Doktori értekezés

Perger Tamás

2007

Heterogén katalitikus gyulladás leírása reakciókinetikai vázmodellel

Doktori értekezés

Perger Tamás

ELTE TTK Kémia doktori iskola

Iskolavezető: Inzelt György egyetemi tanár

Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezet-kutatás doktori program

Programvezető: Surján Péter egyetemi tanár

Témavezető:

Turányi Tamás egyetemi docens, az MTA doktora

ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

Budapest, 2007

Tartalom

Tartalom ... 1
Köszönetnyilvánítás ... 2
1. Bevezetés ... 3
2. A dolgozatban alkalmazott jelölések ... 5
3. Irodalmi áttekintés ... 6
   3.1. A heterogén égés jelenségköre ... 7
   3.2. A heterogén égés kísérleti vizsgálata ... 8
   3.3. A heterogén elemi folyamatok kinetikája ... 22
   3.4. A heterogén katalitikus gyulladás modellezése ... 35
   3.5. Összefoglalás és célkitűzés ... 42
4. A heterogén katalitikus gyulladás modellje ... 43
   4.1. Az alkalmazott vázmechanizmus ... 43
   4.2. A felület borítottsága a gyulladást megelőzően ... 51
   4.3. A bruttó reakció sebessége ... 56
   4.4. A felületi érdesség hatása ... 59
   4.5. A katalizátorra vonatkozó energiamérleg ... 60
   4.6. A katalitikus gyulladás feltétele ... 63
   4.7. A modell alkalmazási lehetőségei ... 67
   4.8. A modell korlátai ... 70
5. Alkalmazott módszerek, programok ... 73
   5.1. A CHEMKIN programcsomag ... 74
   5.2. Paraméterbecslés a MultiMRQ programmal ... 75
   5.3. A vázmodell programja ... 77
   5.4. Érzékenységanalízis a KINAL programcsomaggal ... 79
6. Eredmények ... 84
   6.1. A feldolgozott mérési adatok ... 84
   6.2. Érzékenységanalízis ... 86
   6.3. A paraméterbecslés eredményei ... 87
   6.4. A modell érvényességének ellenőrzése ... 102
   6.5. Abszolút adszorpciós paraméterek kiszámítása a becsült paraméterekből ... 103
   6.6. Összevetés az irodalmi értékekkel ... 105
   6.7. Kitekintés: az eredmények felhasználási lehetőségei ... 117
7. Összefoglalás ... 120
Irodalomjegyzék ... 124
Függelék: Jelölések ... 136

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok témavezetőmnek, Turányi Tamásnak, aki mellett a tudományos munkát elkezdtem, aki mindig segítségemre volt, irányított, bíztatott és támogatott.

Köszönöm Keszei Ernő tanszékvezető egyetemi tanárnak és Inzelt György tanszékcsoport-vezető egyetemi tanárnak, hogy munkámat az ELTE Fizikai Kémiai Tanszékén végezhettem.

Köszönettel tartozom Prof. César Treviñonak, akinek ötlete e munkát inspirálta. Köszönöm Keszei Ernőnek, hogy rendelkezésemre bocsátotta nemlineáris paraméterbecslő programját, Bányász Ákosnak pedig azt, hogy segítségemre volt e program testre szabásában.

Köszönöm csoportunk tagjainak (Kovács Tamás, Lagzi István László, Lovrics Anna, Nagy Tibor, Zádor Judit, Zsély István Gyula) a nyugodt, baráti légkört, az inspiráló konzultációkat. Köszönöm Kovács Tamásnak és Zádor Juditnak az irodalmazásban nyújtott felbecsülhetetlen segítségüket. Szakmai munkám egy részét Kovács Tamással együttműködve végeztem, akinek ezúton is köszönetet mondok.

Végül szeretnék köszönetet mondani családomnak, hogy nyugodt, biztos és szeretetteljes hátteret adtak munkámhoz.

1. Bevezetés

A szilárd testek felületén lejátszódó kémiai reakciók tanulmányozása napjaink egyik dinamikusan fejlődő kutatási iránya. A hagyományosan gázfázisban lejátszódó reakciók energetikai viszonyait a szilárd–gáz fázishatár jelenléte jelentősen megváltoztathatja, ezáltal a felületi reakciók más reakcióúton, más köztitermékeken keresztül folyhatnak, vagy más reakciólépések válhatnak fontossá. E tudományterület azonban nem csupán elméleti, hanem gyakorlati szempontból is fontos: napjainkban a vegyipari folyamatok jelentős része heterogén katalitikus reakciókon alapul. A heterogén katalízis egyik fontos alkalmazási területe a heterogén katalitikus égés, amelynek jelentős alkalmazásai vannak a környezetvédelemben és a korszerű égéstechnológiában.

Heterogén katalitikus égésnek nevezzük azt a folyamatot, amelynek során a tüzelőanyag egy katalizátor felszínén, heterogén katalitikus reakcióban oxidálódik. Katalizátor alkalmazásakor az oxidáció olyan alacsony hőmérsékleten is lejátszódhat, amely homogén gázfázisú reakciót és lángfront terjedését nem teszi lehetővé.

Az energiatermelésben általánosan alkalmazott homogén gázfázisú égés során kis térfogatban sok hő szabadul fel; ekkor a kialakuló magas hőmérséklet miatt számottevő mennyiségű nitrogén-oxid és szén-monoxid képződhet. Ha azonban az éghető anyag és az oxigén katalizátorfelületen reagálnak alacsonyabb hőmérsékleten, akkor a keletkező szennyezőanyagok mennyisége sokkal kisebb, azonban ekkor a reakció is jóval lassabb. Új égéstechnológia a katalitikusan stabilizált termikus égetés (*catalytically stabilized thermal (CST) combustion*), amikor a gázfázisú égést az aktív katalitikus felület indítja be és stabilizálja [1, 2]. A katalizátor jelenléte lehetővé teszi az égető-berendezés stabil működését tüzelőanyagban nagyon szegény (*ultra lean*) elegyek esetén is, ami a csak homogén égéssel szemben alacsonyabb üzemi hőmérsékletet és kisebb szennyezőanyag-kibocsátást jelent. A katalitikusan stabilizált termikus reaktorok esetén a reakciósebesség nagy, a szennyezőanyag-képződés viszont igen alacsony. További előny, hogy az égés nagyon hatékony (elégetlen szénhidrogén nem marad), jól szabályozható és stabilis. A heterogén égés további, gyakorlati szempontból fontos alkalmazásai [3-6]: gépjárművek kipufogógázának katalitikus tisztítása; kémiai reaktorok fűtése; kémiai reaktorok katalitikus utánégetői; katalitikus hősugárzók; katalitikus égetők gázturbinás alkalmazásokhoz; katalitikus mikroreaktorok; szilárdoxid-elektródot tartalmazó tüzelőanyag-cellák; szintézisgáz előállítása metán parciális oxidációjával.

A heterogén égés tanulmányozásának egyik fontos területe a heterogén katalitikus gyulladások vizsgálata. Homogén gázfázisú égés beindításához magas hőmérséklet szükséges (sztöchiometrikus hidrogén-levegő elegy esetén mintegy 900 K), a katalitikus reakció viszont jóval alacsonyabb hőmérsékleten beindulhat (ugyanilyen elegy esetén platina felületen akár már szobahőmérsékleten). A heterogén gyulladáshoz vezető folyamatokat kvalitatíven ismerjük, ezek kvantitatív leírása azonban jelenleg is aktívan kutatott terület. A heterogén gyulladási folyamat leírására alapvetően kétféle modell használható: a részletes reakciómechanizmust tartalmazó modellek megkísérlik a katalizátorfelületen lezajló összes elemi reakciólépést figyelembe venni, míg a modellek másik csoportja a felületen lezajló reakciókat vázmechanizmus formában adja meg, figyelembe véve a sebességmeghatározó folyamatokat.

A részletes reakciómechanizmust tartalmazó modellekhez szükség van a felületen lejátszódó elemi reakciók kvantitatív ismeretére. Az elemi felületi reakciók tanulmányozására leginkább az alacsony hőmérsékleten és kis nyomáson végzett kísérletek alkalmasak, így az irodalmi reakciókinetikai adatok többnyire ilyen körülményekre vonatkoznak. A heterogén gyulladást tanulmányozó kísérleteknél viszont a jellemző nyomástartomány a légköri nyomás nagyságrendjébe esik, a hőmérséklet pedig magasabb a szobahőmérsékletnél, így kérdéses lehet a részletes mechanizmusban szereplő paraméterek érvényessége. Vázmechanizmusok alkalmazása esetén nincs szükség az összes elemi reakciólépés ismeretére, így ezek könnyebben alkalmazhatók a valós kísérleti körülményeknek megfelelő hőmérséklet- és nyomástartományban.

Doktori munkám célja olyan egyszerűsített modell kifejlesztése volt, amellyel értelmezhetők a kísérletileg mért gyulladásihőmérséklet-adatok, és amely alkalmas mérési adatok felhasználásával a gyulladási hőmérsékletet befolyásoló fizikai paraméterek meghatározására.

2. A dolgozatban alkalmazott jelölések

A dolgozatban mindenütt tizedespontot alkalmaztam tizedesvessző helyett, napjaink angolszász dominanciájú tudományos kultúrájához igazodva [7]. Magyar nyelven ritkán használt kifejezések első előfordulásánál zárójelben megadom azok angol megfelelőjét is.

Az egyenletek, kifejezések változóinak és paramétereinek jelentését azok első előfordulásánál írom le, de az áttekinthetőség kedvéért a használt jelöléseket a Függelékben is összefoglalom. A fizikai mennyiségek mértékegységeit szintén a Függelék tartalmazza, azokat a folyó szövegben csak olyankor jelölöm, amikor ennek valamilyen szempontból különös jelentősége van. (Ez többnyire ott fordul elő, ahol különbséget kell tenni anyagmennyiség és molekulák száma ill. felületi koncentráció és felületi borítottság között.) A jelölésekben és a mértékegységekben igyekeztem az IUPAC ajánlásait [8, 9] követni, ahol ez lehetséges volt. Az értékekhez megadott hibahatár mindig 95%-os konfidenciatartományként értendő, melynek kiszámítása származtatott mennyiségek esetén a Gauss-féle hibaterjedési törvény figyelembe vételével történt.

A dolgozatban alkalmazott konvenció szerint a fizikai mennyiségek jelölésénél használt i alsó index az i-edik anyagfajtát jelöli. Ezt a jelölést olyan esetekben használom, amikor a kifejezés vagy egyenlet az összes anyagfajtára azonos. Ellenkező esetben az anyagfajtának megfelelően az F ill. O alsó indexet alkalmazom a csak a tüzelőanyagra ill. csak az oxigénre érvényes kifejezésekben.

A tömörebb és egyszerűbb megfogalmazásra törekedve a „nulla borítottságra vonatkozó megkötődési együttható” kifejezés helyett röviden „megkötődési együttható”-t használtam; azokban az esetben, amikor az aktuális borítottságra vonatkozó megkötődési együtthatóról esett szó, azt külön kiemeltem.

3. Irodalmi áttekintés

Katalizátornak nevezzük azokat az anyagokat, amelyek úgy növelik meg egyes kémiai reakciók sebességét, hogy maguk nem szenvednek maradandó változást. A sebességnövekedés annak köszönhető, hogy a katalizátor lehetővé tesz egy kisebb aktiválási energiájú, gyorsabb reakcióutat. A katalízisnek két fajtáját különböztethetjük meg a katalizátor és a katalizált reakcióban részt vevő anyagok halmazállapotától függően: homogén katalíziskor a katalizátor a reakcióban részt vevő anyagokkal azonos fázisban található, míg heterogén katalízis esetén a katalizátor külön fázist alkot. Homogén katalízis folyadék- vagy gázfázisban léphet fel; heterogén katalízisnél a katalizátor rendszerint szilárd, a reagáló anyagok pedig folyadék- vagy gázfázisúak.

Az elsőként leírt katalitikus folyamat a keményítő kénsav-katalizált hidrolízise volt, amelyet 1811-ben Gottlieb Sigismund Constantin Kirchhoff[1] fedezett fel [10]. Csaknem két évszázada ismert az is, hogy a platina katalizálja a hidrogén oxidációját, és megfelelő körülmények között képes meggyújtani a hidrogén–oxigén gázelegyet. Dr. Rex Sándor 1924-ben megjelent tankönyvéből [11] idézve: „Ha a likacsosságánál fogva nagy felületű platinaszivacsot kiáramló hydrogengáz fölé tartjuk, a felületén megsűrített oxygen és hydrogen egymással egyesülve annyi hőt termelnek, hogy a szivacs izzóvá lesz, majd a hydrogent is lángra lobbantja.”

A platina katalitikus tulajdonságát 1817-ben Humphry Davy fedezte fel [10, 12]. Megállapította, hogy a felmelegített platinahuzal hidrogén és oxigén elegyében magától izzani kezd, és a gázelegy elég. Hasonló jelenséget figyelt meg szén-monoxid és oxigén elegyénél, valamint ugyanezen éghető gázok levegővel alkotott elegyeinél is. Ezek voltak az elsőként felfedezett heterogén katalitikus reakciók; mégis, a mai napig aktív kutatás folyik e reakciók leírása területén. Ez részben a katalitikus felületek közreműködésével lejátszódó folyamatok összetettségének, részben ezek nagy gyakorlati jelentőségének következménye.

E fejezetben áttekintem a heterogén gyulladások vizsgálatához kapcsolódó szakirodalmat; a katalitikus gyulladással és égéssel foglalkozó kísérleti és elméleti munkák átfogó tárgyalása mellett bemutatom a heterogén gyulladáshoz szorosan kapcsolódó, az adszorpciós és deszorpciós folyamatokkal, valamint a felületeken lejátszódó elemi reakciókkal foglalkozó közleményeket is.

---

[1] Nem tévesztendő össze a Kirchhoff-törvények névadójával, aki Gustav Robert Kirchhoff (1824–1887).

3.1. A heterogén égés jelenségköre

A heterogén égés vizsgálatának tudományága jelenségek egy olyan csoportjával foglalkozik, amelyek közös tulajdonsága, hogy katalitikusan aktív felület fontos szerepet játszik benne. E felület számos szerepet betölthet a folyamatok során:

— elősegíti az égés beindulását, csökkentve a gyulladási hőmérsékletet, a gyulladáshoz szükséges energiát [13-15];
— elősegíti az éghető anyag oxidációját az aktiválási energia csökkentésével [16];
— szelektíven gyorsíthat egyes reakciókat (pl. részleges oxidációkor) [17-19];
— stabilizálja az égést, csökkenti a kioltási hőmérsékletet [15];
— a felületi reakciók által felhevített katalizátor elősegítheti a homogén gázfázisú reakciót [20-23];
— inhibeálhatja is a gázfázisú reakciókat a képződő gyökök adszorpciójával [24-26];
— szerepe lehet a hőelvezetésben [26-30].

A heterogén égés témakörébe tartozó jelenségek bemutathatók az áramló reaktív gáz-elegyben külső fűtéssel fokozatosan magas hőmérsékletre hevített katalizátor példáján.

A kiindulási állapotban a katalizátor alacsony hőmérsékletű, *a felületi reakció lassú*, hőtermelése elhanyagolható, gázfázisú reakció nem zajlik.

Magasabb katalizátor-hőmérséklethez nagyobb hőveszteség tartozik, ami arányos a katalizátor és a környezet hőmérsékletének különbségével. Kis hőmérséklet-emelés hatására a felületi reakció sebessége, így a kémiai hőtermelés sem nő meg számottevően, ezért a magasabb hőmérséklet fenntartásához *külső fűtés szükséges*.

A felületi reakció sebessége (ezzel együtt hőtermelése) a katalizátor hőmérsékletével közel exponenciálisan változik, míg a hőveszteség lineárisan. A külső fűtéssel történő, *elegendően nagy hőmérséklet-emelés hatására* a kémiai hőtermelés gyorsabban változhat, mint a hőveszteség; ekkor a hőmérséklet és *a reakciósebesség hirtelen spontán megnő*. Ez a folyamat a **heterogén gyulladás: a kinetikailag kontrollált**, alacsony hőmérséklettel és lassú reakcióval jellemzett **állapotból a transzportkontrollált**, magas hőmérséklettel és gyors reakcióval jellemzett **állapotba történő hirtelen átváltás**. A gyulladás után kialakult hőmérsékleten a nagy reakciósebesség miatt a reaktánsok transzportja határozza meg a felületi reakció sebességét.

A hőmérsékletet tovább emelve, a forró felület közelében lehetővé válnak a homogén gázfázisú reakciók is, melynek során gyökök keletkeznek. A képződő gyökök azonban

adszorbeálódhatnak a katalizátorfelületen; ekkor a katalizátor a homogén gázfázisú reakció sebességét csökkenti, és a **felület inhibitorként** viselkedik. A körülményektől függően lehetséges az is, hogy a reaktánsok a katalizátor felületén disszociálnak, a képződő gyökök deszorbeálódnak, és gyorsítják a homogén gázfázisú reakciókat. Még tovább emelve a hőmérsékletet, a gyökképződés gyorsul, és a felületről deszorbeálódó gyökök mennyisége is nő, így lehetővé válik a gyors **homogén gázfázisú reakció**, a lángfront terjedése.

A gyulladás utáni transzportkontrollált rezsimben a felület fűtését csökkentve elérhető a **termikusan önfenntartó** (*autothermal*) **állapot**, amikor a kémiai reakció hőtermelése megegyezik a hőveszteséggel, és külső fűtésre nincs szükség. Ha a katalizátort tovább hűtjük, akkor elérjük azt a hőmérsékletet, amikor a kémiai reakció hőtermelése már nem elegendő a reakcióhoz szükséges hőmérséklet fenntartásához; ekkor **a felületi reakció kioltódik**, a reakciósebesség hirtelen lecsökken, a felület lehűl. A kioltási hőmérséklet a gyulladási hőmérsékletnél alacsonyabb [31] és magasabb [32] is lehet, függően az adott rendszertől és a kísérleti paraméterektől, viszont a kioltási hőmérséklet a gyulladás *után* kialakult hőmérsékletnél mindig alacsonyabb (a gázelegy katalitikus égésre vonatkozó gyulladási határai között). Ennek következménye, hogy a katalizátorfelület fűtésének függvényében **a hőmérsékletnek és a reakciósebességnek hiszterézise van**. (Ez látható a 4. ábra bal oldalán.)

3.2. A heterogén égés kísérleti vizsgálata

A heterogén égési folyamatokkal foglalkozó kísérleti munkák három fő csoportra oszthatók: a cikkek egy része a heterogén gyulladás különféle körülmények közötti vizsgálatáról számol be, más része pedig a katalitikus reaktorok konverziójának tanulmányozásáról szól, míg a kísérleti cikkek harmadik, kisebb csoportja a katalitikus felület homogén gázfázisú reakcióra gyakorolt hatását vizsgálta.

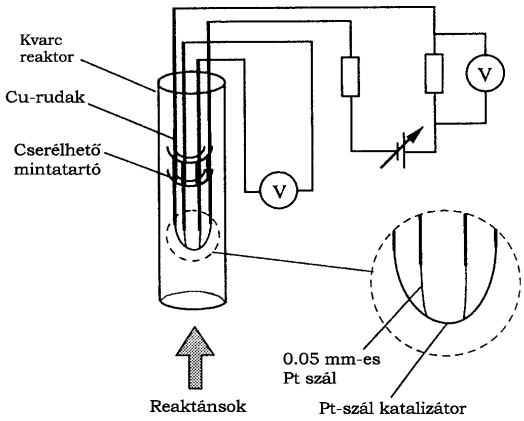
A legtöbbet a hidrogén [32-49], a szén-monoxid [37, 50-55] és a metán [2, 4, 14, 22, 24, 25, 56-74] heterogén égését tanulmányozták. Számos publikáció foglalkozik a következő C_2–C_4 szénhidrogének gyakorlati szempontból fontos (teljes ill. részleges) oxidációjával: etán [1, 2, 19, 25, 59, 60, 75-77], propán [18, 54, 59, 76, 77], *n*- ill. *i*-bután [18, 59, 76, 77], etén [59, 78, 79], propén [14, 16, 54, 55, 59, 79], butén [16, 79]. Ezeken kívül vizsgálták még egyes magasabb szénhidrogének [16, 79], alkoholok és ketonok [79], ammónia [14] és hidrogén-szulfid [57] oxidációját is.

A kísérletekben leggyakrabban platinát alkalmaztak katalizátorként; előfordult ezen kívül még néhány kísérletben palládium [16, 38, 51, 62, 75, 77, 79], irídium [75, 77], ródium [72, 75, 77], ötvözött vagy felületkezelt platina [18, 54, 55, 73] és nikkel [18, 75] használata; vizsgáltak még kisebb aktivitású, de nagyobb termikus stabilitású ipari hexaaluminát katalizátorokat [71] is.

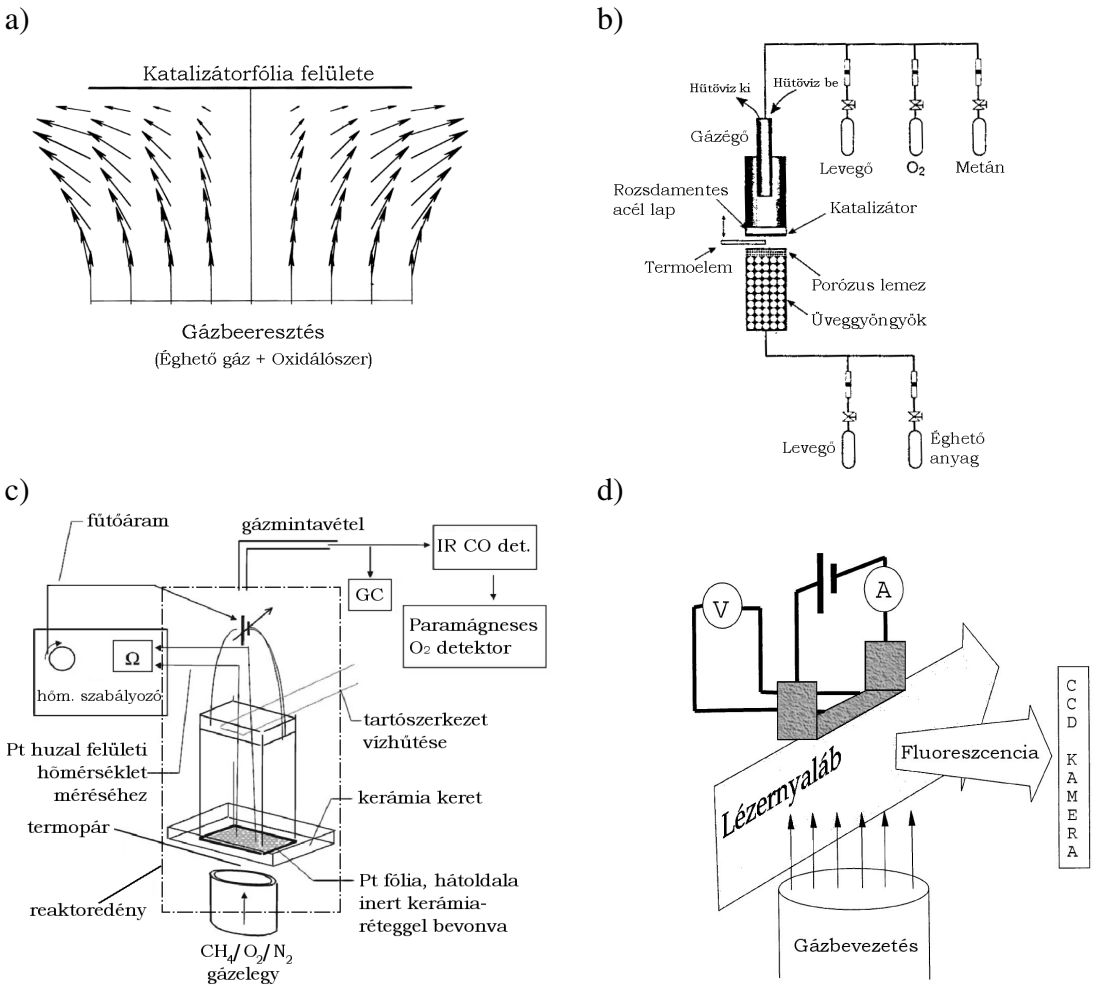
3.2.1. Gyulladási hőmérséklet mérése

A heterogén gyulladás tanulmányozásakor általában a következő kísérleti elrendezések valamelyikét használták: **katalizátorszálat** helyeztek áramoltatott gázelegybe (*wire in forced flow*) (1. ábra), vagy **katalizátorlemezt** helyeztek a gázelegy áramlására merőlegesen (*stagnation point flow*) (2. ábra). Egy japán kutatócsoport kisméretű katalizátorgömböt vizsgált, amely vékony szálakra volt felfüggesztve [43] (3. ábra). Néhány kutatócsoport a katalizátorszálat álló gázelegybe helyezte, ahol a felmelegített katalizátor körül a hőmérséklet-különbség hatására a felhajtóerő miatt természetes áramlás alakult ki (*wire in natural flow*) [33].

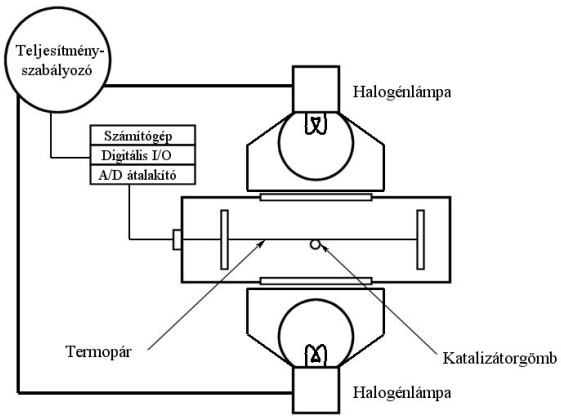
A gyulladási hőmérséklet mérésekor a hőmérsékletet külső hőközléssel változtatják. Kétféleképpen lehet a heterogén gyulladást előidézni: az áramló gáz hőmérsékletének emelésével, vagy a katalizátorfelület fűtésével. Az irodalomban leírt kísérletek során csaknem kivétel nélkül a katalizátorfelületet fűtötték, mert ezt technikailag könnyebb kivitelezni. Általában a katalizátort a rajta átvezetett elektromos árammal fűtötték fel (1. ábra, 2. c-d ábra), de volt olyan kísérlet is, ahol a katalizátorlemez hátsó oldalát metánlánggal melegítették [32] (2. b ábra), vagy a katalizátorgömböt halogénlámpák sugárzásának elnyelése fűtötte [43] (3. ábra). Kioltási hőmérséklet mérésekor a katalizátor fűtését csökkentették, illetve szüntették meg (ezzel csak akkor érhető el a kioltás, ha nem figyelhető meg termikusan önfenntartó állapot); katalizátorlemez alkalmazása esetén azonban lehetséges a felület hűtése is: néhány esetben a hőelvonást a katalizátor hátoldalának inert gázárammal való hűtésével valósították meg [32].



1. ábra. **Katalizátorszál gázáramban:** a gyulladási hőmérséklet mérésére Rinnemo és munkatársai [33] által használt berendezés vázlata.



2. ábra. **Gázáramra merőlegesen elhelyezett katalizátorlemez:** a) az áramlási kép vázlata [64]; b) az Ikeda és munkatársai által a hidrogén-levegő elegy gyulladásának tanulmányozásakor használt berendezés [32]; c) Dupont és munkatársai CH_4 oxidációját vizsgálták e készülékkel [64]; d) Försth és munkatársai a katalitikus felületnek a $H_2 + O_2$ gázfázisú reakcióra gyakorolt hatását tanulmányozták az ábrán vázolt OH-PLIF módszerrel [41].



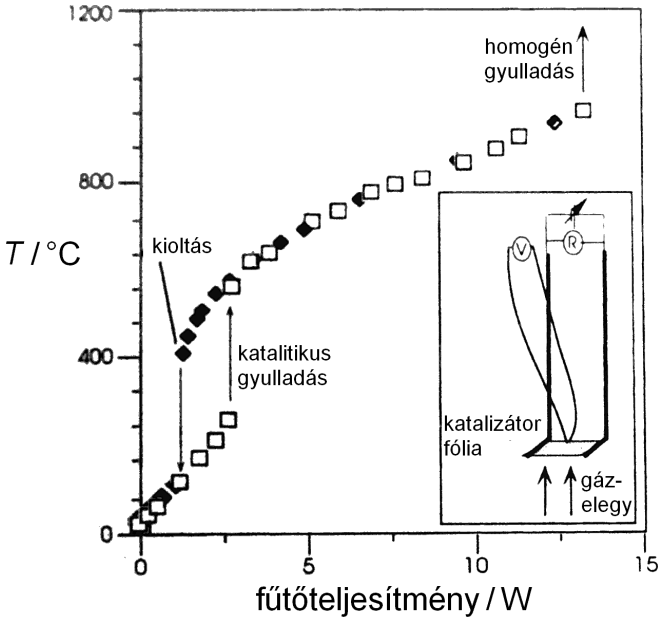
3. ábra. **Felfüggesztett katalizátorgömbön** végzett gyulladási mérés [43].

A katalizátor hőmérsékletének mérésére két módszer terjedt el: az egyik módszer alkalmazásakor a katalizátorhoz forrasztott termoelem feszültségét mérték, míg a másik módszer szerint a katalizátor elektromos ellenállásának mérése alapján számították ki annak hőmérsékletét az ellenállás hőmérsékletfüggésének ismeretében.

A gyulladási hőmérséklet mérésekor a fűtőteljesítményt – ezzel együtt a katalizátor hőmérsékletét – lépcsőzetesen lassan emelték, és minden lépés után megvárták a stacionárius állapot beállását. A gyulladás pillanatában a katalizátor hőmérséklete változatlan elektromos fűtőteljesítmény mellett hirtelen megnőtt, ami a regisztrált idő–hőmérséklet ill. teljesítmény–hőmérséklet görbéken ugrásnak felel meg (4. ábra). A mérhető gyulladási hőmérsékletet természetesen befolyásolja az éghető anyag és a katalizátor anyagi minősége, és a kísérleti elrendezés is. Adott kísérleti elrendezés és éghető anyag – katalizátor pár mellett a katalitikus gyulladási hőmérsékletet a következő tényezők befolyásolják:

— az éghető anyag és az oxidálószer (oxigén vagy levegő) aránya az elegyben;
— inert hígító gáz (pl. N_2) hozzáadása az elegyhez;
— a gáz áramlási sebessége.

Ezek közül legnagyobb hatása az éghető anyag és az oxidálószer arányának van.



4. ábra. Gyulladási ill. kioltási hőmérséklet mérésekor a katalizátor hőmérséklete a fűtőteljesítmény függvényében. [77]. Üres négyzetek jelölik a katalizátor fűtésének növelésekor mért hőmérsékleteket, azaz a gyulladásra vonatkozó pontokat; teli rombuszok jelölik a gyulladás után a fűtés csökkentésekor, azaz a reakció kioltásakor mért hőmérsékleteket. (Ezen az ábrán a termikusan önfenntartó folyamat nem figyelhető meg.)

A mért gyulladási hőmérsékletet a gáz összetételének függvényében vizsgálva kétféle trend figyelhető meg: az éghető anyagok egyik csoportjánál (H_2, CO, C_2H_4, C_3H_6) a gázelegyben a tüzelőanyag arányának növelése a gyulladási hőmérsékletet növeli, míg a másik csoportnál (CH_4, C_2H_6, C_3H_8) csökkenti (5. ábra). Magasabb gyulladási hőmérséklet kevésbé reaktív gázelegyet jelent, vagyis a tüzelőanyag arányának növelése az első csoportban a reaktivitást csökkenti, míg a második csoportban növeli. Az eltérő trendek azt mutatják, hogy a két csoportba tartozó gázelegyek gyulladási mechanizmusa alapvetően eltérő. Az irodalomban azonban közöltek olyan kísérleti eredményeket is, pl. [59], amikor a gázelegy összetételének függvényében a gyulladási hőmérsékletnek minimuma volt, ami tulajdonképpen a fenti két csoport közötti átmenetet jelenti.

A gyulladási hőmérséklet koncentrációfüggésének magyarázatához meg kell vizsgálni a gyulladáskor lejátszódó folyamatokat. Az irodalomban számos közleményben megállapították [51, 80, 81], hogy a katalizátorok felületét gyulladás előtt csaknem teljesen az egyik reaktáns részecskéi borítják. A katalitikus gyulladás akkor következhet be, ha a felületi hőtermelő oxidációs reakció sebessége megnő; aminek feltétele, hogy a felületen jelen legyen mind a tüzelőanyag, mind az oxigén. Mivel a gyulladás előtt az egyik

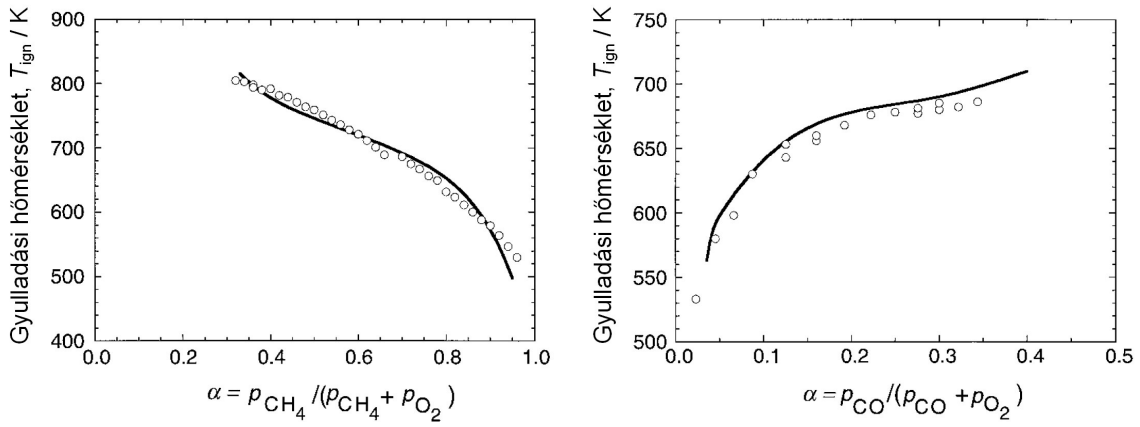
anyagfajta dominál a felületen, ennek deszorpciója sebességmeghatározó szerepet játszik a katalitikus gyulladáskor [82].

Amikor a felületet a tüzelőanyag részecskéi borítják, akkor a gázelegyben a tüzelőanyag arányának növelése csökkenti az oxigén adszorpciójának, így a hőtermelő reakciónak az esélyét, vagyis a katalizátor + gázelegy rendszer kevésbé reaktív. Ekkor tüzelőanyagban gazdagabb gázelegy esetén magasabb hőmérséklet szükséges ahhoz, hogy a domináns felületi részecske deszorpciójával elegendő hely keletkezzen az oxigén adszorpciójához, a gyulladási hőmérséklet tehát növekvő tüzelőanyag/oxigén aránnyal emelkedik. Ez a jelenség az autoinhibíció. Ez az eset fordul elő platina katalizátoron hidrogén, szén-monoxid, etilén és propilén esetén, melyek erősen adszorbeálódnak a felületre.

Ellenkező esetben, amikor a felületen az oxigénatomok borítottsága dominál, a tüzelőanyag arányának növelése a gázelegyben a reaktivitást növeli, vagyis a gyulladási hőmérséklet gazdagabb gázelegyek esetén csökken. Ez az eset kisméretű telített szénhidrogének, pl. metán esetén fordul elő, ekkor ui. az oxigén erősebben adszorbeálódik a felületre, mint a tüzelőanyag.

Az az eset, amikor a gyulladási hőmérséklet tüzelőanyagban szegény, sztöchiometrikus vagy mérsékelten dús gázelegy esetén növekvő tüzelőanyag/oxigén aránynál csökken, viszont tüzelőanyagban nagyon gazdag elegy esetén újra növekedni kezd, arra utal, hogy átmenet történik a döntően oxigénnel ill. döntően tüzelőanyaggal borított katalizátorfelület között. Ilyen eset az oxigénnél kevéssel gyengébben adszorbeálódó tüzelőanyagok esetén fordul elő, pl. többszénatomos szénhidrogének esetén.

A felületen lejátszódó elemi folyamatok kinetikájáról a 3.3. alfejezetben, a gyulladás mechanizmusának modellezéséről pedig a 3.4.1–3.4.2. alfejezetekben számolok be részletesebben.



a) b)

5. ábra. A gyulladási hőmérséklet összetételfüggése: a) metán esetén a tüzelőanyag arányának növelése a gyulladási hőmérsékletet csökkenti [82]; b) szén-monoxid esetén a tüzelőanyag arányának növelése a gyulladási hőmérsékletet növeli [82]. Mindkét grafikonon folytonos vonallal a [82] közlemény szerzői által részletes reakciómechanizmussal számított gyulladási hőmérséklet szerepel.

3.2.1.1. Gyulladási hőmérséklet mérése: szén-monoxid

Cho és Law [37] szén-monoxid és levegő különböző arányú elegyének gyulladását vizsgálták 127 μm átmérőjű platinaszál katalizátor alkalmazásával, 5 cm/s gázáramlási sebesség mellett. Az általuk mért koncentrációtartomány (térfogatszázalékban): 0.5 – 11 % CO; a mért gyulladási hőmérsékletek 250°C és 420°C közé estek. A mérési eredményeiket különböző kutatócsoportok több alkalommal újra kiértékelték, lásd pl. [82-86].

Rinnemo és munkatársai [50] CO, O_2 és Ar ill. He elegyével végzett kísérleteket. A nemesgázt vivőgázként alkalmazták, és a CO és O_2 össz-koncentrációját állandóan tartották. Katalizátorként 0.1 mm átmérőjű platinaszálat használtak, az áramlási sebesség pedig 0.66 cm/s volt. A mért gyulladási hőmérsékletek 350 K és 700 K között voltak. Ezeket a méréseket is többször újra kiértékelték, lásd pl. [83-85].

Garske és munkatársai [53] 0.05 mm átmérőjű katalizátorszálat vizsgáltak. Ők 9 % oxigént tartalmazó nitrogén vivőgázhoz adtak szén-monoxidot; az alkalmazott gázáramlási sebesség 2.3–2.9 cm/s volt. A gyulladási hőmérséklet mellett kioltási hőmérsékletet is mértek; sajnos eredményeik felhasználhatóságát csökkenti, hogy csak néhány CO/O_2 arányt vizsgáltak (ezek 0.02 és 0.24 közé estek).

Aghalayam és munkatársai [85] állandó CO/O_2 aránynál mérték a vivőgáz arányának és a gázelegy nyomásának hatását a gyulladási hőmérsékletre, platinalemez katalizátort használva. Ugyanebben a publikációban beszámoltak a CO/O_2 arány változtatásának a

termikusan önfenntartó folyamat hőmérsékletére gyakorolt hatásáról is, de sajnos a gyulladási hőmérsékletre gyakorolt hatást nem vizsgálták.

Mindegyik kutatócsoport azt tapasztalta, hogy nagyobb tüzelőanyag-arányhoz magasabb gyulladási hőmérséklet tartozott, vagyis a gazdagabb gázelegy kevésbé volt reaktív; ez azt mutatja, hogy a felületet gyulladás előtt dominánsan CO borítja.

3.2.1.2. Gyulladási hőmérséklet mérése: hidrogén

Cho és Law [37] hidrogén és levegő elegyének gyulladását vizsgálták 127 μm átmérőjű platinaszál katalizátor alkalmazásával, 5 cm/s gázáramlási sebesség mellett. Sajnos mindössze négy különböző koncentrációjú elegyet mértek. (Ezt a mérést később Vlachos [31] használta fel modelljének ellenőrzésére.)

Fassihi és munkatársai [35] szintén 127 μm átmérőjű platinaszálon mérték hidrogén, oxigén és nitrogén elegyének gyulladási hőmérsékletét. A katalizátorszál fűtését a rajta átfolyó áram Joule-hője biztosította; a hőmérsékletre a platinaszál ellenállásának méréséből következtettek. A hidrogén és oxigén parciális nyomásának összegét állandóan (45 Torr) tartották, a gázáramlási sebesség pedig 0.9 cm/s volt. A mért gyulladási hőmérsékletek 315 K és 435 K között voltak. Ezeket a méréseket is többször újra kiértékelték, lásd pl. [33, 34, 40, 81, 86].

Ikeda és munkatársai [32] metánlánggal és elektromos fűtőtesttel fűthető platinalemez katalizátort használtak; a hőmérsékletet a katalizátorhoz forrasztott termopárral mérték. Mérési pontjaiknak hatalmas a szórása, és szintén túl kevés különböző koncentráció mellett mértek.

Fernandes és munkatársai [36] platinalemezen végzett vizsgálataik során mértek gyulladási hőmérsékletet is, de munkájuk elsősorban a termikusan önfenntartó folyamatra összpontosult, így a gyulladásihőmérséklet-adatokat a publikációban csak megemlítik.

Deutschmann és munkatársai [49] ellenállásként áramkörbe kapcsolt platinalemez katalizátort használtak, melynek segítségével nitrogénnel hígított H_2 – O_2 elegy gyulladását tanulmányozták. A katalizátor hőmérsékletét ellenállásméréssel határozták meg. A hidrogén és oxigén összmennyisége a teljes gázelegy 5.9%-a volt. A beállított $H_2/(H_2+O_2)$ arány 0.3 és 0.7 közé esett, a gyulladási hőmérsékletre pedig 330 K és 390 K közötti értékeket mértek. Ezt a mérést Park és munkatársai [81], és Behrendt és munkatársai [87] is újra elemezték.

A fenti kísérletek mindegyikében nagyobb tüzelőanyag-arányhoz magasabb gyulladási hőmérséklet tartozott, vagyis a gazdagabb gázelegy kevésbé volt reaktív, a CO

esetéhez hasonlóan. Ebből arra következtethetünk, hogy a felületen gyulladás előtt a hidrogénatomok borítottsága csaknem teljes.

3.2.1.3. Gyulladási hőmérséklet mérése: metán

Veser és Schmidt [59] vékony platinalemez katalizátor használatával metán–levegő elegyek gyulladási hőmérsékletét tanulmányozták; a gyulladáshoz szükséges fűtést úgy biztosították, hogy a katalizátort ellenállásként kapcsolták az áramkörbe, így mérni tudták a fűtőteljesítményt is. A gázáramlási sebesség 2.5 cm/s volt, a felület hőmérsékletét pedig a lemez hátoldalához erősített termopárral határozták meg. A mért gyulladási hőmérséklet 350°C és 600°C közé esett. Ezt a mérést később többen újra kiértékelték [63, 77, 88, 89].

Williams és munkatársai [14] szintén platinafóliát használtak katalizátorként. Méréseik nagy részénél a katalizátor a gázáramlásra merőlegesen helyezkedett el (sík katalizátor esetén csaknem minden más kísérletben ezt az elrendezést használták), de végeztek méréseket a gázáramlással párhuzamos katalizátorfólián is. A fóliát elektromosan fűtötték, a felületi hőmérsékletre pedig a katalizátor ellenállásából következtettek. Méréseik középpontjában a bifurkációs viselkedés tanulmányozása állt, és a homogén reakció beindulását is vizsgálták; a közölt grafikonokon a hőmérsékletskála 0°C és 1600°C között volt, ezért sajnos a katalitikus gyulladás hőmérséklete csak nagy hibával olvasható le. A mért katalitikus gyulladási hőmérsékletek jól egyeznek Veser és Schmidt adataival [59].

Behrendt és munkatársai [87] is platinafóliát használtak, amit elektromosan fűtöttek. A hőmérsékletet a katalizátor ellenállásának meghatározásával mérték. A gázelegy metán és oxigén mellett 94.1% nitrogént tartalmazott hígítógázként; az áramlási sebesség 8 cm/s volt. A mérések nagy része metánban gazdag vagy nagyon gazdag gázelegyre vonatkozott: a CH_4/O_2 arány 0.4 és 24 közé esett; gyulladási hőmérsékletre 530 és 900 K közötti értékeket mértek. Ezeket a méréseket is több alkalommal újra kiértékelték [82, 89, 90].

Griffin és Pfefferle [25] 250 μm átmérőjű platinaszál katalizátoron mérte metán és levegő nitrogénnel hígított elegyének gyulladási hőmérsékletét. A katalizátort elektromosan fűtötték fel, hőmérsékletét pedig ellenállásméréssel határozták meg. A mért ekvivalenciaarányok 0.2 – 1.6 között voltak, a tapasztalt gyulladási hőmérsékletek pedig 800 K és 930 K közé estek. A közlemény sajnálatos hiányossága, hogy az alkalmazott gázáramlási viszonyok leírása nem teljes, pl. a gázáramlási sebesség megadása hiányzik.

Az összes metánra vonatkozó gyulladásihőmérséklet-mérés közös tapasztalata, hogy a növekvő metánkoncentráció a gyulladási hőmérsékletet csökkenti, vagyis a reaktivitást

növeli. Ebből arra következtethetünk, hogy a felületet ebben az esetben oxigén borítja a gyulladás előtt.

3.2.1.4. Gyulladási hőmérséklet mérése: etilén és propilén

Cho és Law [37] etilén és levegő ill. propilén és levegő elegyének gyulladását vizsgálták 127 μm átmérőjű platinaszál katalizátor alkalmazásával, 5 cm/s gázáramlási sebesség mellett. Az általuk mért koncentrációtartomány (térfogatszázalékban): 0.5 – 2.5 % C_2H_4 ill. 0.25 – 1.75 % C_3H_6. A mért gyulladási hőmérsékletek etilén esetén 400°C és 520°C közé, propilén esetén 350°C és 520°C közé estek. Az általuk mért összetétel-tartományban növekvő tüzelőanyag-koncentrációval a gyulladási hőmérséklet emelkedett, ami tüzelőanyaggal borított felületet mutat.

Veser és Schmidt [59] a metánnál alkalmazott módszert követték etilén és propilén esetén is: vékony platinalemez katalizátort használtak, a katalizátort elektromosan fűtötték, a felület hőmérsékletét pedig a lemez hátoldalához erősített termopárral határozták meg. A gázáramlási sebesség itt is 2.5 cm/s volt. A mért összetétel-tartományban a gyulladási hőmérséklet nem monoton függvény szerint változott, hanem minimuma volt kis tüzelőanyag – oxigén aránynál. Ez azt mutatja, hogy általában az olefin borítja a felületet, de nagy oxigénfeleslegnél ez megváltozik.

3.2.1.5. Gyulladási hőmérséklet mérése: más anyagok

Cho és Law [37] az előző pontokban már leírtakon kívül propán – levegő és bután – levegő gázelegyek gyulladási hőmérsékletét is megmérték platinaszál katalizátoron, de a vizsgált elegyösszetételek száma csak 4 ill. 5 volt. Hiam és munkatársai [76] mérték etán, propán, bután és izobután gyulladási hőmérsékletét, de csak néhány elegyösszetételre adtak meg adatot.

Griffin és Pfefferle [25] platinaszál katalizátoron mérte etán és levegő nitrogénnel hígított elegyének gyulladási hőmérsékletét. A katalizátort elektromosan fűtötték fel, hőmérsékletét pedig ellenállásméréssel határozták meg. Különféle katalizátor-átmérőket alkalmaztak, és elég széles koncentrációtartományban mértek, sajnálatos, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények leírása hiányos.

Lanny D. Schmidt csoportja két közleményben számoltak be etán, propán és bután platinafelületen [59], ill. etán platina, palládium, ródium, irídium és nikkel felületeken [75] vizsgált katalitikus gyulladásáról. A közölt összetétel – gyulladási hőmérséklet görbék egyike sem monoton, mindegyiken jól kivehető minimum látható, ami a borítottsági dominancia változására utal.

Williams és munkatársai [14] elektromosan fűtött platinafólia katalizátoron mérték propán és ammónia oxidációját; a közölt grafikonokon a teljes bifurkációs görbék láthatók, így az ábrázolt széles hőmérséklettartomány miatt a katalitikus gyulladás hőmérséklete csak igen nagy hibával olvasható le.

Avcı és munkatársai [18] δ-Al_2O_3 hordozóra felvitt Pt-, Ni-, és Pt-Ni keverék-katalizátoron propán és bután oxidációja konverziójának hőmérsékletfüggését mérték, ebből következtettek gyulladási hőmérsékletre. Az általuk alkalmazott eljárásban a gyulladási hőmérséklet definícióját az eddigiektől eltérően értelmezték, továbbá a katalizátort is hordozóra felvive használták, így méréseik közvetlenül nem hasonlíthatók össze az előzőekkel. Ugyanez mondható el Wu és munkatársai [54] mérésére, akik a gyulladási hőmérsékletet Avcı kutatócsoportjához [18] hasonlóan értelmezték; ők γ-Al_2O_3 ill. ZrO_2 hordozóra felvitt platina és palládium katalizátoron mértek szén-monoxidot, propánt ill. propilént tartalmazó gázelegyeket.

3.2.2. Katalitikus reaktorok konverziójának vizsgálata

A katalitikus reaktorok konverziójának tanulmányozásakor főként olyan monolitikus katalizátort vizsgáltak, amely sok párhuzamos, katalitikus falú csatornát tartalmaz (6. ábra). E katalizátortípusnak előnye a nagy aktív felület, aminek a gyakorlati alkalmazásoknál van fontos szerepe; hátránya viszont, hogy tanulmányozásakor bonyolult áramlási viszonyokat kell figyelembe venni. A vegyiparban előnyösen alkalmazhatók a rövid kontaktidejű monolitikus reaktorok (*short contact time reactor*), melyeknél az áramlás viszonylag gyors, és a reakcióidő 10 ms nagyságrendű. Rövid kontaktidejű reaktorokat pl. etán eténné történő részleges oxidációjára [19], vagy metán parciális oxidációjára [91] használtak. Ilyen reaktorokat tanulmányoztak Bodke és munkatársai [92], Zerkle és munkatársai [19], illetve Dietz és munkatársai [93]. Az egyedi kísérleti elrendezés miatt érdemel említést egy holland kutatócsoport munkája, akik platinaháló katalizátoron vizsgálták a metán parciális oxidációjának szelektivitását és konverzióját [4].

