

Varga Tamás

RÉSZLETES KÉMIAI MECHANIZMUSOK OPTIMALIZÁCIÓJA

Témavezetők:

Turányi Tamás egyetemi tanár

Zsély István Gyula adjunktus

ELTE Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Kémia Bsc, III. évfolyam

2011



Köszönettel tartozom témavezetőimnek, Turányi Tamásnak és Zsély Istvánnak a figyelmes témavezetésükét és szakmai tanácsaikért.

Köszönöm Nagy Tibornak és Cserháti Mátyásnak a rengeteg közös munkát, ami nélkül nem jöhetett volna létre ez a munka, Szabó Botondnak az első programváltozat elkészítését, és Sedyó Ineznek a kovariancia mátrixok meghatározását.

E szakdolgozat elkészítése része az ELTE „Nagy rendszerek a természettudományokban és számítógépes szimulációjuk” nevű projektjének, amely az Európai Unió támogatásával és az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg, a támogatási szerződés száma TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KMR-2010-0003.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	5
2. Irodalmi áttekintés.....	7
2.1. Sebességi együtthatók bizonytalansága és az Arrhenius-paraméterek kovariancia mátrixa.....	7
2.2. Válaszfelületek.....	8
2.2.1. Érzékenységalapú módszer.....	9
2.2.2. Polinomközelítés.....	10
2.3. Reakciómechanizmusok optimalizációja.....	11
2.3.1. Optimalizálás spektrális bizonytalanságanalízissel.....	12
2.3.2. Adataalapú együttműködés.....	14
2.4 A PrIME adatbázis.....	17
2.3.1. A PrIME adatbázis szerkezete.....	17
2.4.2. A PrIME formátum.....	19
2.4.3. A kísérleti adatok formátuma a PrIME adatbázisban.....	19
2.4.4. A bizonytalanságok leírása a PrIME adatbázisban.....	20
3. Az OPTIMA program.....	21
3.1. Kísérletek szimulációja.....	21
3.2. Érzékenységek számítása.....	22
3.3. Az optimalizációs eljárás.....	23
3.3.1. Az alkalmazott hibafüggvény.....	23
3.3.2. Hibabecslés.....	25
3.3.3. Optimalizációs algoritmus.....	27
3.4. Válaszfelületek számítása.....	28
4. Hidrogén égési mechanizmus optimalizációja.....	30
4. Hidrogén égési mechanizmus optimalizációja.....	30
4.1 A mérések kiválasztása.....	30
4.2. Kiindulási paraméterek és hibák megállapítása.....	31

4.3. Az optimalizáció eredménye	32
5. Összefoglalás.....	36
5. Summary.....	37
6. Függelék	38
7. Irodalomjegyzék	39

1. BEVEZETÉS

Összetett kémiai reakciómechanizmusokra sok területen van szükség. Többféle ipari folyamat (energiatermelés, szennyvíz-tisztítás, stb.) optimalizálása történhet a folyamatok kémiai modellezésén keresztül. A légszennyezők terjedésének és átalakulásainak modellezése is a kibocsátott vegyi anyagok kémiájának leírásán alapul. A mechanizmusok hatékony felhasználásának feltétele, hogy a modell jól visszaadja a kísérleti tapasztalatokat, ezzel biztosítva, hogy az elvégzett szimulációkból kapott eredmények megfeleljenek a valóságnak.

Egy anyag égési mechanizmusának összeállítása és tesztelése hosszú ideig tartó és munkaigényes feladat. Először ki kell választani a körülmények (hőmérséklet, nyomás, tüzelőanyag–oxidálószer arány) azon tartományát, amelynél a reakciómechanizmust használni szeretnénk. Fel kell írni a reaktánsok, közti- és végtermékek fontos reakcióit és meg kell választani a sebességi együtthatók megfelelő paraméterezését.

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

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

A reakciómechanizmus első változatának összeállítása után össze kell gyűjteni azokat az közvetett (vagy indirekt) méréseket (pl. égéskémiaiában gyulladási idő, lángsebesség), amelyek lefedik a gyakorlati problémánál előforduló reakciókörülmények tartományát. A modellt ezeken a méréseken tesztelik, azaz összehasonlítják a mért eredményeket a modell által jósolt eredményekkel. Amennyiben az egyezés nem kielégítő, a modellt optimalizálni kell, hogy az gyakorlati célokra jól alkalmazható legyen.

Egy részletes kémiai reakciómechanizmus optimalizációja alatt azt a folyamatot értjük, melynek során a reakciómechanizmusban található paramétereknek megkeressük azon értékeit, melyekkel bizonyos kísérleti tapasztalatokat a mechanizmus alapján elvégzett szimulációk a legjobban

reprodukálnak. Mivel az egyes anyagok termodinamikai paramétereit elég jól ismertek, általában csak a pontatlanabban ismert kinetikai paramétereket optimalizálják.

Kellően nagyszámú és sokféle kísérleti körülményt figyelembe véve és kvalitatíve jó modellt feltételezve a meghatározott paraméterek fizikailag értelmesnek tekinthetők, azaz nem csupán önkényesen illesztett értékek, hanem az egyes reakciók valódi sebességi együtthatóit közelítik. Ebben az esetben fontos kérdés, hogy az optimalizáció segítségével meghatározott paraméterek milyen pontossággal ismertek, mert ez alapján lehet meghatározni egy szimulációs eredmény konfidenciaintervallumát is.

Munkám során részt vettem egy reakciókinetikai modell optimalizációs program az OPTIMA fejlesztésében. A program része egy, a PrIME adatbázis [1, 2] formátumát hasznosító szimulációs programcsomag és a kutatócsoport által megalkotott globális optimalizáló algoritmus. Módszerünk alkalmas reakciómechanizmusok optimalizációjára, és a paraméterek hibájának becslésére. Az eljárást hidrogén égési mechanizmusának optimalizációján keresztül mutatom be.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. SEBESSÉGI EGYÜTTHATÓK BIZONYTALANSÁGA ÉS AZ ARRHENIUS-PARAMÉTEREK KOVARIANCIA MÁTRIXA

Sebességi együtthatók mérése esetén a hibát általában logaritmikus skálán normális eloszlásúnak tekintik. A hiba mértékének jellemzésére f bizonytalansági együtthatót szokás megadni.

Az f bizonytalansági paramétert az alábbi módon értelmezzük:

$$f = \log_{10}(k_{\max} / k_0) = \log_{10}(k_0 / k_{\min}) \quad (1)$$

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

A k_{\max} és k_{\min} értékeket célszerű a sebességi együttható logaritmikus skálán vett eloszlásának 3σ határaiként értelmezni, mivel lognormális eloszlás esetén ez az intervallum a teljes eloszlás 99.7%-át tartalmazza. Ebben az esetben f kifejezhető a sebességi együttható szórásával:

$$\sigma(\log_{10}(k)) = \frac{\sigma(\ln(k))}{\ln 10} = \frac{1}{3} f \quad (2)$$

A sebességi együttható hőmérsékletfüggésének leírására az égéskémiában általában a kiterjesztett Arrhenius-egyenletet alkalmazzák:

$$k(T) = AT^n \exp(-E / RT) \quad (3)$$

Az egyenlet egyszerűbb alakba írható az alábbi jelölések alkalmazásával: $\kappa(T) := \ln(k(T))$, $\alpha := \ln(A)$, $\varepsilon := E / R$, $\mathbf{p} := (\alpha, n, \varepsilon)^T$, $\mathbf{\Theta} := (1, \ln T, -T^{-1})^T$.

$$\kappa(T) = \alpha + n \ln T - \varepsilon T^{-1} = \mathbf{\Theta}^T \mathbf{p} = \mathbf{p}^T \mathbf{\Theta} \quad (4)$$

Felírható az Arrhenius-paramétereknek a kovariancia mátrixa az alábbi módon:

$$\mathbf{\Sigma}_{\mathbf{p}} = \overline{(\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})(\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})^T} = \begin{bmatrix} \sigma_{\alpha}^2 & r_{\alpha n} \sigma_{\alpha} \sigma_n & r_{\alpha \varepsilon} \sigma_{\alpha} \sigma_{\varepsilon} \\ r_{\alpha n} \sigma_{\alpha} \sigma_n & \sigma_n^2 & r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_{\varepsilon} \\ r_{\alpha \varepsilon} \sigma_{\alpha} \sigma_{\varepsilon} & r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_{\varepsilon} & \sigma_{\varepsilon}^2 \end{bmatrix} \quad (5)$$

Nagy Tibor és Turányi Tamás megmutatták [3], hogy $\kappa(T)$ szórása és az Arrhenius-paraméterek kovariancia mátrixa között az alábbi összefüggés áll fenn:

$$\begin{aligned} \sigma_{\kappa}(T) &= \sqrt{\mathbf{\Theta}^T \mathbf{\Sigma}_{\mathbf{p}} \mathbf{\Theta}} = \\ &= \sqrt{\sigma_{\alpha}^2 + \sigma_n^2 \ln^2 T + \sigma_{\varepsilon}^2 T^{-2} + 2r_{\alpha n} \sigma_{\alpha} \sigma_n \ln T + 2r_{\alpha \varepsilon} \sigma_{\alpha} \sigma_{\varepsilon} T^{-1} + 2r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_{\varepsilon} T^{-1} \ln T} \end{aligned} \quad (6)$$

Látható, hogy a sebességi együttható szórása akkor és csak akkor hőmérsékletfüggetlen, ha $\sigma_{\kappa}(T) = \sigma_{\alpha}$. Ez egy fizikailag irreális feltételezés, mivel ezt azt jelentené, hogy n és ε pontosan ismert értékek. Jelen munkában ezért javaslatuk alapján a sebességi együttható szórását az Arrhenius-paraméterek kovariancia mátrixaként, illetve az abból számolt $f(T)$ - T értékpárokként fogom megadni.

2.2. VÁLASZFELÜLETEK

Optimalizációs eljárások során nehézséget jelent az a tény, hogy reakciókinetikai kísérletek szimulációjához egy csatolt közönséges vagy parciális differenciálegyenlet-rendszert kell megoldani. A pontos függvényalak a paraméterek és a szimuláció eredménye közt nem ismert, ami megnehezíti az optimalizációs eljárásokat, ugyanis így minden, az optimalizáció során használt paraméterkészlethez egyenként el kell végezni a szimulációkat. Ez a számítási időt nagyban megnöveli, főleg bonyolultabb rendszerek szimulációjánál, mint például lamináris lángsebesség számításánál, ahol egy-egy szimuláció akár néhány perc is lehet.

A modell paramétereit és a modell eredménye közti bonyolult összefüggést közelíthetjük egy zárt függvényalakokkal, amit válaszfelületnek (response surface) neveznek. Így az optimalizációs eljárás során nem a rendszert leíró differenciálegyenleteket kell megoldani, hanem a válaszfelület által meghatározott algebrai egyenletet, ami rendkívül gyorsá teszi a számításokat. A használt függvényalak, és a kifejtés módja alapján több módszer is létezik, melyek közül két alapvetően különböző módszert írok le. A felsorolt módszereket egyéb célokra is gyakran használják a reakciókinetikában [4-6].

Egy szimuláció eredménye az összes alkalmazott modellparamétertől függ. Gyakran azonban csupán néhány paraméter határozza meg egy-egy szimuláció eredményét. Élhetünk azzal a közelítéssel, hogy a modelleredmény csak ezeknek az úgynevezett aktív paramétereknek a függvénye, így egy válaszfelületet elegendő csak ezeknek a paramétereknek a függvényeként kiszámítani.

2.2.1. ÉRZÉKENYSÉGALAPÚ MÓDSZER

Egy válaszfelület kiszámítása során felhasználhatók a vizsgált szimulációs eredmény lokális érzékenységi együtthatói. A lokális érzékenységi együttható egy szimulációs eredmény valamelyik paraméter szerinti parciális deriváltja. Általában a normált együtthatókat használják, melyeknek általános alakja:

$$s_{ij} = \frac{\partial \ln \eta_i}{\partial \ln p_j} \quad (7)$$

Mivel ez az érték megadja egy paraméter megváltoztatásának hatását a modelleredmény környezetében, ezért közvetlenül alkalmazható egy válaszfelület megadására. Ezt a tényt használták ki Davis és munkatársai, az érzékenység alapú módszer (Sensitivity Based Method, SAB) megalkotásakor [4].

A módszer kidolgozói az egyes reakciók A Arrhenius-paraméterét az alábbi módon skálázták:

$$x_i = \frac{\ln(A_i / A_{i,0})}{f_i} \quad (8)$$

Az η modelleredmény Taylor-sorba fejthető az \mathbf{x} paramétervektor függvényében, melynek tagjai az x_i skálázott A Arrhenius-paraméterek:

$$\eta(\mathbf{x}) = \eta(0) + \sum_{i=1}^L \frac{\partial \eta}{\partial x_i}(0) x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^L \frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i^2}(0) x_i^2 + \sum_{i=1}^L \sum_{j=i}^L \frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i \partial x_j}(0) x_i x_j + \dots \quad (9)$$

ahol L a válaszfelületben figyelembe venni kívánt paraméterek száma, melyek általában csak a mechanizmus aktív paraméterei. A sorfejtés a pontosság igénye szerint folytatható.

