



Részletes reakciókinetikai mechanizmusok optimalizációja

Turányi Tamás

Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest



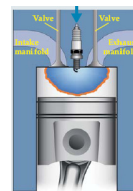
BME Matematikai Modellalkotás Szeminárium
2013. november 19.

Folyamatok egy autómotorban



1. Fizikai folyamatok

- a dugattyú összenyomja a gázelegyet, ami felmelegszik
(\Rightarrow kompresszióhő, termodinamika)
- forró gázok örvénylenek és keverednek (\Rightarrow áramlásdinamika)
- hőfejlődés \rightarrow a gázok felmelegednek (\Rightarrow hőkapacitás, termodinamika)
- a szikragyújtás után lángfront terjed, kémiai reakciók játszódnak le,
itt fejlődik a hő nagy része! (\Rightarrow ez már kémia)



2. Kémiai folyamatok

- a tüzelőanyag (szénhidrogén) és az oxidálószer (O_2) molekulái reagálnak
- több száz köztermék keletkezik
- ezek mind reagálnak egymással \Rightarrow több ezer kémiai reakciólépés
- részletes reakciómechanizmus:
minden reakciólépéshez tartozik egy k sebességi együttható

minden pontban más a T hőmérséklet és a p nyomás
 \Rightarrow minden k -hoz ismernünk kell azt a függvényt, ami megadja a
 sebességi együttható T és p függését: $k(T, p)$ függvény

Folyamatok a troposzférában



1. Fizikai folyamatok

- a napsugárzás energiáját elnyeli a Föld felszíne és a légkör
- fúj a szél, meleg levegő áramlik felfelé, felhők keletkeznek és eloszlanak (\Rightarrow meteorológia)
- kémiai reakciók játszódnak le a légkörbe jutó anyagok között (\Rightarrow ez már kémia)

2. Kémiai folyamatok

- a levegőbe természetes és mesterséges úton szénhidrogének és egyéb vegyületek (pl. NO_x) kerülnek.
- reakciók a levegő oxigénje és a többi vegyület között
- több tízezer köztitermék keletkezik
- ezek mind reagálnak egymással \Rightarrow sok tízezer kémiai reakciólépés a szerves szennyezőanyagok többségének élettartama néhány óra!
- részletes reakciómechanizmus: minden reakciólépéshez tartozik egy k sebességi együttható minden pontban más a T hőmérséklet és a p nyomás



Reakciókinetikai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest

3

Egyre nagyobb reakciómechanizmusok

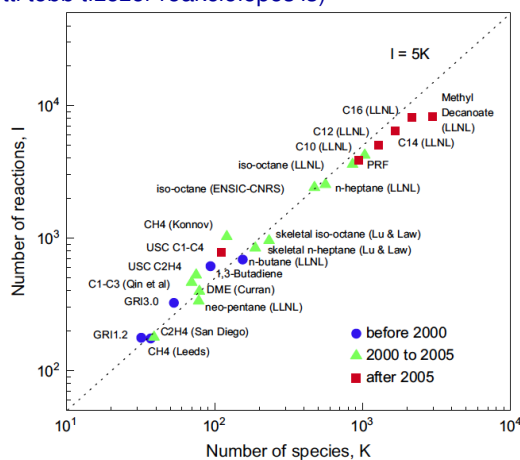


Lehetnek nagyok:

akár több száz anyagfajta közötti több ezer reakciólépés (de lehet több ezer anyagfajta közötti több tízezer reakciólépés is)

A kémia:

- milyen anyagfajták vannak jelen
- milyen reakciók játszódnak le az anyagfajták között
- mi az egyes reakciólépések sebessége adott (T, p) esetén



Reakciókinetikai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest

4

Reakciómechanizmusok alkalmazása



(Majdnem) minden kémiai reakció sok reakciólépésen keresztül zajlik le: köztitermékek keletkeznek és tovább reagálnak.

A kémiai folyamatok részletes reakciómechanizmusokkal írhatók le.

- **Égések, robbanások modellezése**
 - erőművek, kazánok, motorok
 - hatásfok optimalizálása
 - szennyezőanyag-kibocsátás csökkentése
- **Légkörkémi folyamatok modellezése**
 - légszennyezés előrejelzése
 - kibocsátási korlátok megállapítása
- **Vegyüzemek, gyártási folyamatok modellezése**
 - hatásfok és környezetvédelem optimalizálása
- **Biokémiai kinetikai folyamatok modellezése**
 - Metabolizmus hálózatok
 - Molekuláris jelterjedés
 - Sejtciklus modellezése
 - gyógyszerfejlesztés új alapokon



Reakciómechanizmus – egy példa



hidrogén égése	30 reakciólépés
földgáz égése	300 reakciólépés
benzin égése	3000 reakciólépés
Diesel-olaj égése	15000 reakciólépés

Egy vázlatos 11-lépéses hidrogén égési mechanizmus:

1	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{HO}_2$	$k_1(T, p)$
2	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$k_2(T, p)$
3	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$	$k_3(T, p)$
4	$\cdot\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$	$k_4(T, p)$
5	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{M}$	$k_5(T, p)$
6	$\cdot\text{H} \rightarrow \text{fal}$	$k_6(T, p)$
7	$\cdot\text{O} \rightarrow \text{fal}$	$k_7(T, p)$
8	$\cdot\text{OH} \rightarrow \text{fal}$	$k_8(T, p)$
9	$\cdot\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_9(T, p)$
10	$2 \cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_{10}(T, p)$
11	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	$k_{11}(T, p)$

$k(T, p)$ hőmérsékletfüggés megadása: 3-paraméteres Arrhenius-egyenlet
nyomásfüggés megadása: további akár 7 paraméter



Jó reakciómechanizmusok kellenek



Nagy reakciómechanizmusok:

akár több ezer anyagfajta és több tízezer reakciólépés

**A reakciómechanizmusok sok száz (sok ezer, sok tízezer)
reakciókinetikai és termodinamikai paramétert tartalmaznak,
ezek értéke mind bizonytalan.**

Hogyan lehet jó reakciómechanizmusokat kifejleszteni?

A jó reakciómechanizmus:

prediktív: ott is jó eredményt ad, ahol nem tesztelték

pontos: minden szimuláció eredménye közel jó érték



Direkt és indirekt reakciókinetikai mérések



Direkt (közvetlen) reakciókinetikai mérések

A mérés célja egyetlen sebességi együttható értékének meghatározása

- lehetőleg csak egyetlen elemi reakció játszódik le a reaktorban
- a cikkek általában táblázatosan tartalmazzák a mért k értékeket különböző körülményeknél: hőmérséklet, nyomás, hígítógáz hatása
- a mért sebességi együtthatókat hasonló mérések vagy elméleti számítások eredményével hasonlítják össze

Példa: sebességi együttható közvetlen meghatározása
lézervillanófény-fotolízis – lézerindukálta fluoreszcencia módszerrel (LP-LIF)

Indirekt (közvetett) reakciókinetikai mérések

Egy összetett kémiai rendszert vizsgálnak

- több tucat vagy akár több ezer reakciólépés játszódik le egyszerre
- a mért eredmény egy részletes szimuláció eredményével lehet összevetni

Példák: lángsebesség mérések, mért gyulladási idő lökéshullám-csőben,
mért koncentrációprofilok reaktorokban.



Reakciómechanizmusok kifejlesztése



A hagyományos módszer:

1. A jelenlevő anyagfajták felmérése (kémiai analitikai eredményekből)
2. A reakciólépések listájának felírása
3. A sebességi paraméterek hozzárendelése (főleg direkt mérések alapján)
4. A mechanizmus tesztelése indirekt mérési adatokkal.

A mechanizmus paramétereit csak a direkt méréseken alapulnak.

