

XXXII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia
Kémiai és Vegyipari Szekció

Samu Viktor
Kémia BSc, III. évf.

**Etán pirolízis- és oxidációs
modelljének optimalizációja
nagynyomású lökeshullámcső-kísérletek alapján**

Témavezetők:

Turányi Tamás egyetemi tanár
Varga Tamás PhD hallgató



———— Eötvös Loránd Tudományegyetem ————
———— Természettudományi Kar ————
———— Fizikai Kémiai Tanszék ————
—— Budapest, 2014 ——

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. Etán pirolízise és oxidációja nagy nyomásokon.....	5
2.2. Összetett reakciómechanizmusok.....	6
2.3. Reakciósebességi együtthatók bizonytalansága	8
2.4. Paraméter- és hibabecslési módszerek	9
2.5. A PrIME fájlformátum	13
2.6. Kísérleti módszerek	14
3. Optimalizációs módszer	18
3.1. Érzékenységtanalízis	18
3.2. A célfüggvény	19
3.3. A számított paraméterek kovarianciamátrixa	21
3.4. Optimalizációs eljárás	22
3.5. Felhasznált programok	25
4. Eredmények	26
4.1. A lökéshullámcső-mérések feldolgozása	26
4.2. A felhasznált reakciómechanizmus kiválasztása.....	28
4.3. Érzékenységtanalízis alapján kiválasztott reakciók.....	28
4.4. Közvetlen sebességi együttható mérési adatok keresése.....	29
4.5. Az optimalizáció eredménye	34
5. Összefoglalás.....	43
6. Köszönetnyilvánítás	45
7. Irodalomjegyzék	46
8. Melléklet.....	49

1. Bevezetés

Az ipari égési folyamatok vizsgálata, különös tekintettel az üzemanyagok égésére, meghatározó kutatási projektek. Ennek oka, hogy nemcsak gazdasági, hanem környezetvédelmi szempontból is fontos, hogy a megfelelő égési folyamatokat jól szabályozottan tudjuk véghezvinni, illetve hogy működésük minél optimálisabb legyen.

A belső égésű motorok és az égetőberendezések optimalizálása hosszú kutatások során érhető el. Az ideális eredmény számos változótól függ, mint például a reakciótér geometriai kialakítása, a tüzelőanyag és az oxidálószer aránya a gázelegyben, a reakció körülményei (nyomás, hőmérséklet), illetve adalékanyagok hozzáadása. Ha az égési reakciókat különböző üzemanyagokkal széles tüzelőanyag–oxidálószer összetétel-, hőmérséklet- és nyomástartományban tudjuk elfogadható pontossággal szimulálni, akkor a kutatások költségei is jelentősen lecsökkenhetnek. A szimulációk felhasználásával ugyanis az olyan környezeti paraméterek jelentős része kizárható, amelyekkel a kísérlet végrehajtása esetében nem érhetjük el a kívánt optimális célértékeket, így elegendő csak az eredeti kísérletek számánál jelentősen kevesebb kísérletet végrehajtani.

Az etán fontos másodlagos komponense a földgáznak. Ennél is fontosabb, hogy a tüzelőanyagban gazdag földgáz égése során köztiterméként etán keletkezik. Emiatt szükséges, hogy az etán pirolízis- és oxidációs folyamatait megfelelően tudjuk leírni, amelyhez elengedhetetlen egy átfogó, jól működő összetett reakciómechanizmus. Egy jól működő etán égési mechanizmus jó kiindulási alap olyan más üzemanyagok égési mechanizmusának készítéséhez, ahol az etán köztiterméként jelenik meg.

Egy kémiai reakció rendszerint számos, akár több száz elemi reakcióból felépíthető összetett reakciómechanizmus szerint megy végbe. Egy reakciómechanizmus előállításához az szükséges, hogy abban a lényeges elemi reakciók sebességi együtthatóját jól le tudjuk írni a vizsgált körülmények (nyomás, hőmérséklet) között. Amennyiben ez teljesül, olyan laboratóriumi kísérletek, mint például a lángterjedési sebesség, gyulladási idő, illetve végső termékkoncentrációk mérésének eredménye jól leírható az adott mechanizmus alapján végzett számítógépes szimulációkkal.

Egy jól működő reakciómechanizmus összeállítása meglehetősen nehéz. Minden elemi reakció reakciósebességi együtthatója több paramétertől függ, például azok hőmérsékletfüggése három paraméter, a kiterjesztett Arrhenius-egyenlet paramétereinek

megadásával jellemezhető. A mechanizmusfejlesztést gyorsítja, hogy nem minden lehetséges elemi reakció fontos a teljes reakciómechanizmusban. Egy több száz elemi reakcióból felépíthető mechanizmusban gyakran elegendő a 10–20 legfontosabb elemi reakció sebességi együtthatójának pontos ismerete a vizsgált körülmények között.

Az egyes elemi reakciók sebességi együtthatóiról kétféle úton kaphatunk információkat: mérésekkel és elméleti számításokkal. Mérések során a teljes reakcióelegy viselkedéséről kaphatunk információt, például lángterjedési sebesség vagy gyulladási idő mérésével (közvetett, avagy indirekt mérések), vagy kizárólag egy-egy elemi reakció reakciósebességi együtthatóját is megmérhetjük (közvetlen, avagy direkt mérések). Elméleti számítások esetén kvantummechanikai számítások alapján becsülhetők az egyes elemi reakciók reakciósebességi együtthatói, illetve megbecsülhetők már ismert sebességi együtthatóval rendelkező, hasonló anyagfajtákat tartalmazó elemi reakciók segítségével is.

Munkám során az etán pirolízis- és oxidációs mechanizmusát optimalizáltam az irodalomban fellelhető mérési eredmények alapján. Céлом az volt, hogy a kísérleti adatokat minél pontosabban le tudjam írni, valamint hogy a mérési adatokból meghatározható elemi reakciók sebességi együtthatóit a lehető legszűkebb bizonytalansági tartománnyal tudjam meghatározni széles nyomás- és hőmérséklettartományokban.

Céлом az etán égési folyamatait eddigieknél pontosabban leíró reakciómechanizmus fejlesztése volt. Munkám alapjául a Tranter és munkatársai [1-3] által végrehajtott közvetett méréssorozatok szolgáltak. Nagynyomású lökeshullám-csőben végezték etán pirolízis- és oxidációs kísérleteiket széles nyomás- (5–1000 bar) és hőmérséklettartományban (829–1491 K). A kísérleteik során a lezajlott reakciók legfontosabb termékeinek végső koncentrációit mérték gázkromatográfiával kapcsolt lángionizációs-, illetve hővezetőképességi detektorokkal.

Munkám során az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratóriuma által kidolgozott optimalizációs stratégiát használtam fel. A kutatás során először érzékenységanalízis segítségével kiválasztottam azon elemi reakciókat, amelyek a legnagyobb befolyással bírnak a szimulációk során kapható végső koncentrációkra. Ezen reakciók irodalma alapján meghatároztam a sebességi együtthatók kezdeti hőmérsékletfüggő bizonytalanságát. A kiválasztott reakciók sebességi együtthatóinak optimalizációját a Reakciókinetikai Laboratóriumban készített Optima program segítségével végeztem el.

2. Irodalmi áttekintés

Az irodalmi áttekintés során bemutatom az etán nagynyomású égési folyamatainak vizsgálatát, a reakciókinetikában használt mechanizmusok általános tartalmát, a számított és mért sebességi együtthatók bizonytalanságának meghatározását, az irodalomban használt két, a legfontosabbak közé tartozó optimalizálási módszer elméleti hátterét, valamint ismertetem az adatsorok egyszerű felhasználását elősegítő PrIME fájlformátumot, illetve a Tranter és munkatársai által végzett közvetett mérések [1-3] kísérleti berendezéseit.

2.1. Etán pirolízise és oxidációja nagy nyomásokon

Etán pirolízisét és oxidációját sokan vizsgálták különféle módszerekkel. A legtöbb mérés széles hőmérséklettartományt (600–2000 K) fed le, de a kísérletekben legfeljebb 10 bar nyomást használtak. Az ezen mérések alapján fejlesztett reakciómechanizmusok nagyobb nyomásokon nem írják le jól a kísérleti megfigyeléseket. Ennek az az oka, hogy az etán pirolízisében és oxidációjában teljesen más reakcióutak válhatnak fontossá a nyomás változásával.

Tranter és munkatársai több publikációjukban [1-3] számoltak be arról, hogy széles, 5–1000 bar nyomástartományt lefedő oxidációs és pirolíziskísérleteket végeztek etánnal lökeshullám-csőben egy nagy nyomáson is jól működő reakciómechanizmus megalkotása érdekében. Kísérleteik során reakcióidőnek a lökeshullám visszaverődésétől a visszaverődött lökeshullám mögött mérhető maximális nyomás 80%-ára csökkenéséig eltelt időt tekintették, amely ms nagyságrendű reakcióidőt jelent. A vizsgált anyagfajták koncentrációját a reakcióidő elteltével mérték a reakcióteréből vett minta alapján. A méréseket 829–1491 K közötti hőmérsékleteken végezték, az oxidációs kísérletek esetében sztöchiometrikus ($\varphi = 1$), illetve üzemanyagban gazdag ($\varphi = 5$) etán–oxigén reakcióelegyet alkalmaztak. Munkájuk során két reakciómechanizmust használtak fel: a Smith és munkatársai által készített GRI-Mech 3.0 mechanizmust [4], illetve a Miller és munkatársai által készített, Tranter és munkatársai által Miller2001 néven említett mechanizmust [5].

Korábbi munkáikban [1, 2] 340 bar és 613 bar nyomáson vizsgálták az etán pirolízisét és sztöchiometrikus oxidációját. A GRI-Mech 3.0 mechanizmussal jellemzően a pirolízisből származó adatpontokat, illetve a Miller2001 mechanizmussal a sztöchiometrikus összetételű oxidációból származó adatpontokat tudták általánosságban jól modellezni. Legnagyobb problémát az acetilén-koncentrációk megfelelő leírása jelentette. A GRI-Mech 3.0 mechanizmus mind a pirolízisből, mind a sztöchiometrikus oxidációból származó C_2H_2 méréseket jobban írta le, mint a Miller2001 mechanizmus, viszont ez sem nyújtott kielégítő eredményeket.

Későbbi munkájukban [3] a korábbi kísérleti adatsorokat kiegészítették az 5–50 bar nyomástartományban mért sztöchiometrikus és üzemanyagban gazdag oxidációs mérésekkel, illetve 1000 bar nyomáson mért pirolízis- és sztöchiometrikus oxidációs mérésekkel. Az új adatsorok közül az üzemanyagban gazdag oxidációs- és a pirolíziskísérletek során mért végső koncentrációkat a GRI-Mech 3.0 mechanizmussal tudták jobban leírni, bár az sem a C_2H_6 -, sem a C_2H_4 -koncentrációk leírása nem volt kielégítő. Ezek alapján látható, hogy szükséges egy jól működő, nagy nyomású égéskémiai modell felállítása etán pirolízisére és oxidációjára.

2.2. Összetett reakciómechanizmusok

Az összetett reakciómechanizmusok reakciókinetikai mérések leírására és szimulálására szolgálnak. Egy megfelelően működő mechanizmus a vizsgált reakciórendszerben megjelenő anyagfajtákat, valamint a köztük lejátszódó reakciókat tartalmazza. Mind az anyagfajtákat, mind a reakciókat jellemezni kell fizikai paramétereikkel. Az előbbiek a termodinamikai paramétereik ($H(T)$, $C_p(T)$, $S(T)$), az utóbbiak a $k(T)$ sebességi együtthatóik által határozhatóak meg.

Az egyes anyagfajták időbeni koncentrációváltozása a tömeghatás törvénye alapján írható le:

$$\frac{d[X_j]}{dt} = \sum_{i=1}^{N_r} \left(\nu_{ij} k_i \prod_{m=1}^{N_{a,i}} [X_m]^{\nu_{mj}^B} \right) \quad (2.1)$$

ahol X_j a j -edik vizsgált anyagfajta, k_i az i -edik elemi reakció sebességi együtthatója, ν_{ij} az i -edik elemi reakcióban a j -edik anyagfajta sztöchiometria együtthatója, ν_{mj}^B a megfelelő baloldali sztöchiometria együttható, N_r az elemi reakciók száma, $N_{a,i}$ az i -edik elemi reakció bal oldalán szereplő anyagfajtáinak száma. Egy koncentrációértékeket szolgáltató mérési adatsor leírásához a felírt egyenletet a reakciómechanizmusban szereplő összes anyagfajta fel kell írni, majd az így kapott differenciálegyenlet-rendszert kell megoldani.

A gázfázisú reakciókinetikában a sebességi együtthatók hőmérsékletfüggésének leírásához a kiterjesztett Arrhenius-egyenletet használják:

$$k(T) = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.2)$$

ahol A , n és E a három Arrhenius-paraméter. Ezzel az egyenlettel a sebességi együtthatók hőmérsékletfüggése szélesebb hőmérséklettartományban írható le nagy pontossággal, mint az eredeti, kétparaméteres Arrhenius-egyenlet alapján.

Egyes elemi reakciók sebességi együtthatói a nyomás függvényében is változnak. Ezen nyomásfüggő reakciók sebességi együtthatójának értéke egy adott hőmérsékleten a következő egyenlettel számítható, a leggyakrabban használt Lindemann- és Troe-modellek esetén:

$$k = k_\infty \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) F \quad (2.3)$$

ahol k_∞ a végtelen nagy nyomásra extrapolált reakciósebességi együttható, P_r a redukált nyomás, F pedig modellfüggő paraméter. P_r redukált nyomás az alábbi egyenlet szerint számítható:

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_\infty} \quad (2.4)$$

ahol k_0 , illetve k_∞ a végtelenül kicsi, illetve végtelen nagy nyomásra extrapolált reakciósebességi együttható, $[M]$ pedig a lehetséges ütköző testek koncentrációja a reakcióelegyenben. A Lindemann-modell esetében az F paraméter értéke 1, viszont egyéb nyomásfüggést leíró modellekben ettől eltérő állandó, vagy akár hőmérsékletfüggő változó is lehet. A Troe-modell esetén F a hőmérsékletnek egy bonyolult függvényeként adható meg, amely pontosabb közelítést nyújt, mint a Lindemann-féle modell.

2.3. Reakciósebességi együtthatók bizonytalansága

Elemi reakciók sebességi együtthatója közvetlen mérések, illetve elméleti számítások alapján határozható meg. Baulch és munkatársai [6] az alábbi módon definiálják egy sebességi együttható hőmérsékletfüggő bizonytalanságát:

$$f(T) = \log_{10} \left(\frac{k_{\max}}{k_0} \right) = \log_{10} \left(\frac{k_0}{k_{\min}} \right) \quad (2.5)$$

ahol $k_{\max}$ és $k_{\min}$ határértékek egy kiválasztott k_0 középérték körül felvett, logaritmikus skálán szimmetrikus tartományt határoznak meg, amelyen belül a vizsgált sebességi együttható értéke fizikailag reális.

