetést.

Ahogy arra számítani lehetett, a szénhidrogén gyökök reakciói a legfontosabbak, de nitrogéntartalmú reakciók is kiemelkedő fontosságúak. Az eredmények jól tükrözik a „reburning" folyamat lényegét, azaz a NO redukcióját szénhidrogének jelenlétében, és megmutatják, milyen köztitermékek keletkeznek az összetett folyamat során.

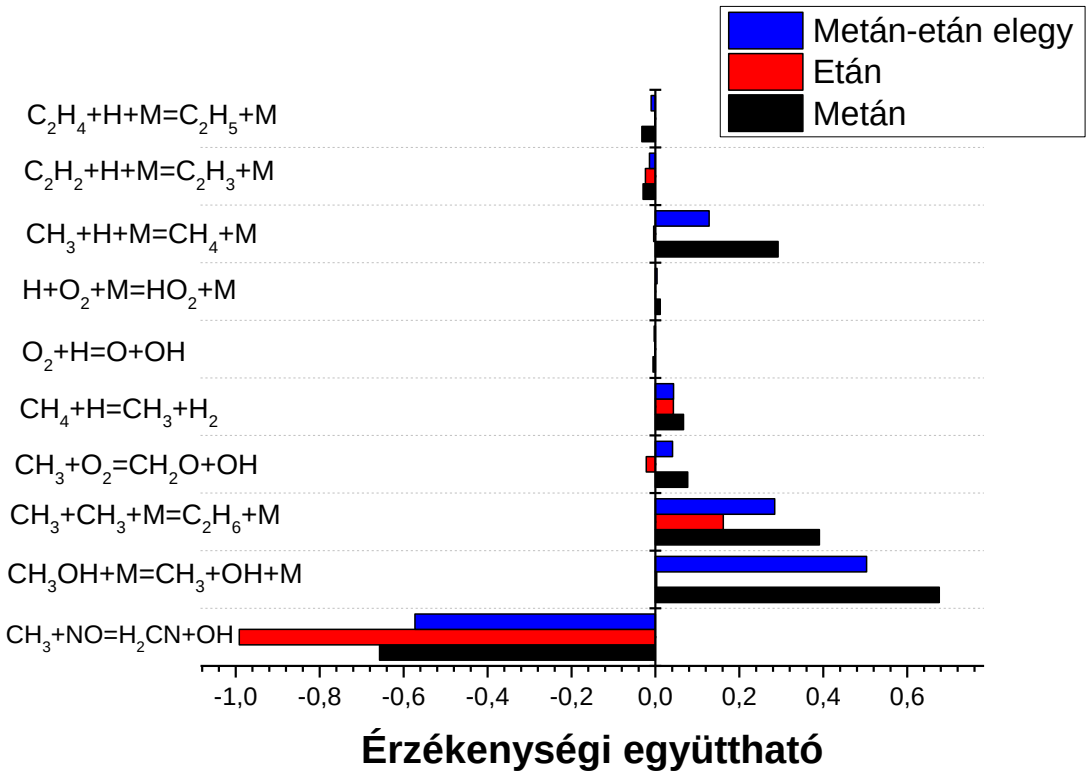
Miután megtudtam, hogy az egyes anyagfajták esetében melyek a legérzékenyebb elemi reakciók, megvizsgáltam, hogy a hőmérséklet, valamint a redukáló gáz mennyiségének változtatása hogyan hat ezek érzékenységére. A két hatás szemléltetésre készítettem el a 4.12. és 4.13. ábrákat. A 4.12. ábra a POLIMI-2019, míg a 4.13. a Shrestha-2019-cel készült érzékenységanalízis egyes eredményeit szemlélteti, ugyanis a vizsgált anyagfajták koncentrációit ez a két mechanizmus számította a legjobban.



4.12. ábra: A hőmérséklet hatása a normált érzékenységi együtthatókra. Mért anyagfajta: NO; redukáló gáz: 2760 ppm metán és 260 ppm metán

A 4.11. ábra ahhoz a körülményekhez tartozik, amelynél a NO koncentrációját mérték 2800 ppm metán redukáló gáz alkalmazásával. Az ábra szerint a hőmérséklet jelentős hatással van arra, hogy mely reakciók a legérzékenyebbek. Az érzékenységi együtthatók ugyanis 0 vagy közel 0 értékről magas hőmérsékleten számottevően emelkednek. Az ábrából az is látható, hogy ilyen körülmények között a metilgyök hidrogénatommal való rekombinációs reakciója jelentősen lassítja, míg a CH_2HCO gyök bomlása jelentősen gyorsítja a reakciót. Ezt az érzékenységi együttható előjele mutatja meg, hiszen negatív értéknél lassítja, pozitív értéknél gyorsítja a teljes folyamatot az elemi reakció.

