

Reakciósebességi paraméterek meghatározása közvetlen és közvetett mérések együttes felhasználásával

TURÁNYI Tamás,^{a,*} ZSÉLY István Gyula,^a NAGY Tibor,^{a,b} VARGA Tamás^a és PÁLVÖLGYI Róbert^a

^a Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Kémiai Intézet, Reakciókinetikai Laboratórium, Pf. 32, 1518 Budapest, Magyarország

^b present address: University of Basel, Department of Chemistry, Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel, Switzerland

1. Bevezetés

A reakciókinetikában a mérések egyik lehetséges felosztása a közvetlen (direkt) és közvetett (indirekt) mérések megkülönböztetése. A direkt méréseknél a reakciókörülményeket úgy választják meg, hogy a mért jelet lehetőleg egyetlen elemi reakció sebessége határozza meg, tehát ennek a reakciónak a sebességi paraméterei a mérési adatokból közvetlenül meghatározhatók. Az indirekt méréseknél a mérési eredmények több reakciólépés sebességi paramétereitől függenek. Ezeket az adatokat csak úgy lehet értelmezni, ha azokat összehasonlítják egy részletes reakciómechanizmuson alapuló, a kísérleti körülményeknek megfelelő szimuláció eredményével. A léghőkémiában ilyen közvetett mérések a szmogkamra-kísérletek, míg az égéskémiában ilyen típusú mérések a gázelegyek gyulladási idejének vagy lamináris lángsebességének meghatározása.

Az irodalomban található részletes reakciómechanizmusok nagyrészt direkt mérések eredményein alapulnak. A mechanizmus létrehozása során olyan elemi reakciókat keresnek, amelyek együttesen megfelelnek annak a követelménynek, hogy az ismert kiindulási anyagokból az ismert végtermékek keletkezzenek. Ezután megnézik, találhatók-e olyan közlemények, amelyek tartalmazzák ezen elemi reakciók sebességi paramétereinek meghatározását közvetlen mérésekkel. Ha egyes reakciólépésekre ilyen adatok nem találhatók, akkor vagy a mechanizmus összeállítója maga végez el közvetlen méréseket, vagy – gyakrabban – a hiányzó sebességi paramétereket analóg reakciók vagy elméleti számítások alapján becsüli. Számos gázfázisú elemi reakció sebességi együtthatójának hőmérséklet- és esetleg nyomásfüggését leíró sebességi paramétereket határozták már meg direkt módszerekkel. A meghatározott sebességi együttható bizonytalansága általában $\pm 25\%$ és hármas faktor között van.¹ A legfejlettebb, kvantumkémiai számításokon és átmenetiállapot-elméleten alapuló elméleti sebességi együttható meghatározások bizonytalansága szintén mintegy hármas faktornak felel meg,^{2,3} tehát a legjobbnak tartott értékhez képest annak háromszorosa vagy egyharmada sem kizárható.

A közvetlen méréseken és az elméleti számításokon alapuló sebességi paraméterek viszonylag nagy bizonytalanságának az a következménye, hogy az ezeket a paramétereket felhasználó reakciómechanizmusokkal általában nem lehet reprodukálni a közvetett mérések eredményét. Az egyes összetett kémiai reakciókat leíró, általánosan használt reakciómechanizmusok emiatt általában úgy készülnek,

hogy egyes sebességi együtthatókat önkényesen, a bizonytalansági tartományukon belül addig változtatnak, mígnem a kapott mechanizmussal reprodukálni lehet a közvetett mérések eredményét.

Ettől az általánosan használt módszertől eltérő megközelítést javasoltak Michael Frenklach és munkatársai a múlt század nyolcvanas éveiben.⁴⁻⁶ Ezzel a megközelítéssel fejlesztettek ki egy új metán égési mechanizmust az USA Gázkutató Intézet (Gas Research Institute, GRI) támogatásával, ezért ez az eljárás „GRI mechanizmus-módszer” néven is ismeretes. A módszer továbbfejlesztéséről és elméleti vizsgálatáról Frenklach és munkatársai számos cikket írtak.⁷⁻¹² A módszert más irányba fejlesztette tovább Frenklach egyik tanítványa, Hai Wang. Munkatársaival egy sor cikket közölt, amelyekben a módszert alkalmazták további kémiai rendszerekre és metodikailag is továbbfejlesztették.¹³⁻¹⁸

A Frenklach és munkatársai, valamint Wang és munkatársai által kifejlesztett módszer első lépése, hogy egy kiindulási mechanizmust állítanak össze a direkt mérések alapján. Ezek után kiválasztanak néhány (nagyságrendileg 10–80) közvetett mérési adatot; ezeket optimalizációs célértéknek nevezik. Érzékenyséگانalízissel kiválasztanak néhány sebességi paramétert (néhány elemi reakció A preexponenciális tényezőjét illetve harmadiktest-ütközési hatékonysági együtthatóját), amelyek változtatása nagymértékben képes megváltoztatni az optimalizációs célok számított értékét. Az így kiválasztott paramétereket aktív paramétereknek nevezik. Az aktív paraméterekhez az irodalmi ismeretek alapján alsó és felső határértékeket rendelnek. A következő lépésben egy gradiens- vagy szimplex-módszer alkalmazásával az aktív paramétereket addig változtatják a határértékeiken belül, mígnem az optimalizált mechanizmus alapján jól lehet közelíteni a célértékeket.

A fenti módszernek több hiányossága van. Az optimalizált paraméterértékek gyakran egybeesnek az aktív paraméterek alsó vagy felső határával. Ez kémiailag azért nem reális, mert az előzetes irodalmi ismeretek alapján az aktív paraméterek kiindulási értékének van a legnagyobb valószínűsége és a szélsőséges értékek valószínűsége csaknem nulla. További hátrány, hogy csak néhány típusú sebességi paramétert (A-faktort és harmadiktest-ütközési hatékonysági együtthatót) optimalizálnak, emiatt a kapott paraméterkészleteknek nincs fizikai értelmük. Ez különösen akkor hátrányos, ha a reakciómechanizmust olyan körülmények között akarják alkalmazni, amelyekre nem történt optimalizáció.

* Tel.: +36-1-372-2500; fax: +36-1-372-2548; e-mail: turanyi@chem.elte.hu

Az általunk kifejlesztett módszer bizonyos fokig hasonló a fent idézett cikkekben leírt módszerhez, de számos különbséget is mutat. Az optimalizálással megközelítendő eredmény nálunk nem néhány kiválasztott optimalizálási célérték, hanem nagyszámú közvetlen és közvetett kísérlet mérési adatsora. Az aktív paraméterek közé bevesszük az optimalizálásba bevont reakciólépések minden fontos sebességi paramétereit. Jelen közleményben egy átfogó leírást adunk a módszerről, amelynek részletesebb leírása a csoportunk által a közelmúltban közölt cikkekben olvasható.¹⁹⁻²³

A módszert két kémiai rendszer egyes kritikus reakciólépései sebességi paramétereinek meghatározásán keresztül mutatjuk be. Ez a két rendszer a hidrogén gyulladási idejének számítása a második gyulladási határ közelében, valamint a ciklohexán és 1-hexén hóbomlási kinetikájának meghatározása.