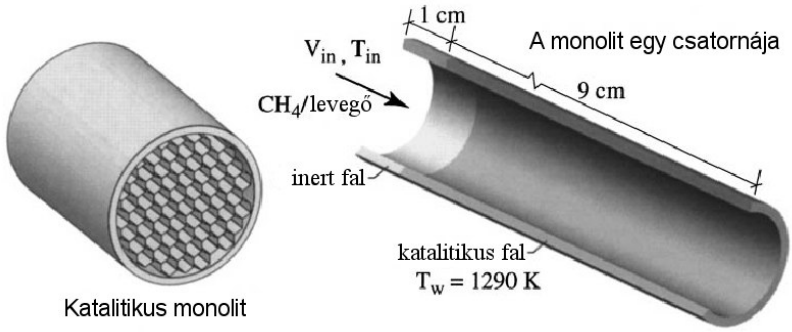
A katalizátor hőmérsékletének mérésére a katalitikus gyulladási méréseknél alkalmazott módszerek mellett optikai pirométert is használtak, amikor a katalizátor hőmérséklete igen magas volt (> 700°C).

A katalitikus reaktorokban a gázfázisú koncentrációk követésére többféle módszert alkalmaztak. Két gyakran alkalmazott módszer a gázkromatográfia [62, 68, 73] és a tömegspektrometria [68, 71], amelyekkel egyszerre több anyag koncentrációja követhető. Egyes anyagok, pl. nitrogén-oxidok, CO, CH_4, O_2 koncentrációjának meghatározására számos

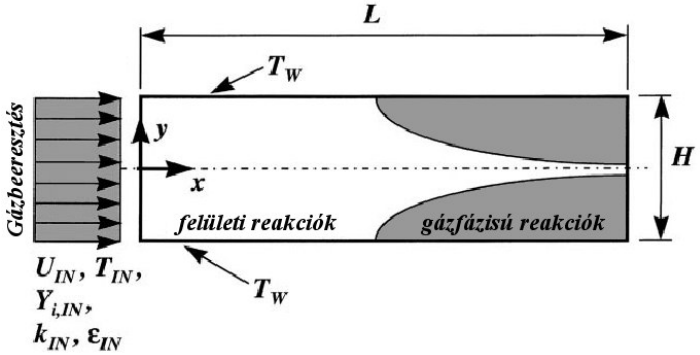
kutatócsoport specifikus módszereket használt. Raman-spektroszkópiával határozták meg Appel és munkatársai [47, 94] a H_2, O_2, N_2, H_2O koncentrációját, illetve Taylor és munkatársai a metán koncentrációját [74]. Dupont és munkatársai a szén-monoxid koncentrációját infravörös spektroszkópiai módszerrel határozták meg [64]. A nitrogén-oxidok koncentrációja meghatározható pl. kemilumineszcenciás módszerrel [62]. Dupont és munkatársai [64], illetve Lee és munkatársai [55] oxigénkoncentráció meghatározására paramágneses analizátort használtak, amely mágneses szuszceptibilitás mérése alapján működik.

A katalitikus gyulladás folyamatának leírása szempontjából ezek a kísérletek csak közvetetten használhatók: a kísérleti adatok szimulációjához használt (esetleg a mérési adatokra optimalizált) részletes reakciómechanizmusok felhasználhatók a gyulladási folyamat leírására (lásd a 3.4. alfejezetet). Azok a közlemények, ahol a katalitikus reaktorok konverzióját egylépéses (globálkinetikai) folyamattal szimulálták, a reakciósebességet a kísérleti adatokra illesztve, nem alkalmazhatók a katalitikus gyulladás leírására.

a)



b)



6. ábra a) Monolitikus katalizátor és ennek egy csatornája [95]; b) a katalizátorcsatorna vázlata a lejátszódó reakciók jelölésével [62].

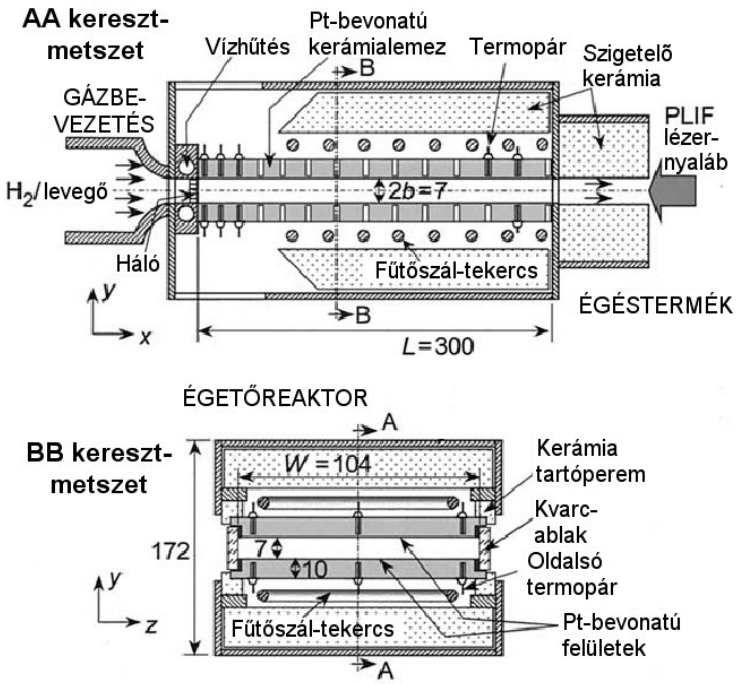
3.2.3. A katalitikus felület hatása a homogén égésre

A katalitikus felület homogén gázfázisú reakcióra gyakorolt hatásának kísérleti vizsgálatára háromféle reaktort használtak: gázáramba helyezett katalizátorszálat (1. ábra) [22], a gáz áramlására merőlegesen elhelyezett katalizátorlemezt (2. ábra) [24, 41, 57, 96], és katalitikus falú áramlásos reaktort (*catalytically stabilized thermal reactor*) (7. ábra) [66, 94, 97].

Ezeknél a vizsgálatoknál szükség van a gázfázis hőmérsékletének ismeretére, melyet leggyakrabban termoelem segítségével határoznak meg. Egy ritkábban alkalmazott, kifinomult módszer a molekulák rezgési szintjeinek hőmérsékletfüggő betöltöttségén alapul: az inert N_2-molekula rezgési színképét vizsgálták Raman-spektroszkópiával, és a vonalintenzitásokból számították ki a gázhőmérséklet [47, 48, 94].

A katalizátorfelület gázfázisú reakciókra gyakorolt hatásának vizsgálatakor fontos a gyökök gázfázisú koncentrációinak ismerete, lehetőleg a katalizátortól mért távolság függvényében. Oxidációs reakciók során a legfontosabb gyökök egyike az OH-gyök, amely igen sok gázfázisú reakcióban vesz részt, így koncentrációját fontos meghatározni. Az egyik gyakran alkalmazott módszer az OH-gyök lézer indukálta fluoreszcenciájának mérésén alapul (OH-LIF) [60]. Ennek továbbfejlesztett változatánál a fluoreszcenciát nem vonalszerű lézersugárral, hanem széles, sík alakú lézernyalábbal gerjesztik (OH-PLIF) (2. d ábra, 7. ábra) [66, 94, 97], ami lehetővé teszi, hogy egyetlen mérésből meghatározzák az OH-gyök koncentrációjának kétdimenziós helyfüggését is. A lézer indukálta fluoreszcencia kétfotonos gerjesztéssel az oxigénatomok koncentrációjának meghatározására is használható, alkalmasan megválasztott hullámhosszú gerjesztő lézerrel [60].

A katalitikus felület homogén égésre gyakorolt hatásának egyik fő oka (a hőátadáson kívül) a gázfázisú gyökök adszorpciója ill. a felületi gyökök deszorpciója, emellett szerepe van a tüzelőanyag és az oxigén adszorpciójának és deszorpciójának is. Az ebben a témában talált közlemények közül azok használhatók fel közvetlenül a katalitikus gyulladás folyamatának leírása szempontjából, ahol részletes felületi reakciómechanizmus felhasználásával szimulálták a kísérleti eredményeket, ui. a mechanizmus paraméterei várhatóan felhasználhatók a katalitikus gyulladás leírásakor is.



7. ábra Katalitikus falú áramlásos reaktor, amelyben a katalitikus folyamatoknak a homogén gyulladásra gyakorolt hatását vizsgálták [66, 94, 97].

3.3. *A heterogén elemi folyamatok kinetikája*

A katalitikus gyulladás kvantitatív leírása szempontjából legfontosabbak az adszorpció, a deszorpció és a kémiai reakciók kinetikájával foglalkozó közlemények. A felületi folyamatok tanulmányozására használt kísérleti módszerek az elmúlt két-három évtizedben rohamosan fejlődtek, egy sor új technikát fejlesztettek ki, melyekkel a felületi folyamatok kinetikája is tanulmányozható. A heterogén katalitikus folyamatok során lejátszódó elemi reakciók kísérleti vizsgálatáról néhány éve jelent meg egy összefoglaló közlemény [98], amely a felülettudomány minden ágát megemlíti; tárgyalja a felületi részecskék azonosítását, a felületeken lejátszódó reakciók kinetikájának, dinamikájának, energetikájának vizsgálatát, és az összetett reakciók mechanizmusának leírását. Ez az összefoglaló az összes jelentős felülettudományi kísérleti módszert felsorolja, és számos példával illusztrálja azok alkalmazását, viszont az egyes rendszereket részletesen nem tárgyalja.

Miként azt Zaera is írja összefoglaló cikkében [98], az elemi felületi reakciók tanulmányozására használt kísérleti módszerek döntő többségére jellemző, hogy tiszta egykristály felületet, igen kis nyomást és gyakran alacsony hőmérsékletet igényelnek. A gyakorlati katalitikus alkalmazásokban azonban nem alkalmazható egykristály felület, a nyomás jellemzően közel van a légköri nyomáshoz (vegyipari folyamatoknál még nagyobb is lehet), a hőmérséklet pedig számottevően magasabb a felületi reakciók tanulmányozásánál szokásos hőmérséklettartománynál. Ezen okok miatt kérdéses lehet, hogy a gyökeresen eltérő körülmények között meghatározott tulajdonságok milyen mértékben maradnak érvényesek a katalitikus égés jellemző körülményeinél.

A következő pontokban röviden áttekintem az adszorpcióra, a deszorpcióra és a felületi kémiai reakciókra vonatkozó szakirodalmat.

3.3.1. Felületi koncentráció, felületi borítottság

A felületen adszorbeált részecskék mennyiségi viszonyainak leírására kétféle megközelítést szokás alkalmazni: a felületi koncentrációt (γ_i [mol m^{-2}]), ami abszolút mennyiség; és a felületi borítottságot (ϑ_i [–]), ami az összes felületi helyek felületi koncentrációjához (Γ [mol m^{-2}]) viszonyított relatív érték:

$$\vartheta_i = \frac{\gamma_i}{\Gamma} \tag{1}$$

A kétféle megközelítés egyenértékű, mivel csak a Γ skálázófaktorban különböznek, mégis gyakran praktikusabb a felületi borítottságokra felírni a matematikai modelleket. Ennek oka, hogy a ϑ_i borítottság értékek 0 és 1 közé eső, mértékegység nélküli számok, melyek kényelmesebben kezelhetők. A dolgozat további részében az egyenletekben felületi borítottságot használok, de ott, ahol az valamilyen szempontból fontos, a kétféle megközelítés közötti eltérésekre felhívom a figyelmet.

Az adszorpció egy felületen a különböző anyagfajtákra általában kompetitív, ekkor az összes anyagfajta számára ugyanazok a felületi helyek állnak rendelkezésre; vannak azonban olyan esetek is, amikor az egyes anyagfajták csak bizonyos típusú felületi helyen tudnak megkötődni, ekkor beszélünk nemkompetitív adszorpcióról.

Kompetitív adszorpció esetén az összes anyagfajta ugyanazokat a felületi helyeket foglalhatják le, ezért a különféle anyagfajtákra (i) vonatkozó borítottságoknak (ϑ_i) és a borítatlan felületi helyek arányának (ϑ_v) összege mindig 1:

$$\vartheta_\mathrm{v} + \sum_i \vartheta_i = 1 \tag{2}$$

A platinafémeken lejátszódó heterogén katalitikus égési folyamatokra az irodalomban mindenütt kompetitív adszorpciót használnak, azaz a dolgozatban ismertetett összes rendszer esetén használható a (2) egyenlet.

3.3.2. Adszorpció és deszorpció

Felületeken lejátszódó adszorpciós-deszorpciós folyamatok általános egyenlete a következő:

$$\mathrm{B}_i + \nu_{i,\mathrm{A}}\ \mathrm{M(a)} \rightleftharpoons \nu_{i,\mathrm{A}}\ \mathrm{B}_i\mathrm{(a)}$$

Itt B_i az i-edik anyag gázfázisbeli molekulája, M(a) a felület egy atomja vagy adszorpcióra képes pozíciója, B_i(a) pedig a felületen adszorbeált anyagfajtá(ka)t jelöli. E fejezet első részében az adszorpcióra és deszorpcióra vonatkozó, általánosan használt képleteket sorolom fel, majd a dolgozatom középpontjában álló anyagok adszorpciójára vonatkozó irodalmat foglalom össze.

ADSZORPCIÓ

Az adszorpció sebességét (a felület és az adszorbeálódó molekula anyagi minőségén kívül) a felület és a gázfázis állapota határozza meg. Az adszorpcióhoz az szükséges, hogy

egy gázmolekula a felülettel ütközzön. A felülettel ütköző molekulák ütközési gyakoriságát (Z_i) ütközési számnak nevezzük, értéke a gáz p_i parciális nyomásától, m_i molekulatömegétől és a T hőmérséklettől függ [99]:

$$Z_i = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi\, m_i\, k_\mathrm{B}\, T}} \tag{3}$$

Az adszorpció sebessége ($r_{i,\mathrm{A}}$) arányos az ütközési számmal és az aktuális borítottságra vonatkozó megkötődési együtthatóval (S_i, *sticking coefficient*):

$$r_{i,\mathrm{A}} = \frac{Z_i}{N_\mathrm{A}} \cdot S_i \tag{4}$$

A megkötődési együttható annak valószínűségét adja meg, hogy egy, a felülettel ütköző molekula adszorbeálódik. A megkötődési együttható értéke a felület és a megkötődő részecske anyagi minőségén túl függ a felület aktuális borítottságától, és esetleg a hőmérséklettől is. Bár a megkötődési együttható értéke a borítottságnak bonyolult függvénye is lehet, leggyakrabban az üres helyek aránya szerinti hatványfüggvényt használnak leírására ($n_{i,\mathrm{A}}$ az i-edik anyag adszorpciójára vonatkozó reakciórend):

$$S_i = S_{i,0}\, \vartheta_\mathrm{v}^{\,n_{i,\mathrm{A}}} \tag{5}$$

Az adszorpció sebessége a gázmolekula koncentrációjára vonatkoztatva mindig elsőrendű (az ütközési szám egyenesen arányos a parciális nyomással), az üres felületi helyekre vonatkoztatott $n_{i,\mathrm{A}}$ reakciórend azonban függhet az anyagi minőségtől. A nulla borítottságra vonatkozó megkötődési együttható (*zero coverage sticking coefficient*, $S_{i,0}$) értéke az anyagi minőségen kívül függhet a hőmérséklettől, ezt az esetet aktivált adszorpciónak hívjuk.

DESZORPCIÓ

A deszorpció sebességét az anyagi minőségeken kívül a felület állapota (borítottsága, hőmérséklete) határozza meg. A borítottságtól való függést a deszorpcióra vonatkozó reakciórend ($n_{i,\mathrm{D}}$) segítségével írhatjuk le:

$$r_{i,\mathrm{D}} = \Gamma \cdot k_{i,\mathrm{D}} \cdot \vartheta_i^{\,n_{i,\mathrm{D}}} \tag{6}$$

A deszorpcióra vonatkozó $k_{i,\mathrm{D}}$ reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggését leggyakrabban egy Arrhenius típusú kifejezéssel írják le:

$$k_{i,\mathrm{D}} = A_{i,\mathrm{D}} \cdot \mathrm{e}^{-E_{i,\mathrm{D}}/RT} \tag{7}$$

A pontosabb leírás érdekében gyakran alkalmaznak borítottságtól függő deszorpciós aktiválási energiát, ahol egy $E_{i,\mathrm{ret}}$ taszítási energia taggal veszik figyelembe az aktuális borítottságot:

$$E_{i,\mathrm{D}} = E_{i,\mathrm{D}}^{\vartheta_i=0} - \vartheta_i \cdot E_{i,\mathrm{ret}} \tag{8}$$

A következő alfejezetekben összefoglalom a doktori munkám során fontos anyagfajták adszorpciójára és deszorpciójára vonatkozó szakirodalmat. A katalitikus gyulladási kísérletek nagy részét polikristályos platina katalizátoron végezték, a modellekben azonban gyakran használtak egykristály platinára meghatározott paramétereket, ezért megkíséreltem minden olyan publikációt áttekinteni, ahol akár egykristály, akár polikristályos platinára vonatkozó adszorpciós vagy deszorpciós tulajdonságokat közöltek. A leglényegesebb paraméterek irodalomban meghatározott értékeit a 6.5. alfejezetben található 2. táblázatban hasonlítom össze a doktori munkám során meghatározott értékekkel.

3.3.2.1. Oxigén

Az oxigén platinafelületen történő adszorpciójára és deszorpciójára vonatkozóan több kísérleti munkát is találtam, az eredmények azonban nem tűnnek konzisztensnek. **Campbell** és munkatársai [100] Pt(111) egykristály felületet vizsgáltak molekulasugár-kísérletekkel. Ők az adszorpciót 320 K-en másodrendűnek, 520 K-en elsőrendűnek, a deszorpciót pedig hőmérséklettől függetlenül másodrendűnek találták. **Williams** és munkatársai [101] OH-gyök platina fólia felületéről történő deszorpcióját tanulmányozták H_2, O_2 és H_2O jelenlétében lézer-indukált fluoreszcenciával (LIF), 1000–1800 K közötti felületi hőmérsékleten. Ők az adatokat elsőrendű adszorpcióval és elsőrendű deszorpcióval értelmezték, de a közleményben megemlítik, hogy a modellszámításaik kvalitatív eredményét másodrendű adszorpció és deszorpció használata sem változtatta volna meg. **Modellekben** néhányan elsőrendű [90, 102], de a legtöbben másodrendű adszorpciót használtak, pl. [33, 44, 46, 63, 81, 85, 103, 104], és előfordult harmadrendű adszorpció alkalmazása is [34, 40, 41]. **Kulginov** [40] harmadrendű oxigén-adszorpciót használt, de azt állította, hogy másodrendű adszorpcióval csaknem ugyanolyan jó eredményeket kapott volna.

Peng és Dawson [105] polikristályos platina felületen elsőrendű deszorpciós kinetikát állapított meg 700 K hőmérsékleten, hőmérséklet-programozott deszorpcióval kapcsolt tömegspektrometriával. Legtöbb modellben másodrendű deszorpciót használtak,

pl. [31, 44, 61, 86, 104, 106], de néhány közlemény szerzői elsőrendű deszorpcióval számoltak [63, 81, 102].

Az oxigén polikristályos platinán való megkötődési együtthatóját illetően nagy a bizonytalanság. Az irodalomban található mért $S_{O_2,0}$ értékek széles tartományt ölelnek fel. **Ljungström** és munkatársai [45] 1200 K hőmérsékleten lézerindukált fluoreszcenciával 2–200 mTorr nyomáson $S_{O_2,0} = 0.02$ értéket határoztak meg. **Collins** és munkatársai [107] nagyvákuumban oxigén termikus deszorpcióját mérték 650–900 K között; ők $S_{O_2,0} = 0.05$ értéket határoztak meg. **Völter** és munkatársai [108] nagyvákuumban, 323 K-en $S_{O_2,0} = 0.14$ értéket kaptak. **Peng** és Dawson [105] nagyvákuumban történő adszorpció mérésével $S_{O_2,0} = 0.16$ értéket határoztak meg 300 K-en.

A **modellekben** használt megkötődési együtthatók is erősen változók: a szerzők vagy becsült értékeket, vagy az irodalomban közölt mért értékeket használtak; ez utóbbiak egy része azonban egykristály felületre vonatkozott, így használatuk megkérdőjelezhető. Amikor hőmérséklettől függetlennek tekintették a megkötődési együtthatót, akkor a következő értékeket használták: 0.0003 [90], 0.003 [102, 109], 0.01 [63], 0.02 [34, 40], 0.023 [41, 61, 110, 111], 0.0279 [36], 0.03 [81], 0.04 [31, 101], 0.07 [106], 0.1 [85], és 0.279 [104, 112]. **Deutschmann** és munkatársai, pl. [33, 82, 86] általában hőmérsékletfüggőnek tekintették a megkötődési együtthatót, és a következő képletet használták: $S_{O_2,0} = 0.07 \cdot (300\,\mathrm{K} / T)$.

Oxigén deszorpciójának aktiválási energiáját Pt(111) felületen több kutatócsoport is meghatározta. **Parker** és munkatársai [113] hőmérséklet-programozott deszorpcióval (*Temperature Programmed Desorption, TPD*) nagy oxigénborítottságú felületet vizsgáltak nagyvákuumban 500 és 900 K között. Kis borítottságú felületre 213 kJ/mol aktiválási energiát kaptak, nagyobb borítottságnál azonban az aktiválási energia 180 kJ/mol értékre csökkent. **Campbell** és munkatársai [100] szintén 213 kJ/mol aktiválási energiát kaptak kis borítottságra molekulasugár-kísérletek eredményeként, ami nagyobb borítottságnál 175 kJ/mol-ra csökkent. **Matsushima** [114] alacsony hőmérsékleten 217.6 kJ/mol értéket határozott meg. **Peng** és Dawson [105] nagyvákuumban, tömegspektrométerrel kapcsolt hőmérséklet-programozott deszorpcióval (TPD-MS) két deszorpciós lépést talált, ezekre a mért deszorpciós aktiválási energia 226 kJ/mol és 163 kJ/mol volt.

Modellekben általában borítottságtól függő deszorpciós aktiválási energiát használtak [31, 33, 61, 63, 81, 82, 86, 90, 101, 102, 104, 106, 109, 111, 112, 115, 116], de előfordult borítottságtól független érték is [61]. Az összes modellben 210–235 kJ/mol közé

esett a nulla borítottságra vonatkozó érték, a (9) egyenletben szereplő taszítási energia tagban viszont nagyobb eltérések voltak. **Deutschmann** csoportja egyes közleményeikben, pl. [33, 49] 40 kJ/mol taszítási energiát használt, máshol 60 kJ/mol [82, 95, 116] vagy 90 kJ/mol [117] értékkel számoltak; ezeket az értékeket mások is átvették, pl. [47]. **Zerkle** [19] taszítási energiaként jóval nagyobb, 188 kJ/mol értéket használt etán parciális oxidációját leíró mechanizmusában; az általa szimulált körülmények között az oxigén koncentrációja elég kicsi volt, így a teljes oxigén-borítottságra vonatkozó határérték nem tekinthető reálisnak.

Az oxigén deszorpciójának preexponenciális tényezőjére mért adatot egyáltalán nem találtam, modellekben mindenhol csak becsült értékeket használnak. **Modellekben** elsőrendű deszorpció feltételezésével a preexponenciális tényezőre $5.0 \cdot 10^{12}$ s^{-1}, pl. [102] vagy $1.0 \cdot 10^{13}$ s^{-1} [63, 81, 101] értéket használtak, másodrendű deszorpció esetén pedig vagy $1.0 \cdot 10^{21}$ cm mol^{-1} s^{-1}, pl. [61, 109, 111], vagy $3.7 \cdot 10^{21}$ cm mol^{-1} s^{-1} [33, 82, 86, 106, 116] értéket.

3.3.2.2. Szén-monoxid

Az irodalomban nem találtam kísérletileg meghatározott értéket a szén-monoxid adszorpciójának és deszorpciójának reakciórendjére, de a legtöbb, **modellezéssel** foglalkozó publikációban másodrendű adszorpciót ($n_{CO,A} = 2$), pl. [50, 82, 85, 86, 95, 116] és elsőrendű deszorpciót ($n_{CO,D} = 1$) [50, 61, 63, 82, 85, 86, 102, 109] tételeznek fel.

A szén-monoxid megkötődési együtthatóját platina felületen kísérletileg több alkalommal is meghatározták. **Campbell** és munkatársai [118] Pt(111) egykristály felületen 310 K hőmérsékleten $S_{CO,0} = 0.84 \pm 0.05$ értéket mértek molekulasugár-kísérletekkel, melyet 300 K és 450 K között hozzávetőleg állandónak találtak. Ugyanebben a közleményben hőmérséklet-programozott deszorpcióval is meghatározták a CO megkötődési együtthatóját Pt(111) felületen, a mért érték 300 K-en $S_{CO,0} = 0.85$ volt. **Ertl** és munkatársai [119] Pt(111) felületen nagyvákuumban hőmérséklet-programozott deszorpcióval, kvadrupól-tömegspektrometriás detektálással azt találták, hogy a CO megkötődési együtthatója 1-től nem eshet távol, de pontos értéket nem tudtak megadni; ebben a közleményben idéztek két másik munkát, ahol $S_{CO,0} = 0.67$ ill. 0.45 értéket közöltek. **Campbell** és munkatársai [80] egy másik publikációjukban, szintén molekulasugár-kísérletekkel $S_{CO,0} = 0.8$ értéket adtak meg, szintén Pt(111) felületre. **Yeo** és munkatársai [120] mikrokalorimetriás módszerrel szintén $S_{CO,0} = 0.8$ értéket határozott meg Pt(111) felületre. **Liu** és munkatársai [121] dinamikus molekulasugár-kísérletekkel

nagyvákuumban, 300 K-en Pt(111) felületre $S_{CO,0} = 0.65$ értéket határoztak meg. Polikristályos felületre egyetlen megkötődésiegyüttható-mérést találtam: **Collins** és munkatársai [107] $S_{CO,0} = 1.0$ értéket határoztak meg polikristályos platina felületre, nagyvákuumban, termikus deszorpció mérésével. **Modellekben** a megkötődési együttható értékére csaknem mindig 0.84-et használtak [61, 82, 85, 86, 90, 102, 106], egy helyen találtam kissé más értéket, ami 0.89 volt [122].

Ertl és munkatársai [119] Pt(111) felületen nagyvákuumban kisenergiájú elektrondiffrakcióval (*low energy electron diffraction, LEED*) kis borítottságnál 117 kJ/mol deszorpciós aktiválási energiát állapítottak meg, ami nagy borítottságnál 92 kJ/mol értékre csökkent. A deszorpció preexponenciális tényezőjét $1 \cdot 10^{15}$ s^{-1} értéknek becsülték. **Campbell** és munkatársai [118] hőmérséklet-programozott deszorpcióval $E_{CO,D} = 146$ kJ/mol deszorpciós aktiválási energiát és $1.25 \cdot 10^{15}$ s^{-1} deszorpciós preexponenciális tényezőt mértek, szintén Pt(111) fellületen. **Gland** és Kollin [52] szintén hőmérséklet-programozott deszorpcióval mért Pt(111) felületet, ők $E_{CO,D} = 98$ kJ/mol deszorpciós aktiválási energiát határoztak meg. **Yeo** és munkatársai [120] mikrokalorimetriás módszerrel mérték Pt(111) felületen a CO adszorpcióhőjét; kis borítottságnál 183±8 kJ/mol értéket kaptak, míg nagy borítottságnál ez 118±19 kJ/mol-ra csökkent. (Az adszorpcióhőt gyakran használják a deszorpció aktiválási energiájának közelítésére.)

Collins és munkatársai [107] polikristályos platina felületre, nagyvákuumban, termikus deszorpció mérésével meghatározták a CO deszorpciójának aktiválási energiáját: kétféle adszorbeált állapotot tételeztek fel, ezekre különböző aktiválásienergia-értéket kaptak: 134 kJ/mol ill. 105 kJ/mol értéket. A deszorpció preexponenciális tényezőjére $1 \cdot 10^{13}$ s^{-1} értéket becsültek.

Modellekben leggyakrabban 125.5 kJ/mol értéket használtak, pl. [82, 86, 90, 102]. Amikor borítottság-függő kifejezéssel írták le a deszorpció aktiválási energiáját, ott a teljes CO-borítottságnál számított értékek 103.4 kJ/mol [117] és 163 kJ/mol [85] közé estek. Deutschmann és munkatársai korábban, pl. [82, 86] állandó 125.5 kJ/mol értéket használtak, majd áttértek borítottság-függő kifejezésre. Az első ilyen publikációjukban [123] használt képlet $E_{CO,D} = (132.4 - 44.4 \cdot \vartheta_{CO})$ kJ/mol volt, de frissebb publikációikban, pl. [117] az $E_{CO,D} = (136.4 - 33 \cdot \vartheta_{CO})$ kJ/mol kifejezésre tértek át, ami teljes CO-borítottságnál 103.4 kJ/mol aktiválási energiának felel meg. A deszorpció preexponenciális tényezőjére általában az $1 \cdot 10^{13}$ s^{-1} becsült értéket használták.

3.3.2.3. Hidrogén

A hidrogén platinafelületen lejátszódó adszorpciós és deszorpciós folyamatait sokan vizsgálták. A kísérletek nagy része nagyvákuumban végzett, egykristály felületekre vonatkozó mérés volt, polikristályos platinát jóval kevesebben vizsgáltak.

A hidrogén platina felületen történő adszorpciójának reakciórendre vonatkozóan nincs egységes álláspont az irodalomban. A kísérletek nagyobb részében az adszorpciót másodrendű reakciónak találták, ugyanazon mérési adatok újabb kiértékelésekor azonban több esetben elsőrendű adszorpcióra következtettek. **Christmann** és munkatársai [124] nagyvákuumban, hőmérséklet-programozott deszorpcióval, Pt(111) egykristály felületen 150 és 420 K között másodrendű adszorpciót mértek. **Zhdanov** [125] később ezeket az adatokat újra kiértékelte, és elsőrendű kinetika alapján értelmezte. **Williams** és munkatársai [101] saját OH-LIF méréseiket elsőrendű adszorpciót és deszorpciót feltételezve értékelték ki, de megjegyzik, hogy másodrendű adszorpció és deszorpció használata a kvalitatív eredményeiket nem befolyásolta volna. **Procop** és Völter [126] polikristályos felületet vizsgáltak nagyvákuumban, impulzus-deszorpcióval (*flash desorption*), tömegspektrometriás detektálás mellett, és másodrendű adszorpciót találtak. **Lisowski** és munkatársai [127] adszorpciókinetikai és hőmérséklet-programozott deszorpciós méréseket végeztek polikristályos platina felületen, nagyvákuumban, az eredményekből pedig másodrendű adszorpcióra következtettek. **Lu** és Rye [128] a különféle kristálysíkokon lejátszódó adszorpciós és deszorpciós folyamatokat vizsgálta nagyvákuumban, izotópkicserélődéses módszerrel és hőmérséklet-programozott deszorpcióval, 250 és 650 K között, és másodrendű adszorpciós kinetikát talált. A **modellek** egy részében elsőrendű [33, 41, 46, 81, 82, 86, 95, 102, 103, 106, 110, 116], más részében másodrendű [31, 36, 61, 63, 89, 90, 104, 109, 111, 112, 129] adszorpciót használtak, de voltak olyan publikációk is, ahol az adszorpciós reakciórendre 0.5 értéket használtak [34, 40], sőt előfordult borítottságtól független megkötődési együttható is, azaz 0 reakciórend [44].

A megkötődési együtthatóra változatos értékeket találtam az irodalomban. A legkisebb értéket **Procop** és Völter [126] mérték, ők nagyvákuumban, polikristályos felületen 0.0045 értéket határoztak meg. **Norton** és Richards [130] nagyvákuumban, mikrokalorimetriás módszerrel polikristályos platina szálat vizsgáltak; a meghatározott megkötődési együttható 77 K-en 0.43, 273 K-en 0.09 volt. Egy másik közleményükben [131] izotópkicserélődési kísérletekről számoltak be, szintén polikristályos platina szálon, nagyvákuumban; a megkötődési együttható értékét 77 K-en 0.16-nak, 350 K-en 0.06-nak találták. Poelsema és munkatársai [132] Pt(111) kristályfelületen termikus energiájú

atomszórásos módszerrel (*Thermal Energy Atom Scattering, TEAS*) 90 K-en 0.045 értéket, 240 K-en pedig 0.06 értéket határoztak meg. **Ljungström** és munkatársai [45] 2 és 200 mTorr nyomás között, 900 és 1200 K közötti hőmérsékleteken OH-gyök koncentrációját mérték lézerindukálta fluoreszcenciás mérésekkel, és kalorimetriás méréseket is végeztek, ezek eredményéből a megkötődési együtthatóra 1200 K-en 0.04 értéket számítottak ki, amikor platinafóliát használtak, és ennél kb. háromszor nagyobb értéket, amikor platinaszálon mértek. Mérési adataikból közvetlenül kiszámítható a hidrogén és oxigén megkötődési együtthatóinak hányadosa, amire 2.4 és 2.6 értéket kaptak. Mért adataik értelmezésére felületi reakciómechanizmust állítottak össze, melyben a hidrogén megkötődési együtthatójára 0.046 értéket használtak. **Hellsing** és munkatársai [46] OH-gyök lézerindukált fluoreszcenciás mérései eredményét reakciókinetikai modellel értelmezték, és a modell paramétereit a mért adatokra illesztették; az egyik így meghatározott paraméter a hidrogén és oxigén megkötődési együtthatójának hányadosa volt, amire $S_{H_2,0}/S_{O_2,0}$ = 1.17 értéket kaptak. **Lu** és Rye [128] különféle egykristály-felületeket vizsgáltak nagyvákuumban, izotópkicserélődéses módszerrel; a kapott megkötődési együtthatók az egyes kristálysíkokon eltérőek voltak, a kapott értékek: 0.008, 0.016, 0.07, 0.14, 0.33. **Netzer** és Kneringer [133] nagyvákuumban, impulzus-deszorpcióval, tömegspektrometriás detektálással Pt(100) felületet tanulmányoztak, amin a megkötődési együttható értékét 0.17-nek találták. **Christmann** és munkatársai [124] nagyvákuumban, hőmérséklet-programozott deszorpcióval, Pt(111) egykristály felületen 150 és 420 K között 0.1 értéket határoztak meg a hidrogén megkötődési együtthatójára. Ezt a mérést **Zhdanov** [125] később újra kiértékelte, de a 0.1 értéken nem változtatott. **Lisowski** és munkatársai [127] polikristályos platina felületen végzett adszorpciókinetikai mérések eredményéből a megkötődési együtthatóra 0.95 értéket határoztak meg, melyet állandónak tekintettek a 78 K és 298 K közötti tartományban. **Williams** és munkatársai [101] OH-LIF méréseik feldolgozásakor használt modelljükben a hidrogén megkötődési együtthatóját 1-nek tekintették.

A megkötődési együtthatóra modellekben használt értékek szintén változatosak. Sok modellben **Ljungström** és munkatársai [45] modelljéből vették át a hidrogén megkötődési együtthatójára vonatkozó 0.046 értéket [33, 41, 61, 82, 86, 95, 106, 109, 116]. Sok más modellben használják a 0.05 értéket [34, 35, 40, 44, 63, 89, 90, 102, 103, 110, 111]. Park [81] modelljében 0.5 értéket használ, többen [31, 36, 104, 112, 129] pedig a megkötődési együtthatót 1.0-nak tekintik.

A hidrogén platinafelületről történő deszorpcióját nagyon kevés kivételtől eltekintve [34, 81, 101, 102] minden kutató másodrendű reakciónak tekintette, egykristály és polikristályos felületeken is.

A hidrogén platinafelületről történő deszorpciójának aktiválási energiáját egykristály és polikristályos platina felületén is megmérték. A két leggyakrabban alkalmazott módszer a hőmérséklet-programozott deszorpció (TPD) és az impulzus-deszorpció volt, mindkettő tömegspektrometriás detektálással, amelynek alkalmazásához nagyvákuumra volt szükség. (Ahol külön nem említem, ott e két módszer egyikét használták.) Sok esetben a meghatározott aktiválási energiát borítottságfüggőnek találták, ekkor a (8) egyenlet taszítási energiát leíró tagját is megállapították.

Pt(111) felületen **Christmann** és munkatársai [124] 39.7 kJ/mol deszorpciós aktiválási energiát határoztak meg, a TPD görbét 150 K és 420 K között felvéve. **Lu** és munkatársai [128] TPD-n kívül izotópcserés módszert is alkalmaztak, ők 250 K és 650 K között 73.2 kJ/mol értéket kaptak. **Netzer** és Kneringer [133] Pt(100) felületre 62 és 67 kJ/mol közötti értéket határoztak meg. **Nieuwenhuys** [134] téremissziós mikroszkópiával (*field-emission probe-hole microscopy*) több deszorpciós aktiválási energiát határozott meg, más-más egykristály-síkot vizsgálva. A kapott értékek: 58.5 kJ/mol, 67 kJ/mol, 71 kJ/mol, 92 kJ/mol, 100 kJ/mol, 109 kJ/mol. Polikristályos felületen **Procop** és Völter [126] 69.5 kJ/mol értéket kaptak. **Stephan** és munkatársai [135] platinafilm felület alkalmazásakor 50.2 kJ/mol értéket kaptak. **Norton** és Richards [130] polikristályos platinaszálon mikrokalorimetria alkalmazásával borítottságfüggő adszorpcióhőt határoztak meg: kis borítottságnál 104.6 kJ/mol volt a meghatározott adszorpcióhő, a felület teljes borítottsága mellett azonban csak 33.5 kJ/mol értéket kaptak. **Norton** egy másik munkájukban [136] nukleáris mikroanalízissel 67 kJ/mol értéket határoztak meg kis borítottságú felület esetén a deszorpciós aktiválási energiára, a taszítási energiára pedig 34 kJ/mol-t adtak meg, ami teljes borítottságnál 33 kJ/mol aktiválási energiának felel meg. **Lisowski** és munkatársai [127] négy deszorpciós lépcsőt különböztettek meg polikristályos felület vizsgálatakor. A legkisebb ezek közül 10.8 kJ/mol volt, amit molekuláris adszorpcióhoz rendeltek, mivel a deszorpció elsőrendű kinetikát követett; ez a lépcső kb. 200 K körül jelentkezett, így ennek a katalitikus gyulladásban biztosan nincs jelentős szerepe. A következő három lépcsőhöz tartozó aktiválási energiák: 51.3 kJ/mol, 89.9 kJ/mol, 103.4 kJ/mol; ezekhez másodrendű kinetika tartozott, így ezek a disszociatív adszorpcióval keletkező hidrogénatomok rekombináció utáni deszorpciójához tartoznak.

Modellekben használtak mind borítottság-függő, mind borítottságtól független aktiválásienergia-értéket a hidrogén deszorpciójára, ezek közül itt néhányat felsorolok, a teljesség igénye nélkül. Leggyakrabban 67.4 kJ/mol értéket használnak, vagy borítottságtól függetlenül [41, 44, 46, 61, 103, 109, 111, 137], vagy 6 kJ/mol taszításienergia-taggal [82, 86, 95, 106, 116]. Több kutatócsoport is használt borítottságtól függetlenül 75.3 kJ/mol értéket [31, 36, 89, 90, 101, 102, 104, 112, 129]. A 79.5 kJ/mol érték is több publikációban szerepelt, vagy 29 kJ/mol [40, 125], vagy 33.5 kJ/mol [34] taszítási energiával. Wolf és munkatársai [138] $E_{H_2,D} = (60 - 15 \cdot \vartheta_{H_2})$ kJ/mol értéket használtak.

A deszorpció preexponenciális tényezőjére csak modellekben használt, becsült adatot találtam. Néhány tipikus érték, a teljesség igénye nélkül: másodrendű reakció esetén a felületi koncentrációkkal kifejezve: $5 \cdot 10^{20}$ cm^2 mol^{-1} s^{-1} [109, 137], $1 \cdot 10^{21}$ cm^2 mol^{-1} s^{-1} [61, 111], $3.7 \cdot 10^{21}$ cm^2 mol^{-1} s^{-1} [33, 41, 82, 86, 95, 106, 116]; elsőrendű reakciónál, vagy másodrendű reakciónál a borítottsággal kifejezve: $5 \cdot 10^{12}$ s^{-1} [89, 102], $1 \cdot 10^{13}$ s^{-1} [34-36, 40, 63, 129].

3.3.2.4. Etilén és propilén

Etilén és propilén adszorpciójára és deszorpciójára vonatkozóan kevés irodalmi adat áll rendelkezésre, kísérleti és modellezéssel foglalkozó publikációt is csak keveset találtam.

Tsai és munkatársai [139] 100–150 K között nagyvákuumban kvadrupól tömegspektrométerrel kapcsolt hőmérséklet-programozott deszorpcióval (TPD-QMS) mérték etilén és propilén megkötődési együtthatóját egykristály Pt(111) felületen, valamint a propilén deszorpciójának aktiválási energiáját is meghatározták. Ők etilénre a megkötődési együtthatót 100 K-en 1.0-nak, 150 K-en ennél valamivel kisebbnek találták (pontos értéket nem közöltek); propilénre hőmérséklettől függetlenül 1.0 értéket mértek. A propilén deszorpciójának aktiválási energiájára 72.7 kJ/mol értéket határoztak meg, a 284 K-en észlelt TPD csúcs alapján.

Zerkle és munkatársai [19] etilén parciális oxidációját modellezték részletes reakciómechanizmussal. Publikációjukban összefoglalják az addig közölt adszorpciós reakcióhő értékeket, amelyet ők a deszorpció aktiválási energiájával azonosnak tekintettek. Az ott idézett adszorpciós reakcióhő értékek erősen szórnak: gyengén (egy σ-kötéssel) adszorbeálódott etilénre 29.3 és 103 kJ/mol közötti értékeket találtak, erősen (két σ-kötéssel) adszorbeálódott molekula esetén pedig 54.4 és 171 kJ/mol közötti értékekről számoltak be. E közlemény szerint Spiewak és munkatársai [140] kétféleképpen kötött etilén keverékét találták a felületen: mikrokalorimetriás módszerrel 173 K-en az adszorp-

ciós reakcióhőre 120 kJ/mol értéket mértek, amit a molekuláris adszorpcióhoz rendeltek; 303 K-en pedig 160 kJ/mol értéket találtak, amit az etilén bomlásának, etilidin (CCH_3) és hidrogénatom keletkezésének tulajdonítottak. A deszorpció aktiválási energiáját közvetlenül meghatározó közlemények 29.3 és 50.2 kJ/mol közötti deszorpciós energiáról számolnak be. Zerkle és munkatársai [19] modelljükben az itt felsorolt értékek közül az etilén deszorpciós aktiválási energiájaként Salmeron és Somorjai kísérleti eredményét [141] választották, azaz 50.2 kJ/mol értéket. A modellben az adszorpcióra és deszorpcióra is elsőrendű kinetikát használtak, az etilén megkötődési együtthatójának értékét 0.015-nek becsülték. A deszorpció preexponenciális tényezőjére $1\cdot10^{13}$ s^{-1} becsült értéket használtak.

Wolf és munkatársai [138] metán konverzióját szimulálták oxigénmentes körülmények között, és részletes mechanizmusukban az etilén mint termék szerepelt. Ők Tsai és munkatársai [139] nyomán az etilén adszorpciójának megkötődési együtthatóját 1-nek tekintették. Az adszorpciót és deszorpciót is elsőrendűnek tekintették. A deszorpció aktiválási energiájaként 50.2 kJ/mol-t használtak, de az érték forrását nem jelölték meg; a deszorpció preexponenciális tényezőjét $1\cdot10^{16}$ s^{-1} értékűnek becsülték.

Chatterjee és munkatársai [117] a háromutas katalizátorban lejátszódó reakciókat szimulálták részletes reakciómechanizmus segítségével; modelljükben a propilén képviselte a katalizátorba jutó elégetlen szénhidrogént. A modellben – a körülményeknek jobban megfelelő adat híján – megkötődési együtthatóra és a propilén deszorpciójának aktiválási energiájára Tsai és munkatársai értékeit használták [139]. Az adszorpció reakciórendjét másodrendűnek, a deszorpcióét elsőrendűnek tekintették, a deszorpció preexponenciális tényezőjére pedig a becsült $1\cdot10^{13}$ s^{-1} értéket használták. A modellben a propilénre vonatkozó adatok voltak a leginkább bizonytalanok, amit alátámaszt az is, hogy szimulációik során a legtöbb anyag konverzióját a mérésekkel jól egyezően számították, de a propilén mért konverzióját a modell nem tudta reprodukálni.

3.3.2.5. Metán

Az irodalomban metán platinafelületen történő adszorpciójára kevés kísérleti adatot találtam. Modellszámítások során gyakran becsült értékeket használnak, vagy a részletes reakciómechanizmusok egyes paramétereit hangolják úgy, hogy a kiválasztott mérési adatokat jobban reprodukálják.

A metán platinafelületről történő deszorpcióját a katalitikus égés körülményei között egy modell sem tartalmazza, a metán disszociatív adszorpcióját a részletes mechanizmusok

irreverzibilis folyamatnak tekintik, ezért a metán deszorpciójára vonatkozóan további irodalmazást nem végeztem.

Az adszorpciós reakciórendre vonatkozó kísérleti meghatározást nem találtam; modellekben részben elsőrendű [90, 102], részben másodrendű [61] kinetikát használtak, néhány közleményben pedig a metán adszorpciójának reakciórendjére a 2.3 értéket használták [95, 116].

A megkötődési együttható értékére egyetlen közvetlen meghatározást találtam: Schoofs és munkatársai [142] szuperszonikus molekulasugár-kísérleteket végeztek Pt(111) felületen, és eredményként 0.01–0.19 közötti megkötődési együtthatót találtak. Aghalayam és munkatársai [89] közvetett módszerrel határozták meg a metán megkötődési együtthatóját polikristályos platina felületen. Ők kísérleti adatokra illesztették modelljüket, és azt találták, hogy – bár megengedték a hőmérsékletfüggő megkötődési együtthatót – a metán megkötődési együtthatójának értéke hőmérséklettől gyakorlatilag függetlenül $6.0 \cdot 10^{-4}$.

Modellekben megkötődési együtthatóra csaknem minden modellben 0.01 értéket használtak [63, 82, 95, 111], ami a Schoofs és munkatársai [142] által meghatározott tartomány legkisebb értéke.

3.3.3. Felületi kémiai reakciók

A katalitikus égés részletes reakciómechanizmussal való leírásának irodalmában csaknem általános egyetértés van abban, hogy a katalizátorfelületen lezajló reakciók Langmuir-Hinshelwood mechanizmus szerint játszódnak le, és nem Eley-Rideal mechanizmus szerint, pl. [50, 98]. Ez azt jelenti, hogy a reakciók a felületen adszerbeált részecskék között zajlanak le, és nem adszorbeált molekula + gázmolekula reakció történik. Ennek előfeltétele, hogy a felületen adszorbeált reagáló részecskék legalább egyike képes legyen diffundálni a felületen, ezt pedig általában igaznak tekintik a katalitikus gyulladásra jellemző körülmények között.

Langmuir-Hinshelwood mechanizmus esetén a felületi kémiai reakciók sebessége a két reagáló anyagfajta borítottságától függ. Az A(a) + B(a) reakciónál ez a következőképen írható fel:

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = -k\vartheta_{\mathrm{A}}\vartheta_{\mathrm{B}} \tag{9}$$

A felületi kémiai reakciók k sebességi állandóját vagy a hagyományos Arrhenius-egyenlettel, vagy a következő, kiterjesztett Arrhenius-egyenlettel írhatjuk le:

$$k = A \cdot T^{\beta} \cdot \mathrm{e}^{-E/RT} \tag{10}$$

A katalitikus égés során a tüzelőanyag általában teljesen oxidálódik, köztitermékek nem keletkeznek nagyobb mennyiségben. Ez arra utal, hogy olyan esetekben, amikor a felületet csaknem teljesen beborítja az egyik reaktáns, akkor a másik reaktáns adszorbeálódó molekulái nagyon gyorsan elreagálnak. A kísérleti és elméleti vizsgálatok is azt találták, hogy a termék molekulái a felületről gyorsan távoznak, számottevő borítottságot nem ér el koncentrációjuk. Ekkor a bruttó reakciósebességet a felületen tartósan jelen nem levő anyagfajta adszorpciója határozza meg, és a felületi reakció sebessége a bruttó reakciósebességet nem befolyásolja. A katalitikus gyulladást megelőzően a felületen tartósan jelen nem levő anyagfajta adszorpcióját a domináns felületi anyagfajta deszorpciósebessége limitálja. Mindezeket figyelembe véve a katalitikus gyulladás előtt a felületi folyamatok sebességét az adszorpciós és deszorpciós folyamatok határozzák meg, és a felületi reakciók sebessége nem játszik szerepet. Ez összhangban van a részletes modellek érzékenységanalízisének eredményével [81, 106].

Ha a felületi reakciók egyike lassú lenne, és az határozná meg a bruttó reakciósebességet, akkor a felületen valamelyik köztitermék felszaporodhatna, és annak deszorpcióját is figyelembe kellene venni. Platinafelületen lejátszódó katalitikus gyulladási folyamatok esetén ezt nem tapasztalták.

3.4. A heterogén katalitikus gyulladás modellezése

Igen kiterjedt irodalma van a heterogén katalitikus égés leírásának elméleti modellekkel. Az alkalmazott modellek több szempont szerint csoportosíthatók:

— a teljes katalitikus folyamatot írja-e le, vagy csak azok egy részét;
— figyelembe veszi-e a gázfázisú reakciókat;
— a kémiai reakciókat teljes mechanizmussal, vázmodellel, vagy egylépéses reakcióval írja-e le;
— milyen kísérleti elrendezést modellez;
— hogyan írja le a gázáramlási viszonyokat?

A részletes felületi reakciómechanizmust alkalmazó modellek a felületen lezajló összes elemi reakciólépést megkísérlik figyelembe venni, míg a modellek másik csoportja a felületen lezajló reakciókat egyszerűsített formában veszi figyelembe. Az irodalomban megjelent közlemények harmadik, kisebb csoportjában a szerzők a felületen zajló összes

reakciót egyetlen lépéssel helyettesítették; ez kémiai kinetikai nézőpontból erős egyszerűsítés, előnye viszont, hogy az így kapott matematikai modellek analitikusan megoldhatók vagy numerikusan nagyon gyorsan kiszámíthatók.

