

Biodízel égési reakciómechanizmusának redukciója

Szakdolgozat
Kémia BSc

JUHÁSZ GERGELY

Témavezetők:

Varga Tamás PhD hallgató
Turányi Tamás egyetemi tanár

Konzulens:

Nagy Tibor tudományos munkatárs

Fizikai Kémiai Tanszék



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest
Természettudományi Kar
Kémiai Intézet
Fizikai Kémiai Tanszék
2015

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is köszönetet szeretnék mondani témavezetőimnek, Varga Tamásnak és Turányi Tamásnak valamint Nagy Tibor külső konzulensnek a szakdolgozati munkám során nyújtott rengeteg lelkes segítségért, támogatásért, a rám fordított időért. Továbbá szeretném megköszönni az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratórium minden munkatársának, hogy segítségükkel és közvetlenségükkel hozzájárultak a dolgozat elkészüléséhez.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	4
2. Irodalmi áttekintés.....	6
2.1. Biodízel-anyagok égésének leírása.....	6
2.2. Módszerek reakciómechanizmusok redukálására.....	8
2.3. Reakciómechanizmusok redukálása szimulációs hibát minimalizáló konnektivitási módszerrel.....	12
3. Az eredmények áttekintése.....	20
3.1 Redukálás magas hőmérsékleti körülményekre.....	23
3.2. Redukálás alacsony hőmérsékletű körülményekre.....	28
Szakdolgozat-összefoglaló.....	33
Summary.....	34
Irodalomjegyzék.....	35
Függelék.....	36

1. Bevezetés

Most és az elmúlt mintegy száz év során a gazdasági fejlődés egyik alapja a fosszilis energiahordozók nagy mennyiségű felhasználása. Bolygónk fosszilis energiahordozókészletei azonban végesek. A dízelolaj helyettesítésére megfelelő lehetőségnek tűnik a biodízel előállítás, és annak felhasználása önmagában vagy dízelolajjal keverve. A biodízel növényi olajokból vagy állati zsírokból rövid szénatomláncú alkoholokkal való átészterezés után állítható elő. A biodízel elterjedt felhasználásához azonban több akadályon kell még keresztül jutni. A gazdaságos és környezettudatos felhasználás elengedhetetlen feltétele olyan motorok tervezése, amelyek összhangban vannak a dízelolaj olyan fizikai és kémiai tulajdonságaival, mint az égési entalpia és a viszkozitás. A korszerű tervezés elengedhetetlen eszköze az égés számítógépes modellezése, mely az adott égési mechanizmus ismeretén alapul.

A legtöbb kémiai reakció nem egyetlen egy lépésben zajlik le, legyen az akár olyan egyszerű is, mint például a hidrogén égése oxigénben. A teljes reakciót leíró egyenletet bruttó reakcióegyenletnek nevezzük. A bruttó reakcióegyenlet elemi reakciólépésekre bontható fel. Az elemi reakciók felelnek meg a reaktánsok közötti molekuláris eseményeknek. A reakciómechanizmus tartalmazza a rendszerben előforduló összes fontos anyagfajta termodinamikai adataikkal és az azok között lejátszódó elemi reakciókat, a sebességi paramétereikkel együtt. Az elemi reakciók sebességét a tömeghatás-kinetika feltételezésével számíthatjuk, és ennek alapján felírható az egyes komponensek képződési sebességét megadó differenciálegyenlet-rendszer. A kezdeti feltételek alapján a differenciálegyenlet-rendszer megoldásával kapjuk meg a nyomás-, hőmérséklet- és koncentráció-idő görbéket. Ha azonban a tervezett motor geometriájának az égés tulajdonságaira gyakorolt hatását akarjuk modellezéssel figyelembe venni, akkor nem elég térben homogén (0D) szimulációkat figyelembe venni.

A térben 3D modellezés során a koncentrációk térben és időben egyaránt változnak. Ennek szimulálásához egy parciális differenciálegyenlet-rendszer felírására van szükség, amelynek megoldása numerikus úton igen hosszú időt vesz igénybe és egy-egy szimuláció végigszámítása akár hetekig is tarthat. Az egyik megoldási lehetőség az ilyen szimulációkra az operátorszeletelés-módszere, amelynek során a teret sok kis, homogénnek tekintett térrészre osztják fel. Ezekre a kis térrészekre külön-külön oldják meg a kémiai differenciálegyenlet-rendszert homogén kinetikát feltételezve, alkalmasan megválasztott rövid időre. A következő lépésben az előbbivel azonos időintervallumra számítják a diffúzió és a

keveredés okozta koncentráció- és nyomásváltozásokat minden térrészben. Ez a módszer lehetővé teszi azt is, hogy a kémiai és fizikai változásokat számító lépések időigényét összehasonlítsuk. Általános megfigyelés, hogy a kémiai tagok számítása gyakran az idő megközelítőleg 99%-át teszi ki, míg a fizikai tagok számítása csak a maradék ~1 % időigényért felelős. Tehát ha a homogén kémiai folyamatokat 10× gyorsabban számítjuk ki, akkor az egész szimuláció ideje több mint 9× lesz gyorsabb ($100/(1+99/10) = 9,17$). A szimulációs idő rövidítésének mechanizmusredukcióval egyértelműen határt szab a fizikai lépésekre fordított 1%-nyi számítási idő, bár az anyagfajták számának csökkentése a fizikai folyamatok (pl. diffúzió) számítási időigényének csökkentésével is együtt jár.

A korszerű merev differenciálegyenlet-rendszereket megoldó algoritmusoknál a számítási idő négyzetesen arányos a változók, azaz ebben az esetben az anyagfajták számával. Ha tehát csökkentjük az anyagfajták számát a felére, akkor a homogén kémiai folyamatok számítására fordított gépidő nagyjából a negyedére ($0,5^2/1=0,25$) csökken.

A fentiek alapján látható, hogy az égések leírására kifejlesztett részletes reakciómechanizmusokban érdemes olyan kisebb méretű mechanizmusokat keresni, melyek közel azonos eredményt adnak bizonyos szimulációk esetén, de amelyek számítási ideje töredéke az eredeti mechanizmusénak. Ezt az eljárást hívják reakciómechanizmusok redukciójának. Szakdolgozatomban a biodízel egyik égési mechanizmusának sikeres redukciójáról számolok be.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Biodízel-anyagok égésének leírása

Az Európában és Észak-Amerikában leginkább elterjedt szója- és repceolaj alapú biodízel öt fő komponensében megegyezik. Ezek a következő anyagok: metil-palmitát ($C_{17}H_{34}O_2$), metil-sztearát ($C_{19}H_{38}O_2$), metil-oleát ($C_{19}H_{36}O_2$), metil-linoléát ($C_{19}H_{34}O_2$), és a metil-linoléát ($C_{17}H_{32}O_2$). Ezen anyagok égési mechanizmusának felírása nehéz, mert a molekulák szénlánc hosszú és molekulaszervezetük bonyolult, ennek következtében az égés során nagyon sokféle köztitermék keletkezik. A téma iránt az utóbbi időben jelentős volt az érdeklődés, és ehhez kapcsolódva több tudományos cikk jelent meg. Westbrook és munkatársai [1] az öt anyagfajta égését leíró részletes mechanizmust közölték, amely nagyjából 4800 anyagfajta és 20000 reakciólépést tartalmaz. Ez a mechanizmus méretéből következően áramlásdinamikai modellezésekben nem alkalmazható.

Nagy számításigényű modellezési feladatokhoz úgynevezett *helyettesítő mechanizmusok* („surrogate mechanism”) alkalmazása a gyakori, amelyek alapvető megközelítése az úgynevezett *helyettesítő tüzelőanyagok* használata („surrogate fuel”). A *helyettesítő tüzelőanyagok* olyan molekulák, melyek megfelelő arányú elegye azonos tulajdonságokkal rendelkezik, mint a modellezni kívánt valódi tüzelőanyag. Például a Chang és munkatársai által közölt [2] biodízel égési mechanizmus a következő három helyettesítő tüzelőanyagot tartalmazza: *n*-dekán, metil-5-dekanoát és metil-dekanoát. A metil-5-dekanoát és metil-dekanoát arányával beállítható egy adott tüzelőanyag esetén a telített és telítetlen zsírsav-észterek aránya, míg az *n*-dekán arányának változtatásával szabályozható a tüzelőanyag C/H/O aránya és égéshője.

A helyettesítő tüzelőanyagok használatának gyakorlati előnye, hogy a mechanizmusnak kevesebb anyagfajta az égését kell leírnia, csak kevesebb anyagfajta és reakciót tartalmaznak, így modellezésük kevesebb számítási igénnyel jár. Ezek alkalmazása előnyös a kísérletek megismételhetőségének szempontjából, mivel a helyettesítő tüzelőanyag összetétele 100%-ig ismert és állandó, míg a valódi biodízel-olaj pontos összetétele nehezen meghatározható és alapanyagtól, előállítás módjától függően változó. A helyettesítő anyagfajta és az azokból álló modellek gyakorlati jelentőségét mutatja az a jelentős számú cikk, melyben ezekkel foglalkoznak. Néhány ilyen cikknek és a bennük kifejlesztett reakciómechanizmusoknak a rövid összefoglalása az 1. táblázatban látható.

Szerzők	Év	Hiv.	Helyettesítő tüzelőanyagok	Felhasznált módszerek a mechanizmus redukciójára	Égési körülmények: kezdeti hőmérséklet és nyomás
Chang és munkatársai	2015	[2]	metil-5-dekanoát metil-dekanoát <i>n</i> -dekán	reakciórendszer- szétcsatolás módszer DRG	750–1100 K
					10; 20 atm
Mohamed és munkatársai	2013	[3]	metil-butanoát metil-(E)-2-butanoát <i>n</i> -heptán	DRG-ESPA Koncentráció- csúcsanalízis	630–1350K
					1,35 ; 4,10 MPa
Luo és munkatársai	2012	[4]	metil-dekanoát metil-9-dekanoát <i>n</i> -heptán	DRG Izomer lumping DRG-ASA	700-1800 K
					1-100 atm.
Ng és munkatársai	2013	[5]	<i>n</i> -heptán metil-krotonát metil-butanoát	Koncentráció- csúcsanalízis	750–1350 K
					40-60 bar

1. táblázat. Redukált biodízel mechanizmusok az irodalomban.

Chang és munkatársai helyettesítő égési mechanizmust alkottak *n*-heptán [6], metil-dekanoát, és metil-5-dekanoát mechanizmusokat beleolvasztva redukált C₂-C₃ égés mechanizmusba [7] és a részletes H₂/CO/C₁mechanizmusba [8] reakció rendszer szétcsatolás módszert alkalmazva [6].

Mohamed és munkatársai metil-butanoát és metil-(E)-2-butanoát rész mechanizmusokat redukáltak DRG-ESPA és koncentrációcsúcs-analízis módszerrel Gail és munkatársai részletes mechanizmusából [9] majd a redukált mechanizmusokat kombinálták *n*-heptán [10] reakciómechanizmussal.

Luo és munkatársai a Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) által publikált, nagy molekulájú (C₇–C₂₀) szénvegyületek oxidációját leíró részletes mechanizmust redukálták DRG, DRG-ASA és izomer lumping módszerekkel. Az így előállt helyettesítő tüzelőanyag-mechanizmus metil-dekanoát, metil-9-dekanoát és *n*-heptán alapú.

Ng és munkatársai új helyettesítő tüzelőanyagokon alapuló biodízel-égés mechanizmust fejlesztettek három mechanizmus kombinálásával. A metil-krotonát [9] és metil-butanoát [11] mechanizmusokat redukálták termelődésséesség-analízis módszerrel és a lokális érzékenységi mátrix főkomponens-analízisével. A kapott redukált mechanizmusokat az *n*-heptán [12] égési mechanizmusával olvasztották össze.

További redukálás céljából, a Chang és munkatársai által publikált mechanizmust választottam. A választás oka, hogy a reakciómechanizmus kisméretű, és a többi tárgyalt mechanizmustól eltérően nem *n*-heptán hanem *n*-dekán helyettesítő molekulát alkalmaz, és emiatt közelebbi hasonlóságot mutat az eredeti tüzelőanyaghoz.

2.2. Módszerek reakciómechanizmusok redukálására

Reakciómechanizmusokat általában kémiai reakciók térben homogén vagy inhomogén szimulálásának céljából fejlesztnek. Térben homogén szimuláció esetén a fizikai kémiai mennyiségeket függetlennek tekintjük a tér koordinátáitól, míg inhomogén esetben a koncentrációk, a nyomás és a hőmérséklet pontról pontra változnak. Az inhomogén kémiai szimulációk számítási igénye lényegesen nagyobb, mint a térben homogén szimulációké. Az inhomogén szimulációk jelentős idejét a kémiai folyamatok számítása teszi ki. Kiemelt gyakorlati jelentősége van az inhomogén modellezésnek, például belső égésű motorok tervezésénél. Egy részletes mechanizmusból sokszor létrehozhatunk egy hasonlóan pontos, de gyorsabb számításokat lehetővé tevő, kisebb méretű, ún. redukált mechanizmus. A minél kisebb mechanizmusra törekvést sok minden indokolja. A részletes mechanizmus gyakran tartalmaz olyan anyagfajtákat és reakciókat, amelyek hatása elhanyagolható. A részletes mechanizmust gyakran nagyon tág hőmérséklet-, nyomás- és összetétel-tartományra fejlesztik, míg egy adott gyakorlati felhasználás szempontjából gyakran csak egy szűkebb tartomány lényeges. Egy részletes mechanizmusból többféle módszerrel juthatunk el kisebb méretű, gyorsabb számításokat lehetővé tevő redukált mechanizmushoz.

A mechanizmusredukció módszereit alapvetően aszerint csoportosíthatjuk, milyen változást ér el egy részletes mechanizmuson:

1. A mechanizmusredukciós módszerek egy része csökkenti a mechanizmust alkotó anyagfajták számát. Ez mindig maga után vonja a reakciók számának csökkenését is, ugyanis az elhagyott anyagfajták reakciói is eltávolításra kerülnek.
2. Vannak olyan módszerek, amelyek kifejezetten a felesleges reakciólépések eltávolítására alkalmasak, miközben az anyagfajták száma nem feltétlenül változik.
3. Más módszerek egyes anyagfajták vagy reakciók összevonása révén csökkentik a mechanizmus méretét és ezzel a számítási időt.

2.2.1. Anyagfajta eltávolításon alapuló redukciós módszerek

Az irodalomban számos módszer található anyagfajta eltávolítására [13]. Közös vonásuk, hogy meg kell adnunk a fontos anyagfajtákat, amelyek koncentrációprofiljának pontos számítását várjuk el a redukált mechanizmustól. Ehhez a redukált mechanizmusban a

fontos anyagok mellett, ún. szükséges anyagoknak is jelen kell lenniük, míg a részletes mechanizusból eltávolítható anyagokat felesleges anyagoknak nevezzük. Fontos anyagnak általában a kiindulási anyagokat, főbb végtermékeket, esetleges kísérletileg is mérhető közti-termékeket, gyököket szokás választani.

Az anyagfajta-eltávolításon alapuló módszerek közül az irányított relációs gráf módszeren (Directed Relation Graph, DRG, [14]) alapulók a legelterjedtebbek, könnyű implementálhatóságuk és kis számításigényük miatt. A DRG-módszer hatékonysága tovább javítható a szimulációs hiba anyagfajta eltávolítására való érzékenysége vizsgálatával (DRG-aided sensitivity analysis, DRGASA, [15]). Szimulációs hibának nevezzük a teljes és a redukált mechanizmus szimulációs eredményeinek eltérését. A DRG alapú módszerek közül az egyik leghatékonyabb a hibaterjedést figyelembevevő DRG-módszer (DRG with Error Propagation, DRGEP, [16]). Anyagfajta eltávolítására az ELTE TTK Reakciókinetikai Laboratóriumában kifejlesztett módszer a szimulációs hiba minimalizáláson alapuló konnektivitási módszer (Simulation Error Minimization Connectivity Method, SEM-CM, [17], [18]), ami a konnektivitási módszeren (Connectivity Method, CM, [19]) alapul és a redukált mechanizmus méretét illetően hatékonyabbnak bizonyult a DRG alapú módszereknél is. A következő alfejezetekben ezen módszerek elméletét tekintem át.

