

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ——

VARGA TAMÁS

Reakciókinetikai szimulációk a PrIME adatbázis alapján

Témavezetők:

Turányi Tamás

Zsély István Gyula

ELTE Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ——

—— Természettudományi Kar ——

— Budapest, 2010 —

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. A PrIME kezdeményezés	5
2.1 A PrIME kezdeményezés célja, és jelenlegi alkalmazhatósága.....	5
2.2 A PrIME adatbázis.....	6
2.3 A PrIME formátum.....	7
2.4 Kísérleti adatok formátuma a PrIME adatbázisban	7
2.5 Reakciók formátuma a PrIME adatbázisban	8
2.6 Bizonytalanságok leírása a PrIME adatbázisban	8
3. Kísérleti és szimulációs módszerek	9
3.1 CHEMKIN-II programcsomag	9
3.2 Cantera programcsomag	10
3.3 Lökéshullámcső kísérletek leírása	10
3.4 Lökéshullámcső kísérletek szimulációja.....	11
3.5 Csőreaktor kísérletek leírása	11
3.6 Csőreaktor kísérletek szimulációja	12
3.7 Lamináris lángsebesség mérések leírása.....	12
3.8 Lamináris lángok szimulációja	12
3.9 Sebességi együtthatók számítása	13
3.10 Érzékenységek számítása.....	14
4. Kísérleti adatok feldolgozása	16
4.1 Az x00000065.xml kísérleti fájlból kinyert adatok.....	16
4.2 Az x00000062.xml kísérleti fájlból kinyert adatok.....	19
4.3 Az x00000178.xml kísérleti fájlból kinyert adatok.....	21
4.4 Érzékenységek táblázatos összefoglalása	23
4.5 „A new shock tube study of the H + O ₂ -> OH + O reaction rate using tunable diode laser absorption of H ₂ O near 2.5 μm” című cikk feldolgozása.....	25
5. Összefoglalás	27
6. Irodalomjegyzék	28

1. Bevezetés

A reakciókinetika egyik fő célja a kémiai reakciók időbeli lefolyásának vizsgálata. Mivel szinte minden kémiai reakció rendkívül sok elemi lépésből áll, ezeket csak összetett mechanizmusokkal lehet leírni. Példaként, a metán égése gyakorlati szempontból rendkívül fontos. Ahhoz, hogy ezt a kis rendszert, a körülmények széles skáláján jól jellemezhessük egy 40-50 anyagból álló, több száz elemi reakciólépést tartalmazó reakciómechanizmust kell használnunk.

Olyan ipari eljárások optimalizálásához, melyek kémiai folyamatokat tartalmaznak, szükséges minden információ a lezajló reakciókról, a lehető legnagyobb pontossággal ahhoz, hogy a folyamatokat a célnak megfelelően optimalizálják. Ez nagy súllyal jelentkezik erőművekben, illetve motorokban és hajtóművekben, ahol a cél, a legnagyobb hatásfokkal termelni energiát, a lehető legkisebb környezeti terhelés mellett.

Egy anyag égési mechanizmusának összeállítása, és tesztelése hosszú és munkaigényes feladat. Először ki kell választani a körülmények (hőmérséklet, nyomás, tüzelőanyag-oxidálószer összetétel, reaktor típusa) tartományát, amelyre a reakciómechanizmust használni szeretnénk. Ki kell választani az anyagfajtákat amiket alkalmazni kívánunk a mechanizmusban. Fel kell írni a kiválasztott anyagok fontos reakcióit és megválasztani a sebességi együtthatók paraméterezését.

A reakcióhoz rendelt paraméterek több forrásból származhatnak. Direkt mérések esetén, egy anyag koncentrációját mérik az idő függvényében, melynek csak egy fogyasztó reakciója van. Így a koncentráció – idő görbére illesztett exponenciális függvényből meghatározható a sebességi együttható, illetve több hőmérsékleten végezve méréseket, illeszthető az Arrhenius egyenlet is. Számos módszer létezik (pl. LIF, impulzus fotolízis), mind eltérő alkalmazhatósági területtel és jellemző hibával, ami a legpontosabb esetekben is 10%-30%.

Amennyiben direkt mérés nem végezhető, pl. gyök-gyök reakciók esetén, a paraméterek elméleti kémiai számítások alapján is megkaphatóak, illetve egy analóg, ismert sebességű reakció alapján. Ilyenkor még bizonytalanabbak a paraméterek értékei.

Ezután össze kell gyűjteni azokat az indirekt méréseket (pl. gyulladási idő, lamináris lángsebesség), amelyek lefedik ezt a tartományt, majd reakciókinetikai szimulációkban meg kell vizsgálni, hogy az összeállított mechanizmus mennyire sikeresen reprodukálja a kísérleti adatokat. Amennyiben az egyezés nem megfelelő, iterációs eljárásban addig kell módosítani a mechanizmust, amíg a reprodukció mértéke kielégítővé nem válik.

E folyamat során az egyik legfontosabb lépés az egyes kísérletekhez tartozó reakciókinetikai szimulációk összeállítása. Szerencsés esetben a kísérleti eredmények elektronikus formában rendelkezésre állnak. Rosszabb esetben táblázatból kell begépelni őket, vagy esetleg egy publikációban megjelent ábráról visszaolvasni (jellemzően régebbi kísérletek esetén). A mérés körülményeit viszont kézzel kell, a közlemények alapján a szimulációs programcsomagok bemeneti fájljaivá konvertálni. Ez egy sok tapasztalatot és időt igénylő munka, amely során sok a hibalehetőség.

Jelen munka egyik célja ennek a folyamatnak a megkönnyítése és automatizálása. Az elmúlt években kifejlesztették a PRIME elektronikus reakciókinetikai adatbázist[1], amely segítségével a fenti munkafolyamat teljesen automatikussá tehető.

Modellek vizsgálata esetén széles körben elterjedt és hatékony módszer az érzékenyvizsgálat vagy érzékenységanalízis[2], mely jól alkalmazható összetett reakciómechanizmusok

vizsgálatakor[3]. Az érzékenységanalízis segítségével megtudhatjuk, hogy adott körülmények között a reakciómechanizmus mely paramétereinek kis megváltozása okozza a szimulációs eredmények jelentős megváltozását. Ez nagy segítséget jelent abban, hogy a reakciók közül kiválasszuk melyeknek érdemes megváltoztatni a paraméterezését ahhoz, hogy a kísérleti eredményeket még pontosabban írja le a mechanizmus.

Ennek a leggyakrabban alkalmazott módszere a lokális érzékenységanalízis[4], mely egy adott paraméterkészlet esetén, a paraméterek kis megváltoztatásának hatását vizsgálja. A rendelkezésre álló szabad és kereskedelmi szoftverekbe be van építve egy egyszerű, az A Arrhenius paraméter szerinti lokális érzékenységanalízis. Ugyanakkor szükség lenne több paraméter szerinti vizsgálatra, mert gyakran más paraméterek megváltoztatása bizonyul hatékonynak a fejlesztés során (például nyomásfüggő reakciók alacsony nyomású határát leíró sebességi együtthatójának paraméterei, vagy a nyomásfüggést leíró paraméterek), illetve rendszerint a beépített lokális érzékenység analízis csak az egyes anyagok koncentrációjának az érzékenységeit vizsgálja, így nem alkalmazható indirekt mérések vizsgálatára.

Az automatikusan felépülő szimulációs környezet kibővítése egy széles körű lokális érzékenységanalízissel tehát nagyban segítené a kutatói munkát. Munkám másik célja a fenti program kibővítése automatikus érzékenységanalízis funkcióval.

2. A PrIME kezdeményezés

2.1 A PrIME kezdeményezés célja, és jelenlegi alkalmazhatósága

A PrIME kezdeményezés célja, hogy egy folyamatosan bővülő adatbázist tartson fenn reakciókinetika szempontjából minden releváns adatról. A PrIME megalkotásáig minden hasonló adatgyűjtő kezdeményezés adattartalma és hozzáférhetősége is erősen korlátozott volt. Az információs forradalom és az Internet elterjedésének következtében a digitálisan tárolt adatok manapság már könnyen elérhetőek. Léteznek gyors, hatékony kereső algoritmusok, amelyekkel egy nagy adatbázisból is rövid idő alatt lehetséges a kívánt információ kikeresése. Ez tette lehetővé PrIME kezdeményezés létrejöttét, melynek célja egy jó hozzáférhetőségű, minden adatra kiterjedő, reakciókinetikai adatbázis létrehozása, bővítése és fenntartása.

A PrIME megalkotói, elsősorban, az általuk kifejlesztett Adat Alapú Együttműködés módszereivel[5-9] kívánták hasznosítani az adatbázist. A módszerek közös hipotézisei, hogy minden mért adat (elsősorban sebességi együtthatók, és kísérletileg meghatározott égési jellemzők), valószínűségi változóként kezelve, egyenletes eloszlású a bizonytalansági határain belül, azon kívül nulla valószínűségűek.

Ezzel a hipotézissel élve, számos módszert alkottak meg. Ezek a módszerek az alábbi feladatok végrehajtására alkalmasak:

- Megkeresni azokat a paraméterkészleteket egy mechanizmusban, melyek esetén az összes paraméter a saját bizonytalansági határain belül esik, és azok alapján elvégzett szimulációk esetén, az összes vizsgált indirekt mérés eredménye, a bizonytalansági határain belül reprodukálható.
Az így kapott paraméterkészletet a lehetséges paraméterkészletnek hívják.
- A lehetséges paraméterkészlet alapján, adott kísérleti körülmények közt végzett mérés eredményének előzetes becslése.
- A mechanizmus optimalizálása a lehetséges paraméterkészleten belül.
- Megkeresni azokat a mérési adatokat, melyek reprodukálása számottevően nehezíti más mérési adatok reprodukálását. Ez arra világít rá, hogy mely kísérleti eredmények lehetnek hibásak, így felülvizsgálandóak.

A PrIME adatbázisnak része egy fejlesztés alatt lévő program, mely alkalmas csőreaktorban végzett kísérletek szimulációjára, reakciók érzékenységét kiszámítani gyulladási időre, illetve jóslást végezni a lehetséges paraméterkészlet alapján. A programot internetes böngészőn keresztül lehet használni, közvetlen hozzáféréssel a teljes adatbázishoz.

A program hátránya, hogy csak a PrIME adatbázisban szereplő mechanizmusok vizsgálatára alkalmas, ami jelenleg csak a GRI Mech 3.0[10]. Szintén megkötés, hogy a módszerek minden adatot egyenletes eloszlásúnak tekintenek. Kifinomultabb módszerekhez nem elegendő egyenletes eloszlású valószínűségi változónak tekinteni az egyes adatokat, hanem a kísérleti tapasztalatot jobban tükröző eloszlásokat is figyelembe kell venni.

Része továbbá a PrIME adatbázisnak egy program, amivel PrIME formátumú fájlokat lehet készíteni, ami biztosítja, hogy bárki bővíthesse az adatbázist, megfelelő ellenőrzés mellett.