Kihasználható a tény, hogy:

$$\frac{\partial \eta}{\partial x_i}(0) = \eta(0) s_i f_i \quad (10)$$

ahol s_i az i -edik paraméter normált érzékenységi együtthatója. Így csak az elsőrendű lokális érzékenységi együtthatók alapján is kiszámíthatók az elsőrendű tagok.

A másodrendű tagokhoz a normált érzékenységi együtthatóknak az egyes paraméterek szerinti deriváltjaira is szükség van. Ezeket véges differencia módszerrel számíthatjuk az érzékenységi együtthatók perturbált paraméterek melletti kiszámításának segítségével. Ez $2L$ számú szimulációt igényel:

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i^2}(0) = \frac{(s_{i,i} - s_{-i,i})}{2\alpha} \cdot \eta(0) \cdot s_i \cdot (f_i)^2 \quad (11)$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i \partial x_j}(0) = \frac{[(s_{i,j} - s_{-i,j})f_j + (s_{j,i} - s_{-j,i})f_i]}{2\alpha} \cdot \eta(0) \cdot s_i \cdot f_i \quad (12)$$

ahol $s_{i,j}$ és $s_{-i,j}$ a pozitív illetve negatív irányba perturbált i -edik illetve j -edik paraméterek mellett számított normált érzékenységi együtthatók. A magasabb rendű tagok hasonló módon határozhatóak meg, rendenként $2L$ további számítás alapján.

Ennek a módszernek az előnye, hogy viszonylag kevés számítást igényel, így gyors eredményeket lehet elérni az alkalmazásával. Hátránya, hogy csak a névleges paraméterkészlet viszonylag szűk környezetében alkalmazható, ugyanis csak a lokális érzékenységi együtthatókat veszi figyelembe a módszer. A névleges paraméterkészlettelől nagy mértékben eltérő esetekben nem ad biztosan megbízható eredményeket.

2.2.2. POLINOMKÖZELÍTÉS

A válaszfelületek megadásának egy másik módszere szerint előbb megállapítják a paraméterek bizonytalansági tartományát, majd elvégzik ebben a tartományban a szimulációkat, és a szimulációs eredményeket polinommal közelítik. Reakciókinetikában az egyes szimulációkhoz tartozó válaszfelületek jellemzően nem erősen strukturáltak, ezért alacsony fokszámú polinomok (3-ad vagy 4-ed fok) esetén is elérhető jó illeszkedés. Bonyolultabb felületek esetén eredményesebben alkalmazható köbös vagy spline interpoláció, a vizsgált paraméterek körülötte ismert pontok alapján.

Fontos része a módszereknek azoknak a paraméterkészleteknek a kiválasztása, melyekre kiszámítjuk a modelleredményt. Frenklach és munkatársai a GRI-Mech 3.0 metánégési mechanizmus optimalizálása során eredményesen használták a teljes faktorterven alapuló módszert [5]. Ennek a módszernek a lényege, hogy egy N -dimenziós paramétertérben, paraméterenként M osztású rácson végzik el a szimulációkat, és az így kapott pontokra egy megfelelő fokú N -változós polinomot illesztnek. A rács szélső pontjait az adott paraméter bizonytalansági tartományának határaként kell felvenni. Ez biztosítja, hogy minden fizikailag lehetségesnek tekintett paraméterkészletet figyelembe vegyenek, ami M^N elvégzendő szimulációt jelent.

2.3. REAKCIÓMECHANIZMUSOK OPTIMALIZÁCIÓJA

Egy mechanizmus optimalizációja matematikai szempontból egy szélsőérték probléma, melynek során egy célfüggvény globális szélsőértékét keressük. A célfüggvény mindig a mechanizmusban használt paraméterek függvénye. A célfüggvény értéke az adott paraméterekkel elvégzett szimulációk és a kísérleti tapasztalatok közti eltérést adja meg valamilyen formában. Az egyes optimalizációs eljárások egymástól a célfüggvény alakjában és a szélsőérték-kereső módszerben különbözhetnek.

Legegyszerűbb esetben a hibák négyzetösszege adja meg a célfüggvény értékét, amit minimalizálni kell. Ezt az alakot alkalmazzák leggyakrabban függvények illesztése során is. Ilyenkor a célfüggvény változói az illesztett függvény független változói. Például egy egyenes illesztése során:

$$y_{i,számolt} = a + b x_i \quad i=1, \dots, n$$

$$\Phi(a, b) = \sum_{i=1}^n ((a + b x_i) - y_{i,mért})^2$$

Itt a célfüggvény minimumát kell megkeresni a és b együtthatók függvényében és amely együttható értékeknél minimális a Φ célfüggvény értéke, azok esetén a legjobb az illeszkedés.

Összetett reakciómechanizmusok esetén a probléma bonyolultabb, ugyanis egy részletes kémiai reakciómechanizmusban több száz anyagfajta és több ezer reakció is szerepelhet, ami sokkal több paramétert jelent.

Az egyes anyagfajták termodinamikai adatait általában 7-paraméteres NASA-polinomokkal adják meg. Reakciók sebességi együtthatóját a kiterjesztett Arrhenius-egyenlettel szokás megadni. Amennyiben szükséges, a sebességi egyenlet kiegészíthető nyomásfüggést leíró paraméterekkel is valamely formalizmus szerint (pl. Lindemann–Hinshelwood, Troe). Egy olyan kis szénhidrogén, mint a metán égési mechanizmusához nagyságrendileg 30 anyagfajta és 300 reakció szükséges. A termodinamikai és kinetikai paraméterek száma ennek megfelelően több ezer lehet.

Egy mechanizmus megalkotásakor az összes paraméterhez értéket kell rendelni. Ezek a paraméterek közvetlen (direkt) mérések vagy elméleti számítások eredményei, illetve analógiákon alapulnak. Egy újonnan összeállított mechanizmust még nem lehet felhasználni kémiai folyamatok kvantitatív modellezésére. A modellt optimalizálni kell közvetett (indirekt) mérési eredményekre. Indirekt méréseken olyan kísérleteket kell érteni, melyek során nem egy reakció sebességi együtthatójának meghatározása a cél, hanem egy összetettebb, sok anyag termodinamikai adataitól és sok reakció sebességétől függő tulajdonságot mérnek. Jó példa indirekt mérésekre az égéskémiaiában a gyulladási idők mérése, a koncentrációprofilok felvétele csőreaktorban, vagy a lamináris lángsebesség mérése.

2.3.1. OPTIMALIZÁLÁS SPEKTRÁLIS BIZONYTALANSÁGANALÍZISSEL

A spektrális bizonytalanságanalízis módszerét Reagan és munkatársai alkalmazták először a reakciókinetikában [7]. Első lépésként az érzékeny reakciók A Arrhenius-paraméterét a (8) képlet szerint skálázzuk. Így minden paraméter a $[-1,+1]$ intervallumban vehet fel értékeket, ha a bizonytalansági tartományán belül optimalizálják.

Egy modelleredmény kifejezhető az alábbi módon:

$$\eta(\mathbf{x}) = \eta_0 + \sum_{i=1}^L a_i x_i + \sum_{i=1}^L \sum_{j \geq i}^L b_{ij} x_i x_j + \dots \quad (13)$$

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

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

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}^{(0)} + \sum_{i=1}^L \alpha_i \xi_i + \sum_{j \geq i}^L \beta_{ij} \xi_i \xi_j + \dots \quad (14)$$

ahol α_i és β_{ij} a sorfejtési együtthatók, $\mathbf{x}^{(0)}$ a névleges paraméterkészlethez tartozó vektor és ξ_i az i -edik paraméter mint valószínűségi változó.

Feltételezzük, hogy a ξ_i valószínűségi változók egymástól függetlenek és normális eloszlást követnek. Amennyiben $\ln A_i$ egységnyi szórású valószínűségi változó és ennek megfelelően legnagyobb és legkisebb felvehető értékét, $\ln A_i \pm 2\sigma$ határának vesszük, az α együttható mátrixa egyenlő lesz $\frac{1}{2} \mathbf{I}_L$ -el, ahol \mathbf{I}_L az $L \times L$ dimenziós egységmátrix. Feltételezzük, hogy β , illetve a magasabb rendű tagok nullák. Behelyettesítve:

$$\eta(\xi) = \eta(\mathbf{x}^{(0)}) + \sum_{i=1}^L \hat{\alpha}_i \xi_i + \sum_{i=1}^L \sum_{j \geq i}^L \hat{\beta}_{ij} \xi_i \xi_j + \dots \quad (15)$$

Az együtthatók $\hat{\alpha}_r = \frac{1}{2} \mathbf{I}_L \mathbf{a}_r$, $\hat{\beta} = \frac{1}{4} \mathbf{I}_L^T \mathbf{b}_r \mathbf{I}_L$, ahol \mathbf{a}_r és \mathbf{b}_r a válaszfelület együtthatói. Ekkor a modelleredmény szórásnégyzete kifejezhető az alábbi módon, csak a másodrendű tagokat figyelembe véve:

$$\sigma(\xi)^2 = \sum_{i=1}^L \hat{\alpha}_i^2 + 2 \sum_{i=1}^L \sum_{j > i}^L \hat{\beta}_{ij}^2 + \sum_{i=1}^L \sum_{j > i}^L \hat{\beta}_{ij}^2 \quad (16)$$

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

Sheen és munkatársai a spektrális bizonytalanságanalízis módszerét kiegészítették a paraméterek optimalizációjával [8, 9]. Ők az alábbi célfüggvényt javasolták, amely R számú kísérletre minimalizálja a modelleredmények és a mért eredmények különbségét, a kísérletek bizonytalansága szerint súlyozva:

$$\Phi(\mathbf{x}^*) = \min_x \left\{ \sum_{r=1}^R [\eta_{r,0}^{obs} - \eta_r(\mathbf{x})]^2 / \sigma_r^{obs^2} \right\} \quad (17)$$

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

Ha a kísérleteket egymástól függetlennek tekintjük, az egyes mérési eredmények megadhatók az alábbi módon:

$$\eta_r^{obs} = \eta_{r,0}^{obs} + \sigma_r^{obs} \xi_i \quad (18)$$

A (11) és (13) egyenleteket behelyettesítve az előző célfüggvénybe, egy új célfüggvényt kapunk, amivel meghatározható a $\mathbf{x}^{(0)*}$ optimalizált paramétervektor, és a hozzá tartozó bizonytalanság spektrális felbontása, $\boldsymbol{\alpha}^*$ és $\boldsymbol{\beta}^*$:

$$\Phi(\mathbf{x}^{(0)*}, \boldsymbol{\alpha}^*, \boldsymbol{\beta}^*) = \min_{\{\mathbf{x}^{(0)}, \boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}\}} \sum_{r=1}^R \left[\left\{ [\eta_{r,0}^{obs} - \eta_r(\mathbf{x})]^2 + \sum_{i=1}^R [\sigma_r^{obs} \delta_{ir} - \hat{\alpha}_{r,i}]^2 + \sum_{i=1}^R \sum_{j=i}^R \hat{\beta}_{r,ij} \right\} / \sigma_r^{obs^2} \right] \quad (19)$$

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

2.3.2. ADATALAPÚ EGYÜTTMŰKÖDÉS

Frenklach és munkatársai a korábbiaktól jelentősen eltérő módszereket dolgoztak ki reakciókinetikai mechanizmusok vizsgálatára és optimalizációjára. A mérési eredményeket nem csak annak a paraméterkészletnek a megkeresésre használták, melyre a legkisebb az eltérés a szimuláció és az eredmények közt. Emellett azt állították, hogy minden mérés kizárja azokat a paraméterkészleteket, amelyek által kapott eredmény nem reprodukálja az adott mérést a hozzá tartozó konfidencia intervallumon belül. A megmaradó paraméterkészletek alapján lehet becsülni egy mechanizmus lehetséges paramétereinek tartományát. Ezen elv alapján több módszert publikáltak [2, 10-13], és ezeket a módszereket együttesen adatalapú együttműködési módszereknek (data collaboration) nevezték. A mintapéldaként alkalmazott mechanizmus minden esetben a GRI-Mech 3.0 égéskémiai reakciómechanizmus [14] volt. Ebben a szakaszban összefoglalom ezeket a módszereket.

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

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

A modell ebben az esetben egy részletes kémiai mechanizmust jelent. Több kísérlet együttes vizsgálata esetén azonos mechanizmust kell választani minden kísérlethez.

A számítások során az x_i skálázott Arrhenius-együtthatókat használjuk. Az x_i együtthatókat valószínűségi változónak tekintik, melynek egyenletes eloszlása van a bizonytalansági határain belül, és nulla valószínűsége azokon kívül. Ennek jelentése, hogy a bizonytalansági határokon kívül eső értékeket fizikailag lehetetlennek tekintik, de nem tesznek különbséget a határokon belül eső értékek közt. A skálázás módjából következik, hogy az összes x_i érték a $[-1, +1]$ intervallumon rendelkezik nem nulla valószínűséggel.

