Reakciókinetikai Modellek Bizonytalanságanalízise

Masek György

Matematika BSc, Elemző szakirány

Szakdolgozat

Témavezető:
Dr. Valkó Éva
Alkalmazott Analízis és Számításmatematikai Tanszék

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Budapest, 2020.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés **2**

2. Szakirodalmi áttekintés **4**

2.1. A sztöchiometriai egyenlet 4

2.2. Reakciók sebessége és koncentrációfüggése 4

2.3. Az Arrhenius-egyenlet 6

2.4. Bizonytalansági függvények 8

3. Elemi reakciók vizsgálata **15**

3.1. CH_2O+HO_2=HCO+H_2O_2 reakció vizsgálata 16

3.1.1. A javasolt reakciósebességi együtthatókat meghatározó Arrhenius-paraméterek 16

3.1.2. A javasolt sebességi együtthatók Arrhenius-ábrája . . . 17

3.1.3. Az $f_{original}(T_i)$ és az $f_{\text{extrém}}(T)$ bizonytalansági függvények meghatározása 18

3.1.4. Az *a priori* bizonytalansági tartomány meghatározása . 18

3.2. HCO+O_2=CO+HO_2 reakció vizsgálata 21

3.2.1. A javasolt reakciósebességi együtthatókat meghatározó Arrhenius-paraméterek 21

3.2.2. A javasolt sebességi együtthatók Arrhenius-ábrája . . . 22

3.2.3. Az $f_{original}(T_i)$ és az $f_{\text{extrém}}(T)$ bizonytalansági függvények meghatározása 22

3.2.4. Az *a priori* bizonytalansági tartomány meghatározása . 24

3.3. CH_3OH+O=CO+CH_2OH+OH reakció vizsgálata 26

3.3.1. A javasolt reakciósebességi együtthatókat meghatározó Arrhenius-paraméterek 26

3.3.2. A javasolt sebességi együtthatók Arrhenius-ábrája . . . 27

3.3.3. Az $f_{original}(T_i)$ és az $f_{\text{extrém}}(T)$ bizonytalansági függvények meghatározása 27
3.3.4. Az *a priori* bizonytalansági tartomány meghatározása . 29

4. Összefoglalás **31**

1 | Bevezetés

A reakciókinetika a fizikai kémia olyan részterülete, amely a kémiai reakciók folyamatának leírására specializálódik. A reakciókinetika foglalkozik azzal, hogy bizonyos paraméterek, mint például a hőmérséklet vagy a részecskék száma miként befolyásolják a kémiai reakciót, valamint ezeknek a paramétereknek segítségével készített leíró matematikai modellek konstrukciójával [5].

Ezekhez a reakciókat leíró modellekhez tartozó paraméterek nem mindig ismertek, esetleg pontatlanok, melynek okai lehetnek, hogy a paraméterek elméleti számítások vagy mérések eredményei. A bizonytalanságanalízis során a reakcióhoz tartozó paraméterek bizonytalanságát felhasználva meghatározzuk a reakcióhoz tartozó modell bizonytalanságát.

A bizonytalanságanalízisnek két formáját különböztetjük meg: a lokális bizonytalanságanalízis esetében a modellre kapott eredmény csupán annak paramétereitől függ, illetve az általunk is alkalmazott, globális bizonytalanságanalízis esetében az eredmény tartalmazza az összes olyan modellt, melyeknek a paramétereik egy adott bizonytalansági tartományba esnek.

Lehetőségünkben áll elemi reakciók esetében reakciókinetikai modelleket felírni a reakciókhoz tartozó paraméterekkel. Ilyen leíró paraméterek közé tartoznak az Arrhenius-paraméterek, melyeknek segítségével meghatározhatjuk a reakcióhoz tartozó sebességi együtthatókat. Globális bizonytalanságanalízis módszerek alkalmazásával és a paraméterek helyes megválasztása és kiértékelésének segítségével meghatározhatjuk a reakciókhoz tartozó *a priori* bizonytalansági tartományokat. A bizonytalansági tartományok ilyen vizsgálatának fontosságát az adja, hogy számos mechanizmusoptimalizációs eljárás, valamint paraméterbecslési algoritmus működéséhez szükséges a paraméterek reális *a priori* valószínűségi tartományának meghatározása.