DE: a direkt mérések eredményeként kapott paraméterek bizonytalansága nagy:

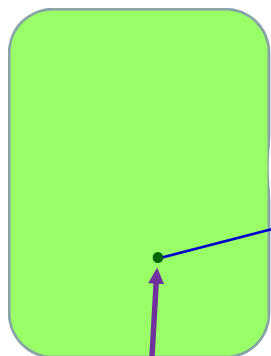
néhány nagyon jól ismert k :	$\pm 10\%$
jól ismert k :	$\pm 30\%$
legtöbb k :	$\pm 70\%$



Paraméterek és modelleredmény

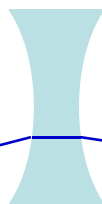


paraméterek tere

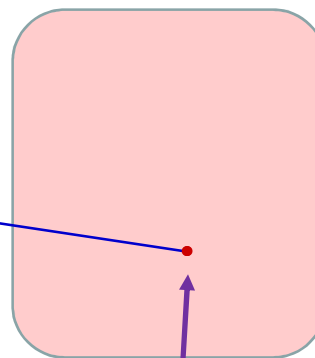


a modell névleges paraméterkészlete

modell

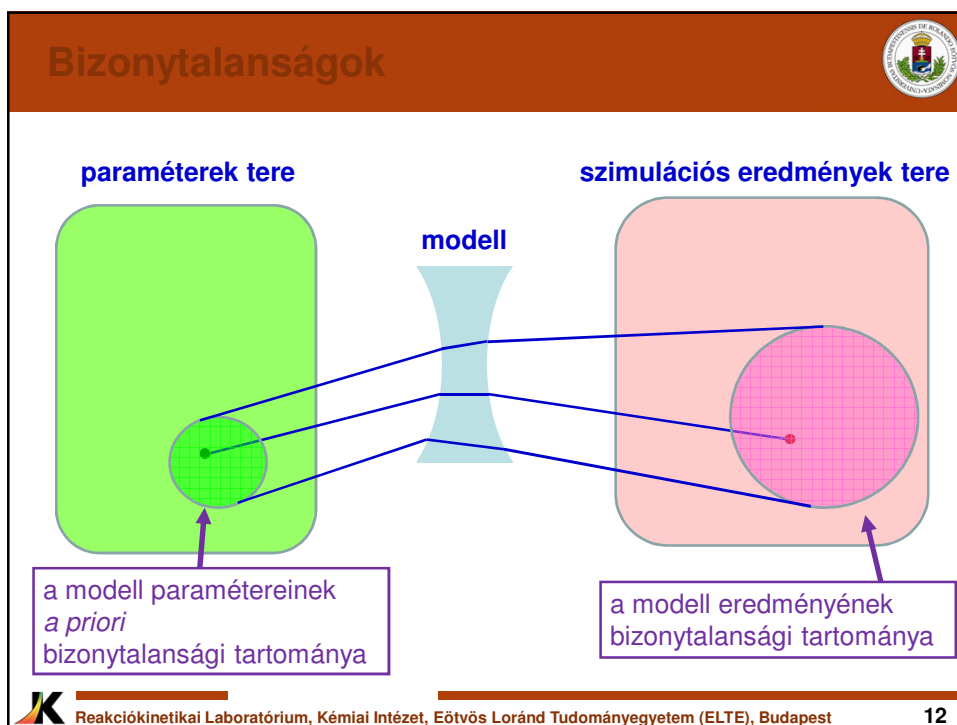
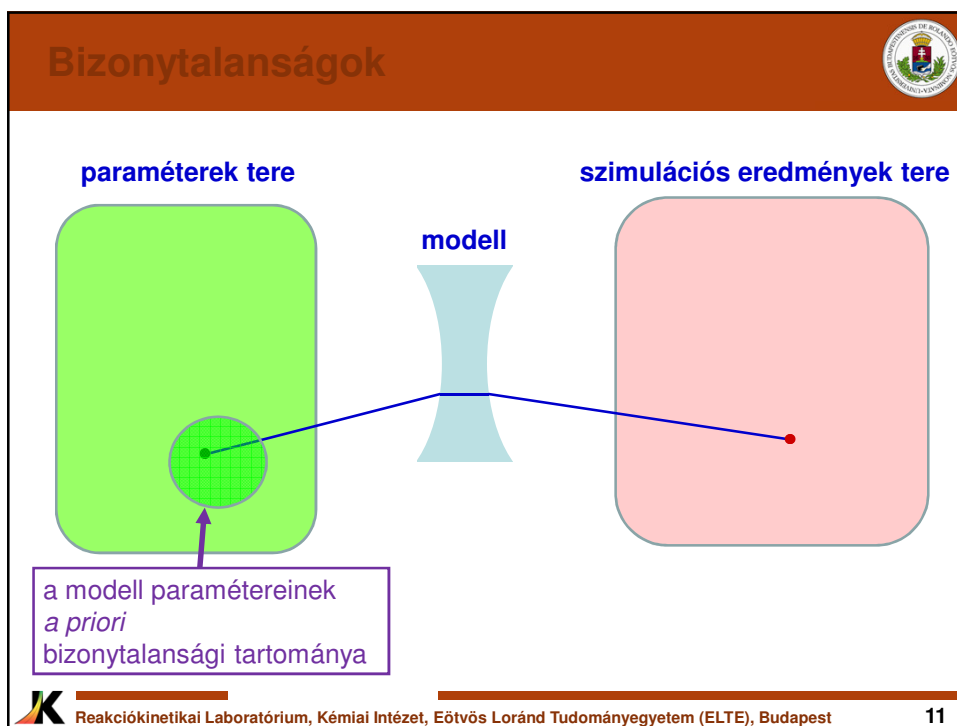


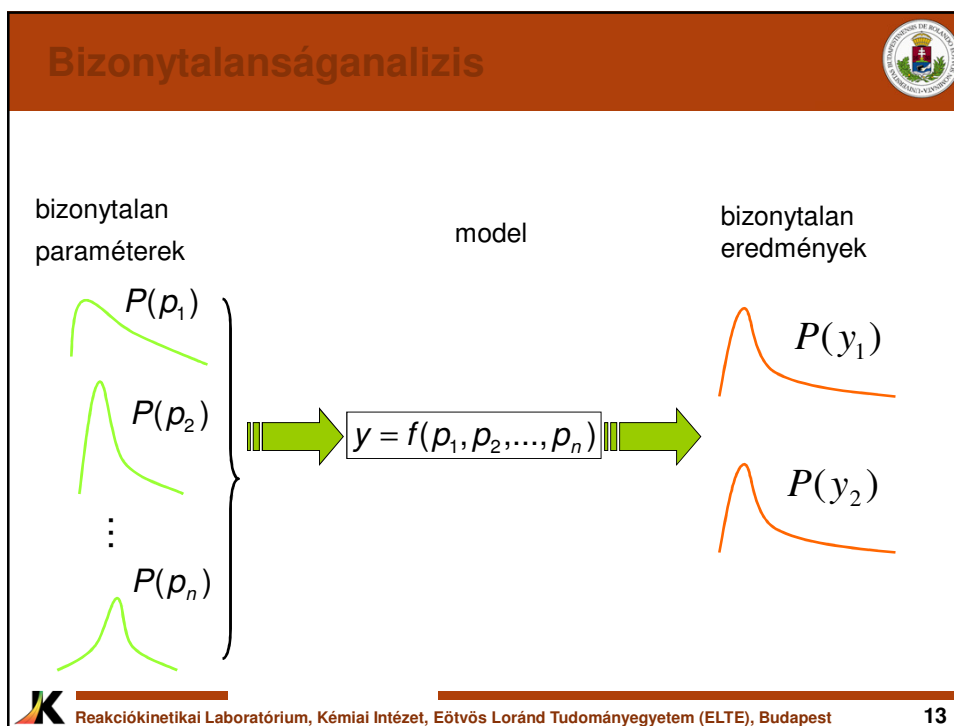
szimulációs eredmények tere



a modell névleges eredménye







Sebességi együtthatók bizonytalansága

f_j bizonytalansági szorzótényezőt ad meg minden gázkinetikai adatgyűjtemény

$$f_j = \log_{10} \left(\frac{k_j^0}{k_j^{\min}} \right) = \log_{10} \left(\frac{k_j^{\max}}{k_j^0} \right)$$

k_j^0 j -edik reakció sebességi együtthatójának ajánlott értéke
 k_j^{\min} k_j „lehetséges” legkisebb értéke
 k_j^{\max} k_j „lehetséges” legnagyobb értéke

