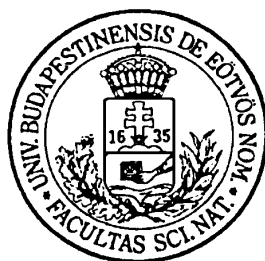


MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**Kémiai folyamatok kinetikájának leírása
részletes reakciómechanizmusok alapján**



Turányi Tamás

ELTE Fizikai-Kémiai Tanszék

Budapest

2003

1. Bevezetés és célkitűzések

A kísérleti gázkinetika módszerei gyorsan fejlődnek, és évente több száz olyan cikk jelenik meg, amelyekben elsőként mérik meg egy elemi reakció sebességi együtthatóját, vagy amelyben új, pontosabb mérési eredményeket közölnek egy korábban már tanulmányozott reakcióról. Az elméleti kémia eljárásai is alkalmasak ma már arra, hogy kiszámítsák velük számos gázfázisú elemi reakció sebességi együtthatójának hőmérséklet- és esetleg nyomásfüggését, valamint megadják a számított eredmények bizonytalanságát. Több kutatócsoport foglalkozik azzal, hogy úgynevezett „kiértékelt kinetikai adatgyűjteményeket” hozzon létre. Ennek során kiválasztják az elemi reakciók egy csoportját, ajánlást tesznek a reakciók sebességi együtthatójának hőmérséklet- és nyomásfüggését leíró kinetikai paraméterekre, és kijelölik azokat a korlátokat, amelyekben – a jelenlegi ismeretek szerint – mindenképpen belül vannak a vizsgált reakciók sebességi együtthatói adott hőmérsékleten és nyomáson.

Az összetett kémiai folyamatokat vizsgáló laboratóriumi mérések során jól meghatározott körülmények között (ismert hőmérséklet, nyomás, áramlási viszonyok, esetleg tartózkodási idő) tanulmányozzák az elemi reakciókból álló reakciórendszerek tulajdonságait. Az elemi reakciókra vonatkozó közlemények és a kinetikai adatgyűjtemények alapján össze lehet állítani olyan részletes reakciómechanizmusokat, amelyek alkalmasak a megfelelő összetett kémiai folyamatok leírására.

A részletes reakciómechanizmusokon alapuló szimulációk felhasználhatók arra, hogy új kémiai ismereteket szerezzünk. A számítások alapján meg lehet becsülni olyan anyagfajták koncentrációját, amelyek az adott rendszerben technikai okokból jelenleg nem mérhetők. A mechanizmusok kinetikai analízise alapján megtudható, hogy melyek az adott körülmények között legfontosabb reakcióutak, és hogy milyen kölcsönhatás van az egyes részfolyamatok között. Égési és légkörkémi folyamatok leírására általánosan használnak részletes reakciómechanizmusokat, de 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 olyan technológiák kifejlesztésére, amelyek alkalmazásakor jobb minőségű terméket állítanak elő, kevesebb melléktermék és szennyezőanyag keletkezése mellett, hatékonyabb energiafelhasználással.

Egy közelmúltban megjelent áttekintő cikk szerint két gátló tényezője van annak, hogy még szélesebb körben használják a részletes reakciómechanizmusokat: az ezeket eredeti alakjukban használó számítógépes modellek túlságosan lassúak, és nincs kidolgozva a reakciómechanizmusok átalakítása gyorsabban számítható alakra; nem tisztázták azt sem, hogy mi a paraméterek bizonytalanságának hatása a számítások eredményére. Az értekezésem előrelépésről számol be ezekben a témákban.