Ahhoz, hogy az Arrhenius-paraméterekkel felírt elemi reakciók globális bizonytalansági tartományát meghatározzuk egy az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratóriuma által kifejlesztett bizonytalanságanalízis módszert használutk [1].

Az *a priori* bizonytalansági tartományok definiálásához Valkó Éva [1], illetve Nagy Tibor és munkatársainak [11],[12] munkája alapján bemutatjuk a szükséges kémiai alapfogalmakat, mint például a sztöchometriai egyenletet (2.1), vagy a reakciósebességet (2.2) illetve ennek a sebességnek a koncentrációfüggését (2.3). Definiáljuk a hőmérséklettől függő reakciósebességi együtthatók leírásához használt kiterjesztett Arrhenius-egyenletet (2.5) és az ehhez tartozó úgynevezett Arrhenius-paramétereket és ábrázoljuk a paraméterekből alkotott Arrhenius-görbéket. Bevezetjük Baulch és munkatársainak munkája alapján [4] a reakciósebességi együttható bizonytalanságát meghatározó függvény definicióját, majd több lépésben meghatározzuk az elemi reakciókhoz tartozó *a priori* bizonytalanságtartományt.

A dolgozat második részében három elemi reakcióhoz tartozó paramétereket gyűjtünk a NIST Chemical Kinetics adatbázisából [3] illetve több szakmai folyóiratból, cikkből (például Baulch és munkatársainak értekezése [4],[22],[19],[21],[22],[23]). Ezeket az Arrhenius-paramétereket feldolgozzuk és felvisszük a Valkó Éva által írt u-Limits MATLAB program Papp Máté által fejlesztett és szabadon elérhető `https://k-evaluation.elte.hu` [2] internetes felületre. Ennek a programnak a segítségével meghatározzuk és vizualizáljuk az Arrhenius-görbéket és a reakciókhoz tartozó *a priori* bizonytalansági tartományokat.

2 | Szakirodalmi áttekintés

2.1. A sztöchiometriai egyenlet

Ahhoz, hogy meghatározzuk a reakciókhoz tartozó bizonytalansági tartományokat szükségünk lesz arra, hogy bevezessünk néhány kémiai alapfogalmat amelyekre később építhetünk.

Kezdjük az úgynevezett sztöchiometriai egyenlettel, amely azt mutatja meg, hogyan aránylanak egymáshoz a reakció elején résztvevő kiindulási anyagok, illetve a reakció végén előállított végtermékeik:

$$\sum_{j=1}^{N} \nu_j^- B_j = \sum_{j=1}^{N} \nu_j^+ B_j, \tag{2.1}$$

ahol jelölje B_j a j-edik anyag képletét, $0 \leq \nu_j^-$ a j-edik anyag baloldali sztöchiometriai együtthatóját, $0 \leq \nu_j^+$ pedig a j-edik anyag jobboldali sztöchiometriai együtthatóját.

Legyen Y_j a j-edik anyag moláris koncentrációja, $\frac{\mathrm{d}Y_j}{\mathrm{d}t}$ a j-edik anyag koncentrációváltozási sebessége, más néven termelődési sebessége, $\nu_j = \nu_j^+ - \nu_j^-$ pedig a kétféle sztöchiometriai együttható különbsége.

2.2. Reakciók sebessége és koncentrációfüggése

A sztöchiometriai egyenlettel (2.1) jellemezhető reakcióhoz tartozó r reakciósebesség:

$$r = \frac{1}{\nu_j} \frac{\mathrm{d}Y_j}{\mathrm{d}t} \tag{2.2}$$

Az r reakciósebesség független j-től, azaz bármelyik anyagfajta koncent-

rációváltozási sebességét mérjük is, mindig ugyanazt az értéket kapjuk. Ezzel szemben viszont r értéke függ a sztöchiometriai egyenlet felírásától, ebből adódóan tehát az r reakciósebesség mindig csak adott sztöchiometriai egyenlethez adható meg.