Egy másik fontos kísérleti körülmény, az alkalmazott redukáló gáz hatását is vizsgáltam, és ennek szemléltetésére készült a 4.13. ábra.

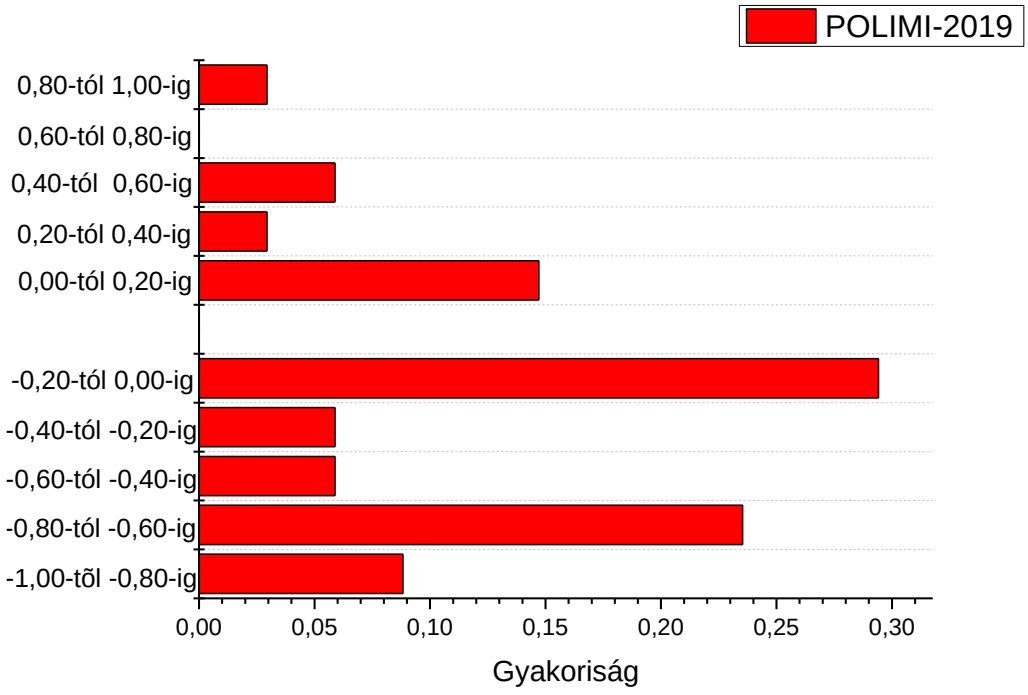


4.13. ábra: A redukáló gáz hatása a normált érzékenységi együtthatókra. Mért anyagfajta: CO.

A 4.13. ábra a CO koncentráció mérését végző kísérlet alapján készült, a hőmérséklet mindhárom kísérleti körülménynél 1450 K volt. Jól látható, hogy a redukáló gáznak jóval kisebb hatása van az egyes elemi reakciók érzékenységére, hiszen a legtöbb reakció esetében nem

változik jelentősen az érzékenységi együttható, valamint az egyes reakciók lassító vagy gyorsító jellege sem. Azt megállapíthatjuk, hogy legtöbb esetben metán alkalmazásakor a legnagyobb az érzékenységek.