Napjainkban a földgáz égetése központi fontosságú az energiatermelésben és ezzel kapcsolatosan nagy környezetvédelmi probléma a nitrogén-oxidok keletkezése. Ennek ellenére nincsen általánosan elfogadott reakciómechanizmus a metán égésére és a nitrogén-oxidok keletkezésének leírására metánlángokban. A közeljövő általánosan használt energiaforrása a hidrogén égetése lehet, de még ennek az egyik legegyszerűbb égési folyamatnak sem ismerjük számos jellemzőjét. Célul tűztük ki egy olyan reakciómechanizmus elkészítését és vizsgálatát, amely leírja a hidrogén, a szénmonoxid, a metán és az etán égését. Ezt a mechanizmust további reakciókkal kiegészítve leírhatjuk a nitrogén-oxidok képződését is égési rendszerekben. A megfelelő elemi reakciókra vonatkozó irodalmi adatok hiányosságai és ellentmondásai miatt végleges és biztos reakciómechanizmus nem adható meg, de

törekedtünk arra, hogy a létrehozandó mechanizmus a lehető legnagyobb mértékben támaszkodjon az elemi reakciókra vonatkozó mérési adatokra.

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

Célul tüztük ki annak vizsgálatát, hogy a metánláng szimulációjának eredményei milyen mértékben bizonytalanok a kinetikai és termodinamikai adatok bizonytalansága miatt. Meg akartuk azt is határozni, hogy pontosan mely paraméterek bizonytalansága okozza a számítási eredmények bizonytalanságát. Érdekes és fontos ismeret az is, hogy adott modell esetén melyek a legkisebb és legnagyobb megkapható értékei egy szimulációs eredménynek, ha a modell paramétereit tetszés szerint változtatjuk azok bizonytalansági tartományán belül.

A reakciókinetikában központi fontosságú módszer az érzékenységanalízis, amely arra ad választ, hogy a felhasznált paraméterek megváltoztatása esetén hogyan változnak meg a számított eredmények. Egyes esetekben azt tapasztalták, hogy a vizsgált reakciókinetikai modellek érzékenységi függvényei egymáshoz hasonló lefutásúak. Erről az észlelésről kevés közlemény jelent meg, és azok is ellentmondásosak voltak. Ez azért is sajnálatos, mert az érzékenységi függvények hasonlóságának jelensége szorosan kapcsolódik a reakciómechanizmusok kifejtéséhez, kinetikai vizsgálatához és megfelelő részmechanizmusok kiválasztásához. Célunk volt, hogy megértsük a reakcióérzékenységek hasonlóságának okait, hogy mely reakciókinetikai modellek esetén várható ilyen viselkedés, és hogy milyen következményekkel jár ez a jelenség.

A legtöbb gyakorlatban fontos kémiai folyamat esetén a koncentrációk és a hőmérséklet helyről helyre változnak. A fotokémiai levegőszennyezés és a lángok a mindennapi életben fontos képviselői az ilyen reakciókinetikai rendszereknek. Egyes esetekben a koncentrációk és a hőmérséklet csak egy, illetve két térkoordináta irányában változnak; a megfelelő modelleket egydimenziósnak, illetve kétdimenziósnek nevezik. Ilyen modellek még szimulálhatók részletes reakciómechanizmusokkal, azonban háromdimenziós vagy gyors eredményt kívánó (például valós idejű) szimulációknak mindenképpen redukált kinetikai modelleken kell alapulniuk. Az ideális esetben a redukált modell alapján végzett számítás sokkal gyorsabb, de az eredmények csaknem azonosak a részletes mechanizmus alapján kapottakkal.

Egy reakciókinetikai modellben nagyon különböző sebességű részfolyamatok lehetnek, és erre vezethetők vissza az olyan klasszikus kinetikai egyszerűsítő elvek, mint az állandókoncentráció-közelítés, a gyorssegysúly-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. Célunk volt, hogy megértsük a kvázistacionárius közelítés lényegét. A kvázistacionárius közelítés alkalmazása szempontjából az a legfontosabb, hogy adott reakciómechanizmus és reakciókörülmények között ki tudjuk jelölni azokat az anyagfajtákat, amelyekre alkalmazható a kvázistacionárius közelítés.

