

**Kémiai folyamatok kinetikájának leírása  
részletes reakciómechanizmusok alapján**

**MTA doktori értekezés**



**Turányi Tamás**

**ELTE Fizikai-Kémiai Tanszék**

**Budapest**

**2003**



## Tartalom

|  |     |
|--|-----|
| Bevezetés .....  | 7   |
| 1. Irodalmi áttekintés .....   | 8   |
| 1.1. Égési folyamatok leírása részletes reakciómechanizmusokkal .....        | 8   |
| 1.2. Lokális érzékenységanalízis .....                                       | 13  |
| 1.3. Bizonytalanságanalízis .....  | 16  |
| 1.4. Fontos anyagfajták és fontos reakciólépések azonosítása .....           | 18  |
| 1.5. A kvázistacionárius közelítés .....                                     | 22  |
| 1.6. Lassú sokaságok kémiai kinetikai rendszerekben .....                    | 25  |
| 1.7. Repromodellezés .....   | 30  |
| 2. Metánlángban lejátszódó reakciók új mechanizmusa .....                    | 33  |
| 3. Metánláng modelljének bizonytalanságanalízise .....                       | 41  |
| 4. Lokális érzékenységek hasonlósága .....                                   | 49  |
| 4.1. Az érzékenységek hasonlóságainak fajtái .....                           | 49  |
| 4.2. A lokális hasonlóság és a skálaviszony oka .....                        | 55  |
| 4.3. A globális hasonlóság oka .....   | 59  |
| 4.4. Az érzékenységi vektorok korrelációja .....                             | 65  |
| 4.5. A reakciómechanizmusok redukciója és az érzékenységek hasonlósága ..... | 73  |
| 5. A kvázistacionárius közelítés hibája .....                                | 82  |
| 6. Repromodellezés a kémiai kinetikában .....                                | 89  |
| 7. Összefüggések az értekezés témái között .....                             | 97  |
| 8. Összefoglalás .....   | 102 |
| Köszönetnyilvánítás .....  | 108 |
| Az értekezés alapjául szolgáló közlemények .....                             | 109 |
| A kandidátusi értekezés alapjául szolgáló közlemények .....                  | 110 |
| Az értekezésben idézett további saját közlemények .....                      | 111 |
| Hivatkozások nem saját közleményekre .....                                   | 113 |



**Minden egyén munkája hozzájárul a nagy egészhez,  
és így annak halhatatlan részévé válik.  
Az emberi életek, az elmúltak,  
a ma létezők és az ezután létezők teljessége  
bonyolult szövődéket alkot,  
amely immár sok tízezer éve létezik,  
egyre bonyolultabbá és ezáltal egészében  
egyre szebbé válik.**

**Isaac Asimov**



## Bevezetés

Az 1990-ben megvédett kandidátusi értekezésem témája az érzékenységanalízis alkalmazása volt kémiai kinetikai rendszerek vizsgálatára és redukciójára. Alkalmaztam a koncentrációérzékenységi és a sebességérzékenységi mátrixok főkomponens-analízisének módszerét több nagy reakciómechanizmus vizsgálatára, és kidolgoztam egy eljárást nagy reakciómechanizmus olyan részmechanizmusának azonosítására, amelynek alapján az eredeti mechanizmussal csaknem azonos szimulációs eredmények kaphatók.

Az elmúlt mintegy 12 évben a kutatásaim nagy része három tématerülethez kapcsolódott: égési folyamatok, azaz magas hőmérsékletű oxidációk kémiájának vizsgálata; új módszerek kifejlesztése és alkalmazása reakciómechanizmusok vizsgálatára és redukciójára; és reakció-diffúzió rendszerek (térben inhomogén reakciórendszerek) numerikus modellezése. Ez a három tématerület szorosan kapcsolódik egymáshoz, hiszen a gyakorlatban fontos reakció-diffúzió rendszerek lényeges képviselői a lamináris és turbulens lángmodellek. A lángok sikeres szimulációjához a legkorszerűbb kémiai kinetikai ismereteket tartalmazó részletes reakciómechanizmusokra van szükség. A bizonytalanságanalízis és az érzékenységi vektorok korrelációjának vizsgálata segítségével új kémiai ismereteket szerezhethetünk kinetikai rendszerekről. Térben egydimenziós, egyes esetekben térben kétdimenziós modellek még szimulálhatók részletes reakciómechanizmussal, azonban térben háromdimenziós vagy gyors eredményt kívánó számításnak mindenképpen redukált kinetikai modellen kell alapulnia. A kémiai modellek időskála-analízisén alapuló módszerek felhasználásával olyan gyorsan számítható modellt készíthetünk, amely egy adott szimuláció szempontjából tartalmazza a részletes mechanizmus összes kinetikai információját. Ezekről a témákról szól ez az értekezés.

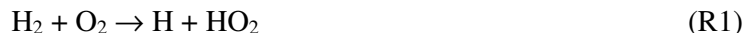
Hogy elősegítsem az értekezés publikációs háttérének áttekintését, cikkeimet négy csoportra osztottam. Közleményeim egy részére, amelyek főleg kísérleti gázkinetikai témájú cikkek, nem hivatkozom az értekezésben. Azokat a cikkeket, amelyek a kandidátusi értekezésem alapját adták, K1–K12 számozással láttam el, és így hivatkozom rájuk. A kandidátusi védésem óta készített, D1–D12 számokkal jelölt cikkek adják ennek a doktori értekezésnek az alapját. A H1–H17 számokkal jelölt közlemények kapcsolódnak az értekezés témájához és hivatkozom is rájuk. A többi irodalmi hivatkozást a saját cikkektől eltérően, folyamatos számozással jelöltem.

# 1. Irodalmi áttekintés

Az értekezés e fejezetének nem célja, hogy átfogó képet nyújtson a kémiai kinetikai mechanizmusok vizsgálati módszereiről. Az érdeklődő olvasónak ajánlom a [D5] áttekintő közleményt, amelyben igyekeztünk az 1995-ig megjelent minden olyan cikket tárgyalni, amely részletes reakciómechanizmusok előállítására, vizsgálatára, és redukciójára kidolgozott matematikai és számítástechnikai módszerekről szól. Ez a 145-oldalas könyvfejezet 248 irodalmi hivatkozást tartalmaz. Az érzékenységanalízis reakciómechanizmusok vizsgálatára sokoldalúan alkalmazható eszközcsalád, amelyet pedig a [K11] és [H9] áttekintő közleményünk tárgyal részletesen. Ennek a fejezetnek az a célja, hogy bevezesse a későbbi fejezetekben használt fogalmakat, valamint hogy megmutassa, hogy az értekezésben tárgyalt közleményeink megjelenésekor milyen ismereteket lehetett szerezni a szakirodalomból az egyes témakörökben, és hogyan kapcsolódott a munkánk mások korábbi cikkeihez.

## 1.1. Égési folyamatok leírása részletes reakciómechanizmusokkal

Ha hidrogén–oxigén gázelegyet magas hőmérsékletre melegítenek, lejátszódik a következő elemi reakció:



A keletkező H-atom egy oxigénmolekulával reagál, és további gyököket hoz létre:



Az  $\text{R2} + \text{R3} + 2 \times \text{R4}$  reakciólépésekből a  $\text{H} + \text{O}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 3 \text{H} + 2 \text{H}_2\text{O}$  bruttó reakciót kapjuk [1]. Látható, hogy ha hidrogén–oxigén elegybe H-atomokat juttatunk, akkor a termék víz mellett háromszoros mennyiségű H-atom keletkezhet. Emiatt hidrogén–oxigén gázelegyben megfelelő körülmények (hőmérséklet, nyomás, elegyösszetétel) között gyökrobbanás következik be, ha a kezdeti H-atomokat az R1 reakció termeli. Alacsony hőmérsékleten (például légköri nyomású sztöchiometrikus hidrogén–oxigén elegyben nagyjából 900 K hőmérséklet alatt) nem következik be robbanás, mert ilyenkor a



reakció gyorsabb, mint az R2 reakció és a nagy reaktivitású H-atomokat kis reaktivitású  $\text{HO}_2$  gyökökké alakítja át. A fenti egyenletben M tetszőleges ütközőpartner-részecskét jelöl. A homogén robbanás mellett másik lehetséges módja a hidrogén oxidációnak, ha lángfront terjed hidrogén–oxigén gázelegyben. Ebben az esetben az R1 inicializáló reakcióra nincs szükség, mert a  $\text{H}_2\text{--O}_2$  elegybe a lángfrontból diffúzióval jutnak a H-atomok.

A száraz CO–levegő gázelegy nagyon nehezen gyűjthető csak meg [2]; a laboratóriumban vizsgált vagy az égetőberendezésekben elégetett szénmonoxid–levegő elegyek azonban

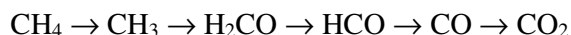


általában – legalábbis nyomnyi mennyiségben – tartalmaznak vízgőzt. Az ilyen CO–levegő elegyek égésekor is az R2–R5 lépések a kulcsreakciók, emellett csak a



reakciót és a CHO gyök reakcióit kell számításba venni nedves szénmonoxid–levegő elegy égésének leírására.

Kevés metánt és sok levegőt tartalmazó gázelegy égése során az R2–R4 reakciókkal H, OH, és O gyökök keletkeznek, majd ezek a gyökök az alábbi, C1 reakcióláncnak nevezett [2] reakciósoron keresztül alakítják át a metánt széndioxidá:



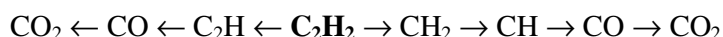
Ha a reakcióelegyben kezdetben sok a metán, akkor a metilgyökökből a



reakcióval nagy mennyiségben keletkezik etán, amely az alábbi ún. C2 reakcióláncon keresztül, a H, OH, és O gyökök segítségével etinné alakul át:

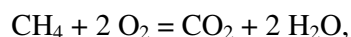


Az etin nagy része végül széndioxidá és vízzé ég el.



A hidrogéntartalmú gázelegyek égési mechanizmusainak legfontosabb jellemzője, hogy az egyes anyagok égési mechanizmusai egymásba ágyazódott modulokból állnak. Minden hidrogén tartalmú tüzelőanyag–levegő elegy égésekor az R2–R5 lépések a kulcsreakciók. Ha egy hidrogénégési mechanizmust kiegészítünk az R6 reakciólépéssel és a HCO gyök reakcióival, akkor a kapott mechanizmus leírja a nedves szénmonoxid égését. A tüzelőanyagban szegény metán–levegő elegyek égését leíró mechanizmus a fenti nedves szénmonoxid-égési mechanizmusból áll, ha kiegészítjük a C1 reakciólánc reakcióival. A tüzelőanyagban gazdag metán–levegő elegyek égését leíró mechanizmus az előbbi mechanizmusból áll, ha még kiegészítjük azt a C2 reakciólánc reakcióival is. Az utóbbi mechanizmusban az etán fontos köztitermék, ezért ez a mechanizmus már az etán égését is tudja írni. A sorozat folytatható: a propán égési mechanizmusa például tartalmazza az összes eddig felsorolt részmechanizmust is.

Látható, hogy az égési folyamatok leírásánál nagyon fontos a tüzelőanyag és az oxigén aránya a kiindulási gázelegyben. Ha a tüzelőanyag és az oxigén aránya megfelel a bruttó égési egyenletnek, *sztoichiometrikus elegyről* beszélünk. Például a metán égésekor a bruttó reakcióegyenlet



ezért az 1 : 2 mólarányú metán–oxigén elegy a *sztoichiometrikus*. A  $\varphi$  ekvivalenciaarány a gázelegy tüzelőanyag–oxigén mólarányának és a sztoichiometrikus mólarányának a hányadosa. A sztoichiometrikus elegyek ekvivalenciaaránya tehát 1, míg a  $\varphi < 1$  ekvivalenciaarányú

elegyeket *tüzelőanyagban szegény*, a  $\varphi > 1$  ekvivalenciaarányú elegyeket pedig *tüzelőanyagban gazdagnak* nevezzük.

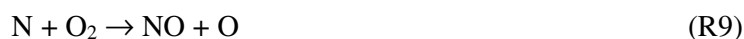
Napjaink egyik fontos környezetvédelmi feladata az égetőberendezések NO-kibocsátásának csökkentése. Az égésszimulációk egyik gyakori célkitűzése olyan új vagy módosított égetőberendezések tervezése, amelyek segítségével csökkenthető az NO-kibocsátás. Metánlángokban az NO négy reakcióúton keletkezhet [3], [4]:

(1) *Zeldovich-féle [5] vagy termikus NO képződés.*

Magas hőmérsékleten az O-atomok gyorsan reagálnak a levegő nitrogénmolekuláival:



A keletkező N-atomokból szintén NO keletkezik:



(2) *Fenimore-féle vagy „prompt” NO képződés.*

Fenimore [6] vette először észre, hogy tüzelőanyagban gazdag szénhidrogénlángokban a magas hőmérsékletű lángfront előtt is már nagy mennyiségű NO keletkezik, és ez nem magyarázható a Zeldovich-féle mechanizmussal. Ezt az NO keletkezési utat ezért „azonnali” avagy „prompt” NO képződésnek nevezte el.

Tüzelőanyagban gazdag metánlángban a metán jelentős része a C2 reakcióláncon keresztül alakul át, amelynek során CH és CH<sub>2</sub> köztitermék keletkezik. Ezek a köztitermékek a



reakciók útján fogyasztják a levegő nitrogénmolekuláit, és a keletkező HCN, N, és NH köztitermékek további reakciók során végül nagyrészt NO-molekulákká alakulnak át.

(3) *N<sub>2</sub>O-n keresztüli NO képződés.*

Magas nyomáson az égés során keletkező O-atomok a levegő nitrogénmolekuláival trimolekulás reakcióban reagálnak [7]:



A keletkező N<sub>2</sub>O egy része NO-vá alakul át:



(4) *NO képződés a tüzelőanyag nitrogén tartalmából.*

A kőszén és a kőolaj tartalmaz kötött nitrogént, elsősorban aminok vagy N-heterociklusos vegyületek alakjában. Az aminokból főleg NH<sub>2</sub>, az N-heterociklusos vegyületekből pedig főleg HCN köztitermék keletkezik a lángokban, amelyek reakciók sorozatán keresztül végül nagyrészt NO-vá alakulnak.

Egy olyan reakciómechanizmusnak, amely nitrogén-oxidok képződését írja le égési folyamatok során, mind a négy fenti reakciót tartalmaznia kell, mert ezek mindegyike fontossá válhat. Magas hőmérsékleten a Zeldovich-féle NO képződés játszódik le túlnyomórészt, míg alacsonyabb hőmérsékleten, szénhidrogénben gazdag lángban a prompt NO képződés a fontos. Alacsony hőmérsékleten és magas nyomáson, szénhidrogénben szegény lángban az  $N_2O$ -n keresztüli keletkezés válhat lényegessé. A nitrogénvegyületek magas hőmérsékleten lezajló reakcióinak sokszínűségét jelzi, hogy megfelelő körülmények között a keletkező NO egy része  $N_2$  molekulává alakulhat. Részletes reakciómechanizmuson alapuló számítógépes modellek segítségével olyan égetőberendezések tervezhetők, amelyekben vagy eleve kevés NO keletkezik, vagy a keletkező NO nagy része visszaalakul  $N_2$ -vé.

Azt gondolhatjuk, hogy mivel a metán oxidációjának, illetve a metán égése során a nitrogén-oxidok keletkezésének kémiája elméleti és gyakorlati szempontból is kiemelkedően fontos, és mert ezekkel a témákkal évtizedek óta intenzív kutatások foglalkoznak, ezért napjainkra ezeket a folyamatokat már általánosan elfogadott, részletes reakciómechanizmusokkal írják le. Meglepő módon nem ez a helyzet.

Warnatz több cikkében (pl. [8], [9]) közölt részletes metánoxidációs mechanizmust. Ezeket nem ajánlotta általános felhasználásra, de sokan mégis ezeket a mechanizmusokat használták a modellezések során. Miller és Bowman [10] áttekintő cikket közölt a nitrogén-oxidok reakcióiról égési folyamatok során, és ennek mellékleteként megadtak egy nitrogén-oxid képződési blokkal kiegészített metán égési mechanizmust. Ezt a mechanizmust is sokan használták fel kutatásaik során. Napjainkra már a Warnatz-féle és a Miller–Bowman-féle mechanizmusok is elavulttá váltak.

A kémiai kinetikai kísérletek egy részének az a célja, hogy elemi reakciók sebességi együtthatóit, azok hőmérséklet- és esetleg nyomásfüggését meghatározzák. A részletes reakciómechanizmusok összeállításánál cél, hogy lehetőleg minden felhasznált reakciólépés sebességi paramétere ilyen kísérleti adaton alapuljon. A kémiai kinetikai kísérletek egy másik típusának az a célja, hogy ismereteket szerezzenek összetett reakciórendszerek viselkedéséről jól meghatározott körülmények között. Nagyon gyakori, hogy egy reakciómechanizmussal még akkor sem lehet leírni valamennyi összetett kinetikai mérési adatot, ha minden felhasznált sebességi paraméter kísérleti adatokon alapul. Ilyenkor a hagyományos eljárás szerint érzékenységanalízissel kiválasztják azokat a sebességi paramétereket, amelyek mérési hibahatáron belüli változtatása hatásosan javítja a számított és mért adatok egyezését a rosszul leírt összetett kinetikai mérések esetén is, majd megpróbálják minimális számú kísérleti adatokon alapuló paraméter lehető legkisebb változtatásával leírni az összes modellezett összetett kinetikai mérést. Ezt az eljárást követte Warnatz is valamennyi reakciómechanizmusa létrehozásakor. A metánoxidáció Warnatz-féle mechanizmusának legutolsó változata Warnatz PhD diákja, Chevalier értekezésében [11] jelent meg.

Frenklach ennek a módszernek az automatizálását ajánlotta [12], [13]. Eljárása a következő lépésekből áll: (1) az elemi reakciólépésekre vonatkozó kísérleti adatok alapján felírnak egy részletes reakciómechanizmust; (2) kiválasztanak egy sorozat „cél” összetett kinetikai mérési adatot; (3) ha a kezdeti mechanizmuson alapuló modellek nem adják vissza jól a összetett kinetikai mérési adatokat, akkor egy paraméterbecslő program valamennyi paramétert változtatja azok bizonytalansági tartományán belül, mígnem a kapott mechanizmus alapján az összes „cél” mérési eredmény jól leírható; (4) a kapott mechanizmust úgy ellenőrzik, hogy a paraméterbecslésben fel nem használt további összetett kinetikai mérések leírhatóságát vizsgálják.

Frenklach a Gas Research Institute (GRI) anyagi támogatásával megszervezte több neves amerikai kutatóhely (Stanford Research Institute, University of Texas, Berkeley University) kutatócsoportjainak együttműködését, és a módszerével létrehoztak egy nitrogén-oxid

képződési mechanizmussal kiegészített metánégési mechanizmust, amelyet GRI-mechanizmusnak neveztek el [14]. A GRI-mechanizmus használatát kötelezővé tették minden GRI támogatta projektnél és ez az egyik oka annak, hogy a GRI-mechanizmust általánosan használják, elsősorban amerikai kutatók.

Úgy gondoljuk, hogy Frenklach fenti módszere alapvetően hibás. Az összetett kinetikai mérési adatokat mindig olyan körülmények között határozzák meg, amelyek elősegítik a pontos mérést, de általában távol vannak a mechanizmus alkalmazásának körülményeitől. Például technikai okokból az anyagfajták koncentráció–távolság profiljait lángokban általában alacsony ( $\approx 0,015$  bar) nyomáson határozzák meg, míg ipari égetőberendezések modellezésénél a jellemző nyomás 1–15 bar. Lehetséges, hogy az „optimalizált” paraméterkészlet alkalmazása a gyakorlati felhasználásnál rosszabb eredményeket ad, mintha ragaszkodnánk az elemi reakciók sebességi együtthatóinak kísérletileg meghatározott értékeihez. A 2. fejezetben bemutatjuk majd, hogy az összes paraméter bizonytalansági tartományán belül változtatva igen tág határok között kaphatunk szimulációs eredményeket, így az, hogy a GRI-mechanizmus jól leírja az összetett kinetikai méréseket nem jelenti azt, hogy a benne levő paraméterek pontosak.

A GRI-mechanizmust fejlesztő csoport jelentős újítása volt, hogy létrehoztak egy honlapot [14], amelyen közzétették a reakciómechanizmus aktuális és összes korábbi változatát, a tesztelésre használt adatokat és a tesztelési eredményeket. Mivel a gázkinetikai szimulációk többségét a CHEMKIN [15] programcsomaggal, vagy azzal a bemenő adatok tekintetében kompatibilis programmal hajtják végre, ezért a GRI-mechanizmust CHEMKIN formátumban tették közzé.

Konnov [16] a „hagyományos” mechanizmuskészítési eljárással hozott létre egy propán-oxidációs mechanizmust, amely természetesen magában foglalja a hidrogén, a nedves CO és a metán oxidációs mechanizmusait is. Konnov átvette a GRI-csoport közzétételi módszerét és így a mechanizmus (CHEMKIN formátumban), valamint annak tesztelési eredményei az Interneten elérhetők.

Korszerű nitrogénoxid-képződési mechanizmusblokk is csak néhány található az irodalomban. Az ilyen mechanizmusblokkokat hozzá kell tenni egy metánoxidációs mechanizmushoz és az együttes mechanizmus írja le a nitrogén-oxidok keletkezését és átalakulásait metánlángokban. A nitrogénvegyületek magas hőmérsékletű reakcióival foglalkozó kutatók vagy csak a nitrogénkémiai reakcióblokkot fejlesztették, vagy ezzel párhuzamosan egy metánoxidációs mechanizmust is kifejlesztettek, illetve közzétettek.

Dean és Bozzelli [17] monográfiát írt a nitrogénvegyületek égési folyamatok során végbemenő reakcióiról. Az áttekintő közleményük végén megadnak egy reakciómechanizmust, bár ezt nem tesztelték összetett kinetikai mérési adatokkal. Glarborg és csoportja, valamint Miller és munkatársai legalább két évtizede foglalkoznak a nitrogénvegyületek égési folyamatok során zajló reakcióival. Glarborg, Miller és munkatársaik [18] mechanizmusa a két kutatócsoport közös erőfeszítéseinek eredménye és egyben a klasszikus Miller–Bowman mechanizmus felújított változata.

A GRI-csoport mechanizmusának legújabb, 3.0 változata [14] a metánoxidációs reakciók mellett a nitrogénvegyületek reakcióit is tartalmazza. Ez a mechanizmus is Frenklach fentebb leírt módszerével készült, tehát egy kiindulási mechanizmust „optimalizáltak” egyes összetett kinetikai mérési adatok felhasználásával, míg a kapott mechanizmust más összetett kinetikai mérési adatokkal ellenőrizték.

## 1.2. Lokális érzékenységanalízis

Állandó nyomású, térben homogén rendszerben a hőmérséklet és az egyes anyagfajták koncentrációinak változását a következő kezdetiérték-probléma megoldásával lehet számítani:

$$d\mathbf{w}/dt = \mathbf{f}_w(T, \mathbf{w}, \mathbf{p}), \quad \mathbf{w}(0) = \mathbf{w}^0 \quad (1.1a)$$

$$dT/dt = f_T(T, \mathbf{w}, \mathbf{p}), \quad T(0) = T^0 \quad (1.1b)$$

ahol  $t$  az idő,  $T$  a hőmérséklet,  $\mathbf{w}$  a tömegtörtek  $N$ -dimenziójú vektora,  $\mathbf{p}$  a paraméterek  $M$ -dimenziójú vektora,  $T^0$  és  $\mathbf{w}^0$  pedig a hőmérséklet és a tömegtörtek kezdeti értéke. Jelöljük általánosan  $\mathbf{Y}$ -nal a változók vektorát: ekkor  $\mathbf{Y}=(\mathbf{w}, T)$  és  $\mathbf{f}=(\mathbf{f}_w, f_T)$ .

Érzékenységanalízisnek nevezzük azokat a matematikai módszereket, amelyek azt vizsgálják, hogy milyen összefüggés van egy matematikai modell paraméterei és megoldása között. Az érzékenységanalízis módszereiről nemrég jelent meg átfogó monográfia [19]. Az érzékenységanalízis alkalmazásaival a kémiai kinetikában a [K11] és [D5] áttekintő közlemény foglalkozik. A leggyakrabban alkalmazott módszer a lokális érzékenységanalízis [H8], [H9]. Az  $s_{ik} = \partial Y_i / \partial p_k$  lokális érzékenységi együttható azt mutatja meg, hogy a  $p_k$  paraméter kis megváltoztatása hatására hogyan változik meg a modell  $Y_i$  megoldása. A lokális érzékenységi együtthatókból áll össze a lokális érzékenységi mátrix:  $\mathbf{S}=\{\partial Y_i / \partial p_k\}$ . Közönséges differenciálegyenlet-rendszerrel megadott modell esetén az érzékenységi mátrixot a következő kezdetiérték-probléma megoldásával lehet számítani:

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{J} \mathbf{S} + \mathbf{F}, \quad \mathbf{S}(0) = \mathbf{0} \quad (1.2)$$

ahol  $\mathbf{J} = \partial \mathbf{f} / \partial \mathbf{Y}$  a Jacobi-mátrix és  $\mathbf{F} = \partial \mathbf{f} / \partial \mathbf{p}$ . Jelölje  $s_i = \partial Y_i / \partial \mathbf{p}$  az érzékenységi mátrix  $i$ -edik sorvektorát.

A térben homogén, közönséges differenciálegyenlet-rendszerrel leírható kémiai kinetikai rendszerek mellett egy másik, viszonylag egyszerű kinetikai modell a térben egydimenziós stacionárius modell. A megfelelő parciális differenciálegyenlet-rendszer általános alakja:

$$\mathbf{L}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}) = \mathbf{0} \quad (1.3)$$

ahol  $\mathbf{L}$  egy másodrendű differenciáloperátor.

Laboratóriumban könnyen megvalósítható egydimenziós előkevert stacionárius lamináris láng. Az egyik lehetséges kísérleti elrendezés szerint a tüzelőanyag–oxidálószer elegyet alulról egy kb. 10 cm átmérőjű mázatlan agyagkorongba vezetik, és a korong tetején meggyújtják. A kis gázsebesség miatt lamináris láng alakul ki, és rövid idő múlva a rendszer stacionárius lesz, mert a koncentrációk és a hőmérséklet időben állandók lesznek a tér minden pontjában. A korong közepén a koncentrációk csak függőleges irányban változnak, így azok távolságprofilja térben egydimenziós. Az ilyen típusú lángokat *égőfej stabilizálta lángoknak* hívják. Megvalósítható az is, hogy egy nagyobb tartályt tüzelőanyag–oxidálószer gázeleggyel töltenek meg, a gázelegyet meggyújtják, és vizsgálják az egyenletes sebességgel haladó lángfrontot. Az ilyen *szabadon terjedő láng* is stacionáriusnak tekinthető, ha a leírásához használt koordináta-rendszer nem a kamrához, hanem a lángfronthoz kötött. Szabadon terjedő láng sík lángfrontja is leírható térben egydimenziós modellel. Égőfej stabilizálta és szabadon terjedő stacionárius egydimenziós lángok esetén a fenti  $\mathbf{L}$  operátor és a megfelelő

peremfeltételek részletes leírása megtalálható a PREMIX program kézikönyvében [20] és számos közleményben (pl. [21], [22]).

Az (1.3) egyenletrendszerrel megadott modell érzékenységi mátrixait az alábbi egyenlet megoldásával számíthatjuk:

$$\mathbf{0} = \bar{\mathbf{J}} \mathbf{S} + \bar{\mathbf{F}} \quad (1.4)$$

ahol  $\bar{\mathbf{J}} = \partial \mathbf{L} / \partial \mathbf{Y}$  és  $\bar{\mathbf{F}} = \partial \mathbf{L} / \partial \mathbf{p}$ . A kapott érzékenységi együtthatók időben állandóak, de a térkoordináta függvényei.

Tekintsünk először egy térben homogén, időben változó rendszert. A változók értékeinek változása az időben tehát a következő kezdetiérték-probléma megoldásával kapható meg:

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}), \quad \mathbf{Y}(0) = \mathbf{Y}^0 \quad (1.5)$$

ahol  $\mathbf{Y}$  a változók  $(N+1)$  elemű vektora, és  $\mathbf{p}$  a paraméterek  $M$  elemű vektora. A változók vektorának a  $p_k$  paraméterek szerinti lokális érzékenysége a következő kezdetiérték-probléma megoldásával kapható meg:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k} = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{Y}} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k} + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial p_k}, \quad \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k}(0) = \mathbf{0} \quad (1.6)$$

Az érzékenységi együtthatók egy alternatív számítási módja a Green-függvény ( $\mathbf{G} = \{\mathbf{g}_j\}, j = 1, \dots, N+1$ ) felhasználásán alapul [23]:

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k}(t) = \int_0^t \mathbf{G}(t, t') \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial p_k}(t') dt' \quad (1.7)$$

azaz

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k}(t) = \int_0^t \sum_j \mathbf{g}_j(t, t') \frac{\partial f_j}{\partial p_k}(t') dt' \quad (1.8)$$

A Green-függvényt a következő kezdetiérték-probléma megoldásával számíthatjuk:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{G}(t, t') = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{Y}}(t) \mathbf{G}(t, t'), \quad \mathbf{G}(t', t') = \mathbf{I} \quad (1.9)$$

ahol  $\mathbf{I}$  az  $(N+1) \times (N+1)$ -es egységmátrix és  $\mathbf{G}(t, t')$  az  $(N+1) \times (N+1)$  Greenfüggvény-mátrix. Ennek a mátrixnak egy eleme azt mutatja meg, hogy ha a  $t'$  időpontban az  $Y_j$  változó értékét megváltoztatjuk, az milyen hatással van az  $Y_i$  változó értékére a  $t$  időpontban:

$$g_{ij}(t, t') = \frac{\partial Y_i(t)}{\partial Y_j^0(t')} \quad (1.10)$$

Általános matematikai modell esetén nem várhatunk semmilyen összefüggést a lokális érzékenységi mátrix sorai és oszlopai között. Rabitz és munkatársai azonban stacionárius lángmodellek érzékenységi függvényeinek számításakor több érdekes összefüggést találtak. Reuven, Smooke, és Rabitz [24] kifejlesztettek egy programot stacionárius egydimenziós lángmodellek érzékenységi függvényeinek számítására, és azt az  $A \rightarrow B \rightarrow C$  egyszerű reakcióval tesztelték. Észrevették, hogy a számított érzékenység-távolság görbék hasonló alakúak. Smooke és munkatársai [21] ezzel a programmal számították stacionárius, előkevert hidrogén-levegő láng egy modelljének érzékenységi együtthatóit, és ebben az esetben is észrevették az érzékenység-távolság függvények hasonló alakját, amit az érzékenységi függvények *önhasonlóságának* (self-similarity) neveztek el. Ez a fogalom azonban más jelentéssel már foglalt a fraktálok elméletében, ezért a továbbiakban ezt a tulajdonságot *globális hasonlóságnak* fogjuk nevezni. Mishra és munkatársai [25] is Reuven és munkatársai programjával számították CO/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> láng egy modelljének érzékenység-távolság függvényeit. Az érzékenységi függvények hasonlósága mellett azt is észrevették, hogy egy adott térbeli pontban két érzékenységi függvény hányadosa közel azonos a megfelelő modellváltozók gradienseinek hányadosával. Ezt a tulajdonságot *skálaviszony-törvénynek* (scaling law) nevezték. Mishra és munkatársai adiabatikus lángszámításokkal meghatározták a hőmérséklet-távolság profilt, majd ezt használták olyan számításokban is, amikor a *hőmérsékletprofil rögzítették*. Az adiabatikus és a rögzített hőmérsékletprofilú számításokban kapott koncentráció-távolság profilok azonosak voltak, de a kapott érzékenységek különböztek, mert az utóbbi esetben a paraméterek megváltoztatásakor nem változtatott a hőmérsékletprofil. Mishra és munkatársai szerint az érzékenységek hasonlósága nem jelentkezik rögzített hőmérsékletprofil esetén. Ennek alapján úgy vélték, hogy a számított hőmérséklet okoz erős csatolást a számított koncentrációk között adiabatikus lángok esetén.

Rabitz és Smooke [26] szerint a skálaviszony-törvény és a globális hasonlóság oka az, hogy a vizsgált rendszerekben egyetlen domináns változó van: a hőmérséklet. A meghatározásuk szerint egy változó akkor domináns egy dinamikai rendszerben, ha értékének megváltoztatása következtében a többi változó értéke is megváltozik. Egy nem domináns változó értékének megváltoztatása a többi nem domináns változóra közvetlenül csak kis mértékben hat, míg a domináns változó értékének megváltozásán keresztül a hatás jelentős lehet. Ez a meghatározás inkább szóbeli jellemzés, mintsem valódi definíció, hiszen nem teszi lehetővé, hogy tetszőleges dinamikai rendszerben azonosítsuk a domináns változókat.

Vajda és munkatársai [22] hidrogén-levegő elegyek homogén robbanása és égőfej stabilizálta lángja modelljeinek érzékenységi függvényeit számították. Állításuk szerint adiabatikus homogén robbanások esetén alig észlelhető hasonlóság, míg lamináris lángok esetén az érzékenységi függvények globálisan hasonlóak. Vajda és Rabitz [27] egyetlen  $n$ -ed rendű exoterm bruttó reakcióval jellemzett kinetikai rendszer hőrobbanását modellezték. A modell két változója a hőmérséklet és a tüzelőanyag koncentrációja volt. Csak a termikus robbanást eredményező paraméterértékeknél tapasztalták az érzékenységi függvények globális hasonlóságát.

Ha egy differenciálegyenlet-rendszer egyik paraméterét megváltoztatjuk, akkor a változók számított értékei kissé megváltoznak. A változók értékeinek csatoltsága miatt ez az eltérés további változásokat okoz a többi változó értékében. Az (1.2) érzékenységi differenciálegyenlet-rendszert *pszeudohomogénnek* nevezzük, ha bizonyos idő (vagy távolság) után a megváltozás fő oka nem az eredeti paraméterperturbáció, hanem a változók értékei eltolódásának egymásra gyakorolt hatása. Vajda és Rabitz [27] azt állították, hogy a globális hasonlóság akkor jelentkezik, ha a modellben van egyetlen domináns változó (pl. a hőmérséklet), és az érzékenységi sebességi egyenletek pszeudohomogének egy időintervallumban. Vajda és Rabitz meghatározása szerint egy változó akkor domináns, ha az (1.8) egyenletben szereplő összegzésben a domináns változóhoz tartozó taghoz képest a többi

tag összege elhanyagolható. Ez jelentős előrelépés Smooke és Rabitz [26] definíciójához képest, mert a domináns változó feltételezését ellenőrizhetővé teszi. Vajda és Rabitz azonban egyetlen valódi kémiai kinetikai rendszert sem vizsgáltak meg, hogy a definíciójuk szerint létezik-e benne domináns változó. Rabitz és munkatársai az érzékenységi függvények hasonlóságát molekuláris dinamikai számítások során is tapasztalták [28], [29].

### 1.3. Bizonytalanságanalízis

Az összetett reakciómechanizmusok számítógépes szimulációja alkalmas arra, hogy a kémiai kinetikai ismereteket felhasználják vegyipari, energetikai, és környezetvédelmi problémák megoldására. Legalább ilyen lényeges, hogy a szimulációk eredményei új, más úton el nem érhető kémiai ismereteket adhatnak. Mindkét esetben alapvető fontosságú, hogy megtudjuk, mennyire megbízhatóak a kapott számítási eredmények. Egy mechanizmus lehet pontatlan azért, mert lényeges reakciólépések hiányoznak belőle, és azért is, mert minden fontos reakciólépés szerepel ugyan benne, de az alkalmazott paraméterek rosszak. Az nehezen jósolható meg, hogyan változna meg a modell eredménye, ha további – jelenleg nem ismert – reakciólépéseket is bevinnénk a mechanizmusba. Vizsgálható azonban, hogy mi a következménye annak, ha a felhasznált paramétereket nem ismerjük pontosan. Ezzel a témával foglalkozik a bizonytalanságanalízis.

A bizonytalanságanalízis általános feladata, hogy a modell paramétereinek valószínűségi sűrűségfüggvénye ismeretében meghatározzuk a modell szimulációs eredményeinek valószínűségi sűrűségfüggvényét [19]. A lokális bizonytalanságanalízis nemlineáris modellek esetén csak akkor ad pontos eredményt, ha a vizsgált paraméter bizonytalansága kicsi. A globális bizonytalanságanalízis módszerei bonyolultabb programokat és sokkal több gépidőt igényelnek, de tetszőleges paraméter-bizonytalanság hatását képesek felmérni.

Atherton és munkatársai [30] tárgyalták először a vegyipari irodalomban, hogyan lehet dinamikus modellek eredményeinek szórását számítani a hibaterjedés szabálya alapján, a paraméterek szórása és a lokális érzékenységi együtthatók ismeretében:

$$\sigma^2(Y_i) = \sum_j \left( \frac{\partial Y_i}{\partial p_j} \right)^2 \sigma^2(p_j), \quad (1.11)$$

amennyiben a  $p_j$  paraméterek nem korreláltak.

A gázfázisú elemi reakciók ajánlott kinetikai adatait tartalmazó gyűjteményekben a sebességi együtthatók bizonytalanságát egy paraméterrel jellemzik. Ilyet találunk például DeMore és munkatársai [31], Atkinson és munkatársai [32], Baulch és munkatársai [33], [34], és Warnatz és munkatársai [35] gyűjteményeiben. Ennek az  $f_j$  bizonytalansági paraméternek a következő a definíciója:

$$f_j = \log_{10} \left( \frac{k_j^0}{k_j^{\min}} \right) = \log_{10} \left( \frac{k_j^{\max}}{k_j^0} \right), \quad (1.12)$$

ahol  $k_j^0$  a  $j$ -edik reakció ajánlott sebességi együtthatója,  $k_j^{\min}$  és  $k_j^{\max}$  a sebességi együttható szélsőséges, még éppen elképzelhető értékei. Látható, hogy a feltételezés szerint a szélsőséges értékek adott szorzótényezővel kisebbek, illetve nagyobbak, mint az ajánlott érték, tehát a szélsőséges értékek logaritmikus skálán szimmetrikusan helyezkednek el az ajánlott érték körül. Az (1.12) egyenlet azt is jelenti, hogy a  $k_j^0$  sebességi együttható  $10^{f_j}$  szorzótényezőnek



megfelelően bizonytalan. Az  $f_i$  bizonytalansági paraméter gyakran alkalmazott értékei 0,3, 0,5, és 0,7, tehát a sebességi együttható szélsőséges értékei ekkor sorra közel 2, 3, és 5 szorzótényezővel térnek el az ajánlott sebességi együtthatótól.

Az égéskémiában Warnatz volt az első, aki a szimulációs eredmények bizonytalanságát vizsgálta. Bevezette az általa „érzékenységi–bizonytalansági indexnek“ nevezett [36] mennyiségeket:

$$C_j(Y_i) = \left| \frac{\partial Y_i}{\partial \ln k_j} f_j \right| \quad (1.13)$$

Warnatz az „érzékenységi–bizonytalansági indexek“ segítségével ki tudta mutatni, hogy legnagyobb mértékben mely kinetikai paraméterek okozzák a szimulációs eredmények bizonytalanságát, de nem számította a szimulációs eredmények szórását.

Bromly és munkatársai [37] alapján Warnatz módszerét alkalmazták, amikor „kinetikai és termodinamikai hatástényezőket“ számítottak a következő képletekkel:

$$i_{i,j} = \left| \frac{\partial \ln Y_i}{\partial \ln k_j} f_j \right| \quad (1.14)$$

$$i_{i,j}^H = \left| \frac{\partial \ln Y_i}{\partial \Delta_f H_{298}^\circ(j)} \sigma(\Delta_f H_{298}^\circ(j)) \right| \quad (1.15)$$

ahol  $\Delta_f H_{298}^\circ(j)$  a  $j$ -edik anyagfajta képződési entalpiája és  $\partial \ln Y / \partial \Delta_f H_{298}^\circ(j)$  a modelleredmény logaritmusának a képződési entalpia szerinti lokális érzékenysége. Bromly és munkatársai „hatástényezőinek“ tulajdonságai hasonlóak az „érzékenységi–bizonytalansági indexéhez“.

Smith és munkatársai [38] az  $f_j$  bizonytalansági paraméterből megpróbálták meghatározni a kinetikai paraméterek szórását. A gondolatmenetük legjobban egy számpéldán érthető meg. Ha a  $k_j = 1,0 \times 10^{10}$  kinetikai paraméter bizonytalansági paramétere  $f_j = 0,3$ , akkor az együttható bizonytalansági tartománya logaritmikus skálán szimmetrikus:  $\log_{10} k_j = 10 \pm 0,3$ , míg lineáris skálán aszimmetrikus:  $k_j = (1,0_{-0,5}^{+1,0}) \times 10^{10}$ . Smith és munkatársai a határok mértani közepét vették:  $k_j = (1,0 \pm 0,71) \times 10^{10}$ . Ez teljesen önkényes lépés, hiszen míg eredetileg  $\ln k_j$  sűrűségfüggvénye volt szimmetrikus, az átalakítás után már  $k_j$  sűrűségfüggvénye lett szimmetrikus. Feltételezték, hogy a legkisebb és legnagyobb még elfogadható érték  $3\sigma$ -nak felel meg, és innen megkapták a sebességi együttható  $1\sigma$  szórását, ebben az esetben a  $0,71/3 \times 10^{10}$  értéket. Ezek után Smith és munkatársai [38] az (1.11) hibaterjedési egyenlet alapján számították a szimuláció eredményének, esetükben a lamináris lángsebességnek a bizonytalanságát. Sajnos az önkényes közbenső lépés miatt a módszerük helytelen.

Számos módszer létezik globális bizonytalanságanálízisre, így például a Fourier Amplitude Sensitivity Test (FAST), a Sobol-indexek módszere, és a Monte-Carlo-analízis. A felsorolt módszerek leírása és jellemzése megtalálható egy nemrégiben megjelent monográfiában [19]. A Monte-Carlo-módszert már több esetben alkalmazták a légkörkémiában. A kémiai kinetika más területén, így az égési reakciók kinetikájának vizsgálatában eddig még nem alkalmaztak globális bizonytalanságanalízist.

A Monte-Carlo-módszer lényege, hogy sok, jellemzően több tízezer paraméterkészletet jelölnek ki véletlenszerűen a modell paramétereinek közös valószínűségi sűrűségfüggvényének megfelelően. A szimulációkat végrehajtják minden egyes paraméterkészlettel, és statisztikai módszerekkel jellemzik a modell eredményeit. A Monte-

Carlo-módszer előnye, hogy a szimulációk számának növelésével a módszer pontossága tetszés szerint növelhető, és a módszer alkalmazható akkor is, ha a paraméterek bizonytalansága nagy és azok erősen korreláltak. A Monte-Carlo-analízis hátránya, hogy nem ad információt arról, hogy mely paraméterek okozzák és milyen mértékben a modell egyes eredményeinek bizonytalanságát. A módszer másik hátránya, hogy sok paraméter esetén kivitelezhetetlenül sok szimulációt kellene végrehajtani. A Monte-Carlo-módszer nem hatékony, mert a véletlenszerűen kiválasztott paraméterkészletek nagyon közel is lehetnek egymáshoz, így gyakran feleslegesen hajtunk végre nagyon hasonló szimulációkat.

A Monte-Carlo-módszer egy továbbfejlesztett változata a latinhiperkocka-elrendezésű mintavételt alkalmazza a paraméterkészletek kiválasztására. Ennél a mintavételi eljárásnál minden paraméter tartományát egyenlő valószínűségű sávokra osztják fel. Ezek után a paraméterkészleteket véletlenszerűen, a paraméterek valószínűségi sűrűségfüggvényeinek megfelelően választják ki, azzal a megkötéssel, hogy egy sávból egyszer választanak ki paraméterértéket. Ez az eljárás biztosítja, hogy ne sorsoljunk ki egymáshoz közeli paraméterkészleteket, vagy más megfogalmazásban, hogy viszonylag kevés szimuláció esetén is hatékonyan vizsgáljuk a modell viselkedését az egész paraméterterben. A *latinhiperkocka-mintavételű Monte-Carlo-analízis* módszerét több esetben alkalmazták már troposzférikai kémiai kinetikai modellek vizsgálatára [39], [40], [41].

#### 1.4. Fontos anyagfajták és fontos reakciólépések azonosítása

A kémiai kinetikai modellezés célja, hogy a leírja a *fontos anyagfajták* koncentrácioprofiljait, illetve, hogy leírjon egyes *fontos jellemzőket*. Fontos anyagfajta bármi lehet, amit a modellező fontosnak tekint; fontos jellemzőre egy példa a lamináris lángsebesség. A reakciómechanizmusok általában tartalmaznak *szükséges anyagfajtákat* is. Ezek nem fontosak, de a jelenlétük szükséges a mechanizmusban a fontos anyagfajták koncentrációinak és a fontos jellemzőknek a pontos számításához. Minden más anyagfajta jelenléte felesleges a mechanizmusban. Egy lehetséges módszer [K10] a felesleges anyagfajták azonosítására a Jacobi-mátrix vizsgálatán alapul. A normált Jacobi-mátrix  $\partial \ln f_j / \partial \ln w_i$  eleme megmutatja, hogy a  $j$ -edik anyagfajta koncentrációváltozási sebessége milyen mértékben változik meg, ha az  $i$ -edik anyagfajta koncentrációja kissé megváltozik. Ha az eltérés négyzetösszegét minden fontos anyagfajta összeszűkítjük, a kapott  $B_i$  érték megmutatja azt, hogy egy adott anyagfajta koncentrációjának kis megváltozása milyen hatással van az összes fontos anyagfajta koncentrációjára:

$$B_i = \sum_j \left( \partial \ln f_j / \partial \ln w_i \right)^2. \quad (1.16)$$

A nagy  $B_i$  értékkel jellemzett anyagfajták szoros kapcsolatban vannak a fontos anyagfajtákkal, és ezért szükségesek a mechanizmusban. A következő lépésben ezeket az anyagfajtákat is bele vesszük az összegzésbe, és a  $B_i$  értékeket újraszámítjuk. A legnagyobb  $B_i$  értékkel jellemzett anyagfajtákat újra bele vesszük az összegzésbe, és az iteratív eljárást addig folytatjuk, amíg el nem különül a fontos anyagfajtákhoz sem közvetve, sem közvetlenül nem kapcsolódó anyagfajták, tehát a felesleges anyagfajták csoportja. Mivel nemlineáris kinetikai egyenletek esetén a Jacobi-mátrix függ a koncentrációktól, ezért a fenti eljárást több koncentrációkészletnél, tehát például több időpontnál meg kell ismételni, és csak a minden vizsgálatban feleslegesnek bizonyuló anyagfajta valóban felesleges. Ha egy anyagfajta felesleges, akkor az összes azt fogyasztó reakciót is törölni lehet a mechanizmusból. A felesleges anyagfajták azonosításának további részleteit tartalmazza a [K10] közlemény.

A gázkinetikai reakciómechanizmusok vizsgálatára elkészítettük a KINALC nevű programot [H17], amely számos mechanizmus-vizsgálati eljárást tartalmaz. A fenti módszert is beépítettük a KINALC programba, annak CONNECT nevű moduljaként.

A koncentrációérzékenységi mátrix főkomponens-analízise [K1] azt vizsgálja, hogy a paraméterek értékének kis megváltozása milyen hatással van a következő célfüggvény értékére:

$$e(\mathbf{p}) = \int_{z_1}^{z_2} \sum_i \left( \frac{Y_i^*(z) - Y_i(z)}{Y_i(z)} \right)^2 dz, \quad (1.17)$$

ahol  $Y_i(z)$  a modell  $i$ -edik változójának a független változó  $z$  értékénél a névleges paraméterkészlettel számított értéke, míg  $Y_i^*(z)$  a megfelelő olyan érték, amelyet a megváltoztatott paraméterkészlettel számítottunk. A célfüggvénnyel a két érték eltérésének négyzetösszegét számítjuk a független változó ( $z_1, z_2$ ) intervallumában. Az  $e$  célfüggvényt a lokális érzékenységi mátrix felhasználásával a következőképpen [K1] lehet közelíteni:

$$e(\mathbf{a}) \approx (\Delta \mathbf{a})^T \tilde{\mathbf{S}}^T \tilde{\mathbf{S}} (\Delta \mathbf{a}) \quad (1.18)$$

ahol  $\Delta \mathbf{a} = \Delta \ln \mathbf{p}$ , a T index transzponálást jelöl, és az  $\tilde{\mathbf{S}}$  mátrixot a következőképpen kapjuk:

$$\tilde{\mathbf{S}} = \begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{S}}_1 \\ \tilde{\mathbf{S}}_2 \\ \vdots \\ \tilde{\mathbf{S}}_n \end{bmatrix} \quad (1.19)$$

Az  $\tilde{\mathbf{S}}_m = \{\partial \ln Y_i(z_m) / \partial \ln p_k\}$  érzékenységi mátrixok a független változó értékeinek egy készletéhez tartoznak a ( $z_1, z_2$ ) intervallumban, és ezeknek a mátrixoknak a sorai az (1.17) célfüggvényben szereplő függő változókra vonatkoznak. Látható, hogy az (1.17) egyenletben szereplő integrált az (1.18) egyenletben összegzéssel helyettesítettük. Jelölje  $\boldsymbol{\lambda}$  az  $\tilde{\mathbf{S}}^T \tilde{\mathbf{S}}$  mátrix sajátértékeinek vektorát és  $\mathbf{U}$  a sajátvektorok mátrixát. Az (1.18) célfüggvény az alábbi alakra írható át:

$$e(\mathbf{a}) \approx \sum_i \lambda_i (\Delta \Psi_i)^2 \quad (1.20)$$

ahol a  $\Delta \boldsymbol{\Psi} = \mathbf{U}^T \Delta \mathbf{a}$  transzformált paraméterek az ún. főkomponensek. A sajátvektorok megmutatják, hogy mely paraméterek együttes hatása okozza a célfüggvény nagy megváltozását, a hozzájuk tartozó sajátérték pedig jellemzi a paramétercsoport hatásosságát [H14]. Egy eredeti paraméter akkor hatásos, ha nagy sajátértékkel jellemzett paramétercsoportnak nagy sajátvektor-eleméhez tartozik. A koncentrációérzékenységi mátrix főkomponens-analízisét a továbbiakban *PCAS-módszernek* fogjuk nevezni, az angol elnevezés (principal component analysis of matrix S) alapján. Megmutattuk [K1], [K2], [K10], hogy a PCAS-módszer alkalmas kevesebb reakciólépést tartalmazó (tehát redukált) mechanizmusok előállítására, ha a célfüggvény a fontos és szükséges anyagfajták koncentrációit tartalmazza, és a vizsgált paraméterek az egyes reakciólépések preexponenciális tényezői. Ezt a módszert alkalmazza a KINALC program [H17] PCAS-modulja.

Redukált mechanizmusok előállítására egy másik módszer [K6], [H2], [H3], [H4], [H10] az  $\mathbf{F}$  reakciósebesség-érzékenységi mátrix főkomponens-analízise, amit *PCAF-módszernek* fogunk nevezni. Ebben az esetben a célfüggvény a következő alakú:

$$e' = \sum_{i=1}^m \left( \frac{f_i^*(z) - f_i(z)}{f_i(z)} \right)^2 \quad (1.21)$$

ahol  $f_i$  és  $f_i^*$  az (1.1) kinetikai differenciálegyenlet-rendszer jobb oldala, a paraméterek eredeti, illetve megváltoztatott értékénél számítva. A célfüggvényt közelítően az alábbi módon [K6] is lehet számítani:

$$e'(\boldsymbol{\alpha}) \approx (\Delta\boldsymbol{\alpha})^T \tilde{\mathbf{F}}^T \tilde{\mathbf{F}} (\Delta\boldsymbol{\alpha}) \quad (1.22)$$

ahol  $\tilde{\mathbf{F}} = \{(p_k / f_i)(\partial f_i / \partial p_k)\}$  az a normált sebességérzékenységi mátrix, amelynek sorai megfelelnek az (1.21) célfüggvényben szereplő változóknak. Az  $\tilde{\mathbf{F}}$  mátrix elemeit algebrai úton lehet számítani, míg az  $\tilde{\mathbf{S}}$  mátrix számításához gyakorlatilag mindig differenciálegyenlet-rendszert kell megoldani. Ha az  $\mathbf{f}$  függvény az (1.1) kinetikai differenciálegyenlet-rendszer jobb oldala, és a  $\mathbf{p}$  paraméterek a reakciólépések preexponenciális tényezői, akkor az  $\tilde{\mathbf{F}}$  mátrix elemei egyszerűen számíthatók [K6] a reakciólépések sebességéből, az anyagfajták termelődési sebességéből, és a sztöchiometriai mátrixból. Ha a célfüggvényben a hőmérsékletet is tekintetbe vesszük, akkor az (1.1b) egyenlet jobb oldala paraméterek szerinti parciális deriváltjainak számításához a reakcióentalpiákat és a reakcióelegy hőkapacitását is figyelembe kell venni. Az  $\tilde{\mathbf{F}}^T \tilde{\mathbf{F}}$  mátrix sajátérték-sajátvektor analízise megadja, hogy mely paraméterek együttes megváltoztatásának van nagy hatása a célfüggvényben szereplő változók termelődési sebességeire, és hogy mennyire hatásos a paraméterek megváltoztatása. A PCAS-módszerhez hasonlóan, a PCAF-módszerrel is meghatározható a fontos reakciólépések listája, ha a vizsgált paraméterek a reakciólépések preexponenciális együtthatói, és a célfüggvényben vizsgált változók a fontos és szükséges anyagfajták koncentrációi. A KINALC program [H17] PCAF-modulja segítségével a módszer könnyen alkalmazható tetszőleges gázkinetikai mechanizmus vizsgálatára.

Bár a PCAS- és a PCAF-módszer hasonlóan tűnik, a két módszer alapvetően különböző. A PCAF-módszer célfüggvényében az anyagfajták termelődési sebessége található, és az  $\mathbf{F}$  mátrix az (1.1) differenciálegyenlet jobboldalából analitikusan számítható. A PCAS-módszer célfüggvényében az anyagfajták integrálással kapott koncentrációja található, és az  $\mathbf{S}$  mátrixot az (1.2) érzékenységi differenciálegyenlet-rendszer megoldásával kaphatjuk. Más szóval, a PCAS-módszer azt vizsgálja, hogy a paraméterek megváltoztatása milyen hatással van a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásának eredményére, míg a PCAF-módszer azt nézi, hogy a paraméterváltoztatás milyen hatással van a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer jobb oldalára.