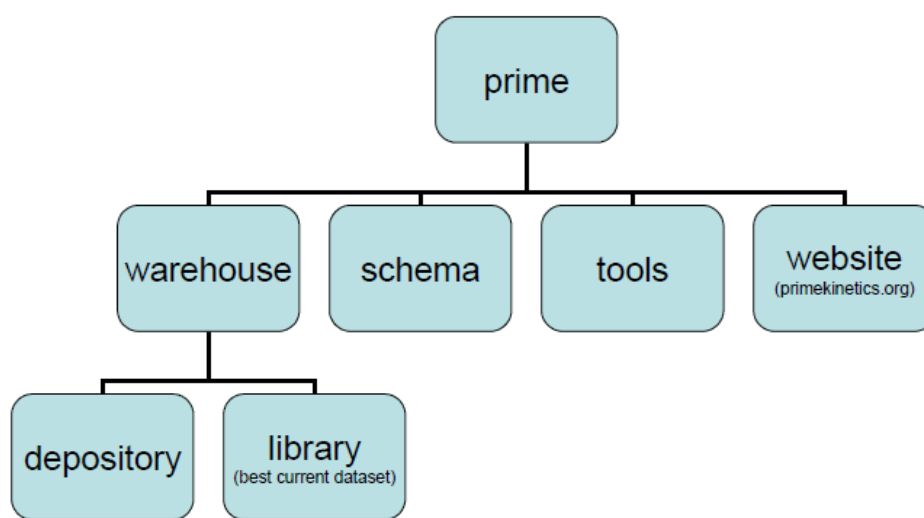
Mechanizmus fejlesztési célokra szükség van az adatbázis általánosabb alkalmazhatóságra. Szükség van több reaktortípusban végzett kísérleteknek szimulációjára, tetszőleges eredmények érzékenységének vizsgálatára, tetszőleges kémia mechanizmus esetén. Munkám során megalkottam,

egy mechanizmusfejlesztésben általánosan alkalmazható programot, ami a PrIME adatbázist, és a PrIME formátumot hasznosítja.

2.2 A PrIME adatbázis

A PrIME adatbázis 4 részre oszlik:

- PrIME Honlap
- Tools – A PrIME-hoz tartozó programok
- Schema – A tárolt adatokhoz tartozó sémák
- Depository – Reakciókinetikai adatok

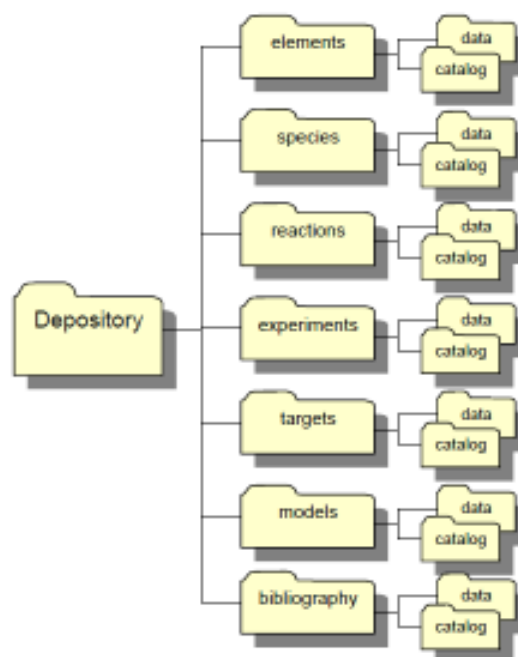


1. ábra A PrIME adatbázis felépítése

A Depository tovább oszlik részekre a tárolt adatok típusa szerint:

- Elemek
- Anyagfajták
- Reakciók
- Kísérletek
- Célesetek
- Modellek
- Irodalmi hivatkozások

Minden egyes csoport további két részre oszlik: catalog és data. A catalog mappában található fájlok tartalmazzák az azonosításhoz szükséges adatokat, illetve kísérletek esetén minden fő adatot, és emellett hozzárendel minden adathoz egy egyedi PrimeID-t, ami alapján egyértelműen azonosíthatóak.



2. ábra A Depository felépítése

2.3 A PrIME formátum

A PrIME formátumot, adattípusonként eltérő, XML (Extensible Markup Language) séma definiálja. Az XML nyelv létrehozásának céljai az egyszerűség, általánosság és az Interneten keresztüli használhatóság voltak. Mivel az XML nyelv egy nyílt szabvány szerint egyértelműen definiált, a beolvasás automatizálható, és az XML file-ok ember számára is jól olvashatók.

Nagy előnye az ilyen adattárolásnak, hogy egy adott adattípushoz (pl. adott reakció sebességi együtthatója) tartozó séma bővítése újabb részletekkel (pl. nyomásfüggést leíró paraméterek), nem érvényteleníti a korábban bevitt adatokat. Ez megkönnyíti az adatbázis bővítését, azzal hogy újabb, több részletre kiterjedő adattárolási formátum bevezetése esetén nincs szükség ahhoz igazítani a régi adatokat, azok továbbra is érvényesek, használhatók maradnak.

2.4 Kísérleti adatok formátuma a PrIME adatbázisban

A catalog folderben minden kísérletről készült dokumentáció egy-egy önálló XML fájlként található. Ehhez tartozhat egy megfelelő mappa a data mappában, melyben minden kiegészítő információ megtalálható (pl. a reaktor sematikus rajza, a kalibrációs eljárás leírása). A fájlokban a kísérleti paraméterek, az XML formátumnak megfelelően, egy-egy „tároló egységben” találhatóak. Ezeket jellemzi a nevük, rövid leírásuk, mértékegységük, illetve a séma tartalmaz listákat, a jellemzők megengedett típusairól (pl. a lehetséges reaktortípusok, a megadható fizikai paraméterek). Így az adatok alkalmasak arra, hogy a feldolgozásukra egy algoritmus készüljön, amit programozni lehet.

Az alábbi példa jól szemlélteti a tárolt adatok formátumát:

```
<property description="pressure behind reflected shock waves" label="P5"
name="pressure" units="atm">
  <value>33</value>
  <uncertainty bound ="plusminus" kind="relative"
transformation="1">0.01</uncertainty>
</property>
```

Egy kísérleti adatfájl az alábbi egységeket tartalmazza:

- Irodalmi hivatkozás (Bibliographic reference)
- Berendezés adatai (Apparatus properties)
- Általános jellemzők (Common properties)
- Adatsorok (Datagroups)
- További adatok (Additional data items)

A „Berendezés adatai” egység tartalmazza a berendezés típusát (pl. lökéshullámcső), a kísérlet típusát (pl. előkevert láng), illetve a berendezés paramétereit (pl. reaktorcső hossza).

Az „Általános jellemzők” egység tartalmazza azokat a paramétereket melyek a kísérlet, illetve kísérletsorozat folytán állandóak.

Az „Adatsorok” részben a mérési adatok találhatóak. Minden kísérleti paraméterről tartalmaz egy bejegyzést, majd ezeknek megfelelően vannak eltárolva a mért adatok, mérési pontokként. Egy mérési pont minden előzőleg felsorolt adatnak tartalmazza a számszerű értékét. Egy kísérleti fájl több adatsort is tartalmazhat, ilyenkor ezek egymással nem összefüggő mért adatokat tartalmaznak.

A „További adatok” részben tárolható el minden adat, amelynek lejegyzésére nem alkalmas az aktuális séma, amely szerint a kísérleti fájl készült. Így nyilvánvaló, hogy nem minden fájl tartalmaz ilyen típusú adatokat, és nem is alkalmasak teljes mértékű automatizált feldolgozásra.

2.5 Reakciók formátuma a PrIME adatbázisban

A reakciókra vonatkozó adatokat kísérleti fájlokhoz hasonlóan tárolja a PrIME adatbázis, a megfelelő XML séma szerint. A reakciók leírására használt séma jól definiált és könnyen bővíthető, így egy optimális választás azoknak a leírására, hisz egy-egy reakciót sokféle paraméterrel lehet leírni.

Egy reakciófájl az alábbi, a sebességi együttható számításához szükséges adatokat tartalmazza:

- a reakció képlete
- sebességi együttható paraméterei
- nyomásfüggés
- harmadik-test anyagfajták és paraméterei
- érvényességi intervallum
- irodalmi hivatkozás
- további adatok

A jelenlegi formátum a tömeghatás törvénye szerinti reakciókat, unimolekuláris reakciókat, és harmadik test ütközőt igénylő reakciókat tud kezelni, figyelembe véve az esetleges nyomásfüggést.

2.6 Bizonytalanságok leírása a PrIME adatbázisban

Nagy előnye az adatbázisnak, hogy minden adathoz hozzárendelhető egy bizonytalanság érték. Ennek mértékegysége minden esetben megegyezik a tulajdonságéval, melyhez hozzárendelték. Az érték mellett mindig meg van adva a bizonytalanság iránya (pozitív, negatív, ill. mindkettő), az hogy relatív vagy abszolút, és egy transzformáció is, amely azt írja le, hogy milyen skála szerinti eloszlásra vonatkozik az adott érték.

Bizonytalanságok következetes dokumentációja rendkívül hasznosnak bizonyulhat a későbbiekben. Néhány további adat ismeretében már elegendő információt fog tartalmazni a PrIME adatbázis részletes bizonytalanság analízis[11, 12] elvégzésére is, ami érzékenységanalízishez hasonlóan hasznos és hatékony eljárás a mechanizmusvizsgálatban.

3. Kísérleti és szimulációs módszerek

Az általam készített program célja, hogy egy PrIME kísérleti adatfájlt, annak tartalma alapján feldolgozzon. Ez úgy valósul meg, hogy a program beolvas egy adatfájlt, alkalmas módon lefuttat egy szimulációt (a kísérleti berendezés illetve a kísérlet típusa szerint), elmenti a szimuláció eredményét, kirajzolja a számolt és a mért görbéket, valamint a reakciók Arrhenius paraméterei szerint érzékenység vizsgálatot végez, a kísérlet során mért adatokon. Emellett a reakciósebességi együttható nyomásfüggését leíró paraméterek szerint is végez érzékenység vizsgálatot, és az így kapott érzékenység értékeket is elmenti.

A számított adatokat egy bináris fájlba, a főbb adatokat excel táblázatba menti, és elkészít egy ábrát a mért és szimulált adatokról. Az így készített fájlok neve megegyezik a kísérleti adatfájl sorszámával, így könnyen visszakereshető.

A program MATLAB [13] programnyelven készült, és a beolvasás a legfrissebb PrIME séma alapján történik. Mivel az adatbázis néhány fájljában szintaktikus hibák illetve hiányzó adatok találhatóak, a beolvasó program nem egy kész XML olvasó program, hanem egy általam készített algoritmus, aminek működésében ezek nem okoznak problémát. A program a beolvasás mellett hibajegyzéket is készít az egyes fájlokban található hibákról.

A program a szimulációkhoz a FORTRAN [14] programnyelven írt CHEMKIN-II [15] programcsomag SENKIN [16], és PREMIX [17] programjait, illetve a több programozási nyelvet felhaználó (C++, Python, MATLAB), szabadon terjeszthető Cantera programcsomagot használtam.

Eredményeim bemutatása során a CHEMKIN-II programcsomaggal végzett számításokat mutatom be. A Cantera programcsomaggal végzett próba számítások minden esetben megegyeztek a CHEMKIN-II felhasználásával kapottakkal, de még nem végeztem elegendő számú ellenőrzést ahhoz, hogy biztosan hibamentesnek tekintsem a számításokat.