$\Rightarrow [k_j^{\min}, k_j^{\max}]$ a sebességi együttható lehetséges tartománya

Tételezzük fel, hogy $\ln k^{\min}$ és $\ln k^{\max}$ 3σ -val tér el $\ln k^0$ -tól!
(D.L. Baulch javaslata)

$$\Rightarrow \sigma^2(\ln k_j) = ((f_j \ln 10) / 3)^2$$

Reakciókinetikai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest

14

Termodinamikai adatok bizonytalansága



A termodinamikai adatok kétféle módon befolyásolják a reakciókinetikai számításokat:

- számított hőmérséklet
- fordított irányú reakciók sebességi együtthatójának számítása

A felhasznált termodinamikai adatok:

- hőkapacitás (számítható statisztikus termodinamikából)
- entrópia (számítható statisztikus termodinamikából)
- standard képződési entalpia (mérik vagy magas szinten számítják)



ajánlott értékét és szórását adatbázisok tartalmazzák



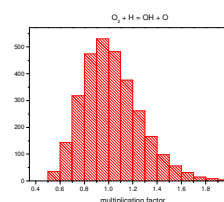
Paraméterek sűrűségfüggvénye



A Monte Carlo és az érzékenységi index (Saltelli) módszerekhez szükség van a paraméterek **valószínűségi sűrűségfüggvényére**

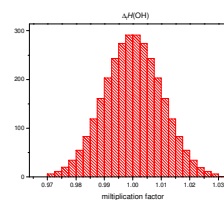
Kinetikai paraméterek:

- lognormális eloszlás
- σ_j -t az f_j bizonytalansági tényezőtől számítjuk
- a lognormális eloszlást $\pm 3\sigma$ ($\ln k_j$)-nál levágjuk



Képződési entalpiák:

- normális eloszlás
- σ -t a termodinamikai adatgyűjteményekből vesszük
- a normális eloszlást $\pm 3\sigma$ -nál levágjuk



Bizonytalanságanalízis fajtái



Lokális bizonytalanság-analízis

egyszerre egy paramétert változtatunk;
parciális deriváltakon alapul.
gyorsan számítható

Rostáló módszerek

Egyszerre több paramétert változtatunk
széles paramétertartományban
közepes számítógépidő-igény
Morris-féle módszer

Globális bizonytalanság-analízis

minden paramétert egyszerre változtatunk
a közös valószínűségi sűrűségfüggvényük alapján
sok gépidőt fogyaszt
Monte Carlo analízis Latin hiperkocka mintavétellel,
FAST, érzékenységi indexek számítása, HDMR



Mire jó a bizonytalanságanalízis?



1. A modell szerkezete jó-e?

ha vannak jó mérési adataink és
ha minden paraméter bizonytalansági tartományát pontosan ismerjük
DE sehogy nem kapjuk vissza a mérési adatokat
⇒ a modell szerkezete rossz (= az egyenletek rosszak!!!)

2. A modell jól megalapozott-e?

ha a paramétereket a bizonytalansági tartományon belül
változtatva akármilyen megoldást is megkaphatunk
(közte a mérési adatokat is)
⇒ a modell teljesen bizonytalan,
a paramétereket gyakorlatilag nem ismerjük,
a modellre hivatkozni átverés (társadalmi modellek !!!)

3. Mit nem ismerünk pontosan?

ha a modell jól reprodukálja a mérési adatokat,
de a számított eredmények szórása nagyobb, mint a
mérési adatok kísérleti szórása: ⇒ minden OK, de
megkapjuk, mely paramétereket kellene jobban ismernünk
(gyakran csak néhány ilyen paraméter van)



Lokális bizonytalanságanalízis



Ha a paraméterek nem korreláltak, akkor a hibaterjedési szabály alapján a következő módon lehet a modell eredményének szórásnégyzetét számítani:

$$\sigma_k^2(y) = \sigma^2(p_k) \left(\frac{\partial y}{\partial p_k} \right)^2$$

$$\sigma^2(y) = \sum_k \sigma_k^2(y)$$

- ez az eredmény szórásának egy lineáris közelítése
- megadja külön-külön a paraméterek hatását
- gyorsan számítható
- a kapott eredmény a névleges paraméterkészlethez tartozik gond, ha széles tartományban változnak a paraméterek és ha a modell jellege közben változik
- nem-lineáris hatásokat nem vesz figyelembe



Metánláng modelljének vizsgálata



részletes metánégési reakciómechanizmus:
37 anyagfajta és 175 reverzibilis reakció

37 anyagfajtahoz kigyűjtöttük a képződési entalpiák ajánlott értékét és bizonytalanságát termodinamikai adatbázisokból

175 reakcióhoz megállapítottuk a bizonytalansági paramétereket

$$\sigma_{T_j}^2(Y_i) = \left(\partial Y_i / \partial \Delta_f H_{298}^\circ(j) \right)^2 \sigma^2(\Delta_f H_{298}^\circ(j))$$

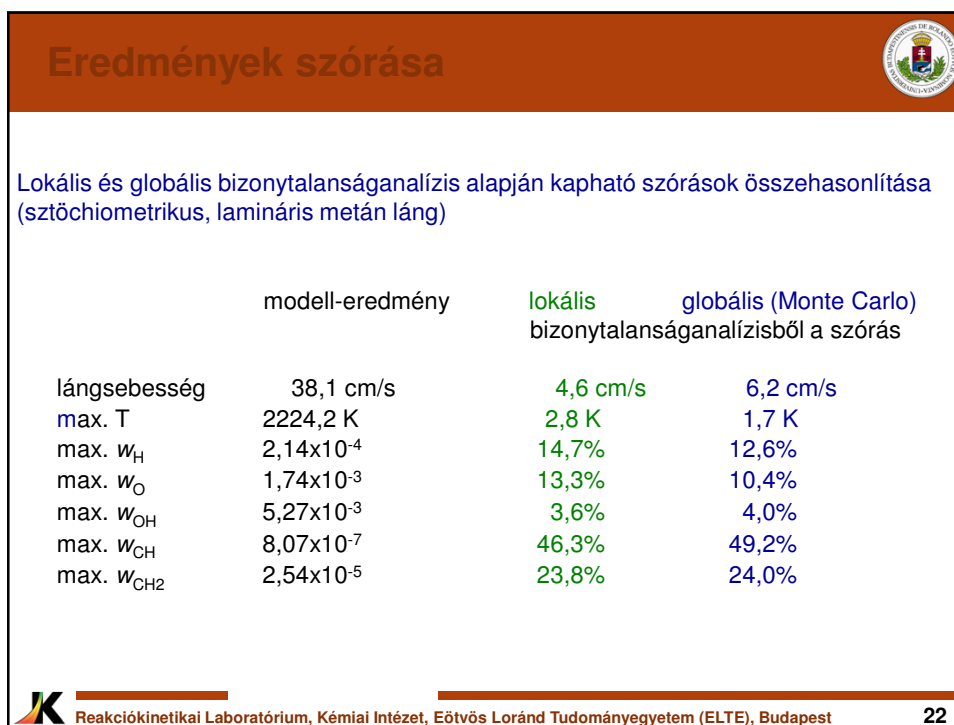
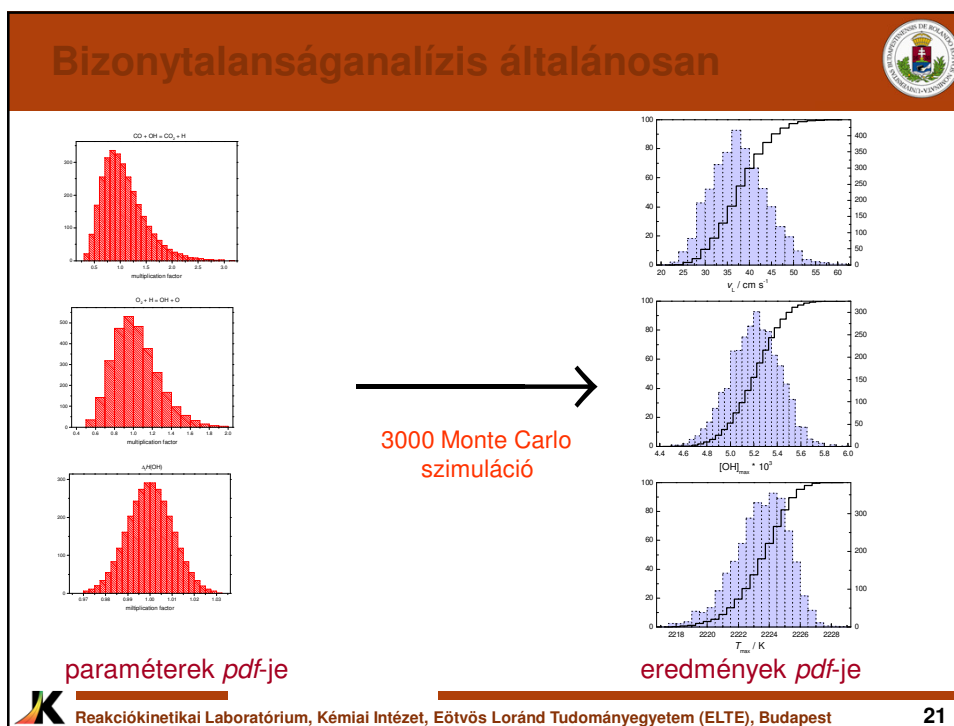
$$\sigma_{K_j}^2(Y_i) = \left(\partial Y_i / \partial \ln k_j \right)^2 \sigma^2(\ln k_j)$$