Irányított relációs gráf módszer (Directed Relation Graph, DRG)

A DRG-módszer [14] a mechanizmus anyagfajtait egy gráf csúcsainak felelteti meg. A fontos anyagokból kiindulva az irányított éleket behúzával építi fel a redukált mechanizmust kijelölő kapcsolati gráfot. Az A fontos anyagfajta csúcsából akkor indul el egy másik B anyagfajta-hoz tartozó csúcs felé, ha a B anyagfajta eltávolítása a mechanizusból közvetlenül jelentős hibát okoz az A csúcs-hoz tartozó anyagfajta koncentrációváltásának számításában. Ezt a hatást az alábbi r_{AB} mérőszámmal jellemzi:

$$r_{AB} = \frac{\sum_{i: \text{reakció}} |v_{A,i} R_i|}{\sum_{i: \text{reakció}} |v_{B,i} R_i|} \quad (1)$$

ahol $v_{A,i}$ az A anyagfajta sztöchiometriai együtthatója az i -edik reakcióban, R_i az i -edik reverzibilis reakció nettó sebessége, amely a két ellentétes irányú reakció sebességeinek különbsége. A módszer azokhoz a B anyagfajtákhoz húz nyílakat az A fontos anyagok csúcsaiból kiindulva, amelyekre az r_{AB} mérőszám nem kisebb, mint egy általunk megadott ε tolerancia érték, azaz $r_{AB} \geq \varepsilon$. Az eljárást addig folytatjuk a kibővült kapcsolati gráffal, amíg már további nyíl nem húzható be az adott feltétel mellett. Amennyiben $\varepsilon=1$, akkor a redukált

mechanizmus csak a fontos anyagokat tartalmazza, míg ha $\varepsilon=0$, akkor az összes anyagfajta kiválasztásra kerül. Az ε értékét addig csökkentjük egyre nagyobb redukált mechanizmust kapva, amíg az kellően pontos nem lesz. Ennek a módszernek hátránya, hogy az ε és a szimulációs hiba között nincs közvetlen kapcsolat, és ezzel nem kapható meg a lehető legkisebb méretű mechanizmus adott szimulációs hibához.

DRG-alapú érzékenység analízis (DRG-aided Sensitivity Analysis, DRGASA,)

A DRG-módszer hatékonyságának fokozására fejlesztették ki a DRGASA-módszert [15], amely a DRG-módszer által beválasztott, de valójában felesleges anyagfajta azonosítására alkalmas. Első lépésként a DRG-módszert alkalmazva nagyon kis ε -érték mellett azonosítunk eltávolítandó anyagfajta. Ezután a valóban használni kívánt ε -értékhez közel eltávolított ε értékű anyagokra egyesével teszteljük, hogy mekkora szimulációs hibát okozna az eltávolításuk. Innen ered az érzékenységanalízis elnevezés. Ezzel a DRGASA a DRG-módszer több hibáját kijavította, és sokkal kevesebb felesleges anyagot azonosít szükségesnek.

Hibaterjedéses DRG-módszer (DRG with Error Propagation, DRGEP)

A DRGEP [16] a DRG-módszer egy továbbfejlesztett változata. A módszer előnye, hogy az elsőrendben nem csatolódó, azaz közös reakciókban nem szereplő anyagoknak a közvetett kinetikai kapcsolatát is mérni tudja. A DRG-módszerhez hasonlóan egy irányított gráfot hoz létre Egy B anyagnak egy A fontos anyag koncentrációváltozására ható i út szerinti közvetett hatását a két anyag közti irányított út mentén vett hatástényezők (r_{XY}) szorzatával (r_{AB}) jellemzi:

$$r_{AB,i} = \prod_{XY \in i} r_{XY} \quad (2)$$

Az r_{XY} hatástényezők számításához a DRG-módszertől eltérően, a nevezőben a keletkezési ($K_X > 0$) és fogyási sebességek ($F_X > 0$) maximumát kell venni:

$$r_{XY} = \frac{\sum_{i: \text{reakció}} |v_{X,i} R_i|}{\max(K_X, F_X)} \quad (3)$$

A B anyag A anyagra való közvetett hatását R_{AB} számmal, az $r_{AB,i}$ értékek minden lehetséges i út feletti maximumával jellemzi:

$$R_{AB} = \max_i r_{AB,i} \quad (4)$$

Ennek kiszámítása nem ütközik kombinatorikai problémákba, mert a közvetlen hatástényezők mindig egy és nulla közé esnek, így a fontos anyagoktól távolodva a közvetett hatástényezők monoton csökkennek. A DRG-módszerhez hasonlóan egy általunk megadott, egynél kisebb, pozitív ε küszöbértékekkel szabályozható a szükséges anyagok listája, amelyekre teljesül, hogy $R_{AB} \geq \varepsilon$.

Konnektivitási módszer (Connectivity Method, CM)

A konnektivitási módszer az anyagfajtáknak a fontos anyagfajtákhoz való kinetikai csatolódása alapján állapítja meg a további szükséges anyagfajtákat [19]. Két anyagfajta közti kinetikai csatolódást a konnektivitási módszer a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer lognormált Jacobi-mátrixának (\bar{J}) elemeivel méri, így például az alábbi mátrixelem

$$\bar{J}_{ij} = \frac{y_i}{f_j} \frac{\partial f_j}{\partial y_i} = \frac{\partial \ln f_j}{\partial \ln y_i} \quad (5)$$

megmutatja, hogy az i -edik anyagfajta koncentrációjának kicsiny relatív változtatása ehhez képest hányszoros relatív változást eredményez a j -edik anyagfajta termelődési (koncentrációváltozási) sebességében. A kezdeti anyagfajta-lista csak a fontos anyagokat tartalmazza, amelyekhez a többi anyag kinetikai csatolódása az alábbi összeggel jellemezhető:

$$B_i = \sum_j \bar{J}_{ij}^2 \quad (6)$$

A konnektivitási módszer a B_i értékek alapján rangsorolja az anyagfajtákat, és a legerősebben csatolódo anyagokat hozzáadja a kezdetben kiválasztott anyagfajták csoportjához. Az így kapott anyagfajta-listával addig ismétli a fenti anyagfajta-rangsorolási és anyagfajta-kiválasztási lépéseket, amíg a B_i értékek a még be nem választott anyagfajtákra mind kicsik lesznek, vagy jelentősen kisebbek, mint a beválasztott anyagoké. Az így kapott fontos és további szükséges anyagfajták reakcióiból áll elő a redukált mechanizmus. Ezek a reakciólépések a termékoldalon sem tartalmaznak redundáns anyagokat.

Kis, legfeljebb 50-100 anyagfajta tartalmazó mechanizmusok esetén a szükséges és a felesleges anyagfajták csoportja általában néhány iteráció után már élesen elkülönül, és egyértelműen előáll a redukált mechanizmus. A módszer hátránya, hogy nagyobb

mechanizmus esetén a B_i értékek spektrumában számos iteráció után sem jelentkezik szétválás, így nem különül el a szükséges anyagok csoportja. A módszer másik hátránya, hogy a redukált mechanizmus pusztán a B_i értékek alapján állapítja meg az anyagfajták szükségességét, így a kiválasztott anyagok egyformán fontossá válnak a kezdeti fontos anyagokkal, amelyek súlya így egyre inkább lecsökken.

Szimulációs hibát minimalizáló konnektivitási módszer (Simulation Error Minimization Method, SEM-CM)

Az eddigi módszerek közös jellemzője volt, hogy egy a szimulációs hibától független paraméter alapján redukáltak, és a redukált mechanizmus pontossága csak a redukció utáni modellfutásból derült ki. Ezzel ellentétben a SEM-CM módszer [17], [18] lényege, hogy egy anyagfajta-hozzáadási lépésben több erősen csatoló anyagfajta-csoport közül azt adja a mechanizmushoz, amelyik bevitelével a redukált mechanizmus szimulációs hibája a legnagyobb mértékben csökkenthető. Ennek következtében ennek a módszernek a számítási igénye jelentősen nagyobb, cserében azonos szimulációs hibához lényegesen kisebb redukált mechanizmust szolgáltat. A módszert az ELTE Reakciókinetikai laboratóriumában fejlesztették ki, és az előzőekben bemutatott módszerekkel összevetve azt találták, hogy azonos hiba mellett lényegesen kisebb méretű redukált mechanizmust eredményezett [17]. Ezt a módszert választottam a biodízel-mechanizmus redukálásához. A módszer főbb lépéseit részletesen a 2.3 fejezetben tárgyalom.

2.3. Reakciómechanizmusok redukálása szimulációs hibát minimalizáló konnektivitási módszerrel

2.3.2. A szimulációs hiba jellemzése

A redukált mechanizmus pontosságát a teljes és a redukált mechanizmusok szimulációs eredményei közötti eltérést mérő szimulációs hibával jellemezhetjük. A szimulációs hiba vizsgálható koncentráció-, hőmérséklet- és nyomásprofilokra, illetve ezekből származtatott tulajdonságokra, például egy elegy gyulladási idejére vagy lamináris lángsebességére. A SEM-CM módszerben a szimulációs hibának irányító szerepe van fontos anyagok kiválasztásában, ezért ennek tárgyalására részletesen kitérek.

A SEM-CM módszer alapján az i -edik fontos anyagfajta t_j időpontbeli lokális szimulációs hibája, amelyet $\delta(t_j)$ jelöl, a következő képlettel adható meg:

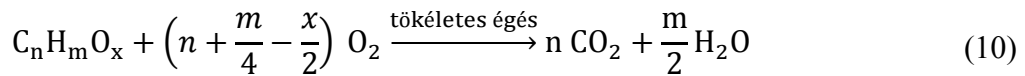
$$\delta_i(t_j) = 2 \frac{c_i^{\text{red}}(t_j) - c_i^{\text{teljes}}(t_j)}{c_i^{\text{teljes}}(t_j) + c_{i,\text{MAX}}^{\text{teljes}}} \quad (7)$$

ahol $c_i^{\text{teljes}}(t_j)$ és $c_i^{\text{red}}(t_j)$ az i -edik anyagfajta koncentrációi a t_j időpontban a teljes és a redukált mechanizmusokkal számolva, és $c_{i,\text{MAX}}^{\text{teljes}}$ az i -edik anyagfajta teljes mechanizmussal számolt legnagyobb koncentrációértéke a szimulációs időintervallumban. Ezt a hibafüggvényt vegyes hibafüggvénynek nevezzük, mivel relatív és skálázott abszolút hibaként is képes viselkedni:

$$\delta_i(t_j) \approx \delta_{i,\text{relatív}}(t_j) = \frac{c_i^{\text{red}}(t_j) - c_i^{\text{teljes}}(t_j)}{c_i^{\text{teljes}}(t_j)} \quad \text{ha } c_i^{\text{teljes}}(t_j) \sim c_{i,\text{MAX}}^{\text{teljes}} \quad (8)$$

$$\delta_i(t_j) \approx \delta_{i,\text{abszolút}}(t_j) = \frac{c_i^{\text{red}}(t_j) - c_i^{\text{teljes}}(t_j)}{c_{i,\text{MAX}}^{\text{teljes}}/2} \quad \text{ha } c_i^{\text{teljes}}(t_j) \ll c_{i,\text{MAX}}^{\text{teljes}} \quad (9)$$

A vegyes hibafüggvény alkalmazására a homogén térbeni kémiai modellezés tulajdonságai miatt van szükség. Homogén (más néven nulla térbeli dimenziójú) modellezésnek nevezzük azt a rendszert, melyben a fizikai paraméterek (nyomás, hőmérséklet, stb.) és az anyagok koncentrációja térben homogén a reakció teljes időtartamára. A modellezés kezdeti időpontjában a levegő és az tüzelőanyag is jelen van. Ezek koncentrációja folyamatosan csökken a reakció során. Ha a tüzelőanyag teljes szén és hidrogén tartalma az égés során szén-dioxiddá és vízzé alakul, akkor sztöchiometrikus égésről beszélünk. Oxigéntartalmú tüzelőanyagok tökéletes égésére az alábbi sztöchiometriájú egyenlet írható fel:



Az égéshez szükséges O_2 mennyiségén tehát a víz és CO_2 oxigéntartalmának az tüzelőanyag molekulák esetleges oxigéntartalmával csökkentett értékét értjük (például észterek, alkohol esetén). Az ekvivalenciaarány (φ) megadja, hogy az aktuális tüzelőanyag- és az oxigén koncentrációk milyen arányban vannak a sztöchiometrikus égéshez szükséges tüzelőanyag-oxigénarányhoz képest. A vegyes hibafüggvény alkalmazására azért van szükség, mert míg a relatív hiba a kis koncentrációk nagy relatív eltérését hangsúlyozza ki, addig az abszolút hiba csak a nagy koncentrációkülönbségekre érzékeny.

A redukált mechanizmus szimulációs hibájának jellemzésére a SEM-CM módszerben többféle globális hibát vezettek be. Az i -edik anyagra vonatkozó maximális koncentrációhiba $\delta_{i,MAX}$, amely a lokális hibák maximuma az összes n_j számú időpontnál. Bevezethető az összes fontos anyag koncentrációjára vonatkozó maximális hiba, amit a hibák maximumával definiálunk. A fontos anyagfajtákra továbbá definiáljuk a középhibát (átlagos négyzetes eltérés négyzetgyöke, Root Mean Square Error, RMS, $\delta_{i,RMS}$), valamint a fontos anyagfajták (számuk n_{fontos}) hibájának összességére a globális középhibát (δ_{RMS}):

$$\delta_{i,RMS} = \sqrt{\frac{1}{n_j} \sum_{ij} \delta_i(t_j)^2} \quad (11)$$

$$\delta_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n_{fontos}} \sum_i \delta_{i,RMS}^2} \quad (12)$$

Homogén gyulladási folyamatokat legtöbbször nagymértékű hirtelen nyomás- és hőmérséklet emelkedés kísér. A kémiai folyamatok sebessége általában gyorsan növekszik a hőmérséklet emelkedésével, így a reaktánsok és termékek koncentrációjának időbeli alakulása szintén meredek változást mutat a gyulladás időpontja körül. A hasonló viselkedés miatt a hőmérséklet-idő-függvény hibája szintén szolgálhat a SEM-CM eljárás minimalizálandó célfüggvényeként, miközben a reaktánsokhoz és főbb termékekhez, mint fontos anyagokhoz való erős kinetikai csatolódás alapján állapítjuk meg a lehetséges beválasztandó anyagok listáját. A koncentrációfüggvények hibájának analógiájára bevezethetünk relatív lokális nyomás- és hőmérséklet hibákat.

$$\delta_j = \frac{p^{red}(t_j) - p^{teljes}(t_j)}{p^{teljes}(t_j)} \quad (13)$$

$$\delta_j = \frac{T^{red}(t_j) - T^{teljes}(t_j)}{T^{teljes}(t_j)} \quad (14)$$

Ezek alapján az összes időpont figyelembevételével globális maximum és közepes hibák definiálhatók a koncentrációk globális hibáival analóg módon. Homogén gyulladás esetén fontos mérhető mennyiség a gyulladási idő (τ), ami a hőmérséklet- vagy a nyomásprofil idő szerinti deriváltjának maximumának idejével jellemezhető. A gyulladási idő

pontos ismerete lényeges belső égésű motorok tervezésénél, ezért a redukált mechanizmus jóságának jellemzésére a gyulladási időre szintén definiálunk egy relatív hibát.

$$\delta_j = \frac{\tau^{\text{red}} - \tau^{\text{teljes}}}{\tau^{\text{teljes}}} \quad (15)$$

Ha a mechanizmusredukciót egyszerre több körülményre végezzük, akkor szükséges az ezek együttesén számított globális hibák bevezetése. Több körülményre vonatkozó maximális és közepes globális hibák számíthatóak elvégezve a maximumképzést és a gyöknégyzet-átlagolást az egyes körülményekre kapott globális hibákra.

2.3.3. A fontos anyagfajták kiválasztásának módszere

A SEM-CM módszer szemléltetésére érdemes átgondolni a CM módszer hiányosságait az anyagfajták kiválasztásánál. A CM módszer esetében ha egy anyagfajtát nem választunk ki, akkor az összes reakciója törlődik a mechanizusból. Bizonyos esetekben ez nagy hibát jelenthet. Tekintsünk példaként egy irreverzibilis reakciót: $A+B \rightarrow C$, ahol csak A fontos anyagfajta. A CM módszer a B anyagot fontosnak választja ki, mivel koncentrációváltozása nagy hatással van A anyagfajta koncentráció változási sebességére. Ellenben a C anyagfajtát nem választjuk ki, mivel a C anyag nem vesz részt reaktánsként az A anyagfajtát termelő vagy fogyasztó reakciókban. Mivel a C anyag nem szerepel a mechanizmusban, ezért annak minden reakcióját elhagyjuk, így ezt a reakciót is.

Ennek a hibának a kiküszöbölésére a SEM-CM anyagfajták helyett *kiegészítő készleteket* építkezve hozza létre a redukált mechanizmust. Egy *kiegészítő készlet* olyan anyagfajták készlete, melyeket még nem tartalmaz a mechanizmus, de azok bevitelével a reakciók száma legalább eggyel növekszik.