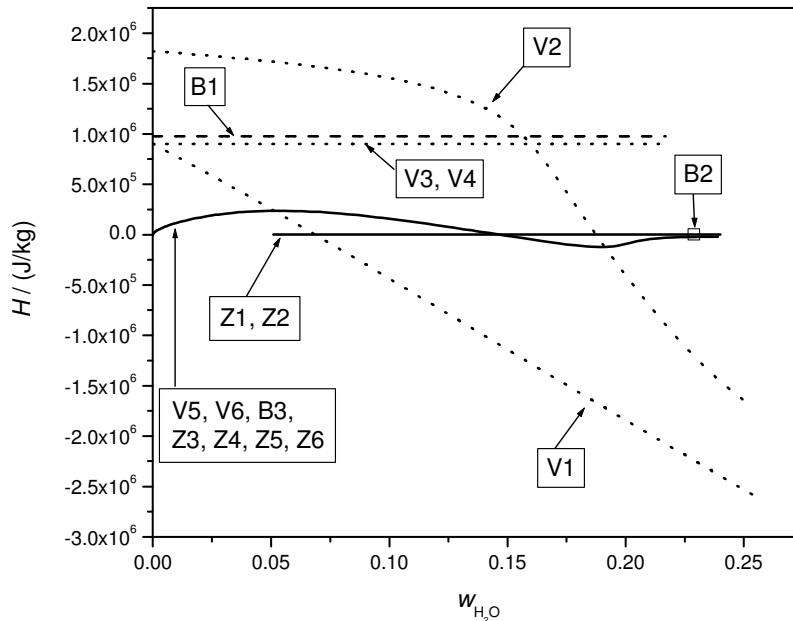
Ha a reakciók fontosságát a PCAF-módszerrel az idő vagy távolság egy intervallumán vizsgáljuk, az analízist meg kell ismételni a független változó több értékénél. Ha két különböző modellt, például egy robbanás- és egy lángmodell ugyanazon reakciómechanizmus alapján azonos koncentráció- és hőmérsékletfüggvényeket ad, akkor a PCAF-analízis teljesen azonos reakciófontosságokat fog jelezni. A PCAS-módszer ezzel szemben a lokális érzékenységi mátrixokat vizsgálja, amely a paraméterek perturbációjának hatását írja le egy adott modellben, és emiatt ugyanazon kinetikai mechanizmushoz és hasonló koncentrációfüggvényekhez nagyon különböző érzékenységi függvények tartozhatnak. Ezen

kívül, mivel a PCAS-módszer az integrált eltéréseket vizsgálja (l. az (1.17) egyenletet), ezért a módszerrel kimutatott reakciófontosságok mindig a független változó egy intervallumához tartoznak.

Adibatikus modellek esetén egy reakciólépés hőhatása megváltoztatja a reakcióelegy hőmérsékletét, és így hatással lehet a többi reakciólépés sebességére. Ezt a reakciólépések közötti *hőmérsékleti csatolásnak* nevezik. Izoterm és rögzített hőmérsékletprofilú modellekben nincs hőmérsékleti csatolás a reakciólépések között. Térben inhomogén reakciórendszereknél gyakori, hogy az egyik helyen egy reakciólépés olyan reaktív anyagfajta termel, amely egy másik helyen megnöveli más reakciólépések sebességét. Ezt a hatást *diffúziós csatolásnak* nevezik. Vajda és munkatársai [22] vizsgálták a hőmérsékleti és diffúziós csatolás szerepét a hidrogén égése modelljeiben. Arra az eredményre jutottak, hogy térben homogén reakciórendszerek pontos szimulációjához nagy, részletes reakciómechanizmusra van szükség, és ugyanazok a reakciólépések fontosak hőmérsékleti csatolással és a nélkül. Azt állították, hogy egyidejű hőmérsékleti és diffúziós csatolás esetén a legtöbb reakciólépés elhagyható a mechanizusból, ezért a lángok sokkal kisebb reakciómechanizmus felhasználásával modellezhetők, mint a homogén robbanások. A [22] közlemény egyik alapötlete, hogy a hőmérsékleti és diffúziós csatolás hatása úgy tanulmányozható, hogy a megfelelő csatolással és a nélkül tervezett hasonló modelleket vizsgálják meg. Vajda és munkatársai [22] légköri nyomású, sztöchiometrikus hidrogén–levegő elegyek égését vizsgálták, és a következő rendszerek modelljeinek számított érzékenységi függvényeit hasonlították össze: (V1) izoterm robbanás,  $T = 920$  K; (V2) izoterm robbanás,  $T = 1500$  K; (V3) adiabatikus robbanás,  $T_0 = 920$  K kezdeti hőmérséklettel; (V4) robbanás, a rögzített hőmérsékletprofil azonos volt a V3 robbanásával, (V5) adiabatikus égőfej stabilizálta láng,  $T_c = 298$  K hideg oldali gázhőmérséklettel; (V6) égőfej stabilizálta láng, a rögzített hőmérsékletprofil azonos volt a V5 lángéval. A V1, V2, V3, és V5 rendszer esetén a reakciólépések fontosságát a PCAS-módszerrel határozták meg.

Noha a cél az volt, hogy hasonló rendszereket vizsgáljanak, valójában a fenti rendszerek jelentősen eltérnek egymástól. Az 1.1. ábra bemutatja, hogy az egyes modellek esetén nagyon különböző módon változik a rendszerek fajlagos entalpiája a víz tömegtörtje függvényében. Emiatt az egyes modellek esetén a koncentráció–hőmérséklet profilok is nagyon különbözőek voltak.

Brown és munkatársai [42] ugyancsak azt vizsgálták a PCAS-módszerrel, hogy ugyanaz a reakciómechanizmus milyen mértékben redukálható különböző fizikai körülmények között. Kijelentették, hogy „az égető típusa alapvetően meghatározza a mechanizmusredukciót az áramlásdinamika és a kémiai folyamatok eltérő csatolásai miatt”. Brown és munkatársai  $\varphi = 0,8, 1,0,$  és  $1,6$  ekvivalenciaarányoknál vizsgáltak egy általuk felújított hidrogénégési mechanizmust és a GRI-mechanizmus 1.2 változatának [14] hidrogénoxidációs részét, valamint tanulmányoztak két metánoxidációs mechanizmust is. Brown és munkatársai a következő hidrogénégési modelleket vizsgálták: (B1) adiabatikus robbanás,  $T_0 = 970$  K; (B2) stacionárius jól kevert reaktor  $3 \times 10^{-3}$  s tartózkodási idővel és  $300$  K beáramló gáz hőmérséklettel; (B3) adiabatikus szabadon terjedő láng,  $T_c = 300$  K. Brown és munkatársai teljes mechanizmusa 28 reverzibilis reakciót tartalmaz, míg sztöchiometrikus égés esetén a redukált mechanizmusok 19, 18, illetve 19 reakciót tartalmaztak rendre a robbanás, a jól kevert reaktor, illetve a lamináris láng esetén. Az eredmények értelmezésekor a redukált mechanizmusok különbözőségét annak tulajdonították, hogy lángok és jól kevert reaktorok esetén a gyökök forrása a diffúzió illetve a keveredés, és nem a lánckezdő reakciólépések. Mint azt az 1.1. ábra mutatja, Brown és munkatársai sem úgy választották meg a vizsgált modelleket, hogy közel legyenek egymáshoz az egyes rendszerek fajlagos entalpiái.



1.1. ábra. A reakcióelegy fajlagos entalpiájának változása a víz móltörtjének függvényében, légköri nyomású, sztöchiometrikus hidrogén–levegő elegyek égése során, különböző körülmények között. A V és a B sorozatú modelleket Vajda és munkatársai [22], illetve Brown és munkatársai [42] közleményei vizsgálták. A Z sorozatú modellek elemzése Zsély és munkatársai [D10] [D11], [D12] közleményeiben, illetve az értekezés 4. fejezetében található.

Vajda és munkatársai [22], valamint Brown és munkatársai [42] közleményei nagyon értékesek, ugyanakkor legalább annyi kérdést vetnek fel, mint amennyit megválaszolnak. Hogyan lehet a robbanásoknak és a lángoknak a hőmérsékleti és diffúziós csatolással és azok nélkül felállított modelljeinek kezdeti és peremfeltételeit úgy megválasztani, hogy a számított koncentrációk közel legyenek egymáshoz? Nem vizsgálták a rendszereket tágabb ekvivalenciaarány tartományban és nem használták a PCAF-módszert a PCAS-módszer mellett. Nem vizsgálták a hőmérsékletprofil rögzítésének kapcsolatát a mechanizmusredukcióval lángok esetén. Vajda és munkatársai [22] csak égőfej stabilizálta lángokat, míg Brown és munkatársai [42] csak szabadon terjedő lángokat vizsgáltak. Nyitott kérdés, hogy hogyan viszonyulnak egymáshoz a kétféle lángtípusban alkalmazható redukált modellek. Ezekre a kérdésekre a 4.5. alfejezetben válaszolunk.

### 1.5. A kvázistacionárius közelítés

Az összetett kémiai kinetikai rendszerek differenciálegyenlet-rendszerei általában többváltozósak és nemlineárisak, emiatt analitikus megoldásuk általában nem lehetséges. A kinetikai differenciálegyenlet-rendszerek gyakran merevek is, így numerikus megoldásuk viszonylag lassú a merevség kezeléséhez szükséges számításgényes algoritmus és a sok csatolt változó miatt.

Tekintsük az alábbi általános alakú kinetikai differenciálegyenlet-rendszert:

$$d\mathbf{Y}/dt = \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}), \quad \mathbf{Y}(0) = \mathbf{Y}^0 \quad (1.23)$$

A rendszer egyszerűsítésének egyik módja a kvázistacionárius közelítés alkalmazása, amely szerint a változókat nem-kvázistacionárius (más néven *lassú*) és kvázistacionárius (más néven *gyors*) változókra osztjuk fel:  $\mathbf{Y}=(\mathbf{Y}^{(1)}, \mathbf{Y}^{(2)})$ . Ennek megfelelően két részre oszthatjuk fel az (1.23) egyenletrendszer jobb oldalának vektorát is:  $\mathbf{f}=(\mathbf{f}^{(1)}, \mathbf{f}^{(2)})$ . A nem-kvázistacionárius anyagfajták koncentrációit az eredeti differenciálegyenlet-rendszer  $\mathbf{f}^{(1)}$  részrendszerének megoldásával, míg a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációit az  $\mathbf{f}^{(2)}$  differenciálegyenletek jobb oldalának nullázásával kapott algebrai egyenletrendszer megoldásával kaphatjuk meg:

$$d\mathbf{Y}^{(1)}/dt = \mathbf{f}^{(1)}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}), \quad \mathbf{Y}^{(1)}(0) = \mathbf{Y}_0^{(1)} \quad (1.24a)$$

$$\mathbf{0} = \mathbf{f}^{(2)}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}) \quad (1.24b)$$

Az (1.24a) differenciál- és az (1.24b) algebrai egyenletrendszerek a közös változók miatt csatoltak, és ezért csak együtt oldhatók meg.

A kvázistacionárius közelítés alkalmazása sikeres, ha az (1.23) differenciálegyenlet-rendszer és az (1.24) csatolt algebrai és differenciálegyenlet-rendszer megoldása közel azonos. Az adott feladattól függ, hogy mit tekinthetünk „közel azonosnak”, de a kémiai kinetikai gyakorlatban, ha két rendszer megoldásának legnagyobb eltérése minden változó esetén kisebb, mint 1%, akkor a két megoldás közel azonosnak tekinthető.

A kvázistacionárius közelítés felfedezőjének általában Bodensteint tartják [43], [44], de az angolok mellette Underhill és Chapman [45], az oroszok pedig Semenov [46] [47] nevét szokták a felfedezők közt felsorolni. A kvázistacionárius közelítés burkolt vagy nyílt alkalmazása több ezer kémiai kinetikai közleményben megtalálható, és még a kvázistacionárius közelítés elméletével is több mint 50 közlemény foglalkozik. A kvázistacionárius közelítés alkalmazhatóságával foglalkozó kutatások történetét a [D1] közleményünkben dolgoztuk fel. E szerint a kvázistacionárius közelítés alkalmazásának története három nagy korszakra osztható. Korábban (1913–1960) már kellően pontos reakciókinetikai méréseket tudtak végezni és a mérési adatokat megpróbálták összehasonlítani a feltételezett kinetikai differenciálegyenlet megoldásával. Számítógép hiányában numerikus megoldásra csak korlátozott mértékben volt lehetőség, azonban a kvázistacionárius közelítés alkalmazásával egyes esetekben az analitikusan nem megoldható differenciálegyenlet-rendszert analitikusan megoldhatóvá lehetett átalakítani. Ilyen a kvázistacionárius közelítés tankönyvi példája, a  $\text{H}_2\text{--Br}_2$  rendszer is. Később (1960–1971) már ugyan sok kémiai tanszék rendelkezésére is állt számítógép, de kiderült, hogy a legtöbb kémiai kinetikai probléma mechanizmusa merev differenciálegyenlet-rendszer felírására vezet, és az ilyeneket az addig általánosan használt differenciálegyenlet-megoldó programokkal nem lehetett megoldani. A kvázistacionárius közelítés alkalmazásával a merev differenciálegyenlet-rendszereket gyakran nem-merevvé lehetett átalakítani [48] és így azokat a hagyományos programokkal is meg lehetett numerikusan oldani. A Gear-algoritmus [49] közlése után (1971) már merev differenciálegyenlet-rendszereket is meg lehetett oldani numerikusan, így attól fogva (1971–napjainkig) már tetszőleges reakciómechanizmus és reakciókörülmény esetén össze lehetett hasonlítani a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldását a kvázistacionárius közelítés alkalmazásával és a nélkül. A két megoldás gyakran nem egyezett, ezért Edelson és munkatársai a kvázistacionárius közelítés alkalmazásának abbahagyását követelték [50], [51]. A kvázistacionárius közelítést azonban máig gyakran alkalmazzák a reakciómechanizmusok értelmezésére és egyszerűsítésére, valamint kémiai kinetikai szimulációk gyorsítására. Peters

és munkatársai [52], [53] számos égéskinetikai mechanizmust egyszerűsítettek 2–4 összevont reakciólépést tartalmazó vázmechanizmussá a kvázistacionárius közelítés alkalmazásával. Az ilyen vázmechanizmusokkal olyan áramlásdinamikai szimulációkat is végre lehet hajtani, amelyeket számítástechnikai korlátok miatt a részletes mechanizmusokkal nem. A kvázistacionárius közelítés számtalan gyakori alkalmazása ellenére a [D1] cikk megjelenéséig nem közöltek olyan eljárást, amellyel általános esetben a kvázistacionárius közelítés hibáját lehet számítani.

Számos cikk foglalkozott azzal, hogy milyen körülmények között, mely anyagfajtákra alkalmazható a kvázistacionárius közelítés. A cikkek egy részében (pl. [51], [54], [55]) részletes reakciómechanizmusokat szimuláltak a kvázistacionárius közelítés alkalmazásával és a nélkül, és a két megoldást összehasonlították. Ilyen módon csak egy-egy adott rendszerre és reakciókörülményre lehetett megállapítani a kvázistacionárius közelítés alkalmazhatóságát, és semmilyen általános szabályt nem tudtak megállapítani. Más közleményekben a kvázistacionárius közelítés alkalmazhatóságát vizsgálták gyakran alkalmazott kis modellrendszerek esetén. Különösen sok cikk foglalkozott a kvázistacionárius közelítés alkalmazásával a Michaelis–Menten-féle reakciómechanizmusnál (l. pl. [56]). A kvázistacionárius közelítés alkalmazhatósága tárgyalható a szinguláris perturbáció elmélete alapján (l. Klonowski [57] áttekintő közleményét). Ennek az irányzatnak a fő eredménye, hogy a Tikhonov-tétel [58] alapján szükséges feltételeket lehet adni a kvázistacionárius közelítés alkalmazhatóságára. Ezt az elméletet azonban nem tudták alkalmazni arra, hogy a kvázistacionárius közelítés hibáját számítsák tetszőleges reakciómechanizmus esetén.

A kvázistacionárius közelítés irodalmában találtunk egy figyelemre méltó cikket [59]. A cikk szerzője Frank-Kamenetskii, aki a kémiai kinetika és a vegyészmérnöki tudományok egyik klasszikusa. Ez a cikk eddig csak néhány hivatkozást kapott [60], [61], [62] és ezek is jóformán csak megemlítették a létezését. Sőt, az egyik idéző cikkben [60] részletezés nélkül azt állapították meg, hogy Frank-Kamenetskii cikke matematikailag pontatlan. A cikk ismeretlenségéhez hozzájárult, hogy 1940-ben jelent meg orosz nyelven. Úgy gondoltuk, hogy a cikkben fontos és továbbfejleszhető gondolatok vannak, azonban a cikk helyenként túlságosan tömör és a levezetések feltételezéseit sem indokolta meg kellőképpen. Ezért elkészítettük Frank-Kamenetskii cikkének angol fordítását és ahhoz részletes megjegyzéseket fűztünk [D2]. Ezekben a megjegyzésekben kifejtettük, igazoltuk vagy cáfoltuk a szerző előfeltevéseit.

Jelölje  $\boldsymbol{\varepsilon}$  a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációja számításánál elkövetett hibák vektorát. Frank-Kamenetskii közleményének [59], [D2] lényege, hogy a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer jobb oldalát Taylor-sorba fejti a kvázistacionárius hibák vektorának megfelelően:

$$\frac{dY_i}{dt} + \frac{d\varepsilon_i}{dt} = f_i(\mathbf{Y}) + \sum_k f_{ik} \varepsilon_k, \quad (1.25)$$

ahol  $f_{ik} = \partial f_i / \partial Y_k$ , majd kifejezi az  $i$ -edik anyagfajta kvázistacionárius koncentrációja hibáját:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{f_{ii}} \left[ \frac{dY_i}{dt} + \frac{d\varepsilon_i}{dt} - \sum_{i \neq k} f_{ik} \varepsilon_k \right], \quad (1.26)$$

ahol tehát  $f_{ii}$  a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer Jacobi-mátrixa főátlójának  $i$ -edik eleme. Frank-Kamenetskii megmutatta, hogy  $|f_{ii}|$  az  $i$ -edik anyagfajta élettartamának reciproka. Az anyagfajta élettartamát a következő alfejezet elején tárgyaljuk részletesebben. Ha a



kvázistacionárius közelítés okozta relatív hiba kicsi, tehát  $\varepsilon_i \ll Y_i$ , akkor az (1.25) egyenletből a következő egyenlőtlenség vezethető le:

$$\left| \frac{d \ln a_m}{dt} \right| \ll |j_{ii}|, \quad (1.27)$$

ahol  $a_m$  a leggyorsabban változó koncentrációjú nem-kvázistacionárius anyagfajta koncentrációja. Frank-Kamenetskii szerint tehát a kvázistacionárius közelítés alkalmazásának feltétele, hogy minden kvázistacionárius anyagfajta élettartamának sokkal kisebbnek kell lennie, mint a leggyorsabban változó nem-kvázistacionárius anyagfajta koncentrációja változásának karakterisztikus ideje. Ez utóbbi mennyiség nevezhető a reakció lezajlása karakterisztikus idejének is.

Frank-Kamenetskii levezetése nem használja ki a Taylor-sorfejtés nyújtotta előnyöket. Maga a sorfejtés csak akkor igaz, ha speciális módon értelmezzük a kvázistacionárius közelítés hibáját. Frank-Kamenetskii nem vizsgálja, hogyan számítható ki a kvázistacionárius közelítés hibája, ha egyszerre több anyagfajta alkalmazzuk a közelítést. Ezeket a témákat tárgyaljuk ennek az értekezésnek az 5. fejezetében.

## 1.6. Lassú sokaságok kémiai kinetikai rendszerekben

Egy anyagfajta élettartama az az időtartam, amennyi idő alatt a koncentrációja  $e$ -ed részére csökken, ha az összes többi anyagfajta koncentrációja közben állandó marad. Ha egy anyagfajta csak elsőrendű reakciólépésekben fogy, akkor az élettartama a sebességi együtthatók összegének reciproka:  $\tau = 1 / \sum_j k_j$ . Így számítható például a gerjesztett részecskék élettartama fotokémiai rendszerekben (l. [1], 367. oldal).

A légkörben a gyökkoncentrációk kicsik, ezért a  $2A \rightarrow B$  típusú reakciólépések (pl.  $2 \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ ) hiányoznak a légkörkémiail mechanizmusokból. A légkörkémiában ezért a koncentrációváltozási sebességeket  $dY_i/dt = P_i - L_i Y_i$  általános alakban szokás felírni, ahol a  $P_i$  termelő és  $L_i$  fogyasztó tagok függetlenek  $Y_i$  koncentrációjától, de függenek a többi anyagfajta koncentrációjától. A légkörkémiában egy anyagfajta élettartamának szokásos [63] definíciója  $\tau_i = 1/L_i$ .

Egy tetszőleges kémiai mechanizmusban, mint a legtöbb égési mechanizmusban is, másodrendű reakciók és  $2A \rightarrow B$  típusú reakciólépések is vannak, ezért a fenti definíciók nem használhatók. Számítsuk ezért az anyagfajta élettartamát az alábbi módon:

$$\tau_i = -\frac{1}{j_{ii}} \quad (1.28)$$

ahol  $j_{ii}$  az adott koncentrációkésletnél számított Jacobi-mátrix főátlójának  $i$ -edik eleme. Megjegyezzük, hogy elemi reakciókból álló mechanizmus esetén  $j_{ii}$  mindig negatív szám, ha az  $i$ -edik anyagfajtának van fogyasztó reakciója. Csak akkor kaphatunk pozitív Jacobi főátló elemet, ha a mechanizmusban  $X \rightarrow 2X$  vagy  $2X \rightarrow 3X$  típusú, egylépéses autokatalitikus reakciólépés található. Az (1.28) egyenlettel megadott mennyiség a kinetikai élettartam általánosítása, hiszen tetszőleges mechanizmus esetén számítható, és könnyen belátható, hogy fotokémiai és légkörkémiail rendszerekben az ott alkalmazott élettartam-definícióval azonos [D1].

A kvázistacionárius közelítés vizsgálatakor felmerült, hogy az egyes anyagfajtákhoz élettartam rendelhető, amely kapcsolatos a koncentrációváltoztatás hatására bekövetkező változással. A hosszú élettartamú, ún. lassú változók esetén az eredeti és a megváltoztatás utáni trajektória távolsága a reakció előrehaladtával közel azonos marad, míg a rövid élettartamú, ún. gyors változók esetén a megzavarás után az anyagfajta trajektóriája visszatér az eredeti trajektóriához. Ezt Klonowski az áttekintő cikkében [57] úgy írta le, hogy „a gyors változók elfelejtik kezdeti értéküket”. A kvázistacionárius közelítés úgy is felfogható, hogy a nem kvázistacionárius anyagfajták koncentrációjából algebrai úton kiszámítható egy kvázistacionárius pont. Bárhonnan is indulnak a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációi, előbb-utóbb ezek a koncentrációk a kvázistacionárius pont közelében lesznek.

Stabil stacionárius rendszerben, ha egyetlen anyagfajta koncentrációját változtatjuk meg  $\Delta y_i^0$  értékkel úgy, hogy a koncentráció-változtatás elég kicsi ahhoz, hogy rendszer lineárisan reagáljon, és hogy a koncentráció visszatérése alatt a többi anyagfajta koncentrációja csak elhanyagolható mértékben változzon meg, akkor a koncentráció visszatérése a következő exponenciális függvénnyel írható le:

$$\Delta y_i'(t) = \Delta y_i^0 e^{j_i t} \quad (1.29)$$

Rövid élettartamú anyagfajták esetén a fenti feltételek gyakran teljesülnek, ezért azok koncentrációja megzavarás után gyorsan visszatér az eredeti értékéhez, a visszatérés egyetlen exponenciális függvénnyel határozható meg, és az exponenciális függvény együtthatója egyértelmű kapcsolatban van az anyagfajta élettartamával.

Nem ilyen a helyzet, ha egyszerre több anyagfajta koncentrációját változtatjuk meg egy  $\Delta \mathbf{y}^0$  vektornak megfelelően. Ekkor lineáris közelítés esetén a koncentrációk változása a

$$\Delta \mathbf{y}'(t) = \Delta \mathbf{y}^0 e^{\mathbf{J}t} \quad (1.30)$$

függvénnyel írható le, ahol mátrix exponenciális függvénye az exponenciális függvény sorfejtése alapján értelmezhető. Az (1.30) függvényt átírva csak skalárváltozójú függvényeket tartalmazó alakra, az egyes anyagfajták koncentrációváltozását exponenciális függvények összege adja meg, ahol az egyes exponenciális függvények együtthatói a Jacobi-mátrix sajátértékei. Ekkor tehát már nincsen kapcsolat a koncentrációváltoztatás utáni visszatérés sebessége és az egyes anyagfajták élettartama között.

Több anyagfajta koncentrációjának egyidejű változtatása esetén is lehetséges, hogy egyetlen exponenciális függvény írja le a perturbáció utáni koncentrációváltozást, ha megfelelő irányból térnek vissza a koncentrációk. Jelölje  $\mathbf{W}$  illetve  $\mathbf{V}$  a baloldali illetve a jobboldali sajátvektorok mátrixát. Jelöljön  $\mathbf{\Lambda}$  egy olyan diagonális mátrixot, amelyben a főátló elemei a Jacobi-mátrix sajátértékei. A Jacobi-mátrix sajátérték-sajátvektor felbontása szerint:

$$\mathbf{\Lambda} = \mathbf{W} \mathbf{J} \mathbf{V} \quad (1.31)$$

Jelölje  $\lambda_j$  a Jacobi-mátrix  $j$ -edik sajátértékét és  $\mathbf{w}_j$  a hozzá tartozó baloldali sajátvektort. Ha a koncentrációk megváltozása  $\Delta \mathbf{y}^0 = \alpha \mathbf{w}_j$  alakban írható le, ahol  $\alpha$  kis skalár szám, akkor mindegyik koncentráció visszatérése egyetlen exponenciális függvénnyel írható le:

$$\Delta y_j'(t) = \Delta y_j^0 e^{\lambda_j t} \quad (1.32)$$

Látható tehát, hogy több anyagfajta kis koncentrációváltoztatása esetén is rendelkeznek a kémiai kinetikai rendszerhez élettartamok, de ezek az élettartamok nem anyagfajtákhoz, hanem perturbációs irányokhoz tartoznak, amiket *módusoknak* neveznek. Mivel az  $n \times n$  méretű Jacobi-mátrixnak  $n$  sajátértéke van, ezért a módusok száma azonos a változók számával. Az élettartamokat a Jacobi-mátrix sajátértékei, a megfelelő perturbációs irányokat pedig az ezekhez tartozó baloldali sajátvektorok határozzák meg. Ezeket az „élettartamokat” szokás időskáláknak hívni, ezek vizsgálatát pedig időskála-analízisnek. Lineáris rendszer esetén (a kémiai kinetikában ez azt jelenti, hogy a reakciómechanizmus csak elsőrendű reakciólépésekből áll), a Jacobi-mátrix független a változók értékétől (a koncentrációktól). Nemlineáris rendszer esetén a Jacobi-mátrix függ a változók értékétől, tehát a legtöbb kémiai kinetikai rendszer esetén a Jacobi-mátrix és így a helyi időskálák függenek a koncentrációkészlettől. Más szóval, az időskálák csak a koncentrációter egy adott pontjához tartoznak, és helyről helyre változnak.

Lam és Goussis átfogó elméletet dolgoztak ki [64], [65], [66], [67], [68], [69], [70], [71] reakciómechanizmusok vizsgálatára, amely a fenti időskála-analízisen alapul. Ezt a mechanizmusvizsgálati módszert *számítógépes szinguláris perturbációnak* (computational singular perturbation, CSP) nevezték. A CSP-analízis során a vizsgálandó mechanizmuson alapuló kémiai kinetikai modellt szimulálták néhány jellemző körülménynél, majd több koncentrációkészletnél elvégezték a Jacobi-mátrix sajátérték-sajátvektor analízisét, és annak alapján a következőkben részletezett módon számos kémiai kinetikai következtetést vontak le.

A kémiai kinetikában szokásos eljárás, hogy ha a szimuláció időtartama alatt egy anyagfajta koncentrációja nem változik lényegesen (pl.  $<0,1\%$ ), akkor azt állandónak tekintik. A kvázistacionárius közelítés szerint ha egy anyagfajta élettartama nagyon rövid, akkor annak koncentrációját algebrai egyenlettel lehet számítani. Csak a nem állandó koncentrációjú és nem kvázistacionárius anyagfajta koncentrációváltozását kell differenciálegyenlet-rendszer megoldásával számítani.

A CSP-elmélet szerzői az anyagfajta helyett a módusokat sorolták csoportokba. Az *alvó módusok* időskálája sokkal hosszabb, mint a szimuláció teljes ideje. Az ezekhez a módusokhoz tartozó sajátértékek abszolút értéke kicsi. A *kimerült módusok* időskálája sokkal rövidebb, mint a szimuláció teljes ideje és ekkor a megfelelő sajátérték abszolút értéke nagy. Lam és Goussis szerint, ha egy szimulációt tetszőleges kiindulási koncentrációkészlettől indítanak, akkor a gyors módusok egymás után merülnek ki. A reakcióidő előrehaladtával az alvó módusok felébredhetnek, és *aktív módusokká* válhatnak. A CSP-módszer szerint sok koncentrációkészletnél végzik el az időskála-analízist és a mindegyik analízisnél tapasztalt közös jellemzőket használják fel a mechanizmus egyszerűsítésére. A sajátvektorok mátrixa alapján azonosítható, mikor rendelhető egy gyors módus egyetlen anyagfajtaához. Így jelölték ki a kvázistacionárius anyagfajtaikat, amelyeket CSP-gyököknek neveztek.

Ha zárt rendszerben játszódnak le kémiai reakciók, akkor egyes jellemzők megőrződnek. A legegyszerűbb ilyen megőrződő jellemző az elemek mólszámának száma a rendszerben. Ha egy koncentrációváltoztatás megváltoztatja az elemek összes mólszámát, akkor onnan biztosan nem tud visszajutni a rendszer az eredeti pontba. Az időskála-analízis során ez úgy jelenik meg, hogy a koncentrációter minden pontjában a Jacobi-mátrixnak biztosan van annyi nulla sajátértéke, ahány megőrzött jellemzője van a rendszernek. A nagyon lassú módusokhoz közel nulla sajátértékek tartoznak, emiatt ezek a módusok a megőrződő jellemzők módusaihoz hasonlóan viselkednek.

A CSP-analízis során megvizsgálják, hogy az egyes módusokat mely reakciólépések sebessége határozza meg. Az egyik módusnál sem jelentős reakciólépéseket feleslegesnek tekintik. Az CSP-analízis alapján előbb elhagyják a felesleges reakciólépéseket, majd kijelölnek kvázistacionárius anyagfajtaikat, alkalmazzák a kvázistacionárius közelítést, és néhány lépéses vázmechanizmust állítanak elő. A CSP-módszer úgy foglалható össze, hogy a

koncentrációtér több pontján időskála-analízist végeznek a Jacobi-mátrix sajátérték-sajátvektor felbontásával, majd a minden pontban közös jellemzők alapján végül egy vázmechanizmust állítanak elő. A KINALC programba [H17] Christos Frouzakis (ETH, Zürich) munkája alapján beépítették a CSP mechanizmusvizsgálati módszert.

Roussel és Fraser [72] is kémiai kinetikai rendszerek időskála-analízisével foglalkozott, de ők nem a koncentrációtér egyes pontjaiban vizsgálták a helyi időskálákat, hanem átfogóan tanulmányozták a kinetikai viselkedést a koncentrációtérben. Kis enzimkinetikai rendszerek vizsgálata alapján leírták, hogy a nagyon különböző időskálák jelenlétének az a következménye, hogy a megoldás trajektóriája lassú sokaságok mentén mozog. Ha egy zárt rendszerben a koncentrációtér tetszőleges pontjából indítjuk a szimulációt, akkor az végül az egyensúlyi pontba jut el, és közben a megőrződő jellemzők mindvégig állandók maradnak. Ha a kémiai kinetikai rendszerben  $n$  anyagfajta és  $n_1$  megőrzendő változó van, akkor a megoldás trajektóriája kezdetben  $n-n_1$  dimenziójú felületen mozoghat. Ha a koncentrációtérben mindenhol  $n_2$  nagyon lassú módus van, akkor valójában  $n-n_1-n_2$  dimenziójú felületen mozoghat már kezdetben is a rendszer. Ahogy az idő előrehalad, először a leggyorsabb módus „cseng le”, és a trajektória megközelít egy  $n-n_1-n_2-1$  dimenziójú felületet. Azért csak megközelíti, mert az exponenciális függvény szerinti megközelítés miatt a felület közelében már nagyon lassú a további közeledés. Ennek megfelelően, ha nagyon sok különböző pontból indulnak a trajektóriák, ezek a felület közelében fognak haladni, de azt nem érik el. Az ilyen geometriai alakzatot *lassú sokaságnak* nevezik. A következőkben pontatlanul, de a tárgyalást leegyszerűsítő módon a sokaságot azonosnak tekintem azzal a felülettel, amely mentén a sokaság található. Amikor a következő módus lecsengése miatt a trajektória eléri a többi változó által megszabott felületet, akkor már egy  $n-n_1-n_2-2$  dimenziójú felület közelében halad a trajektória. A folyamat folytatódhat, mígnem a trajektória 3 dimenziójú, 2 dimenziójú (görbült lemez), 1 dimenziójú (görbe vonal) sokaság közelében halad a koncentrációtérben és végül megérkezik a 0 dimenziójú egyensúlyi pont közelébe. Szerencsés eset, ha a megőrzött változókhoz tartozó módusokon és a nagyon lassú módusokon kívüli többi módus egy gyors és egy lassú időskálájú csoportra osztható. Ha például a lassú időskálájú csoport csak két módusból áll, akkor tetszőleges kezdeti koncentrációkészletből induló szimuláció esetén egy bizonyos idő elteltével a trajektória már biztosan kétdimenziós felület mentén halad, és a rendszer trajektóriáját, tehát az összes koncentráció változását le lehet írni egy kétváltozós differenciálegyenlet-rendszer segítségével.

Maas és Pope [73], [74], [75] ötvözte Roussel és Fraser megközelítését a lassú sokaságok átfogó leírásáról Lam és Goussis javaslatával, hogy a koncentrációtérben pontonként, a Jacobi-mátrix sajátérték-sajátvektor analízisével kell tanulmányozni az időskálákat. Maas és Pope kiszámította és táblázatot függvényként megadta a lassú sokaságokat a koncentrációtérben több reakciórendszer esetén. A lassú sokaságokat ők „természetesen adódó alacsony dimenziójú sokaságoknak” (Intrinsic Low Dimensional Manifolds, ILDM) nevezték. Az ILDM-módszernek nevezett eljárásuk a következő lépésekre bontható fel:

- A koncentrációtér sok pontján elvégezték az időskála-analízist és megállapították, hogy a kezdeti rövid időtartam eltelte után hány dimenziós felület közelében halad a megoldás trajektóriája. Általában a tüzelőanyagok magas hőmérsékletű égése meglepően kis (1–3) dimenziójú sokasággal leírható. Jelöljük  $n_z$ -vel a meghatározandó sokaság dimenzióját.
- Kiválasztottak  $n_z$  számú változót, amelyek függvényében fogják megadni a lassú sokaságokat. Fontos, hogy a sokaság helyileg tetszőleges változók értékének függvényében megadható. Ha azt akarjuk, hogy ugyanazon változókészlet függvényében írjuk le a sokaságot az egész változótérben, akkor általában jó választás a reakció  $n_z$  számú terméke koncentrációinak függvényében megadni a lassú sokaságokat.
- A kiválasztott  $n_z$  számú változó értékeit egy rácsnak megfelelően adták meg, míg a többi változónak a sokasághoz tartozó értékeit egy egyenletrendszer megoldásával kapták. Maas és

Pope eredeti gondolata az volt, hogy a változók terének a sokasághoz tartozó pontjai esetén teljesül, hogy minden vizsgált pontban a Jacobi-mátrix gyors módusaihoz tartozó  $\mathbf{w}_f^i$  sajátvektorok mind merőlegesek az adott ponthoz tartozó sebességvektorra, tehát teljesül

$$\mathbf{W}_f(\mathbf{Y}) \mathbf{f}(\mathbf{Y}) = 0, \quad (1.33)$$

ahol a  $\mathbf{W}_f$  mátrix a  $\mathbf{w}_f^i$  vektorokból áll. Az első vizsgálatoknál azonban kiderült, hogy a  $\mathbf{w}_f^i$  vektorok által bezárt szögek gyakran nagyon kicsik, ami numerikus problémákat okozott. Emiatt a Jacobi-mátrix (1.31) sajátérték-sajátvektor felbontása helyett annak Schur-felbontását [76] alkalmazták:

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{Y}} = (\mathbf{z}_s \ \mathbf{z}_f) \begin{pmatrix} \mathbf{N}_s & 0 \\ 0 & \mathbf{N}_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{z}}_s \\ \hat{\mathbf{z}}_f \end{pmatrix} \quad (1.34)$$

ahol

$$(\mathbf{z}_s \ \mathbf{z}_f) \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{z}}_s \\ \hat{\mathbf{z}}_f \end{pmatrix} = \mathbf{I} \quad (1.35)$$

Jelölje az  $\mathbf{N}_s$  mátrix sajátértékeit  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$ , az  $\mathbf{N}_f$  mátrix sajátértékeit pedig  $\lambda_{m+1}, \dots, \lambda_n$ . A sajátértékek úgy vannak sorba rendezve, hogy  $\text{Re}(\lambda_i) \geq \text{Re}(\lambda_j)$  ha  $i < j$ . Ennek megfelelően a  $\hat{\mathbf{z}}_f$  mátrix oszlopvektorai által kifeszített tér a legkisebb sajátértékekhez, tehát a gyors módusokhoz tartozik. Ebben az esetben is kimondható, hogy ha a rendszer állapotát meghatározó pont (a kémiai kinetikában: koncentrációkészlet) rajta van a sokaságon, akkor a pont sebességvektora (a termelőési sebességek vektora) merőleges a gyors módusok által kifeszített térre:

$$\hat{\mathbf{z}}_f(\mathbf{Y}) \mathbf{f}(\mathbf{Y}) = 0. \quad (1.36)$$

Konvergencia-problémák miatt az (1.36) egyenletrendszer csak különleges numerikus algoritmusokkal oldható meg, és erre az elmúlt évtizedben több különböző ilyen számítási eljárást javasoltak [73], [77], [78].

A fenti eljárással tehát az  $n_z$  számú paraméterező változó függvényében, egy rácson megadták az összes többi változónak a lassú sokasághoz tartozó értékét és így a lassú sokaság helyét a változók terében. Minden rácsponthoz megadták a sebességvektor értékét is. Ezeket az adatokat egy adatbázisban helyezték el. Ezt az adatbázist egy alkalmas program segítségével lehet használni, amelynek ha megadják az  $n_z$  paraméterező változó értékét, akkor az meghatározza a legközelebbi rácspontok helyét, és lineáris interpolációval megadja a sokaság megfelelő pontjának összes koordinátáját a koncentráció térben és az ahhoz tartozó sebességvektort.

Tételezzük fel, hogy az ILDM-módszer alkalmazásának kezdetekor a szimulálandó rendszer trajektóriája már az  $n_z$ -dimenziós sokaság közelében van. Innentől fogva a kinetikai rendszert az  $n_z$  számú paraméterező változót tartalmazó differenciálegyenlet-rendszerrel lehet szimulálni. A paraméterező változók tetszőleges értékéhez az adatbázis alapján meg lehet állapítani azok idő szerinti deriváltját, ami szükséges a differenciálegyenlet-rendszer megoldásához, és az összes koncentráció értékét. Az utóbbi azt jelenti, hogy az ILDM-

módszer alkalmazásakor minden időpontban megkapható az összes koncentráció, mintha a teljes eredeti differenciálegyenlet-rendszert oldottuk volna meg.

Az ILDM-módszer egyrészt gyors, mert a megoldott differenciálegyenlet-rendszer kevés változójú és nem merev, másrészt sok számítógépidőt emészt az állandó keresés az adatbázisban. Metán égése esetén az ILDM-módszerrel számított szimuláció végülis nyolcszor gyorsabb, mint a részletes mechanizmus megoldása [80].

Az elmúlt években több tüzelőanyag magas hőmérsékletű égését modellezték az ILDM-módszer segítségével. A tapasztalatok szerint zárt rendszerben végzett adiabatikus reakció esetén a paraméterező változók  $n_z$  száma hidrogén égésekor egy volt [79], nedves szénmonoxid égése esetén kettő [73], metán égése esetén pedig három [80]. Ez azt jelenti, hogy ezen anyagfajták esetén, magas hőmérsékleten ( $T \geq$  kb. 1000 K) az égés kinetikája meglepően kis dimenziójú sokasággal leírható volt, noha például az általunk létrehozott részletes metánégési mechanizmus 37 anyagfajtát tartalmaz. Ebből két anyagfajta nem-reaktív ütközőpartner ( $N_2$  és Ar), a maradék 35 anyagfajtából pedig nagyjából 20 anyagfajta alkalmazható a kvázistacionárius közelítés, tehát a kvázistacionárius közelítéssel kapott (1.24a) differenciálegyenlet-rendszer 15 változót tartalmaz, míg a lassú sokaságok elméletén alapuló, hasonló pontosságú differenciálegyenlet-rendszer csak 3 változót. Ennek az az oka, hogy a kvázistacionárius közelítés olyan algebrai egyenleteket ad, amelyek a nem-kvázistacionárius változók tetszőleges koncentrációinál használhatók. Ilyen általános egyenletről természetesen kevesebb van, mint a koncentrációtér egy-egy pontja közelében érvényes algebrai összefüggésekből. Ugyanennek az éremnek a másik oldala, hogy a kvázistacionárius közelítéskor csak azokat a gyors időskálákat használjuk fel, amelyek egy-egy anyagfajtahoz köthetők, és ráadásul ugyanazokhoz az anyagfajtákhoz az összes vizsgált körülménynél. A lassú sokaságok megadásakor a gyors időskálák nem feltétlenül kötődnek anyagfajtákhoz és a hozzájuk kapcsolódó fizikai-kémiai folyamatok lehetnek különbözőek a koncentrációtér különböző pontjaiban.

Az ILDM-módszer előnye, hogy segítségével dinamikus rendszert lehet modellezni úgy, hogy az alkalmazott differenciálegyenlet-rendszer változóinak száma azonos a szimulált rendszer dinamikus dimenziójával. Az ILDM-módszer hátránya, hogy a szükséges adatbázis elkészítése új kémiai rendszer szimulációjakor sok munkát és odafigyelést igényel, és csak különleges programmal végezhető. Az adatbázis módszer miatt az ILDM-módszer viszonylag lassú, és sok paraméterező változó esetén irreálisan nagy méretű az adatbázis. Eddig  $n_z=5$  volt az alkalmazott paraméterező változók legnagyobb száma [81].

A lassú sokaságoknak a kémiai kinetikában alkalmazott elméletét fel fogjuk használni az érzékenységi függvények hasonlóságának magyarázatára (4. fejezet), és a repromodellezési eljárás egy új változatának kidolgozásánál (6. fejezet).

## 1.7. Repromodellezés

Ha egy hajót radarhullám ér, az a fémfelületeken egyszer vagy többször tükröződik, és egy része visszaverődik a kibocsátó radarkészülék irányába. A hajó pontos alakjának ismeretében sok számítást igénylő feladat a radarhullám visszavert hányadának meghatározása. Meisel és Collins [82] azt modellezte, hogy tengeri hajók hogyan látják egymást radarjuk ernyőjén. A programjuk először az összes szóba jöhető hajótípus esetén kiszámította a radarhullám visszavert hányadát a hajó elfordulási szögének függvényében, és az értékeket illesztették egy megfelelő függvényvel. Ha két hajó radar-látótávolságba került, nem kellett a bonyolult radarhullám-visszaverődési feladatot megoldani, hanem az adott hajó távolsága és elfordulási szöge alapján, az illesztett függvény felhasználásával kevés számolással megkapták a

visszavert radarhullám energiáját. Mivel gyakran kellett számítani a visszaverődött radarhullámokat két hajó találkozásakor, ezzel a megoldással sok százszorosára tudták felgyorsítani a modell futását a visszavert radarhullámot mindig újra kiszámító változathoz képest. Meisel és Collins [82] szerint ezt az eljárást általánosítani lehet és a javasolt módszert *repromodellezésnek* nevezték el. E szerint egy nagy, összetett modellben először azonosítani kell az olyan sok számolást igénylő részfeladatokat, amelyek csupán egy vagy néhány változó értékétől függenek. A változóknak számos lehetséges értékénél megoldják a részfeladatot, majd az eredményeket illesztik a változók értékének függvényében. Ezt az illesztett függvényt utána akár több ezerszer fel lehet használni az összetett modell megoldása során. Meissel és Collins ezt az eljárást más, ugyancsak nem kémiai modell szimulációjánál is alkalmazta [82].

Dunker felismerte [83], hogy térben inhomogén reakciókinetikai rendszerek modellezésénél, a reakció-advékció-diffúzió parciális differenciálegyenlet-rendszerének numerikus megoldásakor a számítógépidő jelentős részét a kémiai változások szimulációja fogyasztja. Sok számítógépidőt lehet megtakarítani, ha először külön megoldják a kémiai kinetikai differenciálegyenlet-rendszert, és ezt a megoldást illesztett függvény alakjában tárolják. Dunker az illesztett függvény előállítását a reakciómechanizmus *paraméterezésének* nevezte [83]. Dunker az ózon képződését a troposzférában kívánta modellezni. Egy 47 anyagfajta tartalmazó reakciómechanizmusból indult ki. Kiválasztott 10 paraméterező változót (9 összevont anyagfajta koncentrációját és az NO–NO<sub>2</sub>–O<sub>3</sub> egyensúly beállítását jellemző  $\rho$  értéket). Hat változó esetén 2–2 értéket, két változó esetén 3–3 értéket és további két változó esetén 6–6 értéket jelölt ki. Ezek az értékek 20736 rácspontot határoztak meg a paraméterező változók 10-dimenziós terében. Minden egyes  $\mathbf{C}$  rácspont közelében, a  $\mathbf{c}$  koncentrációkészletnél a következő egyenlettel számította a koncentrációváltozást  $\Delta t$  idő elteltével:

$$\begin{aligned} \mathbf{c}(t + \Delta t) = & \mathbf{C}(t + \Delta t) + \sum_{i=1}^N \frac{\partial \mathbf{C}(t + \Delta t)}{\partial c_i^0(t)} (c_i^0(t) - C_i^0(t)) + \\ & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2 \mathbf{C}(t + \Delta t)}{\partial c_i^0(t) \partial c_j^0(t)} (c_i^0(t) - C_i^0(t)) (c_j^0(t) - C_j^0(t)) \end{aligned} \quad (1.37)$$

A fenti Taylor-sor állandó tagját a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásával számította az adott rácspontban, az elsőfokú együtthatóit (vö. az (1.10) egyenlettel) a Green-függvényre vonatkozó (1.9) kezdetiérték-problémának megoldásával, a másodfokú együtthatókat pedig a megfelelő hasonló kezdetiérték-probléma megoldásával határozta meg. Dunker „parametrizált” modellje a részletes mechanizmus kinetikai differenciálegyenlet-rendszerének megoldásához képest 300-szor gyorsabban számította a koncentrációváltozásokat. Dunker módszerének hátránya, hogy fáradtságos feladat a Taylor-sor együtthatóinak számítása és a nagy számú együttható kezelése. Gondot okozhat az is, hogy a Taylor-sorfejtés pontos a rácspontokban, de a hibája nagy lehet két rácspont között.

Marshden és munkatársai [85] szűk koncentrációtartományban egyetlen 15-változós másodfokú polinommal írták le az ózon keletkezésének kinetikáját a troposzférában. A polinomot faktorterv szerint elrendezett szimuláció-sorozat eredményeire illesztették.

Spivakovski és munkatársai [86] az egész Föld légkörét modellezték (globális légkörmodell) és számították az NO<sub>t</sub>, O<sub>3</sub>, CO, és H<sub>2</sub>O anyagfajta koncentrációját a troposzférában, ahol [NO<sub>t</sub>] több nitrogénvegyület koncentrációjának összege. Ezután részletes reakciómechanizmus és térben homogén modell segítségével kiszámították az OH gyök napi átlagos koncentrációját a fenti koncentrációk és további 9 fizikai paraméter függvényében, ezekre az eredményekre polinomokat illesztettek, majd ezek felhasználásával a Föld troposzférájában tetszőleges szélességnél, hosszúságnál, és magasságnál tudták számítani az

OH gyök napi átlagos koncentrációját. Ilyen módon 600-szor gyorsabban kapták meg az eredményt, mintha részletes mechanizmussal számították volna a globális modellben az OH gyök napi átlagos koncentrációját.

Spivakovsky és munkatársai [86] cikke több fontos újítást tartalmazott. Spivakovsky és munkatársai a homogén modell eredményeit a paraméterező változók valószínűségi sűrűségfüggvényeinek megfelelő, véletlenszerűen választott értékeknél számították. Gondot okozott számukra, hogyan állítsanak elő olyan magasabb fokú polinomot, amelyben nem szerepel mind a több tízezer lehetséges polinom együttható, hanem csak a néhány száz igazán hatékony. Mivel nem tudtak egyszerre nagyon sok paramétert illeszteni, ezért Spivakovsky és munkatársai 400 paramétert illesztettek, ezek közül kiválasztották a leghatékonyabb paramétereket, újabb több száz paramétert adtak a csoporthoz, a régi és új paramétereket együtt újraillesztették, és azok közül is újra kiválogatták a fontos paramétereket. Ezt az eljárást addig ismételték, amíg mind a több tízezer lehetséges paraméter sorra nem került. Ez az eljárás nem csak nehézkes, de elvileg is helytelen, mert egy polinom paraméterei mind összefüggenek, csak egyszerre határozhatók meg, és a fontosságuk is csak úgy határozható meg, ha valamennyit egyszerre vizsgálják.

A fenti cikkek elolvasása után úgy gondoltuk, hogy a repromodellezési eljárás alkalmas arra, hogy a kémiai kinetikai egyenletrendszert gyorsan számítható alakra írjuk át, és ilyen módon a kémiai kinetikai szimulációk jelentősen felgyorsíthatók. Dunker módszerének megfelelően az a leghatékonyabb a számítási idő szempontjából, ha az illesztett függvény a koncentrációk megváltozását számítja egy rögzített időtartam alatt. Dunker eredeti módszerét ugyanakkor nehézkesnek és pontatlannak találtuk. Spivakovsky és munkatársai módszerében vonzó, hogy kevés magasabb fokú polinom tárolja a kémiai kinetikai információt, de nyilvánvaló volt, hogy hatékonyabb eljárást kell találni a polinom lényeges paramétereinek kiválasztására és a polinom illesztésére. Az ezeket a hiányosságokat megszüntető módszert és annak alkalmazásait a 6. fejezetben írjuk le.



## 2. Metánlángban lejátszódó reakciók új mechanizmusa

Az 1.1. alfejezetben bemutattuk, hogy a metán oxidációjának és ennek során a nitrogén-oxidok keletkezésének leírására csak 3–4 korszerű reakciómechanizmus létezik az irodalomban és ezek sem általánosan elfogadottak. Emiatt új, saját fejlesztésű mechanizmusokat hoztunk létre ezeknek a kémiai folyamatoknak a leírására. A mechanizmusfejlesztések során a következő szempontokat tekintettük fontosnak:

- (1) A mechanizmus reakciólépéseinek sebességi paraméterei minél nagyobb mértékben alapuljanak kísérleti adatokon, illetve magas szintű elméleti számításokon, és minimális legyen a paraméterek önkényes hangolása.
- (2) Ellentétben a legtöbb szerzővel, törekedtünk arra, hogy minden felhasznált adat eredete dokumentált legyen.
- (3) A GRI- és a Konnov-féle mechanizmushoz hasonlóan a mechanizmust és tesztelési adatait az Interneten kívántuk közzétenni.

A metánoxidációs mechanizmus kifejlesztése során minden újonnan közölt hasonló reakciómechanizmus összes reakciólépését tekintetbe vettük. Mindegyik elemi reakciólépés sztöchiometriáját és sebességi paramétereit ellenőriztük több reakciókinetikai adatbázisban és áttekintő közleményben. Felhasználtuk a NIST Chemical Kinetics Database-t [87], a Leeds Kinetics Database-t [88], valamint Baulch és munkatársai [33], [34], Tsang és Hampson [89], illetve Warnatz [35] áttekintő közleményeit. Ezen felül számos esetben a fenti forrásokban még meg nem jelent cikket is felkutattunk, ezeket elolvastuk, és felhasználtuk a mechanizmus fejlesztésekor. Az irodalmi reakciómechanizmusok reakciólépéseinek összehasonlításakor számos ellentmondásra bukkantunk; igyekeztünk minden problémát megnyugtatóan tisztázni a szakirodalom alapján.

A létrehozott mechanizmusban minden reakciólépéshez a következő adatokat rendeltük hozzá:

- (1) A reakciólépés reaktságaihoz tartozó összes lehetséges reakciócsatorna felsorolása. A mechanizmus későbbi felülvizsgálatának elősegítésére azokat a reakciócsatornákat is feltüntettük, amelyeket bár kísérletileg vagy elméletileg kimutattak, de amelyeket nem ítéltünk lényegesnek, és ezért nem vettünk be a mechanizmusba.
- (2) A sebességi adatokat betűjelzéssel minősítettük:
  - A Nagyon jól ismert reakció. Sok, nagyrészt egybevágó mérési adat ismeretes a sebességi együtthatóra.
  - B Nem nagyon jól ismert reakció. Több mérési adat van a sebességi együtthatóra, de ezek részben ellentmondásosak.
  - C Egyetlen alacsony hőmérsékletű ( $T < 1100\text{K}$ ) közvetett mérési adat ismert (pl. szobahőmérsékletű kinetikai mérés a végtermék gázkromatográfiás elemzésével).
  - D Egyetlen alacsony hőmérsékletű ( $T < 1100\text{K}$ ) közvetlen mérési adat ismert (pl. szobahőmérsékletű lézervillanófény-fotolízis–lézerindukált fluoreszcencia mérés).
  - E Egyetlen magas hőmérsékletű ( $T > 1100\text{K}$ ) közvetett mérési adat ismert (pl. mérés jólkevert reaktorban a végtermék gázkromatográfiás elemzésével).
  - F Egyetlen magas hőmérsékletű ( $T > 1100\text{K}$ ) közvetlen mérési adat ismert (pl. lökeshullámcső-mérés a termékek koncentrációinak fényabszorpciós mérésével).
  - T Nincs kísérleti adat, de a sebességi paramétereket magas szintű elméleti számításokkal határozták meg.
  - S Nincs kísérleti adat, nincsenek elméleti számítások, de a sebességi együttható becsülhető analóg reakciók alapján.

U Teljesen bizonytalan sebességi paraméterek: nincs kísérleti adat, nincsenek elméleti számítások, és a sebességi együttható nem becsülhető analóg reakciók alapján sem.

A többcsatornás reakcióknál külön minősítettük a bruttó reakciót és az elágazási arányt. Például A/U jelöli azt a gyakori esetet, amikor a bruttó reakció sebessége jól ismert, de az elágazási arányról nincs adat.

A fenti minősítési rendszert mi vezettük be, és remélhetően mások is átveszik majd a használatát.

- (3) Az  $f_i$  bizonytalansági paraméter (részletesebb leírását l. a 3. fejezetben).
- (4) Hőmérséklet-intervallum, amelyre a sebességi paraméterek vonatkoznak.
- (5) Irodalmi hivatkozás

Az elkészült reakciómechanizmust a következő típusú összetett kinetikai kísérleti adatokkal vizsgáltuk:

1. lamináris lángsebesség hidrogén/levegő elegyben,
2. gyulladási idő  $H_2/O_2/Ar$  elegyben,
3. lamináris lángsebesség  $CO/H_2/levegő$  elegyben,
4. gyulladási idő  $CO/H_2/O_2/Ar$  elegyben,
5. lamináris lángsebesség metán/levegő elegyben,
6. gyulladási idő  $CH_4/O_2/Ar$  elegyben,
7. lamináris lángsebesség etán/levegő elegyben,
8. gyulladási idő  $C_2H_6/O_2/Ar$  elegyben,
9. koncentrácioprofilok  $CH_4/O_2/Ar$  lángokban.

A számítási eredmények kiválóan vagy elfogadhatóan egyeztek a kísérleti adatokkal, amint azt a [D7] közlemény 1., 3., 4., 6., 7., 9., 10., 14., 16., 17., és 20.–26. ábrái mutatják. Megállapítható tehát, hogy a égési mechanizmusok egymásba ágyazottsága miatt (l. 1.1. alfejezet) a létrehozott mechanizmus a metánon kívül széles koncentrációtartományban leírja a hidrogén, a szénmonoxid, és az etán égését is. A szimulációs és kísérleti adatok egyezése hasonló szintű, mint a „konkurens” GRI-, Konnov-féle, és Chevalier-féle mechanizmusok esetén, amint az a [14], [16], illetve [11] közleményekből megállapítható.