$$\sigma^2(Y_i) = \sigma_K^2(Y_i) + \sigma_T^2(Y_i) = \sum_j \sigma_{K_j}^2(Y_i) + \sum_j \sigma_{T_j}^2(Y_i)$$

A vizsgált modellezési eredmények:

- legnagyobb láng hőmérséklet,
- lamináris lángsebesség
- H, O, OH, CH, CH₂ gyökkoncentrációk maximuma





Lehetséges szimulációs eredmények



Monte Carlo analízis szerint az elérhető legkisebb és legnagyobb modell eredmények (sztöchiometrikus, lamináris metán láng)

	modell-eredmény	minimális elérhető érték	maximális elérhető érték adott mechanizmussal
lángsebesség	38,1 cm/s	21,3 cm/s	61,6 cm/s
max. T	2224,2 K	2217,4 K	2228,6 K
max. w_H	$2,14 \times 10^{-4}$	63,1%	144,4%
max. w_O	$1,74 \times 10^{-3}$	66,9%	136,1%
max. w_{OH}	$5,27 \times 10^{-3}$	86,4%	114,8%
max. w_{CH}	$8,07 \times 10^{-7}$	15,5%	474,6%
max. w_{CH_2}	$2,54 \times 10^{-5}$	37,9%	219,5%

A mért lángsebesség

$38,1 \pm 0,5$ cm/s

A modell eredménye:
névleges eredmény:

38,1 cm/s

megkapható eredmények:

21,3 cm/s – 61,6 cm/s



Reakciókinetikai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest

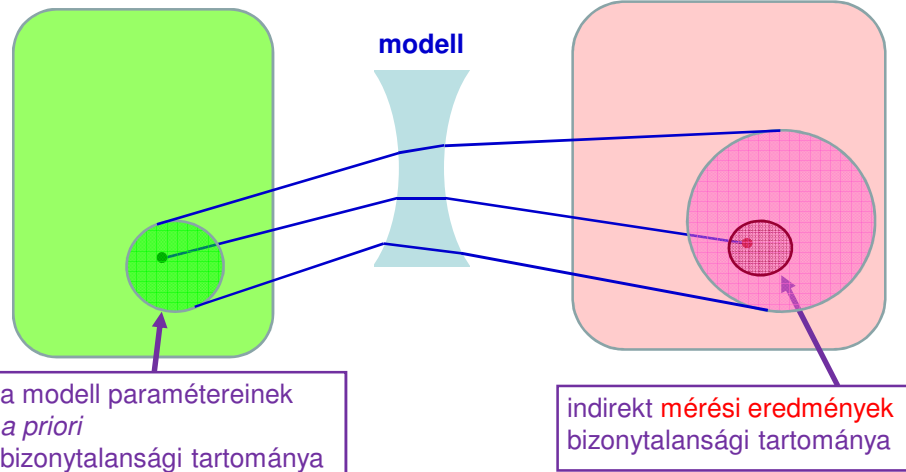
23

Paraméterek és modelleredmény



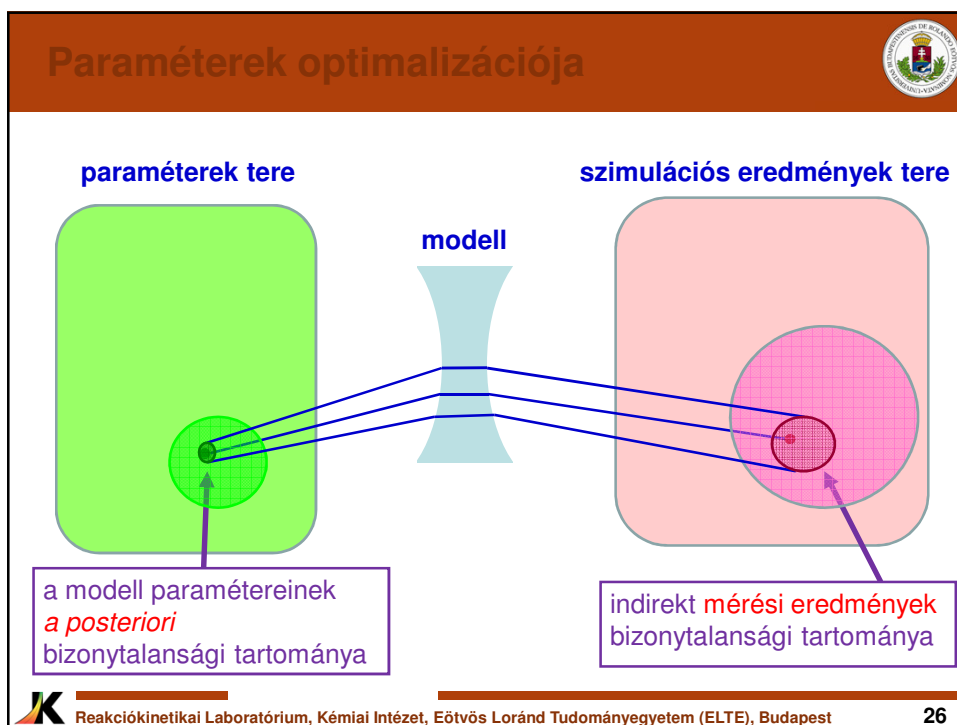
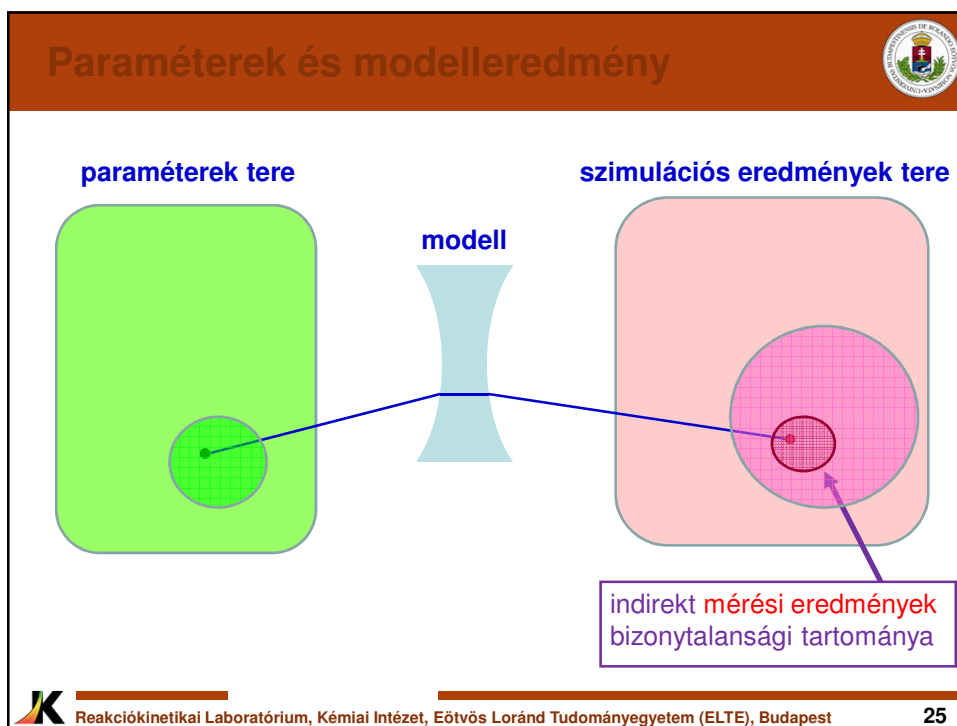
paraméterek tere

szimulációs eredmények tere



Reakciókinetikai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest

24



„GRI-Mech módszer”



Michael Frenklach (Berkeley) által javasolt módszer.