Két másik fontos fogalom a módszerrel kapcsolatban az *élő anyagfajta* és a *konzisztens mechanizmus*. Egy E anyagfajta *élő*, ha koncentrációjának kezdeti értéke nem nulla, vagy ha van olyan reakció a mechanizmusban, melynek során termelődik (például: $A+B \rightarrow E$). Ennek a fogalomnak a szükségességét a következő példa jól szemlélteti. Legyen egy egyszerű mechanizmusunk, mely 2 reakcióból áll: $A + B \rightarrow C$ és $D \rightarrow B$. Tekintsük egyedül az A anyagfajtát fontosnak, valamint legyen az A és D anyagfajtákon kívül az összes anyagfajta kezdeti koncentrációja nulla. Ebben az esetben kiegészítő készletként a B és C anyagok választhatóak ki. A B anyag kezdeti koncentrációja a kezdeti időpontban nulla és D hiányában nem is termelődik, így a B anyag elhagyása egy kémiaailag nem használható

mechanizmust eredményez. Ennek elkerülésére mindig biztosítani kell, hogy a mechanizmus csak olyan anyagfajtákat tartalmazzon, melyeknek koncentrációja nem állandóan nulla.

A fenti problémára ad megoldást az *élővé tétel*. Egy kiegészítő készlet kiválasztása után a benne lévő anyagfajtákat megvizsgáljuk hogy élők-e, a nem élő anyagfajtákra megkeressük az őket termelő reakciólépéseket, és az azokban szereplő eddig ki nem választott anyagokból kiegészítő készleteket hozunk létre. Ez azt jelenti, hogy olyan anyagfajtákat választunk melyek biztosítják, hogy minden anyagfajta élő legyen a mechanizmusban. Azt a mechanizmust melyben minden anyagfajta élő, *konzisztens mechanizmusnak* nevezzük.

Az élővé tétel teljes folyamata:

1. A kiterjesztett készlet anyagfajtáinak vizsgálata. Ha van olyan anyagfajta, melynek kezdeti koncentrációja nulla, és nincsen termelő reakciója akkor a 2. lépés következik; ha nincsen ilyen anyagfajta, akkor az élővé tétel teljesnek tekinthető.
2. A nem élő anyagfajtákhoz megkeressük az azokat termelő reakciólépéseket, és az azokban szereplő, eddig ki nem választott anyagokból kiegészítő készleteket hozunk létre.
3. Bevezetjük az \bar{M} mátrixot, melynek elemeit t_N időpontban megfeleltetjük a $t_0 - t_N$ időpontokban számított lognormált Jacobi-féle mátrixok azonos elemei abszolút értékének maximumával.

$$\bar{M}_{ij}(t_N) = \max_{L \leq N} |\bar{J}_{ij}(t_L)| \quad (16)$$

4. A 2. pontban megállapított minden kiegészítő készletre ($k=1, \dots, n_k$) kiszámítjuk a nem élő anyagokra való átlagos kinetikai csatolódást, amelyet az alábbi egyenlet definiál:

$$\bar{C}_k = \frac{1}{n_k} \sum_{i \in k. \text{ készlet}} \bar{B}_i = \frac{1}{n_k} \sum_{i \in k. \text{ készlet}} \sum_{j \text{ nem élő}} \bar{M}_{ij}^2 \quad (17)$$

1. A kiegészítő készleteket \bar{C}_k értékeik szerint rangsoroljuk.
2. A legnagyobb \bar{C}_k értékű kiegészítő készlettel bővül a kiterjesztett készletet.
3. Visszatérés az első lépésre.

2.3.4. A SEM-CM eljárása

A kezdő lépés

Az első lépésben a teljes mechanizmussal szimulációt végzünk azon körülményeknél, melyekre a redukciót végezzük. A szimulációk során számos időpontban kiszámítjuk a fontos anyagfajták koncentrációját, a nyomást és a hőmérsékletet, valamint az egyéb, számunkra fontos más lokális és globális jellemzőket, például a gyulladási időket. A kinetikai csatolódást ezekben az időpontokban fogjuk vizsgálni, ezért kiszámítjuk a rájuk vonatkozó lognormált Jacobi mátrixokat. A kapott adatokat elmentjük.

Kiegészítő készletek azonosítása

A pillanatnyilag kiválasztott anyagfajtákhoz (ez kezdetben csak a fontos anyagfajtákat jelenti) megkeressük a kiegészítő készleteket. A kiegészítő készletek kiválasztásához a már beválasztott anyagok reakcióit vizsgáljuk meg. Ha találunk olyan reakciót, mely tartalmaz legalább egy eddig még be nem választott anyagfajtát, akkor ezek az anyagfajták alkotnak egy kiegészítő készletet. Az összes reakció esetén elvégezve ezt az ellenőrzést megkapjuk az összes lehetséges kiegészítő készletet tartalmazó listát. Mivel egy kiegészítő készlet többször is szerepelhet a listában, ezért a listában szereplőket összevetjük egymással, és az azonosakból csak egyetlen példányt hagyunk meg.

A kiegészítő készletek rangsorolása

Az előző lépésben kiválasztott kiegészítő készletek kapcsolódásának erősségét a fontos anyagokhoz a C_K értékkel jellemezzük, mely a készletben szereplő n anyagfajtákra a B_i értékek átlaga:

$$C_k = \frac{1}{n_k} \sum_{i \in k \text{ készlet}} B_i = \frac{1}{n_k} \sum_{i \in k \text{ készlet}} \sum_{j \in k \text{ csoport}} J_{ij}^2 \quad (18)$$

Az átlagolásra szükség van, mivel anélkül a több anyagfajtát tartalmazó kiegészítő készletek C_k értéke mindig magasabb lenne. Érdemes megemlíteni, hogy olyan anyagfajták B_i értéke sem feltétlenül nulla, amelyek közvetlenül nem vesznek részt reakciókban (például nemesgázok) ha jelentős szerepük van harmadiktest ütközési partnerként.

A kiegészítő készletek kiválasztása

Előnyös több kiegészítő készlet megvizsgálása, egyrészt mert sok hasonló erősségű C_k értékkel jellemezhető kiegészítő készlet várható, másrészt a redukált mechanizmus hibáját nem biztosan a legnagyobb C_k értékű készlet hozzáadása csökkenti a legnagyobb mértékben. Minden egyes kiválasztott kiegészítő készlettel létrehozunk egy-egy *kibővített készletet*. A legerősebben csatolódó azon *kibővített készletek* számát, amelyeket további vizsgálatnak vetünk alá, *vizsgálati mélységnek* nevezzük.

Konzisztens redukált mechanizmusok létrehozása

Az előző lépésben létrehozott kibővített készleteket ellenőrizzük, hogy a modellezés minden időpontjában konzisztensek-e. Ha egy anyagfajta nem élő, akkor újabb kiegészítő készlet hozzáadásával élővé tesszük. Ezt addig ismételjük, amíg a mechanizmus konzisztens nem lesz.

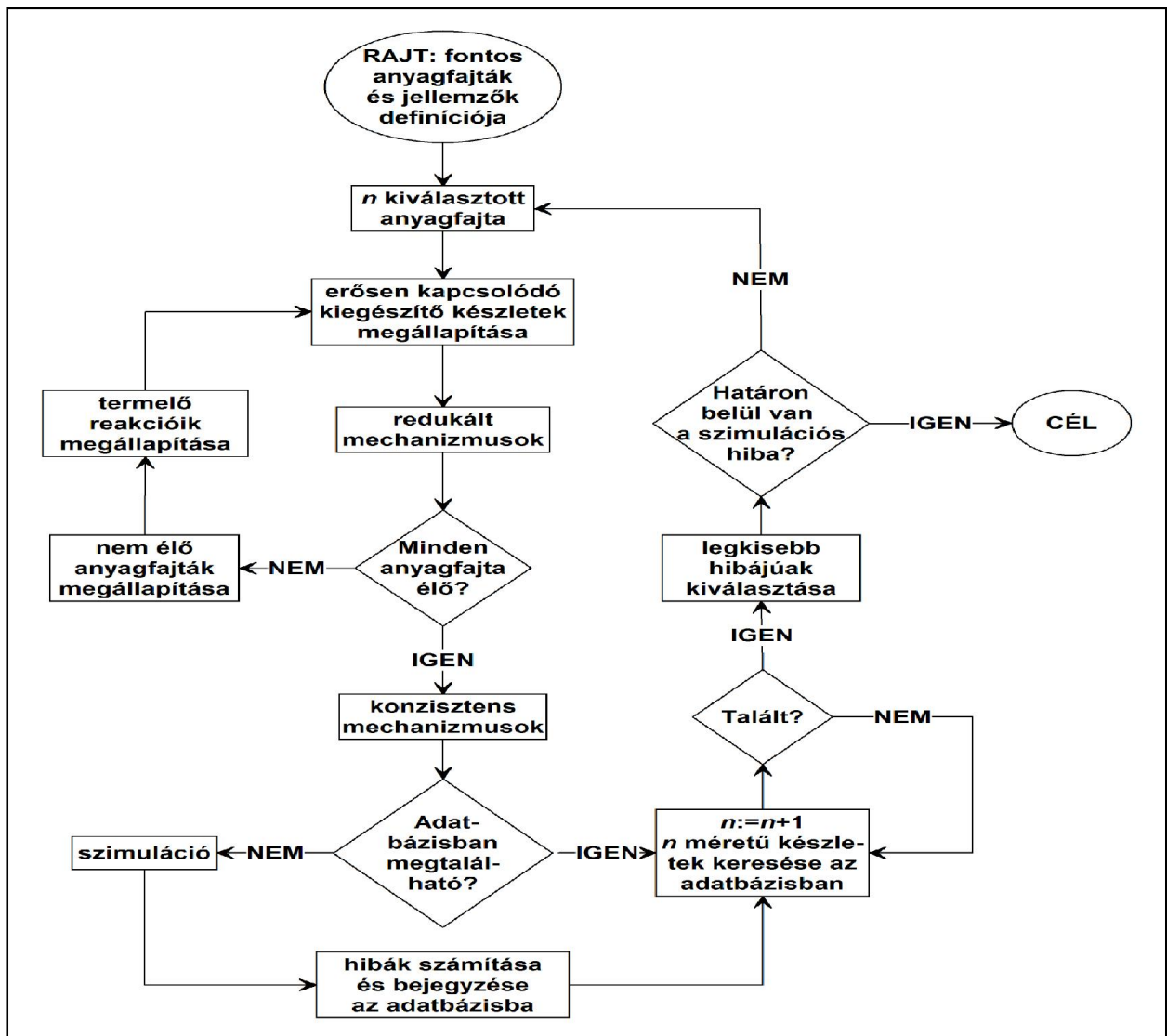
A kibővített készletek által alkotott mechanizmusok szimulálása

Az egyes redukált mechanizmusokkal elvégezzük a redukcióhoz kiválasztott körülmények szimulációit, majd a kapott eredményeket összevetjük azzal, amit az eredeti mechanizmus azonos körülményekre való szimulációjakor kaptunk. Annak következtében, hogy több kibővített készletet vizsgálunk egy iterációs lépés során és ezek eltérő számú anyagfajta tartalmazzak, így ugyanazon részmechanizmus vizsgálata több egymás utáni iterációban is felmerülhet, mint lehetséges optimális redukált mechanizmus. Azért, hogy elkerüljük egy redukált mechanizmus többszöri modellezését, az eredményeket egy rendezett adatbázisban tároljuk, és minden modellezés előtt ellenőrizzük, hogy az adott mechanizmusra és körülményre történt-e korábban szimuláció.

Új ciklus indítása

A mechanizmusok tesztelése és eredményeinek adatbázisban eltárolása után megvizsgáljuk az előző ciklus kiindulási részmechanizmusához képest eggyel növelt számú anyagfajtaival rendelkező mechanizmusokat az adatbázisban. Ha ilyen nem létezik, akkor addig növeljük az anyagfajta-számot, amíg nem találunk bejegyzést az adatbázisban. A mechanizmusredukció alkalmazásával elsősorban a δ_{MAX} maximális hiba csökkentése a cél, ezért a legkisebb δ_{MAX} hibájú alapkészletet választjuk ki az adatbázisból az aktuális anyagfajta-számnál, és azzal ismételjük meg az eljárást. Az eljárást addig ismételjük, amíg

valamely redukált mechanizmus δ_{MAX} hibája nem csökken az elvárt érték alá. Mivel a δ_{MAX} hiba nem érzékeny a mechanizmus legtöbb változására, ezért a redukción egy másik szálon is folytatjuk, ami a δ_{RMS} hibát hivatott csökkenteni. Minden ciklus újratekintésénél az adatbázisban megkeressük a legkisebb δ_{MAX} és δ_{RMS} hibájú két részmechanizmust, és mindegyikkel végrehajtjuk a SEM-CM eljárás egy hozzáadási ciklusát. Sokszor a δ_{RMS} hiba által vezetett anyagfajta kiválasztási szál fogja megtalálni a legkisebb méretű elvárt δ_{MAX} hibájú redukált mechanizmust, mivel a δ_{RMS} hiba érzékenyen reagál a mechanizmusban bekövetkező legtöbb változásra, ezért hatékonyabban találja meg az optimális mechanizmust. Ha a redukált mechanizmus pontossága eléri az általunk megadott küszöbértéket, az adott mechanizmusredukció anyagfajta eltávolítási részét befejezettnek tekintjük. A SEM-CM módszer eljárását az 1. ábrán látható folyamatábrával foglalhatjuk össze.



1. ábra. A SEM-CM eljárást összefoglaló folyamatábra [18].

3. Az eredmények áttekintése

A diplomamunkám során a Chang és munkatársai [2] által közölt biodízel-égési mechanizmust redukáltam. A részletes mechanizmus 62 anyagfajta és 172 reakciót tartalmaz. A reverzibilis reakciókat irreverzibilis reakciópárokra szétbontva 330 irreverzibilis reverzibilis reakciót kapunk (a mechanizmus 14 irreverzibilis reakciót tartalmaz eredetileg is). Törekedtem egy széles kiindulási hőmérsékleti tartományra, illetve egy kizárólag magas hőmérsékletre alkalmazható mechanizmus előállítására. Ezt a bontást indokolja az alacsony és magas hőmérsékleten történő gyulladás eltérő mechanizmusa.

Többféle tüzelőanyag égését leíró mechanizmusok redukációjakor általános eljárás, hogy először a teljes mechanizmust egyes tüzelőanyagok szerint redukáljuk, majd a redukált részmechanizmusok kombinálásával kapunk egy redukált mechanizmust. A SEM-CM módszert alkalmazva azt várnánk, hogy az egyes tüzelőanyagokra redukált mechanizmusok anyagfajta egyesítésével kapott mechanizmus szimulációs hibája nagy. Ennek azaz oka, hogy a redukációs eljárás során az egyes anyagfajta elhagyása által okozott hibák kompenzálhatják egymást. Ha redukált mechanizmusokat olvasztunk össze, akkor általában ez a kompenzációs hatás sérül. Szükséges ezért egy következő SEM-CM eljárásban olyan további kisszámú anyagfajta hozzáadása a mechanizmushoz, melyek hatására a szimulációs hiba újra kicsivé válik. Ezt az egész folyamatot az anyagfajta-listák összevonásától a megfelelő szimulációs hibával rendelkező mechanizmus létrejöttéig nevezem összeépítési eljárásnak. Az összeépített mechanizmus új reakcióutakat tartalmaz az egyes körülményekre redukált mechanizmusokhoz képest, más utak így kevésbé fontossá válnak, ezért néhány esetben tovább redukálható az összeépített mechanizmus.