$k_{\max}$ és $k_{\min}$ értékeiket jellemzően a k_0 középérték körül logaritmikus skálán vett $2\sigma(\log_{10}(k))$ vagy $3\sigma(\log_{10}(k))$ eltéréssel kapott értéként definiálhatjuk. $3\sigma(\log_{10}(k))$ eltérést feleltetve meg a határértékek és a középérték között, valamint lognormális eloszlást feltételezve a sebességi együtthatóra, a mérési adatok 99,7%-a található a meghatározott bizonytalansági tartományon belül. Ekkor a (2.5) egyenlet alapján meghatározható a sebességi együtthatók természetes alapú logaritmusának szórása:

$$\sigma(\ln(k)) = \sigma(\log_{10}(k)) \cdot \ln 10 = \frac{\ln 10}{3} f \quad (2.6)$$

Egy sebességi együttható szórása meghatározható a kiterjesztett Arrhenius-egyenletben szereplő paraméterek kovarianciamátrixa, vagyis a paraméterek szórása, illetve azok páronként vett kovarianciái ismeretében. Az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixának kiszámításához először az $\kappa(T) = \ln(k(T))$, $\alpha = \ln(A)$, és $\varepsilon = E/R$ jelöléseke bevezetve a (2.2) egyenletként jelölt kiterjesztett Arrhenius-egyenletet az alábbi módon írhatjuk fel logaritmikus alakban:

$$\kappa(T) = \alpha + n \ln T - \varepsilon T^{-1} \quad (2.7)$$

Mátrix–vektor formalizmusra áttérve a $\mathbf{p} = (\alpha, n, \varepsilon)^T$, illetve a $\mathbf{\Theta} = (1, \ln T, -T^{-1})^T$ vektorok bevezetésével az alábbi egyenlethez jutunk:

$$\kappa(T) = \mathbf{\Theta}^T \mathbf{p} = \mathbf{p}^T \mathbf{\Theta} \quad (2.8)$$

Az A , n és E Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixa az alábbi formában írható fel:

$$\Sigma_p = \begin{bmatrix} \sigma_\alpha^2 & r_{\alpha n} \sigma_\alpha \sigma_n & r_{\alpha \varepsilon} \sigma_\alpha \sigma_\varepsilon \\ r_{\alpha n} \sigma_\alpha \sigma_n & \sigma_n^2 & r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_\varepsilon \\ r_{\alpha \varepsilon} \sigma_\alpha \sigma_\varepsilon & r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_\varepsilon & \sigma_\varepsilon^2 \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

ahol σ_i az i -edik paraméter szórása, r_{ij} az i -edik és j -edik paraméter korrelációs együtthatója. Nagy Tibor és Turányi Tamás [7] az alábbi összefüggést írták fel $\kappa(T)$ szórása és az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixa között:

$$\sigma_\kappa(T) = \sqrt{\Theta^T \Sigma_p \Theta} \quad (2.10)$$

amelyet továbbalakítva a $\sigma_\kappa(T)$ szórás az Arrhenius-paraméterek szórásával és páronkénti korrelációs együtthatóival fejezhető ki:

$$\sigma_\kappa(T) = \sqrt{\sigma_\alpha^2 + \sigma_n^2 \ln^2 T + \sigma_\varepsilon^2 T^{-2} + 2r_{\alpha n} \sigma_\alpha \sigma_n \ln T + 2r_{\alpha \varepsilon} \sigma_\alpha \sigma_\varepsilon T^{-1} + 2r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_\varepsilon T^{-1} \ln T} \quad (2.11)$$

A (2.11) egyenlet alapján látható, hogy amennyiben legalább hat, különböző hőmérsékleten ismert $\sigma_\kappa(T)$ értéke közvetlen mérési adatsorok alapján, úgy a kovarianciamátrixot meghatározó hat paraméter, a három szórás, illetve a három korrelációs együttható kiszámítható paraméterillesztéssel. Ugyanez fordítva is igaz, vagyis a kovarianciamátrix ismeretében számítható a $\sigma_\kappa(T)$ szórás értéke, amelyből az adott sebességi együttható bizonytalansági tartománya határozható meg.

2.4. Paraméter- és hibabecslési módszerek

Az alábbi alfejezetben az égéskémiában korábban használt fontosabb optimalizálási módszereket ismeretem. Az itt leírt két módszeren túl a későbbiekben ismertetem az ELTE Reakciókinetikai Laboratórium által kifejlesztett optimalizálási eljárást [20] is, amelyet a 3. fejezetben mutatok be részletesen.

2.4.1. Optimalizálás spektrális bizonytalanságanalízissel

A spektrális bizonytalanságanalízis módszerét Reagan és munkatársai [8, 9] alkották meg, amelyet Sheen és munkatársai [10, 11] fejlesztettek tovább egy, a reakciókinetikában felhasználható optimalizációs módszerre.

Az eljárás kezdeteként meghatározzuk az optimalizálandó sebességi együtthatók bizonytalansági tartományát, amelyet a (2.5) egyenletben definiált f függvény felhasználásával tehetünk meg. Eztán a sebességi együtthatókat normalizáljuk az alábbi egyenlet szerint:

$$x_i = \frac{\log_{10}(k_i / k_i^0)}{f_i} \quad (2.12)$$

ahol x_i az i -edik sebességi együtthatóra vonatkozó normalizált változó. A (2.5) és (2.12) egyenletek alapján belátható, hogy amennyiben a megfelelő sebességi együttható egy lehetséges értéke a meghatározott bizonytalansági tartományán belül esik, úgy az x_i változó értéke -1 és 1 között változhat.

Az ezen x_i változókat tartalmazó $\mathbf{x}$ vektor bizonytalansága az alábbi módon fejezhető ki az egyes változók ξ valószínűségi változói szerint:

$$\mathbf{x}(\xi) = \mathbf{x}^{(0)} + \sum_{i=1}^m \alpha_i \xi_i + \sum_{i=1}^m \sum_{j \geq i}^m \beta_{ij} \xi_i \xi_j + O(\xi^3) \quad (2.13)$$

ahol m a vizsgált sebességi együtthatók száma, α_i és β_{ij} kifejtési együtthatókat tartalmazó vektorok, $\mathbf{x}^{(0)}$ pedig a középértékként használt sebességi együtthatók normált változóinak vektora, ami esetünkben a nullvektor. Mivel az x_i változók korrelálatlannak, valamint a saját bizonytalansági tartományukon belül normális eloszlásúnak tekinthetők, így a ξ valószínűségi változók célszerűen normális eloszlású véletlen változók. Emiatt β_{ij} és a magasabb rendű tagokhoz tartozó együtthatók mind nullák. Az $f_i = 2\sigma(\log_{10} k_i)$ feltételezésből következik, hogy az α_i vektor i -edik eleme 0,5.

Az optimalizálás során becsült η fizikai mennyiség az x_i változók szerint sorba fejthető, ezt elvégezve a másodrendű tagokig:

$$\eta(\mathbf{x}) = \eta_0 + \sum_{i=1}^m a_i x_i + \sum_{i=1}^m \sum_{j \geq i}^m b_{ij} x_i x_j + O(x^3) \quad (2.14)$$

ahol η_0 a k_i^0 sebességi együtthatók alapján számítható vizsgált fizikai mennyiség, a_i , és b_{ij} pedig sorfejtési együtthatók. A (2.13) és (2.14) egyenletek felhasználásával az alábbi egyenlethez jutunk:

$$\eta(\xi) = \eta(\mathbf{x}^{(0)}) + \sum_{i=1}^m \hat{\alpha}_i \xi_i + \sum_{i=1}^m \sum_{j \geq i}^m \hat{\beta}_{ij} \xi_i \xi_j + O(\xi^3) \quad (2.15)$$

ahol a kifejtési együtthatók $\hat{\alpha}_i = 0,5 \cdot a_i$, $\hat{\beta}_{ij} = 0,25 \cdot b_{ij}$. a_i és b_{ij} a (2.14) egyenletben definiált sorfejtési együtthatóknak felelnek meg.

Az előbbiek alapján a vizsgált fizikai mennyiség szórása az alábbi módon adható meg:

$$\sigma_\eta(\xi)^2 = \sum_{i=1}^m \hat{\alpha}_i^2 + 2 \sum_{i=1}^m \sum_{j > i}^m \hat{\beta}_{ij}^2 + \sum_{i=1}^m \sum_{j > i}^m \hat{\beta}_{ij}^2 \quad (2.16)$$

A számított szórás a vizsgált paraméterek, vagyis a sebességi együtthatók bizonytalanságából származik.

Az optimalizáció során használt célfüggvény az alábbi módon írható fel, amely négyzetes eltérést számol a mért és a számított fizikai mennyiségek között:

$$\Phi(\mathbf{x}^*) = \min_{\mathbf{x}} \left\{ \sum_{r=1}^R [\eta_{r,0}^{obs} - \eta_r(\mathbf{x})]^2 / \sigma_r^{obs^2} \right\} \quad (2.17)$$

amelyben $\eta_{r,0}^{obs}$ a r -edik mérni kívánt fizikai mennyiség értéke, σ_r^{obs} pedig ennek a mérésnek a szórása. Ezzel a módszerrel meghatározható az az $\mathbf{x}^*$ vektor, amely a legjobb leírást adó változókat tartalmazza.

Feltételezve, hogy az egyes η_r^{obs} mért fizikai mennyiségek függetlenek egymástól, az alábbi egyenlet írható fel:

$$\eta_r^{obs}(\xi) = \eta_{r,0}^{obs} + \sigma_r^{obs} \xi_i \quad (2.18)$$

A (2.15) és (2.18) egyenleteket megfelelően behelyettesítve a (2.17) egyenletben szereplő célfüggvénybe, az új célfüggvénnyel a legjobb leírást adó változókat tartalmazó $\mathbf{x}^{(0)*}$ vektor mellett meghatározható annak $\boldsymbol{\alpha}^*$ és $\boldsymbol{\beta}^*$ spektrális felbontásai:

$$\Phi(\mathbf{x}^{(0)*}, \boldsymbol{\alpha}^*, \boldsymbol{\beta}^*) = \min_{\{\mathbf{x}^{(0)}, \boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}\}} \left[\sum_{r=1}^R \left\{ [\eta_{r,0}^{obs} - \eta_r(\mathbf{x})]^2 + \sum_{i=1}^R [\sigma_r^{obs} \delta_{ir} - \hat{\alpha}_{r,i}]^2 + \sum_{i=1}^R \sum_{j=i}^R \hat{\beta}_{r,ij}^2 \right\} / \sigma_r^{obs^2} \right] \quad (2.19)$$

A célfüggvény minimalizálásával kapott α^* és β^* spektrális felbontásai az egyes mérések során felmerülő hibák a sebességi együtthatók bizonytalanságára való terjedéséről adnak információt.

A módszer legfőbb előnye, hogy a sorfejtéssel való közelítés eredményeként az optimált paraméterek akár analitikus úton is számíthatóak. Hátránya viszont, hogy a módszerrel csak a sebességi együtthatók A Arrhenius-paramétereit optimalizálhatjuk, az n és E paraméterek értékeit nem.

2.4.2. Adataalapú együttműködés

Frenklach és munkatársai a korábban használt optimalizálási eljárásoktól lényegesen különböző módszert fejlesztettek ki [12-17]. Ezek lényege, hogy a mérések alapján kizárták azokat a paraméterkészleteket, amelyekkel nem írhatóak le a vizsgált adatsorok egy adott hibahatáron belül. Ezt elvégezve egy kiterjedt kísérleti adatkészletre a megmaradó paraméterkészletek alkotta paramétertér segítségével adtak ajánlást a modellparaméterek lehetséges értékeire. Módszerüket a GRI-Mech 3.0 reakciómechanizmus [4] fejlesztése során is alkalmazták.

A módszer első lépésként közvetlen mérési adatsorok alapján összeállítható egy összetett reakciómechanizmus. Eztán kiválasztandóak az úgynevezett optimalizálási célértékek, amelyek közvetett mérési adatsorokat jelentenek. A továbbiakban érzékenységtanálízissal kiválasztható az a néhány, legfeljebb 10–20 elemi reakció, amelyek sebességi paramétereinek, az A Arrhenius-paraméternek, illetve a harmadiktest-ütközési hatékonysági együtthatóinak kismértékű megváltoztatásával jelentősen változnak a reakciórendszerben lejátszódó folyamatok, vagyis a legnagyobb változás következik be a számított célértékek esetében.

Az így kiválasztott reakciók sebességi együtthatóinak bizonytalansági tartománya meghatározható az irodalomban fellelhető közvetlen mérési eredmények alapján. Az így kapott f függvények segítségével a spektrális optimalizálási módszerhez hasonló módon a (2.12) egyenlet alapján normálhatóak a bizonytalansági tartományba eső sebességi együtthatók. Az így kapható x_i változókat egyenletes eloszlásúnak tekintjük a meghatározott intervallumon belül, vagyis -1 és 1 között ugyanakkora valószínűséggel vehetnek fel bármekkora értéket, azon kívül tartózkodó értéke viszont 0 valószínűséggel következhet be.

A következőkben az x_i változók mintavételezésével megvizsgáljuk, hogy melyek azok a paraméterkészletek, amelyek leírják az összes célértékeket azok meghatározott hibatarományán belül. Az ezen megfelelő paraméterkészletek által alkotott paramétertér tehát alkalmasnak tekinthető a kísérleti eredmények leírására. A paramétertér térfogata csökkenthető újabb célértékek bevitelével, amennyiben pedig a paramétertérben nem található megfelelő paraméterkészlet, úgy megvizsgálandó, hogy szükséges-e újabb elemi reakció paramétereinek bevétele, illetve felülvizsgálandó a célértékek hibatarományának helyessége.

A módszer alapján készített GRI-Mech 3.0 reakciómechanizmus különösen jó modellnek tekinthető a körülmények széles skáláján, például metán égési folyamataiban is. A módszer hátránya, hogy a meghatározott sebességi együtthatók csak az adott mechanizmusban működnek megfelelően, mivel az eljárás során kizárólag az A paraméterek változtathatóak, így a kapott A , n és E Arrhenius-paraméterek gyakran jóval pontosabban meghatározhatóak.

Egy másik fontos hiányossága a módszernek, hogy bár végezhető paraméterbecslés a megfelelő paraméterkészleten a kísérleti célértékek alapján, a paraméterek illesztésénél a közvetlen mérések csak a bizonytalansági tartományok meghatározásában játszanak szerepet. Így például hiába ismert egy elemi reakció sebességi együtthatója kellően nagy pontossággal az irodalomban található mérések alapján, az eljárás végeztével a sebességi együttható a bizonytalansági tartományának szélére kerülhet, amely így ellentmondásba kerül egyes, korábban pontosabban meghatározott értékekkel.

2.5. A PrIMe fájlformátum

A PrIMe fájlformátumot a PrIMe kezdeményezés [18, 19] keretein belül fejlesztették ki Frenklach és munkatársai. Céljuk egy égéskémiai adatbázis létrehozása volt, amelyhez kifejlesztettek egy XML típusú fájlformátumot. Ennek segítségével az kísérleti adatsorokat és azok mérési körülményeit a beolvasó programok számára könnyen kezelhető, míg a felhasználók számára átlátható formában tudták tárolni. Egy-egy XML fájlban általában egy mérési adatsorra vonatkozó adatok szerepelnek.

Például, lökeshullám-csőben végzett végső koncentráció-mérések esetében egy XML fájl tartalmazza a csőbe bemért reakcióelegyet alkotó komponensek móltörtjeit, illetve az egyes mérések esetében mért nyomás-, hőmérséklet- és végső koncentráció-értékeket. Emellett tetszőleges információkat is tartalmazhat egy ilyen fájl, többek között a mérési adatsorok szakirodalmi forrását, illetve a felhasznált mérési technikákat. Ezek alapján egyértelműen és automatizáltan összeállítható a kísérletek szimulációja, ami megkönnyíti a reakciókinetikai modellek vizsgálatát és fejlesztését.

Egy adatsor PrIMe formátumú fájljának egy részlete az alábbi módon néz ki:

```
<dataGroup id="dg1" label="">
  <dataGroupLink dataGroupID="" dataPointID=""/>
  <property description="" id="x1" label="p5" name="pressure" units="atm"/>
  <property description="" id="x2" label="T5" name="temperature" units="K"/>
  <property description="" id="x3" label="[C2H6]" name="composition" units="ppm">
    <speciesLink preferredKey="C2H6" primeID=""/></property>
    <dataPoint><x1>340.136</x1><x2>1095.836</x2><x3>262.502</x3></dataPoint>
    <dataPoint><x1>339.741</x1><x2>1130.096</x2><x3>251.625</x3></dataPoint>
    <dataPoint><x1>342.537</x1><x2>1170.911</x2><x3>247.086</x3></dataPoint>
    <dataPoint><x1>341.038</x1><x2>1215.360</x2><x3>233.921</x3></dataPoint>
  </dataGroup>
```

A bemutatott részlet egy lökeshullámcső-kísérletek során mért végső koncentrációkat tartalmazó adatsorból származik. Az oszlopokban lévő értékek rendre a lökeshullám visszaverődése mögött mérhető nyomás atm mértékegységben, a hőmérséklet K mértékegységben, illetve az etán végső koncentrációja ppm egységben.

