

XXXI. Országos Tudományos Diákköri Konferencia
— Kémiai és Vegyipari Szekció —

Varga Tamás

Etil-jodid pirolízis modelljének vizsgálata

Témavezetők:

Turányi Tamás egyetemi tanár

Zsély István Gyula egyetemi adjunktus

Fizikai Kémiai Tanszék

2012.



E ö t v ö s L o r á n d
Tudományegyetem
Természettudományi Kar

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás	4
1. Bevezetés	5
2. Irodalmi áttekintés	7
2.1. Az etil-jodid pirolízise	7
2.2. Összetett reakciómechanizmusok	9
2.3. Reakciók bizonytalanságának leírása	10
2.4. Paraméter- és hibabecslési módszerek	12
2.4.1. Optimalizálás spektrális bizonytalanságanalízissel	12
2.4.2. Adataalapú együttműködés	14
2.5. A PrIME adatbázis	16
2.5.1. A PrIME formátum	16
2.5.2. A kísérleti adatok formátuma a PrIME adatbázisban	17
2.5.4. A bizonytalanságok leírása a PrIME adatbázisban	18
3. A mérések leírása	19
3.1. A lökéshullám-cső	19
3.2. Atomabszorpciós spektroszkópia (ARAS)	21
3.3. Tömegspektrometria, repülési idő szerinti tömeganalízissel (MS-TOF)	22
3.4. A mérési eredmények leírása reakciókinetikai modellezéssel	23
4. A reakciómechanizmus-optimalizáló módszer leírása	25
4.1. Érzékenységanalízis	25
4.2. A célfüggvény	27
4.3. A becsült paraméterek kovarianciamátrixának számítása és értelmezése	28
4.4. Az optimalizációs eljárás	32
4.5. A módszer programozása	34
5. Eredmények	35
5.1 Az optimalizálandó reakciók kiválasztása	35
5.2 Az adatkészletek összeállítása	36
5.3 Optimalizáció kizárólag lökéshullámcső-kísérletek alapján	38

5.4 Optimalizáció együttesen lökeshullámcső-kísérletek és közvetlen sebességi együttható mérések alapján.....	44
5.5. A tömegspektrometriás mérések vizsgálata.....	49
6. Összefoglalás	51
7. Irodalomjegyzék.....	52
8. Mellékletek	55
8.1. Kísérleti körülmények	55
8.2. Lökeshullámcső-kísérletek alapján becsült kovariancia- és korrelációs mátrixok	56
8.3. Lökeshullám-cső és közvetlen kísérletek alapján becsült kovariancia- és korrelációs mátrixok.....	57

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok témavezetőimnek, Turányi Tamásnak és Zsély István Gyulának munkám segítéséért és hasznos tanácsaikért.

1. Bevezetés

Összetett reakciómechanizmusokat sok területen alkalmaznak. A gázfázisú reakciókinetikában általános az elemi reakciókból felépített mechanizmusok használata, amelyek szerves vegyületek oxidációját, hőbomlását és légköri reakcióit írják le. Többféle ipari folyamat (például a tüzelőanyagok égetése) optimalizálása történhet a folyamatok kémiai modellezésén keresztül. Légszennyezők terjedésének és átalakulásainak modellezése is a kibocsátott vegyi anyagok kémiai reakcióinak leírásán alapul. A reakciómechanizmusok hatékony felhasználásának feltétele, hogy a modell jó egyezést mutasson a kísérleti tapasztalatokkal, ezzel biztosítva, hogy az elvégzett szimulációkból kapott eredmények megfeleljenek a valóságnak.

Egy anyag égési vagy hőbomlási mechanizmusának összeállítása és tesztelése hosszú ideig tartó és munkaigényes feladat. Először ki kell választani a körülmények (hőmérséklet, nyomás, tüzelőanyag–oxidálószer összetétel, a reaktor típusa) azon tartományát, amelynél a reakciómechanizmust használni szeretnénk. Össze kell gyűjteni azokat az anyagfajtákat, amelyek az adott körülmények közt szerepet játszanak a leírni kívánt folyamatban. Fel kell írni a kiválasztott anyagok fontos reakcióit, és meg kell választani a sebességi együtthatók megfelelő paraméterezését.

A reakciólépésekhez rendelt paraméterek több forrásból származhatnak. Közvetlen (avagy direkt) mérések esetén egy anyag koncentrációját mérik az idő függvényében olyan kísérleti körülményeknél, ahol ennek az anyagnak csak egyetlen fogyasztó vagy termelő reakciója fontos. A reakciókinetikai differenciálegyenlet analitikus megoldásából származó függvény paramétereit a mért koncentráció–idő görbe adataira illesztve meghatározható a megfelelő sebességi együttható, illetve több hőmérsékleten végezve a méréseket, illeszthetők az Arrhenius-egyenlet paraméterei is. Számos kísérleti módszer létezik a gázkinetikában a sebességi együtthatók meghatározására (pl. impulzus fotolízis–LIF). Ezek alkalmazhatósági területe eltérő, és jellemző hibájuk is különbözik. A meghatározott sebességi együttható bizonytalansága (a szisztematikus hibát is figyelembe véve) legalább 10 – 30%.

Amennyiben közvetlen mérés nem végezhető, a paraméterek elméleti kémiai számítások alapján is megkaphatók, illetve analóg, ismert sebességi együtthatójú reakciók alapján becsülhetők. Az utóbbi esetekben még bizonytalanabbak a reakciósebességi paraméterek értékei.

A reakciómechanizmus első változatának összeállítása után össze kell gyűjteni azokat a közvetett (avagy indirekt) méréseket (ilyenek például az égéskémiában a gyulladási idő és a lángsebesség mérések), amelyek lefedik a reakciókörülmények vizsgált tartományát. A modellt ezekkel a mérésekkel tesztelik, azaz összehasonlítják a mért eredményeket a

modell által jósolt eredményekkel. Amennyiben az egyezés nem kielégítő, a modellt optimalizálni kell, hogy gyakorlati célokra jól alkalmazható legyen.

Egy részletes kémiai reakciómechanizmus optimalizációja alatt azt a folyamatot értjük, amelynek során a reakciómechanizmusban található paramétereknek megkeressük azon értékeit, amelyekkel bizonyos kísérleti tapasztalatokat a mechanizmus alapján elvégzett szimulációk a lehető legjobban reprodukálnak. Mivel az egyes anyagok termodinamikai paraméterei általában elég jól ismertek, jellemzően csak a pontatlanabbul ismert, reakciósebességi együtthatókat megadó paramétereket optimalizálják.

Kellően nagyszámú és sokféle kísérleti körülményt figyelembe véve, és minőségileg jó kiindulási modellt feltételezve a meghatározott paraméterek fizikailag értelmesek, azaz nem csupán illesztett értékek, hanem az egyes reakciólépések valódi sebességi paramétereit jelentik. Ebben az esetben fontos kérdés, hogy az optimalizáció segítségével meghatározott paraméterek milyen pontossággal ismertek, mert ez alapján meg lehet határozni egy szimulációs eredmény konfidenciaintervallumát is.

Munkám során az etil-jodid hőbomlásának modelljét vizsgáltam a Prof. Matthias Olzmann (Karlsruhei Műszaki Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék) kutatócsoportjával együttműködésben. Az etil-jodidot általánosan használják lökeshullámcső-kísérletekben mint hidrogénatom-prekurzort. Magas hőmérsékleten (kb. 1300 K felett) az etil-jodid kevesebb, mint 100 μ s alatt elbomlik, és kb. 80%-os arányban keletkezik belőle hidrogénatom. A pontos bomlási arány, illetve alacsonyabb hőmérsékleteken a bomlás kinetikájának leírása a mai napig nem ismert. A TDK-munkám eredményei hozzájárulnak ahhoz, hogy az etil-jodid felhasználásával végzett lökeshullámcső-kísérleteket jobban meg lehessen tervezni, és eredményeiket hatékonyabban lehessen majd kiértékelni.

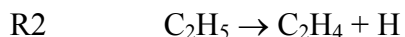
Céлом a felhasznált kísérleti adatok alapján javítani az etil-jodid pirolízisének modelljét, valamint meghatározni azon reakciók sebességi paramétereit, amelyek befolyásolják hidrogénatomok keletkezését etil-jodidból a vizsgált hőmérséklettartományban. Ugyancsak célom volt meghatározni az egyes reakciólépések hőmérsékletfüggő bizonytalanságát, és ennek felhasználásával jellemezni a modellel kapható szimulációs eredmények bizonytalanságát. Munkám során részt vettem az OPTIMA program kidolgozásában. Ezt a reakciómechanizmusok optimalizálására szolgáló programot az ELTE Reakciókinetikai Laboratóriumának munkatársai közösen fejlesztik.

2. Irodalmi áttekintés

Dolgozatom első szakaszában irodalmi áttekintést adok a kutatási területről. Összefoglalom az etil-jodid pirolíziséről készült mérések irodalmát, majd leírom a gázfázisú reakciókinetikában használt részletes reakciómechanizmusok felépítését, a kinetikai és termodinamikai adatok megadási módját. Kitérek a modellekben szereplő sebességi együtthatók bizonytalanságára, és kapcsolatokra a nem mérhető paraméterek bizonytalanságával. Végül összefoglalom a reakciókinetikában használt paraméterbecslési, illetve optimalizációs eljárások jelenlegi két fő irányvonalát.

2.1. Az etil-jodid pirolízise

Az etil-jodidot széles körben használják, mint hidrogénatom-prekurzort lökeshullámcső-kísérletekben [1-7]. Általában feltételezik, hogy az etil-jodid pillanatszerűen elbomlik a kísérletek néhány száz μ s-os időskáláján. A domináns reakcióút a C-I kötés hasadása, amit a keletkező etilgyök bomlása követ. Lehetséges egy kompetitív reakcióút is, ami a hidrogénjodid eliminációja etil-jodidból.



Ackermann és munkatársai közölték [1] az első olyan kutatási eredményt, amelyben az etil-jodidot használták prekurzorként. Ők a benzilgyök reakcióját vizsgálták H-atomokkal. Herzler és munkatársai [2] szintén etil-jodidot alkalmaztak, amikor a fenil-acetilén reakcióját vizsgálták H-atomokkal.

Az etil-jodid hőbomlásának kinetikáját elsőként Kumaran és munkatársai [3] vizsgálták. Méréseiket 946 – 2046 K hőmérséklettartományban és 0,1–1,0 bar nyomástartományban, kripton hígítógáz mellett végezték. Hidrogén- és jódatomok koncentráció–idő profiljait határozták meg ARAS detektálási eljárással, és statisztikus sebességi elméleti módszerekkel értelmezték a méréseiket. Meghatározták az R1 reakció sebességi együtthatóját, amire a következő kifejezést kapták:

$k_1 = 6,34 \times 10^9 \exp(-15\,894 \text{ K}/T) \text{ s}^{-1}$. Emellett meghatározták a párhuzamos R3 reakció relatív sebességi együtthatóját is a 946 – 1303 K hőmérséklet- és 0,1–0,6 bar nyomástartományban. Méréseik alapján az elágazási arány az R1 sebességi együtthatójához viszonyítva $(0,87 \pm 0,11)$. Miyoshi és munkatársai [8] is meghatározták az R1 és R3 reakciók relatív sebességét lökéshullámcső-kísérletek során mért I-atom koncentrácioprofilok alapján. A vizsgált 950 – 1400 K hőmérséklettartományban hőmérsékletfüggetlen $0,92 \pm 0,06$ elágazási arányt kaptak az R1 sebességi állandójához viszonyítva.

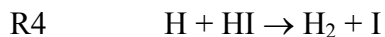
Kunz és Roth [4] a $\text{H} + \text{SiH}_4$ reakció vizsgálatához etil-jodidot használtak prekursoraként a 998–1273 K hőmérséklettartományban, 1,5 bar nyomáson, argon hígítógáz mellett. A méréseik kiértékeléséhez Kumaran és munkatársai [3] adatait használták fel, és azt találták, hogy 1,6-szorosára kellett növelni az R1 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{I}$) reakció sebességi együtthatóját, hogy a modelljükkel kapott szimulációs eredmények egyezést mutassanak a mérési eredményeikkel. A következő Arrhenius-kifejezést alkalmazták: $k_1 = 2,19 \times 10^{10} \exp(-16728 \text{ K}/T) \text{ s}^{-1}$.

Hasonló eltérést tapasztaltak Friedrichs és munkatársai [5] is Kumaran méréseihez képest a $\text{H} + \text{CH}_2\text{O}$ reakció vizsgálata során. 1250 és 2000 K között 1,3 bar nyomáson a Kumaran által közölt sebességi együtthatónál ötször magasabb értéket tapasztaltak és annak hőmérsékletfüggését a $k_1 = 3,66 \times 10^9 \exp(-13410 \text{ K}/T) \text{ s}^{-1}$ egyenlettel írták le.

Takahashi és munkatársai [6] a $\text{H} + \text{CH}_3\text{OCH}_3$ reakciót vizsgálta 1038 – 1208 K hőmérséklet- és 0,86 – 1,01 bar nyomástartományban, argon hígítógázban. Méréseiket egy összetett reakciómechanizmus segítségével értelmezték. R1 sebességi együtthatóját is meghatározták a legkisebb négyzetes illesztés alapján, és eredményül a $k_1 = 6,03 \times 10^9 \exp(-14\,900 \text{ K}/T) \text{ s}^{-1}$ Arrhenius-típusú kifejezést kapták.

Amennyiben a mérések kiértékelése nem részletes modellezésen keresztül történt, az etil-jodid bomlásából származó H-atom koncentrációját időben állandó értéknek tekintették [2-4]. Ezt a mennyiséget azonosnak tekintették az R1 és R3 reakciók sebességi együtthatója hányadosával, mivel ez jó közelítéssel megadja, hogy az etil-jodid molekulák mekkora hányada alakul át C_2H_5 gyökké, aminek gyors bomlása szolgáltatja a H-atomokat. Tobias Bentz [7, 9] kizárólag az etil-jodid hőbomlását vizsgálta a 950–1400 K hőmérséklettartományban, és megfigyelte, hogy 1200 K alatt határozott csökkenés áll be a hidrogénatomok koncentrációjában 600 μs után. Ez nem magyarázható a fenti 3-lépéses mechanizmussal, és értelmezéséhez figyelembe kell venni a H-atomokat fogyasztó reakciókat is.

A fent tárgyalt körülmények között a H-atomok elsődlegesen a következő két reakcióban reaktánsok:



Az R4 reakciólépés sebességi együtthatóját számos kutatócsoport meghatározta, és a fordított irányú reakció sebességi együtthatója is jól ismert [10-14], amelyből a reaktánsok termodinamikai adatainak ismeretében számítható az előremenő irány sebességi együtthatója. A rendelkezésre álló mérések összhangban vannak egymással, ezért a sebességi együttható jól meghatározottnak tekinthető. Ezzel ellentétben az R5 reakció irodalmában mindössze két hőmérsékletfüggő mérés található [15, 16].

A fenti irodalmi összefoglaló alapján látható, hogy szükség van egy részletes reakciókinetikai modellre, amely pontosan leírja az etil-jodid hőbomlását, mivel ennek hiányában csupán egyszerűsítések árán értékelhető ki minden olyan gázkinetikai mérés, amelyben az etil-jodidot H-atom prekürzorként alkalmazzák.

2.2. Összetett reakciómechanizmusok

Az összetett reakciómechanizmusokban szerepel az összes, az adott rendszerben fontosak tartott anyagfajta, és az összes, ezek képződésénél vagy fogyásánál fontos reakciólépés, amelyek gyakran elemi reakciók. A mechanizmusnak része a reakciólépésekhez tartozó reakciósebességi paraméterek. Gyakran a reakciómechanizmusokhoz megadják az anyagfajtákra vonatkozó termodinamikai és diffúzióparamétereket is. Ez nagyfokú komplexitást és mélységet ad a reakciókinetikai modelleknek, egy jól behatárolt szintig. Kivételes esetektől eltekintve ugyanis a reakciómechanizmusokban nincsenek megkülönböztetve az anyagfajták kvantumállapotai, és minden esetben a részecskék energiaeloszlását az adott hőmérsékletnek megfelelőnek tekintjük. A legtöbb esetben ez nem jelent problémát, és szükség esetén korrekciókkal csökkenthető az elhanyagolásukból származó hiba nagysága.

Elemi reakciók esetén mindig alkalmazható a reakciókinetikai tömeghatás törvénye, ami szerint egy anyag koncentrációjának időbeli változása homogén közegben a következőképpen írható fel:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \sum_{j=1}^{N_r} \left(\nu_{ij} k_j(T, p, [X_l]) \prod_{l=1}^{N_a} [X_l]^{\nu_{lj}} \right)$$

Az egyes anyagok koncentrációváltozásaira felírt egyenletek egy elsőrendű, nem-lineáris differenciálegyenlet-rendszert adnak. Egy ilyen egyenletrendszer nem oldható meg analitikusan, és a numerikus megoldást nehezíti, hogy az egyenletek erősen csatoltak, mivel az egyik anyagfajta koncentrációjának az idő szerinti deriváltját sok másik anyagfajta koncentrációja is meghatározza. Az egyenletrendszer numerikusan rendkívül „merev” is lehet, ami akkor jelentkezik, ha több nagyságrenddel eltérő sebességű reakciólépések is szerepelnek benne.

Az egyes elemi reakciólépések sebességi együtthatóját leggyakrabban a kiterjesztett Arrhenius-egyenlettel számítják:

$$k(T) = AT^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

Az empirikus Arrhenius-egyenlet képes jól leírni a gázfázisú reakciók sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggését. Azok az elemi reakciók, amelyek egy részecske (molekula, gyök) bomlását vagy két részecske több részfolyamaton keresztüli reakcióját (ezek az úgynevezett komplex bimolekulás reakciók) írják le, nyomásfüggést is mutathatnak. A nyomásfüggést további egyenletekkel szokták megadni, amelyek tárgyalása nem fontos a dolgozatom szempontjából.

2.3. Reakciók bizonytalanságának leírása

A reakciósebességi együtthatók szórását általában logaritmikus skálán normális eloszlásúnak tekintik. A bizonytalanság mértékének jellemzésére az f bizonytalansági paramétert szokás megadni. Az f bizonytalansági paramétert az alábbi módon értelmezzük [17]:

$$f = \log_{10}(k_{\max} / k_0) = \log_{10}(k_0 / k_{\min}) \quad (2.1)$$

ahol $k_{\max}$ és $k_{\min}$ a sebességi együttható legszélsőségebb, még fizikailag lehetségesnek tekintett értékei.