A teljes katalitikus folyamat leírásakor a kémiai reakciók részletes mechanizmusára van szükség, figyelembe kell venni a gázfázisú reakciókat, és pontosan kell számolni a gázáramlást. Ezek a modellek igen összetettek és gépidő-igényesek, azonban a katalitikus reaktorok tervezésekor ezek a modellek a leguniverzálisabbak. Ilyen modellekkel vizsgálható a felületi és a gázfázisú reakciók csatolása és a hőmérséklet inhomogenitásának hatása is. Természetesen ezek a modellek alkalmasak a katalitikus gyulladás leírására is. Hozzá kell tenni ugyanakkor, hogy ezek a modellek igen sok bemenő adatot igényelnek, melyek egy része nem, vagy csak bizonytalanul ismert, illetve csak becsült érték. Jellemzően ilyen adat pl. a felületi részecskék entalpiája, ill. annak hőmérsékletfüggése, a felületi reakciók sebessége, vagy a gyökök adszorpciójának és deszorpciójának leírása.

A katalitikus gyulladás részletes reakciómechanizmuson alapuló leírását egyszerűsíti, hogy a gázfázisú reakciók elhagyása nem mindig okoz számottevő hibát, továbbá hogy a gyulladási hőmérséklet mérésekor alkalmazott kísérleti elrendezésekben az áramlási viszonyok viszonylag egyszerűek, így nem szükséges gépidő-igényes CFD (*computational fluid dynamics*, azaz számítógépes áramlásdinamikai) modell alkalmazása. A katalitikus gyulladás részletes reakciómechanizmuson alapuló szimulációjának irodalmát a 3.4.1. alfejezetben foglalom össze.

Ha a heterogén katalitikus folyamatnak csak egy részét kívánjuk leírni, akkor különféle egyszerűsítésekkel élhetünk. A heterogén gyulladást leíró modellek esetén az alkalmazható egyszerűsítő feltételek a leírandó folyamat sajátságaiból levezethetők:

— A gyulladási hőmérséklet mérésekor alkalmazott kísérleti elrendezésekben az áramlási viszonyok viszonylag egyszerűek, így nem szükséges gépidő-igényes CFD (*computational fluid dynamics*, azaz számítógépes áramlásdinamikai) modell alkalmazása.
— Viszonylag alacsony hőmérsékleten, a heterogén gyulladási hőmérséklet alatt a gázfázisú reakciók elhanyagolhatók.

— A katalizátorfelületen gyulladás előtt az adott körülmények között gyorsabban adszorbeálódó anyagfajta dominál, az üres felületi helyek aránya kicsi, a reakciósebességben pedig a domináns felületi anyagfajta deszorpciója játszik meghatározó szerepet.

Mindezek figyelembevételével a borítottsági viszonyok leegyszerűsödnek, és megalkothatók olyan vázmodellek, melyek csak a katalitikus gyulladás szempontjából fontos, sebességmeghatározó reakciólépéseket tartalmazzák. A katalitikus gyulladás vázmechanizmusokkal történő leírásának irodalmát a 3.4.2. alfejezetben tekintem át.

3.4.1. Gyulladás modellezése részletes reakciómechanizmusokkal

Különféle gázelegyek heterogén katalitikus gyulladását több kutatócsoport is modellezte részletes reakciómechanizmusok alkalmazásával. Az alábbiakban a közleményeket kutatócsoportok szerinti csoportosításban tekintem át.

A **Dionisios Vlachos** körül szerveződött kutatócsoport többfajta tüzelőanyag – katalizátor párra is szimulálta a katalitikus gyulladási folyamatot.

Hidrogén és levegő elegyének platinafelületen történő reakcióit szimulálták Williams és munkatársai [101] reakciómechanizmusának felhasználásával: katalitikus és homogén gyulladást, kioltást, termikusan önfenntartó folyamatot modelleztek [129], de mért adatokkal nem hasonlították össze számolt eredményeiket. Ugyanerre a rendszerre egy másik közleményben [112] a részletes mechanizmusból vázmodellt alakítottak ki, és a két modellel számított gyulladási hőmérsékleteket egymással összehasonlítva kitűnő egyezést kaptak, de kísérleti adatokkal való összehasonlítást nem végeztek. Egy harmadik publikációban [104] érzékenység-analízist is végeztek, melynek eredményeként megállapították, hogy a gyulladási hőmérsékletet kizárólag az adszorpciós és deszorpciós folyamatok paraméterei befolyásolják. Hidrogén esetére a számolt és mért gyulladási-hőmérséklet-adatokat először a [31] cikkben hasonlították össze; a mérési pontok száma mindössze 4 volt, a szimuláció eredménye ezektől nem tért el számottevően, de a kísérleti görbe meredekségét nem sikerült reprodukálni. Meggyőzőbb eredményről számoltak be néhány évvel később [81], ahol a gyulladási hőmérséklet értékeket már jól reprodukálták. Ugyanebben a közleményben érzékenység-analízist is végeztek, és megállapították, hogy azonos hidrogén- és oxigén-koncentráció mellett az oxigén és hidrogén adszorpciója mellett csak a hidrogén deszorpciója játszik fontos szerepet, az oxigén deszorpcióját pedig ilyen körülmények között nem találták a gyulladási hőmérsékletet befolyásolónak; ez azt

mutatja, hogy a felületre adszorbeálódó oxigén nem deszorbeálódik, hanem a felületen feleslegben lévő hidrogénnel gyorsan elreagál.

Szén-monoxid gyulladási hőmérsékletének kiszámításához 2000-ben publikáltak egy optimalizált részletes reakciómechanizmust [85], amit irodalmi adatokból kiindulva, mért adatokra illesztettek, és jó egyezést találtak a kísérleti és számolt gyulladási hőmérsékletek között. Érzékenység-analízissel azt is megállapították, hogy a gyulladási hőmérsékletet a CO és O_2 adszorpciójának, valamint a CO deszorpciójának sebessége befolyásolja.

Metán platinafelületen lejátszódó oxidációjára különféle irodalmi forrásokból és a mérési eredményekkel való összehasonlításokkal összeállítottak egy részletes reakciómechanizmust, aminek segítségével a gyulladási hőmérséklet összetételfüggését számították ki [56, 90]. A számított és mért adatok elfogadhatóan közel vannak egymáshoz, bár a kísérleti gyulladásihőmérséklet-görbe meredekségét a modell nem reprodukálja meggyőzően – ennek oka az lehet, hogy modelljüket más kísérleti eredmények reprodukálására is optimálták. Modelljük érzékenység-analízise azt mutatta, hogy a gyulladási hőmérsékletet csaknem kizárólag az adszorpciós és deszorpciós reakciólépések határozzák meg. Alacsonyabb metántartalom mellett a metán deszorpciójára nem volt érzékeny a modell, míg metánban igen gazdag elegy esetén igen, ami azt mutatja, hogy a felületet mérsékelt metánkoncentráció mellett oxigén borítja, és csak nagy metánkoncentráció esetén játszik szerepet a felületen adszorbeált metán deszorpciója.

Kasemo és munkatársai kísérleti eredményeik alátámasztására részletes reakció-kinetikai modellekkel is foglalkoztak. Hidrogén és oxigén nemesgázokkal hígított elegyének platinaszál katalizátoron mért gyulladási hőmérsékletét számították ki [40] egy előzőleg összeállított, viszonylag részletes modelljük [44] segítségével. Foglalkoztak CO gyulladásának szimulációjával is [50]. Platinaszál katalizátoron mért gázösszetétel – gyulladási hőmérséklet függvényt számítottak ki, a részletes mechanizmusban néhány paramétert a minél jobb illeszkedés érdekében hangolva. Az ő csoportjuktól metánnal vagy más szénhidrogénnel foglalkozó publikációt nem találtam.

Lanny D. Schmidt kutatócsoportja számos részletes modellről számolt be az irodalomban, a modell eredményeit azonban kísérleti gyulladási hőmérsékletekkel általában nem hasonlították össze, kivéve a metán esetén [63], ahol a számított gyulladási-hőmérséklet-értékek viszonylag távol estek a mért értékektől, de a mérésekkel egyező tendenciát világosabban lehetett látni, mint sok más modell esetén.

Deutschmann és munkatársai nevéhez fűződik a legtöbb olyan, részletes reakciómechanizmust használó publikáció, amely gyulladásihőmérséklet-mérések kiértékelésével, szimulációjával foglalkozik. Hidrogén és oxigén elegye gyulladási hőmérsékletének szimulációjára 1995-ben [49] és 1997-ben [33] is közöltek részletes reakciómechanizmust. 1994-ben, majd 1996-ban olyan részletes reakciómechanizmust publikáltak [61, 82], amely platina felületen a hidrogén reakcióin kívül a CO és CH_4 felületi reakcióit is tartalmazta (igaz, ez utóbbit nem túl részletesen). Ezt a mechanizmust későbbi cikkeikben tovább hangolták, finomították, és többször alkalmazták más rendszerek leírására is [70, 95, 143, 144]. Kísérleti gyulladási hőmérsékletekkel több alkalommal összehasonlították szimulációikat, pl. [86]. A mechanizmus alaposan kibővített különböző változatait felhasználták egyrészt háromutas katalizátor modellezésére [117], másrészt metán [123] ill. etán [19] részleges katalitikus oxidációjának, továbbá az oxigénmentes metánkonverziónak [138] a leírására. A platina katalizátoron kívül más katalizátorra is alkottak részletes mechanizmusokat, pl. palládiumra [82], ródiumra [68, 72, 91, 117, 123] és nikkelre [6, 145, 146].

3.4.2. Gyulladás modellezése vázmechanizmusokkal

A katalitikus gyulladás modellezésére használt egyszerűsített kémiai modelleket két csoportra oszthatjuk. Az egyik csoportban globálkinetikai leírást alkalmaznak: egylépéses irreverzibilis reakcióval írják le a teljes heterogén folyamatot, a reakciósebességet egy egyszerű illesztett képlettel kifejezve [13, 15, 25, 147, 148]; a másik csoportot a vázmodellek alkotják, ahol a részletes reakciómechanizmusból megtartják a vizsgált jelenség szempontjából sebességmeghatározó lépéseket, a többi reakciót pedig nem veszik figyelembe [34, 35, 40, 59, 77, 83, 149]. A globálkinetikai leírás – bár a kísérleti adatok egy részét jól leírja – nem teremt kapcsolatot a modell (kísérletekre illesztett) paraméterei és az adszorpciós, deszorpciós folyamatok fizikai paraméterei között, így ezek további ismertetésétől eltekintek.

A részletes modellek eredményei azt mutatták, hogy a katalizátorok felületét gyulladás előtt csaknem teljesen az egyik reaktáns adszorpciójával keletkező domináns felületi anyagfajta borítja, a heterogén katalitikus gyulladás hőmérsékletét pedig a katalizátor és a gázelegy anyagi minőségén és összetételén kívül főként az adszorpciós és deszorpciós folyamatok sebessége határozza meg, a gyakran igen bonyolult felületi reakciók sebessége pedig nem játszik szerepet. Ezért a vázmodellek létrehozásánál az

edszorpciós és deszorpciós lépéseket mindig figyelembe vették, a felületi reakciókat pedig nem vagy erősen leegyszerűsített formában vették figyelembe.

Kasemo csoportjában kétféle vázmodellt használtak, amelyek között a különbség a felületi reakciók sebességének figyelembe vétele volt.

Az egyik modellben [34] hidrogén és oxigén platinafelületen lejátszódó oxidációjának leírásakor a felületi folyamatok közül a reaktánsok adszorpcióján és deszorpcióján kívül figyelembe vettek egy, az összes felületi reakciót összevontan leíró tagot. A modell paramétereit részletes modellekből vették át. A katalizátor energiamérlegében a hőveszteségi tagot kísérletileg meghatározott kalibráció alapján illesztették, a matematikai modellt pedig numerikusan oldották meg. Ez a megközelítés csaknem azonos a részletes modelleknél használttal, a fő különbséget a felületi reakciók összevont kezelése jelenti.

A másik modellel [35, 40] szintén hidrogén és oxigén platinafelületen lejátszódó oxidációját szimulálták. Itt a felületi reakciók sebességét gyorsnak tekintették, és az oxigén deszorpciójától is eltekintettek, mivel hidrogénnel borított felületet feltételeztek. A gyulladási kísérlet leírásánál a fűtőteljesítményt lineáris függvénynek vették, és nem a valóságban alkalmazott lépcsőzetes teljesítménynövelést vették figyelembe. Ezekkel az egyszerűsítésekkel le tudtak vezetni egy analitikus modellt, melynek paramétereiként többféle, a részletes modellekben alkalmazott paraméterkészletet használtak. A modellel sem paraméterbecslést, sem érzékenység-analízist nem végeztek.

Veser és Schmidt [59, 77] szénhidrogének katalitikus oxidációját írta le vázmodell segítségével. Nemdisszociatív, elsőrendű adszorpciót feltételeztek, az adszorpciós és deszorpciós folyamatok sebességét pedig Arrhenius-egyenlettel írták le. További egyszerűsítéseikben figyelembe vették hogy a felületet gyulladás előtt dominánsan csak az egyik reaktáns borítja, és a felületi energiamérleg felhasználásával analitikus képletet vezettek le a gyulladási hőmérséklet összetételtől való függésére. A kapott analitikus kifejezés két paramétere a gyulladás látszólagos aktiválási energiája és egy preexponenciális tényező jellegű, de számos paramétert összevontan tartalmazó változó volt, melyeket a kísérleti adatokra illesztettek; az eredményeket a szénhidrogének adszorpciós viselkedésével hozták kapcsolatba.

Treviño és munkatársai [83, 88, 149] több közleményben vizsgálták a katalitikus gyulladás feltételét abban az esetben, amikor a gyulladáshoz szükséges aktiválási energiát a gázelegy melegítése biztosította. Stacionárius esetben, ha a felfüggesztéseken keresztül történő hőveszteség elhanyagolható, akkor a katalizátor hőmérsékletét a felületi reakciók

hőtermelése és a gázfázison keresztül történő hőveszteség határozza meg; heterogén katalitikus reakció hiányában ekkor a felület és a gázelegy hőmérséklete azonos lenne.

Egyik esetben [149] szimulálták, mi történik akkor, amikor egy katalizátorszálat mozdulatlan gázelegybe helyeznek, és a heterogén reakció miatt felmelegedő katalizátor körül természetes áramlás alakul ki. A gyulladási hőmérséklet összetételfüggésére analitikus kifejezést vezettek le, melyet palládium katalizátor, hidrogén tüzelőanyag rendszerre numerikusan számítottak ki. A számítási eredményeiket az irodalomban közölt, a modellezettől eltérő geometriai és áramlási viszonyok között mért értékekkel hasonlították össze, és jó kvalitatív egyezést kaptak.

Két másik esetben [83, 88] áramló gázelegybe merőlegesen behelyezett katalizátor-lemezt modelleztek: azt vizsgálták, milyen hőmérsékletű gázelegy szükséges a katalitikus gyulladáshoz. A vázmodell alapjául szolgáló általánosított reakciómechanizmusban a tüzelőanyag és az oxigén adszorpcióját és deszorpcióját vették figyelembe a bruttó sebességet befolyásoló (sebességmeghatározó) lépésként, az adszorbeált részecskék közötti felületi reakciókat és a termékek deszorpcióját pedig gyorsnak tekintették. Aszimptotikus megoldásként analitikus kifejezést vezettek le, melynek numerikus megoldása megadta a katalitikus gyulladási hőmérséklet gázösszetételtől való függését. A modellt platina katalizátorra és szén-monoxid [83] ill. metán [88] tüzelőanyagra alkalmazták, irodalmi adszorpciós és deszorpciós adatokat felhasználva, a kapott gyulladásihőmérséklet-görbét irodalmi mérési adatsorokkal hasonlították össze, amelyeket azonban eltérő körülmények között (fűtött gázelegy helyett fűtött katalizátorral) határoztak meg. A modell eredménye metán esetén közelítőleg egyezik a kísérleti adatokkal, CO esetén pedig két kísérleti görbe közé esik; mindkét esetben a számított görbe a tapasztalati értékekkel azonos tendenciát mutat az eltérő körülmények ellenére, de kvantitatív egyezésre ebben az esetben nem is számíthatunk.

Treviño és munkatársai modelljeinek legfőbb hiányossága, hogy kapott eredményeik mért értékekkel csak korlátozottan hasonlíthatók össze, mivel nem állnak rendelkezésre a modellezettnek megfelelő rendszerben mért gyulladásihőmérséklet-görbék.

A vázmechanizmusok alkalmazásáról szóló közlemények egyikében sem találtam utalást arra, hogy érzékenységanalízist végeztek volna annak megállapítására, hogy a gyulladási hőmérséklet a vázmodell mely paramétereire érzékeny. Nem találtam olyan publikációt sem, ahol vázmechanizmus alkalmazásával paraméterbecslést végeztek volna kísérleti gyulladásihőmérséklet-adatok kiértékelésére, adszorpciós és deszorpciós paraméterek meghatározására.

3.4.3. Hőcsere és áramlási viszonyok leírása katalitikus gyulladáskor

Katalitikus gyulladáskor az áramlási viszonyok és a hőcsere leírására általában a következő két módszer egyikét használják:

— Részletes áramlásdinamikai számításokkal történő leírás [47, 66, 68, 94, 97, 106, 143, 150, 151]: ezt általában olyan esetekben alkalmazzák, amikor figyelembe kell venni a gázfázisbeli reakciókat is, vagy a rendszer geometriájának bonyolultsága, esetleg az eredmények kívánt pontossága megkívánja. Hátránya a nagy gépidő-igény, és az, hogy analitikus modell nem alkotható meg ennek alkalmazása esetén.

— Egyszerűsített tárgyalásmód, melynek során a gázelegyben kialakuló valódi hőmérséklet- és koncentráció-eloszlást egy ekvivalens hatású lineáris profillal helyettesítjük, pl. [83, 84, 152]. Ekkor az áramlási és geometriai viszonyok függvényeként definiálható a termikus határréteg vastagsága (*characteristic thermal length*): úgy tekintjük, hogy ezen a távolságon belül a hőmérséklet lineárisan változik a gáz belépő hőmérséklete és a katalizátor felületi hőmérséklete között. E módszer fő előnye az egyszerűség, de bonyolult geometria vagy áramlási viszonyok mellett alkalmazása akadályba ütközhet.

3.5. Összefoglalás és célkitűzés

A fenti áttekintésben bemutattam a heterogén katalitikus gyulladással foglalkozó kísérleti szakirodalmat és az erre vonatkozó elméleti modelleket. Bár az irodalomban gyakran hasonlítják össze a kísérleti eredményeket elméleti számításokkal, olyan közleményt nem találtam, melyben a kísérletileg meghatározott gyulladásihőmérséklet-adatokból az adszorpcióra és deszorpcióra vonatkozó fizikai paramétereket határoztak volna meg. Célom ezért olyan kvantitatív vázmodell kidolgozása volt, amely alkalmas a kísérletileg mért gyulladásihőmérséklet-adatok értelmezésére, és amelynek segítségével lehetségessé válik a mérési adatok felhasználásával a gyulladási hőmérsékletet befolyásoló fizikai paraméterek meghatározása.

4. A heterogén katalitikus gyulladás modellje

A heterogén katalitikus gyulladás matematikai modelljének felállításakor figyelembe kell venni a felületen lejátszódó folyamatok sebességét, a kémiai reakció hőtermelését, a katalizátor külső fűtését, valamint a katalizátor hőveszteségét. A katalizátor és a tüzelőanyag anyagi minőségén túl e tényezők mindegyike függ a felület hőmérsékletétől és az alkalmazott tüzelőanyag–oxigén elegy összetételétől is. A katalizátorfelületre felírt anyag- és energiamérleg, valamint a Frank-Kamenyeckij feltétel segítségével kiszámítható a katalitikus gyulladási hőmérséklet a gázösszetétel függvényében – amennyiben ismertek a kísérleti körülmények, és azok a fizikai paraméterek, amelyek a lejátszódó felületi reakciókat jellemzik.

Ebben a fejezetben először ismertetem a felületi reakciók vázmechanizmusát, majd elemzem a katalizátorfelület gyulladási hőmérséklet alatti kiindulási borítottsági viszonyait, és levezetem a bruttó kémiai reakció sebességét leíró egyenleteket. Ezt követően kitérek a katalizátorfelület érdességének hatására, majd a katalizátor energiamérlegének felhasználásával felírom a heterogén katalitikus gyulladás feltételeit, végül tárgyalom a modell alkalmazási lehetőségeit és korlátait.

4.1. Az alkalmazott vázmechanizmus

Egy tetszőleges tüzelőanyag (F) katalitikus oxidációját a következő bruttó reakcióegyenlettel írhatjuk le:

$$\mathrm{F} + \sigma\,\mathrm{O_2} = k\,\mathrm{P} \qquad \text{(R0)}$$

Katalitikus égéskor a tüzelőanyag oxidációja teljesen végbemegy: termékként (P) szén-dioxid és/vagy víz keletkezik, ha a tüzelőanyag H_2, CO vagy szénhidrogén. A tüzelőanyag egy móljának teljes oxidációjához σ mól oxigénmolekula szükséges, és összesen k mól égéstermék keletkezik.

Bármilyen bonyolult is legyen a részletes elemi reakciómechanizmus, tartalmaznia kell a következő lépéseket [83]:

— a kiindulási anyagok adszorpciója és deszorpciója az M katalizátor felületén;
— az adszorbeált anyagok reakciója a felületen;

— a termékek deszorpciója.

A katalitikus égéssel foglalkozó irodalomban általánosan elfogadott nézet, hogy a kiindulási anyagok adszorpciója kompetitív, a katalitikus reakció pedig a Langmuir-Hinshelwood mechanizmust követi. A bruttó reakció így a következő lépésekre bontható:

$$\mathrm{F} + m\ \mathrm{M(a)} \rightleftharpoons m\ \mathrm{F(a)} \tag{R1}$$

$$\mathrm{O_2} + 2\ \mathrm{M(a)} \rightleftharpoons 2\ \mathrm{O(a)} \tag{R2}$$

$$m\ \mathrm{F(a)} + 2\sigma\ \mathrm{O(a)} \rightarrow k\ \mathrm{P(a)} + (m + 2\sigma - k)\ \mathrm{M(a)} \tag{R3}$$

$$\mathrm{P(a)} \rightarrow \mathrm{P} + \mathrm{M(a)} \tag{R4}$$

Ezekben az egyenletekben az (a) felületi ill. adszorbeált részecskét jelöl: M(a) egy betöltetlen felületi hely a katalizátoron, F(a) az adszorbeálódott tüzelőanyag, illetve annak disszociációjával keletkezett fragmensek egy részecskéjét, O(a) az adszorbeált oxigén-atomot, P(a) pedig a termék(ek) egy adszorbeált molekuláját jelöli.

A tüzelőanyag adszorpciójára vonatkozó (R1) egyenletben m jelöli az egy tüzelő-anyag-molekula által a katalizátor felületén elfoglalt felületi helyek számát, függetlenül attól, hogy az adszorpció disszociatív vagy nemdisszociatív; vagyis ezzel az egyenlettel leírhatjuk pl. a H_2 disszociatív és a CO nemdisszociatív adszorpcióját is. Az (R2) egyenlet az oxigénmolekula disszociatív adszorpcióját írja le. Az (R3) egyenlet a felületen adszorbeált részecskék között lejátszódó tényleges oxidációs folyamatot jelöli. A felületi oxidáció részletes reakciómechanizmusa nagyon bonyolult is lehet, ekkor az (R3) bruttó egyenlet számos további (elemi) reakciólépésre bontható. Az (R4) egyenlet a termék(ek) deszorpciójára vonatkozik.

4.1.1. A felületi reakciók sebessége

Az egyes felületi reakciók sebessége (r, [mol m^{-2} s^{-1}]) és a reakcióban részt vevő anyagok sztöchiometriai együtthatói (ν_i) segítségével fejezhető ki a felületi koncentrációk (γ_i), illetve a felületi borítottságok (ϑ_i) adott reakció miatti változási sebessége. A borítottság és a felületi koncentráció között az összes felületi helyek felületi koncentrációja (Γ) teremt kapcsolatot:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{\mathrm{d}\gamma_i}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \Gamma \cdot \frac{\mathrm{d}\vartheta_i}{\mathrm{d}t} \tag{11}$$

4.1.1.1. Az adszorpció sebessége

Az anyagok adszorpciójára az (R1) ill. (R2) egyensúlyi reakciók előremenő lépése vonatkozik. Az adszorpciós reakciók sebessége a 3.3.2. alfejezetben leírtak alapján a következő egyenlettel fejezhető ki:

$$r_{i,\mathrm{A}} = \frac{Z_i}{N_\mathrm{A}} \cdot S_i \tag{12}$$

Az i-edik anyag adszorpciójának felületegységre vonatkoztatott reakciósebessége $r_{i,\mathrm{A}}$ [mol m^{-2} s^{-1}]; az i-edik gázhalmazállapotú anyagfajtának felülettel ütközésre vonatkozó, felületegységre viszonyított ütközési száma (ütközési gyakorisága) Z_i [m^{-2} s^{-1}]; N_A pedig az Avogadro-szám [mol^{-1}]. S_i [–] az i-edik anyag megkötődési együtthatója a felületen az aktuális borítottságnál, vagyis adott körülmények mellett az anyagnak a felületen való megkötődéséhez vezető ütközések aránya.

A gázmolekulák felülettel való ütközési gyakoriságát leíró ütközési szám a következő módon fejezhető ki [99]:

$$Z_i = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi\, m_i\, k_\mathrm{B}\, T}} = N_\mathrm{A} \frac{p\, x_i}{\sqrt{2\pi\, W_i\, RT}} \tag{13}$$

Itt p a gázelegy nyomása [Pa], p_i az i-edik anyag parciális nyomása a gázelegyben [Pa], x_i az i-edik anyag móltörtje a gázelegyben [–], m_i az i-edik anyag egy molekulájának tömege [kg], W_i az i-edik anyag moláris tömege [kg mol^{-1}], k_B a Boltzmann-állandó [J K^{-1}], R az egyetemes gázállandó [J mol^{-1} K^{-1}], T pedig a hőmérséklet [K].

Felmerülhet a kérdés, hogy ha a gáz és a felület hőmérséklete eltér, akkor milyen hőmérsékletértéket használjunk a (13) egyenletben. Mivel az ütközési szám a felület közvetlen közelében található gázmolekulákra vonatkozik, így a felülettől közepes szabad úthossznyi távolságon belül mérhető átlaghőmérséklet használata lenne helyes. Mivel a gyulladási hőmérséklet mérésekor alkalmazott körülmények között a gázban a közepes szabad úthossz sokkal kisebb, mint a termikus határréteg vastagsága (ld. a 3.4.3. alfejezetben), ezért az itt használt képletben a hőmérsékletet a felület hőmérsékletével megegyezőnek tekinthetjük.

Az (13) egyenletbe az anyagok gázfázisbeli móltörtjének a katalizátorfelület közvetlen közelében mérhető értékét kellene behelyettesíteni, ám ez ritkán ismert, így helyette közelítésként a gázelegy ismert kiindulási móltörtjét alkalmazhatjuk. Ez a közelítés a gyulladási hőmérséklet alatt, a kis reakciósebességű stacionárius állapotban jól alkalmazható, mert ilyenkor a felületi reakció a sebességmeghatározó, az anyagtranszport nem játszik domináns szerepet. A gyulladás utáni nagy reakciósebességű stacionárius

állapot azonban már transzport-kontrollált, vagyis akkor már a katalizátorfelület közvetlen közelében mérhető gázfázisbeli móltörtek számottevően eltérnek a tömbfázisbeli értékektől. Tehát a leírt közelítés a katalitikus gyulladás vizsgálatakor alkalmazható, a katalitikus reakció kioltásának leírására azonban nem használható.

Az aktuális borítottságra vonatkozó megkötődési együttható, S_i erősen függ a felület borítottságától. Bár S_i igen bonyolult módon függhet a felületen található üres helyek arányától (ϑ_v), gyakran alkalmazott közelítés a hatványfüggvénnyel történő leírás:

$$S_i = S_{i,0}\, \vartheta_\mathrm{v}^{\,n_{i,\mathrm{A}}} \tag{14}$$

Itt $S_{i,0}$ [–] a nulla borítottságú felületre vonatkozó megkötődési együttható, $n_{i,\mathrm{A}}$ [–] pedig az i-edik anyag adszorpciójára vonatkozó reakciórend.

Az irodalomban a vizsgált anyagok többségénél nemaktivált adszorpciót tételeznek fel, ekkor a nulla borítottságú felületre vonatkozó megkötődési együttható ($S_{i,0}$) értéke hőmérséklettől független. Oxigén platinafelületen történő adszorpcióját egyes kutatók aktiváltnak találták, pl. [33, 82, 86], mások [34, 40, 41, 45, 61, 110, 111] pedig nemaktiváltnak. Az általam használt modell nemaktivált adszorpciót tételez fel a tüzelőanyagra és az oxigénre is, némi átalakítással azonban képes lehet az aktivált adszorpció figyelembe vételére is.

A (12), (13) és (14) egyenletek segítségével az adszorpció reakciósebessége kifejezhető a gázösszetétel és a felületen található üres helyek arányának függvényében:

$$r_{i,\mathrm{A}} = S_{i,0} \frac{p\, x_i}{\sqrt{2\pi\, W_i\, RT}} \cdot \vartheta_\mathrm{v}^{\,n_{i,\mathrm{A}}} \tag{15}$$

Hasonlóképpen felírható a borítottság változási sebessége is, felhasználva az adszorbeált i-edik anyag sztöchiometriai együtthatóját ($\nu_{i,\mathrm{A}}$) az (R1) ill. (R2) reakciók adszorpció felé mutató irányára vonatkozóan.

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta_i}{\mathrm{d}t} = \nu_{i,\mathrm{A}} \cdot \frac{r_{i,\mathrm{A}}}{\Gamma} = \nu_{i,\mathrm{A}} \cdot S_{i,0} \frac{p\, x_i}{\Gamma\sqrt{2\pi\, W_i\, RT}} \cdot \vartheta_\mathrm{v}^{\,n_{i,\mathrm{A}}} \tag{16}$$

Az (R1) ill. (R2) reakciók felírt sztöchiometriája alapján $\nu_{\mathrm{F,A}} = m$ és $\nu_{\mathrm{O,A}} = 2$.

E ponton célszerű bevezetni egy új mennyiséget, az i-edik anyag adszorpciójára vonatkozó effektív reakciósebességi együtthatót ($k_{i,\mathrm{A}}$ [s^{-1}]), ami a felületi borítottságoktól független tényezőket foglalja össze:

$$k_{i,\mathrm{A}} = S_{i,0} \frac{p\, x_i}{\Gamma\sqrt{2\pi\, W_i\, RT}} \tag{17}$$

Mivel $k_{i,\mathrm{A}}$ függ a gáz összetételétől, ez nem egy valódi sebességi együttható, de használata célszerű, egyrészt, mert áttekinthetőbbé teszi a levezetéseket, másrészt pedig a gázelegy összetételét egy kísérleten belül nem változtatják. A borítottság változási sebességére felírt (16) egyenlet így a következő formát ölti:

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta_i}{\mathrm{d}t} = \nu_{i,\mathrm{A}} \cdot \frac{r_{i,\mathrm{A}}}{\Gamma} = \nu_{i,\mathrm{A}} \cdot k_{i,\mathrm{A}} \cdot \vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{i,\mathrm{A}}} \tag{18}$$

4.1.1.2. A deszorpció sebessége

A felületen adszorbeált kiindulási anyagok deszorpciójára az (R1) és (R2) egyensúlyi reakciók visszafelé mutató iránya, a termék(ek) deszorpciójára pedig az (R4) reakció vonatkozik. A deszorpciós reakcióban a borítottságváltozás sebessége a 3.3.2. alfejezet alapján a következő kifejezéssel írható le, felhasználva az adszorbeált *i*-edik anyag sztöchiometriai együtthatóját ($\nu_{i,\mathrm{D}}$) az (R1) ill. (R2) reakciók deszorpció felé mutató irányára vonatkozóan:

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta_i}{\mathrm{d}t} = \nu_{i,\mathrm{D}} \cdot k_{i,\mathrm{D}} \cdot \vartheta_i^{\,n_{i,\mathrm{D}}} \tag{19}$$

Az (R1) ill. (R2) reakciók két irányára vonatkozó sztöchiometriai együtthatók egymás ellentettjei, azaz $\nu_{\mathrm{F,D}} = -\,\nu_{\mathrm{F,A}} = -\,m$ és $\nu_{\mathrm{O,D}} = -\,\nu_{\mathrm{O,A}} = -2$.

A deszorpció reakciósebessége ($r_{i,\mathrm{D}}$ [mol m^{-2} s^{-1}]), felhasználva a (11) egyenletet:

$$r_{i,\mathrm{D}} = \Gamma \cdot \frac{1}{\nu_{i,\mathrm{D}}} \cdot \frac{\mathrm{d}\vartheta_i}{\mathrm{d}t} = \Gamma \cdot k_{i,\mathrm{D}} \cdot \vartheta_i^{\,n_{i,\mathrm{D}}} \tag{20}$$

E két egyenletben $n_{i,\mathrm{D}}$ [–] az *i*-edik anyag deszorpciójára vonatkozó reakciórend, $k_{i,\mathrm{D}}$ [s^{-1}] pedig a deszorpciós reakció sebességi együtthatója. Ez utóbbi hőmérsékletfüggését leggyakrabban egy Arrhenius típusú kifejezéssel írják le az irodalomban:

$$k_{i,\mathrm{D}} = A_{i,\mathrm{D}} \cdot \mathrm{e}^{-E_{i,\mathrm{D}}/RT} \tag{21}$$

Itt $A_{i,\mathrm{D}}$ [s^{-1}] a deszorpcióra vonatkozó preexponenciális tényező, $E_{i,\mathrm{D}}$ pedig a deszorpció aktiválási energiája. Az aktiválási energia függhet a felület aktuális borítottságtól is; a szakirodalomban előfordul mind borítottságtól függő [33, 34, 117, 123, 138], mind attól független, pl. [61, 82, 86, 90, 102] aktiválási energia kifejezés, akár ugyanarra a felületre és adszorbeált anyagra is. Az aktiválási energia borítottságfüggésére vonatkozó meggondolásokat a modell korlátainak leírásakor, illetve az eredmények értelmezésekor, a 4.8. ill. a 6.6. alfejezetben mutatom be.

Fontos megjegyezni, hogy a $k_{i,\mathrm{D}}$ sebességi együttható és az $A_{i,\mathrm{D}}$ preexponenciális tényező csak a borítottságokra felírt differenciálegyenletben érvényesek. A kinetikai differenciálegyenletet felírhatjuk a felületi koncentrációkkal is:

$$\frac{\mathrm{d}\gamma_i}{\mathrm{d}t} = \nu_{i,\mathrm{D}} \cdot k'_{i,\mathrm{D}} \cdot \gamma_i^{n_{i,\mathrm{D}}} \tag{22}$$

A (19) és (22) egyenletek összevetéséből a felületi koncentrációkra ill. felületi borítottságokra felírt sebességi együtthatók ($k_{i,\mathrm{D}}$ ill. $k'_{i,\mathrm{D}}$) összefüggése a következő:

$$k'_{i,\mathrm{D}} = \frac{k_{i,\mathrm{D}}}{\Gamma^{n_{i,\mathrm{D}}-1}} \tag{23}$$

A (21) egyenlet érvényes a felületi koncentrációkkal kifejezett sebességi együttható hőmérsékletfüggésére is, a preexponenciális tényező értelemszerű módosításával:

$$k'_{i,\mathrm{D}} = A'_{i,\mathrm{D}} \cdot \mathrm{e}^{-E_{i,\mathrm{D}}/RT} \tag{24}$$

ahol

$$A'_{i,\mathrm{D}} = \frac{A_{i,\mathrm{D}}}{\Gamma^{n_{i,\mathrm{D}}-1}} \tag{25}$$

A (23) és (25) egyenletek alapján megállapítható, hogy a különböző irodalmi forrásból származó, deszorpcióra vonatkozó sebességi együtthatók ill. preexponenciális tényezők csak akkor hasonlíthatók közvetlenül össze, ha a deszorpció reakciórendje $n_{i,\mathrm{D}}$=1, vagy ha azonos konvenció alapján kerültek meghatározásra, azonos Γ értékek mellett.

4.1.1.3. A felületi kémiai reakciók sebessége

A bruttó kémiai reakció sebességének (ω, [mol m^{-2} s^{-1}]) az (R3) reakció sebességét tekinthetjük, mert itt történik meg a tényleges oxidáció, továbbá mert az egyszerűsített mechanizmusban ez az első egyirányú reakció. A (11) egyenlet értelmében a felületen adszorbeált anyagok (R3) reakció miatt bekövetkező borítottságváltozása a következőképen írható fel:

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta_{\mathrm{F}}}{\mathrm{d}t} = -m \cdot \frac{\omega}{\Gamma} \tag{26}$$

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta_{\mathrm{O}}}{\mathrm{d}t} = -2\sigma \cdot \frac{\omega}{\Gamma} \tag{27}$$

A bruttó kémiai reakció, a tényleges oxidáció reakciómechanizmusa az alkalmazott tüzelőanyagtól és katalizátortól függ; a legegyszerűbb esetek kivételével számos reakciólépés figyelembevétele szükséges a felületi oxidáció teljes leíráshoz.

A legegyszerűbb eset a szén-monoxid katalitikus égése platina felületen, itt az oxigén disszociatív adszorpcióját követően az adszorbeált CO-molekulák és O-atomok reakciója következik be. A keletkező CO_2 a reakció végterméke, ami a katalitikus gyulladási kísérletek körülményei között gyorsan deszorbeálódik. Ez esetben egyetlen felületi reakció, a $CO(a) + O(a) \rightarrow CO_2(a)$ reakció sebességét kell figyelembe venni.

A hidrogén és oxigén katalitikus reakciója során már jóval több felületi részecske ill. folyamat játszik szerepet. A felületi oxidáció leírására alkalmazott részletes modellek tartalmazzák az adszorbeált hidrogén- és oxigénatomon kívül az adszorbeált OH-gyököt ill. annak reakcióit is. Ezek a modellek az adszorpciós és deszorpciós folyamatokon kívül 5-6 felületi reakciólépést tartalmaznak.

A szénhidrogének katalitikus oxidációjának reakciómechanizmusa összetett: biztosan tartalmaznia kell a szén-monoxid és a hidrogén oxidációjának lépéseit, hiszen azok köztitermékként fellépnek, ezeken kívül pedig le kell írja a szénhidrogén fokozatos hidrogénvesztését, illetve az oxigénnel való reakciókat. Több-szénatomos molekulák esetén a C–C kötések hasadásával kapcsolatos reakciók tovább bonyolítják a részletes reakciómechanizmust.

Mint a fent leírtakból egyértelműen látható, a katalitikus reakciók *teljes körű* leírása a legtöbb tüzelőanyagra részletes reakciómechanizmust kíván, melynek számítási igénye nagy, és számos, esetenként nem kellő pontossággal ismert kinetikai (és termodinamikai) paramétert tartalmaz. Amennyiben nem törekszünk teljes körű leírásra, csak a katalitikus jelenségek egy meghatározott részét kívánjuk modellezni, akkor – a kívánt jelenségtől függően – különféle egyszerűsítéseket alkalmazhatunk.

Ha *csak a katalitikus gyulladás folyamatát* kívánjuk leírni, akkor több egyszerűsítéssel is élhetünk. Amint az irodalmi összefoglalóból kiderül (3.3.3., 3.4.1., 3.4.2. alfejezetek), a katalitikus gyulladáskor a sebességmeghatározó lépés a domináns felületi anyagfajta deszorpciója; ehhez képest a felületi kémiai reakció(k) ill. a termékek deszorpciója gyors, vagyis ezeket nem szükséges pontosan ismernünk. Hasonló a helyzet a gyulladás utáni, nagy reakciósebességgel jellemezhető heterogén égés esetén is, ahol a sebességmeghatározó folyamat a reaktánsok katalizátorfelülethez történő transzportja, vagyis a felületi kémiai reakció(k) sebességét ez esetben sem szükséges kvantitatívan ismerni.

A katalitikus gyulladás folyamatának leírására használt egyszerűsített modell szerint a felületen a két reaktáns közül a kisebb mennyiségben jelen levő anyag igen gyorsan elreagál, elfogy, a további reakció sebességét pedig ennek az anyagfajtának az adszorpciója limitálja. Az adszorpció sebességét erősen befolyásolja az üres felületi helyek aránya, hiszen számos tanulmányból tudjuk, pl. [31, 33, 104, 112, 153], hogy még néhány fokkal a gyulladási hőmérséklet alatt is a katalizátor felületének csaknem teljes a borítottsága. Az üres felületi helyek arányát pedig döntően a domináns felületi anyagfajta deszorpciója határozza meg – ezáltal ez a deszorpciós lépés a sebességmeghatározó.

Az egyszerűsített modell használhatóságának feltétele, hogy a felületi kémiai reakció gyors legyen, és az oxidációs termékek (CO_2 és/vagy H_2O) gyorsan deszorbeálódjanak, azaz borítottságuk elhanyagolható legyen. Ha ezek a feltételek teljesülnek, akkor a gyors felületi oxidációs reakció(k) sebességét nem szükséges ismernünk a katalitikus gyulladás feltételének meghatározásához.

4.1.2. A felületi borítottságokra vonatkozó differenciálegyenlet-rendszer

A tüzelőanyag és az oxigén felületi borítottságának időbeli változása a következő differenciálegyenlet-rendszerrel írható le, az adszorpcióra vonatkozó (16), a deszorpcióra vonatkozó (20), és a kémiai reakcióra vonatkozó (26) és (27) egyenleteket felhasználva:

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta_{\mathrm{F}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\nu_{\mathrm{F,A}} \cdot r_{\mathrm{F,A}} + \nu_{\mathrm{F,D}} \cdot r_{\mathrm{F,D}} - m\omega}{\Gamma} = m\frac{r_{\mathrm{F,A}} - r_{\mathrm{F,D}} - \omega}{\Gamma} \tag{28}$$

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta_{\mathrm{O}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\nu_{\mathrm{O,A}} \cdot r_{\mathrm{O,A}} + \nu_{\mathrm{O,D}} \cdot r_{\mathrm{O,D}} - 2\sigma\omega}{\Gamma} = 2 \cdot \frac{r_{\mathrm{O,A}} - r_{\mathrm{O,D}} - \sigma\omega}{\Gamma} \tag{29}$$

Ez az egyenletrendszer általános érvényű, alkalmazásának nincs további feltétele, így használhatósága nem korlátozódik a katalitikus gyulladás jelenségére.

4.1.3. A bruttó kémiai reakció sebessége

A tüzelőanyag és oxigén elegyének kitett katalitikus felületen (a kísérletek időskálájához viszonyítva) rövid időn belül kialakul egy stacionárius állapot, amelyben a borítottság állandó, azaz $\mathrm{d}\vartheta_{\mathrm{F}}/\mathrm{d}t = 0$ és $\mathrm{d}\vartheta_{\mathrm{O}}/\mathrm{d}t = 0$. Ekkor a felületen zajló kémiai reakció sebessége és az adszorpciós és deszorpciós folyamatok sebessége között a következő összefüggések írhatók fel:

$$\begin{cases} \omega = r_{\mathrm{F,A}} - r_{\mathrm{F,D}} & \text{(30a)} \\ \omega = \dfrac{r_{\mathrm{O,A}} - r_{\mathrm{O,D}}}{\sigma} & \text{(30b)} \end{cases}$$

Ide behelyettesítve a (18) és (20) egyenleteket, a következő kifejezésekhez jutunk:

$$\begin{cases} \omega = \Gamma \cdot \left(k_{\mathrm{F,A}} \cdot \vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{F,A}}} - k_{\mathrm{F,D}} \cdot \vartheta_{\mathrm{F}}^{\,n_{\mathrm{F,D}}} \right) & \text{(31a)} \\ \omega = \dfrac{\Gamma}{\sigma} \cdot \left(k_{\mathrm{O,A}} \cdot \vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{O,A}}} - k_{\mathrm{O,D}} \cdot \vartheta_{\mathrm{O}}^{\,n_{\mathrm{O,D}}} \right) & \text{(31b)} \end{cases}$$

Ez az egyenletrendszer igaz minden stacionárius állapotra, ahol a 4.1.1.3. alfejezetben leírt feltételek teljesülnek, azaz mind a gyulladás előtt, amikor a reakciósebesség kicsi, mind pedig a gyulladás utáni, nagy reakciósebességű, transzport-kontrollált rezsimben.

A fenti kifejezés további vizsgálata előtt ki kell térni a gyulladási hőmérséklet alatt a katalizátor felületén kialakuló borítottsági viszonyokra, mert ez alapvetően befolyásolja a heterogén katalitikus gyulladás feltételeit.

4.2. A felület borítottsága a gyulladást megelőzően

Ha a gyulladási hőmérséklet alatt egy tiszta katalizátorfelületet tüzelőanyag és oxigén gázelegyébe helyezünk, akkor a felületre tüzelőanyag-molekulák és oxigén-molekulák is adszorbeálódnak. Kezdetben, a körülményektől függően vagy a tüzelőanyag, vagy az oxigén borítottsága a nagyobb. A felületen a sztöchiometrikusnál kisebb arányban jelen levő reaktáns – különösen a gyulladási hőmérséklet közelében – hamar elreagál, a termékek deszorbeálódnak, helyet adva ezzel újabb molekulák adszorpciójához. A szabaddá vált helyekre ismét olyan arányban adszorbeálódnak a molekulák, mint az előző lépésben, így az egyik molekulafajta fokozatosan dominánssá válik a felületen.

A domináns felületi anyagfajtát a felületen zajló folyamatok fizikai paraméterei és a reakciókörülmények együtt befolyásolják. Alacsonyabb hőmérsékleten a deszorpció sebessége a (28) és (29) egyenletben elhanyagolható, így a következő írható fel a felületi dominancia kialakulásának tranziens folyamatára:

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta_{\mathrm{F}}}{\mathrm{d}t} \approx m\frac{r_{\mathrm{F,A}} - \omega}{\Gamma} \tag{32}$$

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta_{\mathrm{O}}}{\mathrm{d}t} \approx 2\cdot\frac{r_{\mathrm{O,A}} - \sigma\,\omega}{\Gamma} \tag{33}$$

A felületi tüzelőanyag-többletet definiáljuk úgy, mint a felületen adszorbeált oxigénatomok elreagálásához szükséges tüzelőanyag-részecskéken felül adszorbeált tüzelőanyag-mennyiség:

$$\vartheta_{\mathrm{F,e}} = \vartheta_{\mathrm{F}} - \frac{m}{2\sigma}\vartheta_{\mathrm{O}} \tag{34}$$

A felületi tüzelőanyag-többlet negatív is lehet, ez esetben a felület a sztöchiometrikusnál tüzelőanyagban szegényebb. A felületi tüzelőanyag-többlet időbeli változása szoros kapcsolatban van azzal, melyik anyagfajta válik a felületen dominánssá. A (32) és (33) egyenleteket behelyettesítve a (34) egyenlet idő szerinti deriváltjába, a következő kifejezést kapjuk:

$$\dot{\vartheta}_{\mathrm{F,e}} = \frac{\mathrm{d}\vartheta_{\mathrm{F,e}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\vartheta_{\mathrm{F}}}{\mathrm{d}t} - \frac{m}{2\sigma}\cdot\frac{\mathrm{d}\vartheta_{\mathrm{O}}}{\mathrm{d}t} \approx \frac{m}{\Gamma}\left(r_{\mathrm{F,A}} - \frac{r_{\mathrm{O,A}}}{\sigma}\right) \tag{35}$$

A (18) egyenlet felhasználásával e kifejezés a következő alakra hozható:

$$\dot{\vartheta}_{\mathrm{F,e}} \approx m\cdot\left(k_{\mathrm{F,A}}\cdot\vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{F,A}}} - \frac{k_{\mathrm{O,A}}\cdot\vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{O,A}}}}{\sigma}\right) \tag{36}$$

A felületi tüzelőanyag-többlet időbeli változásának a gázelegy összetételével való kapcsolatát a (15) egyenlet behelyettesítésével kapott kifejezés szemlélteti:

$$\dot{\vartheta}_{\mathrm{F,e}} \approx \frac{m}{\Gamma}\frac{p}{\sqrt{2\pi RT}}\left(x_{\mathrm{F}}\cdot\frac{S_{\mathrm{F,0}}}{\sqrt{W_{\mathrm{F}}}}\cdot\vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{F,A}}} - x_{\mathrm{O_2}}\cdot\frac{S_{\mathrm{O,0}}}{\sigma\sqrt{W_{\mathrm{O_2}}}}\cdot\vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{O,A}}}\right) \tag{37}$$

A felületi tüzelőanyag-többlet időderiváltjának ($\dot{\vartheta}_{\mathrm{F,e}}$) előjele határozza meg a felületen dominánssá váló anyagfajtát:

— ha $\dot{\vartheta}_{\mathrm{F,e}}$ pozitív, akkor a felület tüzelőanyag-borítottsága nő, aminek eredménye az, hogy a katalizátorfelületen a gyulladási hőmérséklet alatt a tüzelőanyag dominál, az oxigén borítottsága és az üres felületi helyek aránya pedig elhanyagolható;

— ha $\dot{\vartheta}_{\mathrm{F,e}}$ negatív, akkor a felületen az oxigén válik dominánssá, és a tüzelőanyag borítottsága és az üres helyek aránya hanyagolható el.

$\dot{\vartheta}_{\mathrm{F,e}}$ két esetben válhat nullává:

— ha a két anyagfajta adszorpciósebességének aránya megegyezik a bruttó reakcióbeli sztöchiometrikus aránnyal (ez csak annál az egyetlen, általában tüzelőanyagban szélsőségesen szegény vagy dús gázösszetételnél valósulhat meg, amelynél dúsabb gázelegy esetén tüzelőanyaggal borított, annál szegényebb gázelegy esetén oxigénnel borított felület alakul ki);

— ha mindkét anyagfajta adszorpciósebessége elhanyagolhatóvá válik, az üres felületi helyek hiánya miatt ($0 \approx \vartheta_\mathrm{v} \ll 1$). (Ekkor elértük a felület teljes borítottságát.)

A következő két alfejezetben az egyik anyagfajta által dominált borítottsági viszonyok kialakulásának feltételeit és eseteit veszem számba; minőségileg értelmezve is az egyes eseteket.