Az elkészült mechanizmust „Leeds-i metánoxidációs mechanizmusnak” neveztük és először az Interneten tettük közzé [H17]. Ez a honlap tartalmazza a mechanizmust CHEMKIN formátumban, a tesztelési eredményeket, és az egyéb kapcsolódó adatokat. A [D7] nyomtatott közlemény megjelenése óta is végeztünk kisebb változtatásokat, és ezeket is azonnal közzétettük a [H17] honlapunkon. Ezt a gyakorlatot a jövőben is folytatni kívánjuk.

A létrehozott metánoxidációs mechanizmus 37 anyagfajtát és 175 reverzibilis reakciót tartalmaz. Ehhez meg kell jegyeznünk, hogy bár elvileg egy kémiai kinetikai rendszerben minden reakciólépés reverzibilis, azonban ezt a szimulációs programok kétféle módon vehetik figyelembe. Az egyik esetben minden reakciólépésnél külön megadják az előremenő és a fordított irányú reakciólépést (pl.  $OH + CO \rightarrow CO_2 + H$  és  $CO_2 + H \rightarrow OH + CO$ ) és a hozzájuk tartozó sebességi együttható-kifejezéseket. A másik eset, ha csak az előremenő reakciólépés sebességét számítják a kinetikai paraméterekből, míg a fordított irányú reakciólépés sebességét a termodinamikai egyensúlyi állandóból számítják minden reakciókörülménynél. Az előbbi módon felírt reakciólépést *irreverzibilis reakciólépésnek*, míg az utóbbit *reverzibilis reakciólépésnek* szokás nevezni. Egy reakciómechanizmusban lehetnek egyes reverzibilis és irreverzibilis reakciólépések is, és ha az összes reakciókörülménynél a fordított irányú reakciólépés sebessége elhanyagolhatóan kicsi, akkor a mechanizmus tartalmazhat párnélküli irreverzibilis reakciólépéseket is.

A metánoxidációs mechanizmus tesztelésének minden egyes szimulációjánál lokális érzékenységanalízis is végeztünk. Az érzékenységanalízis során külön akartuk vizsgálni az előremenő és a fordított irányú reakciólépések fontosságát, ezért ezeknél a számításoknál a mechanizmust átalakítottuk kizárólag irreverzibilis reakciólépéseket tartalmazó alakra a MECHMOD program [H17] segítségével. Az érzékenységanalízis eredményeit sávdigramok formájában adtuk közre (l. a [D7] közlemény 2., 5., 8., 11., 12., 15., 18. és 19. ábráit). Ezekből kiolvasható, hogy melyek a legnagyobb érzékenységu reakciólépések az egyes körülményeknél. Összesen 44 ilyen reakciólépés volt a 350 irreverzibilis reakciólépésből. A 2.1. táblázat bemutatja, hogy melyek ezek a reakciólépések és hogy ezek mely összetett kinetikai mérések szimulációjánál során voltak fontosak.

Baulch és munkatársai áttekintő közleményei [33], [34] a metán égésének legfontosabb reakciólépéseire koncentráltak. Az általuk vizsgált reakciólépések gondos kiválasztását mutatja, hogy a 44 általunk fontosnak talált reakciólépésből 42 szerepelt ezekben a közleményekben. Ezek többsége nálunk A vagy B minősítést kapott.

A 44 nagy érzékenységu reakciólépés esetén összehasonlítottuk a saját mechanizmusunk sebességi paramétereit a GRI- [14], a Konnov-féle [16] és a Chevalier-féle [11] mechanizmusokban használt paraméterekkel (l. a [D7] közlemény III. táblázatát). Azt tapasztaltuk, hogy a  $k = B T^n \exp(-C/RT)$  kiterjesztett Arrhenius-kifejezés használata esetén, nagyon különböző  $B$ ,  $n$ , és  $C$  paraméterekhez is csaknem azonos számított sebességi együttható tartozhat az égési folyamatok szempontjából kritikus 1000 K–2000 K hőmérséklet-tartományban. Emiatt az összehasonlítást úgy végeztük el, hogy mind a 44 reakciólépés esetén kiszámítottuk a sebességi együtthatót a hőmérséklet függvényében ebben a hőmérséklet-tartományban, ezeket a függvényeket Arrhenius-ábrázolásban felrajzoltuk, és kiszámítottuk a másik három mechanizmus sebességi együtthatóinak eltérését a miénkétől. A [D7] közlemény 27.–40. ábrái mutatják be ezeket az Arrhenius-ábrákat azokra az esetekre, amikor a sebességi együtthatók hőmérséklet-függése legalább az egyik mechanizmus esetén jelentősen eltért a többitől. Az értekezés 2.1. táblázata összefoglalóan mutatja be, hogy milyen mértékben tértek el a másik három vizsgált mechanizmusban a sebességi együttható-értékek az általunk használt értékektől.

A 2.1. táblázat meglepő és elgondolkasztó. A mechanizmusunkban fontosnak talált reakciólépések csaknem mind megtalálhatók a másik három mechanizmusban. Ez azt mutatja, hogy széleskörű egyetértés van abban, hogy mely reakciólépéseknek kell szerepelniük egy metánoxidációs mechanizmusban. Bár a mechanizmusok ugyanannak a szakirodalomnak a feldolgozásával nagyjából egy időben keletkeztek, mégis ritkaság, ha pontosan velünk egyező Arrhenius-paramétereket használtak. Különösen sok a háromszoros határon belüli eltérés a GRI-mechanizmus esetén. Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy a sebességi paramétereket hangolták az ajánlott irodalmi értékhez képest a bizonytalansági határokon belül, amely leggyakrabban háromszoros eltérésnek felel meg. A 44 reakciólépésből 14 reakció esetén volt jelentős, több mint háromszoros az eltérés legalább az egyik mechanizmusban. A [D7] közleményben részletesen tárgyaljuk, hogy az egyes mechanizmusok szerzői milyen alapon választották ki a sebességi paraméterek értékeit ezen reakciólépések esetén.

2.1. táblázat. A metánoxidációs mechanizmus vizsgálata során talált 44 legnagyobb érzékenységu reakciólépés; azok sebességi együttható-kifejezéseinek eltérése a GRI, K, és C mechanizmusban az általunk használt értékektől, és a kísérleti körülmények, ahol ezek a reakciólépések fontosak.

| Reakció | GRI                                     | K | C | HF | CF | MF | MI | EF | EI | MP |
|---------|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|
| R1      | $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$         | # | + | +  | *  | *  | *  | *  | *  | *  |
| R2      | $O_2 + H \rightarrow OH + O$            | # | + | #  | *  | *  | *  | *  | *  | *  |
| R3      | $H_2 + O \rightarrow OH + H$            | + | + | +  | *  | *  |    |    |    | *  |
| R4      | $OH + O \rightarrow O_2 + H$            | # | # | +  | *  | *  | *  | *  |    | *  |
| R5      | $H + HO_2 \rightarrow 2OH$              | # | + | #  | *  | *  |    |    | *  |    |
| R6      | $O_2 + H + M \rightarrow HO_2 + M$      | # | # | #  | *  | *  | *  | *  | *  | *  |
| R7      | $H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$        | # | + | #  | *  | *  |    | *  | *  |    |
| R8      | $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$          | # | + | #  |    | *  | *  | *  |    | *  |
| R9      | $O + H_2O \rightarrow 2 OH$             | # | # | +  |    | *  | *  | *  |    | *  |
| R10     | $2 OH \rightarrow O + H_2O$             | # | + | +  |    | *  |    |    |    | *  |
| R11     | $CO_2 + H \rightarrow CO + OH$          | # | # | #  |    | *  | *  | *  |    | *  |
| R12     | $H + CO + M \rightarrow HCO + M$        | # | # | X  |    | *  |    |    |    |    |
| R13     | $H + HCO \rightarrow H_2 + CO$          | # | + | +  |    | *  |    |    |    | *  |
| R14     | $HCO + M \rightarrow H + CO + M$        | # | + | #  |    | *  | *  | *  |    | *  |
| R15     | $CH_3 + OH \rightarrow {}^1CH_2 + H_2O$ | # | X | -  |    | *  | *  | *  | *  | *  |
| R16     | $H + CH_3 + M \rightarrow CH_4 + M$     | # | X | #  |    | *  | *  | *  | *  |    |
| R17     | $2 CH_3 + M \rightarrow C_2H_6 + M$     | # | # | X  |    | *  | *  |    |    | *  |
| R18     | $CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$        | # | + | +  |    | *  |    |    |    | *  |
| R19     | $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$       | # | + | #  |    | *  | *  |    |    | *  |
| R20     | $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$       | # | # | #  |    | *  | *  |    |    |    |
| R21     | $2 CH_3 + M \rightarrow C_2H_5 + H + M$ | # | X | X  |    | *  | *  |    |    |    |
| R22     | $CH_4 + M \rightarrow CH_3 + H + M$     | # | # | #  |    |    | *  |    |    |    |
| R23     | $O_2 + CH_3 \rightarrow CH_3O + O$      | # | X | X  |    |    | *  |    |    |    |
| R24     | $CH_4 + O \rightarrow CH_3 + OH$        | + | + | +  |    |    | *  |    |    |    |
| R25     | $O_2 + CH_3 \rightarrow CH_2O + OH$     | # | X | X  |    |    | *  |    |    |    |
| R26     | $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$     | + | + | +  |    | *  | *  |    |    | *  |
| R27     | $CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3O + OH$    | # | # | +  |    |    | *  | *  | *  |    |
| R28     | $CH_2O + OH \rightarrow HCO + H_2O$     | + | + | +  |    |    | *  |    |    |    |
| R29     | $CH_2O + CH_3 \rightarrow CH_4 + HCO$   | X | + | X  |    |    | *  |    |    |    |
| R30     | $C_2H_6 + M \rightarrow 2 CH_3 + M$     | # | X | #  |    |    | *  |    | *  |    |
| R31     | $C_2H_4 + O \rightarrow H + CH_2HCO$    | + | + | #  |    |    |    | *  |    |    |
| R32     | $C_2H_4 + O \rightarrow CH_3 + HCO$     | + | + | #  |    |    |    | *  | *  |    |
| R33     | $C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$ | # | # | X  |    |    |    | *  | *  |    |
| R34     | $C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$      | # | # | #  |    |    |    | *  | *  |    |
| R35     | $C_2H_2 + O \rightarrow HCCO + H$       | # | + | #  |    |    |    | *  | *  |    |
| R36     | $CH_2CO + H \rightarrow CH_3 + CO$      | # | + | #  |    |    |    | *  |    |    |
| R37     | $C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$   | # | + | X  |    |    |    |    | *  |    |
| R38     | $C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$   | # | + | +  |    |    |    |    | *  |    |
| R39     | $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$      | # | X | #  |    |    |    |    | *  |    |

## 2.1. táblázat folytatása

| Reakció                                     | GRI | K | C | HF | CF | MF | MI | EF | EI | MP |
|---|-----|---|---|----|----|----|----|----|----|----|
| R40 $C_2H_3 + M \rightarrow C_2H_2 + H + M$ | #   | # | # |    |    |    |    |    | *  |    |
| R41 $OH + H \rightarrow H_2 + O$            | #   | # | # |    |    |    |    |    |    | *  |
| R42 $H_2O + H \rightarrow H_2 + OH$         | +   | + | + |    |    |    |    |    |    | *  |
| R43 $CH_3 + HCO \rightarrow CH_4 + CO$      | X   | + | - |    |    |    |    |    |    | *  |
| R44 $H + CH_2 \rightarrow CH + H_2$         | X   | + | + |    |    |    |    |    |    | *  |

*A mechanizmusok jelölése:* a GRI, K, és C jelölés a GRI- [14], a Konnov-féle [16], illetve a Chevalier-féle [11] mechanizmusra utal.

*A kísérleti körülmények jelölése:* HF: hidrogénláng, CF: szénmonoxidláng, MF: metánláng, EF: etánláng, MI: metángyulladás, EI: etángyulladás, MP: anyagfajta profilok metánlángban.

*A sebességi együtthatók eltéréseinek jelölése:*

- + azonos vagy csaknem azonos Arrhenius-paraméterek;
- # az Arrhenius-paraméterek különbözők, és a sebességi együttható eltérése 1000 K és 2000 K között kisebb, mint háromszoros;
- X az Arrhenius-paraméterek különbözők, és a sebességi együttható eltérése 1000 K és 2000 K között nagyobb, mint háromszoros;
- ez a reakciólépés hiányzik a mechanizusból.

A metánoxidációs mechanizmus készítésének folytatásaként a mechanizmust kiegészítettük [D8] egy olyan mechanizmusblokkal, amely a nitrogén-oxidok reakcióit írja le. A kapott együttes mechanizmus 56 anyagfajta 339 reverzibilis reakcióját tartalmazza. A nitrogén-oxid-mechanizmus készítésének céljai és módja nagyon hasonló volt a metán-oxidációs mechanizmuséhoz. Áttekintettük a korszerűnek tekintett NO<sub>x</sub> mechanizmusokat, kiválasztottunk egy reakciólépés-készletet, és azok sztöchiometriáját és sebességi együtthatóit ellenőriztük a reakciókinetikai adatbázisokban, az áttekintő közleményekben, és a legújabb szakirodalomban. Most is minden reakciólépést minősítettünk a fentebb leírt rendszerrel.

A mechanizmust a következő típusú irodalmi összetett kinetikai kísérleti adatokkal vizsgáltuk:

1. HCN, CN, NO és N<sub>2</sub> koncentrációprofilok H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/HCN/Ar lángban,
2. NO koncentrációprofilok metán–levegő lángban,
3. CN, NH, és NCO koncentrációprofilok CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/NO/N<sub>2</sub>O/Ar lángban,
4. NO és NH koncentrációprofilok H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O/Ar lángban,
5. NO koncentrációprofil H<sub>2</sub>–levegő lángban,
6. HCN, NO, és N<sub>2</sub>O koncentrációprofilok csőreaktorban,
7. NO koncentrációprofilok kevert reaktorban, az ekvivalenciaarány függvényében,
8. NO, és N<sub>2</sub>O koncentrációprofilok kevert reaktorban, a reaktor hőmérséklete függvényében.

A tesztlések eredményeit a [D8] közlemény 1. – 8. ábrái tartalmazzák. Látható, hogy a mechanizmusunkkal számított eredmények (folytonos vonal) ugyanolyan jól, vagy esetenként jobban egyeznek a kísérleti adatokkal (pontok), mint a GRI 3.0 mechanizmussal kapott eredmények (szaggatott vonal).

Minden tesztelési körülménynél érzékenységanalízist is végeztünk, és kiválasztottuk a legnagyobb érzékenységgű reakciókat. Az összes reakciókörülményt figyelembe véve 67 ilyen reakciót találtunk. A 2.2. táblázat a 2.1. táblázatnak felel meg a nitrogén-vegyületek mechanizmusblokkjára, és kiolvasható belőle, hogy melyik reakció mely tesztelési körülménynél volt fontos.

Ebben az esetben is megnéztük, hogy más hasonló mechanizmusokban milyen sebességi paramétereket használnak ezekre a reakciólépésekre. Az összehasonlításban a GRI-mechanizmust (3.0 változat) [14]; Glarborg, Miller és munkatársainak mechanizmusát [18]; valamint Dean és Bozzelli mechanizmusát [17] használtuk fel. A 2.2. táblázatban is feltüntettük, hogy mely esetekben teljesül, hogy az Arrhenius-paraméterek azonosak (+); a sebességi együttható eltérése kisebb, mint háromszoros az 1000 K–2000 K hőmérséklet-tartományban (#); a sebességi együttható eltérése nagyobb, mint háromszoros az 1000 K–2000 K hőmérséklettartományban (X); illetve ha az adott reakciólépés hiányzik a másik mechanizusból (–). Látható, hogy a nitrogénvegyületek magas hőmérsékleten végbemenő reakcióinak kinetikája sokkal kevésbé ismert, mint a kis szénhidrogének égésének kémiai kinetikája. Számos esetben a mechanizmusunkban fontosnak talált reakciólépések hiányoznak a kortárs reakciómechanizmusokból. Alig van egyező Arrhenius-paraméter. Sok esetben több mint háromszoros a sebességi együtthatók eltérése a fenti hőmérséklet-intervallumban. A [D8] közleményben részletesen tárgyaltuk, hogy az egyes mechanizmusok szerzői milyen alapon választottak sebességi paramétereket a legfontosabb reakciólépések számára.

Összefoglalóan elmondható, hogy kifejlesztettünk egy új reakciómechanizmust a metán, az etán, a szénmonoxid és a hidrogén égésének leírására [D7], valamint ezen anyagfajták égésekor a nitrogén-oxidok keletkezésére [D8]. Kifejlesztettünk egy jelölési rendszert a reakciólépések minősítésére, amelynek a segítségével első ránézésre látható, hogy mennyire ismert egy adott elemi reakció. Ez elősegíti a mechanizmusok használatát és továbbfejlesztését. A reakciómechanizmust korszerű módon, CHEMKIN adatformátumban tettük közzé az Interneten. A megfelelő honlapok [H17] tartalmazzák a mechanizmus tesztelési eredményeit és az egyéb kiegészítő adatokat is.

Új módszert dolgoztunk ki és alkalmaztunk reakciómechanizmusok összehasonlítására, amely a következő lépésekből áll:

- (1) Mindegyik megvizsgált körülménynél érzékenységanalízissel meghatároztuk azokat a reakciólépéseket, amelyek sebességi együtthatójának kis megváltoztatása nagymértékben megváltoztatja a számítási eredményeket.
- (2) Elkészítettük azon reakciólépések listáját, amelyek sebességi paraméterei legalább az egyik vizsgált reakciókörülménynél a fenti értelemben fontosak.
- (3) Minden vizsgált reakciólépés esetén a saját mechanizmus sebességi együtthatóját a szimulációk szempontjából fontos hőmérséklettartományban összehasonlítottuk a többi hasonló célú mechanizmus azonos reakciólépéseinek sebességi együtthatójával. A reakciólépéseket az eltérések alapján néhány kategóriába soroltuk.
- (4) Az eredmények alapján jellemezhető, hogy a hasonló kortárs mechanizmusok milyen mértékben tartalmazznak azonos reakciólépéseket, illetve hogy mennyire van egyetértés a reakciósebességi paraméterek kiválasztásában.

A létrehozott oxidációs és NO<sub>x</sub> mechanizmusok a többi kortárs mechanizmushoz képest nagyobb mértékben támaszkodnak a szakirodalomra, ezért fontosnak tartottuk létrehozásukat. Ugyanakkor ezek a mechanizmusok jelentik majd a kémiai kinetikai alapjait a további fejezetekben leírandó vizsgálatoknak.

2.2. táblázat. A nitrogén-oxid képződési mechanizmus vizsgálata során talált 67 legnagyobb érzékenységgű reakció; azok sebességi együttható-kifejezéseinek eltérése a GM-, DB-, és GRI-mechanizmusban az általunk használt értékektől; és a kísérleti körülmények, ahol ezek a reakciólépések fontosak.

| Reakció | mechanizmus  |    |     | lamináris láng |    |     |                |    | reaktor |    |                  |     |
|---------|--|----|-----|----------------|----|-----|----------------|----|---------|----|------------------|-----|
|         | DB   | GM | GRI | NO             | CN | HCN | N <sub>2</sub> | NH | NCO     | NO | N <sub>2</sub> O | HCN |
| R1      | O <sub>2</sub> + N → NO + O                                  | +  | #   | +              | *  |     |                |    | *       |    |                  |     |
| R2      | N + OH → NO + H  | #  | #   | #              | *  |     |                |    | *       |    |                  |     |
| R3      | NO + N → N <sub>2</sub> + O                                  | +  | #   | #              | *  |     |                |    | *       |    |                  |     |
| R4      | NO + NH → N <sub>2</sub> O + H                               | #  | #   | #              | *  |     |                | *  | *       | *  | *                |     |
| R5      | N <sub>2</sub> O + H → NO + NH                               | #  | +   | #              | *  | *   |                | *  | *       |    | *                |     |
| R6      | NO + NH → N <sub>2</sub> + OH                                | X  | X   | X              | *  |     |                |    |         |    |                  |     |
| R7      | NO + <sup>1</sup> CH <sub>2</sub> → HCN + OH                 | -  | X   | X              | *  | *   |                | *  | *       | *  |                  |     |
| R8      | O + NCO → NO + CO  | #  | #   | #              | *  |     |                | *  | *       | *  | *                |     |
| R9      | HNO + M → H + NO + M   | #  | #   | #              | *  |     |                | *  |         |    |                  |     |
| R10     | O + NH → NO + H  | #  | #   | #              | *  |     |                | *  | *       |    |                  |     |
| R11     | H + NH → N + H <sub>2</sub>                                  | #  | #   | #              | *  |     |                | *  | *       |    |                  |     |
| R12     | NH <sub>2</sub> + NH + M → N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + M | -  | -   | -              | *  |     |                | *  |         |    |                  |     |
| R13     | NH + H <sub>2</sub> → H + NH <sub>2</sub>                    | X  | X   | X              | *  |     |                | *  | *       |    |                  |     |
| R14     | OH + NH → HNO + H  | X  | X   | X              | *  |     |                | *  |         |    |                  |     |
| R15     | OH + NH → N + H <sub>2</sub> O                               | X  | +   | #              | *  |     |                | *  |         |    |                  |     |
| R16     | 2NH → N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>                        | +  | #   | -              | *  |     |                | *  |         |    |                  |     |
| R17     | H + NCO → NH + CO  | +  | +   | +              | *  |     |                | *  | *       |    |                  |     |
| R18     | HCN + O → NCO + H  | #  | #   | #              | *  | *   | *              | *  | *       | *  | *                | *   |
| R19     | HCN + O → NH + CO  | #  | #   | #              | *  | *   | *              | *  | *       | *  |                  | *   |
| R20     | HCN + O → CN + OH  | X  | X   | X              | *  | *   |                |    |         |    |                  | *   |
| R21     | CN + OH → HCN + O  | X  | X   | X              | *  |     |                |    |         |    |                  |     |
| R22     | HCN + OH → CN + H <sub>2</sub> O                             | X  | X   | X              | *  | *   |                |    | *       | *  | *                | *   |
| R23     | CN + H <sub>2</sub> O → HCN + OH                             | X  | X   | #              | *  |     |                |    | *       | *  | *                | *   |
| R24     | HCN + H → H <sub>2</sub> + CN                                | #  | #   | X              | *  | *   | *              |    | *       |    |                  |     |
| R25     | H <sub>2</sub> + CN → HCN + H                                | #  | #   | #              | *  | *   | *              |    |         |    |                  |     |
| R26     | HCN + H + M → H <sub>2</sub> CN + M                          | X  | +   | X              | *  | *   |                |    |         |    |                  |     |
| R27     | H <sub>2</sub> CN + M → HCN + H + M                          | X  | +   | X              | *  | *   |                |    |         |    |                  |     |
| R28     | N <sub>2</sub> + CH → HCN + N                                | X  | X   | X              | *  |     |                |    | *       |    |                  |     |
| R29     | O <sub>2</sub> + CN → NCO + O                                | #  | +   | #              | *  | *   |                |    | *       | *  | *                | *   |
| R30     | OH + CN → NCO + H  | #  | #   | #              | *  | *   |                |    |         |    |                  |     |
| R31     | CH <sub>4</sub> + CN → HCN + CH <sub>3</sub>                 | #  | -   | -              | *  | *   |                |    |         |    |                  |     |
| R32     | N <sub>2</sub> O + H → N <sub>2</sub> + OH                   | #  | X   | #              | *  | *   |                | *  | *       |    | *                |     |
| R33     | N <sub>2</sub> O + NH → HNO + N <sub>2</sub>                 | -  | -   | -              | *  |     |                | *  |         |    |                  |     |
| R34     | N <sub>2</sub> O + M → N <sub>2</sub> + O + M                | #  | #   | #              | *  |     |                | *  |         |    |                  |     |
| R35     | NH <sub>2</sub> + H + M → NH <sub>3</sub> + M                | X  | X   | -              | *  |     |                |    |         |    |                  |     |
| R36     | O + NH <sub>2</sub> → HNO + H                                | #  | #   | #              | *  |     |                |    |         |    |                  |     |
| R37     | N <sub>2</sub> + H + M → NNH + M                             | #  | X   | X              | *  |     |                |    | *       |    |                  | *   |
| R38     | NNH + M → N <sub>2</sub> + H + M                             | +  | X   | X              | *  |     |                |    | *       |    |                  |     |
| R39     | NNH + H + M → N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + M              | X  | X   | -              | *  |     |                |    |         |    |                  |     |
| R40     | NNH + O → NH + NO  | #  | #   | #              | *  |     |                |    | *       |    |                  |     |

## 2.2. táblázat folytatása

| Reakció  | mechanizmus |    |     | lamináris láng |    |     |                |    | reaktor |    |                  |     |
|--|-------------|----|-----|----------------|----|-----|----------------|----|---------|----|------------------|-----|
|  | DB          | GM | GRI | NO             | CN | HCN | N <sub>2</sub> | NH | NCO     | NO | N <sub>2</sub> O | HCN |
| R41 $\text{NNH} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{NH}_2$                             | #           | #  | -   | *              |    |     |                |    |         |    |                  |     |
| R42 $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NNH} + \text{H}_2$                    | X           | X  | -   | *              |    |     | *              |    |         |    |                  |     |
| R43 $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{M}$ | X           | -  | -   | *              |    |     | *              |    |         |    |                  |     |
| R44 $\text{H} + \text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow 2\text{NH}_2$                               | X           | -  | -   | *              |    | *   |                |    |         |    |                  |     |
| R45 $\text{H} + \text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$          | X           | -  | -   | *              |    |     |                |    |         |    |                  |     |
| R46 $\text{NO} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{HOCN} + \text{H}$                             | X           | -  | -   |                |    |     |                |    | *       |    |                  |     |
| R47 $\text{O} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{OH}$                                  | X           | -  | -   |                |    |     | *              | *  |         |    |                  |     |
| R48 $\text{NH} + \text{NO} \rightarrow \text{NNH} + \text{O}$                                | #           | #  | X   |                |    |     |                | *  |         |    |                  |     |
| R49 $\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2\text{H}_2$          | X           | +  | -   |                |    |     |                | *  |         |    |                  |     |
| R50 $\text{H} + \text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow 2\text{NH}_2$                               | X           | -  | -   |                |    |     | *              | *  |         |    |                  |     |
| R51 $\text{N} + \text{H}_2\text{CN} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CH}_2$                    | #           | +  | #   |                |    |     | *              |    |         |    |                  |     |
| R52 $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$                                 | +           | +  | #   |                |    |     |                |    |         | *  |                  |     |
| R53 $\text{NO} + \text{NCO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$                      | #           | #  | #   |                |    |     |                |    |         | *  | *                | *   |
| R54 $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$                            | +           | +  | +   |                |    |     |                |    |         | *  | *                | *   |
| R55 $\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$                               | #           | #  | #   |                |    |     |                |    |         |    | *                | *   |
| R56 $\text{NO} + \text{HCCO} \rightarrow \text{HOCN} + \text{CO}$                            | -           | -  | -   |                |    |     |                |    |         | *  |                  |     |
| R57 $\text{OH} + \text{NCO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO} + \text{H}$                    | X           | -  | X   |                |    |     |                |    |         | *  | *                |     |
| R58 $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$                              | #           | #  | #   |                |    |     |                |    |         | *  | *                | *   |
| R59 $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$                              | #           | #  | #   |                |    |     |                |    |         |    | *                | *   |
| R60 $\text{NO} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$                    | #           | #  | -   |                |    |     |                |    |         |    | *                |     |
| R61 $\text{N}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{M}$             | X           | X  | X   |                |    |     |                |    |         | *  | *                |     |
| R62 $\text{N}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{OH}$                    | X           | X  | X   |                |    |     |                |    |         |    | *                |     |
| R63 $\text{N}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{HO}_2$                    | X           | X  | X   |                |    |     |                |    |         |    | *                |     |
| R64 $\text{NCO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNCO} + \text{OH}$                    | X           | #  | #   |                |    |     |                |    |         | *  | *                | *   |
| R65 $\text{HNCO} + \text{OH} \rightarrow \text{NCO} + \text{H}_2\text{O}$                    | #           | #  | #   |                |    |     |                |    |         | *  | *                |     |
| R66 $\text{HNCO} + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{CO}$                            | X           | -  | #   |                |    |     |                |    |         | *  | *                |     |
| R67 $\text{OH} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$                     | #           | X  | #   |                |    |     |                |    |         |    | *                |     |

*A mechanizmusok jelölése:* a GM, DB, és GRI rövidítések Glarborg, Miller és munkatársainak mechanizmusát [18]; Dean és Bozzelli mechanizmusát [17] és a GRI 3.0 mechanizmust [14], jelölik.

*A kísérleti körülmény jelölése:* a „lamináris láng” felirat alatt felsorolt anyagfajták koncentrációjához és az oszlopban \*-gal jelölt reakciólépések sebességi paraméteréhez nagy érzékenységi együttható tartozik valamelyik lamináris láng szimulációnál; hasonló a jelentése a „reaktor” felirat alatt található oszlopoknak, de ezek csőreaktor vagy jólkevert reaktor szimulációkhoz tartoznak; az egyes kísérleti körülmények pontos azonosítását l. a [D9] közlemény 1. táblázatában.

*A sebességi együtthatók eltérésének jelölése:*

- + azonos vagy csaknem azonos Arrhenius-paraméterek;
- # az Arrhenius-paraméterek különbözők, és a sebességi együttható eltérése 1000 K és 2000 K között kisebb, mint háromszoros;
- X az Arrhenius-paraméterek különbözők, és a sebességi együttható eltérése 1000 K és 2000 K között nagyobb, mint háromszoros;
- ez a reakciólépés hiányzik a mechanizmusból.



### 3. Metánláng modelljének bizonytalanságanalízise

A gázkinetikai adatgyűjteményekben a sebességi együttható bizonytalanságát egy  $f_j$  tényezővel jellemzik, amelynek meghatározása a következő:

$$f_j = \log_{10} \left( \frac{k_j^0}{k_j^{\min}} \right) = \log_{10} \left( \frac{k_j^{\max}}{k_j^0} \right) = \frac{1}{\ln 10} \ln \left( \frac{k_j^{\max}}{k_j^0} \right), \quad (3.1)$$

ahol  $k_j^0$  a  $j$ -edik reakció ajánlott sebességi együtthatója,  $k_j^{\min}$  és  $k_j^{\max}$  a sebességi együttható szélsőséges, a szakirodalom alapján még lehetséges értékei. Ezt az egyenletet átrendezve a következő kifejezést kapjuk:

$$\ln k_j^{\max} - \ln k_j^0 = f_j \ln 10 \quad (3.2)$$

Tételezzük fel, hogy  $\ln k_j$  sztochasztikus változó normális eloszlású valószínűségi sűrűségfüggvénnyel, és  $\ln k_j^0$  ennek várható értéke. Tegyük fel, hogy az  $\ln k_j^{\max}$  és  $\ln k_j^{\min}$  szélsőséges értékek az  $\ln k_j^0$ -tól  $3\sigma(\ln k_j)$  értékkel különböznek. A sebességi együttható szélsőséges értékeit így értelmezi Baulch [90], aki a kinetikai adatgyűjtemények készítésének egyik úttörője, fő szervezője, és a legtöbb kinetikai adatgyűjtemény társszerzője. Ennek alapján tehát

$$3 \sigma(\ln k_j) = f_j \ln 10 \quad (3.3)$$

$$\sigma^2(\ln k_j) = ((f_j \ln 10)/3)^2 \quad (3.4)$$

A (3.4) egyenlet felhasználásával tehát az  $f_j$  bizonytalansági paraméter alapján ki lehet számítani  $\ln k_j$  szórásnégyzetét. A metánoxidációs mechanizmusok legtöbb sebességi együtthatóját közvetlen kísérleti módszerekkel, egymástól függetlenül határozták meg. Ezért a legtöbb sebességi együttható-pár kovarianciája nulla; itt valamennyi kovarianciát nullának tekintettük. A sebességi együtthatók bizonytalanságát hőmérséklet-független értéknek vettük. A metánoxidáció modelljében a reakciósebességi együtthatók hőmérsékletfüggését a következő kiterjesztett Arrhenius-egyenlet írja le:  $k_j = B_j T^{n_j} \exp(-C_j/RT)$ . A reakciósebességi együttható bizonytalanságának hőmérsékletfüggetlensége azt jelenti, hogy  $\sigma^2(\ln k_j) = \sigma^2(\ln B_j)$  is teljesül.

A hibaterjedés szabálya alapján egy modell  $Y_i$  megoldásának szórásnégyzetét a korrelálatlan  $\sigma^2(\ln k_j)$  értékek ismeretében a következőképpen lehet kiszámítani:

$$\sigma_{k_j}^2(Y_i) = \left( \frac{\partial Y_i}{\partial \ln k_j} \right)^2 \sigma^2(\ln k_j) \quad (3.5)$$

$$\sigma_k^2(Y_i) = \sum_j \sigma_{k_j}^2(Y_i) \quad (3.6)$$

$$S_{k \% ij} = \frac{\sigma_{k_j}^2(Y_i)}{\sigma_k^2(Y_i)} \times 100 \quad (3.7)$$

Ezekben az egyenletekben  $\sigma_{K_j}^2(Y_i)$  a  $j$ -edik reakciólépés sebességi együtthatója bizonytalanságának hozzájárulása az  $Y_i$  modelleredményhez,  $\sigma_K^2(Y_i)$  az összes kinetikai paraméter bizonytalanságának hozzájárulása,  $S_{K\%ij}$  pedig megmutatja  $\sigma_{K_j}^2(Y_i)$  százalékos hozzájárulását  $\sigma_K^2(Y_i)$ -hez.

A termodinamikai paraméterek bizonytalanságának hatását a kinetikai paraméterek bizonytalanságáéhoz hasonlóan lehet számítani. Az égéskémiai modellek felhasználják az egyes anyagfajták moláris entalpia, hőkapacitás, és entrópia értékét is széles hőmérséklet-tartományban (300 K–2500 K). A hőkapacitás és az entrópia szobahőmérsékletű értéke és hőmérsékletfüggése 3000 K-ig a statisztikus mechanika módszereivel pontosan számítható, ezért csak a  $\Delta_f H_{298}^o$  szobahőmérsékletű moláris képződési entalpia bizonytalanságának hatását vizsgáltuk. Tételezzük fel, hogy  $\Delta_f H_{298}^o$  sztochasztikus változó normális eloszlású valószínűségi sűrűségfüggvénnyel, és hogy a modellekben használt érték a változó várható értéke. Tételezzük fel azt is, hogy az egyes anyagfajták szobahőmérsékletű moláris képződési entalpiái nem korreláltak. Ebben az esetben a következő egyenletet lehet levezetni a termodinamikai adatok okozta bizonytalanság számítására:

$$\sigma_{T_j}^2(Y_i) = \left( \frac{\partial Y_i}{\partial \Delta_f H_{298}^o(j)} \right)^2 \sigma^2(\Delta_f H_{298}^o(j)), \quad (3.8)$$

$$\sigma_T^2(Y_i) = \sum_j \sigma_{T_j}^2(Y_i), \quad (3.9)$$

$$S_{T\%ij} = \frac{\sigma_{T_j}^2(Y_i)}{\sigma_T^2(Y_i)} \times 100, \quad (3.10)$$

ahol  $\sigma_T^2(Y_i)$  az összes termodinamikai paraméter bizonytalanságának együttes hozzájárulása,  $\sigma_{T_j}^2(Y_i)$  a  $j$ -edik termodinamikai paraméter bizonytalanságának hozzájárulása az  $Y_i$  modell eredményhez,  $S_{T\%ij}$  pedig megmutatja  $\sigma_{T_j}^2(Y_i)$  százalékos hozzájárulását  $\sigma_T^2(Y_i)$ -hez.

A metánégési mechanizmus reakciósebességi együtthatóit általában nem használják fel a képződési entalpiák számításához, és ezért úgy tekinthetjük, hogy a metán égési mechanizmus kinetikai és termodinamikai adatai nem korreláltak. Emiatt az  $Y_i$  modelleredmény szórásnégyzetét a kinetikai és termodinamikai szórásnégyzetek összegeként kaphatjuk meg:

$$\sigma^2(Y_i) = \sigma_K^2(Y_i) + \sigma_T^2(Y_i) \quad (3.11)$$

A kinetikai és termodinamikai paraméterek hatását úgy hasonlíthatjuk össze, ha a következő paraméter vektort tekintjük:  $\mathbf{p} = \{\ln k_1, \ln k_2, \dots, \ln k_m, \Delta_f H_{298}^o(1), \Delta_f H_{298}^o(2), \dots, \Delta_f H_{298}^o(N)\}$ , ami tehát magában foglalja  $m$  reakciólépés sebességi együtthatójának logaritmusát és  $N$  anyagfajta szobahőmérsékletű képződési entalpiáját. Jelölje  $\sigma_j^2(Y_i)$  a  $p_j$  (kinetikai vagy termodinamikai) paraméter hozzájárulását az  $Y_i$  eredmény szórásnégyzetéhez. Az  $S_{\%ij}$  érték megadja  $\sigma_j^2(Y_i)$  százalékos hozzájárulását a  $\sigma^2(Y_i)$  szórásnégyzethez:

$$S_{\%ij} = \frac{\sigma_j^2(Y_i)}{\sigma^2(Y_i)} \times 100 \quad (3.12)$$

Ennek alapján összehasonlítható az egyes kinetikai és termodinamikai paraméterek bizonytalanságának részesedése a modell eredményeinek bizonytalanságában.

Elő kívánjuk segíteni, hogy a (3.4)–(3.12) egyenletekkel leírt eljárást mások is könnyen használhassák, ezért a KINALC programba [H17] beépítettük ezt a módszert. A program beolvassa az  $f_i$  bizonytalansági paramétereket, majd a reakciómechanizmus, a koncentrációkészlet, és az érzékenységi adatok alapján számítja a szimulációs eredmények szórását, és az egyes paraméterek hozzájárulásának hányadát a szórásnégyzetekhez.

A fenti egyenletek felhasználásával Warnatz „érzékenységi-bizonytalansági indexei” [36] is könnyebben értelmezhető alakra írhatók át:

$$C_j(Y_i) = \left| \frac{\partial Y_i}{\partial \ln k_j} f_j \right| = \left| \frac{3}{\ln 10} \frac{\partial Y_i}{\partial \ln k_j} \sigma(\ln k_j) \right| \approx 1.30 \sqrt{\sigma_{k_j}^2(Y_i)} \quad (3.13)$$

Látható, hogy a Warnatz-indexek helyes sorrendben adják meg az egyes kinetikai paraméterek okozta bizonytalanságot, de az indexek összege nem adja ki a modell eredményének szórásnégyzetét.

Bromly és munkatársai [37] kinetikai ( $i_{i,j}$ ) és termodinamikai ( $i_{i,j}^H$ ) „hatástényezői” a következő alakra írhatók át:

$$i_{i,j} = \left| \frac{\partial \ln Y_i}{\partial \ln k_j} f_j \right| \approx 1.30 \sqrt{\sigma_{k_j}^2(\ln Y_i)} \quad (3.14)$$

$$i_{i,j}^H = \left| \frac{\partial \ln Y_i}{\partial \Delta_f H_{298}^\circ(j)} \sigma(\Delta_f H_{298}^\circ(j)) \right| = \sqrt{\sigma_{T_j}^2(\ln Y_i)} \quad (3.15)$$

A Warnatz-indexekhez hasonlóan ezek a hatástényezők is helyes sorrendben adják meg az egyes paraméterek okozta bizonytalanságot, de hasonlóképpen nem számítható belőlük a modell eredményének szórásnégyzete.

Metánoxidációs mechanizmusunk mind a 175 reverzibilis reakciójához hozzárendeltünk egy  $f_j$  bizonytalansági paramétert, a kinetikai adatgyűjtemények értékei alapján. Az alkalmazott  $f_j$  tényezők listája a világhálóról letölthető [H17]. Számos adatgyűjteményből kigyűjtöttük a metánoxidációs mechanizmus összes anyagfajtája moláris képződési entalpiáját és – ha megadták – ennek az adatnak a feltételezett bizonytalanságát is. Minden anyagfajta esetén az összegyűjtött adatok alapján megállapítottunk egy (általunk) ajánlott moláris képződési entalpiát és annak szórását. A szórás megállapításakor figyelembe vettük az adatgyűjteményekben talált bizonytalansági adatokat és a különböző adatgyűjteményekben talált adatok egyezését is egymással. Az egyes adatgyűjteményekben talált adatok, az ajánlott moláris képződési entalpiák, és azok szórása a [D9] cikk 1. táblázatában található.

A metánoxidációs mechanizmus 1.5 változata [H17] alapján, a PREMIX program felhasználásával szimuláltunk előkevert, stacionárius, lamináris, egydimenziós metán–levegő lángokat. A hideg oldali peremfeltételek  $p = 1$  atm és  $T = 298,15$  K voltak. A számításokat tüzelőanyagban szegény ( $\varphi = 0,70$ ), sztöchiometrikus ( $\varphi = 1,00$ ), és tüzelőanyagban gazdag ( $\varphi = 1,20$ ) ekvivalenciaarányoknál végeztük el. A PREMIX programmal a koncentráció–távolság görbéken kívül számítottuk a  $\partial \ln Y_i / \partial \ln k_j$  normált reakcióérzékenységeket és a képződésentalpia-érzékenységeket is.

A következő modelleredmények bizonytalanságát vizsgáltuk:  $v_L$  lamináris lángsebesség,  $T_{\max}$  maximális adiabatikus láng hőmérséklet, és a H, O, OH, CH és CH<sub>2</sub> anyagfajták maximális koncentrációja. Ezek a modellezési eredmények számos esetben céljai a

lángszámításoknak [D9]. A lamináris lángsebesség gyakran alkalmazott jellemzője az égés gyorsaságának. A lángszámítások egyik célja a hőtermelés pontos számítása, másrészt a hőmérséklettől nagyban függ a reakciólépések sebessége, ezért is fontos a hőmérséklet pontos számítása. Szénhidrogének égésekor a leghatékonyabb láncvivő a H-atom, ezért koncentrációjának pontos számítása nagyon fontos. A metánégés-szimulációk egyik gyakori célja a környezetbarát, leginkább a kevés NO-képződéssel járó égési körülmények megtalálása. A Zeldovich-féle NO-képződés a számított hőmérséklettől, valamint az O és OH gyökök számított koncentrációjától függ, míg a prompt NO-képződési út sebességét a CH és CH<sub>2</sub> gyökök koncentrációi határozzák meg.

A 3.1. táblázat tartalmazza metánláng-modellünk szimulációjának fenti eredményeit  $\varphi = 0,70$ ,  $1,00$ , és  $1,20$  ekvivalenciaarányoknál (2. oszlop), az egyes eredményeknek a (3.11) egyenlettel számított szórását (3. oszlop), és a szórás százalékos arányát (4. oszlop) a névleges paraméterkészlettel végrehajtott számítás eredményéhez képest.

Lesz olyan olvasóm, aki most fanyalog, és azt mondja, hogy a (3.1)–(3.11) képletekkel számított szórás a lokális érzékenységi együtthatók felhasználásán alapul, amely a szimulációs eredmények gradiense a paramétertérben a névleges paraméterkészletnél, és amely csak ennél a paraméterkészletnél érvényes. Ugyanakkor, mint fentebb leírtuk, a paraméterek bizonytalansága jellemzően kétszeres, háromszoros, sőt esetenként tízszeres. A paraméterek ilyen nagy eltérésénél vajon használható-e egy lokális közelítés?

A szórásokat kiszámítottuk latinhiperkocka-mintavételű Monte-Carlo-analízissel is [H16]. A Monte-Carlo-analízisnél feltételeztük, hogy minden paraméter egymástól független, normális eloszlású valószínűségi változó. Pontosabban, a paraméterek úgynevezett „csontkított normális eloszlásúak”, mert a kinetikai és termodinamikai paraméterek nem vehettek fel  $\pm 3\sigma$  értéknél nagyobb, illetve kisebb értéket. Mindhárom vizsgált ekvivalenciaarányánál 3000 szimulációt hajtottunk végre különböző, a fenti eloszlásfüggvények alapján véletlenszerűen kiválasztott, de a latin hiperkocka elrendezésnek megfelelő paraméterkészlettel. A 3.1. táblázat 5. és 6. oszlopa tartalmazza a Monte-Carlo-analízissel kapott abszolút és százalékos szórás értékeket. Látható, hogy bár nem pontosan ugyanazokat a számokat kaptuk, de mind a 27 esetben félkvantitatív az egyezés a lokális és a globális bizonytalanságanalízissel kapott eredmények között. Ez azt mutatja, hogy a több ezerszer kevesebb számítógépidőt igénylő lokális bizonytalanságanalízis jól használható becsléseket ad.

Nagy feladat lenne paraméterbecslési eljárással meghatározni, hogy melyek az elérhető legkisebb és legnagyobb szimulációs eredmények, ha a paramétereket a fizikailag reális tartományon ( $\pm 3\sigma$ ) belül változtatjuk. A latinhiperkocka-mintavételű Monte-Carlo-analízis során azonban a vizsgált paraméterkészletek egyenletesen helyezkednek el az elérhető paramétertérben, ezért az eredményeknek a Monte-Carlo-szimulációk során talált szélsőséges értékei, amelyeket a 3.1. táblázat utolsó négy oszlopában adunk meg, várhatóan nincsenek messze a valóban elérhető legkisebb és legnagyobb értékektől.

A számított lángsebesség  $\sigma(v_L)$  szórása  $3,0$  cm/s,  $4,6$  cm/s és  $5,2$  cm/s tüzelőanyagban szegény ( $\varphi = 0,70$ ), sztöchiometrikus ( $\varphi = 1,00$ ), és tüzelőanyagban gazdag ( $\varphi = 1,20$ ) lángokban. Ez a névleges paraméterekkel számított értékek  $13,6\%$ ,  $12,0\%$ , illetve  $19,2\%$ -a. Égési folyamatokat leíró mechanizmusokat gyakran vizsgálnak mért lamináris lángsebességek alapján, és a követelmény általában a kísérleti lángsebesség reprodukálása  $\pm 1$  cm/s határon belül. Látható, hogy metánlángok esetén ez nem reális követelmény, hiszen a lángsebesség jellemző szórása  $5$  cm/s. A paraméterek értékeit a fizikailag reális határok között változtatva igen tág határok között változhat a számított lángsebesség. Sztöchiometrikus elegy égésekor például a névleges paraméterkészlettel számított és a kísérleti lángsebesség egyaránt  $38$  cm/s, míg a paraméterek változtatásával a számított lángsebesség  $21$  cm/s és  $62$  cm/s között változtatható. Ez azt mutatja, hogy a kísérleti és a számított lángsebességek pontos egyezése

véletlen szerencse vagy a paraméterek finomhangolásának eredménye, és nem jelenti azt, hogy pontos kvantitatív ismereteink vannak a metán égéséről.

A lánghőmérsékletet ezzel szemben igen pontosan számítják a modellek: például sztöchiometrikus esetben a számított lánghőmérséklet szórása kisebb, mint 3 K és a hangolással elérhető tartomány is csak 5–7 Kelvinnel tér el a névleges értéktől. Ennek fő oka, hogy a számított maximális hőmérséklet elsősorban a CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, és CO képződési entalpiájától függ, és ezek viszonylag pontosan ismert értékek. A maximális számított gyökkoncentrációk szórása a névleges érték 10–60%-a, és erősen függ a vizsgált gyöktől és az ekvivalenciaaránytól. Általában az O, H, és OH gyökök szórásai, valamint minimális és maximális elérhető értékének eltérése a névleges értéktől kicsi, míg ugyanezek a CH és CH<sub>2</sub> gyököknél nagyok. Ebből következik, hogy a prompt úton keletkező NO koncentrációját nagy bizonytalansággal lehetne számítani még akkor is, ha nitrogénvegyületek reakcióinak paramétereit pontosan ismernénk.

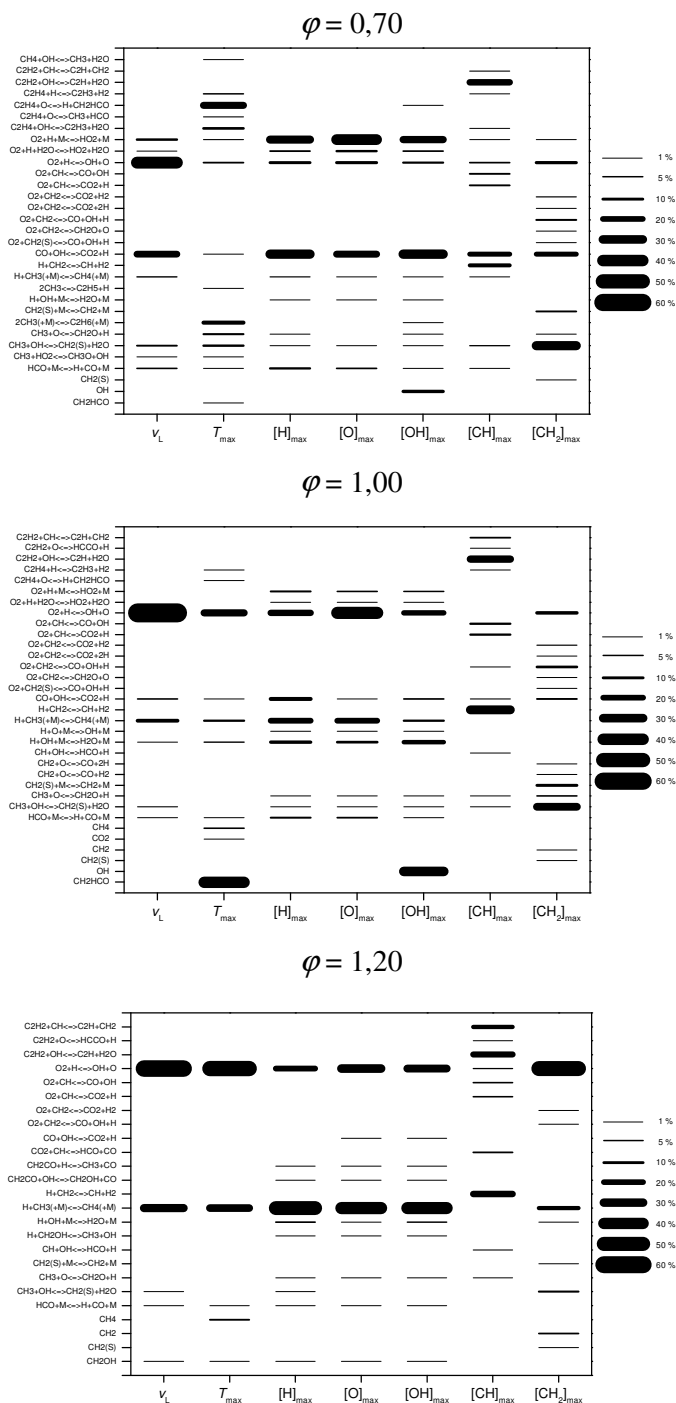
A lokális bizonytalanságanalízis előnye a Monte-Carlo-módszerrel szemben, hogy segítségével kiszámítható az egyes paraméterek bizonytalanságának hozzájárulása a modellezési eredmény bizonytalanságához. A 3.1. ábra bemutatja, hogy mekkora az egyes paraméterek bizonytalanságának  $S\%_{ij}$  hozzájárulása a metánláng-modell fenti eredményeinek számított szórásnégyzetéhez a vizsgált három ekvivalenciaaránynál. Az ábrán látható, hogy általában a reakciólépések paramétereinek bizonytalansága nagyobb jelentőségű, mint az egyes anyagfajták képződési entalpiáinak bizonytalansága. Az OH gyök képződési entalpiájának bizonytalansága nagy hatással van a számított OH koncentráció bizonytalanságára  $\varphi = 0,70$  és  $1,00$  esetén. Sztöchiometrikus metánláng esetén a számított hőmérséklet bizonytalanságát nagyrészt a CH<sub>2</sub>CHO képződési entalpiájának bizonytalansága okozza. A  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_2\text{OH})$  bizonytalansága kisebb mértékben, de több szimulációs eredmény bizonytalanságát okozza tüzelőanyagban gazdag metánlángban. A CH<sub>2</sub>OH gyök képződéshőjének meghatározása a gázkinetika egyik intenzíven kutatott területe [H7], és az eredményünk szerint annak értékét még pontosabban kellene ismerni. A szingulett és triplett CH<sub>2</sub> gyökök képződési entalpiáinak bizonytalansága széles ekvivalenciaarány tartományban van nagy hatással a számított CH<sub>2</sub> koncentráció bizonytalanságára.

Első pillantásra látható, tüzelőanyagban szegény és sztöchiometrikus elegyek égésekor az O<sub>2</sub> + H = OH + O, O<sub>2</sub> + H + M = HO<sub>2</sub> + M, és CO + OH = CO<sub>2</sub> + H reakciók paramétereik bizonytalanságának jelentős a részesedése több eredmény bizonytalanságában. Tüzelőanyagban gazdag láng esetén a O<sub>2</sub> + H = OH + O és a H + CH<sub>3</sub> + M = CH<sub>4</sub> + M reakciók okozta bizonytalanság a legjelentősebb. Különösen az első három reakcióra elmondható, hogy azok közismerten a szénhidrogének égésének alapvető fontosságú reakciói, és értéküket rendszeresen újra és újra meghatározzák egyre korszerűbb módszerekkel. Az  $f_i$  bizonytalansági paraméterük ennek megfelelően viszonylag kicsi, rendre 0,3, 0,5, és 0,5. Ennek ellenére a metánláng-szimulációs eredmények bizonytalansága jelentősen csökkenne, ha ezeket a sebességi paramétereket még pontosabban ismernénk.

Mint várható, csaknem ugyanazon paraméterek bizonytalansága okozza a számított lángsebesség és a számított H, O, és OH gyökkoncentrációk maximumának bizonytalanságát. Jelentősen eltérő azonban a CH gyök koncentráció-maximumának bizonytalanságát okozó sebességi együtthatók listája, amelynek elején a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + OH = C<sub>2</sub>H + H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + CH = C<sub>2</sub>H + CH<sub>2</sub>, és H + CH<sub>2</sub> = CH + H<sub>2</sub> reakciók paramétereik állnak. A CH<sub>2</sub> gyök koncentrációjának pontos számításához az O<sub>2</sub> + H = OH + O reakció mellett a CH<sub>3</sub> + OH = CH<sub>2</sub>(S) + H<sub>2</sub>O reakció sebességi együtthatóját kellene pontosabban ismerni.

3.1. táblázat. A metánláng szimulációknál a névleges paraméterkészlettel számított lamináris lángsebesség, maximális hőmérséklet, valamint a H, O, OH, CH és CH<sub>2</sub> anyagfajták maximális tömegtörtje az egyes ekvivalenciaarányoknál. A táblázat tartalmazza a lokális bizonytalanságanalízissel és a Monte-Carlo-módszerrel számított eredményeket is.