A k_{max} és k_{min} értékeket célszerű a sebességi együttható logaritmikus skálán vett eloszlásának 3σ határaiként értelmezni, mivel lognormális eloszlás esetén ez az intervallum a teljes eloszlás 99,7%-át tartalmazza. Ezzel a megfeleltetéssel élve f és a sebességi együttható szórása között a következő kapcsolat áll fent:

$$\sigma(\log_{10}(k)) = \frac{\sigma(\ln(k))}{\ln 10} = \frac{1}{3} f \quad (2.2)$$

Egy sebességi együttható hőmérsékletfüggése, ahogy az előző szakaszban leírtam, általános esetben leírható a kiterjesztett Arrhenius-egyenlettel:

$$k(T) = AT^n \exp(-E / RT) \quad (2.3)$$

Az egyenlet átírható mátrix-vektor alakba a következő jelölések bevezetésével: $\kappa(T) := \ln(k(T))$, $\alpha := \ln(A)$, $\varepsilon := E / R$, $\mathbf{p} := (\alpha, n, \varepsilon)^T$, $\mathbf{\Theta} := (1, \ln T, -T^{-1})^T$.

$$\kappa(T) = \alpha + n \ln T - \varepsilon T^{-1} = \mathbf{\Theta}^T \mathbf{p} = \mathbf{p}^T \mathbf{\Theta} \quad (2.4)$$

Az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixa a következő elemeket tartalmazza:

$$\mathbf{\Sigma}_{\mathbf{p}} = \begin{bmatrix} \sigma_{\alpha}^2 & r_{\alpha n} \sigma_{\alpha} \sigma_n & r_{\alpha \varepsilon} \sigma_{\alpha} \sigma_{\varepsilon} \\ r_{\alpha n} \sigma_{\alpha} \sigma_n & \sigma_n^2 & r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_{\varepsilon} \\ r_{\alpha \varepsilon} \sigma_{\alpha} \sigma_{\varepsilon} & r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_{\varepsilon} & \sigma_{\varepsilon}^2 \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

Nagy Tibor megmutatta [18], hogy $\kappa(T)$ szórása és az Arrhenius-paraméterek kovariancia mátrixa között az alábbi összefüggés áll fenn:

$$\begin{aligned} \sigma_{\kappa}(T) &= \sqrt{\mathbf{\Theta}^T \mathbf{\Sigma}_{\mathbf{p}} \mathbf{\Theta}} = \\ &= \sqrt{\sigma_{\alpha}^2 + \sigma_n^2 \ln^2 T + \sigma_{\varepsilon}^2 T^{-2} + 2r_{\alpha n} \sigma_{\alpha} \sigma_n \ln T + 2r_{\alpha \varepsilon} \sigma_{\alpha} \sigma_{\varepsilon} T^{-1} + 2r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_{\varepsilon} T^{-1} \ln T} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Látható, hogy a sebességi együttható szórása akkor és csak akkor hőmérsékletfüggetlen, ha $\sigma_{\kappa}(T) = \sigma_{\alpha}$. Ez egy fizikailag irreális feltételezés, mivel ezt azt jelentené, hogy n és ε értékei pontosan ismertek. Ez rámutat annak a fontosságára, hogy egy reakciósebességi együttható szórása (avagy bizonytalansága) minden esetben hőmérsékletfüggőnek tekintendő. Jelen munkában ezért a sebességi együtthatók szórását

az Arrhenius-paramétereinek kovariancia mátrixaként, illetve az abból számolt $f(T)$ függvényből kapott értékpárokként fogom megadni.

Amennyiben rendelkezésre áll kellő mennyiségű mérési adat egy sebességi együttható meghatározásához, akkor meghatározható annak szórása is több hőmérsékleten, és ebből számíthatók a $T - f(T)$ pontpárok. Kellő számú, különböző hőmérsékleten felvett érték esetén a kovarianciamátrix elemei illeszthetők a $T - f(T)$ pontokra, és megkapható az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixa.

2.4. Paraméter- és hibabecslési módszerek

2.4.1. Optimalizálás spektrális bizonytalanságanalízissel

A spektrális bizonytalanságanalízis módszerét Reagan és munkatársai alkalmazták először a reakciókinetikában [19, 20]. Sheen és munkatársai [21, 22] ezt a módszert kiegészítették válaszfelületek használatával és mechanizmusoptimalizációval, és alkalmazták azt az etilén és a heptán égési mechanizmusának vizsgálatára. A módszer az i -edik sebességi együtthatót úgy normálja, hogy a transzformáció után az x_i érték a $(-1, +1)$ tartományba essen. Egy modelleredmény kifejezhető az alábbi módon:

$$\eta(\mathbf{x}) = \eta_0 + \sum_{i=1}^L a_i x_i + \sum_{i=1}^L \sum_{j \geq i}^L b_{ij} x_i x_j + \dots \quad (2.7)$$

ahol η a kísérlet szimulációjából kapott modelleredmény, η_0 a névleges paraméterkészlet alapján számított modelleredmény, $\mathbf{x}$ a normált paraméterekből összeállított vektor, L a változtatott paraméterek száma, a_i , és b_{ij} sorfejtési együtthatók, melyeket az adott kísérlethez tartozó válaszfelület kiszámításával kaphatunk.

Az $\mathbf{x}$ vektor bizonytalansága kifejezhető a ξ valószínűségi változók polinomiális kifejtésével:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}^{(0)} + \sum_{i=1}^L \alpha_i \xi_i + \sum_{j \geq i}^L \beta_{ij} \xi_i \xi_j + \dots \quad (2.8)$$

ahol α_i és β_{ij} a kifejtési együtthatók, és $\mathbf{x}^{(0)}$ a normált sebességi együtthatók vektora, amelynek elemei a paraméterek x_i értékei.

Feltételezzük, hogy a sebességi együtthatók egymástól függetlenek, és normális eloszlást követnek. A ξ vektor elemei számára standard normál eloszlást választunk.

Amennyiben $\ln f_i$ -t megfeleltetjük $\ln k_i$ 2σ szórásának, az α együtthatómátrix egyenlő lesz $\frac{1}{2} \mathbf{I}_L$ -el, ahol $\mathbf{I}_L$ az $L \times L$ dimenziós egységmátrix és β , illetve a magasabb rendű tagok mind nullák.

Behelyettesítve:

$$\eta(\xi) = \eta(\mathbf{x}^{(0)}) + \sum_{i=1}^L \hat{\alpha}_i \xi_i + \sum_{i=1}^L \sum_{j \geq i}^L \hat{\beta}_{ij} \xi_i \xi_j + \dots \quad (2.9)$$

Az együtthatók $\hat{\alpha}_r = \frac{1}{2} \mathbf{I}_L \mathbf{a}_r$, $\hat{\beta} = \frac{1}{4} \mathbf{I}_L^T \mathbf{b}_r \mathbf{I}_L$, ahol $\mathbf{a}_r$ és $\mathbf{b}_r$ a válaszfelület paraméterei.

Ekkor a modelleredmény szórásnégyzete kifejezhető az alábbi módon, csak a másodrendű tagokat figyelembe véve:

$$\sigma(\xi)^2 = \sum_{i=1}^L \hat{\alpha}_i^2 + 2 \sum_{i=1}^L \hat{\beta}_{ij}^2 + \sum_{i=1}^L \sum_{j>i}^L \hat{\beta}_{ij}^2 \quad (2.10)$$

Az így kifejezett szórás a paraméterek bizonytalanságából származik. A szórásokat később, az optimalizáció során figyelembe lehet venni.

Egy lehetséges célfüggvény a következő, amely R számú kísérletre minimalizálja a modelleredmények és a mért eredmények különbségét, a kísérletek bizonytalansága szerint súlyozva:

$$\Phi(\mathbf{x}^*) = \min_x \left\{ \sum_{r=1}^R \left[\eta_{r,o}^{obs} - \eta_r(\mathbf{x}) \right]^2 / \sigma_r^{obs2} \right\} \quad (2.11)$$

A képletben $\eta_{r,0}^{obs}$ a r -edik mért kísérleti eredmény, σ_r^{obs} a mérés szórása. Így a célfüggvény meghatározza az $\mathbf{x}^*$ vektort, amelynek minden x_i értéke a saját bizonytalansági határán belül van, és az ezzel elvégzett szimulációk a legjobb egyezést adják a mérésekkel.

Ha a kísérleteket egymástól függetlennek tekintjük, az egyes mérések eredményei megadhatók az alábbi módon:

$$\eta_r^{obs}(\xi) = \eta_{r,0}^{obs} + \sigma_r^{obs} \xi_i \quad (2.12)$$

A (2.10) és (2.12) egyenleteket behelyettesítve a (2.11) célfüggvénybe, kapunk egy új célfüggvényt, amivel meghatározható az optimalizált paramétervektor $\mathbf{x}^{(0)*}$, és a hozzá tartozó bizonytalanság spektrális felbontása, α^* és β^* :

$$\Phi(\mathbf{x}^{(0)*}, \boldsymbol{\alpha}^*, \boldsymbol{\beta}^*) = \min_{\{\mathbf{x}^{(0)}, \boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}\}} \sum_{r=1}^R \left[\left\{ \left[\eta_{r,o}^{obs} - \eta_r(\mathbf{x}) \right]^2 + \sum_{i=1}^R \left[\sigma_r^{obs} \delta_{ir} - \hat{\alpha}_{r,i} \right]^2 + \sum_{i=1}^R \sum_{j=1}^R \hat{\beta}_{r,ij} \right\} / \sigma_r^{obs^2} \right] \quad (2.13)$$

Az így kapott paramétervektorhoz tartozó $\boldsymbol{\alpha}^*$ és $\boldsymbol{\beta}^*$ tartalmazza az információt arról, hogy az optimalizációban felhasznált kísérleti adatokra hogyan terjed át a modell paramétereinek bizonytalansága. Az $\boldsymbol{\alpha}^*$ elemei tartalmazzák az egyes reakciókból származó bizonytalanságot, a $\boldsymbol{\beta}^*$ elemei pedig a reakciópárokból származó információt. Mivel reakciónként, illetve reakciópáronként ismert a bizonytalanság eredete, megállapítható, hogy mely paraméterek pontosabb ismerete eredményezné a mechanizmus jelenős javulását.

2.4.2. Adatalapú együttműködés

Frenklach és munkatársai a fentiektől nagyban eltérő módszereket dolgoztak ki reakciókinetikai mechanizmusok vizsgálatára és optimalizációjára. A mérési eredményeket nem annak a paraméterkészletnek a megkeresésére használták, melyre a legkisebb az eltérés a szimuláció és a mérések eredményei közt. Ehelyett azt állították, hogy minden mérés kizár bizonyos paraméterkészleteket, amelyek által kapott eredmény nem reprodukálja a mérést, az ahhoz tartozó konfidenciaintervallumon belül. A megmaradó paraméterkészlet alapján pedig becsülni lehet egy kísérlet eredményét. Ennek az elvnek az alapján több módszert publikáltak [23-28], amelyeket a GRI-Mech 3.0 égéskémiai reakciómechanizmus [29] fejlesztése során használtak fel. Ebben a szakaszban ezeket a módszereket foglalom össze.

A módszer egy kísérlet leírását több adatból álló egységnek tekinti. Minden egyes E kísérletet az alábbi adatok határoznak meg:

- a kísérletben mért adat, D_E
- a kísérleti eredmény konfidenciaintervalluma, U_E
- a kísérletet leíró modell, M_E

A modell elsősorban egy részletes kémiai mechanizmust jelent. Több kísérlet együttes vizsgálata esetén azonos mechanizmust kell választani minden kísérlethez. Megadható a teljes mechanizmuson kívül modellként az adott kísérlethez kiszámított válaszfelület is. Ebben az esetben természetesen minden kísérlet esetén eltérő a modell, de azonos kémiai mechanizmus kell, hogy az alapja legyen az összes kísérlet kiértékelésének.

A módszer alkalmazása során az x_i normált sebességi együttthatókat használjuk. Az x_i együttthatót olyan valószínűségi változónak tekintjük, amelynek egyenletes eloszlása van a bizonytalansági határain belül, és nulla valószínűsége azokon kívül. Ennek jelentése, hogy a bizonytalansági határokon kívül eső értékeket fizikailag lehetetlennek tekintjük, de nem teszünk különbséget a határokon belül eső értékek közt. A normálás módjából következik, hogy az összes x_i érték a $(-1, +1)$ intervallumon rendelkezik nem nulla valószínűséggel.

Vezessük be a lehetséges paraméterek halmazát, amelyet jelöljünk F_E -vel. A halmaz tagjai azok az összetartozó x_i értékek, melyekre fennáll:

$$|M_E(\mathbf{x}) - D_E| \leq U_E \quad (2.14)$$

ahol $M_E(\mathbf{x})$ az $\mathbf{x}$ paraméterkészlettel kapott modelleredmény, amelynek minden x_i eleme a saját bizonytalansági határán belül van. Ez azt jelenti, hogy lehetségesnek azokat a paraméterkészleteket tekintjük, amelyekkel a kapott modelleredmény a mért adat bizonytalansági tartományba esik, és minden ezen kívül eső paraméterkészletet lehetetlennek tekintünk, mert ellentmondanak a mérési eredménynek.

Több kísérlet vizsgálata esetén definiálható az F összesített lehetséges paraméterhalmaz, ami az egyes F_E halmazok metszete. Ez az F_E halmaz tartalmazza az összes olyan paraméterkészletet, amelyekkel elvégzett szimulációk minden vizsgált kísérletet reprodukálnak a bizonytalansági határaikon belül.

Bevezethető az az S_0 halmaz, amely az F paraméterkészlettel kapható szimulációs eredményeket tartalmazza egy olyan P_0 kísérletre, amelynek az eredményét becsülni akarjuk:

$$S_0 = \{M_{P_0}(\mathbf{x}), \mathbf{x} \in F\} \quad (2.15)$$

Legyen:

$$L^* = \min S_0(\mathbf{x}) \quad (2.16)$$

$$H^* = \max S_0(\mathbf{x}) \quad (2.17)$$

Ezek az értékek adják meg a P_0 kísérletre vonatkozó becslés alsó és felső határait. Ezek a határok egyértelműen nem határozhatók meg, ezért célszerű ezeket is becsülni alsó és felső határokkal. Ezek jelölése: $\underline{L}, \bar{L}, \underline{H}, \bar{H}$. A határoktól megköveteljük, hogy $\underline{L} \leq L^* \leq \bar{L}$, illetve $\underline{H} \leq H^* \leq \bar{H}$. Ezeknek a határoknak a megkereséséhez szükség van egyértelmű függvénykapcsolatra az egyes mérési eredmények és a használt $\mathbf{x}$ paraméterkészlet közt. A legtöbb esetben ilyen nem létezik, ugyanis a mérések

szimulációjához egy csatolt differenciálegyenlet-rendszert kell megoldani. A szimulációk azonban helyettesíthetők egy válaszfelülettel, így lehetővé téve a becslési határok megállapítását numerikus szélsőérték-kereső módszerekkel.

2.5. A PrIME adatbázis

A PrIME kezdeményezés [30, 31] célja, hogy egy folyamatosan bővülő adatbázist tartson fenn a gázfázisú reakciókinetika szempontjából fontos adatokról. A PrIME az angol Process Informatics Model (Rendszerinformatikai Modell) kifejezésből készített betűszó. A PrIME megalkotásáig minden hasonló adatgyűjtő kezdeményezés adattartalma és hozzáférhetősége is erősen korlátozott volt. Az információs forradalom és az Internet elterjedésének következtében a digitálisan tárolt adatok manapság már könnyen elérhetők. Léteznek gyors, hatékony kereső algoritmusok, amelyekkel egy nagy adatbázisból is rövid idő alatt lehetséges a kívánt információ kikeresése. Ez tette lehetővé a PrIME kezdeményezés létrejöttét, amelynek célja egy jó hozzáférhetőségű, többféle adatra kiterjedő reakciókinetikai adatbázis létrehozása, bővítése és fenntartása.

A PrIME megalkotói elsősorban az „adatokon alapuló együttműködés” (data collaboration) módszereivel kívánták hasznosítani az adatbázist, de annak a jól alkalmazható formátuma tetszőleges célra alkalmazhatóvá teszi a benne foglalt adatokat. A PrIME adatbázis része egy program, amellyel PrIME formátumú fájlokat lehet készíteni kísérleti adatok alapján. Ez biztosítja, hogy megfelelő ellenőrzés mellett bárki bővíthesse az adatbázist.

2.5.1. A PrIME formátum

A PrIME formátumot adattípusonként eltérő XML (Extensible Markup Language) séma határozza meg. Az XML nyelv létrehozásának céljai az egyszerűség, általánosság és az Interneten keresztül könnyű felhasználhatóság voltak. Az XML nyelv ingyenes, nyílt szabvány szerint egyértelműen definiált, a beolvasás automatizálható, és az XML file-ok ember számára is jól olvashatók.

Nagy előnye az ilyen adattárolásnak, hogy egy adott adattípushoz (pl. reakciólépés sebességi együtthatója) tartozó séma bővítése újabb részletekkel (pl. nyomásfüggést leíró paraméterek), nem érvényteleníti a korábban bevitt adatokat. Ez megkönnyíti az

adatbázis bővítését azzal, hogy újabb, több részletre kiterjedő adattárolási formátum bevezetése esetén nem szükséges ahhoz igazítani a régi adatokat, azok továbbra is érvényesek, használhatók maradnak.

2.5.2. A kísérleti adatok formátuma a PrIME adatbázisban

Az adatbázisban minden kísérlet dokumentációja egy-egy önálló XML fájlként található. Ehhez tartozhatnak külön fájlokban található kiegészítő információk is (például a reaktor sematikus rajza). A fájlokban a kísérleti paraméterek, az XML formátumnak megfelelően, egy-egy „tároló egységben” találhatók. Ezeket jellemzi a nevük, a rövid leírásuk, mértékegységük, illetve a séma tartalmazhat listákat a jellemzők megengedett típusairól (pl. a lehetséges reaktortípusok, a megadható fizikai paraméterek). Így az adatok alkalmasak arra, hogy a feldolgozásukra algoritmus készüljön.