1. A legjobb hagyományosan készített mechanizusból indul ki
2. Optimalizációs „célértékeket” határoz meg mérési adatok alapján (több mérés alapján, nem feltétlenül valódi mérési eredmény)
3. Érzékenyséگانalízissel a „célértékek” szerint fontos paraméterek azonosítása („aktív paraméterek”: A-faktorok és képződési entalpiák)
4. Az aktív paraméterek bizonytalansági tartományának meghatározása
5. A modell megoldásának közelítése „válaszfelülettel” az aktív paraméterek függvényében
6. Az aktív paraméterek illesztése legkisebb négyzetek módszerével

SIKERES ALKALMAZÁS: GRI-Mech (1999) nagy metán égési mechanizmus; 109 aktív paramétert illesztettek 77 célértékre

PROBLÉMA: a legtöbb illesztett paraméter a bizonytalansági tartomány szélére került: nem fizikai a kapott mechanizmus



Hai Wang továbbfejlesztései



Hai Wang (jelenleg Stanford) új eredményei

1. Többféle égési reakciómechanizmus optimalizálása:
 - propán Z. Qin, V. Lissianski, H. Yang, W.C. Gardiner, S. Davis, H. Wang; *Proc. Combust. Inst.* **2000**, 28, 1663–1669.
 - H₂/CO S. Davis, A. Joshi, H. Wang, F. Egolfopoulos; *Proc. Combust. Inst.* **2005**, 30, 1283–1292.
 - etilén D. A. Sheen, X. You, H. Wang, T. Løvås; *Proc. Combust. Inst.* **2009**, 32, 535–542.
 - n-heptán D. A. Sheen, H. Wang; *Combust. Flame* **2011**, 158, 645–656.
2. Optimalizálás összekapcsolása bizonytalansáگانalízissel (MUM-PCE módszer)
 - D. A. Sheen, X. You, H. Wang, T. Løvås; *Proc. Combust. Inst.* **2009**, 32, 535–542.
3. Illesztés valódi mérési adatokra „célértékek” helyett.



Új módszer mechanizmus optimalizálására



- Direkt és indirekt méréseket együtt** veszünk figyelembe.
Eredeti mérési eredmények illesztése.
(korábban: csak a direkt vagy csak az indirekt méréseket használták fel)
- Meghatározzuk minden fontos reakciólépésnél az **Arrhenius paraméterek együttes a priori bizonytalansági tartományát**
(korábban: csak az A preexponenciális tényező bizonytalanságát tekintették)
- Az összes Arrhenius paraméter **A , n , E illesztése**.
(korábban: csak az A preexponenciális tényezőt illesztették ezek közül)
- Új globális paraméterbecslési módszer** alkalmazása
(korábban: szimplex módszer és lokális paraméterbecslés)

Amit átvettünk Frenklach-tól és Wang-tól:

- A mérési adatok kódolása „PrIME” XML adatformátumban
- Az „aktív paraméterek” kiválasztása lokális érzékenységanalízissel
- Válaszfületek alkalmazása



Hidrogén égése



"A hidrogén oxidációja a legalaposabban tanulmányozott oxidációs folyamat, melynek mechanizmusa részleteiben is ismertnek mondható."

A.B. Nalbandjan – V.V. Vojevodszkij
A hidrogén oxidációjának és égésének mechanizmusa
Akadémiai Kiadó, Budapest, 1953
eredeti: Izd. Akad. Nauk., Moszkva, Leningrád, 1949

Néhány évente új reakciómechanizmus:

Ó Conaire *et al.* (Galway, 2004)
Konnov (Lund, 2008)
Hong *et al.* (Stanford, 2011)
Burke *et al.* (Princeton, 2012)
Kéromnès *et al.* (Galway, 2013)

Ezekben a reakciómechanizmusokban a reakciólépések azonosak, de a reakciókinetikai paraméterek (Arrhenius paraméterek, nyomásfüggés leírása, ütközési paraméterek) különbözők.



A hidrogén égése fontos



- 1) „karbonmentes energetika”, „hidrogéngazdaság”, „a jövő üzemanyaga”
- 2) ma is használt üzemanyag nagy hordozórakéták, űrsikló üzemanyaga:



- 3) ipari biztonság (H₂ fejlődés elektrolízisnél, H₂ fejlődés nukleáris erőműben, Fukushima)

4) a szerves anyagok égési mechanizmusainak központi reakciói



Reakciókinetikai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest

31

Hidrogén égési mechanizmus optimalizálása



Kiindultunk a legújabb (és legjobb) hagyományos módszerrel készített hidrogénégési mechanizusból:

A. Kéromnès, W. K. Metcalfe, K. A. Heufer, N. Donohoe, A. K. Das, C. J. Sung, J. Herzler, C. Naumann, P. Griebel, O. Mathieu, M. C. Krejci, E. L. Petersen, W. J. Pitz, H. J. Curran;
An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures
Combust. Flame **2013**, 160, 995–1011.



Reakciókinetikai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest

32

1. lépés: indirekt mérési adatok gyűjtése



Cél: Minden adat összegyűjtése, amit bármikor, bárhol mértek a hidrogén égésével kapcsolatban

Valóság: az 1950 előtti mérések általában rosszul dokumentáltak; egyes későbbi mérésekről kiderült, hogy hibásak
Ezeket leszámítva igyekeztünk minden adatot összegyűjteni.

- **Gyulladásiidő-mérések lökeshullám-csőben :**
786 adatpont 54 méréssorozatban 15 közleményből
- **Gyulladásiidő-mérések gyors összenyomású berendezésben (RCM):**
166 adatpont 9 méréssorozatban 1 közleményből
- **Lamináris lángsebesség mérések:**
631 adatpont 71 méréssorozatban 20 közleményből
- **Koncentrációmérések jólkevert reaktorban:**
52 adatpont 9 méréssorozatban 1 közleményből

Összesen: 1635 adatpont 143 méréssorozatban 37 közleményből

Az összes kísérlet leírását a mért adatokkal együtt PRiME XML adatfileokban tároltuk.



PRiME adatformátum használata



PRiME (Process Informatics Model) adatbázis Michael Frenklach-tól:

www.primekinetics.org

Nyílt adatbázis, amely több száz indirekt reakciókinetikai kísérlet eredményét tartalmazza.

