



**XXXII. Országos
Tudományos Diákköri
Konferencia**

2015



**Reakciórendszerek struktúrájának
meghatározására szolgáló eszköz fejlesztése**

Készítette:

Kontos János

Témavezetők:

Tóth László Richárd

Dr. Varga Tamás

Vegyésszmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet/Folyamatmérnöki Intézeti
Tanszék

Pannon Egyetem

Veszprém

Tartalom

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1. KRR struktúra identifikációra alkalmas eszközök	2
2.2. Szélsőérték keresési eljárások	6
3. A fejlesztett eszköz bemutatása	8
3.1. Kémiai reakciók modellezése	10
3.2. Elemei reakciók létrehozása	14
3.3. Kvázi analitikus megoldás.....	18
3.4. Szélsőérték feladat megoldása.....	19
3.4. Reakció generátor	22
4. A fejlesztett eszköz működésének bemutatása	25
4.1. Reakció generátor és elemi reakció generátor	26
4.2. Kvázi analitikus megoldás.....	28
4.3. Szélsőérték feladat megoldása.....	30
5. Összefoglalás	32
Irodalomjegyzék	33
Köszönetnyilvánítás	35

Kivonat

A több különböző kémia reakcióból felépülő, ún. kémia reakció rendszerek (KRR) nagy számban fordulnak elő a vegyiparban. A lejátszódó folyamatok pontos megismerése (a reakciók sztöchiometriája, illetve a reakcióutak) sokszor csak a témához jól értő személy (vegyésszmérnök, vegyész) bevonásával lehetséges. További problémát okoz, hogy az egyes reakciókat, legtöbbször az előidézett koncentráció változás alapján tudjuk követni. Ennek következménye, hogy a különálló reakciók hatását csak együttesen - a többi reakcióval együtt - tudjuk vizsgálni. Egy olyan eszköz, mely pusztán matematikai összefüggések segítségével képes jó közelítést adni a KRR-t alkotó reakciók minőségéről, nagy érdeklődésre tarthat számot az ipar számos területén.

Munkám során egy olyan eszközt fejlesztettem, mely képes az egyes komponensek koncentrációi változásainak, illetve a komponensek moláris tömegeinek felhasználásával meghatározni a lejátszódó reakciórendszer struktúráját. A feladat megoldásának első lépéseként létrehoztam az ún. elemi reakciókat generáló algoritmust. Az elemi reakciókat a komponensek moláris tömege alapján lehetséges kombinációs reakciók alkotják. A KRR struktúra identifikálásának lényege, hogy az elemi reakciók halmazát szűkítve kapjam meg a lehetséges kémiai reakciók halmazát. A KRR struktúrája mellett, meg kellett határoznom az egyes reakciókhoz tartozó reakciósebességi állandókat is, mivel ezek jelentősen befolyásolják a kialakuló koncentráció profilt. A KRR lehetséges reakcióinak kiválasztásának érdekében, elsőként egy szélsőérték feladatot fogalmaztam meg. Az eljárás lényege, hogy az egyes elemi reakcióhoz egzisztencia változókat rendeltem. A keresési változókként az egyes elemi reakciók egzisztenciaváltozóit, illetve a reakciókhoz tartozó reakció sebességi állandókat választottam. Célfüggvényként a létrehozott modell által számított és a mérési adatokból származó koncentrációk, idő szerinti deriváltjainak arányainak négyzetes eltérését minimalizáltam.

Az így létrehozott eljárás sok esetben nem ad megfelelő felvilágosítást a KRR-t alkotó reakcióról, ezért következőként egy kvázi analitikus megoldást dolgoztam ki. A módszer lényege, hogy a reakciók koncentráció változását pusztán lineáris algebrai műveletek segítségével számítani lehet. A létrehozott összefüggést átrendezve, majd a legkisebb négyzetek módszerét felhasználva, megkaphatjuk a KRR-t alkotó reakciókat, illetve a hozzájuk tartozó reakciósebességi változók értékét.

Az elkészült eszköz validálására, egy reakció generátort hoztam létre, mely képes tetszőleges tulajdonságú (sztöchiometria, reakció típusa, stb.) reakciókat tartalmazó KRR koncentráció profiljának előállítására.

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzet Kiválóság Program - Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Kulcsszavak: *struktúra identifikáció, genetikus algoritmus, reakció rendszer, legkisebb négyzetek módszere*

1. Bevezetés

A kémiai reakciók során az egyes anyagok önmagukkal, vagy más anyagokkal reagálva új vegyületeket hoznak létre. Molekuláris szinten a reakciókat az egyes molekulák hasznos ütközése jelenti, melynek termékeként egy új molekula keletkezik, energia felszabadulás vagy elnyelődés mellett. Vannak olyan esetek, ahol nem a fent bemutatott klasszikus kémiai reakciók dominálnak. A különböző biológiai rendszerekben (pl. fermentorok) végbemenő, a mikroorganizmusok által elfogyasztott vagy termelt anyagok képződését vagy eltűnését, kémiai reakcióként foghatjuk fel. Sajnos, ezen biológiai folyamatok alapjainak megismerése nem minden esetben lehetséges. A vegyipari rendszerekben (pl. reaktorokban) lejátszódó folyamatok esetén az egyes reakciók paraméterei a megfelelő analitikai mérések (reakció kalorimetriás és különböző kromatográfiás mérések) segítségével pontosan meghatározhatóak. A kalorimetriás vizsgálatok során a reakciók hőszínezete alapján lehetséges a reakciók nyomon követése. Ebben az esetben igen speciális körülményeket kell biztosítanunk a reakcióelegy számára (pl.: izolálnunk kell a környezettől), melyeket ipari körülmények között lehetetlen előállítani. A kromatográfiás mérések (gáz-, illetve folyadékkromatográfia) viszonylag egyszerűen kivitelezhetőek és kellő pontossággal képesek megállapítani az egyes komponensek koncentrációt, illetve ezek időbeli változásának nyomon követésére is alkalmasak.

Akkor, ha ismerjük a reaktorban lejátszódó kémiai reakciók rendszerét (KRR), a koncentráció profilok alapján meg tudjuk határozni a reakciókra jellemző paraméterek értékét. Amennyiben nem ismert a KRR struktúrája, elsőként ezt kell meghatároznunk. A struktúra identifikálás többféleképpen történhet. Kevés komponens és reakciót tartalmazó KRR esetén pusztán empirikus úton meg tudjuk határozni a lejátszódó reakciók halmazát. Több reakció, illetve komponens esetén túlságosan komplexsé válik a KRR, így az egyes reakciókat egyszerűbb eszközökkel már nem tudjuk külön-külön azonosítani.

Munkám során egy olyan eszközt fejlesztettem, mely képes a KRR struktúrájának identifikálására, mérési eredményekből származó koncentráció profilok alapján. Fontos, hogy az eszköz nem igényel beavatkozást a felhasználótól a működése során. A KRR struktúra identifikálása mellett a reakciók sebességi állandóinak meghatározását is elvégzi a program. Az elkészített program komoly érdeklődésre számíthat a különböző vegyipari berendezések tervezésének kezdeti fázisában, illetve a kísérlettervezés folyamatában is.

2. Irodalmi áttekintés

Az irodalmi áttekintés első részében a különböző struktúra-, illetve paraméter-identifikálásra alkalmas eszközök kerülnek bemutatására. A második rész a munkám során használt minimumkeresési eljárások, illetve azok jellemzőit tartalmazza.

2.1. KRR struktúra identifikációra alkalmas eszközök

A kémia reakció rendszerekben szereplő reakciók numerikus felderítéséhez kapcsolódó szakirodalmi források száma igen kicsi. Ennek oka, hogy a számítástechnikai fejlődése csak a 1990-es évek közepén érte el azt a szintet, amikor lehetővé vált a több komponenst és reakciót tartalmazó KRR-ek numerikus vizsgálata. A KRR-ben szereplő komponensek közötti kapcsolatok (reakciók), illetve az ezekhez tartozó paraméterek (reakciósebességi állandók) meghatározásának két fő módja lehetséges.

Az ún. **szimultán eljárások** során a struktúra és a paraméter identifikáció ugyanazon lépésben történik [1]. Az eljárás legnagyobb előnye, hogy a kapott eredmény - struktúra és reakció sebességi állandók - optimális esetben, igen jól leírják a mérési adatsort [2]. Kijelenthető, hogy ebben az esetben egy illesztési feladatról van szó, mely során a kísérletileg meghatározott adatsor és a számított értékek közötti eltérés minimalizálását végezzük el. A módszer hátránya, hogy pontos kísérleti adatokat igényel, melyeknek előállítása a méréskor bekövetkező sztochasztikus hibák miatt igen nehéz. Ezen adatok hiányában egy előzetes szűrési műveletet is végre kell hajtunk [3]. További nehezítő körülmény, a hosszú számítási idő, illetve az illesztés elvégzéséhez szükséges megfelelő kezdeti értékek megadása [4]. A szimultán módszerek közé tartozik az Arkin és munkatársai [5, 6] által létrehozott korrelációs mátrix módszer (CMC - correlation metric method), mely képes az egyes komponensek közötti kapcsolat feltárására. Az eljárás központi eleme a különböző komponensek egymás szerinti deriváltjának előállítása a kísérletileg gyűjtött adatok alapján. Ezt követően egy speciális távolságtartó leképezés segítségével (MDS - multi-dimensional scaling) vizualizálni lehet a komponensek közötti kapcsolatokat (gráfok). Samilov és munkatársai [7] által kiegészített CMC módszert különböző fizikai-kémiai állapotváltozókat (pl. entrópia változás) is képes figyelembe venni. Ennek az eljárásnak a pontossága ugyan nagyobb, mint az eredeti CMC módszernek, ugyanakkor a bemeneti információk előállítása is bonyolultabb. Bendtsen és munkatársai [8] a kísérleti adatokon elvégzett érzékenység vizsgálat eredménye alapján

állapították meg az egyes komponensek közötti kapcsolatot. A módszer szintén grafikus alapokon nyugszik, ugyanakkor a kapcsolatok gráfjának generálása automatikusan történik. A fent bemutatott módszerek, még nem voltak képesek emberi beavatkozás nélküli működésre. Crampin és munkatársai [9] által bemutatott módszerek komplex biokémiai reakciórendszerek leírására is alkalmasak. A legtöbb eljárás bementként kísérletileg meghatározott mérési eredményeket igényelt a KRR-ben szereplő összes komponensre (idő vs. koncentráció). Ezen adatok előállítása biokémiai reakciók esetén komoly problémát okozhat, ugyanis a különböző makromolekulák (pl. fehérjék) koncentrációjának online követése igen nehézkes. Karnaukhov és munkatársai [10] olyan módszert fejlesztettek, mely képes felhasználni a reakciórendszerre vonatkozó kiegészítő információkat (nagy valószínűséggel melyik reakció játszódik le, mely reakciók nem képesek az adott körülmények között végbemenni). Cho és munkatársai [11] által létrehozott eljárás numerikus érzékenységvizsgálat és a grafikus módszerek kombinálásán alapszik. A módszer segítségével meg tudjuk határozni a KRR-hez tartozó legfontosabb (legtöbb reakcióban résztvevő) komponenseket, illetve ezekhez a reakciókhoz tartozó sebességi állandók értékét. Bertók és munkatársai [12] által kifejlesztett eljárás lineáris algebrai átalakítások segítségével határozza meg a KRR-ben szereplő reakciókat, illetve a hozzájuk tartozó paraméterek értékét. Varga [13] által létrehozott módszer, nagy mértékben visszatükrözi a vegyészmérnöki gondolkodásmódot. Az adatsort ún. epizódokra osztja, amikben az egyes komponensek koncentrációinak deriváltjából határozza meg a reakció rendszer struktúráját. Léteznek módszerek, melyek pusztán a reakciók szabadenergia változásaiból képesek meghatározni, hogy adott komponensek között mely reakciók képesek lejátszódni. Az AspenTech AspenPlus [14] programcsomagja adott komponensek között lejátszódó reakciók halmazának létrehozására alkalmas, a reakciókhoz tartozó szabadenergia változás alapján.