A reakciósebességet értelmezhetjük nem moláris koncentráció szinten is, megadhatunk egyéb koncentrációgységeket, mint például a tömegtört vagy a móltört. Kis koncentrációtartományokban az r reakciósebesség koncentrációfüggése:

$$r = k \prod_{j=1}^{N} (Y_j)^{\alpha_j}, \tag{2.3}$$

ahol $0 \leq \alpha_j$ a B_j anyagfajtára vonatkozó részrendje, a kitevők összege pedig a reakció bruttó rendje, k pedig a pozitív reakciósebességi együttható, ami függ a nyomástól, hőmérséklettől, illetve az elegyben található nemreaktív anyagfajtáktól viszont független Y_j-től.

Az ilyen reakciók túlnyomó többsége többlépéses reakciók egyidejű lejátszódásának eredményeképpen mennek végbe. A reakciólépések száma függ attól, mennyire pontosan szeretnénk jellemezni a kémiai folyamatot, jellemzően néhány tíztől több tízezerig terjedhet.

Az egyes reakciólépésekhez egy-egy reakciósebességi együtthatót lehet rendelni. A kémiai reakciók mechanizmusa tartalmazza az egyes reakciólépéseknek sztöchiometriai egyenlettel (2.1) megadott kémiai egyenletét és az azokhoz tartozó sebességi együtthatókat. Ez utóbbiak lehetnek adott reakciókörülményekhez tartozó fizikai állandók, de a sebességi együtthatókat gyakran a reakciómechanizmus minden reakciólépéséhez úgy adják meg, mint a hőmérséklet, nyomás stb. függvényét.

Homogén gázfázisú reakciók mechanizmusai esetén a reakciólépések általában elemi reakciók, tehát a reakciólépés kémiai egyenlete megfelel a molekuláris átalakulásoknak. Sok olyan reakciókinetikai mechanizmus van azonban, amelyeknél egyes felírt reakciólépések több elemi reakció együttes eredményét tükrözik.

Az elemi reakciólépések sebességét a tömeghatás-kinetika feltételezésével (Guldberg és Waage, 1864 [13]) számíthatjuk ki:

$$r_i = k_i \prod_j (Y_j)^{\nu_{ij}^-}, \tag{2.4}$$

ahol r_i az i-edik reakciólépés sebessége, k_i az i-edik reakciósebességi együtthatója, Y_j az j-edik anyagfajta moláris koncentrációja, ν_{ij}^- pedig a j-edik anyagfajta baloldali sztöchiometriai együtthatója az i-edik reakció egyenletében.

Ugyan az elemi reakciólépések sebességét (2.4) és a reakciósebesség koncentrációfüggését (2.3) megadó egyenletek hasonlítanak egymásra, az elemi reakciólépések sebességének esetében a hatványkitevő nem egy tapasztalati szám (a reakciórend), hanem a megfelelő sztöchiometriai együttható. Amennyiben a tömeghatás törvénye teljesül, akkor az i-edik reakciólépés rendje a $\sum_j \nu_{ij}^-$ összeg.

Érdemes megjegyezni, hogy az általános kémiában nem ezt hívják tömeghatás törvénynek, hanem kémiai egyensúly esetén az egyensúlyi állandó és a koncentrációk hatványai közötti összefüggést. Ennek alapján megkapjuk, hogy a kémiai egyensúlyt a termékek felé lehet eltolni a reaktánsok hozzáadásával és a reaktánsok felé a termékek hozzáadásával.