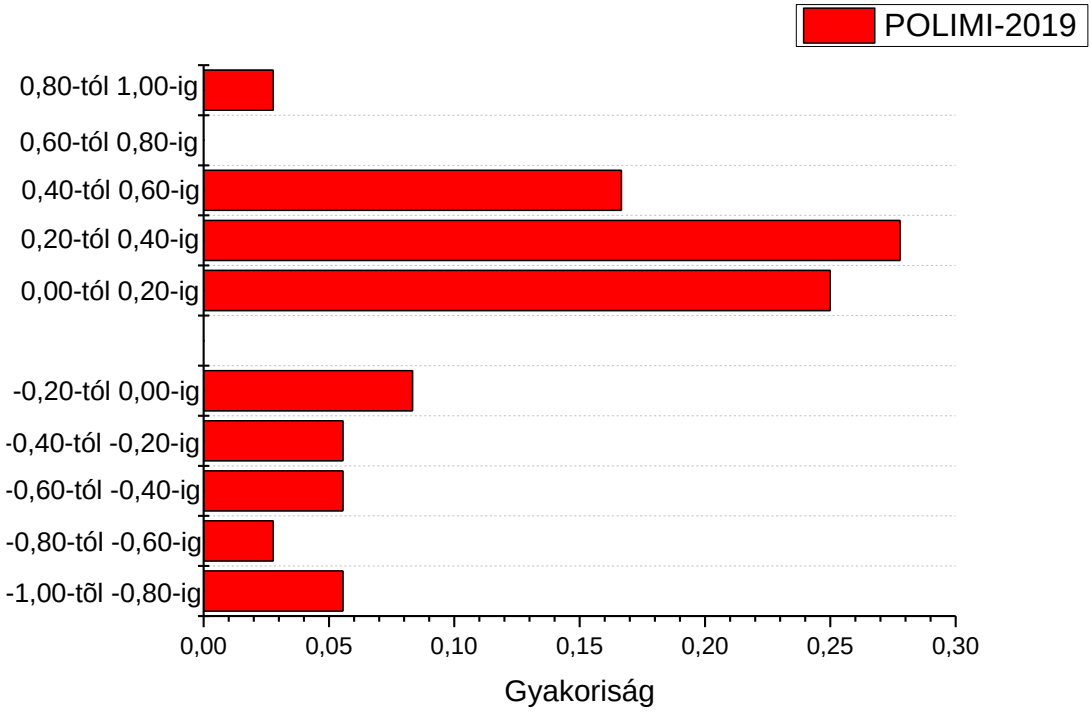
Végül azt is megvizsgáltam, hogy a legérzékenyebb, és ezáltal legfontosabb reakciók az egyes mechanizmusok esetében milyen gyakorisággal lassítják vagy gyorsítják a teljes folyamatot. A 4.14 – 4.17. ábrákon példaként hoztam ilyen reakciókat. A 4.14. ábrán a POLIMI-2019-cel készült érzékenységanalízis alapján legérzékenyebb, CO keletkezést leíró reakció hatása látható, mely a „reburning" folyamat megértése szempontjából kevésbé fontos, de érdekes a gyakoriságok alakulása.



4.14. ábra: A POLIMI-2019 C_2H_4+H+M=C_2H_5+M reakciójának gyakoriságai az egyes intervallumokban

A 4.14. ábrán az intervallumok azt fejezik ki, hogy milyen hatása van a reakciónak a teljes folyamatra, negatív érték esetén lassít, pozitív érték esetén gyorsít az adott elemi reakció. A gyakoriságok a normált, skálázott érzékenységi együtthatók maximumai. Látható, hogy a gyakoriságok ebben az esetben igen szélsőségesen változnak, hiszen a legkisebb negatív és a legnagyobb pozitív tartományban is van gyakoriság érték.

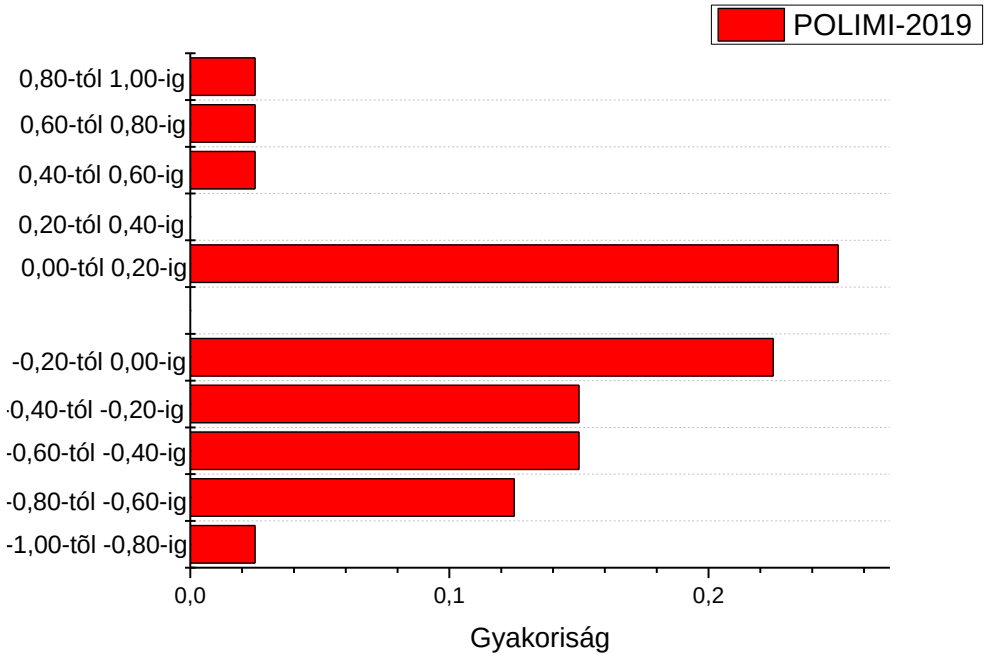
A POLIMI-2019 egy másik reakciója is hasonló jellegű, ezt a 4.15. ábrán mutatom be.