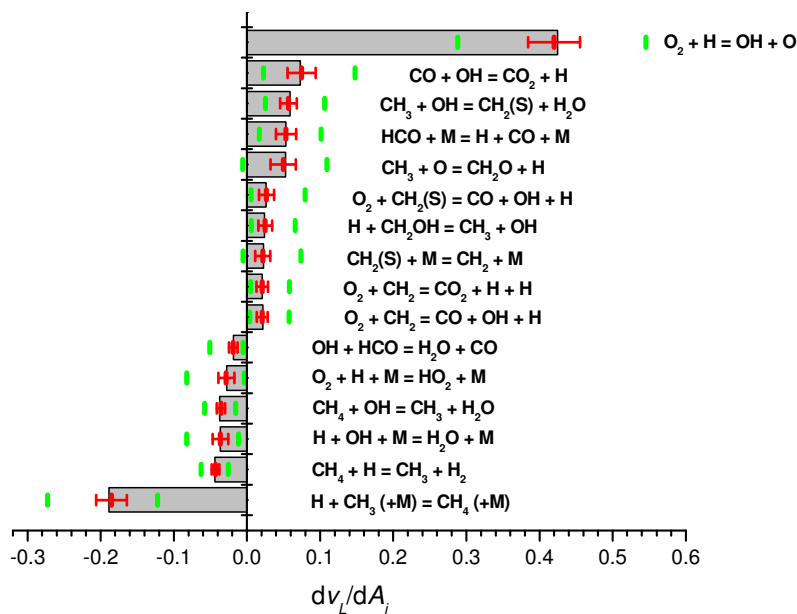
|  | szimuláció<br>eredménye | lokális analízis |       | Monte-Carlo-analízis eredménye |       |         |       |         |        |
|--|-------------------------|------------------|-------|--------------------------------|-------|---------|-------|---------|--------|
|  |                         | szórás           |       | szórás                         |       | minimum |       | maximum |        |
|  |                         | értéke           | %     | értéke                         | %     | értéke  | %     | értéke  | %      |
| <b><math>\phi = 0,70</math></b>          |                         |                  |       |                                |       |         |       |         |        |
| $v_L / \text{cm s}^{-1}$                 | 21,64                   | 2,95             | 13,6% | 4,05                           | 19,1% | 9,95    | 47,0% | 36,22   | 171,2% |
| $T_{\text{max}} / \text{K}$              | 1806,46                 | 8,62             | 0,5%  | 10,36                          | 0,6%  | 1751,39 | 97,0% | 1828,49 | 101,3% |
| $w_{\text{H}}^{\text{max}} / 10^{-5}$    | 5,82                    | 1,57             | 27,1% | 1,40                           | 25,0% | 2,00    | 35,8% | 10,70   | 191,5% |
| $w_{\text{O}}^{\text{max}} / 10^{-3}$    | 1,33                    | 0,20             | 15,3% | 0,23                           | 17,9% | 0,60    | 46,5% | 2,04    | 159,4% |
| $w_{\text{OH}}^{\text{max}} / 10^{-3}$   | 2,85                    | 0,23             | 8,2%  | 0,26                           | 9,2%  | 1,85    | 66,3% | 3,60    | 129,0% |
| $w_{\text{CH}}^{\text{max}} / 10^{-8}$   | 2,94                    | 1,89             | 64,7% | 1,77                           | 59,7% | 0,35    | 11,8% | 16,80   | 567,1% |
| $w_{\text{CH}_2}^{\text{max}} / 10^{-6}$ | 3,61                    | 1,32             | 36,6% | 1,09                           | 32,8% | 0,79    | 23,6% | 9,11    | 273,4% |
| <b><math>\phi = 1,00</math></b>          |                         |                  |       |                                |       |         |       |         |        |
| $v_L / \text{cm s}^{-1}$                 | 38,11                   | 4,57             | 12,0% | 6,17                           | 16,4% | 21,31   | 56,6% | 61,56   | 163,4% |
| $T_{\text{max}} / \text{K}$              | 2224,23                 | 2,82             | 0,1%  | 1,73                           | 0,1%  | 2217,36 | 99,7% | 2228,58 | 100,2% |
| $w_{\text{H}}^{\text{max}} / 10^{-4}$    | 2,14                    | 0,31             | 14,7% | 0,26                           | 12,6% | 1,31    | 63,1% | 2,99    | 144,4% |
| $w_{\text{O}}^{\text{max}} / 10^{-3}$    | 1,74                    | 0,23             | 13,3% | 0,18                           | 10,4% | 1,13    | 66,9% | 2,30    | 136,1% |
| $w_{\text{OH}}^{\text{max}} / 10^{-3}$   | 5,27                    | 0,19             | 3,6%  | 0,21                           | 4,0%  | 4,50    | 86,4% | 5,98    | 114,8% |
| $w_{\text{CH}}^{\text{max}} / 10^{-7}$   | 8,07                    | 3,74             | 46,3% | 3,73                           | 49,2% | 1,18    | 15,5% | 36,00   | 474,6% |
| $w_{\text{CH}_2}^{\text{max}} / 10^{-5}$ | 2,54                    | 0,60             | 23,8% | 0,56                           | 24,0% | 0,89    | 37,9% | 5,15    | 219,5% |
| <b><math>\phi = 1,20</math></b>          |                         |                  |       |                                |       |         |       |         |        |
| $v_L / \text{cm s}^{-1}$                 | 27,22                   | 5,23             | 19,2% | 6,70                           | 24,2% | 10,05   | 36,3% | 53,80   | 194,1% |
| $T_{\text{max}} / \text{K}$              | 2131,82                 | 3,72             | 0,2%  | 4,74                           | 0,2%  | 2092,03 | 98,2% | 2136,61 | 100,3% |
| $w_{\text{H}}^{\text{max}} / 10^{-4}$    | 2,10                    | 0,48             | 23,0% | 0,34                           | 16,3% | 0,91    | 43,6% | 3,21    | 153,6% |
| $w_{\text{O}}^{\text{max}} / 10^{-4}$    | 4,05                    | 1,75             | 43,2% | 1,29                           | 30,9% | 0,83    | 19,9% | 8,82    | 212,0% |
| $w_{\text{OH}}^{\text{max}} / 10^{-3}$   | 2,97                    | 0,49             | 16,6% | 0,42                           | 14,3% | 1,38    | 46,8% | 4,19    | 142,0% |
| $w_{\text{CH}}^{\text{max}} / 10^{-6}$   | 2,61                    | 0,99             | 37,7% | 0,97                           | 42,3% | 0,56    | 24,3% | 8,55    | 369,9% |
| $w_{\text{CH}_2}^{\text{max}} / 10^{-5}$ | 3,68                    | 1,22             | 33,2% | 0,85                           | 24,7% | 1,36    | 39,5% | 7,45    | 216,3% |



3.1. ábra. A foltábrákról leolvasható az egyes reakciólépések sebességi együtthatói bizonytalanságának, illetve az egyes anyagfajták képződési entalpiái bizonytalanságának százalékos hozzájárulása a metánláng-modell kiválasztott eredményeihez (1. vízszintes tengely). A folt nagysága arányos a százalékos értékkel. Csak az 1%-nál nagyobb hozzájárulást jelenítettük meg az ábrán.

Az ebben a fejezetben ismertetett eredmények és a hasonló bizonytalanságanalízis-számítások eredményei azért fontosak, mert segítségükkel kijelölhetők azok a kinetikai és termodinamikai adatok, amelyeket ha pontosabban, tehát kisebb szórással ismernénk, akkor sokkal kisebb lenne a modellezési eredmények szórása, azaz megbízhatóbbnak lehetne tekinteni a kapott szimulációs eredményeket.

Lokális érzékenységanalízis eredményeinek ismertetésekor mindig hangsúlyozni szokták, hogy azok csak a paraméterek névleges értékeire érvényesek. Monte-Carlo-analízissel vizsgálható, hogyan változik meg a lokális érzékenységanalízis eredménye, ha azt nem a paraméterek névleges, hanem attól különböző, de még fizikailag reális (esetünkben legfeljebb  $\pm 3\sigma$ -val eltérő) értékeinél számítjuk. A metánláng-modell vizsgált eredményeinek érzékenységi együtthatóit ezért nem csak a névleges paraméterkészletnél számítottuk ki, hanem a Monte-Carlo-analízis során minden vizsgált paraméterkészletnél is kiszámítottuk a lokális érzékenységi együtthatókat, és azoknak is meghatároztuk a szórását, valamint a talált minimális és maximális értékeket. A 3.2. ábra példaképpen a sztöchiometrikus metán–levegő láng lamináris lángsebességének lokális érzékenységi együtthatóit mutatja. Az ábráról látható, hogy előzetes várakozásunktól eltérően az érzékenységi együtthatók szórása meglehetősen kicsi a névleges paraméterkészletnél számított értékükhöz képest, sőt az adott modell alapján elérhető minimális és maximális értékek sem különböznek nagyon jelentősen. Hasonló eredményt kaptunk minden vizsgált modellezési eredménynél és mindhárom vizsgált ekvivalenciaaránynál. Ez arra utal, hogy egy adott kémiai kinetikai modellnél kapott lokális érzékenységi eredmények várhatóan jól használhatók olyan hasonló modellek esetén is, ahol a használt paraméterek csak a fizikai realitáson belül különböznek.



3.2. ábra. Sztöchiometrikus metán–levegő láng lamináris lángsebességének lokális érzékenységi együtthatói. A szürke sávok az érzékenységi együtthatóknak a névleges paraméterkészletnél számított értékeit jelölik. A Monte-Carlo-analízis során minden paraméterkombinációnál számítottuk a lokális érzékenységi együtthatókat is, és így meg lehetett határozni az érzékenységi együtthatók szórását (l. a vízszintes vonallal összekötött függőleges csíkokat), és a modellből számítható minimális és maximális érzékenységi együtthatókat (l. a szabadon álló csíkokat).



## 4. Lokális érzékenységek hasonlósága

### 4.1. Az érzékenységek hasonlóságainak fajtái

Rabitz és munkatársai vizsgálatai (1. 1.2. alfejezet) után számos nyitott kérdés maradt az érzékenységi együtthatók hasonlósága területén. A cikkeknek nem csak az elméleti megállapításai voltak ellentmondásosak, de a numerikus eredmények is egyes esetekben bizonytalanok tűntek. Emiatt megterveztük numerikus kísérletek egy sorozatát az érzékenységi vektorok hasonlóságának és annak következményeinek vizsgálatára. Kémiai rendszernek a hidrogén égését választottuk, mert Rabitz és munkatársai is több cikkükben [21], [22], [26], [29] ezt a kémiai kinetikai rendszert vizsgálták. Ez a választás azért is előnyös, mert a vizsgálatainkban használt reakciómechanizmust mi fejlesztettük ki (1. a 2. fejezetet), így elég jól ismertük azt. A mechanizmus 9 anyagfajta 46 irreverzibilis reakcióját tartalmazza, így közepes mérete miatt már kellően bonyolult, de ugyanakkor a számítások nem okoztak rendkívüli nehézségeket. A Z1–Z6 modellek összehasonlító elemzése lehetővé teszi, hogy páronként összehasonlítsuk a következő rendszereket: robbanások–lángok, adiabatikus rendszer–rögzített hőmérsékletprofilú rendszer, szabadon terjedő láng–égőfej stabilizálta láng. A numerikus vizsgálatokat általában sztöchiometrikus összetételű (tehát  $H_2 : O_2 : N_2 = 0,42 : 0,21 : 0,79$  mólarányú) eleggyel végeztük, de az ekvivalenciaarány változtatásának hatását is tanulmányoztuk a  $\varphi = 0,5, 1,0, 2,0$  és  $0,4$  összetételű  $H_2$ /levegő elegyek vizsgálatával.

(Z1) Adiabatikus homogén robbanás. A kezdeti összetételt és a kezdeti hőmérsékletet a következő két állapot közötti lineáris interpolációval határoztuk meg: (A)  $T = 298,15$  K hőmérsékletű hidrogén–levegő elegy, amelynek a definíció szerint a fajlagos entalpiája  $H = 0$  J  $kg^{-1}$ ; (B) az A állapothoz tartozó, azzal azonos entalpiájú és elemösszetételű kiégett elegy. Minden olyan gázelegynek azonos a fajlagos entalpiája és az elemösszetétele, amelyet e két gázelegy összetétele közötti lineáris interpolációval határozunk meg. A hideg gáz arányának növelésével egy sorozat gázelegyet állítottunk elő, egyre csökkenő hőmérséklettel. A sorozatból annak a gázelegynek az összetételét és hőmérsékletét választottuk a Z1 modellben szimulált elegy kezdeti állapotának, amelyiknek legalacsonyabb volt a hőmérséklete, de még képes volt  $10^{-3}$  másodpercen belül felrobbanni.

(Z2) Rögzített hőmérsékletprofilú homogén robbanás. A Z1 számítás során a hőmérséklet–idő profilt elmentettük és a Z2 számítás során a hőmérsékletet e hőmérsékletprofilnak megfelelően változtattuk. A Z2 számítások során kapott koncentráció–idő profilok természetesen azonosak voltak a Z1 számításokéval, azonban a Z2 modellben a paraméterváltoztatásoknak nem volt hatásuk a hőmérsékletprofilra. Ennek megfelelően a számított lokális érzékenységi függvények teljesen különbözőek voltak.

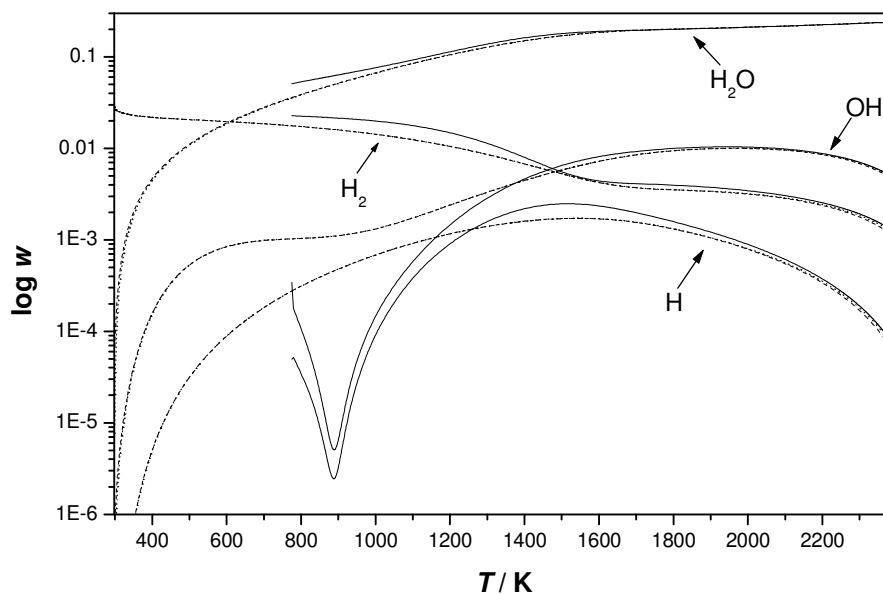
(Z3) Adiabatikus égőfej stabilizálta láng. Stacionárius egydimenziós láng, amelynél a hidrogén–levegő gázelegy hideg oldali hőmérséklete  $T_c = 298,15$  K, tehát itt a gázelegy fajlagos entalpiája  $H = 0$  J  $kg^{-1}$ . Mivel ez egy adiabatikus láng, ezért az alacsony és a magas hőmérsékletű oldalakon a gázelegy entalpiája azonos. A láng belsejében azonban az anyag- és hődiffúzió miatt a fajlagos entalpia nem marad állandó  $H = 0$  J  $kg^{-1}$ . A magas hőmérsékletű oldalon a számított hőmérséklet- és koncentrációgradiens nulla, tehát a láng összetétele megfelel a kiégett elegy egyensúlyi összetételének a Z1 számítás végén. A láng belépési tömegáramát úgy választottuk meg, hogy a láng sebessége azonos legyen a szabadon terjedő láng sebességével, emiatt a hideg oldalon nincs anyag- és hővesztesség. Égőfej stabilizálta láng számítása esetén a koordináta rendszer kezdőpontja az égőfej felszínéhez rögzített és

emiatt független a reakciómechanizmusban használt paraméterek értékétől. A láng számított alakja, így a lángfront számított távolsága az égőfej felszínétől természetesen változhat a reakciómechanizmus paramétereinek megváltoztatásával.

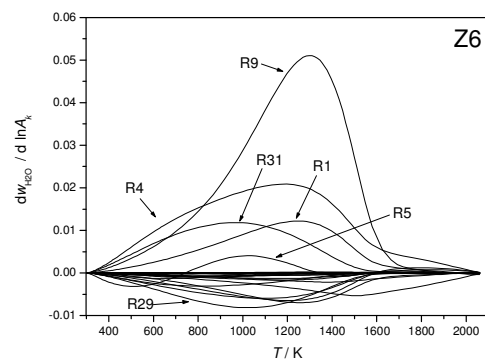
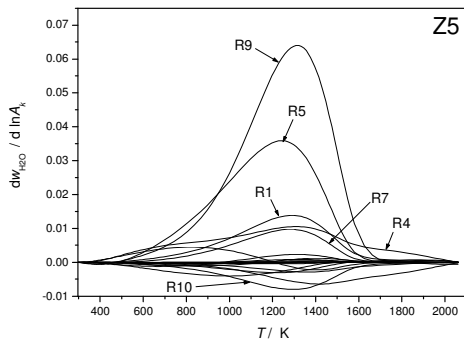
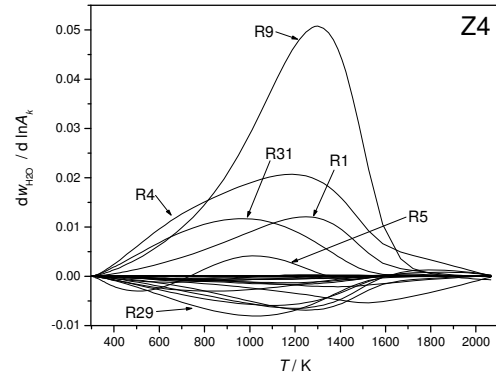
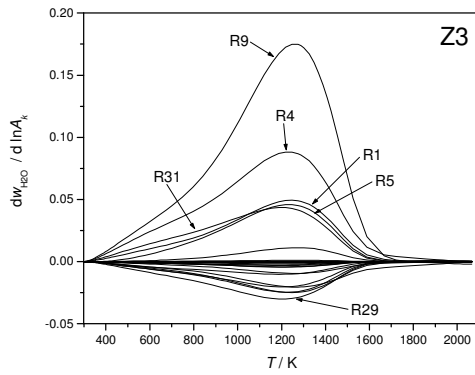
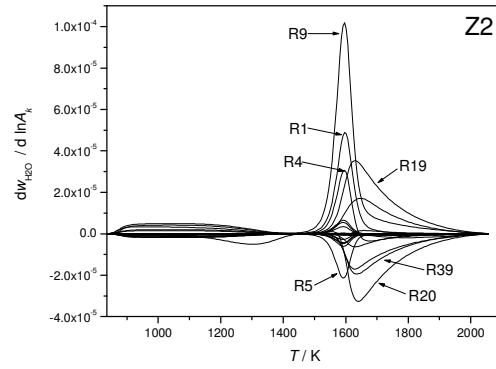
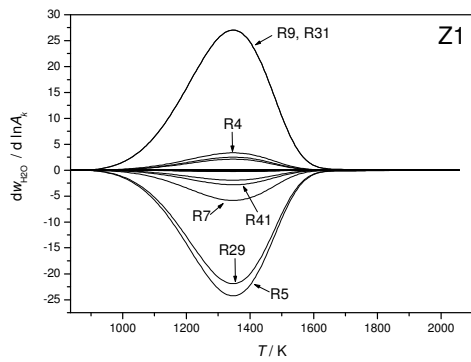
(Z4) Rögzített hőmérsékletprofilú égőfej stabilizálta láng. Stacionárius egydimenziós láng, amelynél a rögzített hőmérsékletprofil azonos a Z3 lángéval. A Z3 számítás során kapott a hőmérséklet–távolság profilt elmentettük és ezt használtuk fel a Z4 számítás során. A Z4 számítással kapott koncentráció–távolság profilok azonosak voltak a Z3 számításokban kapottakkal, azonban a Z4 lángban a paraméterváltoztatásoknak nem volt hatásuk a hőmérsékletprofilra, és így a számított lokális érzékenységi függvények is különbözőek voltak.

(Z5) Adiabatikus szabadon terjedő láng. Ennél a stacionárius egydimenziós lángnál a hideg és meleg oldali peremfeltételek azonosak voltak a Z3 lángéval, emiatt a számított koncentráció és hőmérsékletprofilok is azonosak voltak. Szabadon terjedő lángoknál a koordináta-rendszer a láng egy adott hőmérsékletű pontjához rögzített, így például számításainkban a koordináta rendszert a láng 400 K hőmérsékletű pontjához rögzítettük. Ha egy paraméter megváltoztatása jelentősen megnöveli a lángsebességet, de kicsi a hatása a koncentrációprofilok alakjára, akkor a megfelelő érzékenységi együttható nagy az égőfej stabilizálta lángmodell és kicsi a szabadon terjedő láng modellje esetén.

(Z6) Rögzített hőmérsékletprofilú szabadon terjedő láng. A Z5 számítás során kapott a hőmérséklet – távolság profilt elmentettük és ezt használtuk fel a Z6 számítás során. Ebben az esetben is a Z6 számítással kapott koncentráció–távolság profilok azonosak voltak a Z5 számításokban kapottakkal, azonban az utóbbi lángban a paraméterváltoztatásoknak nem volt hatásuk a hőmérsékletprofilra.



4.1. ábra. H, OH, H<sub>2</sub>, és H<sub>2</sub>O anyagfajták számított  $w$  tömegtörtje a hőmérséklet függvényében sztöchiometrikus hidrogén–levegő elegyek adiabatikus égése esetén. A folytonos vonal (—) a Z1 és Z2 homogén robbanásokhoz, a szaggatott vonal (---) a Z3 és Z4 égőfej stabilizálta lángokhoz, a pontozott vonal (...), amely általában nem látszik a szaggatott vonal alatt, a Z5 és Z6 szabadon terjedő lánghoz tartozik.



4.2. ábra. A  $\text{H}_2\text{O}$  tömegfráziójának a preexponenciális együtthatók logaritmusára szerinti érzékenysége ( $\partial w_{\text{H}_2\text{O}} / \partial \ln A_j$ ) a hőmérséklet függvényében sztöchiometrikus Z1–Z6 modellek esetén. A reakciólépések számozását a 4.15. ábrán lehet azonosítani.

A Z1–Z2 robbanásokra számított koncentrációprofilok elvileg azonosak és ez igaz a Z3–Z6 lángokra is. A robbanások és lángok kezdeti, illetve peremfeltételeit úgy terveztük meg, hogy hosszú idő elteltével a robbanásnál és nagy távolságnál a lángoknál számított koncentrációk közel azonosak legyenek: mindkettő közel van a  $H = 0 \text{ J kg}^{-1}$  fajlagos entalpiájú kiégett állapothoz. Össze akartuk hasonlítani a robbanások és lángok koncentrációprofiljait is; ezt úgy tehetjük meg, ha a koncentrációk változását a gázelegy hőmérsékletének függvényeként ábrázoljuk. A 4.1. ábrán látható, hogy a várakozásnak megfelelően a Z1 és Z2 rendszerekre, valamint a Z3–Z6 rendszerekre számított koncentrációk teljesen egybeesnek. Megfigyelhető az is, hogy nagyjából 1300 K felett már nagyon hasonlóak a robbanásoknál és lángoknál számított koncentrációprofilok a hőmérséklet függvényében.

A 4.2. ábra tartalmazza a Z1–Z6 rendszerekre számított érzékenységi függvény profilokat. Ezeknél a rendszereknél a reakciómechanizmus azonos volt és a számított koncentráció–hőmérséklet profilok is egybeestek vagy nagyon hasonlóak voltak; ennek ellenére a számított érzékenységek általában jelentősen különböznek. Mindössze a Z4 és Z6 modellek érzékenységi függvényei azonosak. Ez utóbbinak az az oka, hogy mindkét modell esetén a hőmérséklet–távolság profil független a paraméterek értékétől, emiatt a paraméterváltoztatás hatására nem változik a lángfront távolsága a koordináta-rendszer kezdőpontjától, így az érzékenységanalízis szempontjából nem jelentkezik különbség az égőfej stabilizálta láng és a szabadon terjedő láng között.

Az érzékenységi profilok közös jellemzője, hogy nulláról indulnak, és közel nullába tartanak. A nulláról indulás az alkalmazott kezdeti illetve peremfeltételek következménye. A közel nullába tartás oka, hogy magas hőmérsékleten a paraméterváltoztatás okozta kinetikai hatások már nem jelentkeznek. Ha egy irreverzibilis reakciólépés sebességi együtthatóját megváltoztatjuk úgy, hogy a fordított irányú reakciólépés sebességi együtthatója változatlan marad, akkor a paraméterváltoztatás következménye a számított egyensúlyi pont kis mértékű eltolódása. Emiatt magas hőmérsékleten az érzékenységi függvények kicsik, de nem nullák. Közbenső hőmérsékleteken az érzékenységi függvények lefutása nagyon különböző. Látható, hogy a Z1 rendszer érzékenységi függvényei nagyon szabályosak, a Z3 rendszer érzékenységi függvényei valamivel kevésbé szabályosak, míg a többi rendszer érzékenységi függvényei még kevésbé szabályosak. Az érzékenységi függvények „szabályosságát” lehet vizsgálni az érzékenységi együtthatók megfelelő hányadosainak számításával.

Az érzékenységi függvények hasonlóságát az alábbi csoportokba lehet sorolni [D10]:

#### 1. lokális hasonlóság:

A

$$\lambda_{ij}(z) = \frac{s_{ik}(z)}{s_{jk}(z)} \quad (4.1)$$

hányados értéke változik a  $z$  független változó (idő vagy távolság) értékének változásával;  $\lambda_{ij}$  függ attól, hogy mely  $Y_i$  és  $Y_j$  modellezési eredmény érzékenységét vizsgáljuk, de független attól, hogy melyik  $p_k$  paraméter értékét változtatjuk meg.

## 2. skálaviszony-törvény:

A

$$\frac{(dY_i/dz)}{(dY_j/dz)} = \frac{s_{ik}(z)}{s_{jk}(z)} \quad (4.2)$$

egyenlőség teljesül minden  $p_k$  paraméter esetén. Mivel a koncentráció-gradiensek hányadosa mindig független a paraméter kiválasztásától, ezért a skálaviszony-törvény teljesülése esetén a lokális hasonlóság is teljesül.

## 3. globális hasonlóság:

A

$$\mu_{km} = \frac{s_{ik}(z)}{s_{im}(z)} \quad (4.3)$$

hányados értéke nem függ a  $z$  független változótól (időtől vagy távolságtól) a  $(z_1, z_2)$  intervallumon és független az  $i$  változó megválasztásától is.

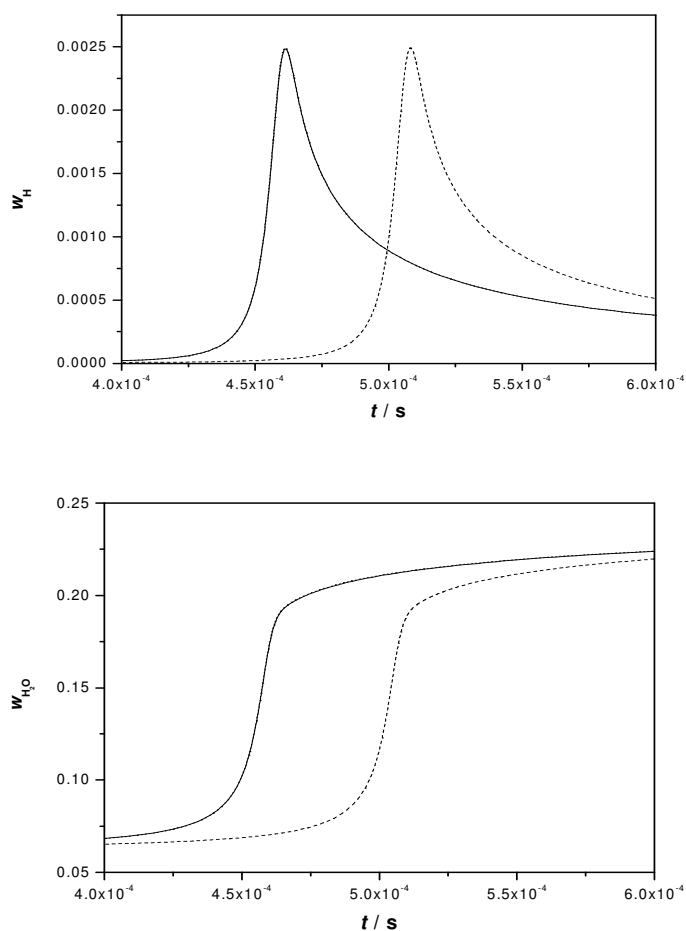
A  $\lambda$  és  $\mu$  hányadosokat, illetve a termelőési sebességek hányadosát a hőmérséklet függvényében kiszámítottuk több paraméterpár illetve változópár esetére a Z1–Z6 rendszerek mindegyikére. A [D10] közlemény 3., 5., 7., 8., és 12.–16. ábrái mutatják be a számított érzékenységhányados–hőmérséklet függvények egy részét. A számított hányadosok alapján megállapítható, hogy adiabatikus robbanás (Z1) esetén nagyon pontosan teljesül a lokális hasonlóság, a skálaviszony-törvény és a globális hasonlóság. Rögzített hőmérsékletprofilú robbanás (Z2) esetén egyes paraméterekre teljesül a lokális hasonlóság, de még ezekben az esetekben sem teljesül a skálaviszony-törvény. Adiabatikus égőfej stabilizálta láng (Z3) esetén mind a három hasonlóság megjelenik, de csak egyes paramétereknél. Nem hasonlók az érzékenységi függvények rögzített hőmérsékletprofilú égőfej stabilizálta láng (Z4) és szabadon terjedő láng (Z5 és Z6) esetén.

Az érzékenységi függvények globális hasonlóságának következménye, hogy egyszerre több paraméter megváltoztatásának hatását meg lehet szüntetni egyetlen hatékony paraméter megváltoztatásával, tehát ekkor valamennyi változó idő- illetve távolságprofilja visszatér az eredeti helyére a független változó egy szélesebb tartományában. Ezt a tulajdonságot egy numerikus kísérlettel mutatjuk be, amelynek során először kiszámítottuk a koncentrációprofilokat sztöchiometrikus hidrogén–levegő elegy adiabatikus robbanása során. Ezek után négy reakció ( $O_2+H+M \rightarrow HO_2+M$ ,  $H+HO_2 \rightarrow H_2+O_2$ ,  $O_2+H \rightarrow OH+O$ ,  $H_2O+H \rightarrow H_2+OH$ ) preexponenciális tényezőit 1 %-kal megnöveltük és a koncentráció-görbéket újraszámítottuk. Ha a  $H+HO_2 \rightarrow 2 OH$  reakció preexponenciális tényezőjét is megnöveltük

0,5 %-kal, akkor *valamennyi* számított koncentráció visszatért az eredeti helyére. A 4.3. ábra bemutatja a H és H<sub>2</sub>O anyagfajták koncentrációit, amelyeket az eredeti mechanizmussal, a módosított mechanizmussal és visszahangolt mechanizmussal kaptunk. Minden számított koncentrációérték visszatérését minden időpontban az tette lehetővé, hogy a modellben az érzékenységi függvények globálisan hasonlók.

Empirikus modellek alkalmazásának egyetlen célja a kísérleti észlelések pontos leírása. Ha egy ilyen modell érzékenységi függvényei globálisan hasonlók, akkor több paraméterkészlettel is ugyanolyan pontossággal írhatjuk le a kísérleti adatokat. Fizikai modellek esetén a felhasznált paraméterértékeknek van független mérésekkel meghatározható

„valódi” értéke. Fizikai modellek „igazolásának” és valamennyi felhasznált paraméter „helyessége” bizonyítékának szokták tekinteni, ha a modell valamennyi mérési eredményt visszaadja a független változó széles tartományában. Az előbbi numerikus kísérlet eredménye arra is figyelmeztet, hogy ha egy fizikai modellben több felhasznált paraméter értéke hibás, ezt teljesen elfedheti az, ha további paraméter vagy paraméterek értékét is hibásnak választjuk. Ezért veszélyes az, ha egy sebességi együttható értékét úgy határozzák meg, hogy egy összetett mechanizmusban a legtöbb paraméterhez az irodalomban ajánlott értéket rendelik, és egy vagy néhány paraméter értékét illesztik az összetett kinetikai kísérleti adatokhoz. Kis hiba a rögzített paraméterértékekben nagy hibát okozhat az illesztett paraméterekben úgy, hogy valamennyi mért adatra pontos az illeszkedés a független változó széles tartományában. Ugyanez lehet az oka annak, hogy mint azt a 2. fejezetben megmutattuk, több azonos reakciólépésekből álló modell ugyanolyan pontosan közelítheti az összetett kinetikai mérési adatokat akkor is, ha a felhasznált sebességi együtthatók nagyon különbözők.



4.3. ábra: A H és H<sub>2</sub>O anyagfajták számított tömegtört–idő görbéi adiabatikus hidrogén–levegő robbanásnál. Folytonos vonal (—): az eredeti paraméterekkel számított görbék. Szaggatott vonal (---): számított koncentrációk, ha négy reakció sebességi együtthatóját megváltoztatjuk. Pontozott vonal (....), amely nem látszik a folytonos vonal alatt: a számított koncentrációk, ha egy ötödik reakció sebességi együtthatóját is megváltoztatjuk a megfelelő mértékben.

## 4.2. A lokális hasonlóság és a skálaviszony oka

A skálaviszony-törvényt kapjuk, ha feltételezzük, hogy egydimenziós sokaság létezik a változók terében és a paraméterek kis megváltoztatása megváltoztatja a haladási sebességet a sokaság mentén, de elhanyagolható mértékben változtatja meg a sokaság helyét.

Az egydimenziós sokaságot adjuk meg azzal az  $\mathbf{F}$  vektorfüggvénnyel, amelyik egy tetszőlegesen kiválasztott  $Y_1$  változó értékének ismeretében megadja az összes többi változó értékét:

$$Y_i(z, \mathbf{p}) = F_i(Y_1(z, \mathbf{p})), \quad (4.4)$$

ahol  $z$  a független változó (idő vagy távolság). Ha a differenciálegyenlet-rendszer autonóm, amint az teljesül a legtöbb kémiai kinetikai rendszerben, akkor  $F_i$  nem függ közvetlenül  $z$ -től. Ha elhanyagoljuk a sokaság eltolódását a paramétermegváltoztatás hatására, akkor azt mondhatjuk, hogy  $F_i$  nem függ közvetlenül a  $\mathbf{p}$  vektortól sem. Differenciáljuk a (4.4) egyenletet külön-külön  $z$ , illetve  $p_k$  szerint:

$$\frac{\partial Y_i(z, \mathbf{p})}{\partial z} = \frac{\partial F_i}{\partial Y_1} \frac{\partial Y_1(z, \mathbf{p})}{\partial z} \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial Y_i(z, \mathbf{p})}{\partial p_k} = \frac{\partial F_i}{\partial Y_1} \frac{\partial Y_1(z, \mathbf{p})}{\partial p_k} \quad (4.6)$$

Összevetve a két egyenletet, a következőt kapjuk:

$$\frac{\partial Y_i(z)}{\partial p_k} = \frac{\partial Y_1(z)}{\partial p_k} \frac{\partial Y_i}{\partial Y_1} \left( \frac{\partial Y_1}{\partial z} \right)^{-1} \quad (4.7)$$

Ez az egyenlet érvényes időfüggetlen és 1D stacionárius rendszerekre is. A (4.7) egyenlet a skálaviszony-törvény teljesülését jelenti, hiszen könnyen átalakítható a (4.2) alakra, ha azt  $Y_j$ -re is felírjuk. A (4.7) egyenlet már nem tartalmazza az  $Y_1$  változót, ami megerősíti azt, hogy az  $Y_1$  változó kiválasztása tetszőleges. A (4.7) egyenlet azt is jelenti, hogy az érzékenységi mátrix összes sorát meg lehet kapni úgy, hogy egy nem nulla sorát egy skalárral megszorozzuk. Ez azt jelenti, hogy az érzékenységi mátrix rangja egy, ha a változók terében egydimenziós sokaság van.

Hasonló módon meg lehet mutatni, hogy a lassú sokaság dimenziója felső korlátot jelent a az érzékenységi mátrix rangjára. Egy  $n$  dimenziójú sokaságot paraméterezni lehet  $n$  számú változóval:

$$Y_i(z, \mathbf{p}) = F_i(Y_1(z, \mathbf{p}), Y_2(z, \mathbf{p}), \dots, Y_n(z, \mathbf{p})), \quad (4.8)$$

Differenciáljuk az egyenlet mindkét oldalát  $p_j$  szerint:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial p_j} = \left( \frac{\partial F_i}{\partial Y_1} \right) \left( \frac{\partial Y_1}{\partial p_j} \right) + \left( \frac{\partial F_i}{\partial Y_2} \right) \left( \frac{\partial Y_2}{\partial p_j} \right) + \dots + \left( \frac{\partial F_i}{\partial Y_n} \right) \left( \frac{\partial Y_n}{\partial p_j} \right) \quad (4.9)$$

A  $\partial F_i/\partial Y_1, \partial F_i/\partial Y_2, \dots$  szorzótényezők minden  $p_j$  paraméterre azonosak, ezért a (4.9) egyenlet az alábbi vektoregyenlet alakra írható át:

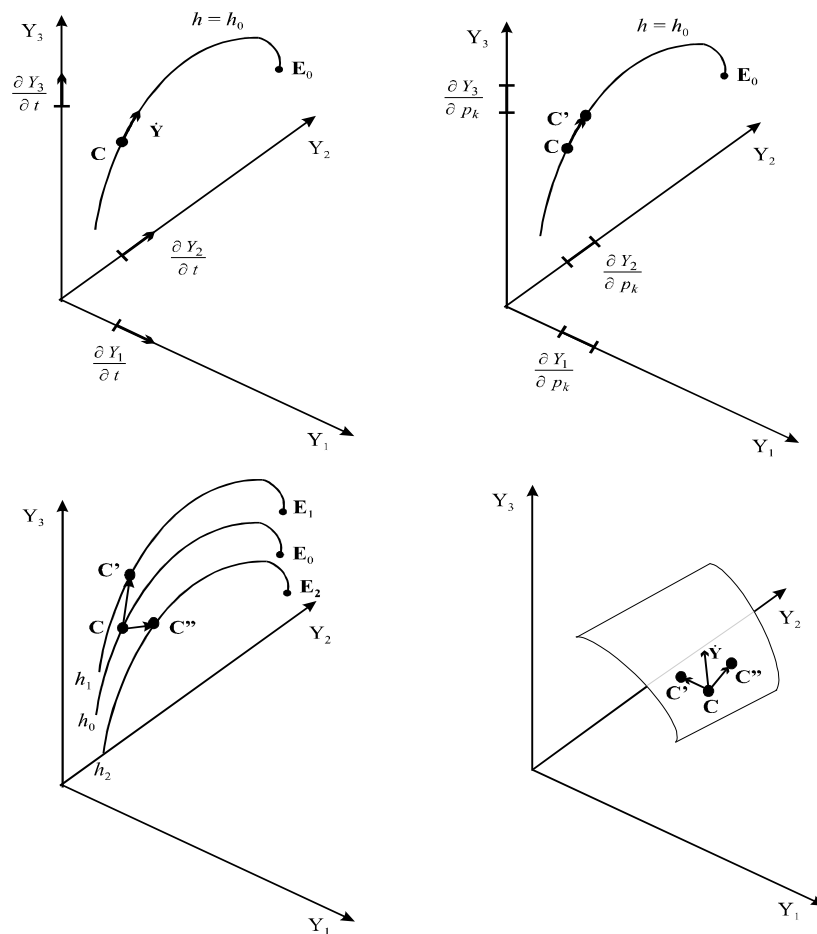
$$\mathbf{s}_i = \lambda_{i1}\mathbf{s}_1 + \lambda_{i2}\mathbf{s}_2 + \dots + \lambda_{in}\mathbf{s}_n \quad (4.10)$$

Elmondhatjuk tehát, hogy ha a változók terében létezik egy  $n$  dimenziós sokaság és a paraméterek kis megváltoztatása elhanyagolható mértékben változtatja meg a sokaság helyét, akkor a számított lokális érzékenységi mátrix rangja nem nagyobb, mint  $n$ . Ha az érzékenységi mátrix rangja  $n$ , akkor lehet, hogy egyetlen érzékenységi vektor párra sem teljesül a lokális hasonlóság. A másik végletes eset, ha ekkor  $n$  számú vektor kivételével minden érzékenységi vektorra teljesül a lokális hasonlóság. Valószínűleg ez a helyzet akkor, amikor az érzékenységi vektorok egy részére teljesül a lokális hasonlóság.

A lassú sokaság dimenziójának, az érzékenységi mátrix rangjának, a lokális hasonlóságnak, és a skálaviszony-törvénynek a kapcsolatát egy geometriai érveléssel is meg lehet mutatni. A 4.4. (a) ábra vázlatosan mutat be egy egydimenziós lassú sokaságot zárt, adiabatikus reakciórendszerben. A kémiai reakciók változóinak tere általában sokdimenziós, például az adiabatikus hidrogén–levegő robbanásé 10-dimenziós (a függő változók a 9 anyagfajta koncentrációja és a hőmérséklet). A 4.4. (a) ábra változóinak tere a könnyebb ábrázolhatóság miatt csak 3 dimenziós. A  $\mathbf{C}$  pont jelöli a rendszer pillanatnyi állapotát és  $\mathbf{E}_0$  jelöli a  $h_0$  fajlagos entalpiához tartozó egyensúlyi pontot. A  $\mathbf{C}$  pont  $\dot{\mathbf{Y}}$  sebességgel mozog a komponens térben. A sebességi vektor vetülete a tengelyekre azonos az egyes anyagfajták, illetve a hőmérséklet termelődési sebességével. Látható, hogy a sebességi vektor iránya megegyezik a lassú sokaság érintőjének irányával a  $\mathbf{C}$  pontban. Feltételezzük, hogy a  $p_k$  paraméter kis megváltoztatása nem változtatja meg a lassú sokaság helyét a komponens térben, de megváltoztatja a mozgás sebességét a sokaság mentén. Ily módon a kezdeti értéktől  $t$  idő elteltével a rendszer nem a  $\mathbf{C}$ , hanem egy ahhoz közeli  $\mathbf{C}'$  pontba jut el. A  $\overrightarrow{\mathbf{CC}'}$  vektor iránya egybeesik a sokaság  $\mathbf{C}$  pontbeli érintőjének irányával és ez azonos minden megváltoztatott  $p_k$  paraméter esetén. Ennek a vektornak az iránya azonos a  $\partial\mathbf{Y}/\partial p_k$  érzékenységi vektorok irányával, és így a vektor vetületei a tengelyekre az érzékenységi együtthatók (l. 4.4. (b) ábra). Két azonos irányú, tetszőleges nagyságú vektor bármely két tengelyre vonatkozó vetületeinek hányadosa mindig azonos. Ez megmagyarázza a skálaviszony-törvényt és megmagyarázza azt is, hogy az egyik tetszőleges paraméterhez tartozó nem-nulla érzékenységi vektort megfelelő skalárral megszorozva megkaphatjuk bármely másik paraméter érzékenységi vektorát.

Adiabatikus rendszerek szimulációjakor a rendszer entalpiája mindig állandó, akkor is ha a kinetikai modell paramétereit megváltoztatjuk. Ezzel ellentétben rögzített hőmérsékletprofilú modell kinetikai paramétereinek megváltoztatásakor a rendszer számított entalpiája megváltozhat. Legyen az adiabatikus modell és az eredeti rögzített hőmérsékletprofilú modell fajlagos entalpiája a  $t$  időpontban  $h_0$ , a megváltoztatott paraméterű rögzített hőmérsékletprofilú modell fajlagos entalpiája ugyanebben az időpontban  $h_1$ . Ebben az időpontban a rendszer a  $\mathbf{C}'$  pontban van, amely a  $h_1$  fajlagos entalpiához tartozó 1D sokaság közelében helyezkedik el. Ha egy másik paramétert változtatunk meg, akkor a rendszer a  $h_2$  fajlagos entalpiához tartozó 1D sokaságon levő  $\mathbf{C}''$  pontban lesz (l. 4.4. (c) ábra). Látható, hogy rögzített hőmérsékletprofilú számításoknál nem várható a skálaviszony-törvény megjelenése.





4.4. ábra (a) A  $h_0$  fajlagos entalpiához tartozó egydimenziós sokaság (görbe vonal) a változók terében. A  $C$  pont mutatja a rendszer pillanatnyi állapotát,  $\dot{Y}$  ennek sebessége, és  $E_0$  az egyensúlyi pont. A sebességvektor vetületei a tengelyekre a differenciálegyenlet-rendszer jobb oldalának értékei az adott helyen (ezek a kémiai kinetikában a termelődési sebességek). (b) A  $C$  és a  $C'$  pontok a rendszer állapotát mutatják adott idő elteltével a szimuláció kezdete óta, az eredeti paraméterkészlettel, illetve ha a  $p_k$  paraméter értékét kissé megváltoztatjuk.

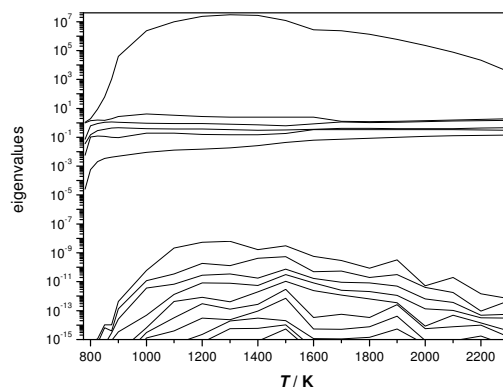
Mivel a mozgás csak a lokálisan lineáris 1D sokaság mentén történhet, az  $\dot{Y}$ ,  $\overline{CC'}$  és a  $\partial Y/\partial p_k$  vektorok irányai azonosak, és ezért a vektorok koordinátáinak hányadosa azonos minden  $p_k$  paraméter és tetszőleges  $Y_i$  és  $Y_j$  változó-párok esetén. (c) Egydimenziós sokaságok, amelyek különböző  $h_0$ ,  $h_1$ , és  $h_2$  fajlagos entalpiákhoz tartoznak. Ha a paraméter megváltoztatása az elegy fajlagos entalpiájának megváltozásával is jár, akkor az  $\partial Y/\partial p_k$  vektorok iránya különböző az egyes paraméterek esetén. (d) A  $h_0$  fajlagos entalpiához tartozó kétdimenziós sokaság. A  $C$  pont mutatja a rendszer pillanatnyi állapotát,  $\dot{Y}$  annak sebessége. Két paramétert megváltoztatunk úgy, hogy azok ne változtassák meg a rendszer fajlagos entalpiáját; ekkor adott idő elteltével a rendszer állapotát a  $C'$  illetve  $C''$  pontok írják le. Látható, hogy ebben az esetben az  $\dot{Y}$  sebességi vektor iránya nem esik egybe egyik érzékenységi vektor irányával, de ezek a vektorok egy síkban vannak.

Ha a sokaság dimenziója kettő, akkor az érzékenységi mátrix bármely sorát megkaphatjuk két független érzékenységi vektor lineáris kombinációjaként:

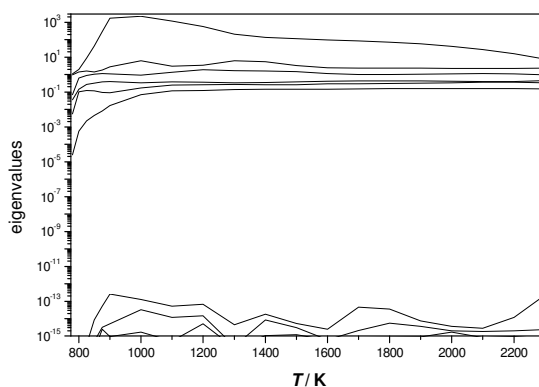
$$\mathbf{s}_i(t) = \lambda_{ij}(t)\mathbf{s}_j(t) + \lambda_{il}(t)\mathbf{s}_l(t) \quad (4.11)$$

Ez azt jelenti, hogy két független érzékenységi vektor meghatározza a sokaság  $\mathbf{C}$  pontbeli érintősíkját (l. 4.4. (d) ábra).

Egy négyzetes mátrix rangja egyenlő nem nulla sajátértékeinek számával és egy nem négyzetes  $\mathbf{M}$  mátrix rangja egyenlő  $\mathbf{M}^T\mathbf{M}$  nem nulla sajátértékeinek számával. Valójában persze a mátrixok sajátértékét csak numerikus hibával határozhatjuk meg, ezért ilyen módon csak közelítőn lehet rangot számítani. A 4.5. ábra mutatja az  $\mathbf{S}^T\mathbf{S}$  mátrix sajátértékeit a hőmérséklet függvényében adiabatikus és rögzített hőmérsékletprofilú robbanás esetén. Adiabatikus robbanás esetén az egyik sajátérték  $10^4$ – $10^7$ -szer nagyobb, mint a második legnagyobb, tehát a mátrix rangja közel egy. Rögzített hőmérsékletprofilú robbanás esetén hat sajátérték hasonló nagyságú, és ezek legalább  $10^{10}$ -szer nagyobbak, mint a következő legnagyobb sajátérték. A mátrix rangja tehát közel hat a független változó széles tartományában.



(a)



(b)

4.5. ábra. Az  $\mathbf{S}^T\mathbf{S}$  mátrix sajátértékei a hőmérséklet függvényében (a) Z1 adiabatikus és (b) Z2 rögzített hőmérsékletprofilú hidrogén–levegő robbanás esetén.

### 4.3. A globális hasonlóság oka

Az 1.2. alfejezetben megmutattuk, hogy az érzékenységi együtthatókat ki lehet számítani a Green-függvény felhasználásával is:

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k}(t) = \int_0^t \mathbf{G}(t, t') \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial p_k}(t') dt' \quad (4.12)$$

Számítsuk most az  $\mathbf{Y}$  vektor érzékenységét külön a  $(0, t_1)$  és a  $(t_1, t)$  időintervallumokon a  $\mathbf{G}(t, t') = \mathbf{G}(t, t_1) \mathbf{G}(t_1, t')$  azonosság felhasználásával:

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k}(t) = \int_0^{t_1} \mathbf{G}(t, t_1) \mathbf{G}(t_1, t') \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial p_k}(t') dt' + \int_{t_1}^t \mathbf{G}(t, t_1) \mathbf{G}(t_1, t') \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial p_k}(t') dt' \quad (4.13)$$

Tegyük fel, hogy  $\partial \mathbf{f} / \partial p_k \approx \mathbf{0}$  a  $(t_1, t)$  időintervallumon, ami azt jelenti, hogy az (1.2) egyenlet ezen az időintervallumon pszeudohomogén és ilyenkor a (4.13) egyenlet második tagja az első mellett elhanyagolható. A  $\mathbf{G}(t, t_1)$  mátrix a  $(0, t)$  időintervallumon nem függvénye a  $t'$  változónak, ezért minden  $t > t_1$  esetén

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k}(t) = \mathbf{G}(t, t_1) \int_0^{t_1} \mathbf{G}(t_1, t') \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial p_k}(t') dt' = \mathbf{G}(t, t_1) \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k}(t_1) \quad (4.14)$$

Az  $Y_i$  változó érzékenysége a  $p_k$  paraméter szerint tehát a következőképpen számítható:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial p_k}(t) = \sum_{j=1}^{N+1} g_{ij}(t, t_1) \frac{\partial Y_j}{\partial p_k}(t_1) \quad (4.15)$$

Ha lokális hasonlóság létezik a  $t_1$  időpontban, akkor tetszőleges két érzékenységnak a hányadosa független attól, ahogy melyik paraméter megváltoztatását vizsgáljuk. Válasszunk ki egy másik  $Y_h$  változót és helyettesítsük be a lokális hasonlóságot leíró (4.1) egyenletet a (4.15) egyenletbe:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial p_k}(t) = \frac{\partial Y_h}{\partial p_k}(t_1) \sum_{j=1}^{N+1} g_{ij}(t, t_1) \lambda_{jh}(t_1) \quad (4.16)$$

$$\left( \frac{\partial Y_i}{\partial p_k}(t) \right) / \left( \frac{\partial Y_h}{\partial p_k}(t_1) \right) = \sum_{j=1}^{N+1} g_{ij}(t, t_1) \lambda_{jh}(t_1) \quad (4.17)$$

A  $p_m$  paraméterre hasonló egyenletet lehet kapni:

$$\left( \frac{\partial Y_i}{\partial p_m}(t) \right) / \left( \frac{\partial Y_h}{\partial p_m}(t_1) \right) = \sum_{j=1}^{N+1} g_{ij}(t, t_1) \lambda_{jh}(t_1) \quad (4.18)$$

A (4.17) és (4.18) egyenletek jobb oldalai egyenlők és a két egyenlet kombinációja a következőt adja:

$$\frac{\frac{\partial Y_i(t)}{\partial p_k}}{\frac{\partial Y_i(t)}{\partial p_m}} = \frac{\frac{\partial Y_h(t_1)}{\partial p_k}}{\frac{\partial Y_h(t_1)}{\partial p_m}} = \mu_{km} \quad (4.19)$$

A (4.19) egyenlet azt mutatja, hogy a két érzékenységi együttható hányadosa bármely  $t > t_1$  időpontban független az  $i$  változó kiválasztásától és az időtől, tehát ezek az érzékenységi együtthatók globálisan hasonlóak. A (4.13)–(4.19) egyenletek tartalmát úgy lehet összefoglalni, hogy ha az érzékenységi differenciálegyenletek pszeudohomogének egy  $(t_1, t_2)$  időintervallumban és lokális hasonlóság létezik a  $t_1$  időpontban, akkor az érzékenységi függvények globálisan hasonlóak a  $(t_1, t_2)$  időintervallumban.

A fenti levezetés különbözik Vajda és Rabitz [27] levezetésétől. A [27] cikkben közölt kétváltozós levezetést általánosítottuk tetszőleges számú változóra és átírtuk a fenti jelölésekre. Az így kapott levezetés és a (4.12) és (4.19) egyenletekkel megadott levezetés azonos a (4.15) egyenletig. Ezután Vajda és Rabitz feltételezte, hogy az egyik változó domináns. Ha az  $y_h$  változó domináns, akkor az értelmezésük szerint

$$g_{ih}(t, t_1) \frac{\partial y_h(t_1)}{\partial p_k} \gg \sum_{j=1, j \neq h}^{N+1} g_{ij}(t, t_1) \frac{\partial y_j(t_1)}{\partial p_k} \quad (4.20)$$

Ennek következtében a domináns változóra vonatkozó tagon kívül az összes többi tagot el lehet hanyagolni a (4.15) egyenletben:

$$\frac{\partial y_i(t)}{\partial p_k} = g_{ih}(t, t_1) \frac{\partial y_h(t_1)}{\partial p_k} \quad (4.21)$$

Ha ezt az egyenletet a  $p_m$  paraméterre is felírjuk és a két egyenletet kombináljuk, akkor újra a globális hasonlóságot jelentő kifejezést kapjuk:

$$\frac{\frac{\partial y_i(t)}{\partial p_k}}{\frac{\partial y_i(t)}{\partial p_m}} = \frac{\frac{\partial y_h(t_1)}{\partial p_k}}{\frac{\partial y_h(t_1)}{\partial p_m}} = \mu_{km} \quad (4.22)$$

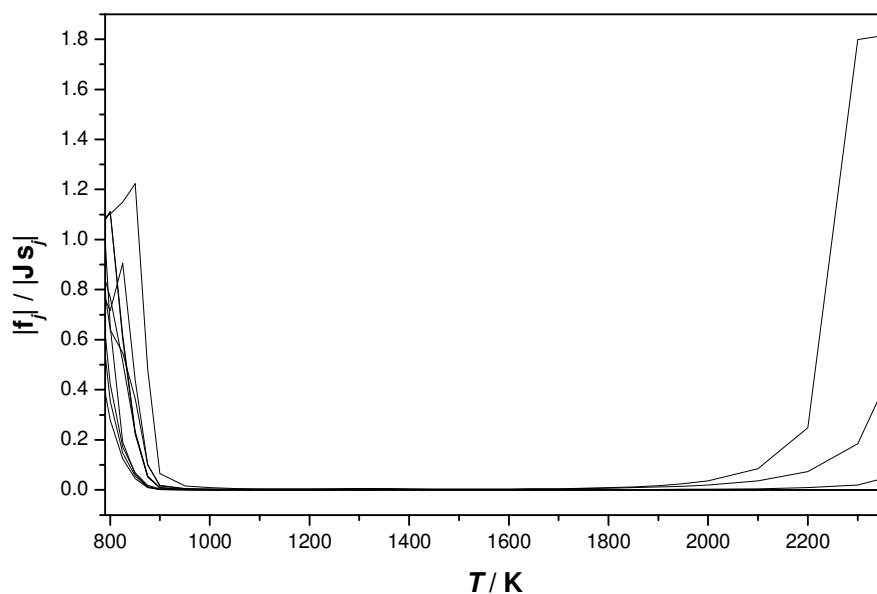
Ennek a levezetésnek a végeredménye tehát azonos a mi előbbi levezetésünkkel. A  $\mu_{km}$  hányados értéke független az  $y_i$  változó kiválasztásától, ezért a (4.22) egyenlet egyszerre jelenti a globális és lokális hasonlóság létezését. Összefoglalva tehát: a mi gondolatmenetünk szerint ha a  $(t_1, t_2)$  időintervallumon az érzékenységi differenciálegyenlet-rendszer pszeudohomogén és lokális hasonlóság létezik, akkor az érzékenységi együtthatók globálisan hasonlóak. Vajda és Rabitz levezetése [27] szerint ha a  $(t_1, t_2)$  időintervallumon az érzékenységi differenciálegyenlet-rendszer pszeudohomogén és egy egyik változó domináns, akkor az érzékenységi együtthatók lokálisan és globálisan hasonlóak.