2.3. Az Arrhenius-egyenlet

A reakciósebességi együtthatók a legtöbb elemi reakció esetében függnek a hőmérséklettől, tehát $k(T)$ alakúak, ahol T a hőmérséklet. Az ilyen, hőmérséklettől függő reakciósebességi együtthatók leírásához az égéskémiában a kiterjesztett Arrhenius-egyenletet használják:

$$k(T) = A \{T\}^n \exp(-E/RT), \tag{2.5}$$

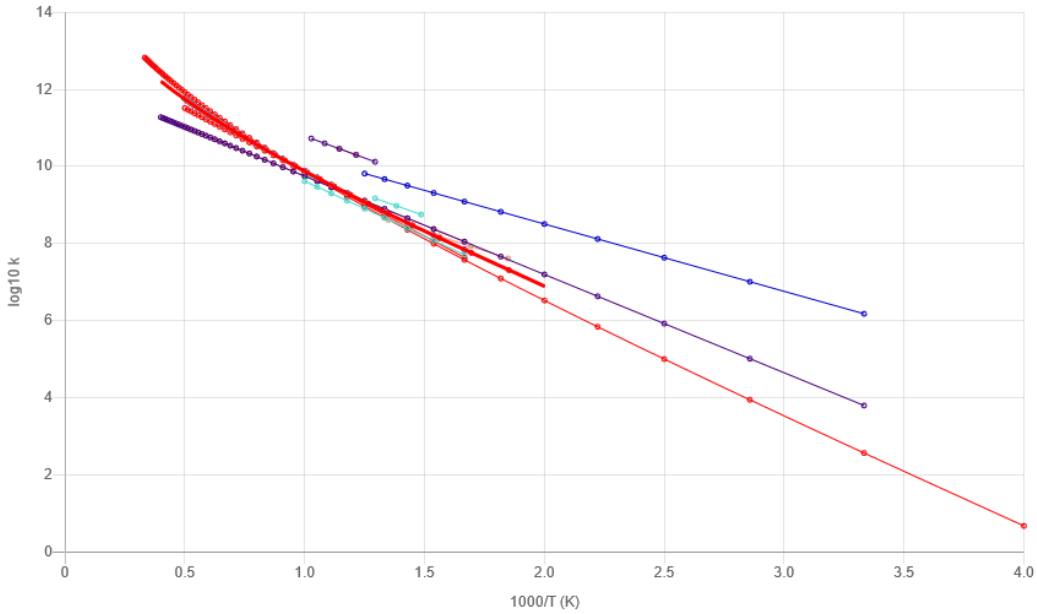
ahol az Arrhenius-paraméterek: A a preexponenciális tényező, $n \in \mathbb{R}$, $E \in \mathbb{R}$ az aktiválási energia, R pedig a gázállandó. A kapcsos zárójelet a benne szereplő fizikai mennyiség számértékének dimenziómentes reprezentációjaként értjük: ezek legyenek a továbbiakban cm^3, K, mol és s mértékegységeken alapuló paraméterek.

Vegyük a kiterjesztett Arrhenius-egyenlet (2.5) linearizált alakját:

$$\kappa(T) = \alpha + n \ln\{T\} - \varepsilon T^{-1}, \tag{2.6}$$

ahol $\kappa(T) = \ln\{k(T)\}$, $\alpha = \ln\{A\}$, $\varepsilon = E/R$. A továbbiakban a fenti, linearizált alakot fogjuk érteni Arrhenius-egyenlet alatt, illetve számításokban is ezt használjuk. Az Arrhenius paramétereink pedig legyenek $\alpha = \ln\{A\}$, n és $\varepsilon = E/R$.

A három Arrhenius-paraméter közül n és ε értéke is lehet nulla. Amennyiben két paraméter közül pontosan az egyik nulla, akkor kétparaméteres Arrhenius-egyenletről beszélünk, ilyen esetben a reakciósebességi együttható leírható (α, ε) vagy (α, n) paraméterekkel. Azonban $n = 0$ és $\varepsilon = 0$ esetben a reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggetlen, tehát $\kappa = \alpha$.