Az alábbi részlet jól szemlélteti a tárolt adatok formátumát:

```
<property description="pressure behind reflected shock waves" label="P5" name="pressure" units="atm">
  <value>33</value>
  <uncertainty bound ="plusminus" ind="relative"
    transformation="1">0.01</uncertainty>
</property>
```

Egy kísérleti adatfájl az alábbi egységeket tartalmazza:

- irodalmi hivatkozás (Bibliographic reference)
- berendezés adatai (Apparatus properties)
- általános jellemzők (Common properties)
- adatsorok (Datagroups)
- további adatok (Additional data items)

A „berendezés adatai” egység tartalmazza a berendezés típusát (pl. lökeshullám-cső), a kísérlet típusát (pl. előkevert láng), illetve a berendezés paramétereit (pl. reaktorcső hossza). Az „általános jellemzők” egység tartalmazza azokat a paramétereket, melyek a kísérlet, illetve kísérletsorozat folytán állandók. Az „adatsorok” részben a mérési adatok találhatóak. Minden kísérleti paraméterről tartalmaz egy bejegyzést, majd ezeknek

megfelelően tárolja a mért adatokat mérési pontokként. Egy kísérleti fájl több adatsort is tartalmazhat, ilyenkor ezek egymással nem összefüggő mért adatokat tartalmaznak. A „további adatok” részben tárolható minden olyan adat, amelynek lejegyzésére nem alkalmas az aktuális séma, ami szerint a kísérleti fájl készült. Nyilvánvaló, hogy nem minden fájl tartalmaz ilyen típusú adatokat, és a „további adatok” tartalma nem is mindig alkalmas teljes mértékű automatizált feldolgozásra.

2.5.4. A bizonytalanságok leírása a PrIME adatbázisban

Nagy előnye a PrIME adatbázisnak, hogy minden adathoz hozzárendelhető egy bizonytalanságérték. Ennek mértékegysége minden esetben megegyezik az adatéval, amelyhez hozzárendelték. A bizonytalanság értéke mellett mindig meg van adva a bizonytalanság iránya (pozitív, negatív, illetve $\pm$), jellege (relatív vagy abszolút), és egy transzformáció is, amely azt írja le, hogy milyen skála szerinti eloszlásra vonatkozik az adott érték.

A bizonytalanságok következetes dokumentációja rendkívül hasznosnak bizonyulhat a későbbiekben, ugyanis a PrIME adatbázis néhány további adat ismeretében már elegendő információt tartalmaz részletes bizonytalanságanalízis elvégzéséhez is.

3. A mérések leírása

Munkám során Tobias Bentz lökeshullám-csővel végzett kísérleteinek eredményeit használtam az etil-jodid hőbomlási mechanizmusában szereplő reakciólépések paramétereinek meghatározására, a bizonytalanságaik becslésére, illetve a modell optimalizálására. Tobias Bentz a méréseit a PhD értekezésének készítése során, a Karlsruhei Műszaki Egyetemen végezte.

A lökeshullám-cső berendezéssel Tobias Bentz a 900–1500 K hőmérséklet-tartományban, 1–2 bar nyomástartományban vizsgálta etil-jodid hőbomlását. A mérések során a hidrogén-, illetve a jódatomok koncentrációjának időbeni változását követte atomabszorpciós spektroszkópiával (ARAS), 1 μ s időfelbontás mellett, 5–10 % relatív szórással. Emellett végzett MS-TOF méréseket is, amelyekkel több reaktáns és közttermék koncentrációját tudta követni 10 μ s időfelbontás mellett 5–15 %-os relatív szórással. Az MS-TOF mérések során az anyagok abszolút koncentrációját nem, csak a relatív koncentrációjukat tudta mérni.

A következő szakaszban leírom az általam feldolgozott mérések elvégzéséhez használt mérés technikákat és azok Tobias Bentz szerinti feldolgozását.

3.1. A lökeshullám-cső

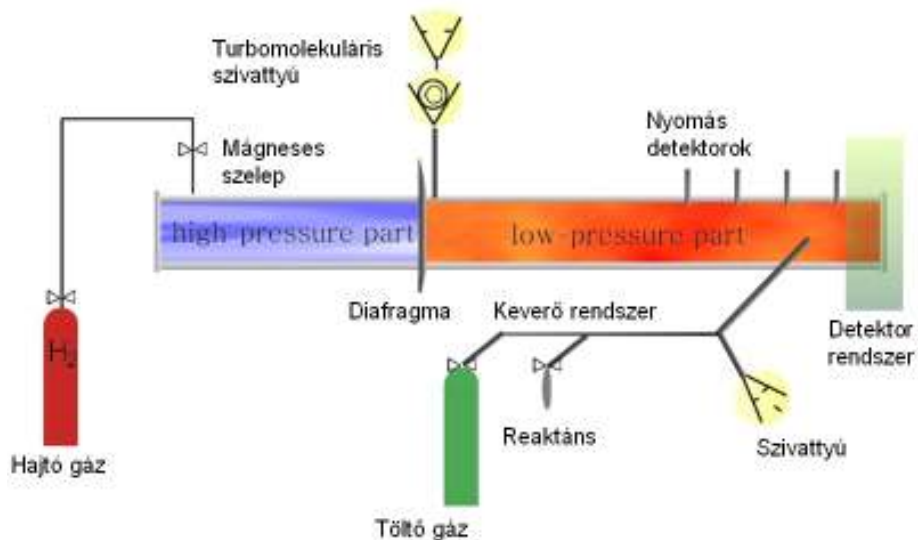
A lökeshullám-cső gyors reakciókinetikai mérésekre gyakran használt berendezés. Fő eleme egy 1–10 méter hosszú, néhány centiméter belső átmérőjű acélcső. A reaktorcső két részre van felosztva, és azokat egy diafragma választja el. Az egyik oldalra meghajtógázt töltenek, míg a másik oldalra a vizsgálni kívánt reakcióelegyet töltik. A reaktánsokat tartalmazó gázelegy oldalán, a cső végéhez közel egy vagy több optikai ablak helyezkedik el a reaktorcsövön, ami az optikai spektroszkópiai mérésekhez szükséges.

Egy lökeshullámcső kísérlet során a cső egyik oldalát megtöltik a reakcióeleggyel, a másik oldalt pedig a meghajtógázzal (jellemzően argonnal), amely majd a másik oldalt a reaktánsokat tartalmazó gázzal. Az inert gáz nyomását addig növelik, mígnem a diafragma átszakad. Az átszakadáshoz szükséges nyomáskülönbséget a diafragma anyagának és vastagságának megválasztásával, illetve a bekarcolásának módjával lehet szabályozni.

A diafragma átszakadásakor – a nagy nyomáskülönbség miatt – lökeshullám indul el a csőben, amely összenyomja a reaktánsokat tartalmazó gázt. A lökeshullám sebessége

alapján pontosan számítható az összenyomott gáz nyomása és hőmérséklete. Jól kivitelezett kísérlet esetén a körülmények a cső végéhez közel állandóak néhány ms-on keresztül. Ez egyszerűvé teszi a kísérletek értelmezését, illetve szimulációját.

A Karlsruhei Műszaki Egyetemen működő lökeshullám-csövet minden esetben hidrogén meghajtógázzal és 60–100 μm vastagságú alumínium diafragmával használták. A lökeshullám sebességét négy, a cső mentén sorban elhelyezett platina termisztorral mérték. A spektroszkópiai mérésekhez két MgF_2 optikai ablakot használtak 5 cm-re a lökeshullám-cső végétől. A tömegspektrometriai mérésekhez egy mágneses szeleppel ellátott mintavevő nyílást (skimmer) helyeztek a cső végén levő fémlapra. A következő ábrákon látható a szerzők által használt lökeshullám-cső, illetve a sematikus rajza.



1. ábra. A Karlsruhei Műszaki Egyetemen használt lökeshullám-cső sematikus rajza.



2. ábra. A Karlsruhei Műszaki Egyetemen használt lökeshullám-csőről készült fénykép.

3.2. Atomabszorpciós spektroszkópia (ARAS)

A mérések során atomabszorpciós spektroszkópia segítségével (ARAS – atomic resonance absorption spectroscopy) követték a reakciót. Külön kísérletek során tudták csak mérni a hidrogén-, illetve a jódatomok koncentrációját. A mérés technika alapja, hogy a különböző anyagok különböző, meghatározott hullámhosszú fotonokat képesek elnyelni. Az elnyelt foton energiájának meg kell felelnie az anyag két állapota közötti energiakülönbségnek. Kondenzált fázisban a részecskék közti kölcsönhatások miatt az abszorpciós sávok kiszélesednek, és többkomponensű mintában várhatóan nem lesz olyan hullámhosszú foton, amelynek abszorpciójáért csak egyetlen anyagfajta felelős. Gázfázisban azonban a molekulák, illetve atomok között csak kismértékű kölcsönhatás van, emiatt azok kellően keskeny abszorpciós vonalakkal rendelkeznek ahhoz, hogy egy hullámhosszt megfelelően kiválasztva kizárólag egyetlen anyag abszorbeáljon.

A fény abszorpciója és az abszorbeáló anyag koncentrációja közötti összefüggést a Lambert–Beer törvény adja meg homogén közegben, kis koncentrációknál.

$$A(\lambda) \equiv \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = l \cdot \left(\sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot c_i \right)$$

A fenti egyenletben l a mintában a fény által megtett úthossz, $\varepsilon_i(\lambda)$ az i -edik anyag moláris abszorpciós együtthatója adott hullámhossznál (ideális esetben csak egyetlen anyagnál különbözik nullától a mérésre kiválasztott hullámhosszon), és c_i az i -edik anyagfajta koncentrációja. Nagy koncentrációk esetén lehetséges, hogy az abszorbancia és koncentráció közötti összefüggés eltér a lineáristól. Ilyen esetben egy nemlineáris függvénnyel, például alacsony fokszámú polinommal írható le a koncentráció-abszorbancia közötti kapcsolat a lineáris abszorpciós együttható helyett.

Tobias Bentz a hidrogén- és a jódatomok koncentrációját az anyagfajta Lyman- α vonalaiknál mért abszorbanciájukból határozta meg, amelyek rendre 121,6 nm és 183,0 nm hullámhossznál találhatóak. Fényforrásként Xe gázkisüléses lámpát használt, amelynek fényét a mintatéren áthaladás után egy prizmával tette monokromatikusá. A fény intenzitását fotosokszorozó segítségével mérte.

3.3. Tömegspektrometria, repülési idő szerinti tömeganalízissel (MS-TOF)

A lökéshullám-cső megfelelő kialakítással lehetővé teheti tömegspektrometriás detektálás kivitelezését is egy kísérlet során. Tömegspektrometriásan elvileg bármely anyagfajta detektálható, ha az gázfázisba vihető, ami jelen esetben nem jelentett problémát. A módszer alapelve, hogy egy minta ionizálása után az ionokat egyenfeszültséggel gyorsítjuk, majd egy repülési csőbe vezetjük, és a cső végében detektáljuk azokat. A gyorsítástól a becsapódásig eltelt idő és az ion jellemzői között a következő összefüggés áll fenn:

$$t = k \sqrt{\frac{m}{q}}$$

A képletben m az ion tömege, q a töltése és k egy, a készülékre jellemző kalibrációs faktor. Látható, hogy az egyes ionok tömege nem, csak a tömeg/töltés arány határozható meg ilyen módon.

Tobias Bentz mérései során a lökéshullám-cső végében, egy mágneses szeleppel nyitható mintavevő nyílás (skimmer) segítségével elérhető volt 10 μ s időfelbontás a gáztér mintavételezésében. A skimmeren át a gázt egy kisüléssel ionizációs kamrába vezették. 25–40 eV energiájú elektronokkal végezték az ionizációt, hogy minimalizálják a molekulák fragmentációját.

Ilyen körülmények között gyakorlatilag kizárólag egyszeresen pozitívan töltött ionok keletkeznek. Ez lehetővé teszi az eltelt idők alapján az egyes ionok tömegének meghatározását. Az adott tömeg/töltés értékeknél mért beütésszám alapján meghatározható az anyagfajta relatív koncentrációjának változása.

3.4. A mérési eredmények leírása reakciókinetikai modellezéssel

Tobias Bentz doktori értekezésében [32] feldolgozta az etil-jodid pirolízisében szerepet játszó reakciók irodalmát, és a következő 17 irreverzibilis reakcióból állította össze modelljét a kísérletei leírására. Az R1, R3, R5, R7, R16 és R17 reakciók sebességi paramétereit Szőri Milán határozta meg [9, 32] elméleti kémiai módszerekkel, a többi reakció esetében az irodalomban található legfrissebb értékeket használta. A reakciók Arrhenius-paramétereit mol, cm³ és K mértékegységekben vannak megadva.

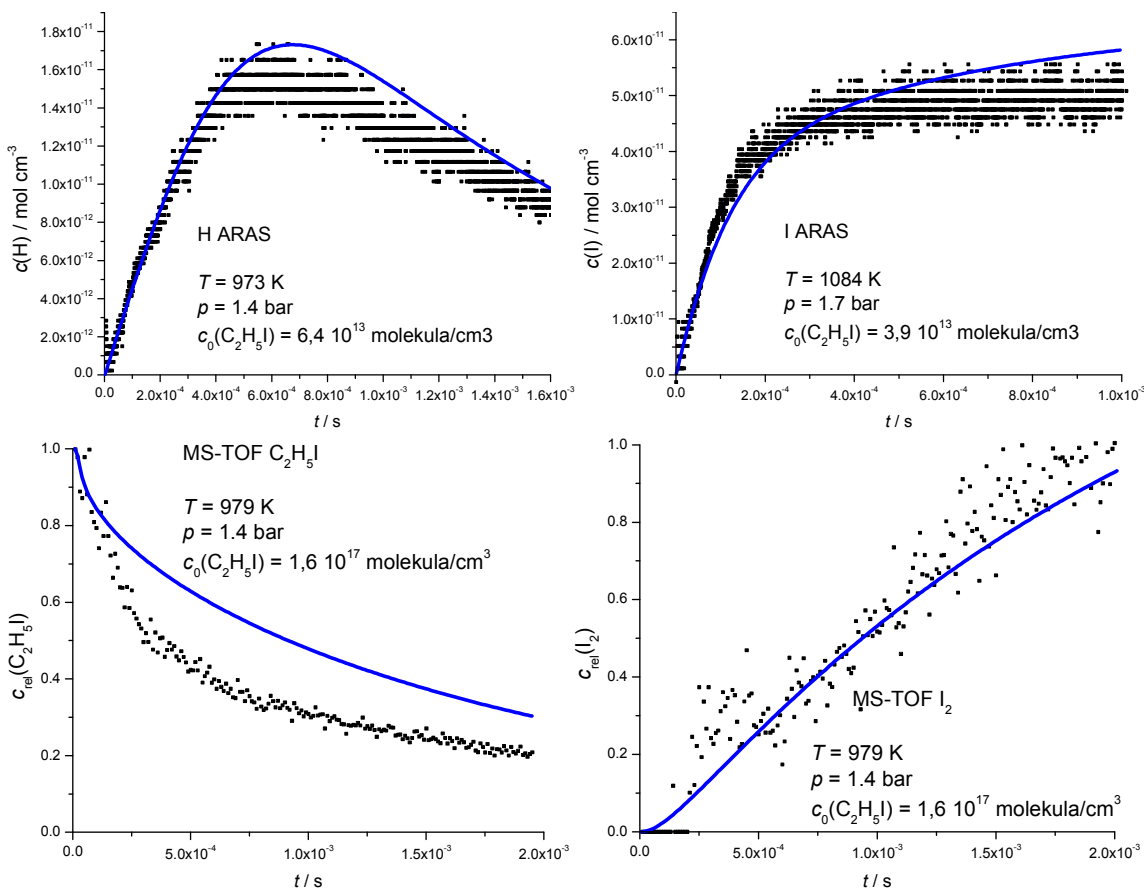
Sorszám	Reakció	A	n	E / R	Hivatkozás
R1	$C_2H_5I \rightarrow C_2H_5 + I$	$7.00 \cdot 10^{12}$	0	22810	[9]
R2	$C_2H_5 + M \rightarrow C_2H_4 + H + M$	$1.02 \cdot 10^{18}$	0	16800	[17]
R3	$C_2H_5I \rightarrow C_2H_4 + HI$	$1.70 \cdot 10^{13}$	0	26680	[9]
R4	$H + HI \rightarrow H_2 + I$	$4.70 \cdot 10^{13}$	0	330	[10]
R5	$C_2H_5I + H \rightarrow C_2H_5 + HI$	$4.20 \cdot 10^{15}$	0	3940	[9]
R6	$C_2H_5I + I \rightarrow C_2H_5 + I_2$	$1.02 \cdot 10^{14}$	0	8600	[33]
R7	$C_2H_5 + I \rightarrow C_2H_5I$	$5.79 \cdot 10^{13}$	0	275	[32]
R8	$I_2 + H \rightarrow HI + I$	$4.31 \cdot 10^{14}$	0	217	[10]
R9	$H + I + M \rightarrow HI + M$	$2.05 \cdot 10^{10}$	0.5	21975	[34]
R10	$I + I + M \rightarrow I_2 + M$	$2.36 \cdot 10^{14}$	0	754	[10]
R11	$C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_4 + H_2$	$1.81 \cdot 10^{12}$	0	0	[35]
R12	$C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_6$	$4.50 \cdot 10^{13}$	0	0	[36]
R13	$H_2 + I \rightarrow HI + H$	$1.69 \cdot 10^{14}$	0	16791	[10]
R14	$C_2H_5 + HI \rightarrow C_2H_6 + I$	$2.75 \cdot 10^{12}$	0	384	[37]
R15	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H$	$1.26 \cdot 10^{16}$	0	49254	[36]
R16	$C_2H_5I + H \rightarrow C_2H_4I + H_2$	$1.36 \cdot 10^{14}$	0	6627	[32]
R17	$C_2H_5I + H \rightarrow C_2H_6 + I$	$7.65 \cdot 10^{13}$	0	9321	[32]

1. táblázat. A Tobias Benzt által összeállított reakciómechanizmus az etil-jodid hőbomlására.

Bentz és munkatársai a később publikált cikkükben [9] a fentiek közül az első öt reakciót is elegendőnek találták a méréseik modellezésére. Az R1 és R2 reakciók határozzák meg a hidrogénatomok termelésének sebességét. Ezzel párhuzamosan végbemenő, kompetitív folyamat az R3, amely etil-jodidot fogyaszt, de nem termel H-atomokat. Az R4 és R5 reakciók a hidrogénatomokat fogyasztják, és a H-atomok koncentrációjában beálló csökkenésért felelősek. Munkám során ennek ellenére a teljes

mechanizmust használtam, hogy az ismereteinknek megfelelő legrészletesebb képet kaphassam erről a kémiai rendszerről.