2.6. Kísérleti módszerek

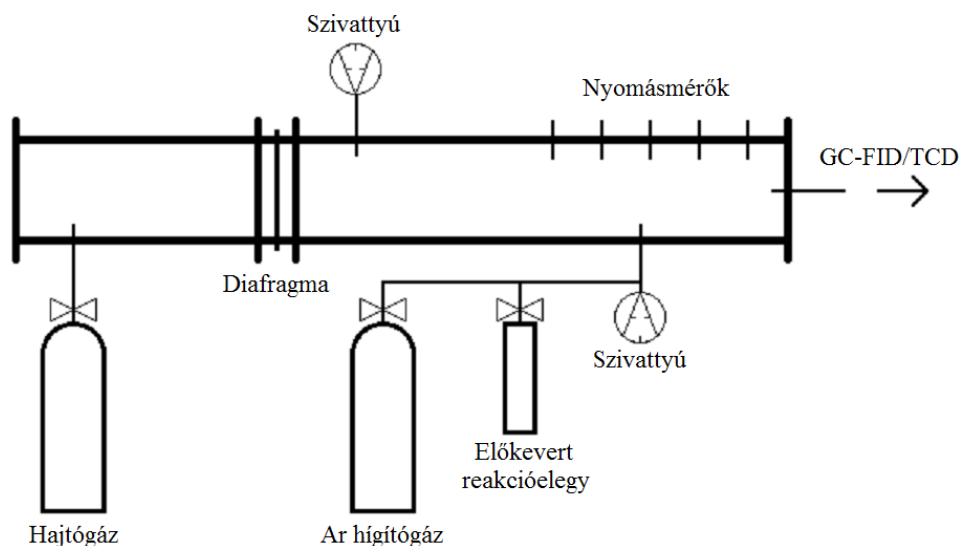
A következő alfejezetekben a Tranter és munkatársai által végzett közvetett mérésekhez [1-3] felhasznált kísérleti berendezés egységeit mutatom be. Az áttekintés tartalmazza a lökeshullámcső-berendezések, illetve a gázkromatográfiás készülékek felépítését, a kromatográfiás méréseknél használt detektorok működési elvét, valamint a szerzők által használt berendezések paramétereit.

2.6.1. Nagynyomású lökeshullám-cső

A nagynyomású lökeshullám-cső széles körben elterjedt berendezés reakciókinetikai, főleg égéskinetikai kísérletekhez. A lökeshullám-cső egy több méter hosszú acélcső, amely egy diafragmával két részre osztható. A cső egyik részébe töltik a reakcióelegyet, vagyis a hígítógázban elegyített tüzelőanyagot és az oxidálószeret, míg a másik részbe a hajtógázt vezetik be. A lökeshullám-cső reakcióelegyet tartalmazó részének végébe optikai ablakok, illetve mintavevő egységek építhetők be, amelyekkel vizsgálható a reakcióelegy összetétele a kísérletek során.

A mérések során először a hígítógázzal kevert reakcióelegyet juttatják a cső megfelelő részébe, majd a diafragmával elválasztott másik részbe elkezdik adagolni a hajtógázt. A diafragma annak anyagától, vastagságától és karcos mintázatától függően a hajtógáz által elért különböző nyomásokon reped meg. A diafragma beszakadása után egy lökeshullám keletkezik, amely összenyomja a reakcióelegyet. A lökeshullám sebessége alapján számítható az összenyomott reakcióelegy nyomása és hőmérséklete.

Tranter és munkatársai [1-3] a University of Illinois at Chicago nagynyomású lökeshullám-csőjét használták kísérleteik kivitelezéséhez. A diafragma által elválasztott két rész közül a reakcióelegyet tartalmazó résznél a cső átmérője 2,54 cm, a hajtógázt tartalmazó rész átmérője 5,08 cm volt. Az 50 bar és annál kisebb nyomáson végzett mérések esetében alumíniumból, 340 bar és annál nagyobb nyomás esetében bronzból készült diafragmát használtak. A mérések során a nyomást a reakcióelegyet tartalmazó rész végén elhelyezett piezoelektromos nyomásmérővel mérték. A reakciók hőmérsékletét kémiai termométerek, 1,1,1-trifluoretán és ciklohexén bomlásán alapuló módszerrel mérték. A mintavételezést a cső végén található nyíláson keresztül végezték.



2.1. ábra. A nagy nyomású lökeshullám-cső sematikus felépítése.

2.6.2. Gázkromatográfia

A gázkromatográfia gáz halmazállapotú komponensek elválasztására alkalmas kromatográfiai módszer. Lényege, hogy a gázfázisú mintát egy megfelelő vívőgázban eloszlatva, az így kapott gázelegyet egy oszlopra juttatják. Az oszlop lehet kapilláris oszlop, amelynek a felületére felvisznek egy megosztó fázist, illetve töltetes oszlop, amelyben a töltet lehet szilárd fázisú anyag, illetve szilárd fázison megkötött folyadék. Az egyes komponensekre különböző retenciós idők mérhetőek, mivel minden komponensre jellemző lokális egyensúly alakul ki a mozgófázis és az állófázis között. A kolonnáról távozó gáz összetétele különféle detektorokkal, például lángionizációs-, hővezetőképességi detektorral, illetve tömegspektrométerrel mérhető.

Lángionizációs detektorokban a mintát nagy, hozzávetőleg 2000–2500 K hőmérsékletű lángba vezetik, így annak komponensei fragmentálódnak, a képződött ionok által indukált áramerősség pedig mérhető. Hővezetőképességi detektor esetében az oszlopról távozó gázba, illetve tiszta vívőgázba merül egy-egy W-Re izzószál, amelyek egy áramkörbe vannak kötve. Amennyiben az oszlopról távozó gázban megjelenik egy, a vívőgáztól különböző komponens, az izzó ellenállása megváltozik a közeg hővezetőképességének változása miatt, amely következtében az áramkörben feszültségváltozás érzékelhető.

Tranter és munkatársai méréseik során kétoszlopos gázkromatográfiás módszert alkalmaztak, amely egy Molseive 5 (Agilent, $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 12\text{ }\mu\text{m}$) és egy Plot-Q (Agilent, $30\text{ m} \times 0,32\text{ mm} \times 20\text{ }\mu\text{m}$) kapilláris oszlopból épült fel. A reakcióelegyből egyszerre vett mintákat a két kapilláris oszlopra juttatták. A Plot-Q oszlopról a minták a lángionizációs detektorba, a Molseive 5 oszlopról a hővezetőképességi detektorba kerültek. A C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_4 , CH_2O anyagfajták koncentrációit lángionizációs detektorral vizsgálták, az O_2 , a CO és a CO_2 koncentrációját hővezetőképességi detektorral mérték.

3. Optimalizációs módszer

Munkám során az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratórium munkatársai által kifejlesztett optimalizációs módszert használtam fel, amely felhasználásával mind közvetlen, mind közvetett mérési eredményeken alapulva határozhatóak meg számos elemi reakció Arrhenius-paraméterei, illetve a meghatározott sebességi együtthatók hőmérsékletfüggő bizonytalansága. A Turányi és munkatársai által kifejlesztett optimalizációs módszer [20] alkalmazásával elérhető, hogy a kapott sebességi együtthatók egy fizikailag reális tartományon belül maradjanak, ellentétben a legtöbb, szakirodalomban használt módszerrel. Ezt az optimalizációs módszert már több korábbi munkában alkalmazták sikeresen [20-23]. A továbbiakban a módszert alkotó egyes lépéseket mutatom be.

3.1. Érzékenységtanalízis

Egy égéskémiai modell megfelelő működéséhez jellemzően sok paraméter megadása szükséges. Már egy egyszerű tüzelőanyag, a H_2 égésének leírásához is körülbelül 30 elemi reakció Arrhenius-paraméterei, valamint közülük néhány elemi reakció kisnyomású határértékének megfelelő Arrhenius-paraméterei és egyes harmadiktest-ütközési hatékonysági együtthatói szerepelnek a részletes reakciómechanizmusban. Ezek összesen száznál is több paramétert jelentenek, viszont közülük a legtöbbször a paraméter kismértékű megváltoztatása gyakorlatilag nem okoz változást közvetett mérési adatok leírásában. Az optimalizálást csak azon fontos paraméterekre kell elvégezni, amelyek kismértékű megváltozása esetén a modell jelentősen eltérő módon számítja a felhasznált adatsoroknak megfelelő eredményeket.

Az irodalomban több érzékenységtanalízisre alkalmas módszert publikáltak [24, 25]. A lokális érzékenységtanalízis lényege, hogy meghatározzuk az összes paraméter esetén azokat az s_{ij} lokális érzékenységi együtthatókat, amelyek a modelleredményeknek az egyes paraméterek szerinti parciális deriválásával kaphatóak meg:

$$s_{ij} = \frac{\partial Y_i}{\partial p_j} \quad (3.1)$$

A lokális érzékenységi együtthatók így azt mutatják meg, hogy egy paraméter kismértékű megváltoztatása a többi paraméter állandó értéken való tartása mellett milyen mértékben változtatja meg a modelleredményeket. A legtöbb esetben analitikus deriválás nem hajtható végre, ekkor például véges differencia kiszámításával becsülhető meg az együttható értéke:

$$s_{ij} \approx \frac{\Delta Y_i}{\Delta p_j} = \frac{Y_i - Y'_i}{p_j - p'_j} \quad (3.2)$$

ahol p_j , illetve p'_j az eredeti, illetve a kismértékben módosított paraméterérték, Y_i , illetve Y'_i az eredeti, illetve a módosított paraméterrel számított modelleredmény.

Az egyes érzékenységi együtthatók összehasonlíthatósága érdekében szükséges, hogy azok normáltak legyenek, mivel mind a paraméterek, mind a modelleredmények többféle dimenziójú fizikai mennyiségek lehetnek. Az sn_{ij} normált érzékenységi együtthatók az alábbi módon számíthatóak:

$$sn_{ij} = \frac{p_j}{Y_i} \frac{\Delta Y_i}{\Delta p_j} = \frac{\Delta \ln(Y_i)}{\Delta \ln(p_j)} \quad (3.3)$$

ahol p_j és Y_i a megfelelő eredeti pozitív paraméterértékek, illetve modelleredmények.

Amennyiben az összes paramétert azonos mértékben, például 1%-kal változtatjuk meg, úgy a kapott normált érzékenységi együtthatók segítségével kiválaszthatóak a fontos paraméterek, amelyekkel célszerű elvégezni az optimalizálást. Ezek az abszolút értékben legnagyobb normált érzékenységi együtthatókhoz tartozó paraméterek az egyes modelleredmények esetén.

3.2. A célfüggvény

Az optimalizálás során azokat a paraméterértékeket keressük, amelyek felhasználásával egy összetett reakciómechanizmusban a legjobban írhatóak le a vizsgált közvetlen és közvetett mérési adatsorok. Ehhez az alábbi célfüggvény írható fel, amelynek minimalizálásával megkapható az a paraméterkészlet, amellyel a meghatározott modelleredmények a mért értékekhez képest a legkisebb négyzetes eltéréssel bírnak:

$$Q(\mathbf{p}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Q_i(\mathbf{p}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} \left(\frac{Y_{ij}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - Y_{ij}^{\text{exp}}}{\sigma(Y_{ij}^{\text{exp}})} \right)^2 \quad (3.4)$$

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

$\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_{n_p})$ a meghatározandó paramétereket tartalmazó vektor. Esetünkben a paraméterek lehetnek a megfelelő elemi reakciók Arrhenius-paraméterei, illetve azok kisnyomású határértékekben vett Arrhenius-paraméterei és harmadiktest-ütközési hatékonysági együtthatói.

y_{ij} az i -edik mérési adatsor j -edik mérése során mért fizikai mennyiség. A célfüggvényben szereplő Y_{ij} mennyiség a mért y_{ij}^{exp} érték szórása alapján származtatható. Az y_{ij}^{exp} mennyiség szórása vagy lineáris skálán tekinthető közel állandónak, például mért koncentrációk vagy lángterjedési sebesség esetén, vagy logaritmikus skálán tekinthető közel állandónak, amely a gyulladási idő mérésekor és a közvetlen mérések alapján meghatározott sebességi együtthatókra jellemző. $y_{ij}^{\text{mod}}(\mathbf{p})$ a vizsgált paraméterkészlet függvényeként számítható fizikai mennyiség.

$\sigma(Y_{ij}^{\text{exp}})$ a mérési adatsor adatainak szórása, amely a célfüggvényben normálási céllal szerepel. Egyrészt súlyozza az egyes adatsorokat a célfüggvényben, mivel a kisebb kísérleti szórással rendelkező, vagyis megbízhatóbb mérések nagyobb súllyal szerepelnek a célfüggvényben. Másrészt a szórással való osztással dimenziómentes számot kapunk, így összehasonlítható a különböző mérési módszerekkel mért adatsorokból származó mért és számított értékek közötti négyzetes eltérés.

N a mérési adatsorok száma, N_i pedig az egyes adatsorokban a mérési adatok száma. Az N -nel való osztással elérhető, hogy a célfüggvény értéke egy adatsorra vonatkozó átlagos négyzetes eltérést adjon meg a mért és számított értékek között, míg az N_i -vel való osztás biztosítja, hogy a mért adatok számától független súllyal számítsanak az egyes mérési adatsorok a célfüggvényben.

A célfüggvény átirható mátrix–vektor formalizmus szerint az alábbi módon:

$$Q(\mathbf{p}) = (\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}^{\text{exp}})^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} (\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}^{\text{exp}}) \quad (3.5)$$

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

$$\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) = (\mathbf{Y}_1^{\text{mod}}(\mathbf{p}), \mathbf{Y}_2^{\text{mod}}(\mathbf{p}), \dots, \mathbf{Y}_k^{\text{mod}}(\mathbf{p})) \quad \mathbf{Y}^{\text{exp}} = (\mathbf{Y}_1^{\text{exp}}, \mathbf{Y}_2^{\text{exp}}, \dots, \mathbf{Y}_k^{\text{exp}}) \quad (3.6)$$

ahol k a teljes adatsor összes mért adatának száma.

$\mathbf{W}$ és Σ_Y a súlyfaktorokat, valamint a szórásokat tartalmazó mátrix. $\mathbf{W}$ diagonális mátrix, amely főátlójának elemei az $\mathbf{Y}^{\text{exp}}$ vektor megfelelő elemeihez tartozó súlyfaktorok. Σ_Y a mérési adatok kovarianciamátrixa, amely diagonális, mivel a kísérleti eredmények egymástól függetlennek tekinthetők.

$$\mathbf{W} = \frac{1}{N} \cdot \left(\frac{1}{N_1}, \frac{1}{N_2}, \dots, \frac{1}{N_k} \right), \quad \Sigma_Y = (\sigma(Y_1^{\text{exp}}), \sigma(Y_2^{\text{exp}}), \dots, \sigma(Y_k^{\text{exp}})) \quad (3.7)$$

3.3. A számított paraméterek kovarianciamátrixa

A számított paraméterek kovarianciamátrixának meghatározása több szempontból is lényeges. Egyrészt az optimalizálás során minden egyes lépésben az aktuális paraméterkészletnél számított kovarianciamátrix behatárolja azt a paramétertartományt, ahol az optimalizált paraméterkészletet keressük. Másrészt, az optimalizált paraméterkészletre kapott kovarianciamátrix felhasználásával meghatározható a becsült paraméterek bizonytalansága, amelyből az egyes elemi reakciók hőmérsékletfüggő bizonytalansági tartományai is számíthatóak.

Turányi és munkatársai [20] az alábbi egyenletet határozták meg, amellyel számítható a paraméterek Σ_p kovarianciamátrixa:

$$\Sigma_p = \left[(\mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \mathbf{J}_0)^{-1} \mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \right] (\Sigma_Y + \Sigma_A) \left[(\mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \mathbf{J}_0)^{-1} \mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \right]^T \quad (3.8)$$

ahol $\mathbf{J}_0 \equiv \partial \mathbf{Y}^{\text{mod}} / \partial \mathbf{p}$ a számított kísérleti eredményeknek a paraméterek szerinti deriváltjait tartalmazó Jacobi-mátrix, Σ_A pedig a mért és számított értékek szisztematikus eltérésének mátrixa. A Σ_A mátrix az alábbi módon írható fel:

$$\Sigma_A = \Delta Y \Delta Y^T \quad (3.9)$$

amelyben $\Delta Y = \bar{Y}^{\text{mod}} - Y^{\text{exp}}$, vagyis a számított értékek várható értékének szisztematikus eltérése a mért értékhez képest.