2.1. ábra. $CH_2O + HO_2 = HCO + H_2O_2$ reakcióra gyűjtött adatokból konstruált Arrhenius-görbék

Az Arrhenius-egyenleteket az úgynevezett Arrhenius-görbékkel szokás jellemezni: ezek a reakciósebességi együtthatók tízes alapú logaritmusát a hőmérséklet reciprokának a függvényében ábrázolják. Vegyük példának a $CH_2O + HO_2 = HCO + H_2O_2$ reakcióhoz összegyűjtött mérési eredmények és elméleti számítások segítségével kiszámolt reakciósebességi együtthatók által

konstruált $\kappa(T^{-1})$ Arrhenius-görbét (lásd 2.1 ábra). Az ábra elkészítéséhez felhasznált adatok részletesen megtalálhatóak az Elemi reakciók vizsgálata fejezetben, $CH_2O + HO_2 = HCO + H_2O_2$ reakció alatt.

A reakciósebességi együtthatók bizonytalansága jól ismert abban az esetben amennyiben egy szűk hőmérséklet intervallumban sok mérési, valamint számítási eredmény áll rendelkezésünkre. Előfordulhat azonban, hogy ezen adatokat egymástól függetlenül határozzák meg, különböző hőmérsékleteken. Ilyen esetben előfordulhat, hogy a reakciósebességi együtthatók bizonytalanságai között nagy eltérések állnak fent, akár egymáshoz közeli hőmérséklet intervallumokban is.

2.4. Bizonytalansági függvények

Ha feltételezzük, hogy a különböző hőmérsékleteken mért reakciósebességi együttható értékek közötti kapcsolat leírható az Arrhenius-egyenlettel, akkor a különböző hőmérséklet intervallumokban meghatározott bizonytalanságok között is kell, hogy legyen összefüggés. Ebben az esetben lehetséges egy, az Arrhenius-egyenlettel konzisztens bizonytalansági függvény definiálása, amely figyelembe veszi az egyes hőmérséklet intervallumokon a reakciósebességi együtthatók mérésének eredményeit és azok bizonytalanságát.

A következő eljárás során bemutatjuk a hőmérsékletfüggő reakciósebességi együttható szintén hőmérsékletfüggő bizonytalansági tartományát leíró függvényt, valamint a sebességi együtthatót definiáló Arrhenius-paraméterek bizonytalanságát. A reakciókinetikai irodalomban hagyományosan (Baulch [4], Warnatz [6], Tsang [7, 8, 9], Konnov [10]) a reakciósebességi együttható bizonytalanságát az alábbi módon definiált bizonytalansági függvénnyel adják meg.

A reakciósebességi együttható bizonytalansági tartományát leíró hőmérsékletfüggő bizonytalansági függvény:

$$f(T) = \log_{10}\left(\frac{k^0(T)}{k_{min}(T)}\right) = \log_{10}\left(\frac{k_{max}(T)}{k^0(T)}\right), \tag{2.7}$$

ahol $k^0(T)$ a reakciósebességi együttható javasolt értéke rögzített T hőmérsékleten, míg $k_{min}(T)$ és $k_{max}(T)$ azon extrém sebességi együtthatókat,

melyek még fizikailag értelmezhetők az adott hőmérsékleten.

Egy ilyen bizonytalansági függvény meghatározása arra szolgál, hogy definiáljunk egy olyan bizonytalansági tartományt, amely tartalmazza a reakciósebességi együttható javasolt értékét, illetve az összes többi reakciósebességi együtthatók, amelyek fizikailag értelmezhetőek az adott hőmérséklet intervallumon. Tehát a bizonytalansági függvény (2.7) alapján a javasolt reakciósebességi együttható és a minimális reakciósebességi együttható hányadosa egyenlő a maximális reakciósebességi együttható és a javasolt reakciósebességi együttható hányadosával. Tehát a maximális és a minimális reakciósebességi együttható meghatározható egy alkalmas szorzótényező segítségével. A három reakciósebességi együtthatót logaritmikus skálán tekintve azt tapasztaljuk, hogy az extrém $\ln k_{min}$ és $\ln k_{max}$ értékek a javasolt $\ln k_0$ értékre szimmetrikusak minden hőmérséklet intervallumon.