2. A módszer áttekintése

2.1. A felhasználandó kísérleti adatok és az aktív paraméterek kiválasztása

A vizsgálandó kémiai rendszerhez az irodalmi előzmények alapján keresni kell megfelelő reakciómechanizmust (vagy magunknak kell ilyet kifejleszteni). Össze kell gyűjteni a rendszerhez tartozó valamennyi közvetett mérési adatot. Érzékenységtanálízis felhasználásával azonosítani lehet, mely reakciók sebességi paramétereit lehet az adott mérési adatokból pontosabban meghatározni. Ezek a sebességi paraméterek lesznek az optimalizáció aktív paraméterei.

2.2. A közvetlen mérési adatok kiválasztása

A reakciókinetikai, illetve azon belül a gázfázisú reakciókinetikai irodalomban nagyszámú olyan cikk található, amelyek egy elemi reakció kísérletileg meghatározott sebességi együtthatóját tartalmazzák több tucat, vagy akár több száz kísérleti körülménynél. A kísérletek során jellemzően változtatták a hőmérsékletet, a nyomást, a puffergáz anyagi minőségét és egyéb kísérleti körülményeket. Összegyűjtjük az összes olyan közvetlen kísérleti adatot, amely az aktív paraméterekhez tartozik.

2.3. A sebességi paraméterek bizonytalansági tartományának meghatározása

A közvetlen kísérletek lehetővé teszik, hogy a vizsgált hőmérséklettartományban egy-egy adott hőmérsékleten k^{\min} és k^{\max} , minimális illetve maximális elfogadható sebességi együttható értékeket jelöljünk ki. Általában a k^{\min} és k^{\max} határokat úgy jelölik ki, hogy azok logaritmikusan skálán szimmetrikusan helyezkedjenek el a k^0 legvalószínűbbnek tartott értékhez képest. Ez megfelel annak, hogy a sebességi együtthatót valamilyen szorzófaktor szerint tekintjük bizonytalannak. A gázkinetikai adatgyűjteményekben a sebességi együttható bizonytalanságát az f hőmérsékletfüggő bizonytalansági paraméterrel jellemzik, amit a következőképpen definiálnak:

$$f(T) = \log_{10}(k^0(T)/k^{\min}(T)) = \log_{10}(k^{\max}(T)/k^0(T)) \quad (1)$$

Ha feltételezzük, hogy a határértékek a k^0 legvalószínűbb

értékhez képest 3σ -val térnek el, akkor az f bizonytalansági paraméterből egy adott hőmérsékleten $\ln k$ szórása meghatározható:²⁴

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

A gázkinetikában a sebességi együttható hőmérsékletfüggését legáltalánosabb módon a $k=A\{T\}^n \exp(-E/RT)$ kiterjesztett Arrhenius-egyenlettel írják le. Ezekben az egyenletekben a $\{ \}$ jelölés a bezárt fizikai mennyiség adott mértékegységek melletti számértékét adja meg. A $\kappa(T) := \ln \{k(T)\}$, $\alpha := \ln \{A\}$ és $\varepsilon := E/R$ transzformált paraméterek alkalmazásával megadható¹⁹ az összefüggés $\ln k$ szórásnégyzete ($\sigma_{\kappa}^2(T)$) és az α , n , és ε transzformált Arrhenius-paraméterek kovariancia mátrixának elemei között, ahol az r értékek a megfelelő korrelációs együtthatók:

$$\sigma_{\kappa}^2(T) = \sigma_{\alpha}^2 + \sigma_n^2 T^{-2} + \sigma_{\varepsilon}^2 \ln^2 \{T\} - 2r_{\alpha n} \sigma_{\alpha} \sigma_n T^{-1} - 2r_{\alpha \varepsilon} \sigma_{\alpha} \sigma_{\varepsilon} T^{-1} \ln \{T\} + 2r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_{\varepsilon} \ln \{T\} \quad (3)$$

A kovariancia mátrix definíciójából következően paramétereire az alábbi egyenlőtlenségek teljesülnek:

$$0 \leq \sigma_{\alpha}, \sigma_n, \sigma_{\varepsilon}, \quad -1 \leq r_{\alpha n}, r_{\alpha \varepsilon}, r_{n \varepsilon} \leq +1, \\ 0 \leq 1 - r_{\alpha n}^2 - r_{\alpha \varepsilon}^2 - r_{n \varepsilon}^2 + 2r_{\alpha n} r_{\alpha \varepsilon} r_{n \varepsilon}. \quad (4)$$

A fenti egyenletek azt jelentik, hogy ha legalább hat hőmérsékleten ismertek a sebességi együttható k^{\min} és k^{\max} határai, akkor ezeken a hőmérsékleteken kiszámítható κ szórásnégyzete is, amiből paraméterillesztéssel meghatározható a kovariancia mátrix hat paramétere, a $\sigma_{\alpha}, \sigma_n, \sigma_{\varepsilon}$ szórások és az $r_{\alpha n}, r_{\alpha \varepsilon}, r_{n \varepsilon}$ korrelációs együtthatók.

Ha az optimalizált Arrhenius-paraméterek a meghatározott bizonytalansági tartományon belül maradnak, akkor a vizsgált hőmérséklettartományban tetszőleges hőmérsékleten a számított sebességi együttható is a $k^{\min}(T)$ és $k^{\max}(T)$ határértékek között marad.

Hasonló módon, irodalmi adatok és elméleti megfontolások felhasználásával a többi illesztendő sebességi paraméterhez is meg kell adni azokat a határokat, amin belül kell maradniuk az optimalizált értékeknek ahhoz, hogy azokat fizikai értelemmel bíró paramétereknek tekinthessük.