A reakciómechanizmus nyilvánvalóan nem tartalmaz minden olyan reakciót, amely végbemehet a kísérletek során. A további bomlási reakciók hiánya azonban nem okoz problémát, mert a kísérletek időskáláján (1,5–3,5 ms) elhanyagolható a szerepük. Ezt az is alátámasztja, hogy a kísérletek időtartományának második felében minden esetben jobban írja le a modellt a koncentrációprofilok alakját, mint a kezdeti növekedést. Néhány jellemző kísérleti koncentrációlefutás és a szimulációjuk a következő ábrákon látható.



3. ábra. Néhány kísérleti eredmény és szimulációjuk. Fekete pontok jelölik a mért adatokat, és kék vonal a szimulációs eredményt. A kísérleti körülmények és mérés technikák az ábrákról leolvashatók.

4. A reakciómechanizmus-optimalizáló módszer leírása

Kutatócsoportunk célja volt egy reakciókinetikai optimalizáló eljárás megalkotása, amely alkalmas egy mechanizmus nagyszámú reakciója Arrhenius-paramétereinek becslésére, és a becsült paraméterek hibájának megállapítására. El akartuk kerülni azt, hogy a meghatározott sebességi együtthatóknak ne legyen fizikai értelmük, és csupán mint illesztett értékek legyenek értékelhetők. A módszer működőképességét és hatékonyságát több égéskémiában fontos példán bemutattuk már [38, 39]. A következő szakaszban ezt a módszert ismertetem részletesen.

4.1. Érzékenységtanalízis

Egy összetett reakciómechanizmus jellemzően nagyon sok paramétert tartalmaz. Bármilyen paraméterbecslő eljárás alkalmazása előtt fontos megállapítani, hogy mely paraméterek határozhatók meg a rendelkezésre álló mérési adatok alapján. Ebben nyújtanak segítséget a különböző érzékenységtvizsgáló módszerek [40, 41]. Minden ilyen módszer célja, hogy feltérképezze egy matematikai modell válaszát a paramétereinek megváltozására. Ennek a legegyszerűbb formája a lokális érzékenységtanalízis. Kiszámíthatók a számunkra érdekes modelleredményeknek a modell paramétereire szerinti parciális deriváltjai, amelyeket lokális érzékenységi együtthatóknak nevezünk:

$$s_{ij} = \frac{\partial Y_i}{\partial p_j}$$

Bizonyos modellek esetén analitikusan is elvégezhető ez a deriválás. Olyan modellek esetén, amikor a modell eredményét nemlineáris differenciálegyenlet-rendszer megoldásával kapjuk meg, az analitikus deriválás nem hajtható végre. Az egyik lehetséges út ilyenkor, hogy az érzékenységi együtthatókat véges differencia-módszerrel kapjuk meg:

$$s_{ij} = \frac{Y_i - Y'_i}{p_j - p'_j}$$

Itt p_j illetve p'_j az eredeti, illetve a megváltoztatott paraméterérték, míg Y_j illetve Y'_j az eredeti, illetve a megváltoztatott paraméterrel kapott megoldás.

Az így kapott érzékenységi együtthatónak általában fizikai dimenziója van, emiatt a különböző modelleredményekhez, illetve a különböző jellegű paraméterekhez rendelt érzékenységi együtthatók közvetlenül nem összehasonlíthatók. Ezért érdemes ezeket az együtthatókat normálni a következő egyenlet szerint:

$$sn_{ij} = \frac{p_j}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial p_j} = \frac{\partial \ln Y_i}{\partial \ln p_j}$$

A normált együtthatók már a paraméterek relatív megváltozására bekövetkező relatív változást írják le a modelleredményekben. Ezen értékek alapján felmérhető, hogy mely paraméterek megváltoztatásával lehet javítani a modellt egy paraméterbecslő eljárás során.

Amennyiben rendelkezésre áll valamilyen információ a paraméterek bizonytalanságáról (pl. reakciósebességi együttható esetén egy közvetlen mérés), akkor érdemes lehet az egyes paraméterek szórásával szorzott érzékenységi együtthatókat vizsgálni:

$$u = \frac{\partial \ln Y_i}{\partial \ln p_j} \sigma(\ln(p_j))$$

A lokális érzékenységanalízis hátránya, hogy kizárólag egy adott paraméterkészlethez tartozó információkkal szolgál. Amennyiben nem végezhető el analitikusan a deriválás, nem mérhető fel, hogy modell érzékenysége hogyan változik egy paraméter értékével. Reakciókinetikai modellekben előfordulhat, hogy nagymértékben megváltoztatva egy sebességi együttható értékét, az teljes mértékben megszűnik hatással lenni az eredményekre (pl. megszűnik sebességmeghatározó lépés lenni egy reakció, ha túl gyorsnak tételezzük fel). Ha paraméterbecslő eljárásokhoz akarjuk felhasználni az eredményeket, fontos olyan modelltől kiindulni amelynek paraméterei várhatóan nem fognak nagy mértékben megváltozni. További lehetőségek a lokális érzékenységszámítás megismétlése több alkalommal az újabb és újabb, egyre pontosabb paraméterkészletekkel, vagy eleve a paraméterek teljes lehetséges tartományára kiterjedő globális érzékenységszámítás alkalmazása.

4.2. A célfüggvény

Egy optimalizációs, illetve paraméterbecslő eljárás első lépéseként definiálni kell azt a célfüggvényt, amelynek a szélsőértékét keressük. Esetünkben a következő módon definiáltam a célfüggvényt:

$$Q(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N Q_i(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} \left(\frac{Y_{ij}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - Y_{ij}^{\text{exp}}}{\sigma(Y_{ij}^{\text{exp}})} \right)^2$$

$$\text{ahol } Y_{ij} = \begin{cases} y_{ij} & \text{ha } \sigma(Y_{ij}^{\text{exp}}) \approx \text{konst.} \\ \ln y_{ij} & \text{ha } \ln \sigma(Y_{ij}^{\text{exp}}) \approx \text{konst.} \end{cases}$$

Az egyenletben $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_{n_p})$ a paraméterek vektora. Elemei a részletes kinetikai modellünk tetszőleges paraméterei lehetnek, úgymint az egyes reakciók Arrhenius-paraméterei, a nyomásfüggő reakciók alacsony nyomású határát leíró Arrhenius-paraméterek, harmadiktest-hatékonyságok, termodinamikai paraméterek, stb.

y_{ij}^{exp} az i -edik kísérleti adatsor j -edik pontjában mért érték. Ez egy tetszőleges kísérlet eredménye lehet, például adott gázelegy adott fizikai körülmények között mért gyulladási ideje, egy adott pillanatban mért koncentrációja egy anyagfajtának, vagy egy sebességi együttható mért értéke adott körülmények között. $y_{ij}^{\text{mod}}(\mathbf{p})$ a megfelelő szimulációs eredmény, amelyet a kísérletnek a kinetikai modellünkkel végzett szimulációjával, vagy a sebességi együttható adott körülményeknél (hőmérséklet, nyomás, hígítógáz) végzett kiértékelésével kaphatunk meg.

$\sigma(Y_{ij}^{\text{exp}})$ a mérés tapasztalati szórása. A legtöbb esetben lineáris vagy logaritmikus skálán közel állandó egy kísérletsorozatban az eredmények szórása. Az eredményeket is az ennek megfelelő skálán kell a függvénybe írni. A szórások alkalmazása az egyenletben lehetővé teszi, hogy a bizonytalanságuknak megfelelő súllyal vegyük figyelembe a méréseket, és ezáltal torzítatlan legyen a becslésünk. A másik fontos szerepe, hogy a célfüggvény egyenletében a hányados számításánál kiesik a mérési eredmények dimenziója, ezért különböző fizikai dimenziójú mérési eredmények összehasonlíthatókká válnak.

N a különböző mérési adatsorok száma, N_i az i -edik adatsorban levő pontok száma. Az $1/N_i$ -vel való súlyozás megakadályozza azt, hogy a több mérési pontot tartalmazó adatsorokat nagyobb súllyal vegyük figyelembe. Például egy koncentrációprofil 1 μs felbontással kétszer annyi pontot tartalmaz, mintha 2 μs felbontással mérték volna, de

nem tartalmaz több információt, ha a kísérlet során végbemenő folyamatok időskálája 1 ms.

A célfüggvény átírható mátrix-vektor formalizmus szerint:

$$Q(p) = (\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}^{\text{exp}})^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} (\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}^{\text{exp}})$$

Ebben az egyenletben $\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p})$ és $\mathbf{Y}^{\text{exp}}$ a szimulált, illetve a mért kísérleti eredmények oszlopvektorai:

$$\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) = (\mathbf{Y}_1^{\text{mod}}(\mathbf{p}), \mathbf{Y}_2^{\text{mod}}(\mathbf{p}), \dots, \mathbf{Y}_k^{\text{mod}}(\mathbf{p})) \quad \mathbf{Y}^{\text{exp}} = (\mathbf{Y}_1^{\text{exp}}, \mathbf{Y}_2^{\text{exp}}, \dots, \mathbf{Y}_k^{\text{exp}})$$

ahol k az összes mért adatpont száma.

$\mathbf{W}$ és Σ_Y a súlyfaktorok, illetve a szórások mátrixa. $\mathbf{W}$ diagonális mátrix, és a főátlójának elemei az $\mathbf{Y}^{\text{exp}}$ vektorok egy-egy eleméhez tartoznak. Σ_Y a mérések kovariancia mátrixa. A méréseket korrelálatlannak tekintjük, ezért ez a mátrix is diagonális.

$$\mathbf{W} = \left(\frac{1}{N_1}, \frac{1}{N_2}, \dots, \frac{1}{N_k} \right), \quad \Sigma_Y = (\sigma(Y_1^{\text{exp}}), \sigma(Y_2^{\text{exp}}), \dots, \sigma(Y_k^{\text{exp}}))$$

4.3. A becsült paraméterek kovarianciamátrixának számítása és értelmezése

A paraméterek kovarianciamátrixának számítása két okból fontos. Felhasználható a paraméterbecslő eljárás közben, mivel meghatározza a paramétertérnek azt a részét, amelyben az optimális paraméterkészletet keressük. A végeredményképpen kapott paraméterkészlet mellett számított kovariancia mátrix jellemzi a meghatározott paraméterek pontosságát, és felhasználható a modell felhasználásával kapott eredmények bizonytalanságának jellemzésére is.

Tekintsük a célfüggvényt és annak a paraméterek szerinti deriváltját.

$$Q(p) = (\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}^{\text{exp}})^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} (\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}^{\text{exp}})$$

$$\frac{\partial Q(p)}{\partial \mathbf{p}} = 2 \frac{\partial \mathbf{Y}^{\text{mod}}}{\partial \mathbf{p}}^T (\mathbf{p}) \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} (\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}^{\text{exp}})$$

$\frac{\partial \mathbf{Y}^{\text{mod}}}{\partial \mathbf{p}}$ a szimulált kísérleti eredményeknek az egyes paraméterek szerint vett parciális deriváltjaiból összeállított mátrix, más néven a Jacobi-mátrix. Ez a mátrix megfelel az összetett modellünk lineáris modellel való közelítésének. Természetesen ez a közelítés csak lokálisan jellemző, és a Jacobi-mátrix függvénye a paramétereknek.

$$\mathbf{J} \equiv \frac{\partial \mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial Y_1^{\text{mod}}(\mathbf{p})}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial Y_1^{\text{mod}}(\mathbf{p})}{\partial p_{n_p}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial Y_k^{\text{mod}}(\mathbf{p})}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial Y_k^{\text{mod}}(\mathbf{p})}{\partial p_{n_p}} \end{bmatrix}$$

A célfüggvénynek egy lokális minimumában a célfüggvény paraméterek szerinti deriváltja nulla:

$$\frac{\partial Q(p)}{\partial \mathbf{p}} = 2 \mathbf{J}(\mathbf{p})^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} (\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}^{\text{exp}}) = 0$$

Bevezetve a $\mathbf{A}(\mathbf{p}) = \mathbf{J}(\mathbf{p})^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1}$ jelölést, ez az egyenlet átírható egyszerűbb alakba:

$$\mathbf{A}(\mathbf{p})(\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}^{\text{exp}}) = 0 \quad (4.1)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{p})\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) = \mathbf{A}(\mathbf{p})\mathbf{Y}^{\text{exp}} \quad (4.2)$$

Jelöljük az optimális paramétervektort $\mathbf{p}_0$ -al. A meghatározott $\mathbf{p}_0$ vektor rendelkezik valamilyen bizonytalansággal, mert a mérések, amelyek alapján a meghatározása történt véletlen hibával terheltek. Ezen felül lehetek szisztematikus eltérések a mért és modellezett eredmények között az optimumban. Feltételezhető, hogy az optimális paraméterkészlet megfelel a paramétervektor várható értékének, azaz $\bar{\mathbf{p}} = \mathbf{p}_0$.

A paraméterek rendelkeznek valamekkora szórással, ezért a segítségükkel meghatározott modelleredményeknek is rendelkezniük kell valamekkora szórással. Lineáris hibaterjedést feltételezve a modelleredmények várható értéke meg fog egyezni, a paramétervektor várható értékével számított modelleredményekkel, azaz $\bar{\mathbf{Y}}_{\text{mod}} = \mathbf{Y}_{\text{mod}}(\bar{\mathbf{p}})$.

A modelleredmények várható értékére felírható a következő összefüggés:

$$\bar{\mathbf{Y}}_{\text{mod}} = \bar{\mathbf{Y}}_{\text{mod}} + \bar{\mathbf{Y}}_{\text{exp}} - \bar{\mathbf{Y}}_{\text{exp}} = \bar{\mathbf{Y}}_{\text{exp}} + \Delta \bar{\mathbf{Y}} \quad , \text{ ahol } \Delta \bar{\mathbf{Y}} = \bar{\mathbf{Y}}_{\text{mod}} - \bar{\mathbf{Y}}_{\text{exp}} \quad (4.3)$$

A fenti képletben $\Delta \bar{\mathbf{Y}}$ a modell és kísérleti eredmények várható értékei közti különbség. Ez a modelleredményeknek a szisztematikus eltérése a mérésektől.

A (4.3) egyenletet megszorozva jobbról $\mathbf{A}_0$ -al, majd kivonva a (4.2) egyenletből, a következő összefüggést kapjuk:

$$\mathbf{A}_0(\mathbf{Y}_{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \bar{\mathbf{Y}}_{\text{mod}}) = \mathbf{A}_0(\mathbf{Y}_{\text{exp}} - (\bar{\mathbf{Y}}_{\text{exp}} + \Delta \bar{\mathbf{Y}})) \quad (4.4)$$

Bevezetjük a következő jelöléseket a modell-, illetve a kísérleti eredmények eltérésére a várható értéküktől:

$$\Delta \mathbf{Y}_{\text{mod}} = \mathbf{Y}_{\text{mod}} - \bar{\mathbf{Y}}_{\text{mod}}$$

$$\Delta \mathbf{Y}_{\text{exp}} = \mathbf{Y}_{\text{exp}} - \bar{\mathbf{Y}}_{\text{exp}}$$

Így a (4.4) egyenlet a következő egyszerűbb formába írható át:

$$\mathbf{A}_0 \Delta \mathbf{Y}_{\text{mod}} = \mathbf{A}_0(\Delta \mathbf{Y}_{\text{exp}} + \Delta \bar{\mathbf{Y}}) \quad (4.5)$$

Lineáris hibaterjedést feltételezve, a modelleredmények várható értéktől való eltérése kapcsolatba hozható a paraméterek várható értéktől való eltéréseivel, a modell Jacobi-mátrixán keresztül.

$$\Delta \mathbf{Y}_{\text{mod}} \approx \mathbf{J}(\mathbf{p}_0) \Delta \mathbf{p}$$

Behelyettesítve ezt a (4.5) egyenletbe, kifejezhető a paraméterek várható értéktől való eltérése.

$$\Delta \mathbf{p} \approx (\mathbf{A}_0 \mathbf{J}_0)^{-1} \mathbf{A}_0 (\Delta \mathbf{Y}_{\text{exp}} + \Delta \bar{\mathbf{Y}})$$

Vezessük be a $\mathbf{B}_0 = (\mathbf{A}_0 \mathbf{J}_0)^{-1} \mathbf{A}_0$ jelölést, majd fejezzük ki $\Delta \mathbf{p}$ -vel a paraméterek kovarianciamátrixát.

$$\Sigma_p = \overline{\Delta \mathbf{p} \Delta \mathbf{p}^T} = \mathbf{B}_0 \left(\overline{\Delta \mathbf{Y}_{\text{exp}} \Delta \mathbf{Y}_{\text{exp}}^T} + \Delta \bar{\mathbf{Y}} \Delta \bar{\mathbf{Y}}^T \right) \mathbf{B}_0^T = \mathbf{B}_0 (\Sigma_Y + \Sigma_A) \mathbf{B}_0^T$$

Σ_Y a mérési eredmények kovarianciamátrixa, és Σ_A a modell és mérések között megmaradt szisztematikus eltéréseket leíró mátrix.

Kifejtve az egyszerűsítéseket a következő képlet adható a paraméterek kovarianciamátrixára.

$$\Sigma_p = \left[(\mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \mathbf{J}_0) \mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \right] (\Sigma_Y + \Sigma_A) \left[(\mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \mathbf{J}_0) \mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \right]^T$$

A kovarianciamátrix független paraméterei az egyes paraméterek szórásai, illetve a köztük levő korrelációs együtthatók. Ezeken túl, a kovarianciamátrix alapján kiszámítható az egyes reakciók sebességi együtthatóinak szórása. Ehhez ki kell választani a reakció paramétereit tartalmazó diagonális blokkot, és azt behelyettesíteni a 2.2. szakaszban leírt (2.6) képletbe.