Speciális XML adatformátum:

tartalmazza a kísérletek leírását, a kísérleti körülményeket és a mért adatokat

Számítógépi programokat irtunk a következő feladatokra:

- kísérleti adatok és körülmények kódolása PRiME XML formátumban
- Csak a PRiME adatfile alapján szimuláció a kísérlet reprodukálására (lökeshullám-cső, RCM, 1D stacionárius láng és PSR szimulálása)
- érzékenységtérkép az adott kísérleti körülménynél fontos reakciókinetikai paraméterek kiválasztására



PRiMe adatformátum - minta



```
<commonProperties>
  <property description="pressure behind reflected shock waves"
    label="P5" name="pressure" units="atm">
    <value>64</value>
    <uncertainty bound="plusminus" kind="relative"
      transformation="1">0.01</uncertainty>
  </property>
  <property name="initial composition">
    <component>
      <speciesLink preferredKey="H2" primeID="s00009809" />
      <amount units="mole fraction">0.0033</amount>
    </component>
    <component>
      <speciesLink preferredKey="O2" primeID="s00010295" />
      <amount units="mole fraction">0.00167</amount>
    </component>
    <component>
      <speciesLink preferredKey="Ar" primeID="s00000049" />
      <amount units="mole fraction">0.99503</amount>
    </component>
  </property>
</commonProperties>
```



2. lépés: fontos paraméterek kiválasztása



Lokális érzékenység analízissel minden egyes indirekt mérési adat körülményénél vizsgáltuk a következő reakciókinetikai paraméterek fontosságát:
 Arrhenius-paraméterek (külön az alacsony és magasnyomású határérték)
 harmadiktest ütközési paraméterek.

reakció	fontos paraméterek
$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	A, n, E
$\text{H} + \text{O}_2(+\text{M}) = \text{HO}_2(+\text{M})$	alacsony nyomású A, n ütközési param. Ar-ra, H_2 -re
$\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$	A, n, E
$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	A, n, E
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	A, n, E
$\text{OH} + \text{OH}(+\text{M}) = \text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})$	alacsony nyomású A, n, E
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	A, n, E
$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	A, n, E



3. lépés: *a priori* bizonytalansági határok



8 fontosnak tekintett elemi reakcióra minden adatot összegyűjtöttünk. A gázkinetikában egy sebességi együttható bizonytalanságát az f bizonytalansági paraméterrel adják meg:

$$f(T) = \log_{10} \left(k^0(T) / k^{\min}(T) \right) = \log_{10} \left(k^{\max}(T) / k^0(T) \right)$$

Ebből kiszámítható $\ln k$ szórása: $\sigma(\ln k) = \frac{\ln 10}{3} f$

In k szórása és az Arrhenius paraméterek *a priori* kovarianciamátrixának elemei közötti kapcsolat:

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

T. Nagy, T. Turányi;
Uncertainty of Arrhenius parameters
Int. J. Chem. Kinet. **2011**, 43, 359–378.



a priori bizonytalansági határok

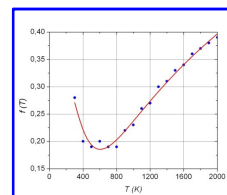
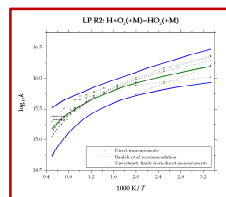


_____ egyedi kísérleti / elméleti $k(T)$ függvények

_____ k^{\min} és k^{\max} kijelölt határok

- távolság a szélső értékek és a középérték között

_____ a pontokra illesztett kovarianciamátrixból számított *a priori* bizonytalansági függvény



Az *a priori* bizonytalansági határok megadják a fizikailag értelmes tartományát az Arrhenius-paramétereknek.



Példa: $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ reakció



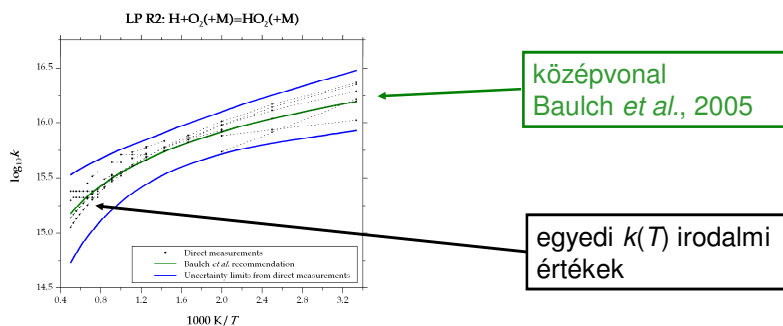
Erre az elemi reakcióra mintegy 60 kísérleti/számított $k(T)$ kifejezést találtunk.

Válogatás után maradt:

Ar hígítógáz: 9 kísérleti és 1 elméleti sebességi együttható kifejezés

N_2 hígítógáz: 10 kísérleti és 2 elméleti sebességi együttható kifejezés

$m=0.5$ Ar / N_2 relatív ütközési hatékonysági paraméter



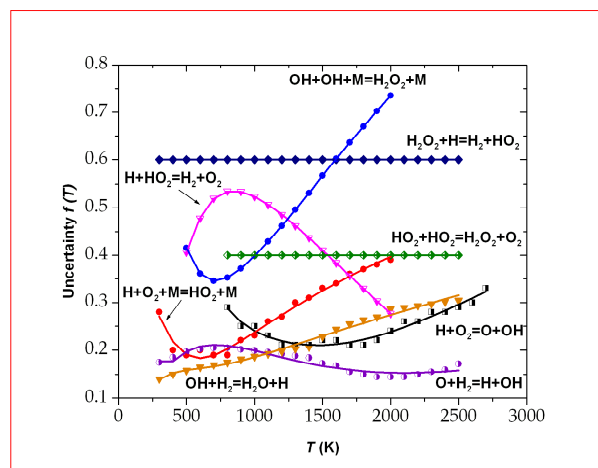
Reakciókinetikai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest

39

a priori bizonytalansági határok



Minden fontos paraméterhez meghatároztuk a bizonytalansági tartományukat, amelyek meghatározzák a sebességi együtthatók hőmérsékletfüggő bizonytalansági tartományát is:



Reakciókinetikai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest

40

4. lépés: direkt mérési adatok gyűjtése



8 vizsgált elemi reakcióhoz megkerestük az irodalomban található összes direkt mérési adatot:

reakció	mérések száma	méréssorozatok száma
R1	745	9
R2 (N ₂ hígítógáz)	40	4
R2 (Ar hígítógáz)	154	6
R3	338	10
R4	181	6
R5	72	4
R6 (Ar hígítógáz)	113	6
R7	–	–
R8	28	1

Összes indirekt adatpont: 1635 adatpont 143 méréssorozatból

Összes direkt adatpont: 1671 adatpont 46 méréssorozatból

Az optimalizálásnál felhasznált összes mérés: **3306** adatpont 189 méréssorozatból



5. lépés: paraméterek illesztése



mechanizmus optimalizálás = a fontos paraméterek illesztése = az alábbi célfüggvény minimalizálása

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

Y_{ij} mért/számított sebességi együttható VAGY mért/számított indirekt mérési adat (pl. gyulladási idő vagy lángsebesség)
 j . adatpont az i . méréssorozatban

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

N_i adatpontok száma az i . méréssorozatban

N méréssorozatok száma

σ a mért adat szórása

A becsült paraméterek kovarianciamátrixának számítása:

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



paraméterbecslési stratégia



Egyszerre több tucat paraméter becslése több ezer mérési adatpont alapján numerikusan problémás:

fokozatosan növeljük a becsült paraméterek és a felhasznált adatok számát.

kísérlet	adatpontok száma	H ₂ O ₂ =O+OH	LPH+O ₂ (+M)=HO ₂ (+M)	O+H ₂ =H+OH	OH+H ₂ =H+H ₂ O	H ₂ O ₂ +H=H ₂ +HO ₂	HO ₂ +H=2OH	HO ₂ +H=H ₂ +O ₂	HO ₂ +OH<=>H ₂ O+O ₂
Herzler et al. (2009 ^a)	9	○	○						
Fujimoto and Suzuki (1967)	9	○	○						
Zhang et. al. (2012 ^a)	7	○	○						
Naumann et. al. (2011 ^a)	19	○	○						
Naumann et. al. (2011 ^b)	26	○	○						

paraméterbecslési stratégia



Egyszerre több tucat paraméter becslése több ezer mérési adatpont alapján numerikusan problémás:

fokozatosan növeljük a becsült paraméterek és a felhasznált adatok számát.