A kvázistacionárius közelítés és a többi kinetikai egyszerűsítő elv alkalmazásával olyan vázmodellek állíthatók elő, amelyek a kezdeti feltételek egy szűkebb tartományában a részletes mechanizmuséhoz hasonló eredményt adnak. Hagyományosan a vázmodelleket

tekintik a legegyszerűbb kinetikai mechanizmusoknak, de gyakran még az ezeket felhasználó szimulációk is elfogadhatatlanul sok számítógépidőt igényelnek. Ez a helyzet akkor, ha a modellnek nagyon gyorsan kell eredményt adnia, például mert a feladat számítógépes folyamatirányítás vegyi üzemben, vagy szennyezőanyag terjedésének és átalakulásainak számítása katasztrófhelyzetben. Bonyolult geometriájú modellek is gyakran csak nagyon gyorsan számítható reakciókinetikai részmodell esetén adnak elfogadható időn belül eredményt.

A részletes reakciómechanizmusokat úgy akartuk átalakítani, hogy a számított eredmények csaknem azonosak maradjanak, de a számítási idő jelentősen csökkenjen. Az irodalomban talákoztunk a repromodellezésnek nevezett módszerrel, amely szerint nagy számú modellszámítás eredményét illesztett függvényvel írják le, és ezt a függvényt használják a további szimulációknál. Célunk volt ennek az eljárásnak a továbbfejlesztése és sokoldalú alkalmazása a reakciókinetikában, hogy ilyen módon pontos és nagyon gyorsan számítható reakciókinetikai modelleket lehessen előállítani.

2. Eredmények

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

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 anyagfajtát 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://garfield.chem.elte.hu/Combustion/Combustion.html> honlapról.

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 mechanizmus, 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 széles hőmérséklet-tartományban jelentősen különböznek egymástól. Ez azt mutatja, hogy a metán égésének reakciókinetikáját még nem ismerjük kellő pontossággal.

2. Új reakciómechanizmus nitrogén-oxidok keletkezésének leírására lángokban

A metánoxidációs mechanizmust kiegészítettük egy olyan részmechanizmussal, amely a nitrogén-oxidok keletkezését 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.

Minden kísérleti körülménynél érzékenységanálízissal 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. A lokális érzékenységi együtthatók felhasználásával **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.**

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 CH₂ 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 CH₂ (jelölése: CH₂(S)), a triplétt CH₂, a CH₂OH és CH₂CHO gyökök képződési entalpiáit, valamint a következő reakciólépések sebességi paramétereit: $O_2 + H = OH + O$, $O_2 + H + M = HO_2 + M$, $CO + OH = CO_2 + H$, $H + CH_3 + M = CH_4 + M$, $CH_3 + OH = CH_2(S) + H_2O$, $C_2H_2 + OH = C_2H + H_2O$, $C_2H_2 + CH = C_2H + CH_2$ és $H + CH_2 = CH + H_2$.**

4. A reakcióérzékenységek hasonlósága

Számos homogén, időfüggő reakciókinetikai 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, egydimenziós 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. Ezen azt értették, hogy a paraméterek meghatározzák a számított hőmérsékletet, és a számított hőmérséklet meghatározza a modell összes eredményét.

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 vizsgáltuk: adiabatikusan számított és az adiabatikusan számíthatóhoz rögzített hőmérsékletprofillal. **Megállapítottuk, hogy hidrogén–levegő elegyek adiabatikus homogén robbanására jól teljesül mindhárom fenti hasonlóság. Rögzített hőmérsékletprofilú robbanásoknál egyes paraméterekre lokális hasonlóságot tapasztaltunk. Adiabatikus égőfej stabilizálta lángok esetén mindhárom hasonlóságot észleltük, de csak bizonyos 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_I -dimenziós hiperfelületet közelítenek meg, és a rendszer dinamikája n_I 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 ha a kinetikai változásokat a komponentérben lassú sokaságok mentén haladó mozgás jellemzi, és a lassú sokaságok helye kevésbé változik meg a paraméterek kis megváltoztatására, akkor az érzékenységi mátrix rangja kisebb vagy egyenlő a lassú sokaság dimenziójánál, és az érzékenységi együtthatók lokálisan hasonlóak lehetnek. Skálaviszony-törvény akkor jelenik meg, ha a szimuláció trajektóriája egydimenziós sokaság mentén halad. A Greenfüggvény-mátrix számításával megmutattuk, hogy a hidrogén–levegő elegyek adiabatikus robbanásának modelljében a hőmérséklet nem domináns változó.**