3.1 CHEMKIN-II programcsomag

A SENKIN program homogén környezetben lejátszódó reakciók szimulációjára alkalmas, így diffúziós transzporttal nem számol. Be kell állítani a szimulált rendszerre jellemző egyszerűsítő feltételezéseket, például: adiabatikus, izoterm, izochor. Megadható ezen kívül az is, ha a hőmérséklet, vagy a térfogat az idő függvényében ismert módon változik. A SENKIN programot általában lökéshullámcső (shock tube) vagy csőreaktor (flow reactor) kísérletek szimulációjára használják, így a programomat is ezek feldolgozására készítettem fel.

A PREMIX egy dimenziós közelítést alkalmaz, a láng modellezésére, egymás mellett elhelyezkedő cellákként kezeli a lángot. A cellákat egyenként homogénnek tekinti, melyeken belül hasonlóan oldja meg a kinetikai differenciálegyenleteket, mint a SENKIN kód. A cellák közti kapcsolatot transzportfolyamatokkal írja le, melyek a szomszédos cellák közt mennek végbe. Egyes esetek szimulációjához meg kell adni a gázelegy kezdeti paramétereit, illetve egy kezdeti becslést, aminek tartalmaznia kell becsült hőmérsékletprofil, lángsebességet, végső és közttermék koncentrációkat.

A programom ezt a kezdeti becslést a PrIME adatfájl alapján állítja össze, figyelembe véve a mért adatokat, és a tüzelőanyagra jellemző tulajdonságokat. Amennyiben a kezdeti becslés nem elég jó, a program nem képes megoldást találni, és a szimuláció sikertelen lesz. Ebben az esetben, a

programom egy hasonló, már megoldott problémát felhasználva készíti el a kezdeti becslést, aminek alapján biztosabban lehet megoldást találni, de több gépidőt igényel.

3.2 Cantera programcsomag

A Cantera programcsomag alapvető algoritmusai C++ nyelven készültek, kihasználva az objektum orientált programozás adta lehetőségeket. Magas szintű programozási környezetet szolgáltat a programcsomag, mely rendkívül sokféle és bonyolult reakciókinetikai problémára alkalmazható, mindössze néhány egyszerű függvényhívással. Ezek történhetnek mind C++, Python és MATLAB környezetekből.

A Cantera programcsomaghoz saját formátumot alkottak mechanizmusok leírására, ami a PRiME adatbázisban használtakhoz hasonló XML séma. A széles alkalmazhatóság érdekében, a programcsomagnak része egy algoritmus, ami képes CHEMKIN mechanizmus fájlok alapján elkészíteni a saját formátumú mechanizmus fájlját.

Alkalmazhatóak az algoritmusok homogén kinetikai problémák megoldására. Programomban ezeket lökeshullámcső és csőreaktor kísérletek szimulációjára használom. A szimuláció módszere hasonló, mint a SENKIN program esetén. Meghatározhatóak különböző egyszerűsítő feltételek, mint pl. konstans, nyomás, térfogat, illetve ezek a változók függhetnek az időtől is tetszőleges függvény szerint.

Inhomogén kinetikai szimulációk elvégzésére is alkalmas a Cantera programcsomag. Programomban, szabadon terjedő lángokra használható algoritmust alkalmaztam, ami a PREMIX-el analóg módon működik, de numerikusan stabilabb, és körülbelül kétszer gyorsabb.

3.3 Lökeshullámcső kísérletek leírása

A lökeshullámcső általános felépítése egy hosszú (akár 10 m vagy több) reaktorcső, ami két részre oszlik. Az egyik részbe töltik a vivő gázt, ami az adott kísérleti körülmények közt egy inertnek tekinthető gáz (Ar, N₂, He a leggyakrabban használt vivőgázok). Ennek a gáztérnek hőmérsékletét és nyomását a kísérlet kezdete előtt be lehet állítani. A másik térrészbe töltik a reaktánsokat. A két gázteret egy diafragma választja el, amelynek az anyaga és kiépítése meghatározza, hogy a két gáztér közt fellépő nyomáskülönbség mekkora legyen a beszakadáskor.

A kísérlet kezdetekor a vivő gáz nyomását a beszakadáshoz szükségesig növelik, és a beszakadás után a vivőgáz összenyomja a reaktáns gázkeveréket, majd egy visszavert lökeshullám keletkezik. Ideális esetben a lökeshullám és a visszavert hullám is planáris, a gázkeverék pillanatszerűen kompresszálódik, és a lökeshullámok hatására egy homogén, magas hőmérsékletű gázfázis keletkezik. Ez alapján az ideális állapot alapján történnek a szimulációk (a fizikai paramétereket, a reaktáns összetételét az összenyomás paraméterei segítségével számítják ki).

Ebben a környezetben bekövetkező reakciókat többnyire lézer abszorpcióval vizsgálják [18], mellyel felvehető bizonyos komponenseknek a koncentráció profilja. A hőmérsékletet és nyomást például termoelemekkel, illetve piezorezisztív elemekkel közvetítik.

Lökeshullámcsőben végzett kísérletek, a fent leírt okok miatt jól alkalmazhatóak gyulladási idők, koncentráció profilok, és elemi reakciók sebességi együtthatóinak meghatározására, így az ilyen kísérleti adatok feldolgozása gyakori és fontos feladat.

3.4 Lökéshullámcső kísérletek szimulációja

Lökéshullámcsőben végzett kísérletek esetén, a program adiabatikus rendszerrel számol, homogén környezetben. A rövid reakcióidők (tipikusan kevesebb mint 10ms) és a reaktor szigetelése miatt az adiabatikus közelítés jól írja le a rendszer viselkedését. Az szimuláció emellett állandónak tekinti a nyomást.

Egy PrIME kísérleti fájlban, mely egy lökéshullámcső kísérletet ír le, rendszerint a visszavert lökéshullám nyomása egy kísérletsorozatban állandó (a gyakorlatban egy kísérletsorozatot úgy igyekeznek végrehajtani, hogy ez teljesüljön). A mért gyulladási idők ilyenkor a lökéshullám mögött mért hőmérséklet (bemeneti hőmérséklet, ill. T_{be}) függvényében vannak megadva.

A fájl megadja a gyulladási idő meghatározására használt módszert (pl. lézer abszorpciója az OH gyök által, adott hullámhosszon), illetve azt hogy mit tekintenek gyulladási pontnak (pl. az OH gyök koncentrációprofiljának idő szerinti deriváltjának a maximuma).

A program az adatfájlban megadott gyulladási idő definíció szerint számolja a szimulált gyulladási időket, így nem származhat hiba tévés, illetve rosszul feltételezett gyulladás definíciókból.

Futáskor a program a szimulációt és érzékenységvizsgálatot úgy végzi, hogy a teljes időtartama a szimulációnak a kísérletileg meghatározott gyulladási idő négyszerese legyen. A program kiszámítja a koncentráció profilokat, a hőmérséklet profilt, a gyulladási időt, és a gyulladási idő érzékenységét, az egyes reakciók A Arrhenius együtthatóira, és a nyomásfüggést leíró paraméterekre.

3.5 Csőreaktor kísérletek leírása

Csőreaktor kísérletben egy reaktorcsőben áramoltatott gázkeverék reakcióit követik. A csőben uralkodó hőmérséklet és nyomás szabályozható a cső bemeneténél a gázok előzetes fűtésével, illetve megfelelő szelepek használatával. A reaktorcsőben elhelyezett műszerekkel ezek a paraméterek a kísérlet folyása közben is jól követhetőek.

A gázokat a reaktorcső előtt keverik össze oly módon, hogy a tüzelőanyagot elegyítik a felfűtött O_2 gázzal. Ekkor a csőben megkezdődik a vizsgálandó reakció. A reakció követése sokféle módon történhet. Egy lehetőség, hogy a cső több pontján is mérjük a koncentrációt valamilyen eszközzel (pl. spektrofotométer). Egy másik lehetőség, hogy a detektáló egység a csövön belül helyezkedik el állítható pozícióban.

Egy másféle kísérleti módszer szerint, adott időn keresztül áramoltatnak egy gázelegyet, egy adott hőmérsékletre felfűtött reaktorcsőben, és a kimenetnél mérik az elegy összetételét, különböző, jellemzően spektroszkópiai módszerekkel.

Így a reakció végigkövethető hőmérséklet- és koncentráció-profilok formájában, lehetőséget adva részletes reakciókinetikai mérések elvégzésére.

3.6 Csőreaktor kísérletek szimulációja

Csőreaktor kísérletek esetén, egy csőben áramoltatott, adott bemeneti hőmérsékletű, nyomású és összetételű gázkeveréknek követik a reakcióit, hőmérséklet profil, illetve koncentráció profilok formájában. Ezeket a típusú kísérleteket szintén lehet szimulálni a SENKIN programmal, ha az áramlás turbulens, ugyanis ilyenkor a közeg jó közelítéssel homogén.

Egy kísérleti adatfájlban leírják az áramlás típusát, így eldönthető, hogy alkalmazható-e a rendszer homogén környezetnek való tekintése, mint jogos közelítés.

Ha a kísérlet jól szimulálható a SENKIN programmal, akkor a programom lefuttat egy SENKIN szimulációt. Az így kapott eredményt kirajzolja a mért adatokkal együtt, és érzékenységvizsgálatot végez minden reakció sebességi együtthatója szerint, minden mért anyagfajtán, és a sebességi együtthatók nyomásfüggését leíró paraméterek szerint is.

3.7 Lamináris lángsebesség mérések leírása

A lamináris lángsebesség definíció szerint az a sebesség, amit egy végtelen nagy, adiabatikus, egy dimenziós lángfront tesz meg, adott nyomáson, hőmérsékleten, adott összetétel mellett, keresztáramlásoktól mentes környezetben. Ezt a mennyiséget közvetlenül nem lehet mérni, de több olyan módszer is létezik, melyekkel extrapolálni lehet erre az állapotra.

Gyakori módszer, gömblángnak az alkalmazása, amivel előkevert lamináris lángok vizsgálhatóak. A módszer lényege, hogy egy gömb alakú reaktort megtöltenek a vizsgálandó gázeleggyel, beállítják a megfelelő hőmérsékletet és nyomást, majd a középpontjában a reaktornak elektromos kisüléssel meggyújtják az elegyet. A lángfront terjedését filmezik, ez alapján megállapítják a sebességét. Mivel a lángfront görbülete folyamatosan csökken, a teljesen sík állapotra extrapolálni lehet a mérés alapján. A módszer előnye, hogy a lángfront nem érintkezik a mérés során a reaktor falával, így nincs falhatás.

Mérések során, különböző összetételi arányok mellett mérik a lamináris lángsebességet, adott nyomáson és hőmérsékleten. Az összetételt a sztöchiometriai aránnyal adják meg, és jellemőzen ϕ -vel jelölik.

Az értéke adott gázelegyre, a tüzelőanyag móltörtje, osztva az oxigén móltörtjével, a sztöchiometriai együthatókkal súlyozva. Sztöchiometrikus tüzelőanyag – oxigén arány esetén értéke egyenlő eggyel, tüzelőanyagban gazdag elegyekre nagyobb mint egy, oxigénben gazdag elegyekre kisebb mint egy.