4.15. ábra: A POLIMI-2019 $CH_3+H+M=CH_4+M$ **reakciójának gyakoriságai az egyes intervallumokon**

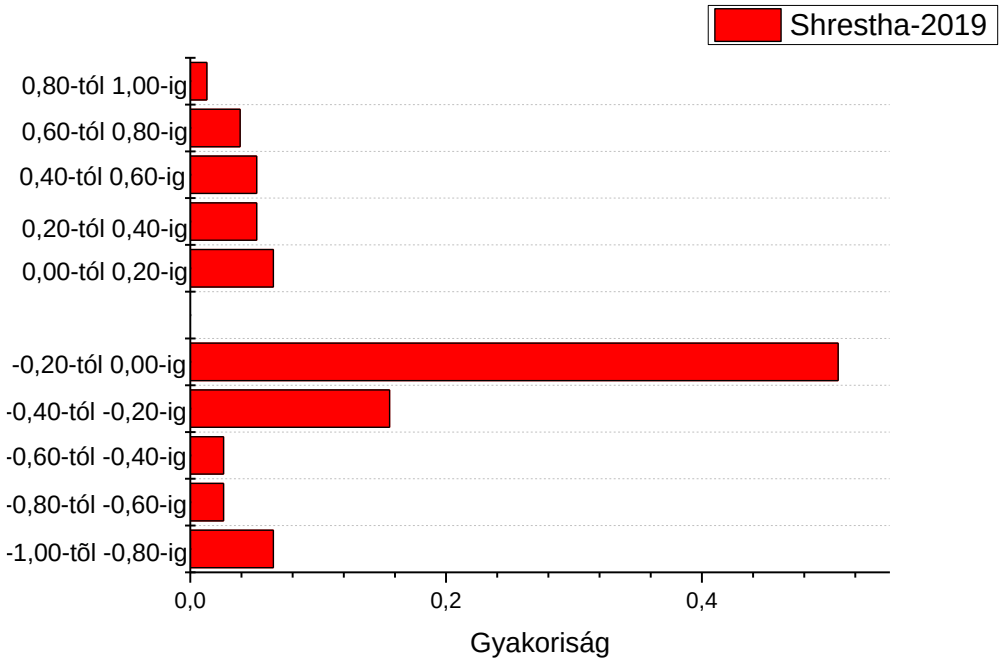
Ennél a reakciónál is megfigyelhető, hogy a szélsőséges intervallumokban jelentősek a gyakoriságok, a 0,40-0,60 intervallum különösen erősnek mondható, ami jelentős gyorsító hatást mutat.

A CO koncentrációjának változása esetében van még egy reakció, amely ebből a szempontból érdekes, ezt mutatja a 4.16. ábra. Ezen megfigyelhetjük, hogy a negatív, lassító tartományok igen erősek, ennek ellenére a pozitív szélső tartományokban is van kimutatható gyakoriság.