4.2. Az érzékenységi együtthatók globális hasonlósága következtében, 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 a globális hasonlóság megjelenik, ha az érzékenységi együtthatók lokálisan hasonlóak 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. **Megállapítottuk, hogy az érzékenységi vektorok korrelációjának vizsgálata új eszköz a reakciómechanizmusok analízisére.** Kimutattuk, hogy szabadon terjedő hidrogén–levegő–lángok esetén a lángsebesség érzékenységi vektora a lángfrontban a hidrogénatom és a víz koncentráció-érzékenységi vektorával korrelál, és ezt a jelenséget kinetikai alapon értelmeztük.

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 adja;** (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 megfelelő 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 alkalmazása során egyes anyagfajták (az ún. kvázistacionárius anyagfajták) koncentrációját a többi anyagfajta koncentrációjából számítjuk algebrai összefüggésekkel, míg a többi anyagfajta koncentrációját differenciálegyenletek megoldásával kapjuk. A kvázistacionárius közelítés sikeres alkalmazásakor 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 anyagfajta 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 koncentrációváltzási sebességének szorzata.** Ez érthetővé teszi, hogy miért alkalmazható a kvázistacionárius közelítés sikeresen olyan szélsőséges esetekben is, mint amikor nagyon rövid élettartamú anyagfajta koncentrációja gyorsan változik (robbanások), és amikor hosszú élettartamú anyagfajta koncentrációja nagyon lassan változik (polimerizáció). **A helyi hiba számítása alapján javasoltunk egy eljárást a kvázistacionárius anyagfajta kiválasztására,** ami elősegíti a kvázistacionárius közelítés sikeres alkalmazását a reakciókinetikai modellezésben.

6. Gyors reakciókinetikai számítások repromodellezés alapján

Kifejlesztettünk egy eljárást, amelynek segítségével a reakciómechanizmusokat gyorsan számítható differenciaegyenlet-rendszerre lehet átalakítani úgy, hogy polinomokat illesztünk nagy számú szimuláció eredményére. Ez a reakciókinetikai alkalmazása a repromodellezésnek nevezett módszernek. Levezettünk és alkalmaztunk egy eljárást nagy adatkészletek illesztésére ortonormált polinomokkal és egy másik eljárást 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 Δt időlépést.
- Több ezer, homogén szimulációt hajtunk végre úgy, hogy a szimulációk kezdeti értéke jellemző legyen a repromodell későbbi felhasználásának körülményeire. Adatbázisban rögzítjük a koncentrációk megváltozását minden Δt időlépés után.
- Az adatbázisban gyűjtött adatokra illesztjük azt a \mathbf{G} függvényt, amely leírja a koncentrációk megváltozását Δt 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.
- Homogén szimulációk esetén a koncentráció–idő görbéket a \mathbf{G} függvény rekurzív hívásával kaphatjuk meg, míg inhomogén koncentráció- és hőmérséklet-eloszlást számító reakciókinetikai modelleknél a \mathbf{G} függvény a kémiai forrástag szerepét töltheti be.

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 húszezer $\mathbf{c}(t)$, $\mathbf{c}(t+\Delta t)$ 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-rendszere hatvanszor gyorsabban, de a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásához képest kis eltéréssel szolgáltatja a koncentráció–idő görbéket.

6.2. 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:

(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 meghatározunk egy Δt időlépést.

(b) Több ezer, homogén szimulációt hajtunk végre az eredeti teljes mechanizmussal úgy, hogy a szimulációk kezdeti értéke jellemző legyen a repromodell későbbi felhasználási körülményeire. Minden Δt 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 Δt idő elteltével. G_2 a lassú sokaság alakját leíró függvény, amely az eredeti reakciókinetikai modell összes változójának az értékét adja meg az n_1 számú kiválasztott változó értékének ismeretében. G_1 és G_2 tetszőleges alakú, alkalmas függvény lehet.