Legyen $\kappa^0(T) = \ln k^0(T)$ a logaritmizált sebességi együttható bizonytalansági tartománya

$$\left[\kappa^0(T) - \frac{f(T)}{\ln 10}; \kappa^0(T) + \frac{f(T)}{\ln 10}\right]. \tag{2.8}$$

Most definiáljunk olyan hőmérsékletfüggő, folytonos, de nem feltétlenül lineáris bizonytalansági függvényt, amely által meghatározott bizonytalansági tartomány kizárólag olyan extrém sebességi együtthatókat tartalmaz, amelyek fizikailag értelmezhetők az adott hőmérséklet intervallumokon (ennek a definíciónak [11], [12] cikkek szolgálnak alapul).

A reakciósebességi együttható bizonytalansági függvényének (2.7) meghatározása a $\kappa_{min}(T)$, $\kappa_{max}(T)$ extrém reakciósebességi együtthatók ismeretén alapszik. Jelölje az Arrhenius-paraméterek javasolt, használni kívánt értékeit $\mathbf{p}^0$, az ezen paraméterekkel leírt reakciósebességi együtthatót pedig $\kappa^0(T)$. Tegyük fel, hogy rendelkezésre állnak különböző hőmérsékleteken mérési, illetve elméleti eredmények az adott reakció sebességi együtthatója természetes alapú logaritmusának értékére. Jelölje ezen eredményeket $m_{ij}(T_i)$, ahol T_i az i-edik vizsgált hőmérséklet értéke, míg m_{ij} a j-edik mérési vagy elméleti eredmény értéke T_i hőmérsékleten, $i = 1, \ldots, n_T$ és $j = 1, \ldots, d_i$. Ezek alapján tehát n_T hőmérsékleten képezhető a $\kappa^0(T)$ javasolt reakciósebességi együttható értéke és a mérési eredmények értéke abszolút eltérésének

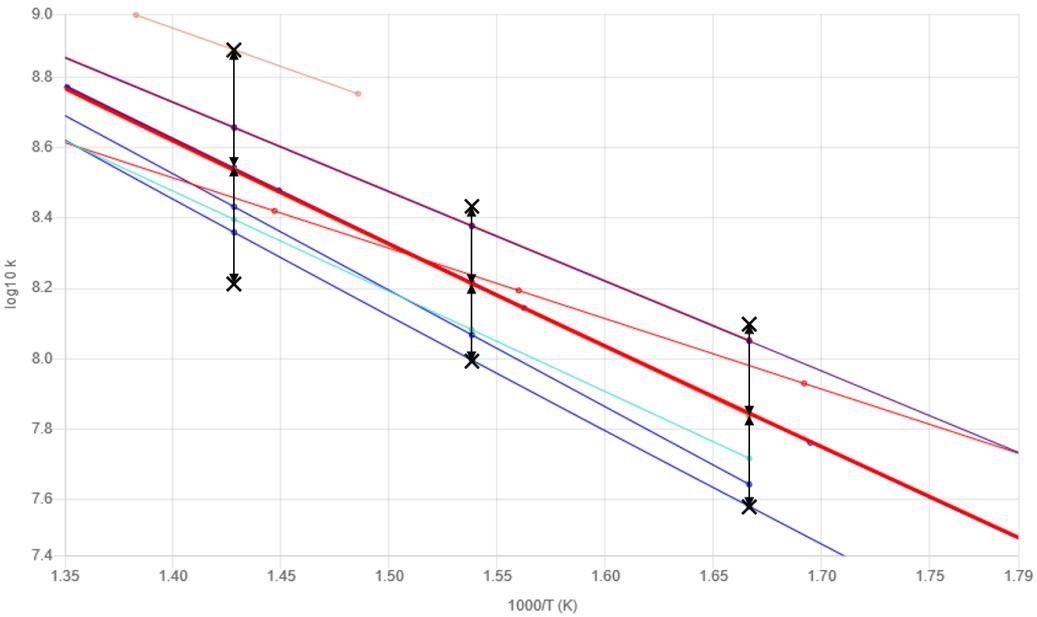
maximuma.