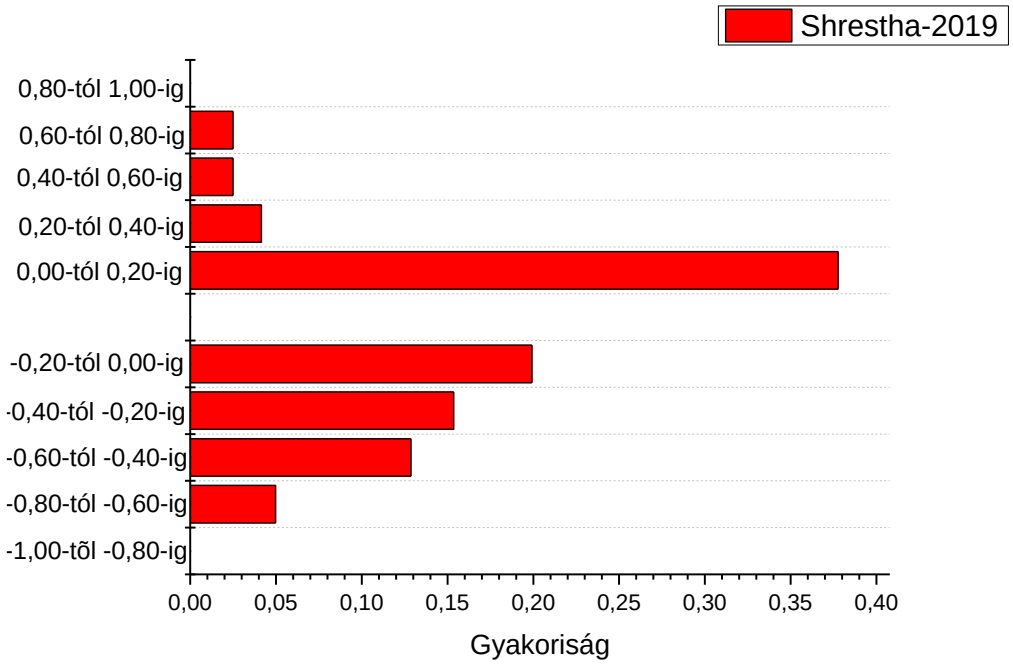
4.16. ábra: A POLIMI-2019 CH_3+H+M=CH_4+M reakciójának gyakoriságai az egyes intervallumokon. Mért anyagfajta: NO; redukáló gáz: 2760 ppm metán és 260 ppm etán

A „reburning" folyamat szempontjából jóval fontosabb NO koncentráció változása esetében, a Shrestha-2019 mechanizmuson keresztül vizsgáltam meg, vannak-e hasonló reakciók.



4.17. ábra: A Shresta-2019 CH_3+CH_3+M=C_2H_6+M reakciójának gyakoriságai az egyes intervallumokon. Mért anyagfajta: CO; redukáló gáz: 2800 ppm metán.

A 4.17. ábrán látható reakció esetében kisebb hányaddal ugyan, de a szélső intervallumokban is van gyakoriság, így ez a reakció is lassíthat, illetve gyorsíthat a körülményektől függően. A 4.18. ábrán egy olyan reakció gyakoriságait láthatjuk, amely szintén jelentős értékeket mutat a negatív és a pozitív tartományokban egyaránt, így hasonlóan az előzőhöz, ez is fejthet kis lassító és gyorsító hatást is a NO koncentrációjának alakulására.



4.18. ábra: A Shrestha-2019 $CH_3O+M=CH_2O+H+M$ reakciójának gyakoriságai az egyes intervallumokon. Mért anyagfajta: CO; redukáló gáz: 2800 ppm metán

Az érzékenységanalízis tehát megmutatta, melyek a legérzékenyebb reakciók az egyes anyagfajtákra nézve, hogyan változnak a kísérleti körülményekkel az egyes érzékenységi együtthatók, valamint azt, hogy melyik azok a reakciók, amelyek gyorsítják vagy lassítják a vizsgált folyamatokat. Jól látható, hogy különböző körülmények között, illetve attól függően, hogy milyen anyagfajta koncentrációjára gyakorolt hatását vizsgáljuk az egyes reakciók érzékenységei jelentősen eltérhetnek.

5. Összefoglalás

Munkám során az úgynevezett „reburning” eljárással foglalkoztam, amely a nitrogén-oxidok eltávolítását teszi lehetővé metán és etán jelenlétében, és amellyel csökkenteni lehet ezeknek a vegyületeknek a környezetre gyakorolt káros hatásait.

A folyamat összetett és nagy számú elemi reakció szükséges a leírására. Kutatómunkám hosszú távú célja, hogy a jelenleg rendelkezésre álló, nitrogéntartalmú vegyületek átalakulásait leíró mechanizmusok továbbfejlesztésével egy jobb, optimalizált reakciómechanizmust alkossak meg. Ehhez először szimulációkat végeztem négy ismert mechanizmussal, majd összehasonlítottam a mechanizmusokat célfüggvény-értékek segítségével, végül érzékenységanalízist végeztem, hogy megtudjam, mely elemi reakciók a legfontosabbak az összetett folyamatban.