Valószínűleg léteznek olyan rendszerek, amelyekben a globális hasonlóság a Vajda–Rabitz forgatókönyv szerint áll elő. Megmutatjuk azonban, hogy a hidrogén–levegő elegyek

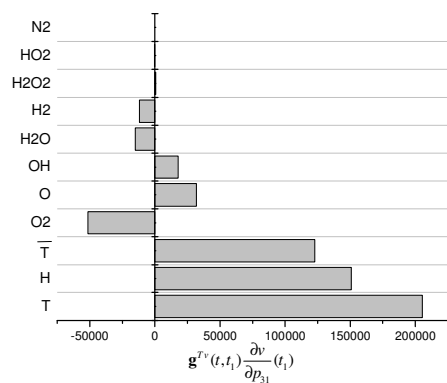
adiabatikus robbanásakor nem ez a helyzet, mert ebben a rendszerben nincsen domináns változó.

A 4.6. ábra mutatja, hogy a globális hasonlóság tartományában az érzékenységi differenciálegyenlet-rendszer inhomogén tagja elhanyagolható a homogén tag mellett, tehát itt az (1.2) érzékenységi differenciálegyenlet-rendszer pszeudohomogén. Ez szükséges feltétel volt mindkét levezetésben. Korábban az érzékenységi együtthatókat a SENKIN programmal számítottuk az (1.6) differenciálegyenlet-rendszer megoldásával. Egy megfelelő Fortran programmal kiszámítottuk a Green-függvény mátrixot és az érzékenységi együtthatókat az (1.7) egyenletrendszer felhasználásával is kiszámítottuk a 1000 K–2000 K hőmérséklet-tartományban. A két különféle úton számított érzékenységek nagy pontossággal (0,1%-on belül) egyeztek, ami igazolta az érzékenység és a Green-függvény számításunk helyességét, és az (1.7) egyenlet alkalmazhatóságát is. Ezzel a levezetésünk mindkét feltételét sikerült igazolni.

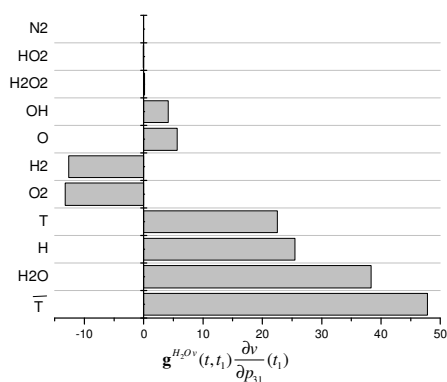
Ezek után a (4.20) egyenlőtlenség helyességét vizsgáltuk. A 4.7. ábra mutatja a (4.15) kifejezés tagjainak összehasonlítását. Látható, hogy egyáltalán nem igaz, hogy hőmérséklethez tartozó  $T$  tag sokkal nagyobb, mint a többi. A (4.20) egyenlőtlenség úgy is teljesülhetne, hogy a hőmérséklethez tartozó tag sokkal nagyobb, mint a többi tag összege, ezért az ábrán azt is feltüntettük  $\bar{T}$  jelöléssel. Látható, hogy a  $\bar{T}$  tag sem elhanyagolható a  $T$  tag mellett. Ennek alapján kimondhatjuk, hogy a *hőmérséklet nem domináns változó* a (4.20) egyenlet szerint a hidrogén–levegő elegyek adiabatikus robbanásakor. Amint azt az 1.2. alfejezetben bemutattuk, a reakcióérzékenységek hasonlóságáról eddig megjelent cikkeknek az volt a vezérgondolata, hogy a hőmérséklet domináns változó adiabatikus égési reakcióknál.



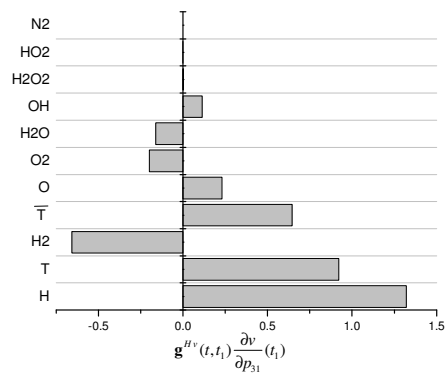
4.6. ábra. Az (1.2) érzékenységi differenciálegyenlet-rendszer jobb oldalának inhomogén tagja sokkal kisebb, mint a homogén tag 900 K és 2000 K hőmérséklet között adiabatikus hidrogén–levegő elegy robbanásának modelljében.



(a)



(b)



(c)

4.7. ábra. A (4.15) egyenletben szereplő összeg egyes anyagfajtákhoz tartozó tagjainak összehasonlítása. A T jelű sáv a hőmérséklethez tartozik, a T̄ jelű pedig a hőmérsékletén kívüli összes többi tag összegét mutatja. Az (a), (b), és (c) ábrák rendre a hőmérséklet, a víz tömegtörtje és a H-atom tömegtörtje érzékenységének számításához tartoznak. A számított érzékenységi együtthatók a 31. reakció ( $H + HO_2 = 2 OH$ ) preexponenciális tényezője megváltoztatásának hatását mutatják (l. még a 4.15. ábrát).

A globális hasonlóság levezetése térben egydimenziós, stacionárius rendszerekre hasonló, de nem teljesen azonos. A kauzalitás miatt időfüggő rendszerekben a paraméterváltoztatások csak a későbbi eseményekre hatnak. Ezzel ellentétben 1D stacionárius rendszerekben egy adott helyen történő változtatás a diffúzió miatt mindkét irányban befolyásolja a számított koncentrációkat.

Tegyük fel, hogy a térben egydimenziós, stacionárius rendszert az alábbi parciális differenciálegyenlet-rendszer írja le:

$$\mathbf{L}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}) = \mathbf{0} \quad (4.23)$$

ahol  $\mathbf{L}$  egy másodrendű differenciáloperátor. A modell  $x$  független változójának értelmezési tartománya  $[0, C]$ . A peremfeltételek ismeretében ki lehet számítani a függő változók térbeli profiljait. Az érzékenységi mátrix-függvényeket az alábbi egyenletrendszer megoldásával kaphatjuk meg:

$$0 = \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathbf{Y}} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k} + \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial p_k} \quad (4.24)$$

Egy alternatív módszer az érzékenységek számítása a Green-függvény mátrix felhasználásával:

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k}(x) = \int_0^C \mathbf{G}(x, x') \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial p_k}(x') dx' \quad (4.25)$$

A Green-függvényt az alábbi kezdetiérték-probléma megoldásával kaphatjuk meg:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{G}(x, x') = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{Y}}(x) \mathbf{G}(x, x') + \mathbf{I} \delta(x - x'); \quad \mathbf{G}(x', x') = \mathbf{I} \quad (4.26)$$

ahol  $\delta(x - x')$  a Dirac-delta,  $\mathbf{I}$  az  $(N+1) \times (N+1)$  egységmátrix és  $\mathbf{G}(x, x')$  az  $(N+1) \times (N+1)$  Green-függvény mátrix. Ennek a mátrixnak egy eleme azt mutatja meg, hogy hogyan változik meg az  $Y_i$  változó értéke az  $x$  helyen, ha az  $Y_j$  változó értékét az  $x'$  helyen a  $\delta J_j$  fluxussal perturbáljuk:

$$G_{ij}(x, x') = \frac{\delta Y_i(x)}{\delta J_j(x')} \quad (4.27)$$

Számítsuk most az érzékenységeket külön a  $(0, A)$ ,  $(A, B)$ , és  $(B, C)$  intervallumokon és használjuk a  $\mathbf{G}(x, x') = \mathbf{G}(x, A) \mathbf{G}(A, x')$  és  $\mathbf{G}(x, x') = \mathbf{G}(x, B) \mathbf{G}(B, x')$  azonosságokat.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k}(x) &= \int_0^A \mathbf{G}(x, A) \mathbf{G}(A, x') \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial p_k}(x') dx' + \int_A^B \mathbf{G}(x, x') \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial p_k}(x') dx' \\ &+ \int_B^C \mathbf{G}(x, B) \mathbf{G}(B, x') \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial p_k}(x') dx' \end{aligned} \quad (4.28)$$

Tegyük fel, hogy  $\partial \mathbf{f} / \partial p_k \approx \mathbf{0}$  az  $(A, B)$  intervallumon.

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k}(x) = \int_0^A \mathbf{G}(x, A) \mathbf{G}(A, x') \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial p_k}(x') dx' + \int_B^C \mathbf{G}(x, B) \mathbf{G}(B, x') \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial p_k}(x') dx' \quad (4.29)$$

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k}(x) = \mathbf{G}(x, A) \int_0^A \mathbf{G}(A, x') \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial p_k}(x') dx' + \mathbf{G}(x, B) \int_B^C \mathbf{G}(B, x') \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial p_k}(x') dx' \quad (4.30)$$

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k}(x) = \mathbf{G}(x, A) \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k}(A) + \mathbf{G}(x, B) \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k}(B) \quad (4.31)$$

Mint korábban is

$$\frac{\partial Y_i}{\partial p_k}(x) = \sum_{j=1}^{N+1} g_{ij}(x, A) \frac{\partial Y_j}{\partial p_k}(A) + \sum_{j=1}^{N+1} g_{ij}(x, B) \frac{\partial Y_j}{\partial p_k}(B) \quad (4.32)$$

Ha az  $A$  és  $B$  távolságoknál az érzékenységi együtthatók lokálisan hasonlóak, akkor  $\partial Y_j / \partial p_k = \lambda_{jh} (\partial Y_h / \partial p_k)$  minden  $h$  függő változóra.

$$\frac{\partial Y_i}{\partial p_k}(x) = \frac{\partial Y_j}{\partial p_k}(A) \sum_{j=1}^{N+1} g_{ij}(x, A) \lambda_{jh}(A) + \frac{\partial Y_j}{\partial p_k}(B) \sum_{j=1}^{N+1} g_{ij}(x, B) \lambda_{jh}(B) \quad (4.33)$$

Az időfüggő rendszerekkel ellentétben, az egydimenziós stacionárius rendszerekben a globális hasonlóság akkor fog jelentkezni, ha a pszeudohomogén tartományra csak az egyik szomszédos tartományának van hatása. Ez a helyzet lángok esetén, ahol mint láttuk a magas hőmérsékletű tartományban a számított koncentrációk kevésbé érzékenyek a kinetikai paraméterek megváltoztatására. Levezethető a globális hasonlóság, ha a (4.33) egyenletrendszer két jobb oldali tagja közül az egyiket elhanyagoljuk a másik mellett. Ekkor az időfüggő rendszereknél használt levezetéssel analóg lépések az alábbi egyenlethez vezetnek:

$$\frac{\frac{\partial Y_i}{\partial p_k}(x)}{\frac{\partial Y_i}{\partial p_m}(x)} = \frac{\frac{\partial Y_h}{\partial p_k}(A)}{\frac{\partial Y_h}{\partial p_m}(A)} = \mu_{km} \quad (4.34)$$

A (4.34) egyenlet szerint a  $p_k$  és  $p_m$  paraméterek érzékenységi függvényeinek hányadosa független az  $Y_i$  modellezési eredmény kiválasztásától és a térbeli koordinátától az  $(A, B)$  intervallumon, tehát ezek az érzékenységi függvények lokálisan és globálisan hasonlóak. A diffúzió jelenléte azt jelenti, hogy a paraméterek perturbációja a  $(0, A)$  és a  $(B, C)$  intervallumon hatással lehet a változók értékére az  $(A, B)$  intervallumon, tehát gyengítheti a globális hasonlóságot az időfüggő rendszerekkel összehasonlítva. A fenti levezetés úgy foglalható össze, hogy ha az érzékenységi differenciálegyenletek pszeudohomogének az  $(A, B)$  intervallumon, a paraméterek perturbációjának hatása az  $(A, B)$  intervallumon a változók értékeire egyik oldalról elhanyagolható, és a másik oldali határpontban az érzékenységi



függvények lokálisan hasonlóak, akkor az érzékenységi függvények ezen az intervallumon globálisan és lokálisan hasonlóak lesznek.

#### 4.4. Az érzékenységi vektorok korrelációja

Lokális hasonlóság esetén bármely érzékenységi vektort megkaphatunk úgy, hogy egy nem zérus érzékenységi vektort megszorozunk egy skalárral:

$$\mathbf{s}_i(z) = \lambda_{ij}(z) \mathbf{s}_j(z), \quad (4.35)$$

ahol  $\mathbf{s}_i(z)$  és  $\mathbf{s}_j(z)$  az érzékenységi vektorok egy adott időpontban vagy távolságnál.

A matematikai statisztikából ismert a  $\rho$  korrelációfüggvény:

$$\rho_{xy} = \text{cov}_{xy} / (\sigma_x \sigma_y), \quad (4.36)$$

ahol  $\text{cov}_{xy} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - v_x)(y_i - v_y)$ ,  $\sigma_x^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - v_x)^2$ ,  $\sigma_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - v_y)^2$ , és  $v_x$ ,  $v_y$  a  $\mathbf{x} \neq \mathbf{0}$  és  $\mathbf{y} \neq \mathbf{0}$  vektorok elemeinek átlaga. A (4.36) függvényt általában sztochasztikus változók összehasonlítására szokás használni, de felhasználható két tetszőleges azonos dimenziójú vektor elemei korrelációjának vizsgálatára is. A korreláció analízis kimutatja, hogy az egyik vektor nagy elemeihez a másik vektor nagy elemei tartoznak-e (pozitív korreláció,  $\rho \cong 1$ ), vagy éppen az egyik vektor kis elemeihez tartoznak a másik vektor nagy elemei (negatív korreláció,  $\rho \cong -1$ ), illetve azt is, ha nincs szisztematikus kapcsolat a két vektor elemeinek nagysága között (zérus korreláció,  $\rho = 0$ ). A korreláció értékek függetlenek a vektor elemeinek nagyságától és nem változnak akkor sem, ha az egyik vektor minden eleméhez ugyanazt a számot hozzáadjuk. Ez utóbbi miatt a korrelációfüggvény nem alkalmas a lokális hasonlóság vizsgálatára, hiszen a (4.35) egyenlet szerint két lokálisan hasonló érzékenységi vektor csak szorzótényezőben térhet el egymástól. A korrelációfüggvényt az teszi érzéketlenné a vektorelemek eltolására, hogy mindkét vektor elemeiből kivonják azok átlagát. Ha ezt a műveletet kihagyjuk a (4.36) egyenletből, az alábbi egyenletet kapjuk:

$$\tilde{\rho}_{xy} = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i y_i}{\left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2 \right)^{1/2} \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i^2 \right)^{1/2}} \quad (4.37)$$

A (4.37) egyenlet jobb oldalán a számláló a két vektor skalárszorzata, a nevező pedig a vektorok Euklideszi hosszúságának szorzata. Ez az egyenlet tehát az alábbi alakba írható át:

$$\tilde{\rho}_{xy} = \frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}}{\|\mathbf{x}\| \|\mathbf{y}\|}, \quad (4.38)$$

ahol  $\|\mathbf{x}\|$  és  $\|\mathbf{y}\|$  a vektorok Euklideszi hosszúsága. A (4.38) egyenlettel kiszámított  $\tilde{\rho}_{xy}$  érték tulajdonképpen a két vektor egymással bezárt  $\theta_{xy}$  szögének koszinusza:

$$\tilde{\rho}_{xy} = \cos \theta_{xy} \quad (4.39)$$

Ebből látható, hogy  $-1 < \tilde{\rho} < +1$ , az eredeti  $\rho$  korrelációfüggvény értékéhez hasonlóan.

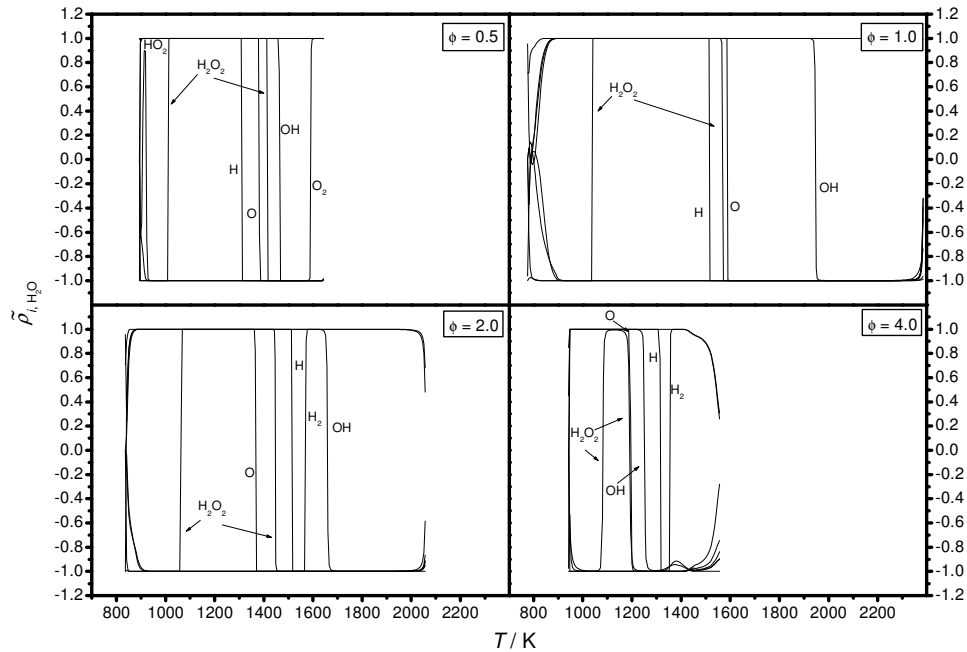
A (4.38) egyenlettel definiált  $\tilde{\rho}$  korrelációfüggvény az érzékenységi vektorok hasonlóságának jó mérőszáma [D12]. Ennek megfelelően két érzékenységi vektor lokálisan hasonló, ha a paraméterek terében ugyanabba vagy pontosan ellenkező irányba mutatnak. Ekkor a két vektor által bezárt szög 0 fok vagy 180 fok, ami megfelel a  $\tilde{\rho}_{ij} = \pm 1$  eseteknek. Ha  $\tilde{\rho}_{ij} = +1$ , akkor az érzékenységi vektorok lokálisan hasonlóak és a vektor elemei között pozitív korreláció van, tehát a paraméterek értékének megváltoztatása az  $Y_i$  illetve  $Y_j$  változók számított értékét ugyanolyan irányba változtatják meg. Ha  $\tilde{\rho}_{ij} = -1$ , akkor az érzékenységi vektorok lokálisan hasonlóak és a vektor elemei között negatív korreláció van, tehát a paraméterek értékének megváltoztatása az  $Y_i$  illetve  $Y_j$  változók számított értékét ellenkező irányba változtatják meg. Ha  $\tilde{\rho}_{ij}$  értéke nincs közel  $\pm 1$ -hez, akkor az érzékenységi vektorok nem hasonlóak és a vektor elemei gyengén korreláltak.

A Z1–Z6 hidrogén–levegő égési modellek érzékenységi vektorainak korrelációját megvizsgáltuk úgy, hogy ábráztuk a  $\tilde{\rho}_{ij}(z)$  értékeket a hőmérséklet függvényében. A korreláció analízist mindegyik ekvivalenciaarányánál ( $\varphi = 0,5, 1,0, 2,0$ , és  $4,0$ ) elvégeztük.

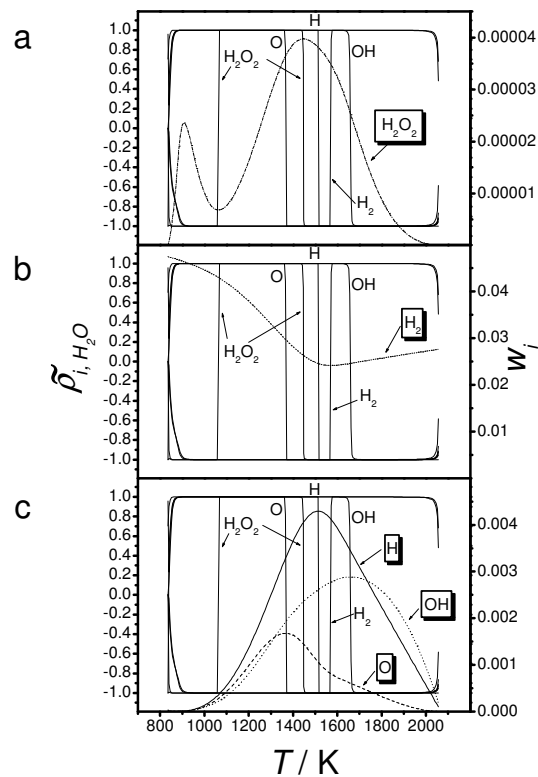
A vizsgálatoknál  $\tilde{\rho}_{ij}(z)$  értékét úgy számítottuk ki, hogy minden  $s_i$  érzékenységi vektor korrelációját megvizsgáltuk egy azonos  $s_j$  vonatkoztatási vektorral. Több vonatkoztatási érzékenységi vektort kipróbáltunk, de az összes a következőkben bemutatott ábrán a vonatkoztatási vektor a víz koncentrációérzékenységi vektora volt.

A 4.8.–4.11. ábrákon a korreláció változása látható és ezen függvények többségét meg lehet magyarázni kémiai kinetikai érveléssel. A  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$  reakció sztöchiometriája miatt és mivel a  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  és  $\text{H}_2\text{O}$  koncentrációja sokkal nagyobb, mint a többi anyagé, a  $\text{H}_2$  és az  $\text{O}_2$  érzékenységi vektora mindig negatívan korrelált a  $\text{H}_2\text{O}$  érzékenységi vektorával sztöchiometrikus lángok és robbanások esetén. Tüzelőanyagban gazdag lángokban jelentős mennyiségű  $\text{H}_2$  keletkezik a gyökökből a lángfront mögött, illetve a robbanás után, ezért ilyenkor a hidrogén molekula érzékenységi vektora pozitívan korrelált a vízével. Hasonlót tapasztalunk tüzelőanyagban szegény égés és az oxigén molekula esetén. Mivel a hőfejlődés nagy része a víz keletkezésével kapcsolatos, ezért a hőmérséklet érzékenységi vektora mindig pozitívan korrelált a vízével. Más, minden körülmény között érvényes szabályt nem találtunk, de az egyes ábrákon még további jellegzetességek fedezhetők fel.

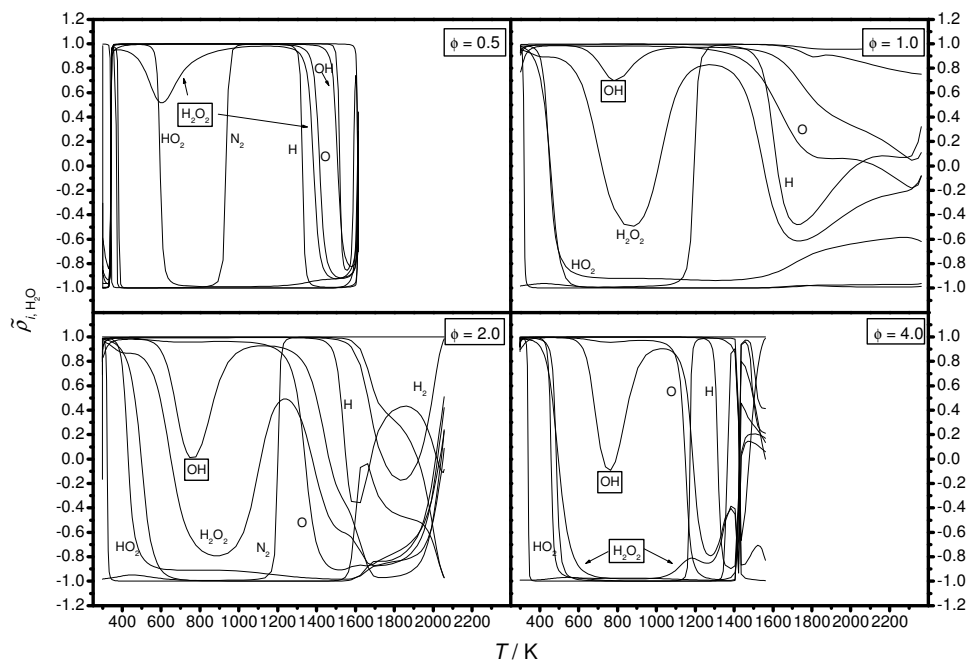
A 4.8. ábra mutatja  $\tilde{\rho}_{i,\text{H}_2\text{O}}$  értékét a hőmérséklet függvényében, hidrogén–levegő elegyek adiabatikus robbanása esetén,  $\varphi = 0.5 - 4.0$  ekvivalenciaarány tartományban, ahol  $i = \text{T}, \text{H}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{H}, \text{O}, \text{OH}, \text{HO}_2$ , és  $\text{N}_2$ . Általában az érzékenységi vektorok lokális hasonlósága nagy, de a korreláció nagyon gyorsan átvált pozitívról negatívra, vagy az ellenkező irányba. Az átváltási pontok egybeesnek a megfelelő anyagfajták koncentráció–hőmérséklet függvényeinek minimum vagy maximum helyeivel, tehát ezen függvények deriváltjainak értéke ezekben a pontokban nulla. Látható, hogy az ekvivalenciaarány növelésével a hasonlóság mértéke csökken és a korreláció átváltása szélesebb tartományban következik be. Korábban megmutattuk, hogy hidrogén–levegő elegyek adiabatikus robbanása esetén teljesül a skálaviszony-törvény, tehát



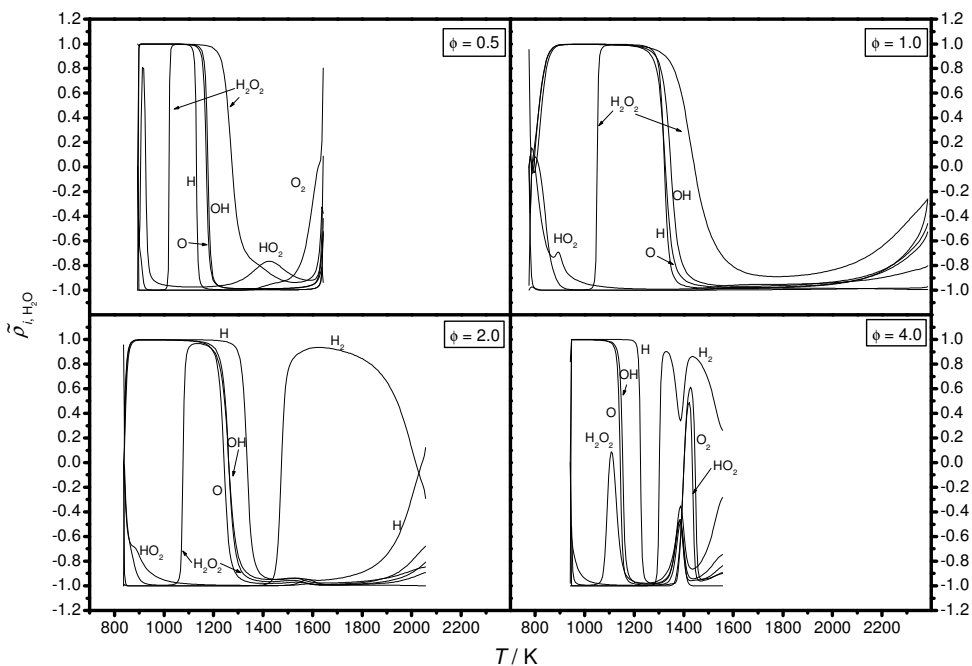
4.8. ábra. A víz koncentrációérzékenységi vektorának és többi anyagfajta koncentrációja érzékenységi vektorának korrelációja a reakcióelegy hőmérséklete függvényében, adiabatikus hidrogén–levegő elegy robbanásának modelljéből számítva.



4.9. ábra. A korrelációfüggvények (bal oldali tengely) és a  $H_2O_2$ ,  $H_2$ ,  $H$ ,  $OH$ , és  $O$  anyagfajta tömegtört profiljainak (jobb oldali tengely) összehasonlítása  $\phi = 2.0$  ekvivalenciaarányú adiabatikus hidrogén–levegő elegy robbanásának modelljéből számítva.



4.10. ábra. A víz koncentrációérzékenységi vektorának és többi anyagfajta koncentrációérzékenységi vektorának korrelációja a reakcióelegy hőmérséklete függvényében, adiabatikus égőfej stabilizálta hidrogén–levegő láng modelljéből számítva. A skálaviszony-törvény nem érvényes a bekeretezéssel jelölt anyagfajtákra.



4.11. ábra. A víz koncentrációérzékenységi vektorának és többi anyagfajta koncentrációérzékenységi vektorának korrelációja a reakcióelegy hőmérséklete függvényében, rögzített hőmérséklet profilú hidrogén–levegő elegy robbanásának modelljéből számítva.

$$\mathbf{s}_i(z) = \frac{\frac{dY_i}{dt}(z)}{\frac{dY_j}{dt}(z)} \mathbf{s}_j(z) \quad (4.40)$$

A (4.40) egyenlet szerint, ha a termelődési sebességek hányadosa pozitív, akkor az érzékenységi vektorok között a korreláció pozitív, illetve negatív hányados negatív korrelációt jelent. Az egyenletből az is következik, hogy nincs korreláció az érzékenységi vektorok között, ha az  $Y_i$  változónak szélsőértéke van. Az  $Y_j$  vonatkoztatási változónak a víz koncentrációját választottuk, mert az monoton nő a hőmérséklet függvényében (de növekszik az idő vagy a távolság függvényében is). A víz termelődési sebessége sohasem nulla és mindig pozitív, tehát ha az  $s_i$  érzékenységi vektorhoz tartozó  $Y_i$  anyagfajtának a koncentrációja csökken, akkor negatív, ha növekszik, akkor pozitív korrelációt fogunk találni az érzékenységi vektorok között. Emiatt a 4.8. ábrán az egyes korrelációváltásokhoz a megfelelő anyagfajták nevét rendelhettük hozzá. Ha megnézzük a többi rendszer esetén készített hasonló ábrákat, láthatjuk, hogy a (4.40) egyenlettől eltérően az  $s_i$  érzékenységi vektor elemei a korrelációváltás pontjában általában kicsik, de nem nullák. Ezt formálisan úgy vehetjük figyelembe, hogy a (4.40) skálaviszony-törvényt egy  $s'_j$  taggal kiegészítjük.

$$\mathbf{s}_i(z) = \frac{\frac{dY_i}{dz}(z)}{\frac{dY_j}{dz}(z)} \mathbf{s}_j(z) + \mathbf{s}'_j(z) \quad (4.41)$$

ahol  $\|\mathbf{s}_j(z)\| \gg \|\mathbf{s}'_j(z)\|$  és nincs korreláció az  $s_i$  és  $s'_j$  érzékenységi vektorok között. Ha a (4.41) egyenletben a gradiensek hányadosa nagy, akkor  $\mathbf{s}_i(z) \approx \lambda_{ij} \mathbf{s}_j(z)$  és  $\rho_{ij} \approx \pm 1$ . Az  $Y_i$  változó szélsőértékeinél azonban a gradiensek hányados kicsi, ekkor az érzékenységi vektorok nem hasonlók és egy közbelső  $\tilde{\rho}_{ij}$  értéket kapunk.

Ha a (4.40) skálaviszony-törvény teljesül, akkor a korrelációváltások egybeesnek a megfelelő anyagfajták koncentrációfüggvényeinek szélsőérték helyeivel. A 4.9. ábra bemutatja, hogy a hidrogén–levegő elegyek adiabatikus robbanása és  $\varphi = 2,0$  esetén valóban egybeesnek a  $\tilde{\rho}_{i,H_2O} = 0$  egyenlőséggel jellemzett korrelációváltások és a szélsőértékek helye. Ezek az egybeesések a szimulációk numerikus pontosságán belül teljesültek körülbelül 950 K hőmérséklettől csaknem a kiégett elegy hőmérsékletéig minden megvizsgált ekvivalenciaaránynál az adiabatikus hidrogén–levegő elegyek robbanásánál. Ezen hőmérsékleti határokon kívül a lokális hasonlóság és a skálaviszony-törvény nem teljesül, mert 950 K alatt a kémiai kinetikai folyamatok lassúak, míg magas hőmérsékleten a rendszer tulajdonságait inkább a termodinamikai, mintsem a reakciókinetikai jellemzők szabják meg.

Az 4.10. ábrán látható a  $\tilde{\rho}_{i,H_2O}$  függvény adiabatikus égőfej stabilizálta lángok esetén. A hasonlóság sokkal kisebb, mint adiabatikus robbanások esetén. A zérus korrelációk ( $\tilde{\rho}_{i,H_2O} = 0$ ) egybeesnek a koncentráció függvények szélsőértékével, bár nem olyan pontosan, mint az adiabatikus robbanások esetén. A különbség a diffúzió jelenlétének tudható be. Egyes anyagfajták esetén egy hőmérséklettartományban a jó korreláció megszűnik. A rossz korrelációval jellemezhető tartományok azonban nem esnek egybe a megfelelő anyagfajták koncentrációi szélsőérték helyeivel. Ez a  $H_2O_2$  és OH anyagfajták esetén fordul elő és a megfelelő csúcokat bekeretezett anyagnevekkel jelöltük a 4.10. ábrán. Azonos

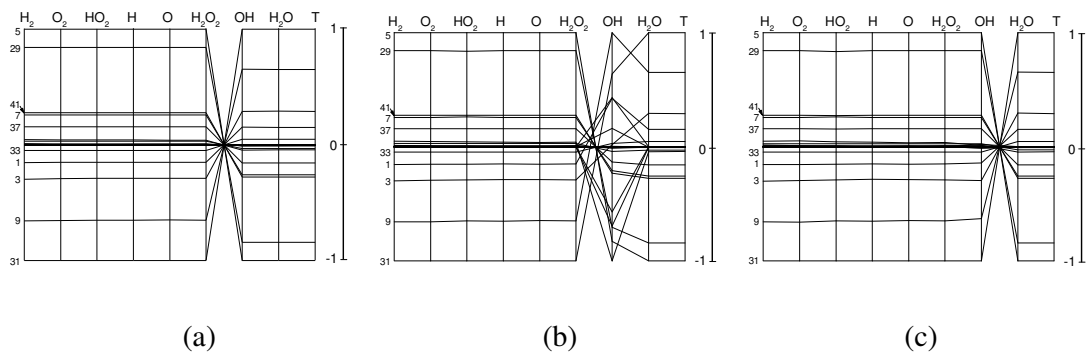
ekvivalenciaarány esetén adiabatikus diffúziós lángoknál a korrelációváltások tartománya szélesebb, mint az adiabatikus robbanásoknál és a láng esetén a tartomány szélessége nem növekszik az ekvivalenciaarány növekedésével.

A 4.11. ábra azt mutatja, hogy rögzített hőmérsékletprofilú robbanások esetén a korrelációváltások nagyon élesek, de a váltások helye nem esik egybe a koncentrációk szélsőértékeinek helyeivel és a korreláció mértéke is kisebb. A többi esetben (szabadon terjedő adiabatikus lángok és rögzített hőmérsékletprofilú lángok) a hasonlóság mértéke még kisebb. Csak a  $H_2$  és  $O_2$  érzékenységi vektorai korrelálnak jól a víz érzékenységi vektorával. A többi anyagfajta esetén a korreláció mértéke a  $(+0.6, -0.6)$  tartományban van, tehát nincsen jó korreláció.

A (4.38) korrelációfüggvény előnye, hogy két érzékenységi vektor lokális hasonlóságának mértékét egyetlen számmal képes jellemezni, és segítségével könnyen tanulmányozható a hasonlóság mértékének változása a független változó, illetve a reakcióelegy hőmérsékletének függvényében. A módszer hátránya, hogy önkényesen vonatkoztatási vektort kell kijelölni. További hátrány, hogy nem fedi fel a korreláció részleteit.

A korrelációváltások részleteit ún. *pókhálóábrákkal* lehet tanulmányozni. A pókhálóábrák kiváló eszközök [19] arra, hogy egyszerre vizsgáljuk több vektor korrelációját. A pókhálóábrákon alapuló vizsgálatoknak az a fő előnyük, hogy nem kell vonatkoztatási vektort kijelölni. Az alábbiakban a pókhálóábráknak a következő változatát használtuk: minden függőleges szakasz egy érzékenységi vektorhoz tartozik; a szakasz teteje a legnagyobb pozitív elemhez, a szakasz közepe a nulla értékű elemekhez, a szakasz alja pedig a legnagyobb abszolút értékű negatív elemhez tartozik. Az összes többi elemet lineárisan helyeztük el a szakaszokon a szakasz teteje és közepe, illetve közepe és alja között. Egy szakaszon a  $k$ -edik elemhez tartozó pontot vonallal kötöttük össze a szomszédos szakasz ugyancsak a  $k$ -edik eleméhez tartozó ponthoz. Ennek következtében a pókhálóábrán megjelenő vízszintes vonalak a két egymás melletti szakaszhoz tartozó érzékenységi vektorok pozitív korrelációját jelenti. Ha a mintázat csillagszerű, akkor a korreláció negatív, míg kusza vonalak nem korrelált érzékenységi vektorokra utalnak.

A 4.12. ábra az adiabatikus, sztöchiometrikus hidrogén–levegő robbanás érzékenységi vektorainak korrelációját mutatja be annak az időpontnak a közelében, ahol az OH koncentrációjának maximuma van. Az OH koncentráció maximuma előtt a  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $HO_2$ ,  $H$ ,  $O$ , és  $H_2O_2$  érzékenységi vektorai egymással pozitívan korreláltak. Egy másik pozitívan korrelált csoport az OH,  $H_2O$ , és a hőmérséklet érzékenységi vektorai. Ez a két csoport egymással negatívan korrelált. Ez azt jelenti, hogy minden olyan paraméterváltozás, amely az OH és a  $H_2O$  számított koncentrációját és a számított hőmérsékletet csökkenti, a többi koncentrációt növeli. A pókhálóábra megmutatja, hogy ahol az OH koncentrációjának maximuma van, ott az OH koncentrációérzékenységi vektora egyetlen másik változó érzékenységgel nem korrelált, de e pont után pozitívan korrelál minden érzékenységi vektorral, kivéve a  $H_2O$  koncentráció és a hőmérséklet érzékenységi vektorait. Az adiabatikus hidrogén–levegő robbanás többi érzékenységi vektorainak korrelációváltozásait is hasonló módon lehet vizsgálni a pókhálóábrákkal.



4.12. ábra. Az OH gyökhöz tartozó érzékenységi vektor és a többi anyagfajta érzékenységi vektorának korrelációváltása  $\varphi = 1,0$  adiabatikus hidrogén–levegő elegy robbanásának modelljéből számítva (vö. 4.8. ábra). A pókhálóábra bemutatja az érzékenységi vektorok korrelációját az OH–H<sub>2</sub>O korrelációváltás (a) előtt (1740 K hőmérsékletnél), (b) közben (1945 K), és (c) utána (2040 K). Az egyes kinetikai paraméterek számozása az ábrák bal oldalán található. A hozzájuk tartozó reakciólépéseket a 4.15. ábrán lehet azonosítani.

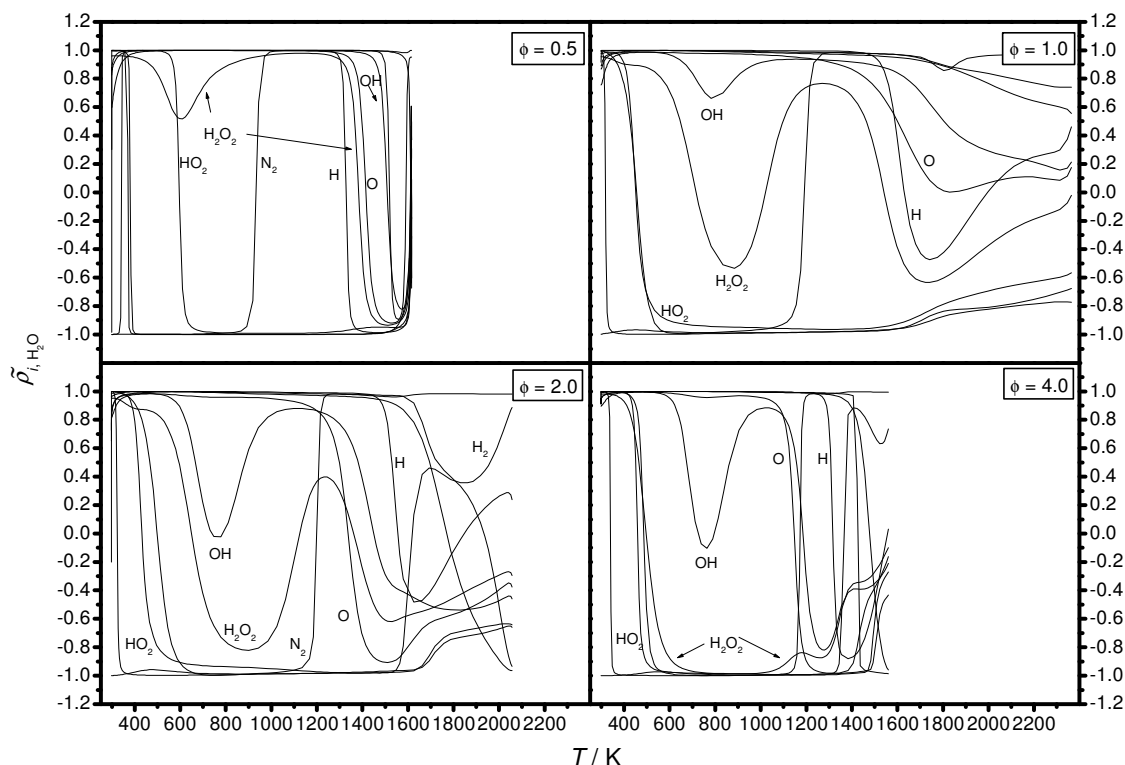
Az összetett kémiai reakciók lejátszódását szokás úgy tárgyalni, hogy megkülönböztetnek kinetikai viselkedési tartományokat (kinetikai rezsimeket). Gyakran egyes anyagfajták koncentrációja szélső értékének a helyét adják meg a tartományok határainak. Az érzékenységi vektorok korreláció analízise egy objektív módszer ilyen tartományok kijelölésére, hiszen a határpont két oldalán a rendszer eltérően viselkedik a paraméterek megváltoztatására. A fentiekből az is érthető, hogy miért gyakran tényleg a koncentrációk szélsőértékei jelölik ki a kinetikai viselkedési tartományok határait.

A  $v_L$  lamináris lángsebesség egy fizikai állandó, amely csak a tüzelőanyag–oxidálószer gázelegy kémiai összetételétől, hőmérsékletétől és nyomásától függ [2]. A kísérleti és a számított lamináris lángsebesség összehasonlítását széles ekvivalenciaarány tartományban gyakran használják égési folyamatok mechanizmusainak tesztelésére, amint azt a 2. és 3. fejezetekben tárgyaltuk. Új és módosított égéskémiai reakciómechanizmusok közlésekor általában megadják a lamináris lángsebesség érzékenységi együtthatóit, és sokan gondolják úgy, hogy a lángsebesség érzékenységek általánosan jellemzik az egyes reakciólépések fontosságát egy égési mechanizmusban. Ezt a feltételezést azzal ellenőriztük, hogy megvizsgáltuk a lángsebesség érzékenységi vektorának korrelációját az összes többi érzékenységi vektorral.

A 4.13. ábra a (4.38) korrelációfüggvény felhasználásával bemutatja a lángsebesség érzékenységi vektorának korrelációját az egyes anyagfajták érzékenységi vektoraival sztöchiometrikus, adiabatikus égőfej stabilizálta lángok esetén. Látható, hogy a lángsebesség érzékenységi vektora jól korrelált (pozitívan vagy negatívan) minden anyagfajta és a hőmérséklet érzékenységi vektorával az 1200–1500 K hőmérséklettartományban, tehát a lángfrontban. Várható is volt, hogy a lángsebesség a lángfront hőmérsékletén lejátszódó kinetikai folyamatokkal kapcsolatos. Adiabatikus szabadon terjedő lángok esetén (l. 4.14. ábra) csak a hidrogén atom és a víz koncentrációjának érzékenységi vektora korrelál jól a lángsebesség érzékenységi vektorával és szintén csak a lángfront hőmérsékletén. A kétféle láng különböző viselkedésének oka, hogy égőfej stabilizálta láng esetén az egész lángfront, tehát az összes anyagfajta számított koncentrációja együtt mozdul el az égőfejhez képest paraméterváltoztatás hatására, míg szabadon terjedő láng esetén a koordináta-rendszer kezdőpontja a lángfronthoz rögzített, és ahhoz képest az egyes anyagfajták számított

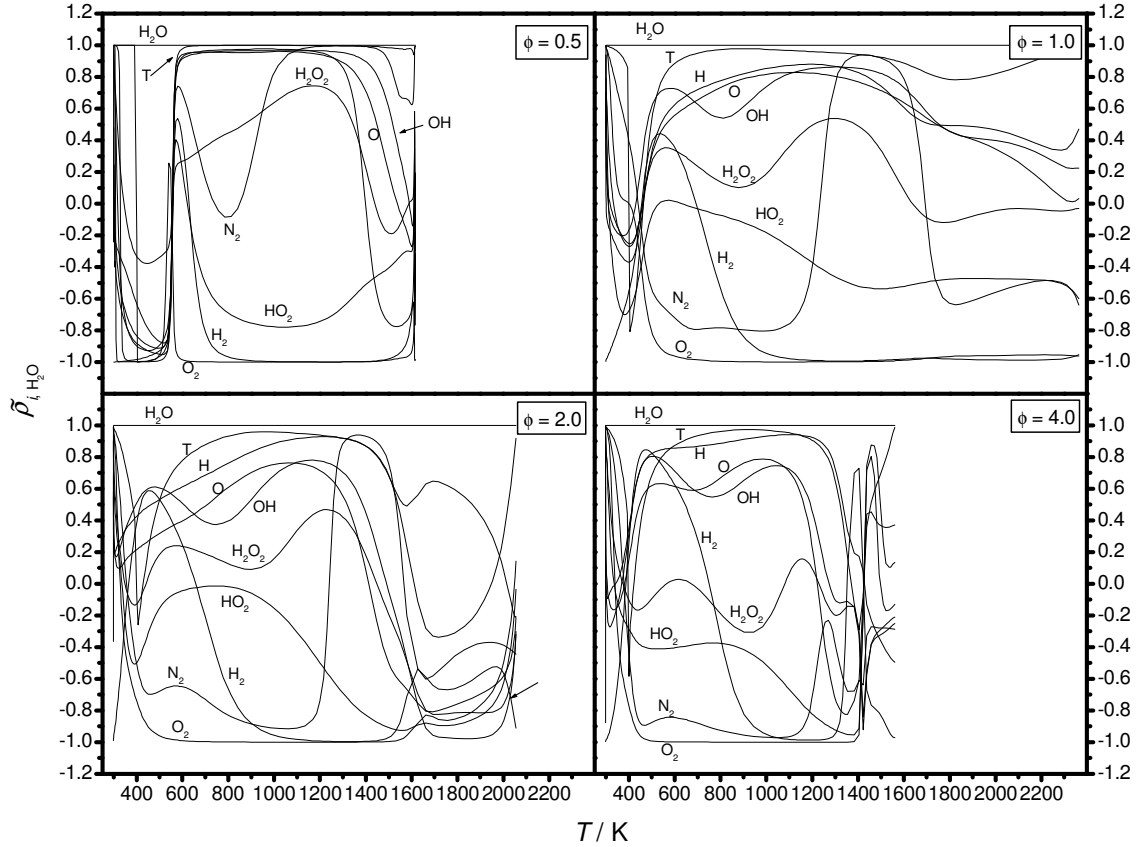
koncentrációinak értéke egymástól függetlenül mozog paraméterváltoztatás hatására. A hidrogénatom és a víz koncentrációérzékenységeinek korrelációja a lángsebesség érzékenységeivel jól indokolható. A láng terjedésének egyik oka a hidrogénatomok diffúziója a hidegebb gáztétegbe. Minden olyan paraméterváltoztatás, amely növeli a hidrogénatom koncentrációját a lángfrontban, ugyanakkor a lángsebességet is növeli. A víz az égési reakció fő terméke, ezért nagyobb lángsebesség ugyanakkor nagyobb vízkoncentrációt is jelent a lángfrontban.

A [D12] közleményben pókhálóábrákon is megmutattuk a lángsebesség-érzékenység korrelációját 1400 K hőmérsékletnél a Z1–Z6 modellekből számított hidrogénatom koncentráció érzékenységi vektoraival. Ebből látható, hogy adiabatikus égőfej stabilizálta és szabadon terjedő lángok esetén a korreláció jó, míg a többi modell esetén a korreláció rossz. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a lángsebesség érzékenységek jó egyezésben vannak a lángfrontban a hidrogénatom érzékenységekkel, de nem egyeznek egyik anyagfajta érzékenységi vektorával sem robbanások esetén. Kimondhatjuk tehát, hogy a lángsebesség érzékenységek nem használhatók általában a reakciólépések fontosságának jellemzésére égési reakciók esetén.



4.13. ábra. A lamináris lángsebesség érzékenységi vektorának korrelációja az egyes anyagfajták érzékenységi vektorával a reakcióelegy hőmérséklete függvényében, adiabatikus égőfej stabilizálta hidrogén–levegő láng modelljéből számítva.





4.14. ábra. A lamináris lángsebesség érzékenységi vektorának és az egyes anyagfajták érzékenységi vektorainak korrelációja a reakcióelegy hőmérséklete függvényében, adiabatikus szabadon terjedő hidrogén–levegő láng modelljéből számítva.

#### 4.5. A reakciómechanizmusok redukciója és az érzékenységek hasonlósága

Ha a független változó ( $z_1, z_2$ ) intervallumában az érzékenységi együtthatók között globális hasonlóság van, akkor a

$$\frac{\partial Y_i}{\partial p_k} = \mu_{kl} \frac{\partial Y_i}{\partial p_l} \quad (4.42)$$

egyenlőség teljesül úgy, hogy  $\mu_{kl}$  állandó a ( $z_1, z_2$ ) intervallumon. Ez azt jelenti, hogy a globális hasonlóság a normált érzékenységek között is fennáll:

$$\frac{p_k}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial p_k} = \frac{p_k}{p_l} \mu_{kl} \frac{p_l}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial p_l} \quad (4.43)$$

$$\frac{\partial \ln Y_i}{\partial \ln p_k} = \tilde{\mu}_{kl} \frac{\partial \ln Y_i}{\partial \ln p_l} \quad (4.44)$$

ahol a  $\tilde{\mu}_{kl}$  szorzótényező állandó a független változó  $(z_1, z_2)$  intervallumán. Következésképpen az  $\tilde{\mathbf{S}}_m = \{\partial \ln Y_i(z_m)/\partial \ln p_k\}$  normált érzékenységi mátrix felírható két vektor szorzataként:

$$\tilde{\mathbf{S}}_m = \tilde{\boldsymbol{\mu}}_l \tilde{\mathbf{s}}_l^T(z_m) \quad (4.45)$$

ahol  $\tilde{\boldsymbol{\mu}}_l^T = \{\tilde{\mu}_{l1}, \tilde{\mu}_{l2}, \dots, \tilde{\mu}_{lm}\}$  a szorzótényezők vektora és a  $\tilde{\mathbf{s}}_l^T(z_m) = \{\partial \ln Y_1(z_m)/\partial \ln p_l, \partial \ln Y_2(z_m)/\partial \ln p_l, \dots, \partial \ln Y_{N+1}(z_m)/\partial \ln p_l\}$  nem zérus vektor a független változó  $z_m$  értékéhez tartozó normált érzékenységi mátrix egyik oszlopa. Az (1.19) egyenletben megadott  $\tilde{\mathbf{S}}$  mátrix tehát szintén megadható két vektor szorzataként:  $\tilde{\mathbf{S}} = \tilde{\boldsymbol{\mu}}_l \tilde{\mathbf{s}}_l^T$ , ahol  $\tilde{\boldsymbol{\mu}}_l^T = \{\tilde{\boldsymbol{\mu}}_l^T, \tilde{\boldsymbol{\mu}}_l^T, \dots, \tilde{\boldsymbol{\mu}}_l^T\}$  és  $\tilde{\mathbf{s}}_l^T = \{\tilde{\mathbf{s}}_l^T(z_1), \tilde{\mathbf{s}}_l^T(z_2), \dots, \tilde{\mathbf{s}}_l^T(z_n)\}$ . A  $\tilde{\boldsymbol{\mu}}_l^T$  és  $\tilde{\mathbf{s}}_l^T$  nem zérus vektorok rangja egy, tehát az  $\tilde{\mathbf{S}}$  mátrix rangja is egy, emiatt az  $\tilde{\mathbf{S}}^T \tilde{\mathbf{S}}$  mátrix rangja is egy. Ez azt jelenti, hogy ha globális hasonlóság létezik az összes, az (1.17) célfüggvényben szereplő változó érzékenységi együtthatói között a célfüggvényben vizsgált  $(z_1, z_2)$  intervallumon, akkor az  $\tilde{\mathbf{S}}^T \tilde{\mathbf{S}}$  mátrixnak egyetlen nem zérus sajátértéke lesz. Ha a globális hasonlóság csak közelítően teljesül, akkor több sajátérték nem zérus, de az egyik sokkal nagyobb, mint a többi [D11].

A fenti levezetésből látható, hogy a PCAS-módszer (l. 1.4. alfejezet) eredményét befolyásolja, ha az érzékenységi együttható-függvények globálisan hasonlóak. Azt azonban nem tudhattuk meg ebből a levezetésből, hogy a globális hasonlóság jelenti-e azt, hogy a megfelelő mechanizmus kevesebb fontos reakciót tartalmaz. Ezt a kérdést már vizsgálták Vajda és munkatársai [22] (l. az 1.2. és 1.4. alfejezetben) úgy, hogy párhuzamosan számították hidrogén–levegő elegyek homogén robbanása és lamináris lángja modelljeinek érzékenységi függvényeit és a PCAS módszerrel minimális részmechanizmust kívántak előállítani. Állításuk szerint adiabatikus homogén robbanások esetén alig észlelhető hasonlóság, míg égőfej stabilizálta lamináris lángok esetén az érzékenységi függvények globálisan hasonlóak. Ezzel indokolták azt, hogy a lángot sokkal kisebb részmechanizmus felhasználásával le tudták írni, mint a robbanást. A 4.1. alfejezetben azonban megmutattuk, hogy a homogén robbanások érzékenységi függvényeinél a globális hasonlóság nagyon pontosan teljesül, sokkal jobban, mint az égőfej stabilizálta lángoknál. Ezzel az érvelésük alapja dőlt meg. Ezek után kíváncsiak voltunk arra, milyen a kapcsolat a kémiai kinetikai modellek érzékenységi függvényeinek globális hasonlósága és az alkalmazott mechanizmusok redukálhatósága között. A Z1–Z6 modellek összehasonlító vizsgálata és a PCAS módszer mellett a PCAF módszer (l. az 1.4. alfejezetben) alkalmazása sok további ismeret megszerzését is lehetővé tette.