(d) 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. Inhomogén koncentráció- és hőmérséklet-eloszlást számító reakciókinetikai modelleknél a G_1 és G_2 függvények a kémiai forrástag szerepét tölthetik be.

A fenti módszert alkalmaztuk a nedves CO–levegő elegy gyulladásának leírására. A reakció mechanizmusa 13 anyagfajta 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 a fent leírt eljárás a leghatékonyabb a reakciókinetikai szimulációk felgyorsítására, miközben a kapott eredmények néhány százalékon belül megegyeznek a teljes mechanizmussal kapott eredményekkel.

A reakciókinetikai 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 modellel számított sűrűségértékek minden időpontban nagyon jól egyeztek egymással, de a repromodellen alapuló szimuláció 100-szor gyorsabb volt.

3. Az eredmények hasznosítása

Magyarországon ma a megtermelt villamos energia csaknem fele a földgáz égéséből származik, és környezetvédelmi problémát okoz, hogy ennek során szennyezőanyagok keletkeznek. A nitrogén-oxidok például a levegőbe jutva fotokémiai levegőszennyezést és savas esőt okozhatnak. A elmúlt évtizedek égéstudományi kutatásai bebizonyították, hogy ugyanazt az energiamennyiséget sokkal inkább környezetbarát módon is meg lehet termelni, ha az égető-berendezések tervezéséhez felhasználják a legújabb tudományos eredményeket, elsősorban a reakciókinetika új eredményeit. Az ipari kutatások más területein is általános tapasztalat, hogy számos környezetvédelmi, égéstechnológiai, anyagtudományi és vegyipari problémát csak részletes reakciómechanizmus felhasználásával lehet igazán hatékonyan megoldani.

A részletes reakciómechanizmusok gyakorlati felhasználása három lépésből áll:

- megfelelő reakciómechanizmus létrehozása az elemi reakciókra vonatkozó kísérleti és elméleti eredmények alapján;
- a reakciómechanizmus vizsgálata és alkalmazhatósága korlátainak meghatározása;
- a mechanizmus felhasználása olyan szimulációs modellben, amely hatékony segítséget ad környezetvédelmi és ipari feladatok megoldására.

Az értekezés mindhárom területen bemutat új eredményeket. Az általunk létrehozott új reakciómechanizmus leírja a hidrogén, a szénmonoxid, a metán és az etán égését, valamint a nitrogén-oxidok képződését ezen égések folyamán. A mechanizmus a világhálón elérhető és közvetlenül felhasználható a megfelelő szimulációk során. Tudomásunk van arról, hogy ezt a mechanizmust már használták is sikeresen égéstechnológiai kutatásokban.

Bizonytalanságanalízissel vizsgáltuk, hogy mennyire megbízhatók a metánláng-szimulációs eredmények, és hogy mely kinetikai és termodinamikai paraméterek bizonytalansága okozza a számított eredmények bizonytalanságát. Az előbbi az égési mechanizmusok gyakorlati alkalmazóinak fontos, az utóbbi pedig segíti a reakciókinetikai és a termodinamikai alapkutatókat. Az összetett reakciókinetikai modellek bizonytalanságanalízise alapján ugyanis megadható, hogy mi a felhasználó szempontjából kívánatos pontossága egy-egy kinetikai vagy termodinamikai adatnak, tehát mi a pontossági követelmény a kutatások során.

Az ipari vagy környezetvédelmi szimulációs gyakorlatban a reakciókinetikai részmodell csaknem mindig egy néhány reakciólépésből álló vázmechanizmus. Ennek az az oka, hogy a részletes reakciómechanizmuson alapuló szimuláció gyakran elfogadhatatlanul lassú. A hagyományos módon a részletes reakciómechanizmusok az ún. kinetikai egyszerűsítő elvek felhasználásával alakíthatók át vázmechanizmussá. Ezen elvek közül a kvázistacionárius közelítés volt mindig is a legrejtélyesebb és a legtöbb problémát okozó. Az értekezésben megadunk egy eljárást a kvázistacionárius anyagfajták kiválasztására, és a kvázistacionárius közelítés hibájának becslésére. Ez segít abban, hogy részletes reakciómechanizmust gyorsan és eredményesen átalakítsanak át vázmechanizmussá.

