

Új etanolégési mechanizmus kifejlesztése

Carsten Olm

ELTE Kémiai Intézet, Reakciókinetikai Laboratórium

Napjainkban a világ energiatermelésének mintegy 80% égési folyamatokból származik. A tüzelőanyagok túlnyomó többsége fosszilis eredetű, de a megújuló tüzelőanyagok aránya egyre növekszik, ami fontos része a klímaváltozás elleni küzdelemnek.

Az etanol egy széles körben használt megújuló üzemanyag és benzin adalékanyag. Az elmúlt évtizedben az üzemanyag céljára előállított etanol mennyisége jelentősen növekedett. A legnagyobb termelő az USA, amelyet Brazília, az EU és Kína követ. A legtöbb országban a benzinkútnál kapható benzin 5–10 V/V% etanolt tartalmaz. Sok országban kapható a benzinkutaknál E15 üzemanyag (15% etanol), és több országban megjelent az E85 és az E100 (tisztá etanol) üzemanyag is.

Az etanolt általánosan használják motorhajtó üzemanyagként, de az égésének pontos kémiája nem ismert. Az etanol égése pontosabb leírásának nagy a tudományos és gyakorlati jelentősége, és a kifejlesztett reakciómechanizmus felhasználásával kisebb fogyasztású és kevesebb szennyezőanyagot kibocsátó autómotorok tervezhetők.

Az etanol égésével kapcsolatos mérési adatok leírására az elmúlt években több részletes reakciómechanizmust készítettek. Ugyanakkor ezeket általában csak speciális kísérleti körülményeknél vizsgálták, és a legtöbb ilyen mechanizmus teljesen hibás eredményeket ad, ha azt a készítésénél felhasználnál jelentősen eltérő kísérleti körülményeknél vizsgálják.

A reakciómechanizmusok fejlesztésével kapcsolatban “optimalizációnak” nevezik azt az eljárást, amikor a mechanizmus fizikai paramétereit (főként az Arrhenius-paramétereket, de esetenként más sebességi paramétereket, termodinamikai adatokat vagy diffúziós együtthatókat) szisztematikusan változtatják olyan módon, hogy azok a bizonytalansági tartományukon belül maradjanak, de a lehető legjobban leírják a kiválasztott (“cél”) mérési adatokat. A legtöbb eddig alkalmazott mechanizmusoptimalizációnál csak kevés mérési adatot használtak, a sebességi paraméterek közül csak az A Arrhenius-paramétert változtatták, és a sebességi együttható bizonytalanságát egy hőmérsékletfüggetlen átlagértékkel jellemezték.

Az elmúlt évek során az ELTE Reakciókinetikai Laboratóriuma egy új, átfogó mechanizmus-optimalizálási módszert dolgozott ki a következő jellemzőkkel: (1) céladatként figyelembe veszik az adott kémiai rendszerre vonatkozó összes jónak tartott mérési adatot; (2) a kiválasztott fontos reakciónál mindhárom (A , n , E) Arrhenius-paramétert változtatják; (3) új algoritmusokat dolgoztak ki a globális paraméter-optimalizációra és a lángszámítások gyorsítására; (4) figyelembe veszik a sebességi együttható bizonytalanságának hőmérsékletfüggését az irodalmi adatok alapján (prior

bizonytalanság) és az optimalizáció eredményeként is (poszterior bizonytalanság). Újdonság az is, hogy a sebességi együtthatókra vonatkozó közvetlen mérési eredményeket is felhasználják az optimalizáció során. Ezt az optimalizációs módszert használtuk az etanol új égési mechanizmusának kifejlesztésére.

A célunk az volt, hogy egy robusztus és nagy pontosságú részletes reakciómechanizmust készítsünk, amely az etanol oxidációját jelentősen eltérő körülményeknél (homogén robbanás, lángok, kémiai reakciók csőreaktorban és jólkevert-reaktorban) is jól írja le. Nagyszámú mérési adat felhasználásával átfogóan teszteltük az eddig közölt etanol égési mechanizmusokat, és kiválasztottuk a legjobbat, amely Saxena és Williams mechanizmusa volt (*Proc. Combust Inst.*, **31**, 1149–1156 (2007)). Ebben a mechanizmusban lecseréltük a H₂ és CO égési reakcióit tartalmazó reakcióblokkot a Reakciókinetikai Laboratóriumban nemrég kifejlesztett optimalizált hidrogén és szintézisgáz égési mechanizmussal (Varga és munkatársai, *Int. J. Chem. Kinet.*, **48**, 407–422 (2016)). A kapott kiindulási etanolégési mechanizmus 49 anyagfajta 251 elemi reakcióját tartalmazta.

Lokális érzékenységanalízis felhasználásával kiválasztottuk az etanol égésének 16 legfontosabb reakcióját valamennyi kísérleti körülmény figyelembe vételével, és ezen reakciók 54 Arrhenius-paraméterét illesztettük több ezer mérési adatra, amelyek között voltak mért gyulladási idők, lángsebességek, koncentrációprofilok reaktorokban, és közvetlen sebességi együttható mérési adatok. Figyelembe vettünk elméleti úton számított sebességi együttható értékeket is. Kiszámítottuk az illesztett paraméterek kovarianciamátrixát, ami lehetővé tette a kapott sebességi együtthatók hőmérsékletfüggő bizonytalanságának számítását.

A kifejlesztett új mechanizmus összehasonlítottuk 16, az elmúlt tíz évben közölt etanolégési mechanizmussal. A tesztelés során 464 gyulladásiidő-, 1011 lángsebesség- és 11019 többfajta reaktorban mért koncentrációadatot vettünk figyelembe.. A mechanizmusunk sokkal pontosabban adta vissza ezeket a mérési adatokat. Megmutattuk azt is, hogy az illesztett sebességi paraméterek összhangban vannak az egyes elemi reakciókra vonatkozó eddigi kísérleti és elméleti vizsgálatok eredményével. A mechanizmusunk felhasználható lesz új autómotorok és égetőberendezések számítógépes (CFD) tervezésénél. A munkánk azt is megmutatta, hogy a Reakciókinetikai Laboratóriumban kifejlesztett új mechanizmusoptimalizálási módszer nagyméretű és bonyolult reakciómechanizmusok optimalizációjára is sikeresen alkalmazható.

Az eredményeket a következő cikkben közzeltük: C. Olm, T. Varga, É. Valkó, S. Hartl, C. Hasse, T. Turányi, Development of an ethanol combustion mechanism based on a hierarchical optimization approach, *Int. J. Chem. Kinet.*, **48**, 423–441 (2016).