3.8 Lamináris lángok szimulációja

Lamináris lángok szimulációjára a PREMIX program alkalmas, mivel minden láng szimulációja esetén alapvetően meghatározóak a transzport folyamatok, melyeket a SENKIN nem kezel.

A szimulációk során a láng szerkezetét egy dimenziósként, a rendszert adiabatikusként és állandó nyomásúként kezeli a program, melyek mind jogos közelítések, mivel a lamináris lángsebesség definíció szerint ilyen rendszerre van értelmezve.

A szimulációk során ún. szabadon terjedő lángot modellez a program, ami azt jelenti, hogy az égés sebességét a kiindulási anyagok elreagálásának sebessége, azaz a kinetikai paraméterek,

határozzák meg. Mivel a lángsebesség elsősorban a kinetikai paramétereiktől függ, és csupán kis mértékben a termodinamikai paramétereiktől, jól alkalmazhatóak a mérések mechanizmusok validálására, és optimalizálására.

Egy kísérleti fájl adott kezdeti hőmérséklet és nyomás mellett, a lamináris lángsebességet tartalmazza, a sztöchiometriai arány függvényében, egy adott tüzelőanyag – oxigén – töltőgáz keverékre.

A program elvégzi az egyes sztöchiometriai arányok mellett a lángok szimulációját, kiszámítja a lángsebesség érzékenységét az egyes reakciók A Arrhenius együtthatóira, és a nyomásfüggést leíró paraméterekre nézve.

3.9 Sebességi együtthatók számítása

A CHEMKIN-II formátum szerint, a nyomásfüggetlenként kezelt reakciók sebességi együtthatóit a kiterjesztett Arrhenius egyenlet írja le melynek alakja:

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

Ahol k a reakció sebességi együtthatója, A a preexponenciális tag, n a hőmérséklet exponens, E az aktiválási energia.

A nyomásfüggő reakciókat, az úgynevezett Troe formalizmussal[19] írják le. Ez esetben két sebességi együtthatót definiálnak, egy nulla és egy végtelen nyomásra extrapoláltat, melyeket magas, ill. alacsony nyomású határnak neveznek:

$$k_0 = A_0 T^{n_0} \exp\left(-\frac{E_{a,0}}{RT}\right) \quad (2)$$

$$k_\infty = A_\infty T^{n_\infty} \exp\left(-\frac{E_{a,\infty}}{RT}\right) \quad (3)$$

Ezek alapján a sebességi együtthatót alábbi módon számítják:

$$k = k_\infty \left(\frac{P_r}{1 + P_r}\right) F \quad (4)$$

Ahol P_r a redukált nyomás, mely értéke:

$$P_r = \frac{k_0 [M]}{k_\infty} \quad (5)$$

Ahol $[M]$ az úgynevezett harmadik test koncentráció, ami a reakciólegyenletben jelenlévő anyagok koncentrációjának harmadik test paraméterekkel súlyozott összege. Ezek az ütközési harmadik test paraméterek az egyes reakciókra és anyagokra más és más értékek lehetnek, de a legtöbb anyagra 1-nek veszik őket.

F értékét Troe és munkatársai az alábbi képlettel közelítették:

$$F = \exp \left(\left(1 + \left(\frac{\ln P_r + c}{n - d(\ln P_r + c)} \right)^2 \right)^{-1} \ln F_{cent} \right) \quad (6)$$

Ahol:

$$n = -0,4 - 0,67 \ln F_{cent}$$

$$c = 0,75 - 1,27 \ln F_{cent}$$

$$d = 0,14$$

Számításba vehető még F_{cent} hőmérsékletfüggése is:

$$F_{cent} = (1 - a_0) \exp \left(-\frac{T}{a_1} \right) + a_0 \exp \left(\frac{T}{a_2} \right) + \exp \left(-\frac{a_3}{T} \right) \quad (7)$$

3.10 Érzékenységek számítása

A lokális érzékenységi együttható a modell egy számított eredményének egy adott paraméter szerinti parciális deriváltja:

$$s_{ij} = \frac{\partial Y}{\partial p} \quad (8)$$

Ezt az értéket a program véges differencia közelítéssel számolja, minden szimulált pontban:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial p_j}(t_2) \approx \frac{\Delta Y_i(t_2)}{\Delta p_j(t_1)} = \frac{(Y'_i(t_2) - Y_i(t_2))}{\Delta p_j(t_1)} \quad (9)$$

Azaz t_1 időpontban megváltoztatott p_j együttható megváltoztatása után a t_2 időpontban (ami a számolás során a következő szimulációs pontot jelenti) Y_i modelleredmény eltérése az eredeti paraméterrel való szimulációtól, osztva a paraméter megváltozásával. A program ezt a változtatást a reakciók A Arrhenius paramétereinek 1%-al való megnövelésével éri el, illetve az alacsony nyomású határt leíró A paraméterek megváltoztatásával. Minden esetben, a mért adatokon végzem az érzékenységvizsgálatot.

Ezután a program a számolt érzékenységeket normalja, amit az alábbi képlet ír le:

$$\tilde{s}_{ij} = \frac{p_j}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial p_j} = \frac{\partial \ln Y_i}{\partial \ln p_j} \quad (10)$$

Ahol \tilde{s}_{ij} az i -edik modelleredmény, j -edik paraméter szerinti normált érzékenysége. Ez az érték azt adja meg, hogy egy kis faktorral megszorozva az adott paramétert, az mekkora arányú változást eredményez a szimulációs eredményben. Normált érzékenységek használata azért előnyös, mert így az értékek dimenziótlanak, és összemérhetőek.

Szükség lehet eltérő körülmények közt végzett kísérletek szimulációi során kapott érzékenység értékek összehasonlítására. Ilyenkor célszerű, az összes egy kísérlethez tartozó értéket elosztani a legmagasabb érzékenység értékkel, és az eredmények abszolút értékét venni. Így minden érték 1 és 0 közé fog esni, ahol 1 fogja jelölni a legérzékenyebb reakciót. Ezek az értékek a relatív normált érzékenységek.

4. Kísérleti adatok feldolgozása

A programom segítségével elvégeztem néhány, a PrIME adatbázisban található fájl, és egy közelmúltban közölt publikáció feldolgozását. Ezeken keresztül mutatom be programom működését.

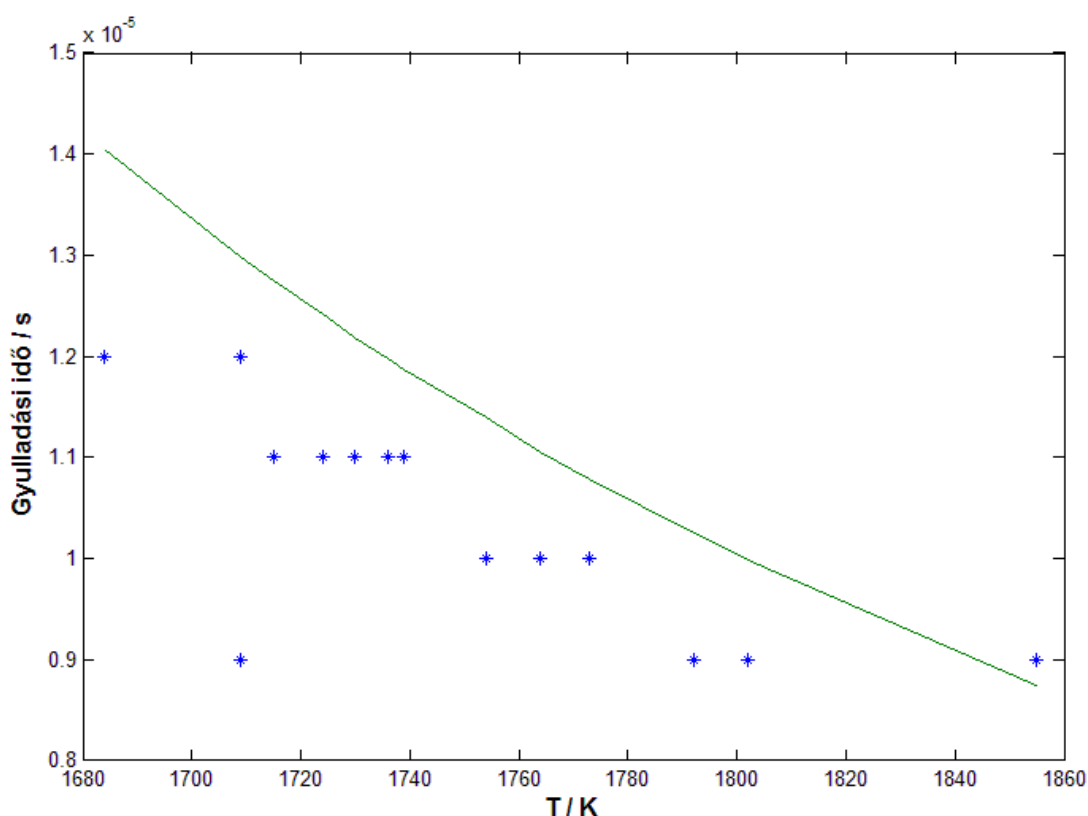
Az egyes szimulációkat O' Conaire és munkatársai által összeállított H_2/O_2 égési mechanizmussal[20] végeztem. A mechanizmus a hidrogén égését 21 reakcióval írja le, melyekből 2 reakciónál használ nyomásfüggő leírást a sebességi együtthatókra.

4.1 Az x00000065.xml kísérleti fájlból kinyert adatok

4.1.1 Szimulációs rész

A Peterson és munkatársai által végzett kísérletsorozat [21] Ar-al hígított, sztöchiometrikus H_2/O_2 elegyek gyulladási idejét vizsgálja 1684K-1855K bemeneti hőmérsékletű tartományban, 33 atm nyomáson lökéshullámsőben. A gyulladási időt az OH gyök koncentrációprofil deriváltjának maximumaként definiálták. A detekció lézer abszorpcióval történt 306 nm hullámhosszon.

A kísérleti adatok szerinti tendencia a hőmérséklet függvényében egy kismértékű csökkenés a gyulladási időkből 12 μs -tól 9 μs -ig.



3. ábra Bemeneti hőmérséklet függvényében a szimulált (folytonos görbe), és a mért (kék pontok) gyulladási idők

Látható, hogy a szimuláció jó közelítést ad a mért gyulladási időkre, de enyhén túlbecsli azokat.

Az eredményeket az alább módon tárolja a program, egy excel táblázatban:

PrIMe Id	Mérési pont sorszáma	T/ K	p / atm	x (H ₂)	x (O ₂)	x (N ₂)	Mért gyulladási idő / μs	Szimulált gyulladási idő/ μs
65	1	1684	33	0,005	0,0025	0,9925	12,000	13,590
65	2	1709	33	0,005	0,0025	0,9925	9,000	12,649
65	3	1709	33	0,005	0,0025	0,9925	12,000	12,649
65	4	1715	33	0,005	0,0025	0,9925	11,000	12,445
65	5	1724	33	0,005	0,0025	0,9925	11,000	12,142
65	6	1730	33	0,005	0,0025	0,9925	11,000	11,938
65	7	1736	33	0,005	0,0025	0,9925	11,000	11,726
65	8	1739	33	0,005	0,0025	0,9925	11,000	11,647
65	9	1754	33	0,005	0,0025	0,9925	10,000	11,194
65	10	1764	33	0,005	0,0025	0,9925	10,000	10,894
65	11	1773	33	0,005	0,0025	0,9925	10,000	10,655
65	12	1792	33	0,005	0,0025	0,9925	9,000	10,163
65	13	1802	33	0,005	0,0025	0,9925	9,000	9,905
65	14	1855	33	0,005	0,0025	0,9925	9,000	8,733

A táblázat tartalmaz minden adatot, ami az egyes kísérleteket jellemzi, a PrIMe adatbázis belső azonosítóját a fájlnak, és az egyes pontoknak.