Vezessük be a lehetséges paraméterhalmazt, melyet jelöljünk F_E -vel. A halmaz tagjai azok az összetartozó x_i értékek, melyekre fennáll a következő:

$$|M_E(\mathbf{x}) - D_E| \leq U_E \quad (20)$$

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

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

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

$$S_0 = \{M_{P_0}(\mathbf{x}), \mathbf{x} \in F\} \quad (21)$$

Legyen:

$$L^* = \min S_0(\mathbf{x}) \quad (22)$$

$$H^* = \max S_0(\mathbf{x}) \quad (23)$$

Ezek az értékek adják meg a P_0 kísérletre vonatkozó becslés alsó és felső határait. Ezek a határok egyértelműen nem határozhatók meg, ezért célszerű ezeket is alsó és felső bizonytalansági határokkal jellemezni, amelyek jelölése: $\underline{L}, \bar{L}, \underline{H}, \bar{H}$. A határoktól megköveteljük, hogy $\underline{L} \leq L^* \leq \bar{L}$, illetve $\underline{H} \leq H^* \leq \bar{H}$. Ezeknek a határoknak a megkereséséhez szükség van egyértelmű függvénykapcsolatra az egyes mérési eredmények és a használt \mathbf{x} paraméterkészlet közt. Legtöbb esetben ilyen nem létezik, ugyanis a mérések szimulációjához egy csatolt differenciálegyenlet-rendszert kell megoldani. A szimulációk azonban helyettesíthetők egy válaszfelülettel, így lehetővé téve a becslési határok megállapítását, numerikus szélsőérték-kereső módszerekkel

Lehetséges a méréseknek olyan halmaza, amire az F halmaz üres. Ilyen esetekben az adathalmazt inkonzisztensnek nevezzük az adott modellel szemben. Mivel egyes kísérletek esetén sokszor rosszul dokumentált a mérés bizonytalansága, az ilyen értelemben vett inkonzisztencia nem feltétlen jelenti azt, hogy a modellben keresendő a hiba. Elképzelhető, hogy a bizonyos mérésekhez megadott hibahatárokat vették túl alacsony értéknek.

Az inkonzisztencia kvantitatív leírására Frenklach és munkatársai megalkottak egy páronkénti próbát. A próba során az u_{hat} határbizonytalanság legkisebb értékét kell meghatározni, melyre az alábbiak igazak:

$$|M_e(\mathbf{x}) - D_e| \leq u_{hat} \quad (24)$$

$$|M_f(\mathbf{x}) - D_f| \leq u_{hat} \quad (25)$$

Az e és f indexek a két kísérletet jelölik, \mathbf{x} pedig egy tetszőleges paraméterkészlet, amelyet akkor tekintenek elfogadhatónak, ha fennáll mindkét egyenlőtlenség. Így megkapható az a legkisebb bizonytalansági határ a két vizsgált mérésre, melyre létezik olyan paraméterkészlet, amivel az M modellek kellően jól leírják mindkét kísérletet. Ha az u_{hat} érték alacsonyabb a kísérletekhez tartozó U_e és U_f bizonytalansági határoknál, akkor a két mérés nem zárja ki egymást a modell szerint. Ha magasabb, akkor kölcsönösen kizárják egymást, ami az jelenti, hogy hiba van legalább az egyik mérésben, a modellben, vagy a bizonytalansági határookban. Megjegyzendő továbbá, hogy sok kísérlet esetén elvégezhető páronként a próba, de ha minden pár konzisztens egymással, még nem jelenti azt, hogy az összes kísérlet is konzisztens egymással.

Bevezethető egy C globális konzisztenciaérték, amelyet az alábbi módon lehet definiálni:

$$|M_E(\mathbf{x}) - D_E| \leq U_E - \lambda \quad E=1, \dots, n \quad (26)$$

$$C = \min \lambda \quad (27)$$

Amennyiben ilyen paraméterkészlet nem létezik módosítatlan határok esetén, C értéke negatív lesz. Frenklach és munkatársai C pontos értékének kiszámítása helyett alsó és felső határok kiszámítására adott módszert. A \underline{C} és \overline{C} határokra igaz: $\underline{C} \leq C \leq \overline{C}$. Egyértelmű választ a mérések konzisztenciájáról csak akkor kapunk, ha $\underline{C} > 0$, vagy $\overline{C} < 0$.

2.4 A PRIME ADATBÁZIS

A PRIME kezdeményezés [1, 2] célja, hogy egy folyamatosan bővülő adatbázist tartson fenn a gázfázisú reakciókinetika szempontjából fontos adatokról. A PRIME az angol Process Informatics Model (rendszerinformatikai modell) kifejezésből készített betűszó. A PRIME megalkotásáig minden hasonló reakciókinetikai adatgyűjtő kezdeményezés adattartalma és hozzáférhetősége is erősen korlátozott volt. Az információs forradalom és az Internet elterjedésének következtében a digitálisan tárolt adatok manapság már könnyen elérhetőek. Léteznek gyors, hatékony kereső algoritmusok, amelyekkel egy nagy adatbázisból is rövid idő alatt lehetséges a kívánt információ kikeresése. Ez tette lehetővé PRIME kezdeményezés létrejöttét, melynek célja egy jó hozzáférhetőségű, többféle adatra kiterjedő reakciókinetikai adatbázis létrehozása, bővítése és fenntartása.

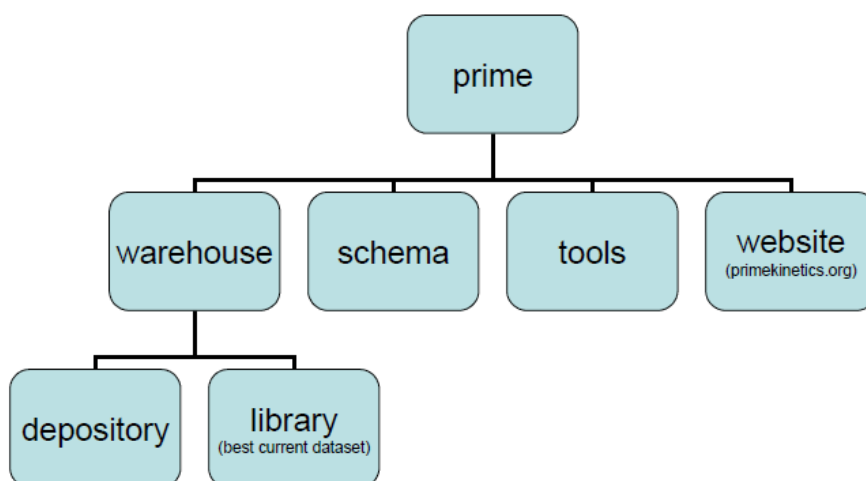
A PRIME megalkotói elsősorban az „adatokon alapuló együttműködés” (data collaboration) módszereivel [2, 10-13] kívánták hasznosítani az adatbázist, de a jól alkalmazható formátuma tetszőleges más célra is alkalmazhatóvá teszi a benne foglalt adatokat.

A PRIME adatbázisnak része egy program, amivel PRIME formátumú fájlokat lehet készíteni. Ez biztosítja, hogy bárki bővíthesse az adatbázist, megfelelő ellenőrzés mellett.

2.3.1. A PRIME ADATBÁZIS SZERKEZETE

A PRIME adatbázis 4 részre oszlik:

- PRIME honlap
- Tools – A PRIME-hoz tartozó programok
- Schema – A tárolt adatokhoz tartozó sémák
- Depository – A reakciókinetikai adatok tára

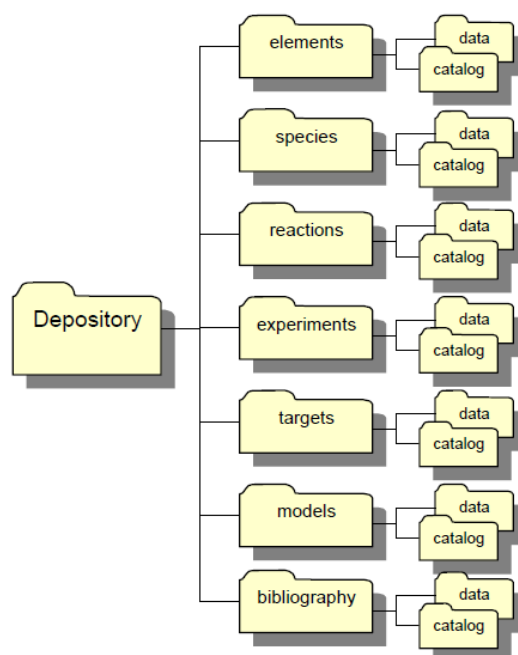


1. ábra. A PRIME adatbázis felépítése

Az adattár (depository) tovább oszlik részekre a tárolt adatok típusa szerint:

- elemek (elements)
- anyagfajták (species)
- reakciók (reactions)
- kísérletek (experiments)
- célesetek (targets)
- modellek (models)
- irodalmi hivatkozások (bibliography)

Minden egyes csoport további két részre oszlik: katalógus (catalog) és adat (data). A katalógus mappában található fájlok tartalmazzák az azonosításhoz szükséges adatokat, illetve kísérletek esetén minden fő adatot. A katalógus minden adathoz hozzárendel egy egyedi azonosítót (PrimeID), aminek alapján az adatok egyértelműen azonosíthatók.



2. ábra. Az adattár (depository) felépítése

2.4.2. A PRIME FORMÁTUM

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

Nagy előnye az ilyen adattárolásnak, hogy egy adott adattípushoz (pl. adott reakció sebességi együtthatója) tartozó séma bővítése újabb részletekkel (pl. nyomásfüggést leíró paraméterek), nem érvényteleníti a korábban bevitt adatokat. Ez megkönnyíti az adatbázis bővítését azzal, hogy újabb, több részletre kiterjedő adattárolási formátum bevezetése esetén nincs szükség ahhoz igazítani a régi adatokat, azok továbbra is érvényesek, használhatók maradnak.

2.4.3. A KÍSÉRLETI ADATOK FORMÁTUMA A PRIME ADATBÁZISBAN

A katalógus (catalog) mappában minden kísérletről a dokumentáció egy-egy önálló XML-fájlként található. Ehhez tartozhat egy megfelelő almappa az adatok (data) mappában, amelyben minden kiegészítő információ megtalálható (pl. a reaktor sematikus rajza, a kalibrációs eljárás leírása). A fájlokban a kísérleti paraméterek az XML-formátumnak megfelelően egy-egy „tároló egységben” található. Ezeket jellemzi a nevük, rövid leírásuk, mértékegységük, illetve a séma tartalmazhat listákat a jellemzők megengedett típusairól is (pl. a lehetséges reaktortípusok, a megadható fizikai paraméterek). Így az adatok alkalmasak arra, hogy a feldolgozásukra algoritmus készüljön.

Az alábbi részlet jól szemlélteti a tárolt adatok formátumát:

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

Egy kísérleti adatfájl az alábbi egységeket tartalmazza:

- irodalmi hivatkozás (bibliographic reference)
- berendezés adatai (apparatus properties)
- általános jellemzők (common properties)
- adatsorok (datagroups)
- további adatok (additional data items)

A „berendezés adatai” egység tartalmazza a berendezés típusát (pl. lökéshullám-cső), a kísérlet típusát (pl. előkevert láng), illetve a berendezés paramétereit (pl. reaktorcső hossza).

Az „általános jellemzők” egység tartalmazza azokat a paramétereket, melyek a kísérlet, illetve kísérletsorozat során állandók.

Az „adatsorok” részben a mérési adatok találhatóak. Minden kísérleti paramétről tartalmaz egy bejegyzést, majd ezeknek megfelelően tárolja a mért adatokat, mérési pontokként. Egy mérési pont minden előzőleg felsorolt adatnak tartalmazza a számértékét. Egy kísérleti fájl több adatsort is tartalmazhat, ilyenkor ezek egymással nem összefüggő mért adatokat tartalmaznak.

A „további adatok” részben tárolható el minden olyan adat, amelynek lejegyzésére nem alkalmas az aktuális séma, amely szerint a kísérleti fájl készült. Nyilvánvaló, hogy nem minden fájl tartalmaz ilyen típusú adatokat, és a „további adatok” tartalma nem is mindig alkalmas teljes mértékű automatizált feldolgozásra.

2.4.4. A BIZONYTALANSÁGOK LEÍRÁSA A PRIME ADATBÁZISBAN

Nagy előnye a PRIME adatbázisnak, hogy minden adathoz hozzárendelhető egy bizonytalanságérték. Ennek mértékegysége minden esetben megegyezik a tulajdonságéval, melyhez hozzárendelték. Az érték mellett mindig meg van adva a bizonytalanság iránya (pozitív, negatív, illetve \pm), jellege (relatív vagy abszolút), és egy transzformáció is, amely azt írja le, hogy milyen skála szerinti eloszlásra vonatkozik az adott érték. A bizonytalanságok következetes dokumentációja rendkívül hasznosnak bizonyulhat a későbbiekben, ugyanis a PRIME adatbázis néhány további adat ismeretében már elegendő információt tartalmaz részletes bizonytalanságanalízis elvégzéséhez is.