A legjobb eredményeket a POLIMI-2019 szolgáltatta mindent összevetve, így ezt a mechanizmust mindenképpen felhasználom majd a további munka során. A Shrestha-2019-cel készült szimulációk hasonlóan jó eredményekre vezettek, míg a Glarborg-2019 alacsony hőmérsékleteken szintén jól leírta a kísérleti adatokat.

A munka következő lépése az optimalizáció lesz, amelynek során remélhetőleg sikerül majd egy olyan mechanizmust megalkotni, amely a lehető legjobban képes a mérési adatokat reprodukálni és amely a legjobban leírja a „reburning” eljárás kémiáját.

Irodalomjegyzék:

[1] Barkács, K., Bartholy, J., Kiss Keve, T., Pongrácz, R., Reskóné Nagy, M., Salma, I., Sohár, P., Tóth, B., *Környezetkémia*, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar (2012).

[2] L. D. Smoot, S. C. Hill, H. Xu, "NO_x control through reburning," *Prog Energy Combust Sci*, vol. 24, pp. 385–408 (1988).

[3] T. Varga, Á. Busai, I. G. Zsély, "Optima++ v1.0: A general C++ framework for performing combustion simulations and mechanism optimization." (2018).

[4] S. J. M. B. E. Battin-Leclerc Frédérique, *Cleaner Combustion: Developing Detailed Chemical Kinetic Models*. Springer (2013).

[5] P Dagaut, M Cathonnet, J P Rouan, R Foulatier, A Quilgars, J C Boettner, F Gaillard and H James, "A jet-stirred reactor for kinetic studies of homogeneous gas-phase reactions at pressures up to ten atmospheres (≈1 MPa)", *J. Phys. E: Sci. Instrum,* vol.19., pp. 207 (1986).

[6] 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).

[7] D. Chakraborty, J. Park, M.C. Lin, Theoretical study of the $OH+NO_2$ reaction: formation of nitric acid and the hydroperoxyl radical, *Chemical Physics* 231, 39-49 (1998).

[8] Wendt, J. O. L,, Sternling, C. V., and Matovich, M. A., "Reduction of sulfur trioxide and nitrogen oxides by secondary fuel injection," *Fourteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 897-904 (1973).

[9] Takahashi, Y., Sakai, M., Kunimoto, T., Ohme, S., Haneda, H., Kawamura, T. and Kaneko, S., *Proceedings of the 1982 Joint Symposium on Stationary NOx Control*. EPRI Report No. CS-3182, **1** (1983).

[10] Babcock & Wilcox Company, "Demonstration of coal reburning for cyclone boiler NO*x* control," *Comprehensive Report to Congress Clean Coal Technology Program*, DOE/FE-0157, (1990).

[11] Folsom, B. A., Payne, R., Moyeda, D., Vladimir Zamansky and Golden, J., "Advanced reburning with new process enhancements", in *EPRI/EPA 1995 Joint Symposium on Stationary Combustion NOx Control*, Kansas City, MO, May 19 (1995).

[12] Chen, S. L., Lyon, R. K. and Seeker, W. R., "Advanced non-catalytic post combustion NO*x* control". *Environ. Prog.*, **10**, 182–185 (1992).

[13] Karll, B., "Gas reburning and gas injection in combustion with SNCR in a waste incineration plant", in *Proceedings—International Gas Reburn Technology Workshop*,ed. W. Bartok, Malmo¨, Sweden, February 7–9, pp. 109–119 (1995).

[14] Ibukun Dlugogorski, Bogdan Gore, Jeff Vyazovkin, Sergey Boyron, Olivier Altarawneh, Mohammednoor, "Thermal Reduction of NOx with Recycled Plastics", *Environmental Science & Technolog*y, vol.51., pp. 13 (2017).

[15] 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).

[16] J. Giménez-López, V. Aranda, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta: "An experimental parametric study of gas reburning under conditions of interest for oxy-fuel combustion", Fuel Processing Technology, vol. 92, pp. 582–589. (2011) .