A vázmechanizmuson alapuló szimuláció is gyakran túl lassú. Megmutattuk, hogy a repromodellezés nagyon hatékony eljárás lehet reakciókinetikai szimulációk gyors végrehajtására. Egyes általunk vizsgált esetekben a repromodellezés alkalmazásával a szimuláció sebessége több ezerszeresére nőtt. Ilyen módon sokáig megoldhatatlannak hitt feladatok a gyakorlatban megoldhatóvá válhatnak, és az elemi reakciókon alapuló reakciókinetikai ismeretek felhasználhatók környezetvédelmi és ipari problémák megoldására.

4. Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. Turányi T., Tomlin A. S., Pilling M. J.
On the error of the quasi-steady-state approximation
J. Phys. Chem., **97**, 163–172(1993)
2. Turányi T., Tóth J.
Comments to an article of Frank-Kamenetskii on the Quasi Steady State Approximation
Acta Chim. Hung., **129**, 903–914(1992)
3. Turányi T.
Parameterization of reaction mechanisms using orthonormal polynomials
Computers Chem., **18**, 45–54(1994)
4. Turányi T.
Application of repro-modelling for the reduction of combustion mechanisms
Proc. Combust. Inst., **25**, 948–955(1995)
5. 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
6. 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)
7. 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)
8. 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)
9. Turányi T., Zalotai L., Dóbbé 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)
10. Zsély I. Gy., Zádor J., Turányi T.
Similarity of sensitivity functions of reaction kinetic models
J. Phys. Chem. A, **107**, 2216–2238 (2003)

11. 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)
12. 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)

5. Az értekezés témájához kapcsolódó további közlemények

1. 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)
2. 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)
3. Turányi T.
Reakciórendszerek kinetikájának számítógépes vizsgálata
Kémiai Közlemények, **75**, 97–110(1992)
4. 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)
5. 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)
6. 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)
7. Dóbe 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 CH_2OH
J. Phys. Chem, **100**, 19864–19873(1996)
8. Turányi T.
Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry
Reliability Engineering & System Safety, **57**, 41–48(1997)

9. Turányi T., Rabitz H.
Local methods
in: 'Sensitivity analysis', eds: Saltelli A., Chan K., Scott E. M.
Wiley, Chichester, 2000, pp. 81–99
10. Zsély I. Gy., Turányi T.
Investigation and reduction of two methane combustion mechanisms
Archivum Combustionis, **21**, 173–177(2001)
11. 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)
12. 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
13. Büki A., Perger T., Turányi T., Maas U.
Repro-modelling based generation of intrinsic low-dimensional manifolds
J. Math. Chem., **31**, 345–362(2002)
14. 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)
15. 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
16. J. Zádor, I. Gy. Zsély, T. Turányi, M. Ratto, S. Tarantola, A. Saltelli
Local and global uncertainty analyses of a methane flame model
kézirat előkészületben
17. 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>

5. Az értekezés témájához kapcsolódó előadások és poszterek nemzetközi konferenciákon

1. Tomlin A. S., Turányi T., Pilling M. J.
Mechanism reduction of complex chemical systems
Royal Society of Chemistry 1991 Autumn Meeting
York, UK, 24-26 September 1991
(poszter)
2. Pilling M. J., Tomlin A. S., Merkin J. H., Brindley J., Turányi T.
Techniques for reducing chemical mechanisms
for process simulation and optimisation
1992 IChemE Research Event,
Manchester, UK, 8-10 January, 1992
(poszter)
3. Turányi T.
Application of repro-modelling for the reduction of combustion mechanisms
25th International Symposium on Combustion
Irvine, USA, 31st July-5th August, 1994
(poszter)
4. Clague A., Turányi T., Pilling M. J.
Creation, validation and reduction of a comprehensive mechanism of
NO_x chemistry in methane flames
25th International Symposium on Combustion
Irvine, USA, 31st July-5th August, 1994
(poszter)
5. Turányi T.
Extremely fast kinetic simulations using parameterized mechanisms
13th International Symposium on Gas Kinetics
Dublin, Ireland, 11-16th September, 1994
(poszter)
6. Dóbbé S., Turányi T., Bérces T., Márta F.
Kinetics of the reaction $\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH}$
The heat of formation of hydroxymethyl radical revisited.
13th International Symposium on Gas Kinetics
Dublin, Ireland, 11-16th September, 1994
(poszter)
7. Turányi T.
KINALC: A program for the kinetic analysis of gas phase reaction systems
Bodenstein'95 Symposium: Gas Phase Chemical Reaction Systems
25th-28th July, 1995, Heidelberg, Germany
(meghívott poszter)