4.1.2 Érzékenységek

Mivel a program véges differencia közelítéssel számítja az egyes paraméterekre vonatkozó érzékenység értékeit, tetszőleges szimulációs eredmény vizsgálható. Így vizsgálhatóak indirekt mérések eredményei, mint ez esetben a gyulladási idő.

A program az eredményeket elmenti egy szöveges fájlban. Példaként, $T = 1684\text{K}$ -en végzett kísérletből származó eredmények:

Highest sensitivities of reactions at T = 1684 K:

```

Reaction: H+O2=O+OH           Relative sensitivity: 1.000
Reaction: O+H2=H+OH           Relative sensitivity: 0.232
Reaction: HO2+H=H2+O2         Relative sensitivity: 0.095
Reaction: LP H+O2 (+M)=HO2 (+M) Relative sensitivity: 0.084
Reaction: OH+H2=H+H2O         Relative sensitivity: 0.076

```

Az LP tag egy reakció neve előtt azt jelöli, hogy a reakciónak az alacsony nyomású határát leíró paraméternek az érzékenysége, a szereplő érték.

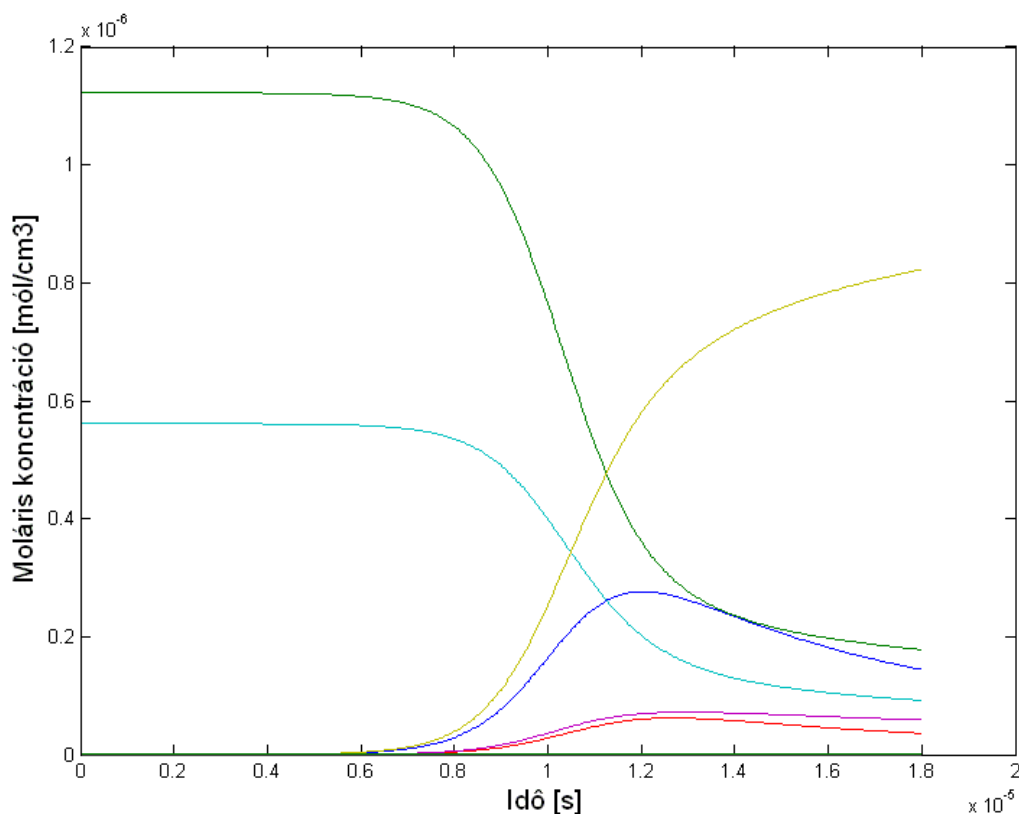
Mivel az összes pontban hasonló eredményeket kaptam, kijelenthető, hogy 33 atmoszférán, 1684K-1855K tartományban a gyulladási idő, két reakcióra érzékeny az összes mért pontban. Ezek a $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ és $\text{O}+\text{H}_2=\text{H}+\text{OH}$ reakciók.

4.1.3 Koncentráció profilok

Mivel a legújabb mérések kivételével, lökeshullámcsőben végzett kísérletek esetén nem mérnek koncentráció profilokat, a szimulált értékeket nem lehet felhasználni a szimulált és mért értékek összehasonlítására. Azonban a szimulált értékek alapján láthatjuk a reakció közben képződő köztitermékek koncentrációjának alakulását, ami könnyítheti egy kísérlet során történő folyamatok, illetve a használt mechanizmus megértését.

A program egy szöveges kimeneti fájlba írja a számított koncentrációkat, aminek egy részletét az alábbi példa mutatja be:

```
Molar concentrations at t = 2.835000e-005 s
c(H)      = 6.404948e-008 mol/cm3
c(H2)     = 1.276200e-007 mol/cm3
c(O)      = 1.544064e-008 mol/cm3
c(O2)     = 6.185165e-008 mol/cm3
c(OH)     = 4.044517e-008 mol/cm3
c(H2O)    = 9.162432e-007 mol/cm3
c(HO2)    = 1.809114e-010 mol/cm3
c(H2O2)   = 8.146941e-012 mol/cm3
c(Ar)     = 2.175973e-004 mol/cm3
```



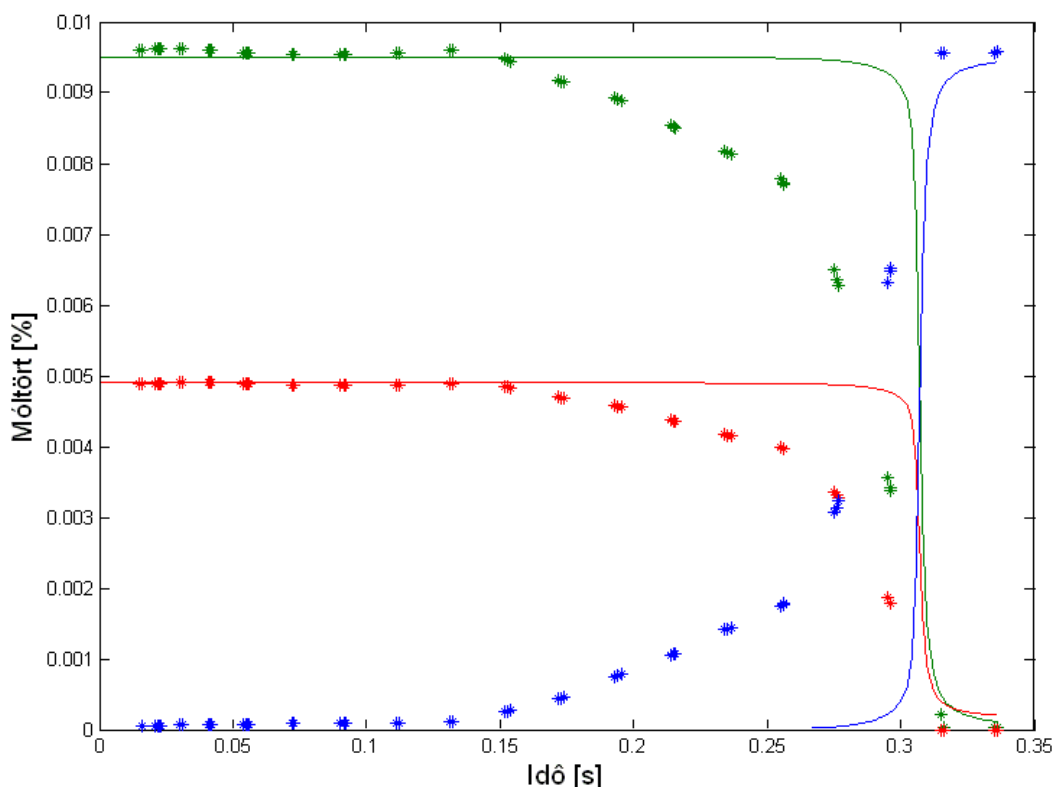
4. ábra Moláris koncentrációk az idő függvényében ($T_{bc} = 1792\text{K}$ $p = 33\text{atm}$). A görbék az alábbi anyagfajtákat jelölik: H2(zöld), O2(világoskék), H2O(sárga), OH(lila), O(piros), H(sötétkék)

4.2 Az x00000062.xml kísérleti fájlból kinyert adatok

A kísérletet Mueller és csoportja által végzett kísérlet sorozat egy része [22]. A kísérlet nitrogénnel hígított, sztöchiometrikus H_2/O_2 gázelegy reakcióját vizsgálta csőreaktorban. A kezdeti hőmérséklet 934 K, a reaktorban uralkodó nyomás 3,02 atm.

4.2.1. Szimulációs rész

A kísérlet során felvették a H_2 , O_2 , és H_2O koncentrációprofilját, illetve a hőmérséklet profilt. A program a szimuláció lefuttatása után, az elmentett fájl alapján képes kirajzolni együtt a mért, illetve a számított adatokat, ami alapján kvalitatívan már értékelhető egy mechanizmus.



5. ábra H_2 (zöld), O_2 (piros), H_2O (kék) móltörtjei az idő függvényében. A folytonos vonalak a szimulált móltörteket jelzik, a szimbólumok jelzik a mért móltörteket.

Az ábráról leolvasható, hogy a használt mechanizmus alapján a szimuláció rosszul jósolja meg a lezajló reakciót. Amennyiben, a mért eredményeket helyesnek fogadjuk el, a mechanizmus nem alkalmas ilyen körülmények között pontos szimulációkra. Mivel a számított móltörteket a program egy szöveges fájlban is eltárolja, azokat összehasonlítva a mért adatokkal, könnyen lehet jellemezni egy mechanizmus postosságát is kvantitatívan is.

