

Reakciókinetikai modellezés házi feladatok

Turányi Tamás

Határidő: 2023. november 30., csütörtök, 24:00.

A *reakciókinetikai modellezés* előadáshoz és gyakorlathoz két házi feladatot kell beküldeni, amelyekre 5-5 pont kapható. Akik angol nyelven végzik az MSc tanulmányaikat, a megoldásokat angolul küldjék el. A kért file-okat a turanyi@chem.elte.hu e-mail címre kell beküldeni a fenti határidőig. Késésért kétnaponta 1-1 pont levonás jár.

I. Hidrogén-oxigén elegy gyulladásának modellezése

1. Bontsa ki az „rkin_szimulacio.zip” csomagot! A CHEMKIN-II programcsomag „ckinterp” programja a szövegfile-ban megadott mechanizmusfile-ból binárisan tárolt reakciómechanizmust készít. Futtassa le a ckinterp-et Windows operációs rendszer alatt, a command (cmd) ablakban:

```
> ckinterp
```

input: chem.inp (a mechanizmust tartalmazó szövegfile)
output 1: chem.out (ezt értette meg a ckinterp; szövegfile)
output 2: chem.bin (a mechanizmust tartalmazó bináris file)

2. A CHEMKIN-II programcsomag „senkin” programja térben homogén gázkinetikai szimulációt végez. Futtassa le a senkin-t Windows operációs rendszer alatt, a command (cmd) ablakban:

```
> senkin <senkin.inp >senkin.out
```

input1: chem.bin (a mechanizmust tartalmazó bináris file)
input2: senkin.inp (a szimulációs körülményeket leíró szövegfile)

output 1: senkin.out (a bemenő adatok kiírása + számított t - T adatpárok)
output 2: tign.out (számított t , p , T és koncentráció adatok)
output 3: save.bin (a megoldás bináris fileként elmentve)

Origin-ábrázoláshoz létrehozott file-ok (az első sor a fileban a változók neve):

output 4: konc_c_molcm3.txt (a koncentrációk mol cm⁻³ egységben)
output 5: konc_c_x.txt (a koncentrációk móltörtben)
output 6: konc_c_dbcm3.txt (a koncentrációk molekula cm⁻³ egységben)

A mintaként megadott „senkin.inp” file jelentése:

CONV	állandó térfogatú adiabatikus rendszer szimulációja
TEMP 1200	a kezdeti hőmérséklet 1200 K
PRES 1	a kezdeti nyomás 1 atm
REAC H2 2	a H ₂ , O ₂ és N ₂ kezdeti koncentrációk aránya
REAC O2 1	

REAC N2 3.76

TIME 1 a végső idő 1 másodperc
DELT 1E-9 a kezdeti időlépcső 10^{-9} másodperc
ATOL 1E-20 abszolút tolerancia (= megengedett hiba) a számított koncentrációkra
ATLS 1E-20 abszolút tolerancia (= megengedett hiba) a számított érzékenységi együtthatókra
RTOL 1E-09 relatív tolerancia (= megengedett hiba) a számított koncentrációkra
RTLS 1E-09 relatív tolerancia (= megengedett hiba) a számított érzékenységi együtthatókra
END

A megadott mechanizmus a durranógáz (H_2-O_2 elegy) reakcióját írja le. A hidrogén égési mechanizmust Varga Tamás és munkatársai fejlesztették ki [1]. A heterogén reakciókra Wang és Law [2] megközelítését vettük át, akik a H, O, OH, HO_2 és H_2O_2 anyagfajták fali megkötődését elsőrendű bomlási reakcióként modellezték. A többi anyagfajtának kicsi a megkötődési együtthatója, ezért a megfelelő sebességi együtthatók értéke közel nulla. A fali megkötődési reakciók sebességi paramétereit egy 7,4 cm átmérőjű, gömb alakú kvarcreaktorra számították ki a gázok kinetikai elméletének felhasználásával. A mellékelt mechanizmus Valkó és munkatársai vizsgálták a közleményükben [3].

3. Személyre szabott feladat megoldása

a) Végezzen el szimulációkat a következő modellezési körülményekre (állandó térfogatú adiabatikus rendszer):

A reakcióelegy csak H_2 és O_2 (kezdetben nem tartalmaz egyéb anyagfajtát).
A végső idő 1 másodperc.