2.4. Az aktív paraméterek optimális értékének és kovariancia mátrixának meghatározása

A $\mathbf{p}=(p_1, p_2, \dots, p_n)$ aktív paramétereknek az az optimális értéke, ahol az alábbi célfüggvénynek minimuma van:

$$E(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} \left(\frac{Y_{ij}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - Y_{ij}^{\text{exp}}}{\sigma(Y_{ij}^{\text{exp}})} \right)^2 \quad (5)$$

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

Ebben az egyenletben N a közvetlen és közvetett adatsorok együttes száma, N_i az adatpontok száma az i -edik adatsorban, és y_{ij}^{exp} a j -edik kísérleti adatpont az i -edik adatsorban. Az ennek megfelelő, az aktuális \mathbf{p} paramétervektor felhasználásával számított érték $y_{ij}^{\text{mod}}(\mathbf{p})$. Ez az érték lehet egy sebességi együttható, amit a megfelelő hőmérséklet-, nyomás- és összetétel-függést leíró kifejezések

alapján számítottunk. Ha az $y_{ij}^{\text{mod}}(\mathbf{p})$ közvetett méréshez tartozik, akkor ezt az értéket egy megfelelő szimuláló program (például lamináris lángszimulációs program) segítségével lehet meghatározni. A célfüggvényben több súlyfaktor szerepel, így súlyozó tényezőként megjelenik az i -edik adatsorozatokban szereplő adatpontok N_i száma, a kísérleti adatponthoz tartozó $\sigma(Y_{ij}^{\text{exp}})$ szórás, és az i -edik adatsorozathoz tartozó szubjektív w_i súlyfaktor.

A célfüggvényt mátrix-vektor formalizmussal az alábbi módon lehet felírni:

$$E(\mathbf{p}) = (\mathbf{Y}_{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}_{\text{exp}})^T \mathbf{W} \Sigma_V^{-1} (\mathbf{Y}_{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}_{\text{exp}}) \quad (6)$$

Itt $\mathbf{Y}_{\text{mod}}(\mathbf{p})$ és \mathbf{Y}_{exp} az $Y_k^{\text{mod}}(\mathbf{p})$ illetve Y_k^{exp} értékekből képezett oszlopvektorok, a k az összes felhasznált mérési adatpontot egységesen jelölő index, a \mathbf{W} és Σ_V diagonális mátrixok főátlói pedig a $\mu_k = w_k/N_k$ súlyok illetve a $\sigma^2(Y_k^{\text{exp}})$ szórásnégyzetek.

Egy újonnan kifejlesztett globális paraméterbecslési módszer²² felhasználásával minimalizáljuk a célfüggvény értékét és ezzel meghatározzuk az aktív paraméterek optimális értékét a bizonytalansági tartományukon belül.

Az optimalizált paraméterek kovariancia mátrixát a következőképpen lehet számítani:

$$\Sigma_p = \left[(\mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_V^{-1} \mathbf{J}_0)^{-1} \mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_V^{-1} \right] (\Sigma_V + \Sigma_\Delta) \left[(\mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_V^{-1} \mathbf{J}_0)^{-1} \mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_V^{-1} \right]^T \quad (7)$$

Ebben az egyenletben \mathbf{J} a Jacobi-mátrix, valamint Σ_Δ a mért és a számított értékek szisztematikus eltérésének mátrixa, amit a következőképpen becslünk: $\Sigma_\Delta \approx \Delta \mathbf{Y} \Delta \mathbf{Y}^T$, ahol $\Delta \mathbf{Y} \approx \bar{\mathbf{Y}}_{\text{mod}} - \mathbf{Y}_{\text{exp}}$.

Az Arrhenius-paraméterek hőmérsékletfüggetlen $\Sigma_{p,p}$ kovariancia mátrixa alapján számítható a megfelelő sebességi együtthatók kovarianciája tetszőleges T hőmérsékleten:

$$\text{cov}(\kappa_i(T), \kappa_j(T)) = \Theta^T \Sigma_{p,p} \Theta \quad (8)$$

ahol $\mathbf{p}_i := (\alpha_i, n_i, \mathcal{E}_i)^T$ és $\Theta := (1, \ln \{T\}, -T^{-1})^T$. A fenti kovariancia mátrix főátlójának elemei a sebességi együtthatók szórásnégyzetei, amelyekből a (2) egyenlet alapján meghatározhatók az optimalizált sebességi együtthatókhoz tartozó, statisztikailag becsült, hőmérsékletfüggő $f(T)$ bizonytalansági paraméterek.

3. A hidrogén gyulladása

A hidrogén égése az egyik legfontosabb és legátfogóbban tanulmányozott égési folyamat.²⁵ A közelmúltban szinte évente jelent meg egy-egy új áttekintő cikk a hidrogén égési kinetikájáról²⁶⁻³⁰ és minden ilyen cikk tartalmazott egy új, a korábbiaktól eltérő hidrogén égési mechanizmust. Ez mutatja, hogy a hidrogén égési kinetikájának pontos leírása napjainkban is élő kutatási téma. A legtöbb reakciókörülménynél a következő két reakció a legfontosabbak között van: RH1: $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ és RH2: $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ (kisnyomású határérték).

Számításaink során az írországi Galway-ben, a National University of Ireland at Galway (NUIG) egyetemen

kifejlesztett Földgáz-égési Mechanizmus legújabb változatából (NUIG Natural Gas Mechanism III)^{31,32} indultunk ki, és annak a hidrogén égésére vonatkozó részmechanizmusát használtuk. Nagyszámú olyan lökeshullám-cső kísérletet szimuláltunk, amelyekben hidrogén-oxigén-hígítógáz elegyek gyulladási idejét mérték. Érzékenységanálízis segítségével azonosítottunk 11 méréssorozatban összesen 79 olyan mért gyulladási időt, amelyek pontos kiszámításához szimulációk során csak a fenti RH1 és RH2 reakció sebességi együtthatójának pontos értékére volt szükség. Természetesen a szimulációkhoz a hidrogén égési mechanizmus többi reakciólépését is fel kellett használni, de azoknál a reakciólépéseknél a sebességi paraméterek megváltoztatása a bizonytalansági tartományukon belül nem változtatta meg jelentősen a számított gyulladási időket ezeknél a reakciókörülményeknél.