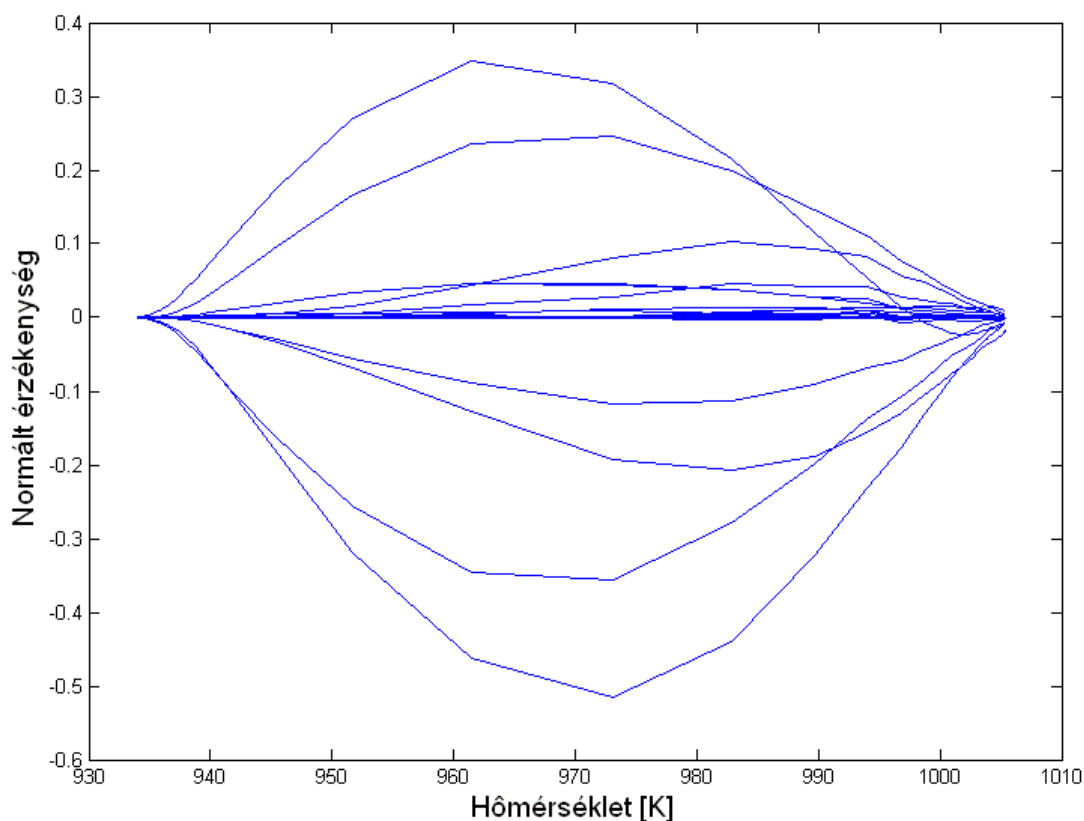
4.2.1. Érzékenységek

A program az érzékenységvizsgálatot, az egyes mérési pontokban végzi, a mért anyagok koncentrációján. Az eredményeket az előzőekben közölt módhoz hasonlóan írja le egy kimeneti fájlban.

Az egyes reakciók maximális érzékenységét is elmenti, lehetővé téve a reakciók egyszerű összehasonlítását. Példaként, a legmagasabb normált érzékenységekkel rendelkező paraméterek, a H₂ tömegtörtjére nézve, a program által használt kiíratási formátumban:

1. Reaction: H+O2 = O+OH	Sensitivity value at peak: -5.15e-001
2. Reaction: HO2+H = 2OH	Sensitivity value at peak: -3.55e-001
3. Reaction: LP H+O2 (+M) => HO2 (+M)	Sensitivity value at peak: 3.47e-001
4. Reaction: HO2+H => H2+O2	Sensitivity value at peak: 2.46e-001
5. Reaction: OH+H2 => H+H2O	Sensitivity value at peak: -2.07e-001

A programmal ábrázolni is lehet az egyes reakciók érzékenységét, a hőmérséklet függvényében, amit az alábbi ábra szemléltet:



6. ábra H₂ tömegtörtjének érzékenysége a hőmérséklet függvényében, a vizsgált paraméterekre

Az ábrán látható, hogy csupán néhány reakció határozza meg elsősorban a H₂ koncentrációját, a teljes kísérlet alatt.

Szintén látható, hogy a hőmérséklet függvényében az érzékenységi függvények szimmetriát mutatnak, így az egyes reakciók fontosságának sorrendje közel azonos minden pontban, és arányuk konstans. Ez megegyezik Zsély és munkatársai tapasztalatával[23].

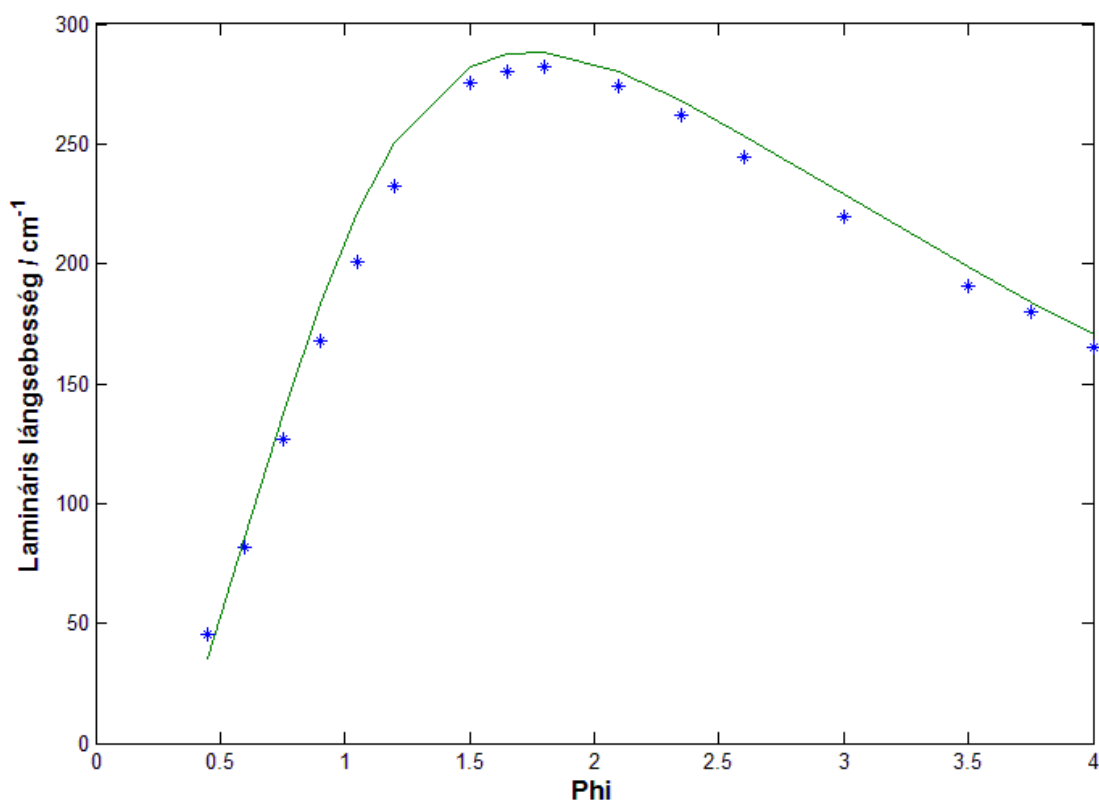
4.3 Az x00000178.xml kísérleti fájlból kinyert adatok

A kísérletsorozatot Tse és munkatársai végezték [24]. Szobahőmérsékletű, 1 atm nyomású, H₂/levegő elegyben mérték a lamináris lángsebességet, gömbláng módszerrel. Széles sztöchiometriai tartományban, $\varphi=0.45-4.0$ értékeket vizsgáltak.

4.3.1 Szimulációs rész

A szimulációkhoz O'Connaire és munkatársai által összeállított H₂ égési mechanizmushoz tartozó transzport adatokat használtam. Az egyes mérési pontok szimulációja során, a $\varphi=0.45$ pont kivételével, a program által, a mérés alapján készített kezdeti becslés megfelelőnek bizonyult a megoldás megtalálásához. Ennek oka, hogy a mért értékeket jól reprodukálja a használt mechanizmus, a kezdeti becslések jól közelítik a szimuláció eredményét.

$\varphi=0.45$ esetén, kísérletek során, a láng szerkezete könnyen instabillá válik, és emiatt minden közelítés amit a PREMIX alkalmaz, már nem tükrözi kellően jól a valóságot. Emiatt a program nem talál megoldást a mért adatok alapján összeállított kezdeti becslés felhasználásával. Ebben az esetben, szükséges volt a programom számára kész megoldást felhasználni kezdeti becslésnek. Így elérhető ilyen esetekben is megoldás, több gépidő árán.



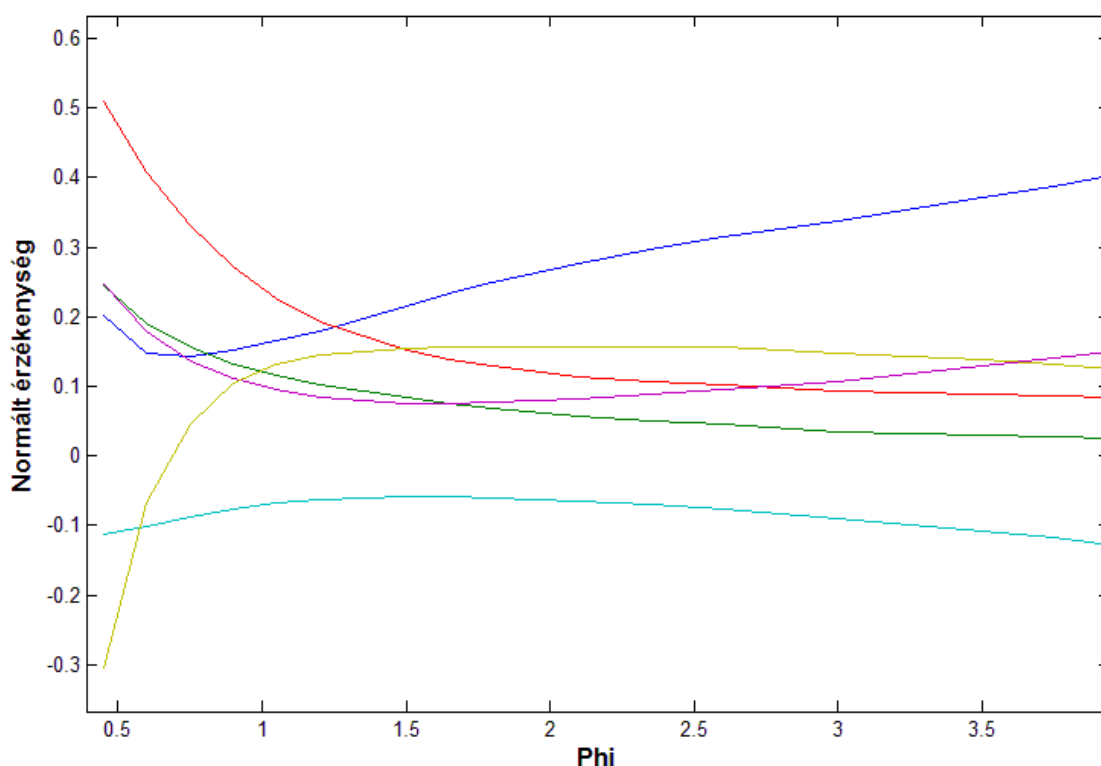
7.ábra Mért (kék pontok), és szimulált (folytonos görbe) lamináris lángsebességek, az elegy sztöchiometriai arányának függvényében

4.3.2 Érzékenységek

A program hasonlóan, mint gyulladási idők esetén, véges differencia közelítéssel számítja a lamináris lángsebesség érzékenységét, az egyes reakciókra, és hasonló módon írja ki egy szöveges fájlba.