3. AZ OPTIMA PROGRAM

Munkám során az OPTIMA mechanizmusoptimalizáló program fejlesztésében és alkalmazásában vettem részt. Célunk egy globális reakciókinetikai optimalizáló program megalkotása volt, mely alkalmas egy mechanizmus tetszőleges számú reakciója Arrhenius-paramétereinek optimalizációjára, és azok hibájának becslésére.

Mint minden optimalizációs módszerben, szükség van kísérleti adatok beolvasására és azok szimulációjára. Minden mérési adatot PrIME formátumú fájlkból olvas be a program és ezek alapján történik az optimalizáció során az egyes esetek szimulációja is. Ehhez a korábbi TDK-munkám során megalkotott programot hasznosítottam.

Egy összetett kémiai mechanizmus esetén a paraméterek száma túl nagy ahhoz, hogy az összeset ésszerűen optimalizálni lehessen. Ki kell választani néhány paramétert optimalizációra, és a többi értékét rögzíteni kell. Jól alkalmazhatóak az illesztendő paraméterek kiválasztására a különböző érzékenységvizsgáló módszerek. Ezek segítségével megtudható, hogy az egyes paramétereknek mekkora hatása van egy szimulációs eredményre. Így azonosíthatóak azok a paraméterek, amelyek módosításával jelentős változás érhető el a szimuláció eredményében, azaz várhatóan ezek változtatásával érhető el a legkisebb eltérés a kísérleti és a szimulációs eredmények közt. Ez értelmezhető úgy, hogy minden kísérlet alapján csak ezeket az úgynevezett „aktív paramétereket” tekintjük meghatározhatónak, és a többi paraméterről nem hordoz információt a kísérlet.

3.1. KÍSÉRLETEK SZIMULÁCIÓJA

Az optimalizációs eljárás részeként elvégzendő reakciókinetikai szimulációkat a CHEMKIN-II [15] programcsomag SENKIN-programjával [16] hajtottam végre. A SENKIN-program térben homogén környezetben lejátszódó reakciók szimulációjára alkalmas, így diffúziós transzporttal nem számol. Be kell állítani a szimulált rendszerre jellemző egyszerűsítő feltételezéseket, mint például adiabatikus, izoterm vagy izochor reaktor feltételezése. Megadható ezen kívül az is, ha a hőmérséklet vagy a térfogat az idő függvényében ismert módon változik. A programot általában lökéshullám-cső (shock tube) vagy csőreaktor (flow reactor) kísérletek szimulációjára használják, így a programomat is ezek feldolgozására készítettem fel.

Az általam módosított SENKIN-változat alkalmas arra, hogy tetszőleges gyulladásdefiníció mellett kiszámítsa egy elegy gyulladási idejét adott fizikai paraméterek mellett, valamint képes koncentráció-, hőmérséklet-, és nyomásprofilok számítására is.

3.2. ÉRZÉKENYSÉGEK SZÁMÍTÁSA

Modellek vizsgálatában széles körben elterjedt és hatékony módszer az érzékenységvizsgálat vagy érzékenységanalízis [17], amely jól alkalmazható összetett reakciómechanizmusok vizsgálatakor is [18]. Az érzékenységanalízis segítségével megtudhatjuk, hogy adott körülmények között a reakciómechanizmus mely paramétereinek kis megváltozása okozza a szimulációs eredmények jelentős megváltozását. Ezáltal kiválaszthatóak azok a paraméterek, amelyek meghatározhatóak egy mérés alapján.

Az érzékenységanalízis leggyakrabban alkalmazott módszere a lokális érzékenységanalízis, amely egy adott paraméterkészlet esetén a paraméterek kis megváltoztatásának hatását vizsgálja. A lokális érzékenységi együttható a modell egy számított eredményének egy adott paraméter szerinti parciális deriváltja:

$$s_{ij} = \frac{\partial Y_i}{\partial p_j} \quad (28)$$

Ezt az értéket a program végesdifferencia-közelítéssel számolja, minden szimulált pontban:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial p_j} \approx \frac{\Delta Y_i}{\Delta p_j} = \frac{(Y'_i - Y_i)}{\Delta p_j} \quad (29)$$

A program ezt a változtatást a reakciók A Arrhenius-paramétereinek 1%-al való megnövelésével éri el. A program a számított érzékenységeket normalja az alábbi egyenlet szerint:

$$\tilde{s}_{ij} = \frac{p_j}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial p_j} = \frac{\partial \ln Y_i}{\partial \ln p_j} \quad (30)$$

Itt \tilde{s}_{ij} az i -edik modelleredmény j -edik paraméter szerinti normált érzékenysége. Ez az érték azt adja meg, hogy 1%-ban megváltoztatva az adott paramétert, az hány % változást eredményez a szimulációs eredményben. Normált érzékenységek használata azért előnyös, mert így az értékek dimenziómentesek, és ezért összemérhetők.

Szükség lehet eltérő körülmények közt végzett kísérletek szimulációi során kapott érzékenységértékek összehasonlítására. Ilyenkor célszerű az összes kísérlethez tartozó értéket elosztani a legnagyobb érzékenységértékkel, és a kapott számok abszolút értékét venni. Így minden érzékenységi mutató 1 és 0 közé fog esni, ahol 1 fogja jelölni a legérzékenyebb reakciót.

3.3. AZ OPTIMALIZÁCIÓS ELJÁRÁS

3.3.1. AZ ALKALMAZOTT HIBAFÜGGVÉNY

Az optimalizáció során az alábbi hibafüggvényt minimalizáltuk:

$$E(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} \left(\frac{\ln y_{ij}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \ln y_{ij}^{\text{exp}}}{\sigma(\ln y_{ij}^{\text{exp}})} \right)^2 \quad (31)$$

Az egyenletben N a mérési adatsorok száma (amelyek direkt és indirekt mérések eredményei is lehetnek), N_i az i -edik adatsorhoz tartozó mérések száma, w_i az i -edik adatsorhoz rendelt súlyfaktor, y_{ij}^{exp} az i -edik adatsor j -edik mérési eredménye, melynek $\sigma(y_{ij}^{\text{exp}})$ a becsült szórása, $y_{ij}^{\text{mod}}(\mathbf{p})$ az i -edik adatsor j -edik mérésének a modell által becsült eredménye, \mathbf{p} az optimalizálandó paraméterek vektora. Jelen munkában csak Arrhenius-paraméterek optimalizációját végzem, de általános esetben \mathbf{p} tartalmazhat termodinamikai paramétereket, nyomásfüggést leíró SRI-, illetve Troe-paramétereket, stb.

Direkt mérések esetén a mért adatok sebességi együtthatók a hőmérséklet és egyes esetekben a nyomás függvényében. Korábban nem alkalmaztak optimalizációra direkt méréseket az irodalomban. Sheen és Wang egy közelmúltban közölt cikkükben [9] oly módon vették figyelembe a direkt mérések eredményét, hogy hibafüggvényük tartalmazta a sebességi együttható névleges értéktől való eltérését. Munkám során ezzel ellentétben az egyes hőmérsékleteken az aktuális Arrhenius-paraméterek felhasználásával számított k értékeknek a mért k értékektől való eltérését számítom.

Indirekt mérések esetén sokféle típusú adat lehet. Leggyakrabban a mérési adatsorok a kezdeti hőmérséklet függvényében adják meg gyulladási idő változását, a oxigén/tüzelőanyag-arány függvényében a lamináris lángsebesség értékét, illetve az idő függvényében egy mért koncentráció értékét.

Bevezethető egy közös n index, amely végigfut az összes, M számú mért adatponton:

$$E(\mathbf{p}) = \sum_{n=1}^M \frac{w_n}{N_n} \left(\frac{\ln y_n^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \ln y_n^{\text{exp}}}{\sigma(\ln y_n^{\text{exp}})} \right)^2 \quad (32)$$

Ennek alapján a hibafüggvény átírható egyszerűbb alakra, mátrix-vektor jelöléseket alkalmazva:

$$E(\mathbf{p}) = (\mathbf{Y}_{\text{mod}} - \mathbf{Y}_{\text{exp}})^T \mathbf{W} \Sigma^{-1} (\mathbf{Y}_{\text{mod}} - \mathbf{Y}_{\text{exp}}) \quad (33)$$

Itt \mathbf{Y}_{mod} és \mathbf{Y}_{exp} a szimulációs illetve a kísérleti eredmény oszlopvektorként felírva:

$$\mathbf{Y}_{\text{mod}} = \begin{pmatrix} \ln y_1^{\text{mod}}(\mathbf{p}) \\ \vdots \\ \ln y_M^{\text{mod}}(\mathbf{p}) \end{pmatrix}, \quad (34)$$

$$\mathbf{Y}_{\text{exp}} = \begin{pmatrix} \ln y_1^{\text{exp}} \\ \vdots \\ \ln y_M^{\text{exp}} \end{pmatrix} \quad (35)$$

\mathbf{W} egy diagonális mátrix, amely az egyes súlyokat tartalmazza:

$$\mathbf{W} = \text{diag}\left(\frac{w_1}{N_1}, \frac{w_2}{N_2}, \dots, \frac{w_M}{N_M}\right), \quad (36)$$

és Σ_Y a mért adatok kovarianciamátrixa. Mivel a méréseket egymástól függetlennek tekintjük, Σ_Y is diagonális mátrix, melynek elemei a megfelelő mérésekhez tartozó, logaritmikus skálán vett szórásnégyzetek:

$$\Sigma_Y = \text{diag}\left(\sigma^2(\ln y_1^{\text{exp}}), \sigma^2(\ln y_2^{\text{exp}}), \dots, \sigma^2(\ln y_M^{\text{exp}})\right). \quad (37)$$

A hibafüggvényben a szimulációs és mért eredmény közti eltérésnek a súlyozott természetes alapú logaritmus szerepel, melynek számos előnye van. Kis hibák esetén közel megegyezik a lineáris skálán vett relatív hibával. Relatív hiba esetén néhány nagyságrenddel való alábecslés esetén nagyon nagy hibát kapunk, amíg felülbecslés esetén nincs nagy különbség kettő vagy három nagyságrend eltérés között. Logaritmikus skálán vett abszolút hibával tehát jól kezelhetőek ezek az esetek is, melyek bizonytalan mérések esetén könnyen előfordulhatnak.

A szórással való súlyozás szükséges, hogy a pontos mérések nagyobb súllyal legyenek figyelembe véve, mint a pontatlanok. Az adatsorban lévő pontok számát figyelembe vevő súlyozás azt biztosítja, hogy az egyes adatsorok azonos súllyal jelennek meg a hibafüggvényben, akkor is ha eltérő számú mérési adatpontot tartalmaznak. A w_i súlyfaktorok egyéb megfontolások szerint is megválaszthatóak, például bizonyos méréstípusokat nagyobb súllyal lehet figyelembe venni. Jelen munkában ezek értéke mindig 1.

Koncentrációmérések esetén szükséges módosítani a hibafüggvényt, ugyanis az nem értékelhető ki, ha egy mérés vagy szimuláció eredménye szerint egy anyag koncentrációja nulla. Megoldásképpen bevezethető egy abszolút tolerancia az alábbi módon:

$$\ln \frac{c^{\text{számolt}}}{c^{\text{mért}}} \approx \ln \left[\frac{c^{\text{számolt}} + c_{\text{abs.tol.}}}{c^{\text{mért}} + c_{\text{abs.tol.}}} \right] \approx \begin{cases} \ln \frac{c^{\text{számolt}}}{c^{\text{mért}}} & \text{ha } c_{\text{abs.tol.}} \ll c^{\text{számolt}} \text{ és } c_{\text{abs.tol.}} \ll c^{\text{számolt}} \\ \ln \frac{c^{\text{számolt}}}{c_{\text{abs.tol.}}} & \text{ha } c_{\text{abs.tol.}} \gg c^{\text{mért}} \\ \ln \frac{c_{\text{abs.tol.}}}{c^{\text{mért}}} & \text{ha } c_{\text{abs.tol.}} \gg c^{\text{számolt}} \\ \ln \frac{c_{\text{abs.tol.}}}{c_{\text{abs.tol.}}} = 0 & \text{ha } c_{\text{abs.tol.}} \gg c^{\text{számolt}}, c^{\text{mért}} \end{cases} \quad (38)$$

Az abszolút toleranciaértéket úgy kell megválasztani, hogy értéke kissé nagyobb legyen a mért anyag koncentrációjának kimutatási határánál, és a szimulációk során használt integrátor tolerancia határánál. Ezzel garantálható, hogy minden körülmény között kiértékelhető legyen a hibafüggvény, mivel így nem kapható nulla, vagy nulla közeli negatív érték a számolt és mért koncentrációkra. Az abszolút tolerancia értékét 10^{-10} mol/cm³-nek választottam, amely megfelelt ennek a követelménynek és kellően kicsi ahhoz, hogy ne befolyásolja a hibafüggvény értékét.