kísérlet	adatpontok száma	H ₂ O ₂ =O+OH	LPH+O ₂ (+M)=HO ₂ (+M)	O+H ₂ =H+OH	OH+H ₂ =H+H ₂ O	H ₂ O ₂ +H=H ₂ +HO ₂	HO ₂ +H=2OH	HO ₂ +H=H ₂ +O ₂	HO ₂ +OH<=>H ₂ O+O ₂
Herzler et al. (2009 ^a)	9	○	○						
Fujimoto and Suzuki (1967)	9	○	○						
Zhang et. al. (2012 ^a)	7	○	○						
Naumann et. al. (2011 ^a)	19	○	○						
Naumann et. al. (2011 ^b)	26	○	○						
Petersen et al. (2003 ^a)	9	○		○					
Cheng and Oppenheim (1984 ^a)	58	○		○					
Petersen et al. (2003 ^b)	24	○		○					
Petersen et al. (2003 ^c)	4	○		○					
Petersen et al. (1996 ^a)	16	○	○	○					
Petersen et al. (1996 ^b)	6	○	○	○					
Slack (1977)	12	○	○	○					
Bhaskaran et al. (1973)	14	○	○	○					
Wang et al. (2003 ^a)	12	○	○	○					
Naumann et. al. (2011 ^c)	13	○	○	○					

paraméterbecslési stratégia

experiment	number of data points	H+O2=O+OH	LPH+O2(+M)=HO2(+M)	O+H2=H+OH	OH+H2=H+H2O
1	Herzler et al. (2009 ^a)	9	○	○	
	Fujimoto and Suzuki (1967)	9	○	○	
	Zhang et. al. (2012 ^a)	7	○	○	
	Naumann et. al. (2011 ^a)	19	○	○	
	Naumann et. al. (2011 ^b)	26	○	○	
2	Petersen et al. (2003 ^a)	9			○
	Cheng and Oppenheim (1984 ^a)	58	○		○
	Petersen et al. (2003 ^b)	24	○		○
	Petersen et al. (2003 ^c)	4	○		○
	Petersen et al. (1996 ^a)	16	○	○	○
	Petersen et al. (1996 ^b)	6	○	○	○
	Slack (1977)	12	○	○	○
	Bhaskaran et al. (1973)	14	○	○	○
	Wang et al. (2003 ^a)	12	○	○	○
	Naumann et. al. (2011 ^c)	13	○	○	○
3	Chaumeix et al. (2007 ^a)	5	○		○
	Chaumeix et al. (2007 ^b)	7	○		○
	Chaumeix et al. (2007 ^c)	5	○		○
	Cohen et. al. (1967)	21	○		○
	Cheng and Oppenheim (1984 ^b)	56	○	○	○
	Naumann et. al. (2011 ^d)	19	○	○	○
	Naumann et. al. (2011 ^e)	19	○	○	○

45

2	Petersen et al. (2003 ^a)	9	○		○		
	Cheng and Oppenheim (1984 ^a)	58	○		○		
	Petersen et al. (2003 ^b)	24	○		○		
	Petersen et al. (2003 ^c)	4	○		○		
	Petersen et al. (1996 ^a)	16	○	○	○		
	Petersen et al. (1996 ^b)	6	○	○	○		
	Slack (1977)	12	○	○	○		
	Bhaskaran et al. (1973)	14	○	○	○		
	Wang et al. (2003 ^a)	12	○	○	○		
	Naumann et. al. (2011 ^c)	13	○	○	○		
3	Chaumeix et al. (2007 ^a)	5	○		○	○	
	Chaumeix et al. (2007 ^b)	7	○		○	○	
	Chaumeix et al. (2007 ^c)	5	○		○	○	
	Cohen et. al. (1967)	21	○		○	○	
4	Cheng and Oppenheim (1984 ^b)	56	○	○	○	○	
	Naumann et. al. (2011 ^d)	19	○	○	○	○	
	Naumann et. al. (2011 ^e)	19	○	○	○	○	
	Zhang et. al. (2012 ^b)	10	○	○			○
5	Wang et al. (2003 ^b)	10	○	○			○
	Wang et al. (2003 ^c)	21	○	○			○
	Naumann et. al. (2011 ^f)	9	○	○	○		○
	Wang et al. (2003 ^d)	12	○	○			○
6	Naumann et. al. (2011 ^g)	10	○	○			○
	Petersen et al. (1996 ^c)	8	○	○			○
	Herzler et al. (2009 ^b)	9	○	○			○
	Petersen et al. (1996 ^d)	3	○	○			○
	Zhang et. al. (2012 ^c)	8	○	○			○
	Herzler et al. (2009 ^c)	12	○	○			○
	Naumann et. al. (2011 ^h)	16	○	○			○
Petersen et al. (1996 ^e)	14	○		○		○	
6	Petersen et al. (1996 ^f)	7	○	○			○
	Schott and Kinsey (1958)	17	○		○		○
	Petersen et al. (1996 ^g)	17	○	○	○		○
	Naumann et. al. (2011 ⁱ)	18	○	○	○		○
	Naumann et. al. (2011 ^j)	13	○	○	○	○	○

46

Összehasonlítás más mechanizmusokkal



1) Hidrogén égésének leírására kifejlesztett mechanizmusok

- **Ó Conaire 2004:** 10 anyag, 21 reakció
M. Ó Conaire, H. J. Curran, J. M. Simmie, W. J. Pitz, C. K. Westbrook; *Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, 36, 603–622.
- **Konnov 2008:** 10 anyag, 33 reakció
A. A. Konnov; *Combust. Flame* **2008**, 152, 507–528.
- **Hong 2011:** 10 anyag, 31 reakció
Z. Hong, D. F. Davidson, R. K. Hanson; *Combust. Flame* **2011**, 158, 633–644.
- **Burke 2012:** 11 anyag, 27 reakció
M. P. Burke, M. Chaos, Y. Ju, F. L. Dryer, S. J. Klippenstein; *Int. J. Chem. Kinet.* **2012**, 44, 444–474.

2) CO/H₂ elegyek égésének leírására kifejlesztett mechanizmusok

- **Zsély 2005:** 10 anyag, 32 reakció
I. Gy. Zsély, J. Zádor, T. Turányi; *Proc. Combust. Inst.* **2005**, 30, 1273–1281.
- **Sun 2007:** 11 anyag, 32 reakció
H. Sun, S. I. Yang, G. Jomaas, C. K. Law; *Proc. Comb. Inst.* **2007**, 31, 439–446.
- **CRECK 2012:** 11 anyag, 21 reakció
A. Frassoldati, E. Ranzi, T. Faravelli; CRECK modeling Group Hydrogen/CO mechanism version 1201.
<http://creckmodeling.chem.polimi.it/kinetic.html>
- **Rasmussen 2008:** 10 anyag, 30 reakció
C. L. Rasmussen; J. Hansen; P. Marshall; P. Glarborg; *Int. J. Chem. Kinet.* **2008**, 40, 454–480.
- **Kéromnès 2012:** 12 anyag, 33 reakció
A. Kéromnès, W. K. Metcalfe, K. A. Heufer, N. Donohoe, A. K. Das, C. J. Sung, J. Herzler, C. Naumann, P. Griebel, O. Mathieu, M. C. Krejci, E. L. Petersen, W. J. Pitz, H. J. Curran; *Combust. Flame* **2013**, 160, 995–1011.

3) Szénhidrogének égésének leírására kifejlesztett mechanizmusok


- **GRI 3.0:** 10 anyag, 29 reakció
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
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/23/11/2011/
- **Li 2007:** 11 anyag, 25 reakció
J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, M. Chaos, F. L. Dryer, J. J. Scire; *Int. J. Chem. Kinet.* **2007**, 39, 109–136.
- **USC 2007:** 10 anyag, 28 reakció
H. Wang, X. You, A. V. Joshi, S. G. Davis, A. Laskin, F. Egolfopoulos, C. K. Law; USC Mech Version II, High-Temperature Combustion Reaction Model of H₂/CO/C₁-C₄ Compounds. http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm (May 2007)
- **San Diego 2011:** 11 anyag, 21 reakció
San Diego Mechanism, version 2011-11-22. <http://combustion.ucsd.edu>