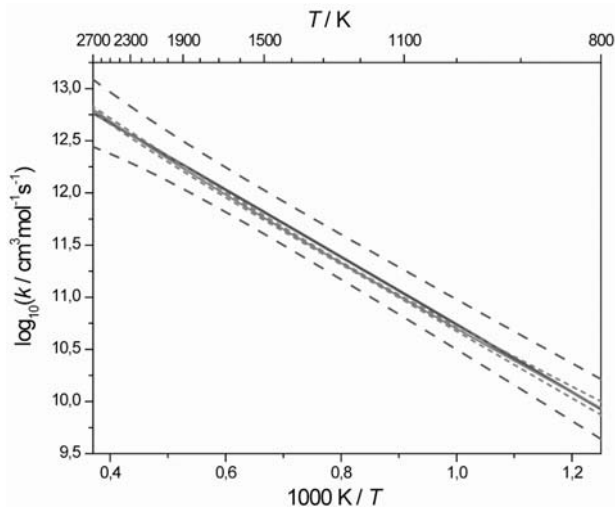
A következő lépésben olyan közvetlen mérések eredményét kerestük, ahol a fenti sebességi együtthatókat határozhat meg. A rendelkezésre álló több száz cikk közül az RH1 reakcióhoz 9 közleményből 745 mért sebességi együttható értékét, míg az RH2 reakcióhoz 10 közleményből 258 mért sebességi együttható értékét választottunk ki. A felhasznált adatok hivatkozásait az eredeti közleményben²² adtuk meg. A gyulladási időket és az RH2 reakciólépés sebességi együtthatóját meghatározó kísérleteknél is egyes méréseknél nitrogén, más méréseknél argon hígítógázt használtak. Az RH2 reakció kisnyomású határértékére kapott optimalizált Arrhenius-paraméterek a nitrogén hígítógázhoz tartoznak, és az argon hígítógáz hatását az argon nitrogénre vonatkozó relatív m harmadiktest-ütközési hatékonysági együtthatójával vettük figyelembe, amelynek pontos értékét szintén paraméterbecsléssel határoztuk meg.

Az optimalizációs számítások megkezdése előtt megállapítottuk az RH1 és RH2 reakció Arrhenius-paramétereinek bizonytalansági tartományát a fentebb leírt módszerrel. Ehhez felhasználtuk a NIST Reakciókinetikai Adatbázisban,³³ valamint a Baulch és munkatársai legutóbbi égéskémiai adatgyűjteményében¹ megadott, ehhez a két reakcióhoz tartozó mért Arrhenius-paramétereket. Az RH1 reakció esetén az Arrhenius-paraméterek bizonytalansági tartománya a következő paraméterekkel adható meg: $\sigma_\alpha = 4,622$, $\sigma_n = 0,581$, $\sigma_\mathcal{E} = 675,7$, $r_{an} = -0,999852$, $r_{ae} = 0,98788$, $r_{ne} = -0,99041$. Hasonló eljárást alkalmaztunk az RH2: $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ reakció esetén. A reakció mért sebességi együtthatóját feldolgozó közlemények és a mi számításaink is azt mutatták, hogy a reakció esetén a $k=A T^n$ egyenlet jól leírja a sebességi együttható hőmérsékletfüggését. Ennek megfelelően csak az A és n Arrhenius-paramétereket optimalizáltuk és ennek a két paraméternek a bizonytalansági tartományát határoztuk meg. A bizonytalansági tartomány megadó paraméterek: $\sigma_\alpha = 1,4288$, $\sigma_n = 0,2226$ és $r_{an} = -0,99514$.

A kísérleti adatok szerint az argon nitrogénre vonatkozó relatív harmadiktest-ütközési hatékonysági együtthatójának értéke $m=0,5$ körül van, de a viszonylag kevés ezirányú mérés a bizonytalansági tartomány pontos behatárolását nem tette lehetővé. A számításaink során feltételeztük, hogy m normális eloszlású $0,5$ várható értékkel és $0,1$ szórással.

A paraméteroptyimalizáció során egyszerre vettük figyelembe a 11 mérésorozatot a gyulladási idő mérésére (79 adatpont), valamint a 9 és 10 közvetlen mérésorozatot az RH1 illetve RH2 reakciók sebességi együtthatóinak meghatározására (745 illetve 258 adatpont). A kapott sebességi paraméterek a következők. RH1: $A_1 = 3,003 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $n_1 = 0,965$, $E_1/R = 6158 \text{ K}$ ($T = 950\text{--}3550 \text{ K}$) and RH2: $A_2 = 7,856 \times 10^{18} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $n_2 = -1,100$, $E/R = 0 \text{ K}$ (kisnyomású határérték, $M = \text{N}_2$, $T = 300\text{--}1850 \text{ K}$), $m = 0,494$. A megfelelő szórások: $\sigma(\ln A_1) = 1,03$, $\sigma(n_1) = 0,118$, $\sigma(E_1/R) = 232 \text{ K}$, $\sigma(\ln A_2) = 0,577$, $\sigma(n_2) = 0,0832$ és $\sigma(m) = 0,00961$. A számítás eredménye volt a meghatározott hat paraméter kovariancia mátrixa is. A kovariancia mátrix alapján, a (2) és (8) egyenletek felhasználásával számított bizonytalansági paraméterek az RH1 illetve RH2 reakcióra jellemzően $f = 0,025$ illetve $f = 0,049$, ami 6% illetve 12% bizonytalanságnak felel meg. Ez jelentős javulás a korábbiakhoz képest, hiszen Miller és munkatársai egy néhány évvel azelőtt közölt áttekintő cikkükben³⁴ e két reakció sebességi együtthatójának bizonytalanságát 30%-nak illetve 50%-nak becsülték.

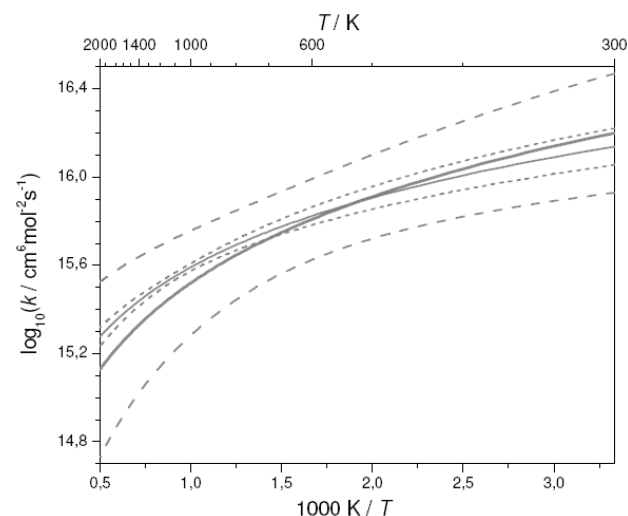
Az 1. ábrán látható az RH1 reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése Arrhenius-ábrázolásban. Itt bemutatjuk az eddig általánosan elfogadott, Baulch és munkatársaitól¹ származó sebességi együttható függvényt, ennek az általunk meghatározott maximális bizonytalansági tartományát, valamint az optimalizáció eredményeként kapott új sebességi együttható függvényt és annak számított bizonytalansági tartományát.



1. Ábra. RH1: $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése. Folytonos kék vonal: az eddig általánosan elfogadott hőmérsékletfüggés (Baulch és munkatársai¹) Kék hosszán szaggatott vonal: az általunk megállapított kezdeti bizonytalansági tartomány. Piros folytonos vonal: az optimalizált Arrhenius-paraméterekből számított sebességi együttható függvény. Piros röviden szaggatott vonal: az optimalizáció eredményeként kapott bizonytalansági tartomány. Átvéve a ¹⁹ számon hivatkozott közleményből.