4.2.1. Tüzelőanyaggal borított katalizátorfelület

A tüzelőanyag által dominált katalizátorfelület kialakulásának feltétele, hogy $\dot{\vartheta}_\mathrm{F,e}$ előjele pozitív legyen, azaz, a (36) egyenlet zárójelben szereplő tényezőjére igaz legyen:

$$k_\mathrm{F,A} \cdot \vartheta_\mathrm{v}^{\,n_\mathrm{F,A}} - \frac{k_\mathrm{O,A} \cdot \vartheta_\mathrm{v}^{\,n_\mathrm{O,A}}}{\sigma} > 0 \tag{38}$$

Ezt a kifejezést átalakítva kapjuk a következő egyenlőtlenséget:

$$\sigma \cdot \frac{k_\mathrm{F,A}}{k_\mathrm{O,A}} > \vartheta_\mathrm{v}^{\,n_\mathrm{O,A} - n_\mathrm{F,A}} \tag{39}$$

illetve, a (17) egyenlet behelyettesítése után:

$$\sigma \cdot \frac{x_\mathrm{F}}{x_\mathrm{O_2}} \cdot \frac{S_\mathrm{F,0}}{S_\mathrm{O,0}} \cdot \sqrt{\frac{W_\mathrm{O_2}}{W_\mathrm{F}}} > \vartheta_\mathrm{v}^{\,n_\mathrm{O,A} - n_\mathrm{F,A}} \tag{40}$$

A (40) egyenlőtlenség vizsgálatakor három esetet kell megkülönböztetni ($n_\mathrm{O,A} - n_\mathrm{F,A}$) előjelétől, vagyis az adszorpciós reakciók rendjétől függően.

4.2.1.1. Egyenlő adszorpciós reakciórendek

Ha a tüzelőanyag és az oxigén adszorpciójának reakciórendje azonos ($n_\mathrm{O,A} - n_\mathrm{F,A} = 0$), akkor a (40) egyenlőtlenség jobb oldalán ϑ_v értékétől függetlenül 1 áll, így a következő egyenlőtlenségnek kell teljesülni ahhoz, hogy a felület túlnyomórészt tüzelőanyaggal legyen borítva a heterogén katalitikus gyulladás előtt:

$$\sigma \cdot \frac{x_{\mathrm{F}}}{x_{\mathrm{O}_2}} \cdot \frac{S_{\mathrm{F},0}}{S_{\mathrm{O},0}} \cdot \sqrt{\frac{W_{\mathrm{O}_2}}{W_{\mathrm{F}}}} > 1 \tag{41}$$

Sztöchiometrikus gázelegyek esetén az első két tényező szorzata 1, a moláris tömegek arányának négyzetgyöke pedig az esetek többségében az 1 nagyságrendjébe esik (a hidrogén kivételével, ahol a gyökös kifejezés értéke 4). Ennek értelmében mondhatjuk azt, hogy azonos adszorpciós reakciórendek esetén, ha a tüzelőanyag (nulla borítottságra vonatkozó) megkötődési együtthatója számottevően nagyobb az oxigénénél, akkor a szokásos, sztöchiometrikustól nem nagyon eltérő gázösszetételek mellett valószínűsíthető a tüzelőanyaggal borított katalizátorfelület.

4.2.1.2. Az oxigén adszorpciós reakciórendje a nagyobb

Ha $n_{\mathrm{O,A}} > n_{\mathrm{F,A}}$, akkor a (40) egyenlőtlenség jobb oldalán a kitevőben pozitív szám szerepel, a hatvány alapja, ϑ_{v} pedig egyre csökken a stacionárius borítottsághoz közelítve. Ha $(n_{\mathrm{O,A}} - n_{\mathrm{F,A}})$ elegendően nagy, akkor igaz a következő kifejezés:

$$\vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{O,A}} - n_{\mathrm{F,A}}} \ll 1 \tag{42}$$

Ez esetben a (40) egyenlőtlenség teljesülésének a katalitikus gyulladási mérések szokásos körülményei mellett nincs további feltétele, hacsak nem tüzelőanyagban igen szegény a gázelegy, vagy a megkötődési együtthatók aránya nem nagyon kicsi.

Ha $(n_{\mathrm{O,A}} - n_{\mathrm{F,A}})$ értéke kis pozitív szám, akkor ez az eset hasonlóvá válik az előző, 4.2.1.1. alfejezetben leírtakhoz, vagyis a szokásos gázösszetételek mellett a teljes tüzelőanyag-borítottsághoz a megkötődési együtthatókra teljesülnie kell az $S_{\mathrm{F},0} / S_{\mathrm{O},0} > 1$ feltételnek is.

4.2.1.3. A tüzelőanyag adszorpciós reakciórendje a nagyobb

Ha $n_{\mathrm{O,A}} < n_{\mathrm{F,A}}$, akkor a (40) egyenlőtlenség jobb oldalán az 1-nél sokkal kisebb ϑ_{v}-t negatív hatványra emelve várhatóan 1-nél sokkal nagyobb számot kapunk. Ez esetben vagy tüzelőanyagban nagyon dús gázelegy és/vagy a megkötődési együtthatók nagy különbsége szükséges a teljes tüzelőanyag-borítottság eléréséhez.

4.2.2. Oxigénnel borított katalizátorfelület

Az adszorbeált oxigén által dominált katalizátorfelület kialakulásának feltételei a 4.2.1. alfejezetben a tüzelőanyaggal borított felületre leírtakkal analóg módon vezethetők le. Ennek értelmében az oxigénnel borított felület kialakulásának feltétele:

$$k_{\mathrm{F,A}} \cdot \vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{F,A}}} - \frac{k_{\mathrm{O,A}} \cdot \vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{O,A}}}}{\sigma} < 0 \tag{43}$$

illetve a gázelegy móltörtjeivel kifejezve:

$$\sigma \cdot \frac{x_{\mathrm{F}}}{x_{\mathrm{O_2}}} \cdot \frac{S_{\mathrm{F,0}}}{S_{\mathrm{O,0}}} \cdot \sqrt{\frac{W_{\mathrm{O_2}}}{W_{\mathrm{F}}}} < \vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{O,A}} - n_{\mathrm{F,A}}} \tag{44}$$

Miként a 4.2.1. alfejezetben, itt is három esetet kell megkülönböztetni az adszorpciós reakciórendektől függően.

4.2.2.1. Egyenlő adszorpciós reakciórendek

Ha $n_{\mathrm{O,A}} = n_{\mathrm{F,A}}$, akkor a heterogén katalitikus gyulladás előtti teljes oxigén-borítottsághoz ϑ_{v} értékétől függetlenül a következő egyenlőtlenségnek kell teljesülnie:

$$\sigma \cdot \frac{x_{\mathrm{F}}}{x_{\mathrm{O_2}}} \cdot \frac{S_{\mathrm{F,0}}}{S_{\mathrm{O,0}}} \cdot \sqrt{\frac{W_{\mathrm{O_2}}}{W_{\mathrm{F}}}} < 1 \tag{45}$$

A tüzelőanyaggal borított felületre vonatkozó feltétellel (lásd 4.2.1.1.) analóg módon azt állapíthatjuk meg, hogy a szokásos gázösszetételek mellett a felület teljes oxigén-borítottságához az szükséges, hogy az oxigén nulla borítottságra vonatkozó megkötődési együtthatója jelentősen nagyobb legyen a tüzelőanyagénál.

4.2.2.2. Az oxigén adszorpciós reakciórendje a nagyobb

Ha $n_{\mathrm{O,A}} > n_{\mathrm{F,A}}$, akkor a (44) egyenlőtlenség jobb oldalán egyre kisebb szám szerepel a stacionárius borítottsághoz közeledve, vagyis az oxigénborítottság feltétele:

$$\sigma \cdot \frac{x_{\mathrm{F}}}{x_{\mathrm{O_2}}} \cdot \frac{S_{\mathrm{F,0}}}{S_{\mathrm{O,0}}} \cdot \sqrt{\frac{W_{\mathrm{O_2}}}{W_{\mathrm{F}}}} < \vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{O,A}} - n_{\mathrm{F,A}}} \ll 1 \tag{46}$$

E feltétel teljesüléséhez tüzelőanyagban igen szegény gázelegy és/vagy a tüzelőanyagra sokkal kisebb megkötődési együttható szükséges, mint az oxigénre.

4.2.2.3. A tüzelőanyag adszorpciós reakciórendje a nagyobb

Ha $n_{\mathrm{O,A}} < n_{\mathrm{F,A}}$, akkor a (44) egyenlőtlenség jobb oldalán a hatvány alapja, tehát az üres felületi helyek aránya 1-nél sokkal kisebb, a kitevőben pedig negatív szám szerepel.

$$\sigma \cdot \frac{x_{\mathrm{F}}}{x_{\mathrm{O_2}}} \cdot \frac{S_{\mathrm{F,0}}}{S_{\mathrm{O,0}}} \cdot \sqrt{\frac{W_{\mathrm{O_2}}}{W_{\mathrm{F}}}} < \vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{O,A}} - n_{\mathrm{F,A}}} \tag{47}$$

Ha a kitevő abszolút értéke, azaz az adszorpciós reakciórendek különbsége elegendően nagy, akkor a jobb oldalon álló hatvány értéke sokkal nagyobb 1-nél. Ez

esetben a sztöchiometrikustól nem nagyon eltérő gázelegyek esetén az egyenlőtlenség várhatóan teljesül, hacsak nincs nagyon nagy különbség a megkötődési együtthatókban.

Ha a kitevő abszolút értéke 0-tól nem nagyon tér el, akkor ez az eset hasonlóvá válik a 4.2.2.1. alfejezetben leírtakhoz, vagyis a szokásos koncentrációviszonyok mellett a teljes oxigén-borítottsághoz az is szükséges, hogy az $S_{F,0} / S_{O,0}$ hányados értéke elegendően kicsi legyen.

4.3. A bruttó reakció sebessége

Ha a bruttó reakció sebességét leíró, általános stacionárius állapotra vonatkozó (31a) és (31b) egyenletekből álló egyenletrendszert a heterogén katalitikus gyulladás előtti körülményekre alkalmazzuk, akkor közelebb jutunk a katalitikus gyulladás feltételeinek meghatározásához. Fontos szerepe van az egyenletrendszer további vizsgálatakor a katalizátorfelület gyulladás előtti borítottságának. A kezdetben tüzelőanyaggal borított felületre vonatkozó levezetést a 4.3.1. alfejezetben, a kezdetben oxigénnel borított felületre vonatkozó, az előző gondolatmenettel analóg levezetéseket pedig a 4.3.2. alfejezetben tárgyalom.

4.3.1. A bruttó reakció sebessége tüzelőanyaggal borított felületen

A tüzelőanyaggal borított katalizátorfelszínen, ahol $\vartheta_F \approx 1$, az oxigén borítottsága elhanyagolható ($\vartheta_O \approx 0$), az üres felületi helyek aránya pedig szintén igen kevés ($\vartheta_v \ll 1$). Ilyen körülmények között a bruttó reakció sebességére vonatkozó (31b) egyenlet a következőképpen egyszerűsíthető:

$$\omega = \frac{\Gamma}{\sigma} \cdot k_{O,A} \cdot \vartheta_v^{\,n_{O,A}} \tag{48}$$

Ugyanezen egyenletrendszerből kifejezhető a tüzelőanyag deszorpciójára és adszorpciójára vonatkozó reakciósebességi együtthatók hányadosa:

$$k_{F,A} \cdot \vartheta_v^{\,n_{F,A}} - k_{F,D} = \frac{k_{O,A} \cdot \vartheta_v^{\,n_{O,A}}}{\sigma} \tag{49}$$

$$\frac{k_{F,D}}{k_{F,A}} = \vartheta_v^{\,n_{F,A}} - \frac{k_{O,A}}{\sigma k_{F,A}} \cdot \vartheta_v^{\,n_{O,A}} \tag{50}$$

$$\frac{k_{\mathrm{F,D}}}{k_{\mathrm{F,A}}} = \vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{F,A}}}\left(1 - \frac{k_{\mathrm{O,A}}}{\sigma k_{\mathrm{F,A}}} \cdot \vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{O,A}} - n_{\mathrm{F,A}}}\right) \tag{51}$$

Miként a 4.2.1.–4.2.2. alfejezetekben, itt is az adszorpciós reakciórendektől függően három esetet kell megkülönböztetnünk, ($n_{\mathrm{O,A}} - n_{\mathrm{F,A}}$) előjelétől függően.

4.3.1.1. Egyenlő adszorpciós reakciórendek

Ha a tüzelőanyag és az oxigén adszorpciójának reakciórendje azonos ($n_{\mathrm{O,A}} - n_{\mathrm{F,A}} = 0$), akkor a (51) egyenlet jobb oldalán a zárójelben levő kifejezés második tagjában $\vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{O,A}} - n_{\mathrm{F,A}}} = 1$, így az egyenlet a következőképpen egyszerűsödik:

$$\frac{k_{\mathrm{F,D}}}{k_{\mathrm{F,A}}} = \vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{F,A}}}\left(1 - \frac{k_{\mathrm{O,A}}}{\sigma k_{\mathrm{F,A}}}\right) \tag{52}$$

E kifejezés felhasználásával megbecsülhető a borítatlan felületi helyek aránya, ϑ_{v}:

$$\vartheta_{\mathrm{v}} = \left(\frac{k_{\mathrm{F,D}}}{k_{\mathrm{F,A}}}\right)^{1/n_{\mathrm{F,A}}}\left(1 - \frac{k_{\mathrm{O,A}}}{\sigma k_{\mathrm{F,A}}}\right)^{-1/n_{\mathrm{F,A}}} \tag{53}$$

Az itt kapott kifejezést behelyettesítjük a (48) egyenletbe:

$$\omega = \frac{\Gamma}{\sigma} \cdot k_{\mathrm{O,A}} \cdot \left(\frac{k_{\mathrm{F,D}}}{k_{\mathrm{F,A}}}\right)^{n_{\mathrm{O,A}}/n_{\mathrm{F,A}}}\left(1 - \frac{k_{\mathrm{O,A}}}{\sigma k_{\mathrm{F,A}}}\right)^{-n_{\mathrm{O,A}}/n_{\mathrm{F,A}}} \tag{54}$$

Ez tovább egyszerűsödik a $n_{\mathrm{O,A}} = n_{\mathrm{F,A}}$ feltétel felhasználásával, így ebben az esetben a bruttó kémiai reakció sebessége a következő egyenlettel írható le:

$$\omega = \frac{\Gamma}{\sigma} \cdot \frac{k_{\mathrm{O,A}} \cdot \left(\frac{k_{\mathrm{F,D}}}{k_{\mathrm{F,A}}}\right)}{1 - \frac{k_{\mathrm{O,A}}}{\sigma k_{\mathrm{F,A}}}} = \frac{\Gamma \cdot k_{\mathrm{F,D}}}{\sigma \frac{k_{\mathrm{F,A}}}{k_{\mathrm{O,A}}} - 1} \tag{55}$$

4.3.1.2. Az oxigén adszorpciós reakciórendje a nagyobb

Ha $n_{\mathrm{O,A}} > n_{\mathrm{F,A}}$, és a katalizátorfelületen a tüzelőanyag dominál, akkor teljesültek a 4.2.1.2. alfejezetben részletezett feltételek. Ugyanezen feltételek elegendőek ahhoz, hogy a (51) egyenlet jobb oldalán a zárójelben szereplő kifejezés második tagja 0-hoz közeli szám legyen, ami az 1 mellett elhanyagolható. Ekkor a következő kifejezéshez jutunk:

$$\vartheta_{\mathrm{v}} = \left(\frac{k_{\mathrm{F,D}}}{k_{\mathrm{F,A}}}\right)^{1/n_{\mathrm{F,A}}} \tag{56}$$

Ennek, és a (48) egyenletnek a felhasználásával megkaphatjuk a bruttó kémiai reakció sebességét:

$$\omega = \frac{\Gamma}{\sigma} \cdot k_{\mathrm{O,A}} \cdot \left(\frac{k_{\mathrm{F,D}}}{k_{\mathrm{F,A}}} \right)^{n_{\mathrm{O,A}}/n_{\mathrm{F,A}}} \tag{57}$$

4.3.1.3. A tüzelőanyag adszorpciós reakciórendje a nagyobb

Ha a tüzelőanyag adszorpciójára vonatkozó reakciórend nagyobb, mint az oxigénre vonatkozó, akkor, amint az a 4.2.1.3. alfejezetből kiderült, a teljesen tüzelőanyaggal borított felület elérése a szokásosan alkalmazott körülmények között nem lehetséges. Ezért ennek az esetnek a további tárgyalásától eltekinthetünk.

4.3.2. A bruttó reakció sebessége oxigén borította felületen

Ha a felületet túlnyomó részt oxigén borítja ($\vartheta_{\mathrm{O}} \approx 1$), akkor a tüzelőanyag borítottságát elhanyagolhatjuk ($\vartheta_{\mathrm{F}} \approx 0$), és a borítatlan felületi helyek aránya is igen kicsi ($\vartheta_{\mathrm{v}} \ll 1$). Ekkor, a 4.3.1. alfejezetben leírtakhoz hasonlóan, a bruttó reakció sebességére vonatkozó (31 a–b) egyenletrendszer leegyszerűsödik, és a következő két egyenlethez jutunk:

$$\omega = \Gamma \cdot k_{\mathrm{F,A}} \cdot \vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{F,A}}} \tag{58}$$

$$\frac{k_{\mathrm{O,D}}}{k_{\mathrm{O,A}}} = \vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{O,A}}} \left(1 - \frac{\sigma k_{\mathrm{F,A}}}{k_{\mathrm{O,A}}} \cdot \vartheta_{\mathrm{v}}^{\,n_{\mathrm{F,A}} - n_{\mathrm{O,A}}} \right) \tag{59}$$

Szintén a 4.3.1. alfejezettel analóg módon ez esetben is három esetet kell megkülönböztetnünk, ($n_{\mathrm{F,A}} - n_{\mathrm{O,A}}$) előjelétől függően.

4.3.2.1. Egyenlő adszorpciós reakciórendek

Ha $n_{\mathrm{F,A}} = n_{\mathrm{O,A}}$, azaz ha az adszorpciós reakciórendek azonosak, akkor az (59) egyenletből a borítatlan felületi helyek aránya a következőképen fejezhető ki:

$$\vartheta_{\mathrm{v}} = \left(\frac{k_{\mathrm{O,D}}}{k_{\mathrm{O,A}}} \right)^{1/n_{\mathrm{O,A}}} \left(1 - \frac{\sigma k_{\mathrm{F,A}}}{k_{\mathrm{O,A}}} \right)^{-1/n_{\mathrm{O,A}}} \tag{60}$$

A kapott összefüggést behelyettesítve az (58) egyenletbe, és felhasználva az $n_{\mathrm{F,A}} = n_{\mathrm{O,A}}$ egyenlőséget, megkapjuk az erre az esetre érvényes bruttó reakciósebességet:

$$\omega = \Gamma \cdot k_{\mathrm{F,A}} \cdot \left(\frac{k_{\mathrm{O,D}}}{k_{\mathrm{O,A}}} \right) \left(1 - \frac{\sigma k_{\mathrm{F,A}}}{k_{\mathrm{O,A}}} \right)^{-1} \tag{61}$$

ami egyszerűbb alakra hozva:

$$\omega = \frac{\Gamma \cdot k_{\mathrm{O,D}}}{\dfrac{k_{\mathrm{O,A}}}{k_{\mathrm{F,A}}} - \sigma} \tag{62}$$

4.3.2.2. Az oxigén adszorpciós reakciórendje a nagyobb

A 4.2.2.2. alfejezet alapján megállapíthatjuk, hogy teljesen oxigénnel borított felület a szokásosan alkalmazott körülmények között nem érhető el, így ezt az esetet nem szükséges tovább tárgyalni.

4.3.2.3. A tüzelőanyag adszorpciós reakciórendje a nagyobb

Ez az eset akkor következik be, ha a 4.2.2.3. alfejezetben leírt feltételek teljesülnek; ilyenkor az (59) egyenlet jobb oldalán a zárójelben a ϑ_{v}–t tartalmazó tag az 1 mellett elhanyagolható, és ϑ_{v} értéke a következő kifejezéssel becsülhető:

$$\vartheta_{\mathrm{v}} = \left(\frac{k_{\mathrm{O,D}}}{k_{\mathrm{O,A}}} \right)^{1/n_{\mathrm{O,A}}} \tag{63}$$

Ezt az (58) egyenletben felhasználva kifejezhető a bruttó reakció sebessége:

$$\omega = \Gamma \cdot k_{\mathrm{F,A}} \cdot \left(\frac{k_{\mathrm{O,D}}}{k_{\mathrm{O,A}}} \right)^{n_{\mathrm{F,A}}/n_{\mathrm{O,A}}} \tag{64}$$

4.4. A felületi érdesség hatása

A katalizátorok felületi érdességének figyelembe vételéhez meg kell különböztetni a makroszkopikus geometriai felületet és a mikroszkopikus, katalitikusan aktív, érdes felületet. Az összes felületi helyek felületi koncentrációját (Γ [mol m^{-2}]) a mikroszkopikus felületre vonatkoztatjuk, ezt azonban a felületi érdesség (*roughness factor*, f_{r}, [–]) figyelembe vételével át lehet számítani a geometriai felületre vonatkozó felületi koncentrációra (Γ' [mol m^{-2}]):

$$\Gamma' = f_{\mathrm{r}} \cdot \Gamma \tag{65}$$

Ehhez hasonlóan definiálhatjuk a geometriai felületre vonatkoztatott bruttó reakciósebességet (ω') is:

$$\omega' = \omega \cdot f_{\mathrm{r}} \tag{66}$$

Ennek kiszámításakor Γ helyett Γ'-t használunk az ω-ra vonatkozó (55), (57), (62) és (64) képletekben.

A katalitikus gyulladás kísérleti tanulmányozásakor általánosan használt sima felületű katalizátor esetén f_{r} értéke 1, azonban érdes vagy porózus katalizátorok esetén 1-nél jóval nagyobb is lehet. A felületi érdesség, vagyis a kétféle felület közötti különbségtétel jelentőségének megvilágításához vegyük figyelembe, hogy a felületi kémiai reakciók sebessége a felületi atomok számával, így a mikroszkopikus felülettel arányos, a felület hőleadását viszont a geometriai felület határozza meg. Ennek fényében nyilvánvaló, hogy minden olyan esetben, ahol a felületi kémiai reakciók hőhatását figyelembe kell venni, szerepe van a katalizátorfelület érdességének is.

4.5. A katalizátorra vonatkozó energiamérleg

A katalitikus gyulladáshoz szükséges aktiválási energiát tipikusan kétféle módon lehet biztosítani: vagy a katalizátor fűtésével, vagy a reaktív gázelegy felmelegítésével. E két módszer eltérő tapasztalati gyulladási hőmérsékletekhez vezethet, mivel a két vizsgált kísérleti rendszer energiamérlegében különböző hatásokat kell figyelembe venni. A fűtött gázelegy gyulladásának tanulmányozásakor emellett egyértelműsíteni kell azt is, hogy gyulladási hőmérsékleten a gázelegy vagy a katalizátor meggyulladáskori hőmérsékletét értjük. Mivel a szakirodalomban a gázelegy melegítésével zajló katalitikus gyulladási kísérletek csak elvétve fordulnak elő, és a gyulladási hőmérséklet meghatározására irányuló mérésekben csaknem minden esetben áramló tüzelőanyag–oxigén (ill. –levegő) gázelegybe helyezett, elektromosan fűthető katalizátorszálat vagy -lemezt alkalmaztak, ezért csak ez utóbbi kísérlettípusokat vizsgáltam.

A heterogén katalitikus gyulladási hőmérséklet mérésének szokásos forgatókönyve szerint (lásd a 3.2.1. alfejezetet) a katalizátor fűtését igen lassan, kis lépésekben növelik, minden lépés után megvárva az állandó hőmérsékletű stacionárius állapot beállását. E stacionárius állapotok mindegyikében igaz a katalizátorra a következő energiamérleg:

$$P_{\mathrm{chem}} + P_{\mathrm{el}} + P_{\mathrm{loss}} = 0 \tag{67}$$

ahol P_{chem} a kémiai reakció hőtermelésének teljesítménye, P_{el} a katalizátor elektromos fűtéséből származó teljesítmény, míg P_{loss} a katalizátor hőveszteségének sebessége (mindhárom mennyiséget felületegységre vonatkoztatva, [W m^{-2}]). Fontos megjegyezni, hogy az (67) egyenletben geometriai felületre vonatkoztatunk, így a felületi érdesség hatását a kémiai reakció hőtermelésénél figyelembe kell venni, vagyis az egységnyi geometriai felületre vonatkoztatott bruttó reakciósebességet (ω') kell használni.

A kémiai reakció hőtermelésére vonatkozó tag a következőképpen fejezhető ki a bruttó reakciósebesség és a bruttó reakció entalpiaváltozása ($\Delta_{\mathrm{r}} H$) segítségével:

$$P_{\mathrm{chem}} = \omega \cdot f_{\mathrm{r}} \cdot \left(-\Delta_{\mathrm{r}} H\right) = \omega' \cdot \left(-\Delta_{\mathrm{r}} H\right) \tag{68}$$

A katalizátor hővezetéssel és konvekcióval adhat le hőt. A hővezetés útján történő hőveszteséget a kísérleti elrendezés gondos megtervezésével minimalizálni lehet, így a hőveszteség nagy része konvekcióval történik. A konvektív hőveszteség a következőképpen írható le [154]:

$$-P_{\mathrm{loss}} = \frac{\lambda}{L_{\mathrm{c}}}\left(T - T_{\infty}\right) \tag{69}$$

Ebben a képletben λ [W m^{-1} K^{-1}] a gázelegy hővezető-képessége, L_{c} [m] a termikus határréteg vastagsága, T [K] a katalizátor felületi hőmérséklete, T_{∞} [K] pedig az áramló gázelegy belépő hőmérséklete. A termikus határréteg vastagsága a katalizátor méretétől, valamint a kísérleti elrendezés és az áramlási viszonyok által meghatározott Nusselt-számtól (ezen keresztül a gázelegy tulajdonságaitól, így annak összetételétől is) függ:

$$L_{\mathrm{c}} = \frac{l}{\mathrm{Nu}} \tag{70}$$

Ebben a kifejezésben l [m] olyan, hosszúság dimenziójú mennyiség, ami az adott kísérleti elrendezésben a méretet jellemzi (ilyen lehet pl. gömb esetén az átmérő); a Nusselt-szám (Nu, [–]) pedig olyan dimenziómentes mennyiség, amely az áramló közeg határrétegében végbemenő hőátadási folyamatot jellemzi, és az alkalmazott kísérleti elrendezésnek megfelelően választott képlettel számolandó ki az áramlás paramétereiből.

A katalitikus gyulladási szakirodalomban leggyakrabban alkalmazott két kísérleti elrendezés:

— katalizátorszál áramoltatott gázelegybe helyezve (lásd 1. ábra, 10. oldal);
— katalizátorlemez a gázelegy áramlására merőlegesen elhelyezve (lásd 2.a ábra, 10. oldal).

Katalizátorszál esetén a termikus határréteg vastagsága a következőképen adható meg [152, 155]:

$$L_c = \frac{d}{0.891 \cdot 10^2 \cdot \mathrm{Re}^{0.33}} \tag{71}$$

Itt d [m] a katalizátorszál átmérője, Re pedig a Reynolds-szám:

$$\mathrm{Re} = \frac{u \cdot d}{\nu} \tag{72}$$

ahol u [m s^{-1}] a gázelegy áramlási sebessége, ν [m^2 s^{-1}] pedig a gázelegy kinematikai viszkozitása.

Áramlásra merőleges katalizátorlemez esetén a következő képlet használandó [155]:

$$L_c = 2.0 \cdot 10^{-2} \cdot \sqrt{\nu / a} \tag{73}$$

ahol ν [m^2 s^{-1}] a gázelegy kinematikai viszkozitása, a [s^{-1}] pedig az áramlásra jellemző sebességgradiens.

Ha a katalizátor elektromos hozzávezetésein vagy felfüggesztésén keresztül végbemenő hőcserét nem hanyagolhatjuk el, akkor az a (69) egyenletben egy további lineáris taggal vehető figyelembe:

$$-P_{\mathrm{loss}} = \frac{\lambda}{L_c}(T - T_\infty) + \kappa \cdot (T - T_\infty) \tag{74}$$

Ebben a képletben κ [W m^{-2} K^{-1}] a szilárd fázison keresztül végbemenő hőcsere felületegységre vonatkozó hőátadási tényezője. A kísérleti elrendezés sok paraméterétől függ κ értéke, amit így igen nehéz számszerűen meghatározni, azonban értéke egy adott kísérleti elrendezésben állandó marad.

A fenti (74) egyenlet a (69) egyenletbeli alakra hozható a következő átalakítással, a termikus határréteg látszólagos vastagságát (L_c' [m]) bevezetve:

$$-P_{\mathrm{loss}} = \left(\frac{\lambda}{L_c} + \kappa\right) \cdot (T - T_\infty) = \frac{\lambda}{L_c'} \cdot (T - T_\infty) \tag{75}$$

ahol

$$L_c' = \frac{L_c}{(1 + \kappa \cdot L_c / \lambda)} \tag{76}$$

Ha $\kappa \cdot L_c / \lambda \ll 1$, akkor visszakapjuk L_c-t.

Az (67), (68), (75) egyenletek felhasználásával a katalizátor energiamérlege stacionárius állapotokra a következőképen írható fel:

$$\omega' \cdot \left(-\Delta_{\mathrm{r}} H\right) + P_{\mathrm{el}} = \frac{\lambda}{L_{\mathrm{c}}'} \cdot \left(T - T_{\infty}\right) \tag{77}$$

A fenti egyenlet érvényességéhez az szükséges, hogy a katalizátor hőmérséklet-eloszlása egyenletes legyen, mivel a lokális inhomogenitásokat a globális modellek nem képesek kezelni.

4.6. A katalitikus gyulladás feltétele

A heterogén katalitikus gyulladás előtt az elektromos fűtés, a kémiai reakció hőtermelése és a hőveszteség együttesen határozzák meg a kialakuló katalizátor-hőmérsékletet. Adott áramlási viszonyok és gázösszetétel mellett e hőmérséklet növelése csak az elektromos fűtés teljesítményének emelésével lehetséges. A gyulladási hőmérséklet elérésekor a hőegyensúly felborul: az emelkedő hőmérséklet erősebben növeli a kémiai hőtermelés sebességét, mint a hőveszteségét, így a fűtőteljesítmény infinitezimális megnövekedése nagymértékű spontán hőmérsékletemelkedést idéz elő:

$$\frac{\partial T}{\partial P_{\mathrm{el}}} \to \infty \quad \text{illetve} \quad \frac{\partial P_{\mathrm{el}}}{\partial T} = 0 \tag{78}$$

A Frank-Kamenyeckij feltétel szerint [156] gyulladás (ill. termikus robbanás) akkor következhet be, ha

$$\frac{\partial \left|P_{\mathrm{chem}}\right| / \partial T}{\partial \left|P_{\mathrm{loss}}\right| / \partial T} \geq 1 \tag{79}$$

Ezen általános feltétel határesetét alkalmazva a heterogén katalitikus gyulladásra, a (77) egyenlet behelyettesítésével a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{\partial \left|\omega' \cdot \Delta_{\mathrm{r}} H\right|}{\partial T} = \frac{\partial \left|\frac{\lambda}{L_{\mathrm{c}}'} \cdot \left(T - T_{\infty}\right)\right|}{\partial T} \tag{80}$$

Ez az egyenlet a hőmérséklettől független állandók kiemelésével átalakítható:

$$\left|\Delta_{\mathrm{r}} H\right| \cdot \frac{\partial \omega'}{\partial T} = \frac{\lambda}{L_{\mathrm{c}}'} \frac{\partial \left|T - T_{\infty}\right|}{\partial T} \tag{81}$$

A bal oldal a felületi érdesség kiemelésével, a jobb oldal pedig a deriválás elvégzésével tovább egyszerűsíthető:

$$\left|\Delta_{\mathrm{r}} H\right| \cdot f_{\mathrm{r}} \cdot \frac{\partial \omega}{\partial T} = \frac{\lambda}{L_{\mathrm{c}}'} \tag{82}$$

Ez az egyenlet adja meg a heterogén katalitikus gyulladás feltételét az alkalmazott vázmodell keretein belül. A bruttó kémiai reakció sebességét (ω) más-más képlettel kell leírni a katalizátorfelület kezdeti borítottságától és az adszorpciós reakciórendek viszonyától függően, így a (82) egyenlet további vizsgálatához ismét több esetet kell figyelembe venni. A bruttó reakciósebesség képletében szereplő adszorpciós reakciórendek aránya a továbbiakban sokszor szerepel, ezért a következő jelölést vezettem be:

$$b = n_{\mathrm{O,A}} / n_{\mathrm{F,A}} \tag{83}$$

A következő alfejezetekben a katalitikus gyulladás különböző esetekre érvényes feltételét vezetem le.

4.6.1. Kezdetben tüzelőanyaggal borított katalizátorfelület esetén

Az adszorpciós reakciórendektől függően, hasonlóan az eddigi alfejezetekhez, itt is három alesetet kell megkülönböztetni.

4.6.1.1. Egyenlő adszorpciós reakciórendek

A bruttó kémiai reakció sebességének hőmérséklet szerinti deriváltja szükséges ahhoz, hogy a gyulladás feltételét felírhassuk. Az erre az esetre vonatkozó (55) kifejezést a (82) egyenletbe behelyettesítve a következőt kapjuk:

$$\left|\Delta_{\mathrm{r}} H\right| \cdot f_{\mathrm{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Gamma \cdot k_{\mathrm{F,D}}}{\sigma \dfrac{k_{\mathrm{F,A}}}{k_{\mathrm{O,A}}} - 1} \right) = \frac{\lambda}{L_{\mathrm{c}}'} \tag{84}$$

Ebbe a kifejezésbe behelyettesíthetjük a (17) és (21) egyenleteket:

$$\left|\Delta_{\mathrm{r}} H\right| \cdot f_{\mathrm{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Gamma \cdot A_{\mathrm{F,D}} \cdot \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{F,D}}/RT}}{\sigma \dfrac{x_{\mathrm{F}}}{x_{\mathrm{O_2}}} \cdot \dfrac{S_{\mathrm{F,0}}}{S_{\mathrm{O,0}}} \cdot \sqrt{\dfrac{W_{\mathrm{O_2}}}{W_{\mathrm{F}}}} - 1} \right) = \frac{\lambda}{L_{\mathrm{c}}'} \tag{85}$$

A 4.1.1.1. alfejezetben leírtak szerint a modellben nemaktivált adszorpciót tételezünk fel, így a deriválandó tört nevezőjében minden tényező független a hőmérséklettől; a számlálóban pedig csak az exponenciális kifejezés tartalmazza a hőmérsékletet. Így a deriválást elvégezve, és az egyenletet rendezve megkapjuk azt a kifejezést, ami a gyulladás pillanatára igaz, azaz a gyulladás feltételét:

$$\frac{\Gamma \cdot \left|\Delta_{\mathrm{r}} H\right| \cdot L_{\mathrm{c}}' \cdot f_{\mathrm{r}} \cdot A_{\mathrm{F,D}} \cdot E_{\mathrm{F,D}} \cdot \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{F,D}}/RT}}{\lambda R T^{2}\left(\sigma \frac{x_{\mathrm{F}}}{x_{\mathrm{O}_2}} \cdot \frac{S_{\mathrm{F,0}}}{S_{\mathrm{O,0}}} \cdot \sqrt{\frac{W_{\mathrm{O}_2}}{W_{\mathrm{F}}}-1}\right)}=1 \tag{86}$$

Ez az egyenlet kifejezi a gyulladási hőmérsékletnek az adszorpció és deszorpció fizikai paramétereitől, a kísérleti elrendezéstől, valamint a gázösszetételtől való függését, abban az esetben, ha az oxigén és a tüzelőanyag adszorpciójának reakciórendje azonos, és a katalizátorfelületen a tüzelőanyag borítottsága dominál.

4.6.1.2. Az oxigén adszorpciós reakciórendje a nagyobb

A bruttó reakciósebességet ebben az esetben leíró (57) és a gyulladás feltételére vonatkozó (82) egyenletek felhasználásával a következőhöz jutunk, alkalmazva az adszorpciós reakciórendek arányára vonatkozó $b = n_{\mathrm{O,A}} / n_{\mathrm{F,A}}$ jelölést:

$$\left|\Delta_{\mathrm{r}} H\right| \cdot f_{\mathrm{r}} \cdot \frac{\Gamma}{\sigma} \cdot \frac{\partial}{\partial T}\left[k_{\mathrm{O,A}} \cdot \left(\frac{k_{\mathrm{F,D}}}{k_{\mathrm{F,A}}}\right)^{b}\right]=\frac{\lambda}{L_{\mathrm{c}}'} \tag{87}$$

Ez az egyenlet $b > 1$ esetén használható, hiszen ekkor igaz, hogy az oxigén adszorpciós reakciórendje nagyobb a tüzelőanyagénál.

A deriválás elvégzését egyszerűsíti, ha a reakciósebességi együtthatókra vonatkozó (17) ill. (21) egyenlet deriváltját a következő alakban írjuk fel:

$$\frac{\partial k_{i,\mathrm{A}}}{\partial T}=\frac{-1}{2T} \cdot k_{i,\mathrm{A}} \tag{88}$$

$$\frac{\partial k_{i,\mathrm{D}}}{\partial T}=\frac{E_{i,\mathrm{D}}}{RT^{2}} \cdot k_{i,\mathrm{D}} \tag{89}$$

A (88) egyenlet felírásánál felhasználtuk, hogy az adszorpció nemaktivált (lásd a 4.1.1.1. alfejezetben). A (87) egyenletbeli deriválást elvégezve a következőt kapjuk:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial T}\left[k_{\mathrm{O,A}} \cdot k_{\mathrm{F,D}}^{b} \cdot k_{\mathrm{F,A}}^{-b}\right]=&\frac{\partial k_{\mathrm{O,A}}}{\partial T} \cdot k_{\mathrm{F,D}}^{b} \cdot k_{\mathrm{F,A}}^{-b}+k_{\mathrm{O,A}} \cdot b \cdot k_{\mathrm{F,D}}^{b-1} \cdot \frac{\partial k_{\mathrm{F,D}}}{\partial T} \cdot k_{\mathrm{F,A}}^{-b}+\\&k_{\mathrm{O,A}} \cdot k_{\mathrm{F,D}}^{b} \cdot(-b) \cdot k_{\mathrm{F,A}}^{-b-1} \cdot \frac{\partial k_{\mathrm{F,A}}}{\partial T}\end{aligned} \tag{90}$$

Az iménti három egyenlet felhasználásával, és az egynemű tagok összevonásával jóval egyszerűbb kifejezéshez jutunk:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[k_{\mathrm{O,A}} \cdot k_{\mathrm{F,D}}^{b} \cdot k_{\mathrm{F,A}}^{-b}\right]=k_{\mathrm{O,A}} \cdot k_{\mathrm{F,D}}^{b} \cdot k_{\mathrm{F,A}}^{-b} \cdot\left(\frac{b-1}{2T}+b \cdot \frac{E_{\mathrm{F,D}}}{RT^{2}}\right) \tag{91}$$

Ezt behelyettesítve a (87) egyenletbe, felhasználva a (17) és (21) egyenletet, és a kapott kifejezést rendezve megkaphatjuk a katalitikus gyulladás erre az esetre érvényes feltételét:

$$\frac{\Gamma \cdot \left|\Delta_{\mathrm{r}} H\right| \cdot L_{\mathrm{c}}' \cdot f_{\mathrm{r}}}{\lambda \cdot \sigma} \cdot \left(\frac{S_{\mathrm{O},0} \cdot A_{\mathrm{F,D}}^{b}}{S_{\mathrm{F},0}^{b}} \right) \cdot \left(\frac{\Gamma \sqrt{2\pi RT}}{p} \right)^{b-1} \cdot \frac{x_{\mathrm{O}_2} / \sqrt{W_{\mathrm{O}_2}}}{\left(x_{\mathrm{F}} / \sqrt{W_{\mathrm{F}}} \right)^{b}} \cdot \left(\frac{b-1}{2T} + \frac{bE_{\mathrm{F,D}}}{RT^2} \right) \cdot \left(\mathrm{e}^{-bE_{\mathrm{F,D}}/RT} \right) = 1 \qquad (92)$$

Hasonlóan a (86) egyenlethez, ez az egyenlet is a gyulladási hőmérsékletnek az adszorpció és deszorpció fizikai paramétereitől, a kísérleti elrendezéstől, valamint a gázösszetételtől való függését írja le; különbség azonban, hogy ebben a kifejezésben az adszorpciós reakciórendek aránya is paraméter.

4.6.1.3. A tüzelőanyag adszorpciós reakciórendje a nagyobb

Ezt az esetet a 4.2.1.3. és 4.3.1.3. alfejezetekben leírtak miatt nem szükséges tárgyalni.

4.6.2. Kezdetben oxigénnel borított katalizátorfelület esetén

Az adszorpciós reakciórendektől függően, hasonlóan az eddigi alfejezetekhez, itt is három esetet kell megkülönböztetni.

4.6.2.1. Egyenlő adszorpciós reakciórendek

A bruttó reakciósebesség (62) egyenletét a (82) egyenletbe helyettesítve, és a (17) és (21) egyenleteket felhasználva a következő feltételt kapjuk a gyulladás pillanatára:

$$\left|\Delta_{\mathrm{r}} H\right| \cdot f_{\mathrm{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Gamma \cdot A_{\mathrm{O,D}} \cdot \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{O,D}}/RT}}{\frac{x_{\mathrm{O}_2}}{x_F} \cdot \frac{S_{\mathrm{O},0}}{S_{\mathrm{F},0}} \cdot \sqrt{\frac{W_{\mathrm{F}}}{W_{\mathrm{O}_2}}} - \sigma} \right) = \frac{\lambda}{L_{\mathrm{c}}'} \qquad (93)$$

Hasonlóan a 4.6.1.1. alfejezethez, a nemaktivált adszorpció feltételezésével a nevező független a hőmérséklettől, így a deriválást elvégezve megkapjuk a gyulladás pillanatára érvényes egyenletet, vagyis a gyulladás feltételét:

$$\frac{\Gamma \cdot \left|\Delta_{\mathrm{r}} H\right| \cdot L_{\mathrm{c}}' \cdot f_{\mathrm{r}} \cdot A_{\mathrm{O,D}} \cdot E_{\mathrm{O,D}} \cdot \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{O,D}}/RT}}{\lambda RT^2 \left(\frac{x_{\mathrm{O}_2}}{x_{\mathrm{F}}} \cdot \frac{S_{\mathrm{O},0}}{S_{\mathrm{F},0}} \cdot \sqrt{\frac{W_F}{W_{\mathrm{O}_2}}} - \sigma \right)} = 1 \qquad (94)$$

Ez a feltétel dominánsan oxigénnel borított katalizátorfelület esetén, egyenlő adszorpciós reakciórendek mellett alkalmazható.

4.6.2.2. Az oxigén adszorpciós reakciórendje a nagyobb

A 4.2.2.2. alfejezet alapján ez az eset a szokásosan alkalmazott körülmények között nem fordulhat elő, így tárgyalásától eltekinthetünk.

4.6.2.3. A tüzelőanyag adszorpciós reakciórendje a nagyobb

Ebben az esetben az adszorpciós reakciórendek arányára $b<1$, és a bruttó reakciósebességet az (64) egyenlet írja le. A gyulladás feltételében ezen egyenlet hőmérséklet szerinti deriváltja szerepel, amit a 4.6.1.2. alfejezethez hasonlóan számíthatunk ki, felhasználva az ott felírt (88) és (89) egyenleteket is. A bruttó reakciósebesség hőmérsékletfüggő tényezőinek deriválásával kapjuk a következőket:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[k_{\mathrm{F,A}}\cdot k_{\mathrm{O,D}}^{1/b}\cdot k_{\mathrm{O,A}}^{-1/b}\right]=\frac{\partial k_{\mathrm{F,A}}}{\partial T}\cdot k_{\mathrm{O,D}}^{1/b}\cdot k_{\mathrm{O,A}}^{-1/b}+k_{\mathrm{F,A}}\cdot b\cdot k_{\mathrm{O,D}}^{1/b-1}\cdot\frac{\partial k_{\mathrm{O,D}}}{\partial T}\cdot k_{\mathrm{O,A}}^{-1/b}+ k_{\mathrm{F,A}}\cdot k_{\mathrm{O,D}}^{1/b}\cdot\left(-1/b\right)\cdot k_{\mathrm{O,A}}^{-1/b-1}\cdot\frac{\partial k_{\mathrm{O,A}}}{\partial T} \tag{95}$$

illetve

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[k_{\mathrm{F,A}}\cdot k_{\mathrm{O,D}}^{1/b}\cdot k_{\mathrm{O,A}}^{-1/b}\right]=k_{\mathrm{F,A}}\cdot k_{\mathrm{O,D}}^{1/b}\cdot k_{\mathrm{O,A}}^{-1/b}\cdot\left(\frac{1/b-1}{2T}+1/b\cdot\frac{E_{\mathrm{O,D}}}{RT^2}\right) \tag{96}$$

Ezt az eredményt az (64) kifejezésbe, majd azt a gyulladás feltételének (82) egyenletébe beírva, és a reakciósebességi együtthatókat behelyettesítve megkapjuk a katalitikus gyulladás feltételét oxigénnel borított felületre, amikor a tüzelőanyag adszorpciós reakciórendje a nagyobb:

$$\frac{\Gamma\cdot\left|\Delta_{\mathrm{r}}H\right|\cdot L_{\mathrm{c}}'\cdot f_{\mathrm{r}}}{\lambda}\cdot\left(\frac{S_{\mathrm{F,0}}\cdot A_{\mathrm{O,D}}^{1/b}}{S_{\mathrm{O,0}}^{1/b}}\right)\cdot\left(\frac{\Gamma\sqrt{2\pi RT}}{p}\right)^{1/b-1}\cdot\frac{x_{\mathrm{F}}/\sqrt{W_{\mathrm{F}}}}{\left(x_{\mathrm{O_2}}/\sqrt{W_{\mathrm{O_2}}}\right)^{1/b}}\cdot\left(\frac{1/b-1}{2T}+\frac{E_{\mathrm{F,D}}}{bRT^2}\right)\cdot\left(\mathrm{e}^{-E_{\mathrm{F,D}}/bRT}\right)=1 \tag{97}$$

4.7. A modell alkalmazási lehetőségei

Az 1. táblázat tartalmazza a tüzelőanyag ill. oxigén felületi dominanciájának feltételeit, valamint a gyulladás pillanatát leíró egyenleteket az adszorpciós reakciórendektől függően.

Ha ismerjük a tüzelőanyag és az oxigén adszorpciójára és deszorpciójára vonatkozó összes fizikai paramétert (adszorpciós reakciórendek, megkötődési együtthatók, deszorpció preexponenciális tényezője és aktiválási energiája), valamint egy adott kísérleti elrendezés összes fontos paraméterét (kísérleti elrendezés, a katalizátoron a felületi helyek

koncentrációja, a katalizátor érdessége, a gázösszetétel, az áramlási viszonyok által meghatározott termikus határréteg vastagsága, a felfüggesztés hőátadási tényezője), akkor az 1. táblázat megfelelő képlete segítségével a gyulladási hőmérséklet kiszámítható a nemlineáris egyenlet numerikus megoldásával.

Ha a paraméterek egy része nem ismert, viszont rendelkezésre állnak kísérleti gyulladásihőmérséklet-adatok, akkor az ismeretlen paraméterek (vagy egy részük) értéke meghatározható a kísérleti adatokra történő nemlineáris paraméterbecslés segítségével. Az illesztésről és a kapott eredményekről részletesen beszámolok a 6.3. alfejezetben. Az így meghatározott paraméterértékek felhasználhatók akár a mért gyulladásihőmérséklet-adatok interpolációjára és extrapolációjára, akár más (esetleg összetett) modellekben, ahol hasonló kísérleti körülményeket kívánnak leírni.

A kísérleti adatokra történő görbeillesztés fontos kiegészítője a modell érzékenység-analízise, amelynek segítségével információt kaphatunk arról, hogy az adott modell melyik paramétere milyen mértékben befolyásolja a modell eredményét, jelen esetben a gyulladási hőmérsékletet. Azok a paraméterek, amelyekre a modell érzékeny, nagy pontossággal meghatározhatók a mérési adatokra történő illesztéssel, míg amelyekre a modell kevéssé érzékeny, azok meghatározása csak nagy hibával lehetséges. Ezekről a vizsgálatokról részletesen a 6.2. alfejezetben írok.