Hasonlóképpen határozható meg két sebességi együttható korrelációja:

$$r_{i,j}(T) = \frac{\Sigma_{i,j}(T)}{\sigma_i(T) \cdot \sigma_j(T)}$$

Az egyenletben szereplő $\Sigma_{i,j}$ a kovarianciamátrix egy blokkja, amely a két vizsgált reakciósebességi együttható közti kovarianciát leíró elemekből áll össze:

$$\Sigma_{i,j} = \overline{(\kappa_i(T) - \overline{\kappa_i(T)})(\kappa_j(T) - \overline{\kappa_j(T)})} = \Theta(\mathbf{p}_i - \overline{\mathbf{p}_i})(\mathbf{p}_j - \overline{\mathbf{p}_j})\Theta^T = \Theta\Sigma_{\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j}\Theta^T$$

ahol σ_i és σ_j a két vizsgált reakciósebességi együttható szórása. Mivel a fenti egyenlet minden tényezője hőmérsékletfüggő, természetesen a két sebességi együttható közti korrelációs együttható is hőmérsékletfüggő.

4.4. Az optimalizációs eljárás

Egy összetett kémiai mechanizmus esetén a paraméterek száma túl nagy ahhoz, hogy az összeset optimalizálni lehessen. Ki kell választani azokat a paramétereket, amelyek a leginkább befolyásolják a modell viselkedését, és emiatt a legpontosabban meghatározhatók. Jól alkalmazhatók paraméterek kiválasztására különböző érzékenységvizsgáló módszerek, amelyek segítségével meghatározható, mely paraméterek változtatása van hatással a modell által jósolt kísérleti eredményekre.

Módszerünk szerint első lépésként el kell végezni a rendelkezésre álló kísérleti adatokra a modell minden paraméterének érzékenységvizsgálatát. Ki kell választani azokat a reakciókat, amelyekhez léteznek olyan kísérleti körülmények, ahol az Arrhenius-paramétereik számottevő hatással vannak a szimulációs eredményekre. Ezeknek a reakcióknak az összes Arrhenius-paraméterét optimalizáljuk.

Ideális esetben rendelkezésre áll egy olyan modell, amely közel jól írja le a mérési adatokat, és léteznek mérési adatok az egyes reakciók sebességi paramétereire is. Ezek alapján meg kell állapítani egy kezdeti $\mathbf{p}^0$ paramétervektort és azok kezdeti Σ_p kovarianciamátrixát.

A kovarianciamátrixot az egyes reakciókhoz rendelhető $f(T)$ bizonytalansági függvény alapján számítjuk ki. A paraméterek változtatási tartományát korlátozni akarjuk, ezért kizárólag az $f(T)$ függvények által meghatározott bizonytalansági tartományon belül keressük az optimális paraméterkészletet. Ez megindokolható azzal is, hogy az $f(T)$ függvények által meghatározott tartományt tekintjük egy sebességi együttható fizikailag reális értékeinek. Amennyiben az optimum ezen kívül található, az arra utal, hogy a

modell fizikailag nem reális vagy nem teljes, illetve hogy a mérések olyan szisztematikus hibával terheltek, amelyek nem írhatók le fizikailag reális modellel.

A módszer a következő lépések szerint halad:

1. Mintavételezzük az n_p számú paramétert a várható értékük és a kovarianciamátrixuk alapján. Ekkor többváltozós Gauss eloszlást feltételezve s számú paraméterkészletet kapunk. A mintavételezéshez bevezetünk egy n_c változót, amely a következő képlet szerint skálázza a kovarianciamátrixot:

$$\Sigma'_p = \frac{1}{s^{n_c/n_p}} \Sigma_p$$

n_c kezdeti értéke nulla, és a későbbi iterációkban növelésével csökkenthető a mintavételezésre használt paramétertér térfogata. Az előállított paraméterkészleteket ellenőrizzük, hogy az ezek alapján számított sebességi együtthatók belül vannak-e azok bizonytalansági tartományán. Amennyiben nem, elvetjük a paraméterkészletet.

2. A célfüggvényt kiértékeljük a paramétertérben generált pontokban. Ez az összes kísérlet szimulációjának elvégzését követeli meg az előállított paraméterkészletekkel. Kiválasztjuk a legkisebb célfüggvény-értékkel rendelkező paraméterkészletet.

3. Amennyiben a kiválasztott pontban a célfüggvény értéke nagyobb vagy egyenlő az előző iterációban kapott legjobb értékkel, megnöveljük az n_c változó értékét eggyel, azaz csökkentjük a paramétertér térfogatát, ahol a mintavételezés történik. Ha javulást értünk el ebben az iterációban, csökkentjük eggyel n_c értékét (nulla értékig).

4. A jelenlegi legjobb paraméterkészlet mellett becsüljük a paraméterek kovarianciamátrixát.

5. Ha elérjük a kitűzött mértékű csökkenést a vizsgált paramétertér térfogatában, az optimalizációs eljárás véget ért. A megállás kritériuma:

$$tol \leq s^{n_c/n_p}$$

Az s^{1/n_p} érték az átlagos mintavételezési sűrűséget jellemzi, ennek megfelelően a toleranciaérték azt adja meg, hogy hányfoldos növekedést követelünk meg a mintavételezési sűrűségben. Számításaim során ezt az értéket 10^4 -nek választottam.

Amennyiben nem teljesítjük a megállási kritériumot, az 1-es ponttól folytatjuk az eljárást.

4.5. A módszer programozása

A fentiekben ismertetett paraméterbecslő, illetve optimalizációs módszert beillesztettük a közreműködésemmel fejlesztett Matlab-nyelvű OPTIMA programba. Ez a Matlab-program Fortran-nyelvű égéskémiai szimulációs programokat használ fel. A kísérleti adatokat a Matlab-program PrIME formátumnak megfelelő XML adatfile-okból olvassa be. Ezeket az XML adatfilokat a karlsruhei csoporttól kapott mérési eredmények alapján hoztam létre.

Az optimalizációs eljárás részeként elvégzendő reakciókinetikai szimulációkat a CHEMKIN-II [42] programcsomag SENKIN [43] programjával végeztem. A SENKIN egy Fortran-nyelvű program, amely homogén környezetben lejátszódó reakciók szimulációjára alkalmas. Használata során ki kell választani a szimulált rendszerre jellemző egyszerűsítő feltételezéseket, amelyek szerint a reagáló közeg kezelhető adiabatikus, izoterm vagy izochor rendszerként. Ezen kívül szimulálható vele olyan rendszer is, amely adiabatikus és a térfogata függvényével megadott módon függ az időtől, illetve olyan rendszer is, amely állandó nyomású és a hőmérséklete az idő függvénye. A SENKIN programot általában lökéshullámcső- vagy csőreaktor-kísérletek szimulációjára használják, és ennek megfelelően ezt a programot használtam Tobias Bentz kísérleteinek reprodukálására.

5. Eredmények

Elvégeztem Tobias Bentz méréseinek újraértékelését az előző szakaszban leírt módszer szerint. Rendelkezésre állt 30 lökéshullámcső-kísérlet eredménye, melyekben etil-jodid pirolízisét vizsgálták 957–1397 K hőmérséklettartományban, illetve 1,3–1,8 bar nyomástartományban. A mérések közül 23 esetben H-ARAS, 6 esetben I-ARAS, illetve egy esetben MS-TOF technikával követték a reakciót, a visszavert lökéshullám mögött. Az egyes mérések körülményeit a függelékben található 8.1. táblázat tartalmazza. Az ARAS méréseknél a H-atom illetve a I-atom abszolút koncentrációját mérték, az MS mérések során pedig 5 anyagfajta ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, C_2H_4 , I_2 , I , HI) relatív koncentrációváltozását határozták meg. A mérések körülményeit és a mért koncentráció–idő görbéket PrIME formátumú XML fájlokban tároltam el, amelyeket a programjaim már közvetlenül tudtak értelmezni.

A Tobias Bentz által összeállított modell az ARAS mérések összes kvalitatív tulajdonságát reprodukálta, ezért elfogadtam azt, mint a paraméterbecslés kiindulási pontját. Az MS-TOF mérések esetén nagyobb eltéréseket kaptam. A szerzők szerint a tömegspektrometriás mérések még kezdeti stádiumban voltak, és kevésbé megbízhatók. Minden számítást az MS-TOF mérések figyelmen kívül hagyásával hajtottam végre, de összehasonlítom a kezdeti és az optimalizált modellekkel szimulált koncentrációprofilokat az MS-TOF mérések eredményével.

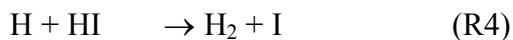
5.1 Az optimalizálandó reakciók kiválasztása

Az optimalizálandó paraméterek kiválasztásához lokális érzékenységanalízist végeztem. Minden kísérlet esetén véges differencia módszerrel kiszámítottam az egyes reakciók A Arrhenius-paraméterének a mért anyagfajta koncentrációjára vonatkozó normált érzékenységét. Az érzékenységanalízis eredménye alapján kiválasztottam azokat a reakciókat, amelyekre legalább egy kísérleti eredmény érzékeny, és kiszámítottam a 4.3. szakaszban leírt módszer szerint a kovariancia mátrixukat az eredeti paraméterértékek mellett.

Nem vettem figyelembe azokat a reakciókat, amelyekhez bár egyes időpontokban nagy érzékenységek tartoznak, de amelyek minden hőmérsékleten nagyobb, mint $1/f$ bizonytalansági paramétert adtak, azaz amelyek nem becsülhetők jól a kísérletek alapján. Ez olyan reakciók esetén fordulhat elő, amelyek a kísérleteknek csupán egy rövid

szakaszában befolyásolják a kísérleti eredményeket, ezért összességében túl kevés befolyással rendelkeznek az eredmények felett, mintsem hogy pontosan becsülhetők legyenek.

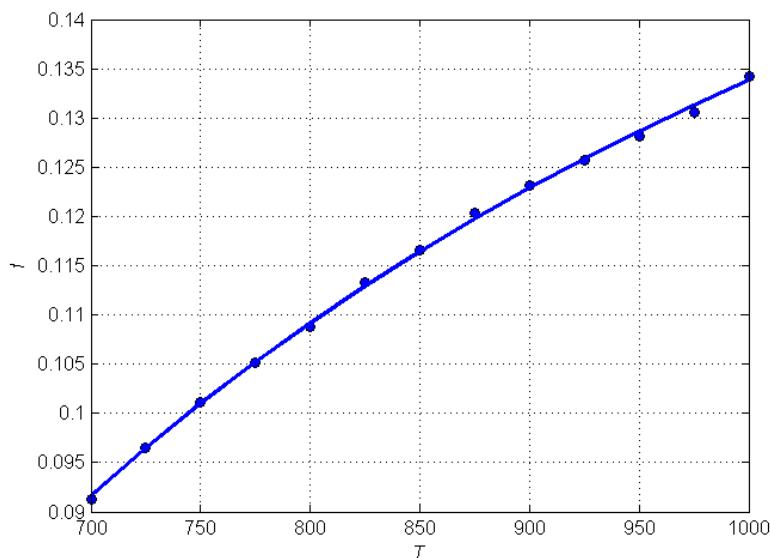
Az optimalizációra a fent leírtak alapján a következő reakciókat választottam ki.



Mindegyik reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggését kétparaméteres Arrhenius-egyenlettel írom le a modellben, ennek megfelelően csak az A és E Arrhenius-paramétereket optimalizáltam.

5.2 Az adatkészletek összeállítása

Az optimalizációra kiválasztott reakciók közül csak R4 esetén áll rendelkezésre kellő számú közvetlen mérési adat, ami lehetővé teszi, hogy e mérések alapján megbecsüljük a sebességi együtthatók hőmérsékletfüggő bizonytalansági tartományát. A NIST gázkinetikai adatbázisából [44] gyűjtöttük össze a reakció sebességi együtthatójának mérését leíró publikációkat, és azok alapján csoportunk tagja, Valkó Éva meghatározta a reakcióhoz tartozó $f(T)$ függvényt és az Arrhenius-paraméterek kovariancia mátrixát. A kapott $f(T)$ függvény a következő ábrán látható.



4. ábra. Irodalmi adatok alapján meghatározott T – $f(T)$ pontpárok, és az azokra illesztett kovariancia mátrix által meghatározott $f(T)$ függvény.

Az R1, R3 és R5 reakciók esetén nem áll rendelkezésre kellő számú mérési adat a sebességi együtthatók bizonytalansági tartományának statisztikus kezelésére. Mindhárom reakció esetén felső becslést igyekeztem adni a sebességi együttható bizonytalansági tartományára. Választásom az $f = 0,5$ értékre esett, ami összesen egy nagyságrendnyi változást enged meg a sebességi együttható növelésére és csökkentésére. Ez jó felső becslésnek bizonyult, mert egyik reakció sebességi együtthatója sem ütközött bele ezekbe a határokba az optimalizáció során.

Az R4 reakció ($\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$) esetén található az irodalomban olyan sebességi együttható meghatározások, amelyeket korszerű, pontos technikákkal és közvetlen módszerrel végeztek. Vasileiadis és munkatársai [12] szobahőmérsékleten határozták meg nagyjából 10%-os pontossággal a reakció sebességi együtthatóját. Michael és munkatársai [11] a fordított, $\text{H}_2 + \text{I} \rightarrow \text{H} + \text{HI}$ reakció sebességi együtthatóját határozták meg 1755 – 2605 K hőmérséklettartományban. Ebből termodinamikai összefüggések alapján számítottam a megfelelő sebességi együtthatót R4-re. Egyik mérés körülményei sem esnek egybe a lökeshullámcső-kísérletekével, ennek ellenére hasznosak lehetnek abban, hogy fizikailag értelmes sebességi együtthatókra korlátozzák az optimalizációt.

Az optimalizációs eljárást elvégeztem kizárólag a lökeshullámcső-kísérletek alapján, illetve a fenti közvetlen mérések eredményeinek figyelembe vételével is. A különböző adatkészletekre történő illesztés alapján elkülöníthető az, hogy milyen információt hordoznak önmagukban a koncentrácioprofil-mérések. A rendelkezésre álló direkt méréseket is figyelembe véve ugyanakkor jobban a fizikailag reális értékekre korlátozzuk

az optimális paramétereket, másrészt az ilyen módon meghatározott sebességi együttthatókat a jelen ismereteinknek megfelelő legjobb becslésnek tekinthetjük.

5.3 Optimalizáció kizárólag lökéshullámcső-kísérletek alapján

A számításokat két lépésben végeztem. Első lépésben 2000 paraméterkészletet állítottam elő, majd a legkisebb célfüggvény-értékű paraméterkészlettől kiindulva 300-300 újabb paraméterkészleteket állítottam elő a módszer konvergenciájáig.

A célfüggvény-értékek bár jellemzik egy adott modell jóságát, nehéz megbecsülni, hogy egy adott érték mennyire jó becslést jelent. A célfüggvényből a következő képlettel kapjuk meg a modelleredmények átlagos eltérését a kísérleti szórásokhoz képest.

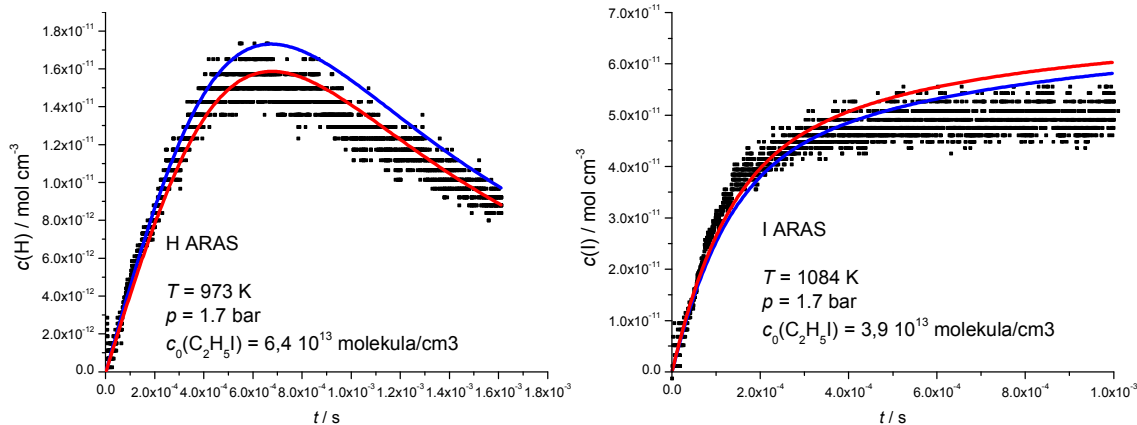
$$q_{rel}(\mathbf{p}) = \sqrt{\frac{Q(\mathbf{p})}{N}}$$

A képletben szereplő N a mérési adatsorok száma. Tökéletes modell esetén q_{rel} értéke 1 lenne. Ennél kisebb értékek azt jelentenék, hogy túlbecsültük a mérések bizonytalanságát. A következő táblázat tartalmazza a célfüggvény és az átlagos eltérés értékeit az optimalizáció előtt és után.

	eredeti modell	optimalizált modell
Q célfüggvény-érték	153,29	103,69
q_{rel} átlagos eltérés	2,22	1,89

2. táblázat. A kezdeti modellel és az optimalizálás eredményeképpen kapott célfüggvény értékek.

Megállapítható, hogy a modell az optimalizáció után sem tudja teljesen pontosan leírni a méréseket, de számottevő javulást értem el az optimalizációval. A megmaradó hiba a legtöbb esetben a H-atomok végső koncentrációjában jelentkezik, ami arra utal, hogy bizonyos kísérletek esetén rosszul határozták meg az etil-jodid kezdeti koncentrációját, vagy a detektor kalibrációja nem tökéletes. A következő ábrákon néhány jellemző kísérleti eredmény és azok szimulációja látható az eredeti és az optimalizált modellel.



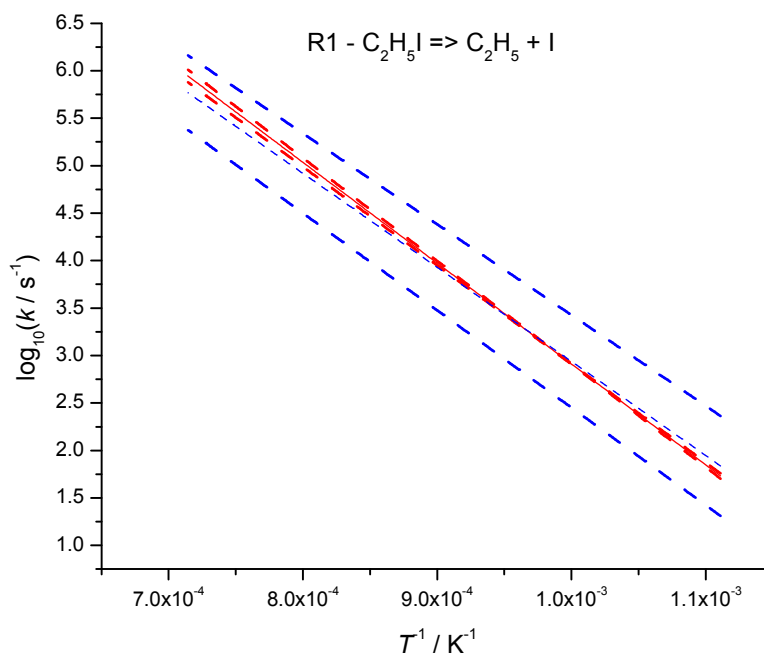
5. ábra. Két ARAS mérésnek az eredeti és az optimalizált modellel végzett szimulációja. Fekete pontok jelölik a mérési eredményeket, kék vonal jelöli az eredeti és piros az optimalizált modellel végzett szimulációt. A kísérleti körülmények az ábrákról leolvashatók.

