

Jelölt válaszai Prof. Mizsei János Opponens megjegyzéseire és kérdéseire

Köszönöm Mizsei János Professzor Úrnak a dolgozat rendkívül részletes áttanulmányozását.

- 1) Az oldalszámokhoz kapcsolódó megjegyzéseket köszönöm. A 33. oldalon megfogalmazott mondat szakmailag valóban inkorrekt. A mondatot az alábbiaknak megfelelően módosítottam:

”Gyakorlati szempontból a mikrofűtőtestek feladata, hogy a befektetett villamos energiát termikus energiává konvertálják, így biztosítva a környezetinél magasabb felületi hőmérsékletet.”

A javított mondatot, továbbá Opponensem által részletezett elírást a Bizottság jóváhagyásával hibajegyzékként kívánom a dolgozathoz csatolni.

- 2) Válaszom a tartalmi megjegyzésére:

„Hiányzik az elméleti összefüggés a dolgozatból az eszköz karakterisztikájára vonatkozóan. Hogyan függ az érzékelendő gáz nyomásától a katalízis során fejlődő hőmennyiség, ez milyen hőmérsékletemelkedést okoz és mekkora az ezzel kapcsolatos ellenállás változás?”

A fenti kérdés valóban kézenfekvő, de már nem képezte a dolgozatom tárgyát. Mivel a mikropelliszorok üzemviteli paramétereinek és érzékenységének elméleti számításával kapcsolatos módszerünket és eredményeinket a közeljövőben szándékozunk publikálni válaszómban csak vázlatosan fejtem ki a módszert elvét, amely a szenzorrendszer *egyensúlyi állapotára* jellemző mennyiségek alapján határozza meg a válaszjel nagyságát. A védésen nem ismertetendő, a válaszóhoz csatolt mellékletben kissé részletesebben bemutatom a levezetést, a használt rövidítések jegyzéke annak végén található.

Melléklet

A mérőrendszer egy Wheatstone hídba kapcsolt fűtőtest párból áll, amelynek egyik eleme katalitikusan aktív, a másik passzív. Az összefüggést konstans áramú fűtésre állítottam fel, mivel a szenzorok érzékenységet ilyen üzemmódban vizsgáltam. Feltételezzük, hogy a fűtőtestek hideg ellenállása (R_0) azonos, ami 1-2% hibán belül a gyakorlati eszközökre teljesül. A híd kiegyenlítő ellenállásai (R_c) ekkor szintén egyenlő értékűek és nagyságrendekkel nagyobbak a fűtőtestek meleg-ellenállásainál ($R_a, R_r / R_c = 1/50$). Az I_f fűtőáram hatására fellépő híd feszültség (V) az aktív elemen eső U_a és a referencia elemen eső U_r feszültségek segítségével az (1) összefüggéssel számítható, míg az U_a és U_r feszültségek a (2) és (3) egyenlettel.

$$V = U_a - \frac{U_a + U_r}{2} \quad (1)$$

$$U_a = I_f \cdot R_0 \cdot (1 + A_a) \quad (2)$$

$$U_r = I_f \cdot R_0 \cdot (1 + A_r) \quad (3)$$

A fenti egyenletekben használt A mennyiség a fűtőtestek relatív ellenállása, amelyet az alábbi módon származtatunk.

A fűtőszál melegellenállása adott átlagos felületi hőmérséklet esetén, megadható az ellenállás lineáris hőmérsékleti együtthatójával, a (4) egyenlet felhasználásával.

$$R_{a,r} = R_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (T - T_0)] \quad (4)$$