A kapott kovarianciamátrix főátlójában az egyes paraméterek szórásnégyzetei találhatók, a mátrix többi eleme pedig a paraméterek páronként vett kovarianciái. A meghatározott kovarianciák alapján az alábbi módon számítható a p_i és p_j paraméterek korrelációs együtthatója:

$$r_{p_i, p_j} = \frac{(\Sigma_p)_{i,j}}{\sigma_{p_i} \cdot \sigma_{p_j}} \quad (3.10)$$

Egy vizsgált elemi reakció sebességi együtthatójának szórása a paramétereinek szórásai, valamint az előbbi egyenlet alapján kapott korrelációs együtthatói alapján meghatározható behelyettesítéssel a (2.11) egyenletbe. Ez azért lényeges, mivel a sebességi együttható számított szórása alapján meghatározhatjuk az optimalizálás során kapott sebességi együttható értékének hőmérsékletfüggő bizonytalansági tartományát, amelyet a (2.6) egyenlet alapján számíthatunk.

3.4. Optimalizációs eljárás

Az optimalizációs eljáráshoz a felhasználandó közvetett mérési adatsorok mellett szükséges egy olyan modell is, amely tartalmazza a reakcióelegyben lejátszódó elemi reakciókat, és hogy a kezdeti modell közelítőleg jól írja le a mérési eredményeket. Amennyiben a szakirodalomban nem található ilyen modell, úgy szükséges egy megfelelő elkészítése, amely legkönnyebben egy publikált modell egyéb elemi reakciókkal való kibővítésével érhető el.

A következő lépésben a 3.1. alfejezetben leírt módon érzékenységtanálízissal meghatározandók az égési folyamat lezajlása szempontjából legfontosabb reakciók, amelyek sebességi együtthatójának megváltozására a reakciórendszer a legérzékenyebb. Ehhez az egyes reakciókhoz tartozó Arrhenius-paramétereket, valamint a harmadiktest-ütközési

hatékonysági együtthatókat használjuk fel, az optimalizáció során viszont a kiválasztott elemi reakciók összes paraméterét vizsgáljuk.

Ezek kiválasztása után közvetlen mérési adatsorok gyűjtése szükséges, amelyekkel meghatározható a fontos reakciók sebességi együtthatóinak kezdeti bizonytalansági tartományait meghatározó $f(T)$ függvények, illetve a megbízható mérési adatsorok maguk is részt vesznek az optimalizációs eljárásban. A meghatározott $f(T)$ függvények szerepe, hogy segítségükkel az optimalizált sebességi együtthatókat egy fizikailag reálisnak tartott tartományon belül tarthatjuk. Amennyiben a meghatározott optimális sebességi együttható ezen a tartományon kívül található, úgy információt kapunk arról, hogy a használt modell rossz vagy hiányos, korrigálásra szorul, vagy egyes mérések túl nagy szisztematikus hibával terheltek, így azok eltávolítandóak az optimalizálásra felhasznált adatsorok közül.

Az optimalizációs eljárás bemutatására a Turányi és munkatársai által publikált leírást [20] használom fel. Az eljárás a $\mathbf{p}^{(0)}$ kezdeti paraméterkészletről indul. $\Sigma_{\mathbf{p}}^{(0)}$ a paraméterek kezdeti kovarianciamátrixa, amely meghatározza azok kezdeti bizonytalansági tartományát, és ezzel a mintavételezési tartományt. Definiálандóak továbbá az n_c és n_p paraméterek. Az előbbi az eljárás konvergenciáját követő paraméter, amelynek kezdeti és minimális értéke 0, az utóbbi pedig az optimalizált paraméterek száma. Ezek után kezdődik az optimalizálási folyamat, amely az alábbi ciklusként írható le:

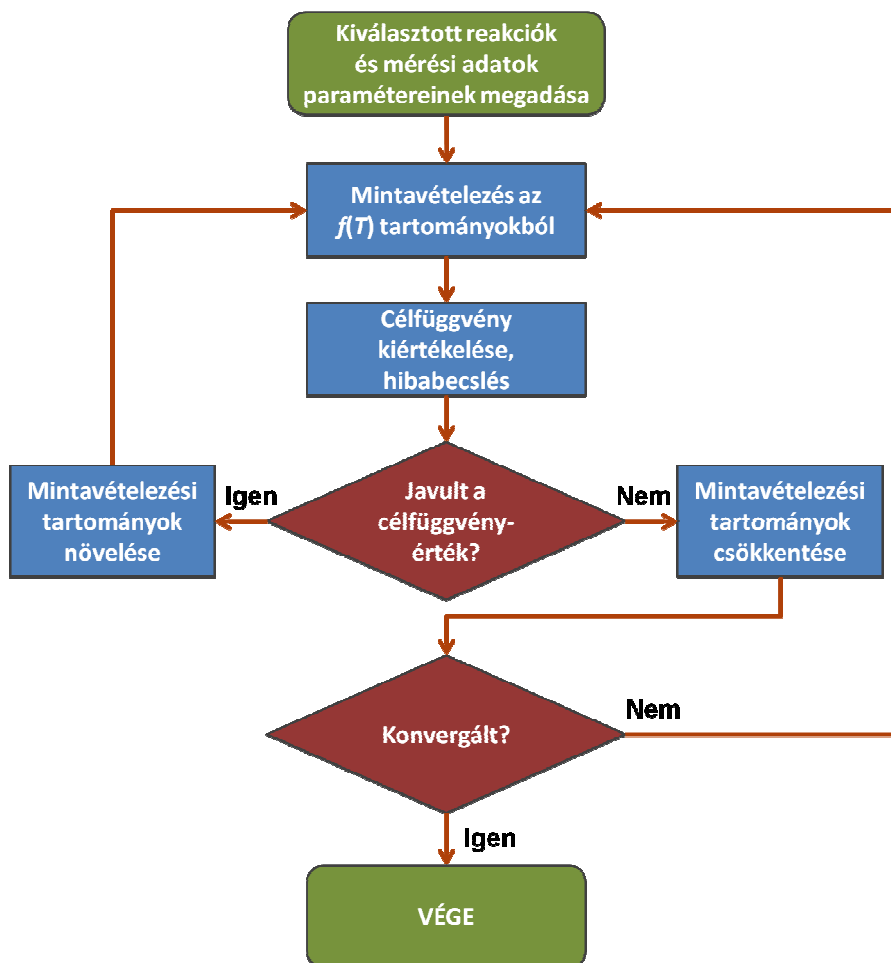
1. Az i -edik ciklusban az $i-1$ -edik ciklusban meghatározott $\mathbf{p}^{(i-1)}$ paraméterkészlet alapján számítható kovarianciamátrixból származtatható $\tilde{\Sigma}_{\mathbf{p}}^{(i-1)}$ redukált kovarianciamátrix által meghatározott tartományból mintavételezünk s darab paraméterkészletet. A mintavételezés normál eloszlású az adott tartományban, amelynek középértéke a $\mathbf{p}^{(i-1)}$ paraméterkészlet. A redukált kovarianciamátrix az alábbi módon definiálható:

$$\tilde{\Sigma}_{\mathbf{p}}^{(i-1)} = \frac{\Sigma_{\mathbf{p}}^{(i-1)}}{s^{n_c/n_p}} \quad (3.11)$$

A mintavételezési tartomány mérete az n_c paraméter változtatásával érhető el: amennyiben értéke nő, a mintavételezési paramétertér mérete csökken, és fordítva.

2. Kiszámítjuk a $Q(\mathbf{p})$ célfüggvény értékét a (3.5) egyenlet alapján az összes kiválasztott paraméterkészletre, majd kiválasztjuk a legkisebb célfüggvény-értékkel rendelkező készletet, amelyet $\mathbf{p}^{(i)}$ jelöl.

3. Amennyiben $Q(\mathbf{p}^{(i)})$ értéke nagyobb, mint $Q(\mathbf{p}^{(i-1)})$ értéke, vagyis nem találtunk jobb paraméterkészletet, n_c paraméter értékét növeljük 1-gyel, vagyis csökkentjük a paramétertér térfogatát, valamint a $\mathbf{p}^{(i)}$ paraméterkészletet a továbbiakban a $\mathbf{p}^{(i-1)}$ paraméterkészletet jelöli. Ellenkező esetben a paramétertér térfogatát növeljük n_c paraméter 1-gyel való csökkentésével, a ciklusban meghatározott paraméterkészlet marad a $\mathbf{p}^{(i)}$ készlet.
4. Kiszámítjuk a $\mathbf{p}^{(i)}$ paraméterkészlet $\Sigma_p^{(i)}$ kovarianciamátrixát a (3.8) egyenlet alapján.
5. Utolsó lépésben megvizsgáljuk az s^{n_c/n_p} kifejezés értékét. Amennyiben ez az n_c paraméter növelésével átlép egy előre megadott küszöbértéket, vagyis a célfüggvény már kellően kis térfogatú paramétertér esetén sem képes tovább javulni, úgy az optimalizációt konvergensenek tekintjük, az eljárás befejeződik. Ellenkező esetben az optimalizáció tovább folytatódik az 1. ponttól, az indexek léptetésével.



3.1. ábra. Az optimalizációs módszer folyamatábrája.

3.5. Felhasznált programok

Munkám során az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratórium munkatársai által fejlesztett Optima programot használtam fel. Ez a MATLAB-program alkalmazható a 3.4. alfejezetekben bemutatott optimalizációs eljárás lépéseinek, vagyis az érzékenységanalízis, a kezdeti $f(T)$ függvények meghatározása, illetve a teljes optimalizálási ciklus elvégzésére. A program futtatásához a felhasznált adatsorok mérési eredményeit tartalmazó XML fájlokat, illetve az egyes lépésekhez szükséges bemeneti fájlokat szükséges elkészíteni.

Az Optima program az $\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p})$ számított kísérleti eredményeket a CHEMKIN-II programcsomag [26] SENKIN [27] programjának segítségével számítja ki. A SENKIN program térben homogén reakcióelegyek kísérleti eredményeinek szimulálására alkalmas, így megfelelően használható lökeshullámcső-kísérletek számítógépes modellezésére.

4. Eredmények

A munkám során más kutatócsoportok által mért közvetlen és közvetett mérések eredményeit használtam fel az etán égéskémiai modelljének optimalizációja során. Ennek következtében az optimalizáció mellett a munkám része volt a fontos reakciólépések azonosítása, a kiválasztott reakciók sebességi együtthatóját mérő közvetlen mérések keresése, azok kódolása PrIME formátumban a lökeshullámcső-kísérletek mérési eredményeivel együtt, illetve a kiválasztott reakciókhoz tartozó sebességi együtthatók kezdeti $f(T)$ bizonytalansági függvényének meghatározása. A továbbiakban ezeket részletezem.

4.1. A lökeshullámcső-mérések feldolgozása

Tranter és munkatársai [1-3] etán pirolízisét és oxidációját vizsgálták lökeshullámcső-berendezésben széles hőmérséklet- és nyomástartományban. A méréseket nagynyomású lökeshullám-csőben végezték a 829 K és 1491 K, illetve az 5 bar és 1000 bar közötti hőmérséklet-, illetve nyomástartományokon. Az oxidációs mérések esetén két különböző ekvivalenciaarányú ($\varphi = 5$, illetve $\varphi = 1$) előkevert etán-oxigén gázelegyet használtak. Hígítógázként argont használtak mindegyik kísérletsorozatban. A végzett mérések paraméterei, illetve a mért anyagfajták az egyes kísérletsorozatokban a 4.1. és 4.2. táblázatokban láthatóak. A mért koncentrációk 4 ppb és 700 ppm közé esnek.

Az optimalizáció során a 4-es, 5-ös és 7-es sorszámmal jelölt adatkészleteket nem használtam fel, mivel azok eredményei nem voltak a többi adatsorral konzisztensen egy modell által leírhatóak. A kísérletek szerzői is megerősítették személyes kommunikáció alkalmával, hogy a kis nyomáson mért kísérleteik kevésbé megbízhatóak, mivel a kísérleti berendezést nagyobb nyomásokra tervezték. Emellett az O_2 koncentrációk a 6-os adatsorban nem voltak konzisztensek az etán fogyasztásával és az egyéb termékek keletkezésének mértékével, ezért azokat is elhagytam az optimalizációból.

Sorszám	p / bar	T / K	Mért anyagfajták
1	340	996–1400	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂
2	613	1040–1401	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂
3	1000	1186–1425	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , CH ₄

4.1. táblázat. Tranter és munkatársai által végzett pirolízismérések paraméterei.

Sorszám	p / bar	T / K	φ	Mért anyagfajták
4	5	1167–1491	5	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , CO, CO ₂ , O ₂
5	15	1157–1379	5	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , CO, CO ₂ , O ₂
6	50	1103–1447	5	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , CO, CO ₂ , O ₂
7	5	1132–1319	1	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , CO, CO ₂ , O ₂
8	40	829–1383	1	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , CO
9	340	1056–1435	1	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , CO, CH ₂ O
10	613	1083–1470	1	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , CO
11	1000	1157–1361	1	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , CO

4.2. táblázat. Tranter és munkatársai által végzett oxidációs mérések paraméterei.

Az egyes anyagfajták azonos kísérletsorozatban szereplő adatpontjainak szórását olyan módon határoztam meg, hogy a megfelelő adatpontokra legfeljebb negyedfokú polinomot, valamint spline függvényt illesztettem. Minden esetben kiválasztottam azt a legalacsonyabb fokszámú polinomot vagy spline függvényt, amely már megfelelően leírta a mérés tendenciáját. A kiválasztott függvények és a mérések közt számítható átlagos eltérést tekintettem a mért adatpontok szórásának. A kapott szórások a vizsgált anyagfajtáktól függően 20 ppb és 30 ppm közötti értékek voltak.

A mért adatpontok felhasználásával minden kísérletsorozatra egy-egy PrIME formátumú XML adatfájlt készítettem, így a kísérleti adatok beolvashatóak lettek az Optima programmal. A készített fájlok tartalmazzák a kezdeti etán-, oxigén-, és argonkoncentrációkat, illetve az egyes kísérletek kezdeti nyomását és hőmérsékletét, valamint az adott kísérletsorozatban mért anyagfajták koncentrációt.

4.2. A felhasznált reakciómechanizmus kiválasztása

Kiindulási modellként a Healy és munkatársai által készített NUIG C5 v49 mechanizmust [28] használtam. Ez a mechanizmus összesen 293 anyagfajtát, illetve köztük fennálló 1593 elemi reakciót tartalmaz. A modell részei a reakciólépések Arrhenius-paraméterei, valamint nyomásfüggő reakciók esetében azok nagy és kis nyomásra extrapolált Arrhenius-paraméterei, illetve a megfelelő Troe-paraméterek. Ez a mechanizmus jellemzően jól írja le az oxidációs-, illetve a pirolízisfolyamatokat egészen az öt szénatomot tartalmazó anyagfajtákig [28-32].

Az optimalizációs eljárás során a fenti mechanizmus redukált változatát használtam, amely kizárólag a legfeljebb három szénatomot tartalmazó anyagfajtákat, illetve ezek reakcióit tartalmazza. Így az összesen 118 anyagfajtából, valamint 667 reakcióból áll. A kisebb mechanizmus alkalmazása miatt a számítási idő jelentősen lecsökkent. A redukált mechanizmus is gyakorlatilag azonos eredményeket ad a vizsgált kísérleti körülményeknél, illetve a kihagyott reakciók az érzékenységtanálízis alapján sem befolyásolják a reakciómechanizmus működését.

4.3. Érzékenységtanálízis alapján kiválasztott reakciók

A 3.1 alfejezetben ismertetett módon elvégeztem az érzékenységtanálízist a használt mechanizmus elemi reakcióira a lökéshullámcső-mérések körülményeinél. Az érzékenységtanálízis eredménye szerint mindössze 9 reakciólépés sebességi paraméterei fontosak a vizsgált körülményeknél. A többi reakciólépést sem lehet elhagyni a mechanizmusból, de azok sebességi paramétereinek kis megváltoztatása nem változtatja meg a szimulációs eredményeket a vizsgált kísérleti körülményeknél.

Az érzékenységtanálízis során a $\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_4$, valamint a $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ nyomásfüggő reakcióknak mind a kis nyomású, mind a nagy nyomású sebességi együtthatója is fontosnak bizonyult. Munkám során ezen reakcióknak csak a nagy nyomáson jellemző Arrhenius-paramétereit vizsgáltam az optimalizációs eljárás során. Mivel a nagy nyomású

paraméterek jóval érzékenyebbeknek bizonyultak mindkét esetben a kis nyomású megfelelőiknél, így ezzel az elhanyagolással élve is mérvadó eredmények kaphatóak.