ϕ a tüzelőanyag ekvivalenciaarány: $\phi = (n_T/n_O)_{\text{elegyben}} / (n_T/n_O)_{\text{sztöchiometrikus}}$

T: tüzelőanyag, O: oxidálószer

név	Neptun	T/ K	p / atm	ϕ
Benedekné Borsó Janka	JN95H9	1000	1	0,65
Dörgő Daniella	GTKMIO	1000	1	0,85
Ecseri Gábor András	U1146S	1000	1	1,05
Gombás András	TCG4AB	1000	1	1,25
Horváth Donát	M9C4XT	1000	1	1,45
Kígyósi Máté	EI3KQ5	1100	1	0,65
Kovács Richárd Dezső	P9USTS	1100	1	0,85
Nonn Ádám	AIELQO	1100	1	1,05
Saly Eszter	IX3MH3	1100	1	1,25
Simon Kevin Zsolt	DRGW48	1100	1	1,45

Beadandó egy Origin (vagy hasonló ábrakészítő programmal készített) ábraszorozat, amely bemutatja az „idő – hőmérséklet” és az összes „idő – anyagfajta móltörtje” függvényt. A tengelyeket úgy kell megválasztani, hogy legyenek jól láthatók a változások. A hasonló $x(t)$ profilú anyagfajtákat ábrázolja egy ábrán!

Értelmezze a kapott függvényalakokat! Egyes móltört – idő függvények több szélsőértéket is mutathatnak. Mi ennek a kémiai oka?

b) Végezze el a számításokat úgy, hogy az oxidálószer

- 100 % O₂
- 21% O₂, 79% N₂
- 21% O₂, 79% Ar
- 21% O₂, 79% He
- 21% O₂, 79% H₂O

Használja minden esetben a kapott T kezdeti hőmérsékletet, p nyomást és φ ekvivalenciaarányt!

Hogyan változik a gyulladási idő és a végső hőmérséklet a kezdeti elegyösszetétellel és miért? Az eredmények értelmezésénél használja ezeket az adatokat:

A hígítógázok állandó térfogaton vett moláris hőkapacitása (J K⁻¹ mol⁻¹):

N₂: 24.37 , Ar: 12.48 , He: 12.48, H₂O: 32.98

A hígítógázok relatív ütközési hatékonysági együtthatója a H+O₂+M=HO₂+M reakciólépésben: $m(\text{N}_2) = 1$, $m(\text{Ar}) = 0.54$, $m(\text{He}) = 0.65$, $m(\text{H}_2\text{O}) = 12.03$

c) Mi a legalacsonyabb kezdeti hőmérséklet, ahol még bekövetkezik a gyulladás 1 másodpercen belül az 5 megadott összetételű hidrogén-oxidálószer elegynél? 10 K pontossággal elég megadni. A Senkin-számítás egyik eredménye a gyulladás időpontja.

d) Hogyan változik a végső hőmérséklet és hogyan a gyulladási idő az eredetileg kapott (csak H₂ és O₂) elegyösszetételnél és kezdeti hőmérsékletnél, ha a nyomást változtatja (logaritmikus skálán) a 10⁻³ atm – 100 atm tartományban? Vegyen fel logaritmikus skálán egyenletes felosztásban 15 nyomáspontot és ábrázolja az eredményeket! Mi a kapott eredmények magyarázata?

Kérem küldjék el a turanyi@chem.elte.hu e-mail címre az eredeti feladathoz tartozó „konc_c_molcm3.txt” file-t és ezen kívül az egyetlen Word (vagy .pdf) file-t, amely tartalmazza az összes ábrát és azok értelmezését.

II. Reakciósebességi együttható értékének bizonytalansága

Töltse le a kurzus web oldaláról a „Bizonytalanságanalízis program.zip” file-t és bontsa ki. Telepítse a számítógépén a Simlab 2.2.1 programot (telepítési jelszó mellékelve) és olvassa el a kézikönyvét (mellékelve).

Baulch és munkatársai szerint [4] a $\text{H}+\text{NO}=\text{OH}+\text{N}$ reakció reakciósebességi paraméterei: $A=2.16\times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $E/R=24910 \text{ K}$, a bizonytalansági paraméter $f=0.30$, $\sigma(E)=10 \text{ kJ/mol}$. Tételezzük fel, hogy $\sigma(\ln A) = (f \ln 10)/3$, valamint hogy $\ln(A)$ és E/R normális eloszlású ($\pm 3\sigma$ -nál csonkítva). Ez a reakció fontos egy olyan izoterm csőreaktorban végzett kísérletnél, ahol a névleges hőmérséklet $T_0=620 \text{ K}$ és a hőmérséklet bizonytalansága $\sigma(T_0)=30 \text{ K}$. A hőmérséklet ugyancsak normális eloszlású ($\pm 3\sigma$ -nál csonkítva). $\ln(A)$, E/R és T nem korrelált valószínűségi változók.