Ez alapján adódik, hogy

$$A_{a,r} = \frac{R_{a,r} - R_0}{R_0} = \alpha \cdot (T - T_0) \quad (5)$$

$$\Delta T|_{II} = \frac{A_{a,r}}{\alpha} \Big|_{II} - \frac{A_{a,r}}{\alpha} \Big|_I \quad (6)$$

$$T = \frac{A_{a,r}}{\alpha} + T_0 \quad (7)$$

Amennyiben adott atmoszférában ismertek az egyes elemek relatív ellenállásai akkor az I és II egyensúlyállapot alapján meghatározható a bekövetkező hőmérsékletváltozás (ΔT) (6), átlagos felületi hőmérséklet (7) és a válaszjel (1, 2, 3), α ismeretében. Az általam vizsgált pelliszorok fűtőszálára $\alpha=2,1$ [$1/^\circ\text{C}$] ellenállás hőmérsékleti együttható volt a jellemző.

Teljesítmény egyensúly

Adott összetételű és hőmérsékletű atmoszférában, egyensúlyi állapotban a fűtőtest teljesítménymérlege a (8) egyenlettel fejezhető ki.

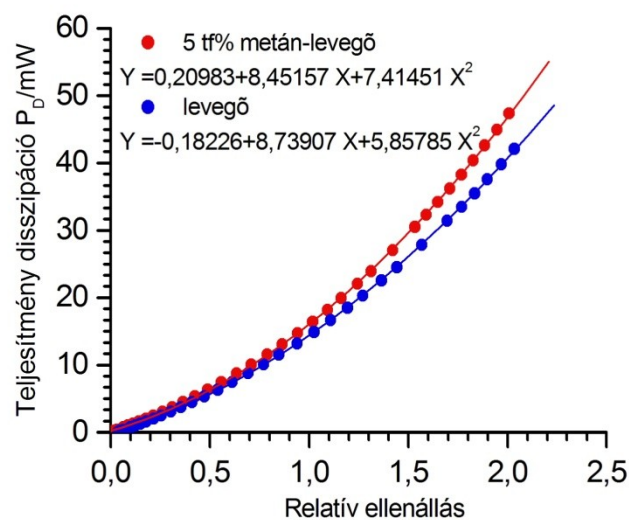
$$P_{Ch} + P_V - P_D = 0 \quad (8)$$

Elsőként nézzük részletesen az egyes teljesítmény tagok jelentését és számítási módját.

A teljesítmény disszipáció (P_D)

Adott fűtőárammal fűtött fűtőtest egyensúlyi állapotának meghatározásához szükség van a pellisztorra jellemző teljesítmény disszipáció hőmérséklet vagy relatív ellenállás függésére. Az α ismeretében az utóbbi két mennyiség átszámítható egymásba (5), viszont mérés technikailag a relatív ellenállás függvényében megadott disszipációs teljesítmény görbe könnyebben kimérhető kész eszköz esetében.

A FEM számításokkal nyert görbéket viszont kritikus szemmel kell tekintenünk, ugyanis a kapott relatív ellenállást a fűtőszálanyagra megadott ellenállás hőmérsékleti együttható alapján a fűtőszál hőmérsékletéből származtatja a modell. Mivel a gyakorlati ellenállás hőmérsékleti együttható Pt esetében 0,1-3,2 1/°C között is változhat, a szimulált eredményekhez képest jelentős eltérés adódik a gyakorlati és modellezett eszköz disszipációs görbéi között.



1. ábra ES típusú mikropellisztoron mért teljesítmény disszipációs görbék metán-levegő és levegő atmoszférában. A pontokra illesztett másodfokú polinomok egyenletei láthatók az ábrafeliratban.

Az **1. ábra** egy ES típusú mikrofűtőtest teljesítmény disszipációs görbáját szemlélteti levegő és metán atmoszférában, a relatív ellenállás függvényében.