3.3.2 HIBABECSLÉS

A hibabecslést Nagy Tibor levezetései alapján végeztem. Tekintsük a hibafüggvényt és annak paraméterek szerinti deriváltját:

$$E(\mathbf{p}) = (\mathbf{Y}_{\text{mod}} - \mathbf{Y}_{\text{exp}})^T \mathbf{W} \Sigma_{\mathbf{Y}}^{-1} (\mathbf{Y}_{\text{mod}} - \mathbf{Y}_{\text{exp}}) \quad (39)$$

$$E'(\mathbf{p}) = 2 \frac{\partial \mathbf{Y}_{\text{mod}}^T}{\partial \mathbf{p}} (\mathbf{p}) \mathbf{W} \Sigma_{\mathbf{Y}}^{-1} (\mathbf{Y}_{\text{mod}} - \mathbf{Y}_{\text{exp}}) \quad (40)$$

$\frac{\partial \mathbf{Y}_{\text{mod}}}{\partial \mathbf{p}}$ a szimulációs eredmények paraméterek szerinti derivált mátrixa, más néven Jacobi mátrixa, melyet a későbbiekben \mathbf{J} -vel jelölök. Ez a mátrix megfelel a modellünk paraméterek szerinti lineáris közelítése együtthatóinak az optimumban.

A hibafüggvény minimumában a hibafüggvény paraméterek szerinti deriváltja nulla, ezért:

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}^T} \Big|_{\hat{\mathbf{p}}} = 2 \mathbf{J}(\hat{\mathbf{p}})^T \mathbf{W} \Sigma_{\mathbf{Y}}^{-1} (\mathbf{Y}_{\text{exp}} - \mathbf{Y}_{\text{mod}}) = 0 \quad (41)$$

Bevezetve az $\mathbf{A}(\mathbf{p}) = \mathbf{J}^T(\mathbf{p}) \mathbf{W} \Sigma_{\mathbf{Y}}^{-1}$ jelölést, az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\mathbf{A}(\mathbf{p})(\mathbf{Y}_{\text{mod}} - \mathbf{Y}_{\text{exp}}) = 0 \quad (42)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{p}) \mathbf{Y}_{\text{mod}}(\mathbf{p}) = \mathbf{A}(\mathbf{p}) \mathbf{Y}_{\text{exp}} \quad (43)$$

Jelöljük az optimális paramétervektort \mathbf{p}_o -val. A meghatározott \mathbf{p}_o paramétervektor bizonytalan, mivel a mérések véletlen hibával terhelték ($\Delta \mathbf{Y}_{\text{exp}} = \mathbf{Y}_{\text{exp}} - \bar{\mathbf{Y}}_{\text{exp}}$), és lehetnek szisztematikus eltérések is a mért és a modellezett eredmények közt az optimumban. Kis szisztematikus eltérést feltételezve a paraméterekben az optimális érték körül, az optimális \mathbf{p}_o vektor tekinthető a paraméterek várható értékének, azaz $\bar{\mathbf{p}} = \mathbf{p}_o$.

Mivel a paraméterek rendelkeznek valamekkora szórással ($\Delta \mathbf{Y}_{\text{mod}} = \mathbf{Y}_{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \bar{\mathbf{Y}}_{\text{mod}}$), a meghatározott eredmények is szórni fognak a várható értékük körül. Lineáris hibaterjedést feltételezve a modelleredmények várható értéke meg fog egyezni a modelleredményekkel a paramétervektor várható értékénél ($\bar{\mathbf{Y}}_{\text{mod}} = \mathbf{Y}_{\text{mod}}(\bar{\mathbf{p}})$).

A modelleredmények várható értékére az alábbi összefüggés írható fel:

$$\bar{\mathbf{Y}}_{\text{mod}} = \bar{\mathbf{Y}}_{\text{exp}} + \bar{\mathbf{Y}}_{\text{mod}} - \bar{\mathbf{Y}}_{\text{exp}} = \bar{\mathbf{Y}}_{\text{exp}} + \Delta \bar{\mathbf{Y}} \quad (44)$$

ahol $\Delta \bar{\mathbf{Y}}$ a szisztematikus eltérés a modell és a mérések várható eredményei közt ($\Delta \bar{\mathbf{Y}} = \bar{\mathbf{Y}}_{\text{mod}} - \bar{\mathbf{Y}}_{\text{exp}}$). Az \mathbf{A} mátrixot rögzítve az optimumban ($\mathbf{A}_o = \mathbf{A}(\mathbf{p}_o)$), a (44) egyenlet segítségével a paraméterek szórása becsülhető a kísérleti eredmények szórása alapján:

$$\mathbf{A}_o \mathbf{Y}_{\text{mod}}(\mathbf{p}) \approx \mathbf{A}_o \mathbf{Y}_{\text{exp}} \quad (45)$$

\mathbf{A}_o és \mathbf{A} (44) egyenletet megszorozva \mathbf{A}_o -val jobbról és kivonva a (45) kifejezésből, az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\mathbf{A}_o (\mathbf{Y}_{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \bar{\mathbf{Y}}_{\text{mod}}) = \mathbf{A}_o (\mathbf{Y}_{\text{exp}} - (\bar{\mathbf{Y}}_{\text{exp}} + \Delta \bar{\mathbf{Y}})) \Rightarrow \mathbf{A}_o \Delta \mathbf{Y}_{\text{mod}} = \mathbf{A}_o (\Delta \mathbf{Y}_{\text{exp}} + \Delta \bar{\mathbf{Y}}) \quad (46)$$

A Jacobi mátrix segítségével felírható a modelleredmények hibája és a paraméterek hibája közti összefüggés:

$$\Delta \mathbf{Y}_{\text{mod}} \approx \mathbf{J}(\mathbf{p}_o) \cdot \Delta \mathbf{p} \quad (47)$$

Ezt behelyettesítve a (46) egyenletbe, $\Delta \mathbf{p}$ kifejezhető:

$$\Delta \mathbf{p} \approx (\mathbf{A}_o \mathbf{J}_o)^{-1} \mathbf{A}_o (\Delta \mathbf{Y}_{\text{exp}} + \Delta \bar{\mathbf{Y}}) \quad (48)$$

Bevezetve a $\mathbf{B}_o = (\mathbf{A}_o \mathbf{J}_o)^{-1} \mathbf{A}_o$ jelölést, a paraméterek kovarianciamátrixa az alábbi tömör formában írható fel:

$$\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{p}} \approx \overline{\Delta \mathbf{p} \Delta \mathbf{p}^T} = \mathbf{B}_o \left(\overline{\Delta \mathbf{Y}_{\text{exp}} \Delta \mathbf{Y}_{\text{exp}}^T} + \Delta \bar{\mathbf{Y}} \Delta \bar{\mathbf{Y}}^T \right) \mathbf{B}_o^T = \mathbf{B}_o (\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{Y}} + \boldsymbol{\Sigma}_{\Delta}) \mathbf{B}_o^T \quad (49)$$

$\boldsymbol{\Sigma}_{\mathbf{Y}}$ a mérések (\mathbf{Y}_{exp}) kovarianciamátrixa, amely diagonális, mivel a méréseket függetlennek tekintjük, és a főátló elemei az egyes mérések szórásnégyzetei. $\boldsymbol{\Sigma}_{\Delta}$ -val a $\Delta \bar{\mathbf{Y}} \Delta \bar{\mathbf{Y}}^T$ mátrixot jelölöm, amellyel a modell és a mérések közti szisztematikus eltérés vehető figyelembe a paraméterek kovariancia mátrixában.

Minden összevonást elhagyva az alábbi formában írható fel a paraméterek kovariancia mátrixa:

$$\Sigma_{\mathbf{p}} = \left[\left(\mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \mathbf{J}_0 \right)^{-1} \mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \right] \left(\Sigma_Y + \Sigma_{\Delta} \right) \left[\left(\mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \mathbf{J}_0 \right)^{-1} \mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \right]^T \quad (50)$$

Súlyozás nélkül ($\mathbf{W} = \mathbf{I}$, ahol \mathbf{I} az egységmátrix), azonosan σ_Y szórású méréseket feltételezve ($\Sigma_Y = \sigma_Y^2 \mathbf{I}$), és ha szisztematikus hibák nélkül reprodukál minden mérést a modell ($\Sigma_{\Delta} = 0$), akkor a paraméterek kovarianciamátrixa az alábbi egyszerű alakban írható fel.

$$\Sigma_{\mathbf{p}} = \sigma_Y^2 \left(\mathbf{J}_0^T \mathbf{J}_0 \right)^{-1} \quad (51)$$

A kapott kovarianciamátrix alapján meghatározható a reakciók sebességi együtthatói közti korrelációs együttható:

$$\Sigma_{i,j}(T) = \overline{(\kappa_i(T) - \bar{\kappa}_i(T))(\kappa_j(T) - \bar{\kappa}_j(T))} = \mathbf{\Theta}^T \overline{(\mathbf{p}_i - \bar{\mathbf{p}}_i)(\mathbf{p}_j - \bar{\mathbf{p}}_j)^T} \mathbf{\Theta} = \mathbf{\Theta}^T \Sigma_{\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j} \mathbf{\Theta}. \quad (52)$$

$\Sigma_{\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j}$ a kovarianciamátrix diagonálison kívül eső blokkját jelöli, amely az i -edik és j -edik reakció sebességi együtthatójának kovarianciáját írja le. Ez alapján a korrelációs együttható az alábbi képlettel számítható:

$$r_{\kappa_i, \kappa_j}(T) = \frac{\Sigma_{i,j}(T)}{\sigma_{\kappa_i}(T) \sigma_{\kappa_j}(T)}. \quad (53)$$

3.3.3. OPTIMALIZÁCIÓS ALGORITMUS

Az optimalizálandó mechanizmusból N_R számú reakciót kiválasztunk, melyeknek egyenként m számú Arrhenius-paraméterét optimalizáljuk. Nyomásfüggő reakciók esetén az alacsony nyomású határt leíró sebességi paraméterek is kiválaszthatóak. Jelölje p_{rk} az r -edik reakció, k -edik paraméterét. Ha az adott reakció sebességi együtthatója a kiterjesztett Arrhenius-egyenlettel megadható, akkor a következő jelölést használjuk:

$$p_{r,1} = \alpha = \ln A$$

$$p_{r,2} = n$$

$$p_{r,3} = \varepsilon = E / R$$

A paraméterek felírhatóak vektor alakban az alábbi módon:

$$\mathbf{p} = (p_{1,1}, \dots, p_{1,m}, p_{2,1}, \dots, p_{N_r, m}).$$

Az eljárás során a kezdeti $\mathbf{p}^{(0)}$ értékeket iteratíván optimalizáljuk. Jelöljük $\mathbf{p}^{(i)}$ -vel az i -edik ciklus után kapott legjobb paraméterkészletet.

- 1) Az i -edik iterációban, az $(i-1)$ -edik iterációban becsült Gauss-eloszlás alapján mintavételezzük a paraméterteret. Az $(i-1)$ -edik iterációban becsült Gauss-eloszlást meghatározza annak $\mathbf{p}^{(i-1)}$

várható értéke és $\Sigma_{\mathbf{p}}^{(i-1)}$ kovariancia mátrixa. Azokat a paraméterkészleteket nem használjuk fel amelyek alapján számított sebességi együtthatók egy adott hőmérséklettartományban kívül esnek a direkt mérések által meghatározott k_{\min} és k_{\max} határokon.

- 2) A célfüggvény kiértékelése minden generált paraméterpontban. A legkisebb célfüggvényértéket adó paraméterkészlet kiválasztása.
- 3) A kiválasztott paraméterpontból egy lokális simplex optimalizáció indítása. A kapott lokális minimum adja $\mathbf{p}^{(i)}$ -t.
- 4) A $\Sigma_{\mathbf{p}}^{(i)}$ kovariancia mátrix becslése $\mathbf{p}^{(i)}$ -ben az (50) egyenlet alapján.
- 5) Folytatás az 1) pontból, amíg el nem érjük az előre meghatározott maximális iterációs számot.

3.4. VÁLASZFELÜLETEK SZÁMÍTÁSA

A SENKIN program szimulációi nagyságrendileg 0,5 másodpercet igényelnek H_2/O_2 rendszerekre egy átlagos teljesítményű számítógépen. Az optimalizáló eljárás során akár több ezer számítást is el kell végezni különböző paraméterkészletekkel. Ez problémát jelenthet, amely bonyolultabb kémiai mechanizmusok, illetve kísérlettípusok esetén még komolyabb kihívást fog jelenteni. Ennek a problémának megoldására alkalmaztam a válaszfelületek módszerét.

A programom képes indirekt mérésekhez válaszfelületet készíteni az érzékeny paraméterek függvényében. Munkám során egy ortonormált polinomokat alkalmazó illesztő algoritmust használtam. A módszer részletes leírását Turányi Tamás közölte cikkében [19]. A módszer lényege, hogy Gram–Schmidt-féle ortogonalizációval generált ortonormált polinomokat illeszt egy adatsorra. Bizonyítható, hogy ortonormált polinomok esetén egy újabb polinomelem illesztésével nem nőhet az illesztés hibája. Megadható a polinom maximális fokszáma, illetve egy küszöbérték, ami azt adja meg, hogy mekkora csökkenést kell elérni a hibában egy újabb ortogonális polinomelem felhasználásakor. Ha ez nem teljesül, ezt a polinomelemet figyelmen kívül hagyjuk. Az illesztés végeztével, az ortonormált polinomokból kiszámítható a hagyományos $(a+bx+cx^2\dots)$ alakja a polinomnak, aminek alapján gyorsabban elvégezhető a polinom kiértékelése.