A célunk az volt, hogy olyan redukált mechanizmust találjunk, amely a kísérleti eredmények alapján gyakorlatilag nem különböztethető meg az eredeti teljes mechanizmustól. Emiatt az eredeti és a redukált mechanizmus szimulációs eredményeinek egyezésére az alábbi követelményeket támasztottuk: A  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , és  $\text{H}_2\text{O}$  anyagfajta móltörtékben számított koncentrációinak eltérése legyen kisebb, mint 5% minden időpontban, illetve minden helyen, kivéve ha a koncentrációjuk nagyon alacsony. Nagyon alacsonynak tekintettünk egy koncentrációt, ha kisebb, mint a legnagyobb koncentrációjának egy század része. (Ha ezek a követelmények teljesültek a  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , és  $\text{H}_2\text{O}$  anyagfajta koncentrációjára, csaknem minden esetben a többi anyagfajta koncentrációjának eltérése is kisebb volt, mint 5%.) Adiabatikus modellek esetén a számított hőmérséklet eltérése legyen kisebb, mint 10 K; szabadon terjedő lángok esetén a számított lángsebesség eltérése legyen kisebb, mint 2%; és adiabatikus homogén robbanások esetén a számított gyulladási idő eltérése legyen kisebb, mint 10%. Ezek a pontossági követelmények nagyjából megegyeznek azoknak a méréseknek a

pontosságával, amelyeket fel lehet használni két hidrogén–levegő égési mechanizmus megkülönböztetésére. Egy program automatikusan minősítette, hogy a redukált mechanizmus megfelel-e a fenti követelményeknek. Az automatikus ellenőrzés miatt szubjektív torzítás nélkül lehetett kiválasztani a minimális, a követelményeknek még megfelelő részmechanizmust.

Első lépésként mindig az anyagfajta szükségességét vizsgáltuk meg a KINALC program CONNECT-moduljával, amely a Jacobi-mátrix vizsgálatán alapul (l. az (1.16) egyenletet). A módszer alkalmazásával kiderült, hogy a  $\text{H}_2\text{O}_2$  szerepeltetése nem szükséges a mechanizmusokban tüzelőanyagban gazdag elegyek égésekor, tehát az általunk vizsgált esetekben  $\varphi=2,0$  és  $\varphi=4,0$  ekvivalenciaarányoknál. Ezt az eredményt azzal ellenőriztük, hogy a  $\text{H}_2\text{O}_2$  anyagfajta összes reakcióját kihagytuk a mechanizmusból, és megismételtük a szimulációkat. Az eredeti teljes és a redukált mechanizmusok eltérése mindig a fenti korlátok alatt maradt.

A reakciólépések feleslegességét egymással párhuzamosan vizsgáltuk a PCAS- és a PCAF-módszerrel. A módszerek célfüggvényében az összes anyagfajta szerepelt  $\varphi=0,5$  és  $\varphi=1,0$  ekvivalenciaarányok esetén és a  $\text{H}_2\text{O}_2$  kivételével az összes anyagfajta szerepelt  $\varphi=2,0$  és  $\varphi=4,0$  ekvivalenciaarányok esetén. Adiabatus modellek vizsgálatakor a célfüggvény a fenti anyagfajtaikon felül a hőmérsékletet is tartalmazta a PCAS és a PCAF módszer esetén is.

A reakciólépések fontosságát az összehasonlíthatóság kedvéért minden modellben a hőmérséklet függvényében vizsgáltuk. A PCAF-módszer eredménye függ a vizsgált reakciómechanizmustól, a vizsgált pontban a hőmérséklettől és a koncentrációkészlétől, de természetesen független a számított érzékenységi függvényektől. Az egymásnak megfelelő adiabatus és rögzített hőmérsékletprofilú modellek pontosan azonos koncentráció- és hőmérséklet-profilokat adtak, de a PCAF-módszerrel kapott eredmények kissé különböztek egymástól, mert az utóbbi modellek vizsgálatánál nem szerepelt a célfüggvényben a hőmérséklet. Az egymásnak megfelelő égőfej stabilizálta – szabadon terjedő lángmodell párok (Z3 és Z5; Z4 és Z6) esetén a koncentráció- és hőmérsékletprofilok azonosak, és emiatt a PCAF-eredmények is azonosak. A Z1, Z2, Z3/Z5, és Z4/Z6 modellekhez tartozó PCAF-eredményeket, minden vizsgált ekvivalenciaarányánál 100 K lépésekben mutatja be a [D11] közlemény „Electronic Supplementary Information” melléklete. E táblázat szerint a reakciólépések fontossága különbözik 1300 K alatt és felett. Például sztöchiometrikus lángok esetén a 13., 17., 33., és 37. reakciólépések fontosak alacsony hőmérsékleten, míg a 2., 3., 20., 21., 25., és 40. reakciólépések magas hőmérsékleten fontosak. Az 1., 4., 5., 7., 9., 10., 19., 27., 29., 31., és 39. reakciólépések az egész hőmérséklettartományban fontosak. Ezeket a sorszámokat a reakciólépésekkel a 4.15. ábrán lehet azonosítani.

A PCAF-módszer alkalmazásakor egy reakciót akkor tekintünk a fontosnak, ha bármely vizsgált körülménynél fontosnak mutatkozott. A PCAS-módszernél több időpontot is belevehetünk a célfüggvénybe, és az így kapott reakciófontosság az ezen időpontok által meghatározott időintervallumhoz tartozik. Számításainkban a PCAS-módszernél ugyanazokat az időpontokat vettük figyelembe, mint a PCAF-módszernél. A 4.15. ábra összefoglalja a reakciólépések fontosságát: az oszlopok a Z1–Z6 modellekhez tartoznak, a vizsgált ekvivalenciaarány szerint csoportosítva. A táblázat sorai megfelelnek a mechanizmus reakciólépéseinek. A táblázat celláinak felső része a PCAF-módszer, az alsó része pedig a PCAS-módszer szerinti fontosságot jelzi árnyékolással.

A fejezet elején megmutattuk, hogy ha az összes időpontot az érzékenységi függvények globális hasonlóságának tartományából vesszük, akkor az  $\tilde{S}\tilde{S}$  mátrix rangja egy és az (1.20) célfüggvény-kifejezésben egyetlen nem nulla sajátérték lesz. A fontos paraméterek kiválasztására felhasznált paramétercsoportok száma megadja azon paraméterek számát, amelyek egymástól függetlenül változtathatók, hogy a modellezési eredmény jobban megközelítse a kísérleti adatokat. Emiatt a „hatékony” sajátértékek száma a PCAS-módszer

egyik fontos eredménye. A 4.1. táblázat megadja az első három sajátértéket minden egyes égési modellre (Z1–Z6) és minden ekvivalenciaaránynál. A félkövérrrel szedett számok azokat a sajátértékeket mutatják, amelyeket felhasználtunk a célfüggvény (1.20) egyenlet szerinti alakjában. Látható, hogy minden esetben csak az első vagy az első kettő sajátértékhez tartozó paramétercsoportot használtuk fel.

A 4.1. alfejezetben bemutatott, hogy a globális hasonlóság teljes mértékben teljesül a Z1 adiabatikus homogén robbanási modellből számított érzékenységi függvényekre. Ennél a modellnél a globális hasonlóság tartománya kb. 900 K-tól tart a végső hőmérsékletnél kb. 50 K-el kisebb értékig, minden vizsgált ekvivalenciaaránynál. Globális hasonlóságot találtunk még a Z3 modellnél az érzékenységi függvények egy részére valamilyen hőmérséklet tartományban, de nem találtunk globális hasonlóságot a többi modell esetén. Ennek megfelelően nagy volt a különbség az első és a második sajátérték között a Z1 modellnél az összes vizsgált ekvivalenciaaránynál (l. 4.1. táblázat). Érdekes, hogy mégis két paramétercsoport volt szükséges ahhoz, hogy a Z1 modell ( $\varphi = 0,5$  és  $1,0$  esetén) és a Z3 modell ( $\varphi = 1,0$  esetén) redukált mechanizmusát elkészítsük. A részletes vizsgálat megmutatta, hogy ezekben az esetekben az első paramétercsoport által meghatározott reakciólépések jó részmechanizmust adnak a globális hasonlóság tartományában, míg a második paramétercsoport által meghatározott reakciólépésekre azért van szükség, hogy e tartományon kívül, az egyensúlyi pont közelében is leírja a rendszer viselkedését. Sokkal meglepőbb, hogy az összes többi redukált mechanizmus esetén már az első paramétercsoport kiadja a redukált mechanizmust. Ez azt jelenti, hogy ezen modellek esetén egyetlen paraméter megváltoztatásával hatékonyan hangolható az összes szimulációs eredmény.

A PCAS- és a PCAF-módszerek alkalmazásakor is nemlineáris kémiai kinetikai modelleket vizsgálunk lineáris közelítéssel. A módszerekhez megadtunk küszöbértékeket a sajátértékekre és sajátvektor-elemekre. Lehetséges, hogy egy-egy paraméter éppen a megadott küszöbérték felett van, de mégis elhagyható a mechanizusból. Emiatt a küszöbértékekhez közeli paraméterekhez tartozó reakciólépéseket külön megvizsgáltuk és a szimulációkat elvégeztük e reakciólépések bevételeivel és kihagyásával is. Ha ebben a vizsgálatban egy reakció elhagyhatónak bizonyult, azt halvány árnyékolással jelöltük a 4.15. ábrán. A 4.15. ábrán sötét árnyékolással jelzett reakciókból összeállított részmechanizmus megoldása a fentebb megadott eltéréseken belül közelíti a teljes mechanizmus szimulációs eredményeit, amint azt példaként a 4.16. ábra is mutatja. Az alábbi elemzésekben a 4.15. ábrán sötét árnyékolással jelzett reakciófontosságokat vettük figyelembe.

### *1. A PCAS- és a PCAF-módszerek hatékonyságának összehasonlítása*

A PCAS- és a PCAF-módszerek alapvetően különböző eljárások arra, hogy megtaláljunk egy adott követelménynek megfelelő minimális reakciókészletet. Feltételezhető, hogy az egyik módszer hatékonyabb, mint a másik, tehát kisebb redukált mechanizmust eredményez. A 4.15. ábra két alsó sorában összehasonlítjuk a kétféle módszerrel kapott redukált mechanizmusok méretét. Ezt a két számot összehasonlíthatjuk mind a 24 esetre (4 ekvivalenciaarány  $\times$  6 égési modell (Z1–Z6)). Láthatjuk, hogy a redukált mechanizmusok reakciólépéseinek száma minden esetben azonos. A 4.15. ábra minden cellájában az alsó és a felső rész összehasonlításával láthatjuk, hogy a két módszer hasonlóan minősíti az összes reakciólépést minden esetben. A PCAS- és a PCAF-módszer tehát egyformán hatékony és azonosan ítéli meg a reakciók fontosságát. Ez azért meglepő, mert a PCAF-módszer eredménye a vizsgálat helyén a koncentrációkészlettől és a hőmérséklettől függ, míg a PCAS-módszer kimenetele kizárólag az érzékenységi függvényeken múlik, amelyeket viszont a reakciómechanizmuson kívül a fizikai modell is befolyásol. Kijelenthető tehát, hogy a vizsgált

esetekben a reakciólépések fontosságát a reakciómechanizmus, a koncentrációkészlet és a hőmérséklet határozta meg, és nem volt rá befolyással az a fizikai modell, amelyben a mechanizmust felhasználtuk.

## 2. A termikus csatolás hatása a reakciók fontosságára

A Z1–Z2, Z3–Z4, és Z5–Z6 modellekre vonatkozó reakciófontossági eredmények páronkénti összehasonlításával megtudhatjuk, hogy a hőmérsékleti csatolás befolyásolja-e a reakciólépések fontosságát. Látható, hogy egyetlen modellnél és egyetlen ekvivalenciaaránynál sem különböznek a hőmérsékleti csatolással és az anélkül kapott reakciófontosságok. Hasonló eredményre jutottak Vajda és munkatársai [22] hidrogén–levegő elegyek homogén robbanása és égőfej stabilizálta lángja esetén. Elképzelhető, hogy egy reakciólépésnek jelentős a hozzájárulása az égési reakció hőfejlődéséhez, de rögzített hőmérsékletprofil esetén ennek a reakciólépésnek az elhagyása nem hat jelentősen a számított koncentrációprofilokra. A PCAF-analízis részletes eredményei (l. a [D11] közlemény „Electronic Supplementary Information” melléklete) szerint 900 K hőmérséklet felett a 41. reakciólépés ( $\varphi=2,0$  és  $4,0$  ekvivalenciaaránynál) és a 45. reakciólépés ( $\varphi=0,5$  és  $1,0$  ekvivalenciaaránynál) fontosak adiabatikus modellekben és nem fontosak rögzített hőmérsékletprofilú szimulációknál. Ez az eltérés azonban nem jelenik meg a 4.15. ábrán, mert e két reakciónak azonos a PCAF-módszerrel megállapított fontossága 900 K hőmérséklet alatt.

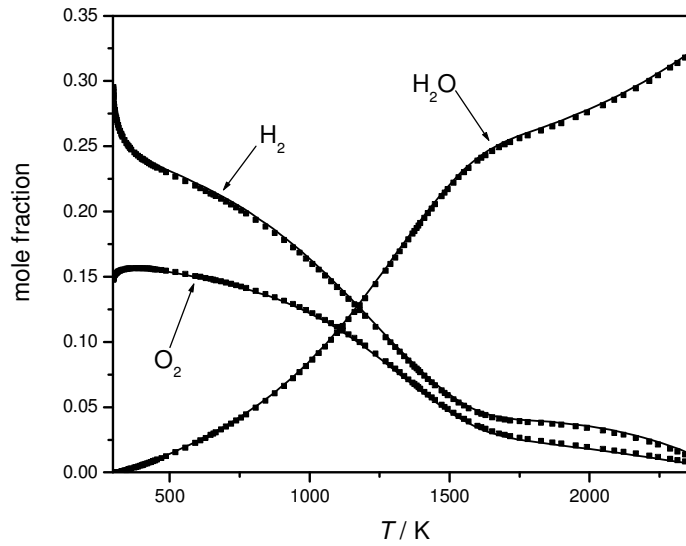
## 3. A diffúzió hatása a reakciók fontosságára

A robbanásokra (Z1, Z2) és a lángokra (Z3–Z6) vonatkozó eredmények összehasonlítása megmutathatja a diffúzió hatását. A reakciólépések fontossága általában azonos volt a robbanásoknál és a lángokban, néhány kivétellel. A 4.15. ábra megmutatja, hogy a 42., 43., és 45. reakciólépés fontos robbanásoknál, de nem fontos lángokban a  $\varphi=0,5$  és  $\varphi=1,0$  ekvivalenciaarányoknál. A PCAF-analízis részletes eredményei szerint a 43. és 45. reakciólépés, tehát a HO<sub>2</sub> gyök kezdeti rekombinációs lépései fontosak alacsony hőmérsékleten (900 K alatt). A 42. reakciólépés csak sztöchiometrikus elegy égésekor fontos az egyensúlyi hőmérséklet közelében. Fordított módon, a 37. és 41. reakciólépés fontos lángokban, de nem fontos robbanásoknál  $\varphi=4,0$  ekvivalenciaaránynál. Ezek szintén a HO<sub>2</sub> gyök reakciói és a részletes PCAF-analízis szerint a lángokban 800 K alatt fontosak. A robbanások ennél magasabb hőmérsékletre indulnak. Megállapítható, hogy ha a robbanásoknál és a lángokban talált reakciófontosságok egyes esetekben eltértek egymástól, az mindig visszavezethető volt a koncentrációkészlet vagy a hőmérséklet jelentős különbségére.

Ha a robbanás gyököket nem tartalmazó kezdeti elegyből indul, akkor természetesen a reakció elején kiemelt szerepe van a lánckezdő reakcióknak. A lángokban a gázelegy begyújtását a gyökök diffúziója biztosítja, ezért lángokban a lánckezdő reakcióknak mindig kisebb a jelentősége. A vizsgált robbanásoknál a körülményeket úgy választottuk meg, hogy már a kezdeti időpontban nagyok legyenek a gyökkoncentrációk, és így a lánckezdő reakcióknak nincs kiemelt szerepe. Emiatt alapjában véve azonos reakciók voltak fontosak a robbanásoknál és a lángokban, és ez azt mutatja, hogy a vizsgált esetekben a diffúzió hatása a reakciók fontosságára.

|    | 0.5   |     |    |    |    | 1.0 |     |    |    |    | 2.0 |     |    |    |    | 4.0 |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|---|-----|----|----|----|-----|-----|----|----|----|-----|-----|----|----|----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|    | Z1  | Z2  | Z3 | Z4 | Z5 | Z6  | Z1  | Z2 | Z3 | Z4 | Z5  | Z6  | Z1 | Z2 | Z3 | Z4  | Z5  | Z6 | Z1 | Z2 |    | Z3 | Z4 | Z5 | Z6 |    |
| 1  | H <sub>2</sub> +O => OH+H   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    | 1  |    |
| 2  | OH+H => H <sub>2</sub> +O   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 2  |
| 3  | H <sub>2</sub> O+H => H <sub>2</sub> +OH                                |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 3  |
| 4  | H <sub>2</sub> +OH => H <sub>2</sub> O+H                                |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 4  |
| 5  | O <sub>2</sub> +H+M => HO <sub>2</sub> +M                               |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 5  |
| 6  | HO <sub>2</sub> +M => O <sub>2</sub> +H+M                               |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 6  |
| 7  | O <sub>2</sub> +H+H <sub>2</sub> O => HO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 7  |
| 8  | HO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O => O <sub>2</sub> +H+H <sub>2</sub> O |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 8  |
| 9  | O <sub>2</sub> +H => OH+O   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 9  |
| 10 | OH+O => O <sub>2</sub> +H   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 10 |
| 11 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H => HO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 11 |
| 12 | HO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> => H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 12 |
| 13 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H => OH+H <sub>2</sub> O                 |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 13 |
| 14 | OH+H <sub>2</sub> O => H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H                 |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 14 |
| 15 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O => OH+HO <sub>2</sub>                  |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 15 |
| 16 | OH+HO <sub>2</sub> => H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O                  |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 16 |
| 17 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +OH => H <sub>2</sub> O+HO <sub>2</sub>   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 17 |
| 18 | H <sub>2</sub> O+HO <sub>2</sub> => H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +OH   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 18 |
| 19 | 2OH(+M) => H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (+M)                           |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 19 |
| 20 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (+M) => 2OH(+M)                           |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 20 |
| 21 | 2H+M => H <sub>2</sub> +M   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 21 |
| 22 | H <sub>2</sub> +M => 2H+M   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 22 |
| 23 | 2H+H <sub>2</sub> => 2H <sub>2</sub>                                    |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 23 |
| 24 | 2H <sub>2</sub> => 2H+H <sub>2</sub>                                    |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 24 |
| 25 | H+O+M => OH+M   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 25 |
| 26 | OH+M => H+O+M   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 26 |
| 27 | H+OH+M => H <sub>2</sub> O+M  |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 27 |
| 28 | H <sub>2</sub> O+M => H+OH+M  |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 28 |
| 29 | H+HO <sub>2</sub> => H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>                     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 29 |
| 30 | H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> => H+HO <sub>2</sub>                     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 30 |
| 31 | H+HO <sub>2</sub> => 2OH  |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 31 |
| 32 | 2OH => H+HO <sub>2</sub>  |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 32 |
| 33 | H+HO <sub>2</sub> => H <sub>2</sub> O+O                                 |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 33 |
| 34 | H <sub>2</sub> O+O => H+HO <sub>2</sub>                                 |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 34 |
| 35 | 2O+M => O <sub>2</sub> +M   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 35 |
| 36 | O <sub>2</sub> +M => 2O+M   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 36 |
| 37 | O+HO <sub>2</sub> => O <sub>2</sub> +OH                                 |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 37 |
| 38 | O <sub>2</sub> +OH => O+HO <sub>2</sub>                                 |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 38 |
| 39 | 2OH => O+H <sub>2</sub> O   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 39 |
| 40 | O+H <sub>2</sub> O => 2OH   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 40 |
| 41 | OH+HO <sub>2</sub> => H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>                   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 41 |
| 42 | H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> => OH+HO <sub>2</sub>                   |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 42 |
| 43 | 2HO <sub>2</sub> => H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>       |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 43 |
| 44 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> => 2HO <sub>2</sub>       |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 44 |
| 45 | 2HO <sub>2</sub> => H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>       |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 45 |
| 46 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> => 2HO <sub>2</sub>       |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    | 46 |
|    | PCAS  | 23  | 23 | 21 | 21 | 21  | 21  | 21 | 28 | 28 | 25  | 25  | 25 | 25 | 19 | 19  | 19  | 19 | 19 | 19 | 15 | 15 | 17 | 17 | 17 | 17 |
|    | PCAF  | 23  | 23 | 21 | 21 | 21  | 21  | 21 | 28 | 28 | 25  | 25  | 25 | 25 | 19 | 19  | 19  | 19 | 19 | 19 | 15 | 15 | 17 | 17 | 17 | 17 |
|    |   | Z1  | Z2 | Z3 | Z4 | Z5  | Z6  | Z1 | Z2 | Z3 | Z4  | Z5  | Z6 | Z1 | Z2 | Z3  | Z4  | Z5 | Z6 | Z1 | Z2 | Z3 | Z4 | Z5 | Z6 |    |
|    |   | 0.5 |    |    |    |     | 1.0 |    |    |    |     | 2.0 |    |    |    |     | 4.0 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

4.15. ábra. A reakciólépések fontosságának összefoglaló táblázata az összes modell (Z1–Z6) és a négy vizsgált ekvivalenciaarány esetére. Az egyes sorokban színezett felső csík mutatja, ha a reakciólépést a PCAS-módszerrel fontosnak találtuk, míg az alsó csík színezése a PCAF-módszerrel fontosnak talált reakciólépést jelöl. A halvány színezés azt mutatja, hogy az adott módszer fontosnak mutatta a reakciólépést, az azonban mégis elhagyhatónak bizonyult.



4.16. ábra. Koncentráció–hőmérséklet profilok sztöchiometrikus adiabaticus égőfej stabilizálta láng esetén. Folytonos vonal: a 46 reakciólépéses teljes mechanizmussal számított eredmény; pontok: a 25 reakciólépéses részmechanizmussal számított eredmény.

4.1. táblázat. A PCAS-módszer alkalmazásakor kapott első három sajátérték az egyes modelleknél és ekvivalenciaarányoknál. Csak a félkövérrrel szedett sajátértékekhez tartozó paramétercsoportokat vettük figyelembe a redukált modellek elkészítésekor.

|    | Ekvivalenciaarány                       |  |   |   |
|----|---|--|---|---|
|    | 0.5                                     | 1.0  | 2.0                                     | 4.0                                     |
| Z1 | <b>7.02E+07</b><br>1.47E+01<br>1.37E+01 | <b>1.12E+08</b><br><b>3.52E+01</b><br>2.15E+01 | <b>1.09E+07</b><br>9.36E+01<br>1.56E+01 | <b>9.07E+04</b><br>3.44E+01<br>2.29E+01 |
| Z2 | <b>7.71E+03</b><br>2.61E+01<br>1.19E+01 | <b>6.49E+03</b><br>7.09E+01<br>3.32E+01        | <b>3.59E+03</b><br>1.08E+02<br>4.58E+01 | <b>1.90E+03</b><br>3.62E+01<br>3.02E+01 |
| Z3 | <b>6.01E+03</b><br>1.92E+01<br>1.31E+01 | <b>5.71E+02</b><br><b>4.17E+01</b><br>1.52E+01 | <b>6.17E+02</b><br>5.15E+01<br>1.21E+01 | <b>1.28E+03</b><br>2.29E+01<br>1.25E+01 |
| Z4 | <b>3.24E+01</b><br>1.74E+01<br>1.13E+01 | <b>4.23E+01</b><br>2.74E+01<br>1.35E+01        | <b>1.18E+02</b><br>2.73E+01<br>1.25E+01 | <b>6.51E+01</b><br>2.20E+01<br>1.17E+01 |
| Z5 | <b>2.80E+02</b><br>1.82E+01<br>1.30E+01 | <b>5.89E+01</b><br>3.65E+01<br>1.55E+01        | <b>1.09E+02</b><br>4.08E+01<br>1.09E+01 | <b>9.34E+01</b><br>2.29E+01<br>9.14E+00 |
| Z6 | <b>3.22E+01</b><br>1.74E+01<br>1.13E+01 | <b>4.23E+01</b><br>2.74E+01<br>1.35E+01        | <b>1.18E+02</b><br>2.73E+01<br>1.25E+01 | <b>6.51E+01</b><br>2.20E+01<br>1.17E+01 |

#### 4. A reakciók fontossága égőfej stabilizálta és szabadon terjedő lángokban

A reakciók fontosságának különbsége a kétféle láng esetén úgy tanulmányozható, hogy összehasonlítjuk a Z3–Z5 és Z4–Z6 modellpárokhoz tartozó PCAS- és PCAF-analízis eredményeket. Az 4.15. ábra szerint a reakciók fontossága azonos az e modelleknek megfelelő oszlopokban. Kissé meglepő, hogy a PCAS-módszer pontosan ugyanazokat a reakciólépéseket adja meg fontosnak a kétféle láng esetén, hiszen a 4.2. ábrán látható, hogy az e lángokhoz tartozó érzékenységi függvények nagyon különbözők. Ez a megfigyelés a PCAS-módszer robusztusságát mutatja.

#### 5. A reakciók fontosságának változása az ekvivalenciaarány változásával

A legtöbb reakció vagy mindegyik ekvivalenciaarányánál fontos, vagy egyiknél sem az. Vannak azonban olyan reakciólépések, amelyek csak a közel sztöchiometrikus elegyek égésekor fontosak (a 8., 28., és 32. reakciólépések). A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> több reakciója (a 13., 17., 19., és 20. reakciólépések) csak tüzelőanyagban szegény és sztöchiometrikus égésnél fontos, és így a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anyagfajta elhagyható tüzelőanyagban gazdag égés modelljeiben. Egyedül a H-atom rekombinációs reakciói (21. és 23. reakciólépések) válnak fontossá tüzelőanyagban gazdag égés esetén.

A 4.15. ábra oszlopai 24 részmechanizmust határoznak meg és ezek a részmechanizmusok alkalmazhatók a teljes mechanizmus helyett a megfelelő modellben. Egy közös redukált mechanizmus is összeállítható azokból a reakciólépésekből, amelyek bármelyik esetben fontosak. Ez a közös mechanizmus bármelyik (Z1–Z6) modellben sikeresen alkalmazható a  $\varphi=0,5-4,0$  ekvivalenciaarány tartományban. Az így kapott közös redukált mechanizmus az alábbi 29 reakciólépésből áll: 1.–5., 7.–10., 13., 17., 19.–21., 23., 25., 27.–29., 31.–33., 37., 39.–43., és 45. Mint fentebb leírtuk, a Z1 és a Z2 robbanás körülményeit úgy határoztuk meg, hogy a koncentráció- és hőmérséklet-profilok hasonlóak legyenek a lángokéhoz. Emiatt a robbanások kezdetekor a gyökkoncentrációk már nagyok voltak, és lánckezdő reakciólépésekre nem volt szükség. A 29-lépéses redukált modell tehát nem alkalmazható olyan robbanások esetén, amikor a kezdeti H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> elegyben a gyökkoncentrációk nullák. Ilyen rendszerek a Vajda és munkatársai [22] által vizsgált V1–V4 modellek és a Brown és munkatársai [42] által vizsgált B1 modell. Az általunk vizsgált rendszerek között nem volt tökéletesen kevert reaktor, mint pl. a Brown és munkatársai által tanulmányozott B2 rendszer. Vajda és munkatársai V5 és V6 lángja és Brown és munkatársai B3 lángja rendre hasonló volt az általunk vizsgált Z3, Z4, és Z5 lángokhoz. Célunk volt olyan redukált reakciómechanizmus megtalálása, amely nem csak az általunk vizsgált modellekben, de Vajda és munkatársai [22] és Brown és munkatársai [42] valamennyi modelljében (V1–V6, B1–B3 és Z1–Z6 modellek) is helyettesítheti a teljes mechanizmust. Ezzel lefedtük az összes olyan reakciókörülmenyt, amelynél a hidrogén égését modellezni szokták.

A PCAF-analízist elvégeztük a V1–V4 és a B1–B2 modellek körülményeinél is. Az eredeti cikkektől eltérően nem csak a közel sztöchiometrikus elegyek égését vizsgáltuk, de az analízist megismételtük  $\varphi=0,5, 2,0$ , és  $4,0$  ekvivalenciaarányoknál is. Ezek a számítások mindössze két további reakciólépést mutattak fontosnak: a 30. reakciólépés (H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>→H+HO<sub>2</sub>) az egyetlen lánckezdő reakció, a 12. reakciólépés (HO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>→H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H) pedig a kevésbé reaktív HO<sub>2</sub> gyököt alakítja át reaktív H-atommá és kis H-atomkoncentrációnál fontos. Ennek alapján egy olyan 31-lépéses redukált mechanizmust állíthatunk össze, amely valóban sokféle modellben és széles ekvivalenciaarány tartományban használható. Ez a mechanizmus tehát a



következő reakciólépésekből áll: 1.–5., 7.–10., 12.–13., 17., 19.–21., 23., 25., 27.–33., 37., 39.–43., és 45.

Vajda és munkatársai [22] vizsgálatai szerint az adiabatikus és a rögzített hőmérséklet-profilú robbanások is leírhatók egy 23-lépéses redukált mechanizmussal. Az összes anyagfajta koncentrációja és a hőmérséklet is 5%-nál kevesebbel tér az általuk használt 38-lépéses mechanizmus eredményeitől. Ezek a pontossági határok hasonlóak a vizsgálatainkban használt pontossági határokhoz. Adiabatikus égőfej stabilizálta láng esetén redukált mechanizmusuk csak 15 reakciólépést tartalmazott, azonban a teljes és a redukált modell eltérése meglehetősen nagy volt, noha csak három távolságnál vizsgálták az eltéréseket. Az [22] közlemény 5. táblázatából látható, hogy a legnagyobb eltérések a következők voltak: számított hőmérsékletnél 42 K, lángsebességnél 11.6 %, és a víz tömegtörtjében 12 %. Mint az alfejezet elején elmondtuk, Vajda és munkatársai [22] szerint adiabatikus égőfej stabilizálta láng esetén az érzékenységi függvények globálisan hasonlóak, de nincs globális hasonlóság adiabatikus robbanások esetén, és ezzel a téves eredménnyel magyarázták, hogy a láng modellezésénél használt részmechanizmus sokkal kisebb, mint amelyet a robbanás modellezésénél használtak. Úgy gondoljuk, hogy a redukált mechanizmusok méretében náluk megjelenő nagy eltérés oka az volt, hogy különböző pontosságot követeltek meg robbanások és lángok esetén.

A szimulációknál használt legtöbb mechanizmus csak reverzibilis reakciólépéseket tartalmaz. Ezekben az esetekben az előremenő reakciók sebességét az Arrhenius-egyenletből számítják, míg a fordított irányú reakciók sebességét az adott hőmérsékletre, a termodinamikai adatokból számított egyensúlyi állandóból számítják ki. Az általunk javasolt 31 irreverzibilis reakciólépést tartalmazó mechanizmusban a legtöbb reakciónak az ellenkező irányú párja nem fontos. Brown és munkatársai [42] reverzibilis reakciók fontosságát vizsgálták és megjegyezték, hogy „több reakciót lehetett volna elhagyni, ha külön vizsgáltuk volna az előremenő és a fordított irányú reakciólépéseket”. Ha a kiindulási teljes mechanizmusunkat nem 46 irreverzibilis, hanem 23 reverzibilis reakcióként adnánk meg, csak a 15.–16. és 35.–36. reakciólépés-párokat lehetne elhagyni a mechanizmusból. A 35.–36. reakciólépés-párt ( $2 O+M=O_2+M$ ) Brown és munkatársai is feleslegesnek találták. A 15.–16. reakciólépés-pár ( $H_2O_2+O=OH+HO_2$ ) benne volt a Brown és munkatársai által vizsgált GRI-mechanizmusban, és ők azt fontosnak találták. Vizsgálataink során mi ezt nem találtuk fontosnak, és e nélkül is reprodukálni lehetett Brown és munkatársai B1–B3 modelljeinek eredményeit.

## 5. A kvázistacionárius közelítés hibája

A követhető tárgyalás érdekében megismételjük az 1.5. alfejezetben bevezetett jelöléseket. Jelöljük a térben homogén reakciókinetikai modellek kezdetiérték-problémáját az alábbi módon:

$$d\mathbf{Y}/dt = \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}), \quad \mathbf{Y}(0) = \mathbf{Y}^0 \quad (5.1)$$

A kvázistacionárius közelítés alkalmazásához osszuk fel a változókat nem-kvázistacionárius és kvázistacionárius változókra:  $\mathbf{Y}=(\mathbf{Y}^{(1)}, \mathbf{Y}^{(2)})$  és így két részre oszthatjuk az (5.1) egyenletrendszer jobb oldalának vektorát is:  $\mathbf{f}=(\mathbf{f}^{(1)}, \mathbf{f}^{(2)})$ . Ennek megfelelően a Jacobi-mátrixot négy almátrixra oszthatjuk fel:

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \mathbf{J}^{(11)} & \mathbf{J}^{(12)} \\ \mathbf{J}^{(21)} & \mathbf{J}^{(22)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{f}^{(1)}}{\partial \mathbf{Y}^{(1)}} & \frac{\partial \mathbf{f}^{(1)}}{\partial \mathbf{Y}^{(2)}} \\ \frac{\partial \mathbf{f}^{(2)}}{\partial \mathbf{Y}^{(1)}} & \frac{\partial \mathbf{f}^{(2)}}{\partial \mathbf{Y}^{(2)}} \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

A nem-kvázistacionárius anyagfajták koncentrációit az eredeti differenciálegyenlet-rendszer  $\mathbf{f}^{(1)}$  részrendszerének megoldásával, míg a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációit az  $\mathbf{f}^{(2)}$  differenciál-egyenletek jobb oldalának nullázásával kapott algebrai egyenletrendszer megoldásával kaphatjuk meg:

$$d\mathbf{Y}^{(1)}/dt = \mathbf{f}^{(1)}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}), \quad \mathbf{Y}^{(1)}(0) = \mathbf{Y}_0^{(1)} \quad (5.3a)$$

$$\mathbf{0} = \mathbf{f}^{(2)}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}) \quad (5.3b)$$

Az (5.3a) differenciál- és (5.3b) algebrai egyenletrendszer a közös változók miatt csatoltak, és csak együtt oldhatók meg. Az kvázistacionárius közelítés alkalmazása akkor sikeres, ha az (5.1) differenciálegyenlet-rendszer megoldása jó közelítéssel azonos az (5.3) differenciál-algebrai egyenletrendszer megoldásával. Az adott problémától függ, hogy mit vehetünk jó közelítésnek; általában jó közelítésnek tekintik, ha minden időpontban minden változóra 1%-on belül van a két egyenletrendszer megoldásának eltérése. Az 1.4. alfejezetben hangsúlyoztuk, hogy a kémiai kinetikai szimulációk célja a fontos anyagfajták koncentrációjának, illetve a fontos jellemzőknek a pontos számítása. Emiatt az előbbi kijelentést úgy lehet finomítani, hogy a kvázistacionárius közelítés akkor sikeres, ha az (5.1) és (5.3) egyenletrendszer megoldása a szimuláció pontossági követelményein belül egyezik a fontos anyagfajtákra, illetve a fontos jellemzőkre.

A reakciókinetikai szimuláció kezdetekor általában csak néhány anyagfajta koncentrációját adják meg, míg a többi anyagfajta koncentrációját nullának veszik. Ekkor általában még nem alkalmazható a kvázistacionárius közelítés, hanem először az (5.1) egyenletrendszert oldják meg, majd egy  $t_I$  időpontban áttérnek az (5.3) egyenletrendszer megoldására. Jelölje  $\mathbf{Y}(t_I)=(\mathbf{Y}^{(1)}(t_I), \mathbf{Y}^{(2)}(t_I))$  az (5.1) egyenletrendszer megoldásának eredményét a  $t_I$  időpontban. Az (5.3) egyenletrendszer alkalmazásakor először a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációit számítjuk ki az (5.3b) algebrai egyenletrendszer megoldásával, és eredményül az  $\mathbf{y}^{(2)}(t_I)$  vektort kapjuk. A nem-kvázistacionárius anyagfajták koncentrációi azonosak az (5.1) egyenletrendszer megoldásával a  $t_I$  időpontban, így az  $\mathbf{y}(t_I)=(\mathbf{Y}^{(1)}(t_I), \mathbf{y}^{(2)}(t_I))$  változóvektor lesz az (5.3) differenciál-algebrai egyenletrendszer kezdeti értéke.

A kvázistacionárius közelítés helyi hibájának a  $t_1$  időpontban a következő vektort nevezzük [D1]:

$$\Delta \mathbf{y}^{(2)}(t_1) = \mathbf{y}^{(2)}(t_1) - \mathbf{Y}^{(2)}(t_1) \quad (5.4)$$

Fejtsük most Taylor-sorba az  $\mathbf{f}^{(2)}$  függvényeket az  $\mathbf{y}(t_1)$  helyen:

$$\frac{dY_i}{dt}(t_1) = [f_i(\mathbf{Y})]_{\mathbf{Y}=\mathbf{y}(t_1)} + \sum_k \left[ \frac{\partial f_i(\mathbf{Y})}{\partial Y_k} \right]_{\mathbf{Y}=\mathbf{y}(t_1)} \Delta Y_k(t_1), \quad (5.5)$$

ahol a sorfejtés tehát csak a kvázistacionárius változókra vonatkozik. Mivel az  $\mathbf{y}(t_1)$  vektor kielégíti az (5.3b) algebrai egyenletrendszer, ezért  $[f_i(\mathbf{Y})]_{\mathbf{Y}=\mathbf{y}(t_1)} = 0$  minden  $i$  változó esetén.

A Taylor-sorfejtésnél a másodfokú és a magasabb fokú tagokat elhanyagoltuk. Ez szokásos eljárás a fizikai kémiában, de ebben az esetben különösen indokolt, hiszen olyan legfeljebb másodrendű reakciólépéseket tartalmazó mechanizmus esetén, amely nem tartalmazza egy anyagfajta másodrendű fogyasztó reakciólépését (pl.  $2A \rightarrow B$  típusú reakciót), a Taylor-sorfejtés harmad és magasabb fokú tagjai mind nullák.

Az (5.5) egyenlet az alábbi vektoregyenletté írható át:

$$\frac{d\mathbf{Y}^{(2)}}{dt} = \mathbf{J}^{(22)} \Delta \mathbf{y}^{(2)}, \quad (5.6)$$

ahol  $d\mathbf{Y}^{(2)}/dt$  a kvázistacionárius anyagfajta koncentrációváltozási sebessége a  $t_1$  időpontban, és  $\mathbf{J}^{(22)}$  a Jacobi-mátrixnak a kvázistacionárius anyagfajtáknak megfelelő almátrixa a változók  $\mathbf{y}(t_1)$  értékeinél. Csaknem azonos mátrixot kapunk és a gyakorlatban célszerűbb a  $\mathbf{J}^{(22)}$  mátrixot az  $\mathbf{Y}(t_1)$  értékeknél számítani. Az (5.6) algebrai egyenletrendszer segítségével tetszőleges  $t_1$  időpontban kiszámíthatjuk a kvázistacionárius közelítés  $\Delta \mathbf{y}^{(2)}$  helyi hibáját.

A kvázistacionárius közelítés helyi hibája nem azonos az (5.1) és (5.3) egyenletrendszer megoldása különbségével, amit hívhatunk a *kvázistacionárius közelítés teljes hibájának* [D1]. Ha azonban a kezdeti időpontban a helyi hiba nagy, akkor az (5.3) egyenletrendszer kezdeti értéke rossz, ezért várhatóan a teljes hiba is nagy lesz. Másrészt, ha az (5.1) és az (5.3) egyenletrendszer megoldása jól egyezik egy  $t_2$  időpontig, majd ekkor a helyi hiba hirtelen megnő, akkor onnantól a teljes hiba is nagy lesz. Ha tehát a helyi hiba kicsi a kvázistacionárius közelítés alkalmazásának teljes időintervallumában, akkor várhatóan a teljes hiba is kicsi az egész intervallumban.

Az (5.6) algebrai egyenletrendszerrel kiszámíthatjuk a helyi hibát, ha egyszerre több anyagfajta alkalmazunk a kvázistacionárius közelítést. Ha csak az  $i$ -edik anyagfajta alkalmazunk ezt a közelítést, akkor a következő egyenletet használhatjuk:

$$\frac{d y_i}{dt} = j_{ii} \Delta y_i \quad (5.7)$$

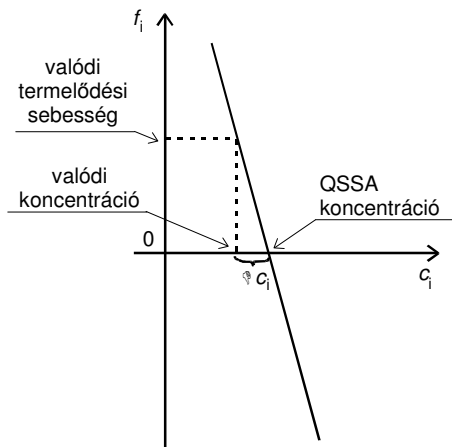
ahol  $j_{ii}$  a Jacobi-mátrix főátlójának  $i$ -edik eleme. A helyi hibát kifejezhetjük az (5.7) egyenletből:

$$\Delta y_i = \left( -\frac{d y_i}{d t} \right) \left( -\frac{1}{j_{ii}} \right) \quad (5.8)$$

Az 1.6. alfejezetben megmutattuk, hogy  $(-1/j_{ii})$  azonos az *anyagfajta élettartamával*, így könnyen értelmezhető az (5.8) egyenlet. Egyetlen kvázistacionárius anyagfajta esetén tehát a kvázistacionárius közelítés helyi hibája egyenlő az anyagfajta élettartamának és koncentrációváltozási sebessége  $-1$ -szeresének szorzatával. Kicsi lehet a helyi hiba, ha az anyagfajta gyors reakciókban fogy, és így az élettartama kicsi. Robbanások modellezésekor megfigyeltük [H2], hogy egyes nagy koncentrációváltozási sebességű anyagfajtákra alkalmazható a kvázistacionárius közelítés, mert ezek az anyagfajta nagyon reaktívak, és ezért az élettartamuk kicsi. Kicsi a helyi hiba akkor is, ha ugyan az anyagfajta nem nagyon reaktív és az élettartama nagy, de a koncentrációváltozási sebessége kicsi. Gyakran ez a helyzet például, ha polimerkinetikai rendszerekben [84] alkalmazzák a kvázistacionárius közelítést.

Az (5.8) képlet értelmezését szemléletesen láttatja az 5.1. ábra, amely vázlatosan mutatja be egy kvázistacionárius anyagfajta koncentrációváltozási sebességét a koncentrációja függvényében. A valódi  $Y_i(t)$  koncentrációhoz a valódi  $f_i$  koncentrációváltozási sebesség, míg az  $y_i(t)$  kvázistacionárius koncentrációhoz nulla koncentrációváltozási sebesség tartozik. Az ábráról látható, hogy ha az  $f_i(Y_i)$  függvény nagyon meredek, tehát ha  $-j_{ii}$  nagy, és így az anyagfajta élettartama kicsi, akkor a két koncentráció eltérése, tehát a kvázistacionárius közelítés helyi hibája akkor is kicsi, ha a kvázistacionárius anyagfajta koncentrációváltozási sebessége nagy. Ha a koncentrációváltozási sebesség kicsi, akkor a helyi hiba akkor is kicsi lehet, ha az  $f_i(Y_i)$  függvény meredeksége kicsi. Ha a koncentrációváltozási sebesség nulla, akkor kvázistacionárius közelítés helyett stacionárius rendszer számításáról beszélhetünk.

Korábban egyes reakciókinetika-tankönyvek azt állították, hogy azért alkalmazható az (5.3b) egyenletrendszer a kvázistacionárius anyagfajta koncentrációjának számítására, mert a kémiai kinetikai rendszerekben a közttermékek koncentrációváltozási sebessége közel nulla. Az 5.1. ábráról látható, hogy a kvázistacionárius közelítés akkor alkalmazható, ha a megfelelő algebrai egyenletrendszer megoldása közel van a valódi koncentrációkhoz és ez akkor is teljesülhet, ha bár a közttermék koncentrációváltozási sebessége nagy, de az  $f_i(Y_i)$  függvény is nagyon meredek.



5.1. ábra. Összefüggés egy anyagfajta koncentrációja, annak koncentrációváltozási sebessége, és a kvázistacionárius közelítés hibája között.

A kvázistacionárius közelítésre gondolhatunk úgy is, hogy csak a nem-kvázistacionárius anyagfajták koncentrációjának változását kell számítanunk differenciálegyenlet-rendszer megoldásával, hiszen a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációja mindig a nem-kvázistacionárius anyagfajták koncentrációja alapján az (5.3b) egyenletrendszerrel meghatározott pont közelében tartózkodik. A reakció előrehaladása során ez a pont folyamatosan mozog a koncentrációtérben és sebességi vektora csaknem azonos a kvázistacionárius anyagfajták termelődési sebességének vektorával. Ez az elképzelés lehetővé teszi, hogy a kvázistacionárius közelítés hibáját megadó (5.6) és (5.7) egyenletekhez egy másik úton, Taylor-sorfejtés nélkül is el lehessen jutni.

Ha egy stabil stacionárius rendszerben az  $i$ -edik anyagfajta koncentrációját  $\Delta y_i^{00}$  értékkel kissé megváltoztatjuk, az visszatér az eredeti értékéhez. Tételezzük fel, hogy a koncentráció-változtatás elég kicsi ahhoz, hogy rendszer lineárisan reagáljon, és hogy a koncentráció visszatérése alatt a többi anyagfajta koncentrációja csak elhanyagolható mértékben változik meg. Ekkor az  $y_i$  koncentráció visszatérése exponenciális függvénnyel írható le:

$$\Delta y_i'(t) = \Delta y_i^{00} e^{j_{ii} t} \quad (5.10)$$

Az (5.10) függvény a következő kezdetiérték-probléma megoldása:

$$\frac{d\Delta y_i'}{dt} = j_{ii} \Delta y_i' \quad \Delta y_i(0) = \Delta y_i^{00} \quad (5.11)$$

A stacionárius pont stabilitása miatt, ha  $t \rightarrow \infty$ , akkor  $\Delta y_i' \rightarrow 0$ .

Vizsgáljunk meg most egy olyan nem-stacionárius rendszert, amelyben a többi anyagfajta koncentrációja a folyamatosan változó  $\hat{y}_i(t)$  értéket teszi vonzóvá az  $i$ -edik anyagfajta  $y_i$  koncentrációja számára. Ennek az anyagfajtának tehát  $\hat{y}_i(t)$  a kvázistacionárius értéke. Tegyük fel, hogy a  $t_1$  időpontban és az azt követő rövid időintervallumon  $\hat{y}_i(t)$  változási sebessége  $\frac{d\hat{y}_i}{dt}(t_1)$ , ami független az  $i$ -edik anyagfajta pillanatnyi koncentrációjától, és hogy az  $y_i(t_1)$  koncentráció ekkor  $\Delta y_i^{00}$  értékkel tér el az  $\hat{y}_i(t_1)$  értéktől. A vizsgált anyagfajta  $y_i = \hat{y}_i + \Delta y_i'$  koncentrációjának időbeli változását a következő kezdetiérték-probléma írja le:

$$\frac{d(\hat{y}_i + \Delta y_i')}{dt} = j_{ii} \Delta y_i' \quad \Delta y_i'(t_1) = \Delta y_i^{00} \quad (5.12)$$

$$\frac{d\hat{y}_i}{dt} + \frac{d\Delta y_i'}{dt} = j_{ii} \Delta y_i' \quad \Delta y_i'(t_1) = \Delta y_i^{00} \quad (5.13)$$

Ha  $j_{ii}$  nagy negatív szám, akkor a közeledés sebessége a  $\hat{y}_i(t)$  értékhez gyorsan és exponenciálisan csökken a  $\Delta y_i'$  eltérés csökkenésével. Mivel  $\hat{y}_i(t)$  változási sebességét rövid időintervallumon állandónak tekintettük, ezért találhatunk egy olyan  $\Delta y_i' = \Delta y_i$  távolságot, amely már nem változik időben. Ennél a távolságnál  $\frac{d\Delta y_i'}{dt} = 0$ , ennélfogva  $\frac{d\hat{y}_i}{dt} = \frac{dy_i}{dt}$ , ezért az (5.13) egyenlet alapján:

$$\frac{dy_i}{dt} = j_{ii} \Delta y_i \quad (5.14)$$

Visszakaptuk tehát az (5.7) egyenletet egyetlen anyagfajta kvázistacionárius hibájának becslésére.

Amíg tehát stabil stacionárius rendszerben a megváltoztatott koncentráció exponenciálisan visszatér a stacionárius ponthoz, addig kvázistacionárius rendszerben, ahol a kvázistacionárius pont mozog, a valódi koncentráció értéke és a kvázistacionárius pont közötti távolság függ a pont mozgási sebességétől és a Jacobi-mátrixnak a vizsgált anyagfajtahoz tartozó főátlóbeli elemétől, tehát az anyagfajta élettartamától.

A fenti levezetést meg lehet ismételni úgy is, hogy egyszerre több anyagfajta koncentrációja tér el a stacionárius illetve kvázistacionárius ponttól. Például a stacionárius ponttól való távolságot leíró kezdetiérték-probléma:

$$\frac{d\Delta\mathbf{y}^{(2)}}{dt} = \mathbf{J}^{(22)} \Delta\mathbf{y}^{(2)}, \quad \Delta\mathbf{y}^{(2)}(0) = \Delta\mathbf{y}_0^{(2)} \quad (5.15)$$

amelyből hasonló érvelés alapján levezethető az (5.6) egyenletrendszer több anyagfajta kvázistacionárius hibájának számítására.

A fenti, a Jacobi-mátrix vizsgálatán alapuló megközelítés még több, a kvázistacionárius közelítéshez kapcsolódó kérdés elemzésére is alkalmas. Ezeket a kérdéseket részletesen tárgyaltuk a [D1] közleményben, itt csak megemlíjük őket.

- Ha a köztitermékek egy részének kezdeti koncentrációja nulla, akkor a kvázistacionárius közelítés csak az *indukciós periódusnak* nevezett időtartam után alkalmazható. A fenti egyenletek felhasználásával úgy becsülhetjük, hogy az indukciós periódus hossza a leghosszabb élettartamú kvázistacionárius anyagfajta élettartamának tízszerese.
- A kvázistacionárius közelítés helyi hibája az (5.3a) differenciálegyenlet-rendszer megoldása során felnagyíthat. A Green-függvény (l. 1.2. alfejezet) alapján becsülhető, hogy mely kvázistacionárius anyagfajta esetén várható ilyen viselkedés.
- Magyarazatot adtunk arra a numerikus megfigyelésre, hogy a legtöbb kémiai kinetikai rendszer esetén a Jacobi-mátrix kis negatív főátlóbeli elemei és kis negatív sajátértékei közel azonosak. Ennek alapján érthető, miért csökken a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer merevsége a kvázistacionárius közelítés alkalmazásakor.

A kvázistacionárius közelítés alkalmazásának kulcsa tehát a kvázistacionárius anyagfajta kiválasztása, amire a következő algoritmust javasoljuk:

- (1) Az (5.7) egyenlettel kiszámítjuk, hogy a kvázistacionárius közelítés tervezett alkalmazásának időtartományában mekkora a becsült helyi hiba, ha egy-egy anyagfajta számára alkalmaznánk a közelítést. Azokat az anyagfajtákat fogjuk tovább vizsgálni, amelyek esetén a becsült helyi hiba kicsi.
- (2) Az (5.6) egyenlettel kiszámítjuk, hogy mekkora a becsült helyi hiba, ha egyszerre több anyagfajta számára alkalmazzuk a közelítést. Ennek alapján kiválasztható a kvázistacionárius anyagfajta csoportja.
- (3) Ezek után valóban alkalmazzuk a kvázistacionárius közelítést és az (5.1) és (5.3) egyenletrendszerek megoldását összehasonlítjuk a fontos anyagfajtákra és fontos reakciójellemzőkre. Amennyiben a két megoldás közel egyezik, a kvázistacionárius közelítés alkalmazása sikeres.

Az (5.6) és (5.7) egyenletek alkalmazhatóságát egy példán mutatjuk be. Edelson és Allara a propán pirolízisének leírására létrehozott és érzékenységtanálízissel megvizsgált [91] egy 36 anyagfajta és 98 reakciólépést tartalmazó részletes mechanizmust. Ebből a mechanizusból kiválasztható [K10] egy 13 anyagfajta és 38 reakciólépést tartalmazó részmechanizmus úgy, hogy a fontos anyagfajtáknak a teljes és a részmechanizmus alapján számított koncentrációjának eltérése legfeljebb 0,5 % a vizsgált körülmények között. A következőkben azt vizsgáljuk meg, hogy mely anyagfajtákra alkalmazható a kvázistacionárius közelítés ebben a részmechanizmusban.

Zárt,  $T = 817,16$  K hőmérsékletű izoterm rendszerben,  $1,912 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> kezdeti propánkoncentrációból kiindulva, a  $t = 10^{-2}$  másodperc időpontban számítottuk a helyi hibát, úgy, hogy egy-egy anyagfajta számára alkalmazzuk a kvázistacionárius közelítést. Összehasonlítottuk az (5.7) egyenlettel becsült helyi hibát, az (5.1) kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásául kapott koncentráció és az (5.3b) algebrai egyenlettel számított koncentráció különbségével. Az eredményt az 5.1. táblázat tartalmazza, és látható, hogy a becslés minden esetben nagyon pontos.

A következő lépésben a helyi hibát ugyanilyen körülmények között számítottuk úgy, hogy egyszerre 2, 3, 4, ... , 7 anyagfajta számára alkalmazzuk a kvázistacionárius közelítést. Az 5.2. táblázat hasonlítja össze az (5.6) egyenlettel becsült és az (5.3b) algebrai egyenlet felhasználásával számított valódi helyi hibát. Az anyagfajta-csoportokat az 5.1. táblázat szerinti sorrendben bővítettük. Látható, hogy újra nagyon jól egyezik a becsült és a valódi helyi hiba. Az anyagfajta-csoportokra számított helyi hiba jelentősen eltér az egy-egy anyagfajta külön számított helyi hibától. Az 5.2. táblázat alapján megállapítható, hogy az adott körülmények között hat anyagfajta (H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) alkalmazható a kvázistacionárius közelítés. Erre a hat anyagfajta számára alkalmazzuk a kvázistacionárius közelítést, majd összehasonlítottuk az (5.1) és (5.3) egyenletrendszerek megoldását a 0,01–0,1 másodperc időintervallumon, és azt találtuk, hogy a kétféle módon kapott koncentrációk eltérése minden anyagfajta és minden időpontban kisebb, mint 0,1%.