Itt most felhívnom a figyelmet az atmoszféra összetételének jelentőségére. A metán jó hővezetőképességének köszönhető, növeli a környező atmoszféra hővezető képességét, így a mikrofűtőtest teljesítmény-disszipációs képességét is. Tehát a fűtőtest teljesítmény-disszipációja is gázkoncentráció függő lesz! Ezáltal nem jellemezhető egyetlen pl. levegőben felvett görbével. Jelenlegi számítás kizárólag 5 tf% metán-levegő atmoszférára mutatom be és a számításokhoz kész eszközökön felvett teljesítmény-disszipáció görbéket használok. A görbe jellegéből adódik, hogy másodfokú polinommal jól illeszthető az alábbi alakban, ahol a , b , c az illesztés paraméterei.

$$a \cdot (A)^2 + b \cdot A + c = P_D \quad (9)$$

A fűtőtéljesítmény (P_v)

Mivel jelenlegi összeállításban áramgenerátoros meghajtással fűtjük a mikrofűtőtestet a fűtőtéljesítmény a **(10)** egyenlettel számítható. Amely összefüggéshez felhasználtuk a **(4)** és **(5)** egyenleteket.

$$P_v = I_f^2 \cdot R = I_f^2 \cdot R_0 \cdot (1 + A) \quad (10)$$

A kémiai teljesítmény (P_{ch})

A kémiai teljesítmény meghatározása a legnehezebb feladat, noha alapvetően egyszerű összefüggéssel leírható **(11)**.

$$P_{ch} = r(TOF; n; T; p_{CH_4}; d; D_{12}) \cdot k \cdot F \cdot H \quad (11)$$

A problémát az jelenti, hogy a reakciósebességet számos olyan paraméter befolyásolja, amelyeket nem tudunk explicit meghatározni. Ilyen pl. a katalizátorra jellemző TOF érték és az n , mivel még lehet, hogy nem is volt dolgunk az adott katalizátorral, vagy csak olyan kevés mennyiségben és formában (vékonyréteg) áll a rendelkezésünkre, amely az adott berendezésekkel nem vizsgálható objektíven.

Ezenkívül, ott vannak a gáz diffúziós tulajdonságainak (D_{12}) hőmérséklet függése, a kiürített réteg vastagsága és hőmérsékletfüggése, továbbá áramlási viszonyoktól való függésük (konvekció, kényszeráramlás).

Azért, hogy számítható legyen a kémiai teljesítmény, számos feltételezést kell

tennünk, valamint szükséges egy referencia mérés végrehajtása, egy másik éghető gázon.

A feltételezés a következő és megjegyzem, itt követjük el a legnagyobb hibákat, ahogyan a disszertációból is kiderült. Mivel nem ismerjük a katalizátor jellemzőit, azt feltételezzük, hogy már 600°C-nál eléri a diffúzió kontrollált állapotot, irodalmi eredmények alapján. Így a reakciósebességet a metán diffúziós sebessége fogja befolyásolni és adott metán koncentráció, áramlási viszony és fűtőtest hőmérséklet mellett a kémiai teljesítmény közel állandó marad és a (12) egyenlet írja le, ahol a K egy rendszerállandó.

$$P_{Ch} = K \cdot D_{12} \cdot F \cdot k_{gáz} \cdot H_{gáz} \quad (12)$$

A feladatunk pusztán a K érték meghatározására szorítkozik, amit kísérleti módon kell megtennünk olyan gázra, amelyet ugyanazon körülmények között, közel hasonló hőmérsékleten eléget a pellisztor a diffúzió kontrollált üzemmódban, de nem feltétlenül ugyanazon a katalizátoron. Jelen esetben ez a referencia gáz, propán.

Platina katalizátoron, ES típusú mikrofűtőtesten 870 K-en a propán a diffúzió kontrollált tartományban ég. Felhasználva az **1. Táblázatban** szereplő paramétereket és a (12) egyenletet K állandóra $K=44.5$ [1/cm] érték adódik. Ugyanúgy az **1. Táblázatban** metánra megadott értékek alapján a metán diffúzió kontrollált égésekor fellépő anyagáram az adott $17600 \mu\text{m}^2$ felületű katalizátora $r=11 \cdot 10^{-9}$ [mol/s] adódik, szemben a valódi katalizátorral, ahol maximálisan $r=5,5 \cdot 10^{-9}$ [mol/s] 1200 K-en és 870 K-en gyakorlatilag nem mérhető reakciósebesség.