A $\kappa^0(T)$ javasolt reakciósebességi együttható értéke és a mérési eredmények értéke abszolút eltérésének maximuma T_i hőmérsékleten

$$f_{original}(T_i) = \frac{\max_{j=1,\dots d_i} |\kappa^0(T_i) - m_{ji}(T_i)|}{\ln 10} \tag{2.9}$$

Az $f_{original}(T_i)$ értékek adott hőmérsékleteken megadják a legnagyobb eltérést a javasolt reakciósebességi együttható értékétől és ezek a $(T_i, f_{original}(T_i))$ értékpárok képezik majd a bizonytalansági függvény meghatározásának alapját.

Vegyük példának a korábban is bemutatott $CH_2O + HO_2 = HCO + H_2O_2$ reakciót. A 2.2 ábrán láthatóak a m_{ji} reakciósebességi együtthatók, a javasolt reakciósebességi együttható (vastagon szedett, piros), illetve az ettől való legnagyobb abszolút eltérések.



2.2. ábra. $CH_2O + HO_2 = HCO + H_2O_2$ reakcióhoz tartozó reakciósebességi együtthatók, illetve a javasolt reakciósebességi együtthatótól vett legnagyobb abszolút eltérés

A keresett $f(T)$ bizonytalansági függvényt a $(T_i, f_{original}(T_i))$ alappontok segítségével határozzuk meg. Az ilyen bizonytalansági függvény által definiált bizonytalansági tartományon belül azonban olyan reakciósebességi együtthatók is előfordulhatnak, melyek nincsenek összhangban a többi mérési

adat alapján számított Arrhenius-paraméter értékekkel. Ebből következően az ilyen $(T_i, f_{original}(T_i))$ alappontok helyett szükséges olyan alappontok definiálása, amelyekre illesztett $f(T)$ bizonytalansági függvény és az ez által generált bizonytalansági tartomány már csak fizikailag értelmezhető, reális reakciósebességi együtthatókat tartalmaz.

Tekintsük az összes olyan reakciósebességi együtthatót, amely kielégíti a következő $2n_T$ egyenlőtlenséget

$$-f_{original}(T_i) \leq \frac{\kappa(T_i, \mathbf{p}) - \kappa(T_i, \mathbf{p}^0)}{\ln 10} \leq +f_{original}(T_i), \qquad i = 1, ..., n_T \quad (2.10)$$

Ezek a görbék a kijelölt $\kappa(T, \mathbf{p}^0)$ görbéhez képest szimmetrikusan helyezkednek el, mivel a kiterjesztett linearizált Arrhenius-egyenlet (2.6) az α, n, ε Arrhenius-paraméterek lineáris függvénye, a $2n_T$ egyenlőtlenséggel (2.10) pedig szimmetrikus lineáris korlátokat definiáltunk.

Azon $\kappa(T)$ függvényeket, amelyekre a $2n_T$ egyenlőtlenségek (2.6) közül legalább kettő vagy három egyenlőséggel teljesül, (annak függvényében, hogy kettő, vagy három Arrhenius-paraméterrel meghatározott a reakciósebességi együttható), az összes többi ($2n_T - 2$ vagy $2n_T - 3$) hőmérsékleti alappontban pedig továbbra is fennáll az egyenlőtlenség, extrém reakciósebességi együttható függvénynek nevezzük.

Amennyiben a reakciósebességi együttható leírására mindhárom Arrhenius-paramétert felhasználjuk a linearizált egyenletben szereplő $n \ln \{T\}$ tag hozzájárulása az együttható hőmérsékletfüggéséhez kisebb, mint a $\{-\varepsilon\} T^{-1}$ tagé, tekintve hogy magas hőmérséklet ($T > 1000$K) esetében az $\ln \{T\}$ értéke lassabban változik, mint a az $1/\{T\}$. Vezessünk be n^0 Arrhenius-paraméterre egy szimmetrikus bizonytalansági tartomány $[n^0 - \delta n, n^0 + \delta n]$, amelyre a korábban definiált extrém reakciósebességi együttható függvények közül csak azokat tekintjük a továbbiakban valóban fizikailag reálisnak, amelyhez tartozó n Arrhenius-paraméter eleme a fenti intervallumnak. Ezeknek a reakciósebességi együtthatóknak halmazát jelöljük a továbbiakban $K_{\text{extrém}}$-mel.