Az optimalizáció segítségével meghatározott Arrhenius-paraméterek a 3. táblázatban láthatók.

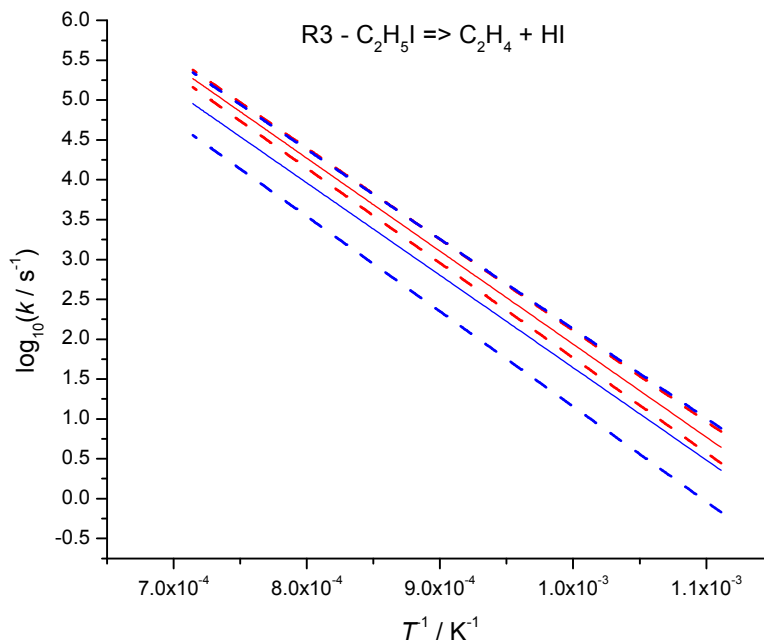
	eredeti modell		optimalizált modell	
	$\log_{10}(A)$	E/R	$\log_{10}(A)$	E/R
R1	12.85	22810	13.60	24457
R3	13.23	26680	13.53	26852
R4	13.68	330	13.00	-1428
R5	15.62	3940	15.02	2676

3. táblázat. A kezdeti modellben szereplő és az optimalizáció eredményeképpen kapott Arrhenius-paraméterek. A mértékegységek $\text{mol}, \text{cm}^3, \text{s}, \text{K}$.

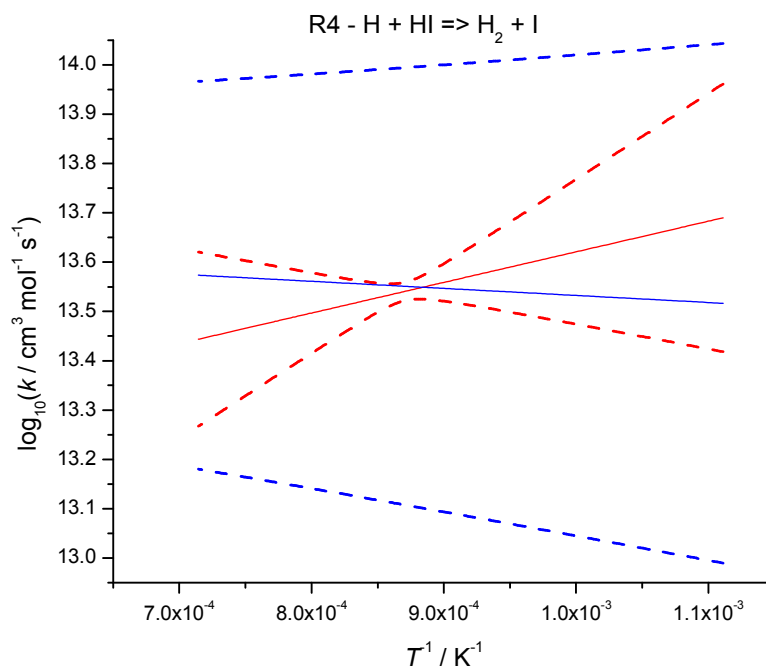
Az optimalizálás a paraméterek illesztett értéke mellett megadja azok kovarianciamátrixát is. Ezzel jellemezhető az egyes reakciók sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggő bizonytalansága, illetve az azok közötti korreláció. Az egyes reakciók Arrhenius-ábráján kék színnel tüntettem fel az eredeti sebességi együtthatót és pirossal az optimalizáltat. A szaggatott vonalak jelzik a megfelelő $3\sigma(\ln(k))$ tartományokat. A teljes mátrix a melléklet 8.2 szakaszában található.



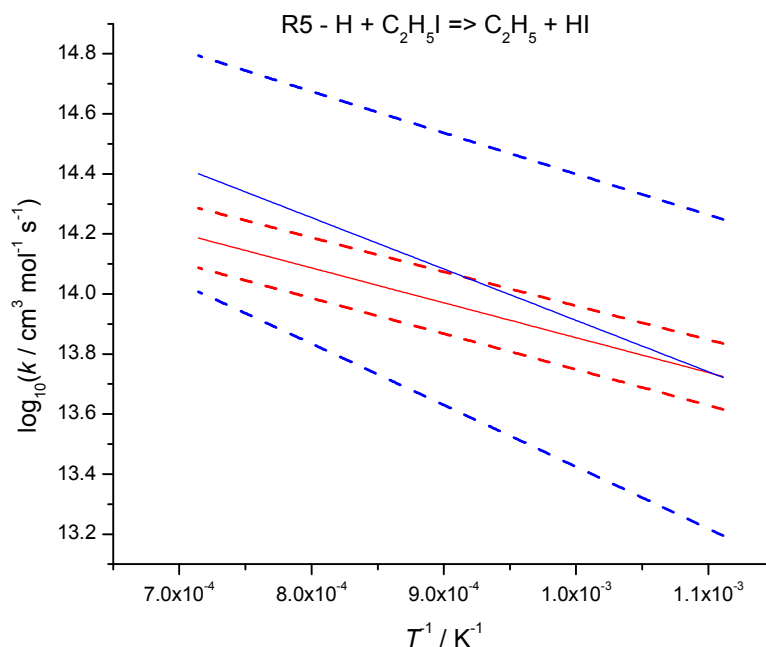
6. ábra. $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{I}$ (R1) reakció sebességi együtthatója Arrhenius-ábrázolásban, 900–1400 K hőmérséklettartományban. Kék vonal jelöli az eredeti modellben szereplő sebességi együtthatót, piros az optimalizáltat. Szaggatott vonalak jelölik a $3\sigma(\ln(k))$ határokat.



7. ábra. $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HI}$ (R3) reakció sebességi együtthatója, Arrhenius-ábrázolásban, 900–1400 K hőmérséklettartományban. Kék vonal jelöli az eredeti modellben szereplő sebességi együtthatót, piros az optimalizáltat. Szaggatott vonalak jelölik a $3\sigma(\ln(k))$ határokat.



8. ábra. $\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$ (R4) reakció sebességi együtthatója, Arrhenius-ábrázolásban, 900–1400 K hőmérséklettartományban. Kék vonal jelöli az eredeti modellben szereplő sebességi együtthatót, piros az optimalizáltat. Szaggatott vonalak jelölik a $3\sigma(\ln(k))$ határokat.

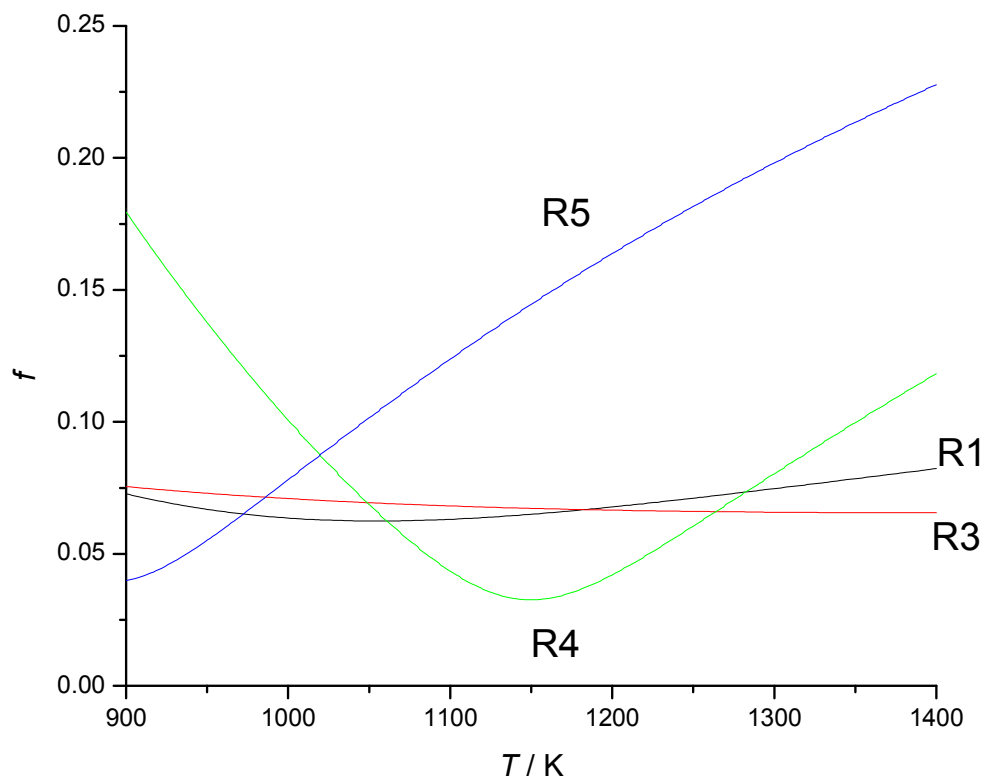


9. ábra. $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HI}$ (R5) reakció sebességi együtthatója, Arrhenius-ábrázolásban, 900–1400 K hőmérséklettartományban. Kék vonal jelöli az eredeti modellben szereplő sebességi együtthatót, piros az optimalizáltat. Szaggatott vonalak jelölik a $3\sigma(\ln(k))$ határokat.

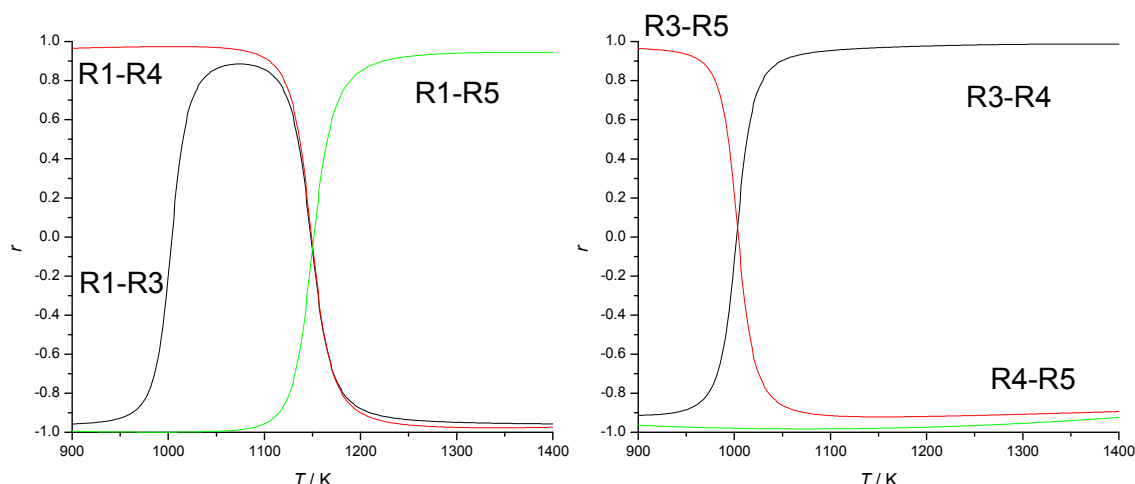
Az összes reakció esetén az optimalizált sebességi együttható belül marad a kezdeti határokon, ami azt jelzi, hogy a kezdeti bizonytalansági határokat jól becsültük. Az R1 és R3 reakciólépések esetén a kapott sebességi együttható fizikailag reális, és összhangban van az irodalomban fellelhető közvetlen mérésekkel. R5 esetén nem áll rendelkezésre egy közvetlen mérés sem, de az eredmény nem távolodott el jelentősen a Tobias Bentz által használt elméleti módszerrel kapott eredménytől.

Az R4 reakció becsült sebességi együtthatója jelentősen megváltozott. Negatív hőmérsékletfüggést kaptam az optimalizáció eredményeképpen, ami ellentmond az összes eddigi, közvetlen kísérleti tapasztalatnak. Egyértelmű, hogy a meghatározott sebességi együttható fizikailag nem tekinthető reálisnak annak ellenére sem, hogy minden hőmérsékleten belül maradt a kijelölt bizonytalansági tartományán. Ennek elkerülésére szükséges az optimalizáció során alkalmazott adatkészletbe bevinni a közvetlen mérések eredményét is.

Az egyes reakciók f bizonytalansági paraméterei, illetve a sebességi együtthatók közötti korrelációs együtthatók a következő ábrákon láthatóak.



10. ábra. Az egyes reakciók sebességi együtthatójára számított f bizonytalansági paraméterek a hőmérséklet függvényében.



11. ábra. Kizárólag a koncentrációprofilokra optimalizált modellben a sebességi együtthatók korrelációs együtthatói, a hőmérséklet függvényében.

Az R1, R3 és R4 reakciólépések sebességi együtthatója 0,1-nél kisebb f bizonytalansági paraméterrel jellemezhető, amely jobb, mint 10%-os pontosságot jelent. Az R5 reakció sebességi együtthatójára magasabb, 0,1-0,2 között f értékeket kaptam, amely 10-20%-os pontosságnak feleltethető meg. Ez minden esetben pontosabb becslést jelent, mint az irodalomban fellelhető méréseké.

Az R4 reakció esetén ez látszólag ellentmondásban van azzal, hogy a meghatározott sebességi együttható fizikailag nem tekinthető reálisnak a negatív hőmérsékletfüggése miatt. Ennek az az oka, hogy csak az optimalizáció hőmérséklettartományában tudtam ilyen pontossággal meghatározni a sebességi együtthatót. Magasabb és alacsonyabb hőmérsékleten is nagyobb f bizonytalansági paraméterrel jellemezhető a reakció, és az általuk kijelölt $3\sigma(\ln(k))$ határok megengedik a sebességi együttható pozitív hőmérsékletfüggését is.

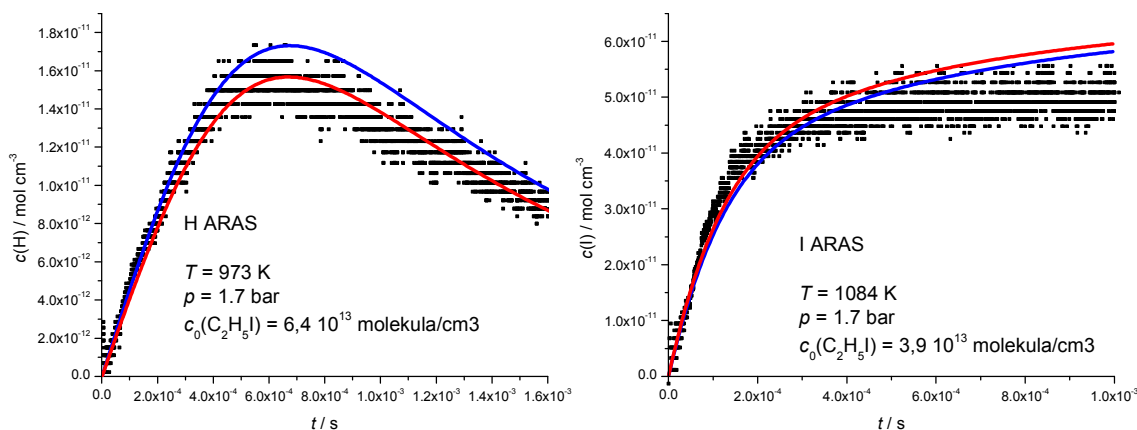
Megfigyelhető, hogy az összes reakció sebességi együtthatója erősen korrelált. Ennek az az oka, hogy a koncentrációprofil-mérések reprodukálása szempontjából bizonyos reakciók azonos vagy éppen ellentétes szerepet töltenek be. Várható, hogy a H-atom koncentrációprofilok alapján R4 ($\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$) és R5 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HI}$) negatívan korreláltak legyenek, mivel mindkét reakció H atomokat fogyaszt. Ennek megfelelően, ha az egyik sebességi együtthatóját növelem és a másikat csökkentem, közel azonos marad a modell által jósolt H-atom koncentráció. Egy közvetlen mérés esetén ilyen kölcsönhatások nincsenek, és ez is indokoltá teszi azok figyelembe vételét az optimalizációs eljárás során.

5.4 Optimalizáció együttesen lökéshullámcső-kísérletek és közvetlen sebességi együtthető mérések alapján

Elvégeztem a modell optimalizációját a két közvetlen mérés [11, 12] figyelembe vételével is. A számításokat az előző fejezetben leírtakkal megegyező módon hajtottam végre. A 4. és 5. táblázat összevetése alapján megállapítható, hogy csak minimális mértékben kaptam rosszabb leírását a koncentrációprofiloknak, mint a teljes egészében azokra történt optimalizáció esetén. Emellett szinte tökéletesen leírhatók a közvetlen mérések, ami azt jelzi, hogy jó összhangban vannak az ARAS és a közvetlen mérések. Mivel minden rendelkezésre álló adatot felhasználtam az optimalizációra, az ebben a szakaszban leírt eredmények a négy optimalizált reakcióról a jelenlegi legteljesebb tudásunkat tükrözik.

	eredeti modell	optimalizált modell	optimalizált modell minden adatra
teljes célf. érték	153.29	103.69	110.48
konc. célf. érték	142.11	103.69	107.88
direkt mérések célf. érték	11.17	-	2.60
átlagos relatív eltérés	2.22	1.89	1.89
konc. átlagos relatív eltérése	2.21	1.89	1.93
direkt mérések átlagos relatív eltérése	2.36	-	1.14

4. táblázat. A kezdeti modell alapján és az optimalizálások eredményeképpen kapott célfüggvény értékek.