Paraméter	Propán	Metán
D_{12} [cm ² /s]	0,357	0,685
F [cm ²]	17600	17600
$k_{gáz}$ [mol/cm ³]	$857 \cdot 10^{-9}$	$2,04 \cdot 10^{-6}$

1. Táblázat A metán diffúzió kontrollált égésénél fellépő anyagáram számításához felhasznált értékek.

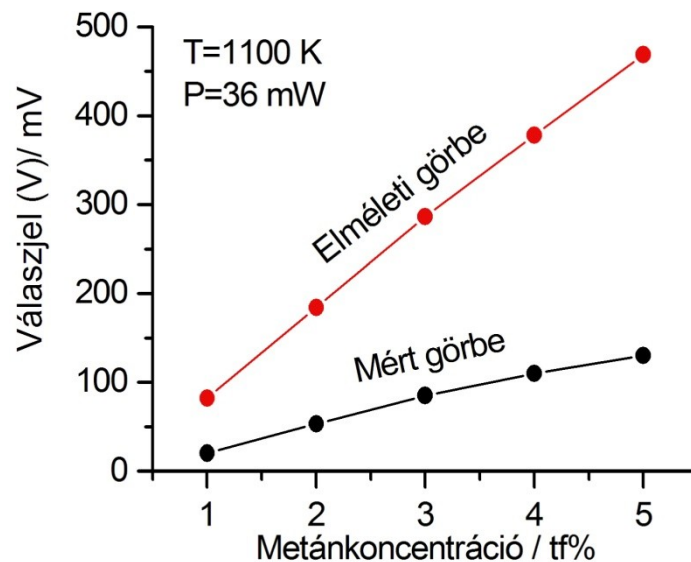
Számítás menete

Behelyettesítve a (9), (10) és (12) egyenleteket (8)-ba, a (13) összefüggés adódik és ismerjük fel, hogy a másodfokú egyenlet megoldó képletével kiszámítható az A relatív ellenállás két értéke, minden egyensúlyi állapotban, amelyek közül az egyik negatív értéket vesz fel, de ez a modellben nem értelmezhető, így tehát egyetlen megoldáshoz jutunk.

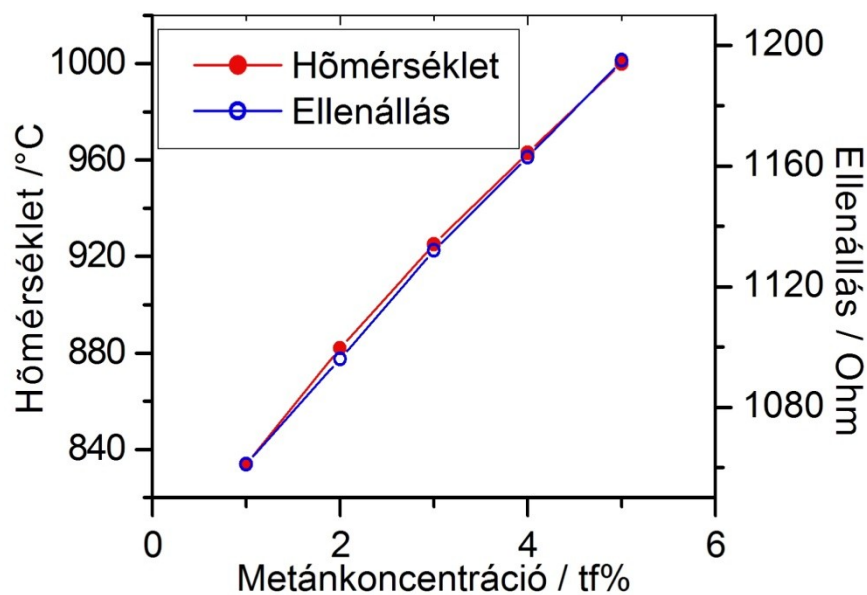
$$-a \cdot (A)^2 + [-b + I_f^2 \cdot R_0] \cdot A + [-c + I_f^2 \cdot R_0 + (K \cdot D_{12} \cdot F \cdot k \cdot H)] = 0 \quad (13)$$