[17] Steffen Schmitt, Sabrina Schwarz, Lena Ruwe, Jacqueline Horstmann, Franziska Sabath, Lubow Maier, Olaf Deutschmann, Katharina Kohse-Höinghaus: "Homogeneous conversion of NOx and NH_3 with CH_4, CO and C_2H_4 at the diluted conditions of exhaust-gases of lean operated natural gas engines", *Int J Chem Kinet.*, pp. 1–17. (2020).

[18] P. Dagaut , F. Lecomte , S. Chevallier and M. Cathonnet: "Experimental and Detailed Kinetic Modeling of Nitric Oxide Reduction by a Natural Gas Blend in Simulated Reburning Conditions, Combustion Science and Technology", vol. 139:1, pp. 329-363. (1998).

[19] Franck Lecomte, Philippe Dagaut, Sébastien Chevallier and Michel Cathonnet, "NO Reductionby Ethane in a JSR at Atmospheric Pressure: Experimental and Kinetic Modeling", Combustion Science and Technology, 150:1-6, 181-203 (2000).

[20] Pengfei Li, Wenhao Li, Kai Wang, Fan Hu, Cuijiao Ding, Junjun Guo, Zhaohui Liu: " Experiments and kinetic modeling of NO reburning by CH_4 under high CO_2 concentration in a jet-stirred reactor", *Fuel*, vol. 270, 117476 (2020).

[21] 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).

[22] Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

[23] Y. Song, L. Marrodán, N. Vin, O. Herbinet, E. Assaf, C. Fittschen, A. Stagni, T. Faravelli, M.U. Alzueta, F. Battin-Leclerc, *Proceedings of the Combustion Institute* 37, 667-675. (2019).

[24] Shrestha, K. P., Seidel, L., Zeuch, T. & Mauss, F. "Kinetic modeling of NO_x formation and consumption during methanol and ethanol oxidation". *Combust. Sci. Technol.*191**,** 1628-1660 (2019).

[25] 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).

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

[27] F. L. Dryer, F. M. Haas, J. Santner, T. I. Farouk, and M. Chaos, “Interpreting chemical kinetics from complex reaction-advection-diffusion systems: Modeling of flow reactors and related experiments,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 44, pp. 19–39 (2014).

[28] Cuoci, A., Frassoldati, A., Faravelli, T., Ranzi, E. OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms. *Comput. Phys. Commun.***192,** 237-264 (2015).

Függelék

F1. A kísérleti adatokra számolt szórások értékei

F1. táblázat: Az Alzueta és munkatársai kísérleteire vonatkozó adatok összefoglalása a számított szórásokkal (σ).

XML fájl jelölése	Profil	σ/ppm
x30205001	[HCN]	30086
x30205002	[NO]	81144
x30205003	[HCN]	43138
x30205004	[NO]	30086
x30204001	[CO_2]	81144
x30204002	[CO]	84510
x30205005 a)	[CO_2]	76546
x30205005 b)	[CO]	257862
x30205006 a)	[CO_2]	142110
x30205006 b)	[CO]	30822
x30205007a)	[NO]	230848
x30205007b)	[HCN]	37831
x30205008 a)	[NO]	156734
x30205008 b)	[HCN]	89592
x30205009 a)	[NO]	137702
x30205009 b)	[HCN]	91345
x30205010 a)	[NO]	42438
x30205010 b)	[HCN]	141938

XML fájl jelölése	Profil	σ/ppm
x30205011a)	[NO]	128641
x30205011	[HCN]	291031
x30205012	[NO]	85935
x30205013	[HCN]	124688
x30205014	[NO]	43134
x30205015	[HCN]	87192
x30205016	[NO]	147029
x30205017	[HCN]	163423
x30205018	[NO]	282756
x30205019	[HCN]	84452
x30205020	[NO]	184403

F2. táblázat: A Gimenez-López és munkatársai kísérleteire számított szórások (σ).

XML fájl jelölése	Profil	σ/ppm
x30204001	[HCN]	13.88
x30204002	[NO]	9.42
x30204004	[NO]	13.88
x30204005	[NO]	10.23
x30204006	[CH4]	119.37
x30204007	[NO]	119.37
x30204008	[N_2]	57.88
x30204009	[N_2]	59.48
x30204010	[N_2]	93.47
x30204011	[N_2]	67.66
x30204012	[N_2]	126.61

XML fájl jelölése	Profil	σ/ppm
x30204016	[CO]	33.40
x30204017	[CO]	15 679.40
x30204018	[CO]	15 679.40
x30204019	[NO_2]	192.05
x30204020	[NO_2]	86.97
x30204021	[NO_2]	86.97
x30204022	[CO_2]	14 107.20
x30204023	[CO_2]	22.23
x30204024	[CO_2]	39.53
x30204025	[CH_4]	22.23
x30204026	[CH_4]	250.87
x30204027	[CH_4]	250.87
x30204028	[C_2H_4]	17.88
x30204029	[H_2]	34084.12
x30204030	[H_2]	0.30
x30204031	[H_2]	2.88

F3. táblázat: A Schmitt és munkatársai kísérleteire vonatkozó adatok összefoglalása a számított szórásokkal (σ).