A kiválasztott reakciókat, és azok Arrhenius-paramétereit a 4.3. táblázat tartalmazza. A reakciók sorszáma a felhasznált, mechanizmusban levő sorszámuk.

Sorszám	Reakció	$A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	n	$(E / R) / \text{K}$
R1	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	$3,55 \cdot 10^{15}$	-0,4	8354,3
R43	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$7,82 \cdot 10^7$	1,6	-531,0
R98	$\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_4$	$1,27 \cdot 10^{16}$	-0,6	192,8
R151	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$	$9,21 \cdot 10^{16}$	-1,2	320,0
R153	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$1,15 \cdot 10^8$	1,9	3789,6
R248	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$5,07 \cdot 10^7$	1,9	6517,4
R251	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,80 \cdot 10^6$	2,0	1258,2
R266	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}$	$5,50 \cdot 10^{14}$	-0,6	2647,2
R271	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HCCO} + \text{OH}$	$2,00 \cdot 10^8$	1,5	15148,5

4.3. táblázat. Kiválasztott elemi reakciók és Arrhenius-paramétereik.

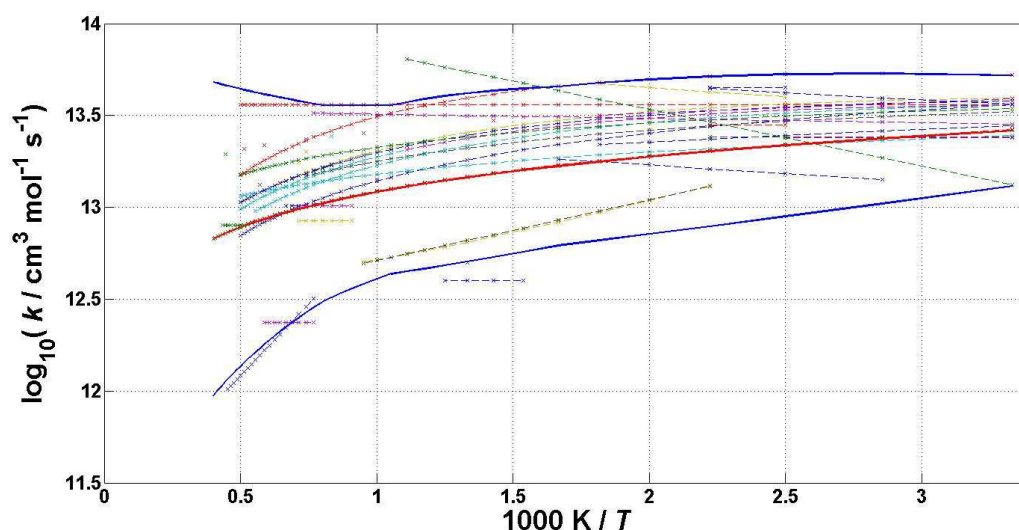
4.4. Közvetlen sebességi együttható mérési adatok keresése

Egy közvetlen mérési módszer egy kiválasztott elemi reakció sebességi együtthatójának meghatározására alkalmas módszer. Ennek megvalósításához az szükséges, hogy a reakcióterben kizárólag a kiválasztott reakció menjen végbe, vagy legalább a többi reakció befolyása elhanyagolható legyen. Ebben az esetben a mérés folyamán a vizsgálható anyagok, akár reagensek, akár termékek időbeni koncentrációváltozását mérve meghatározható a reakciósebességi együttható az adott körülmények között.

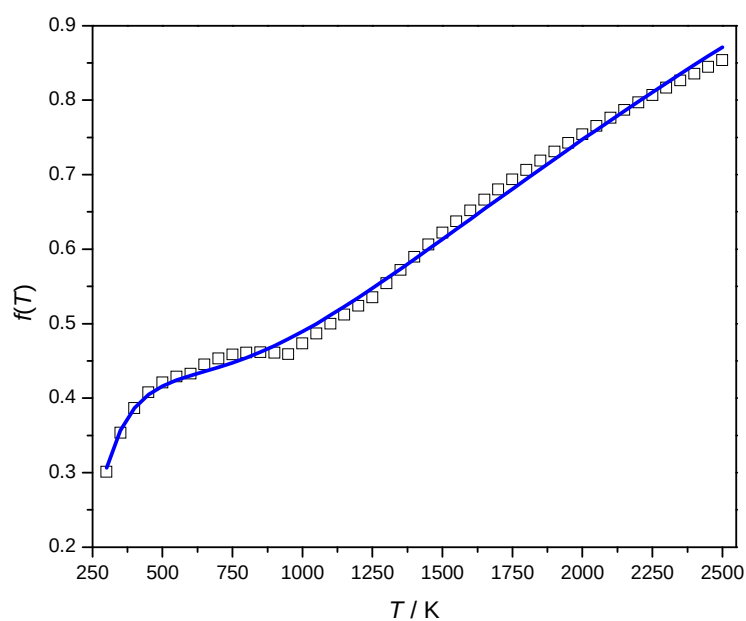
A használt optimalizálási módszer során a közvetlen mérések egyik fontos szerepe a kiválasztott elemi reakciók kezdeti bizonytalansági tartományának meghatározása, illetve a megbízható, a kísérleti körülmények széles tartományában végrehajtott közvetlen mérések a célfüggvényben is szereplő mérési adatpontként is funkcionálnak. Az egyes reakciók esetében

megállapított Arrhenius-paramétereket a NIST gázkinetikai adatbázisából [33] gyűjtöttem össze.

A kezdeti $f(T)$ bizonytalansági függvények meghatározása az összegyűjtött Arrhenius-paraméterek alapján történt. Egyes, jellemzően nagyon korai kísérletekben meghatározott Arrhenius-paraméterek nagyon eltértek a később mért értékektől, így ezeket a nem elég megbízható mérési eredményeket nem vettem figyelembe. A többi mérési adatot úgy értelmeztem, hogy az összes kiválasztott reakciólépés esetében kiszámítottam az összegyűjtött paraméterkészletek maximális eltérését egy kiválasztott, széles hőmérséklettartományban érvényes paraméterkészlettől. Így a kiválasztott paraméterkészlet körül egy hőmérsékletfüggő burkoló tartomány határozható meg, amely a reakció kezdeti bizonytalansági tartományának tekinthető. A 4.1. és 4.2. ábrán egy példa látható az $f(T)$ bizonytalansági függvény meghatározásáról, a 4.4. táblázat pedig az összes reakció esetében a meghatározott $f(T)$ függvény értékeinek tartományát tartalmazza a megadott hőmérsékletintervallumban.



4.1. ábra. A $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ reakció nagy nyomású határértékére meghatározott bizonytalansági tartomány. A szaggatott görbék az egyes közvetlen mérések eredményeit jelölik. A piros folytonos görbe a kiválasztott közvetlen mérést jelöli, amely körül a kék folytonos görbékkel határolt, a simított $f(T)$ függvény alapján meghatározható bizonytalansági tartomány található.



4.2. ábra. A $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ reakció nagy nyomású határértékére meghatározott kiindulási $f(T)$ függvény. Az üres négyzetek az adott hőmérsékleten kapott maximális eltéréseket jelölik a középvonaltól, a folytonos görbe az illesztett $f(T)$ függvényt jelöli.

Sorszám	T / K	$f(T)$
R1	800–2700	0,21–0,33
R43	800–1500	0,35
R98	300–2500	0,26–0,89
R151	300–2500	0,31–0,87
R153	300–2500	0,26–0,70
R248	800–2500	0,47–1,31
R251	800–1500	0,70
R266	800–1500	1
R271	800–1500	1

4.4. táblázat. Az egyes reakciókra meghatározott kezdeti $f(T)$ függvények tartománya a megadott hőmérsékletintervallumokban

Az R266 és R271 reakciók esetében nem található a szakirodalomban kellő mennyiségű publikált paraméterkészlet, hogy egy megalapozott hőmérsékletfüggő bizonytalanság megállapítható legyen. Ezen reakciók esetében a (2.11) egyenlet alapján a reakciósebességi együttható kovarianciamátrixában a σ_a szóráseérték becslésével az $f(T)$ függvény értéke hőmérsékletfüggetlen állandóként adható meg. Az R266 és R271 reakciók kezdeti $f(T)$ függvényére állandó 1 értéket használtam, a bizonytalansági tartomány középvértékének mindkét esetben a Healy és munkatársai [28] által megadott paraméterkészlet alapján számítható reakciósebességi együtthatókat használtam. Ezzel azt feltételeztem, hogy a reakciók tényleges reakciósebességi együtthatói a Healy és munkatársai által megadott érték ± 1 nagyságrendű tartományába esik.

Az R43 és R251 reakciók esetében nincs elegendő mérési adat bizonyos hőmérséklettartományokon, ezért ezeken a körülményeken nem becsülhető jól az $f(T)$ függvény. Ennek következtében ezekre a mérésekre is az előző bekezdésben tárgyalt módon becsültem a függvény értékét. Az R43 reakció esetében $f(T) = 0,35$, az R251 reakció esetében $f(T) = 0,70$ állandó értéket állapítottam meg. Mindkét becsült $f(T)$ érték reális azon mérési hőmérsékletek tartományában, amelyekre elegendő mennyiségű paraméterkészletet publikáltak. A NIST adatbázisa alapján gyűjtött paraméterkészleteket tartalmazó táblázatok a 8 fejezetben találhatók.

Az R1 reakció sebességi együtthatójának meghatározásáról már számos publikáció jelent meg a szakirodalomban [22, 34]. A reakciók NIST adatbázisból való kigyűjtését, valamint a reakcióra vonatkozó $f(T)$ függvényt Nagy és munkatársai [35] már elvégezték a korábbiakban.. A többi reakcióra a NIST adatbázisa alapján gyűjtött paraméterkészletek a 8.1 alfejezetben találhatók táblázatok formájában.

A kezdeti bizonytalansági tartományok meghatározása mellett egyes közvetlen mérési eredmények adatsorait az optimalizáció során is felhasználtam. A mérések kiválasztásának feltétele volt az, hogy viszonylag új, ezáltal megbízhatóbb mérési eredményeket tudjak felhasználni az optimalizációs módszerben. Ezen felül törekedtem arra, hogy a lehető legtöbb reakció sebességi együtthatóit meghatározó mérést válasszak be a felhasznált adatsorok közé. A kiválasztott közvetlen mérések a 4.5. táblázatban találhatók, amely tartalmazza a mérések hőmérséklettartományát, illetve az egyes kísérletek során alkalmazott mérési és detektálási módszereket.

Reakció sorszáma	Szerzők	T / K	Mérési módszer, detektálás
R1	Masten és mtsai. [36]	1449–3370	Lökéshullám-cső, $\cdot OH$ abszorpció
R1	Masten és mtsai. [36]	1452–2152	Lökéshullám-cső, H-ARAS
R1	Du és mtsai. [37]	2050–2899	Lökéshullám-cső, $\cdot OH$ abszorpció
R1	Yang és mtsai. [38]	1849–3549	Lökéshullám-cső, $\cdot OH$ abszorpció
R1	Ryu és mtsai. [39]	1052–2494	Lökéshullám-cső, $\cdot OH$ abszorpció
R1	Pirraglia és mtsai. [40]	962–1705	Lökéshullám-cső, H-ARAS
R1	Shin és mtsa. [41]	1103–2059	Lökéshullám-cső, H-ARAS
R1	Hwang és mtsai. [42]	972–3097	Lökéshullám-cső, $\cdot OH$ abszorpció
R1	Hong és mtsai. [43]	1091–1527	Lökéshullám-cső, H_2O abszorpció
R43	Vasudevan és mtsai. [44]	934–1670	Lökéshullám-cső, $\cdot OH$ abszorpció
R151	Du és mtsai. [45]	1175–1742	Lökéshullám-cső, $\cdot CH_3$ abszorpció
R151	Hwang és mtsai. [46]	1174–1649	Lökéshullám-cső, $\cdot CH_3$ abszorpció
R153	Bryukov és mtsai. [47]	467–826	Gyors áramlású reaktor, H-atom rezonancia fluoreszcencia
R153	Cao és mtsa. [48]	876–1016	Kvarcreaktor, gázkromatográfia
R251	Tully [49]	651–900	Lézerfotolízis és $\cdot OH$ lézerindukált fluoreszcencia
R251	Bhargava és mtsa. [50]	1450–1743	Molekulasugár-tömegspektrometria

4.5. táblázat. Az optimalizációban felhasznált közvetlen mérések

4.5. Az optimalizáció eredménye

Ebben az alfejezetben az elvégzett optimalizáció eredményeit összegzem. Bemutatom a modell általános javulását, amely magában foglalja a közvetett mérések során mért koncentrációértékek, illetve a közvetlen mérések során mért sebességi együttható-értékek leírhatóságát az optimalizált modell által, illetve a számított bizonytalansági tartományaikkal együtt megadott optimalizált sebességi együttható függvényeket az egyes reakciókra.

4.5.1 Optimalizált modell

A 4.6. táblázatban látható a (3.4) egyenlet szerint számítható célfüggvényérték a kiindulási és az optimalizált mechanizmus esetében az egyes adatkészletek szerinti bontásban, illetve az adatkészletek összességére.

		Adatsorok száma	Célfüggvényérték	
			Eredeti modell	Optimalizált modell
Közvetett mérések	Pirolíziskísérletek	3	3,78	2,93
	Oxidációs kísérletek	5	35,45	13,70
Közvetlen mérések		16	9,49	5,79
Teljes adatkészlet		24	48,72	22,43

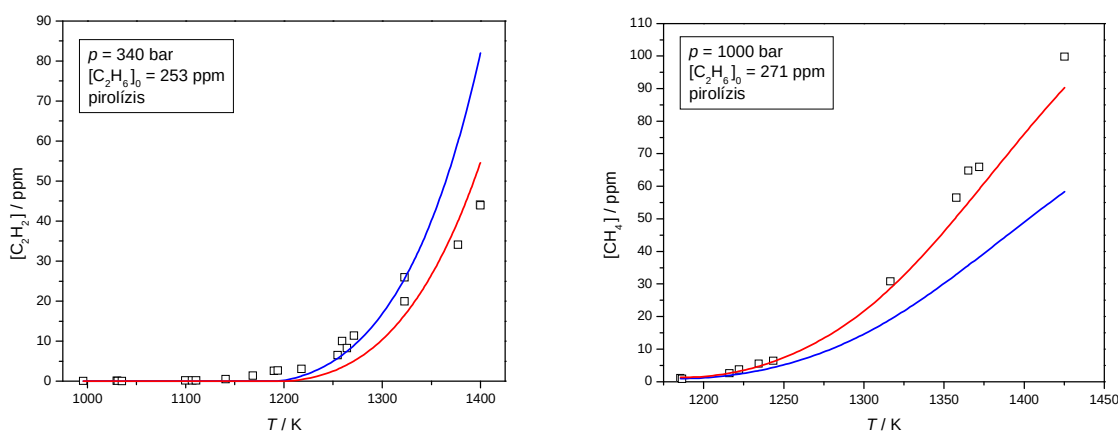
4.6. táblázat. A célfüggvény értéke adatkészletek szerinti bontásban az eredeti, illetve az optimalizált modellre nézve.

Látható, hogy mind az etán pirolízise és oxidációja során mért közvetett mérések, mind az egyes reakciók sebességi együtthatóit vizsgáló közvetlen mérések jelentősen jobban írhatóak le az optimalizált modellel, mint a kiindulásként használt redukált NUIG C5 v49 modellel. A célfüggvényértékek alapján is látható, hogy a legnagyobb mértékű javulás az oxidációs mérések leírásánál tapasztalható.

A 4.3.–4.5. ábrákon néhány példát mutatok be, amelyek a közvetett mérési adatsorok leírását mutatják be a kezdeti és az optimalizált modell használatával. A szimulált koncentráció-értékekre legfeljebb negyedfokú polinomokat, illetve spline függvényeket

illesztettem, a grafikonokon minden esetben azt a legalacsonyabb fokú illesztett függvényt ábrázoltam, amelyik a már megfelelően jellemzi a koncentrációértékek változásának tendenciáit. Erre azért volt szükség, mivel az azonos adatkészlethez tartozó mérések esetében is kismértékű eltérés tapasztalható az égési folyamatok nyomásaiban, amely a mért és szimulált anyagfajták koncentrációértékeinek szórásában nyilvánul meg. Ennek következtében az illesztések a szimulált koncentrációértékek tendenciáit könnyebben átláthatóvá teszik.