Napjainkban elterjedté váltak az olyan - a KRR struktúra identifikálásra szolgáló - módszerek, melyek csak egy adott kísérletből származó értékeket igényelnek. A kémiai reakciókra jellemző, jól mérhető mennyiségek közül, legtöbbször az egyes komponensek koncentráció profiljai használhatók a KRR struktúra identifikálása során. Bizonyos esetekben (pl. folyadék fázisban lejátszódó reakció, ahol az egyik termék az adott körülmények között gáz halmazállapotú) elképzelhető a reakcióelegy termogravimetriás (TG, illetve DTG) vizsgálata alapján a lejátszódó reakciók rendszerének meghatározása

[15, 16]. Kézenfekvő lehet, a lejátszódó reakciók meghatározása a reakciók hőszínezete alapján, ugyanakkor figyelembe kell vennünk, hogy ebben az esetben az összes reakció hatása egymásra szuperponálódva adja a teljes rendszer hőszínezetét és okozza a reaktor hőmérsékletének megváltozását [17]. A reakciók során felszabaduló vagy elnyelődő hő mennyisége mellett, a reakció lejátszódását a kiindulási, illetve keletkezett vegyületek eltérő mágneses spektruma alapján is követni tudjuk. Latino és munkatársai [18] ^1H NMR spektrumot készítettek 181 ismert reakció kezdeti és végállapotáról. A létrehozott adatbázist egy mesterséges neurális hálózat tanítására használták, mely segítségével ismeretlen reakciók esetén is lehet következní a reakció rendszer struktúrájára. Fontos, hogy az eddig bemutatott módszerek minden esetben valamilyen matematikai átalakítás vagy minimumkeresési eljárás segítségével határozzák meg a KRR-ben szereplő reakciókat és a hozzájuk tartozó reakció sebességi állandók értékét ugyanazon számítási lépésen belül (a struktúra és a reakció sebességi állandók identifikálása párhuzamosan történik).

A KRR struktúra és paraméter értéke meghatározására szolgáló módszer másik nagy csoportját az ún. **dekomponáló eljárások** alkotják. Ebben az esetben a különböző feladatok (struktúra és paraméteridentifikálás) egymástól különválasztva történnek [19]. Ennek eredményeként, a számításhoz szükséges erőforrások jelentősen csökkenthetők. Az első lépésben az egyes reakciókban résztvevő anyagok kiválasztása, illetve az különböző komponensek anyagmennyiség változását kell meghatároznunk. Ezt követően az egyes reakciókhoz tartozó reakciósebességi állandók értékét számítjuk ki [20]. A módszer lehetővé teszi, hogy a különböző reakciósebességi állandók és az egyes komponensek anyagmennyiség változásának egymástól történő elválasztását, ugyanakkor a módszer hátránya is ebből fakad. Mivel a reakciókra, illetve a komponensekre jellemző változók közötti összefüggéseket elhanyagoljuk, ezért sokkal több mérési adatpontra van szükségünk a megfelelő pontosságú számítás érdekében [21]. A dekomponáló eljárások információ igényét jól reprezentálja, hogy Srinivasan és munkatársai [22] által fejlesztett módszerhez az egyes komponensek koncentrációprofilja mellett, a reakciók hőszínezetének kísérletileg meghatározott értékeire is szükség van, a megfelelő pontossággal záruló vizsgálat elvégzéséhez. A dekomponáló eljárások két további csoportba sorolhatók: megkülönböztethetünk differenciális, illetve integráló módszereket [23, 24]. A differenciális dekomponáló módszerek lényege, hogy a reakciósebességi

állandók számítása, az egyes komponensek koncentráció profiljának idő szerinti deriváltjainak felhasználásával történik. Ehhez szükséges a KRR struktúrájának meghatározása, melynek ismeretében a reakció sebességi állandókat a kísérletileg meghatározott és a számított koncentráció profilok eltérésének minimalizálásával (gyakorlatilag illesztési feladat) határozza meg. Fontos, hogy ezek a módszerek rendkívül érzékenyek a mérési zajra, melynek nagyságát megfelelő szűrési algoritmusok, vagy mérleghiba kiegyenlítésre alkalmas módszerek segítségével csökkenthetjük [25].

A dekomponáló eljárások másik csoportját az ún. integrált eljárások alkotják. Az ilyen típusú módszerek lényege, hogy a reakció sebességi állandó értékét a sebességi egyenletek átrendezésével, majd annak numerikus vagy analitikus integrálásával kaphatjuk meg [26]. A reakció sebességi állandók értékét ebben az esetben is a kísérleti adatokra történő illesztéssel kapjuk meg. Az integráló dekomponáló eljárások számítási igénye nagyobb, mint a differenciáló módszereké, viszont elmondható, hogy ebben az esetben hatékonyabban tudjuk meghatározni a KRR struktúráját, illetve az egyes reakciókhoz tartozó sebességi állandók értékét [27].

Megállapítható, hogy a struktúra, illetve reakció sebességi állandók identifikálásának számos módja létezik, ugyanakkor sok esetben olyan többletinformációt kell szolgáltatnunk, melyet csak igen költséges mérések segítségével tudunk előállítani. Ezen eszközök minden részletre kiterjedő validálása igen nehézkes, ugyanis igen sok kísérletileg meghatározott koncentráció (vagy egyéb az adott rendszerre jellemző) profilt kell előállítanunk. Ezért széles körben elterjedtek az ún. reakció rendszer generátorok, melyeknek lényege az, hogy az eszköz alkalmas legyen tetszőleges bonyolultságú és számú reakciót tartalmazó KRR struktúráját, illetve az egyes reakciókhoz tartozó sebességi állandót előállítani kísérleti mérések nélkül. Ratkiewicz és munkatársai [28] által létrehozott módszer lényege, hogy különböző molekuláris indexek segítségével döntik el, hogy adott reakció végbe mehet-e. A reakciók leírása gráfok segítségével történik. Az eljárás hátránya a molekulákra jellemző indexek előállítása, ugyanis ezek értéke nem csak az adott molekulától, hanem a kölcsönható molekuláktól is függ. Az egyik legelterjedtebb az ún. RING (Rule Input Network Generator) reakció generátor, mely széles körben elterjedt. A program hátránya, hogy szénhidrogén, illetve oxigén tartalmú szénhidrogén reakciók létrehozására használható. Felhasználási területi közül a legfontosabb a különböző gáz-fázisú reakciók, illetve pirolízis reakciók vizsgálata. Ezen kívül biomassza

fermentációk során lejátszódó reakciók feltárására is használható [29]. First és munkatársai [30] automatizált módszert fejlesztettek ki reakciórendszerek létrehozására. Az eljárás lényege, hogy vegyes-egész értékű lineáris programozási feladat megoldásával, olyan reakciórendszereket hoznak létre, amelyekben a kötések átalakulása és a kötések rendjének változása minimalizálva van, mivel nagy valószínűséggel ezek a reakciók fognak lejátszódni az adott rendszerben. West és munkatársai [31] csoportadalékos módszert fejlesztettek, mely a reakció rendszer struktúrája mellett a különböző reakciókhoz tartozó sebességi állandó meghatározására is használható. Látható, hogy a különböző reakciórendszerek generálására alkalmas módszerek esetén is igen nagy diverzitás tapasztalható. A legtöbb módszer különböző kémiai információ felhasználásával képes a reakciórendszerek létrehozására.

2.2. Szélsőérték keresési eljárások

A különböző szélsőérték feladatok megoldása szerves részét képezik a mérnöki gyakorlatnak. A módszerek igen nagy száma miatt, ebben a részben nem célom a különböző eljárások részletes tárgyalása, csupán az általam használt minimumkeresési eljárások lényegének bemutatása. A többváltozós szélsőérték feladatok matematikai megfogalmazását az 1. egyenlet szemlélteti:

$$\min_{x_1, x_2, \dots, x_n} f(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (1)$$

ahol a f a minimalizálandó függvény, illetve a $x_1, x_2, \dots, x_n$, az f függvény bemenetei, vagyis a keresési változók. Napjainkban igen sokféle feladatspecifikált minimumkeresési algoritmus található a szakirodalomban. Beszélhetünk olyan algoritmusokról, melyek csak abban az esetben használhatóak, ha f függvény lineáris. Ekkor az egyik leggyakrabban használt módszer az ún. legkisebb négyzetek módszere [32-34], melynek lényege, hogy az illesztendő adatsor és az eredeti adatsor eltérésének négyzetösszegének minimalizálásával kapjuk meg a keresési változók értékét. Mivel analitikus megoldásról van szó, ezért ennek a módszernek az alkalmazása lineáris összefüggések esetén, csökkentheti az minimumkereséshez szükséges időt és erőforrásokat. A legkisebb négyzetek módszerének számos módosított változata létezik. Ezek közül munkám során az ún. nem-negatív legkisebb négyzetek módszerét használtam [35]. A módszer alapja teljes mértékig

megegyezik a legkisebb négyzetek módszerével, azzal a kivétellel, hogy az illesztendő paraméterek értékét egy belső iterációs ciklus segítségével addig változtatjuk, amíg egyik paraméter értéke sem lesz negatív.

Nem-lineáris függvények szélsőérték keresésére a módszerek széles tárháza áll rendelkezésünkre. A nem-lineáris feladatok megoldására alkalmas szélsőérték kereső algoritmusok esetén beszélhetünk determinisztikus és sztochasztikus módszerekről. A determinisztikus módszerek lényege, hogy adott kiinduló pontból, valamilyen matematikai összefüggés szerint halad a tér lokális (esetleg globális) minimuma felé. Az egyik legegyszerűbb determinisztikus algoritmus az ún. szimplex-módszer [36], melynek lényege, hogy adott pontból kiindulva különböző tükrözési, illetve skálázási lépéseken keresztül halad az algoritmus a tér minimuma felé. Hasonlóan egyszerű módszer az ún. gradiens módszer [37], mely során a tér minimumának megtalálása minden esetben a legnagyobb változással (gradiens) szembeni irányba történik. A determinisztikus keresőeljárásokról elmondható, hogy gyorsabban szolgáltatnak eredményt, mint a sztochasztikus módszerek, ugyanakkor csak bizonyos esetekben (egyszerű keresési feladatok) képesek garantálni, hogy a tér globális minimumát választották ki [38]. Ennek következtében a tér különböző pontjaiból indítva az algoritmust, elképzelhető, hogy más lokális minimum helyet kapunk eredményül.