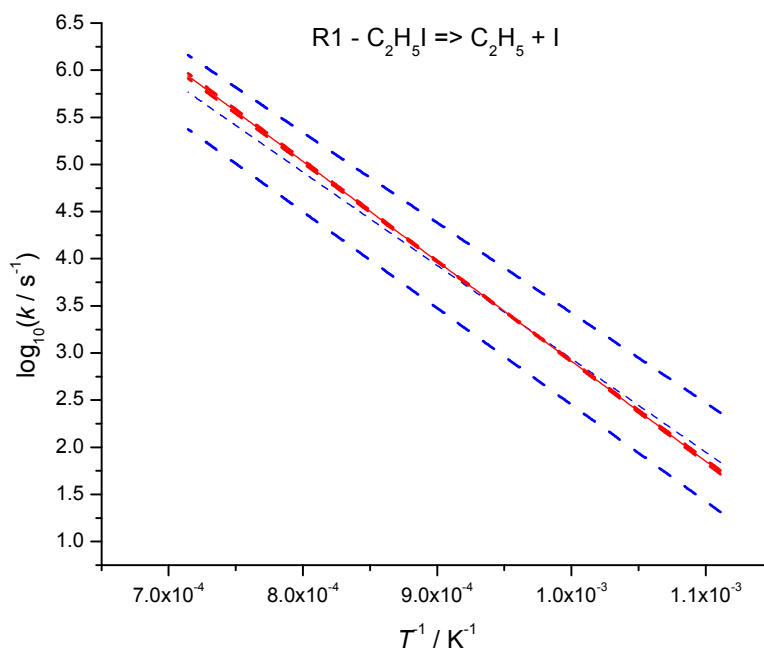


12. ábra. Az eredeti és optimalizált modellel végzett szimulációja két ARAS mérésnek. Fekete pontok jelölik a mérési eredményeket, kék vonal jelöli az eredeti és piros az optimalizált modellel végzett szimulációt. A kísérleti körülmények az ábrákon láthatóak.

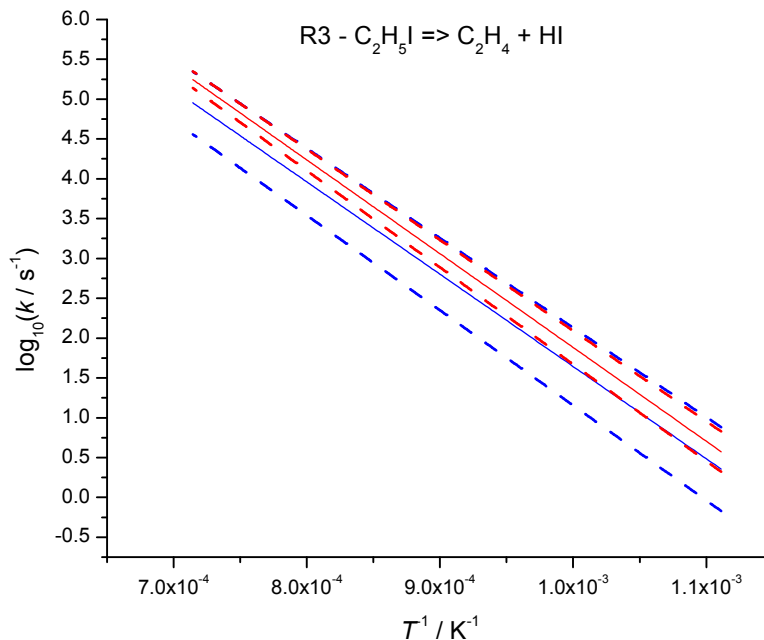
Az 5. táblázat tartalmazza az optimalizált Arrhenius-paramétereket, és a következő ábrákon látható a reakciók sebességi együtthatója Arrhenius-ábrázolásban. A hozzájuk tartozó kovarianciamátrix a melléklet 8.3. szakaszában található.

	eredeti modell		optimalizált modell minden adatra	
	$\log_{10}(A)$	E/R	$\log_{10}(A)$	E/R
R1	12.85	22810	13.66	24422
R3	13.23	26680	13.52	27110
R4	13.68	330	13.82	492
R5	15.62	3940	15.00	2594

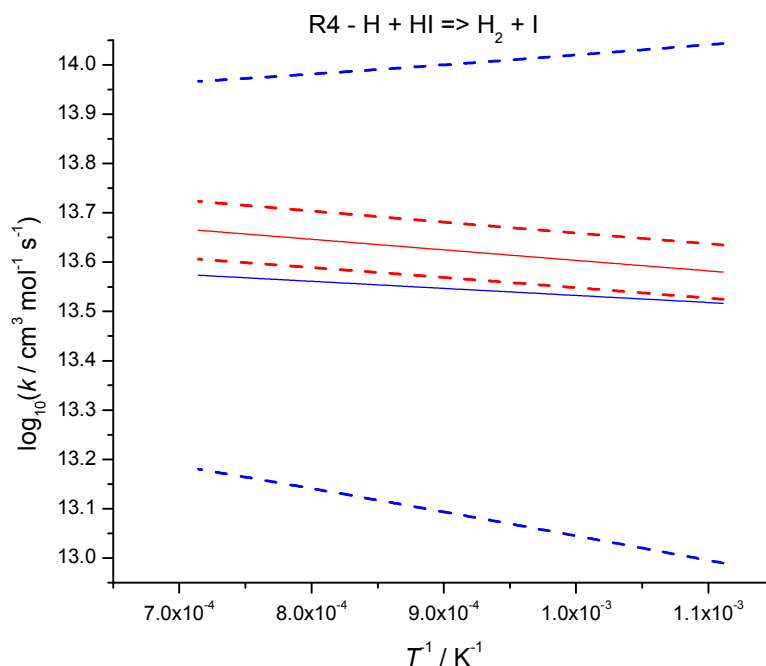
5. táblázat. A kezdeti modellben szereplő és az optimalizáció eredményeképpen kapott Arrhenius-paraméterek. A mértékegységek $\text{mól}, \text{cm}^3, \text{s}, \text{K}$.



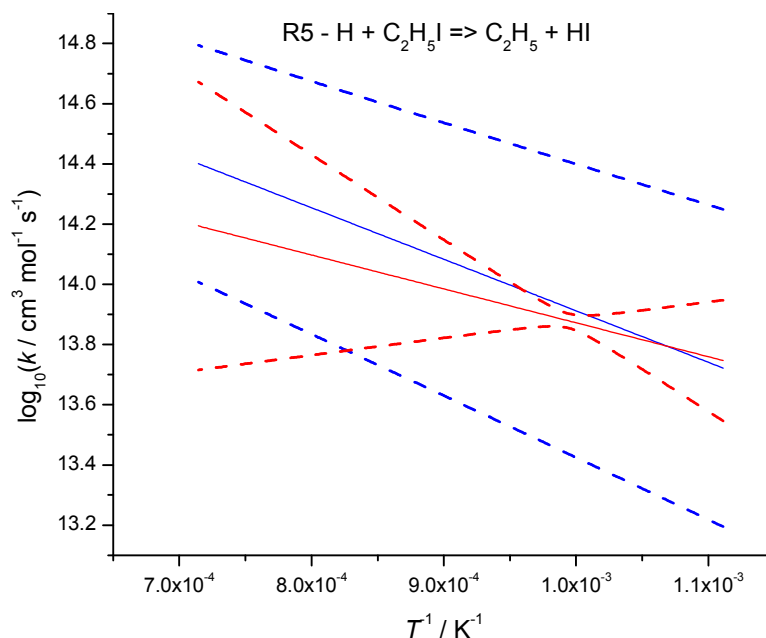
13. ábra. $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{I}$ (R1) reakció sebességi együtthatója, Arrhenius-ábrázolásban, a 900 – 1400 K hőmérséklettartományban. Kék vonal jelöli az eredeti modellben szereplő sebességi együtthatót, piros az optimalizáltat. Szaggatott vonalak jelölik a $3\sigma(\ln(k))$ határokat.



14. ábra. $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HI}$ (R3) reakció sebességi együtthatója, Arrhenius-ábrázolásban, 900 – 1400 K hőmérséklettartományban. Kék vonal jelöli az eredeti modellben szereplő sebességi együtthatót, piros az optimalizáltat. Szaggatott vonalak jelölik a $3\sigma(\ln(k))$ határokat.



15. ábra. $\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$ (R4) reakció sebességi együtthatója, Arrhenius-ábrázolásban, 900 – 1400 K hőmérséklettartományban. Kék vonal jelöli az eredeti modellben szereplő sebességi együtthatót, piros az optimalizáltat. Szaggatott vonalak jelölik a $3\sigma(\ln(k))$ határokat.



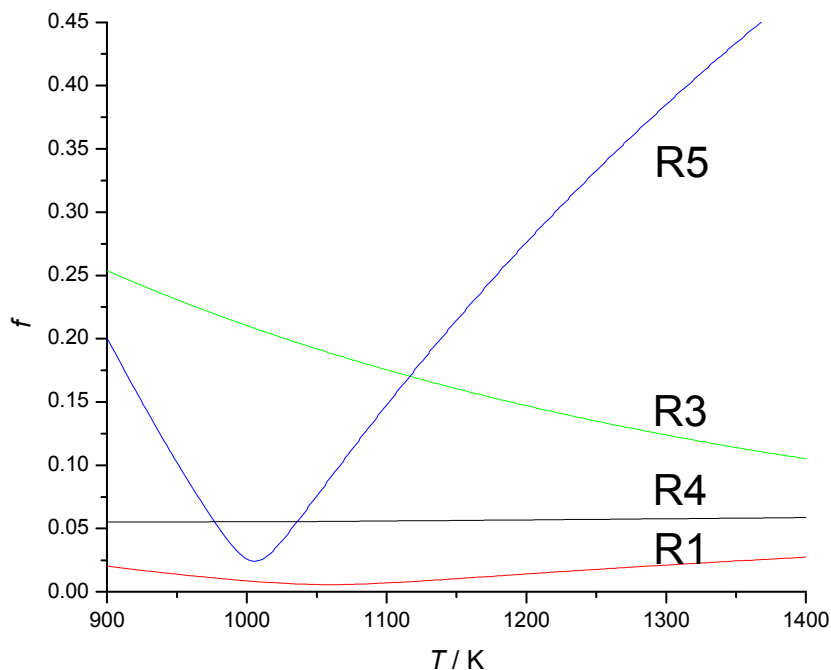
16. ábra. $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HI}$ (R5) reakció sebességi együtthatója, Arrhenius-ábrázolásban, 900 – 1400 K hőmérséklettartományban. Kék vonal jelöli az eredeti modellben szereplő sebességi együtthatót, piros az optimalizáltat. Szaggatott vonalak jelölik a $3\sigma(\ln(k))$ határokat.

Az R1, R3 és R5 reakciókra hasonló eredményt kaptam, mint az első optimalizációban. Az R4 reakció sebességi együtthatója várakozásaimnak megfelelően megtartotta a pozitív hőmérsékletfüggését, és így az eredményem már széles hőmérséklettartományban konzisztens az irodalmi adatokkal.

A 8. és 15. ábrák összehasonlításából látható, hogy az R4 reakciónak a két különböző optimalizáció során meghatározott sebességi együtthatója nincsen belül egymás $3\sigma(\ln(k))$ határán. Mindkét optimalizált modell jól írja le a kísérleti eredményeket, ennek ellenére a két modell látszólag egymásnak ellentmond. Ennek magyarázata a sebességi együttható szórásának, illetve az $f(T)$ függvények értelmezésében keresendő.

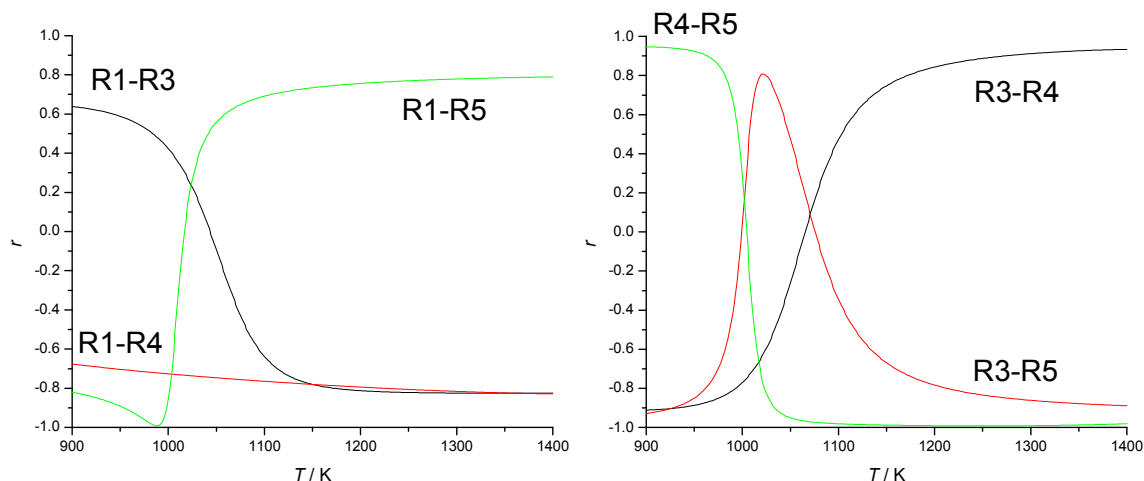
Az $f(T)$ bizonytalansági függvények az értelmezésüknek megfelelően minden esetben a többi sebességi együttható értékétől függetlenül adják meg egy sebességi együttható bizonytalanságát. Emiatt csak akkor jellemzőek a sebességi együttható bizonytalanságára, ha a többi sebességi együttható értékét rögzítjük. A mechanizmusoptimalizációs számításaink eredménye minden esetben az volt, hogy az optimalizált sebességi együtthatók mind erősen korreláltak. Ez azt jelenti, hogy az eddigi általánosan használt értelmezéstől eltérően a sebességi együtthatók bizonytalansága az $f(T)$ függvénnyel csak korlátozottan használható és azt a sebességi együtthatók korrelációjára vagy közös bizonytalanságára vonatkozó információval együtt kell értelmezni.

A kapott $f(T)$ függvények a következő ábrán láthatók. Az eredmények hasonlóak, mint az előző optimalizáció esetén.



17. ábra. Az egyes reakciók sebességi együtthatójára számított f bizonytalansági paraméterek a hőmérséklet függvényében.

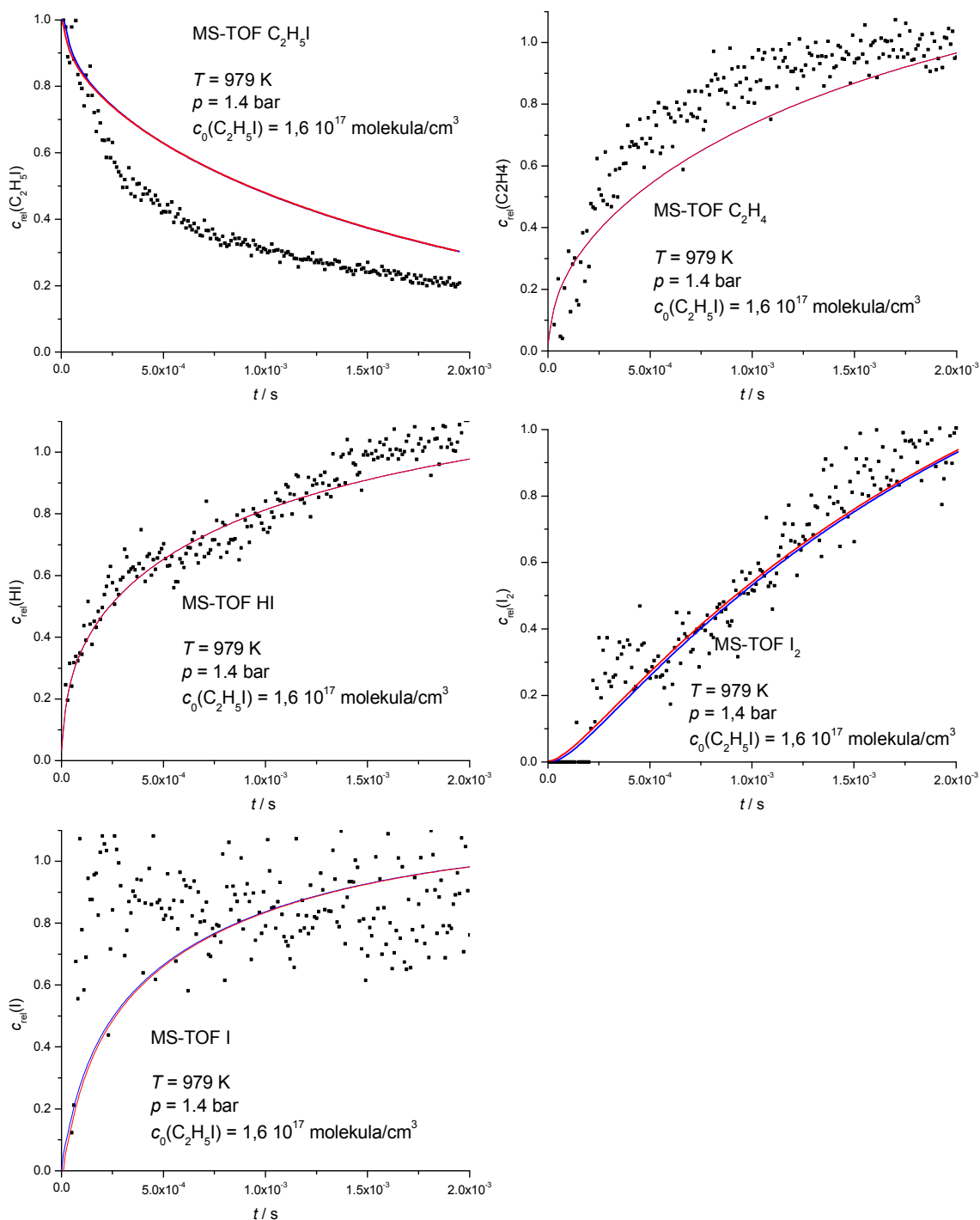
A sebességi együtthatók korrelációs együtthatói a következő ábrákon láthatók. Továbbra is erősen korrelált minden sebességi együttható, de megfigyelhető, hogy abszolút értékben csökkentek a korrelációs együtthatók értékei, elsősorban azok, amelyek R4-et is tartalmazzák. Ezt a közvetlen mérések figyelembe vétele okozza, mivel azok alapján korrelálatlanul állapítható meg egy reakció sebességi együtthatója.