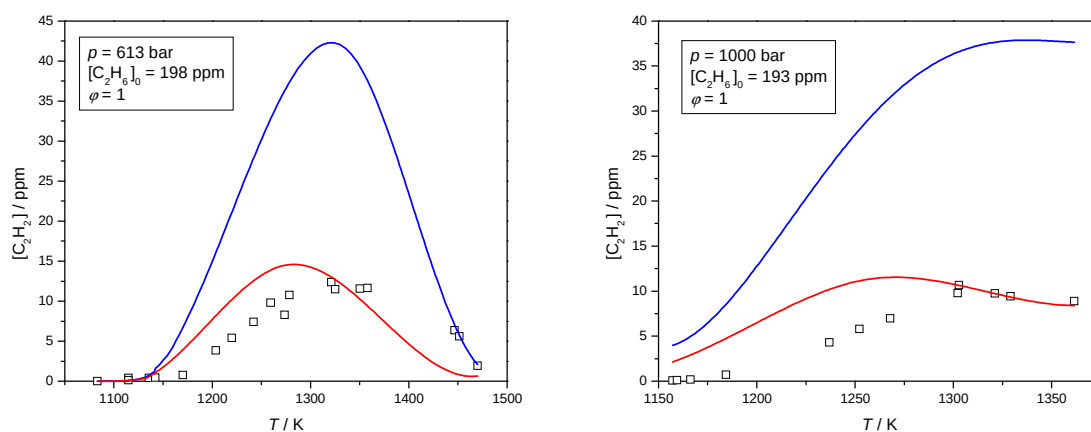
A pirolíziskísérletek szimulációjának eredménye jellemzően jól követte a mért koncentrációértékeket már az eredeti modell során is, az optimalizált modell viszont kis mértékben képes volt javítani szimulációs eredményeket. A legtöbb koncentrációprofil esetén nem történt nagymértékű változás a szimulációban. A legnagyobb mértékű javulást a 340 bar nyomáson mért C_2H_2 -koncentrációknál, valamint az 1000 bar nyomáson mért CH_4 -koncentrációknál érték el. A mért és szimulált értékek a 4.3. ábrán láthatóak.



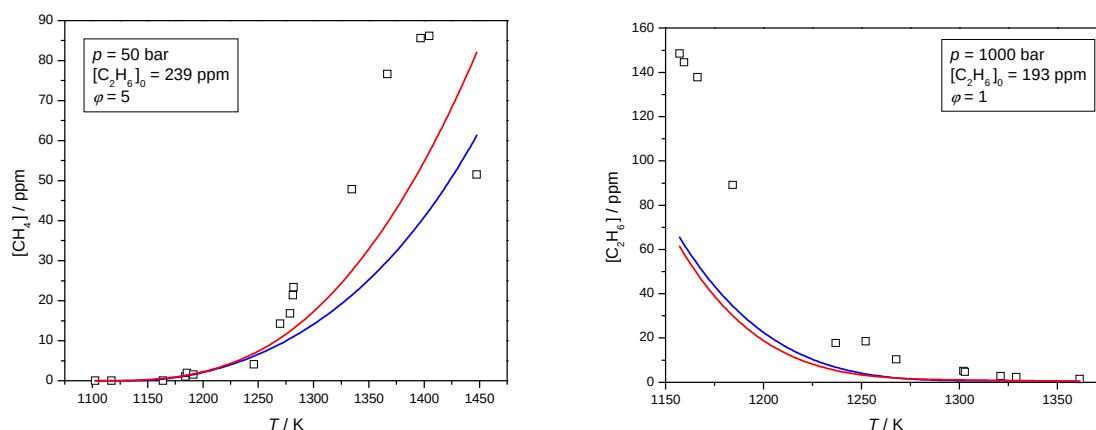
4.3. ábra. Pirolíziskísérletek során mért és modellezett C_2H_2 -koncentrációk illetve CH_4 -koncentrációk. Az üres négyzetek a mért koncentrációkat jelölik. A kék görbék az eredeti modellel, a piros görbék az optimalizált modellel számított koncentrációértékekre illesztett függvényeket jelölik. A kísérleti körülmények a grafikonon láthatóak.

A nagyobb, 340–1000 bar nyomáson mért sztöchiometrikus üzemanyag–oxidálószer arányú oxidációs kísérletsorozat ($\varphi = 1$) modellezésénél már számos esetben szignifikáns javulás észlelhető. Az eredeti modell a legtöbb anyagfajta koncentrációját alapvetően jól leírta, a C_2H_2 -koncentrációkat azonban rendre túlbecsülte. Az optimalizált modell esetében viszont ezen koncentrációértékek modellezése jelentősen jobb, erre megfelelő példa a 4.4. ábrán látható 613 bar és 1000 bar nyomáson mért, illetve szimulált C_2H_2 -koncentráció-értékek.

Néhány adatsor esetében nem történt jelentős változás. A viszonylag kis, 40–50 bar nyomáson végrehajtott oxidációs kísérletsorozatok modellezése kis mértékben javult, viszont nem minden tendenciát írt le jól az optimalizált modell sem. A szimuláció nehézségei főleg a C_2H_2 , illetve CH_4 komponensek koncentrációjánál merültek fel. Emellett a legnagyobb, 1000 bar nyomáson elvégzett pirolízis- és oxidációs kísérletek során az 1150–1250 K közötti hőmérséklettartományban mért C_2H_6 -, valamint C_2H_4 -koncentrációk esetében mind a kezdeti, mind az optimalizált modell alulbecsült értéket ad, jelentős változás nem tapasztalható. A 4.5. ábrán mindkettő említett esetre látható egy-egy példa.



4.4. ábra. Sztöchiometrikus oxidációs kísérletek során mért és modellezett C_2H_2 -koncentrációk. Az üres négyzetek a mért koncentrációkat jelölik. A kék görbék az eredeti modellel, a piros görbék az optimalizált modellel számított koncentrációértékekre illesztett függvényeket jelölik. A kísérleti körülmények a grafikonon láthatóak.



4.5 ábra. Oxidációs kísérletek során mért és modellezett CH_4 -, illetve C_2H_6 -koncentrációk. Az üres négyzetek a mért koncentrációkat jelölik. A kék görbék az eredeti modellel, a piros görbék az optimalizált modellel számított koncentrációértékekre illesztett függvényeket jelölik. A kísérleti körülmények a grafikonon láthatóak.

4.5.2. Optimalizált sebességi együtthatók

A kiválasztott reakciók optimalizált sebességi együtthatóit a 4.7. táblázat tartalmazza.

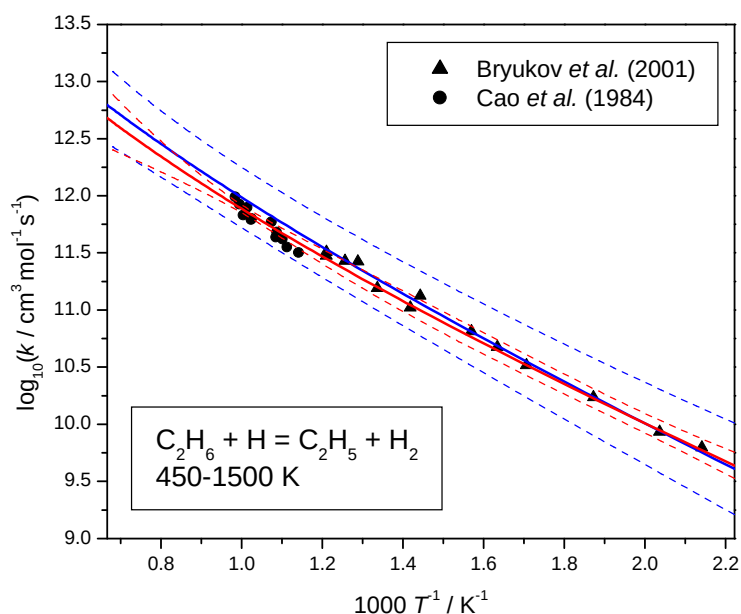
Sorszám	Reakció	$A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	n	$(E / R) / \text{K}$
R1	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	$2,310 \cdot 10^{16}$	-0,64	8676,56
R43	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$4,730 \cdot 10^{18}$	-1,41	2307,93
R98	$\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_4$	$1,106 \cdot 10^{17}$	-0,85	156,68
R151	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$	$1,250 \cdot 10^{12}$	0,33	-286,04
R153	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$2,632 \cdot 10^6$	2,22	2780,71
R248	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$1,403 \cdot 10^5$	2,84	7424,07
R251	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$2,011 \cdot 10^6$	2,07	1382,85
R266	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}$	$6,899 \cdot 10^{14}$	-0,52	2580,77
R271	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HCCO} + \text{OH}$	$9,160 \cdot 10^7$	1,87	15166,48

4.7. táblázat. Kiválasztott sebességi együtthatók optimalizált Arrhenius-paraméterei.

A vizsgált sebességi együtthatók bizonytalansági tartományai jellemzően javultak az optimalizáció során. Az R1, R153 és R251 reakciók esetében számottevő javulást értem el a bizonytalanság csökkenése tekintetében, mivel a teljes, mérési adatokat tartalmazó hőmérséklettartományban csökkent az $f(T)$ függvény értéke. Az R43, R151 és R248 reakciók esetében kis mértékben csökkent a kezdeti bizonytalansági tartomány bizonyos hőmérséklettartományokban, viszont a teljes vizsgált tartományra nézve hasonló eredményt kaptam, mint a kiindulási $f(T)$ függvények. Végül az R98, R266 és R271 reakciók bizonytalansági tartományai csak szűk, 200–300 K nagyságú intervallumban csökkentek a kiindulási értékeik alá, viszont az R266 és R271 reakciók esetében ebben a szűk hőmérséklettartományban viszonylag pontosan meghatározható sebességi együttható is új információt jelent a reakciók irodalma tekintetében.

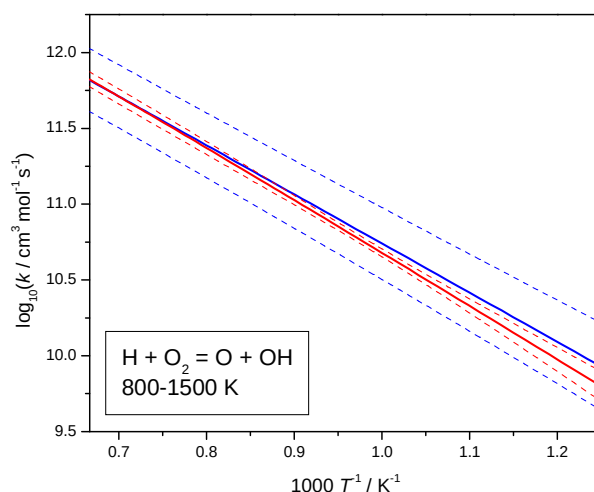
A továbbiakban néhány kiválasztott reakció esetében meghatározott sebességi együtthatót és azok kiindulási és optimalizált bizonytalansági tartományait tartalmazó ábrák segítségével mutatom be az optimalizáció eredményeit. A megfelelő reakciókhoz tartozó ábrákon az optimalizációhoz felhasznált direkt mérések során mért sebességi együttható-értékek is láthatóak.

A legjelentősebb javulás a $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$ reakció (R153) esetében tapasztalható. Az optimalizálás alapján lényegesen szűkebb bizonytalansági tartománnyal határozható meg a reakció sebességi együtthatója rendkívül széles hőmérséklettartományban, mint a szakirodalom alapján meghatározható függvény. Az optimalizált sebességi együttható a mérési adatok szempontjából releváns hőmérséklettartományban a kiindulási érték szűk környezetében található. A reakcióhoz két közvetlen mérési adatsort, Bryukov és munkatársai [47], illetve Cao és munkatársa [48] által mért adatsorokat használtam fel, amelyeket az optimalizált függvény kiválóan ír le. A kiindulási és az optimalizált sebességi együtthatót a bizonytalansági tartományukkal, valamint a közvetlen mérések során mért sebességi együttható-értékeket a 4.6. ábra mutatja be a mérések szempontjából lényeges 400–1500 K hőmérséklettartományban.



4.6. ábra. A $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$ (R153) reakció esetében meghatározott kiindulási és optimalizált sebességi együttható Arrhenius-ábrázolásban. A kék, illetve piros folytonos görbe rendre a kiindulási, illetve az optimalizált sebességi együtthatót jelöli. A kék, illetve piros szaggatott görbék a kiindulási, illetve az optimalizált sebességi együttható bizonytalansági tartományát jelölik. A fekete háromszögek Bryukov és mtsai. [47], a fekete körök Cao és mtsa. [48] által mért sebességi együttható-értékeket jelölik. Az ábrázolt hőmérséklettartomány a grafikonon látható.

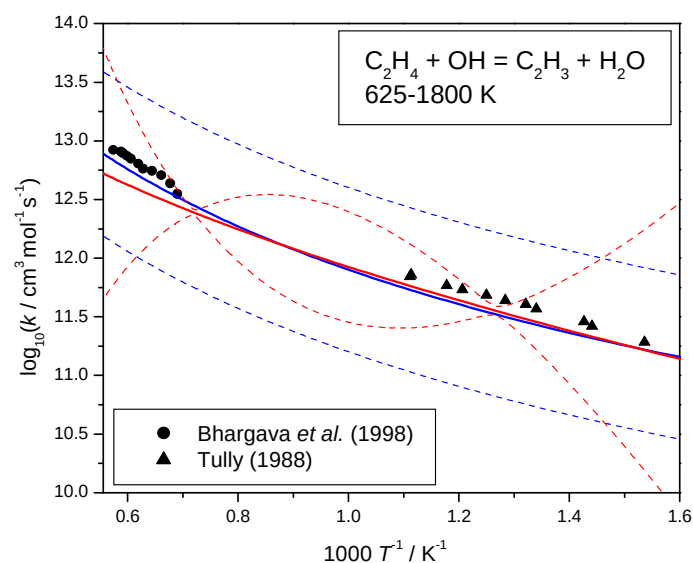
A $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ reakciónál (R1) is számottevő a meghatározott bizonytalansági tartomány szélességének csökkenése a NIST adatbázis alapján meghatározható bizonytalansági tartományhoz képest. Bár a reakció sebességi együtthatója más kiindulási adatsorok felhasználásával pontosabban meghatározható [22, 34], a bizonytalansági tartomány csökkenése és a közvetlen mérések leírásának javulása alapján látható, hogy az optimalizálási módszer eredményesen működik. A reakció kiindulási és optimalizált sebességi együtthatója a 4.7. ábrán látható a megfelelő bizonytalansági tartományukkal ábrázolva a 800–1500 K hőmérséklettartományban.



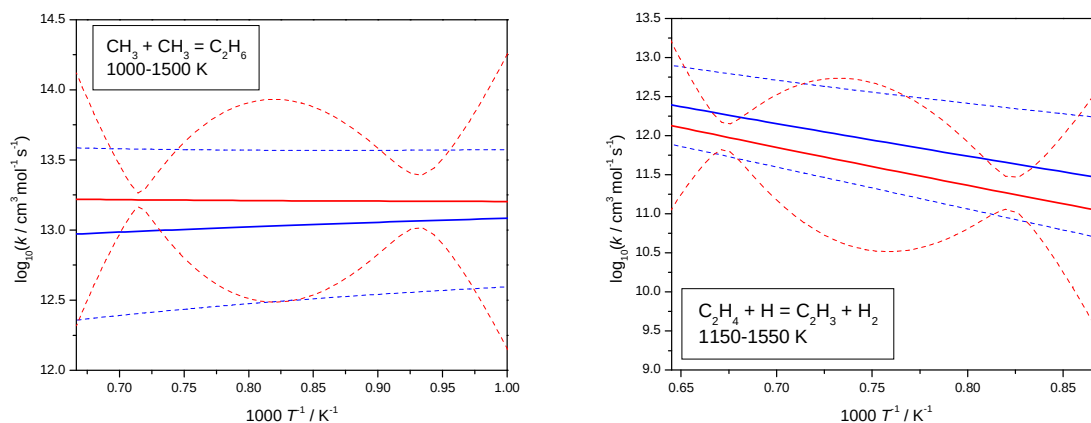
4.7. ábra. A $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ (R1) reakció esetében meghatározott kiindulási és optimalizált sebességi együttható Arrhenius-ábrázolásban. A kék, illetve piros folytonos görbe rendre a kiindulási, illetve az optimalizált sebességi együtthatót jelöli. A kék, illetve piros szaggatott görbék a kiindulási, illetve az optimalizált sebességi együtthatók bizonytalansági tartományát jelölik. Az ábrázolt hőmérséklettartomány a grafikonon látható.