8. Turányi T.
Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry
SAMO 95 (Sensitivity Analysis of Model Output)
Belgirate, Italy, 25th-27th September, 1995
(meghívott előadás)
9. Clague A., Hughes K. J., Pilling M. J., Turányi T.
Development and testing of a comprehensive chemical mechanism
for the oxidation of methane
26th International Symposium on Combustion
Naples, Italy, July 28 - August 2, 1996
(poszter)
10. T. Turányi
KINALC: A program for the kinetic analysis of gas-phase reaction systems
26th International Symposium on Combustion
Naples, Italy, July 28 - August 2, 1996
(poszter)
11. Turányi T.
KINALC: a program for the kinetic analysis of gas-phase systems
14th International Symposium on Gas Kinetics
Leeds, UK, 7-12th September, 1996
(poszter)
12. Tomlin A.S., Clague A.R., Pilling M.J., Turányi T.
Extension of a comprehensive methane oxidation mechanism
to investigate nitrogen species profiles in flames
14th International Symposium on Gas Kinetics
Leeds, UK, 7-12th September, 1996
(poszter)
13. Turányi T.
Reduction of reaction mechanisms on the basis of the repro-modelling approach
Workshop on the numerical aspects of reduction in chemical kinetics
2nd September, 1997, CERMICS, Paris
(meghívott előadás)
14. Turányi T.
Development of chemical kinetic models using sensitivity analysis
SAMO 98: Second International Symposium on Sensitivity Analysis of Model Output.
Venice, Ca' Dolfin April 19-22-1998
(meghívott előadás)
15. Turányi T., Büki A., Maas U.
Repro-modelling based generation of intrinsic low-dimensional manifolds
7th Conference on Numerical Combustion
York, UK, 31st March, 1998
(meghívott előadás)

16. Tarsoly I., Turányi T., Dóbbé S., Bérces T.
Testing and analysis of a detailed mechanism for methanol combustion
27th International Symposium on Combustion
Boulder, USA, August 2-7, 1998
(poszter)
17. Turányi T., Büki A., Maas U.
Repro-modelling based generation of intrinsic low-dimensional manifolds
27th International Symposium on Combustion
Boulder, USA, August 2-7, 1998
(poszter)
18. Turányi T.
Repro-modelling based reduction of reaction mechanisms
International workshop on combustion modeling
Zacatecas, Mexico, 16-18 November, 1998
(meghívott előadás)
19. Turányi T.
Applications of local sensitivity analysis in chemical kinetics
SAMO: Summer School on Sensitivity Analysis of Model Output.
Venice, San Servolo, 25-30 July, 1999
(meghívott előadás)
20. Turányi T.
Local sensitivity analysis of models of oscillatory reactions.
Ph.D. Summer School 1999:
Modelling Nonlinear Dynamics in Complex Chemical and Biological Systems
H. C. Ørsted Institute, Copenhagen, Denmark, June 22, 1999
(meghívott előadás)
21. Turányi T.
The repro-modelling approach
Workshop on Dimension Reduction in Chemical Kinetics
Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, June 26-28, 2000
(meghívott előadás)
22. Turányi T., Dóbbé S., Bérces T.
Sensitivity analysis of a comprehensive mechanism for methanol flames
28th International Symposium on Combustion
Edinburgh, Scotland, July 30 - August 4, 2000
(poszter)
23. Zsély I. Gy., Turányi T., Bajaj P., Gass J.
Investigation of the performance of several methane reaction mechanisms in rich flames
28th International Symposium on Combustion
Edinburgh, Scotland, July 30 - August 4, 2000
(poszter)