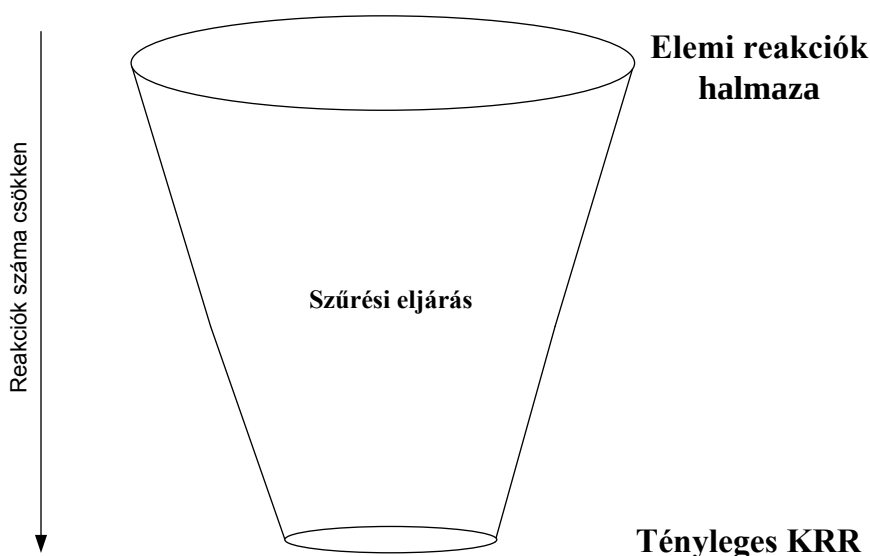
A nem-lineáris problémák szélsőérték keresésre alkalmas eszközök másik csoportját a sztochasztikus eljárások alkotják. Ezek lényege, hogy a teljes keresési teret feltérképezve jutnak el a tér feltételezett globális minimumáig. Jellemzőjük a determinisztikus eljárásokhoz képest, a nagyobb erőforrás igény [39]. Sztochasztikus eljárások további jellemzője, hogy a legtöbb esetben nem szükséges kezdeti értékek megadása, ugyanis ezek a módszerek az egész keresési teret megvizsgálják. Munkám során az ún. evolúciós módszereket használtam. Az evolúciós módszerek általában valamilyen természeti megfigyelésen alapulnak. Céljuk, a teljes keresési tér lehető leghatékonyabb bejárása. Két evolúciós módszert használtam az eszköz létrehozása során. Az egyik az ún. genetikusan algoritmus egy módosított változata, míg a másik az ún. részecske-raj optimalizáció volt. A genetikusan algoritmus lényege, hogy a térben elindított keresési változók (egyedek) képesek tovább örökíteni a keresési térben elfoglalt pozíciójukat. A genetikusan algoritmus, a lehetséges megoldások egy populációját hozza létre. Az egyes lépések végén a populáció azon eleme örökíti tovább tulajdonságait, melynek értéke a több egyedhez képes a

legkisebb volt. A algoritmus különböző szelekciós, rekombinációs és mutációs operátorokat alkalmaz [40].

A részecske-raj optimalizáció működének lényege, hogy a populáció (egyedek csoportja) elemei között „kommunikáció” van, vagyis az egyes egyedekbe matematikai módszerek segítségével kódolva van, hogy más egyedek milyen keresési utat jártak be. Ezen kívül az egyedek saját memóriával is rendelkeznek, vagyis „tudják”, hogy milyen úton jutottak el jelenlegi pozíciójukig, és ezen úton melyik pontban volt a legjobb az őket jellemző célfüggvény érték [41].

3. A fejlesztett eszköz bemutatása

A munkám során egy olyan KRR struktúra identifikálására használható eszközt fejlesztettem, mely a komponensek koncentráció profilját felhasználva, képes képet adni a reakciórendszeréről. Fontos, hogy a reakciók kvalitatív vizsgálaton túl, az eszköz a reakciókra jellemző alapvető paraméterek értékét is meghatározza. Ebben a fejezetben bemutatom az egyes modulok működési elvét és a hozzájuk kapcsolódó elméleti hátteret is. Az *1. ábra* a létrehozott eszköz működésének lényegét szemlélteti.



1. ábra: A létrehozott eszköz működésének lényege

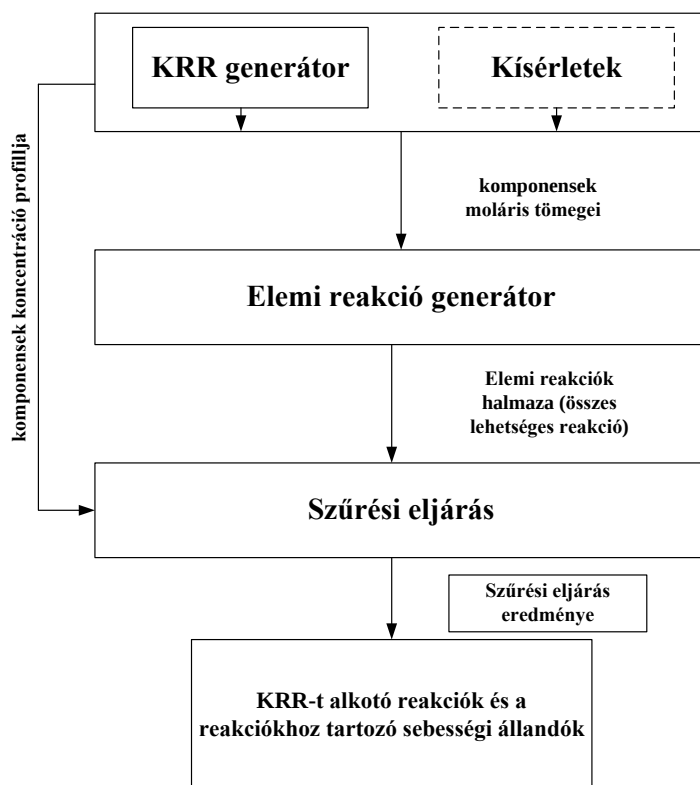
Az *1. ábrán* látható, hogy az eszköz működése az elemi reakciók halmazának szűkítésén alapszik. Az összes lehetséges reakciót tartalmazó, elemi reakciók halmazának egy részhalmazaként értelmezhetjük a valós rendszerben lejátszódó reakciók halmazát (KRR).

Az elemi reakciók generálása során csupán az egyes komponensek moláris tömegét használtam fel. Ezt követően kombinatorikai módszerek felhasználásával - a tömegmegmaradás törvényét szem előtt tartva - létrehoztam az összes lehetséges reakciót. Az elemi reakció generátor kimeneti eredményeként a lehetséges reakciók sztöchiometriai mátrixát és a bal-, illetve jobboldalon elhelyezkedő vegyületek egzisztencia mátrixát kaptam meg. A KRR-ben szereplő reakciók kiválasztására két módszert dolgoztam ki. A kvázi analitikus módszer során, nem-negatív legkisebb négyzetek módszerét használtam, mely képes az elemi reakciók halmazából kiválasztani a KRR-ben szereplő reakciókat, pusztán az egyes reakciókhoz tartozó sebességi állandók vizsgálata alapján (nincs szükség elemi reakciókhoz rendelt egzisztencia változókra). A kvázi analitikus megoldás ebben az esetben azt jelenti, hogy a legkisebb négyzetek módszerébe integrált iterációs ciklus segítségével történik meg az optimális reakciósebességi állandók kiválasztása. Ha az adott reakció nem szerepel a KRR-ben, akkor annak reakciósebességi állandója 0.

Az általam kifejlesztett másik eljárás, az elemi reakciók halmazának szélsőérték kereső algoritmus segítségével történő szűkítésén alapszik. A feladat megoldása során a változók halmazát az egyes elemi reakcióhoz tartozó egzisztenciaváltozók és reakciósebességi állandók alkották. Ha egy adott elemi reakciók halmazában lévő reakció egzisztencia változója 0, akkor nem szerepel a KRR-ben, ellenkező esetben igen. A keresés során a mért, illetve számított koncentrációk idő szerinti deriváltjainak arányainak négyzetes eltérést választottam.

A különböző szűkítő eljárások eredményként a KRR-t alkotó reakció sztöchiometriai mátrixát, illetve az egyes reakciókhoz tartozó sebességi állandót adják meg. Mivel az eszköz jelenleg csak izoterm vizsgálatok eredményét képes feldolgozni (nem képes több különböző hőmérsékleten elvégzett kísérleti adatok elemzésére), ezért az egyes reakciókhoz tartozó pre-exponenciális tényező, illetve aktiválási energia értékeket nem tudja számítani, pusztán a reakciósebességi állandót.

Az elkészült eszköz validálásához saját fejlesztésű reakció generátort hoztam létre, mely képes tetszőleges összetettségű reakciórendszerek generálására. A reakció generátor segítségével meg tudtam vizsgálni az eszköz használhatóságát számos KRR esetén. Az elkészült eszköz működésének elvét a 2. ábra szemlélteti.



2. ábra: Az elkészült eszköz működésének menete

3.1. Kémiai reakciók modellezése

A kémiai reakciók számos típusa ismert, melyek bemutatásra kerülnek. A reagáló vegyületek száma szerint beszélhetünk addíciós, eliminációs, illetve kombinációs reakciókról. Addíciós reakciók során több kisebb molekula kapcsolódik össze egy nagyobb molekulatömegűvé:



Az addíció ellentettjét eliminációnak nevezzük. Ekkor egy nagyobb molekula több kisebb molekulára szakad:



Léteznek ún. kombinációs reakciók, melyek során tetszőleges számú anyag szintén tetszőleges számú anyaggá alakul (természetesen a tömegmegmaradás és töltésmegmaradás törvényeit figyelembe véve):



A fent bemutatott reakciók lehetnek egyirányú vagy egyensúlyi reakciók is. A következő reakciómechanizmusok legtöbbször valamilyen speciális vegyipari területen fordulnak elő (gyógyszeripar), viszont jelentőségük ennek ellenére igen nagy. A későbbi fejlesztések során ezen reakció mechanizmusok felismerése is célszerű átalakítani a programot. A következő egyenlet az ún. autokatalitikus reakciót szemlélteti:



Ebben az esetben az egyik komponens a reakció bal-, illetve jobboldalán is megtalálható. Abban az esetben, ha adott komponens sztöchiometria együtthatója a bal oldalon kisebb, mint a jobb oldalon, akkor autokatalitikus reakcióról beszélhetünk. Elképzelhető olyan reakció is, amikor az adott vegyület összetétele nem változik a kémia reakció során, ugyanakkor a molekulán belüli atomok elrendeződése megváltozik. Ezeket a reakciókat izomerizációs reakciónak nevezzük:



ahol A és A* ugyanazon atomokból álló molekulák, de az atomok kapcsolódási sorrendje eltérő. A bemutatott reakciótípusok lefedik a vegyiparban végbemenő folyamatok nagy részét.

A kémiai reakciókhoz tartozó differenciál egyenletek megoldásának első lépésenként meg kell vizsgálnunk a reakciók modellezésének menetét. Elsőként az egyszerűsítő feltételek bemutatására kerül sor:

- a jelen dolgozatban a reakciók izoterm körülmények között, játszódnak le egy szakaszosan működtetett, tökéletesen kevert egységben (lombik);
- a reaktor szakaszos működéséből kifolyólag, a vizsgálatok időtartama alatt a rendszer zárt (betáplálás és elvétel nincs)
- a lejátszódó reakciók sebességi állandói Arrhenius-típusú összefüggéssel írhatók le.