Domináns felületi anyagfajta		Adszorpciós reakciórendek relációja		
		$b = n_{\mathrm{O,A}} / n_{\mathrm{F,A}} = 1$	$b = n_{\mathrm{O,A}} / n_{\mathrm{F,A}} > 1$	$b = n_{\mathrm{O,A}} / n_{\mathrm{F,A}} < 1$
Tüzelő-anyag (F)	a teljes borítottság feltétele	$\sigma \cdot \frac{x_{\mathrm{F}}}{x_{\mathrm{O_2}}} \cdot \frac{S_{\mathrm{F,0}}}{S_{\mathrm{O,0}}} \cdot \sqrt{\frac{W_{\mathrm{O_2}}}{W_{\mathrm{F}}}} > 1$	ha $\lvert n_{\mathrm{O,A}} - n_{\mathrm{F,A}} \rvert$ kicsi: $S_{\mathrm{F,0}} / S_{\mathrm{O,0}} \gg 1$ egyébként nincs további feltétel (extrém esetektől eltekintve)	extrém esetek kivételével nem lehetséges
	a bruttó reakció sebessége	$\omega = \frac{\Gamma \cdot k_{\mathrm{F,D}}}{\sigma \frac{k_{\mathrm{F,A}}}{k_{\mathrm{O,A}}} - 1}$	$\omega = \frac{\Gamma}{\sigma} \cdot k_{\mathrm{O,A}} \cdot \left(\frac{k_{\mathrm{F,D}}}{k_{\mathrm{F,A}}} \right)^{b}$	—
	a katalitikus gyulladás feltétele	$\frac{\Gamma \cdot \lvert \Delta_{\mathrm{r}} H \rvert \cdot L_{\mathrm{c}}' \cdot f_{\mathrm{r}} \cdot A_{\mathrm{F,D}} \cdot E_{\mathrm{F,D}} \cdot \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{F,D}}/RT}}{\lambda R T^{2} \left(\sigma \frac{x_{\mathrm{F}}}{x_{\mathrm{O_2}}} \cdot \frac{S_{\mathrm{F,0}}}{S_{\mathrm{O,0}}} \cdot \sqrt{\frac{W_{\mathrm{O_2}}}{W_{\mathrm{F}}}} - 1 \right)} = 1$	$\frac{\Gamma \cdot \lvert \Delta_{\mathrm{r}} H \rvert \cdot L_{\mathrm{c}}' \cdot f_{\mathrm{r}}}{\lambda \cdot \sigma} \cdot \left(\frac{S_{\mathrm{O,0}} \cdot A_{\mathrm{F,D}}^{b}}{S_{\mathrm{F,0}}^{b}} \right) \cdot \left(\frac{\Gamma \sqrt{2\pi R T}}{p} \right)^{b-1} \cdot$ $\cdot \frac{x_{\mathrm{O_2}} / \sqrt{W_{\mathrm{O_2}}}}{\left(x_{\mathrm{F}} / \sqrt{W_{\mathrm{F}}} \right)^{b}} \cdot \left(\frac{b-1}{2T} + \frac{b E_{\mathrm{F,D}}}{R T^{2}} \right) \cdot \left(\mathrm{e}^{-b E_{\mathrm{F,D}}/RT} \right) = 1$	—
Oxigén (O)	a teljes borítottság feltétele	$\sigma \cdot \frac{x_{\mathrm{F}}}{x_{\mathrm{O_2}}} \cdot \frac{S_{\mathrm{F,0}}}{S_{\mathrm{O,0}}} \cdot \sqrt{\frac{W_{\mathrm{O_2}}}{W_{\mathrm{F}}}} < 1$	extrém esetek kivételével nem lehetséges	ha $\lvert n_{\mathrm{O,A}} - n_{\mathrm{F,A}} \rvert$ kicsi: $S_{\mathrm{F,0}} / S_{\mathrm{O,0}} \ll 1$ egyébként nincs további feltétel (extrém esetektől eltekintve)
	a bruttó reakció sebessége	$\omega = \frac{\Gamma \cdot k_{\mathrm{O,D}}}{\frac{k_{\mathrm{O,A}}}{k_{\mathrm{F,A}}} - \sigma}$	—	$\omega = \Gamma \cdot k_{\mathrm{F,A}} \cdot \left(\frac{k_{\mathrm{O,D}}}{k_{\mathrm{O,A}}} \right)^{1/b}$
	a katalitikus gyulladás feltétele	$\frac{\Gamma \cdot \lvert \Delta_{\mathrm{r}} H \rvert \cdot L_{\mathrm{c}}' \cdot f_{\mathrm{r}} \cdot A_{\mathrm{O,D}} \cdot E_{\mathrm{O,D}} \cdot \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{O,D}}/RT}}{\lambda R T^{2} \left(\frac{x_{\mathrm{O_2}}}{x_{\mathrm{F}}} \cdot \frac{S_{\mathrm{O,0}}}{S_{\mathrm{F,0}}} \cdot \sqrt{\frac{W_{F}}{W_{\mathrm{O_2}}}} - \sigma \right)} = 1$	—	$\frac{\Gamma \cdot \lvert \Delta_{\mathrm{r}} H \rvert \cdot L_{\mathrm{c}}' \cdot f_{\mathrm{r}}}{\lambda} \cdot \left(\frac{S_{\mathrm{F,0}} \cdot A_{\mathrm{O,D}}^{1/b}}{S_{\mathrm{O,0}}^{1/b}} \right) \cdot \left(\frac{\Gamma \sqrt{2\pi R T}}{p} \right)^{1/b-1} \cdot$ $\cdot \frac{x_{\mathrm{F}} / \sqrt{W_{\mathrm{F}}}}{\left(x_{\mathrm{O_2}} / \sqrt{W_{\mathrm{O_2}}} \right)^{1/b}} \cdot \left(\frac{1/b - 1}{2T} + \frac{E_{\mathrm{F,D}}}{b R T^{2}} \right) \cdot \left(\mathrm{e}^{-E_{\mathrm{F,D}}/bRT} \right) = 1$

1. táblázat A teljes borítottság feltétele, a bruttó reakció sebessége és a katalitikus gyulladás feltétele az adszorpciós reakciók rendjétől ill a felület kezdeti borítottságától függően.

4.8. A modell korlátai

A heterogén katalitikus gyulladás vázmechanizmuson alapuló modelljének használatakor figyelembe kell venni a felépítésekor alkalmazott elméletek és közelítések érvényességi tartományát, mert ezek adják meg a modell alkalmazhatóságának korlátait. Az alábbiakban felsorolom a modell egyes elemeire vonatkozó korlátozásokat.

Vázmechanizmus:

— A vázmechanizmus kompetitív adszorpció és Langmuir-Hinshelwood típusú felületi reakciók esetén alkalmazható. (Platinafémek által katalizált heterogén égéskor ez teljesül.)

Adszorpció:

— Legyen leírható hatványfüggvénnyel a megkötődési együtthatók függése az üres helyek arányától, legalábbis abban a borítottsági tartományban, ami a gyulladás előtt előfordul. Szélesebb borítottsági tartományban ez nem feltétlenül teljesül, főként egykristályok felületén, de a gyulladási hőmérséklet mérésekor általánosan alkalmazott polikristályos katalizátoroknál és szűk borítottsági tartományban ez igaznak tekinthető.
— Az anyagok adszorpciója nem aktivált, azaz a megkötődési együttható a hőmérséklettől független legyen. Ez a feltétel kikerülhető a modell kisebb átalakításával, ekkor azonban a képletek alakja igen bonyolult válik.
— A felületi helyek koncentrációja és a felületi érdesség legyen független a hőmérséklettől és a borítottságtól, valamint felületi átrendeződéssel az adott körülmények között ne kelljen számolni. Polikristályos felületre és szűk tartományra ez jó közelítés.
— A modell a felületi koncentráció esetleges inhomogenitását nem veszi figyelembe, hanem az átlagos borítottsággal számol.
— Ha a reaktánsokra vonatkozó adszorpciós reakciórendek nem különböznek jelentősen, akkor vagy a megkötődési együtthatók hányadosának, vagy a reaktánsok koncentrációi arányának kell 1-től jelentősen különbözni ahhoz, hogy a modell alkalmazható legyen. Ha a reaktánsokra vonatkozó adszorpciós reakciórendek megegyeznek, vagy jelentősen különböznek, akkor a modell megfelelő esete kevesebb ilyen korlátozással használható.

Deszorpció:

— A deszorpció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése kövesse az Arrhenius-egyenletet, legalábbis a katalitikus gyulladás hőmérséklet-tartományában.

— A deszorpció aktiválási energiája a borítottságtól független legyen abban a borítottság-tartományban, ami a gyulladást megelőzően kialakul. Ez nem jelent komoly korlátozást, mivel a domináns felületi anyagfajta deszorpciójára vonatkozó aktiválási energia szerepel az egyenletekben, és annak borítottsága a gyulladás előtt 1-hez közel esik, és alig változik.

— A deszorpció aktiválási energiájaként a teljesen borított felületre vonatkozó adatot kell használni, illetve az illesztés eredményeként ezt kaphatjuk meg. A más irodalmi forrásból származó adatokkal történő összehasonlításkor ezt figyelembe kell venni.

Felületi reakció:

— A gyulladás előtt a felületi reakció ne változtassa meg számottevően a gázfázisbeli koncentrációkat, azaz a felület közelében is ugyanolyan legyen a gázelegy összetétele, mint a felülettől távol. Sztöchiometrikus gázelegyre ez mindig teljesül, egyébként szükséges az, hogy a gyulladás előtt a felületi reakció sebessége elegendően kicsi legyen. Mivel ekkor a felület az egyik reaktáns által csaknem teljesen borított, a feltétel a szokásos koncentrációviszonyok mellett teljesül. Amennyiben a gázelegy összetétele szélsőséges, előfordulhat, hogy a kisebb arányban jelen levő anyagra e feltétel nem teljesül, azonban az ilyen gázelegyeknél gyakran már nem is léphet fel katalitikus gyulladás.

— A gyulladási hőmérséklet közelében a katalizátorfelületen zajló tényleges oxidációs lépések gyorsak legyenek, ne limitálják a bruttó reakció sebességét, a termékek pedig ilyen hőmérsékleten gyorsan deszorbeálódjanak. A bruttó reakciósebességet ekkor a kiindulási anyagok adszorpciója és deszorpciója határozza meg.

— Ha a tüzelőanyag egy része irreverzibilisen bomlik a felületen, és az ekkor képződő anyagfajták nem deszorbeálódnak, a sebességmeghatározó lépés viszont továbbra is a nem elbomlott tüzelőanyag deszorpciója, akkor a tüzelőanyag deszorpcióra képes hányadára kell a (19) egyenletet felírni:

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta_{\mathrm{F}}}{\mathrm{d}t} = \nu_{\mathrm{F,D}} \cdot k_{\mathrm{F,D}} \cdot \vartheta_{\mathrm{F,des}}^{n_{\mathrm{F,D}}} = \nu_{\mathrm{F,D}} \cdot k_{\mathrm{F,D}} \cdot \left(y_{\mathrm{F}} \cdot \vartheta_{\mathrm{F}}\right)^{n_{\mathrm{F,D}}} = \nu_{\mathrm{F,D}} \cdot \left(k_{\mathrm{F,D}} \cdot y_{\mathrm{F}}^{n_{\mathrm{F,D}}}\right) \cdot \vartheta_{\mathrm{F}}^{n_{\mathrm{F,D}}} \tag{98}$$

Ekkor a $k_{\mathrm{F,D}}$ reakciósebességi együttható helyett a fenti egyenlet jobb oldalán zárójelben álló szorzat használandó. Ezzel egyenértékű, ha a (21) egyenletben a

preexponenciális tényezőt a tüzelőanyag deszorbeálódó hányadának megfelelő hatványával korrigáljuk:

$$k_{\mathrm{F,D}} \cdot y_{\mathrm{F}}^{n_{\mathrm{F,D}}} = \left(A_{\mathrm{F,D}} \cdot y_{\mathrm{F}}^{n_{\mathrm{F,D}}}\right) \cdot \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{F,D}}/RT} \tag{99}$$

Ha a deszorbeálódó tüzelőanyag-hányad (y_{F}) hőmérséklettől független, akkor ez az egyenlet minden további módosítás nélkül használható a (21) egyenlet helyett. Ha azonban y_{F} értéke hőmérsékletfüggő, akkor e hőmérsékletfüggést a deszorpció aktiválási energiájában kell figyelembe venni.

Ha a tüzelőanyag bomlása a felületen reverzibilis és gyors, akkor a vázmodell segítségével meghatározható deszorpciós aktiválási energiája tartalmazza a tüzelőanyag-molekula bomlásához ill. újraképződéséhez szükséges energiát is – csakúgy, mint pl. az oxigénmolekula disszociatív adszorpciója esetén.

— Ha valamelyik közbenső felületi reakciólépés a sebességmeghatározó, akkor a felületet valószínűleg vegyesen borítja oxigén és tüzelőanyag (esetleg köztitermékek is), és a borítottságok aránya a gázösszetételtől függ. Ez esetben a (31 a–b) egyenletrendszer nem egyszerűsíthető le, és a felületi reakciók leírására részletes reakciómechanizmuson alapuló modell szükséges.

<u>Kísérleti körülmények:</u>

— Ahhoz, hogy a modell a kísérleti eredményekkel összevethető legyen, az áramlási viszonyoknak jól meghatározottnak kell lenni, a gyulladási hőmérséklet mérésekor az elektromos fűtés teljesítményét csak kis lépésekben szabad növelni, és minden lépés után meg kell várni a stacionárius állapot beállását. Ez az illesztéshez felhasznált kísérleti adatokra teljesül.

Ebben a fejezetben bemutattam a heterogén katalitikus gyulladás vázmechanizmusát, felírtam a bruttó reakciósebesség általános képletét stacionárius esetre, majd felállítottam a felület teljes borítottságának feltételeit az adszorpciós reakciórendek különböző eseteire. A bruttó reakciósebesség kifejezését a körülményekből adódó sajátságok kihasználásával egyszerűsítettem, és a hőegyensúly felhasználásával levezettem a katalitikus gyulladás feltételét. Vázoltam a modell alkalmazási lehetőségeit, és részletesen elemeztem a modell alkalmazásának korlátait a felhasznált közelítések miatt.

5. Alkalmazott módszerek, programok

A felépített modell használatához FORTRAN nyelvű eljárást írtam, amely a gyulladási hőmérsékletet számítja ki megadott bemenő paraméterek mellett. Az eljárás kiválasztja az adatoknak megfelelő gyulladási feltételt, majd a nemlineáris egyenletet numerikusan oldja meg, intervallumfelezéses módszer alkalmazásával [157]. A szubrutin kétféle bemenő adatcsoportot vár: egyrészt a modellezett rendszer fizikai sajátságait, másrészt a reakciók kinetikáját jellemző adatokat. Ezeket az 5.3. alfejezetben bővebben tárgyalom.

A számítások elvégzéséhez szükség volt olyan adatokra is, amelyek a gázelegy összetételétől bonyolult módon függhetnek, pl. a gázelegy viszkozitása vagy hővezető-képessége. Ezen adatok kiszámítására a CHEMKIN-II általános gázkinetikai program-csomag [158-160] eljárásait használtam. A programcsomagot, ill. a használt eljárásokat az 5.1. alfejezetben mutatom be röviden.

A szakirodalomban megjelent gyulladásihőmérséklet-adatok felhasználásához első lépésben a közölt eredmények grafikonját digitalizáltam, a kísérleti körülményekre vonatkozó adatokat pedig a publikációk szövegéből kerestem ki. Ezt követően szükségem volt olyan paraméterbecslő programra, amely tetszőleges modellfüggvény illesztésére, paramétereinek becslésére képes, és felhasználható több adatsor szimultán illesztésére is, részben közös paraméterkészlettel. E probléma kezelésére kiválóan alkalmas Marquardt iteratív módszere, amelynek alkalmazására tanszékünkön Keszei Ernő és Holpár Péter írt programot MultiMRQ néven [161]. Ezt a programot használtam fel a nemlineáris paraméterbecslésre, melyről az 5.2. alfejezetben írok.

A modellt megvalósító, a CHEMKIN-II programcsomag rutinjait felhasználó, általam írt eljárást beillesztettem az MultiMRQ programba, és az így összeállított program segítségével dolgoztam fel a szakirodalomban közölt, digitalizált kísérleti adatokat. Erről az 5.3. alfejezet második felében írok.

A modell érzékenység-analíziséhez a KINAL programcsomag [162] PROC programját használtam, melyet úgy módosítottam, hogy alkalmas legyen a katalitikus gyulladás modelljének kezelésére. Erről részletesebben az 5.4. alfejezetben számolok be.

Az 5. fejezet jelölései a Függelékben nem szerepelnek, mivel a paraméterbecslés és az érzékenységanalízis leírásakor használt képletek változóira a többi fejezetben közvetlenül nem hivatkozom.

5.1. A CHEMKIN programcsomag

Gázkinetikai, égéskémiai rendszerek modellezésére több program is készült (például a CHEMKIN programcsomag, Kintecus, RUN1DL, Cantera, DETCHEM). Ezek közül a CHEMKIN programcsomag [158] különösen alkalmas egyedi modellek megvalósítására, részben a saját programokba beépíthető szubrutinok léte, részben a reakciókinetikai, termodinamikai és transzport-adatok egységes kezelési módja miatt. További előnye, hogy tartalmaz (tetszőlegesen bővíthető) termodinamikai és transzport-adatbázisokat is, melyek leírják az égéskémiában leggyakrabban előforduló anyagfajták termodinamikai függvényeinek (hőkapacitás, entalpia stb.) és transzporttulajdonságainak (hővezető-képesség, viszkozitás stb.) hőmérsékletfüggését. A katalitikus gyulladás feltételeit megszabó egyenletekben szereplő termodinamikai és transzportadatok kiszámítására a programcsomag CHEMKIN-II verzióját használtam.

A CHEMKIN programcsomag főbb részei:

— Termodinamikai és transzport adatbázisok.
— Preprocesszor programok, melyek ezen adatbázisokat, valamint a figyelembe veendő kémiai reakciókat értelmezik, bináris adatállományként tárolják.
— Szubrutingyűjtemények, melyek a kinetikai és transzportfolyamatokat leíró egyenleteket kezelik, illetve matematikai eljárások, melyek megoldják a differenciál- és algebrai egyenleteket. Ezek használják fel a preprocesszorok által létrehozott adatállományokat.
— Előre megírt felhasználói programok, melyek tipikus problémákat oldanak meg, a jellemző kísérleti elrendezéseknek megfelelően, részletes reakciókinetikai modell felhasználásával.

Azokban az esetekben, amikor a vizsgált probléma kezelésére alkalmas előre megírt felhasználói program nem áll rendelkezésre, egyedi programot szükséges írni a szubrutingyűjtemény felhasználásával. A CHEMKIN rendelkezik ugyan felületi reakciók leírására alkalmas modullal, de bemenő adatként szükséges a részletes felületi reakciómechanizmus kvantitatív ismerete (az adszorbeált anyagfajták termodinamikai adataival együtt), így ezt a modult nem használhattam. Ezért a katalitikus gyulladás vázmodelljének megvalósítására saját programot írtam.

A vázmodellt szimuláló program elkészítéséhez csak a bruttó kémiai reakció adataira, valamint a gázelegy transzport-tulajdonságaira volt szükségem, így csak a bruttó reakciókat, illetve a bennük szereplő anyagfajtákat kellett figyelembe vennem. Ennek

megfelelően a termodinamikai és transzport-adatbázisból a következő anyagfajták adataira volt szükségem:

— azok a tüzelőanyagok, amelyekre az irodalomban kísérletileg meghatározott gyulladásihőmérséklet-adatok állnak rendelkezésre: CO, H_2, CH_4, C_2H_4, C_3H_6.
— oxigén;
— égéstermékek: CO_2, H_2O;
— nitrogén (a levegőből), ill. a kísérletek során inert hígítógázként alkalmazott gázok (Ar, He).

A CHEMKIN preprocesszorai által létrehozott adatállományok felhasználásával kiszámítottam a bruttó kémiai reakciók $\Delta_r H$ entalpiaváltozását és a sztöchiometriai számok σ arányát a CKHML ill. CKNUF eljárások segítségével [159].

A gázelegy aktuális körülményekre (hőmérséklet, nyomás, kémiai összetétel) vonatkozó viszkozitását (v) és hővezetését (λ) a többkomponensű elegyekre érvényes képletekkel számítottam ki az MCAVIS ill. MCACON eljárások segítségével [160].

5.2. Paraméterbecslés a MultiMRQ programmal

Egy jelenség matematikai modellje leírja a jelenséget jellemző függő és független változók, ill. a modell paraméterei közötti összefüggést. A gyakorlatban nem lehet egyetlen változó értékét sem teljesen hibamentesen megmérni vagy beállítani, így elvben nincsenek determinisztikus változók, a függetlennek választott változók értéke azonban általában legalább egy nagyságrenddel pontosabban határozható meg, mint a függő változók értéke, így nagy hibát nem okoz, ha a független változókat determinisztikusnak tekintjük. A matematikai modellt felírhatjuk a következő alakban:

$$\hat{y} = F(x_1, x_2 \ldots; a_1, a_2 \ldots) \tag{100}$$

ahol F a modellfüggvény, $\hat{y}$ a függő változó, x_1 , x_2 ... a független változók, a_1 , a_2 ... pedig a modell paraméterei. Ha a paramétereket ismerjük, akkor a független változók beállított értékei mellett kiszámítható a függő változó. Esetünkben a paraméterek értéke nem ismert, hanem éppen a rendelkezésre álló kísérleti adatokból szeretnénk ezeket meghatározni. Ha a mérések pontosak lennének, akkor a paraméterek számával megegyező számú (alkalmasan választott) mérési pontból kiszámítható lenne a paraméterek értéke. A valóságban azonban a mért $y(i)$ értékek hibával terheltek, így az egyes mérési eredmények a helyes modellel számított értéktől eltérnek:

$$y(i) = F\left(x_1(i), x_2(i)\ldots; a_1, a_2\ldots\right) + \varepsilon(i) \tag{101}$$

Emiatt a mérési eredményekből a paraméterek pontos értéke teljes biztonsággal nem számítható ki, azt csak becsülni tudjuk. A paraméterbecslő eljárások általában a mért $y(i)$ és a modell által jósolt $\hat{y}(i)$ értékek eltérése négyzetösszegének paraméterek szerinti minimalizálásán alapulnak (innen származik a „legkisebb négyzetek módszere” elnevezés):

$$Q = \sum_{i=1}^{n} \left(y(i) - \hat{y}(i) \right)^2 \quad \rightarrow \quad \min_{a_1, a_2 \ldots} \tag{102}$$

Az eltérés-négyzetösszegek minimumához tartozó paraméterértékeket fogadjuk el a paraméterek becsült értékeként. Ez a minimumkeresés nemlineáris összefüggések esetén csak numerikusan, iteratív eljárásokkal végezhető el. Erre a problémára többféle megoldás is született, pl. a Gauss-Newton módszer, a gradiens-módszer, a Levenberg-Marquardt módszer vagy a konjugált gradiensek módszere. A Levenberg és Marquardt által kifejlesztett eljárás két módszert kombinál: a kezdeti becslés közelében a gradiens-módszerhez hasonlóan viselkedik, a minimum közelében pedig aszimptotikusan a Gauss-Newton módszerhez közelít. Ez a megközelítésmód az eljárásnak nagyobb stabilitást és robosztusságot ad, így jól alkalmazható erősen nemlineáris modellek paraméterbecslésére is.

A Levenberg-Marquardt módszert tanszékünkön Keszei Ernő és Holpár Péter építették be MultiMRQ nevű programjukba [161], amely tetszőleges modellfüggvény illesztésére képes, és több adatsor szimultán illesztésére is felhasználható. Ez utóbbira szükség volt a katalitikus gyulladás vázmodelljének paraméterbecslésekor, mert így több kutatócsoport, különböző körülmények között mért, katalitikus gyulladási hőmérsékletre vonatkozó adatait egyszerre lehetett illeszteni, és így az összes mérési pont figyelembe vételével lehetett a modell paramétereit meghatározni. A paraméterbecslő program a becsült paraméterek konfidenciatartományát is megadja, ami az eredmények értelmezése és további felhasználása szempontjából fontos.

5.3. A vázmodell programja

A vázmodell megvalósítására írt FORTRAN nyelvű szubrutin a következő bemenő adatokat dolgozza fel:

A modellezett kísérleti elrendezés fizikai jellemzői:

— A kísérletek során alkalmazott katalizátor és tüzelőanyag;

— A kísérleti elrendezésre jellemző geometria, méretek, gázáramlási sebesség, a katalizátor felületi érdessége;

— A gázelegy összetétele a katalizátortól távol.

A reakciómechanizmusra jellemző paraméterek:

— Az adszorpciós reakciórendek;

— A megkötődési együtthatók;

— A deszorpció aktiválási energiája és preexponenciális tényezője.

A bemenő adatok alapján a szubrutin kiválasztja az 1. táblázatból az alkalmazandó gyulladási feltételt, majd a CHEMKIN programcsomag eljárásait hívva meghatározza a bruttó reakció entalpiáját és a gázelegy transzporttulajdonságait. Ezeket felhasználva kiszámítja a termikus határréteg vastagságát, azzal a feltételezéssel, hogy a felfüggesztésen keresztül történő hőcsere elhanyagolható (e közelítés hatását a 6.4. alfejezetben résztelezem). Ezt követően iteratív eljárással numerikusan megoldja a gyulladási feltételre vonatkozó nemlineáris egyenletet, aminek eredményeként megkapjuk az adott körülmények és paraméterek mellett a modell által jósolt gyulladási hőmérsékletet.

A paraméterbecslő MultiMRQ programba beillesztettem a vázmodellt megvalósító szubrutint. Az így összeállított illesztőprogram bemenete tartalmazza egyrészt az adott tüzelőanyag–katalizátor párra vonatkozó összes mérési adatot és körülményt tartalmazó adatállományt, másrészt a modell illesztendő paramétereinek kezdeti értékét. Az illesztendő paraméterek a választott illesztőfüggvénytől, azaz az adszorpciós reakciórendektől és a katalizátorfelület kezdeti borítottságától függnek, így az 1. táblázatbeli illesztőfüggvények mindegyikére meg kell vizsgálni, mely paraméterek határozhatók meg belőlük. Az egyes lehetőségeket alább adom meg:

Egyenlő adszorpciós reakciórendek esetén:

Tüzelőanyaggal borított felület esetén az illesztő paraméterek:

$S_{\mathrm{F,0}} / S_{\mathrm{O,0}}$; $E_{\mathrm{F,D}}$; $A_{\mathrm{F,D}}$

Oxigénnel borított felület esetén az illesztő paraméterek:

$S_{\mathrm{O,0}} / S_{\mathrm{F,0}}$; $E_{\mathrm{O,D}}$; $A_{\mathrm{O,D}}$

Eltérő adszorpciós reakciórendek esetén:

Tüzelőanyaggal borított felület esetén az illesztő paraméterek:

$b = n_{\mathrm{O,A}} / n_{\mathrm{F,A}}$; $E_{\mathrm{F,D}}$; $S_{\mathrm{O,0}} \cdot A_{\mathrm{F,D}}^{b} \cdot S_{\mathrm{F,0}}^{-b}$

Oxigénnel borított felület esetén az illesztő paraméterek:

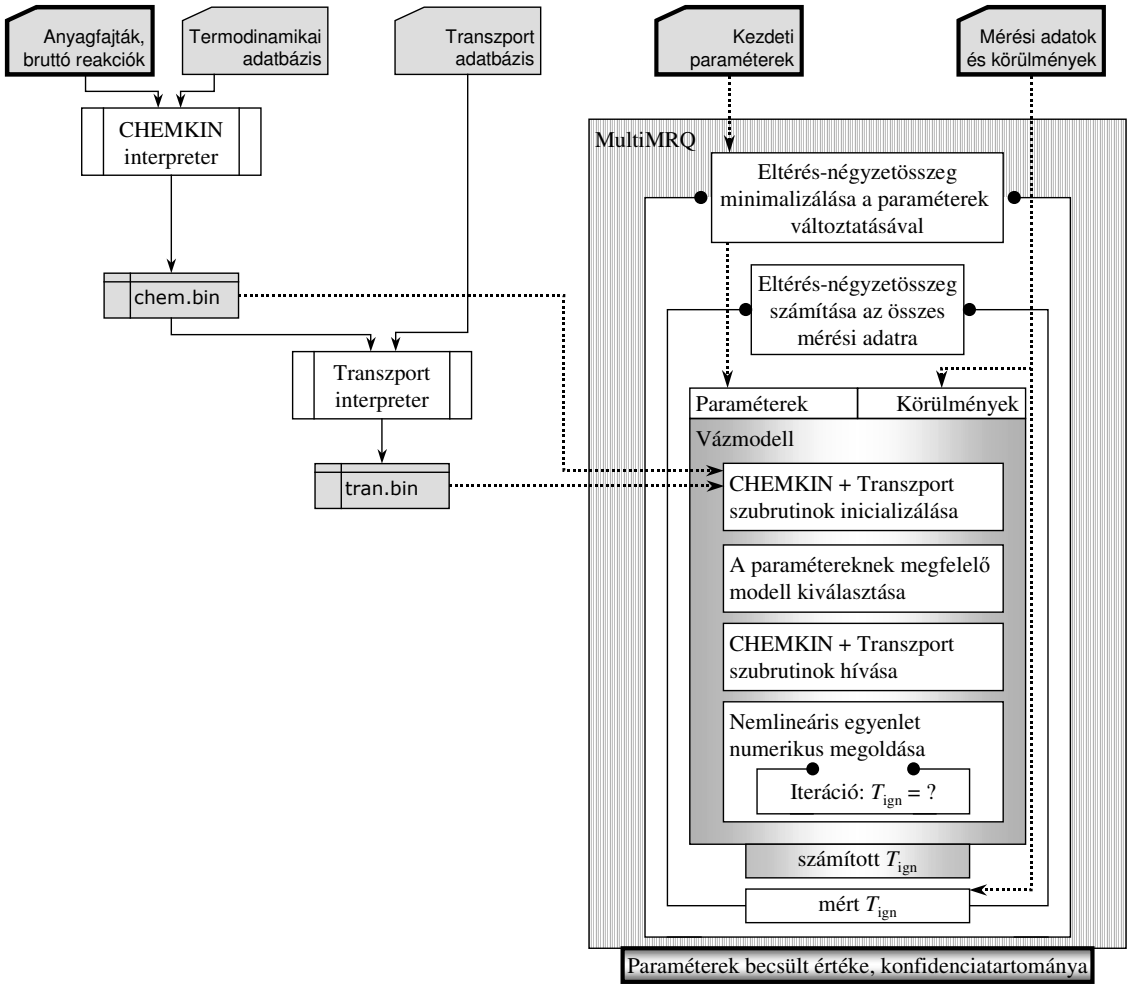
$b = n_{\mathrm{O,A}} / n_{\mathrm{F,A}}$; $E_{\mathrm{O,D}}$; $S_{\mathrm{F,0}} \cdot A_{\mathrm{O,D}}^{1/b} \cdot S_{\mathrm{O,0}}^{-1/b}$

Ha az 1. táblázatbeli illesztőfüggvények érzékenységanalízise (lásd a 6.2. alfejezetben) azt mutatja, hogy a változók transzformációjával más illesztő paraméterkombinációkra kell áttérni a hatékony illesztéshez, akkor a transzformált egyenletek illesztésével megkapható értékek ezek az új paraméterkombinációk lesznek.

A MultiMRQ program a vázmodellt megvalósító szubrutint a mérési adatoknak és a paraméterek aktuális becsült értékének megfelelően hívja meg. Minden egyes mérési pontban meghatározza a gyulladási hőmérséklet modell szerinti értékét, majd ezt összehasonlítja a kísérleti értékekkel, és az eltérések négyzetösszegét a paraméterek változtatásával a Marquardt-féle módszer szerint minimalizálja.

Azon paraméter-értékek, amelyek mellett az eltérések négyzetösszege minimális, tekinthetők a paraméterek becsült értékének. A program ezek konfidenciatartományát is megadja.

A következő folyamatábrán (8. ábra) bemutatom a program részeinek kapcsolatát.



8. ábra A vázmodell beillesztése a paraméterbecslő MultiMRQ programba: a programrészek kapcsolata.

5.4. *Érzékenységanalízis a KINAL programcsomaggal*

Érzékenységanalízisnek nevezzük azokat a matematikai módszereket, amelyek azt vizsgálják, hogy milyen összefüggés van egy matematikai modell paraméterei és annak megoldása között. A modellek érzékenységanalízisének segítségével adhatunk választ arra a fontos kérdésre, hogy a modell paramétereinek megváltoztatása milyen mértékben befolyásolja a modell eredményét. A hatásos paraméterek azok, amelyek értéke a mérési eredményekre illesztéskor pontosabban meghatározható, míg a kevésbé hatásos paraméterek értékét csak nagyobb hibával terhelten tudjuk becsülni. Ezen túl az érzékenységanalízis segítségével értékes információt kaphatunk arról is, hogy a paraméterek egymástól függetlenül meghatározhatók-e, vagy egymással összefüggenek (ez utóbbi esetben csak valamely kombinációjuk határozható meg).

5.4.1. Lokális érzékenységi együtthatók

Az $s_{i,k}$ lokális érzékenységi együttható azt mutatja meg, hogyan változik meg a modell Y_i eredménye a p_k paraméter kis megváltozására [163]:

$$s_{i,k} = \frac{\partial Y_i}{\partial p_k} \tag{103}$$

Az érzékenységi együttható természetesen függhet a modell független változóinak értékétől (**z**) (azaz a modell alkalmazásának körülményeitől), és a p_k paraméterek értékétől. A modell eredményének paraméterek szerinti érzékenységi együtthatóját úgy számíthatjuk ki, hogy az egyes paraméterek értékét a névleges értékhez képest kis mértékben megváltoztatjuk, és a modell azonos körülményekre vonatkozó eredményét a megváltoztatott paraméterekkel ismételten kiszámítjuk. Az érzékenységi együtthatók normálása lehetővé teszi, hogy a különböző paraméterekre vonatkozó érzékenységeket összehasonlítsuk:

$$\tilde{s}_{i,k} = \frac{p_k}{Y_i} \cdot \frac{\partial Y_i}{\partial p_k} \tag{104}$$

A normált érzékenységi együtthatókat tartalmazó $\tilde{\mathbf{S}}$ mátrix annyi oszlopból áll, ahány paraméter van, és annyi sorból, ahány függő változója (eredménye) van a modellnek. A normált érzékenységi mátrix függ a független változók **z** értékétől, valamint a **p** paramétervektortól:

$$\tilde{\mathbf{S}}(\mathbf{z};\mathbf{p}) = \left\{ \frac{p_k}{Y_i(\mathbf{z};\mathbf{p})} \cdot \left. \frac{\partial Y_i(\mathbf{z};\mathbf{p})}{\partial p_k} \right|_{\mathbf{p}} \right\} \tag{105}$$

Ha nem egyetlen pontban kívánjuk vizsgálni a lokális érzékenységet, hanem arra vagyunk kíváncsiak, hogy a modell mely paraméterekre érzékeny a mérések által meghatározott tartományban, akkor az összes mérési pontban számított érzékenységi mátrixra szükségünk van. Ennek az az oka, hogy az érzékenységi együtthatók a körülményektől, azaz a modell független változóitól is függnek, és lehet olyan paraméter, ami csak néhány mérési pontnál befolyásolja az eredményt. Ilyen esetben az egyes mérési pontokra, azaz a független változók egyes $\mathbf{z}_m$ beállításaira vonatkozó normált érzékenységi mátrixokból összeállított mátrixot kell használnunk (m a mérés sorszáma):

$$\tilde{\mathbf{S}}(\mathbf{p}) = \begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{S}}(\mathbf{z}_1;\mathbf{p}) \\ \tilde{\mathbf{S}}(\mathbf{z}_2;\mathbf{p}) \\ \vdots \\ \tilde{\mathbf{S}}(\mathbf{z}_m;\mathbf{p}) \end{bmatrix} \tag{106}$$

5.4.2. Az érzékenységi mátrix főkomponens-analízise

Az érzékenységi mátrix főkomponens-analízise [164] szerint a paraméterek kis megváltozásának a modell eredményére gyakorolt hatását a következő válaszfüggvénnyel lehet jellemezni:

$$e(\mathbf{p},\mathbf{p}') = \sum_{m=1}^{M}\sum_{i=1}^{I}\left(\frac{Y_i(\mathbf{z}_m;\mathbf{p}') - Y_i(\mathbf{z}_m;\mathbf{p})}{Y_i(\mathbf{z}_m;\mathbf{p})}\right)^2 \tag{107}$$

ahol $\mathbf{p}$ az eredeti paramétervektor, $\mathbf{p}'$ a megváltoztatott paramétervektor, $\mathbf{z}_m$ a független változók vektora az m-edik méréskor, $Y_i(\mathbf{z}_m;\mathbf{p})$ a modell i-edik számított eredménye a paramétervektor $\mathbf{p}$ értéke mellett. Az eredmények megváltozásainak négyzetösszegét számítjuk, így a pozitív és negatív eltérések nem kompenzálhatják egymás hatását. Az $\tilde{\mathbf{S}}$ lokális érzékenységi mátrix felhasználásával, és az $\boldsymbol{\alpha} = \ln \mathbf{p}$, $\Delta\boldsymbol{\alpha} = \ln(\mathbf{p}'/\mathbf{p})$ helyettesítéssel az előző válaszfüggvény a következőképpen közelíthető [163, 164], ha a paraméterek relatív megváltozása kicsi:

$$e(\mathbf{p},\mathbf{p}') \approx (\Delta\boldsymbol{\alpha})^{\mathrm{T}}\ \tilde{\mathbf{S}}^{\mathrm{T}}(\mathbf{p})\tilde{\mathbf{S}}(\mathbf{p})\ (\Delta\boldsymbol{\alpha}) \tag{108}$$

ahol a T index a mátrix transzponálását jelenti. Ez a kifejezés a $\Delta\boldsymbol{\alpha}$ vektor elemeire másodfokú, aminek az a következménye, hogy ε rögzített értéke mellett az $e(\mathbf{p},\mathbf{p}') \le \varepsilon$ egyenlőtlenség megoldása ellipszoid a $\Delta\boldsymbol{\alpha}$ vektor elemeinek paraméterterében. Az ellipszoid főtengelyei azonban általános esetben nem a koordinátarendszer tengelyeinek irányába mutatnak [164], ami azt jelenti, hogy a válaszfüggvény ekkor nem az egyes paraméterek megváltozására érzékeny (ill. érzéketlen), hanem a paraméterkombinációkéra. A hatásos ill. kevésbé hatásos paraméterkombinációkat, vagyis a $\Delta\boldsymbol{\alpha}$ vektor elemeinek paraméterterében hatásos ill. kevésbé hatásos irányokat az $\tilde{\mathbf{S}}^{\mathrm{T}}\tilde{\mathbf{S}}$ mátrix főkomponens-analízise segítségével választhatjuk ki. Ehhez az $\tilde{\mathbf{S}}^{\mathrm{T}}\tilde{\mathbf{S}}$ mátrix sajátérték-sajátvektor felbontása szükséges:

$$\tilde{\mathbf{S}}^{\mathrm{T}}\tilde{\mathbf{S}} = \mathbf{U}\boldsymbol{\Lambda}\mathbf{U}^{\mathrm{T}} \tag{109}$$

ahol $\boldsymbol{\Lambda}$ az $\tilde{\mathbf{S}}^{\mathrm{T}}\tilde{\mathbf{S}}$ mátrix λ_i sajátértékeit tartalmazó diagonális mátrix, $\mathbf{U}$ pedig a normált sajátvektorokból álló mátrix. E mátrixok mindegyike négyzetes, dimenziójuk a modell paramétereinek számával egyezik meg. A sajátvektorok iránya adja meg a válaszfüggvény állandó ε értékhez tartozó, paramétertérbeli ellipszoid főtengelyeinek irányát.

A (109) egyenletet a (108) egyenletbe helyettesítve a következőt kapjuk:

$$e(\mathbf{p},\mathbf{p}') \approx (\Delta\boldsymbol{\alpha})^{\mathrm{T}}\ \mathbf{U}\ \boldsymbol{\Lambda}\ \mathbf{U}^{\mathrm{T}}\ (\Delta\boldsymbol{\alpha}) \tag{110}$$

illetve továbbalakítva:

$$e(\mathbf{p},\mathbf{p}') \approx \left[\mathbf{U}^{\mathrm{T}}\left(\Delta\boldsymbol{\alpha}\right)\right]^{\mathrm{T}} \boldsymbol{\Lambda} \left[\mathbf{U}^{\mathrm{T}}\left(\Delta\boldsymbol{\alpha}\right)\right] \tag{111}$$

A paraméterek logaritmusát tartalmazó $\boldsymbol{\alpha}$ vektorból az $\mathbf{U}^{\mathrm{T}}$ transzformáló mátrix segítségével megkapott új paraméterkészletet hívjuk főkomponenseknek. A főkomponenseket tartalmazó $\boldsymbol{\psi}$ vektor:

$$\boldsymbol{\psi} = \mathbf{U}^{\mathrm{T}}\,\boldsymbol{\alpha} \tag{112}$$

A válaszfüggvény a főkomponensek segítségével kifejezve:

$$e(\mathbf{p},\mathbf{p}') \approx \left(\Delta\boldsymbol{\psi}\right)^{\mathrm{T}}\,\boldsymbol{\Lambda}\,\left(\Delta\boldsymbol{\psi}\right) \tag{113}$$

illetve nem mátrixalakban:

$$e(\mathbf{p},\mathbf{p}') \approx \sum_{k=1}^{K} \lambda_k \left(\Delta\psi_k\right)^2 \tag{114}$$

A (112) és (114) egyenletekből látszik, hogy az $\tilde{\mathbf{S}}^{\mathrm{T}}\tilde{\mathbf{S}}$ mátrix sajátvektorai határozzák meg a hatásos paraméterkombinációkat, a sajátértékek pedig azt mutatják meg, hogy az adott paraméterkombináció milyen mértékben befolyásolja a válaszfüggvény értékét, azaz a független változók összes, mérések során beállított értékénél a modell segítségével számolt eredményeket.

A nagy sajátérték azt jelenti, hogy a hozzá tartozó sajátvektorok által meghatározott paraméterkombináció nagy hatással van a számított eredményekre, vagyis várhatóan a mérési adatok illesztésével nagy pontossággal meghatározható. A kisebb sajátértékekhez tartozó paraméterkombinációk meghatározása csak nagyobb hibával lehetséges.

A sajátvektorok komponensei azt határozzák meg, hogy az adott paraméter-kombinációban az egyes paraméterek milyen súllyal szerepelnek. Egy paramétercsoporton belül a sajátvektor-komponensek négyzetei határozzák meg a paraméterek csoporton belüli fontosságát. Ha egy sajátvektorban az egyik vektorkomponens dominál, akkor a hozzá tartozó paraméter a többi paramétertől függetlenül határozható meg. Ha egy nagy sajátértékhez tartozó sajátvektorban két vektorkomponens szerepel közelítőleg azonos abszolút értékkel, akkor a két megfelelő paraméter nem független egymástól; ha e két vektorkomponens előjele azonos, akkor a két paraméter szorzata, ha eltérő, akkor a két paraméter hányadosa határozható meg függetlenül.

5.4.3. A vázmodell érzékenység-analízise a KINAL programcsomaggal

A heterogén katalitikus gyulladás modelljének három paramétere van (hogy mi ez a három, az az éppen kiválasztott egyenlettől függ, lásd az 5.3. alfejezetben), és egy függő változója van, a gyulladási hőmérséklet. A gyulladási hőmérsékletnek a modell három paramétere szerinti lokális érzékenységi együtthatóját a paraméterbecsléssel meghatározott paraméterértékeknél véges differencia módszerrel számítottam ki. Az illesztéskor felhasznált mérési pontok mindegyikére ily módon kiszámított érzékenységi együtthatókból összeállítottam az $\tilde{\mathbf{S}}$ érzékenységi mátrixot, melynek így 3 oszlopa volt, és annyi sora, ahány mérési pont állt rendelkezésre.

Az $\tilde{\mathbf{S}}$ mátrix főkomponens-analízisét a KINAL programcsomag alkalmasan módosított PROC programjával [162] hajtottam végre, ami az $\tilde{\mathbf{S}}^T\tilde{\mathbf{S}}$ mátrix sajátértékproblémáját QR algoritmussal oldja meg. Az eredményként kapott sajátértékek és sajátvektorok elemzésével tudtam azonosítani, hogy mely paraméterek meghatározása lehet pontos és független, és mely paraméterek értéke határozható meg csak nagyobb hibával. Azokban az esetekben, amikor a sajátvektorok elemzése azt mutatta, hogy egyes paraméterek értéke nem határozható meg egymástól függetlenül, a modell átalakításával, transzformált paraméterek bevezetésével sikerült független paraméterkombinációkat találni. A vázmodell érzékenységanalízisének eredményeit részletesen a 6.2. és 6.3. alfejezetben ismertetem.

A vázmodell használatához FORTRAN nyelvű szubrutint készítettem, ami a megadott körülményeknek és a paraméterek aktuális értékének figyelembe vételével kiszámítja a katalitikus gyulladás hőmérsékletét; az ehhez szükséges termodinamikai és transzportadatok kiszámítására a CHEMKIN-II programcsomag eljárásait használtam. A nemlineáris paraméterbecsléshez a Marquardt-módszeren alapuló MultiMRQ program testreszabott változatát használtam, a modell érzékenységanalízisét pedig a KINAL program segítségével végeztem el.

6. Eredmények

A heterogén katalitikus gyulladás leírására alkotott vázmodell segítségével kétféle problémát oldhatunk meg: egyrészt kísérleti adatok feldolgozásával meghatározhatjuk az adszorpciós és deszorpciós folyamatok egyes paramétereit; másrészt pedig e paraméterek ismeretében kiszámíthatjuk a gyulladási hőmérsékletet más, kísérletileg nem vizsgált körülmények között. A modell segítségével meghatározott paraméterek felhasználhatók más, összetettebb modellekben is.

Ebben a fejezetben először felsorolom a feldolgozott mérési adatsorokat, ezután ismertetem a vázmodell érzékenységanalízise során nyert általános tapasztalatokat, majd rátérek a szakirodalomban közölt mérések kiértékelésére. Ezt követően ellenőrzöm a felhasznált egyszerűsítések teljesülését, a modell érvényességét, majd a kapott paramétereket elemzem, összehasonlítva őket más módon meghatározott irodalmi értékekkel. Végül egy kitekintéssel zárom a fejezetet, melyben a meghatározott paraméterek felhasználási lehetőségeit foglalom össze.

6.1. A feldolgozott mérési adatok

A katalitikus égés szakirodalmában talált, a katalitikus gyulladási hőmérséklet kísérleti meghatározásával foglalkozó közlemények túlnyomó részében katalizátorként platina drótot vagy lemezt használtak, de ritkán előfordult más fém (palládium [54, 75, 77], nikkel [18, 75, 77], ródium [75, 77], irídium [75, 77]) vagy más geometria (katalizátorgömb [43], hordozóra felvitt katalizátor [18, 54]) alkalmazása is. A katalizátor e publikációk mindegyikében polikristályos volt, hiszen egyrészt technikailag nehezen kivitelezhető nagyméretű, homogén egykristályfelület létrehozása, másrészt a gyulladási hőmérséklet mérésekor (és különösen a katalizátor magas, 1000 K feletti hőmérsékleten történő tisztításakor) fellépő körülmények között az egykristályfelület termikus stabilitása legalábbis kérdéses. Az összes kutatócsoport sima katalizátorfelületet használt (a hordozóra felvitt katalizátor kivétel), a felületi érdesség hatásának vizsgálatától eltekintettek. Az alkalmazott kísérleti módszereket és az egyes tüzelőanyagokra vonatkozó kísérletek részleteit a 3.2.1. alfejezetben foglaltam össze.

Tüzelőanyagként a következő gázokat tanulmányozták: hidrogén [31-37, 40, 49, 81, 86, 87], szén-monoxid [37, 50, 53, 54, 82-86], metán [14, 25, 59, 63, 77, 82, 87-90], etán [25, 59, 75, 76], propán [14, 18, 37, 54, 59, 76], etilén [37, 59], propilén [37, 54, 59], néhány nagyobb szénatomszámú szénhidrogén [18, 37, 59, 76]; néhány kísérlet történt ammóniával [14] és kénhidrogénnel [57] is[2]. Az oxigén a mérések egy részénél a levegőből származott (ekkor a hígítógáz szerepét a levegő nitrogéntartalma töltötte be; esetenként nitrogéngáz-adagolással tovább hígították a reagáló gázelegyet); a mérések másik részénél pedig a tiszta oxigéngáz – tüzelőanyag elegyet hígították inert gázzal, pl. nemesgázokkal (He, Ar) vagy nitrogénnel.

A tüzelőanyagok egy részénél (H_2, CO, C_2H_4, C_3H_6, NH_3) növekvő tüzelő-anyag/oxigén aránynál a gyulladási hőmérséklet emelkedett, vagyis a tüzelőanyagban gazdagabb gázelegy kevésbé volt reaktív. Ez arra utal, hogy a felületen a tüzelőanyag dominál, így ezekben az esetekben a modellnek a tüzelőanyaggal borított felületre vonatkozó egyenleteit kell használni. A tüzelőanyagok egy másik csoportjánál (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}) a gyulladási hőmérséklet növekvő tüzelőanyag/oxigén aránynál csökkent, vagyis a tüzelőanyagban dúsabb (oxigénben szegényebb) gázelegy volt reaktívabb. Ebben az esetben a katalizátorfelületet gyulladás előtt oxigén borítja, így a modellnek az erre az esetre vonatkozó képleteit kell használni. A vázmodell segítségével mindig a domináns felületi anyagfajta deszorpciójára vonatkozó aktiválási energiát és preexponenciális tényezőt lehet meghatározni, a megkötődési együtthatók arányán kívül. Így CO, H_2, C_2H_4, C_3H_6 esetén a tüzelőanyag, CH_4 esetén pedig az oxigén deszorpciójának paraméterei voltak meghatározhatók.

Egyes esetekben, pl. etán és izobután esetén [77] tüzelőanyagban szegény, sztöchiometrikus vagy mérsékelten dús gázelegy esetén a gyulladási hőmérséklet növekvő tüzelőanyag/oxigén aránynál csökkent, viszont tüzelőanyagban nagyon gazdag elegy esetén újra növekedni kezdett, ami a döntően oxigénnel ill. döntően tüzelőanyaggal borított katalizátorfelület közötti átmenetre utal. A modell ilyen esetben, a gyulladásihőmérséklet-görbe minimuma környékén nem alkalmazható, mivel az átmenet környékén nem teljesül az a feltétel, hogy a felület dominánsan egy anyagfajtával legyen borítva.

Az irodalomban közölt mérési adatsorok közül azokat tudtam felhasználni, ahol az adatsor monoton növekvő vagy csökkenő része elegendő számú pontot tartalmazott,

[2] Ugyanazokat a kísérleti adatokat esetenként több alkalommal is publikálták, így a tényleges mérési adatsorok száma a referenciaként hivatkozott publikációk számánál jóval kisebb.

lehetőleg széles koncentráció- és hőmérséklettartományban, ahol a gyulladásihőmérséklet-adatokat a közölt grafikonokról kellő pontossággal le lehetett olvasni, és ahol a kísérleti körülményekre vonatkozó adatok rendelkezésre álltak. Azokban az esetekben, amikor több kutatócsoport közölt azonos rendszerre vonatkozó adatsorokat, a közölt adatsorok mindegyikét figyelembe vettem. Az ilyen párhuzamos adatsorokon történő paraméterbecslés során a megkötődési együtthatók hányadosa és a deszorpció aktiválási energiájának értéke minden adatsorra közös volt, míg a deszorpció preexponenciális tényezője adatsoronként eltérhetett, mivel ennek értéke a kísérleti berendezéstől is függhetett. (Bővebben lásd a 6.4. alfejezetben.) Mindezek figyelembe vételével:

— szén-monoxidra Cho és Law [37], valamint Rinnemo és munkatársai [50];
— hidrogénre Fassihi és munkatársai [35], valamint Deutschmann és munkatársai [49];
— etilénre és propilénre Cho és Law [37];
— metánra pedig Veser és Schmidt [59]

mérési adatait lehetett a vázmodell segítségével kiértékelni.