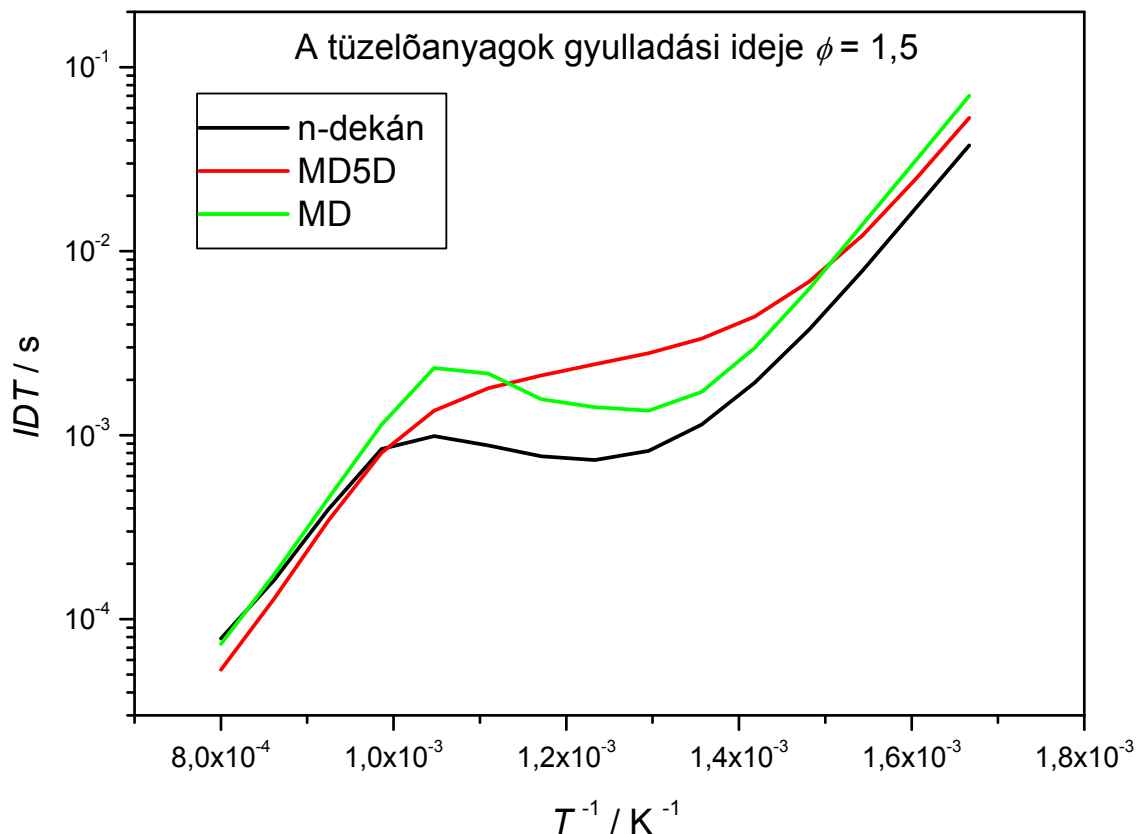
A körülménykészlet kijelölése

A mechanizmus szimulációját minden esetben egy kijelölt kezdeti paraméterkészlet alapján végezzük. A mechanizmus redukciója során ezeket a paraméterkészleteket körülményeknek nevezem. A célom olyan mechanizmus létrehozása, mely a körülmények széles tartományban megfelelően pontos szimulációt tesz lehetővé. Ezt a viszonylag széles paramétertartományt felosztom körülményekre, és ezek figyelembevételével hajtom végre a mechanizmusredukciót. Ez a körülménykészlet 750K–1600 K kiindulási hőmérséklet-intervallumban 50 K-es lépésként tartalmaz kilenc körülményt. Egy körülménynél mindig egy-egy tüzelőanyagot veszek figyelembe. Három tüzelőanyagfajta van, és számításaimban

mindegyik anyagfajta háromféle ekvivalenciaarányú elegyet alkot levegővel. Mivel a redukciós lépések számítása ideje nagyon nagy lenne a teljes körülménykészleten, kiválasztok egy kisebb, reprezentatív körülménykészletet a tüzelő anyagok gyulladási idő–hőmérséklet görbéi alapján.

A mechanizmusredukció előkészítése

A részletes mechanizmus alapján tanulmányoztam a gyulladási idő – kiindulási hőmérséklet görbéket egyenként mind a három tüzelőanyagfajta (2. ábra).



2. ábra Az eredeti mechanizmussal számolva a helyettesítő tüzelőanyagok gyulladási idő – hőmérséklet ábrája, 20 atmoszféra nyomáson, $\phi = 1,5$ tüzelőanyag-feleslegnél. Az ábrán MD5D a metil-5-dekanoát és MD a metil-dekanoát anyagfajtaikat jelöli.

A 2. ábrán jól látható, hogy a hőmérséklet növekedésével a gyulladási idő egy hőmérsékletintervallum ($\sim 1 \cdot 10^{-3} 1/K$ azaz $\sim 1000 K$ környéke) kivételével folyamatosan csökken. Azt a régiót, ahol a hőmérséklet növekedésével a gyulladási idő nem, vagy csak lassan csökken NTC (negative temperature coefficient) tartománynak nevezzük. Az ábra alapján a teljes hőmérséklet tartomány magas és alacsony hőmérsékleti tartományokra

osztható fel. Alacsony hőmérsékleten a hosszú szénláncú molekulák bomlását leginkább a láncot támadó O₂ eredményeképpen kialakuló, a szénláncon lévő peroxidatom-csoportok okozzák, míg magas hőmérsékleten a szénláncok felbomlása kis gyökök (például H, OH, CH₃) támadásának következménye. Alacsony hőmérsékleti tartományból indulva az NTC tartományban érkező peroxidos reakciólépések sebessége csökken, míg a gyökös támadás még nem elég hatékony a molekulák gyors széteséséhez. Az NTC tartománytól a magasabb hőmérsékleti tartományok felé haladva, az égés kémiája egyszerűsödik.

Az egyes redukciós körülmények kiválasztása

Első lépésben a három tüzelőanyagra külön-külön redukálom a részletes mechanizmust, azaz a cél három redukált mechanizmus létrehozása, melyek egyenként jól használhatóak az egyes tüzelőanyagok modellezésére, míg a másik kettő tüzelőanyagfajta modellezésére ez a redukált mechanizmus nem alkalmazható. Három ún. egyszerű körülményt választottam ki, melyek mindegyike egy-egy tüzelőanyagfajta tartalmaz. Figyelembe vettem, hogy tapasztalat szerint adott hőmérsékleten és nyomáson redukált mechanizmusok általában magasabb hőmérsékleten és alacsonyabb nyomáson is jól teljesítenek. Ez azzal magyarázható, hogy a hőmérséklet növekedésével egyes reakciók nagymértékben felgyorsulnak, így a többi versengő reakció háttérbe szorul. A nyomás csökkenésével a harmadrendű reakciók erősen lelassulnak és háttérbe szorulnak. A továbbiakban a magas és az alacsony hőmérsékleti körülményeken végzett redukciókat külön tárgyalom. A kiválasztott körülményeket a 2. és a 3. táblázat tartalmazza.

körülmény neve	tüzelőanyag	ϕ	<i>P</i> / atm	<i>T</i> / K
m1	metil-dekanoát	1,5	20	1400
m2	n-dekán	1,5	20	1400
m3	metil-5-dekanoát	1,5	20	1400

2. táblázat. Magas hőmérsékletű redukáláshoz összeállított körülmény-lista.

körülmény neve	tüzelőanyag	ϕ	<i>P</i> / atm	<i>T</i> / K
a1	metil-dekanoát	1,5	20	800
a2	n-dekán	1,5	20	800
a3	metil-5-dekanoát	1,5	20	800

3. táblázat. Alacsony hőmérsékletű redukáláshoz összeállított körülmény-lista.

3.1 Redukálás magas hőmérsékleti körülményekre

3.1.1. A mechanizmus redukciója egyszerű körülményekre

A redukciót SEM-CM módszerrel a hőmérsékletprofil szimulációs hibájának minimalizálásával végeztem. A mechanizmusredukációs stratégia meghatározza, hogy mely kiindulási körülményeknél milyen részletességgel vizsgáljuk az adott mechanizmust, és ezzel arányos a módszer időszükséglete is. A redukciós stratégiát egy számnegyessel jellemzem, ahol az első kettő a kiegészítő készletek kombinációkban használt *minimális* és *maximális* száma, a harmadik szám megadja az eljárás *mélységét*, az utolsó pedig a kiegészítő készletbe besorolható anyagfajták számát. A továbbiakban táblázatosan összefoglalom a redukálás során elért előrelépéseket, mely alatt a mechanizmus méretének csökkentését, vagy meglévő méret mellett a hiba csökkenését értem. Az anyagfajták száma mellett az irreverzibilis reakciók számát is feltüntettem. A táblázatokban továbbá megadom a javulást eredményező stratégiákat is. A célom az volt, hogy a SEM-CM módszer használatával minél kisebb, az egyszerű körülményekre vonatkozóan pontos reakciómechanizmust kapjak, figyelembe véve a redukciós lépésekhez szükséges időt. Ezért az első iterációs eljárásához kevésbé nagy időigényű redukciós stratégiát választottam. Ha az iterációs eljárás végén létrejött olyan redukált mechanizmus, melynek mérete a kiindulási mechanizmushoz képest csökkent megfelelő hiba mellett, akkor a következő iterációs eljárást azon a redukált mechanizmuson kezdtem újra. Amennyiben a redukciós stratégia nem hozott eredményt, nagyobb számításigényű részletesebb stratégiával számítottam a következő iterációs eljárást.

Az iterációs eljárásokat a következő nevezéktan szerint jelöltem. Magas hőmérsékletű körülmények esetén az első karakter mindig *m*, az ezt követő szám a körülményt jelöli (l. 4. és 5. táblázatok). Ha a következő karakter alulvonás és szám, az azt jelöli, hogy a kiindulási mechanizmusnak ez hányadik rendű redukált mechanizmusát fogja szolgáltatni. A *re* értékek megadják, hogy az adott kiindulási mechanizmus mellett éppen hányadik használt stratégiáról van szó.

A redukciólépés eredményességét jellemzi a kapott redukált mechanizmus mérete és szimulációs hibája. Szimulációs hibaként a hőmérséklet profilokra bevezetett globális hibákat használok.

iterációs eljárás	redukciós stratégia				anyagfajták száma	reakciók száma	$\delta_{MAX}\%$	$\delta_{RMS}\%$
	1	1	64	20				
m1re2	1	1	64	20	34	245	0,73	0,43
m1_2	1	1	64	6	21	148	6,04	2,20
m1_3re2	1	2	128	6	19	88	17,26	11,30

4. táblázat. Az m1 körülményre alkalmazott redukciós stratégiák és a kapott redukált mechanizmusok mérete és szimulációs hibája.

iterációs eljárás	redukciós stratégia				anyagfajták száma	reakciók száma	$\delta_{MAX}\%$	$\delta_{RMS}\%$
	1	1	64	3				
m2					57	326	1×10^{-7}	1×10^{-8}
m2_2	1	1	64	3	28	175	1,35	0,505
m2_3re2	1	3	64	20	27	168	1,3	0,51
m2_3re3	1	1	64	5	24	142	6,13	1,77

5. táblázat. Az m2 körülményre alkalmazott redukciós stratégiák és a kapott redukált mechanizmusok mérete és szimulációs hibája.

iterációs eljárás	redukciós stratégia				anyagfajták száma	reakciók száma	$\delta_{MAX}\%$	$\delta_{RMS}\%$
	1	2	16	3				
m3	1	2	16	3	58	328	1×10^{-7}	1×10^{-8}
m3_2	1	1	16	3	29	134	7,34	2,39
m3_3	1	1	16	3	27	126	15,8	2,77

6. táblázat. Az m3 körülményre alkalmazott redukciós stratégiák és a kapott redukált mechanizmusok mérete és szimulációs hibája.

Jól látható, hogy egy-egy magas hőmérsékletű körülményre redukálva a SEM-CM módszer kevés iteratív eljárás után jól elkülöníti a kinetikai modellből elhagyható és a pontos mechanizmushoz szükséges anyagfajtákat. Elmondható, hogy egy tüzelőanyagfajtát kiválasztva a modellt alkotó anyagfajták száma kevesebb mint az eredeti mennyiség felére csökkent. Ez a szimulációs időt körülbelül negyedére csökkenti. Ezek az egyetlen körülményre redukált mechanizmusok azonban kizárólag egy tüzelőanyag égésének leírására használhatóak, így nem megfelelőek egy összetett biodízel-helyettesítő tüzelőanyag égésének leírására.

3.1.2. Az egyszerű körülményekre redukált mechanizmusok összeolvasztása

A három egyetlen körülményre redukált mechanizmus anyagfajta-listáit egyesítve, 37 anyagfajtát kaptunk. Ezeket az anyagfajtákat véve kiindulási-készletnek, a SEM-CM módszerrel addig adtam újabb anyagfajtákat az anyagfajta-listához, amíg a kapott mechanizmus szimulációjának δ_{MAX} és δ_{RMS} hibája nem lett kisebb, mint 1%. Ez mindössze kettő anyagfajta hozzáadásával már lehetséges volt. Az így kapott mechanizmus a magas hőmérsékletű körülményekre összeépített mechanizmus (*mö*).

iterációs eljárás	redukációs stratégia				anyagfajták száma	reakciók száma	$\delta_{MAX}\%$	$\delta_{RMS}\%$
	1	1	64	5				
mö	1	1	64	5	39	264	0,898	0,43

7. táblázat. Az *m1*, *m2* és *m3* körülményekre redukált mechanizmusok összeépítése.

3.1.3. Az összeépített mechanizmus vizsgálata

A kapott mechanizmus reprezentatív mechanizmus, ha a lefedni kívánt körülmények esetében a mechanizmussal számolt szimulációs elfogadhatóan kicsik maradnak. Természetesen nem vártam el, hogy minden egyes körülményre azonos pontosságot érjen el a szimuláció. A vizsgálat alapján azt találtam, hogy a mechanizmus reprezentatív az összes körülményre 1100K – 1650K kezdeti hőmérséklet között 20 atmoszféra nyomáson mind a három tüzelőanyagra. Ezekben a körülményeken elvégezve a szimulációt a gyulladási idők maximális hibája 12% alatt volt, a hőmérséklet- és nyomásprofilok átlagos maximális hibája pedig nem érte el az 1%-ot.

3.1.4 A magas hőmérsékleti körülményekre reprezentatív redukált mechanizmus további redukálása

Az összeépítés során az anyagfajták bővülésével párhuzamosan lehetőség volt új reakcióutaknak a létrejöttére, megerősödésére, és így más reakcióutak jelentőségének csökkenésére. Ezen hatások miatt a magas hőmérsékleti körülményekre reprezentatív redukált mechanizmust további redukciónak vettem alá. A redukációs lépések eredményeit mutatja a 8. táblázat:

iterációs eljárás	redukációs stratégia				anyagfajták száma	reakciók száma	$\delta_{MAX}\%$	$\delta_{RMS}\%$
	1	1	64	3				
mö_2	1	1	64	3	35	236	9,398	0,912
mö_2re2	1	2	128	3	33	182	5,065	0,637

8. táblázat. Az *mö* mechanizmusra alkalmazott redukációs stratégiák és a kapott redukált mechanizmusok mérete és szimulációs hibája.

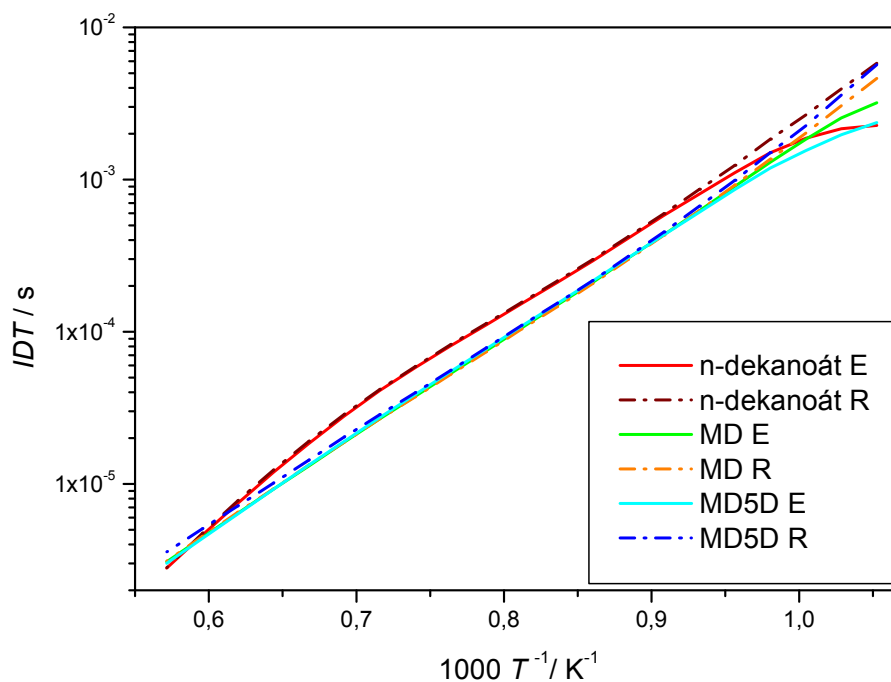
A végleges redukált mechanizmus 33 anyagfajtát és 95 reakciólépést tartalmaz. Ez 27 anyagfajttal és 77 reakcióval kevesebb, mint a részletes mechanizmus mérete, ez a szimulációkat közel négyszer olyan gyorsabban számíthatóvá teszi.