Az eredmények azt mutatják, hogy a lamináris lángsebesség hat reakcióra érzékeny, erősen eltérő mértékben a különböző sztöchiometriai arányoknál.

Az alábbi ábrán a lángsebességet legjobban befolyásoló 6 reakció érzékenységét ábrázolom, a reakcióelegy sztöchiometriai arányának függvényében, amin látható, hogy más reakciók bizonyulnak a legfontosabbnak a különböző sztöchiometriai arányoknál:



8.ábra Lamináris lángsebesség érzékenysége az egyes reakciókra, a sztöchiometriai arány függvényében. A reakciók: $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ (sötétkék), $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$ (zöld), $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (vörös), $\text{HO}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{O}_2$ (világoskék), $\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$ (lila), LP $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) = \text{HO}_2 (+\text{M})$ (sárga)

Mivel lamináris lángok szimulációja kb. százszor több gépidőt igényel, mint homogén rendszereké, az érzékenység vizsgálat sok időt igényel. A számítások során kihasználom, hogy az egyes szimulációkban, a megváltoztatott paraméterek, csak kis változást idéznek elő a láng szerkezetében. Minden szimuláció esetén, az eredeti paraméterkészlettel kapott megoldást használom fel, mint kezdeti becslést. Ezzel kb. harmadára csökkentem az egy szimulációhoz szükséges gépidőt.

4.4 Érzékenységek táblázatos összefoglalása

A programom által elkészített excel táblázatok összesítése alapján, H_2/O_2 kísérletekre elkészítettem egy átfogó táblázatot az egyes mérések esetén számított érzékenységekről. A táblázat tartalmazza az összes H_2/O_2 lökeshullámcső kísérletet a PrIME adatbázisból, és számos más cikkből származó mérési adatot [21, 25-29], elsősorban Konnov és O'Connaire összefoglaló publikációiban [20, 30] felhasználtakat. Ezekből a PrIME segédprogramja segítségével készültek PrIME formátumú adatfájlok.

A táblázat alapján eldönthető, hogy egy reakcióra milyen körülmények közt érzékeny az adott szimulációs eredmény. Ez alapján gyorsan és egyszerűen kiválaszthatóak olyan reakciók melyek paramétereit optimalizálni lehet, illetve azok a mérések, melyek alapján az optimalizációt érdemes végezni, ugyanis számítások nélkül nem egyértelmű, hogy csak az általunk kiválasztott reakciók fontosak-e a vizsgált körülmények közt.

A táblázatban a sorok az egyes kísérleteket jelölik, melyek tartalmazzák a PrIME fájl sorszámát, a fájlban belül a mérés sorszámát, és az egyes reakciók A Arrhenius paramétereinek, normált relatív érzékenységét.

A relatív érzékenységeket, minden normált érzékenységi együtthatónak az abszolútértékének, a legmagasabb értékkel való osztásával kapom, egy mérésre vonatkoztatva. Minden mérés esetén a legérzékenyebb reakcióhoz tartozó érték 1 lesz, a többi pedig 0 és 1 közötti érték. Ezt a skálázást alkalmazva, összemérhetőek az egyes kísérletek szimulációi alapján számított érzékenységi együtthatók.

A táblázatban vörössel van jelölve minden 0.1 feletti relatív normált érzékenyséű reakció, és sárgával a 0.01 érték feletti, ami könnyebben értelmezhetővé teszi a táblázatot.

A teljes táblázat jelenleg 354 lökeshullámcsőben végzett kísérletet tartalmaz. A táblázat feldolgozása alapján, a gyulladási idő, H_2/O_2 rendszerekben, elsősorban 3 reakcióra érzékeny:

- **$H+O_2=O+OH$** - mind a 354 esetben magasabb, mint 0.1 a normált relatív érzékenysége. 318 esetben egyenlő eggyel, azaz erre a reakcióra legérzékenyebb a gyulladási idő.
- **$O+H_2=H+OH$** - 354 esetből, 259 esetben magasabb, mint 0.1 a normált relatív érzékenysége. Egy esetben sem erre a reakcióra a legérzékenyebb a gyulladási idő.
- **$LP H+O_2(+M)=HO_2(+M)$** – 354 esetből 198 esetben magasabb, mint 0.1 a normált relatív érzékenysége. 24 esetben erre a reakcióra legérzékenyebb a gyulladási idő.

Ezekon a reakciókon kívül, az összes reakció riktán, vagy egyáltalán nem bizonyul fontosnak, tetszőleges hőmérsékleten, nyomáson, illetve H_2/O_2 arány mellett. Egyedüli kivételnek számítanak azok a kísérletek, melyekben a kiindulási gázkeverék tartalmaz vizet is. Ilyen típusú mérések esetén alapvetően más reakciók bizonyulnak fontosnak, mint pl. a $H_2O_2+H=H_2+HO_2$ reakció, ami ilyen körülmények közt, akár a legfontosabb reakció is lehet.

Prime ID	Mérés sorszáma	H+O2=O+OH	O+H2=H+OH	OH+H2=H+H2O	O+H2O=OH+OH	H2+M=H+H+M	O2+M=O+O+M	OH+M=O+H+M	H2O+M=H+OH+M	H+O2(+M)=HO2(+M)	HO2+H=H2+O2	HO2+H=OH+OH	HO2+O=OH+O2	HO2+OH=H2O+O2	H2O2+O2=HO2+HO2	H2O2+O2=HO2+HO2	H2O2(+M)=OH+OH(+M)	H2O2+H=H2O+OH	H2O2+H=H2+HO2	H2O2+O=OH+HO2	H2O2+OH=H2O+HO2	H2O2+OH=H2O+HO2	LP H+O2(+M)=HO2(+M)	LP H2O2(+M)=OH+OH(+M)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
65	1	1	0,2	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0,1	0
65	2	1	0,3	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
65	3	1	0,3	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
65	4	1	0,3	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
65	5	1	0,3	0,1	0	0	0	0	0,1	0	0,1	0	0	0	0	0	0,1	0	0,1	0	0	0	0	0,1
65	6	1	0,2	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
65	7	1	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0
65	8	1	0,2	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0
65	9	1	0,2	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1
65	10	1	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0
65	11	1	0,2	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0
65	12	1	0,3	0,1	0	0	0	0	0,1	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0
65	13	1	0,3	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
65	14	1	0,2	0,1	0	0	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1	0,1
66	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0	0	0,3	0	0	0	1	0,1
66	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0,2	0	0	0	1	0,1
66	3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0,2	0	0	0	1	0,1
66	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0,9	0
66	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0,9	0
66	6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0,9	0
66	7	1	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,9	0
66	8	1	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,8	0
67	1	1	0,2	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0
67	2	1	0,2	0,1	0	0	0	0	0,1	0	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0,1	0
67	3	1	0,2	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0
67	4	1	0,3	0,1	0	0	0	0	0,1	0	0,1	0,1	0	0	0	0	0,1	0	0,1	0	0	0	0,2	0,1
67	5	1	0,2	0,1	0	0	0	0	0,1	0	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0,1	0,1
67	6	1	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0
67	7	1	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0
67	8	1	0,2	0,1	0	0	0	0	0,1	0	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0,2	0
67	9	1	0,2	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0,2	0
67	10	1	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1	0	0	0	0,1	0	0	0	0,2	0
67	11	1	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0
67	12	1	0,2	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0,1	0,1
67	13	1	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1	0	0	0,1	0	0,1	0	0	0	0	0	0,1	0,1
67	14	1	0,3	0,1	0	0	0	0	0,1	0	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0
67	15	1	0,2	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0

9. ábra Részlet az érzékenységek összefoglaló táblázatából

4.5 „A new shock tube study of the $H + O_2 \rightarrow OH + O$ reaction rate using tunable diode laser absorption of H_2O near $2.5 \mu m$ ” című cikk feldolgozása

4.5.1 Cikk összefoglalása

A programom segítségével, könnyen elvégezhető publikált mérések szimulációja. Munkám során feldolgoztam Hanson és munkatársai által ,

A mérések során lökéshullámcsőben, oxigénben szegény, nitrogénnel hígított, elegyek gyulladását vizsgálták, 1000-1500 K tartományban, 2 atm nyomáson. A kísérletek különlegessége, hogy nem egyszerűen a gyulladási időt határozták meg, hanem a keletkező víz koncentrációját mérték dióda lézer abszorpciós módszerrel, $2,5 \mu m$ hullámhossznál. Ilyen típusú mérésekre ezelőtt nem volt példa, és egy rendkívül pontos módszernek bizonyult.

A szerzők elvégezték a kísérletek szimulációit. Ezeket a GRI Mech 3.0 mechanizmussal végezték, a CHEMKIN-II programcsomag, SENKIN szubrutinjával. A szimulációk során végeztek lokális érzékenység analízist, mely során a víz koncentrációjának érzékenységét számították ki, az egyes reakciók sebességére nézve. Megállapították, hogy mindössze egy reakciónak ($H + O_2 \rightarrow OH + O$) van számottevő érzékenysége, ezért a reakció sebességi állandóját meg lehet határozni a méréseikből.

A mérések során úgy találták, hogy a víz koncentráció lefutásában az inflexiós pont helye, ami a gyulladási időnek feleltethető meg, bizonytalan. Ezt a gázokban található szennyeződésekkel magyarázták.

A szimulációk során a gyulladási idő bizonytalanságát úgy küszöbölték ki, hogy mesterségesen megnövelt H atom koncentrációt használtak, amittől a görbe alakja nem változott, csak időben eltolódott. Így minden kísérlet szimulációja esetén, egy tapasztalati úton meghatározott mennyiségű H atomot adtak az elegyhez, hogy a mért és szimulált gyulladási idők megegyezzenek. Így, az inflexiós pontban a görbe meredeksége alapján optimalizálták a sebességi együttható értékét.