A fenti körülmények nagyrészt megegyeznek az ipari laboratóriumokéban végzett kísérletek körülményeivel. Ezek alapján egy adott KRR leírása a következő lépéseken keresztül történik. Példaként a KRR-ben szereplő reakciók:



Az 7. egyenletben látható, hogy *A* és *B* komponensek megfordítható kémiai reakcióban *C* komponensé alakulnak. A 8. egyenletben *C* komponens konszekutívan tovább alakul *D* komponensé és *P* terméké. Ezek alapján az egyes reakciók sebességei a következőképpen írhatók fel:

$$r_1 = k_1 \cdot c_A^2 \cdot c_B^2 \quad (9)$$

$$r_2 = k_2 \cdot c_C \quad (10)$$

$$r_3 = k_3 \cdot c_C \quad (11)$$

Az egyes komponensekre vonatkozó komponenstömeg mérlegek, a reakcióelegy térfogatával való egyszerűsítést követően, az alábbiak:

$$\frac{dc_A}{dt} = -2r_1 + 2r_2 \quad (12)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -2r_1 + 2r_2 \quad (13)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = r_1 - r_2 - r_3 \quad (14)$$

$$\frac{dc_D}{dt} = r_3 \quad (15)$$

$$\frac{dc_P}{dt} = 2r_3 \quad (16)$$

Mivel a reaktorhoz (lombik) tartozó térfogatot egységnyiinek választottuk, ezért ezzel ebben az esetben nem kell számolnunk. Természetesen az egyes komponensekhez tartozó kezdeti koncentrációk minden esetben adottak voltak (mérésekből, illetve a KRR generátorból származó adatok). A 9-11. *egyenletben* látható konstansok (k - reakció sebességi állandó) a 17. *egyenlet* szerint írhatók fel:

$$k_1 = k_{01} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_1}{RT}\right), \quad (17)$$

ahol k_{01} az ún. preexponenciális tényező, illetve Ea_1 a reakció aktiválási energiája. Mindhárom reakcióra hasonlóképpen írhatóak fel a reakciósebességi állandók. Az adott reakcióra jellemző preexponenciális tényező és aktiválási energia értéke, a reakció rendszer struktúrájának ismeretében különböző hőmérsékleten elvégzett kísérletek segítségével állapíthatóak meg.

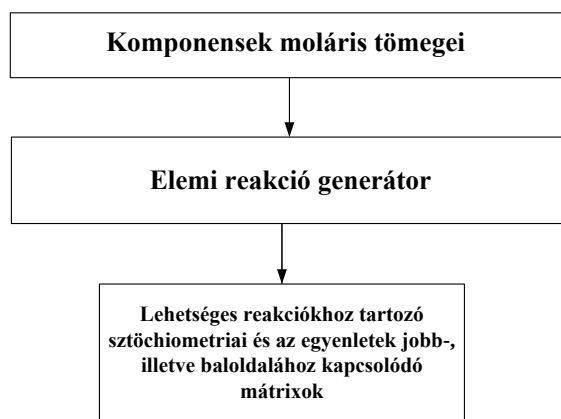
A fejlesztett eszköz létrehozása során az egyes reakciókhoz tartozó izoterm körülményekre vonatkozó reakciósebességi állandó értékeit vettem figyelembe, mivel a vizsgálatok során csak egy adott mérési hőmérsékletre tartozó adatsort használtam fel. Tehát az elkészített eszköz nem képes külön-külön a preexponenciális tényező és aktiválási energia értékének meghatározására, ugyanakkor az egyes reakciókhoz tartozó reakciósebességi állandó értékét meg tudja határozni. A reakciók modellezése során a 9-16. *egyenlettel* analóg összefüggéseket használtam fel, természetesen az éppen vizsgálandó reakciómechanizmusnak megfelelően átalakítva. A komponensmérleghez tartozó differenciálegyenlet rendszert a MATLAB szoftverbe beépített Rosenbrock [42] differenciálegyenletek megoldására szolgáló módszer segítségével oldottam meg (*ode23s*). A megoldó módszer kezelni tudja az ún. stiff típusú differenciál egyenletrendszereket is,

vagyis nem okoz problémát az, ha az egyik komponens megváltozása nem azonos nagyságrendbe esik a többi komponens megváltozásával.

A KRR-hez tartozó komponensmérlegek megoldására két helyen van szükség az elkészült programban: a validálási koncentráció profilok létrehozása, illetve a szélsőérték feladat megoldása során. Látható, hogy a komponensmérlegek megoldása igen fontos részét képezi az elkészült eszköznek.

3.2. Elemei reakciók létrehozása

Az elemi reakciók generálására szolgáló modul bemenete az egyes komponensekhez tartozó moláris tömegek. Kimenetként a komponenslistában szereplő komponensek összes lehetséges reakcióit tartalmazó sztöchiometriai mátrixot szolgáltatja. Fontos megjegyezni, hogy az eszköz fejlesztése során törekedtem arra, hogy minél kevesebb kémiai információ kerüljön beépítésére (csak az egyes komponensek molekula tömege), ezzel szélesítve az eszköz használhatóságának spektrumát. Az elemi reakciók generálása alkalmas modul működésének elve a 3. ábrán látható:



3. ábra: Az elemi reakciók generálására szolgáló modul működési elve

Az 3. ábrán látható, hogy eredményként a sztöchiometriai mátrix mellett, az egyes kémiai reakciók jobb- és baloldalára jellemző mátrixok is megjelennek.

A sztöchiometriai mátrix felépítése a következő:

$$\begin{array}{c}
 \text{Kémiai reakciók} \\
 \left| \begin{array}{cccccc}
 \text{Komponensek sztöchiometriai faktora} \\
 v_{11} & v_{12} & \cdots & v_{1i} & \cdots & v_{1n} \\
 v_{21} & & & & & v_{2n} \\
 \vdots & & & & & \vdots \\
 v_{j1} & & & & & v_{jn} \\
 \vdots & & & & & \vdots \\
 v_{m1} & v_{m2} & \cdots & v_{mi} & \cdots & v_{mn}
 \end{array} \right.
 \end{array} \quad (18)$$

ahol v az adott komponensre jellemző sztöchiometriai faktor. A mátrix nem-négyzetes felépítésű. Annyi oszlopa (n) van, ahány komponenst tartalmaz a KRR. A sorok száma (m) a KRR-ben szereplő reakciók számával egyenlő. A sztöchiometriai mátrix klasszikus értelemben pozitív és negatív sztöchiometriai együtthatókat is tartalmaz, annak függvényében az adott komponens mely oldalán helyezkedik el a kémiai reakciónak (a bal oldalon lévő komponensek negatív - reagens, míg a jobb oldalon szereplő komponensek pozitív előjellel szerepelnek a sztöchiometriai mátrixban - termék). Pusztán programozástechnikai okok miatt az eszköz fejlesztése során eltértem a klasszikus sztöchiometriai mátrix felépítésétől, ugyanis ebben az esetben a sztöchiometriai mátrix csak pozitív értékeket tartalmaz. Ennek következménye, hogy nem lehet megkülönböztetni az egyenlet bal, illetve jobb oldalán lévő vegyületeket. Ennek kiküszöbölése miatt bevezettem a bal, illetve jobb oldalon lévő komponensek egzisztencia mátrixát. Az egzisztencia mátrix felépítése a következő:

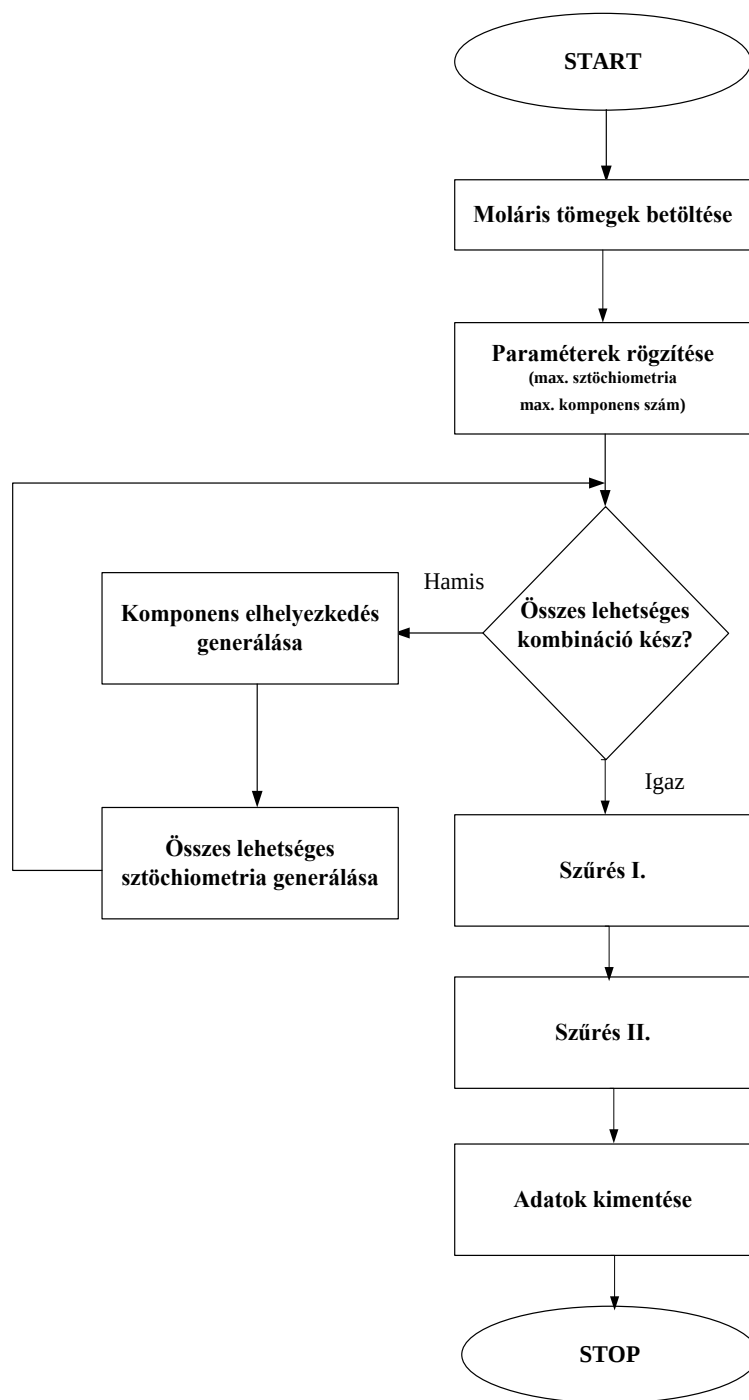
$$\begin{array}{c}
 \text{Reakciók} \\
 \left| \begin{array}{cccccc}
 \text{Komponensek} \\
 e_{11} & e_{12} & \cdots & e_{1i} & \cdots & e_{1n} \\
 e_{21} & & & & & e_{2n} \\
 \vdots & & & & & \vdots \\
 e_{j1} & & & & & e_{jn} \\
 \vdots & & & & & \vdots \\
 e_{m1} & e_{m2} & \cdots & e_{mi} & \cdots & e_{mn}
 \end{array} \right.
 \end{array} \quad (19)$$

ahol e az adott komponensre jellemző egzisztencia változó (0, ha az adott komponens nem szerepel az adott reakcióban, ellenkező esetben 1). Az egzisztencia mátrix felépítése

hasonló a sztöchiometriai mátrixéhoz, azzal a különbséggel, hogy egzisztencia mátrixból két darab van (jobb-, illetve baloldal). A fent bemutatott mátrixok fontos részét képezik KRR struktúra identifikálásra alkalmas eszköz működésének. A modul részletes megismeréséhez tekintsük a 4. ábrán látható folyamatábrát.