3.1.5 A redukált mechanizmus tesztelése

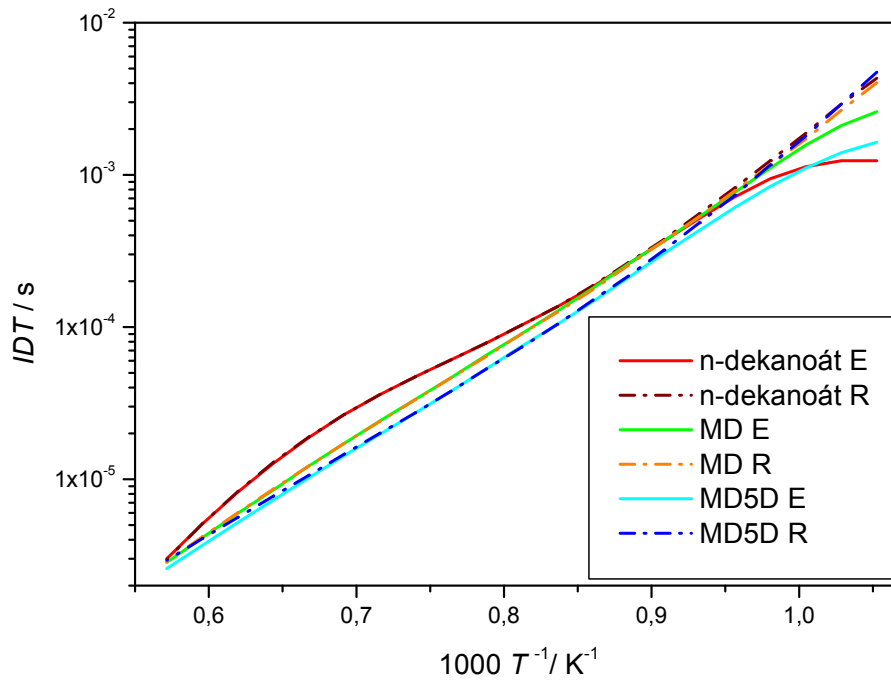
A redukációs eljárás során a redukált mechanizmust három körülménynél végzett vizsgálattal kaptuk meg. Az egyes anyagfajták eltávolításának hatását a szimulációs hibára a SEM-CM módszerrel csak ezeknél a körülményeknél vizsgáltam a redukáció közben.

A gyulladási idő az egyik legfontosabb paraméter égésekkel kapcsolatban. Ezért a tesztelés során elsőként az eredeti és a redukált reakciómechanizmus alapján számított

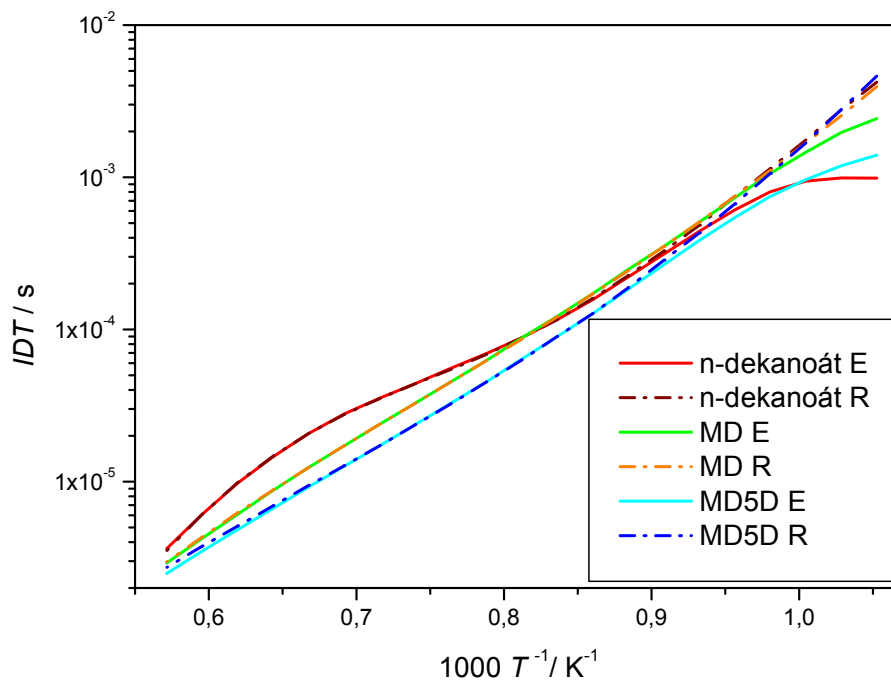
gyulladásos idő – hőmérséklet görbékét vizsgáltam. A 3., 4. és 5. ábrák három különböző ekvivalenciaarányánál ($\phi = 0.5$, $\phi = 1.0$, $\phi = 1.5$) mutatják be a gyulladási idő hőmérséklet függését. Az ábrák alapján jól látható, hogy $1000 T^{-1}$ skálán $0,6 K^{-1} - 0,95 K^{-1}$ tartományban a redukált mechanizmus (szaggatott vonalak) nagyon pontosan követik az eredeti mechanizmus alapján kapott (folytonos vonalak) gyulladási idő – hőmérséklet görbékét. $0,95 K^{-1}$ fölött, azaz ahol a hőmérséklet $1050 K$ környékére csökken, a redukált mechanizmusra a szimuláció pontossága rohamosan romlik. Ennek oka, hogy a redukált mechanizmusból elhagytuk az NTC tartományban már jelentős, attól alacsonyabb hőmérsékleten pedig leginkább jellemző peroxid-gyököket és -reakciókat.



3. ábra. Az egyes tüzelőanyag-fajták gyulladási ideje a hőmérséklet függvényében, $\phi=0,5$; 20 atm nyomáson, az eredeti (E) és a redukált mechanizmussal (R) számolva.

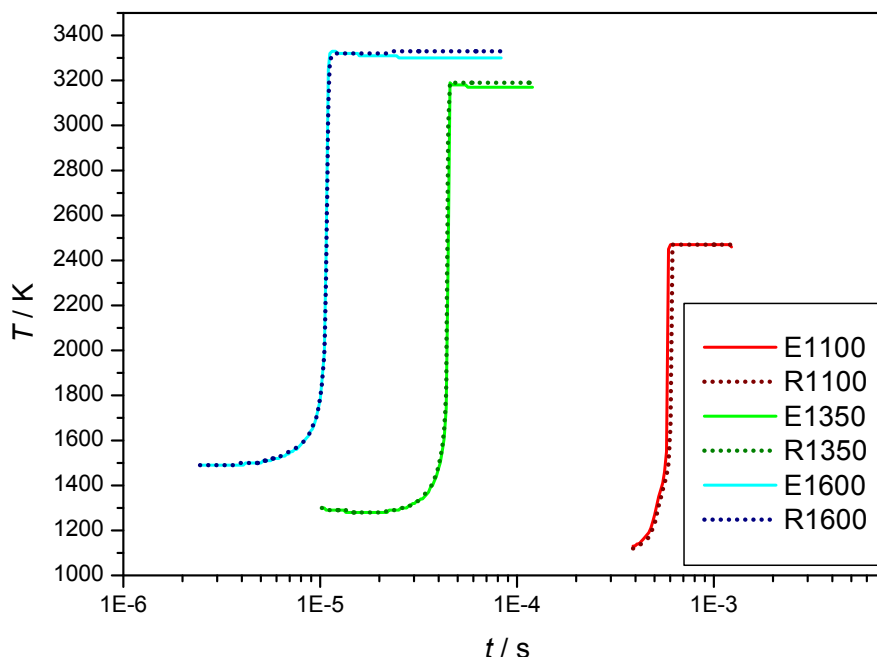


4. ábra. Az egyes tüzelőanyag-fajták gyulladási ideje a hőmérséklet függvényében, $\phi=1,0$; 20 atm nyomáson, az eredeti (E) és a redukált mechanizmussal (R) számolva.



5. ábra. Az egyes tüzelőanyagfajták gyulladási ideje a hőmérséklet függvényében, $\phi=1,5$; 20 atm nyomáson, az eredeti (E) és a redukált mechanizmussal (R) számolva.

Jól látható a 6. ábrán, hogy a szimuláció során a hőmérséklet változását a redukált mechanizmus az eredeti mechanizmushoz képest hasonlóan adja meg.



6. ábra. *n*-dekán tüzelőanyag gyulladásánál a hőmérséklet-idő függvény különböző kiindulási hőmérsékleteken, $\phi=1,5$; 20 atm nyomáson. Az eredeti (E) és a redukált mechanizmussal (R) számolva. Az ábra áttekinthetőségének érdekében a hőmérséklet függvényeket csak a gyulladás időpontjai körül ábrázoltam.

3.2. Redukálás alacsony hőmérsékleti körülményekre

3.2.1. A mechanizmus redukciója az egyes körülményekre

A módszer és a stratégia megegyezik a 3.1 fejezetben tárgyaltakkal. Az iterációs eljárások első karaktere *a* és azt jelöli, hogy a redukció alacsony hőmérsékletű körülményeknél történt.

iterációs eljárás	redukációs stratégia				anyagfajták száma	reakciók száma	$\delta_{MAX}\%$	$\delta_{RMS}\%$
a1_re2	1	1	64	3	43	275	0,18	0,04
a1_2re3	1	1	64	6	38	245	0,58	0,19
a1_3	1	1	16	6	36	213	1,06	0,92
a1_3re4	1	2	128	6	35	175	1,19	0,82
a1_4	1	1	16	6	34	171	2,06	2,04

9. táblázat. Az a1 körülményre alkalmazott redukációs stratégiák, és a kapott redukált mechanizmusok mérete és szimulációs hibája

iterációs eljárás	redukciós stratégia				anyagfajták száma	reakciók száma	$\delta_{MAX}\%$	$\delta_{RMS}\%$
	1	2	64	2				
a2	1	2	64	2	49	289	0,39	0,06
a2re2	1	2	64	6	38	203	0,51	0,15
a2_2re2	1	1	16	6	36	205	1,01	0,19
a2_3re2	1	2	128	3	28	97	3,97	1,33

10. táblázat. Az a2 körülményre alkalmazott redukciós stratégiák, és a kapott redukált mechanizmusok mérete és szimulációs hibája

iterációs eljárás	redukciós stratégia				anyagfajták száma	reakciók száma	$\delta_{MAX}\%$	$\delta_{RMS}\%$
	1	2	32	4				
a3re2	1	2	32	4	54	315	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$
a3_2re3	1	1	32	6	39	257	0,154	0,103
a3_3re2	1	2	128	4	38	247	0,154	0,103

11. táblázat. Az a3 körülményre alkalmazott redukciós stratégiák, és a kapott redukált mechanizmusok mérete és szimulációs hibája

A 9. 10. és 11. táblázat alapján jól látható, hogy az egyes körülmények mellett a mechanizmus mérete jelentősen csökkent, de ez a csökkenés az elvárásokkal összhangban elmarad a magas hőmérsékleten végzett egy körülményes, egy helyettesítő tüzelőanyagra történő redukcióktól. Ez azzal magyarázható, hogy a peroxidcsoportok képződésén keresztül végbemenő gyulladás sokkal bonyolultabb kémiai reakciókon keresztül zajlik le, mint a kis gyökös mechanizmusú gyulladás. Ugyanakkor, amíg magas kiindulási hőmérséklet mellett a pontos modellszámításokhoz nem szükséges a peroxidos reakciólépések figyelembe vétele, addig sem a gyökös reakció lépések, sem az azokban szereplő anyagfajták nem hagyhatóak ki az alacsony hőmérsékletű mechanizmusokból.

3.2.2. Az egyes körülményekre redukált mechanizmusok összeépítése

Az egyszerű körülményekre használt redukált mechanizmusokat a 12. táblázat mutatja be. A három egyetlen körülményre redukált mechanizmus anyagfajta-listáinak az uniója 52 anyagfajta-t tartalmaz, az összeépítéssel kapott mechanizmust a 13. táblázat mutatja be.

iterációs eljárás	anyagfajták száma	reakciók száma	$\delta_{MAX}\%$	$\delta_{RMS}\%$
a1_4	34	171	2,06	2,04
a2_3re2	28	97	3,97	1,33
a3_3re2	38	247	0,154	0,103

12. táblázat. Az egyes alacsony hőmérsékletű körülményekre redukált mechanizmusok

iterációs eljárás	redukciós stratégia				anyagfajták száma	reakciók száma	$\delta_{MAX}\%$	$\delta_{RMS}\%$
	1	1	16	3				
aö	1	1	16	3	55	258	0,21	0,12

13. táblázat. Az $a1$, $a2$ és $a3$ körülményekre redukált mechanizmusok összeépítése.

3.2.3. Az összeépített mechanizmus vizsgálata

Az összeépített mechanizmus vizsgálata során azt találtam, hogy a mechanizmus reprezentatív az egész kijelölt körülménykészletre, alacsony és magas hőmérsékleten is. Az egész körülménykészletnél elvégezve a szimulációt, a gyulladási idők maximális hibája 10% alatt volt, a hőmérséklet- és nyomásprofilok átlagos maximális hibája pedig nem érte el 1,5 %-ot.

3.2.4. A teljes hőmérsékleti tartományban reprezentatív redukált mechanizmus további redukciója

Az összeépített mechanizmust, további redukció lépéseknek vettem alá. Az iteratív eljárások során, figyelembe vettem egyszerre a három alacsony hőmérsékletű körülményt. Az eredményeket a 11. táblázat foglalja össze:

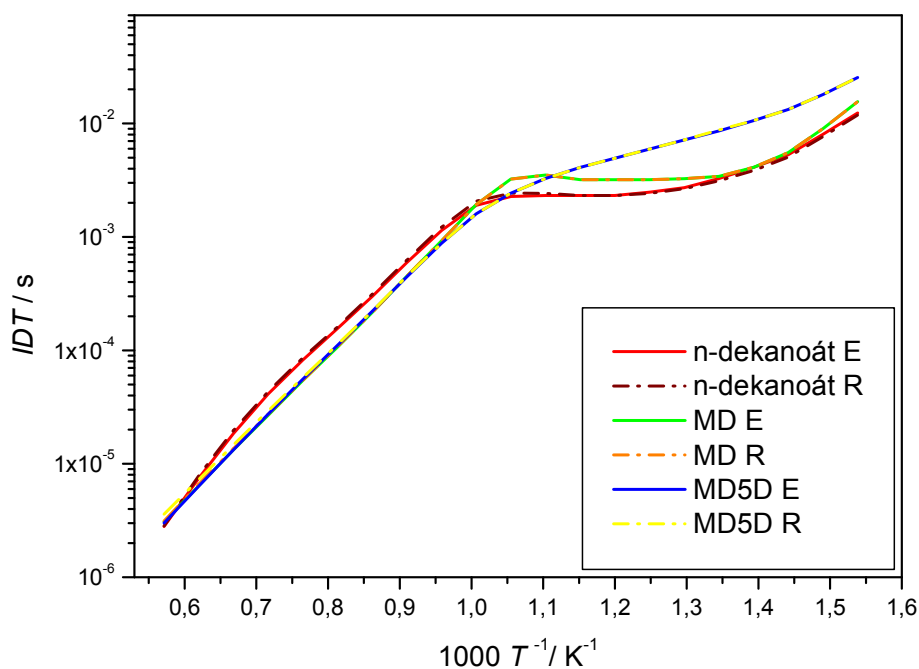
iterációs eljárás	redukciós stratégia				anyagfajták száma	reakciók száma	$\delta_{MAX}\%$	$\delta_{RMS}\%$
	1	1	16	3				
aö	1	1	16	3	55	258	0,21	0,12
aö_2	1	1	16	3	53	242	0,73	0,13
aö_2re3	1	1	16	3	51	239	13,66	0,76

11. táblázat. Az aö mechanizmusra alkalmazott redukciós stratégiák és a kapott redukált mechanizmusok mérete és szimulációs hibája .