6.2. Érzékenységanalízis

A vázmodell érzékenység-analízise a mérési adatok nagyobb részének kiértékelésekor azt mutatta, hogy egymástól függetlenül meghatározhatók a modell paraméterei; voltak azonban olyan adatsorok is, ahol azt találtam, hogy a (86) egyenlet három paramétere ($S_{F,0}/S_{O,0}$; $E_{F,D}$; $A_{F,D}$) egymástól nem független. Ezekben az esetekben a deszorpció $E_{F,D}$ aktiválási energiája az érzékenységi mátrix legnagyobb sajátértékéhez tartozó sajátvektorában egyedül szerepelt, így függetlenül meghatározható volt, a másik két sajátvektorban azonban a két maradék paraméter súlya közelítőleg azonos volt.[3] E két sajátérték közül a nagyobbhoz tartozó sajátvektorban a preexponenciális tényezőre ill. a megkötődési együtthatók hányadosára vonatkozó sajátvektor-komponensek előjele ellentétes volt, ami azt mutatta, hogy e két paraméter hányadosát jó eséllyel függetlenül lehetne meghatározni. A (86) egyenlet átalakításával át lehetett térni más paraméterkombinációkra:

[3] Az egyes mérési adatsorokra vonatkozó pontos értékeket lásd a 6.3. alfejezetben.

$$\frac{\Gamma \cdot \left|\Delta_{\mathrm{r}} H\right| \cdot L_{\mathrm{c}}' \cdot f_{\mathrm{r}} \cdot \dfrac{A_{\mathrm{F,D}}}{S_{\mathrm{F,0}}/S_{\mathrm{O,0}}} \cdot E_{\mathrm{F,D}} \cdot \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{F,D}}/RT}}{\lambda RT^2 \left(\sigma \dfrac{x_{\mathrm{F}}}{x_{\mathrm{O_2}}} \cdot \sqrt{\dfrac{W_{\mathrm{O_2}}}{W_{\mathrm{F}}}} - \dfrac{1}{S_{\mathrm{F,0}}/S_{\mathrm{O,0}}} \right)} = 1 \tag{115}$$

Az új paraméterek: $\dfrac{A_{\mathrm{F,D}}}{S_{\mathrm{F,0}}/S_{\mathrm{O,0}}}$ és $\dfrac{1}{S_{\mathrm{F,0}}/S_{\mathrm{O,0}}}$, a harmadik paraméter pedig továbbra is $E_{\mathrm{F,D}}$. E három paraméter értéke várhatóan már egymástól függetlenül határozható meg. Ennek ellenőrzése a (115) módosított képletre vonatkozó érzékenység-analízissel történhet, melynek eredményeit a következő, 6.3. alfejezet megfelelő részeiben írom le.

6.3. A paraméterbecslés eredményei

Az irodalmi mérési eredmények kiértékelését az 5. fejezetben leírt eszközökkel, a 8. ábra szerinti algoritmus alapján működő paraméterbecslő programmal végeztem el.

A felállított modell változóinak egy része nem, vagy nem kellő pontossággal ismert, részben amiatt, hogy a kísérleti berendezések összes szükséges adata nem állt rendelkezésünkre. E változók értéke a pontos adatok hiányában elhanyagolásokkal közelítőleg kiszámítható vagy megbecsülhető. Az alkalmazott közelítéseknek a paraméterek meghatározására gyakorolt hatásáról a 6.4. alfejezetben számolok be. Az alkalmazott közelítések a következők voltak:

— A katalizátoron a felületi helyek koncentrációja (Γ) a katalizátor moláris tömegét (W_{kat}) és tömbfázisának sűrűségét (ρ_{kat}) figyelembe véve becsülhető meg:

$$\Gamma \approx \frac{1}{N_{\mathrm{A}}} \left(\frac{\rho_{\mathrm{kat}} N_{\mathrm{A}}}{W_{\mathrm{kat}}} \right)^{2/3} \tag{116}$$

Ennek felhasználásával platina katalizátor esetén $2.707 \cdot 10^{-5}$ mol m^{-2} adódik a felületi helyek koncentrációjára [110].

— A katalizátor felfüggesztésén keresztül hővezetéssel történő hőátadás elhanyagolható (κ=0, $L_{\mathrm{c}}' = L_{\mathrm{c}}$)

— A katalizátor felületi érdessége $f_{\mathrm{r}} = 1$.

Mivel az irodalomban az egyes anyagok adszorpciós reakciórendjére vonatkozóan egyértelmű konszenzus nincsen, különböző kutatócsoportok más-más reakciórendet használnak, így a paraméterbecslés első lépéseként mindig az adszorpciós reakciórendek *b* hányadosát paraméterként tartalmazó (92) ill. (97) egyenletet illesztettem. A vizsgált esetekben az adszorpciós reakciórendek hányadosának becsült értéke 1-hez közel esett, így lehetőség volt az azonos reakciórendekre vonatkozó (86) ill. (94) egyenletek használatára, melyek segítségével meg tudtam határozni a domináns felületi anyagfajta deszopciójának aktiválási energiáját és preexponenciális tényezőjét, valamint a tüzelőanyag és az oxigén (nulla borítottságra vonatkozó) megkötődési együtthatójának arányát.

Az összes vizsgált tüzelőanyag esetén elvégeztem a modell érzékenység-analízisét a paraméterek becsült értékét használva. Azokban az esetekben, amikor az érzékenység-analízis eredménye azt mutatta, hogy a használt paraméterek nem függetlenek egymástól, az illesztő képletben más paraméterkészletre tértem át, vagyis a (115) egyenletet használtam (86) helyett az illesztésre, és e transzformált paraméterkészletet határoztam meg.

A következő alfejezetekben tüzelőanyagonként csoportosítva összefoglalom az egyes esetekre vonatkozó irodalmi adatokat (ezekről részletesen a 3.2.1., 3.3.2. és a 6.1. alfejezetben esett már szó), bemutatom a doktori munkám során paraméterbecsléssel meghatározott adszorpciós és deszorpciós paramétereket, és kitérek a modell érzékenység-analízisére is. A modell által számolt gyulladásihőmérséklet-adatokat a mérési eredményekkel összehasonlító ábrákon a számolt görbéket nem csak a mért koncentrációknál számoltam ki, hanem a mérésekben szereplőnél szélesebb tartományban ekvidisztánsan elosztott pontokban is, hogy a tendenciák világosabban láthatók legyenek.

Az eredményeket a 6.6. alfejezetben található 2. táblázatban foglalom össze, ahol az általam meghatározott paramétereket összehasonlítom az irodalomban található értékekkel.

6.3.1. Szén-monoxid

A szén-monoxid oxidációjára vonatkozó bruttó reakció: $CO + 0.5\ O_2 = CO_2$, vagyis σ értéke 0.5. A gyulladási hőmérséklet platina katalizátoron növekvő tüzelőanyag/oxigén aránynál emelkedik, vagyis a kísérletekben alkalmazott körülmények között CO borítja a felületet gyulladás előtt.

6.3.1.1. Adszorpciós és deszorpciós paraméterek az irodalomban

Az adszorpciós és deszorpciós folyamatokra vonatkozó irodalmi adatok közül a modell szempontjából fontos paramétereket itt csak vázlatosan foglalom össze; a további részleteket és a hivatkozásokat a 3.3.2.1. és 3.3.2.2. alfejezetben írtam le.

Az irodalomban a szén-monoxid adszorpcióját többnyire másodrendűnek tekintik, az oxigén adszorpciós reakciórendjét illetően viszont sokkal nagyobb a bizonytalanság, az irodalomban változatos értékeket használnak, 1 és 3 között. A CO platina felületen való megkötődési együtthatóját több kutatócsoport meghatározta, és eredményként 0.6 és 1.0 közötti értékeket kaptak. Modellekben leggyakrabban a 0.84 értéket használják. Az oxigén megkötődési együtthatóját illetően sokkal nagyobb a bizonytalanság, a talált irodalmi adatok igen széles tartományban oszlanak el: a kísérleti értékek 0.02–0.16 közé, a modellekben használt értékek pedig 0.0003–0.279 közé esnek.

A CO platina felületről történő deszorpciójának aktiválási energiájára kísérleti adatot csak egykristály felületre találtam (98 ill. 146 kJ/mol), polikristályos felületre vonatkozóan a modellekben 125.5–184.1 kJ/mol közötti értékeket használtak. A deszorpció preexponenciális tényezőjére az irodalmi értékek $8.5 \cdot 10^{12}$ s^{-1} és $9.4 \cdot 10^{16}$ s^{-1} közé esnek.

6.3.1.2. Gyulladásihőmérséklet-mérések az irodalomban

A 3.2.1.1. alfejezetben ismertetett kísérletek eredményei közül Cho és Law [37] adatait, valamint Rinnemo és munkatársai [50] argon vivőgázra és 30 Torr $CO+O_2$ parciális nyomásra vonatkozó adatait tudtam felhasználni. Garske és munkatársai [53] adatsora egyrészt kevés pontból állt, másrészt szűk volt a lefedett koncentrációtartomány, így ezt nem tudtam figyelembe venni.

6.3.1.3. A paraméterbecslés és az érzékenység-analízis eredményei

Az adszorpciós reakciórendek hányadosának értéke az irodalmi adatok alapján bizonytalan, így első lépésben az adszorpciós reakciórendek $b = n_{O_2,A} / n_{CO,A}$ hányadosát paraméterként tartalmazó (92) egyenletet illesztettem. A paraméterbecslés eredményeként $b = n_{O_2,A} / n_{CO,A} = 1.03 \pm 0.10$ értéket kaptam (az illesztett görbét lásd a 9. ábrán szaggatott vonallal). Amint azt a 4.8. alfejezetben leírtam, a (92) egyenlet alkalmazhatósági tartománya szűkebb, ha b értéke 1-től nem tér el jelentősen, így az első lépésben célom csak annak megállapítása volt, hogy a reakciórendek tekinthetők-e azonosnak vagy nem, és nem kívántam a többi paraméter értékét pontosan meghatározni.

A $b \approx 1$ érték arra utalt, hogy a szén-monoxidra és oxigénre vonatkozó adszorpciós reakciók reakciórendje a vizsgált körülmények között közel egyenlő, így alkalmazható a (86) vagy (115) egyenlet.

Második lépésben a (86) egyenlet illesztésével kíséreltem meg meghatározni az ismeretlen paraméterek ($E_{CO,D}$; $S_{CO,0}/S_{O_2,0}$; $A_{CO,D}$) értékét, ezt követően pedig az 5.4. alfejezetben leírtak szerint érzékenység-analízist hajtottam végre annak ellenőrzésére, hogy a modell paraméterei egymástól függetlenek-e. Az érzékenységi mátrix főkomponens-analízise a következő eredményt adta:

Paraméter-csoport	Sajátérték	Sajátvektor-komponensek		
		$E_{CO,D}$	$S_{CO,0}/S_{O_2,0}$	$A_{CO,D}$
1.	12.1	**–1.00**	0.00	0.00
2.	$3.50 \cdot 10^{-6}$	0.00	**–0.82**	**0.57**
3.	$3.32 \cdot 10^{-9}$	0.00	**0.57**	**0.82**

Az eredmények arra engedtek következtetni, hogy a deszorpció aktiválási energiája érzékeny paraméter, és a másik két paramétertől független, viszont a megkötődési együtthatók aránya és a deszorpció preexponenciális tényezője egymással összefügg, és önmagukban nem is túl érzékenyek. A második főkomponensben az $S_{CO,0}/S_{O_2,0}$ és $A_{CO,D}$ paraméterekre vonatkozó eltérő előjel arra utalt, hogy e paraméterek hányadosa várhatóan hatásosabb paraméternek bizonyul majd. Ezért a 6.2. alfejezetben leírtak szerint az illesztett egyenletben áttértem más paraméter-kombinációkra, majd az így kapott (115) egyenlettel megismételtem a paraméterbecslést és az érzékenység-analízist.

A (115) egyenlettel végzett paraméterbecslés illesztett görbéje a 9. ábrán folytonos vonallal szerepel. A paraméterek becsült értéke:

$E_{CO,D}$	$1 / (S_{CO,0}/S_{O_2,0})$	$A_{CO,D} / (S_{CO,0}/S_{O_2,0})$ [4]	$A_{CO,D} / (S_{CO,0}/S_{O_2,0})$ [5]
(107.2 ± 12.7) kJ/mol	0.0243 ± 0.0050	$(1.24 \pm 2.49) \cdot 10^{10}$ s^{-1}	$(1.93 \pm 1.62) \cdot 10^{12}$ s^{-1}

A (115) egyenlet érzékenységi mátrixának főkomponens-analízisével a következő eredményt kaptam:

[4] Cho és Law [37] adatsorára érvényes érték.

[5] Rinnemo és munkatársai [50] adatsorára érvényes érték.

Paraméter-csoport	Sajátérték	Sajátvektor-komponensek		
		$E_{CO,D}$	$1 / (S_{CO,0} / S_{O_2,0})$	$A_{CO,D} / (S_{CO,0} / S_{O_2,0})$
1.	44.8	**–1.00**	0.00	0.00
2.	$6.31 \cdot 10^{-2}$	0.00	**–1.00**	0.00
3.	$7.33 \cdot 10^{-5}$	0.00	0.00	**1.00**

Következtetésként megállapítható, hogy a módosított paraméterek egymástól függetlenül meghatározhatók. A sajátértékek alapján várható volt, hogy $E_{CO,D}$ és $1 / (S_{CO,0} / S_{O_2,0})$ értéke pontosabban becsülhető, míg $A_{CO,D} / (S_{CO,0} / S_{O_2,0})$ értéke csak nagyobb hibával terhelve számítható ki, mivel a modell erre a paraméterre kevéssé érzékeny. Ezt a paraméter-becsléskor kapott konfidenciatartományok nagysága is alátámasztja.

Az illesztett, transzformált paraméterek becsült értékét felhasználva kiszámítható az eredeti modell két paraméterének, $(S_{CO,0} / S_{O_2,0})$ és $A_{CO,D}$ értéke is. A konfidenciatartományt ekkor a Gauss-féle hibaterjedés segítségével lehet megadni.

$E_{CO,D}$	$S_{CO,0} / S_{O_2,0}$	$A_{CO,D}$ [6]	$A_{CO,D}$ [7]
(107.2 ± 12.7) kJ/mol	41.2 ± 8.5	$(5.12 \pm 10.30) \cdot 10^{11}\ s^{-1}$	$(7.95 \pm 6.88) \cdot 10^{13}\ s^{-1}$

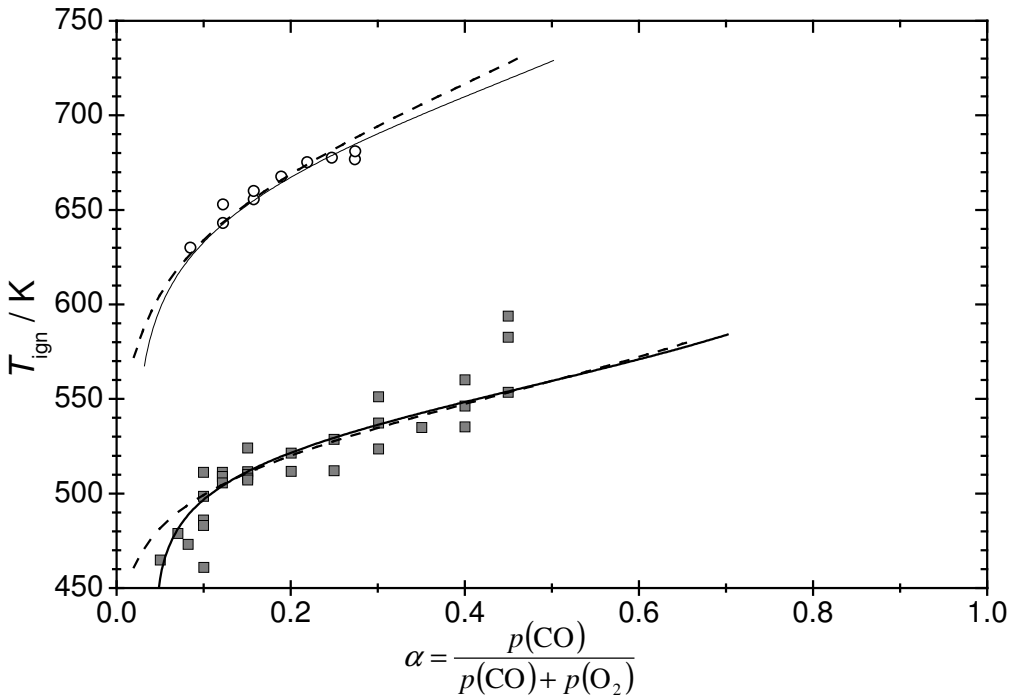
A preexponenciális tényező értéke elsőrendű deszorpció esetén nem függ attól, hogy felületi borítottsággal vagy felületi koncentrációkkal írtuk fel az egyenleteket. Másodrendű deszorpció esetén a fenti érték csak a borítottsággal felírt képletben igaz; ha a preexponenciális tényezőt felületi koncentrációval kívánjuk kifejezni, akkor másodrendű deszorpció esetén a 3.3.2. alfejezet szerint át kell számolni az $A'_{CO,D} = A_{CO,D} / \Gamma$ képlettel. Ekkor a kapott eredmények: Cho és Law [37] adatsorára: $A'_{CO,D} = (1.89 \pm 3.80) \cdot 10^{16}\ m^2\ mol^{-1}\ s^{-1}$, Rinnemo és munkatársai [50] adatsorára: $A'_{CO,D} = (2.93 \pm 2.54) \cdot 10^{18}\ m^2\ mol^{-1}\ s^{-1}$.

Ahogyan az a becsült paraméterek hibahatáraiból és az érzékenység-analízis eredményéből is világosan látszik, a deszorpció aktiválási energiája és a megkötődési együtthatók hányadosa megfelelő pontossággal meghatározható; a deszorpció preexponenciális együtthatójára azonban a modell kevéssé érzékeny, így az illesztéssel erre kapott érték erősen bizonytalan, inkább nagyságrendi becslésnek tekintendő. Ezt támasztják alá a 6.4. alfejezetben leírtak, miszerint az alkalmazott közelítések hibái főképpen a preexponen-

[6] Cho és Law [37] adatsorára érvényes érték.

[7] Rinnemo és munkatársai [50] adatsorára érvényes érték.

ciális tényezőt torzítják, így az itt meghatározott érték semmiképpen nem tekintendő más modellekben történő felhasználásra javasolt értéknek.



9. ábra **Szén-monoxid gyulladási hőmérséklete polikristályos platina felületen.** A Rinnemo és munkatársai [50] által mért adatokat teli négyzetek, a Cho és Law [37] által mérteket üres körök jelölik. Mindkét adatsort katalizátorszál alkalmazásával mérték. A (92) egyenlettel illesztett görbét szaggatott vonal jelöli, a (115) egyenlettel kapott görbét pedig folytonos vonal.

6.3.2. Hidrogén

A hidrogén oxidációjára a következő bruttó reakció vonatkozik: $H_2 + 0.5\ O_2 = H_2O$; így $\sigma = 0.5$. A gyulladási hőmérséklet Pt katalizátoron növekvő H_2/O_2 aránynál emelkedik, vagyis a felületet hidrogénatom borítja a gyulladás előtt.

6.3.2.1. Adszorpciós és deszorpciós paraméterek az irodalomban

Itt a hidrogén adszorpciójára és deszorpciójára vonatkozó, a modell szempontjából fontos irodalmi adatokat emelem ki; a részleteket és az irodalmi hivatkozásokat lásd a 3.3.2.3. alfejezetben. Az oxigén adszorpciójára vonatkozó adatokat a szén-monoxidról szóló, jelen alfejezettel analóg 6.3.1.1. alfejezetben foglaltam össze, így azokat nem ismétlem meg sem itt, sem a következő, más tüzelőanyagokra vonatkozó alfejezetekben.

A hidrogén polikristályos platina felületen történő adszorpcióját egyes kísérletekben elsőrendűnek, más kísérletekben másodrendűnek találták, a modellekben pedig adszorpciós reakciórendként 0.5 és 2 közötti értékeket használtak. A hidrogén megkötődési együtthatójának értékére talált adatok széles tartományban oszlanak el: a mért értékek tartománya 0.0045 és 0.95 között volt, a modellekben pedig 0.046 és 1.0 közötti értékeket használtak. A hidrogén és oxigén megkötődési együtthatójának arányát közvetlenül is meghatározták, eredményül 1.17 és 2.6 közötti értékeket kaptak. A modellekben alkalmazott megkötődési együtthatók hányadosa 0.65 és 166.7 közé esett.

A hidrogén platina felületről történő deszorpciójának aktiválási energiáját mind egykristály felületen, mind polikristályos felületen megmérték. A mért értékek 39.7 és 104.6 kJ/mol között voltak. A deszorpcióra vonatkozó preexponenciális tényezőre kísérleti adatot nem találtam; modellekben elsőrendű deszorpció esetén $1.0 \cdot 10^{12}$ – $1.0 \cdot 10^{13}$ s^{-1}, másodrendű deszorpció esetén $5.0 \cdot 10^{16}$ – $3.7 \cdot 10^{17}$ $m^2\ mol^{-1}\ s^{-1}$ értékeket használtak.

6.3.2.2. Gyulladásihőmérséklet-mérések az irodalomban

A 3.2.1.2. alfejezetben ismertetett kísérletek eredményei közül Fassihi és munkatársai [35] platinaszálra vonatkozó, valamint Deutschmann és munkatársai [49] platinalemezre vonatkozó adatait tudtam felhasználni.

Ikeda és munkatársai [32], valamint Fernandes és munkatársai [36] platinalemezen, Cho és Law [37] pedig platinaszálon mértek gyulladási hőmérsékletet, de sajnos ezeket az adatokat felhasználni nem tudtam, mert vagy a pontok szórása volt igen nagy, vagy a vizsgált gázösszetételek száma volt túl kevés.

6.3.2.3. A paraméterbecslés és az érzékenység-analízis eredményei

Miként a CO esetén, itt is első lépésben az adszorpciós reakciórendek $b = n_{O_2,A} / n_{H_2,A}$ hányadosát paraméterként tartalmazó (92) egyenletet illesztettem, és eredményként a $b = n_{O_2,A} / n_{H_2,A} = 1.08 \pm 0.15$ értéket kaptam. (Az illesztett görbét lásd a 10. ábrán szaggatott vonallal.) A szén-monoxid esetével analóg módon itt is megállapítottam, hogy az adszorpciós reakciórendek azonosnak tekinthetők, így második lépésként a (86) egyenlet illesztésével kíséreltem meg meghatározni az ismeretlen paraméterek ($E_{H_2,D}$; $S_{H_2,0} / S_{O_2,0}$; $A_{H_2,D}$) értékét, majd az egyenlet érzékenységi mátrixának főkomponens-analízisét végeztem el annak ellenőrzésére, hogy mely paraméterek határozhatók meg függetlenül. A főkomponens-analízis a következő eredményhez vezetett:

Paraméter-csoport	Sajátérték	Sajátvektor-komponensek		
		$E_{H_2,D}$	$S_{H_2,0} / S_{O_2,0}$	$A_{H_2,D}$
1.	21.3	**–0.99**	–0.08	0.08
2.	$3.45 \cdot 10^{-3}$	–0.11	**0.64**	**–0.76**
3.	$2.80 \cdot 10^{-5}$	0.00	**0.76**	**0.65**

Hasonlóan a szén-monoxid esetéhez, a hidrogén deszorpciójának aktiválási energiája is érzékeny paraméter, és a másik két paramétertől független, a megkötődési együtthatók aránya és a deszorpció preexponenciális tényezője pedig szintén összefügg egymással. Így a CO példáján már leírtak szerint az illesztést és a paraméterek becsült értékének meghatározását a (115) egyenlettel végeztem. Az illesztett görbe a 10. ábrán folytonos vonallal látható. A paraméterek becsült értéke:

$E_{H_2,D}$	$1 / (S_{H_2,0} / S_{O_2,0})$	$A_{H_2,D} / (S_{H_2,0} / S_{O_2,0})$ [8]	$A_{H_2,D} / (S_{H_2,0} / S_{O_2,0})$ [9]
(43.3 ± 5.2) kJ/mol	0.0272 ± 0.0071	$(1.76 \pm 1.10) \cdot 10^{11}$ s^{-1}	$(3.37 \pm 2.86) \cdot 10^{11}$ s^{-1}

Az érzékenységi mátrix főkomponens-analízisével a következő eredményt kaptam:

Paraméter-csoport	Sajátérték	Sajátvektor-komponensek		
		$E_{H_2,D}$	$1 / (S_{H_2,0} / S_{O_2,0})$	$A_{H_2,D} / (S_{H_2,0} / S_{O_2,0})$
1.	6.80	**–1.00**	0.00	0.00
2.	$1.16 \cdot 10^{-4}$	0.00	**0.96**	0.30
3.	$2.02 \cdot 10^{-7}$	0.06	0.30	**0.95**

Ebből arra következtettem, hogy e transzformált paraméterek meghatározhatók egymástól függetlenül, a sajátértékek pedig azt mutatták, hogy a deszorpció aktiválási energiája elég pontosan meghatározható, a megkötődési együtthatók aránya már kevésbé érzékeny, a preexponenciális tényezőt tartalmazó $A_{H_2,D} / (S_{H_2,0} / S_{O_2,0})$ transzformált paraméter meghatározása pedig csak nagy hibával lehetséges, mivel a modell nem eléggé érzékeny erre a paraméterre.

Az illesztett, transzformált paraméterek becsült értékét felhasználva kiszámítható az eredeti modell két paraméterének, $(S_{H_2,0} / S_{O_2,0})$ és $A_{H_2,D}$ értéke is:

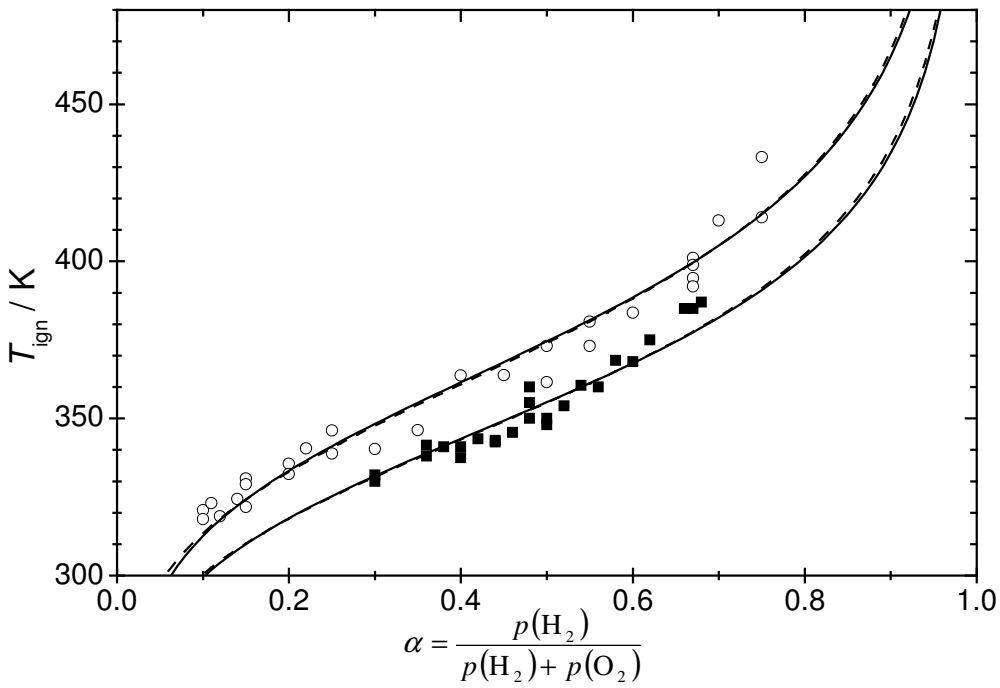
$E_{H_2,D}$	$S_{H_2,0} / S_{O_2,0}$	$A_{H_2,D}$ [8]	$A_{H_2,D}$ [9]
(43.3 ± 5.2) kJ/mol	36.7 ± 9.6	$(6.47 \pm 4.40) \cdot 10^{12}$ s^{-1}	$(1.24 \pm 1.10) \cdot 10^{13}$ s^{-1}

[8] Fassihi és munkatársai [35] adatsorára érvényes érték.

[9] Deutschmann és munkatársai [49] adatsorára érvényes érték.

A táblázatbeli preexponenciális tényező értékek felületi borítottsággal kifejezve nem függnek a deszorpció reakciórendjétől, ha viszont felületi koncentrációval kívánjuk ezeket kifejezni, akkor a fenti értékek csak elsőrendű deszorpció esetén helyesek. Másodrendű deszorpció esetén a felületi koncentrációval kifejezett preexponenciális tényezők értéke: $A'_{H_2,D} = (2.39 \pm 1.62) \cdot 10^{17}\ m^2\,mol^{-1}\,s^{-1}$ ill. $(4.57 \pm 4.06) \cdot 10^{17}\ m^2\,mol^{-1}\,s^{-1}$, Fassihi és munkatársai [35] ill. Deutschmann és munkatársai [49] adatsorára.

Miként a szén-monoxid esetén, itt is megállapítható, hogy a preexponenciális együttható becsült értéke inkább nagyságrendi becslésnek tekinthető, így használata más modellekben alapos körültekintést igényel.



10. ábra **Hidrogén gyulladási hőmérséklete polikristályos platina felületen.** A Deutschmann és munkatársai [49] által platinalemezen mért adatokat teli négyzetek, a Fassihi és munkatársai [35] által platinaszálon mérteket üres körök jelölik. A (92) egyenlettel illesztett görbét szaggatott vonal jelöli, a (115) egyenlettel kapott görbét pedig folytonos vonal.

6.3.3. Etilén

Az oxidáció bruttó reakciója: $C_2H_4 + 3\ O_2 = 2\ CO_2 + 2\ H_2O$, vagyis σ értéke 3. A gyulladási hőmérséklet tüzelőanyagban gazdagabb gázelegy esetén magasabb, ami arra utal, hogy a felületet dominánsan a tüzelőanyag molekulái (vagy bomlástermékei) borítják.

6.3.3.1. Adszorpciós és deszorpciós paraméterek az irodalomban

Az irodalomban talált, platina felületre vonatkozó adatokat a 3.3.2.4. alfejezetben ismertettem, itt csak a modell szempontjából fontos irodalmi eredményeket sorolom fel.

Az irodalomban az adszorpció reakciórendjére vonatkozó kísérletet nem találtam, a modellekben elsőrendű reakciót használtak. A megkötődési együtthatóra vonatkozóan egy kísérleti munkát találtam: ott 100 K-en 1.0, 150 K-en ennél „valamivel alacsonyabb" értéket határoztak meg; a modellekben 0.015 és 1.0 közötti értékeket találtam. A deszorpció aktiválási energiájára egyetlen adatot, 50.2 kJ/mol-t találtam. A deszorpció preexponenciális tényezőjére kísérleti adatot nem találtam, modellekben $1\cdot10^{13}$ s^{-1} ill. $1\cdot10^{16}$ s^{-1} becsült értéket használtak.

6.3.3.2. Gyulladásihőmérséklet-mérések az irodalomban

A 3.2.1.4. alfejezetben ismertetett két etilénre vonatkozó mérési adatsor közül Cho és Law [37] adatait tudtam illesztésre felhasználni, akik platinaszál katalizátoron mérték etilén–levegő elegyek gyulladási hőmérsékletét.

Veser és Schmidt [59] platinalemezen mért adatait illesztésre nem tudtam felhasználni, mivel az általuk mért gázösszetétel – gyulladási hőmérséklet görbének jól látható minimuma van a mért tartományban, ugyanis a minimum közelében a felület teljes tüzelőanyag-borítottsága nem teljesül. A modell alkalmazható lenne a görbe minimumtól távolabb eső pontokra alkalmazható, viszont ha a minimumhoz közeli értékeket nem veszem figyelembe, akkor már nincs elegendő mérési adat az illesztéshez.

6.3.3.3. A paraméterbecslés és az érzékenység-analízis eredményei

Első lépésben az etilén és az oxigén adszorpciós reakciórendjének arányát tartalmazó függvényt illesztettem, melynek eredményeként $b = n_{O_2,A} / n_{C_2H_4,A} = 1.0 \pm 0.2$ értéket kaptam (az illesztett görbét lásd a 11. ábrán szaggatott vonallal). Ezt követően élhettem az egyenlő adszorpciós reakciórendek feltételezésével, és paraméterbecslést, valamint érzékenység-analízist hajtottam végre a (86) egyenletet használva. A paraméterek illesztett értéke mellett az érzékenységi mátrix főkomponens-analízise a következő eredményt adta:

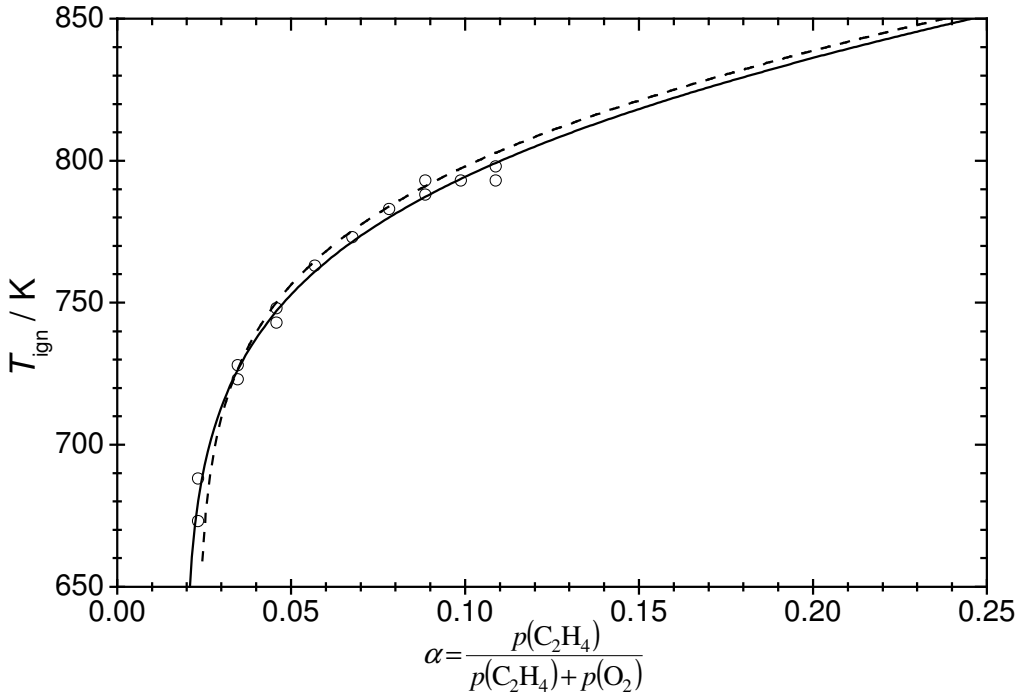
Paraméter-csoport	Sajátérték	Sajátvektor-komponensek		
		$E_{C_2H_4,D}$	$S_{C_2H_4,0} / S_{O_2,0}$	$A_{C_2H_4,D}$
1.	23.44	**–0.995**	–0.085	0.000
2.	$4.55 \cdot 10^{-2}$	0.083	**–0.996**	0.000
3.	$2.62 \cdot 10^{-5}$	0.052	0.000	**0.998**

A sajátvektor-komponensekből kiolvasható, hogy a szén-monoxid és hidrogén esetétől eltérően itt minden paraméter függetlenül meghatározható, nincs szükség az illesztőfüggvény változóinak transzformálására. A sajátértékek azt mutatják, hogy a három paraméter közül legkisebb hibával a deszorpció aktiválási energiája határozható meg, míg a deszorpció preexponenciális tényezője csak nagy hibahatárral határozható meg.

A paraméterbecsléssel kapott értékeket az alábbi táblázat tartalmazza:

$E_{C_2H_4,D}$	$S_{C_2H_4,0} / S_{O_2,0}$	$A_{C_2H_4,D}$
(136 ± 21) kJ/mol	15.6 ± 1.9	$(5.5 \pm 16.3) \cdot 10^{11}$ s^{-1}

Az illesztett görbe a 11. ábrán folytonos vonallal látható. A preexponenciális tényező meghatározott értéke csak nagyságrendi becslésnek tekintendő, használata más modellekben nem javasolható.



11. ábra **Etilén gyulladási hőmérséklete polikristályos platina felületen.** A Cho és Law [37] által platinaszálon mért adatokat a pontok jelölik. Szaggatott vonallal ábrázoltam a (92) egyenlettel illesztett görbét (ekkor *b* értékét illesztettem), folytonos vonallal pedig a (86) egyenlettel kapott görbét.

6.3.4. Propilén

A propilén oxidációjának bruttó reakciója: $C_3H_6 + 4.5\ O_2 = 3\ CO_2 + 3\ H_2O$, vagyis σ értéke 4.5. Tüzelőanyagban dúsabb gázelegy esetén magasabb a gyulladási hőmérséklet, vagyis a felületen a tüzelőanyag dominál.

6.3.4.1. Adszorpciós és deszorpciós paraméterek az irodalomban

Ahogy etilénre, úgy propilénre is igen kevés irodalmi adat áll rendelkezésre: ezeket a 3.3.2.4. alfejezetben foglaltam össze; a modell szempontjából fontos (platina katalizátorra vonatkozó) adatokat itt csak felsorolom.

Adszorpciós reakciórendre egyetlen adatot találtam, ahol egy részletes mechanizmusban másodrendű kinetikát használtak. Megkötődési együtthatóként 1 körüli értéket használtak. A deszorpció aktiválási energiáját 72.8 kJ/mol értéknek mérte egy kutatócsoport, a modellekben pedig ezt az értéket átvették. A deszorpcióra vonatkozó preexponenciális tényezőre, elsőrendű deszorpciót feltételezve, $10^{13}\ s^{-1}$ becsült értéket használtak.

6.3.4.2. Gyulladásihőmérséklet-mérések az irodalomban

A 3.2.1.4. alfejezetben leírt, propilénre vonatkozó mérések közül csak Cho és Law [37] platinaszál katalizátorra vonatkozó adatait tudtam illesztésre felhasználni, akik propilén–levegő elegy gyulladási hőmérsékletét mérték. Miként az etilén esetén, Veser és Schmidt [59] adatait propilén tüzelőanyagra sem tudtam felhasználni, ui. az etilénnél említett okok miatt a modell nem használható a teljes mért koncentrációtartományban, és a modell alkalmazhatósági tartományába kevés mérési pont esett.

6.3.4.3. A paraméterbecslés és az érzékenység-analízis eredményei

Propilén esetén szintén első lépésként az adszorpciós reakciórendek arányát határoztam meg a (92) egyenlet illesztésével. Eredményként $b = n_{O_2,A} / n_{C_3H_6,A} = 1.1 \pm 0.3$ értéket kaptam (az illesztett görbét a 12. ábrán szaggatott vonallal jelöltem). Ezután azzal a feltételezéssel, hogy a vizsgált körülmények között az adszorpciós reakciórendek azonosnak tekinthetők, a (86) egyenlet használva folytattam a paraméterbecslést, érzékenység-analízissel támogatva.

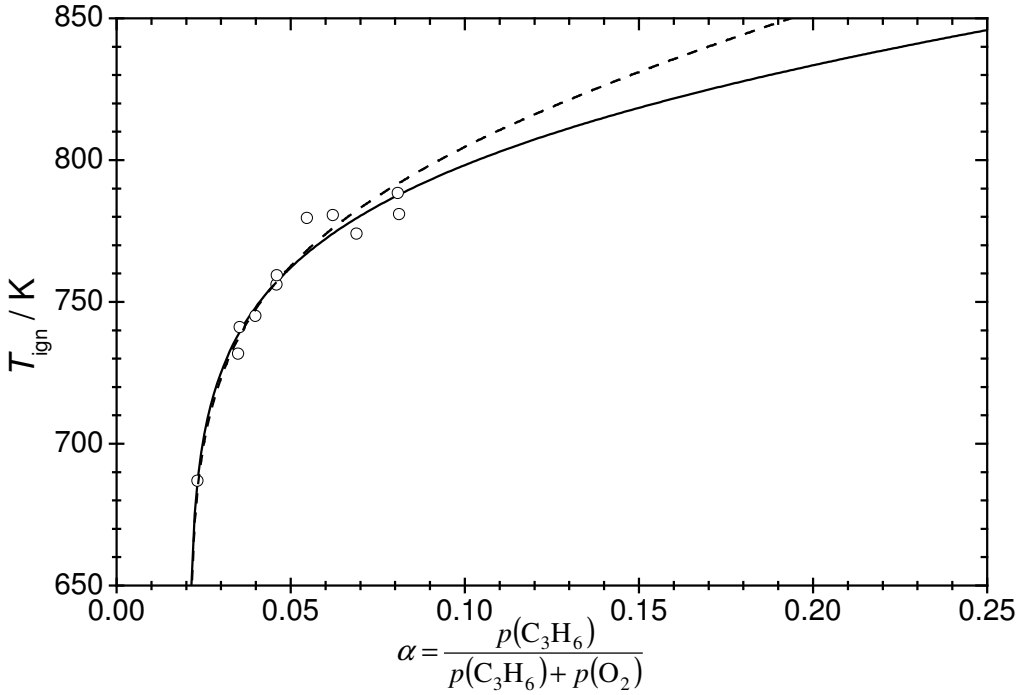
A paraméterek illesztett értéke mellett az érzékenységi mátrix főkomponens-analízise a következő eredményt adta:

Paraméter-csoport	Sajátérték	Sajátvektor-komponensek		
		$E_{C_3H_6,D}$	$S_{C_3H_6,0} / S_{O_2,0}$	$A_{C_3H_6,D}$
1.	62.50	**–0.996**	–0.085	0.000
2.	$1.68 \cdot 10^{-1}$	0.084	**–0.996**	0.000
3.	$2.94 \cdot 10^{-5}$	0.000	0.000	**0.999**

A sajátértékek és sajátvektorok azt mutatják, hogy a három paraméter egymástól függetlenül meghatározható, továbbá hogy a preexponenciális tényezőnek várhatóan jóval nagyobb hibája lehet, mint a másik két paraméternek. Ezt alátámasztja a paraméterek illesztett értéke ill. konfidenciatartománya is, amit az alábbi táblázat tartalmaz:

$E_{C_3H_6,D}$	$S_{C_3H_6,0} / S_{O_2,0}$	$A_{C_3H_6,D}$
(161 ± 53) kJ/mol	11.9 ± 1.7	$(1.2 \pm 9.3) \cdot 10^{13}$ s^{-1}

Az illesztett görbe a 12. ábrán folytonos vonallal látható. A preexponenciális tényező becsült értéke ez esetben is csupán nagyságrendi becslésnek tekintendő, hasonlóan az eddig leírt tüzelőanyagokhoz.



12. ábra **Propilén gyulladási hőmérséklete polikristályos platina felületen.** A Cho és Law [37] által platinaszálon mért adatokat a pontok jelölik. Szaggatott vonallal ábrázoltam a (92) egyenlettel illesztett görbét (ekkor *b* értékét illesztettem), folytonos vonallal pedig a (86) egyenlettel kapott görbét.

6.3.5. Metán

A bruttó reakció: $CH_4 + 2\ O_2 = CO_2 + 2\ H_2O$, vagyis σ értéke 2. Tüzelőanyagban gazdagabb gázelegy esetén a gyulladási hőmérséklet alacsonyabb, vagyis a rendszer reaktívabb. Ez azt mutatja, hogy – az eddig tárgyalt tüzelőanyagoktól eltérően – a felületet dominánsan oxigén borítja a gyulladás előtt, így ebben az esetben az oxigén deszorpciójára vonatkozó adatokat tudjuk paraméterbecsléssel meghatározni.

6.3.5.1. Adszorpciós és deszorpciós paraméterek az irodalomban

Az irodalomban talált, platina felületre vonatkozó adatokat a 3.3.2.5. és 3.3.2.1. alfejezetben ismertettem, itt ezek közül a modell szempontjából lényegeseket foglalom össze.

Metán adszorpciós reakciórendjére vonatkozó kísérleti meghatározást nem találtam; a modellekben használt reakciórend 1 és 2.3 között volt. Metánra közvetlen méréssel egykristály felületen 0.01 és 0.19 közötti megkötődési együtthatót határoztak meg. Modellekben leggyakrabban az $S_{CH_4,0} = 0.01$ értéket használták, de találtam olyan publikációt, ahol kísérleti adatokra történő illesztéssel $S_{CH_4,0} = 6.0 \cdot 10^{-4}$ értéket kaptak.

Oxigén deszorpciójának aktiválási energiáját Pt(111) egykristály felületre számos alkalommal meghatározták; a kapott értékek általában egymással elég jól egyeznek. Az aktiválási energiát általában borítottságtól függőnek találták, melynek hatását egy taszítási energia jelentésű taggal írták le. Polikristályos felületre vonatkozóan kísérleti eredményt nem, csak modellekben használt értékeket találtam. Mind az egykristály felületen végzett mérések, mind a modellek 210–220 kJ/mol közötti aktiválási energiát használtak kis borítottságú felület esetén, míg a taszítási energia értéke 32–134 kJ/mol közé esett, vagyis az oxigénnel közel teljesen beborított felületre számítható érték kb. 80 és 190 kJ közé esik.

Az oxigén deszorpciójának preexponenciális tényezőjére használt értékek: elsőrendű kinetika feltételezése mellett $5 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$, másodrendű kinetika esetén (felületi koncentrációval kifejezve) $1 \cdot 10^{17} - 3.7 \cdot 10^{17}\ m^2\ mol^{-1}\ s^{-1}$.

6.3.5.2. Gyulladásihőmérséklet-mérések az irodalomban

A 3.2.1.3. alfejezetben ismertetett kísérleti adatsorok közül Veser és Schmidt [59] adatait tudtam felhasználni, akik platinalemez katalizátor használatával metán–levegő elegyek gyulladási hőmérsékletét tanulmányozták. Williams és munkatársai [14] adatai közel voltak Veser és Schmidt adataihoz, de a közölt grafikonokról a gyulladási hőmérsékletet csak igen nagy hibával lehetett leolvasni, így ezeket az illesztéskor nem

vettem figyelembe; Griffin és Pfefferle [25] platinaszál katalizátoron mért adatait pedig a kísérleti körülmények hiányos leírása miatt nem tudtam felhasználni. Behrendt és munkatársai [87] vizsgálatai főképpen metánban igen gazdag gázelegyekre vonatkoztak, ahol a felület teljes oxigén-borítottsága várhatóan nem teljesül, így erre az esetre a modell nem alkalmazható.

6.3.5.3. A paraméterbecslés és az érzékenység-analízis eredményei

Első lépésben az adszorpciós reakciórendek hányadosát paraméterként tartalmazó, oxigénborított felületre vonatkozó (97) egyenlet illesztésével végeztem paraméterbecslést, melynek eredményeként $b = n_{O_2,A} / n_{CH_4,A} = 0.95 \pm 0.25$ értéket kaptam. Az illesztett görbét a 13. ábrán szaggatott vonallal ábrázoltam. (Ha $b \approx 1$, akkor a (97) egyenlet alkalmazásának feltételei metánban gazdagabb elegyek esetén nem teljesülnek, ez okozza a mérési pontoktól való nagyobb eltérést az ábra jobb oldalán.)

Mivel az adszorpciós reakciórendek becsült hányadosa 1-hez közel volt, így ezeket a továbbiakban egyenlőnek tekintettem, így második lépésként alkalmazhattam a (94) egyenletet az ismeretlen paraméterek ($S_{O_2,0} / S_{CH_4,0}$; $E_{O_2,D}$; $A_{O_2,D}$) meghatározására. A paraméterbecslés után elvégeztem az érzékenységi mátrix főkomponens-analízisét, ami a következő sajátértékeket és sajátvektorokat adta eredményül:

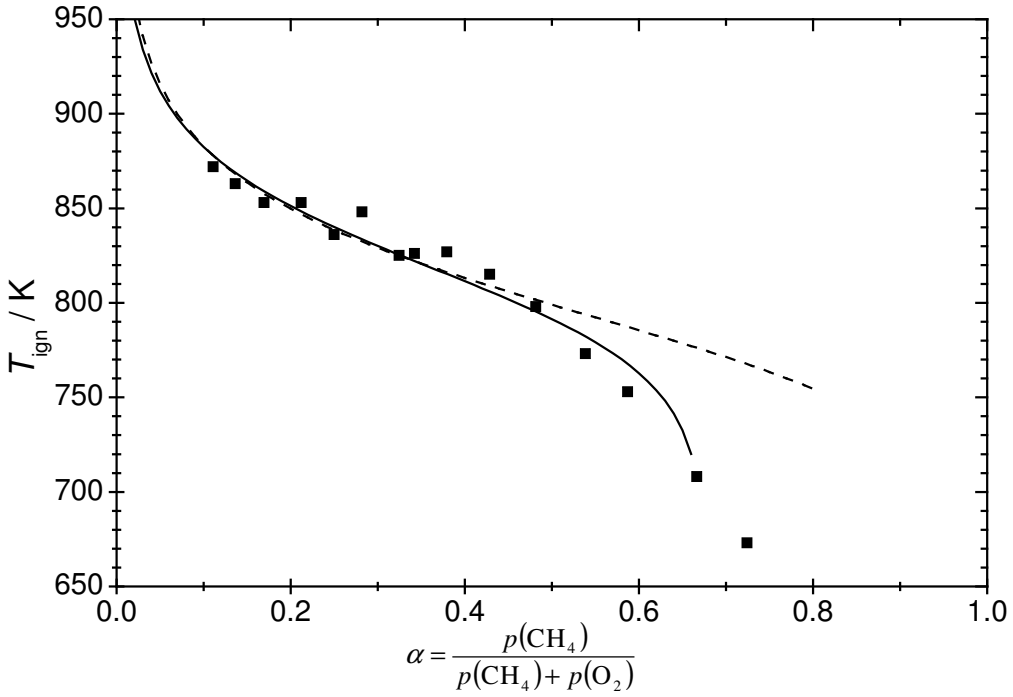
Paraméter-csoport	Sajátérték	Sajátvektor-komponensek		
		$E_{O_2,D}$	$S_{O_2,0} / S_{CH_4,0}$	$A_{O_2,D}$
1.	31.5	**–0.998**	–0.057	0.000
2.	$1.23 \cdot 10^{-2}$	0.054	**–0.996**	–0.078
3.	$4.26 \cdot 10^{-5}$	0.000	–0.076	**0.996**

A kapott főkomponensekből arra következtethetünk, hogy a paraméterek ebben az esetben egymástól függetlenül meghatározhatók; a modell a preexponenciális tényező értékére érzékeny a legkevésbé, így ennek meghatározása csak nagyobb hibával lehetséges, mint a másik két paraméternél. Az illesztett görbét a 13. ábrán folytonos vonallal ábrázoltam, a paraméterbecsléssel kapott értékeket pedig a következő táblázat tartalmazza:

$E_{O_2,D}$	$S_{O_2,0} / S_{CH_4,0}$	$A_{O_2,D}$
(190 ± 34) kJ/mol	5.9 ± 0.3	$(7.5 \pm 35) \cdot 10^{13}$ s^{-1}

Másodrendű deszorpció esetén, ha a felületi koncentrációval kívánjuk a preexponenciális tényezőt kifejezni, akkor a kapott érték: $A'_{O_2,D} = (2.8 \pm 12.9) \cdot 10^{18}$ m^2 mol^{-1} s^{-1}.