A modul elindítása után megtörténik a moláris tömegek beolvasása (lehetséges formátumok: Microsoft Excel, MATLAB .mat fájl, szöveges fájl, vagy a felhasználó közvetlenül megadhatja MATLAB parancssorában). Ezt követően rögzítésre kerülnek a modulra jellemző paraméterek. A legfontosabb paraméterek közül kettő a folyamatábrán is szerepel. Az egyes komponensek mennyiségének korlátozására a maximális sztöchiometriai paraméter szolgál (alapértelmezett értéke 3). Ez azt jelenti, hogy az egyes komponensek 0 és a maximális sztöchiometriai faktor értéke között vehetnek föl értékeket, egy adott reakcióban. A jobb-, illetve baloldalon elhelyezkedő komponensek számának korlátozására a maximális komponens szám paraméter szolgál. Az alapértelmezett esetben kettes értékű paraméter esetén mindkét oldalon két komponens szerepelhet. Ugyanakkor, mivel az egyes komponensek sztöchiometriai faktora lehet 0 is, ezért elképzelhetőek addíciós, illetve eliminációs reakciók is. Ezt követően a programban egy iteratív ciklus következik, melyben megállapításra kerül az egyes komponensek elhelyezkedése (az adott komponens az egyenlet bal vagy jobb oldalán helyezkedik el, vagy nem szerepel az adott reakcióban). Ezután az adott elhelyezkedéshez megtörténik az összes lehetséges sztöchiometriai kombináció generálása. Miután minden lehetséges elhelyezkedés és az adott elhelyezkedéshez tartozó minden lehetséges sztöchiometria generálásra került, a program kilép az iteráció ciklusból.

Mivel előfordulhat olyan eset, amikor a bal- vagy jobboldalra jellemző egzisztencia mátrixok tartalmazzák az adott komponenszt, ugyanakkor a sztöchiometria mátrixban az adott reakcióban, az adott komponens sztöchiometriája nulla. Ennek oka, hogy a generátor képes egy-több, illetve több-egy típusú reakciók generálására. Az első szűrő a bal-, illetve jobboldali egzisztencia mátrixokat vizsgálja meg és javítja az egzisztencia változók értékét a sztöchiometriai mátrix alapján.



4. ábra: Az elemi reakció generátor modul folyamatábrája

A második szűrő az azonos komponenseket tartalmazó reakciókat vizsgálja meg. Mivel a generálás során az összes lehetséges sztöchiometriai eset létrehozásra kerül, ezért ugyanazon reakció adott sztöchiometriai arányokkal, többször is előfordul (pl. adott reakcióban minden komponens 1-es sztöchiometria faktorral van jelen, akkor ugyanazon reakció megtalálható a lehetséges reakciók között 2-es, 3-as, stb. sztöchiometriai faktorral).

Az utolsó részben megtörténik a sztöchiometriai mátrix, illetve a bal- és jobboldalra jellemző egzisztencia mátrix kerül kimentésre.

3.3. Kvázi analitikus megoldás

A kvázi analitikus megoldás lényege, hogy nem-negatív legkisebb négyzetek módszerével válasszam ki az elemi reakciók halmazából, a KRR-ben ténylegesen szereplő reakciókat. A módszer létrehozásának első lépéseként, a komponensmérlegeket mátrixos formára kellett alakítanom (20. egyenlet) :

$$\frac{dc}{dt} = \underline{k} \cdot \underline{\nu}_{elemi} \cdot \underline{c}_{elemi} \quad (20)$$

ahol $\frac{dc}{dt}$ vektor tartalmazza a koncentrációk idő szerinti deriváltját ($\underline{dc}$ vektor mérete: $t \cdot c$, ahol t a mérési adatok száma, vagy a szimulációs lépések, míg c a rendszerben szereplő vegyületek száma), $\underline{k}$ vektor az egyes elemi reakciókhoz tartozó sebességi állandók értékét tartalmazza ($\underline{k}$ vektor mérete: n , ahol n az elemi reakciók száma), $\underline{\nu}_{elemi}$ az elemi reakciókhoz tartozó sztöchiometriai mátrixot tartalmazza az összes t időpillanatra (mérete $c \times n \cdot t$), míg $\underline{c}_{elemi}$ az egyes elemi reakciókhoz tartozó koncentráció változásokat tartalmazó főátló mátrix (mérete $n \times n$).

Tehát a $\underline{dc}$ vektor az egyes időpillanatokhoz tartozó, valamennyi komponens koncentrációváltozását tartalmazza. A $\underline{k}$ vektor, az elemi reakciókhoz tartozó sebességi állandókat tartalmazza (ha valamely elemi reakció nem része a KRR-nek, akkor annak a reakciónak a sebességi állandója 0). A $\underline{\nu}$ mátrix az elemi reakciók sztöchiometria mátrixát tartalmazza. Mivel ez időben nem változik, ezért ez a mátrix minden egyes időpillanatban, ugyanazon sztöchiometria mátrixokból épül fel. A $\underline{c}_{elemi}$ mátrix egy főátló mátrix, mely az adott elemi reakcióhoz tartozó komponensek koncentrációt, illetve azok szorzatait tartalmazza a megfelelő hatványon véve (a reakció rendűségétől függően).

A 20. egyenlet lényegében egy lineáris összefüggés, melyben $\underline{k}$ értékét szeretnénk kiszámolni. Ehhez a legkisebb négyzetek módszerét alkalmaztam (21. egyenlet)

$$\underline{k} = (\underline{\nu}_{elemi} \cdot \underline{c}_{elemi})^{-1} \cdot \underline{c}_{elemi}^T \cdot \underline{dc} \quad (21)$$

Ez alapján, már egyszerű lineáris algebrai műveletek segítségével megkaphatjuk k értékét. Ugyanakkor megoldásként nem a valódi KRR-hez tartozó reakció sebességi állandók értékét, hanem az adott mérési adatokra leginkább illeszkedő k értékeket kapjuk. Mivel ebben az esetben nem tehetünk korlátozásokat k értékre, ezért pusztán matematikai átalakítások miatt, elképzelhető, hogy valamely k érték negatív lesz. Ennek kiküszöbölésére a MATLAB beépített, nem-negatív legkisebb négyzetek megoldására alkalmas algoritmusát használtam a feladat megoldására (*lsqnonneg*) [35]. Azoknál az elemi reakcióknál, melyek ténylegesen szerepelnek a KRR-ben, megkaptam a hozzájuk tartozó reakció sebességi állandó értékét. Ellenkező esetben a vektor adott értéke 0 volt.

3.4. Szélsőérték feladat megoldása

A szélsőérték feladat megoldása során az egyes elemi reakciókhoz tartozó egzisztencia változók (e_i) és reakciósebességi állandók (k_i) meghatározása történik. A szélsőérték keresési modul működésének lényege, hogy a modul bemenetei az elemi reakciók halmaza, illetve a mért koncentráció profilok. Mivel a reakciók koncentráció profilja nem minden esetben ad megfelelő felvilágosítást a reakciókról, ezért egy olyan átalakítást kellett végezni, mely segítségével a lehető legtöbb információt tudom kinyerni a rendszerből. Ezért a komponensek koncentráció profilja helyett, az egyes komponensek koncentrációinak idő szerinti deriváltjaival dolgoztam tovább. A szélsőérték feladat megoldása során célfüggvénynek az eszköz által számolt és a mért (vagy a reakció generátorból származó) koncentrációk idő szerinti deriváltjainak arányainak négyzetes eltérését minimalizáltam. A szélsőérték feladathoz tartozó célfüggvény a 22. egyenletben látható:

$$\min_{\substack{e_1, e_2, \dots, e_n \\ k_1, k_2, \dots, k_n}} \sum_{i=0}^t \sum_{j=1}^n \left(\frac{\frac{dc_i^{\text{számított}}}{dt}}{\frac{dc_j^{\text{számított}}}{dt}} - \frac{\frac{dc_i^{\text{mért}}}{dt}}{\frac{dc_j^{\text{mért}}}{dt}} \right)^2 \quad (22)$$

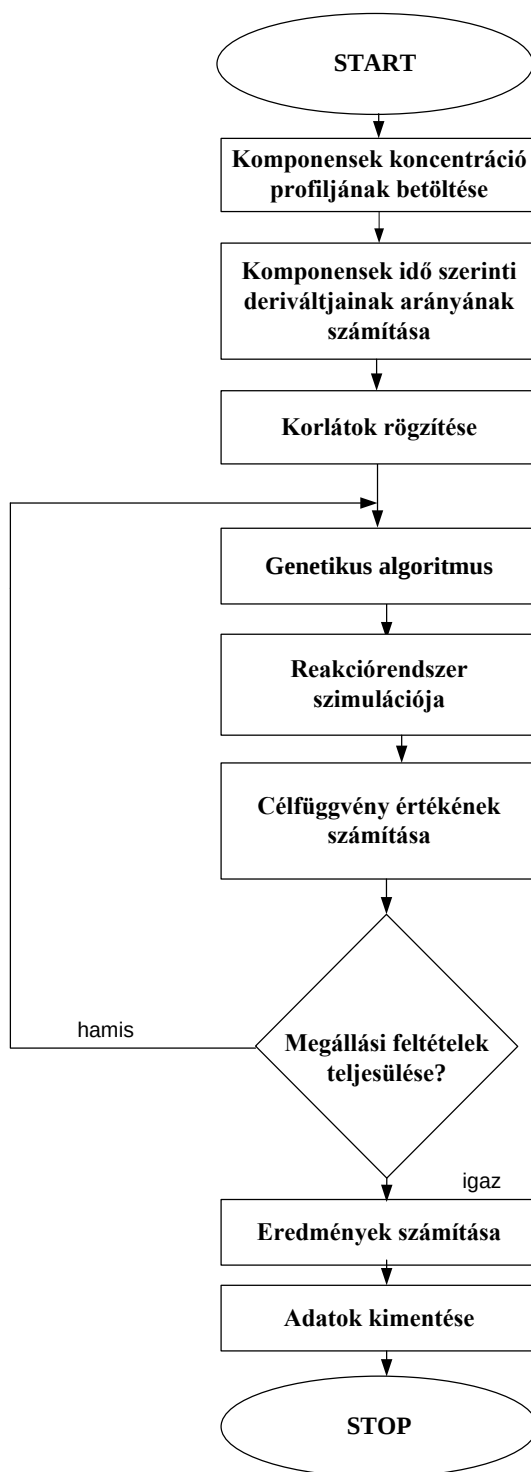
Mivel az egzisztencia változók bináris változók, illetve a reakciósebességi állandók értéke bármilyen pozitív szám lehet ezért keresnem kellett egy olyan minimumkeresési algoritmust, mely képes ún. vegyes-egész nem-lineáris programozási feladat megoldására.

A problémára a sztochasztikus minimumkeresési eljárások csoportjába tartozó, genetikus algoritmus egy speciális fajtája [43] jelentette a megoldást.

A szélsőérték feladat megoldására szolgáló modul működésének bemutatása a 6. ábrán látható. A modul elindítása után megtörténik a koncentráció profilok beolvasása. Az elemi reakció generátorhoz hasonlóan ebben az esetben is több féle formátumból választhatunk a bemeneti adat megadásakor. Következő lépésben kiszámítjuk az egyes komponensek koncentrációinak idő szerinti deriváltjainak arányait. A deriváltak arányainak tárolásához egy felsőháromszög mátrix elrendezést választottam. A 23. egyenlet három komponensű rendszer esetén mutatja be a deriváltak arányát a t időpillanatban:

$$\begin{array}{c} \text{Komponensek} \end{array} \left(\begin{array}{cc} & \text{Komponensek} \\ \begin{array}{c} 1 \\ \\ 0 \\ 0 \end{array} & \begin{array}{cc} \frac{dc_B^{(t)}}{dt} & \frac{dc_C^{(t)}}{dt} \\ \frac{dc_A^{(t)}}{dt} & \frac{dc_A^{(t)}}{dt} \\ & \frac{dc_C^{(t)}}{dt} \\ & \frac{dc_B^{(t)}}{dt} \\ & 1 \end{array} \end{array} \right) \quad (23)$$

Ezt követően megtörténik a minimumkeresési algoritmus paramétereinek rögzítése. A legfontosabb paraméterek a változókra vonatkozó alsó és felső korlátok, illetve az egzisztencia változók. Az algoritmusra vonatkozó megállási feltételek módosítása során az iterációs szám került megemelésre, mivel igen sokváltozós szélsőérték (több mint 100) feladat megoldására van szükség. A változókra vonatkozó nem-egyenlőségi korlátozások szerint a reakciórendszerben legalább egy elemi reakciónak szerepelnie kell. Ezt követően a program egy iterációs ciklusba kerül, aminek első lépése, a genetikus algoritmus által végzett adott időlépésbeli egzisztencia változók és reakciósebességi állandók számítása.