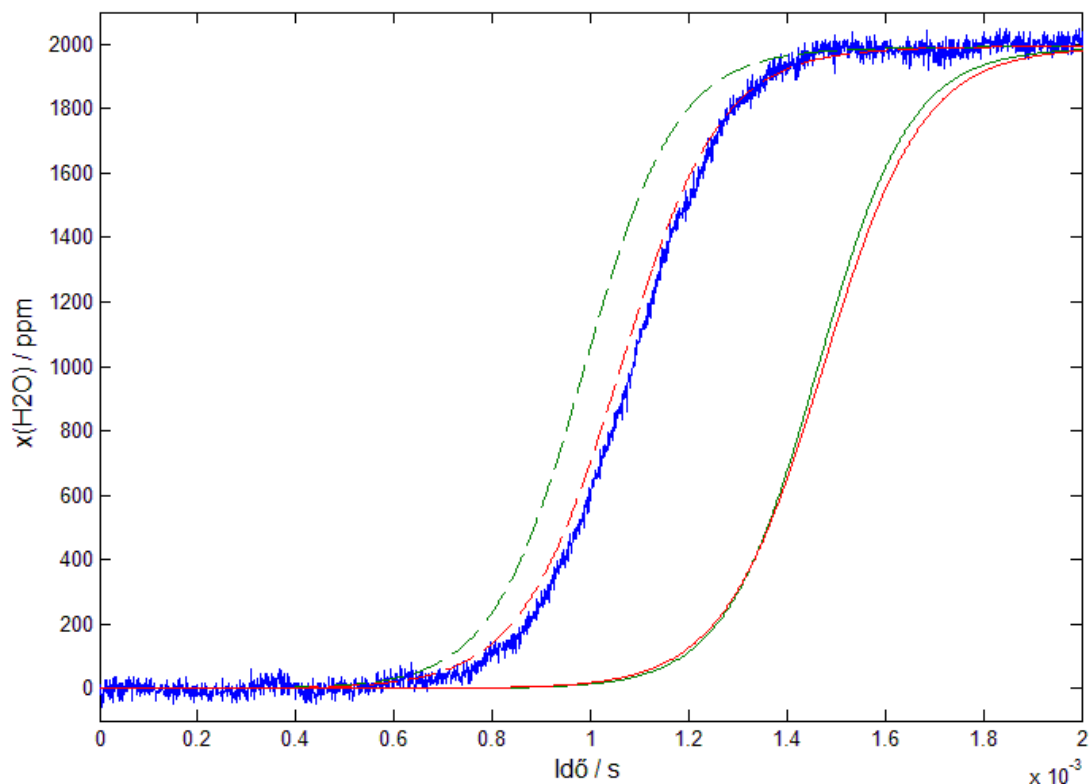
4.5.1 Szimulációk reprodukálása, és összehasonlítása

Hat kísérlethez tartozó koncentráció – idő görbe alapján készítettem PrIME formátumú adatfájlokat, az adatbázis részét képező segédprogrammal. A fájlok segítségével elvégeztem a szimulációkat, O' Conaire és munkatársai által összeállított H_2/O_2 égési mechanizmus alkalmazásával, majd a GRI Mech 3.0 – val.

Minden szimulációban hasonló alakú görbét kaptam eredményként mint a mérés. Az O'Conaire mechanizmussal és a GRI Mech 3.0 – val kapott eredmények nagyon hasonlóak, amennyiben elhagyom a mesterségesen hozzáadott H atomokat. Ilyenkor a gyulladás ideje nagy mértékben eltér a mértől, gyakorlatilag megegyezik a két mechanizmus esetén.

Amennyiben a szimulációk során alkalmazom a cikk szerzői által használt mesterségesen megnövelt H atom mennyiséget a GRI Mech 3.0 által adott gyulladási idő valóban egybeesik a mért értékkel, de a két mechanizmus által adott eredmény már jelentősen eltér.

Ezt szemlélteti az alábbi ábra, melyen együtt ábrázoltam a mért, és a két mechanizmussal elvégzett szimulációk eredményét, mesterségesen megnövelt H atom koncentrációval, illetve annak elhagyásával:



10. ábra Víz móltörtje az idő függvényében, $T = 1317\text{K}$, $p = 1.91\text{ atm}$, $0.9\% \text{ H}_2$, $0.1\% \text{ O}_2$, $99\% \text{ Ar}$ összetételnél lökéshullámcsőben.

Az egyes görbék: mért adatok (folytonos kék),

O'Connaire mechanizmus megnövelt H koncentráció nélkül (folytonos zöld),

O'Connaire mechanizmus megnövelt H koncentrációval (szaggatott zöld),

GRI Mech 3.0 megnövelt H koncentráció nélkül (folytonos vörös),

GRI Mech 3.0 megnövelt H koncentrációval (szaggatott vörös)

Ennek az oka elsősorban az, hogy bizonyos inicializáló lépések sebessége nagyságrendileg is eltér az eredeti szimulációkra használt GRI Mech 3.0-ban és az általam alkalmazott O' Connaire mechanizmusban. Ez a tény is indokolja, hogy az illesztés alapjának ne a gyulladási időt tekintsük, ugyanis annak a szimulált értéke nagyban függ az inicializáló lépések sebességétől. Ezek sebességei nehezen meghatározhatóak, mind direkt, mind indirekt módon, ennél fogva, akár nagyságrendekkel bizonytalanabbak a láncvívő, láncelágazó, illetve lánczáró lépések sebességénél.

Ezek alapján kijelenthető, hogy programom segítségével ellenőriztem a cikkben felsorolt állításokat, és úgy találtam, hogy a megfontolásaik helyesek voltak.

5. Összefoglalás

Munkám eredménye egy program, mely a PrIME adatbázis és az általa meghatározott formátum alkalmazásával, széleskörűen használható reakciókinetikai szimulációk elvégzésére, mechanizmusok vizsgálatára.

Alkalmas a PrIME adatbázisban szereplő kísérleti fájlok beolvasására, azok alapján lökéshullámcső, flow reactor, lamináris láng szimulációk lefuttatására, és lokális érzékenységvizsgálat elvégzésére. Az érzékenységvizsgálat olyan paraméterekre is kiterjed, melyeknek vizsgálatát eddig csak manuálisan lehetett elvégezni, viszont sok esetben fontosnak bizonyultak.

Programom a szimulációkat és az érzékenységvizsgálatot automatikusan végzi egy PrIME kísérleti adatfájl alapján. Ezzel összetett reakciómechanizmusok vizsgálata egyszerűbbé tehető, mivel a PrIMEban tárolt adatfájlok széles körben fednek le kísérleti körülményeket. Így egyszerűen összehasonlítható egy tetszőleges mechanizmus által adott eredmény, a mért adatokkal.

Mivel van lehetőség PrIME formátumú fájlok készítésére, egyszerűbbé tehető a program segítségével olyan kísérleti adatok vizsgálata is, melyeket nem tartalmaz a PrIME adatbázis.

Az érzékenységvizsgálat eredményei alapján kiválaszthatóak azok a paraméterek, melyek meghatározzák a szimulációs eredményt, adott körülmények között.

A programom jelenleg két reakciókinetikai programcsomagot alkalmaz, a CHEMKIN-II-t és Cantera-t. A CHEMKIN-II előnye, hogy gyors, megbízható és könnyen módosíthatóak az egyes részei. A Cantera előnye, hogy a teljes csomag szabadon terjeszthető, és kifinomultabb algoritmust használ lángok szimulációjára, numerikusan stabilabb a módszer.

További cél a program közvetlen alkalmazása paraméterbecslési algoritmusokban. Kisebb módosításokkal a program képes lesz az eljárásokhoz szükséges, nagy mennyiségű számítás elvégzésére.

6. Irodalomjegyzék

1. <http://www.primekinetics.org/>.
2. Saltelli, A., T.H. Andres, and T. Homma, *Sensitivity analysis of model output : An investigation of new techniques*. Computational Statistics & Data Analysis, 1993. 15(2): p. 211-238.
3. Turányi, T., *Sensitivity Analysis of Complex Kinetic Systems. Tools and Applications*. Journal of Mathematical Chemistry, 1990. 5: p. 203-248.
4. Saltelli, A., M. Scott, and K. Chen, eds. *Local methods*. Sensitivity analysis. 2000, Wiley: Chichester.
5. Frenklach, M., et al., *Collaborative Data Processing in Developing Predictive Models of Complex Reaction Systems*. International Journal of Chemical Kinetics, 2004. 36: p. 57-66.
6. Frenklach, M., A. Packard, and P. Seiler. *Prediction uncertainty from models and data*. in *American Control Conference*. 2002. Anchorage.
7. Frenklach, M., *Transforming Data into Knowledge - Process Informatics for Combustion Chemistry*. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. 31: p. 125-140.
8. Feeley, R., et al., *Model discrimination using data collaboration*. Journal of Physical Chemistry A, 2006. 110: p. 6803-6813.
9. Feeley, R., et al., *Consistency of a reaction dataset*. Journal of Physical Chemistry A, 2004. 108: p. 9573-9583.
10. Smith, G.P., et al. *GRI-Mech 3.0*. 1999; Available from: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
11. Zador, J., I.G. Zsely, and T. Turányi, *Local and global uncertainty analysis of complex chemical kinetic systems*. Reliability Engineering and System Safety, 2006. 91(10-11): p. 1232-1240.
12. Zsély, I.G., J. Zádor, and T. Turányi, *Uncertainty Analysis Backed Development of Combustion Mechanisms*. Proceedings of the Combustion Institute, 2005. 30/1: p. 1273-1281.
13. <http://www.mathworks.com/>.
14. <http://www.fortran.com/>.
15. Kee, R.J., F.M. Rupley, and J.A. Miller, *Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics*. 1991, Sandia National Laboratories.
16. Lutz, A.E., R.J. Kee, and J.A. Miller, *Senkin: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis*. 1988, Sandia National Laboratories.
17. Kee, R.J., et al., *Premix: A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames*. 1985, Sandia National Laboratories.
18. Davidson, D.F. and R.K. Hanson, *Handbook of Shock Waves*. 2001.
19. Gilbert, R.G., K. Luther, and J. Troe, Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1983.
20. O Conaire, M., et al., *A Comprehensive Modeling Study of Hydrogen Oxidation*. International Journal of Chemical Kinetics, 2004. 36(11): p. 603-622.
21. Petersen, E.L., et al., *High-Pressure Shock-Tube Measurements of Ignition Times in Stoichiometric H₂ - O₂ - Ar Mixtures*. Proc. 20th Int. Symp. Shock Waves, 1995: p. 941-946.
22. Mueller, M.A., et al., *Flow Reactor Studies and Kinetic Modeling of the H₂/O₂ Reaction*. International Journal of Chemical Kinetics, 1999. 31: p. 113-125.
23. Zsély, I.G., J. Zádor, and T. Turányi, *Similarity of Sensitivity Functions of Reaction Kinetic Models*. Journal of Physical Chemistry A, 2003. 107: p. 2216-2238.
24. Tse, S.D., D.L. Zhu, and C.K. Law, *Morphology and burning rates of expanding spherical flames in H₂/O₂/inert mixtures up to 60 atmospheres*, in *Proceedings of the Combustion Institute*. 2000. p. 1793-1800.

25. Schott, G.L. and J.L. Kinsey, *Kinetic Studies of Hydroxyl Radicals in Shock Waves. II. Induction Times in the Hydrogen-Oxygen Reaction*. Journal of Chemical Physics, 1958. 29: p. 1177-1182.
26. Skinner, G.B. and G.H. Ringrose, *Ignition Delays of a Hydrogen-Oxygen-Argon Mixture at Relatively Low Temperatures*. Journal of Chemical Physics, 1965. 42: p. 2190-2192.
27. Asaba, T., W.C. Gardiner, and R.F. Stubbelman, *Shock-tube study of the hydrogen-oxygen reaction*, in *Proceedings of the Combustion Institute*. 1965. p. 295-302.
28. Cheng, R.K. and A.K. Oppenheim, *Autoignition in methane-hydrogen mixtures*. Combustion and Flame, 1984. 58: p. 125-139.
29. Wang, B.L., H. Olivier, and H. Gronig, *Ignition of shock-heated H₂-air-steam mixtures*. Combustion and Flame, 2003. 133(1-2): p. 93-106.
30. Konnov, A.A., *Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion*. Combustion and Flame, 2008. 152(4): p. 507-528.
31. Hong, Z., et al., *A new shock tube study of the H + O₂ → OH + O reaction rate using tunable diode laser absorption of H₂O near 2.5 μm*. Proceedings of the Combustion Institute, 2010. In Press.