18. ábra. A minden adatra (közvetlen és közvetett mérésekre) optimalizált modellben a sebességi együtthatók korrelációs együtthatói, a hőmérséklet függvényében.

5.5. A tömegspektrometriás mérések vizsgálata

A tömegspektrometriás méréseket nem vettem figyelembe az optimalizáció során, de bemutatom az ARAS és közvetlen mérések alapján optimalizált modellel készült szimulációkat. A HI és I_2 anyagok relatív koncentrációváltozását alapvetően jól írta le a kezdeti modell, de a C_2H_5I , C_2H_4 és I anyagfajták esetén jelentős eltérés volt tapasztalható. A 6. ábrán látható, hogy ezekre az anyagokra a relatív koncentrációlefutások gyakorlatilag nem változtak meg az optimalizáció során. Megkíséréltem optimalizációt elvégezni kizárólag a tömegspektrometriás mérésekre, de jelentős javulást nem tudtam elérni anélkül, hogy fizikailag irreális sebességi együtthatókat is megengedjek.



19. ábra. Az öt MS-TOF módszerrel mért relatív koncentrációprofil és szimulációjuk az eredeti és az optimalizált modellel. Fekete pontok jelölik a mérési eredményeket, kék vonal jelöli az eredeti, és piros az optimalizált modellel végzett szimulációt. A HI és C_2H_4 anyagfajták esetén a két görbe egybeesik. A kísérleti körülmények az ábrákról leolvashatók.

6. Összefoglalás

Munkám során elvégeztem az etil-jodid hőbomlása reakciókinetikai modelljének optimalizációját a Karlsruhei Műszaki Egyetemen végzett olyan lökeshullámcső-kísérletek alapján, amelyekben H-ARAS és I-ARAS detektálást használtak. A kísérleteket 900 – 1400 K hőmérséklettartományban, 1,3 – 1,8 bar nyomástartományban, argon hígítógáz mellett végezték. A feladatra az ELTE Reakciókinetikai Laboratóriumának munkatársai által közösen, az én közreműködésemmel fejlesztett OPTIMA programot használtam.

A rendelkezésre álló lökeshullám-cső mérési adatok és független közvetlen sebességi együtttható mérések alapján meghatároztam a R1: $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{I}$, R3: $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HI}$, R4: $\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$ és R5: $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HI}$ reakciók sebességi együttthatójának hőmérsékletfüggését. A kapott Arrhenius-paraméterek az alábbi táblázatban láthatók. A mértékegységek mól , cm^3 , s , K .

	$\log_{10}(A)$	E/R
R1: $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{I}$	13.66	24422
R3: $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HI}$	13.52	27110
R4: $\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$	13.82	492
R5: $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HI}$	15.00	2594

A kapott sebességi együttthatók felhasználásával végzett szimulációk sokkal jobban írják le a kísérleti adatokat, mint a német együttműködő partnereink által korábban becsült értékeket használó modell. Meghatároztam az egyes reakciólépések Arrhenius-paramétereinek kovariancia mátrixát, aminek alapján kiszámítható a sebességi együttthatók hőmérsékletfüggő bizonytalansága. A kapott sebességi együttthatók minden reakciólépés esetén összeegyeztethetők az irodalomban fellelhető mérésekkel és ezeket az új értékeket sokkal kisebb bizonytalansággal határoztam meg, mint a korábbi irodalmi sebességi együttthatók becsült bizonytalansága.

Megmutattam, hogy paraméterbecslő eljárás során meghatározott sebességi együttthatók nagyon erősen korreláltak. Emiatt azok várható értéke és szórása nem értelmezhető a többi sebességi együttthatótól függetlenül.

7. Irodalomjegyzék

1. Ackermann, L., Hippler, H., Pagsberg, P., Reihs, C., Troe, J., *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 5247-5251
2. Herzler, J., Frank, P., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.* **96** (1992) 1333-1338
3. Kumaran, S.S., Su, M.C., Lim, K.P., Michael, J.V.: The thermal decomposition of C₂H₅I. Combustion Institute, Pittsburgh (1996)
4. Kunz, A., Roth, P., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.* **102** (1998) 73-78
5. Friedrichs, G., Davidson, D.F., Hanson, R.K., *Int. J. Chem. Kinet.* **34** (2002) 374-386
6. Takahashi, K., Yamamoto, O., Inomata, T., Kogoma, M., *Int. J. Chem. Kinet.* **39** (2007) 97-108
7. Bentz, T., Giri, B.R., Hippler, H., Olzmann, M., Striebel, F., Szori, M., *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 3812-3818
8. Miyoshi, A., Yamauchi, N., Kosaka, K., Koshi, M., Matsui, H., *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 46-53
9. Bentz, T., Szőri, M., Viskolcz, B., Olzmann, M., *Z. Phys. Chem.* **225** (2011) 1117-1128
10. Baulch, D.L., Duxbury, J., Grant, S.J., Montague, D.C., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10** (1981) 1-721
11. Michael, J.V., Kumaran, S., Su, M.C., Lim, K.P., *Chem. Phys. Lett.* **319** (2000) 99-106
12. Vasileiadis, S., Benson, S.W., *Int. J. Chem. Kinet.* **29** (1997) 915-925
13. Umemoto, H., Nakagawa, S., Tsunashima, S., Sato, S., *Chem. Phys.* **124** (1988) 259-263
14. Lorenz, K., Wagner, H.G., Zellner, R., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.* **83** (1979) 556-560
15. Westbrook, C.K., *Proc. Combust. Inst.* **19** (1982) 127-141
16. Yuan, J., Wells, L., Marshall, P., *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 3542-3546
17. Baulch, D.L., Bowman, C.T., Cobos, C.J., Cox, R.A., Just, T., Kerr, J.A., Pilling, M.J., Stocker, D., Troe, J., Tsang, W., Walker, R.W., Warnatz, J., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34** (2005) 757-1397
18. Nagy, T., Turányi, T., *Int. J. Chem. Kinet.* **43** (2011) 359-378
19. Reagan, M.T., Najm, H.N., Ghanem, R.G., Knio, O.M., *Combust Flame* **132** (2003) 545-555

20. Reagan, M.T., Najm, H.N., Debusschere, B.J., Le Maitre, O.P., Knio, O.M., Ghanem, R.G., *Combustion Theory Modelling* **8** (2004) 607-632
21. Sheen, D.A., You, X., Wang, H., Lovas, T., *Proc. Combust. Inst.* **32** (2009) 535-542
22. Sheen, D.A., Wang, H., *Combust Flame* **158** (2011) 645-656
23. Frenklach, M., *Combust Flame* **58** (1984) 69-72
24. Frenklach, M., Wang, H., Rabinowitz, M.J., *Prog. Energ. Combust.* **18** (1992) 47-73
25. Frenklach, M., Packard, A., Seiler, P.: American Control Conference, Anchorage (2002) 4135-4140
26. Frenklach, M., Packard, A., Seiler, P., Feeley, R., *Int. J. Chem. Kinet.* **36** (2004) 57-66
27. Feeley, R., Seiler, P., Packard, A., Frenklach, M., *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 9573-9583
28. Feeley, R., Frenklach, M., Onsum, M., Russi, T., Arkin, A., Packard, A., *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 6803-6813
29. Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Moriarty, N.W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C.T., Hanson, R.K., Song, S., Gardiner, W.C., Lissianski, V.V., Qin, Z., GRI-Mech 3.0, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ (1999)
30. Frenklach, M., *Proc. Combust. Inst.* **31** (2007) 125-140
31. PRiME database, <http://www.primekinetics.org> (2011)
32. Bentz, T.: Doktori értekezés, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe (2007)
33. Hartley, D.B., Benson, S.W., *J. Chem. Phys.* **39** (1963)
34. Campbell, E.S., Fristrom, R.M., *Chem. Rev.* **58** (1958) 173-234
35. Tsang, W., Hampson, R.F., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15** (1986) 1087-1279
36. Dean, A.M., *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 4600-4608
37. Seetula, J.A., Russell, J.J., Gutman, D., *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1347-1353
38. Turanyi, T., Nagy, T., Zsely, I.G., Cserháti, M., Varga, T., Szabó, B.T., Sedyó, I., *Int. J. Chem. Kinet.* **44** (2012) 284-302
39. Zsely, I.G., Varga, T., Nagy, T., Cserháti, M., Turanyi, T., Pueker, S., Braun-Unkhoff, M., Naumann, C., Riedel, U., *Energy* (2012) 85-93
40. Saltelli, A., Scott, M., Chen, K.: Sensitivity analysis. Wiley, Chichester (2000)
41. Turányi, T., *J. Math. Chem.* **5** (1990) 203-248
42. Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A. Sandia National Laboratories (1991)
43. Lutz, A.E., Kee, R.J., Miller, J.A. Sandia National Laboratories (1988)

44. Manion, J.A., Huie, R.E., Levin, R.D., Burgess, J.D.R., Orkin, V.L., Tsang, W., McGivern, W.S., Hudgens, J.W., Knyazev, V.D., Atkinson, D.B., Chai, E., Tereza, A.M., Lin, C.-Y., Allison, T.C., Mallard, W.G., Westlet, F., Herron, J.T., Hampson, R.F., Frizzell, D.H., NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.4.3, Data version 2008.12, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320., <http://kinetics.nist.gov/> (2008)

8. Mellékletek

8.1. Kísérleti körülmények

Sorszám	T/K	p/bar	$c(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})/\text{molekula cm}^{-3}$	Mérési technika
1	1016	1.3	$2.1 \cdot 10^{13}$	H ARAS
2	957	1.8	$6.6 \cdot 10^{13}$	H ARAS
3	973	1.7	$6.4 \cdot 10^{13}$	H ARAS
4	978	1.8	$6.4 \cdot 10^{13}$	H ARAS
5	979	1.8	$6.4 \cdot 10^{13}$	H ARAS
6	1005	1.7	$5.7 \cdot 10^{13}$	H ARAS
7	1009	1.7	$6.0 \cdot 10^{13}$	H ARAS
8	1029	1.8	$6.1 \cdot 10^{13}$	H ARAS
9	1063	1.7	$5.7 \cdot 10^{13}$	H ARAS
10	1077	1.7	$5.8 \cdot 10^{13}$	H ARAS
11	1094	1.7	$5.5 \cdot 10^{13}$	H ARAS
12	1119	1.7	$5.4 \cdot 10^{13}$	H ARAS
13	1120	1.5	$2.1 \cdot 10^{13}$	H ARAS
14	1178	1.7	$5.2 \cdot 10^{13}$	H ARAS
15	1186	1.7	$5.2 \cdot 10^{13}$	H ARAS
16	1206	1.7	$4.9 \cdot 10^{13}$	H ARAS
17	1212	1.7	$5.0 \cdot 10^{13}$	H ARAS
18	1258	1.7	$4.7 \cdot 10^{13}$	H ARAS
19	1269	1.7	$4.7 \cdot 10^{13}$	H ARAS
20	1311	1.7	$4.6 \cdot 10^{13}$	H ARAS
21	1317	1.7	$4.6 \cdot 10^{13}$	H ARAS
22	1362	1.7	$4.4 \cdot 10^{13}$	H ARAS
23	1397	1.6	$4.1 \cdot 10^{13}$	H ARAS
24	1084	1.7	$3.9 \cdot 10^{13}$	I ARAS
25	1050	1.7	$4.0 \cdot 10^{13}$	I ARAS
26	1121	1.7	$3.8 \cdot 10^{13}$	I ARAS
27	1205	1.7	$3.5 \cdot 10^{13}$	I ARAS
28	1530	1.6	$2.2 \cdot 10^{13}$	I ARAS
29	1188	1.7	$3.0 \cdot 10^{13}$	I ARAS
30	979	1.4	$1.6 \cdot 10^{17}$	MS-TOF

8.2. Lökéshullámcső-kísérletek alapján becsült kovariancia- és korrelációs mátrixok

Becsült paraméterek kovarianciamátrixa

	$\ln A_1$	E_1/R	$\ln A_3$	E_3/R	$\ln A_4$	E_4/R	$\ln A_5$	E_5/R
$\ln A_1$	1.104E-02	1.781E+01	-4.294E-03	-2.682E+01	2.658E-02	1.233E+02	3.825E-03	1.123E+01
E_1/R	1.781E+01	4.191E+04	-4.292E+00	-2.687E+04	3.079E+01	1.420E+05	6.211E-01	-2.456E+03
$\ln A_3$	-4.294E-03	-4.292E+00	3.240E-02	3.249E+01	-1.306E-01	-1.310E+02	-8.147E-03	5.878E+00
E_3/R	-2.682E+01	-2.687E+04	3.249E+01	3.259E+04	-1.500E+02	-1.505E+05	-8.205E+00	5.878E+03
$\ln A_4$	2.658E-02	3.079E+01	-1.306E-01	-1.500E+02	5.657E-01	6.496E+02	4.162E-02	-1.891E+01
E_4/R	1.233E+02	1.420E+05	-1.310E+02	-1.505E+05	6.496E+02	7.462E+05	4.797E+01	-2.171E+04
$\ln A_5$	3.825E-03	6.211E-01	-8.147E-03	-8.205E+00	4.162E-02	4.797E+01	6.962E-03	2.349E+00
E_5/R	1.123E+01	-2.456E+03	5.878E+00	5.878E+03	-1.891E+01	-2.171E+04	2.349E+00	4.346E+03

Becsült paraméterek korrelációs mátrixa

	$\ln A_1$	E_1/R	$\ln A_3$	E_3/R	$\ln A_4$	E_4/R	$\ln A_5$	E_5/R
$\ln A_1$	1.000E+00	8.278E-01	-2.270E-01	-7.278E-01	3.364E-01	8.007E-01	4.363E-01	6.574E-01
E_1/R	8.278E-01	1.000E+00	-2.263E-01	-7.271E-01	3.393E-01	8.028E-01	8.967E-02	-1.820E-01
$\ln A_3$	-2.270E-01	-2.263E-01	1.000E+00	9.998E-01	-9.643E-01	-9.648E-01	-5.424E-01	4.953E-01
E_3/R	-7.278E-01	-7.271E-01	9.998E-01	1.000E+00	-9.647E-01	-9.652E-01	-5.447E-01	4.939E-01
$\ln A_4$	3.364E-01	3.393E-01	-9.643E-01	-9.647E-01	1.000E+00	9.998E-01	6.631E-01	-3.814E-01
E_4/R	8.007E-01	8.028E-01	-9.648E-01	-9.652E-01	9.998E-01	1.000E+00	6.656E-01	-3.813E-01
$\ln A_5$	4.363E-01	8.967E-02	-5.424E-01	-5.447E-01	6.631E-01	6.656E-01	1.000E+00	4.270E-01
E_5/R	6.574E-01	-1.820E-01	4.953E-01	4.939E-01	-3.814E-01	-3.813E-01	4.270E-01	1.000E+00

8.3. Lökéshullám-cső és közvetlen kísérletek alapján becsült kovariancia- és korrelációs mátrixok

Becsült paraméterek kovarianciamátrixa

	$\ln A_1$	E_1/R	$\ln A_3$	E_3/R	$\ln A_4$	E_4/R	$\ln A_5$	E_5/R
$\ln A_1$	2.674E-02	4.872E+01	-8.606E-03	-2.127E+01	4.681E-03	1.182E+01	1.521E-01	3.578E+02
E_1/R	4.872E+01	9.679E+04	-9.214E+00	-2.270E+04	1.706E+00	3.860E+03	1.522E+02	3.587E+05
$\ln A_3$	-8.606E-03	-9.214E+00	7.153E-03	7.558E+00	-3.814E-03	-4.025E+00	-1.035E-01	-1.041E+02
E_3/R	-2.127E+01	-2.270E+04	7.558E+00	8.008E+03	-1.009E+00	-1.100E+03	-1.105E+02	-1.112E+05
$\ln A_4$	4.681E-03	1.706E+00	-3.814E-03	-1.009E+00	3.711E-03	1.750E+00	5.954E-02	6.017E+01
E_4/R	1.182E+01	3.860E+03	-4.025E+00	-1.100E+03	1.750E+00	1.595E+03	1.692E+01	1.682E+04
$\ln A_5$	1.521E-01	1.522E+02	-1.035E-01	-1.105E+02	5.954E-02	1.692E+01	1.698E+00	1.707E+03
E_5/R	3.578E+02	3.587E+05	-1.041E+02	-1.112E+05	6.017E+01	1.682E+04	1.707E+03	1.717E+06

Becsült paraméterek korrelációs mátrixa

	$\ln A_1$	E_1/R	$\ln A_3$	E_3/R	$\ln A_4$	E_4/R	$\ln A_5$	E_5/R
$\ln A_1$	1.000E+00	9.578E-01	-6.223E-01	-8.082E-01	4.700E-01	6.237E-01	7.141E-01	8.825E-01
E_1/R	9.578E-01	1.000E+00	-6.297E-01	-8.154E-01	2.612E-01	3.106E-01	7.104E-01	8.801E-01
$\ln A_3$	-6.223E-01	-6.297E-01	1.000E+00	9.987E-01	-7.403E-01	-7.384E-01	-9.387E-01	-9.399E-01
E_3/R	-8.082E-01	-8.154E-01	9.987E-01	1.000E+00	-2.987E-01	-3.078E-01	-9.478E-01	-9.485E-01
$\ln A_4$	4.700E-01	2.612E-01	-7.403E-01	-2.987E-01	1.000E+00	7.194E-01	7.501E-01	7.539E-01
E_4/R	6.237E-01	3.106E-01	-7.384E-01	-3.078E-01	7.194E-01	1.000E+00	3.251E-01	3.215E-01
$\ln A_5$	7.141E-01	7.104E-01	-9.387E-01	-9.478E-01	7.501E-01	3.251E-01	1.000E+00	9.999E-01
E_5/R	8.825E-01	8.801E-01	-9.399E-01	-9.485E-01	7.539E-01	3.215E-01	9.999E-01	1.000E+00