5. ábra: A szélsőérték feladat megoldására szolgáló modul működésének bemutatása

Fontos megjegyezni, hogy a vizsgálat során a reakciósebességre vonatkozó értékek skálázva lettek (0-1 közötti számok), ezzel könnyítve meg a minimumkeresési algoritmus működését, azaz gyorsítva annak konvergenciáját. Ezt követően a reakciórendszer szimulációja következik, melyet a célfüggvény értékének számítása követ. Abban az esetben, ha a célfüggvény értéke minimális, vagy teljesül a maximális iterációs szám

kritériuma, a program kilép az iterációs ciklusból. Ellenkező esetben visszatér a ciklus elejére. A megállási feltételek teljesülése után az eredmények számítása következik. Ekkor a legjobbnak talált változók értéke alapján megkapjuk a reakció rendszer struktúráját és hozzájuk tartozó reakciósebességi változók értékét. Utolsó lépésben az eredmények kimentése megy végbe.

3.4. Reakció generátor

A validálás a modellalkotás egyik legfontosabb része, mely során a modell által számított értékeket összehasonlítjuk a mérési eredményekkel. A fejlesztett eszköz validálását mérési eredmények felhasználásával sajnos nem tudtam elvégezni, így létre kellett hoznom egy eszközt, mely képes tetszőleges KRR-ek generálására. A reakció generálására alkalmas modul bemenetén a különböző reakciórendszer korlátait meghatározó paraméterek helyezkednek el. Kimenetként az adott KRR-re jellemző koncentráció profilt szolgáltatja. A modul működésének folyamatábrája a 7. ábrán látható. Megfigyelhető, hogy az algoritmus igen összetett, sok részből áll, ezért csak a legfontosabb részeket mutatom be. Az összetettség oka, hogy a reakciók felépítését igen sok tényező befolyásolja. A program minden döntési szituációban valamilyen valószínűség szerint dönt, vagyis egy sztochasztikus algoritmusról beszélhetünk. Ennek következménye, hogy kétszer lefuttatva a programot, nem ugyanazt az eredményt kapjuk. A program legfontosabb része az egyes vegyületek létrehozása. A vegyületek összetétele az ún. vegyület mátrixba kerülnek:

$$\begin{array}{c} \text{Komponensek alkotó} \\ \text{atomok, és a komponensek} \\ \text{jellemzői} \end{array} \left| \begin{array}{ccccc} \text{Komponensek} & & & & \\ a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ b_{11} & & & & b_{1n} \\ \vdots & & & & \vdots \\ i_1 & & & & i_n \\ k_1 & & \cdots & & k_n \end{array} \right. \quad (24)$$

A vegyület mátrix oszlopai jelentik az egyes vegyületeket (ahány oszlop annyi vegyületet tartalmaz az adott KRR). A sorok száma az utolsó két sor kivételével a vegyületben lévő csoportokat jelölik. A csoportok nincsenek összefüggésben az egyes kémia vegyületek alkotó csoportokkal, pusztán a KRR generátor működése miatt szükségesek. A vegyület

mátrix utolsó sora azt mutatja meg, hogy az adott vegyület hány reakcióban szerepelt a reakció generálás folyamatában (a reakciókban szereplő komponensek kiválasztásánál van jelentősége). A mátrix utolsó előtti sora a későbbi fejlesztések során implementálandó izomerizációs reakciók kivitelezését teszik lehetővé. A program létrehozása során ügyeltem arra, hogy a későbbi bővítés lehetősége ne legyen kizárva, ezért törekedtem arra, hogy felépítése moduláris legyen.

A modul elindítása után megtörténik a paraméterek rögzítése. Számos paramétert tartalmaz a program ezek közül a reakciók, a reakcióban résztvevő anyagok és az egy vegyületben szereplő „atomok” maximális számának értéke a legfontosabb. A modul leírása közben részletesen bemutatásra kerülnek a fontosabb paraméterek és jelentésük. A paraméterek létrehozásakor ügyeltem arra, hogy a program jól konfigurálható legyen, akár egyedi igényeknek is (pl. csak addíciós reakcióból szeretnék építeni egy KRR-t). Az algoritmus ezen részén történik a későbbi működéshez szükséges változók létrehozása.

A kezdeti számítások során generáljuk az ún. generáló reakció baloldalán elhelyezkedő vegyületeket. A vegyület generálására vonatkozó paraméterek értékével be tudjuk állítani, hogy egy adott vegyület maximálisan hány féle fiktív atomból álljon, illetve az egyes atomokból maximálisan mennyi lehet egy vegyületben. A generáló reakció nevét arról kapta, hogy ez az egyetlen olyan reakció, melynek minden komponensét le kell generálnunk (nincsenek régebbi komponensek, melyekből választani lehetne). A generáló reakció létrehozása során az adott reakcióhoz tartozó bal-, illetve jobboldalon lévő vegyületek számának összegénél eggyel kevesebb vegyület kerül generálásra, ezzel biztosítva a reakció szabadsági fokát. Ezt követően létrehozásra kerül a különböző vegyületekhez tartozó sztöchiometriai faktorok értéke. A reakció szabadsági fokát biztosító vegyület létrehozása ezután történik meg. A generáló reakcióban a reakció szabadsági fokát biztosító vegyület minden esetben a jobboldalra kerül. A szabadsági fokhoz tartozó vegyület generálása a következőképpen történik:

$$\begin{aligned} 3A + 2B &= C + xSZF \\ xSZF &= 3A + 2B - C \end{aligned} \quad (25)$$

ahol *SZF* a reakció szabadsági fokához tartozó vegyület, míg *x* az ehhez a vegyülethez tartozó sztöchiometriai faktor. Ezt követően *x* értékére megkapjuk, ha létezik olyan

legkisebb közös osztó, amellyel megszorozva SZF-et, visszkapjuk az eredeti egyenlet jobboldalát.

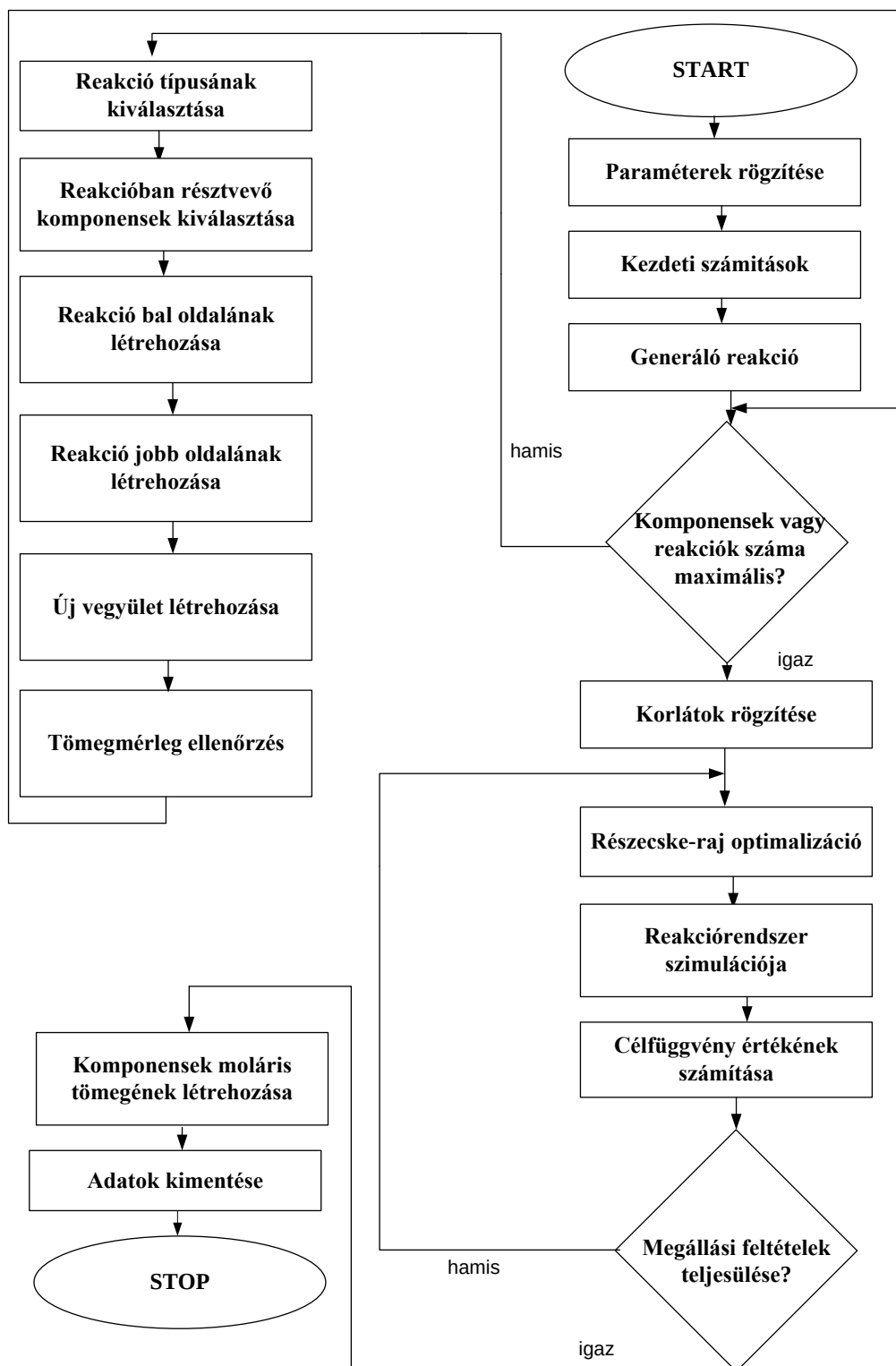
A generáló reakció létrehozása után a program megvizsgálja, hogy lehetséges-e több komponens generálása, és ennek függvényében további reakciókat generál. Az egyes reakciók minőségének (addíció, elimináció, kombinációs reakciók) valószínűségi változók alapján történik a kiválasztása. A reakciók generálásának menete megegyezik a generáló reakcióéval, azzal a különbséggel, hogy ebben az esetben kezdetben nem történik komponens generálás, csak kiválasztás. Az egyes komponensek kiválasztása szintén valószínűségi változó határozza meg. Azok a komponensek, melyek több reakcióban szerepeltek, kisebb valószínűséggel kerülnek be az új reakcióba, mint más komponensek. Ennek a valószínűség csökkenésnek a nagyságát szintén egy paraméter határozza meg.

Mint látható, minden egyes - a generáló reakciót követő - reakcióban egy darab új komponens keletkezik. Minden egyes reakció generálása után a program tömegmérleg ellenőrzést végez. Miután minden komponens generálásra került, a program kilép az iterációs ciklusból.