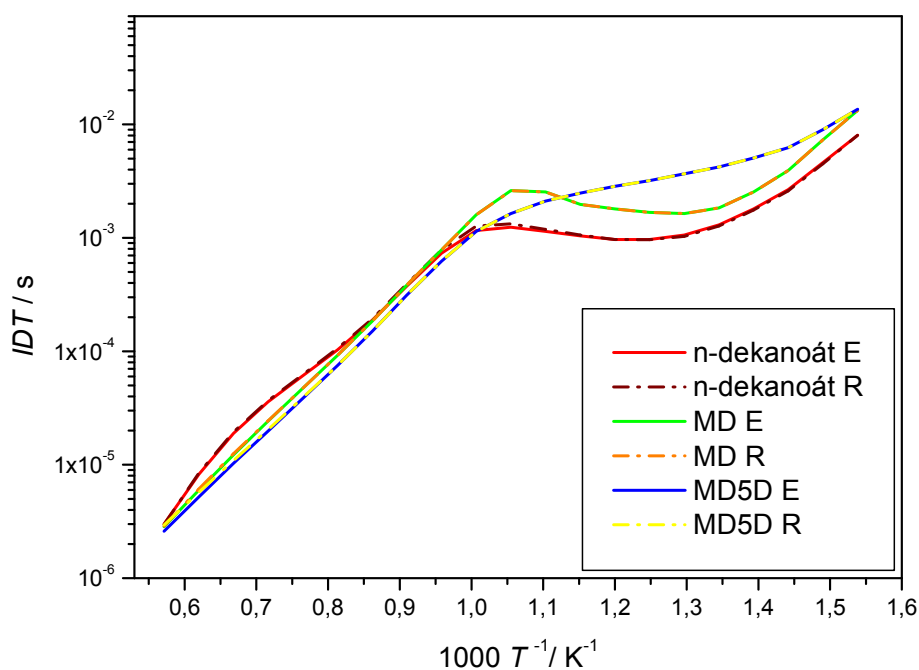
A redukált mechanizmus 51 anyagfajtát és 239 reakciót tartalmaz ez 9 anyagfajtával és 36 reakcióval kevesebb mint amennyit az eredeti mechanizmus tartalmaz.

A tesztelés során elsőként az eredeti és a redukált reakciómechanizmus alapján számított gyulladási idő – hőmérséklet görbéket vizsgáltam. Az körülményekre elvégezve a szimulációt, a gyulladási idők maximális hibája 12,5% alatt volt, a hőmérséklet- és nyomásprofilok átlagos maximális hibája pedig nem érte el 1,5 %-ot. A gyulladási idők hibaeloszlását nézve a körülmények 89,3%-ára a gyulladási idő hibája 5% alatt helyezkedik el, 5–10% gyulladási idő hiba jellemzi a körülmények 8,8%-át és maradék 1,9%-nak a hibája 10–12,5% között helyezkedik el.

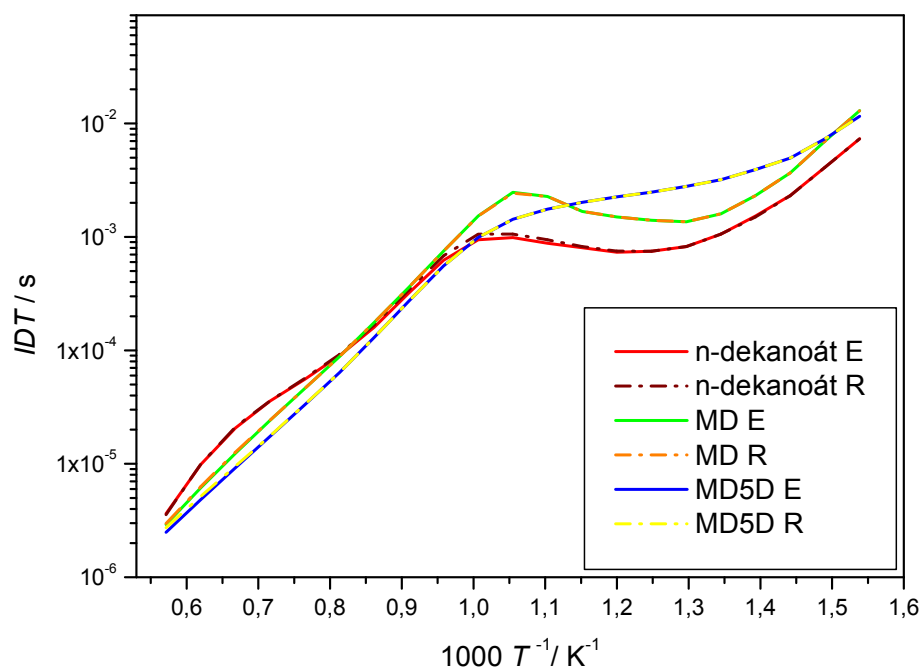
A 7. 8. és 9. ábrán jól látható, hogy a teljes vizsgált hőmérséklettartományban a redukált mechanizmus (szaggatott vonalak) nagyon pontosan követik az eredeti mechanizmus alapján felrajzolt (folytonos vonalak) gyulladási idő – hőmérséklet görbéket.



7. ábra. Az egyes tüzelőanyagfajták gyulladási ideje a hőmérséklet függvényében, $\phi=0,5$ ekvivalencia arányánál, 20 atm nyomáson, az eredeti (E) és a redukált mechanizmussal (R) számolva.



8. ábra. Az egyes tüzelőanyagfajták gyulladási ideje a hőmérséklet függvényében, $\phi=1,0$ ekvivalencia arányánál, 20 atm nyomáson, az eredeti (E) és a redukált mechanizmussal (R) számolva.



9. ábra. Az egyes tüzelőanyagfajták gyulladási ideje a hőmérséklet függvényében, $\phi=1,5$ ekvivalencia arányánál, 20 atm nyomáson, az eredeti (E) és a redukált mechanizmussal (R) számolva.

Szakedolgozat-összefoglaló

Biodízel égési reakciómechanizmusának redukciója

Juhász Gergely, Kémia BSc hallgató

ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezetők: **Varga Tamás**, PhD hallgató

Fizikai Kémiai Tanszék, ELTE TTK

Turányi Tamás, egyetemi tanár

Fizikai Kémiai Tanszék, ELTE TTK

Konzulens: **Nagy Tibor**, tudományos munkatárs

Anyag- és Környezetkémiai Intézet MTA TTK

A biodízel tüzelőanyagok alkalmazása a megújuló energiaforrások alkalmazásának fontos része. Az elmúlt években olyan részletes reakciómechanizmusokat dolgoztak ki, amelyek jól leírják a biodízel tüzelőanyagok égésének kísérleti adatait. Ezek a részletes reakciómechanizmusok azonban nagyon sok anyagfajtát és reakciót tartalmaznak, emiatt közvetlenül nem alkalmazhatók olyan mérnöki számításokban, mint például új dízelmotorok tervezése. A mechanizmusredukció célja olyan kisebb méretű reakciómechanizmus készítése, amely az eredetivel közel azonos szimulációs eredményeket ad bizonyos kiválasztott körülményeknél. A szakedolgozat témája egy újonnan közölt dízelolaj-égési mechanizmus [1] redukciója az ELTE Reakciókinetikai Laboratóriumában kifejlesztett SEM-CM módszerrel [2].

A szakedolgozat röviden bemutatja a biodízel égésének egyes legújabb reakciómechanizmusait, majd tárgyalja azokat a módszereket, amivel a felesleges anyagfajtákat és reakciókat lehet azonosítani egy részletes reakciómechanizmusban. Részletesen mutatom be az általam használt szimulációs hibát minimalizáló konnektivitási módszer (SEM-CM) [1] elméletét és alkalmazásának részleteit.

A kiindulási mechanizmus a Chang és munkatársai által közölt [1] biodízel égési mechanizmus volt. Ez a mechanizmus 61 anyagfajtát és 172 reakciólépést tartalmaz, és a metil-dekanoát, metil-5-dekanoát és *n*-dekán helyettesítő tüzelőanyagok égését írja le.

A magas hőmérsékletű égés körülményeire a SEM-CM módszert alkalmazva a kapott reakciómechanizmus 33 anyagfajtát és 95 reakciólépést tartalmaz. A kapott redukált mechanizmust 1100 K – 1600 K hőmérséklettartományban, 20 atm nyomásnál vizsgáltam. A teljes és a redukált mechanizmus szimulációs eredményeinek eltérése 8% alatt maradt a gyulladási időket tekintve és 1% alatt maradt a számított végső nyomást, hőmérsékletet és koncentrációprofilokat vizsgálva. Az alacsony hőmérsékletű körülményekre a SEM-CM módszerrel kapott reakciómechanizmus 51 anyagfajtát és 136 reakciólépést tartalmazott. Ennél a redukált mechanizmusnál a szimulációkat 750 K – 1600 K hőmérséklettartományban, 20 atm nyomásnál végeztem. A redukált mechanizmus hibája 13% alatt maradt a gyulladási időket tekintve és 2% alatt a számított végső nyomást, hőmérséklet profilekat nézve.

[1] Chang, Y., Jia, M., Li, Y., Zhang, Y., Xie M., Wang, H., Reitz, D., R., *Proceedings of the Combustion Institute*, **35**, 3037-3044. (2015)

[2] Nagy, T., Turányi, T. *Combustion and Flame*, **156**, 417-428. (2009)

Summary

Reduction of a biodiesel combustion reaction mechanism

Gergely Juhász, BSc student in Chemistry

Department of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Eötvös University, Budapest

Place of defence: Physical Chemistry Department

Supervisors: **Tamás Varga**, PhD student

Department of Physical Chemistry, Eötvös University

Tamás Turányi, Professor of Chemistry

Department of Physical Chemistry, Eötvös University

Consultant: **Tibor Nagy**, Research Fellow

Institute of Materials and Environmental Chemistry, RCNS, HAS

Application of biodiesel fuels is a significant part of the application of renewable energy sources. In the last years, several detailed reaction mechanisms were elaborated that reproduce well the experimental data of the combustion of biodiesel fuels. These detailed mechanisms contain large number of species and reaction steps, and therefore are not applicable in engineering calculations, like at the design of new Diesel engines. The aim of mechanism reduction is the elaboration of smaller reaction mechanisms that provide almost identical simulation results compared to those of the original detailed mechanism at selected sets of conditions. The topic of my Thesis is the reduction of a newly published reaction mechanism [1] for biodiesel combustion using the SEM-CM mechanism reduction method [2], which was developed at the Reaction Kinetics Laboratory of ELTE.

The Thesis briefly presents the newly published reaction mechanisms for the combustion of biodiesel fuels, and discusses the various methods for the identification of redundant species and reaction steps in a detailed reaction mechanism. A detailed description is provided for the theory and practical application of the Simulation Error Minimization Connectivity Method (SEM-CM) [1], which was used in my work.

The starting mechanism was the biodiesel combustion mechanism of Chang *et al.*[1]. This mechanism contains 61 species and 172 reaction steps, and describes the combustion of surrogate fuels methyl decanoate, methyl 5-decanoate, and *n*-decane.

Applying the SEM-CM method at the conditions of high-temperature combustion, the obtained reduced mechanism contains 33 species and 95 reaction steps. The obtained reduced mechanism was investigated in temperature range 1100 K – 1600 K and at pressure of 20 atm. The deviation between the simulation results obtained with the full and the reduced mechanisms were below 8% considering the ignition delay times and below 1% considering the calculated final pressures, temperatures and profiles of species concentrations. At the conditions of low-temperature combustion, the reduced mechanism obtained with the SEM-CM method contained 51 species and 136 reaction steps. The testing of this reduced mechanism was carried out in the temperature range of 750 K – 1600 K and at pressure of 20 atm. The error of the reduced mechanism remained below 13% considering the ignition delay times and below 2% considering the calculated final pressures and temperatures value.

[1] Chang, Y. Jia, M., Li, Y., Zhang, Y., Xie M., Wang, H., Reitz, D., R., *Proceedings of the Combustion Institute*, **35**, 3037-3044 (2015)

[2] Nagy, T. Turányi, T. *Combustion and Flame*, **156**, 417-42. (2009)

Irodalomjegyzék

1. C. K. Westbrook; C. V. Naik; O. Herbinet; W. J. Pitz; M. Mehl; S. M. Sarathy; H. J. Curran, Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels, *Combustion and Flame* 158 (2011) 742-755
2. Y. Chang; M. Jia; Y. Li; Y. Zhang; M. Xie; H. Wang; R. D. Reitz, Development of a skeletal oxidation mechanism for biodiesel surrogate, *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2015) 3037-3044
3. H. M. Ismail; H. K. Ng; S. Gan; T. Lucchini; A. Onorati, Development of a reduced biodiesel combustion kinetics mechanism for CFD modelling of a light-duty diesel engine, *Fuel* 106 (2013) 388-400
4. Z. Luo; M. Plomer; T. Lu; S. Som; D. E. Longman, A reduced mechanism for biodiesel surrogates with low temperature chemistry for compression ignition engine applications, *Combustion Theory and Modelling* 16 (2012) 369-385
5. H. K. Ng; S. Gan; J.-H. Ng; K. M. Pang, Development and validation of a reduced combined biodiesel-diesel reaction mechanism, *Fuel* 104 (2013) 620-634
6. Y. Chang; M. Jia; Y. Liu; Y. Li; M. Xie, Development of a new skeletal mechanism for n-decane oxidation under engine-relevant conditions based on a decoupling methodology, *Combustion and Flame* 160 (2013) 1315-1332
7. S.-C. K. A. Patel, R.D. Reitz, SAE Paper 01 (2004) 0558
8. S. J. Klippenstein; L. B. Harding; M. J. Davis; A. S. Tomlin; R. T. Skodje, Uncertainty driven theoretical kinetics studies for CH₃OH ignition: HO₂ + CH₃OH and O₂ + CH₃OH, *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011) 351-357
9. S. Gail; S. M. Sarathy; M. J. Thomson; P. Dievart; P. Dagaut, Experimental and chemical kinetic modeling study of small methyl esters oxidation: Methyl (E)-2-butenate and methyl butanoate, *Combustion and Flame* 155 (2008) 635-650
10. A. K. Golovitchev VI, K. Tanaka, Towards universal EDC based combustion model for compression ignited engine simulation., SAE paper 01 (2003)
11. R. Y. Brakora JL, Reitz RD, McFarlane J, CS. Daw; Development and validation of a reduced reaction mechanism for biodiesel-fueled engine simulations., SAE paper 01 (2008)
12. K. M. Pang; H. K. Ng; S. Gan, Development of an integrated reduced fuel oxidation and soot precursor formation mechanism for CFD simulations of diesel combustion, *Fuel* 90 (2011) 2902-2914
13. T. Turányi, A. S. Tomlin.; Reduction of Reaction Mechanisms, in: *Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms*, Springer Berlin Heidelberg (2014) 183-312
14. T. Lu; C. K. Law, A directed relation graph method for mechanism reduction, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005) 1333-1341
15. X. L. Zheng; T. F. Lu; C. K. Law, Experimental counterflow ignition temperatures and reaction mechanisms of 1,3-butadiene, *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007) 367-375
16. P. Pepiot-Desjardins; H. Pitsch, An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms, *Combustion and Flame* 154 (2008) 67-81
17. T. Nagy; T. Turányi, Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization, *Combustion and Flame* 156 (2009) 417-428
18. I. G. Zsély; T. Nagy; J. M. Simmie; H. J. Curran, Reduction of a detailed kinetic model for the ignition of methane/propane mixtures at gas turbine conditions using simulation error minimization methods, *Combustion and Flame* 158 (2011) 1469-1479
19. T. Turányi, Reduction of large reaction mechanisms, *New J. Chem.* 14 (1990) 795-803.