A $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$ reakció (R251) esetében is jelentős javulás tapasztalható a felhasznált méréseket lefedő hőmérséklettartományban. A reakció vizsgálatához felhasznált követlen mérésekből származó sebességi együttható-értékeket (Tully [49], Bhargava és mtsa. [50]) is jól, jelentős változás nélkül írja le az optimalizált modell a kiindulási modellhez képest. A sebességi együttható ábrázolása a 600–1800 K hőmérséklettartományban a 4.8. ábrán látható.

Egyes reakciók esetében az optimalizált sebességi együtthatók bizonytalansági tartománya a mérések alapján lefedett hőmérséklettartományban alapvetően kis bizonytalansággal rendelkezik, viszont bizonyos hőmérsékleti intervallumban a kezdeti bizonytalansági tartománynál szélesebb bizonytalansággal határozható meg a sebességi együttható. Ezekre példa a 4.9. ábrán látható $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ (R151) és $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$ (R248) reakciók esetében meghatározott sebességi együtthatók. Az R151 reakció esetében két közvetlen mérési adatsort is felhasználtam az optimalizáció során, viszont ezek eredményeit nem ábrázoltam a grafikonon. Mivel a méréseket a reakció átmeneti nyomástartományában mérték, ahol a kis nyomásra extrapolált reakciósebességi együttható is befolyásolja a reakció kimenetelét, így a mért sebességi együttható-értékek nem ábrázolhatók a nagy nyomású határt leíró sebességi együtthatóval együtt.

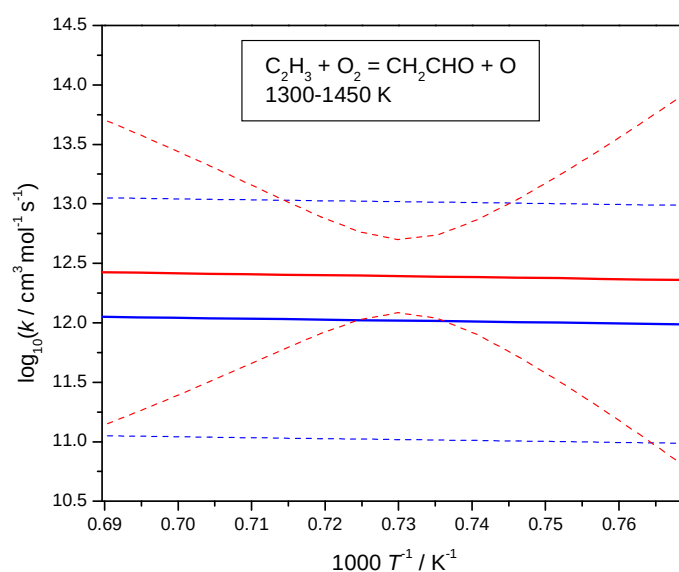


4.8. ábra. A $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (R251) reakció esetében meghatározott kiindulási és optimalizált sebességi együttható Arrhenius-ábrázolásban. A kék, illetve piros folytonos görbe rendre a kiindulási, illetve az optimalizált sebességi együtthatót jelöli. A kék, illetve piros szaggatott görbék a kiindulási, illetve az optimalizált sebességi együtthatók bizonytalansági tartományát jelölik. A fekete háromszögek Tully [49], a fekete körök Bhargava és mtsa. [50] által mért sebességi együttható-értékeket jelölik. Az ábrázolt hőmérséklettartomány a grafikonon látható.



4.9. ábra. A $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ (R151) és $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$ (R248) reakciók esetében meghatározott kiindulási és optimalizált sebességi együtthatók Arrhenius-ábrázolásban. A kék, illetve piros folytonos görbék rendre a kiindulási, illetve az optimalizált sebességi együtthatókat jelölik. A kék, illetve piros szaggatott görbék a kiindulási, illetve az optimalizált sebességi együtthatók bizonytalansági tartományát jelölik. Az ábrázolt hőmérséklettartományok a grafikonon találhatóak.

A $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}$ (R266) és $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HCCO} + \text{OH}$ (R271) reakciók sebességi együtthatóiról a szakirodalomban nem található lényeges információ. Az optimalizáció során bár viszonylag szűk hőmérséklettartományban, de a kezdeti becslésnél kisebb bizonytalansággal lehetett meghatározni a reakciók sebességi együtthatóit. Ez a hőmérséklettartomány körülbelül az 1200–1500 K intervallumot öleli fel, ahol a reakciók az érzékenységtartomány szerint fontosnak tűntek a reakciómechanizmus szempontjából. A 4.10. ábrán az R266 reakció sebességi együtthatója látható.



4.10. ábra. A $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}$ (R266) reakció esetében meghatározott kiindulási és optimalizált sebességi együttható Arrhenius-ábrázolásban. A kék, illetve piros folytonos görbe rendre a kiindulási, illetve az optimalizált sebességi együtthatót jelöli. A kék, illetve piros szaggatott görbék a kiindulási, illetve az optimalizált sebességi együttható bizonytalansági tartományát jelölik. Az ábrázolt hőmérséklettartomány a grafikonon található.

5. Összefoglalás

Dolgozatomban a Tranter és munkatársai [1-3] által mért nagynyomású lökeshullámcső-kísérletek újraértékelését ismerttettem. A mérésekkel széles hőmérséklettartományban (829–1491 K), illetve minden eddignél szélesebb nyomástartományban (5–1000 bar) vizsgálták etán pirolízisét és oxidációját. Munkám során egy olyan összetett reakciómechanizmust állítottam fel, amely nagy, akár 1000 bar nyomáson is megfelelően írja le a végbemenő égési folyamatokat.

A modell megalkotásához az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratóriuma által kidolgozott optimalizációs módszert használtam. Kiindulási modellem a Healy és munkatársai által készített NUIG C5 v49 modell [28] három szénatomszámú anyagfajtáig redukált változata volt. Lokális érzékenységanalízis alapján beazonosítottam az etán nagy nyomású pirolízise és oxidációja során végbemenő 9 legfontosabb elemi reakciót. A kiválasztott reakciókra a szakirodalomban található közvetlen mérések, illetve kvantumkémiai számítások alapján meghatároztam azok sebességi együtthatóinak hőmérsékletfüggő bizonytalansági tartományait.

A 9 kiválasztott reakció optimalizációját a Reakciókinetikai Laboratórium által készített Optima program segítségével végeztem el. Az optimalizációhoz a Tranter és munkatársai által 40–1000 bar nyomáson mért 8 közvetett mérési adatsort, illetve a kiválasztott reakciók sebességi együtthatóit vizsgáló, összesen 16 összegyűjtött közvetlen mérési adatsort használtam fel.

Sorszám	Reakció	$A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	n	$(E / R) / \text{K}$
R1	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	$2,310 \cdot 10^{16}$	−0,64	8676,56
R43	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$4,730 \cdot 10^{18}$	−1,41	2307,93
R98	$\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_4$	$1,106 \cdot 10^{17}$	−0,85	156,68
R151	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$	$1,250 \cdot 10^{12}$	0,33	−286,04
R153	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$2,632 \cdot 10^6$	2,22	2780,71
R248	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$1,403 \cdot 10^5$	2,84	7424,07
R251	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$2,011 \cdot 10^6$	2,07	1382,85
R266	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}$	$6,899 \cdot 10^{14}$	−0,52	2580,77
R271	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HCCO} + \text{OH}$	$9,160 \cdot 10^7$	1,87	15166,48

4.7. táblázat. Kiválasztott sebességi együtthatók optimalizált Arrhenius-paraméterei.

A kapott modell lényegesen jobban írja le mind a nagy nyomáson mért koncentrációprofilokat, mind az összegyűjtött közvetlen sebességi együtttható-méréseket, mint a kiindulásként használt NUIG C5 v49 modell. Az eredményként kapott sebességi együttthatók közül a $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$, a $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$, illetve a $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ reakcióké nagy pontossággal meghatározhatóak voltak. További három reakció, a $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$, a $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$, és a $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$ reakciók esetében a becsült bizonytalanság hasonló mértékű volt, mint a közvetlen mérések alapján meghatározható érték. A maradék három reakció esetében csak szűk hőmérséklettartományban kaptam a szakirodalom alapján meghatározható bizonytalanságnál kisebb értékeket. Közülük a $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}$ és $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HCCO} + \text{OH}$ reakciókról nem található számottevő információ az irodalomban, így a modell optimalizációja új információt szolgáltatott a két reakció sebességi együttthatójáról.

6. Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt hálás köszönettel tartozom témavezetőimnek, Turányi Tamásnak és Varga Tamásnak, akiknek áldozatos munkája nélkül nem jöhetett volna létre ez a dolgozat. Továbbá szeretném megköszönni az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratórium minden munkatársának, különös tekintettel Valkó Évának és Pálvölgyi Róbertnek, hogy segítségükkel és hozzáállásukkal hozzájárultak a dolgozat elkészüléséhez.

Továbbá szeretnék köszönetet mondani Kenneth Brezinskynek, aki lehetővé tette, hogy felhasználjam a csoportja által végrehajtott mérések eredményeit.

7. Irodalomjegyzék

- [1] R.S. Tranter, R. Sivaramakrishnan, K. Brezinsky, M.D. Allendorf, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2001–2010.
- [2] R.S. Tranter, H. Ramamoorthy, A. Raman, K. Brezinsky, M.D. Allendorf, *Proc. Combust. Inst.* 29 (2002) 1267–1276.
- [3] R.S. Tranter, A. Raman, R. Sivaramakrishnan, K. Brezinsky, *Int. J. Chem. Kinet.* 37 (2005) 306–331.
- [4] G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner, V.V. Lissianski, Z. Qin: GRI-Mech 3.0, available at http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- [5] J.A. Miller, S.J. Klippenstein, S.H. Robertson, *Proc. Combust. Inst.* 28 (2000) 1479–1486.
- [6] D.L. Baulch, C.T. Bowman, C.J. Cobos, R.A. Cox, T. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R.W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 34 (2005) 757–1397.
- [7] T. Nagy, T. Turányi, *Int. J. Chem. Kinet.* 43 (2011) 359–378.
- [8] M.T. Reagan, H.N. Najm, R.G. Ghanem, O.M. Knio, *Combust. Flame* 132 (2003) 545–555.
- [9] M.T. Reagan, H.N. Najm, B.J. Debusschere, O.P. Le Maitre, O.M. Knio, R.G. Ghanem, *Combustion Theory Modelling* 8 (2004) 607–632.
- [10] D.A. Sheen, X. You, H. Wang, T. Lovas, *Proc. Combust. Inst.* 32 (2009) 535–542.
- [11] D.A. Sheen, H. Wang, *Combust. Flame* 158 (2011) 645–656.
- [12] M. Frenklach, *Combust. Flame* 58 (1984) 69–72.
- [13] M. Frenklach, H. Wang, M.J. Rabinowitz, *Prog. Energy Combust. Sci.* 18 (1992) 47–73.
- [14] M. Frenklach, A. Packard, P. Seiler, in: *American Control Conference, Anchorage, 2002*, pp. 4135–4140.
- [15] M. Frenklach, A. Packard, P. Seiler, R. Feeley, *Int. J. Chem. Kinet.* 36 (2004) 57–66.
- [16] R. Feeley, P. Seiler, A. Packard, M. Frenklach, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 9573–9583.
- [17] R. Feeley, M. Frenklach, M. Onsum, T. Russi, A. Arkin, A. Packard, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 6803–6813.
- [18] M. Frenklach, *Proc. Combust. Inst.* 31 (2007) 125–140.
- [19] PrIme database, available at <http://www.primekinetics.org>
- [20] T. Turanyi, T. Nagy, I.G. Zsely, M. Cserhádi, T. Varga, B.T. Szabó, I. Sedyó, *Int. J. Chem. Kinet.* 44 (2012) 284–302.

- [21] I.G. Zsely, T. Varga, T. Nagy, M. Cserhádi, T. Turányi, S. Pueuker, M. Braun-Unkhoff, C. Naumann, U. Riedel, *Energy* (2012) 85–93.
- [22] T. Varga, T. Nagy, C. Olm, I.G. Zsély, R. Pálvölgyi, É. Valkó, G. Vincze, M. Cserhádi, H.J. Curran, T. Turányi, *Proc. Combust. Inst.* 35 (2015) in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2014.1006.1071>.
- [23] T. Varga, I.G. Zsély, T. Turányi, T. Bentz, M. Olzmann, *Int. J. Chem. Kinet.* 46 (2014) 295–304.
- [24] A. Saltelli, M. Scott, K. Chen, *Sensitivity analysis*, Wiley, Chichester, 2000.
- [25] T. Turányi, *J. Math. Chem.* 5 (1990) 203–248.
- [26] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, in, Sandia National Laboratories, 1991.
- [27] A.E. Lutz, R.J. Kee, J.A. Miller, in, Sandia National Laboratories Report SAND87-8248, 1988.
- [28] D. Healy, D.M. Kalitan, C.J. Aul, E.L. Petersen, G. Bourque, H.J. Curran, *Energ. Fuel* 24 (2010) 1521–1528.
- [29] N. Donato, C. Aul, E. Petersen, C. Zinner, H. Curran, G. Bourque, *J. Eng. Gas Turb. Power* 132 (2010) 051502.
- [30] D. Healy, N.S. Donato, C.J. Aul, E.L. Petersen, C.M. Zinner, G. Bourque, H.J. Curran, *Combust. Flame* (2010) 1540–1551.
- [31] D. Healy, N.S. Donato, C.J. Aul, E.L. Petersen, C.M. Zinner, G. Bourque, H.J. Curran, *Combust. Flame* (2010) 1526–1539.
- [32] D. Healy, M.M. Kopp, N.L. Polley, E.L. Petersen, G. Bourque, H.J. Curran, *Energ. Fuel* 24 (2010) 1617–1627.
- [33] J.A. Manion, R.E. Huie, R.D. Levin, J.D.R. Burgess, V.L. Orkin, W. Tsang, W.S. McGivern, J.W. Hudgens, V.D. Knyazev, D.B. Atkinson, E. Chai, A.M. Tereza, C.-Y. Lin, T.C. Allison, W.G. Mallard, F. Westlet, J.T. Herron, R.F. Hampson, D.H. Frizzell: 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., available at <http://kinetics.nist.gov/>
- [34] T. Turányi, T. Nagy, I.G. Zsély, M. Cserhádi, T. Varga, B.T. Szabó, I. Sedyó, P.T. Kiss, A. Zempléni, H.J. Curran, *Int. J. Chem. Kinet.* 44 (2012) 284–302.
- [35] T. Nagy, É. Valkó, I. Sedyó, I.G. Zsély, M.J. Pilling, T. Turányi, *Combust. Flame* submitted (2014).
- [36] D.A. Masten, R.K. Hanson, C.T. Bowman, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7119–7128.
- [37] H. Du, J.P. Hessler, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 1077–1092.
- [38] H. Yang, W.C. Gardiner, K.S. Shin, N. Fujii, *Chem. Phys. Lett.* 231 (1994) 449–453.
- [39] S.O. Ryu, S.M. Hwang, M.J. Rabinowitz, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 13984–13991.

- [40] A.N. Pirraglia, J.V. Michael, J.W. Sutherland, R.B. Klemm, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 282–291.
- [41] K.S. Shin, J.V. Michael, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 262–273.
- [42] S.M. Hwang, S.O. Ryu, K.J. De Witt, M.J. Rabinowitz, *Chem. Phys. Lett.* 408 (2005) 107–111.
- [43] Z. Hong, D.F. Davidson, E.A. Barbour, R.K. Hanson, *Proc. Combust. Inst.* 33 (2011) 309–316.
- [44] V. Vasudevan, D.F. Davidson, R.K. Hanson, *Int. J. Chem. Kinet.* 37 (2005) 98–109.
- [45] H. Du, J.P. Hessler, P.J. Ogren, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 974–983.
- [46] S.M. Hwang, H.G.G. Wagner, T. Wolff, *Symp. Int. Combust. Proc.* 23 (1991) 99–105.
- [47] M.G. Bryukov, I.R. Slagle, V.D. Knyazev, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 6900–6909.
- [48] J.R. Cao, M.H. Back, *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* 62 (1984) 86–91.
- [49] F.P. Tully, *Chem. Phys. Lett.* 143 (1988) 510–514.
- [50] A. Bhargava, P.R. Westmoreland, *Combust. Flame* 113 (1998) 333–347.