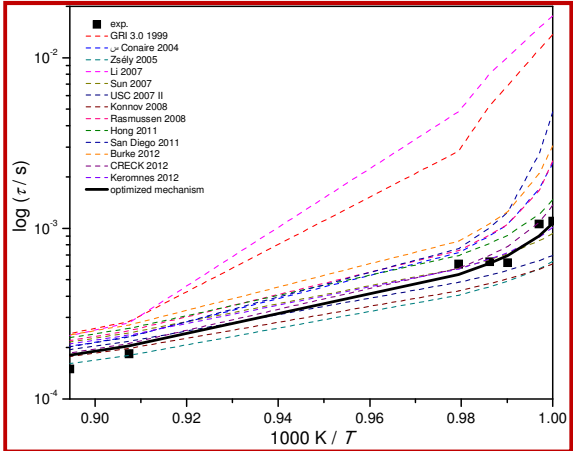


Reakciókinetikai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest


47

Tesztelés egyes mérőszorozatokkal



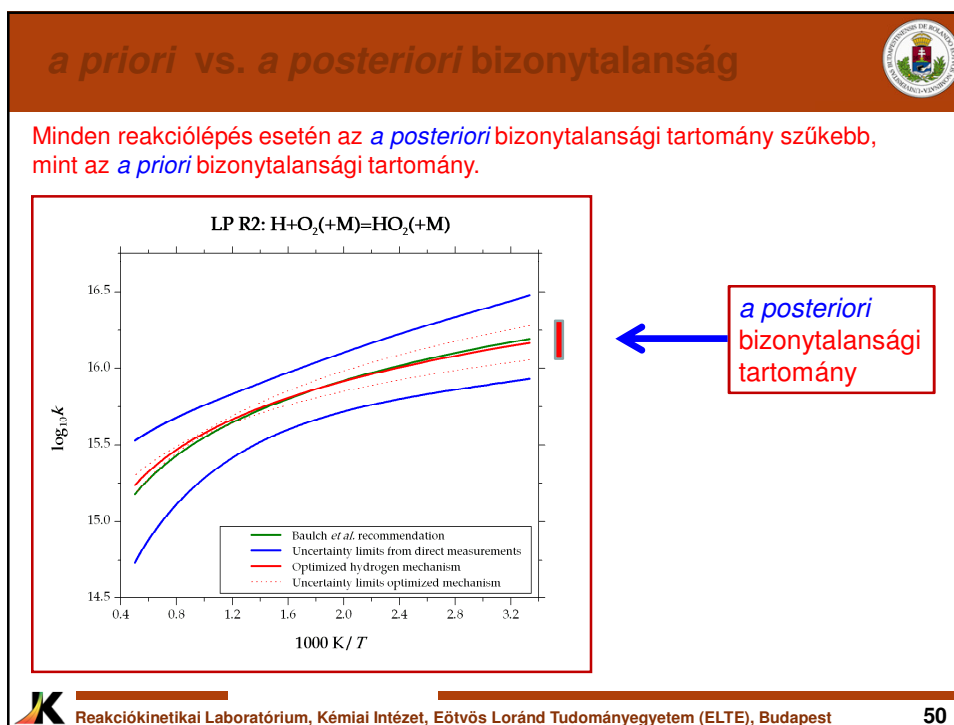
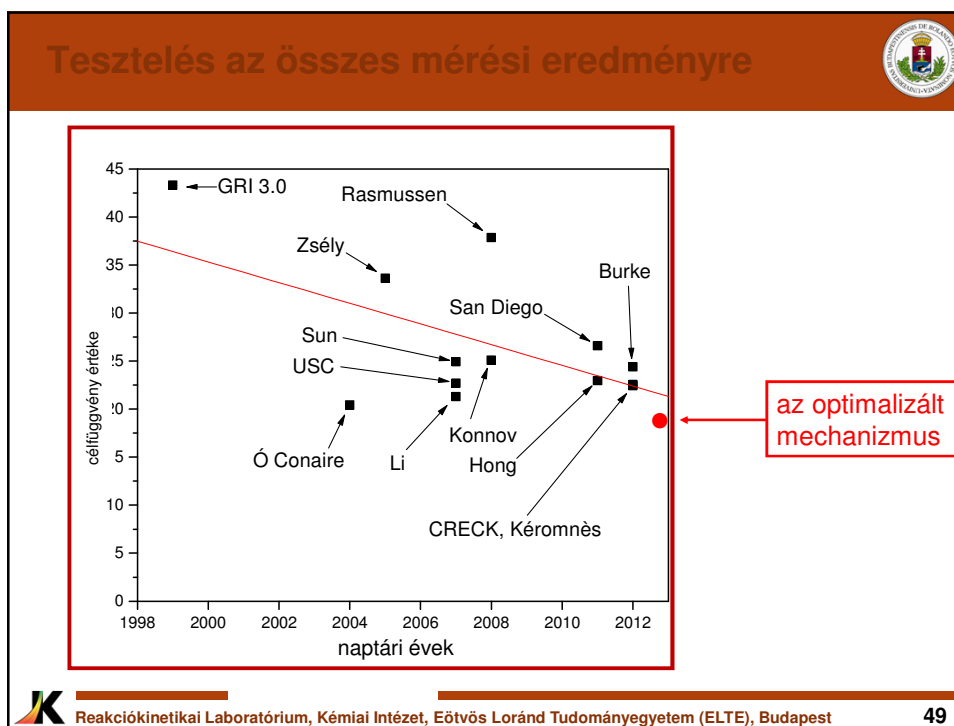


Kísérleti adatok: G. A. Pang, D. F. Davison, R. K. Hanson;
Proc. Combust. Inst., **2009**, 32, 181–188
 Fig. 3, full square; 4% H₂ / 2% O₂ / Ar, p_{tot} = 3.5 atm




Reakciókinetikai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest

48



Összefoglalás



Összegyűjtöttünk nagy számú indirekt mérési adatot:
 lökéshullám-csőben és RCM-ben mért gyulladási idők,
 lamináris lángsebességek, PSR koncentrációk
Összesen: 1635 adatpont 143 méréssorozatból


A mérési adatpontokban végzett **érzékenységanalízissel** kiválasztottunk
 8 elemi reakcióhoz tartozó
 23 Arrhenius paramétert és 2 harmadiktest ütközési paraméter

8 vizsgált reakcióhoz gyűjtöttünk nagy számú direkt mérési adatot:
Összesen: 1671 adatpont 46 méréssorozatból


Meghatároztuk a paraméterek *a priori* bizonytalansági tartományát

Az optimalizálás eredménye:

- új értékek fontos reakciókinetikai paraméterekre
- paraméterek (szűkebb) *a posteriori* bizonytalansági tartománya
- jobb, pontosabb hidrogén égési mechanizmus

 **Reakciókinetikai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest** **51**


Hova lehet bekapcsolódni?



1) modellek bizonytalanságvizsgálata
 az eddigi bizonytalanságszámításaink mind
a priori paraméterbizonytalanságokon alapultak:
 - viszonylag nagy bizonytalanságok
 - nincs korreláció a bizonytalanságok között

tervek a közeljövőre:
 az optimalizálásból kapott *a posteriori* bizonytalanságok felhasználása
 - kisebb bizonytalanságok és erősen korreláltak
 - a legtöbb bizonytalanságvizsgáló-módszer nem képes korrelációt kezelni

2) egy modell optimalizációja
 - a programrendszer használatának megtanulása egy adott példán
 - csőreaktorban mért koncentrációprofilokból
 reakciókinetikai paraméterek meghatározása

 **Reakciókinetikai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest** **52**

A bemutatott munka szerzői



Nagy Tibor
(Univ. Basel)



Cserhádi Mátyás
(Lincoln, USA)

Carsten Olm, Pálvölgyi Róbert, Varga Tamás
Vincze Gergely, Turányi Tamás, Valkó Éva, Zsély István Gyula



Reakciókinetikai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest

53

Köszönetnyilvánítás



Köszönet a hasznos javaslatokért:

Tóth János (BME), Zádor Judit (Sandia Labs., USA),
Mike J. Pilling (Univ. Leeds, UK), Henry J. Curran (NUI Galway, Ireland)

Köszönet a pénzügyi támogatásért:

ERA Chemistry (NN100523)
TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0003
COST CM0901 Detailed Chemical Models for Cleaner Combustion
OTKA T68256
OTKA K84054



Reakciókinetikai Laboratórium, Kémiai Intézet, Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Budapest

54



*Köszönöm
a figyelmet!*

 **Chemical
kinetics**
Laboratory | **ELTE**