Miután a megfelelő gázösszetételű közegben felvett teljesítmény disszipációs görbét illesztettük és megkaptuk a polinom paramétereit, ismert hidegellenállás, fűtőáram, égéshő és gázkoncentráció mellett kiszámíthatjuk a referencia elem, valamint az aktív elem A relatív ellenállását (13)-mal, majd a rajtuk eső feszültséget (2), (3) és a válaszjel nagyságát (1) egyenletekkel. Természetesen a hőmérsékletváltozás is megállapítható (6) összefüggés alapján a gázkoncentráció függvényében.

A 2. ábrán látható egy ES típusú fűtőtesttel szerelt mikropellisztor fent vázolt számítással és méréssel meghatározott érzékenységi görbéje. Jól látható, hogy a katalizátorról tett feltételezések jelentős eltérésekhez vezetnek.



2. ábra ES típusú mikrofűtőtestre számított és mért metán érzékenységi görbék. A fűtőáram $I_F=5,79 \text{ mA}$, a hidegellenállás 392Ω .



3. ábra ES típusú mikrofűtőtestre számított hőmérséklet és ellenállás változás a metán koncentráció függvényében. A fűtőáram $I_F=5,79\text{ mA}$, a hidegellenállás $392\ \Omega$.

Hozzá kell tenni, hogy az említett mikropellisztorral 50 mV válaszjel nagy biztonsággal mérhető. Tehát, ha teljesülne a feltétel, hogy a diffúzió kontrollált tartományban működne az eszköz, lehetőség nyílna 0,1 tf% metán megbízható detektálása is.

A **3. ábrán** bemutatott, szintén számítással nyert görbék alapján megállapítható, hogy a mikropellisztor fűtőteste közel 40°C-kal növeli a hőmérsékletét minden tf% metánkoncentráció növekedés hatására.

Rövidítések

a, b, c : másodfokú egyenlet együtthatói [W]

A : relatív ellenállás

α : ellenállás hőmérsékleti együttható [$1/^{\circ}\text{C}$]

D_{12} : metán diffúziós együtthatója [cm^2/s]

F : katalizátor bevonat felszíne (nem a hordozó felülete) [m^2]

H : égéshő [J/mol]

I_f : fűtőáram [A]

k : koncentráció [mol/cm^3]

K : állandó [$1/\text{m}$]

n : katalizátor aktív helyeinek száma [$\text{mol}/\text{g}_{\text{katalizátor}}$]

P_{ch} : kémiai teljesítmény [W]

P_V : fűtőteliessítmény [W]

P_D : teljesítmény disszipáció [W]

r : reakciósebesség [mol/s]

R_a : aktív elem melegellenállás [Ω]

R_r : referencia elem melegellenállása [Ω]

R_c : Wheatstone híd kiegyenlítő ellenállása [Ω]

R_0 : hideg ellenállás [Ω]

T : a fűtőtest hőmérséklete egyensúlyi állapotban [$^{\circ}\text{C}$]

T_0 : szobahőmérséklet [$^{\circ}\text{C}$]

TOF : Turnover Frequency, A katalitikusan aktív hely által időegység alatt lezajló átalakulások száma, egységnyi mennyiségű katalizátorra vonatkoztatva [$1/\text{s}\cdot\text{mol}$, $1/\text{s}\cdot\text{g}$]

U_a : aktív elemen eső feszültség [V]

U_r : referencia elemen eső feszültség [V]

V : híd feszültség [V]

Budapest, 2018-1-15



Bíró Ferenc