A kapott paraméterek hibahatárából is kiderül, hogy a deszorpció aktiválási energiája és a megkötődési együtthatók aránya megfelelő hibahatárral meghatározható, azonban a preexponenciális tényező értéke legfeljebb nagyságrendi becslésnek tekinthető.



13. ábra **Metán gyulladási hőmérséklete polikristályos platina felületen.** A Veser és Schmidt [59] által platinalemezen mért adatokat a pontok jelölik. Szaggatott vonallal ábrázoltam a (97) egyenlettel illesztett görbét (ekkor *b* értékét illesztettem), folytonos vonallal pedig a (94) egyenlettel kapott görbét.

6.4. A modell érvényességének ellenőrzése

A modell paraméterbecslésre történő alkalmazásakor közelítéseket használtam, melyek érvényességét ill. hatásait e pontban elemzem.

A katalizátorfelületen a felületi helyek koncentrációja (Γ) az irodalomban általánosan használt becslésből származik; ha ennek értéke nem pontos, az a modell paramétereinek meghatározásánál hibát okoz. A modell egyenleteit megvizsgálva megállapítható, hogy Γ pontatlanságának hatása kizárólag a preexponenciális tényező meghatározásában okoz bizonytalanságot, a másik két paraméter értékének meghatározását nem befolyásolja.

Ugyanez elmondható a katalizátor f_r felületi érdességére is, hiszen az egyenletekben Γ és f_r ugyanannak a szorzatnak a szorzótényezői.

A katalizátor felfüggesztésén keresztül történő, hővezetéssel történő hőveszteség figyelembe vehető lenne a (76) egyenlettel, azonban a κ hőátadási tényező értéke nem ismert, és kísérleti meghatározása is nehézkes lenne, így a $\kappa = 0$ feltételezést használtam. Ennek megfelelően az egyenletekben L_c' adatok hiányában nem kiszámolható értékét L_c-vel közelítettem. A modell egyenleteit megvizsgálva nyilvánvaló, hogy e közelítés csak a preexponenciális tényező meghatározását zavarja, a másik két paraméter értéke a közelítés által bevezetett hibától függetlenül torzítatlanul meghatározható.

Egy kísérletsorozaton belül, azonos kísérleti berendezés esetén a fent leírt közelítések preexponenciális tényezőre gyakorolt hatása közel állandó, így az egy kísérletsorozaton belüli szórást a közelítések várhatóan nem növelik számottevően; két különböző kísérleti berendezéssel mért adatsorok között viszont jelentős eltérést kaphatunk a preexponenciális tényező becsült értékére. Ez elsősorban a hőátadási tényező, másodsorban a felületi érdesség kísérletek közötti eltérésének tulajdonítható.

Az itt leírt közelítések mindegyike tehát a deszorpció preexponenciális tényezőjének becsült értékét torzítja, ezért a preexponenciális tényezők itt meghatározott értéke inkább nagyságrendi becslésnek tekintendő, és nem jelent javasolt értéket. A deszorpció aktiválási energiájának és a megkötődési együtthatók hányadosának paraméterbecsléssel meghatározott értékét azonban a közelítések által okozott hiba nem érinti, így az ezekre a paraméterekre kapott értékek a hasonló körülmények között lejátszódó katalitikus folyamatok modellezésénél felhasználhatók.

6.5. Abszolút adszorpciós paraméterek kiszámítása a becsült paraméterekből

A 6.3. alfejezetben meghatároztam a különféle tüzelőanyagokra és oxigénre vonatkozó adszorpciós reakciórendek arányát ill. a megkötődési együtthatók hányadosát. Az eredmények felhasználása szempontjából hasznos ezeket a relatív értékeket abszolút értékekre átszámítani, aminek megtételéhez szükség van egy olyan adatra, amit rögzítünk, a többi értéket pedig ehhez viszonyítjuk.

6.5.1. Adszorpciós reakciórendek

A paraméterbecslés eredményei alapján tüzelőanyaggal borított felületen az O_2-molekulára és a felületet borító tüzelőanyag-molekulákra (CO, H_2, C_2H_4, C_3H_6) közelítőleg azonos adszorpciós reakciórend vonatkozik. Az irodalomban szereplő mért és becsült reakciórendek széles tartományt fognak át, a szerzők pedig gyakran nem tárgyalják a megadott értékek érvényességének korlátait, így egyértelmű következtetést nem lehet levonni az adszorpciós reakciórendekre vonatkozóan, azonban a legkevesebb ellentmondást a mérési és modellezési publikációkkal másodrendű adszorpció feltételezésével kapunk.

Oxigénnel borított felületen szintén azonosnak találtam az O_2-molekulára és a metán-molekulára vonatkozó adszorpciós reakciórendet. Bár az adszorpciós reakciórend lehetne eltérő tüzelőanyaggal ill. oxigénnel borított felületen, az irodalomban ilyen említést nem találtam, azonos reakciórendet tételeztek fel a domináns felületi részecskétől függetlenül, így az előző bekezdésben feltételezett másodrendű adszorpcióval írható le a metán adszorpciója is.

6.5.2. Megkötődési együtthatók

A megkötődési együtthatók abszolút értékének kiszámításához referenciaként a polikristályos platinán mért, CO-ra vonatkozó $S_{CO,0} = 1.0$ megkötődési együtthatót [107] választottam. Ennek felhasználásával az oxigén megkötődési együtthatójára kapott érték $S_{O_2,0} = 0.024 \pm 0.004$ volt. A további számításokhoz ezt alapul véve, a következő táblázatbeli értékeket kaptam:

Az $S_{CO,0} = 1.0$	feltételezéssel	$S_{O_2,0}$	$= 0.024$	± 0.004
Az $S_{O_2,0} = 0.024$	feltételezéssel	$S_{H_2,0}$	$= 0.88$	± 0.27
Az $S_{O_2,0} = 0.024$	feltételezéssel	$S_{C_2H_4,0}$	$= 0.38$	± 0.08
Az $S_{O_2,0} = 0.024$	feltételezéssel	$S_{C_3H_6,0}$	$= 0.29$	± 0.06
Az $S_{O_2,0} = 0.024$	feltételezéssel	$S_{CH_4,0}$	$= 0.0041$	± 0.0009

A megadott határok 95%-os konfidenciatartományra vonatkoznak és a kiszámításuknál figyelembe vettem a hibaterjedés szabályát.

6.6. Összevetés az irodalmi értékekkel

A dolgozatban kapott eredmények irodalmi adatokkal történő összevetésekor különös hangsúlyt kell fektetni azok meghatározásának módjára és körülményeire, az értékek érvényességi tartományára.

— A katalitikus felületeken zajló elemi adszorpciós és deszorpciós folyamatok kinetikai vizsgálatát gyakran egykristály felületen, jellemzően alacsony hőmérsékleten és kis nyomáson végezték; az így kapott mérési eredmények extrapolációja, alkalmazása a gyakorlati szempontból fontos katalitikus folyamatok körülményei között megfelelő körültekintést igényel.

— A katalitikus folyamatok makroszkopikus méretskálán történő tanulmányozása, a katalitikus reaktorokon végzett kísérletek eredményei közvetlenebb összehasonlítási lehetőséget adnak; ezeknek a méréseknek a kiértékelése azonban jellemzően részletes felületi és gázfázisú reakciómechanizmust igényel, ahol a bizonytalan, nem kellő pontossággal ismert vagy csak becsléssel meghatározott paraméterek száma nagy. Az ilyen modellek esetén gyakran előfordul, hogy az illesztett mérési adatok egyformán jól megmagyarázhatók több eltérő paraméterkészlettel is, vagyis a részletes mechanizmus néhány paraméterének illesztése nem feltétlenül eredményez valós fizikai tartalommal rendelkező értéket. További problémát okozhat az is, hogy a modell illesztendő paraméterei nem feltétlenül függetlenek egymástól.

— A katalitikus folyamatok általános modellezésére használt részletes reakciómechanizmusok paramétereit általában több forrásból állítják össze: az adatok egy része egykristály felületen történt mérésből származik, más része becsült adat, de vannak olyanok is, amelyeket mérési adatokra történő illesztésből kaptak.

  Az ezekben a modellekben szereplő paraméter-értékeknek érvényesnek kell lenni a leírt katalitikus folyamat körülményei között, és a modellnek képesnek kell lennie többféle kísérleti adatsor reprodukálására is, ezért a doktori munkám során meghatározott paraméterek irodalmi értékekkel való összehasonlítására az ilyen típusú adatok a legalkalmasabbak.

A mért gyulladási hőmérsékletek felhasználásával kapott adszorpciós és deszorpciós paraméterek előnyei:

— a gyulladási hőmérséklet csak kevés paraméterre érzékeny, így e paraméterek értéke egymástól függetlenül meghatározható;

— a meghatározott paraméterek olyan körülményekre vonatkoznak, amelyek közel esnek a katalizátorok gyakorlati alkalmazásának tartományához, így előnyösebben felhasználhatók;
— jól jellemzett körülmények között történik a paraméterek meghatározása, így azok érvényességi köre könnyebben meghatározható.

A gyulladásihőmérséklet-mérések kiértékelésekor kapott paraméterek a gyulladás pillanatában érvényes, közel teljes borítottságra vonatkoznak. Ezt a tényt főleg a deszorpció aktiválási energiájának irodalmi értékekkel való összehasonlításakor kell figyelembe venni, hiszen erre az irodalomban sokan borítottságfüggő értékeket használnak. Az aktuális borítottságra vonatkozó S_i megkötődési együttható borítottságfüggését a (14) egyenlet szerinti hatványfüggvénnyel írtam le. Egy kísérleti adatsoron belül, ill. adott anyagi minőségű rendszerre elegendő, ha ez a közelítés egy szűk borítottság-tartományban igaz[10]. Különböző tüzelőanyagok összehasonlításakor azonban fontos az is, hogy S_i értéke csak a jelenlevő borítatlan felületi helyek arányától függjön, és értéke (valamint az adszorpció $n_{i,\mathrm{A}}$ reakciórendje is) független legyen a felületet borító anyagfajta anyagi minőségétől.

Doktori munkám során paraméterbecsléssel az $S_{i,0}$ (nulla borítottságra vonatkozó) megkötődési együtthatók arányát meghatároztam meg. A megkötődési együtthatót minden anyagra hőmérséklettől függetlennek tekintettem, az irodalomban azonban oxigénre gyakran használnak hőmérsékletfüggő megkötődési együtthatót; ebben az esetben a katalitikus gyulladásnak megfelelő hőmérséklet-tartományra kiszámított megkötődési együttható hasonlítható össze a doktori munkám során meghatározott értékkel.

A következő alfejezetekben minden vizsgált anyagra összevetem a kapott értékeket az irodalmi adatokkal (ezeket részletesebben az irodalmi összefoglaló rész 3.3.2. alfejezetében ismertettem). Az összehasonlítást segíti a 2. táblázat, ahol a paraméterek irodalomban használt értéktartományát foglaltam össze. Ahol az irodalomban borítottságtól függő értéket közöltek, ott a táblázatban – a katalizátorfelület gyulladás előtti állapotának megfelelően – a teljes borítottságnak megfelelő számított érték szerepel.

[10] Ha a közelítés csak a borítottság-tartomány egy részére igaz, akkor $S_{i,0}$ értéke az adott tartományon belül érvényes, (14) egyenletbe behelyettesítendő (effektív) érték, és nem feltétlenül egyezik meg a nulla borítottságnál mérhető megkötődési együtthatóval.

6.6.1. Az adszorpció reakciórendje

Doktori munkám során a különböző anyagokra vonatkozó, polikristályos platina felületen tapasztalható adszorpciós reakciórendek arányát határoztam meg: azt találtam, hogy a katalitikus gyulladás körülményei között a vizsgált anyagok adszorpciós reakciórendje azonos, de a modell arra nem ad választ, hogy mennyi is ez a reakciórend. Az irodalomban szereplő, a különböző anyagfajtákra vonatkozó értékeket összevetve (lásd a 2. táblázatot) megállapítható, hogy adszorpciós reakciórendként 1 vagy 2 kerülhet szóba. Valószínűbb a másodrendű reakció, mivel mindegyik anyagra használtak már másodrendű reakciót (az etilén kivételével, amire csak olyan részletes mechanizmus találtam, ahol az etilén adszorpciója nem játszott fontos szerepet), de egyértelműen nem zárható ki az elsőrendű adszorpció sem.

6.6.2. A megkötődési együtthatók

Mivel a megkötődési együtthatók arányát határoztam meg, ezért választanom kellett egy referenciapontot az abszolút értékek kiszámításához. A szén-monoxid (nulla borítottságra vonatkozó) megkötődési együtthatóját tekintettem referenciaként. Bár a Pt (111) egykristály felületen mért $S_{CO,0} = 0.84$ értéket [118] használják a legtöbb részletes reakciómechanizmusban, valószínűbbnek tartom az $S_{CO,0} = 1.0$ értéket, amit Collins és munkatársai [107] határoztak meg polikristályos platina felületre, mivel a polikristály felületeken általában nagyobb a megkötődési együttható, mint a megfelelő egykristály felületen.

Az oxigén megkötődési együtthatójára általam meghatározott $S_{O_2,0} = 0.024$ érték jó egyezést mutat a modellekben használt hőmérséklet-független értékek egy részével (0.02 [34, 40]; 0.023 [41, 61, 110, 111]; 0.0279[36]; 0.03[81]), és a polikristályos felületen történt mérések nagyságrendjébe (0.02 [45]; 0.05 [107]; 0.14 [108]; 0.16 [105]) esik. Deutschmann és munkatársai, pl. [33, 82, 86] gyakran használtak hőmérsékletfüggő megkötődési együtthatót, melyet az $S_{O_2,0} = 0.07 \cdot (300\text{K} / T)$ képlettel adtak meg. Ha a katalitikus gyulladásra jellemző hőmérséklettartományt behelyettesítjük, akkor 0.023 és 0.07 közötti értékeket kapunk, ami szintén elfogadhatóan egyezik az általam meghatározott értékkel.

Hidrogénre a polikristályos platinán mért megkötődési együttható értékek igen nagy szórást mutatnak, 0.0045 [126] és 0.95 [127] közötti értékek fordulnak elő. A modellekben

használt értékek 0.046, pl. [33, 82] és 1.0, pl. [31, 36] közé esnek. Az általam meghatározott 0.88 ill. 0.74 megkötődési együttható érték mind az irodalmi mérési értékek, mind a modellekben használt értékek tartományának felső részére esik, azonban ne feledjük el, hogy a mérési eredményekkel való közvetlen összehasonlítás az eltérő körülmények között végzett meghatározás miatt félrevezető lehet. Ugyanez a modellekkel való összehasonlításra is igaz, mivel a részletes reakciómechanizmusokban paraméterekként – alkalmasabb adat híján – szintén a gyökeresen más körülmények között végzett mérések eredményeit használják fel.

Az etilénre meghatározott megkötődési együttható érték 0.38 ill. 0.32 volt, ami az irodalomban talált egyetlen kísérleti munka eredményénél alacsonyabb (ők 100K-en 1.0, 150K-en „valamivel kisebb” [139] értéket találtak), ami az eltérő körülmények miatt nem meglepő, a nagyságrend pedig megegyezik. Két részletes modellt találtam, ahol az etilén adszorpcióját figyelembe vették; itt a megkötődési együtthatóra használt érték 1.0 [138] ill. 0.015 [19] volt. Mindkét kutatócsoport durva becslésként használta ezeket az értékeket, mivel pontosabb adatok nem álltak rendelkezésükre. Így az általam illesztéssel meghatározott érték tekinthető az első, mért adatok feldolgozásával kapott, ipari szempontból fontos hőmérséklettartományban használható megkötődési együttható értéknek.

Propilén adszorpciójára vonatkozóan szintén csak egyetlen kísérleti munkával foglalkozó közleményt találtam [139], Tsai és munkatársai 100–150K között 1.0 értéket mértek a megkötődési együtthatóra, Pt (111) egykristály felületen. Az általam meghatározott 0.29 ill. 0.24 érték ennél alacsonyabb, ami – akárcsak az etilén esetén –az eltérő körülmények számlájára írható. Chatterjee háromutas katalizátort modellezett [117], ahol az elégetlen szénhidrogént a propilén képviselte; ő – megfelelőbb adat híján – Tsai és munkatársai adatait használta [139], és azt találta, hogy nagyobb tüzelőanyag-koncentráció mellett a propilén mért konverzióját a modellje nem tudja reprodukálni. Az általam meghatározott érték alkalmasabbnak tűnik a háromutas katalizátor modellezésére, így használata hozzájárulhat Chatterjee modelljének továbbfejlesztéséhez.

A metán megkötődési együtthatójának meghatározására irányuló egyetlen közvetlen mérés 0.01–0.19 közötti értékeket eredményezett platina egykristály felületen [142], emiatt a legtöbb modellben $S_{CH_4,0} = 0.01$ értéket használtak [63, 82, 95, 111]. Egy újabb méréssorozatban [89] a megkötődési együttható hőmérsékletfüggését határozták meg kísérleti adatokra történő illesztéssel, és azt találták, hogy a megkötődési együttható értéke $S_{CH_4,0} = 6.0 \cdot 10^{-4}$ és a hőmérséklettől csaknem független. Az általam meghatározott 0.0041 érték e két adat közé esik. Az eltérés egyik elképzelhető oka, hogy az oxigén adszorpciója

eltérő lehet a tüzelőanyaggal borított felületen és az oxigénnel borított felületen; ekkor már nem feltétlenül teljesül az, hogy a két esetre vonatkozó $S_{O_2,0}$ azonos, ami a metán megkötődési együtthatójának meghatározását a megkötődési együtthatók hányadosából megbízhatatlanná teszi. Egy másik lehetséges ok, hogy az általam vizsgált esetben a felületet csaknem teljesen oxigén borítja, és ez az eltérés befolyásolhatja a metán adszorpcióját.

6.6.3. A deszorpció aktiválási energiája

6.6.3.1. Szén-monoxid

A szén-monoxid deszorpciójának aktiválási energiájára az irodalomban általában borítottságtól független értékeket találtam. Pt (111) egykristály felületen 98 kJ/mol [52], ill. 146 kJ/mol [118, 119] értéket mértek; polikristályos felületre nem találtam mért adatot. Modellekben leggyakrabban 125.5 kJ/mol értéket használtak, pl. [82, 86, 90, 102]. Amikor borítottság-függő kifejezéssel írták le a deszorpció aktiválási energiáját, ott a teljes CO-borítottságnál számított értékek 103.4 kJ/mol [117] és 163 kJ/mol [85] közé estek. Deutschmann és munkatársai korábban, pl. [82, 86] állandó 125.5 kJ/mol értéket használtak, majd áttértek borítottság-függő kifejezésre. Az első ilyen publikációjukban [123] használt képlet $E_{CO,D} = (132.4 - 44.4 \cdot \vartheta_{CO})$ kJ/mol volt, de frissebb publikációikban, pl. [117] az $E_{CO,D} = (136.4 - 33 \cdot \vartheta_{CO})$ kJ/mol kifejezésre tértek át, ami teljes CO-borítottságnál 103.4 kJ/mol aktiválási energiának felel meg. Az általam meghatározott $E_{CO,D} = 107.2$ kJ/mol érték ez utóbbi értékkel kitűnően egyezik.

6.6.3.2. Hidrogén

A hidrogén platinafelületről történő deszorpciójának aktiválási energiáját több alkalommal is meghatározták, mind Pt (111) egykristály felületen, mind polikristályos felületen. Egykristály Pt (111) felületen a kapott értékek 67 kJ/mol [136] és 79.5 kJ/mol [125] közé estek. Polikristályos felületen kevesebb mérést találtam. A legmagasabb értéket, 104.6 kJ/mol-t Norton és Richards [130] közölte 1974-ben, melyet nagyvákuumban, mikrokalorimetriával határoztak meg (valószínűleg ők a legerősebben kötött molekulák deszorpcióját mérték, a katalitikus gyulladáshoz azonban nem szükséges a legerősebben kötött részecskék távozása a felületről, elegendő a gyengébben adszorbeált részecskék deszorpciója is, így ezt az értéket az összehasonlítás során nyugodtan figyelmen kívül hagyhatom). Mások ennél jóval alacsonyabb értékeket kaptak, pl. Stephan és

munkatársai [135] Pt filmen 50.2 kJ/mol deszorpciós aktiválási energiát határoztak meg. Lisowski [127] hőmérséklet-programozott deszorpcióval több deszorpciós lépést határozott meg polikristályos platina filmen, melyek aktiválási energiái rendre 10.8 kJ/mol, 51.3 kJ/mol, 89.9 kJ/mol és 103.4 kJ/mol voltak. A leggyengébben kötött (legkisebb deszorpciós aktiválási energiájú) részecske 200 K hőmérsékleten deszorbeálódott a felületről, ezt Lisowski adszorbeált molekuláris hidrogénnek vélte – ilyen részecske előfordulása a katalitikus gyulladás körülményei között nem várható, így az összehasonlításból ez az érték kihagyható. A három másik aktiválási energia érték a különféle módon kötött atomos hidrogénre vonatkozhat, az összehasonlításnál ezeket kell figyelembe venni.

Részletes reakciókinetikai modellekben leggyakrabban 67.4 kJ/mol aktiválási energiát használnak kis borítottságú felületre, a borítottságtól való függést pedig általában a $E_{H_2,D} = (67.4 - 6.0 \cdot \vartheta_{H_2})$ kJ/mol függvénnyel veszik figyelembe. Rinnemo és munkatársai [33, 34] teljes hidrogén-borítottság mellett 49.2 kJ/mol aktiválási energiát használtak. Wolf és társai [138] a borítottságfüggő aktiválási energiára az $E_{H_2,D} = (60.0 - 15.0 \cdot \vartheta_{H_2})$ kJ/mol függvényt használták, ami teljes hidrogén-borítottság mellett 45.0 kJ/mol értéket jelent.

Az általam meghatározott 43.3 kJ/mol érték közel esik mind Rinnemo [34] és Wolf [138] modellekben használt, teljes borítottságra vonatkozó adatához, mind Lisowski [127] és Stephan [135] mért adataihoz. Az általam kapott $E_{H_2,D} = 43.3$ kJ/mol érték a Lisowski [127] által kísérletileg meghatározott három, atomos hidrogén deszorpciójára vonatkozó aktiválási energia érték (51.3 kJ/mol, 89.9 kJ/mol, 103.4 kJ/mol) közül a legkisebbhez áll közel, vagyis a katalitikus gyulladást főképpen a leggyengébben kötött atomos hidrogén deszorpciója befolyásolja. Ez is megerősíti azt a tapasztalatot, hogy még a gyulladási hőmérséklet közvetlen közelében is csaknem teljes a katalizátorfelület borítottsága.

6.6.3.3. Etilén

Etilén platina felületen történő oxidációjának esetére Zerkle és munkatársai közleménye [19] jól foglalja össze az addig publikált adszorpciós reakcióhő értékeket, amelyet azonosnak tekintenek a deszorpció aktiválási energiájával (referenciákat lásd ott). Az ott közölt adszorpciós reakcióhő értékek erősen szórnak: gyengén (egy σ-kötéssel) adszorbeálódott etilénre 29.3 és 103 kJ/mol közötti értékeket találtak, erősen (két σ-kötéssel) adszorbeálódott molekula esetén pedig 54.4 és 171 kJ/mol közötti értékekről számoltak be. E közlemény szerint Spiewak és munkatársai [140] kétféleképpen kötött etilén keverékét találták a felületen. Ők mikrokalorimetriás módszerrel 173 K-en az

adszorpciós reakcióhőre 120 kJ/mol értéket mértek; ezt az értéket a molekuláris adszorpcióhoz rendelték. 303 K-en 160 kJ/mol értéket találtak, amit az etilén bomlásának és etilidin (CCH_3) + hidrogénatom keletkezésének tulajdonítottak.

A deszorpció aktiválási energiáját közvetlenül meghatározó közlemények 29.3 és 50.2 kJ/mol közötti deszorpciós energiáról számolnak be. Zerkle és munkatársai [19] modelljükben az 50.2 kJ/mol értéket választották, ami eredetileg Salmeron és Somorjai publikációjából [141] származik. Ezt az értéket használták Wolf és munkatársai [138] is modelljükben.

Az általam meghatározott 136 kJ/mol érték számottevően magasabb, mint amit a modellekben eddig használtak. Ennek egyik lehetséges oka az, ha a modellben alkalmazott feltételezéssel szemben az etilén a felületen bomlik, és csak egy része marad azonnali deszorpcióra képes formában (lásd a 4.8. alfejezetben írtakat). Ezt alátámasztja a Spiewak és munkatársai [140] által mikrokalorimetriás módszerrel mért 120 kJ/mol és 160 kJ/mol értékekkel való összehasonlítás: Az általam meghatározott érték e két mérési adat közé esik, ami jelentheti azt, hogy a katalitikus gyulladás körülményei mellett a felületen jelen van mind a molekulárisan adszorbeálódott etilén, mind az annak bomlásával keletkező etilidin.

6.6.3.4. Propilén

A propilén deszorpciójának aktiválási energiájára egyetlen kísérleti adatot találtam, 72.8 kJ/mol-t: ezt hőmérséklet-programozott deszorpcióval mérték [139], ahol a TPD csúcsot 284 K hőmérsékletnél észlelték. Chatterjee és munkatársai [117] ezt az értéket használták a háromutas katalizátort szimuláló modelljükben, akik azt találták, hogy az általuk használt modell majdnem minden anyagra jól reprodukálja a kísérletileg mért koncentrációkat, de propilén esetén nagy eltéréseket tapasztaltak, különösen nagyobb tüzelőanyag-koncentrációk mellett (amikor a propilén deszorpciója fontos lehet).

Az általam meghatározott 161 kJ/mol érték a Tsai és munkatársai [139] által mért értéktől erősen eltér, ami részben az eltérő kísérleti körülményeknek, részben a propilén katalizátorfelületen való esetleges bomlásának tulajdonítható. Chatterjee és munkatársai [117] modellje az eddig használt aktiválási energia értékkel nem volt képes reprodukálni a mért propilén-konverziót, így az általuk használt 72.8 kJ/mol deszorpciós aktiválási energia érték felhasználhatósága a katalitikus gyulladási körülmények között kérdéses.

Az általam kapott érték meghatározási körülményei a működő háromutas katalizátorban fellépő körülményekhez jóval közelebb esnek, mint Tsai és társai méréséné, ezért a

háromutas katalizátor modelljében alkalmasabb paraméternek bizonyulhat az eddig használtnál, ezzel hozzájárulhat a modell továbbfejlesztéséhez, a mért és szimulált eredmények pontosabb egyezéséhez.

6.6.3.5. Oxigén

Az oxigén deszorpciójának aktiválási energiájára több kutatócsoport is határozott meg értékeket. A kis borítottságú felületen kapott értékek általában jó egyezésben vannak egymással. Mért értékek: 213.4 kJ/mol [100, 113], 217.6 kJ/mol [114]. A modellekben használt értékek nulla borítottságnál mind 210–235 kJ/mol közé esnek. A nagyobb borítottságra vonatkozó értékek viszont erősen eltérnek; egyesek borítottságtól függetlennek tekintették a deszorpció aktiválási energiáját [61], mások figyelembe vettek egy E_{rep} taszítási energia tagot a következő képlettel:

$$E_{O_2,D} = E_{O_2,D}(\vartheta_{O_2}=0) - \vartheta_{O_2} \cdot E_{rep} \tag{117}$$

Taszítási energiaként változatos értékeket használtak. A két szélső érték: Rinnemo és munkatársai közleményében 40.5 kJ/mol szerepel [33], Zerkle és munkatársai pedig 188 kJ/mol értéket használnak modelljükben [19]; e kettő között több más érték is előfordul (lásd a 3.3.2.1. alfejezetben).

A modellekben a teljes oxigén-borítottság mellett érvényes deszorpciós aktiválási energia így széles határok között változik, 40 kJ/mol [19] és 218 kJ/mol [123] között; a legtöbb esetben 170–175 kJ/mol közötti, pl. [33, 49], vagy 150–155 kJ/mol közötti, pl. [47, 82, 95, 116], számolt értékeket használtak.

Az általam meghatározott 190 kJ/mol érték a modellekben leggyakrabban használt értékek közelébe esik, bár azoknál valamivel magasabb. Az eltérés egyik lehetséges oka az, hogy (eredeti feltételezésemtől eltérően) a metán adszorpciója is lehet aktivált folyamat, aminek aktiválási energiája ekkor részben beleszámíthat az általam meghatározott értékbe. De Smet és munkatársai [4] 48.2 kJ/mol, Wolf és munkatársai [138] pedig 72.2 kJ/mol aktiválási energiát használtak a metán adszorpciójára; ezek a talált eltérés nagyságrendjébe esnek, így az eltérés oka lehet az aktivált adszorpció.

Bár az irodalomban közölt, borítottságtól függő deszorpciós aktiválási energia függvény pontosabb leírást biztosít, az általam kapott érték az eddig használt borítottság-független értékek helyett előnyösebben használható minden olyan esetben, amikor a felületen az oxigén borítottsága dominál – főleg akkor, ha figyelembe vesszük a metán adszorpciójának aktiválási energiáját is.

A tüzelőanyag adszorpciójára vonatkozó aktiválási energia hatását akkor lehetne pontosabban megvizsgálni, ha rendelkezésre állnának feldolgozható gyulladási hőmérséklet *vs.* gázösszetétel mérési adatok más olyan tüzelőanyagokra is, amelyeknél szintén oxigén borítja a katalizátorfelületet. Sajnos erre vonatkozó mérési adatok hiányában ilyen vizsgálatokat nem tudtam végezni.

6.6.4. A deszorpció preexponenciális tényezője

A doktori munkám során levezetett vázmodell kevéssé érzékeny a deszorpció preexponenciális tényezőjére, így a paraméterbecsléssel meghatározott preexponenciális tényezőket nem tekintem új tudományos eredménynek (ez a kapott nagy hibahatár miatt sem lenne indokolt), nagyságrendjük viszont az irodalomban korábban használt értékeknek megfelelő (lásd a 3.3.2. alfejezet megfelelő részeit).

	Doktori munkám során meghatározott, polikristályos Pt felületre vonatkozó értékek	Kísérletileg meghatározott irodalmi értékek polikristályos Pt felületre	Kísérletileg meghatározott irodalmi értékek Pt(111) egykristály felületre	Modellekben használt becsült értékek polikristályos Pt felületre
$E_{CO,D}$	107.2 ± 12.7 kJ/mol	105 kJ/mol 134 kJ/mol	92 – 146 kJ/mol	125.5 kJ/mol 103.4 – 163 kJ/mol
$S_{CO,0}$	1.0 [A]	1.0	0.45 – 0.85	0.84 0.89
$S_{O_2,0}$	0.024 ± 0.004 [B]	0.02 – 0.16	—	0.0003 – 0.279
$\frac{S_{CO,0}}{S_{O_2,0}}$	41.2 ± 8.5	6.25 – 50 [D]	—	3 – 2800 [F]
CO ill. O_2 adszorpciós reakciórendje	$\frac{n_{CO,A}}{n_{O_2,A}} = 1$	$n_{CO,A}$: —	$n_{CO,A}$: —	$n_{CO,A} = 2$
		$n_{O_2,A} = 1$ vagy 2	$n_{O_2,A} = 1$ vagy 2	$n_{O_2,A} = 2$ (ritkán 1 vagy 3)
$E_{H_2,D}$	43.3 ± 5.2 kJ/mol	33 – 103 kJ/mol	39.7 – 109 kJ/mol	45 – 75.3 kJ/mol
$S_{H_2,0}$	0.88 ± 0.27 [C]	0.0045 – 0.95	0.008 – 0.33	0.046 – 1.0
$S_{O_2,0}$	0.024 ± 0.004 [B]	0.02 – 0.16	—	0.0003 – 0.279
$\frac{S_{H_2,0}}{S_{O_2,0}}$	36.7 ± 9.6	0.028 – 47.5 [D] 1.17 – 2.6 [E]	—	0.65 – 166.7 [F]
H_2 ill. O_2 adszorpciós reakciórendje	$\frac{n_{H_2,A}}{n_{O_2,A}} = 1$	$n_{H_2,A} = 2$ (esetleg 1)	$n_{H_2,A} = 2$	$n_{H_2,A} = 0.5$ vagy 1 vagy 2
		$n_{O_2,A} = 1$ vagy 2	$n_{O_2,A} = 1$ vagy 2	$n_{O_2,A} = 2$ (ritkán 1 vagy 3)

2. táblázat I. rész: CO és H_2: A vázmodell segítségével meghatározott eredmények és az irodalmi értékek összehasonlítása. A részletes irodalmi hivatkozásokat lásd a 3.3.2. és 6.6. alfejezetben.

	Doktori munkám során meghatározott, polikristályos Pt felületre vonatkozó értékek	Kísérletileg meghatározott irodalmi értékek polikristályos Pt felületre	Kísérletileg meghatározott irodalmi értékek Pt(111) egykristály felületre	Modellekben használt becsült értékek polikristályos Pt felületre
$E_{C_2H_4,D}$	136 ± 21 kJ/mol	120 kJ/mol (173 K-en) [G] 160 kJ/mol (303 K-en) [G]	29.3 – 50.2 kJ/mol 29.3 – 171 kJ/mol [G]	50.2 kJ/mol
$S_{C_2H_4,0}$	0.38 ± 0.08 [C]	—	1.0 (100 K-en)	0.015 – 1.0
$S_{O_2,0}$	0.024 ± 0.004 [B]	0.02 – 0.16	—	0.0003 – 0.279
$\frac{S_{C_2H_4,0}}{S_{O_2,0}}$	15.6 ± 1.9 [C]	—	—	5.0 [F]
C_2H_4 ill. O_2 adszorpciós reakciórendje	$\frac{n_{C_2H_4,A}}{n_{O_2,A}} = 1$	$n_{C_2H_4,A}$: —	$n_{C_2H_4,A}$: —	$n_{C_2H_4,A} = 1$
		$n_{O_2,A} = 1$ vagy 2	$n_{O_2,A} = 1$ vagy 2	$n_{O_2,A} = 2$ (ritkán 1 vagy 3)
$E_{C_3H_6,D}$	161 ± 53 kJ/mol	—	72.8 kJ/mol	72.7 kJ/mol
$S_{C_3H_6,0}$	0.29 ± 0.06 [C]	—	1.0 (100–150 K között)	1.0
$S_{O_2,0}$	0.024 ± 0.004 [B]	0.02 – 0.16	—	0.0003 – 0.279
$\frac{S_{C_3H_6,0}}{S_{O_2,0}}$	11.9 ± 1.7	—	—	14.0 [F]
C_3H_6 ill. O_2 adszorpciós reakciórendje	$\frac{n_{C_3H_6,A}}{n_{O_2,A}} = 1$	$n_{C_3H_6,A}$: —	$n_{C_3H_6,A}$: —	$n_{C_3H_6,A} = 2$
		$n_{O_2,A} = 1$ vagy 2	$n_{O_2,A} = 1$ vagy 2	$n_{O_2,A} = 2$ (ritkán 1 vagy 3)

2. táblázat II. rész: C_2H_4 és C_3H_6: A vázmodell segítségével meghatározott eredmények és az irodalmi értékek összehasonlítása. A részletes irodalmi hivatkozásokat lásd a 3.3.2. és 6.6. alfejezetben.

	Doktori munkám során meghatározott, polikristályos Pt felületre vonatkozó értékek	Kísérletileg meghatározott irodalmi értékek polikristályos Pt felületre	Kísérletileg meghatározott irodalmi értékek Pt(111) egykristály felületre	Modellekben használt becsült értékek polikristályos Pt felületre
$E_{O_2,D}$	190 ± 34 kJ/mol	163 – 226 kJ/mol	175 – 217.6 kJ/mol	38 – 235 kJ/mol
$S_{CH_4,0}$	0.0041 ± 0.0009 [C]	—	0.01–0.19	0.0006 – 0.01
$S_{O_2,0}$	0.024 ± 0.004 [B]	0.02–0.16	—	0.0003 – 0.279
$\frac{S_{O_2,0}}{S_{CH_4,0}}$	5.9 ± 0.3	—	—	0.3 – 465 [F]
CH_4 ill. O_2 adszorpciós reakciórendje	$\frac{n_{CH_4,A}}{n_{O_2,A}} = 1$	$n_{CH_4,A}$ = —	$n_{CH_4,A}$ = —	$n_{CH_4,A} = 1$ vagy 2 vagy 2.3
		$n_{O_2,A} = 1$ vagy 2	$n_{O_2,A} = 1$ vagy 2	$n_{O_2,A} = 2$ (ritkán 1 vagy 3)

2. táblázat III. rész: CH_4: A vázmodell segítségével meghatározott eredmények és az irodalmi értékek összehasonlítása. A részletes irodalmi hivatkozásokat lásd a 3.3.2. és 6.6. alfejezetben.

[A] Irodalmi adat alapján feltételezett érték polikristályos platinafelületre.

[B] Az $S_{CO,0} = 1.0$ feltételezéssel számított érték.

[C] Az $S_{O_2,0} = 0.024$ feltételezéssel számított érték.

[D] Függetlenül mért megkötődési együtthatók aránya.

[E] A megkötődési együtthatók arányát közvetlenül mérték.

[F] Azonos modellben használt értékek hányadosa.

[G] A deszorpció aktiválási energiájával megegyezőnek tekintett adszorpcióhő.

6.7. Kitekintés: az eredmények felhasználási lehetőségei

A katalitikus gyulladás vázmodellje segítségével kiértékeltem az összes, irodalomban megtalált, az egyszerűsítő feltételeket teljesítő mért gyulladási hőmérséklet – gázösszetétel görbéket. A meghatározott paraméterek hibájának csökkentését egyrészt a mérési adatok pontosságának, reprodukálhatóságának javításával, másrészt minél többféle koncentrációjú gázelegy gyulladási hőmérsékletének meghatározásával lehetne elérni.

A modellt tovább lehetne fejleszteni borítottságfüggő aktiválási energia és hőmérsékletfüggő megkötődési együttható (aktivált adszorpció) figyelembevételével. Ennek előnye a folyamatok pontosabb leírásának lehetősége lenne, de a paraméterek számának növekedése miatt az illesztéshez több és pontosabb mérési adat lenne szükséges. Hátrány lenne emellett, hogy ekkor az egyenletek igen bonyolult alakot vennének fel, és nem lenne kifejezhető a gyulladás feltétele az 1. táblázatban felírt képletekhez hasonlóan zárt alakban, hanem numerikus deriválásra lenne szükség.

Bár a felület érdességének gyulladásra kifejtett hatása gyakorlati szempontból is fontos lehet, erre vonatkozó kísérleti adatokat nem találtam az irodalomban, azonban elméleti érdekessége miatt a modell egyenleteit megvizsgáltam ebből a szempontból is. Gyulladás előtt a reakciósebesség, ezáltal a hőtermelés a mikroszkopikus felülettel arányos. Nagyobb mikroszkopikus felületű, porózus katalizátorok alkalmazása esetén az azonos geometriai felületre jutó hőtermelés az érdességgel arányosan nő, a hőveszteség pedig nem vagy csak kevésbé változik, ezáltal a gyulladási hőmérséklet csökken. Érdekes meggondolni ugyanakkor, hogy gyulladás után a reakciósebességet, ezáltal a hőtermelést már a transzportfolyamatok limitálják, vagyis a katalizátor érdessége a gyulladás utáni hőtermelésben már kevésbé játszik szerepet. Az irodalomban nem találtam sem kísérleti, sem modellezéssel foglalkozó közleményt, ahol a katalizátor érdességének hatását vizsgálták volna a katalitikus gyulladási hőmérsékletre; ha rendelkezésre állnának gyulladásihőmérséklet-mérések érdes vagy porózus felületű katalizátorokon is, akkor a modell alkalmazását ki lehetne terjeszteni ilyen kísérletek kiértékelésére is.

A modell használható más tüzelőanyagok és katalizátorok vizsgálatára is, de kellő mennyiségű és minőségű mérési adat hiányában csak a dolgozatban elemzett adatsorok voltak kiértékelhetők. A részletes reakciókinetikai modellek alkalmazásának egyik akadálya, hogy a kinetikai paraméterek számottevő részére csak becslés áll rendelkezésre. Ez fokozottan igaz a kevesebbet tanulmányozott katalizátorokra (Pd, Rh, Ni), ahol gyakran még a legfontosabb paramétereket (ilyen a deszorpció aktiválási energiája) sem ismerjük

kellő pontossággal. Ha ezeken a katalizátorokon a katalitikus gyulladási hőmérséklet összetételfüggését tanulmányoznák, az nagy lépést jelentene megbízható adszorpciós és deszorpciós paraméterek meghatározása felé.

A heterogén katalitikus égés technológiáját napjainkban széleskörűen alkalmazzák. Jó példa erre a katalitikusan stabilizált láng [106], ahol a gázfázisú égést a katalizátor indítja be és tartja fent még olyan kis tüzelőanyag-koncentráció mellett is, ahol a tisztán gázfázisú reakció már nem lehetséges. Telített szénhidrogének katalitikus parciális oxidációjával értékes vegyipari nyersanyagokat lehet előállítani, pl. metánból szintézisgázt [72], etánból etilént [19]. Viszonylag új technológia a katalitikus hősugárzó, amelynek előnye, hogy azonos energiafelhasználás mellett jóval magasabb felületi hőmérséklet érhető el, mint homogén reakciók esetén [144]. További jó tulajdonságai, hogy sugárzási hatásfoka nagy, az alkalmazható tüzelőanyag/oxigén arány széles határok között változhat, és a keletkező szennyezőanyagok koncentrációja alacsony. Napjaink élénken kutatott területén, a tüzelőanyag-cellák vizsgálatában is jelentős szerepe van a katalitikus égés modellezésének, hiszen a szilárd (oxid-vezető) elektrolit mellett katalitikus hatású fém van jelen mind a tüzelőanyag-cella anódján, mind a katódján [6, 145, 146]. A modellezést nehezíti, hogy a leggyakrabban alkalmazott nikkel katalizátoron nem ismertek pontosan az adszorpciós és deszorpciós reakciók paraméterei a gyakorlatban alkalmazott körülmények között. Nikkel katalizátoron végzett gyulladásihőmérséklet-méréseket végezve, majd azokat a doktori munkám során alkotott vázmodell segítségével kiértékelve a fontos adszorpciós és deszorpciós paraméterek meghatározhatóak lennének. Emellett a vázmodell használatával, a hőveszteségeket is figyelembe véve megbecsülhető lenne a tüzelőanyag-cellában a katalitikus reakció beindulásához szükséges hőmérséklet is.

A technológiai fejlesztés elengedhetetlen feltétele a katalitikus folyamatok modellezése, ahol minél pontosabb paraméterekre van szükség ahhoz, hogy nagyobb hatásfokú, kisebb szennyezőanyag-kibocsátású berendezéseket lehessen tervezni és megvalósítani. A tervezéshez, reaktormodellezéshez használt CFD programokban a felületi reakciók leírására régebben használt egylépéses matematikai modellt napjainkban egyre inkább felváltja a részletes reakciómechanizmussal vagy reakciókinetikai vázmodellel történő leírás. Ezekhez a modellekhez azonban szükség van adszorpciós és deszorpciós paraméterekre, így a dolgozatban meghatározott paraméterek igen fontos szerepet játszanak a katalitikus folyamatok modellezésekor. Részletes modellekben és vázmodellekben történő felhasználásukkal is az eddig alkalmazott értékekhez képest a reakciókörülményeknek

megfelelőbb fizikai paraméterekkel írhatók le az adszorpciós és deszorpciós reakció-lépések, ami várhatóan javítja az egyezést a részletes modellekkel a számított és kísérletileg meghatározott eredmények között, és ezáltal elősegítheti a katalitikus égés felhasználásán alapuló technológiák további fejlődését.

A heterogén katalitikus gyulladás vázmodellje segítségével kiértékeltem az irodalomban közölt, kísérletileg meghatározott gázösszetétel vs. *gyulladási hőmérséklet adatsorokat. Paraméterbecsléssel meghatároztam olyan fontos adszorpciós és deszorpciós paramétereket, amelyekre eddig csak durva becslések, vagy gyökeresen más körülmények között meghatározott értékek álltak rendelkezésre. A modell érzékenység-analízisével meghatároztam, mely paraméterek ill. paraméterkombinációk illeszthetők hatékonyan a mérési adatokra, és ellenőriztem az illesztett paraméterek egymástól való függetlenségét. Elemeztem a modellben alkalmazott közelítések hatását a meghatározott paraméterek értékére, melyeket összevetettem az irodalomban használt értékekkel. Végül áttekintettem a modell további felhasználási lehetőségeit, és a meghatározott paraméterek alkalmazhatóságát más rendszerekben.*

7. Összefoglalás

Doktori értekezésemben a heterogén katalitikus gyulladás jelenségére dolgoztam ki reakciókinetikai vázmodellen alapuló kvantitatív leírást. A vázmechanizmus a következő reakciókat tartalmazta:

$$\mathrm{F} + m\ \mathrm{M(a)} \rightleftharpoons m\ \mathrm{F(a)} \tag{R1}$$

$$\mathrm{O_2} + 2\ \mathrm{M(a)} \rightleftharpoons 2\ \mathrm{O(a)} \tag{R2}$$

$$m\ \mathrm{F(a)} + 2\sigma\ \mathrm{O(a)} \rightarrow k\ \mathrm{P(a)} + (m + 2\sigma - k)\ \mathrm{M(a)} \tag{R3}$$

$$\mathrm{P(a)} \rightarrow \mathrm{P} + \mathrm{M(a)} \tag{R4}$$

Levezettem a katalizátorfelület gyulladás előtti teljes borítottságára vonatkozó, különféle adszorpciós reakciórendek mellett érvényes feltételeket, tüzelőanyaggal és oxigénnel borított felületre is.

Az adszorpciós és deszorpciós reakciólépések sebességének hőmérsékletfüggését és a felületi borítottságot figyelembe véve felírtam a bruttó kémiai reakció sebességére vonatkozó egyenleteket.

A katalizátorra vonatkozó energiamérleg és a Frank-Kamenyeckij feltétel alkalmazásával analitikus képlettel írtam fel a katalitikus gyulladási hőmérsékletre érvényes feltételeket. A levezetett egyenletek paraméterként tartalmazzák az adszorpciós és deszorpciós folyamatokat leíró fizikai paramétereket:

— a tüzelőanyag és az oxigén adszorpciós reakciórendjének arányát;
— a tüzelőanyag és az oxigén nulla borítottságú felületre vonatkozó megkötődési együtthatóinak hányadosát;
— a domináns felületi részecske deszorpciójának aktiválási energiáját;
— ezen részecske deszorpciójának preexponenciális tényezőjét.

Az alkalmazott közelítéseket részletesen elemezve megállapítottam a felállított modell érvényességi körét, az alkalmazási lehetőségeket és korlátokat.

A matematikai modell numerikus megoldására FORTRAN nyelvű szubrutint írtam, amely a CHEMKIN-II általános gázkinetikai programcsomag eljárásait használja a gázelegy

transzport-tulajdonságainak és a reakcióhők kiszámítására. E szubrutint háromféle programba illesztettem be:

— Ismert paraméterek mellett a gyulladási hőmérséklet összetételfüggését kiszámító programba.
— A Marquardt-módszeren alapuló nemlineáris paraméterbecslő programba, melynek segítségével feldolgozhatók az irodalomban közölt gyulladásihőmérséklet-adatok.
  Az így kapott program segítségével tetszőleges számú adatsor egyszerre értékelhető ki; megszabható az is, mely paraméterek értéke legyen minden adatsorra azonos, és melyeket kívánjuk adatsoronként külön kezelni.
— A modell érzékenység-analízisét és az érzékenységi mátrix főkomponens-analízisét végző KINAL programcsomag alkalmasan módosított változatába, melynek segítségével elemezhető, hogy illesztéssel a modell mely paraméterei határozhatók meg kis hibával és a többi paramétertől függetlenül.

A heterogén katalitikus gyulladás modelljének segítségével kiértékeltem a szakirodalomban közölt, polikristályos platina felületen mért kísérleti gázösszetétel – gyulladási hőmérséklet adatsorokat a következő tüzelőanyagokra: szén-monoxid, hidrogén, metán, etilén, propilén.

Paraméterbecsléssel meghatároztam a tüzelőanyag és az oxigén adszorpciós reakció-rendjének arányát, a tüzelőanyag és az oxigén nulla borítottságú felületre vonatkozó megkötődési együtthatóinak hányadosát, valamint a domináns felületi részecske deszorpciójának aktiválási energiáját és a deszorpció preexponenciális tényezőjét.

— CO, H_2, C_2H_4 és C_3H_6 esetén a mért tartományban a felületet a gyulladás előtt a tüzelőanyag részecskéi borítják, így meghatározhatók voltak az ezek deszorpciójára vonatkozó paraméterek.
— CH_4 esetén a felületet oxigén borítja, így az ekkor mért gyulladási hőmérsékletekből az oxigén deszorpciójának paramétereire lehetett következtetni.

A modell érzékenységi mátrixának főkomponens-analízisével megvizsgáltam, hogy az illesztett modell paraméterei függetlenek-e egymástól. Amennyiben a paraméterek összefüggését tapasztaltam, az illesztő kifejezés transzformációjával, a fizikai paraméterek eltérő kombinációjának illesztésével elértem, hogy az új paraméterillesztés során csak egymástól függetlenül meghatározható (bár nem feltétlenül hatásos) paramétereket illesszek.

Megállapítottam, hogy azonos adszorpciós reakciórendek mellett a modellben a deszorpció aktiválási energiája hatékony és független paraméter, így pontosan meghatározható. A megkötődési együtthatók aránya és a deszorpció preexponenciális tényezője nem minden esetben volt egymástól független, az illesztő kifejezés átalakításával azonban sikerült a megkötődési együtthatók arányát is függetlenül meghatározni. A deszorpció preexponenciális tényezőjére a modell segítségével számított gyulladási hőmérséklet kevéssé érzékeny, így ennek illesztéssel kapott értéke csak nagyságrendi becslésnek tekinthető.