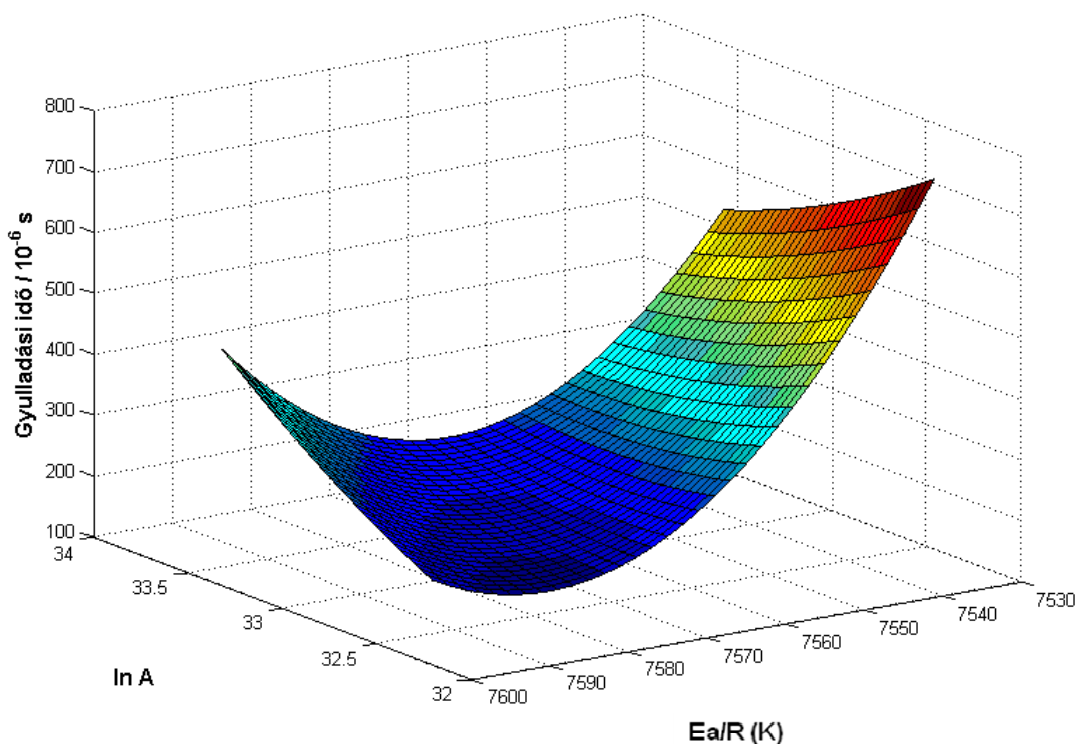
A polinom számításához egyenletes eloszlásban mintavételeztem az Arrhenius-paraméterek terét úgy, hogy minden egyes Arrhenius-paraméterkészlet által számított sebességi együttható belül legyen annak 3σ bizonytalansági határán. A generált pontokban elvégeztem az adott kísérlet szimulációját. A kapott pontokra a fent leírt módszerrel, maximálisan nyolcadfokú polinomot illesztettem.

A polinomközelítés hibájának ellenőrzésére új pontokat mintavételeztem a paramétertérben a fentiekkel azonos módon, melyekben szintén elvégeztem a kísérlet szimulációját. A kapott szimulációs eredmények és a polinomközelítéssel kapott eredmények összehasonlítása alapján, ha a

polinomközelítés átlagos hibája 2% alatt és maximális hibája 5% alatt volt, a polinomot érvényesnek tekintettem.

Túlságosan nagy hiba esetén szűkebb paramétertérben generáltam újabb pontokat és újra elvégeztem az ellenőrzést. Így szinte minden esetben kapható volt egy jól használható polinom, amely bizonyos esetekben csak a sebességi együttható teljes bizonytalansági tartományánál szűkebb paramétertérben érvényes.

A módszer előnye, hogy tetszőleges dimenziójú térben alkalmazható, skálázható az illesztés pontossága, és megfelelő pontosságú eredményeket szolgáltat, akár ezerszer gyorsabban, mint a SENKIN program. Az alábbi ábrán egy gyulladási idő méréshez számított válaszfelület látható.



3. ábra. Gyulladási idő a $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ reakció $\ln A$ transzformált Arrhenius paramétere és E_a aktiválási energiájának függvényében, állandó nyomású adiabatikus rendszerben a következő körülményeknél $T_0 = 1366 \text{ K}$, $p = 64 \text{ atm}$, kezdeti összetétel: 0,1% H_2 , 0,05% O_2 , 99,85% Ar .

4. HIDROGÉN ÉGÉSI MECHANIZMUS OPTIMALIZÁCIÓJA

4.1 A MÉRÉSEK KIVÁLASZTÁSA

Első lépésként direkt és indirekt mérési eredményeket kellett összegyűjteni. A PrIME adatbázisában, O'Connaire [20] és Konnov [21] összefoglaló cikkeiben található gyulladási idő méréseket, továbbá Hong és munkatársai által végzett lökeshullám-cső kísérleteket [22] vettem alapul. Az összegyűjtött 354 gyulladási idő és 6 koncentrációprofil mérésnek összefoglaló táblázata a függelékben található.

Az összegyűjtött kísérletekről egyenként el kellett dönteni, hogy mely reakciók sebességi paraméterei határozhatók meg azok alapján. Minden mérési adatponthoz kiszámítottam a kísérlet eredményének a hidrogén égési mechanizmus reakciólépéseinek A Arrhenius-paraméterei szerinti normált lokális érzékenységi együtthatóját. Az érzékenységvizsgálat elvégzésére a korábbi TDK-munkám során készített programot használtam fel. Abban az esetben tekintetem egy reakció sebességi együtthatóját az adott mérés alapján meghatározhatónak, ha a megfelelő normált érzékenység elérte a legérzékenyebb reakcióhoz tartozó érték 10%-át.

Gyulladásiidő-mérések szimulációja esetén a kapott eredmények alapján az O'Connaire mechanizmusban [20] használt 19 reakció és 2 nyomásfüggő reakció közül a következő 3 reakció sebességi együtthatójára érzékenyek elsősorban a mérési pontokhoz tartozó szimulációs eredmények:

- $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ mind a 354 esetben magasabb, mint 0,1 a normált relatív érzékenysége. 318 esetben erre a reakcióra legérzékenyebb a gyulladási idő.
- $\text{O}+\text{H}_2=\text{H}+\text{OH}$ 354 esetből 259 esetben magasabb, mint 0,1 a normált relatív érzékenysége. Ugyanakkor egyetlen esetben sem erre a reakcióra a legérzékenyebb a gyulladási idő.
- $\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$ (alacsony nyomású határsebességi-együttható) – 354 esetből 198 esetben nagyobb, mint 0,1 a normált relatív érzékenysége. 24 esetben erre a reakcióra legérzékenyebb a gyulladási idő.

Ezekon a reakciókon kívül, az összes többi reakció ritkán vagy egyáltalán nem bizonyult fontosnak, tetszőleges hőmérsékleten, nyomáson, illetve H_2/O_2 arány mellett. Kivételnek számítanak azok a kísérletek, amelyekben a kiindulási gázelegy vizet is tartalmaz. Ilyen típusú mérések esetén alapvetően más reakciók bizonyulnak fontosnak, mint például a $\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}=\text{H}_2+\text{HO}_2$ reakció, ami ilyen körülmények között akár a legfontosabb reakció is lehet.

Hong és munkatársai lökeshullám-csőben, oxigénben szegény, nitrogénnel hígított, hidrogén–oxigén elegyek gyulladását vizsgálták, a 1000–1500 K hőmérséklettartományban, 2 atm nyomáson. Ezeknek a lökeshullám-kísérleteknek a különlegessége, hogy nem egyszerűen a gyulladási

időt határozták meg, hanem a keletkező víz koncentrációját mérték dióadalézer-abszorpciós módszerrel 2,5 μm hullámhossznál. Ilyen típusú mérésekre ezelőtt nem volt példa és ez egy rendkívül pontos módszernek bizonyult. A szerzők által végzett érzékenységvizsgálat szerint a víz koncentrációja csak a $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ reakcióra érzékeny, amit saját számításokkal is alátámasztottam.

A fenti eredmények alapján a $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ (**R1**) reakció Arrhenius paramétereit és a $\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$ (**R2**) reakció alacsony nyomású határsebességi együtthatóját megadó Arrhenius-paramétereiket választottam ki optimalizációra, mivel ezek a paraméterek bizonyultak bizonyos esetekben a legmeghatározóbbnak a szimulációs eredményekre nézve. Az R2 reakció esetén „M” a harmadiktest-ütközőpartnert jelöli. A sebességi együttható értéke az alkalmazott puffergáztól függ. Minden általunk felhasznált mérésnél ez a puffergáz (buffer gas) nitrogén vagy argon volt. A továbbiakban meghatározott sebességi paraméter értékek nitrogén puffergázra vonatkoznak ($\text{M}=\text{N}_2$). Az argon puffergázt úgy vettük figyelembe, hogy 0,5 ütközési hatékonysággal számoltunk, tehát $\text{M}=\text{Ar}$ esetén az *A* Arrhenius-paraméter a nitrogénre vonatkozó érték fele.

Az optimalizációhoz az indirekt mérések közül Hong és munkatársai lökeshullám-cső kísérleteit és azokat a gyulladási idő méréseket választottam ki, amelyek csak erre a két reakcióra érzékenyek. Ez 78 gyulladásiidő-mérést és 6 koncentrációprofil-mérést jelentett. Figyelembe vettem az optimalizáció során a direkt mérési eredményeket is a két kiválasztott reakcióra, ami további 818 mérést jelentett. A mérések körülményei (beleértve az egyes méréseknél alkalmazott puffergáz megadását) és mérések hivatkozásai megtalálhatóak a Függelékben.

4.2. KIINDULÁSI PARAMÉTEREK ÉS HIBÁK MEGÁLLAPÍTÁSA

Munkám során O’Connaire hidrogénégési-mechanizmusának optimalizációját végeztem el [20]. Ennek megfelelően a nem optimalizált paraméterek esetében elfogadtam a cikk ajánlásait. Az optimalizálandó paraméterek kezdeti értékeként Baulch összefoglaló cikkének ajánlását fogadtam el. A fenti két reakció paramétereinek kezdeti kovarianciamátrixát Sedyó Inez határozta meg, irodalmi közvetlen mérési eredmények feldolgozása alapján [23]. Mivel ez a kovarianciamátrix minden valaha is közölt direkt mérési eredményt figyelembe vesz, ezért egy tág bizonytalansági tartományt ad meg. Ezen a tágabb tartományon belül keressük a paraméterek optimalizált értékét.

A hibaszámításhoz szükséges a mérésekhez szórást rendelni. Gyulladási idő mérések esetén 20%, Hong lökeshullámcső kísérletei esetén 5% relatív szórásúnak becsültem a kísérletek pontosságát. Közvetlen mérések esetén 10% és 20% relatív hiba közti értékeket rendeltem a mérésekhez.

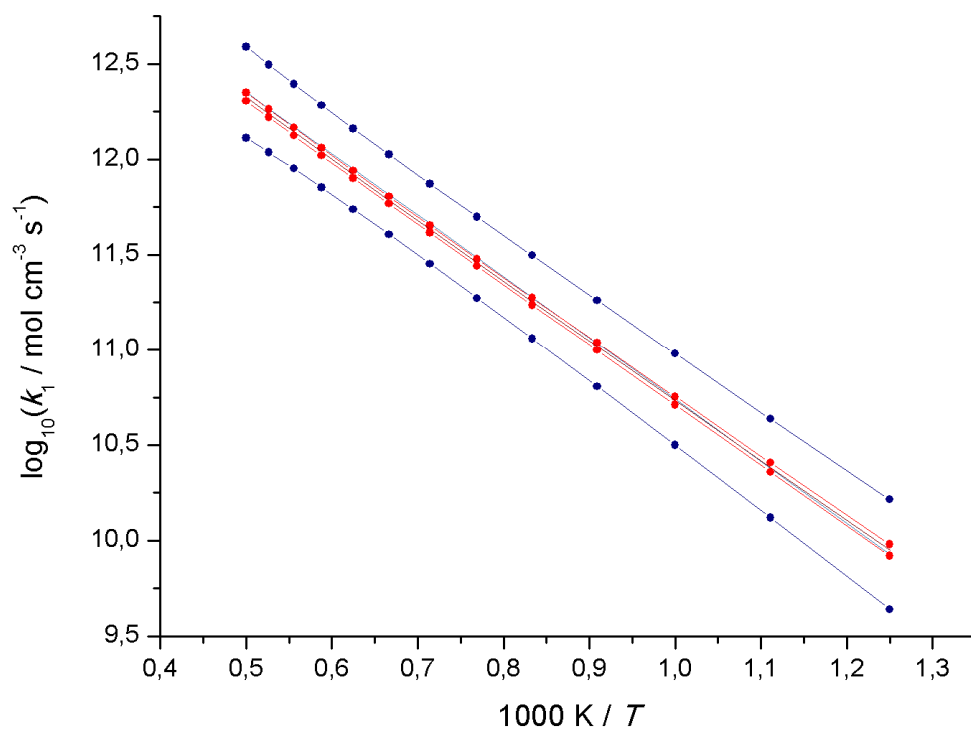
4.3. AZ OPTIMALIZÁCIÓ EREDMÉNYE

Mindkét reakció mindhárom Arrhenius-paraméterét optimalizáltam. Az optimalizáció során 25 iteráción keresztül 3000 paraméterpontot generáltam a paraméterterben, melyekben kiértékeltem a hibafüggvényt, majd az optimumban becsültem a hibát.