Látható, hogy az új optimalizált sebességi együttható minden hőmérsékleten jól egybeesik a korábban ajánlottal, de az új sebességi együttható függvény bizonytalansági tartománya sokkal szűkebb. A 2. ábra hasonló eredményeket mutat be az RH2 reakcióra. Ebben az esetben az optimalizálással kapott sebességi együttható már jobban eltér Baulch és munkatársai

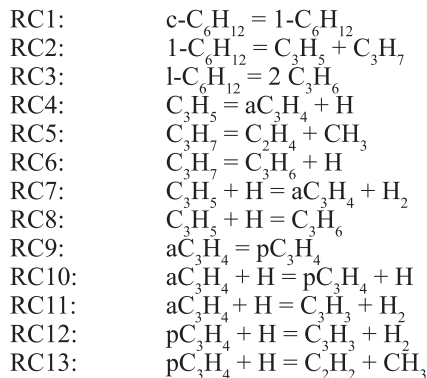
ajánlásától, de az optimalizált érték belül van az elfogadható tartományon és az optimalizált érték bizonytalansági tartománya szűk.



2. Ábra. RH2: $\text{H} + \text{O}_2 + \text{N}_2 = \text{HO}_2 + \text{N}_2$ (kisnyomású határérték) reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése. Folytonos kék vonal: az eddig általánosan elfogadott hőmérsékletfüggés (Baulch és munkatársai¹) Kék hosszán szaggatott vonal: az általunk megállapított kezdeti bizonytalansági tartomány. Piros folytonos vonal: az optimalizált Arrhenius-paraméterekből számított sebességi együttható függvény. Piros röviden szaggatott vonal: az optimalizáció eredményeként kapott bizonytalansági tartomány. Átvéve a ¹⁹ számon hivatkozott közleményből.

4. A ciklohexán és 1-hexén termikus bomlása

Peukert és munkatársai³⁵ nemrégiben számoltak be arról, hogy lökeshullám-csőben vizsgálták a ciklohexán ($\text{c-C}_6\text{H}_{12}$) és az 1-hexén ($\text{1-C}_6\text{H}_{12}$) hőbomlását. A kísérletek során a kiindulási elegy ciklohexánt (16 mérés) illetve 1-hexént (23 mérés) tartalmazott Ar hígítógázban. A mérések során a atom koncentráció-idő görbéit határozták meg a visszavert lökeshullám mögött H-ARAS módszerrel. A mérések hőmérséklettartománya 1250–1550 K, nyomástartománya pedig 1,48–2,13 bar volt. Minden egyes mérést közel állandó hőmérsékletűnek és nyomásúnak lehet tekinteni. A szerzők a mérési eredményeiket az alábbi 13-lépéses reakciómechanizmussal értelmezték:



Peukert és munkatársai a mérési adataikat a hagyományos módon dolgozták fel. Ez azt jelenti, hogy a fenti mechanizmus reakciólépéseit az irodalmi ismeretek alapján Arrhenius-paramétereket rendeltek, majd a

kísérletek szimulációjánál minden 1-hexén mérésnél az RC2 reakciónak a mérés hőmérsékletéhez tartozó sebességi együtthatóját addig változtatták, mígnem a számítások jól visszaadták a mért H-atom koncentráció görbét. Ezután az $1/T - \ln k$ táblázat adatai alapján meghatározták az RC2 reakció A és E Arrhenius-paramétereit. Hasonló módon tervezték a ciklohexán mérések feldolgozását is, de itt azt állapították meg, hogy a kezdeti mechanizmus változtatás nélkül jól leírta a ciklohexán mérési adatokat. Az eredeti kiértékelés hiányossága volt, hogy a fenti mechanizmus reakciólépéseinek Arrhenius-paramétereit csak nagy hibával ismerték és ez a hiba átterjedt a mérésekből meghatározott Arrhenius-paraméter értékekre. Az eredeti kiértékelés másik hiányossága az volt, hogy nem számították a meghatározott sebességi paraméterek bizonytalanságát.

Peukert és munkatársai mérési adatait újraértékeltek és az eredményről az eredeti szerzőkkel közös cikkben²³ számoltunk be. Elsőként érzékenységanalízist hajtottunk végre az összesen 39 mérési adatsor pontjaiban. Megállapítottuk, hogy a kísérleti körülményeknél a számított H-atom koncentrációprofilok hat reakció (RC1, RC2, RC4, RC5, RC6 és RC8) sebességi paramétereire érzékenyek. Ez azt jelenti, hogy ennek a hat reakciónak a sebességi paramétereit lehet meghatározni a mérési adatokból és ugyanakkor azt is jelenti, hogy nem rontja el a becsült paraméterértékeket, ha a többi reakciólépésnél felhasznált sebességi együttható értékek nem teljesen pontosak.

A fenti hat reakciólépéshez próbáltunk közvetlen mérési adatokat találni az irodalomban, de nem sikerült hasonló hőmérséklet- és nyomástartományban végzett közvetlen mérésekre bukkannunk. Az egyetlen kivétel az RC4: $C_3H_5 = aC_3H_4 + H$ reakciólépés volt, mert ennek az elemi reakciónak a sebességi együtthatóját lökéshullám-cső mérésekkel, H-ARAS detektálással tág hőmérséklet (1125 K – 1570 K) és nyomástartományban (0,25–4 bar) határozták meg Fernandes és munkatársai.³⁶

Az optimalizáció során a Peukert-féle mérési adatokat (39 adatsorozat, 39000 adatpont) és a Fernandes-féle mérési adatokat (egy adatsorozat, 40 adatpont) egyszerre vettük figyelembe. Mivel a kísérletek tág nyomástartományt fogtak át, ez lehetővé tette az RC4 reakció sebességi együtthatója nyomásfüggésének meghatározását is. A Peukert-féle adatsorozatok mindegyikéhez egyszeres, a Fernandes-féle adatsorozathoz tízszeres súlyt rendeltünk, hogy a kétféle típusú kísérletet hasonló súllyal vegyük figyelembe. Az optimalizáció eredményeképpen a következő sebességi paramétereket határoztuk meg: RC1: $A = 2,441 \times 10^{19}$, $E/R = 52820$; RC2: $A = 3,539 \times 10^{18}$, $E/R = 42499$; RC4: $A = 8,563 \times 10^{19}$, $n = -3,665$, $E/R = 13825$ (nagy nyomású határérték); RC4: $A = 7,676 \times 10^{31}$, $n = -3,120$, $E/R = 40323$ (kis nyomású határérték); RC5: $A = 3,600 \times 10^{12}$, $E/R = 10699$; RC6: $A = 1,248 \times 10^{17}$, $E/R = 28538$; R8: $A = 6,212 \times 10^{13}$, $E/R = -970$. A sebességi paraméterekben alkalmazott mértékegységek a cm^3 , mol, s és K. A 3. ábra Arrhenius-ábrázolásban bemutatja mind a hat vizsgált reakciólépés sebességi együtthatójának az irodalmi adatokon alapuló eddigi becslését, a sebességi együtthatók általunk meghatározott hőmérsékletfüggését és pontosan meghatározható sebességi együtthatók bizonytalansági tartományát is.