A fenti szöveg és az alábbi táblázat alapján készítse el magának a személyre szabott feladat szövegét!

név	Neptun	reakció	A	E/R	f	$\sigma(E)$	T_0	$\sigma(T_0)$
Benedekné Borsó Janka	JN95H9	$\text{H}+\text{NO}=\text{OH}+\text{N}$	2.16×10^{14}	24910	0,30	10	620	30
Dörgő Daniella	GTKMIO	$\text{O}+\text{HO}_2=\text{OH}+\text{O}_2$	1.62×10^{13}	-224	0,50	12	640	20
Ecseri Gábor András	U1146S	$\text{O}+\text{N}_2=\text{NO}+\text{N}$	1.80×10^{14}	38400	0,15	5	660	15
Gombás András	TCG4AB	$\text{O}+\text{N}_2\text{O}=\text{NO}+\text{NO}$	9.00×10^{13}	13930	0,40	9	680	25
Horváth Donát	M9C4XT	$\text{O}+\text{N}_2\text{O}=\text{N}_2+\text{N}_2$	3.66×10^{12}	8020	0,50	14	700	30
Kígyósi Máté	EI3KQ5	$\text{H}+\text{HO}_2=2 \text{ OH}$	4.44×10^{14}	700	0,15	4	720	20
Kovács Richárd Dezső	P9USTS	$\text{H}+\text{H}_2\text{O}_2=\text{H}_2+\text{HO}_2$	1.68×10^{12}	1890	0,50	11	740	15
Nonn Ádám	AIELQO	$\text{H}+\text{NO}_2=\text{OH}+\text{NO}$	2.52×10^{14}	340	0,30	6	760	24
Saly Eszter	IX3MH3	$\text{H}+\text{CO}_2=\text{OH}+\text{CO}$	2.76×10^{14}	13915	0,20	3	780	26
Simon Kevin Zsolt	DRGW48	$\text{OH}+\text{CN}=\text{O}+\text{HCN}$	6.00×10^{13}	1000	0,60	7	800	28

Kérdések:

1. Számítsa ki $\sigma(\ln A)$ és $\sigma(E/R)$ értékét!
2. A SimLab program segítségével (bal oldali panel) állítson elő 100 db $(\ln A, E/R, T)$ véletlen paramétervektort a Latin hiperkocka módszerrel az egyes paraméterek megadott valószínűségi sűrűségfüggvényének megfelelően.
3. Készítsen el egy ilyen ábrát: x -tengely: $\ln A$, y -tengely: E/R ; az adatpárokat pontok ábrázolják.
4. A SimLab program segítségével (középső panel) számítsa ki az egyes paramétervektorokhoz tartozó $\ln k$ értékeket (ld. Arrhenius egyenlet, logaritmus alak) és $1/T$ értékeket.
5. Készítsen el egy ilyen ábrát: x -tengely: $1000/T$, y -tengely: $\ln k$, az adatpárokat pontok ábrázolják.
6. A SimLab program segítségével (jobb oldali panel) adja meg az $\ln k$ véletlenszerű változó hisztogramját, $\ln k$ várható értékét és szórását, valamint az $(\ln k, 1/T)$ adatpárok Pearson-féle korrelációs együtthatóját (PEAR).
7. Az eredményeket adja meg egy Word file-ban, ami részletesen leírja a számítások lépéseit, és tartalmazza a kiszámított mennyiségeket és az elkészített ábrákat.
8. Hogyan kellene a fenti feladatot úgy megfogalmazni, hogy a jövő évi hallgatóknak már könnyebb dolguk legyen? Várom a javaslatokat!

Irodalom

- [1] T. Varga, T. Nagy, C. Olm, I. Gy. Zsély, R. Pálvölgyi, É. Valkó, G. Vincze, M. Cserhádi, H. J. Curran; T. Turányi: Optimization of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements, *Proc. Combust. Inst.*, **35**, 589-596 (2015)
- [2] X. Wang; C. K. Law: An analysis of the explosion limits of hydrogen-oxygen mixtures *J. Chem. Phys.*, **138**, 134305 (2013)
- [3] É. Valkó, T. Varga, A.S. Tomlin, T. Turányi: Investigation of the effect of correlated uncertain rate parameters on a model of hydrogen combustion using a generalized HDMR method *Proc. Combust. Inst.*, **36**, 681-689 (2017).
- [4] D. L. Baulch et al., Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **34**, 757–1397 (2005)