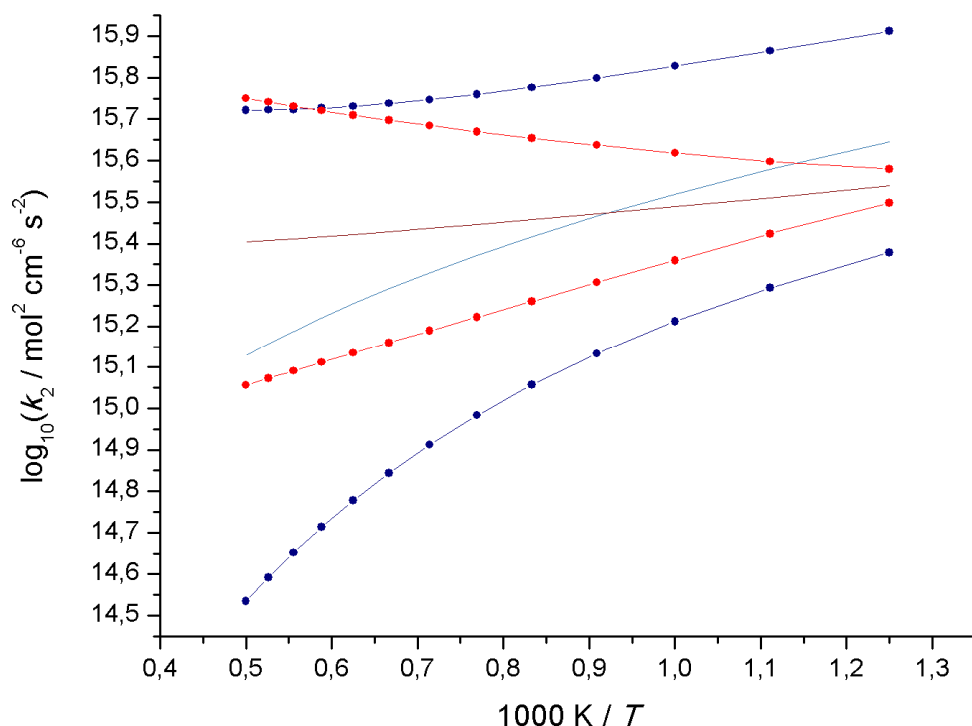
Az eredmények megadásánál $\text{mol cm}^3 \text{ s}$ mértékegységeket használok. Az első számú reakció $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$, és a kettes számú $\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$. A kiindulási és az optimalizációk eredményeként kapott Arrhenius-paraméterek:

	$\ln A_1$	n_1	E_1/R	$\ln A_2$	n_2	E_2/R
Kiindulási paraméterek	32.95	-0.097	7560	44.71	-1.3	0
Optimalizált paraméterek	29.30	0.3330	6891	35.96	-0.1226	-765.7

Az optimalizáció során a két reakció Arrhenius-paramétereinek értékei jelentősen megváltoztak. Az általunk meghatározott sebességi együttható belül maradt a direkt mérések által meghatározott bizonytalansági határokon, ezért a kapott eredmény továbbra is összhangban van a reakció sebességére közvetlen mérésekkel kapott eredményekkel. Ezt az alábbi két ábra szemlélteti.



4. ábra. $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ reakció sebességi együtthatója a hőmérséklet függvényében. Kezdeti érték - világoskék vonal, kezdeti bizonytalansági tartomány - sötétkék vonal pontokkal, optimalizált érték - piros vonal, optimalizált bizonytalansági tartomány - piros vonal pontokkal.



5. ábra. $\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$ reakció sebességi együtthatója a hőmérséklet függvényében. Kezdeti érték - világoskék vonal, kezdeti bizonytalansági tartomány - sötétkék vonal pontokkal, optimalizált érték - piros vonal, optimalizált bizonytalansági tartomány - piros vonal pontokkal

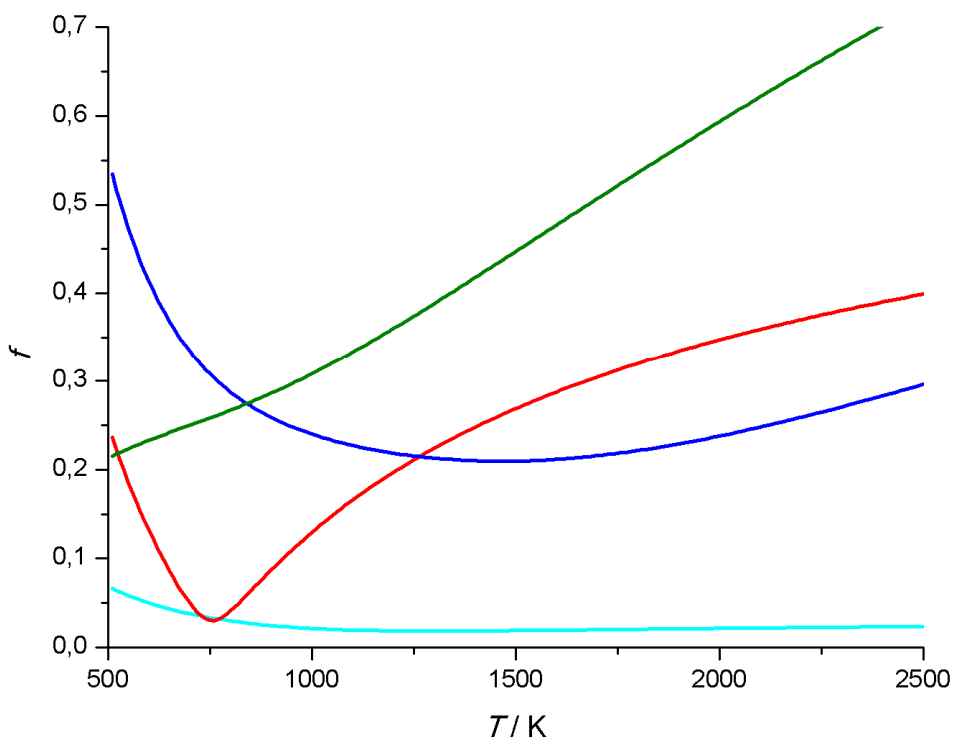
Az Arrhenius-paraméterek kezdeti kovarianciamátrixa:

	$\ln A_1$	n_1	E_1/R	$\ln A_2$	n_2	E_2/R
$\ln A_1$	21.3684	-2.6872	3085.7829	0	0	0
N_1	-2.6872	0.338	-389.1072	0	0	0
E_1/R	3085.7829	-389.1072	456615.2158	0	0	0
$\ln A_2$	0	0	0	25.1761	-3.434	1951.25
N_2	0	0	0	-3.434	0.4696	-265.1786
E_2/R	0	0	0	1951.25	-265.1786	151989.8211

Az Arrhenius-paraméterek optimalizált kovarianciamátrixa:

	$\ln A_1$	n_1	E_1/R	$\ln A_2$	n_2	E_2/R
$\ln A_1$	0.0568	-0.0065	10.8935	-0.0127	0.011	45.5731
N_1	-0.0065	0.0007	-1.1302	0.0011	-0.0012	-4.9532
E_1/R	10.8935	-1.1302	3214.7102	-3.3253	2.338	9482.7773
$\ln A_2$	-0.0127	0.0011	-3.3253	0.0764	-0.0181	-32.3652
N_2	0.011	-0.0012	2.338	-0.0181	0.006	16.2602
E_2/R	45.5731	-4.9532	9482.7773	-32.3652	16.2602	57110.7606

A paraméterek szórása nagyban csökkent, és ennek megfelelően az optimalizáció hőmérséklettartományában $f(T)$ értékek is, amelyet a (2) és (6) egyenletek alapján számoltam. Összehasonlítóképpen az alábbi ábrán együtt láthatóak a kezdeti kovarianciamátrix alapján számított és az optimalizáció eredményeképpen kapott kovarianciamátrix alapján számolt $f(T)$ függvények.



6. ábra. A kezdeti kovarianciamátrixok alapján számolt és az optimalizáció után kapott f értékek. $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ kezdeti értékek - sötétkék, $\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$ kezdeti értékek - zöld, $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ optimalizált értékek - világoskék, $\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$ optimalizált értékek - piros.

Ha a két reakció paramétereit egymástól függetlenül határozzák meg közvetlen mérésekkel, akkor az Arrhenius-paramétereik között nincsen korreláció. Ez látható a kezdeti kovariancia mátrixban. Az optimalizáció során azonban közvetett mérésekre is illesztettük a paramétereket, és a megfelelő szimulációk eredményét együttesen határozzák meg a két reakció Arrhenius-paramétereit. Ezért az optimalizáció során számított kovarianciamátrix arról is hordoz információt, hogy a két reakció Arrhenius-paramétereit, illetve sebességi együtthatói milyen mértékben korreláltak.

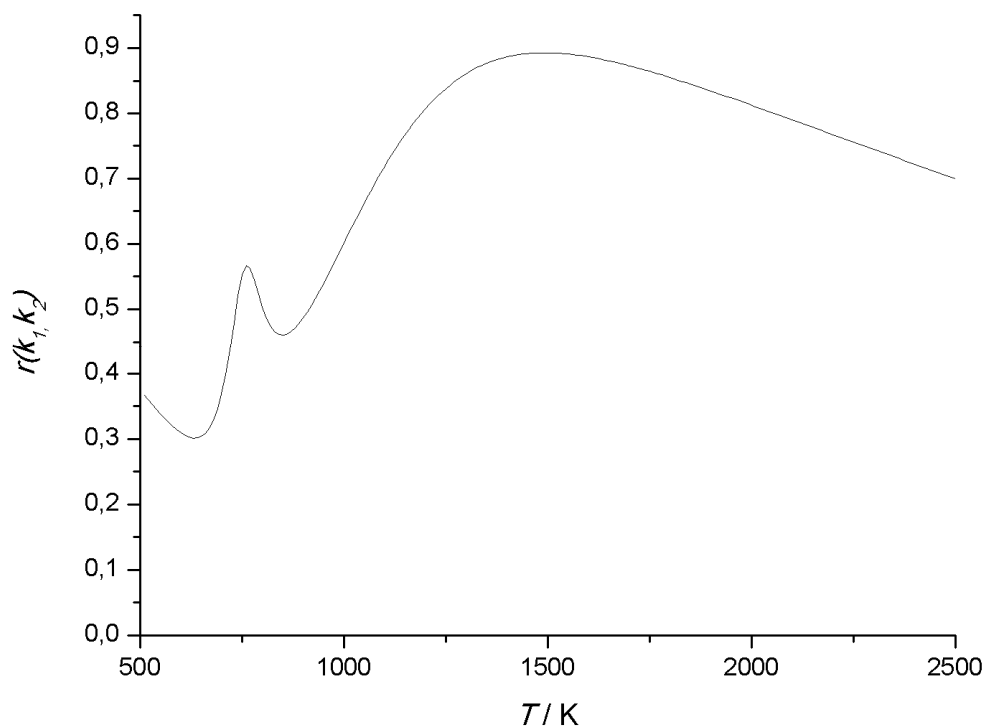
Összehasonlítóképp megadom a kezdeti és az optimalizáció eredményeképpen kapott korrelációs mátrixokat, és bemutatom a két sebességi együttható korrelációs együtthatójának változását a hőmérséklet függvényében.

Az Arrhenius-paraméterek kezdeti korrelációs mátrixa:

	$\ln A_1$	n_1	E_1/R	$\ln A_2$	n_2	E_2/R
$\ln A_1$	1	-0.9999	0.9879	0	0	0
n_1		1	-0.9904	0	0	0
E_1/R			1	0	0	0
$\ln A_2$				1	-0.9987	0.9975
n_2					1	-0.9926
E_2/R						1

Az Arrhenius-paraméterek optimalizált korrelációs mátrixa:

	$\ln A_1$	n_1	E_1/R	$\ln A_2$	n_2	E_2/R
$\ln A_1$	1	-0.9918	0.8059	-0.1921	0.5967	0.7999
n_1		1	-0.7304	0.1498	-0.551	-0.7594
E_1/R			1	-0.2121	0.5324	0.6999
$\ln A_2$				1	-0.8451	-0.4899
n_2					1	0.8785
E_2/R						1



7. ábra. $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ és $\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$ reakciók sebességi együtthatói korrelációs együtthatójának változása a hőmérséklet függvényében.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során egy reakciókinetikai globális optimalizáló algoritmus megalkotásában és programozásában vettem részt. Az algoritmus alkalmas a kiválasztott Arrhenius-paramétereknek adott mérési adatsorokra vonatkozó optimális értékeinek és a paraméterek kovariancia mátrixának becslésére.