XML fájl jelölése	Profil	σ/ppm
x30205021	[CH_4]	54.56
x30205022	[CO]	33.25
x30205023	[CO]	204.26
x30205024	[CH_4]	219.24
x30205025	[CH_4]	67.56

x30205026	[CH_4]	204.26
x30205027	[CO]	91.21
XML fájl jelölése	Profil	***σ***/ppm
x30205028	[CO]	91.21
x30205029	[CH_4]	96.87
x30205030	[CH_4]	107.64
x30205031	[CO]	40.34
x30205032	[C_2H_6]	55.79
x30205033	[C_2H_6]	156.13
x30205034	[C_2H_6]	53.57
x30205035	[C_2H_6]	91.21
x30205036	[C_2H_6]	9.08
x30205037	[C_2H_6]	88.78
x30205038	[NO]	27.51
x30205039	[NO]	27.63
x30205040	[HCN]	23.66
x30205041	[HCN]	27.93
x30205042	[NO]	29.51
x30205043	[NO]	22.00
x30205044	[HCN]	19.88
x30205045	[HCN]	10.24

x30205046	[NO]	4.12
x30205047	[NO]	1.87
XML fájl jelölése	Profil	***σ***/ppm
x30205048	[HCN]	10.36
x30205049	[HCN]	10.23

F4. táblázat: A Dagaut és munkatársai kísérleteire vonatkozó adatok összefoglalása a számított szórásokkal (*σ*).

XML fájl jelölése	Profil	*σ* / ppm
x00205001	[HCN]	15.25
x00205002	[NO]	4.09
x00205003	[HCN]	4.09
x00205004	[NO]	4.09
x00205005	[HCN]	29.71
x00205006	[NO]	29.71

F5. táblázat: A Lecomte és munkatársai kísérleteire vonatkozó adatok összefoglalása a számított szórásokkal (*σ*).

XML fájl jelölése	Profil	*σ* / ppm
x00205007	[HCN]	29.71
x00205008	[NO]	29.71
x00205009	[HCN]	9.62
x00205010	[NO]	3.16
x00205011	[HCN]	9.62
x00205012	[NO]	3.16

F6. táblázat: A Li és munkatársai kísérleteire vonatkozó adatok összefoglalása a számított szórásokkal (σ).

XML fájl jelölése	Profil	σ / ppm
x00204002	[O_2]	119,64
x00204003	[CO]	3,16
x00204004	[NO]	3,16
x00204005	[HCN]	3,16
x00204006	[O_2]	108,70
x00204007	[CO]	37,91
x00204008	[NO]	15,07
x00204009	[HCN]	15,07
x00204010	[O_2]	266,99
x00204011	[O_2]	244,20
x00204012	[O_2]	244,20
x00204013	[O_2]	244,20
x00204014	[O_2]	71,50
x00204015	[O_2]	139,29
x00204016	[O_2]	535,76
x00204017	[O_2]	169,44
x00204018	[CO_2]	169,44
x00204019	[CO_2]	294,54
x00204020	[CO_2]	15,68
x00204021	[CO_2]	144,79
x00204022	[CO]	198,32
x00204023	[CO]	154,99
x00204024	[CO]	198,32
x00204025	[CO]	241,44
x00204026	[CO]	79,52
x00204027	[CO]	95,49
x00204028	[CO]	95,49

x00204029	[CO]	32,93
x00204030	[O_2]	414,48
XML fájl jelölése	**Profil**	**σ / ppm**
x00204031	[O_2]	337,21
x00204032	[CO]	206,73
x00204033	[CO]	82,20
x00204034	[NO]	82,20
x00204035	[NO]	7,59
x00204036	[HCN]	8,79
x00204037	[HCN]	8,79
x00204038	[HCN]	70,32
x00204039	[NO]	24,93
x00204040	[HCN]	24,13