5.1. táblázat. A kvázistacionárius közelítés helyi hibája, ha egy-egy anyagfajta számára alkalmazzuk a közelítést. Az (5.7) egyenlettel becsült helyi hibát hasonlítjuk össze az (5.3b) egyenlet alapján számított valódi helyi hibával. A számok a relatív hibát ( $\Delta y_i / y_i$ ) adják meg.

| anyagfajta                                    | becsült helyi hiba      | valódi helyi hiba       |
|---|-------------------------|-------------------------|
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                 | $-1,052 \times 10^6$    | $-1,052 \times 10^6$    |
| H <sub>2</sub>                                | $-8,937 \times 10^5$    | $-8,937 \times 10^5$    |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>                 | $-1,455 \times 10^5$    | $-1,455 \times 10^5$    |
| (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | $-4,303 \times 10^3$    | $-4,303 \times 10^3$    |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>                 | $9,961 \times 10^{-1}$  | $9,961 \times 10^{-1}$  |
| C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>                 | $-5,194 \times 10^{-3}$ | $-5,194 \times 10^{-3}$ |
| 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | $-4,476 \times 10^{-4}$ | $-4,476 \times 10^{-4}$ |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | $2,812 \times 10^{-4}$  | $2,812 \times 10^{-4}$  |
| H   | $1,430 \times 10^{-4}$  | $1,430 \times 10^{-4}$  |
| 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | $4,315 \times 10^{-5}$  | $4,315 \times 10^{-5}$  |
| CH <sub>3</sub>                               | $2,789 \times 10^{-5}$  | $2,789 \times 10^{-5}$  |

5.2. táblázat. A kvázistacionárius közelítés helyi hibája, ha egymás után egyidejűleg 2, 3, 4, stb. anyagfajtaára alkalmazzuk a közelítést. Az anyagfajta-csoportokat az 5.1. táblázatban bemutatott eredmények alapján választottuk ki. Az (5.6) egyenlettel becsült helyi hibát hasonlítjuk össze az (5.3b) egyenlettel számított valódi helyi hibával. A számok a relatív hibát ( $\Delta y_i / y_i$ ) adják meg.

| anyagfajták száma | anyagfajta                                    | becsült helyi hiba      | valódi helyi hiba       |
|-------------------|---|-------------------------|-------------------------|
| 2                 | CH <sub>3</sub>                               | $1,211 \times 10^{-4}$  | $1,211 \times 10^{-4}$  |
|                   | 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | $9,582 \times 10^{-5}$  | $9,582 \times 10^{-5}$  |
| 3                 | CH <sub>3</sub>                               | $2,518 \times 10^{-4}$  | $2,518 \times 10^{-5}$  |
|                   | 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | $4,315 \times 10^{-5}$  | $2,301 \times 10^{-4}$  |
|                   | H   | $1,430 \times 10^{-4}$  | $1,430 \times 10^{-4}$  |
| 4                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | $2,812 \times 10^{-4}$  | $2,812 \times 10^{-4}$  |
|                   | CH <sub>3</sub>                               | $2,574 \times 10^{-4}$  | $2,574 \times 10^{-4}$  |
|                   | 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | $2,359 \times 10^{-4}$  | $2,359 \times 10^{-4}$  |
|                   | H   | $1,431 \times 10^{-4}$  | $1,431 \times 10^{-4}$  |
| 5                 | 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | $-3,975 \times 10^{-3}$ | $-3,967 \times 10^{-3}$ |
|                   | H   | $-3,828 \times 10^{-3}$ | $-3,820 \times 10^{-3}$ |
|                   | 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | $-3,573 \times 10^{-3}$ | $-3,566 \times 10^{-3}$ |
|                   | CH <sub>3</sub>                               | $-3,448 \times 10^{-3}$ | $-3,441 \times 10^{-3}$ |
|                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | $2,812 \times 10^{-4}$  | $2,810 \times 10^{-4}$  |
| 6                 | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>                 | $-9,012 \times 10^{-3}$ | $-9,004 \times 10^{-3}$ |
|                   | 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | $-3,975 \times 10^{-3}$ | $-3,967 \times 10^{-3}$ |
|                   | H   | $-3,829 \times 10^{-3}$ | $-3,821 \times 10^{-3}$ |
|                   | 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | $-3,574 \times 10^{-3}$ | $-3,566 \times 10^{-3}$ |
|                   | CH <sub>3</sub>                               | $-3,449 \times 10^{-3}$ | $-3,442 \times 10^{-3}$ |
|                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | $2,812 \times 10^{-4}$  | $2,810 \times 10^{-4}$  |
| 7                 | (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | $-4,381 \times 10^3$    | $-4,381 \times 10^3$    |
|                   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>                 | $-9,012 \times 10^{-3}$ | $-9,004 \times 10^{-3}$ |
|                   | 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | $-3,975 \times 10^{-3}$ | $-3,967 \times 10^{-3}$ |
|                   | H   | $-3,829 \times 10^{-3}$ | $-3,821 \times 10^{-3}$ |
|                   | 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | $-3,574 \times 10^{-3}$ | $-3,566 \times 10^{-3}$ |
|                   | CH <sub>3</sub>                               | $-3,449 \times 10^{-3}$ | $-3,442 \times 10^{-3}$ |
|                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | $2,812 \times 10^{-4}$  | $2,810 \times 10^{-4}$  |



## 6. Repromodellezés a kémiai kinetikában

Az 1.4. alfejezetben leírtunk olyan módszereket, amelyek segítségével részletes reakciómechanizmusokból ki lehet választani az adott körülmények között a szimulációhoz szükséges anyagfajtákat és reakciókat. Ilyen módon olyan minimális részmechanizmust lehet meghatározni, amely gyakorlatilag teljesen azonos szimulációs eredményeket ad minden fontos anyagfajta számított koncentrációjára. Az előző fejezetben leírtunk egy eljárást a kvázistacionárius anyagfajta kiválasztására. Ha a minimális részmechanizmusra alkalmazzuk a kinetikai egyszerűsítő módszereket, tehát a kvázistacionárius, az állandó-koncentráció feltevést használó, a gyors egyensúlyi, és a sebesség-meghatározó lépésen alapuló közelítést, akkor vázmechanizmust lehet előállítani. Egy ilyen vázmechanizmus kevés anyagfajta és reakciót tartalmaz, de felhasználásával egyes fontos szimulációs eredményeket a részletes mechanizmuson alapuló modellhez hasonló pontossággal lehet számítani.

Korábban elkészítettük [K12] a Belousov–Zsabotjinszkij-féle oszcilláló reakció egy új részletes mechanizmusát, amely tartalmazta az akkori összes mechanisztikus ismeretet erről a reakcióról és jól visszaadott több kísérleti adatot. A Jacobi-mátrix vizsgálatát és a PCAF eljárást alkalmazzuk [H5] ennek a 25 anyagfajta és 80 reakciólépést tartalmazó modellnek a redukciójára. A kapott minimális részmechanizmus 22 anyagfajta és 42 reakciót tartalmazott, majd a kinetikai egyszerűsítő elvek alkalmazásával ezt 3 anyagfajta és 6 reakciót tartalmazó vázmechanizmussá lehetett alakítani. Ez a vázmechanizmus a határciklusos oszcilláció tartományában a teljes részletes mechanizmushoz nagyon hasonló megoldást adott három fontos anyagfajta ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{HBrO}_2$ ) számított koncentrációjára. A kapott vázmodell hasonlít az Oregonátor modellre [92], de nem azonos vele.

A égéskinetikai irodalomban gyakran alkalmaznak részben intuitív módszereket vázmechanizmusok előállítására, és ilyen módon már minden fontosabb tüzelőanyag égését leírták [53] néhány lépéses vázmechanizmussal.

A repromodellezési eljárás (l. 1.7. alfejezet) lehetőséget ad arra, hogy egy vázmechanizmusból előállított kinetikai differenciálegyenlet-rendszert gyorsabban számítható alakra írjunk át. Az általános algoritmus a következő:

- (a) A modellezendő jelenség jellemző időtartománya alapján meghatározunk egy  $\Delta t$  időlépést.
- (b) Több ezer, térben homogén szimulációt hajtunk végre úgy, hogy a szimulációk kezdeti értéke jellemző legyen a repromodell későbbi felhasználási körülményeire. Egy adatbázisban rögzítjük a koncentrációk megváltozását minden  $\Delta t$  időlépés után.
- (c) Az adatbázisban gyűjtött adatokra illesztjük azt a  $\mathbf{G}$  függvényt, amely leírja a koncentrációk megváltozását  $\Delta t$  időlépés után:  $\mathbf{c}(t+\Delta t) = \mathbf{G}(\mathbf{c}(t))$ .
- (d) Térben homogén szimulációk esetén a koncentráció–idő táblázatot a  $\mathbf{G}$  függvény rekurzív hívásával kaphatjuk meg, míg térben inhomogén szimulációknál a  $\mathbf{G}$  függvény a kémiai forrástags szerepét töltheti be.

A fenti eljárás egyik kritikus pontja a  $\mathbf{G}$  függvény és az azt illesztő módszer megfelelő kiválasztása. Igazából egyetlen  $\mathbf{R}^m \rightarrow \mathbf{R}^m$  függvény helyett lehetséges  $m$  számú  $\mathbf{R}^m \rightarrow \mathbf{R}$  függvényt illesztetni. Az illesztő függvénnyel szemben követelmény, hogy a független változók teljes tartományában pontos közelítést biztosítson, és hogy segítségével az eredményt gyorsan lehessen számítani. Az egyik lehetőség mesterséges neuronhálózat (artificial neural network, ANN) alkalmazása, amely tulajdonképpen exponenciális függvények összegének illesztését jelenti. A tapasztalat szerint [H6] mesterséges neuronhálózattal jó illeszkedést lehet elérni, de annak a kiértékelése viszonylag lassú. A magasabb fokú polinomok nagyon jó illeszkedést biztosíthatnak és gyorsan számíthatók, de

egy általános polinomnak nagyon sok együtthatója van: például egy negyedfokú 10-változós polinomnak 1001 együtthatója van. Egy általános polinom együtthatói csak együtt illeszthetők, de túl sok paraméter illesztése egyszerre numerikus problémákat okoz.

Megoldást jelent az ortonormált polinomok használata, hiszen ezek paraméterei egymástól függetlenek, értékük és fontosságuk külön-külön meghatározható. Kifejlesztettük [D3] az ortonormált polinomok illesztésének egy új változatát, amely jól használható kémiai kinetikai modellek tömörítésére.

Jelöljön  $\mathbf{x}^i = (x_1^i, x_2^i, \dots, x_m^i)$ ,  $i = 1, \dots, n$  egy adatkészletet. Legyen  $\varphi_j$ ,  $j=1, \dots, l$  egy készlete  $\mathbf{R}^m \rightarrow \mathbf{R}$  függvényeknek és legyenek  $w_i$ ,  $i = 1, \dots, n$  alkalmas súlyfaktorok. A  $\varphi_j$  és  $\varphi_k$  függvények skalárszorzatát lehet az alábbi módon értelmezni:

$$(\varphi_j, \varphi_k) = \sum_{i=1}^n w_i \varphi_j(\mathbf{x}^i) \varphi_k(\mathbf{x}^i). \quad (6.1)$$

A skalárszorzat számításához tehát a  $\varphi_j$  és  $\varphi_k$  függvényeken kívül ismerni kell az adatkészletet és a  $w_i$  súlyfaktorok értékét is. A  $\varphi_j$  és  $\varphi_k$  függvényeket erre a skalárszorzatra vonatkoztatva ortonormálnak nevezzük, ha

$$(\varphi_j, \varphi_k) = \begin{cases} 0 & \text{ha } j \neq k \\ 1 & \text{ha } j = k \end{cases} \quad (6.2)$$

Tetszőleges  $F: \mathbf{R}^m \rightarrow \mathbf{R}$  függvény a  $\varphi_j$ ,  $j=1, \dots, l$  ortonormált függvénykészlet felhasználásával közelíthető az alábbi Fourier-sorral:

$$F \approx \sum_{j=1}^l (F, \varphi_j) \varphi_j \quad (6.3)$$

Az  $F$  függvény és az azt közelítő sorfejtés eltérését az  $r$  hiba jellemzi:

$$r = \left\| F - \sum_{j=1}^l (F, \varphi_j) \varphi_j \right\| \quad (6.4)$$

ahol  $\| \cdot \|$  Euklideszi normát jelöl. Minden  $l \leq n$  esetén a (6.3) közelítés a legjobb abban az értelemben, hogy

$$r \leq \left\| F - \sum_{j=1}^l a_j \varphi_j \right\| \quad (6.5)$$

ahol az  $a_j$ ,  $j=1, \dots, l$  együtthatók tetszőleges valós számok.

A (6.3) Fourier-sor alkalmazásához tehát ortonormált függvényekre van szükség, amelyeket lineárisan független függvényekből a Gram–Schmidt-féle ortonormalizációs eljárás alkalmazásával lehet kapni.

Jelölje  $f_j$ ,  $j=1, \dots, l$  lineárisan független függvények készletét. Ezek felhasználásával az alábbi módon lehet ortonormált függvényeket kapni:

$$\begin{aligned}
\varphi_1 &= c_{11} f_1 \\
\varphi_2 &= c_{21} f_1 + c_{22} f_2 \\
\varphi_3 &= c_{31} f_1 + c_{32} f_2 + c_{33} f_3 \\
&\vdots \\
\varphi_l &= \sum_{j=1}^l c_{lj} f_j
\end{aligned} \tag{6.6}$$

A  $c$  együtthatókat a Gram–Schmidt-féle eljárásnak megfelelően az alábbi egyenletekkel számíthatjuk:

$$\begin{aligned}
\varphi'_1 &= f_1 & \varphi_1 &= \varphi'_1 / \|\varphi'_1\| \\
\varphi'_2 &= f_2 - (\varphi_1, f_2) \varphi_1 & \varphi_2 &= \varphi'_2 / \|\varphi'_2\| \\
&\vdots & & \\
\varphi'_l &= f_l - \sum_{j=1}^{l-1} (\varphi_j, f_l) \varphi_j & \varphi_l &= \varphi'_l / \|\varphi'_l\|
\end{aligned} \tag{6.7}$$

$$\begin{aligned}
c_{11} &= 1 / \|\varphi'_1\| \\
c_{21} &= -(\varphi_1, f_2) c_{11} / \|\varphi'_2\| \\
c_{22} &= 1 / \|\varphi'_2\| \\
&\vdots \\
c_{lk} &= \left[ -\sum_{j=1}^{l-1} (\varphi_j, f_l) c_{jk} \right] / \|\varphi'_l\| & k \neq l \\
c_{ll} &= 1 / \|\varphi'_l\|
\end{aligned}$$

Lineárisan független függvényeknek választhatjuk egy polinom monomjait. Például egy háromváltozós, másodfokú polinom összes monomja a következő:  $1, x, y, z, x^2, xy, xz, y^2, zy,$  és  $z^2$ . Jelölje az alábbi általános alak a monomokat:

$$M_j = \prod_{k=1}^m x_k^{\mu_j^k}, \quad \mu_j^k \in \{0, 1, 2, \dots, l\} \tag{6.8}$$

A monom foka  $\sum_{k=1}^m \mu_j^k$ , a polinom foka pedig azonos a legnagyobb fokú benne található monom fokával.

Kémiai kinetikai szimulációs eredményeket tartalmazó adatbázisok illesztésekor mindig azt akartuk, hogy az illeszkedés relatív pontossága azonos legyen kis és nagy koncentrációknál, ezért a  $w_i = 1/F^2(\mathbf{x}^i)$  súlyozást alkalmaztuk [D3]. Arra törekedtünk, hogy minél kevesebb monom felhasználásával érjünk el jó illeszkedést, ezért a következő algoritmust alkalmaztuk: egymás után sorra előállítottuk az adott számú változóhoz tartozó összes nulladfokú, elsőfokú, másodfokú stb. monomot. Ezekkel sorra elkészítettük a (6.6) egyenlet szerinti ortonormált polinomot, majd a (6.3) egyenlet szerinti közelítő illesztő függvényt. Mindig megvizsgáltuk, hogy újabb monom felhasználásával jelentősen csökkent-e

a (6.4) egyenlettel számított hiba, tehát jelentősen javult-e az illeszkedés. Csak akkor használtunk fel egy monomot, ha annak alkalmazása egy előre megadott küszöbértéknél jobban csökkentette az  $r$  hibát. Az illesztés során, ahogy a (6.3) Fourier-sor újabb és újabb tagjait határoztuk meg, egyre csökkent az illesztés hibája. Az illesztést akkor hagytuk abba, ha a hiba egy küszöbérték alá csökkent. Ez azt is jelenti, hogy nem kell előre eldönteni az alkalmazandó polinom fokszámát, hanem az eljárás magától megtalálja a legkisebb fokú, a célnak megfelelő polinomot. A jól illeszkedő ortonormált polinomot ekkor át lehet alakítani szokásos alakú polinommá:

$$F \approx \sum_{j=1}^l a_j \varphi_j = \sum_{j=1}^l a_j \sum_{h=1}^j c_{jh} M_h = \sum_{j=1}^l b_j M_j \quad (6.9)$$

ahol tehát  $a_j = (F, \varphi_j)$  és  $b_j = \sum_{s=j}^l a_s c_{sj}$ .

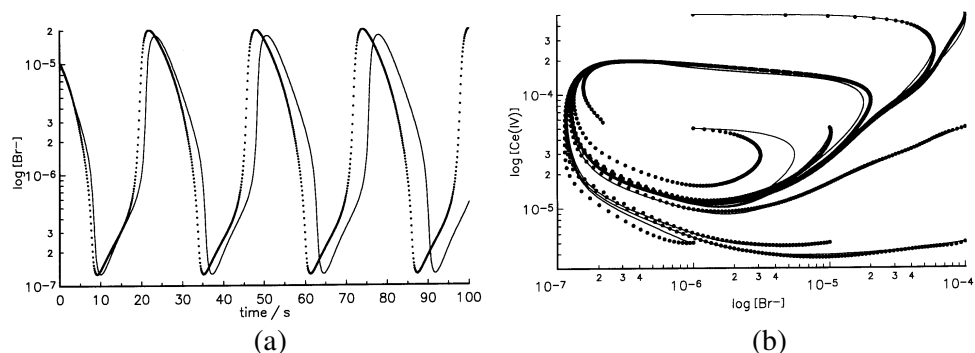
A fenti módszernek számos előnyös tulajdonsága van. Legkisebb négyzetes illesztést biztosít, és a számítási idő négyzetesen növekszik az elfogadott és csak lineárisan az elvetett monomok számával. Az egyik próbaillesztésnél 8400 adatot illesztettünk [D3] ötváltozós polinommal. A módszer teljesítőképességét jól mutatja, hogy megkaptuk a tizedfokú polinom 3003 lehetséges együtthatója közül a leghatékonyabb 52 paramétert úgy, hogy az illesztett függvény átlagos eltérése az adatoktól 0,1% volt.

Ismert, hogy a polinomokat Horner-féle alakjukban érdemes kiszámítani. Például az  $ax^3 + bx^2 + cx + d$  polinom értékének kiszámításához 6 szorzásra és 3 összeadásra van szükség, míg a  $((ax+b)x+c)x+d$  alakú függvény számításához csak 3 szorzás és 3 összeadás szükséges. Magasabb fokú, többváltozós polinomok esetén még nagyobb a számítás gyorsulása, azonban ekkor a Horner-alak megtalálása nem kézenfekvő. Írtunk egy Fortran programot, amely tetszőleges fokú, sokváltozós polinom  $\sum_{j=1}^l b_j M_j$  alakjából elkészíti annak

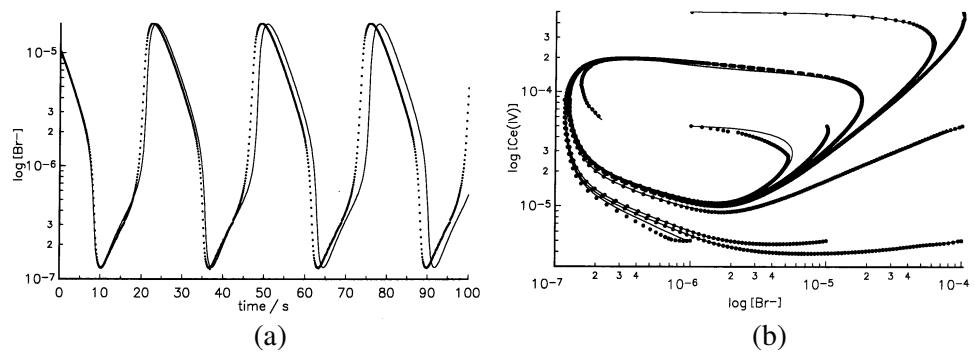
Horner-egyenlet alakját és kinyomatja azt a szimulációs programba azonnal beilleszthető Fortran szubrutin alakjában.

A fentiekben leírt eszköztárat alkalmaztuk [D3] a Belouszov–Zsabotyinszkij-féle oszcilláló reakció [H5] közleményünkben levezetett, F jelű vázmodelljére. A vázmodell alapján, a megfelelő differenciálegyenlet-rendszer megoldásával számítottuk a koncentrációkat addig, amíg a trajektória elérte a határciklust. Ekkor mindhárom koncentrációt megszoroztuk egy-egy olyan 0,1 és 10,0 közötti véletlen számmal, amelyeket úgy választottunk ki, hogy a tízes alapú logaritmusuk eloszlása egyenletes volt a  $[-1, +1]$  intervallumon. A szimulációt folytattuk és  $\Delta t = 0,1$  másodperc szimulációs időnként adatbázisba mentettük a megoldást addig, amíg a trajektória újra elérte a határciklust. Ekkor a koncentrációkat újra megszoroztuk a fenti tulajdonságú véletlen számokkal és ezt az eljárást 200-szor megismételtük; ilyen módon mintegy 20 ezer  $c(t)$ ,  $c(t+\Delta t)$  adatkészletet gyűjtöttünk össze. Ezeket az adatokat a fentebb leírt módon háromváltozós, legfeljebb nyolcadfokú polinomokkal írtuk le, majd ezeket átalakítottuk Horner-alakra. A polinomok egyszeri hívása megadja, hogy egy koncentrációkészlet hogyan változik meg  $\Delta t = 0,1$  másodperc alatt. A polinomok sorozatos hívásával koncentráció–idő görbéket kapunk. A vázmodell differenciálegyenlet-rendszerének megoldásával és a repromodellel kapott szimulációs eredmények egymással nagyon jó egyezésben írják le a periódusidőt és a határciklus alakját (6.1a. ábra) és azt, hogy a trajektória hogyan közelíti meg a határciklust (6.1b. ábra). A repromodelles szimuláció 60-szor volt gyorsabb, mint a differenciálegyenlet-rendszer megoldása.

Úgy gondoltuk, pontosabb közelítést lehet elérni, ha nem egyetlen magasabbfokú polinomot alkalmazunk, hanem több alacsonyabbfokú polinomot a koncentrációter egyes tartományaiban. A koncentrációteret és így az adatkészletünket 8 tartományra osztottuk fel a három anyagfajta koncentrációváltozási sebességének előjele szerint. Minden tartományban külön illesztettünk ötödfokú polinomokat. A repromodell alkalmazásakor a program előbb kiszámította a termelőési sebességeket, majd az azok előjele alapján kiválasztott repromodellt használta. A 6.2. ábrán látható, hogy ilyen módon valamivel pontosabb közelítés érhető el. Érdekes módon ezzel a módszerrel csak 50-szeresére gyorsult a szimuláció, mert az ötödfokú polinom ugyan gyorsabban kiértékelhető, mint a nyolcadfokú, de számítógépidőt fogyasztott a megfelelő repromodell azonosítása is.



6.1. ábra. A Belouszov–Zsabotyinszkij-féle reakció vázmodelljének szimulációja a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásával (folytonos vonal) és háromváltozós, nyolcadfokú polinomokat alkalmazó repromodelllel (pontok 0,1 másodpercenként).



6.2. ábra. A Belouszov–Zsabotyinszkij-féle reakció vázmodelljének szimulációja a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásával (folytonos vonal) és repromodellként nyolc szegmensben különböző, háromváltozós, ötödfokú polinomokat alkalmazva (pontok 0,1 másodpercenként).

Az 1.6. alfejezetben bemutattuk, hogy ha egy dinamikus modell több, erősen különböző időskálájú folyamatot ír le, akkor gyakran a megoldás trajektóriái rövid idő múlva egy alacsony dimenziójú sokaság közelébe kerülnek. Ennek alapján Maas és Pope [73] kétváltozós differenciálegyenlet-rendszerrel pontosan tudta modellezni a nedves szénmonoxid égését zárt, adiabatikus rendszerben, rögzített tüzelőanyag–oxigén ekvivalenciaarányánál. Maas és Pope adatbázisba gyűjtötte a lassú sokaság helyét a komponensterben és a paraméterezésre használt változók idő szerinti deriváltját. A differenciálegyenlet-rendszer megoldása során a jobb oldalak értékét az adatbázisban való kereséssel és a talált értékek közötti lineáris interpolációval számította a differenciálegyenlet-rendszer numerikus megoldásának minden lépésekor. Noha a modellnek 13 változó helyett csak 2 változója volt, csak 16-szoros volt a szimuláció gyorsulása [93] amiatt, hogy a keresés az adatbázisban időigényes.

Maas és Pope közleményének [73] elolvasása után úgy gondoltuk, hogy a repromodellezési eljárás alkalmas arra, hogy az eredeti teljes mechanizmusból, mindenféle közbenső redukció nélkül, közvetlenül kapjunk lassú sokaságon alapuló redukált modellt. Ebben az esetben az eljárás a következő:

- (a) Az eredeti teljes modell kinetikai differenciálegyenlet-rendszerének vizsgálatával megállapítjuk, hogy a modellezendő koncentrációtartományban a lassú sokaság mekkora  $n_1$  dimenzióval jellemezhető, és hogy mely változókkal lehet hatékonyan leírni a lassú sokaságot. A modellezendő jelenség jellemző időskálája alapján  $\Delta t$  időlépést határozunk meg.
- (b) Több ezer, térben homogén szimulációt hajtunk végre az eredeti teljes mechanizmussal úgy, hogy a szimulációk kezdeti értéke jellemző legyen a repromodell későbbi felhasználási körülményeire. Minden  $\Delta t$  időlépés után a koncentrációk megváltozását egy adatbázisban rögzítjük.
- (c) Az adatbázisban gyűjtött adatokra két függvényt illesztünk. A  $G_1$  függvény az  $n_1$  kiválasztott változó megváltozását adja meg  $\Delta t$  idő elteltével.  $G_2$  a lassú sokaság alakját leíró függvény, ez az eredeti kémiai kinetikai modell összes változója értékét adja meg egy adott időpillanatban az  $n_1$  kiválasztott változó értékének ismeretében.  $G_1$  és  $G_2$  tetszőleges alakú, alkalmas függvény lehet.
- (d) Térben homogén szimulációk esetén az  $n_1$  kiválasztott változó időfüggését a  $G_1$  függvény rekurzív hívásával kaphatjuk meg, míg az összes változó értékét megkaphatjuk minden időpillanatban a  $G_2$  függvény felhasználásával. Térben inhomogén szimulációknál a  $G_1$  és a  $G_2$  függvény a kémiai forrástag szerepét töltheti be.

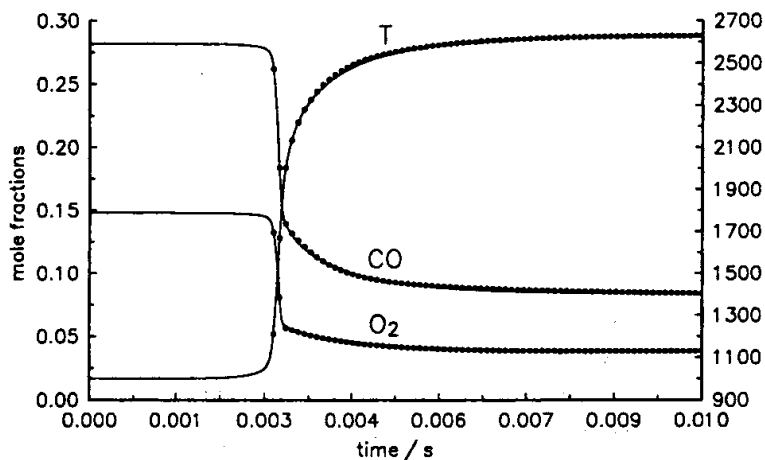
A fenti módszert alkalmaztuk [D4] a nedves CO–levegő elegy gyulladásának leírására. Hogy közvetlenül hasonlíthassuk össze módszerünket Maas és Pope számításaival [73], [93], ezért az általuk is használt mechanizmust alkalmaztuk, amely 13 anyagfajtát és 67 reakciót tartalmaz. Maas és Pope szerint a megoldás trajektóriája kétdimenziós lassú sokaság mentén halad, ha az elegyben az elemek mólaránya rögzített, tehát várhatóan a nedves CO adiabatikus gyulladása 3 változót tartalmazó egyenletrendszerrel írható le, ha a C : H mólarány rögzített, de a tüzelőanyag–oxigén ekvivalenciaarány változhat.

A CO/H<sub>2</sub>/levegő elegy adiabatikus homogén gyulladását 300 kezdeti értékkel szimuláltuk [D4]. A kezdeti hőmérsékletet véletlenszerűen, egyenletes eloszlással választottuk 990 K és 1010 K között. A hidrogénatom–szénatom mólarányt 1 : 10 arányban rögzítettük, a kezdeti tüzelőanyag – levegő ekvivalenciaarányt pedig  $\varphi = 0,5$  és  $\varphi = 1,5$  között véletlenszerűen, egyenletes eloszlással választottuk ki. A végső szimulációs idő minden esetben 0,01 másodperc volt, ezalatt a rendszer minden esetben közel jutott az egyensúly állapotához. Mivel a trajektóriák a szimuláció kezdetekor még nem jutottak a sokaság közelébe, ezért csak az 1100 K hőmérséklet feletti CO és O<sub>2</sub> móltört-, valamint hőmérséklet-értékeket írtuk be az

adatbázisba. A szimuláció időlépcsője  $\Delta t = 10^{-4}$  másodperc volt. A mintegy 20000 pontot tartalmazó adatsort háromváltozós, negyedfokú, 22–25 paramétert tartalmazó polinomokkal illesztettük, majd azokat Horner-alakra írtuk át (l. 6.3. ábra). Az illesztés átlagos hibája 0,26% volt. A 6.4. ábra mutatja a  $T_0 = 1000$  K kezdeti hőmérsékletű, sztöchiometrikus, CO/H<sub>2</sub>/levegő elegy gyulladása kapott eredményeket, ha a hőmérsékletet, a CO móltörtjét, és az O<sub>2</sub> móltörtjét a részletes mechanizmus kinetikai differenciálegyenlet-rendszerének megoldásával és a repromodellel is számítottuk. A kétféle módszerrel kapott görbék kiválóan egyeznek és a repromodelles szimuláció 11700-szor gyorsabb, mint a részletes mechanizmust felhasználó szimuláció. Emlékeztetünk arra, hogy Maas és Pope ILDM modelljének alkalmazása a szimuláció 16-szoros gyorsítását tette lehetővé.

```
function h31(y)
  implicit real*8(a-h,o-z)
  dimension y(*), a(22)
  data a/
    1.25887E+04, -9.64505E+00, -4.77828E+04, 6.51249E+01,
    *-1.27202E+01, -1.73475E+04, -2.09878E+04, -8.07198E+04, 1.70698E-06,
    *-2.62401E-02, 1.73978E-02, 2.16879E+01, 1.51500E+04, -1.13259E+06,
    *-3.28281E-10, 3.26475E-06, -4.65053E-06, 1.36031E-03, 3.39191E+02,
    * 7.03503E+04, 1.98323E+06, 3.01339E+06/
  h31 = a(1)+y(3)*y(3)*a(8)+y(2)*(a(3)+y(3)*(a(7)+y(3)*(a(14)+y(3)*
    *a(22)))+y(2)*(a(6)+y(3)*y(3)*a(21)+y(2)*(a(13)+y(3)*a(20)))+y(1)*
    *(a(2)+y(3)*(a(5)+y(3)*a(12))+y(2)*(a(4)+y(3)*y(3)*a(19))+y(1)*(y(3)
    *)*a(11)+y(2)*(a(10)+y(2)*a(18))+y(1)*(a(9)+y(3)*a(17)+y(2)*a(16)+y
    *(1)*a(15)))
  return
end
```

6.3. ábra. A repromodel polinomját Horner-alakban tartalmazó, Fortran programmal készített Fortran szubrutin, amely a nedves CO gyulladása esetén a hőmérséklet 0,01 másodperccel későbbi értékét számítja a pillanatnyi hőmérséklet, a CO móltörtje és az O<sub>2</sub> móltörtje ismeretében.



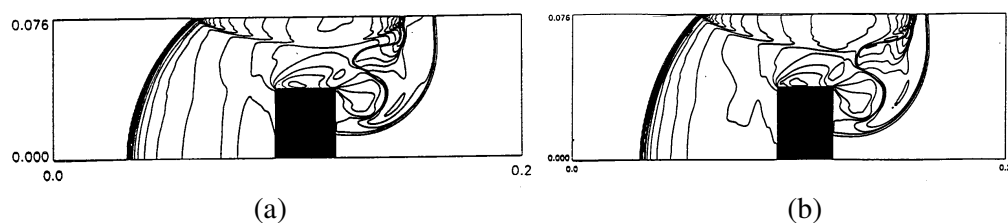
6.4. ábra. A hőmérséklet, a CO és az O<sub>2</sub> móltörtjének változása  $T_0 = 1000$  K kezdeti hőmérsékletű, sztöchiometrikus, CO/H<sub>2</sub>/levegő elegy gyulladása kapott eredményeket. A görbét a részletes mechanizmus (13 anyagfajta, 67 reakció) kinetikai differenciálegyenlet-rendszerének megoldásával (folytonos vonal) és repromodellel (pontok  $10^{-4}$  másodpercenként) is számítottuk.

Az adatokat a hőmérséklet és a CO móltörtje függvényében, kétváltozós, ötödfokú polinomokkal is illesztettük. A szimulált hőmérséklet – idő és CO móltört – idő görbék egyezése a részletes szimulációk eredményével rosszabb volt, de ebben az esetben a Horner-alakú polinomokkal számított megoldás 24000-szer volt gyorsabb, mint a részletes mechanizmus kinetikai differenciálegyenlet-rendszerének megoldása. Feltehetően az itt leírt eljárás a leghatékonyabb reakciókinetikai szimulációk felgyorsítására, miközben a kapott eredmények néhány százalékon belül megegyeznek a teljes mechanizmussal kapott eredményekkel.

A kémiai kinetikai szimulációk felgyorsításának akkor van jelentősége, ha azok részei egy összetettebb modellnek. Azt szokták mondani, hogy olyan elegyek áramlásdinamikai szimulációja esetén, amelyekben kémiai reakciók is lejátszódnak, a számítógépidőnek gyakran 99 %-a fordítódik a kémiai kinetikai számításokra. Ha tehát a kémiai kinetikai eredetű koncentráció-változásokat ezerszer gyorsabban számítjuk, akkor az egész szimulációs program futása is mintegy százszorosára gyorsul.

Sands és munkatársai hidrogén–oxigén–argon (20% : 10% : 70%) gázelegyenben vizsgálták 2,49 Mach sebességgel haladó detonációs hullám terjedését, nekiütközését egy akadálnak, és visszaverődéseit. Ezeket a kísérleti eredményeket számításokkal akartuk visszakapni [D6] térben kétdimenziós modellel, részletes reakciómechanizmus és repromodell felhasználásával is. A részletes reakciómechanizmus a 2. fejezetben leírt hidrogénoxidációs mechanizmus volt. A repromodell-készítés első lépéseként 4000 homogén kinetikai szimulációt végeztünk el a részletes mechanizmus felhasználásával és ezek során a kezdeti hőmérsékletet 1100 K és 2500 K között, a kezdeti nyomást pedig 0,5 és 10,0 atm között változtattuk. A eredményeket  $5 \times 10^{-8}$  másodperces időlépcsővel gyűjtöttük. A repromodell negyedfokú polinomokból állt és változói a nyomás, a hőmérséklet és a  $\beta$  konverziótényező voltak. A repromodell pontosságát homogén kinetikai szimulációkkal ellenőriztük; a részletes mechanizmus alapján és a repromodellel kapott eredmények csaknem azonosak voltak, de a repromodellel végzett szimuláció 1500-szor gyorsabb volt. Ezek után a részletes modellt és a repromodellt is alkalmaztuk a térben kétdimenziós áramlásdinamikai modellben. A modell a kísérleti eredményekkel jó egyezésben írta le a detonációs hullám viselkedését. A részletes mechanizmussal (6.5a. ábra) és a repromodellel (6.5b. ábra) számított sűrűségterképek egymással nagyon jól egyeztek, de a repromodelles szimuláció 100-szor gyorsabb volt.

A fenti három példában nem illesztettük a többi anyag koncentrációját a  $G_2$  függvényrel a repromodell változóinak függvényében. Ezt a módszert alkalmaztuk viszont egy másik munkánkban, ahol a hidrogén oxidációját írtuk le [H13] repromodellel légköri nyomáson, tág tüzelőanyag–levegő ekvivalenciaarány ( $\varphi = 0,5-6,0$ ) tartományban. Ekkor a repromodell valamennyi anyag koncentráció–idő görbéjét a részletes mechanizmuson alapuló szimulációval jól egyezően adta vissza.



6.5. ábra. A detonációs hullám egy része tovább haladt, másik része visszaverődött az akadályról és a kamra tetejéről. Számított sűrűségterképek 9-változós részletes reakciómechanizmus (a) és 3-változós repromodell (b) felhasználásával.



## 7. Összefüggések az értekezés témái között

Amikor tervezett értekezésem téziseit bemutattam az MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülésén, azt a tanácsot kaptam, hogy az értekezésben legyen egy logikai láncolat, amely vörös fonálként húzódik végig az értekezésen, és jól mutassa a feldolgozott témák szoros kapcsolatát. Az előző fejezetek óhatatlanul a részletekre koncentráltak, ezért ennek a fejezetnek a feladata, hogy hangsúlyozza az egyes témakörök összefüggéseit. Megpróbálom ugyanakkor elkerülni, hogy nagyobb átfedés legyen a következő, az eredmények felsorolását és összefoglalását tartalmazó fejezettel.

A kísérleti gázkinetika módszerei gyorsan fejlődnek, és évente több száz olyan cikket közölnek, amelyekben elsőként mérik meg egy elemi reakció sebességi együtthatóját, vagy amelyben új, pontosabb mérési eredményeket közölnek egy korábban már tanulmányozott reakcióról. A kísérleti cikkek mindig tartalmazzák a meghatározott adatok statisztikai hibáját. Ha összevetjük a különböző kísérleti módszereket használó csoportok közleményeit, akkor a sebességi együtthatóhoz megadható hibahatárok már az egyes módszerek rendszeres hibáit is figyelembe veszik. Az elméleti kémia eljárásai is alkalmasak ma már arra, hogy kiszámítsák velük számos gázfázisú reakció sebességi együtthatójának hőmérséklet- és esetleg nyomásfüggését, és megadják a számított eredmények bizonytalanságát. Több kutatócsoport foglalkozik azzal, hogy úgynevezett „kiértékelt kinetikai adatgyűjteményeket” hozzon létre. Ennek során kiválasztják az elemi reakciók egy csoportját, elolvassák a reakciókhoz kapcsolódó valamennyi kísérleti és elméleti közleményt, egymással összevetve részletesen értékelik ezeket a közleményeket, majd ajánlást tesznek a reakciók sebességi együtthatóinak hőmérséklet- és nyomásfüggését leíró kinetikai adatokra, és kijelölik azokat a korlátokat, amelyekben a jelenlegi ismeretek szerint mindenképpen belül vannak a vizsgált reakciók sebességi együtthatói adott hőmérsékleten és nyomáson. A közelmúltban megszületett az első olyan közlemény is [94], amely hasonló módon értékeli égési és légkörkémi rendszerekben fontos szerves gyökök egy csoportjának a termodinamikai adatait.

Az összetett kémiai folyamatokat vizsgáló laboratóriumi mérések során jól meghatározott körülmények között (ismert hőmérséklet, nyomás, áramlási viszonyok, esetleg tartózkodási idő) tanulmányozzák az elemi reakciók egymásra hatását. Az elemi reakciókra vonatkozó közlemények és a kinetikai adatgyűjtemények alapján össze lehet állítani olyan részletes reakciómechanizmusokat, amelyek leírják egyes összetett kémiai folyamatokat. Általános tapasztalat azonban, hogy a közlemények alapján elkészített, valamennyi ajánlott reakciót és azok sebességi együttható-kifejezéseit tartalmazó lista még nem alkot használható reakciómechanizmust. Jól alkalmazható reakciómechanizmus készítéséhez az összes, egymásnak általában részben ellentmondó közleményt újból el kell olvasni, és a reakciómechanizmusnak több, akár több tucat változatát is gyakran fel kell írni. Ezek közül azt fogadják el, amelyik az összetett kinetikai mérési adatokkal legjobban egyező szimulációs eredményeket adja. Elfogadott gyakorlat az is, hogy ha a kipróbált reakciómechanizmusok egyike sem adja vissza az összes összetett kinetikai mérési adatot, akkor egy vagy több reakciólépés sebességi együtthatójának hangolásával érik el a jó egyezést. A reakciómechanizmus akkor jó, ha prediktív, tehát más, újabb összetett kinetikai mérési adatokat is visszaad, illetve más körülmények között is pontosan számítja az anyagfajták koncentrációit, vagy a reakció egyéb jellemzőit.

Égési és légkörkémi folyamatok leírására általánosan használnak részletes reakciómechanizmusokat, de újabban számos vegyipari és anyagtudományi folyamatot is ilyen mechanizmusokkal írnak le. Az utóbbira példa a mikroelektronikában alapvetően fontos „kémiai gőzlerakódás” módszere (chemical vapour deposition, CVD). A mechanizmusok és

az azokon alapuló modellszámítások felhasználhatók hatékony, energiatakarékos és környezetbarát technológiák kifejlesztésére.

A részletes reakciómechanizmusokon alapuló szimulációk alkalmasak arra is, hogy új kémiai ismereteket szerezzünk. A számítások alapján meg lehet becsülni olyan anyagfajták koncentrációját, amelyek az adott rendszerben technikai okokból nem mérhetők. A mechanizmusok kinetikai analízise alapján megtudható, hogy melyek az adott körülmények között legfontosabb reakcióutak, hogy milyen kölcsönhatás van az egyes részfolyamatok között, és hogy mely paraméterek értékének kis megváltoztatására változnak meg jelentősen a számított eredmények.

Az értekezés 2. fejezetében bemutatuk, hogyan fejlesztettünk ki új reakciómechanizmust a hidrogén, a szénmonoxid, a metán, és az etán égésének leírására. Ezt a mechanizmust további reakciókkal kiegészítve leírtuk a nitrogén-oxidok képződését is égési rendszerekben. Megmutattuk, hogy az új mechanizmusok a korábbi, szintén az elmúlt években kifejlesztett reakciómechanizmusokhoz hasonló pontossággal adják vissza az összetett kinetikai mérési adatokat, de még a legfontosabb reakciólépések esetén is gyakran több nagyságrenddel különböznek a felhasznált sebességi együtthatók. Úgy gondoljuk, hogy az általunk javasolt mechanizmus nagyobb mértékben alapul az elemi reakciókra vonatkozó ismereteken, és emiatt várhatóan szélesebb körülmények között ad jó szimulációs eredményeket, mint a többi hasonló mechanizmus.

Az értekezés további fejezeteiben beszámoltunk arról, hogy egy sor új módszert fejlesztettünk ki összetett reakciómechanizmusok vizsgálatára és redukciójára. Ezekben a fejezetekben általában a hidrogén vagy a metán égési mechanizmusát használtuk fel példaként, így ezek a fejezetek kétféle újdonságot tartalmaznak: bemutatunk egy újonnan kifejlesztett módszert, bizonyítottuk alkalmazhatóságát egy fontos példán, és ugyanakkor új ismereteket szereztünk a hidrogén vagy a metán égésének kémiájáról.

Gyakran előfordul, hogy egy részletes kinetikai mechanizmust alkalmazó szimuláció eredményei nem egyeznek az összetett kinetikai mérési adatokkal. Ennek egyik lehetséges oka, hogy egyes lényeges reakciólépések hiányoznak a mechanizmusból. A leggyakrabban tanulmányozott problémák, mint például az egyszerűbb tüzelőanyagok égése esetén ez kevésbé valószínű. Sokkal általánosabb probléma, hogy a legtöbb gázfázisú elemi reakció sebességi együtthatójának értéke csak mintegy kétszeres szorzótényezőkön belül ismert, tehát a névleges érték fele vagy kétszerese sem zárható ki a jelenlegi ismereteink alapján. A kevésbé ismert elemi reakciók esetén ez a szorzótényező nagyobb, akár tízszeres is lehet, és még a nagyon jól ismert reakciók sebességi együtthatója is kb.  $\pm 10\%$ -on belül bizonytalan.

Az értekezés 3. fejezetében leírtuk, hogyan lehet meghatározni a sebességi együtthatók szórását a gázkinetikában általánosan használt  $f$  bizonytalansági paraméterből, és hogyan lehet a szimulációs eredmények szórását számítani a lokális érzékenységi együtthatók felhasználásával. Ezzel az eljárással meghatározható, hogy mekkora az egyes kinetikai, illetve termodinamikai adatok bizonytalanságának hozzájárulása a szimulációs eredmények bizonytalanságához. A latinhiperkocka-mintavételű Monte-Carlo-analízis segítségével elfogadható mennyiségű számítással és pontosabban meg lehet határozni a szimulációs eredmények szórását, és ki lehet jelölni, hogy adott modell esetén melyek a megkapható legkisebb és legnagyobb értékei egy szimulációs eredménynek, ha a modell paramétereit tetszés szerint változtatják azok bizonytalansági tartományán belül. Úgy gondoljuk, hogy a bizonytalanságanalízis a jövőben kötelező tartozéka kell hogy legyen minden összetett kinetikai szimulációknak, mert sokkal pontosabban adja meg a modell használhatóságát, megbízhatóságát, és korlátait. A bizonytalanságanalízis módszereivel kapott eredmények tájékoztatják az elemi reakciók sebességi együtthatói és a termodinamikai adatok meghatározásával foglalkozó kísérleti és elméleti kutatókat, hogy a modellezés szempontjából mi a meghatározandó adatok megkívánt pontossága.

Stacionárius lamináris metánláng-modell bizonytalanságanalízise arra a meglepő eredményre vezetett, hogy a metánoxidációs mechanizmus 175 reakciólépése közül csak néhány reakciólépés sebességi együtthatójának bizonytalansága okozza a modell legfontosabb eredményeinek bizonytalanságát. Külön érdekesség, hogy ezek közül néhány reakciólépés a kísérleti és elméleti módszerekkel leggyakrabban vizsgált reakciók közé tartozik. Például a  $O_2+H=OH+O$ ,  $O_2+H+M=HO_2+M$ , és  $CO+OH=CO_2+H$  reakciólépések sebességi együtthatóinak meghatározásáról a NIST kémiai kinetikai adatbázisa [87] szerint eddig összesen 261 közlemény jelent meg, mégsem sikerült mostanáig elérni a modellszámítások által megkövetelt pontosságot. Megállapítható volt az is, hogy az anyagfajták képződési entalpiái bizonytalanságának hatása kisebb, mint a reakciólépések sebességi együtthatói bizonytalanságának hatása, de nem elhanyagolható.

Összetett reakciómechanizmusok fejlesztésekor többen észrevették, hogy egy-két sebességi együttható hangolásával széles idő- vagy távolságtartományban, egyszerre több koncentrációprofil lehet közelebb vinni a kísérletileg mért értékekhez. Kimutatható, hogy ez összefüggésben van azzal, hogy a reakciókinetikai modellek lokális érzékenységi függvényei egymáshoz hasonló lefutásúak. Az érzékenységi együtthatók hasonlóságáról Rabitz és munkatársai tollából 1986 és 1992 között tíz cikk jelent meg rangos folyóiratokban. Ezeknek a cikkeknek az alap gondolata az volt, hogy az a hasonlóság oka, hogy minden adiabatikus égéskémiai modellben a hőmérséklet domináns változó. Ez azt jelenti, hogy a paraméterek meghatározzák a számított hőmérsékletet, és a számított hőmérséklet meghatározza a modell legtöbb eredményét. Ez a gondolatmenet gyorsan ellentmondásokra vezet, de másikat senki nem javasolt a reakcióérzékenységek hasonlóságának magyarázatára.

Kíváncsiak voltunk arra, hogy azonos reakciómechanizmus esetén az érzékenységi függvények hasonlósága hogyan változik a modell változtatásával, ezért a hidrogénoxidációs mechanizmus alapján szimuláltunk homogén robbanást, szabadon terjedő és égőfej stabilizálta lángokat adiabatikus körülmények és rögzített hőmérsékletprofil esetén. A kezdeti- és peremfeltételeket úgy határoztuk meg, hogy a számított koncentráció-hőmérséklet függvények hasonlóak legyenek. A 4. fejezetben leírtuk, hogy a kapott eredményeket újfajta módon értelmeztük, amely azon alapul, hogy kémiai kinetikai modellek változóinak terében a megoldás trajektóriája gyorsan megközelít egy alacsony dimenziójú felületet.

A legáltalánosabb módszer az érzékenységi vektorok hasonlóságának tanulmányozására azok korrelációjának vizsgálata. Ha két változó érzékenységi vektora jól korrelál, akkor annak valamilyen kémiai oka lehet, és javasoltuk az érzékenységi vektorok korreláció-analízisét, mint egy új mechanizmus-vizsgáló módszert. A hidrogénoxidáció reakciómechanizmusából kiválasztottunk egy minimális részmechanizmust a fenti hat modell reakciókörülményeire. Ennek során először vizsgáltunk olyan alapvető kérdéseket, mint a kémiai kinetikai modellek termikus és diffúziós csatolásainak hatása a reakciók fontosságára.

A legtöbb, a gyakorlatban fontos kémiai kinetikai folyamat inhomogén térben játszódik le, tehát a koncentrációk és a hőmérséklet helyről helyre változnak. A fotokémiai levegőszennyezés és a lángok a mindennapi életben fontos képviselői a térben inhomogén reakciókinetikai rendszereknek. Egyes esetekben a koncentrációk és a hőmérséklet csak egy, illetve két térkoordináta irányában változnak, a megfelelő modelleket térben egydimenziósnak, illetve kétdimenziósnak nevezik. Ilyen modellek még szimulálhatók részletes reakciómechanizmusokkal, azonban térben háromdimenziós vagy gyors eredményt kívánó (például valós idejű) szimulációknak mindenképpen redukált kinetikai modelleken kell alapulniuk. A modellek időskála-analízise alapján olyan redukált kinetikai mechanizmust készíthetünk, amely egy adott szimuláció szempontjából tartalmazza a részletes mechanizmus összes kémiai kinetikai információját.

Egy kémiai kinetikai modellben nagyon különböző időskálák lehetnek, és erre vezethetők vissza olyan klasszikus kinetikai egyszerűsítő elvek, mint az állandókoncentráció-közelítés

(pool concentration approximation), a gyors egyensúly-közelítés, vagy a kvázistacionárius közelítés. Különösen az utóbbiról nagyon sok rossz magyarázat található még újonnan kiadott reakciókinetika tankönyvekben is. Gyakran tételezik fel hibásan, hogy a kvázistacionárius közelítés csak akkor alkalmazható, ha a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációváltozási sebessége közel nulla. Gyakorlati szempontból a legfontosabb a kvázistacionárius anyagfajták helyes kiválasztása, de erre a kémiai kinetikai irodalomban csak tapasztalati szabályok voltak találhatóak. Az 5. fejezetben megmutattuk, hogy két különböző úton is ugyanaz az egyenlet vezethető le a kvázistacionárius közelítés hibájának számítására. Ennek megfelelően, ha egyetlen anyagfajtára alkalmazzuk a kvázistacionárius közelítést, akkor ez a hiba egyenlő az anyagfajta élettartamának és koncentrációváltozási sebességének szorzatával. A kvázistacionárius anyagfajták koncentrációváltozási sebessége lehet igen nagy is, ha teljesül, hogy a pontosan számított és a nulla koncentrációváltozási sebességhez tartozó koncentrációk közel vannak egymáshoz.

Munkánk során arra törekedtünk, hogy új kémiai kinetikai ismereteket szerezzünk egyes gázkinetikai rendszerekről, hogy mélyebben megértsük az összetett kinetikai modellek néha meglepő viselkedésének okait, és hogy új módszereket fejlesszünk ki részletes reakciómechanizmusok vizsgálatára. Ezeknek az új módszereknek az alkalmazása esetenként több hetes vagy hónapos programírási munkát követel meg a felhasználótól, ami sokakat elriaszthat. Hogy elősegítsük az újonnan kifejlesztett módszereink elterjedését, ezért egy KINALC nevű programot [H17] írtunk, amely gázkinetikai mechanizmusok vizsgálatára alkalmas további programozási munka nélkül. A KINALC program tartalmazza az eljárásokat a felesleges anyagfajták azonosítására a Jacobi-mátrix vizsgálata alapján (CONNECT), a PCAS- és PCAF-módszereket minimális részmechanizmusok előállítására (PCAS és PCAF), a lokális bizonytalanságanalízist (UNC\_ANAL), a kvázistacionárius közelítés helyi hibájának számítását (QSSAS és QSSAG), illetve a lassú sokaság dimenziójának becslését a Jacobi-mátrix sajátérték-sajátvektor felbontása alapján (ILDLM). A zárójelbe tett nagybetűs szavak a KINALC program megfelelő kulcsszavait jelölik. A KINALC program olyan klasszikus, illetve mások által bevezetett mechanizmus-vizsgálati módszereket is tartalmaz, mint a reakcióérzékenységek rendezett listájának előállítása (SENS és HSENS), atomfluxus-analízis (ATOMFLOW), részletes és tömör termelődésssebesség-analízis (ROPAD és ROPAB), az anyagfajták élettartamának számítása (LIFETIME), és a CSP-analízis (CSP). Ezeknek a módszereknek az együttes használatával sokoldalúan lehet vizsgálni a részletes reakciómechanizmusokat.

A kvázistacionárius közelítés és a többi kinetikai egyszerűsítő elv alkalmazásával olyan vázmodellek állíthatók elő, amelyek a kezdeti feltételek egy szűkebb tartományban a részletes mechanizmuséhoz hasonló eredményt adnak. Hagyományosan a vázmodelleket tekintik a legegyszerűbb kinetikai mechanizmusoknak. A 6. fejezetben megmutattuk, hogy lehetséges a vázmodellekkel kapott szimulációs eredményekre polinomokat illeszteni és a későbbi szimulációkban már ezeket a polinomokat használni. Ez egy új alkalmazása az általánosan repromodellezésnek nevezett eljárásnak. A kapott polinomok alakjukban nem versenyezhetnek a vázmodellek egyszerűségével és eleganciájával, de segítségével a reakciókinetikai szimulációkat mintegy 50-szer gyorsabban lehet végrehajtani.

Az érzékenységi függvények hasonlósága értelmezésénél már felhasználtuk azt, hogy a kémiai kinetikai modellek változóinak terében a megoldás trajektóriája gyakran gyorsan megközelít egy alacsony dimenziójú felületet. Ennek alapján a néhány változós repromodellel a részletes mechanizmusból közvetlenül, közbenső redukció nélkül elkészíthető, ha a részletes mechanizmus felhasználásával kapott szimulációs eredményekhez illesztenek alkalmas függvényeket. Az általunk vizsgált esetekben akár mintegy tízezerszer gyorsabban lehetett az illesztett polinomok felhasználásával kémiai kinetikai szimulációkat elvégezni, mint az eredeti részletes reakciómechanizmussal, de a két szimuláció eredményének eltérése kisebb

volt, mint 1%. Úgy gondoljuk, hogy az integrált megoldást közvetlenül számító polinomok jelentik a lehetséges leggyorsabb módját a kémiai kinetikai szimulációknak. Ennek különösen akkor van jelentősége, ha a kémiai kinetikai számítások valós idejű modell részei (pl. számítógépes folyamatirányítás vegyi üzemben, vagy szennyezőanyag-terjedési modell katasztrófa helyzetben). A bonyolult geometriájú, térben inhomogén modellek is gyakran csak nagyon gyorsan számítható kémiai kinetikai részmodell esetén alkalmazhatók.