8. Melléklet

Irodalmi adatok a fontos reakciólépések sebességi paramétereire

Az alábbi táblázatokat a NIST Reakciókinetikai Adatbázisa [33] alapján állítottam össze. Az $f(T)$ bizonytalansági függvény számítása során középvnalként felhasznált paraméterkészleteket a táblázatokban félkövéren jelöltem. A táblázatokban a publikációk típusát az alábbi rövidítésekkel jelöltem: irodalmi áttekintésen alapuló javaslat – I, kísérlet – K, elméleti számítás – E. A publikációkat jelölő NIST azonosító a megjelenés évét, a szerzők vezetéknevének kezdőbetűit, valamint a megfelelő folyóiratban a publikációt tartalmazó oldalszámokat tartalmazza.

Típus	NIST azonosító	T / K	$A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	n	$(E / R) / K$
I	2001ATK/BAU1-56	220-300	4,94E+12	0	-40
I	1997DEM/SAN1-266	200-300	6,03E+12	0	0
I	1997ATK/BAU521-1011	240-300	5,18E+12	0	-20
I	1994DEM/SAN	200-300	6,03E+12	0	0
I	1992BAU/COB411-429	300-3000	3,43E+09	1,18	-225
I	1992ATK/BAU1125-1568	240-300	5,30E+12	0	-25
I	1989ATK/BAU881-1097	230-580	9,64E+12	0	110
I	1986ATK69	228-426	5,42E+12	0	0
I	1984WAR197C	300-2500	3,00E+13	0	601
I	1986TSA/HAM1087	200-1600	3,44E+09	1,18	-225
K	2005VAS/DAV98-109	934-1670	1323	2,99	-2188
K	1991BOT/COH1075-1094	1200	1,17E+13	0	0
K	1989YET/RAB4088-4097	298	4,67E+12	0	0
K	1988ZAB/FLE117	296-576	1,00E+13	0	86
K	1986VAN/OLD127	1200-1600	1,80E+13	0	220
K	1984TEM/WAG415	296	4,90E+12	0	0
K	1984NIK/MAK5342	299	5,06E+12	0	0
K	1980STI/NAV2254	228-362	6,32E+12	0	0
K	1978SMI519	268-334	4,41E+13	0	722
K	1978NIK/MAK132	298	9,04E+12	0	0
K	1978ATK/PIT3581	299-426	7,53E+12	0	88
K	1977VAN/VAN1133	300-1600	3,90E+13	0	705
K	1971MOR/NIK1991	298	8,43E+12	0	0
E	2006XU/ZHU322-326	400-3000	1,94E+06	2,11	-849
E	2006XU/ZHU322-326	200-400	1475	2,98	-1750
E	1992FRA7597-7602	295-305	8,55E+13	0	810
E	1973PEE/MAH133	1400-1800	2,30E+13	0	0

8.1. táblázat. A $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ reakcióra összegyűjtött paraméterkészletek.

Típus	NIST azonosító	T / K	$A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	n	$(E / R) / K$
I	1994BAU/COB847-1033	300-1000	2,11E+14	0	0
I	1992BAU/COB411-429	300-1000	2,11E+14	0	0
I	1986TSA/HAM1087	300-2500	1,21E+15	-0,4	0
I	1984WAR197C	300-2500	5,99E+16	-1	0
K	1991FOR3612-3620	300-1000	1,59E+16	-0,6	189
K	1990COB/TRO129-149	300-3000	2,11E+14	0	0
K	1989TSA71-86	293-750	1,20E+15	-0,4	0
K	1989PIL267-291	300	2,83E+14	0	0
K	1989BRO/MAC4047-4059	300-600	2,83E+14	0	0
K	1985BRO/MAC413	504	2,11E+14	0	0
K	1980SWO/HOC129	296	1,20E+14	0	0
K	1980PAT/PIL279	300	9,04E+13	0	0
K	1977CHE/YEH1982	308	2,00E+14	0	0
K	1977CHE/LEE687	308	1,50E+14	0	0
K	1970HAL/LEA575	290	2,30E+12	0	0
K	1969DOD/LAV391	293	1,02E+13	0	0
E	2008GOL310-319	300-2000	2,11E+14	0	0
E	2005HAR/GEO4646-4656	200-2000	6,93E+13	0,18	0
E	1994TAK/MOM74-85	300-2000	1,93E+14	0	138
E	1987HAS/MON2916-2922	200-1000	2,00E+14	0	98
E	1985COB/TRO1010-1015	300-2200	2,70E+14	0	201

8.2. táblázat. A $\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_4$ reakcióra összegyűjtött paraméterkészletek.

Típus	NIST azonosító	T / K	$A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	n	$(E / R) / K$
I	1995ROB/PIL13452-13460	296-2000	3,26E+16	-1,1	160
I	1994BAU/COB847-1033	300-2000	3,61E+13	0	0
I	1992BAU/COB411-429	300-2000	3,61E+13	0	0
I	1986TSA/HAM1087	300-2500	1,01E+15	-0,64	0
I	1984WAR197C	300-2000	2,40E+14	-0,4	0
I	1980BAU/DUX313	250-420	2,40E+13	0	0
I	1968SHA/TOB2337	394-571	2,00E+12	0,5	0
K	2003WAN/HOU11414-11426	200-1350	2,28E+15	-0,69	88
K	2003HAN/HAV2981-2987	295	2,53E+13	0	0
K	2003COD/ROM5119-5134	155	4,20E+13	0	0
K	2003COD/ROM5119-5134	155	4,11E+13	0	0
K	2003COD/ROM5119-5134	155	4,16E+13	0	0
K	2002COD/PAY6060-6067	298	1,29E+13	0	0
K	2002COD/PAY6060-6067	202	3,04E+13	0	0
K	2002COD/PAY6060-6067	202	3,93E+13	0	0
K	2002COD/PAY6060-6067	298	1,47E+13	0	0
K	2002COD/PAY6060-6067	202	3,16E+13	0	0
K	2001WAN/FOC8449-8455	300	2,77E+13	0	0
K	1996DU/HES974-983	296-1800	9,06E+16	-1,2	295
K	1993HWA/RAB157-162	1300-1700	2,37E+12	0	0
K	1991WAL/GRO107-114	200-2000	9,03E+16	-1,17	320
K	1991HWA/WAG99-105	1200-1600	5,37E+16	-1,1	320
K	1991FOR3612-3620	300-2000	5,69E+16	-1,11	295
K	1991FAH/LAU3218-3224	298	3,13E+13	0	0
K	1989TSA71-86	298-2000	1,02E+15	-0,64	0
K	1988WAG/WAR2462-2471	296-2000	9,06E+16	-1,18	329
K	1988SLA/GUT2455-2462	296-906	9,06E+16	-1,18	329
K	1988PAG/MUN375	298	3,50E+13	0	0
K	1987ANA/ART277-287	308	2,08E+13	0	0
K	1986MOL/MOZ854	1270-2210	2,00E+11	0	-3600
K	1986FRA422	1950-2300	8,00E+12	0	0
K	1986ART/BIO1257	373-463	2,81E+13	0	0
K	1986ART331	302	2,39E+13	0	0
K	1985MAC/PIL2268-2274	296-577	2,47E+13	0	-137
K	1985BOR/COB337	298	3,44E+13	0	0
K	1984HIP/LUT1-12	298	3,49E+13	0	0
K	1983MAC/PIL430	296-577	1,67E+13	0	-154
K	1983ART/ANA647	308	1,90E+13	0	0
K	1982LAG/BAU568	298	2,83E+13	0	0
K	1981SKI/ROG481	298	2,75E+13	0	0
K	1980PAC/WIM2221	823	2,20E+13	0	0

K	1980ADA/BAS949	298	3,20E+13	0	0
K	1979ZAS/SMI575	1750	1,32E+13	0	0
K	1979SEP/MAR835	640-818	3,98E+12	0	0
K	1979SEP/MAR835	750	5,01E+12	0	0
K	1978PAC/WIM593	821	6,81E+12	0	0
K	1977HOC/GHO3	295	3,10E+13	0	0
K	1977HEL/MAN4128	1000	1,41E+13	0	0
K	1977GLA/QUA949	1400	1,75E+13	0	0
K	1976PAR/PAU1935	250-450	2,41E+13	0	0
K	1976GLA/QUA304	1200-1500	1,02E+13	0	0
K	1976CAL/MET275	295	3,31E+13	0	0
K	1974POH/LEI207	298	2,70E+13	0	0
K	1974JAM/SIM887	298	3,37E+13	0	0
K	1973TRU/RIC721	313	2,41E+13	0	0
K	1973BAY/BRO228	295	2,40E+13	0	0
K	1973BAS/LAU1053	298	5,74E+13	0	0
K	1972TEN/JON1267	303-603	2,62E+13	0	216
K	1971WAA/RAB105-125	298-900	1,41E+14	0	710
K	1971CLA/IZO1295	1120-1400	8,43E+12	0	0
K	1970HAL/LEA575	290	2,00E+13	0	0
K	1970CLA/IZO2982	1100-1400	1,02E+13	0	0
K	1970CLA/IZO2982	1100-1400	8,43E+12	0	0
K	1970BAS/JAM215	298	2,60E+13	0	0
K	1969VAN/CAL101	293	2,43E+13	0	0
K	1963MAR/POL360	407	2,30E+13	0	0
K	1963KEB351	298	4,82E+13	0	0
K	1957MOS/ROB130	298	3,80E+13	0	0
K	1953KIS/ROB1637-1643	438	3,70E+13	0	0
K	1953ING/LOS368	434-1090	5,52E+10	0,5	-1090
K	1953ING/LOS1135-1144	434-1090	2,39E+12	0	-763
K	1951GOM/KIS85	398-493	4,50E+13	0	0
E	2006KLI/GEO1133-1147	200-2000	9,45E+14	-0,54	68
E	1999KLI/HAR9388-9398	1950	2,07E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	2600-2600	1,84E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	3000	1,69E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	539	3,29E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	1050	2,54E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	906	2,67E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	810	2,79E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	700	2,96E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	1200	2,43E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	1350	2,34E+13	0	0

E	1999KLI/HAR9388-9398	1525	2,25E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	1700	2,17E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	474	3,43E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	2250	1,95E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	513	3,34E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	407	3,57E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	370	3,65E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	296	3,78E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	245	3,85E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	200	3,88E+13	0	0
E	1999KLI/HAR9388-9398	577	3,20E+13	0	0
E	1998PES/PIL8526-8536	300-2000	8,70E+17	-1,41	502
E	1997DEA/BAU9681-9693	290	3,56E+13	0	0
E	1985COB/TRO1010-1015	300-1300	3,39E+13	0	54
E	1976VAN201	1350	2,00E+13	0	0
E	1956SHE939	398-448	2,20E+13	0	0
E	1951GOM/KIS85	298-493	2,10E+12	0,5	0

8.3. táblázat. A $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ reakcióra összegyűjtött paraméterkészletek.

Típus	NIST azonosító	T / K	$A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	n	$(E / R) / K$
I	2001BRY/SLA6900-6909	357-826	6,26E+13	0	4357
I	1992BAU/COB411-429	300-2000	1,44E+09	1,5	3730
I	1986TSA/HAM1087	300-2500	554	3,5	2600
I	1984WAR197C	300-2000	541	3,5	2620
I	1984CAO/BAC961-966	300-2000	1,00E+14	0	4830
I	1974CAM/MAR1434	290-1290	1,32E+14	0	4720
I	1964BAL/MEL1785	813-1100	1,31E+14	0	4890
K	2001BRY/SLA6900-6909	467-826	5,72E+13	0	4316
K	1986JON/MA2192	298	1,39E+07	0	0
K	1984CAO/BAC86	876-1020	5,25E+14	0	6440
K	1979BAL/WAL140	753-773	1,31E+14	0	4720
K	1978LED/VIL392	281-1480	5,01E+13	0	4580
K	1977JON/MOR1311	357-544	1,07E+14	0	4640
K	1974KAL/SHE7	1020-1120	2,40E+12	0	0
K	1974CAM/MAR1434	503-753	1,86E+14	0	4920
K	1972KAL/KOR1125	1070-1170	3,31E+12	0	0
K	1971BAK/BAL291	298-753	1,32E+14	0	4880
K	1970BAL/HOP189	773	2,01E+11	0	0
K	1969AZA/FIL49	290-579	1,11E+14	0	4680
K	1969AZA/FIL193-196	290-509	7,83E+13	0	4580
K	1967AZA577-584	843-933	7,23E+13	0	4780
K	1965BAL/JAC423-433	300-873	1,32E+14	0	4880
K	1963YAN562	400-500	1,00E+12	0,5	4330
K	1963FEN/JON597	900-1430	1,38E+14	0	4880
K	1962GOR/NAL946	673-823	3,37E+14	0	6140
K	1953BER/LER50	353-436	3,40E+12	0	3420
E	2001BRY/SLA6900-6909	300-3000	2,68E+07	1,98	3183
E	2001BRY/SLA6900-6909	200-400	2,24E-16	9,72	467
E	1973CLA/DOV2147	300-1800	536	3,5	2620
E	1964BAL/JAC423-433	753-813	1,32E+14	0	4880

8.4. táblázat. A $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$ reakcióra összegyűjtött paraméterkészletek.

Típus	NIST azonosító	T / K	$A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	n	$(E / R) / K$
I	1992BAU/COB411-429	700-2000	5,42E+14	0	7500
I	1986TSA/HAM1087	300-2500	1,33E+06	2,5	6160
I	1984WAR197C	700-2000	1,50E+14	0	5140
K	1988JAY/PAC719	900	8,99E+10	0	0
K	1981HAU/SAN149	1110-1240	3,55E+14	0	7220
K	1975NAM/SHE851	1070-1170	1,50E+11	0	0
K	1974YAM938	1090-1270	1,90E+13	0	5180
K	1974YAM532	1020-1270	1,90E+13	0	5180
K	1966BAL/SIM2486-2498	813	2,50E+11	0	0
K	1963AZA/NAL1095-1098	843-933	9,04E+12	0	3620
E	2007HUY/PAN2156-2165	300-3000	1,27E+05	2,8	5862
E	1998BHA/WES333-347	1850-2150	4,49E+07	2,1	6726
E	1996KNY/BEN11346-11354	200-3000	5,07E+07	1,9	6520
E	1988WEI/BEN4080	300-1500	3,17E+11	0,7	4030
E	1988MAN/LOU1547-1555	872-1080	1,00E+14	0	7550
E	1977JUS/ROT961	1700-2000	5,00E+15	0	11500
E	1975NAM/SHE851	1070-1170	8,47E+12	0	4530
E	1973PEE/MAH53C	1200-1700	1,10E+14	0	4280
E	1967BEN/HAU1735	1170-1430	6,31E+13	0	3020

8.5. táblázat. A $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$ reakcióra összegyűjtött paraméterkészletek.

Típus	NIST azonosító	T / K	$A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	n	$(E / R) / K$
I	1992BAU/COB411-429	650-1500	2,05E+13	0	2990
I	1986TSA/HAM1087	300-2500	1,57E+04	2,75	2100
I	1984WAR197C	500-2000	3,00E+13	0	1500
K	1998BHA/WES333-347	1850-2150	5,53E+05	2,31	1459
K	1989WES/THO863-871	1000-1200	2,00E+13	0	3000
K	1988TUL510	650-901	2,02E+13	0	2990
K	1987LIU/MUL25	748-1170	1,45E+13	0	2100
K	1966BAL/SIM2486-2498	813	1,10E+13	0	0
K	1965WES/FRI473	1250-1400	1,00E+13	0	0
K	1949AVR/LOR867	623-724	1,08E+13	0,5	3020
E	2008HUY/BAR1436-1444	250-3000	0,13	4,2	-433
E	2002LIU/DIN1021-1027	200-5000	4,57E+05	2,53	2189
E	1988LIU/MUL3828	723-1170	2,10E+06	2,01	585

8.6. táblázat. A $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$ reakcióra összegyűjtött paraméterkészletek.