A kifejlesztett módszer előnye a más szerzők által közölt módszerekkel szemben, hogy az egyes reakciók sebességének hőmérsékletfüggését leíró valamennyi Arrhenius-paramétert optimalizáljuk (nem csupán az A preexponenciális tényezőket), ami elengedhetetlen a sebességi együtthatók hőmérsékletfüggő bizonytalanságának becsléséhez. Újdonság az eddigi módszerekhez képest az is, hogy a paramétereket közvetlen és közvetett mérésekre is illesztjük.

Az illesztéshez használt adatokat a PrIME adatbázis formátumában gyűjtöttük és az optimalizáló program is így használja fel azokat. Ezzel biztosítjuk azt, hogy később más rendszerekre is jól használható legyen ugyanez a program, ugyanis a PrIME formátum alkalmas minden szokásos típusú égéskémiai mérési eredmény tárolására.

A módszert alkalmaztuk a hidrogén égési mechanizmusa két fontos reakciólépése (a $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ és a $\text{H} + \text{O}_2(+\text{M}) = \text{HO}_2(+\text{M})$ reakciók) sebességi paramétereinek optimalizációjára. Megmutattuk, hogy a paraméterek pontosabban becsülhetőek a direkt és az indirekt mérések együttes figyelembe vételével.

Az indirekt mérések felhasználása lehetővé tette a két Arrhenius-paraméterkészlet elemei közötti korreláció számítását, aminek alapján meg lehetett határozni a sebességi együtthatók hőmérsékletfüggő korrelációját is.

5. SUMMARY

This thesis describes my participation in the development and programming of a global optimization algorithm for the improvement of chemical kinetic mechanisms. Our program is capable of determining the optimal values and realistically estimates the covariance matrix of the Arrhenius parameters of the selected reactions within their uncertainty, corresponding to a given set of measured data.

A novel feature of this method, compared to previously published methods, is that the Arrhenius parameters describing temperature dependence are also optimized (and not only the A factors). This is required to describe the temperature dependent uncertainty of the rate coefficient of reactions. Another new feature of the method is that both direct and indirect measurements are taken into account.

The data used for the fitting were collected in PrIME format and the optimization code uses these PrIME datafiles. Since the PrIME format supports all commonly used experimental techniques, the program will be applicable for the optimization of further combustion kinetic systems.

Using this method I have carried out the optimization of the rate parameters of two selected important reaction steps (reactions $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ and $\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$) of a hydrogen combustion mechanism. I have demonstrated the efficiency of this method and shown, that Arrhenius parameters can be estimated with smaller error, compared to direct measurements, by taking into account direct and indirect measurements at the same time.

By considering the indirect measurements, correlation between the elements of the two sets of the Arrhenius parameters could be calculated, which allowed the determination of the temperature dependent correlation of the rate coefficients.

6. FÜGGELÉK

1. rész. Az optimalizáció során alkalmazott adatok

Hidrogén-oxigén elegyekben mért gyulladási idők

Szerzők	Hivatkozás	puffergáz	Mért adatpontok száma	Hőmérséklet intervallum / K
Petersen és mtsai. (1996)	[24]	Ar	8	1189-1300
Petersen és mtsai. (1996)	[24]	Ar	2	1361-1366
Petersen és mtsai. (1996)	[24]	Ar	3	1279-1344
Skinner és Ringrose (1965)	[25]	Ar	7	965-1075
Slack (1977)	[26]	N ₂	9	984-1045
Bhaskaran és mtsai. (1973)	[27]	N ₂	4	1038-1081
Wang és mtsai. (2003)	[28]	N ₂	6	1134-1272
Wang és mtsai. (2003)	[28]	N ₂	10	955-1160
Wang és mtsai. (2003)	[28]	N ₂	18	1080-1239
Wang és mtsai. (2003)	[28]	N ₂	9	1152-1331
Wang és mtsai. (2003)	[28]	N ₂	2	1244-1252

Hong és munkatársai által végzett H₂O koncentrácioprofil-mérések [22].

Kísérlet sorszáma	Mért adatpontok száma	Hőmérséklet / K	Nyomás / atm
1	7000	1100	1.95
2	4000	1197	1.84
3	3000	1256	2.01
4	3000	1317	1.91
5	2000	1448	1.85
6	1500	1472	1.83

Direkt mérési adatok a H+O₂=OH+O reakcióra

Szerzők	Hivatkozás	Mért adatpontok száma	Hőmérséklet intervallum / K
Masten és mtsai. (1990)	[29]	30	1449-3370
Masten és mtsai. (1990)	[29]	14	1452-2152
Du és Hessler (1991)	[30]	11	2050-2946
Yang és mtsai. (1994)	[31]	20	1849-3549
Ryu és mtsai. (1995)	[32]	178	1052-2501
Hwang és mtsai. (2005)	[33]	189	948-3097
Pirraglia és mtsai. (1989)	[34]	159	962-1705
Shin és Michael (1991)	[35]	124	1103-2059

Direkt mérési adatok a H+O₂+M=HO₂+M reakcióra

Szerzők	Hivatkozás	puffergáz	Mért adatpontok száma	Hőmérséklet intervallum / K
Shin és Michael (1991)	[35]	Ar	66	746-1006
Ashman és Haynes (1998)	[36]	Ar	7	725-899
Ashman és Haynes (1998)	[36]	N ₂	10	750-899
Mueller és mtsai. (1998)	[36]	N ₂	6	830-862
Mueller és mtsai. (1998)	[36]	Ar	4	819-826

7. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] <http://www.primekinetics.org/>.
- [2] Frenklach, M., *Transforming Data into Knowledge - Process Informatics for Combustion Chemistry*. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**: p. 125-140.
- [3] Turányi, T. and T. Nagy, *Uncertainty of Arrhenius Parameters*. International Journal of Chemical Kinetics, 2011(43): p. 359-378.
- [4] Davis, S.G., A.B. Mhadeshwar, D.G. Vlachos, and H. Wang, *A New Approach to Response Surface Development for Detailed Gas-Phase and Surface Reaction Kinetic Model Optimization*. International Journal of Chemical Kinetics, 2004. **36**: p. 94-106.
- [5] Frenklach, M., H. Wang, and M.J. Rabinowitz, *Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method - combustion of methane*. Progress in Energy and Combustion Science, 1992. **18**: p. 47-73.
- [6] Iooss, B., F. Van Dorpe, and N. Devictor, *Response surfaces and sensitivity analyses for an environmental model of dose calculations*. Reliability Engineering and System Safety, 2006. **91**(10-11): p. 1241-1251.
- [7] Reagan, M.T., H.N. Najm, R.G. Ghanem, and O.M. Knio, *Uncertainty quantification in reacting-flow simulations through non-intrusive spectral projection*. Combustion and Flame, 2003. **132**(3): p. 545-555.
- [8] Sheen, D.A., X. You, H. Wang, and T. Lovas, *Spectral uncertainty quantification, propagation and optimization of a detailed kinetic model for ethylene combustion*. Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **32**: p. 535-542.
- [9] Sheen, D.A. and H. Wang, *Combustion kinetic modeling using multispecies time histories in shock-tube oxidation of heptane*. Combustion and Flame, 2011. **158**: p. 645-656.
- [10] Feeley, R., M. Frenklach, M. Onsum, T. Russi, A. Arkin, and A. Packard, *Model discrimination using data collaboration*. Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**: p. 6803-6813.
- [11] Feeley, R., P. Seiler, A. Packard, and M. Frenklach, *Consistency of a reaction dataset*. Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**: p. 9573-9583.
- [12] Frenklach, M., A. Packard, and P. Seiler. *Prediction uncertainty from models and data*. in *American Control Conference*. 2002. Anchorage.
- [13] Frenklach, M., A. Packard, P. Seiler, and R. Feeley, *Collaborative Data Processing in Developing Predictive Models of Complex Reaction Systems*. International Journal of Chemical Kinetics, 2004. **36**: p. 57.

- [14] Smith, G.P., 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. Iissianski, and Z. Qin. *GRI-Mech 3.0*. 1999; Available from: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [15] Kee, R.J., F.M. Rupley, and J.A. Miller, *Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics*. 1991, Sandia National Laboratories.
- [16] Lutz, A.E., R.J. Kee, and J.A. Miller, *Senkin: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis*. 1988, Sandia National Laboratories.
- [17] Saltelli, A., T.H. Andres, and T. Homma, *Sensitivity analysis of model output : An investigation of new techniques*. Computational Statistics & Data Analysis, 1993. **15**(2): p. 211-238.
- [18] Turányi, T., *Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry*. Reliability Engineering and System Safety, 1997. **57**: p. 41-48.
- [19] Turányi, T., *Parametrization of Reaction Mechanisms Using Orthonormal Polynomials*. Computers in Chemistry, 1994. **18**(1): p. 45-54.
- [20] O Conaire, M., H.J. Curran, J.M. Simmie, W.J. Pitz, and C.K. Westbrook, *A Comprehensive Modeling Study of Hydrogen Oxidation*. International Journal of Chemical Kinetics, 2004. **36**(11): p. 603-622.
- [21] Konnov, A.A., *Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion*. Combustion and Flame, 2008. **152**(4): p. 507-528.
- [22] Hong, Z., D.F. Davidson, E.A. Barbour, and R.K. Hanson, *A new shock tube study of the $H + O_2 \rightarrow OH + O$ reaction rate using tunable diode laser absorption of H_2O near $2.5 \mu m$* . Proceedings of the Combustion Institute, 2010. **33**(1): p. 309-316.
- [23] Sedyó, I., I.G. Zsély, and T. Turanyi, *A hidrogén égésénél fontos reakcióparaméterek bizonytalanságának hőmérsékletfüggése*. 2010.
- [24] Petersen, E.L., D.F. Davidson, M. Rohrig, and R.K. Hanson, *High-Pressure Shock-Tube Measurements of Ignition Times in Stoichiometric $H_2/O_2/Ar$ Mixtures*. Proc. 20th Int. Symp. Shock Waves, 1995: p. 941-946.
- [25] Skinner, G.B. and G.H. Ringrose, *Ignition Delays of a Hydrogen-Oxygen-Argon Mixture at Relatively Low Temperatures*. Journal of Chemical Physics, 1965. **42**: p. 2190-2192.
- [26] Slack, M.W., *A comment on the calculation of ignition delay times for methane---oxygen---nitrogen dioxide---argon mixtures*. Combustion and Flame, 1977. **30**: p. 325-326.
- [27] Bhaskaran, K.A., G.K. Gupta, and T. Just, *Shock tube study of the effect of unsymmetric dimethyl hydrazine on the ignition characteristics of hydrogen-air mixtures*. Combustion and Flame, 1973. **21**(1): p. 45-48.
- [28] Wang, B.L., H. Olivier, and H. Gronig, *Ignition of shock-heated H-2-air-steam mixtures*. Combustion and Flame, 2003. **133**(1-2): p. 93-106.

- [29] Masten, D.A., R.K. Hanson, and C.T. Bowman, *Shock tube study of the reaction $H + O_2 \rightarrow OH + O$ using OH laser absorption*. Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**: p. 7119-7128.
- [30] Du, H. and J.P. Hessler, *Rate coefficient for the reaction $H + O_2 \rightarrow OH + O$: Results at high temperatures, 2000 to 5300 K*. Journal of Chemical Physics, 1992. **96**: p. 1077-1092.
- [31] Yang, H., W.C. Gardiner, K.S. Shin, and N. Fujii, *Shock-Tube Study of the Rate Coefficient of $H+O_2 \rightarrow OH+O$* . Chemical Physics Letters, 1994. **231**(4-6): p. 449-453.
- [32] Ryu, S.O., S.M. Hwang, and M.J. Rabinowitz, *Shock tube and modeling study of the $H + O_2 = OH + O$ reaction over a wide range of composition, pressure, and temperature*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**: p. 13984-13991.
- [33] Hwang, S.M., S.O. Ryu, K.J. De Witt, and M.J. Rabinowitz, **High temperature rate coefficient measurements of $H + O_2$ chain-branching and chain-terminating reaction**. Chemical Physics Letters, 2005. **408**(1-3): p. 107-111.
- [34] Pirraglia, A.N., J.V. Michael, J.W. Sutherland, and R.B. Klemm, *A flash photolysis-shock tube kinetic study of the H atom reaction with O_2 : $H + O_2 = OH + O$ ($962K \leq T \leq 1705K$) and $H + O_2 + Ar \rightarrow HO_2 + Ar$ ($746K \leq T \leq 987K$)*. Journal of Physical Chemistry, 1989. **93**: p. 282-291.
- [35] Shin, K.S. and J.V. Michael, *Shock tube study of the rate coefficient of $H + O_2 \rightarrow OH + O$* . Journal of Chemical Physics, 1991(95).
- [36] Ashman, P.J. and B.S. Haynes, *Rate coefficient of $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ ($M = H_2O, N_2, Ar, CO_2$)*, in *Proceedings of the Combustion Institute*. 1998. p. 185-191.