A következő részben a koncentráció profilok generálását végzi el a program egy szélsőérték feladat megoldásán keresztül. Fontos, hogy a különböző reakciók sebességének integrálja közel azonos legyen (az egyes reakciók hasonló mértékben menjenek végbe, nem tudjuk szétválasztani a különálló reakciókhoz tartozó koncentráció profil szegmenseket). A szélsőérték megfogalmazása a következő:

$$\min_{\substack{c_A^0, c_B^0, \dots, c_n^0 \\ k_1, k_2, \dots, k_n}} \sum_{i=1}^n \left(\int_0^t r_i^{\text{számolt}}(t) dt - \int_0^t r_i^{\text{mért}}(t) dt \right)^2 \quad (26)$$

Szélsőérték kereső algoritmusként a részecske-raj optimalizációt használtam [41]. Miután meghatározásra került az egyes változók értéke, a program kilép a ciklusból és létrehozza az egyes komponensek moláris tömegét. Ezután megtörténik az adatok kimentése. Ebben az esetben is a sztöchiometria mátrix, illetve bal- és jobboldalhoz tartozó egzisztencia mátrixok kerülnek eltárolásra.



6. ábra: A KRR generátor modul működésének bemutatása

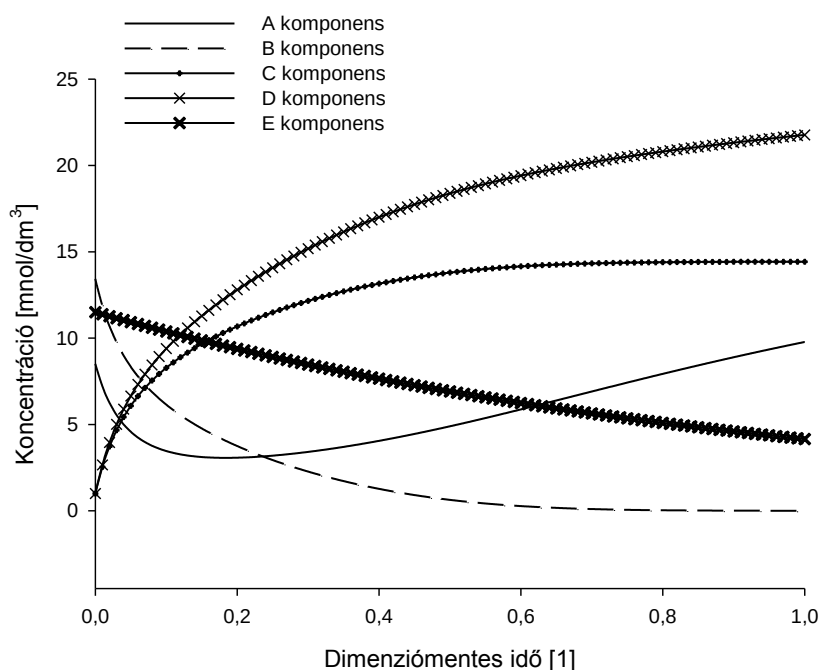
4. A fejlesztett eszköz működésének bemutatása

Az eredmények bemutatása során 10 reakciórendszer esetén hasonlítottam össze a kvázi analitikus megoldás és a szélsőérték feladat megoldásához szükséges időt, illetve a kapott

eredmények pontosságát. A kifejlesztett eszközt egy HP Proliant ML 350-es szerveren futattam. A számítógép 2 darab Intel Xeon E5620-as processzort (16 virtuális mag) és 96 GB RAM-ot tartalmaz. Operációs rendszerként Windows 7 64 bites rendszer használtam. A programot MATLAB 2012a szoftverkörnyezetben futattam. Az egy vegyületet alkotó csoportok maximális számának 9-et választottam. Az egy reakcióban résztvevő vegyületek száma bal-, illetve jobboldalon 2-2, a maximális sztöchiometriai faktor értéke minden esetben 3.

4.1. Reakció generátor és elemi reakció generátor

A reakció generátor működésének lényege, hogy tetszőleges összetettségű reakciórendszereket tudjak létrehozni, az elkészített eszköz validálásának céljából. Egy tetszőlege futtatás során, a reakció generátor által létrehozott KRR-hez tartozó komponensek koncentráció profilját az 8. ábra tartalmazza:



7. ábra: A reakció generátorból származó koncentráció profil egy futtatás során

A létrehozott KRR sztöchiometriai mátrixát, illetve a reakciókhoz tartozó dimenziómentes reakciósebességi állandó értékét az 1. táblázat tartalmazza.

	A	B	C	D	E	k [1]
1. reakció	-1	-1	1	1	0	1,5590
2. reakció	2	0	0	1	-1	1,0184

1. táblázat: A reakció generátor által létrehozott KRR sztöchiometriai mátrixa

Az 1. táblázatban szereplő 1. reakció baloldalán szereplő komponensek kombinációs folyamat révén reagálnak egymással. A 2. reakcióban egy bomlási folyamat során egy komponens, két kisebb komponensé alakul. A létrehozott KRR-hez tartozó reakciók vegyület mátrixát a 2. táblázat tartalmazza.

	A	B	C	D	E
a	9	0	1	8	26
b	10	0	8	2	22
c	7	1	1	7	21
d	2	10	7	5	9
e	4	12	13	3	11
f	12	0	1	11	35
g	8	0	6	2	18
h	11	5	7	9	31
j	6	1	3	4	16
izomer	0	0	0	0	0
n (db)	2	1	1	2	1
M [egységnyi tömeg/mol]	359	195	252	302	1020

2. táblázat: A reakció generátor által létrehozott KRR-hez tartozó vegyület mátrix

A reakció identifikációt segítő eszköz fontos részét képezi az elemi reakciók létrehozására szolgáló modul. Ennek az eredményét az 3. táblázat tartalmazza. Az 1. és 2. táblázatban látható KRR-hez összesen 22 elemi reakció tartozik. A kvázi analitikus megoldásnak, illetve a szélsőérték feladat megoldásának célja, hogy ezen elemi reakciók halmazából kiválasztásra kerüljön a KRR-ben ténylegesen szereplő reakciók halmaza, illetve a hozzájuk tartozó reakciósebességi állandó meghatározása megtörténjen.

4.2. Kvázi analitikus megoldás

A kvázi analitikus megoldás során a nem-negatív legkisebb négyzetek módszerét használtam a szűrési feladat elvégzésére. A kifejlesztett eljárás gyorsan képes felvilágosítást adni a reakciórendszer struktúrájára, illetve a reakciókhoz tartozó sebességi állandó értékére vonatkozóan. Az 1. és 2. táblázatban megismert reakciórendszerhez tartozó kvázi analitikus megoldást a 3. táblázat tartalmazza.

	A	B	C	D	E	k [1]
1. elemi reakció	-0,5	-0,5	0,5	0,5	0	1,6260
2. elemi reakció	-1,5	-0,5	0,5	0	0,5	0
3. elemi reakció	-1	0	0	-0,5	0,5	0
4. elemi reakció	-1	3	1,5	-2	0	0
5. elemi reakció	-1,5	2,5	2	-1,5	0	0
6. elemi reakció	-2	2	2,5	-1	0	0
7. elemi reakció	-2,5	1,5	3	-0,5	0	0
8. elemi reakció	0	2	2,5	0	-1	0
9. elemi reakció	-1,5	1,5	3	0	-0,5	0
10. elemi reakció	2,5	-1,5	-3	0,5	0	0
11. elemi reakció	1,5	-1,5	-3	0	0,5	0
12. elemi reakció	2	-2	-2,5	1	0	0
13. elemi reakció	0	-2	-2,5	0	1	0,004
14. elemi reakció	1,5	-2,5	-2	1,5	0	0
15. elemi reakció	1	-3	-1,5	2	0	0
16. elemi reakció	0	-3	-1,5	1,5	0,5	0
17. elemi reakció	1	0	0	0,5	-0,5	1,0510
18. elemi reakció	0	-1	1	1,5	-0,5	0
19. elemi reakció	0,5	0,5	-0,5	-0,5	0	0
20. elemi reakció	0	1	-1	-1,5	0,5	0
21. elemi reakció	1,5	0,5	-0,5	0	-0,5	0
22. elemi reakció	0	3	1,5	-1,5	-0,5	0

3. táblázat: A kvázi analitikus megoldás eredménye (1-es jelű KRR)

A 3. táblázatban, látható hogy a kvázi analitikus megoldás képes volt visszaadni a KRR valós struktúráját, illetve az ezekhez tartozó reakciósebességi állandók értékét viszonylag kis eltérés mellett. Fontos megjegyezni, hogy 13. elemi reakció esetén látható alacsony reakciósebességi állandó numerikus hibának tekinthető, ugyanis négy nagyságrenddel kisebb, mint a másik két reakciókhoz tartozó sebességi állandó értéke. A 4. táblázat a 10 reakciórendszerre elvégzett vizsgálat eredményét tartalmazza.

KRR azonosító	Reakciók száma	Komponensek száma	Elemi reakciók száma	Helyes KRR struktúra?	Átlagos abszolút hiba (MAE)
1	2	5	22	igen	0,0498
2	3	5	40	nem (1/3)	
3	3	5	11	igen	0,0983
4	2	5	17	igen	0,0268
5	4	5	26	igen	0,1197
6	2	5	13	igen	0,0146
7	3	5	10	igen	0,0216
8	4	5	119	nem (0/4)	
9	3	5	85	nem (0/3)	
10	4	5	19	igen	0,0748

4. táblázat: A kvázi analitikus módszer működésének bemutatása 10 KRR esetén

A 4. táblázatban szereplő MAE érték jelentését az 27. egyenlet szemlélteti:

$$MAE = \frac{1}{m} \sum_{i=1:m} |k_{generált}^i - k_{számított}^i| \quad (27)$$

ahol m a KRR-ben lévő reakciók száma. Ez alapján kijelenthető, hogy a kvázi analitikus megoldás jó alkalmazható viszonylag kisszámú elemi reakciót tartalmazó rendszerek esetén (<25). Az eljárás igen gyorsan (néhány másodperc) alatt képes meghatározni a reakciórendszer struktúráját, illetve az egyes reakciókhoz tartozó sebességi állandók értékét, mindezt a felhasználó beavatkozása nélkül.

A módszer továbbfejlesztési lehetőségei a következők:

- A kvázi analitikus megoldás jelenleg nem képes kezelni a megfordítható reakciókat, ugyanis ezekben az esetekben, a legkisebb négyzetek módszerének megoldásakor (21. egyenlet) szereplő mátrix invertálása nem lehetséges (az egyes sorok lineárisan nem függetlenek egymástól, vagyis a mátrix rangja nem egyezik meg a mátrix sorainak számával). Az eljárás fejlesztésének lehetséges iránya, ennek a problémának a kiküszöbölése. Lehetséges megoldást jelenthet az oda- és visszaalakuláshoz tartozó sebességi állandók együttes kezelése (egyensúlyi állandó bevezetése).
- Sok elemi reakciót (>25) tartalmazó KRR-ek esetén ez a módszer nem alkalmazható, ugyanis nem képes helyes meghatározni a KRR struktúráját. A megoldást egy előzetes szűrési eljárás beiktatási jelentheti, mely az elemi reakciók száma a kívánt érték alá képes csökkenteni.
- A nem-lineáris legkisebb négyzetek módszerének saját implementálásának elkészítése. Ennek segítségével az algoritmus továbbfejlesztésére is lehetőségünk nyílna.

4.3. Szélsőérték feladat megoldása

A szélsőérték feladat megoldása során a vegyes-egész értékű genetikus algoritmus segítségével határoztam meg az egyes elemi reakciókhoz tartozó egzisztenciaváltozó és reakciósebességi állandók értékét. A vizsgálatokat szintén a 4. táblázatban látható KRR-ekre végeztem el. Ennek az eredményét az 5. táblázat szemlélteti.