24. Obieglo A., Gass J., Büki A., Turányi T.
PDF simulation with repro-modelling of a turbulent non-premixed hydrogen jet flame
28th International Symposium on Combustion
Edinburgh, Scotland, July 30 - August 4, 2000
(poszter)
25. Turányi T.
Effect of the uncertainty of kinetic and thermodynamic data
on methane flame simulation results
International Seminar organized by the Hungarian Section of The Combustion Institute
Budapest, 21st November, 2001
(előadás)
26. Zádor J., Zsély I. Gy., Turányi T.
Sensitivity analysis of chemical kinetic systems with large time scale separation
Methods for Realistic Modelling of Large and Complex Chemical Systems
Theme School in the ESF Reactor Program
Odense, Denmark, May 30 – June 2, 2002
(meghívott előadás)
27. Nagy T., Turányi T., Pilling M.J.
A reduced mechanism for the tropospheric degradation of isoprene
Nonlinear phenomena in chemistry; ESF REACTOR workshop
Budapest, 24-27 January, 2003
(poszter)
28. Zádor J., Turányi T., Pilling M.J.
Quantitative assessment of uncertainties for a model of tropospheric ethene oxidation
Nonlinear phenomena in chemistry; ESF REACTOR workshop
Budapest, 24-27 January, 2003
(poszter)
29. Zsély I. Gy., Zádor J., Turányi T.
Local and global similarity of sensitivity vectors of complex kinetic systems
Nonlinear phenomena in chemistry; ESF REACTOR workshop
Budapest, 24-27 January, 2003
(poszter)
30. Zsély I. Gy., Zádor J., Turányi T.
Local and global similarity of sensitivity vectors of combustion kinetic models
3rd Mediterranean Combustion Symposium
Marrakech, Morocco, June 8-13, 2003
(előadás)

6. Előadások magyar tudományos üléseken

1. Turányi T.
Reakciórendszerek kinetikájának számítógépes vizsgálata
MTA Fizikai-Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottsága ülése
Budapest, 1992. március 17.
2. Turányi T.
Részletes reakciókinetikai modellek felhasználása égések szimulációjánál
Combustion Institute Magyar Nemzeti Bizottsága ülése
Budapest, 1995. április 18.
3. Turányi T.
Gyors reakciókinetikai szimulációk. Elértük a sebességhatárt?
MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsága ülése
Gyöngyöstarján, 1996 április 25.
4. Turányi T.
A metanol égésének modellje
Combustion Institute Magyar Nemzeti Bizottsága és a CUSTNET együttes ülése
Budapest, 1999. március 19.
5. Turányi T., Zalotai L., Dóbbé S., Bérces T.
A kinetikai és termodinamikai adatok bizonytalanságának hatása
metánlángok szimulációjának eredményére
MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsága ülése
Balatonalmádi, 2001. április 26.
6. Turányi T.
A reakcióérzékenységek lokális és globális hasonlósága
MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsága ülése
Gyöngyöstarján, 2002. október 24.
7. Turányi T.
Reakció-diffúzió rendszerek modellezése
részletes kémiai mechanizmusok felhasználásával
MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsága ülése
Balatonalmádi, 2003. április 24.

Turányi Tamás 95 tudományos előadás és konferenciaposzter szerzője vagy társszerzője, 68 tudományos közleménye jelent meg vagy fogadták el közlésre, és ezekre 660 független hivatkozást kapott.

A teljes felsorolások az alábbi világháló oldalakon találhatóak:

előadások: <http://garfield.chem.elte.hu/Turanyi/ttlec.html>
közlemények: <http://garfield.chem.elte.hu/Turanyi/ttpub.html>
hivatkozások: <http://garfield.chem.elte.hu/Turanyi/ttcits.txt>