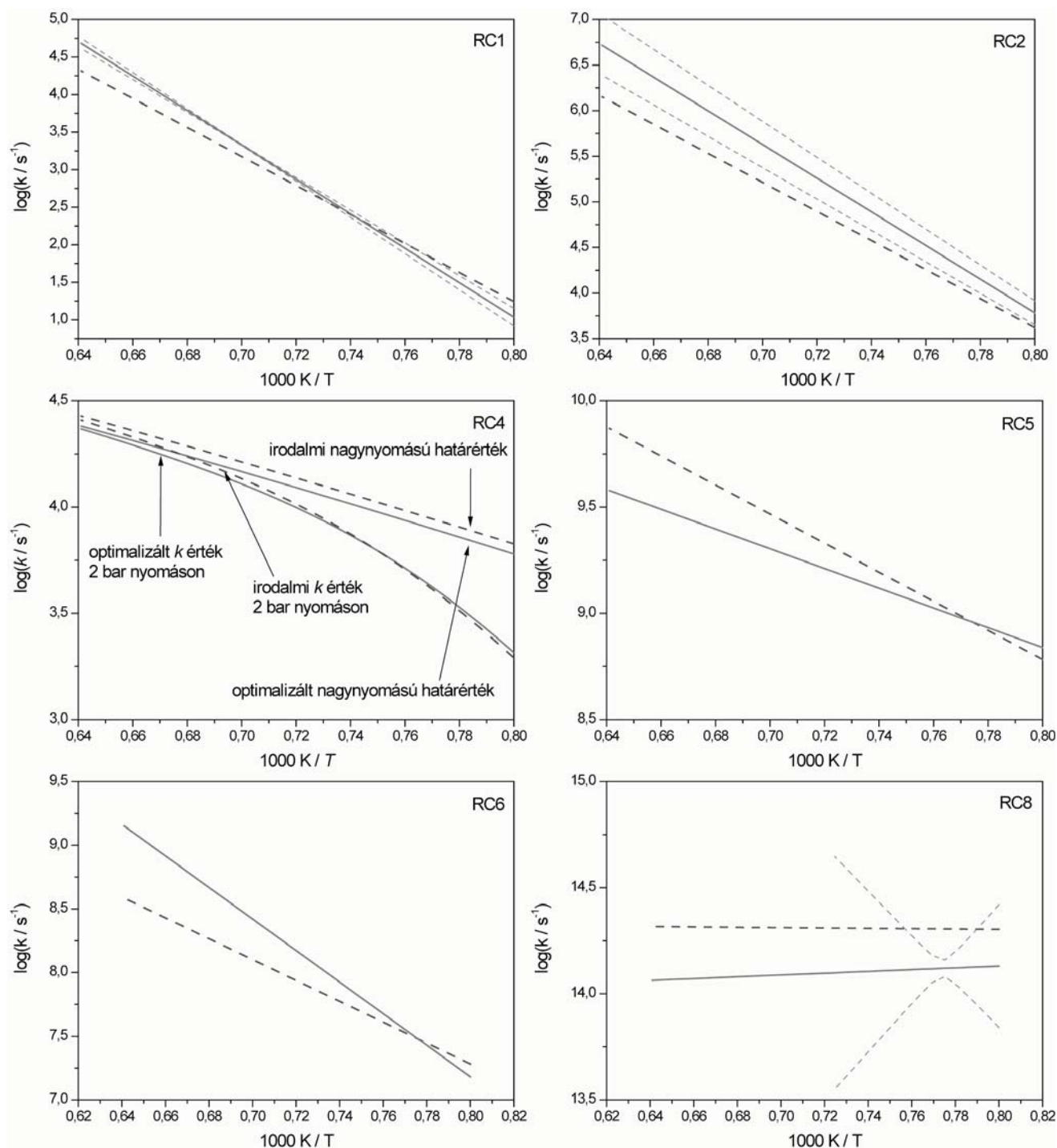
Az optimalizáció további eredménye az illesztett paraméterek kovariancia mátrixa. A (2) és (8) egyenletek alapján ebből számítottuk a reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggő $f(T)$ bizonytalansági paraméterét. Ez a bizonytalansági paraméter jellemzően $f = 0,1$ az RC1 reakciólépésnél (tehát a sebességi együttható bizonytalansága nagyon kicsi), $f = 0,1-0,3$ az RC2 reakciólépésnél, $f = 0,5$ alatti az RC8 reakciólépésnél a 1250 K – 1380 K hőmérséklettartományban (ez közepes bizonytalanságnak felel meg). A bizonytalansági paraméter egynél nagyobb az RC4, RC5, és RC6 reakciólépéseknél a teljes hőmérséklettartományban, tehát ezen reakciólépések esetén a meghatározott sebességi paraméterek csak közelítő becslésnek tekinthetők. Az általunk alkalmazott módszer előnye, hogy élesen elkülöníthetővé teszi az optimalizálással kapott paraméterértékek közül a kis és nagy bizonytalanságúakat. Ha ezt a bizonytalanságot az egyébként teljesebb információt adó kovariancia mátrix helyett a gázkinetikában általánosan használt f bizonytalansági paraméterrel adjuk meg, akkor minden gázkinetikában járatos kutató számára azonnal nyilvánvaló a sebességi együttható megadott megbízhatósága.

5. Összefoglalás

A reakciókinetikai méréseket szokás közvetlen (direkt) és közvetett (indirekt) kategóriákba sorolni. A direkt mérések célja egy reakciólépés sebességi együtthatójának meghatározása az adott mérési körülményeknél (például hőmérséklet, nyomás, hígítógáz) olyan módon, hogy a mérések eredményét csak egy vagy nagyon kevés reakciólépés sebességi együtthatója határozza meg. A mérésről beszámoló cikkek általában táblázatosan közlik a mért reakciósebességi együtthatókat. A reakciósebességi paraméterek meghatározása szempontjából indirekt mérések olyan eredményeket szolgáltatnak (például koncentrációprofilok reaktorban, lángsebesség vagy gyulladási idő), amelyek egy soklépéses részletesreakciómechanizmus felhasználásával végzett szimuláció eredményével hasonlíthatók csak össze.