KRR azonosító	Helyes KRR stuktúra?	MAE	Számítási idő [h]
1	igen	0,7821	3,94
2	igen	0,9591	8,91
3	igen	0,6750	1,66
4	igen	0,5140	2,10
5	igen	0,7717	5,87
6	igen	0,0990	2,31
7	igen	0,1168	2,12
8	nem (0/4)		
9	nem (1/3)		
10	igen	0,1663	1,94

5. táblázat: A szélsőérték feladat megoldására szolgáló módszer működésének bemutatása 10 KRR esetén

Az 5. táblázatban látható, hogy a szélsőérték feladat megoldására alkalmas módszer, hasonló eredményt ért el, mint a kvázi analitikus megoldás. Ugyanakkor az előbbi módszer jó eredményt produkált a 2-es jelű KRR esetén is. Fontos megjegyezni, hogy a reakciósebességi állandók értékét ez a módszer kevésbé pontosan képes meghatározni. A módszer továbbfejlesztési lehetőségei a következők:

- Az eljáráshoz szükséges idő jelenleg igen hosszú (több óra). Lehetséges megoldást jelenthet a minimumkeresési algoritmus párhuzamosítása, amivel a megoldáshoz szükséges idő lényegesen csökkenthető.
- Más minimumkeresési algoritmusok (pl. részecske-raj optimalizáció) felkészítése vegyes-egész értékű feladatok megoldására. Elképzelhető, hogy más szélsőérték keresési algoritmusok pontosabb eredményeket szolgáltatnak, gyorsabb konvergencia mellett.
- Az elemi reakciók halmazának előzetes szűrése csökkentheti a módszer végrehajtásához szükséges időt és erőforrásokat. A szűrés eljárás célja ebben az esetben az elemi reakciók halmazának megfelelő szintre (<50) csökkentése.

5. Összefoglalás

A dolgozatban egy olyan reakció mechanizmus identifikációt támogató eszköz fejlesztésének menetét mutattam be, mely képes pusztán a reakciókban résztvevő komponensek koncentráció profiljának, illetve moláris tömeginek felhasználásával meghatározni a lejátszódó reakciókat és a hozzájuk tartozó reakciósebességi állandók értékét felhasználó beavatkozás nélkül. Elsőként bemutattam a szakirodalomból megismert reakció struktúra identifikálására alkalmas eszközök működésének elvét. A különböző automatizált reakció generátorokhoz és az alkalmazott szélsőérték kereső módszerekhez kapcsolódó elméleti alapokat is kitértem az irodalmi összefoglaló során. A kémiai reakciók matematikai leírása rendkívül fontos a létrehozott eszköz szempontjából, így ezt külön fejezetben tárgyaltam. Ezután részletesen bemutattam a létrehozott eszköz felépítését.

Elsőként az elemi reakciók halmazának szolgáló kombinatorikus modul számítási menetét mutattam be, majd a különböző szűkítési módszerek működésének lényege következett. Az elkészült eszköz validálására tetszőleges bonyolultságú reakciórendszer generálására alkalmas modult hoztam létre, mely kémiai információ nélkül képes KRR-ek létrehozására. Az eredmények ismertetése során kitértem a reakció generátorhoz kapcsolódó eredményekre, majd 10 KRR-en bemutattam a kvázi analitikus, illetve a szélsőérték feladat megoldásához kapcsolódó eredményeket. Külön figyelmet fordítottam a különböző módszerek esetén, a lehetséges problémákra, illetve fejlesztési irányok kijelölésére.

Az eredmények alapján az elkészült eszköz - a megfelelő korlátozások figyelembe vételével - alkalmas a valós mérésekből származó koncentráció profilokhoz tartozó KRR-ek vizsgálatára. Alkalmazásával nagymértékben segíthető a kísérlettervezés folyamata, illetve a különböző vegyipari kémiai reakciórendszerek feltárása.

Irodalomjegyzék

1. Walter, E., *Identification of Parametric Models from Experimental Data*. 1997, Berlin: Springer-Verlag.
2. Bard, Y., *Nonlinear Parameter Estimation*. 1974, New York: Academic Press.
3. Montgomery, D.C., *Design and Analysis of Experiments*. sixth ed ed. 2005, New York: John Wiley & Sons.
4. M.L. Brendel, *Incremental Identification of Complex Reaction Systems*, in RWTH Aachen. 2005: Germany.
5. Arkin, A. and J. Ross, *Statistical Construction of Chemical Reaction Mechanisms from Measured Time-Series*. The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(3): p. 970-979.
6. Arkin, A., P. Shen, and J. Ross, *A Test Case of Correlation Metric Construction of a Reaction Pathway from Measurements*. Science, 1997. **277**(5330): p. 1275-1279.
7. Samoilov, M., A. Arkin, and J. Ross, *On the deduction of chemical reaction pathways from measurements of time series of concentrations*. Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science, 2001. **11**(1): p. 108-114.
8. Bendtsen, A.B., P. Glarborg, and K. Dam-Johansen, *Visualization methods in analysis of detailed chemical kinetics modelling*. Computers & Chemistry, 2001. **25**(2): p. 161-170.
9. Crampin, E.J., S. Schnell, and P.E. McSharry, *Mathematical and computational techniques to deduce complex biochemical reaction mechanisms*. Progress in Biophysics and Molecular Biology, 2004. **86**(1): p. 77-112.
10. Karnaukhov, A.V., E.V. Karnaukhova, and J.R. Williamson, *Numerical Matrices Method for Nonlinear System Identification and Description of Dynamics of Biochemical Reaction Networks*. Biophysical journal, 2007. **92**(10): p. 3459-3473.
11. Cho, Y.J., N. Ramakrishnan, and Y. Cao, *Reconstructing chemical reaction networks: data mining meets system identification*, in *Proceedings of the 14th ACM SIGKDD international conference on Knowledge discovery and data mining*. 2008, ACM: Las Vegas, Nevada, USA. p. 142-150.
12. Bertók, B. and L.T. Fan, *Review of methods for catalytic reaction-pathway identification at steady state*. Current Opinion in Chemical Engineering, (0).
13. Varga, T., *Qualitative Analysis Based Reaction Mechanism Identification*. Chemical Engineering Transactions, 2013. **35**.
14. *Aspen Engineering Suite V7.3*. 2011.
15. Searson, D.P., et al., *Identification of chemical reaction mechanism from batch process data*, in *Proceedings of the 17th IASTED international conference on Modelling and simulation*. 2006, ACTA Press: Montreal, Canada. p. 511-516.
16. Haixiang, C., L. Naian, and Z. Weitao, *Critical study on the identification of reaction mechanism by the shape of TG/DTG curves*. Solid State Sciences, 2010. **12**(4): p. 455-460.
17. Foo Lee, Y. and D. Dollimore, *The identification of the reaction mechanism in rising temperature kinetic studies based on the shape of the DTG curve*. Thermochemica Acta, 1998. **323**(1-2): p. 75-81.
18. Latino, D.A.R.S. and J. Aires-de-Sousa, *Automatic NMR-Based Identification of Chemical Reaction Types in Mixtures of Co-Occurring Reactions*. PLoS ONE, 2014. **9**(2): p. e88499.

19. Marquardt, W., *Model-Based Experimental Analysis of Kinetic Phenomena in Multi-Phase Reactive Systems*. Chemical Engineering Research and Design, 2005. **83**(6): p. 561-573.
20. Bhatt, N., et al., *Incremental identification of reaction systems—A comparison between rate-based and extent-based approaches*. Chemical Engineering Science, 2012. **83**(0): p. 24-38.
21. Mhamdi, A. and W. Marquardt, *Chapter Two - Incremental Identification of Distributed Parameter Systems*, in *Advances in Chemical Engineering*, S. Pushpavanam, Editor. 2013, Academic Press. p. 51-106.
22. Srinivasan, S., J. Billeter, and D. Bonvin, *Extent-based incremental identification of reaction systems using concentration and calorimetric measurements*. Chemical Engineering Journal, 2012. **207–208**(0): p. 785-793.
23. Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, ed. r. ed. 1998, New York: John Wiley & Sons.
24. Froment, G.F.B., K. B., *Chemical Reactor Analysis and Design*. 1979, New York: John Wiley & Sons.
25. Yeow, Y.L., et al., *A new method of processing the time-concentration data of reaction kinetics*. Chemical Engineering Science, 2003. **58**(16): p. 3601-3610.
26. Amrhein, M., et al., *Extents of reaction and flow for homogeneous reaction systems with inlet and outlet streams*. AIChE Journal, 2010. **56**(11): p. 2873-2886.
27. Bhatt, N., *Extents of Reaction and Mass Transfer in the Analysis of Chemical Reaction Systems*. 2011, EPFL: Lausanne, Switzerland.
28. Ratkiewicz, A. and T.N. Truong, *Application of Chemical Graph Theory for Automated Mechanism Generation*. Journal of Chemical Information and Computer Sciences, 2002. **43**(1): p. 36-44.
29. Rangarajan, S., A. Bhan, and P. Daoutidis, *Rule-Based Generation of Thermochemical Routes to Biomass Conversion*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(21): p. 10459-10470.
30. First, E.L., C.E. Gounaris, and C.A. Floudas, *Stereochemically Consistent Reaction Mapping and Identification of Multiple Reaction Mechanisms through Integer Linear Optimization*. Journal of Chemical Information and Modeling, 2011. **52**(1): p. 84-92.
31. West, R.H., J.W. Allen, and W.H. Green, *ChemInform Abstract: Automatic Reaction Mechanism Generation with Group Additive Kinetics*. ChemInform, 2012. **43**(36): p. no-no.
32. Sporleder, F., C.A. Dorao, and H.A. Jakobsen, *Simulation of chemical reactors using the least-squares spectral element method*. Chemical Engineering Science, 2010. **65**(18): p. 5146-5159.
33. Šaliga, J., et al., *A comparison of least squares and maximum likelihood methods using sine fitting in ADC testing*. Measurement, 2013. **46**(10): p. 4362-4368.
34. Björck, Å., *Numerical Methods for Least Squares Problems*. Other Titles in Applied Mathematics. 1996: Society for Industrial and Applied Mathematics. 424.
35. Lawson, C.L. and R.J. Hanson, *Solving Least Squares Problems*. 1974: Prentice-Hall.
36. McKinnon, K.I.M., *Convergence of the Nelder--Mead Simplex Method to a Nonstationary Point*. SIAM J. on Optimization, 1998. **9**(1): p. 148-158.
37. Barrett, R., et al., *Templates for the Solution of Linear Systems: Building Blocks for Iterative Methods*. 1994.

38. Ming-Hua Lin, Jung-Fa Tsai, and Chian-Son Yu, *A Review of Deterministic Optimization Methods in Engineering and Management*. Mathematical Problems in Engineering, 2012: p. 15.
39. Spall, J.C., in *Introduction to Stochastic Search and Optimization*. 2003, John Wiley & Sons, Inc. p. i-xx.
40. Goldberg, D.E., *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*. 1989: Addison-Wesley Longman Publishing Co., Inc. 372.
41. Kennedy, J. and R. Eberhart. *Particle swarm optimization*. in *Neural Networks, 1995. Proceedings., IEEE International Conference on*. 1995.
42. Roche, M., *Rosenbrock methods for Differential Algebraic Equations*. Numerische Mathematik, 1987. **52**(1): p. 45-63.
43. Lewis, R. and V. Torczon, *A Globally Convergent Augmented Lagrangian Pattern Search Algorithm for Optimization with General Constraints and Simple Bounds*. SIAM Journal on Optimization, 2002. **12**(4): p. 1075-1089.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőimnek Dr. Varga Tamásnak és Tóth László Richárdnak a rendkívül hasznos javaslataikat, ötleteiket. Külön szeretném megköszönni a remek hangulatot és inspiráló légkört a konzultációs alkalmak során.

Jelen munka a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.