Magyarországon nyáron nappal sokszor magas a levegő hőmérséklete és derült az ég. A kibocsátott szénhidrogénekből és nitrogén-oxidokból, az erős napsugárzás hatására nagy mennyiségben keletkezhetnek fotooxidánsok, és Magyarországon gyakran jelentős a fotokémiai légszennyezés [H1]. Ezt részletes reakciómechanizmussal modellezni még nem lehetséges, de a részletes mechanizmust vázmechanizmussá alakítva a kémiai kinetikai változások számítása már elegendően gyors ahhoz, hogy mellette részletesen, kielégítő pontossággal lehessen modellezni a meteorológiai, a szennyezőanyag-terjedési, és az ülepedési folyamatokat is [H11], [H12], [H15]. Az ilyen légszennyezési modellek alkalmasak a szmogesemények utólagos részletes elemzésére, szmogriadó-tervek vizsgálatára, illetve meteorológiai előrejelző modellel összekapcsolva a levegőszennyezettség előrejelzésére a következő 48 órára.

A fentiekből kirajzolódik, hogy az értekezés logikai íve a fizikai kémiai adatoktól haladt a kémiai kinetikai szimulációk gyakorlati alkalmazása felé. Bemutattuk a gyakorlatban fontos tüzelőanyagok égését leíró új reakciómechanizmus összeállítását az egyes anyagfajták termodinamikai adatait és az elemi reakciólépések kinetikai adatait tartalmazó közlemények felhasználásával. A mechanizmus bizonytalanságanalízisével megmutattuk, hogy mely adatokat kellene pontosabban ismerni ahhoz, hogy pontosabb metánégési modell készülhessen. Az érzékenységi függvények hasonlóságáról szóló fejezet olyan témákat dolgoz fel, amelyek kapcsolódnak a reakciómechanizmusuk fejlesztéséhez, a reakciómechanizmusok vizsgálatához, és a reakciómechanizmusok olyan részmechanizmusának kiválasztásához, amellyel egyes kinetikai szimulációkban a teljes mechanizmussal csaknem azonos eredményeket kaphatunk. A reakciómechanizmusok gyakorlatban legfontosabb alkalmazásai a kémiai reakciókat is tartalmazó áramlások modelljeihez kapcsolódnak, ahol nagyon fontos, hogy a kémiai kinetikai számítások gyorsan adjanak eredményt. A részletes reakciómechanizmusok gyorsan számítható alakra hozásának egyik módja vázmechanizmus készítése a kvázistacionárius közelítés alkalmazásával, majd ennek átalakítása polinomokat tartalmazó differenciaegyenlet-rendszerre. Egy másik lehetőség ennek a differenciaegyenlet-rendszernek a közvetlen meghatározása a részletes mechanizmussal kapott szimulációs eredmények illesztésével. Ilyen módon a részletes reakciómechanizmusoknak, az azokban szereplő összes fizikai kémiai adatnak az adott szempontból fontos információját hatékonyan fel lehet használni fontos környezetvédelmi vagy ipari feladatok megoldására.

## 8. Összefoglalás

Az értekezésben bemutatott eredmények három témakörbe sorolhatók: új, részletes reakciómechanizmusok kifejlesztése egyes égési rendszerek leírására (1. és 2. pont), reakciómechanizmusok vizsgálata bizonytalanságanalízissel és az érzékenységi függvények hasonlóságának tanulmányozásával (3. és 4. pont), valamint reakciómechanizmusok átalakítása gyorsabban számítható alakra a kvázistacionárius közelítés és a repromodellezési eljárás alapján (5. és 6. pont).

### 1. Új reakciómechanizmus a metán égésének leírására

1.1. Új, részletes reakciómechanizmust fejlesztettünk ki a metán égésének leírására. A mechanizmus a metánon kívül széles koncentrációtartományban leírja a hidrogén, a szénmonoxid, és az etán égését is. A 37 anyagfajta és 175 (reverzibilis) reakciólépést tartalmazó mechanizmust teszteltük számos irodalmi kísérleti adaton, amelyek között voltak lamináris lángsebesség-mérések, lángokban mért koncentrációprofilok, és kísérleti gyulladási idők. A metánoxidációs mechanizmust az elmúlt években folyamatosan felújítottuk, és a legújabb változatot azonnal nyilvánosságra hoztuk az Interneten keresztül. A mechanizmus elérhető a <http://garfiel.chem.elte.hu/Combustion/Combustion.html> honlapról.

1.2. Érzékenységanalízissel azonosítottuk azokat a reakciólépéseket, amelyeknél a sebességi együttható értékének kis megváltoztatása a számított eredmények jelentős megváltozását okozza. Ezen reakciólépések esetén a sebességi együttható hőmérsékletfüggését összehasonlítottuk három másik, újabban javasolt hasonló mechanizmus azonos reakciólépéseinek hőmérsékletfüggésével. Megállapítható volt, hogy a GRI-mechanizmus, a Chevalier-féle és a Konnov-féle mechanizmus, és az általunk kifejlesztett mechanizmus hasonló pontossággal írja le a kísérleti adatokat, de ezekben a mechanizmusokban gyakran még a legfontosabb sebességi együtthatók is jelentősen különböznek egymástól széles hőmérséklet-tartományban. Ez azt mutatja, hogy a metán égésének kémiai kinetikáját még nem ismerjük kellő pontossággal.

### 2. Új reakciómechanizmus nitrogén-oxidok keletkezésének leírására lángokban

2.1. A metánoxidációs mechanizmust kiegészítettük egy olyan mechanizmussal, amely a nitrogén-oxidok reakcióit írja le lángokban. A kapott együttes mechanizmus 56 anyagfajta 339 (reverzibilis) reakciólépését tartalmazza, és szintén elérhető a fenti honlapról. A mechanizmust irodalmi kísérleti adatokkal ellenőriztük. Ezekben a mérésekben egyes nitrogén-tartalmú vegyületek koncentrációját határozták meg csőreaktorban, tökéletesen kevert reaktorban, illetve kisnyomású lamináris lángban.

2.2. Minden kísérleti körülménynél érzékenységanalízissel kiválasztottuk a legfontosabb reakciólépéseket, és megnéztük, hogy más hasonló mechanizmusokban milyen sebességi együttható-hőmérséklet függvényeket használnak ezekre a reakciólépésekre. Az összehasonlításban a GRI-mechanizmust (3.0 változat); Glarborg, Miller és munkatársainak mechanizmusát; valamint Dean és Bozzelli mechanizmusát használtuk fel. Mint a metán égése esetén, itt is megállapítható volt, hogy ezek a mechanizmusok hasonló pontossággal

írják le a kísérleti adatokat, noha még a legfontosabb sebességi együtthatók Arrhenius-kifejezései is jelentősen különböznek bennük.

### 3. Reakciókinetikai modellek eredményeinek bizonytalansága

3.1. A reakciókinetikai modellek paraméterei mérések vagy számítások eredményei, és ezért értékük valamilyen mértékben bizonytalan. Más megfogalmazásban, a modellek paramétereinek értéke valószínűségi változónak tekinthető, és a paraméterek valószínűségi jellemzői becsülhetők. Új eljárást dolgoztunk ki a sebességi együtthatók szórásának meghatározására a reakciólépések bizonytalansági paramétere alapján, és a modelleredmények szórásának és ehhez az egyes paraméterek hozzájárulásának becslésére a felhasznált kinetikai és termodinamikai paraméterek szórásának ismeretében, a lokális érzékenységi együtthatók felhasználásával.

3.2. A lokális érzékenységi együtthatókon alapuló bizonytalanságanalízis módszerét alkalmaztuk az egydimenziós, lamináris, stacionárius metánlángnak az általunk kifejlesztett mechanizmuson alapuló modelljére. A kapott eredményeket ellenőriztük latinhiperkocka-mintavételű Monte-Carlo-analízis számításokkal is. Becsültük a mechanizmus 175 reakciólépése sebességi együtthatójának és 37 anyagfajtája képződési entalpiájának szórását. Kiszámítottuk a lamináris lángsebesség, a maximális lánghőmérséklet és a H, O, OH, CH, és CH<sub>2</sub> gyökök maximális koncentrációinak szórását tüzelőanyagban szegény ( $\varphi=0,62$ ), sztöchiometrikus ( $\varphi=1,00$ ), és tüzelőanyagban gazdag ( $\varphi=1,20$ ) lángok esetén. Megállapítottuk, hogy a lamináris metánlángokat akkor lehet majd pontosabban modellezni, ha pontosabban ismerjük az OH, a szingulett CH<sub>2</sub> (jelölése: CH<sub>2</sub>(S)), a triplett CH<sub>2</sub>, a CH<sub>2</sub>OH, és CH<sub>2</sub>HCO gyökök képződési entalpiáit, valamint a következő reakciólépések sebességi paramétereit: O<sub>2</sub> + H = OH + O, O<sub>2</sub> + H + M = HO<sub>2</sub> + M, CO + OH = CO<sub>2</sub> + H, H + CH<sub>3</sub> + M = CH<sub>4</sub> + M, CH<sub>3</sub> + OH = CH<sub>2</sub>(S) + H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + OH = C<sub>2</sub>H + H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + CH = C<sub>2</sub>H + CH<sub>2</sub>, és H + CH<sub>2</sub> = CH + H<sub>2</sub>.

### 4. A reakcióérzékenységek hasonlósága

Számos térben homogén, időfüggő kémiai kinetikai modell esetén a számított  $s_{ik} = \partial Y_i / \partial p_k$  lokális érzékenységi együttható-függvények között a következő hasonlósági viszonyok vannak:

(1) *Lokális hasonlóság*: a  $\lambda_{ij}(t) = s_{ik}(t) / s_{jk}(t)$  hányados azonos minden  $p_k$  paraméterre, de függ attól, hogy a modell mely  $Y_i$  és  $Y_j$  eredményét vizsgáljuk.

(2) *Skálaviszony-törvény*: Az előbbi  $\lambda_{ij}(t)$  hányados azonos a megfelelő koncentrációváltozási sebességek hányadosával, tehát  $\dot{Y}_i(t) / \dot{Y}_j(t) = s_{ik}(t) / s_{jk}(t)$ .

(3) *Globális hasonlóság*: A  $\mu_{kl} = s_{ik}(t) / s_{il}(t)$  hányados egy időintervallumban időfüggetlen és nem függ attól sem, hogy mely modelleredmény érzékenységeinek hányadosát számítjuk.

Ezeket a hasonlóságokat stacionárius, térben egydimenziós, inhomogén rendszerekben is kimutatták; ekkor a független változó az idő helyett a távolság-koordináta.

A fentiek közül a skálaviszony-törvényt és a globális hasonlóságot már leírták az irodalomban, a skálaviszony-törvénytől függetlenül létező lokális hasonlóság létezését mi mutattuk ki, és ezt a fogalmat is mi vezettük be. Az eddigi közleményekben feltételezték,

hogy a skálaviszony-törvény akkor jelentkezik, ha a kinetikai rendszerben az egyik változó domináns; például ilyen változónak tartották a hőmérsékletet adiabatikus égési rendszerekben.

Az érzékenységi együtthatók hasonlóságát megvizsgáltuk hidrogén- és metánlángok, illetve robbanások modelljein. Különösen részletesen elemeztük a hidrogén–levegő elegyek égését. Minden számítást végrehajtottunk négyféle tüzelőanyag–levegő ekvivalenciaarányánál ( $\varphi=0,5, 1,0, 2,0,$  és  $4,0$ ) úgy, hogy szimuláltunk homogén robbanást, szabadon terjedő és égőfej stabilizálta lamináris lángot, mindegyiket kétféle módon: adiabatikus számított, valamint az adiabatikusan számítotthoz rögzített hőmérsékletprofilal is. Megállapítottuk, hogy hidrogén–levegő elegyek adiabatikus homogén robbanására jól teljesül mindhárom fenti hasonlóság. Rögzített hőmérsékletprofilú robbanásoknál lokális hasonlóságot tapasztaltunk egyes paraméterekre. Adiabatikus égőfej stabilizálta lángok esetén mindhárom hasonlóságot tapasztaltuk, de csak egyes paraméterek esetén. Nem találtunk hasonlóságot a többi hidrogénégési modell esetén.

4.1. Gyakori, hogy a kinetikai modell eredménye több, erősen különböző időskálájú folyamat kölcsönhatásaként jön létre; ekkor az összetett kémiai reakció változóinak terében a numerikus szimulációk trajektóriái gyorsan egy  $n_1$ -dimenziós hiperfelületet közelítenek meg, és a rendszer dinamikája  $n_1$  változóval leírható. Egydimenziós esetben például a rendszer állapotát meghatározó pont gyorsan megközelít egy görbe vonalat, majd lassan halad a vonal mentén. Ezzel a témakörrel a lassú sokaságok elmélete foglalkozik, és ennek alapján értelmeztük az érzékenységi együtthatók hasonlóságát. Megmutattuk, hogy az érzékenységi együtthatók lokálisan hasonlók, ha a kinetikai változásokat a komponenstérben lassú sokaságok mentén haladó mozgás jellemzi, és a lassú sokaságok helye kevésbé változik meg a paraméterek kis megváltoztatására. Ennek következtében az érzékenységi mátrix rangja kisebb vagy egyenlő a lassú sokaság dimenziójánál. Skálaviszony-törvény akkor jelenik meg, ha a szimuláció trajektóriája egydimenziós sokaság mentén halad. A Greenfüggvény-mátrix számításával megmutattuk, hogy a hőmérséklet nem domináns változó hidrogén–levegő elegyek adiabatikus robbanásának modelljében.

4.2. Az érzékenységi együtthatók globális hasonlósága azt jelenti, hogy ha egy modellben több paraméter értékét kissé megváltoztatjuk, akkor minden változó számított értéke minden időpontban (és/vagy térbeli koordinátánál) visszaállítható egyetlen hatékony paraméter hangolásával. Lokális hasonlóság esetén minden változó értéke egyszerre visszaállítható, de csak egyetlen időpontban vagy helyen. Ha a szimulációs eredmények mind a globális hasonlóság tartományába esnek, akkor különböző paraméterkészletű modellek teljesen azonos szimulációs eredményeket adnak valamennyi változóra, tehát ezek a modellek a szimulációs eredmények alapján még akkor sem különböztethetők meg egymástól, ha sok időpontban minden változót vizsgálunk. Ennek az a következménye, hogy több empirikus modell teljesen egyenértékű lehet, illetve, hogy fizikai modelleknél a paraméterek valódi, fizikailag „helyes” értéke a mérési eredményekből illesztéssel nem határozható meg. Megmutattuk, hogy globális hasonlóság akkor lép fel, ha az érzékenységi együtthatók lokálisan hasonlók és az érzékenységi differenciálegyenlet-rendszer pszeudohomogén.

4.3. Az érzékenységi együtthatók lokális hasonlósága helyett érdemes az érzékenységi vektorok korrelációját vizsgálni. Kimutatható, hogy két érzékenységi vektor korrelációja jól jellemezhető az egységvektorra normált érzékenységi vektorok skaláris szorzatának értékével. Ez az érték  $+1$  illetve  $-1$  akkor, ha a két érzékenységi vektor lokálisan hasonló, és ha a paraméterek megváltoztatása azonos, illetve ellenkező irányba változtatja meg a megoldás értékét. Az érzékenységi vektorok korrelációjának vizsgálata új eszköz a reakciómechanizmusok analízisére. Megállapítottuk, hogy szabadon terjedő hidrogén–levegő-



lángok esetén a lángsebesség érzékenységi vektora a lángfrontban a hidrogénatom és a víz koncentráció-érzékenységi vektorával korrelál és ennek kinetikai értelmezését adtuk.

4.4. A hidrogénoxidáció hat, ugyanazon reakciómechanizmuson alapuló kinetikai modelljéhez négy tüzelőanyag–levegő ekvivalenciaarányánál állítottunk elő részmechanizmust a lokális érzékenységi mátrix főkomponens-analízisével (PCAS-módszer) és a sebességérzékenységi mátrix főkomponens-analízisével (PCAF-módszer). Kimutattuk, hogy a globális hasonlóság jelentkezik a PCAS-módszer eredményében, és megindokoltuk ennek eredetét. Az eredmények összehasonlításával megállapítható volt, hogy (a) a PCAS- és a PCAF-módszer egyformán hatékony és ugyanazt az eredményt adják; (b) ugyanaz a részmechanizmus volt alkalmazható adiabatikus és rögzített hőmérsékletprofilú szimulációk esetén, tehát a termikus csatolás nem befolyásolta a reakciók fontosságát; (c) robbanások és lángok esetén ugyanazok a reakciók voltak fontosak, tehát a térrészek közötti diffúziós csatolás nem befolyásolta a reakciók fontosságát; (d) az égőfej stabilizálta és a szabadon terjedő lángokat leíró modellekben ugyanazok a reakciók voltak fontosak, bár a sebességi együtthatók érzékenységi függvényei jelentősen különböznek; (e) a tüzelőanyagban gazdag hidrogénoxidáció sokkal kevesebb reakciólépéssel leírható, mint a tüzelőanyagban szegény és a sztöchiometrikus. A különböző körülmények között a hidrogén égését a 46 lépéses teljes mechanizmus helyett 15–28-lépéses részmechanizmussal lehetett leírni, és egy 31-lépéses egyesített részmechanizmus minden vizsgált körülménynél helyettesítheti a teljes mechanizmust.

## 5. A kvázistacionárius közelítés hibája

A kvázistacionárius közelítés lényege, hogy kémiai kinetikai szimuláció során egyes anyagfajták (az ún. kvázistacionárius anyagfajták) koncentrációját a többi anyagfajta koncentrációjából számítjuk algebrai összefüggésekből, míg a többi anyagfajta koncentrációját differenciálegyenletek megoldásával kapjuk. A kvázistacionárius közelítés sikeres alkalmazása esetén az így számított koncentráció–idő görbék minden anyagfajta esetén jól egyeznek a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásával kapott görbékkel.

Bevezettük a kvázistacionárius közelítés *helyi hibájának* fogalmát, ami az algebrai egyenletrendszerrel számított kvázistacionárius koncentrációk hibája, ha a nem-kvázistacionárius anyagfajták koncentrációja pontosan ismert. A kvázistacionárius közelítésnek a teljes hibája várhatóan akkor kicsi, ha a helyi hiba minden időpontban kicsi. Két különböző úton ugyanazt az egyenletet vezettük le a helyi hiba számítására. Megmutattuk, hogy egyetlen kvázistacionárius anyagfajta esetén ez az egyenlet azt jelenti, hogy a kvázistacionárius közelítés helyi hibája az anyagfajta élettartamának és koncentrációváltozási sebességének szorzata. Ez érthetővé teszi, hogy miért volt alkalmazható a kvázistacionárius közelítés sikeresen olyan szélsőséges esetekben is, mint amikor nagyon rövid élettartamú anyagfajták koncentrációja gyorsan változik (robbanások), és amikor hosszú élettartamú anyagfajták koncentrációja nagyon lassan változik (polimerizáció). A helyi hiba számítása alapján javasoltunk egy eljárást a kvázistacionárius anyagfajták kiválasztására, ami elősegíti a kvázistacionárius közelítés sikeres alkalmazását a reakciókinetikai modellezésben.

## 6. Gyors reakciókinetikai számítások repromodellezés alapján

A számítógépek jelenlegi teljesítménye mellett részletes reakciómechanizmusok általában nem használhatók térben inhomogén, két-, illetve háromdimenziós modellekben. Kifejlesztettünk egy eljárást, amelynek segítségével a reakciómechanizmusokat gyorsan számítható differenciaegyenlet-rendszerre lehet átalakítani úgy, hogy polinomokat illesztünk nagy számú szimuláció eredményére. Ez a kémiai kinetikai alkalmazása a repromodellezésnek nevezett módszernek. Levezettünk és alkalmaztunk egy eljárást nagy adatkészletek illesztésére ortonormált polinomokkal és többváltozós polinomok átírására Horner-alakra. Repromodellezéssel vázmodelleket és részletes reakciómechanizmusokat is lehet gyorsan számítható alakra hozni.

6.1. Megmutattuk, hogy a repromodellezési eljárást lehet a vázmechanizmusok tömörítésére alkalmazni. Az algoritmus ekkor a következő:

- A modellezendő jelenség jellemző időskálája alapján meghatározunk egy  $\Delta t$  időlépést.
- Több ezer, térben homogén szimulációt hajtunk végre úgy, hogy a szimulációk kezdeti értéke jellemző legyen a repromodell későbbi felhasználási körülményeire. Adatbázisban rögzítjük a koncentrációk megváltozását minden  $\Delta t$  időlépés után.
- Az adatbázisban gyűjtött adatokra illesztjük azt a  $\mathbf{G}$  függvényt, amely leírja a koncentrációk megváltozását  $\Delta t$  időlépés után:  $\mathbf{c}(t+\Delta t) = \mathbf{G}(\mathbf{c}(t))$ . Ezzel a koncentrációk változását egy differenciaegyenlet-rendszerrel írjuk le.  $\mathbf{G}$  tetszőleges, alkalmas függvény lehet.
- Térben homogén szimulációk esetén a koncentráció–idő görbéket a  $\mathbf{G}$  függvény rekurzív hívásával kaphatjuk meg, míg térben inhomogén szimulációknál a  $\mathbf{G}$  függvény a kémiai forrástags szerepét töltheti be.

6.2. A módszert alkalmaztuk a Belouszov–Zsabotyinszkij-féle oszcilláló reakció vázmodelljére. A vázmodellel 200 szimulációt hajtottunk végre úgy, hogy a számításokat a határciklus egy tág környezetéből indítottuk. Az összegyűjtött mintegy 20 ezer  $\mathbf{c}(t)$ ,  $\mathbf{c}(t+\Delta t)$  adatkészletet nyolcadfokú ortonormált polinomokkal írtuk le. A polinomokat többváltozós Horner-alakra alakítottuk át, mert így sokkal gyorsabban lehetett azokat kiértékelni. A vázmodell így kapott differenciaegyenlet-rendszer alakja hatvanszor gyorsabban, de a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásához képest kis eltéréssel szolgáltatja a koncentráció–idő görbéket.

6.3. A lassú sokaságok elmélete a repromodellezés egy új változatának kidolgozásához is felhasználható volt. Ha a kinetikai modellnek  $n$  számú változója van, de a lassú sokaság dimenziója  $n_1 < n$ , akkor a kinetikai modell átalakítható egy  $n_1$  számú változójú modellé, amelyből azonban az eredeti modell összes változójának az értéke minden időpillanatban jó közelítéssel meghatározható. A repromodellezési eljárás alkalmas arra, hogy az eredeti teljes mechanizmusból, bármiféle közbenső redukció nélkül, közvetlenül egy lassú sokaságokon alapuló redukált modellt kapjunk. Ebben az esetben az eljárás a következő:

- Az eredeti teljes modell kinetikai differenciálegyenlet-rendszerének vizsgálatával megállapítjuk, hogy a modellezendő koncentrációtartományban a lassú sokaság mekkora  $n_1$  dimenzióval jellemezhető, és hogy mely változókkal lehet hatékonyan leírni a lassú sokaságot. A modellezendő jelenség jellemző időskálája alapján meghatározunk egy  $\Delta t$  időlépést.
- Több ezer, térben homogén szimulációt hajtunk végre az eredeti teljes mechanizmussal úgy, hogy a szimulációk kezdeti értéke jellemző legyen a repromodell későbbi felhasználási

körülményeire. Minden  $\Delta t$  időlépés után a koncentrációk megváltozását egy adatbázisban rögzítjük.

(c) Az adatbázisban gyűjtött adatokra két függvényt illesztünk. A  $G_1$  függvény az  $n_1$  számú kiválasztott változó megváltozását adja meg  $\Delta t$  idő elteltével.  $G_2$  a lassú sokaság alakját leíró függvény, ez az eredeti kémiai kinetikai modell összes változója értékét adja meg az  $n_1$  számú kiválasztott változó értékének ismeretében.  $G_1$  és  $G_2$  tetszőleges alakú, alkalmas függvény lehet.

(d) Térben homogén szimulációk esetén az  $n_1$  kiválasztott változó időfüggését a  $G_1$  függvény rekurzív hívásával kaphatjuk meg, míg az összes változó értékét minden időpillanatban megkaphatjuk a  $G_2$  függvény felhasználásával. Térben inhomogén szimulációknál a  $G_1$  és  $G_2$  függvények a kémiai forrástág szerepét tölthetik be.

6.4. A fenti módszert alkalmaztuk a nedves CO–levegő elegy gyulladásának leírására. A reakció mechanizmusa 13 anyagfajtát és 67 reakciólépést tartalmaz. Az irodalomból ismert, hogy ez a rendszer háromdimenziós lassú sokasággal írható le. A CO–levegő elegy homogén gyulladását 300 kezdeti értékkel szimuláltuk, majd a hőmérséklet, valamint az  $O_2$  és a CO koncentrációjának megváltozására háromváltozós negyedfokú ortonormált polinomot illesztettünk. A nedves CO–levegő elegy gyulladásánál e három jellemző értékének időbeli változását az illesztett modellel 11700-szor gyorsabban lehetett számítani, mint az eredeti kinetikai differenciálegyenlet-rendszer numerikus megoldásával. Feltehetően az 6.3. pontban leírt eljárás a leghatékonyabb reakciókinetikai szimulációk felgyorsítására, miközben a kapott eredmények néhány százalékon belül megegyeznek a teljes mechanizmussal kapott eredményekkel.

6.5. A kémiai kinetikai szimuláció felgyorsításának különösen akkor van jelentősége, ha az része egy összetettebb, például áramlásdinamikai modellnek. Szimuláltuk hidrogén–oxigén–argon gázelegyben haladó detonációs hullám terjedését, nekiütközését egy akadálynak, és visszaverődéseit. A számításokat elvégeztük az általunk kifejlesztett részletes hidrogénoxidációs mechanizmussal és annak negyedfokú polinomokat alkalmazó repromodell változatával is. A repromodell pontosságát homogén kinetikai szimulációkkal ellenőriztük; a részletes mechanizmus alapján és a repromodellel kapott eredmények csaknem azonosak voltak, de a repromodellel végzett szimuláció 1500-szor gyorsabb volt. A részletes mechanizmust illetve a repromodell felhasználó, a detonációs hullám terjedését leíró modellekkel számított sűrűségértékek minden időpontban nagyon jól egyeztek egymással, de a repromodellel alapuló szimuláció 100-szor gyorsabb volt.

## Köszönetnyilvánítás

Másodéves vegyészhallgató koromban kezdtem el TDK munkát végezni Tóth János és Érdi Péter irányításával. Mindkettőjükkel folyamatosan tartom a baráti és szakmai kapcsolatot. Szeretném külön megköszönni Tóth Jánosnak, hogy az elmúlt években szigorú kritikusként sokszor nyújtott segítséget közleményeim végső alakra hozásában.

Felsőbbéves egyetemi hallgató koromban sokat jártam az ELTE Kémiai Kibernetikai Laboratóriumába és ott nagyon sokat tanultam Vajda Sándortól és Valkó Pétertől. Ők ismertettek meg az érzékenységanalízis területével, amellyel más témák mellett azóta is foglalkozom.

Ötödéves vegyészhallgatóként, diplomamunka készítőjeként kerültem az MTA Központi Kémiai Kutatóintézete Homogén Reakciókinetikai Osztályára, Bérces Tibor irányítása alá. Neki köszönhetem a légkörkémia iránti érdeklődésemet, és megpróbáltam elsajátítani tőle igényességét és a magas színvonalú kutatómunka iránti elkötelezettségét. Szoros volt a szakmai kapcsolatom az osztály többi munkatársával is, különösen Zalotai Lajossal, Dóbe Sándorral, Szilágyi Istvánnal, Lendvay Györggyel, Demeter Attilával és László Barnával. Ekkor kezdődött az intenzív szakmai kapcsolatom Haszpra Lászlóval, az OMSZ Légkörfizikai Intézetének kutatójával és Györgyi Lászlóval, a Montanai Egyetem, majd az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke munkatársával is.

A kilencvenes évek első felében, kétszer egy évig a Leedsi Egyetem Kémiai Tanszékén voltam ösztöndíjas vendégkutató, Michael J. Pilling professzor irányítása alatt, Kevin J. Hughes és Alison S. Tomlin munkatársaként. Mindhármukkal azóta is nagyon szoros a szakmai együttműködésünk. A leeds-i évek alatt ismerkedtem meg az égéstudományi kutatásokkal.

Keszei Ernőnek, az ELTE Fizikai Kémiai Tanszéke vezetőjének köszönhetem, hogy egyetemi oktató lettem, és így hallgatókat is be tudtam vonni a kutatómunkámba. Köszönöm hallgatóimnak, különösen Kovács Tamásnak, Lagzi István Lászlónak, Nagy Tibornak, Perger Tamásnak, Zádor Juditnak, és Zsély István Gyulának találékonyságukat és lelkesedésüket.

A doktori értekezés anyaga a következő három kutatóhelyen készült: MTA KKKI Homogén Reakciókinetikai Osztálya, School of Chemistry of the University of Leeds, és ELTE Fizikai Kémiai Tanszéke. Mindhárom kutatóhely kiváló feltételeket biztosított és inspiráló szellemi környezetet teremtett.

Az értekezés megírásához felhasznált közleményeim elkészítését több pályázat támogatása tette lehetővé, amelyeknek témavezetője vagy magyar témavezetője voltam. Itt is szeretnék köszönetet mondani azoknak az intézményeknek, amelyek az alábbi támogatásokat nyújtották: OTKA 1804 (1991-1994), OTKA F014481 (1994-1997), Világbanki infrastrukturális pályázat W015244 (1995), Swiss National Science Foundation 7UNPJ048687 (1997-1998), OTKA T025875 (1998-2001), OM mexikói–magyar TÉT MX-4/97 (1998-2000), OM angol–magyar TÉT GB-50/98 (1999-2002), EU HIAL projekt ENK5-CT2001-00517 (2002-2004), EU IALSI projekt EVR1-CT-2001-40013 (2002-2004), IKTA 00137/2002 (2003-2004), OTKA T043770 (2003-2006).

## Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

- D1 Turányi T., Tomlin A. S., Pilling M. J.  
On the error of the quasi-steady-state approximation  
*J. Phys. Chem.*, **97**, 163–172(1993)
- D2 Turányi T., Tóth J.  
Comments to an article of Frank-Kamenetskii on the Quasi Steady State Approximation  
*Acta Chim. Hung.*, **129**, 903–914(1992)
- D3 Turányi T.  
Parameterization of reaction mechanisms using orthonormal polynomials  
*Computers Chem.*, **18**, 45–54(1994)
- D4 Turányi T.  
Application of repro-modelling for the reduction of combustion mechanisms  
*Proc. Combust. Inst.*, **25**, 948–955(1995)
- D5 Tomlin A. S., Turányi T., Pilling M. J.  
Mathematical tools for the construction, investigation and reduction  
of combustion mechanisms  
in: „Low temperature combustion and autoignition”,  
'*Comprehensive Chemical Kinetics*' series, eds. Pilling M.J. and Hancock G.,  
Elsevier, 1997, pp. 293–437
- D6 Clifford L. J., Milne A. M., Turányi T., Boulton D.  
An induction parameter model for shock-induced hydrogen combustion simulations  
*Combustion and Flame*, **113**, 106–118(1998)
- D7 Hughes K. J., Turányi T., Clague A., Pilling M. J.  
Development and testing of a comprehensive chemical mechanism  
for the oxidation of methane  
*Int. J. Chem. Kinet.*, **33**, 513–538(2001)
- D8 Hughes K. J., Tomlin A. S., Hampartsoumian E., Nimmo W., Zsély I. Gy., Ujvári M.,  
Turányi T., Clague A. R., Pilling M. J.  
An investigation of important gas phase reactions of nitrogen species from the  
simulation of bulk experimental data in combustion systems  
*Combust. Flame*, **124**, 573–589(2001)
- D9 Turányi T., Zalotai L., Dóbe S., Bérces T.  
Effect of the uncertainty of kinetic and thermodynamic data  
on methane flame simulation results  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 2568–2578(2002)
- D10 Zsély I. Gy., Zádor J., Turányi T.  
Similarity of sensitivity functions of reaction kinetic models  
*J. Phys. Chem. A*, **107**, 2216–2238 (2003)

- D11 Zsély I. Gy., Turányi T.  
The influence of thermal coupling and diffusion on the importance of reactions:  
The case study of hydrogen–air combustion  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3622–3631(2003)
- D12 Zádor J., Zsély I. Gy., Turányi T.  
Investigation of the correlation of sensitivity vectors of hydrogen combustion models  
*Int. J. Chem. Kinet.*, **36**, 238-252(2004)

## A kandidátusi értekezés alapjául szolgáló közlemények

- K1 Vajda S., Valkó P., Turányi T.  
Principal component analysis of kinetic models  
*Int.J.Chem.Kinet.*, **17**, 55–81(1985)
- K2 Vajda S., Turányi T.  
Principal component analysis for reducing the Edelson-Field-Noyes model  
of the Belousov-Zhabotinsky reaction  
*J.Phys.Chem.*, **90**, 1664–1670(1986)
- K3 Bérces T., Turányi T., Haszpra L.  
The kinetics of reactions occurring in the unpolluted troposphere  
I. Formulation of reaction mechanism  
*Acta Chim.Hung.*, **122**, 147–161(1986)
- K4 Turányi T., Haszpra L., Bérces T.  
A photochemical air pollution model  
*Proceedings of the European Congress on Simulation*  
Academia , Prague , 1987 , Appendix pp 204–207
- K5 Turányi T., Bérces T., Tóth J.  
The method of quasi-stationary sensitivity analysis  
*J.Math.Chem.*, **2**, 401–410(1988)
- K6 Turányi T., Bérces T., Vajda S.  
Reaction rate analysis of complex kinetics systems  
*Int.J.Chem.Kinet.*, **21**, 83–99(1989)
- K7 Turányi T., Bérces T.  
The kinetics of reactions occurring in the unpolluted troposphere,  
II . Sensitivity analysis  
*React.Kinet.Catal.Lett.*, **41**, 103–108(1990)
- K8 Turányi T.  
Rate sensitivity analysis of a model of the Briggs-Rauscher reaction  
*React.Kinet.Catal.Lett.*, **45**, 235–241(1991)

- K9 Turányi T.  
KINAL: A program package for kinetic analysis of complex reaction mechanisms  
*Comp.Chem.*, **14**, 253–254(1990)
- K10 Turányi T.  
Reduction of large reaction mechanisms  
*New J. Chem.*, **14**, 795–803(1990)
- K11 Turányi T.  
Sensitivity analysis of complex kinetic systems: Tools and applications  
*J. Math. Chem.*, **5**, 203–248(1990)
- K12 Györgyi L., Turányi T., Field R. J.  
Mechanistic details of the oscillatory Belousov-Zhabotinskii reaction  
*J. Phys. Chem.*, **94**, 7162–7170(1990)

## Az értekezésben idézett további saját közlemények

- H1 Haszpra L., Szilágyi I., Demeter A., Turányi T., Bérces T.  
Non-methane hydrocarbon and aldehyde measurements in Budapest, Hungary  
*Atm. Environm.*, **25A**, 2103–2110(1991)
- H2 Tomlin A. S., Pilling M. J., Turányi T., Merkin J. H., Brindley J.  
Mechanism reduction for the oscillatory oxidation of hydrogen:  
sensitivity and quasi-steady state analyses  
*Combust. Flame*, **91**, 107–130(1992)
- H3 Turányi T.  
Reakciórendszerek kinetikájának számítógépes vizsgálata  
*Kémiai Közlemények*, **75**, 97–110(1992)
- H4 Börger I., Merkel A., Lachmann J., Spangenberg H.-J., Turányi T.  
An extended kinetic model and its reduction by sensitivity  
analysis for the methanol/oxygen gas-phase thermolysis  
*Acta Chim. Hung.*, **129**, 855–864(1992)
- H5 Turányi T., Györgyi L., Field R. J.  
Analysis and simplification of the GTF model of the Belousov-Zhabotinsky reaction  
*J.Phys.Chem*, **97**, 1931–1941(1993)
- H6 Christo F. C., Masri A. R., Nebot E. M., Turányi T.  
Utilising artificial neural network and repro-modelling in turbulent combustion  
*Proc. IEEE Internat. Conf. on Neural Networks*, Vol. 1, 911–916 (1995)

- H7 Dóbé S., Bérces T., Turányi T., Márta F., Grüssdorf J., Temps F., Wagner H.Gg.  
Direct kinetic studies of the reactions  $\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr}$ :  
The heat of formation of  $\text{CH}_2\text{OH}$   
*J. Phys. Chem.*, **100**, 19864–19873(1996)
- H8 Turányi T.  
Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry  
*Reliability Engineering & System Safety*, **57**, 41–48(1997)
- H9 Turányi T., Rabitz H.  
Local methods  
pp. 81–99, in: 'Sensitivity analysis'  
eds: Saltelli A., Chan K., Scott E. M.  
Wiley, Chichester, 2000
- H10 Zsély I. Gy., Turányi T.  
Investigation and reduction of two methane combustion mechanisms  
*Archivum Combustionis*, **21**, 173–177(2001)
- H11 Lagzi I., Tomlin A. S., Turányi T., Haszpra L., Mészáros R., Berzins M.  
The simulation of photochemical smog episodes in Hungary and Central Europe  
using adaptive gridding models.  
*Lecture Notes in Computer Science*, **2074**, 67–76(2001)
- H12 Lagzi I., Tomlin A. S., Turányi T., Haszpra L., Mészáros R., Berzins M.  
Modelling photochemical air pollution in Hungary using an adaptive grid model  
pp. 264–273 in: 'Air Pollution Modelling and Simulation', editor: B. Sportisse,  
Springer, Berlin, 2002, ISBN 3-540-42515-2
- H13 Büki A., Perger T., Turányi T., Maas U.  
Repro-modelling based generation of intrinsic low-dimensional manifolds  
*J. Math. Chem.*, **31**, 345–362(2002)
- H14 Perger T., Kovács T., Turányi T., Treviño C.  
Determination of adsorption and desorption parameters  
from ignition temperature measurements in catalytic combustion systems  
*J. Phys. Chem. B*, **107**, 2262–2274(2003)
- H15 Lagzi I., Tomlin A. S., Turányi T., Haszpra L.  
The effect of the plume of Budapest  
on photochemical air pollutants formation in Hungary  
*Atmospheric Environment*, közlésre benyújtva
- H16 Zádor J., Zsély I. Gy., Turányi T., Tarantola S.  
Local and global uncertainty analysis of a methane flame model  
kézirat előkészületben



H17 Hughes K. J., Tomlin A. S., Pilling M. J., Turányi T.  
Combustion simulations at the Leeds University and at the ELTE  
<http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/Combustion.html>  
<http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>

## Hivatkozások nem saját közleményekre

- [1] Pilling M. J., Seakins P. W.  
Reakciókinetika  
Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1997
- [2] Glassman I.  
Combustion, third edition  
Academic Press, San Diego, 1996
- [3] Warnatz J., Maas U., Dibble R. W.  
Combustion.  
Physical and chemical fundamentals,  
modeling and simulation, experiments, pollutant formation.  
Springer, New York, 1996
- [4] Turns S. R.  
An introduction to combustion  
Concepts and applications, second edition  
McGraw-Hill, Boston, 2000
- [5] Zeldovich Y. B.  
The oxidation of nitrogen in combustion and explosions  
*Acta Physicochim USSR*, **21**, 577 (1946)
- [6] Fenimore C. P.  
Studies of fuel-nitrogen in rich flame gases  
*Proc. Combust. Inst.*, **17**, 661 (1979)
- [7] Wolfrum J.  
Bildung von Stickstoffoxiden bei der Verbrennung  
*Chemie-Ingenieur-Technik*, **44**, 656 (1972)
- [8] Warnatz J.  
Hydrocarbon oxidation at high temperatures  
*Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 1008–1022 (1983)
- [9] Warnatz J.  
pp. 10–16 *in*: Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems  
(ed. Peters N., Rogg B.)  
Springer, New York, 1993

- [10] Miller J. A., Bowman C. T.  
Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion  
*Prog. Energy. Combust. Sci.*, **15**, 287–338 (1989)
- [11] Chevalier C.  
Dissertation  
Universität Stuttgart, 1993
- [12] Frenklach M.  
Systematic optimization of a detailed kinetic model using  
a methane ignition example  
*Combust. Flame*, **58**, 69–72 (1984)
- [13] Frenklach M., Wang H., Rabinowitz M. J.  
Optimization and analysis of large kinetic mechanisms  
using the solution mapping method - combustion of methane  
*Prog. Energy. Combust. Sci.*, **18**, 47–73 (1992)
- [14] Frenklach M., Bowman T., Smith G., Gardiner W. C.  
GRI-Mech Home Page  
[http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)
- [15] Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.  
CHEMKIN-II: A FORTRAN *Chemical Kinetics Package*  
*for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*  
SANDIA report No. SAND79-8009B, 1989
- [16] Konnov A.  
<http://homepages.vub.ac.be/~akonnov>
- [17] Dean A. M., Bozzelli J. W.  
in: *Gas-Phase Combustion Chemistry*, 2nd edition, ed: W. C. Gardiner, Jr.,  
Springer, 2000
- [18] Glarborg P., Alzueta M. U., Dam-Johansen K., Miller J. A.  
Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor  
*Combust. Flame*, **115**, 1–27 (1998)
- [19] Saltelli A., Scott E. M., Chen K. (eds.)  
Sensitivity analysis  
Wiley, Chichester, 2000
- [20] Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A.  
A Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames  
SANDIA report No. SAND75-8240, 1992
- [21] Smooke M. D., Rabitz H., Reuven Y., Dryer F. L.  
Application of sensitivity analysis to premixed hydrogen-air flames  
*Combust. Sci. Technol.*, **59**, 295–319 (1988)

- [22] Vajda S., Rabitz H., Yetter R. A.  
Effects of thermal coupling and diffusion on the mechanism of H<sub>2</sub> oxidation in steady premixed laminar flames  
*Combust. Flame*, **82**, 270–297 (1990)
- [23] Rabitz H., Kramer M., Dacol D.  
Sensitivity analysis in chemical kinetics  
*Ann. Rev. Phys. Chem.*, **34**, 419–461 (1983)
- [24] Reuven Y., Smooke M. D., Rabitz H.  
Sensitivity analysis of boundary value problems:  
Application to nonlinear reaction-diffusion systems  
*J. Comput. Phys.*, **64**, 27–55 (1986)
- [25] Mishra M. K., Yetter R., Reuven Y., Rabitz H.  
On the role of transport in the combustion kinetics of a steady-state premixed laminar CO+H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> flame  
*Int. J. Chem. Kinet.*, **26**, 437–453 (1994)
- [26] Rabitz H., Smooke M. D.  
Scaling relations and self-similarity conditions  
in strongly coupled dynamical systems  
*J. Phys. Chem.*, **92**, 1110–1119 (1988)
- [27] Vajda S., Rabitz H.  
Parametric sensitivity and self-similarity in thermal explosion theory  
*Chemical Engineering Science*, **47**, 1063–1078 (1992)
- [28] Rabitz H.  
Systems analysis at the molecular scale  
*Science*, **246**, 221–226 (1989)
- [29] Mishra M., Peiperl L., Reuven Y., Rabitz H., Yetter R. A., Smooke M. D.  
Use of Green's functions for the analysis of dynamic couplings:  
Some examples from chemical kinetics and quantum dynamics  
*J. Phys. Chem.*, **95**, 3109–3118 (1991)
- [30] Atherton R. W., Schainker R. B., Ducot E. R.  
On the statistical sensitivity analysis of models for chemical kinetics  
*AIChE Journal*, **21**, 441–448 (1975)
- [31] DeMore W. B., Sander S. P., Golden D. M., Hampson R. F.,  
Kurylo M. J., Howard C. J., Rarishankava A. R., Kolb C. E. Molina M. J.  
Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling,  
Evaluation Number 12, JPL Publication 97-4,  
Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 1997.

- [32] Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson, Jr. R. F., Kerr J. A., Rossi M. J., Troe, J.  
Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, organic species: Supplement VII.  
*J. Phys. Chem. Ref. Data*, 28, 191–393 (1999)
- [33] Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J. A., Pilling M. J., Troe J., Walker R. W., Warnatz J.  
Evaluated kinetic data for combustion modeling  
*J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21**, 411–734 (1992)
- [34] Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J. A., Murrels T., Pilling M. J., Troe J., Walker R. W. , Warnatz J.  
Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling - Supplement-1  
*Combust. Flame*, **98**, 59–79 (1994)
- [35] Warnatz J.  
in: *Combustion Chemistry*, Gardiner W. C. (ed.),  
Springer, New York, 1984.
- [36] Warnatz J.  
Resolution of gas phase and surface combustion chemistry into elementary reactions  
*Proc. Combust. Inst.*, **24**, 553–579 (1992)
- [37] Bromly J. H., Barnes F. J., Muris S., You X., Haynes B. S.  
Kinetic and thermodynamic sensitivity analysis of the NO-Sensitised oxidation of methane  
*Combust. Sci. Tech.*, **115**, 259–296 (1996)
- [38] Brown M. J., Smith D. B., Taylor S. C.  
Influence of uncertainties in rate constants on computed burning velocities  
*Combust. Flame*, **117**, 652–656 (1999)
- [39] Gao, D. F., Stockwell, W. R., and Milford, J. B.  
Global uncertainty analysis of a regional-scale gas-phase chemical mechanism.  
*J. Geophys. Res.-Atmos.*, **101**, 9107–9119 (1996)
- [40] Wang L. H., Milford J. B., Carter W. P. L.  
Reactivity estimates for aromatic compounds.  
Part 2. Uncertainty in incremental reactivities  
*Atmos. Environment*, **34**, 4349–4360 (2000)
- [41] Moore G. E., Londergan R. J.  
Sampled Monte Carlo uncertainty analysis for photochemical grid models  
*Atmos. Environment*, **35**, 4863–4876 (2001)
- [42] Brown N. J., Li G., Koszykowski M. L.  
Mechanism reduction via principal component analysis  
*Int.J.Chem.Kinet.*, **29**, 393 (1997)

- [43] Bodenstein M.  
Eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten  
*Z. Phys. Chem.*, **85**, 329–397 (1913)
- [44] Bodenstein M., Lütkemeyer H.  
Die photochemische Bildung von Bromwasserstoff und die  
Bildungsgeschwindigkeit der Brommolekel - aus den Atomen  
*Z. Phys. Chem.*, **114**, 208–236 (1924)
- [45] Chapman D. L., Underhill L. K.  
The interaction of chlorine and hydrogen. The influence of mass.  
*J. Chem. Soc. Trans.*, **103**, 496–508 (1913)
- [46] Semenoff N.  
On the kinetics of complex reactions  
*J. Chem. Phys.*, **7**, 683–699 (1939)
- [47] Семенов Н. Н.  
Кинетика сложных гомогенных реакции  
*Ж. Физ. Хим.*, **17**, 187–214 (1943)
- [48] Snow R. M.  
A chemical kinetics computer program for homogeneous and free-radical  
systems of reactions  
*J. Phys. Chem.*, **70**, 2780–2786 (1966)
- [49] Gear C. W.  
The automatic integration of ordinary differential equations  
*Num. Math.*, **14**, 176–190 (1971)
- [50] Edelson D.  
On the solution of differential equations arising in chemical kinetics  
*J. Comp. Phys.*, **11**, 455–457 (1973)
- [51] Farrow L. A., Edelson D.  
The steady-state approximation: Fact or fiction?  
*Int. J. Chem. Kinet.*, **6**, 787–800 (1974)
- [52] Peters N.  
Numerical and asymptotic analysis of systematically  
reduced reaction schemes for hydrocarbon flames  
*Lecture Notes in Physics*, **241**, 90–109 (1985)
- [53] Peters N., Rogg B. (eds)  
*Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems*  
Springer, Berlin, 1993

- [54] Savage P. E.  
Pyrolysis of a binary mixture of complex hydrocarbons - reaction modeling  
*Chem.Eng.Sci.*, **45**, 859–873 (1990)
- [55] Sundaram K. M., Froment G. F.,  
Accuracy of pseudo-steady-state approximation for radicals  
in thermal cracking  
*Int. J. Chem. Kinet.*, **10**, 1189–1193 (1978)
- [56] Georgakis C., Aris R.  
Diffusion, reaction and the pseudo-steady-state hypothesis  
*Math. Biochem.*, **25**, 237–258 (1975)
- [57] Klonowski W.  
Simplifying principles for chemical and enzyme reaction kinetics  
*Biophys. Chem.*, **18**, 73–87 (1983)
- [58] Тихонов А.Н.  
Системы дифференциальных уравнений, содержащие малые параметры  
при производных  
*Мат. Сборник*, **31**, 575–586 (1952)
- [59] Франк-Каменецкий Д. А.  
Условия применимости метода Боденштейна в химической кинетике  
*Ж. Физ. Хим.*, **14**, 695–700 (1940)
- [60] Саясов Ю. С., Васильева А. Б.  
Обоснование и условия применимости метода квазистационарных  
концентраций Семенова–Боденштейна  
*Ж. Физ. Хим.*, **29**, 802–810 (1955)
- [61] Benson S. W.  
The induction period in chain reactions  
*J. Chem. Phys.*, **20**, 1605–1612 (1952)
- [62] Rice O. K.  
*J. Phys. Chem.*, **64**, 1851 (1960)
- [63] Hesstvedt E., Hov O., Isaksen I. S.A.  
Quasi-steady-state approximations in air pollution modeling:  
Comparison of two numerical schemes for oxidant prediction  
*Int. J. Chem. Kinet.*, **10**, 971–994 (1978)
- [64] Lam S. H., Goussis D. A.  
Understanding complex chemical kinetics with computational singular perturbation  
*Proc. Combust. Inst.*, **22**, 931–941 (1988)

- [65] Lam S. H.  
Using CSP to understand complex chemical kinetics  
*Combust.Sci.Technol.*, **89**, 375–404 (1993)
- [66] Lam S. H., Goussis D. A.  
The CSP method for simplifying kinetics  
*Int. J. Chem. Kinet.*, **26**, 461–486 (1994)
- [67] Goussis D. A.  
On the construction and use of reduced chemical kinetic mechanisms  
produced on the basis of given algebraic relations  
*J. Comput. Phys.*, **128**, 261–273 (1996)
- [68] Hadjinicolaou M., Goussis D. A.  
Asymptotic solution of stiff PDEs with the CSP method:  
The reaction diffusion equation  
*SIAM J. Sci. Comput.*, **20**, 781–810 (1998)
- [69] Massias A., Diamantis D., Mastorakos E., Goussis D. A.  
An algorithm for the construction of global reduced mechanisms with CSP data  
*Combust. Flame*, **117**, 685–708 (1999)
- [70] Massias A., Diamantis D., Mastorakos E., Goussis D. A.  
Global reduced mechanisms for methane and hydrogen combustion with nitric oxide  
formation constructed with CSP data  
*Combust. Theor. Model.*, **3**, 233–257 (1999)
- [71] Valorani M., Najm H. N., Goussis D. A.  
CSP analysis of a transient flame-vortex interaction: time scales and manifolds  
*Combust Flame*, **134**, 35–53 (2003)
- [72] Roussel M. R., Fraser S. J.  
Accurate steady-state approximation:  
Implications for kinetics experiments and mechanism  
*J. Chem. Phys.*, **94**, 7106–7113 (1991)
- [73] Maas U., Pope S. B.  
Simplifying chemical kinetics:  
Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space  
*Combust. Flame*, **88**, 239–264 (1992)
- [74] Maas U., Pope S. B.  
Laminar flame calculations using simplified chemical kinetics based on  
intrinsic low-dimensional manifolds  
*Proc. Combust. Inst.*, **25**, 1349–1356 (1994)
- [75] Maas U.  
Coupling of chemical reaction with flow and molecular transport  
*Appl. Math.*, **40**, 249–266 (1995)

- [76] Golub G. H., Van Loan C. F.  
Matrix computations, second edition  
John Hopkins, Baltimore, 1993
- [77] Gicquel O., Thévenin D., Hilka M., Darabiha N.  
Direct numerical simulation of turbulent premixed flames using  
intrinsic low-dimensional manifolds  
*Combust. Theory Modelling*, **3**, 479–502 (1999)
- [78] Maas U.  
Efficient calculation of intrinsic low-dimensional manifolds  
for the simplification of chemical kinetics  
*Comput. Vis. Sci.*, **1**, 69–81 (1998)
- [79] Eggels R. L. G. M., de Goey L. P. H.  
Mathematically reduced reaction mechanisms applied to  
adiabatic flat hydrogen-air flames  
*Combust.Flame*, **100**, 559–570 (1995)
- [80] Riedel U., Schmidt D., Maas U., Warnatz J.  
Laminar flame calculations based on automatically simplified chemical kinetics  
*Proc. Eutherm. Seminar #35, Compact Fired Heating Systems*  
Leuven, Belgium, 1994
- [81] Blasenbrey T.  
Entwicklung und Implementierung automatisch reduzierter  
Reaktionsmechanismen für die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen  
*Ph.D. Thesis*, Stuttgart University, 2000
- [82] Meisel W. S., Collins D. C.  
Repro-modeling: An approach to efficient model utilization and interpretation  
*IEEE Trans.*, **SMC-3/4**, 349–358 (1973)
- [83] Dunker A. M.  
The reduction and parameterization of chemical mechanisms  
for inclusion in atmospheric reaction-transport models  
*Atm. Environm.*, **20**, 479–486 (1986)
- [84] Stockmayer W. H.  
The steady-state approximation in polymerization kinetics  
*J. Chem. Phys.*, **12**, 143–144 (1944)
- [85] Marsden A. R., Frenklach M., Reible D. D.  
Increasing the computational feasibility of urban air quality models  
that employ complex chemical mechanisms  
*JAPCA*, **37**, 370–376 (1987)



- [86] Spivakovsky C. M., Wofsy S. C., Prather M. J.  
A numerical method for parameterization of atmospheric chemistry:  
Computation of tropospheric OH  
*J. Geophys. Res.*, **95D**, 18433–18439 (1990)
- [87] NIST Chemical Kinetics Database  
<http://kinetics.nist.gov/index.php>
- [88] Leeds Kinetics Database  
csak helyben használható számítógépes adatbázis  
School of Chemistry, The University of Leeds, UK
- [89] Tsang W., Hampson R. F.  
Chemical kinetic database for combustion chemistry 1.  
Methane and related compounds  
*J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15**, 1087–1279 (1986)
- [90] Baulch D. L.  
személyes közlés
- [91] Edelson D., Allara D. L.  
A computational analysis of the alkane pyrolysis mechanism:  
Sensitivity analysis of individual reaction steps  
*Int.J.Chem.Kinet.*, **12**, 605–621 (1980)
- [92] Field R. J., Noyes R. M.  
Oscillations in chemical systems. IV.  
Limit cycle behavior in a model of a real reaction  
*J. Chem. Phys.*, **60**, 1877–1884 (1974)
- [93] Maas U., Pope S. B.  
Implementation of simplified chemical kinetics based on  
intrinsic low-dimensional manifolds  
*Proc. Combust. Inst.*, **24**, 103–112 (1992)
- [94] Ruscic B., Boggs J. E., Burcat A., Császár A. G., Demaison J., Janoschek R.,  
Martin J. M. L., Morton M. L., Rossi M. J., Stanton J. F., Szalay P.G.,  
Westmoreland P.R., Zabel F., Bérces T.  
IUPAC critical evaluation of thermochemical properties of selected radicals.  
Part I.  
*J. Phys. Chem. Ref. Data*, megjelenés alatt