A gázfázisú reakciókinetikában a részletes reakciómechanizmusokban alkalmazott sebességi paramétereket általában a direkt mérések eredménye alapján határozták meg, míg a kapott mechanizmusokat az indirekt mérések eredményével ellenőrizték. Egy másfajta megközelítésnél a direkt mérések eredményét csak a kezdeti mechanizmus felállítására használták, és a sebességi paraméterek értékét az indirekt mérések eredményei alapján, illesztéssel határozták meg. Mindkét megközelítés azzal járt, hogy egy adott reakciórendszerre a rendelkezésre álló kísérleti információnak csak egy töredékét használták fel.

Egy új megközelítést javasoltunk, aminek az a lényege, hogy a közvetlen és közvetett mérésekből származó mérési adatokat azonos módon kezeljük. Ilyen módon egy adott reakciórendszerhez sokkal több kísérleti információt tudunk figyelembe venni. A módszer fejlesztése során kidolgoztunk egy új globális paraméterbecslési módszert, a korábbiaknál pontosabb módon számítjuk a sebességi paraméterek korrelációs mátrixát, és a paraméterek hibájára vonatkozó információt átszámítjuk a gázkinetikában hagyományosan alkalmazott f hőmérsékletfüggő bizonytalansági paraméterre is.



3. Ábra. A ciklohexán-1-hexén mérési adatokból meghatározott sebességi együtthatók hőmérsékletfüggése Arrhenius-ábrázolásban. Kék szaggatott vonal: a korábbi, irodalmi forrásokon alapuló sebességi együttható. Piros folytonos vonal: az általunk kapott optimalizált értékek. Piros szaggatott vonal az RC1 és RC2 reakciók esetén: az általunk meghatározott sebességi együtthatók bizonytalansági tartománya. Módosított formában átvéve a ²³ számon hivatkozott közleményből.

A kifejlesztett módszerek tömör ismertetése után a módszer alkalmazását a hidrogén égésének két kulcsreakciója (RH1: $H + O_2 = OH + O$ és RH2: $H + O_2 + M = HO_2 + M$ (kisnyomású határérték)), valamint a ciklohexán és 1-hexén hőbomlása néhány fontos reakciólépése sebességi paramétereinek meghatározásán mutattuk be.

Köszönetnyilvánítás:

A bemutatott munkát anyagilag támogatta az OTKA (T84054). A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg (a támogatás száma TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0003).

Hivatkozások

- Baulch, D. L.; Bowman, C. T.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Just, T.; Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Stocker, D.; Troe, J.; Tsang, W.; Walker, R. W.; Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, *34*, 757-1397.
- Prager, J.; Najm, H. N.; Zádor, J. *Proc. Combust. Inst.* **2013**, *34*, in press.
- Goldsmiths, C. F.; Tomlin, A. S.; Klippenstein, S. J. *Proc. Combust. Inst.* **2013**, *34*, in press.
- Miller, D.; Frenklach, M. *Int. J. Chem. Kinet.* **1983**, *15*, 677-696.
- Frenklach, M. *Combust. Flame* **1984**, *58*, 69-72.
- Frenklach, M.; Wang, H.; Rabinowitz, M. J. *Prog. Energy Combust. Sci.* **1992**, *18*, 47-73.
- Frenklach, M.; Packard, A.; Seiler, P.; Feeley, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, *36*, 57-66.
- Feeley, R.; Seiler, P.; Packard, A.; Frenklach, M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9573-9583.
- Feeley, R.; Frenklach, M.; Onsum, M.; Russi, T.; Arkin, A.; Packard, A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6803-6813.
- Russi, T.; Packard, A.; Feeley, R.; Frenklach, M. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2579-2588.
- Frenklach, M. *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 125-140.
- You, X. Q.; Russi, T.; Packard, A.; Frenklach, M. *Proc. Combust. Inst.* **2011**, *33*, 509-516.
- Qin, Z.; Lissianski, V.; Yang, H.; Gardiner, W.; Davis, S.; Wang, H. *Proc. Combust. Inst.* **2000**, *28*, 1663-1669.
- Davis, S. G.; Mhadeshwar, A. B.; Vlachos, D. G.; Wang, H. *Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, *36*, 94-106.
- Davis, S. G.; Joshi, A. V.; Wang, H.; Egolfopoulos, F. *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 1283-1292.
- Sheen, D. A.; You, X.; Wang, H.; Løvås, T. *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 535-542.
- Sheen, D. A.; Wang, H. *Combust. Flame* **2011**, *158*, 645-656.
- Sheen, D. A.; Wang, H. *Combust. Flame* **2011**, *158*, 2358-2374.
- Nagy, T.; Turányi, T. *Int. J. Chem. Kinet.* **2011**, *43*, 359-378.
- Sedyó, I.; Nagy, T.; Zsély, I. G.; Turányi, T. *Proc. ECM 2011* **2011**, Paper 163.
- Varga, T.; Zsély, I. G.; Turányi, T. *Proc. ECM 2011* **2011**, Paper 164.
- Turányi, T.; Nagy, T.; Zsély, I. G.; Cserhádi, M.; Varga, T.; Szabó, B. T.; Sedyó, I.; Kiss, P. T.; Zempléni, A.; Curran, H. J. *Int. J. Chem. Kinet.* **2012**, *44*, 284-302.
- Zsély, I. G.; Varga, T.; Nagy, T.; Cserhádi, M.; Turányi, T.; Peukert, S.; Braun-Unkshoff, M.; C, N.; Riedel, U. *Energy* **2012**, *43*, 85-93.
- Turányi, T.; Zalotai, L.; Dóbbé, S.; Bérces, T. *PCCP* **2002**, *4*, 2568-2578.
- Nalbandjan, A. B.; Vojevodszkij, V. V. *A hidrogén oxidációjának és égésének mechanizmusa*; Akadémiai Kiadó: Budapest, **1953**.
- Li, J.; Zhao, Z.; Kazakov, A.; Dryer, F. L. *Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, *36*, 566-576.
- O'Conaire, M.; Curran, H. J.; Simmie, J. M.; Pitz, W. J.; Westbrook, C. K. *Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, *36*, 603-622.
- Konnov, A. A. *Combust. Flame* **2008**, *152*, 507-528.
- Hong, Z.; Davidson, D. F.; Hanson, R. K. *Combust. Flame* **2011**, *158*, 633-644.
- Burke, M. P.; Chaos, M.; Ju, Y.; Dryer, F. L.; Klippenstein, S. J. *Int. J. Chem. Kinet.* **2012**, *44*, 444-474.
- Healy, D.; Kalitan, D. M.; Aul, C. J.; Petersen, E. L.; Bourque, G.; Curran, H. J. *Energ. Fuels* **2010**, *24*, 1521-1528.
- NUIG Combustion Chemistry Centre, Natural Gas III mechanism <http://c3.nuigalway.ie/naturalgas3.html> 11/07/2011
- NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.4.3, Data version 2008.12, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320. <http://kinetics.nist.gov/10/05/2012/>
- Miller, J. A.; Pilling, M. J.; Troe, J. *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 43-88.
- Peukert, S.; Naumann, C.; Braun-Unkshoff, M.; Riedel, U. *Int. J. Chem. Kinet.* **2011**, *43*, 107-119.
- Fernandes, R. X.; Raj Giri, B.; Hippler, H.; Kachiani, C.; Striebel, F. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1063-1070.