Függelék

A magashőmérsékleti körülményekre redukált mechanizmus CHEMKIN-II formátumban.

```
! Inert species was added: HE
! Inert species was added: AR
! ELEMENTS SPECIES REACTIONS :      6      35      182
ELEMENTS
C H O N HE AR
END
SPECIES
O          H          OH          H2
O2         H2O        HO2         H2O2
CO         CO2         HCO         CH2O
CH3O       CH3          CH4         C2H3
C2H4       C2H5         C3H4        C3H5
C3H6       C3H7         C10H22      C10H21
C10H2O     MD5D         MD5DJ       MD
MDJ        MP2D         MP2DMJ      C2H3CO
N2         HE          AR
END
THERMO ALL
      300.000  1000.00  5000.000
O          1201860  1          G  300.000  5000.000  1000.00  1
  2.54206000E+00-2.75506200E-05-3.10280300E-09 4.55106700E-12-4.36805200E-16  2
  2.92308000E+04 4.92030800E+00 2.94642900E+00-1.63816600E-03 2.42103200E-06  3
-1.60284300E-09 3.89069600E-13 2.91476400E+04 2.96399500E+00  4
H          081299H  1          G  300.000  5000.000  1000.00  1
  2.50104422E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00  2
  2.54747466E+04-4.65341317E-01 2.50104422E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00  3
  0.00000000E+00 0.00000000E+00 2.54747466E+04-4.65341317E-01  4
OH         081299H  10  1          G  300.000  5000.000  1357.00  1
  2.62599754E+00 1.31992406E-03-3.59724670E-07 4.25630800E-11-1.82048016E-15  2
  4.12085374E+03 7.10667307E+00 3.43586219E+00 2.02235804E-04-1.13546412E-07  3
  2.42445149E-10-7.43651031E-14 3.74321252E+03 2.45014127E+00  4
H2         121286H  2          G  300.000  5000.000  1000.00  1
  2.99142300E+00 7.00064400E-04-5.63382900E-08-9.23157800E-12 1.58275200E-15  2
-8.35034000E+02-1.35511000E+00 3.29812400E+00 8.24944200E-04-8.14301500E-07  3
-9.47543400E-11 4.13487200E-13-1.01252100E+03-3.29409400E+00  4
O2         121386O  2          G  300.000  5000.000  1000.00  1
  3.69757800E+00 6.13519700E-04-1.25884200E-07 1.77528100E-11-1.13643500E-15  2
-1.23393000E+03 3.18916600E+00 3.21293600E+00 1.12748600E-03-5.75615000E-07  3
  1.31387700E-09-8.76855400E-13-1.00524900E+03 6.03473800E+00  4
H2O        20387H  20  1          G  300.000  5000.000  1000.00  1
  2.67214600E+00 3.05629300E-03-8.73026000E-07 1.20099600E-10-6.39161800E-15  2
-2.98992100E+04 6.86281700E+00 3.38684200E+00 3.47498200E-03-6.35469600E-06  3
  6.96858100E-09-2.50658800E-12-3.02081100E+04 2.59023300E+00  4
```

HO2	081299H	10	2	G	300.000	5000.000	1390.00	1	
4.10547423E+00	2.38452835E-03	-8.06347989E-07	1.24191723E-10	-7.16400108E-15				2	
3.98127689E+02	3.12515836E+00	3.18310656E+00	3.66767950E-03	-9.32385122E-07				3	
-3.25852919E-10	1.51139912E-13	8.09181013E+02	8.39371099E+00					4	
H2O2	120186H	20	2	G	300.000	5000.000	1000.00	1	
4.57316700E+00	4.33613600E-03	-1.47468900E-06	2.34890400E-10	-1.43165400E-14				2	
-1.80069600E+04	5.01137000E-01	3.38875400E+00	6.56922600E-03	-1.48501300E-07				3	
-4.62580600E-09	2.47151500E-12	-1.76631500E+04	6.78536300E+00					4	
CO	121286C	10	1	G	300.000	5000.000	1000.00	1	
3.02507800E+00	1.44268900E-03	-5.63082800E-07	1.01858100E-10	-6.91095200E-15				2	
-1.42683500E+04	6.10821800E+00	3.26245200E+00	1.51194100E-03	-3.88175500E-06				3	
5.58194400E-09	-2.47495100E-12	-1.43105400E+04	4.84889700E+00					4	
CO2	121286C	10	2	G	300.000	5000.000	1000.00	1	
4.45362300E+00	3.14016900E-03	-1.27841100E-06	2.39399700E-10	-1.66903300E-14				2	
-4.89669600E+04	-9.55395900E-01	2.27572500E+00	9.92207200E-03	-1.04091100E-05				3	
6.86668700E-09	-2.11728000E-12	-4.83731400E+04	1.01884900E+01					4	
HCO	121286C	1H	10	1	G	300.000	5000.000	1000.00	1
3.55727100E+00	3.34557300E-03	-1.33500600E-06	2.47057300E-10	-1.71385100E-14				2	
3.91632400E+03	5.55229900E+00	2.89833000E+00	6.19914700E-03	-9.62308400E-06				3	
1.08982500E-08	-4.57488500E-12	4.15992200E+03	8.98361400E+00					4	
CH2O	121286C	1H	20	1	G	300.000	5000.000	1000.00	1
2.99560600E+00	6.68132100E-03	-2.62895500E-06	4.73715300E-10	-3.21251700E-14				2	
-1.53203700E+04	6.91257200E+00	1.65273100E+00	1.26314400E-02	-1.88816800E-05				3	
2.05003100E-08	-8.41323700E-12	-1.48654000E+04	1.37848200E+01					4	
CH3O	121686C	1H	30	1	G	300.000	3000.000	1000.00	1
3.77080000E+00	7.87149700E-03	-2.65638400E-06	3.94443100E-10	-2.11261600E-14				2	
1.27832500E+02	2.92957500E+00	2.10620400E+00	7.21659500E-03	5.33847200E-06				3	
-7.37763600E-09	2.07561100E-12	9.78601100E+02	1.31521800E+01					4	
CH3	121286C	1H	3	G	300.000	5000.000	1000.00	1	
2.84405200E+00	6.13797400E-03	-2.23034500E-06	3.78516100E-10	-2.45215900E-14				2	
1.64378100E+04	5.45269700E+00	2.43044300E+00	1.11241000E-02	-1.68022000E-05				3	
1.62182900E-08	-5.86495300E-12	1.64237800E+04	6.78979400E+00					4	
CH4	121286C	1H	4	G	300.000	5000.000	1000.00	1	
1.68347900E+00	1.02372400E-02	-3.87512900E-06	6.78558500E-10	-4.50342300E-14				2	
-1.00807900E+04	9.62339500E+00	7.78741500E-01	1.74766800E-02	-2.78340900E-05				3	
3.04970800E-08	-1.22393100E-11	-9.82522900E+03	1.37221900E+01					4	
C2H3	12787C	2H	3	G	300.000	5000.000	1000.00	1	
5.93346800E+00	4.01774600E-03	-3.96674000E-07	-1.44126700E-10	2.37864400E-14				2	
3.18543500E+04	-8.53031300E+00	2.45927600E+00	7.37147600E-03	2.10987300E-06				3	
-1.32164200E-09	-1.18478400E-12	3.33522500E+04	1.15562000E+01					4	
C2H4	121286C	2H	4	G	300.000	5000.000	1000.00	1	
3.52841900E+00	1.14851800E-02	-4.41838500E-06	7.84460100E-10	-5.26684800E-14				2	
4.42828900E+03	2.23038900E+00	-8.61488000E-01	2.79616300E-02	-3.38867700E-05				3	
2.78515200E-08	-9.73787900E-12	5.57304600E+03	2.42114900E+01					4	
C2H5	12387C	2H	5	G	300.000	5000.000	1000.00	1	
7.19048000E+00	6.48407700E-03	-6.42806500E-07	-2.34787900E-10	3.88087700E-14				2	
1.06745500E+04	-1.47808900E+01	2.69070200E+00	8.71913300E-03	4.41983900E-06				3	
9.33870300E-10	-3.92777300E-12	1.28704000E+04	1.21382000E+01					4	

C3H4	L12/92C	3H	4	G	200.000	6000.000	1000.00	1	
6.31694869E+00	1.11336262E-02	-3.96289018E-06	6.35633775E-10	-3.78749885E-14				2	
2.01174617E+04	-1.09718862E+01	2.61307487E+00	1.21223371E-02	1.85405400E-05				3	
-3.45258475E-08	1.53353389E-11	2.15415642E+04	1.02503319E+01					4	
C3H5	BUR 92C	3H	5	G	200.000	6000.000	1000.00	1	
6.54761132E+00	1.33152246E-02	-4.78333100E-06	7.71949814E-10	-4.61930808E-14				2	
1.72714707E+04	-9.27486841E+00	3.78794693E+00	9.48414335E-03	2.42343368E-05				3	
-3.65604010E-08	1.48592356E-11	1.86261218E+04	7.82822499E+00					4	
C3H6	052797C	3H	6	G	300.000	5000.000	1388.00	1	
8.01595958E+00	1.37023634E-02	-4.66249733E-06	7.21254402E-10	-4.17370126E-14				2	
-1.87821271E+03	-2.00160668E+01	3.94615444E-01	2.89107662E-02	-1.54886808E-05				3	
3.88814209E-09	-3.37890352E-13	1.06688164E+03	2.19003736E+01					4	
C3H7	120186C	3H	7	G	300.000	5000.000	1000.00	1	
8.06336900E+00	1.57448800E-02	-5.18239200E-06	7.47724500E-10	-3.85442200E-14				2	
5.31387100E+03	-2.19264700E+01	1.71330000E+00	2.54261600E-02	1.58080800E-06				3	
-1.82128600E-08	8.82771000E-12	7.53580900E+03	1.29790100E+01					4	
C10H22	042407C	10H	22	G	300.000	5000.000	1391.00	1	
3.19882239E+01	4.77244922E-02	-1.62276391E-05	2.50963259E-09	-1.45215772E-13				2	
-4.66392840E+04	-1.40504121E+02	-2.08416969E+00	1.22535012E-01	-7.76815739E-05				3	
2.49834877E-08	-3.23548038E-12	-3.43021863E+04	4.42260140E+01					4	
C10H21	042407C	10H	21	G	300.000	5000.000	1385.00	1	
3.14447580E+01	4.52778532E-02	-1.53145696E-05	2.36072411E-09	-1.36311835E-13				2	
-2.29702700E+04	-1.33634423E+02	-9.30536886E-01	1.13137924E-01	-6.64034118E-05				3	
1.83220872E-08	-1.77128003E-12	-1.09890165E+04	4.29335080E+01					4	
C10H20	042507C	10H	20	G	300.000	5000.000	1392.00	1	
3.04028428E+01	4.44259204E-02	-1.50962922E-05	2.33376420E-09	-1.35006428E-13				2	
-3.20390650E+04	-1.30100915E+02	-1.90493591E+00	1.15828091E-01	-7.43158977E-05				3	
2.42878955E-08	-3.21121574E-12	-2.03918845E+04	4.48898726E+01					4	
MD5D	012607C	11H	200	2	G	300.000	5000.000	1384.00	1
3.74112533E+01	4.58948435E-02	-1.56057696E-05	2.41315080E-09	-1.39673864E-13				2	
-7.36971925E+04	-1.62545741E+02	9.37241013E-01	1.26885097E-01	-8.36053178E-05				3	
2.82312118E-08	-3.90359926E-12	-6.05539595E+04	3.49335674E+01					4	
MD5DJ	060407C	11H	190	2	G	300.000	5000.000	1384.00	1
3.69577694E+01	4.43169088E-02	-1.51163911E-05	2.34227149E-09	-1.35755774E-13				2	
-5.55347865E+04	-1.61345427E+02	6.35312729E-01	1.25146339E-01	-8.31098185E-05				3	
2.81896151E-08	-3.90465778E-12	-4.24744952E+04	3.52331265E+01					4	
MD	012407C	11H	220	2	G	300.000	5000.000	1382.00	1
3.93230373E+01	4.88368389E-02	-1.66923510E-05	2.59065840E-09	-1.50309877E-13				2	
-8.85441006E+04	-1.73932688E+02	1.76901386E+00	1.29360919E-01	-8.08243357E-05				3	
2.51676921E-08	-3.12062272E-12	-7.47104475E+04	3.04352079E+01					4	
MDJ	021507C	11H	210	2	G	300.000	5000.000	1384.00	1
3.96033083E+01	4.66552846E-02	-1.59277239E-05	2.46961956E-09	-1.43198604E-13				2	
-6.72542573E+04	-1.74712739E+02	1.41631455E+00	1.31676631E-01	-8.75719484E-05				3	
2.97991006E-08	-4.15008514E-12	-5.35198752E+04	3.19549507E+01					4	
MP2D	012607C	4H	60	2	G	300.000	5000.000	1391.00	1
1.39328766E+01	1.63953722E-02	-5.41101810E-06	8.17304314E-10	-4.65384617E-14				2	
-4.35817016E+04	-4.43946639E+01	1.77047626E+00	4.58371111E-02	-3.31861252E-05				3	
1.29603705E-08	-2.11172231E-12	-3.94430531E+04	2.05902591E+01					4	

MP2DMJ	120906C	4H	50	2	G	300.000	5000.000	1391.00	1
	1.68847567E+01	1.11178481E-02	-3.92616850E-06	6.21898660E-10	-3.64954634E-14				2
	-2.01393309E+04	-6.22634480E+01	3.33358736E+00	4.52872230E-02	-3.75332781E-05				3
	1.58798086E-08	-2.71244352E-12	-1.56896797E+04	9.61623922E+00					4
C2H3CO	062695C	3H	30	1	G	300.000	5000.000	1393.00	1
	9.99505311E+00	7.34623223E-03	-2.56370222E-06	4.03462270E-10	-2.36317330E-14				2
	4.00522160E+03	-2.67674022E+01	1.05143589E+00	3.06932973E-02	-2.65560368E-05				3
	1.18183987E-08	-2.11589812E-12	6.87879551E+03	2.04173489E+01					4
N2	121286N	2			G	300.000	5000.000	1000.00	1
	2.92664000E+00	1.48797700E-03	-5.68476100E-07	1.00970400E-10	-6.75335100E-15				2
	-9.22797700E+02	5.98052800E+00	3.29867700E+00	1.40824000E-03	-3.96322200E-06				3
	5.64151500E-09	-2.44485500E-12	-1.02090000E+03	3.95037200E+00					4
HE	120186HE	1			G	300.000	5000.000	1000.00	1
	2.50000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00				2
	-7.45375000E+02	9.15348900E-01	2.50000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00				3
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-7.45375000E+02	9.15348800E-01					4
AR	DUMMY_AR	1			G	300.000	5000.000	1000.00	1
	2.50000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00				2
	-7.45375000E+02	4.36600100E+00	2.50000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00				3
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-7.45375000E+02	4.36600100E+00					4

END

REACTIONS MOLES CAL/MOLE

!Reve. Full:	1	1	2	Red:	1	1	2	
C10H22+O2=C10H21+HO2						2E15	0	50150
!REV/2.4228E10	0.759129	-8.74782E2/						
!Reve. Full:	2	3	4	Red:	2	3	4	
C10H22+OH=C10H21+H2O						3E7	1.85	58.5
!REV/2.33918E3	2.71121E0	2.03994E4/						
!Irre. Full:	3	5	Red:	3	5			
C10H22+H=>C10H21+H2						2E8	2	2.5E3
!Reve. Full:	4	6	7	Red:	4	6	7	
C10H22+HO2=C10H21+H2O2						2.12E14	0	17690
!REV/4.11189E11	0.36848	7.01127E3/						
!Reve. Full:	11	18	19	Red:	5	8	9	
C10H21+O2=C10H20+HO2						3.16E11	0	6E3
!REV/2.20368E11	7.03239E-2	2.12493E4/						
!Irre. Full:	12	20	Red:	6	10			
C10H20+O2=>2C3H6+C2H5+CH2O+HCO						3.16E13	0	1E4
!Irre. Full:	13	21	Red:	7	11			
C10H21=>2C3H6+C2H5+C2H4						4E13	0	28810
!Reve. Full:	14	22	23	Red:	8	12	13	
MD+O2=MDJ+HO2						3E14	0	43150
!REV/4.16097E13	-0.20085	-3.06795E3/						
!Reve. Full:	15	24	25	Red:	9	14	15	
MD+OH=MDJ+H2O						1E8	1.85	58.5
!REV/8.92747E7	1.75123E0	2.52062E4/						
!Irre. Full:	16	26	Red:	10	16			
MD+H=>MDJ+H2						1E6	2	2.5E3

!Reve. Full:	17	27	28	Red:	11	17	18
MD+HO2=MDJ+H2O2						9.22E5	2.55 10530
!REV/2.04749E7	1.9585	4.65811E3/					
!Irre. Full:	24	39	Red:	12	19		
MDJ=>C3H7+2C2H4+MP2D						8E13	0 28810
!Reve. Full:	25	40	41	Red:	13	20	21
MD5D+O2=MD5DJ+HO2						6E14	0 40150
!REV/1.09767E14	9.49006E-2	5.95896E2/					
!Reve. Full:	26	42	43	Red:	14	22	23
MD5D+OH=MD5DJ+H2O						1E7	1.85 58.5
!REV/1.17755E7	2.04698E0	3.18701E4/					
!Irre. Full:	27	44	Red:	15	24		
MD5D+H=>MD5DJ+H2						1E6	2 2.5E3
!Reve. Full:	28	45	46	Red:	16	25	26
MD5D+HO2=MD5DJ+H2O2						5E12	0 9930
!REV/1.46457E14	-0.295748	1.0722E4/					
!Irre. Full:	35	57	Red:	17	27		
MD5DJ=>C3H5+2C2H4+MP2D						8E12	0 2.87E4
!Reve. Full:	36	58	59	Red:	18	28	29
MP2D+H=MP2DMJ+H2						1.96E4	2.4 4471
!REV/4.28603E0	3.30613E0	4.86361E3/					
!Reve. Full:	37	60	61	Red:	19	30	31
MP2D+OH=MP2DMJ+H2O						7.02E7	1.6 -35
!REV/1.1461E6	2.16382E0	1.65133E4/					
!Reve. Full:	38	62	63	Red:	20	32	33
MP2DMJ=C2H3CO+CH2O						5.75E23	-2.8 23540
!REV/3.04952E12	-0.208037	8.56111E3/					
!Irre. Full:	39	64	Red:	21	34		
C2H3CO+M=>C2H3+CO+M						8.6E15	0 2.3E4
H2O/16.25/ CO/1.875/ CO2/3.75/ CH4/16.25/							
!Reve. Full:	44	73	74	Red:	22	35	36
C3H7=C2H4+CH3						9.6E13	0 30950
!REV/1.41346E4	1.99085E0	3.04748E2/					
!Reve. Full:	45	75	76	Red:	23	37	38
C3H7=C3H6+H						1.25E14	0 3.69E4
!REV/1.48151E10	0.591333	-1.99245E3/					
!Reve. Full:	46	77	78	Red:	24	39	40
C3H6=C2H3+CH3						3.15E15	0 8.55E4
!REV/1.55594E4	2.38096	-1.60838E4/					
!Reve. Full:	47	79	80	Red:	25	41	42
C3H6+CH3=C3H5+CH4						9E12	0 8480
!REV/1.79191E13	-3.96148E-2	2.58901E4/					
!Reve. Full:	48	81	82	Red:	26	43	44
C3H5+O2=C3H4+HO2						6E11	0 1E4
!REV/2.40538E11	0.225262	5.88594E2/					
!Reve. Full:	49	83	84	Red:	27	45	46
C3H4+OH=C2H3+CH2O						1E12	0 0
!REV/1.29896E9	0.723947	1.49773E4/					