Megállapítottam, hogy ha a modellben alkalmazott feltételek nem teljesülnek, az a meghatározott paraméterek közül elsősorban a preexponenciális tényező értékét befolyásolja, a többi paraméter meghatározásának bizonytalanságát nem növeli.

A paraméterbecslés eredményét a következő táblázatban foglaltam össze, az értékek 95%-os konfidenciatartományának megadásával.

tüzelőanyag	a meghatározott paraméter	
CO	E_D	107.2 ± 12.7 kJ/mol
	$n_{F,A}/n_{O_2,A}$	1.03 ± 0.10
	$S_{F,0}/S_{O_2,0}$	41.2 ± 8.5
H_2	E_D	43.3 ± 5.2 kJ/mol
	$n_{F,A}/n_{O_2,A}$	1.08 ± 0.15
	$S_{F,0}/S_{O_2,0}$	36.7 ± 9.6
C_2H_4	E_D	136 ± 21 kJ/mol
	$n_{F,A}/n_{O_2,A}$	1.0 ± 0.2
	$S_{F,0}/S_{O_2,0}$	15.6 ± 1.9
C_3H_6	E_D	161 ± 53 kJ/mol
	$n_{F,A}/n_{O_2,A}$	1.1 ± 0.3
	$S_{F,0}/S_{O_2,0}$	11.9 ± 1.7
CH_4	E_D (O_2)	190 ± 34 kJ/mol
	$n_{F,A}/n_{O_2,A}$	0.95 ± 0.25
	$S_{F,0}/S_{O_2,0}$	0.169 ± 0.009

Az értekezésben meghatározott adszorpciós és deszorpciós paraméterek értékét a következő táblázatban hasonlítom össze a rendelkezésre álló irodalmi adatokkal, megadva azok meghatározásának körülményeit.

Az értekezésben meghatározott érték	irodalmi értékek és meghatározásuk módszere		
E_D (CO) = 107.2 ± 12.7 kJ/mol	92 kJ/mol	Ertl [119]	LEED, 0–300°C, Pt(111),UHV
	105 kJ/mol	Collins [107]	TPD, 350–600K, UHV
	103 kJ/mol	Chatterjee [117]	modellben használt
E_D (H_2) = 43.3 ± 5.2 kJ/mol	51.3 kJ/mol	Lisowski [127]	TPD, 250–450K, UHV
	45.0 kJ/mol	Wolf [138]	modellben használt
E_D (C_2H_4) = 136 ± 21 kJ/mol	160 kJ/mol	Spiewak [140]	mikrokalorimetria, 303 K
	50.2 kJ/mol	Salmeron [141]	TPD, 280 K, Pt(111), UHV
	50.2 kJ/mol	Zerkle [19]	modellben használt
E_D (C_3H_6) = 161 ± 53 kJ/mol	72.7 kJ/mol	Tsai [139]	TPD, 284 K, Pt(111), UHV
	72.7 kJ/mol	Chatterjee [117]	modellben használt
E_D (O_2) = 190 ± 34 kJ/mol	180 kJ/mol	Parker [113]	TPD, 500–900 K, UHV
	172 kJ/mol	Rinnemo [33]	modellben használt
$S_{O_2,0}$ = 0.024 ± 0.004	0.02	Ljungström [45]	LIF, 1200 K, <1 Torr
	0.05	Collins [107]	UPS, 650–900 K, UHV
	0.023–0.07	Deutschmann [61]	modellben használt
$S_{H_2,0}$ = 0.88 ± 0.27	0.95	Lisowski [127]	TPD, 250–450K, UHV
	1.0	Vlachos [31]	modellben használt
$S_{C_2H_4,0}$ = 0.38 ± 0.08	1.0	Tsai [139]	TPD, 100 K, Pt(111), UHV
	1.0	Wolf [138]	modellben használt
	0.015	Zerkle [19]	modellben használt
$S_{C_3H_6,0}$ = 0.29 ± 0.06	1.0	Tsai [139]	TPD, 150 K, Pt(111), UHV
	1.0	Chatterjee [117]	modellben használt
$S_{CH_4,0}$ = 0.0041 ± 0.0009	0.01–0.19	Schoofs [142]	szuperszonikus molekulasugár
	0.01	Veser [63]	modellben használt
	0.0006	Aghalayam [89]	illesztett érték modellben

A katalitikus gyulladási mérésekből meghatározott adszorpciós és deszorpciós paraméterek felhasználhatók más, hasonló hőmérséklet- és nyomástartományba eső katalitikus folyamatok modellezésekor, aminek nagy jelentősége van ipari és környezetvédelmi szempontból is.

Irodalomjegyzék

[1] Pfefferle L. D., Griffin T. A., Winter M., Crosley D. R., Dyer M. J.: The influence of catalytic activity on the ignition of boundary-layer flows, Part I: Hydroxyl radical measurements, *Combust. Flame* **76** (1989), 325-338.

[2] Pfefferle L. D., Griffin T. A., Dyer M. J., Crosley D. R.: The influence of catalytic activity on the gas-phase ignition of boundary-layer flows, Part II: Oxygen atom measurements, *Combust. Flame* **76** (1989), 339-349.

[3] Groppi G., Tronconi E., Forzatti P.: Mathematical models of catalytic combustors, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **41** (1999), 227-254.

[4] de Smet C. R. H., de Croon M. H. J. M., Berger R. J., Marin G. B., Schouten J. C.: Kinetics for the partial oxidation of methane on a Pt gauze at low conversions, *AIChE J.* **46** (2000), 1837-1849.

[5] Karagiannidis S., Mantzaras J., Jackson G., Boulouchos K.: Hetero-/homogeneous combustion and stability maps in methane-fueled catalytic microreactors, *Proc. Combust. Inst.* **31** (2007), 3309-3317.

[6] Janardhanan V. M., Deutschmann O.: Modeling of solid-oxide fuel cells, *Z. Phys. Chem.* **221** (2007), 443-478.

[7] Náray-Szabó G., Sztáray B.: Tizedesvesszõ vagy tizedespont?, *Magyar Tudomány* **48** (2001), 595.

[8] Mills I., Cvitas T., Homann K., Kallay N., Kuchitsu K.: IUPAC quantities, units and symbols in physical chemistry (The Green Book), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993.

[9] McNaught A. D., Wilkinson A.: IUPAC compendium of chemical terminology (The Gold Book), Advanced XML version (Release 1.1.0), *http://goldbook.iupac.org/index.html*, International Union of Pure and Applied Chemistry, 2006

[10] Paturi F. R.: A technika krónikája, Officina Nova, 1992.

[11] Dr. Rex Sándor: Általános és anorganikus chemia, Mai Henrik és Fia, Budapest, 1924.

[12] Davy H.: *The Collected Works of Sir Humphry Davy*, Davy J. (ed.), Smith, Elder and Co., Cornhill, London, 1840, 82-83.

[13] Rangel R. H., Fernandez-Pello A. C., Trevino C.: Gas phase ignition of a premixed combustible by catalytic and non-catalytic cylindrical surfaces, *Combust. Sci. Tech.* **48** (1986), 45-63.

[14] Williams W. R., Stenzel M. T., Song X., Schmidt L. D.: Bifurcation behavior in homogeneous-heterogeneous combustion: I. Experimental results over platinum, *Combust. Flame* **84** (1991), 277-291.

[15] Song X., Williams W. R., Schmidt L. D., Aris R.: Bifurcation behavior in homogeneous-heterogeneous combustion 2. Computations for stagnation-point flow, *Combust. Flame* **84** (1991), 292-311.

[16] Patterson W. R., Kemball C.: The catalytic oxidation of olefins on metal films, *J. Catal.* **2** (1963), 465-478.

[17] Park Y. K., Vlachos D. G.: Kinetically driven instabilities and selectivities in methane oxidation, *AIChE J.* **43** (1997), 2083-2095.

[18] Avci A. K., Trimm D. L., Aksoylu A. E., Önsan Z. I.: Ignition characteristics of Pt, Ni and Pt-Ni catalysts used for autothermal fuel processing, *Catal. Lett.* **88** (2003), 17-22.

[19] Zerkle D. K., Allendorf M. D., Wolf M., Deutschmann O.: Understanding homogeneous and heterogeneous contributions to the platinum-catalyzed partial oxidation of ethane in a short-contact-time reactor, *J. Catal.* **196** (2000), 18-39.

[20] Markatou P., Pfefferle L. D., Smooke M. D.: A computational study of methane-air combustion over heated catalytic and noncatalytic surfaces, *Combust. Flame* **93** (1993), 185-201.

[21] Vlachos D. G.: Homogeneous-heterogeneous oxidation reactions over platinum and inert surfaces, *Chem. Eng. Sci.* **51** (1996), 2429-2438.

[22] Kim H. M., Enomoto H., Kato H., Tsue M., Kono M.: The effect of catalytic reaction on hot surface ignition, *JSME International Journal Series B* **41** (1998), 945-950.

[23] Laurendeau N. M.: Thermal ignition of methane-air mixtures by hot surfaces: a critical examination, *Combust. Flame* **46** (1982), 29-49.

[24] Dupont V., Zhang S.-H., Williams A.: Catalytic and inhibitory effects of Pt surfaces on the oxidation of $CH_4/O_2/N_2$ mixtures, *Int. J. Energy Res.* **24** (2000), 1291-1309.

[25] Griffin T. A., Pfefferle L. D.: Gas-phase and catalytic ignition of methane and ethane in air over platinum, *AIChE J.* **36** (1990), 861-870.

[26] Aghalayam P., Bui P.-A., Vlachos D. G.: The role of radical wall quenching in flame stability and wall heat flux: Hydrogen-air mixtures, *Combust. Theory Modelling* **2** (1998), 515-530.

[27] Trevino C., Méndez F., Prince J. C., Higuera F. J.: Effect of longitudinal heat conduction on the catalytic ignition of carbon monoxide in a boundary layer, *Combust. Theory Modelling* **4** (2000), 173-187.

[28] Trevino C.: Heat transfer in a thin facing up horizontal strip with internal heat generation, *Heat and Mass Transfer* **35** (1999), 243-249.

[29] Méndez F., Trevino C.: The conjugate conduction-natural convection heat transfer along a thin vertical plate with non-uniform internal heat generation, *Int. J. Heat and Mass Transfer* **43** (2000), 2739-2748.

[30] Trevino C., Peters N.: Gas-phase boundary layer ignition on a catalytic flat plate with heat loss, *Combust. Flame* **61** (1985), 39-49.

[31] Vlachos D. G., Bui P.-A.: Catalytic ignition and extinction of hydrogen: comparison of simulation and experiments, *Surf. Sci.* **364** (1996), L625-L630.

[32] Ikeda H., Sato J. i., Williams F. A.: Surface kinetics for catalytic combustion of hydrogen-air mixtures on platinum at atmoshpehric pressure in stagnation flows, *Surf. Sci.* **326** (1995), 11-26.

[33] Rinnemo M., Deutschmann O., Behrendt F., Kasemo B.: Experimental and numerical investigation of the catalytic ignition of mixtures of hydrogen and oxygen on platinum, *Combust. Flame* **111** (1997), 312-326.

[34] Rinnemo M., Fassihi M., Kasemo B.: The critical condition for catalytic ignition. H_2/O_2 on Pt, *Chem. Phys. Lett.* **211** (1993), 60-64.

[35] Fassihi M., Zhdanov V. P., Rinnemo M., Keck K.-E., Kasemo B.: A theoretical and experimental study of catalytic ignition in the hydrogen-oxygen reaction on platinum, *J. Catal.* **141** (1993), 438-452.

[36] Fernandes N. E., Park Y. K., Vlachos D. G.: The autohermal behavior of platinum catalyzed hydrogen oxidation: experiments and modeling, *Combust. Flame* **118** (1999), 164-178.

[37] Cho P., Law C. K.: Catalytic ignition of fuel/oxygen/nitrogen mixtures over platinum, *Combust. Flame* **66** (1986), 159-170.

[38] Jones M. G., Nevell T. G., Ewen R. J., Honeybourne C. L.: Oxidation state of the surface of palladium in the catalytic combustion of hydrogen, *Appl. Catal.* **70** (1991), 277-286.

[39] Park Y. K., Fernandes N. E., Vlachos D. G.: Effect of dilution on catalytic oxidation: Model validation through experiments and predictions of operation regimes, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999), 3635-3642.

[40] Kulginov D., Rinnemo M., Kasemo B.: Catalytic ignition of H_2/O_2 mixtures on platinum: ignition temperatures and postignition transients, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999), 3170-3178.

[41] Försth M., Gudmundson F., Persson J. L., Rosén A.: The influence of a catalytic surface on the gas-phase combustion of $H_2 + O_2$, *Combust. Flame* **119** (1999), 144-153.

[42] Kasemo B., Keck K.-E.: A fast response, local gas-sampling system for studies of catalytic reactions at 1-103 Torr, Application to the H_2-D_2 exchange and H_2 oxidation reactions on Pt, *J. Catal.* **66** (1980), 441-450.

[43] Enomoto H., Kato H., Tsue M., Kono M.: Catalytic ignition of hydrogen-oxygen on platinum, *Proc. Combust. Inst.* (1998), 2259-2266.

[44] Hellsing B., Kasemo B., Zhdanov V. P.: Kinetics of the hydrogen-oxygen reaction on platinum, *J. Catal.* **132** (1991), 210-228.

[45] Ljungström S., Kasemo B., Rosén A., Wahnstrom T., Fridell E.: An experimental study of the kinetics of OH and H_2O formation on Pt in the $H_2 + O_2$ reaction, *Surf. Sci.* **216** (1989), 63-92.

[46] Hellsing B., Kasemo B., Ljungström S., Rosén A., Wahnstrom T.: Kinetic model and experimental results for H_2O and OH production rates on Pt, *Surf. Sci.* **189/190** (1987), 851-860.

[47] Appel C., Mantzaras J., Schaeren R., Bombach R., Kaeppeli B., Inauen A.: An experimental and numerical investigation of turbulent catalytically stabilized channel flow combustion of hydrogen/air mixtures over platinum, *Proc. Combust. Inst.* **29** (2002), 1031-1038.

[48] Appel C., Mantzaras J., Schaeren R., Bombach R., Inauen A.: Catalytic combustion of hydrogen-air mixtures over platinum: Validation of hetero/homogeneous chemical reaction schemes, *Clean Air: International Journal on Energy for a Clean Environment* **5** (2004), 21-44.

[49] Deutschmann O., Schmidt R., Behrendt F.: Interaction of transport and chemical kinetics in catalytic combustion of H_2/O_2 mixtures on Pt, *8th International Symposium on Transport Phenomena in Combustion*, San Francisco, (1995)

[50] Rinnemo M., Kulginov D., Johansson S., Wong K. L., Zhdanov V. P., Kasemo B.: Catalytic ignition in the $CO\text{-}O_2$ reaction on platinum: Experiment and simulations, *Surf. Sci.* **376** (1997), 297-309.

[51] Bowker M., Jones I. Z., Bennett R. A., Esch F., Baraldi A., Lizzit S., Comelli G.: Shedding light on catalytic ignition: coverage changes during CO oxidation on Pd(110), *Catal. Lett.* **51** (1998), 197-190.

[52] Gland J. L., Kollin E. B.: Carbon monoxide oxidation on the Pt(111) surface: Temperature programmed reaction of coadsorbed atomic oxygen and carbon monoxide, *J. Chem. Phys.* **78** (1983), 963-974.

[53] Garske M. E., Harold M. P.: Observed kinetics of an exothermic reaction on a temperature controlled catalytic wire, *Chem. Eng. Sci.* **47** (1992), 623-644.

[54] Wu H.-C., Liu L.-C., Yang S.-M.: Effects of additives on supported noble metal catalysts for oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide, *Appl. Catal. A* **211** (2001), 159-165.

[55] Lee C.-H., Chen Y.-W.: Effect of additives on Pd/Al_2O_3 for CO and propylene oxidation at oxygen-deficient conditions, *Appl. Catal. B* **17** (1998), 279-291.

[56] Aghalayam P., Park Y. K., Fernandes N., Papavasiliou V., Mhadeshwar A. B., Vlachos D. G.: A C1 mechanism for methane oxidation on platinum, *J. Catal.* **213** (2003), 23-28.

[57] Lee J. H., Trimm D. L., Cant N. W.: The catalytic combustion of methane and hydrogen sulphide, *Catal. Today* **47** (1999), 353-357.

[58] Berger R. J., Marin G. B.: Investigation of gas-phase reactions and ignition delay occurring at conditions typical for partial oxidation of methane to synthesis gas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999), 2582-2592.

[59] Veser G., Schmidt L. D.: Ignition and extinction in the catalytic oxidation of hydrocarbons over platinum, *AIChE J.* **42** (1996), 1077-1087.

[60] Griffin T. A., Pfefferle L. D., Dyer M. J., Crosley D. R.: The ignition of methane/ethane boundary-layer flows by heated catalytic surfaces, *Combust. Sci. Tech.* **65** (1989), 19-37.

[61] Deutschmann O., Behrendt F., Warnatz J.: Modelling and simulation of heterogeneous oxidation of methane on a platinum foil, *Catal. Today* **21** (1994), 461-470.

[62] Moallemi F., Batley G., Dupont V., Foster T. J., Pourkashanian M. D., Williams A.: Chemical modeling and measurements of the catalytic combustion of CH_4/air mixtures on platinum and palladium catalysts, *Catal. Today* **47** (1999), 235-244.

[63] Veser G., Frauhammer J., Schmidt L. D., Eigenberger G.: Catalytic ignition during methane oxidation on platinum: experiments and modeling, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, 273-284.

[64] Dupont V., Zhang S.-H., Williams A.: Experiments and simulations of methane oxidation on a platinum surface, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001), 2659-2670.

[65] Reinke M., Mantzaras J., Schaeren R., Bombach R., Inauen A., Schenker S.: High-pressure catalytic combustion of methane over platinum: In situ experiments and detailed numerical predictions, *Combust. Flame* **136** (2004), 217-240.

[66] Reinke M., Mantzaras J., Schaeren R., Bombach R., Kreutner W., Inauen A.: Homogeneous ignition in high-pressure combustion of methane/air over platinum: Comparison of measurements and detailed numerical predictions, *Proc. Combust. Inst.* **29** (2002), 1021-1029.

[67] Dupont V., Jones J. M., Zhang S.-H., Westwood A., Twigg M. V.: Kinetics of methane oxidation on Pt catalysts in the presence of H_2S and SO_2, *Chem. Eng. Sci.* **59** (2004), 17-29.

[68] Deutschmann O., Schwiedernoch R., Maier L. I., Chatterjee D.: Natural gas conversion in monolithic catalysts: Interaction of chemical reactions and transport phenomena, *Studies in Surface Science and Catalysis (Natural Gas Conversion VI) 136*, Iglesia E., Spivey J. J., Fleisch T. H. (eds.), Elsevier, 2001, 251-258.

[69] Dupont V., Moallemi F., Williams A., Zhang S.-H.: Combustion of methane in catalytic honeycomb monolith burners, *Int. J. Energy Res.* **24** (2000), 1181-1201.

[70] Schwiedernoch R., Tischer S., Deutschmann O., Warnatz J.: Experimental and numerical investigation of the ignition of methane combustion in a platinum-coated honeycomb monolith, *Proc. Combust. Inst.* **29** (2002), 1005-1011.

[71] Sidwell R. W., Zhu H., Kee R. J., Wickham D. T.: Catalytic combustion of premixed methane-in-air on a high-temperature hexaaluminate stagnation surface, *Combust. Flame* **134** (2003), 55-66.

[72] Schwiedernoch R., Tischer S., Correa C., Deutschmann O.: Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic monolith, *Chem. Eng. Sci.* **58** (2003), 633-642.

[73] Tang S., Lin J., Tan K. L.: Partial oxidation of methane to synthesis gas over α-Al_2O_3-supported bimetallic Pt–Co catalysts, *Catal. Lett.* **59** (1999), 129-135.

[74] Taylor J. D., Allendorf M. D., McDaniel A. H., Rice S. F.: In situ diagnostics and modeling of methane catalytic partial oxidation on Pt in a stagnation-flow reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003), 6559-6566.

[75] Ziauddin M., Veser G., Schmidt L. D.: Ignition-extinction of ethane-air mixtures over noble metals, *Catal. Lett.* **46** (1997), 159-167.

[76] Hiam L., Wise H., Chaikin S.: Catalytic oxidation of hydrocarbons on platinum, *J. Catal.* **9** (1968), 272-276.

[77] Veser G., Ziauddin M., Schmidt L. D.: Ignition in alkane oxidation on noble-metal catalysts, *Catal. Today* **47** (1999), 219-228.

[78] Ackelid U., Olsson L., Petersson L.-G.: Ethylene oxidation on polycrystalline platinum over eight orders of magnitude in ethylene pressure: A kinetic study in the viscous pressure regime, *J. Catal.* **161** (1996), 143-155.

[79] Schwartz A., Holbrook L. L., Wise H.: Catalytic oxidation studies with platinum and palladium, *J. Catal.* **21** (1971), 199-207.

[80] Campbell C. T., Ertl G., Kuipers H., Segner J.: A molecular beam study of the catalytic oxidation of CO on a Pt(111) surface, *J. Chem. Phys.* **73** (1980), 5862-5873.

[81] Park Y. K., Aghalayam P., Vlachos D. G.: A generalized approach for predicting coverage-dependent reaction parameters of complex surface reactions: application of H_2 oxidation over platinum, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999), 8101-8107.

[82] Deutschmann O., Schmidt R., Behrendt F., Warnatz J.: Numerical modelling of catalytic ignition, *Proc. Combust. Inst.* **26** (1996), 1747-1754.

[83] Trevino C.: An asymptotic analysis of catalytic ignition in a stagnation-point flow, *Combust. Theory Modelling* **3** (1999), 469-477.

[84] Trevino C., Prince J. C.: Catalytic combustion of dry carbon monoxide by external power activation, *Surf. Sci.* **449** (2000), 61-74.

[85] Aghalayam P., Park Y. K., Vlachos D. G.: A detailed surface reaction mechanism for CO oxidation on Pt, *Proc. Combust. Inst.* **28** (2000), 1331-1339.

[86] Deutschmann O., Behrendt F.: Modelling of catalytic ignition of H_2/O_2 and CO/O_2 over platinum, *15th Int. Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems* (1995)

[87] Behrendt F., Deutschmann O., Schmidt R., Warnatz J.: Ignition and extinction of hydrogen-air and methane-air mixtures over platinum and palladium, in: *Heterogeneous hydrocarbon oxidation, ACS Symposium Series* **638** (1996), 48-57.

[88] Trevino C.: Analysis for the catalytic ignition of methane in a stagnation-point flow, *AIChE J.* **45** (1999), 567-573.

[89] Aghalayam P., Park Y. K., Vlachos D. G.: Detailed surface rection mechanisms for methane oxidation on Pt, *Joint Comb. Meeting* (1999), 745-748.

[90] Bui P.-A., Vlachos D. G.: Catalytic ignition of methane/oxygen mixtures over platinum surfaces: comparison of detailed simulation and experiments, *Surf. Sci.* **385** (1997), L1029-L1034.

[91] Deutschmann O., Schmidt L. D.: Two-dimensional modeling of partial oxidation of methane on rhodium in a short contact time reactor, *Proc. Combust. Inst.* **27** (1998), 2283-2291.

[92] Bodke A. S., Bharadwaj S. S., Schmidt L. D.: Effect of ceramic of supports on partial oxidation of hydrocarbons over noble metal coated monoliths, *J. Catal.* **179** (1998), 138-149.

[93] Dietz III A. G., Schmidt L. D.: Effect of pressure on 3 catalytic partial oxidation reactions at millisecond contact times, *Catal. Lett.* **33** (1995), 15-29.

[94] Appel C., Mantzaras J., Schaeren R., Bombach R., Inauen A., Kaeppeli B., Hemmerling B., Stampanoni A.: An experimental and numerical investigation of homogeneous ignition in catalytically stabilized combustion of hydrogen/air mixtures over platinum, *Combust. Flame* **128** (2002), 340-368.

[95] Raja L. L., Kee R. J., Deutschmann O., Warnatz J., Schmidt L. D.: A critical evaluation of Navier-Stokes, boundary-layer, and plug-flow models of the flow and chemistry in a catalytic-combustion monolith, *Catal. Today* **59** (2000), 47-60.

[96] Dupont V., Zhang S.-H., Williams A.: High-temperature catalytic combustion and its inhibition of gas-phase ignition, *Energy & Fuels* **16** (2002), 1576-1584.

[97] Dogwiler U., Mantzaras J., Benz P., Kaeppeli B., Bombach R., Arnold A.: Homogeneous ignition of methane-air mixtures over platinum: Comparison of measurements and detailed numerical predictions, *Proc. Combust. Inst.* **27** (1998), 2275-2282.

[98] Zaera F.: Probing catalytic reactions at surfaces, *Progress in Surface Science* **69** (2001), 1-98.

[99] Atkins P. W.: Physical chemistry, Oxford University Press, Oxford, 1998.

[100] Campbell C. T., Ertl G., Kuipers H., Segner J.: A molecular beam study of the adsorption and desorption of oxygen from a Pt(111) surface, *Surf. Sci.* **107** (1981), 220-236.

[101] Williams W. R., Marks C. M., Schmidt L. D.: Steps in reaction $H_2 + O_2 = H_2O$ on Pt: OH desorption at high temperatures, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 5922-5931.

[102] Hickman D. A., Schmidt L. D.: Steps in CH_4 oxidation on Pt and Rh surfaces: High-temperature reactor simulations, *AIChE J.* **39** (1993), 1164-1177.

[103] Enomoto H., Kato H., Tsue M., Kono M.: An numerical simulation of effect of surface diffusion on hydrogen-oxygen reaction over platinum catalytic surface, *JSME International Journal Series B* **42** (1999), 71-77.

[104] Bui P.-A., Vlachos D. G., Westmoreland P. R.: Modeling ignition of catalytic reactors with detailed surface kinetics and transport: Oxidation of H_2/air mixtures over platinum surfaces, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997), 2558-2567.

[105] Peng Y. K., Dawson P. T.: The adsorption, desorption, and exchange reactions of oxygen, hydrogen, and water on platinum surfaces. I. Oxygen Interaction., *Can.J.Chem.* **52** (1974), 3507-3517.

[106] Dogwiler U., Benz P., Mantzaras J.: Two-dimensional modelling for catalytically stabilized combustion of a lean methane-air mixture with elementary homogeneous and heterogeneous chemical reactions, *Combust. Flame* **116** (1999), 243-258.

[107] Collins D. M., Lee J. B., Spicer W. E.: A photoemission and thermal desorption study of carbon monoxide and oxygen adsorbed on platinum, *Surf. Sci.* **55** (1976), 389-402.

[108] Völter J., Procop M., Berndt H.: Oxygen chemisorption on platinum, *Surf. Sci.* **39** (1973), 453-455.

[109] Chou C.-P., Chen J.-Y., Evans G. H., Winters W. S.: Numerical studies of methane catalytic combustion inside a monolith honeycomb reactor using multi-step surface reactions, *Combust. Sci. Tech.* **150** (2000), 27-57.

[110] Warnatz J., Allendorf M. D., Kee R. J., Coltrin M. E.: A model of elementary chemistry and fluid-mechanics in the combustion of hydrogen on platinum surfaces, *Combust. Flame* **96** (1994), 393-406.

[111] Bond T. C., Noguchi R. A., Chou C.-P., Mongia R. K., Chen J.-Y., Dibble R. W.: Catalytic oxidation of natural gas over supported platinum: Flow reactor experiments and detailed numerical modeling, *Proc. Combust. Inst.* **26** (1996), 1771-1778.

[112] Bui P.-A., Wilder E. A., Vlachos D. G., Westmoreland P. R.: Hierarchical reduced models for catalytic combustion: H_2/air mixtures near platinum surfaces, *Combust. Sci. Tech.* **129** (1997), 243-275.

[113] Parker D. H., Bartram M. E., Koel B. E.: Study of high coverages of atomic oxygen on the Pt(111) surface, *Surf. Sci.* **217** (1989), 489-510.

[114] Matsushima T.: Dissociation of oxigen admolecules on Rh(111), Pt(111) and Pd(111) surfaces at low-temperature, *Surf. Sci.* **157** (1985), 297-318.

[115] Balakotaiah V., Kodra D., Nguyen D.: Runaway limits for homogeneous and catalytic reactors, *Chem. Eng. Sci.* **50** (1995), 1149-1171.

[116] Raja L. L., Kee R. J., Petzold L. R.: Simulation of the transient, compressible, gas-dynamic, behavior of catalytic-combustion ignition in stagnation flows, *Proc. Combust. Inst.* **27** (1998), 2249-2257.

[117] Chatterjee D., Deutschmann O., Warnatz J.: Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst, *Faraday Discuss.* **119** (2001), 371-384.

[118] Campbell C. T., Ertl G., Kuipers H., Segner J.: A molecular beam investigation of the interactions of CO with a Pt(111) surface, *Surf. Sci.* **107** (1981), 207-219.

[119] Ertl G., Neumann M., Streit K. M.: Chemisorption of CO on the Pt(111) surface, *Surf. Sci.* **64** (1977), 393-410.

[120] Yeo Y. Y., Vattuone L., King D. A.: Calorimetric heats for CO and oxygen adsorption and for the catalytic CO oxidation reaction on Pt(111), *J. Chem. Phys.* **106** (1997), 392-401.

[121] Liu J., Xu M., Nordmeyer T., Zaera F.: Sticking probabilities for CO adsorption on Pt(111) surfaces revisitied, *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 6167-6175.

[122] Mantri D. B., Aghalayam P.: Micro-kinetic study of reduction of NO on Pt group catalysts, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **5** (2007), Article A1.

[123] Deutschmann O., Schmidt L. D.: Modeling the partial oxidation of methane in a short-contact-time reactor, *AIChE J.* **44** (1998), 2465-2477.

[124] Christmann K., Ertl G., Pignet T.: Adsorption of hydrogen on a Pt(111) surface, *Surf. Sci.* **54** (1976), 365-392.

[125] Zhdanov V. P.: Some aspects of the kinetics of the hydrogen-oxygen reaction over the Pt(111) surface, *Surf. Sci.* **169** (1986), 1-13.

[126] Procop M., Völter J.: Adsorption von Wasserstoff an Platin, I. Adsorbierte Menge, Kinetik der Ad- und Desorption, *Surf. Sci.* **33** (1972), 69-81.

[127] Lisowski W.: Kinetics of hydrogen adsorption and desorption on thin platinum films, *Applied Surface Science* **31** (1988), 451-459.

[128] Lu K. E., Rye R. R.: Flash desorption and equilibration of H_2 and D_2 on single crystal surfaces of platinum, *Surf. Sci.* **45** (1974), 677-695.

[129] Park Y. K., Bui P.-A., Vlachos D. G.: Operation regimes in catalytic combustion: H_2/air mixtures near Pt, *AIChE J.* **44** (1998), 2035-2043.

[130] Norton P. R., Richards P. J.: The heat of adsorption of hydrogen on platinum, *Surf. Sci.* **44** (1974), 129-140.

[131] Norton P. R., Richards P. J.: Hydrogen isotope chemisorption and equilibration on platinum, *Surf. Sci.* **41** (1974), 293-311.

[132] Poelsema B., Berheij L. K., Comsa G.: Temperature dependence of the initial sticking probability of H_2 and CO on Pt(111), *Surf. Sci.* **152/153** (1985), 496-504.

[133] Netzer F. P., Kneringer G.: The adsorption of hydrogen and the reaction of hydrogen with oxygen on Pt(100), *Surf. Sci.* **51** (1975), 526-538.

[134] Nieuwenhuys B. E.: Influence of the surfaces structure on the adsorption of hydrogen on platinum, as studied by field emission probe-hole microscopy, *Surf. Sci.* **59** (1976), 430-446.

[135] Stephan J. J., Ponec V., Sachtler W. M. H.: Thermal desorption of hydrogen from platinum films, *J. Catal.* **37** (1975), 81-90.

[136] Norton P. R., Davies J. A., Jackman T. E.: Absolute coverage and isosteric heat of adsorption of deuterium on Pt(111) studied by nuclear microanalysis, *Surf. Sci.* **121** (1982), 103-110.

[137] Abatorab A., Teodorczyk A.: Detailed numerical modelling of the catalytic combustion of the methane-air mixture over platinum: at constant volume and at constant pressure*, 7th International Conference on Numerical Combustion*, St John's College, York, (1998)

[138] Wolf M., Deutschmann O., Behrendt F., Warnatz J.: Kinetic model of an oxygen-free methane conversion on a platinum catalyst, *Catal. Lett.* **61** (1999), 15-25.

[139] Tsai Y.-L., Xu C., Koel B. E.: Chemisorption of ethylene, propylene and isobutylene on ordered Sn/Pt(111) surface alloys, *Surf. Sci.* **385** (1997), 37-59.

[140] Spiewak B. E., Cortright R. D., Dumesic J. A.: Microcalorimetric studies of H_2, C_2H_4, and C_2H_2 adsorption on Pt powder, *J. Catal.* **176** (1998), 405-414.

[141] Salmeron M., Somorjai G. A.: Desorption, decomposition and deuterium exchange reactions of unsaturated hydrocarbons (ethylene, acetylene, propylene and butenes) on the Pt(111) crystal face, *J. Phys. Chem.* **86** (1982), 341-350.

[142] Schoofs G. R., Arumainayagam C. R., McMaster M. C., Madix R. J.: Dissociative chemisorption of methane on Pt(111), *Surf. Sci.* **215** (1989), 1-28.

[143] Deutschmann O., Maier L. I., Riedel U., Stroemman A. H., Dibble R. W.: Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum, *Catal. Today* **59** (2000), 141-150.

[144] Redenius J. M., Schmidt L. D., Deutschmann O.: Millisecond catalytic wall reactors: I. Radiant burner, *AIChE J.* **47** (2001), 1177-1184.

[145] Zhu H., Kee R. J., Janardhanan V. M., Deutschmann O., Goodwin D. G.: Modeling elementary heterogeneous chemistry and electrochemistry in solid-oxide fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society* **152** (2005), A2427-A2440.

[146] Janardhanan V. M., Deutschmann O.: CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes, *Journal of Power Sources* **162** (2006), 1192-1202.

[147] Linan A., Trevino C.: Ignition and extinction of catalytic reactions on a flat plate, *Combust. Sci. Tech.* **38** (1984), 113-128.

[148] Trevino C.: Gas-phase ignition of premixed fuel by catalytic bodies in stagnation flow, *Combust. Sci. Tech.* **30** (1983), 213-229.

[149] Trevino C., Linan A., Kurdyumov V.: Auto-ignition in hydrogen/air mixtures by a thin catalytic wire, *Proc. Combust. Inst.* **28** (2000), 1359-1364.

[150] Mantzaras J., Appel C.: Effects of finite rate heterogeneous kinetics on homogeneous ignition in catalytically stabilized channel flow combustion, *Combust. Flame* **130** (2002), 336-351.

[151] Mantzaras J., Appel C., Benz P.: Catalytic combustion of methane/air mixtures over platinum: Homogeneous ignition distances in channel flow configurations, *Proc. Combust. Inst.* **28** (2000), 1349-1357.

[152] Trevino C., Prince J. C., Tejero J.: Catalytic ignition of dry carbon monoxide in a stagnation-point flow, *Combust. Flame* **119** (1999), 505-512.

[153] Behrendt F., Deutschmann O., Warnatz J.: Simulation and sensitivity analysis of the heterogeneous oxidation of methane on a platinum foil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (1995), 1373-1377.

[154] Trevino C., Sen M.: Catalytic combustion in monolith reactors, *Chem. Eng. Sci.* **41** (1986), 2253-2260.

[155] Burmeister L. C.: Convective heat transfer, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1993.

[156] Frank-Kamenetskii D. A.: Diffusion and heat transfer in chemical kinetics, Plenum Press, New York, 1969.

[157] Valkó P.: Nemlineáris egyenletek és egyenletrendszerek megoldása, ELTE TTK Kémiai Kibernetikai Laboratórium, Budapest, 1982.

[158] Kee R. J., Miller J. A.: A structured approach to the computational modeling of chemical kinetics and molecular transport in flowing systems, Report No. SAND86-884, Sandia National Laboratories, 1992.

[159] Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.: CHEMKIN-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics, Report No. SAND89-8009B, Sandia National Laboratories, 1991.

[160] Kee R. J., Dixon-Lewis G., Warnatz J., Coltrin M. E., Miller J. A.: A FORTRAN computer code package for the evaluation of gas-phase, multicomponent transport properties, Report No. SAND86-8246, Sandia National Laboratories, 1986.

[161] Keszei E., Holpár P., *Szimultán nemlineáris paraméterbecslés*, ELTE Fizikai Kémiai Tanszék, Budapest, 1999, http://femto.chem.elte.hu/fit/hungprog.htm

[162] Turányi T.: KINAL: A program package for kinetic analysis of reaction mechanisms, *Comput.Chem.* **14** (1990), 253-254.

[163] Turányi T.: Sensitivity analysis of complex kinetic systems. Tools and applications, *J. Math. Chem.* **5** (1990), 203-248.

[164] Vajda S., Valkó P., Turányi T.: Principal component analysis of kinetic models, *Int. J. Chem. Kinet.* **17** (1985), 55-81.

Függelék: Jelölések

A dolgozatban alkalmazott jelöléseket a latin ill. görög ábécé betűrendjében sorolom fel, kis- és nagybetűket külön.

Latin kisbetűk:

Jel	Mértékegység	Jelentés
a	s^{-1}	az áramlásra jellemző sebességgradiens katalizátorlemez esetén
b	–	az adszorpciós reakciórendek aránya: $n_{O,A} / n_{F,A}$
d	m	a katalizátorszál átmérője
f_r	–	felületi érdesség
k	–	1 mól tüzelőanyag teljes oxidációjakor keletkező égéstermékek összességének anyagmennyisége (A termékek sztöchiometriai száma a reakcióegyenletben.)
$k_{i,A}$	s^{-1}	az i-edik anyag adszorpciójára vonatkozó effektív reakciósebességi együttható
$k_{i,D}$	s^{-1}	az i-edik anyag deszorpciójára vonatkozó reakciósebességi együttható (borítottságokkal kifejezve)
$k'_{i,D}$	reakciórendtől függ	az i-edik anyag deszorpciójára vonatkozó reakciósebességi együttható (felületi koncentrációval kifejezve)
k_B	$J\ K^{-1}$	a Boltzmann-állandó
l	m	a kísérleti elrendezés méretére jellemző mennyiség
m	–	egy tüzelőanyag-molekula által a katalizátor felületén elfoglalt felületi helyek száma
m_i	kg	az i-edik anyag egy molekulájának tömege
$n_{i,A}$	–	az i-edik anyag adszorpciójára vonatkozó reakciórend
$n_{i,D}$	–	az i-edik anyag deszorpciójára vonatkozó reakciórend
p	Pa	a gázelegy nyomása
p_i	Pa	az i-edik anyag parciális nyomása a gázelegyben
r	$mol\ m^{-2}\ s^{-1}$	felületi reakciók sebessége
$r_{i,A}$	$mol\ m^{-2}\ s^{-1}$	az i-edik anyag adszorpciójának felületegységre vonatkoztatott reakciósebessége (felületi koncentrációváltozással kifejezve)
$r_{i,D}$	$mol\ m^{-2}\ s^{-1}$	az i-edik anyag deszorpciójának felületegységre vonatkoztatott reakciósebessége (felületi koncentrációváltozással kifejezve)
t	s	idő
u	$m\ s^{-1}$	a gázelegy áramlási sebessége
x_i	–	az i-edik anyag móltörtje a gázelegyben
y_F	–	az adszorbeált tüzelőanyag deszorpcióra képes (el nem bomlott) hányada

Latin nagybetűk:

Jel	Mértékegység	Jelentés
$A_{i,\mathrm{D}}$	s^{-1}	az *i*-edik anyag deszorpciójára vonatkozó preexponenciális tényező (borítottságokkal kifejezve)
$A'_{i,\mathrm{D}}$	reakciórendtől függ	az *i*-edik anyag deszorpciójára vonatkozó preexponenciális tényező (felületi koncentrációval kifejezve)
$E_{i,\mathrm{D}}$	$\mathrm{J\ mol^{-1}}$	a deszorpció aktiválási energiája
L_c	m	a termikus határréteg vastagsága
L'_c	m	a termikus határréteg látszólagos vastagsága, a felfüggesztésen át történő hővezetést is figyelembe véve
N_A	$\mathrm{mol^{-1}}$	az Avogadro-szám
Nu	–	Nusselt-szám
P_chem	$\mathrm{W\ m^{-2}}$	a kémiai reakció hőtermelésének (geometriai) felületegységre vonatkozó teljesítménye
P_el	$\mathrm{W\ m^{-2}}$	a katalizátor elektromos fűtésének (geometriai) felületegységre vonatkozó teljesítménye
P_loss	$\mathrm{W\ m^{-2}}$	a katalizátor hőveszteségét leíró, (geometriai) felületegységre vonatkozó teljesítmény
P_prod	$\mathrm{W\ m^{-2}}$	az összes hőtermelő folyamat (geometriai) felületegységre vonatkozó teljesítménye
R	$\mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$	az egyetemes gázállandó
Re	–	Reynolds-szám
S_i	–	az *i*-edik anyag megkötődési együtthatója a felületen az aktuális borítottságnál
$S_{i,0}$	–	a nulla borítottságú felületre vonatkozó megkötődési együttható (a dolgozatban ezt nevezem röviden megkötődési együtthatónak)
T	K	hőmérséklet
T_∞	K	az áramló gázelegy belépő hőmérséklete
W_i	$\mathrm{kg\ mol^{-1}}$	az *i*-edik anyag moláris tömege
Z_i	$\mathrm{m^{-2}\ s^{-1}}$	Az *i*-edik gáz halmazállapotú anyagfajtának a felülettel történő ütközésére vonatkozó, felületegységre vonatkozó ütközési szám (ütközési gyakoriság)

Görög kisbetűk:

Jel	Mértékegység	Jelentés
γ_i	$\mathrm{mol\ m^{-2}}$	a különféle anyagfajtákra vonatkozó felületi koncentráció
ϑ_i	–	a különféle anyagfajtákra vonatkozó borítottságok
$\vartheta_\mathrm{F,des}$	–	a tüzelőanyag deszorpcióra képes (el nem bomlott) hányadának borítottsága
$\vartheta_\mathrm{F,e}$	–	a felületi tüzelőanyag-többlet (lásd a 4.2. alfejezetben)
$\dot{\vartheta}_\mathrm{F,e}$	$\mathrm{s^{-1}}$	a felületi tüzelőanyag-többlet időderiváltja (lásd a 4.2. alfejezetben)
ϑ_v	–	borítatlan felületi helyek aránya
κ	$\mathrm{W\ m^{-2}\ K^{-1}}$	a katalizátor hozzávezetésein keresztül történő hőcsere (felületegységre vonatkozó) hőátadási tényezője
λ	$\mathrm{W\ m^{-1}\ K^{-1}}$	a gázelegy hővezető-képessége
ν	$\mathrm{m^2\ s^{-1}}$	a gázelegy kinematikai viszkozitása

ν_i	–	az *i*-edik anyag sztöchiometriai együtthatója a reakcióegyenletben
$\nu_{i,\mathrm{A}}$	–	az adszorbeált *i*-edik anyag sztöchiometriai együtthatója az (R1) ill. (R2) reakcióegyenletek adszorpcióra vonatkozó irányában (mivel termékre vonatkozik, pozitív) $\nu_{i,\mathrm{A}} = -\nu_{i,\mathrm{D}}$
$\nu_{i,\mathrm{D}}$	–	az adszorbeált *i*-edik anyag sztöchiometriai együtthatója az (R1) ill. (R2) reakcióegyenletek deszorpcióra vonatkozó irányában (mivel kiindulás anyagra vonatkozik, negatív) $\nu_{i,\mathrm{A}} = -\nu_{i,\mathrm{D}}$
σ	–	1 mól tüzelőanyag teljes oxidációjához szükséges (molekuláris) oxigén anyagmennyisége (Az oxigén sztöchiometriai száma a reakcióegyenletben.)
ω	mol m^{-2} s^{-1}	a bruttó felületi kémiai reakció sebessége (mikroszkopikus felületre vonatkoztatva)
ω'	mol m^{-2} s^{-1}	a bruttó felületi kémiai reakció sebessége geometriai felületre vonatkoztatva

Görög nagybetűk:

Jel	Mértékegység	Jelentés
Γ	mol m^{-2}	összes felületi helyek felületi koncentrációja (a mikroszkopikus felületre vonatkoztatva)
Γ'	mol m^{-2}	összes felületi helyek felületi koncentrációja a geometriai felületre vonatkoztatva
$\Delta_{\mathrm{r}} H$	J mol^{-1}	a bruttó kémiai reakció entalpiaváltozása

Anyagfajták jelölése:

F	Az alkalmazott (gáz halmazállapotú) tüzelőanyag A dolgozatban: H_2, CO, CH_4, C_2H_4, vagy C_3H_6
P	A tüzelőanyag teljes oxidációjának gáz halmazállapotú terméke(i): általában CO_2 és/vagy H_2O
(a)	Általánosan felületi ill. adszorbeált részecskét jelöl
M(a)	Egy betöltetlen felületi hely a katalizátoron
F(a)	Az adszorbeálódott tüzelőanyag egy részecskéje
O(a)	Az adszorbeált oxigénatom
P(a)	A termék(ek) egy adszorbeált molekulája

i	általános anyagfajta jelölése alsó indexben
F	tüzelőanyag jelölése alsó indexben
O	oxigén jelölése alsó indexben

Kivonat

A katalitikus égés vizsgálata napjaink jelentős kutatási témája, amely ipari és környezetvédelmi szempontból is fontos. A katalitikus égés technológiájának fejlesztése a heterogén folyamatok pontos modellezését igényli, amihez elengedhetetlen az adszorpció és deszorpció valósághű leírása. A rendelkezésre álló modellek általában olyan fizikai paramétereket használnak, amelyeket alapvetően eltérő körülmények között határoztak meg, és ez a kísérleti és a számított eredmények közötti eltéréshez vezethet. A heterogén katalitikus gyulladási hőmérséklet érzékeny az adszorpciót és deszorpciót jellemző paraméterekre, ezért az ilyen típusú kísérleti adatok felhasználásával pontosabb értékeket kaphatunk e paraméterekre, melyeket azután más katalitikus folyamatok leírásánál is felhasználhatunk.

A felületi reakciók vázmechanizmusát, a hőegyensúlyt és a Frank-Kamenyeckij-féle feltételt figyelembe véve levezettem a katalitikus gyulladás analitikus modelljét, amelynek segítségével értelmezhetők a mért heterogén katalitikus gyulladási eredmények. A vázmodell a heterogén gyulladási folyamat összetett mechanizmusát négy fő lépéssel írja le: a tüzelőanyagra és az oxigénre vonatkozó adszorpciós-deszorpciós egyensúly, a gyors felületi reakció az adszorbeált részecskék között, és a termékek gyors deszorpciója. A sebességmeghatározó lépés a katalizátorfelületen domináns anyagfajta deszorpciója. Levezettem a gyulladási hőmérsékletnek, a gázelegy összetételének, a kísérleti körülményeknek és a fizikai paramétereknek az összefüggését leíró egyenleteket. Ezek segítségével kiszámítható a gyulladási hőmérséklet a gázösszetétel függvényében, ha az adszorpcióra és deszorpcióra, valamint a kísérleti körülményekre vonatkozó paraméterek ismertek. Másrészt, ezek az egyenletek felhasználhatók a heterogén gyulladási hőmérsékletre vonatkozó kísérleti adatok feldolgozására: nemlineáris legkisebb négyzetes illesztéssel megkaphatjuk az ismeretlen fizikai paraméterek becsült értékét.

Ezt az eljárást használtam különféle tüzelőanyag–oxigén elegyek irodalomban közölt gyulladásihőmérséklet-adatainak kiértékelésére polikristályos platina felületen. Eredményként megkaptam a CO, H_2, C_2H_4, C_3H_6 és O_2 deszorpciójának aktiválási energiáját, valamint a H_2, C_2H_4, C_3H_6, O_2 és CH_4 nulla borítottságra vonatkozó megkötődési együtthatóját. Ezen kívül az adszorpciós reakciórendek arányát is meg tudtam határozni. A modell érzékenységanalízise megmutatta, hogy az illesztett paraméterek hatásosak és függetlenek. A meghatározott értékek felhasználása modellekben hozzájárul a katalitikus égési folyamatok pontosabb mennyiségi leírásához.

Abstract

Catalytic combustion is in the focus of research due to its high scientific, industrial and environmental importance. Improvement of the catalytic combustion technology necessitates accurate simulation of heterogeneous processes, which requires realistic physical parameters describing adsorption and desorption. The available models usually employ parameters that have been determined at basically different conditions, which can lead to deviations between the experimental and the calculated results. The heterogeneous catalytic ignition temperature is sensitive to the adsorption and desorption parameters, therefore, experimental data of this type can be used to obtain more reliable values for these parameters, to be used in other models describing catalytic processes.

A new method has been developed for the evaluation of heterogeneous catalytic ignition temperature measurements using an analytical model based on the skeletal mechanism of the surface reactions, the heat balance and the Frank-Kamenetskii condition. It is assumed that the complicated heterogeneous ignition mechanism can be described by four main steps: adsorption-desorption equilibrium of the fuel and oxygen, the fast surface reaction of the adsorbed species and the fast desorption of the products. The rate limiting step is the desorption of the dominant species from the catalyst surface. Equations were deduced to relate the ignition temperature to the gas composition, the experimental parameters and the physical parameters of the adsorption/desorption processes. These equations can be used to predict the ignition temperature as a function of the composition of the gas, if the physical parameters of adsorption and desorption and the parameters of the experimental setup are known. On the other hand, the equations can be applied to evaluate heterogeneous ignition temperature measurements and to obtain unknown physical parameters via non-linear least squares fitting.

The new method was used to evaluate published experimental catalytic ignition temperatures of various fuels – oxygen mixtures on polycrystalline platinum catalysts. The results included the activation energies of the desorption of CO, H_2, C_2H_4, C_3H_6, and O_2, and the zero coverage sticking coefficients of H_2, C_2H_4, C_3H_6, O_2, and CH_4. Furthermore, the ratios of adsorption orders were also determined. Sensitivity analysis of the model confirmed that the parameters determined are effective and independent of each other. Application of the values obtained in simulations contributes to a better quantitative description of catalytic combustion processes.