Utilization of direct and indirect measurements together for the determination of rate parameters

The chemical kinetic measurements can be categorised as direct and indirect ones. In direct measurements, the reaction conditions are selected in such a way that the measured signal depends mainly on the rate parameters of a single reaction step, thus a rate coefficient can be determined from it directly. In the indirect measurements, the experimental results depend on the rate parameters of several elementary reactions and these data can be interpreted via simulations using a reaction mechanism. Assignment of rate parameters of detailed reaction mechanisms is usually based on direct kinetic measurements and the performance of the mechanism is checked on the basis of the results of indirect measurements. However, the rate coefficients determined in direct measurements have large uncertainty (typically factor of 1.3 to 3.0), usually the first version of a detailed reaction mechanism do not reproduce the indirect measurements. Therefore, most published mechanisms contain tuned rate parameters that were selected almost arbitrarily. In an alternative approach, developed and applied by Frenklach *et al.* and Wang *et al.*, the values of the most critical rate parameters are determined on the basis of selected indirect measurements.

A new method was suggested recently by our Laboratory that consists of the following main steps.

(i) Indirect measurements belonging to the chemical system to be investigated are selected.

(ii) The sensitivities of the simulated values corresponding to the measured signal in the indirect experiments with respect to the rate parameters are calculated. This sensitivity analysis allows the identification of the rate parameters to be optimized. Experimental rate coefficient values determined in direct experiments belonging to the highly sensitive reactions are collected.

(iii) The domain of uncertainty of the rate parameters is determined via a literature review. For the Arrhenius parameters, this determination is based on the relation between the temperature dependent uncertainty of the rate coefficient and the temperature independent uncertainty of the corresponding Arrhenius parameters.

(iv) The optimized values of the rate parameters of the selected elementary reactions within their domain of uncertainty are determined using a newly developed global nonlinear fitting procedure. The optimized rate parameters may include not only Arrhenius parameters, but also third-body efficiencies, enthalpies-of-formation, parameters of pressure dependence, *etc.*

(v) The covariance matrix of all fitted parameters is calculated. This covariance matrix is transformed to the uncertainty parameter *f* for each important reaction. Application of uncertainty parameter *f* is traditional for the characterization of the temperature dependence of the uncertainty of a rate coefficient in gas kinetics.

The approach is demonstrated on the calculation of the Arrhenius parameters of reactions RH1: $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ and RH2: $\text{H} + \text{O}_2 + \text{N}_2 = \text{HO}_2 + \text{N}_2$. In total, 9 direct measurements for reaction RH1 (745 data points), 10 direct measurements for reaction RH2 (258 data points), and 11 ignition time measurements in shock tubes (79 data points) were taken into account. The application of the method resulted in the following rate parameters for the investigated reactions. RH1: $A = 3.003 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $n = 0.965$, $E/R = 6158 \text{ K}$ ($T = 950\text{--}3550 \text{ K}$); RH2: $A = 7.856 \times 10^{18} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $n = -1.100$, $E/R = 0 \text{ K}$ (low pressure limit, $T = 300\text{--}1850 \text{ K}$). The optimized third body efficiency of Ar relative to N_2 was $m = 0.494$. Average uncertainty parameter values were $f = 0.025$ and $f = 0.049$ for reactions RH1 and RH2 (corresponding to 6% and 12% uncertainty), respectively. The uncertainties of our results were much lower than those of the previous evaluations, since in a recent review the uncertainty of the rate coefficients of these reactions had been estimated to be 30% and 50%, respectively.

Peukert et al. recently published (*Int. J. Chem. Kinet.* **2010**; 43, 107-119) the results of a series of shock tube measurements on the thermal decomposition of cyclohexane ($\text{c-C}_6\text{H}_{12}$) and 1-hexene ($\text{1-C}_6\text{H}_{12}$). The experimental data included 16 and 23 series, respectively, of H-atom profiles measured behind reflected shock

waves by applying the H-ARAS technique (temperature range 1250–1550 K, pressure range 1.48–2.13 bar). Sensitivity analysis carried out at the experimental conditions revealed that the rate coefficients of the following six reactions have a high influence on the simulated H-atom profiles: RC1: $\text{c-C}_6\text{H}_{12} = \text{1-C}_6\text{H}_{12}$, RC2: $\text{1-C}_6\text{H}_{12} = \text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_7$, RC4: $\text{C}_3\text{H}_5 = \text{aC}_3\text{H}_4 + \text{H}$; RC5: $\text{C}_3\text{H}_7 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$; RC6: $\text{C}_3\text{H}_7 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$; RC8: $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{H} = \text{C}_3\text{H}_6$. The measured data of Peukert *et al.* were re-analysed together with the measurement results of Fernandes *et al.* (*J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 1063-1070) for the rate coefficient of reaction RC4, the decomposition of allyl radicals. The optimization resulted in the following Arrhenius parameters. RC1: $A = 2.441 \times 10^{19}$, $E/R = 52820$; RC2: $A = 3.539 \times 10^{18}$, $E/R = 42499$; RC4: $A = 8.563 \times 10^{19}$, $n = -3.665$, $E/R = 13825$ (high pressure limit); RC4: $A = 7.676 \times 10^{31}$, $n = -3.120$, $E/R = 40323$ (low pressure limit); RC5: $A = 3.600 \times 10^{12}$, $E/R = 10699$; RC6: $A = 1.248 \times 10^{17}$, $E/R = 28538$; RC8: $A = 6.212 \times 10^{13}$, $E/R = -970$. The rate parameters above are in cm^3 , mol, s, and K units. Data analysis resulted in the covariance matrix of all these parameters. The standard deviations of the rate coefficients were converted to temperature dependent uncertainty parameter $f(T)$. These uncertainty parameters were typically $f = 0.1$ for reaction RC1, $f = 0.1\text{--}0.3$ for reaction R2, below 0.5 for reaction RC8 in the temperature range of 1250–1380K, and above 1 for reactions RC4, RC5, and RC6.