!Reve. Full:	50	85	86 Red:	28	47	48
C3H4+OH=C2H4+HCO					1E12	0 0
!REV/1.20628E10	0.485308	3.27539E4/				
!Reve. Full:	51	87	88 Red:	29	49	50
C2H5+O2=C2H4+HO2					2E10	0 -2.2E3
!REV/8.97771E10	-0.111692	9.31934E3/				
!Reve. Full:	52	89	90 Red:	30	51	52
C2H4+OH=CH2O+CH3					6E13	0 960
!REV/9.94E11	0.411477	1.55397E4/				
!Reve. Full:	53	91	92 Red:	31	53	54
C2H4+OH=C2H3+H2O					8.02E13	0 5955
!REV/5.00398E10	0.718377	1.64963E4/				
!Reve. Full:	54	93	94 Red:	32	55	56
C2H3+O2=CH2O+HCO					4E12	0 -2.5E2
!REV/2.55759E11	0.285998	8.53219E4/				
!Reve. Full:	55	95	96 Red:	33	57	58
C2H3+HCO=C2H4+CO					6.034E13	0 0
!REV/1.52433E17	-0.380654	9.35664E4/				
!Reve. Full:	56	97	98 Red:	34	59	60
H+C2H4(+M)=C2H5(+M)					1.081E12	0.45 1822
!REV/5.87098E12	0.196554	3.93093E4/				
H2/2/ H2O/5/ CO/2/ CO2/3/						
LOW/1.112E34	-5	4448/				
!REV-LOW/6.03934E34	-5.25345E0	4.19353E4/				
TROE/1	1E-15	95 2E2/				
!Reve. Full:	72	129	130 Red:	35	61	62
H+O2=O+OH					3.547E15	-0.406 16599
!REV/6.74876E12	4.03805E-2	-8.34816E2/				
!Reve. Full:	73	131	132 Red:	36	63	64
O+H2=H+OH					5.08E4	2.67 6290
!REV/2.94435E4	2.64102E0	4.31798E3/				
!Reve. Full:	74	133	134 Red:	37	65	66
H2+OH=H2O+H					2.16E8	1.51 3430
!REV/1.61265E10	1.16769E0	1.95857E4/				
!Reve. Full:	75	135	136 Red:	38	67	68
O+H2O=OH+OH					2.97E6	2.02 1.34E4
!REV/2.30567E4	2.33333E0	-4.72771E3/				
!Reve. Full:	76	137	138 Red:	39	69	70
H2+M=H+H+M					4.577E19	-1.4 104380
!REV/2.17766E19	-1.47925	1.6336E2/				
H2/2.5/ H2O/12/ CO/1.9/ CO2/3.8/ HE/0.0/						
!Reve. Full:	77	139	140 Red:	40	71	72
O+O+M=O2+M					6.165E15	-0.5 0
!REV/3.94717E18	-0.896115	1.19678E5/				
H2/2.5/ H2O/12/ HE/0.0/ CO/1.9/ CO2/3.8/						
!Reve. Full:	78	141	142 Red:	41	73	74
O+H+M=OH+M					4.714E18	-1 0
!REV/5.74256E18	-0.949734	1.02245E5/				

H2/2.5/ H2O/12/ HE/0.75/ CO/1.9/ CO2/3.8/
 !Reve. Full: 79 143 144 Red: 42 75 76
 H+OH+M=H2O+M 3.8E22 -2 0
 !REV/5.96293E24 -2.26306E0 1.20372E5/
 H2/2.5/ H2O/12/ HE/0.38/ CO/1.9/ CO2/3.8/
 !Reve. Full: 80 145 146 Red: 43 77 78
 H+O2(+M)=HO2(+M) 1.475E12 0.6 0
 !REV/3.59594E13 0.234862 4.90067E4/
 H2/2.0/ H2O/11./ O2/0.78/ CO/1.9/ CO2/3.8/
 LOW/6.366E20 -1.72 524.8/
 !REV-LOW/1.55198E22 -2.08514E0 4.95315E4/
 TROE/0.8 1E-30 1E30 1E30/
 !Reve. Full: 81 147 148 Red: 44 79 80
 HO2+H=H2+O2 1.66E13 0 823
 !REV/1.43113E12 0.444388 5.6033E4/
 !Reve. Full: 82 149 150 Red: 45 81 82
 HO2+H=OH+OH 7.079E13 0 295
 !REV/6.73023E9 0.861785 3.60991E4/
 !Reve. Full: 83 151 152 Red: 46 83 84
 HO2+O=O2+OH 3.25E13 0 0
 !REV/1.62397E12 0.415404 5.3238E4/
 !Reve. Full: 84 153 154 Red: 47 85 86
 HO2+OH=H2O+O2 2.89E13 0 -497
 !REV/1.86017E14 0.102076 7.08687E4/
 !Reve. Full: 85 155 156 Red: 48 87 88
 HO2+HO2=H2O2+O2 4.2E14 0 11982
 !REV/6.72462E16 -0.390649 5.23281E4/
 DUPLICATE
 !Reve. Full: 86 157 158 Red: 49 89 90
 HO2+HO2=H2O2+O2 1.3E11 0 -1629.3
 !REV/2.08143E13 -0.390649 3.87168E4/
 DUPLICATE
 !Reve. Full: 87 159 160 Red: 50 91 92
 H2O2(+M)=OH+OH(+M) 2.951E14 0 48430
 !REV/7.18767E6 1.61757E0 -5.11856E3/
 H2/2.5/ H2O/12/ CO/1.9/ CO2/3.8/ HE/0.64/
 LOW/1.202E17 0 4.55E4/
 !REV-LOW/2.92768E9 1.61757E0 -8.04856E3/
 TROE/0.5 1E-30 1E30 1E30/
 !Reve. Full: 88 161 162 Red: 51 93 94
 H2O2+H=H2O+OH 2.41E13 0 3970
 !REV/9.21112E7 1.35451 7.07938E4/
 !Reve. Full: 89 163 164 Red: 52 95 96
 H2O2+H=HO2+H2 4.82E13 0 7950
 !REV/2.59537E10 0.835037 2.28139E4/
 !Reve. Full: 90 165 166 Red: 53 97 98
 H2O2+O=OH+HO2 9.55E6 2 3970
 !REV/2.98044E3 2.80605E0 1.68619E4/

!Reve. Full: 91 167 168 Red: 54 99 100
 H2O2+OH=H2O+H2O 1E12 0 0
 !REV/4.0201E10 0.492725 3.10196E4/
 DUPLICATE

!Reve. Full: 92 169 170 Red: 55 101 102
 H2O2+OH=H2O+H2O 5.8E14 0 9557
 !REV/2.33166E13 0.492725 4.05766E4/
 DUPLICATE

!Reve. Full: 93 171 172 Red: 56 103 104
 CO+O(+M)=CO2(+M) 1.8E10 0 2384
 !REV/1.8094E17 -1.28285E0 1.30985E5/
 H2/2.5/ H2O/12/ CO/1.9/ CO2/3.8/
 LOW/1.55E24 -2.79 4191/
 !REV-LOW/1.55809E31 -4.07285E0 1.32792E5/

!Reve. Full: 94 173 174 Red: 57 105 106
 CO+O2=CO2+O 2.53E12 0 4.77E4
 !REV/3.97217E16 -0.886734 5.66222E4/

!Reve. Full: 95 175 176 Red: 58 107 108
 CO+HO2=CO2+OH 3.01E13 0 2.3E4
 !REV/2.3614E16 -0.47133 8.51602E4/

!Reve. Full: 96 177 178 Red: 59 109 110
 CO+OH=CO2+H 2.229E5 1.89 -1158.7
 !REV/1.83931E12 0.556885 2.51974E4/

!Reve. Full: 97 179 180 Red: 60 111 112
 HCO+M=H+CO+M 4.7485E11 0.659 14874
 !REV/4.76975E9 1.25979E0 -1.39064E3/
 H2/2.5/ H2O/6/ CO/1.9/ CO2/3.8/

!Reve. Full: 98 181 182 Red: 61 113 114
 HCO+O2=CO+HO2 7.58E12 0 410
 !REV/1.85622E12 0.235647 3.3152E4/

!Reve. Full: 99 183 184 Red: 62 115 116
 HCO+H=CO+H2 7.23E13 0 0
 !REV/1.5264E12 0.680036 8.7952E4/

!Reve. Full: 100 185 186 Red: 63 117 118
 HCO+O=CO+OH 3.02E13 0 0
 !REV/3.69541E11 0.651051 8.598E4/

!Reve. Full: 101 187 188 Red: 64 119 120
 HCO+OH=CO+H2O 3.02E13 0 0
 !REV/4.76017E13 0.337723 1.04108E5/

!Reve. Full: 102 189 190 Red: 65 121 122
 HCO+O=CO2+H 3E13 0 0
 !REV/3.02916E18 -0.682063 1.12336E5/

!Reve. Full: 103 191 192 Red: 66 123 124
 HCO+HO2=CO2+OH+H 3E13 0 0
 !REV/2.36409E14 0.129456 4.58956E4/

!Reve. Full: 104 193 194 Red: 67 125 126
 HCO+CH3=CO+CH4 1.2E14 0 0
 !REV/5.78785E16 -0.121957 9.08837E4/

!Reve. Full: 105 195 196 Red: 68 127 128
 HCO+HCO=H2+CO+CO 3E12 0 0
 !REV/6.36196E8 1.28082E0 7.16874E4/
 !Reve. Full: 106 197 198 Red: 69 129 130
 HCO+HCO=CH2O+CO 3E13 0 0
 !REV/8.161E15 -0.142014 7.57899E4/
 !Reve. Full: 107 199 200 Red: 70 131 132
 CH2O+M=HCO+H+M 3.3E39 -6.3 9.99E4
 !REV/1.21852E35 -5.5572 7.84551E3/
 H2/2.5/ H2O/12.0/ CO/1.9/ CO2/3.8/
 !Reve. Full: 108 201 202 Red: 71 133 134
 CH2O+M=CO+H2+M 3.1E45 -8 97510
 !REV/2.41663E39 -6.57716E0 9.34075E4/
 H2/2.5/ H2O/12.0/ CO/1.9/ CO2/3.8/
 !Reve. Full: 109 203 204 Red: 72 135 136
 CH2O+H=HCO+H2 5.74E7 1.9 2748.6
 !REV/4.45472E3 2.72205 1.49107E4/
 !Reve. Full: 110 205 206 Red: 73 137 138
 CH2O+O=HCO+OH 1.81E13 0 3080
 !REV/8.14164E8 0.793066 1.32701E4/
 !Reve. Full: 111 207 208 Red: 74 139 140
 CH2O+OH=HCO+H2O 3.43E9 1.18 -447
 !REV/1.98741E7 1.65974E0 2.78708E4/
 !Reve. Full: 112 209 210 Red: 75 141 142
 CH2O+O2=HCO+HO2 1.23E6 3 5.2E4
 !REV/1.10724E3 3.37766E0 8.95216E3/
 !Reve. Full: 113 211 212 Red: 76 143 144
 CH2O+HO2=HCO+H2O2 4.11E4 2.5 10210
 !REV/5.92377E3 2.48701E0 7.50822E3/
 !Reve. Full: 114 213 214 Red: 77 145 146
 CH2O+CH3=HCO+CH4 3.636E-6 5.42 998
 !REV/6.44671E-6 5.44006E0 1.60919E4/
 !Reve. Full: 115 215 216 Red: 78 147 148
 CH3+O=CH2O+H 8.43E13 0 0
 !REV/1.8414E16 -0.33322 7.06494E4/
 !Reve. Full: 116 217 218 Red: 79 149 150
 CH3+O2=CH3O+O 1.99E18 -1.57 29230
 !REV/3.45341E21 -2.32867E0 2.2399E3/
 !Reve. Full: 117 219 220 Red: 80 151 152
 CH3+O2=CH2O+OH 3.74E11 0 14640
 !REV/1.55437E11 0.113161 6.78556E4/
 !Reve. Full: 118 221 222 Red: 81 153 154
 CH3+HO2=CH3O+OH 2.41E10 0.76 -2325
 !REV/2.08981E12 0.41673 2.39229E4/
 !Reve. Full: 119 223 224 Red: 82 155 156
 CH3+H(+M)=CH4(+M) 1.27E16 -0.63 383
 !REV/6.09818E20 -1.35274E0 1.07531E5/
 H2/2.0/ H2O/6.0/ CH4/2.0/ CO/1.5/ CO2/2.0/

LOW/2.477E33 -4.76 2440/
 !REV-LOW/1.18939E38 -5.48274E0 1.09588E5/
 TROE/0.783 74 2941 6964/
 !Reve. Full: 120 225 226 Red: 83 157 158
 CH4+H=CH3+H2 5.47E7 1.97 11210
 !REV/2.39432E3 2.77199E0 8.27827E3/
 !Reve. Full: 121 227 228 Red: 84 159 160
 CH4+O=CH3+OH 3.15E12 0.5 10290
 !REV/7.99153E7 1.27301E0 5.38625E3/
 !Reve. Full: 122 229 230 Red: 85 161 162
 CH4+OH=CH3+H2O 5.72E6 1.96 2639
 !REV/1.86929E4 2.41968 1.5863E4/
 !Reve. Full: 123 231 232 Red: 86 163 164
 CH3+HO2=CH4+O2 3.16E12 0 0
 !REV/6.22391E15 -0.357604 5.81417E4/
 !Reve. Full: 124 233 234 Red: 87 165 166
 CH4+HO2=CH3+H2O2 1.81E11 0 18580
 !REV/1.47137E10 -3.30449E-2 7.84342E2/
 !Reve. Full: 137 259 260 Red: 88 167 168
 CH3O+M=CH2O+H+M 8.3E17 -1.2 1.55E4
 !REV/1.63174E14 -0.37843 -6.53891E3/
 !Reve. Full: 138 261 262 Red: 89 169 170
 CH3O+H=CH3+OH 3.2E13 0 0
 !REV/3.50847E7 1.20506E0 9.55628E3/
 !Reve. Full: 139 263 264 Red: 90 171 172
 CH3O+O=CH2O+OH 6E12 0 0
 !REV/1.43694E9 0.871836 8.02057E4/
 !Reve. Full: 140 265 266 Red: 91 173 174
 CH3O+OH=CH2O+H2O 1.8E13 0 0
 !REV/5.55292E11 0.558508 9.83334E4/
 !Reve. Full: 141 267 268 Red: 92 175 176
 CH3O+O2=CH2O+HO2 9.033E13 0 11980
 !REV/4.32938E11 0.456431 3.89477E4/
 DUP
 !Reve. Full: 142 269 270 Red: 93 177 178
 CH3O+O2=CH2O+HO2 2.2E10 0 1748
 !REV/1.05443E8 0.456431 2.87157E4/
 DUP
 !Reve. Full: 143 271 272 Red: 94 179 180
 CH3O+HO2=CH2O+H2O2 3E11 0 0
 !REV/2.30215E11 6.57825E-2 6.73138E4/
 !Reve. Full: 144 273 274 Red: 95 181 182
 CH3O+CO=CH3+CO2 1.6E13 0 1.18E4
 !REV/1.44755E14 -0.128059 4.77123E4/
 END