Jelölje $\kappa^{\min}_{\text{extrém}}(T)$ azt a függvényt, amelyre minden T hőmérséklethez az extrém reakciósebességi együttható függvények értékének minimumát rendeli hozzá, míg $\kappa^{\max}_{\text{extrém}}(T)$ függvény minden T hőmérséklethez az extrém reakciósebességi együttható függvények értékének maximumát, azaz

$$\begin{aligned}\kappa^{\min}_{\text{extrém}}(T) &= \min\left\{\kappa(T) : \kappa \in K_{\text{extrém}}\right\}\\ \kappa^{\max}_{\text{extrém}}(T) &= \max\left\{\kappa(T) : \kappa \in K_{\text{extrém}}\right\}.\end{aligned}$$

Az így meghatározott extrém sebességi együttható függvények szélsőértékei $(\kappa^{\min}_{\text{extrém}}(T), \kappa^{\max}_{\text{extrém}}(T))$ segítségével definiálhatunk egy olyan bizonytalansági függvényt, amely az eredeti reakciósebességi együtthatóra $\kappa(T, p^0)$ szimmetrikus bizonytalansági tartományt ad meg. Ez a bizonytalansági függvény folytonos, hőmérsékletfüggő, függ az eredeti $f_{original}(T_i)$ adott hőmérsékleteken ismert bizonytalanságoktól és δn megválasztásától.

Az extrém reakciósebességi együttható függvények értékein alapuló bizonytalansági függvény:

$$f_{\text{extrém}}(T) = \frac{\max\left\{\kappa(T, \mathbf{p}^0) - \kappa^{\min}_{\text{extrém}}(T); \kappa^{\max}_{\text{extrém}}(T) - \kappa(T, \mathbf{p}^0)\right\}}{\ln 10} \tag{2.11}$$

Ez az $f_{\text{extrém}}(T)$ függvény konzisztens az Arrhenius-egyenlettel és a T_i alappontokban teljesül a $f_{\text{extrém}}(T_i) \leq f_{original}(T_i)$ egyenlőtlenség.

Tekintsünk a $k(T)$ hőmérsékletfüggő reakciósebességi együtthatóra, valamint annak $\kappa(T)$ természetes alapú logaritmusára, mint valószínűségi változókra. Ennek a valószínűségi változóknak eloszlását, szórását és várható értékét a mérési eredményekből és elméleti számolásokból kaphatjuk meg. Tegyük fel, hogy az $f(T)$ bizonytalansági függvény értéke adott hőmérsékleten arányos a $\kappa(T)$ valószínűségi változó szórásával:

$$\mu\sigma_\kappa(T) = \ln 10 f(T) \tag{2.12}$$

Emellett vegyük valószínűségi változóként a reakciósebességi együttható leírására felhasznált Arrhenius-paramétereket. Ezeknek a paramétereknek értékét kiszámíthatjuk a $\kappa(T)$ kiterjesztett Arrhenius-egyenlet linearizált alakjából (2.5), három eltérő hőmérsékletből kapott értékekből. A paramété-

rek együttes sűrűségfüggvénye hőmérsékletfüggetlen, így a megfelelő centrális momentumok is hőmérsékletfüggetlenek. Jelölje az Arrhenius-paraméterek változóinak várható értékét $(\overline{\alpha}, \overline{n}, \overline{\varepsilon})$, a szórásnégyzeteket $(\sigma_\alpha^2, \sigma_n^2, \sigma_\varepsilon^2)$, a korrelációkat pedig $(r_{\alpha n}, r_{\alpha\varepsilon}, r_{n\varepsilon})$.

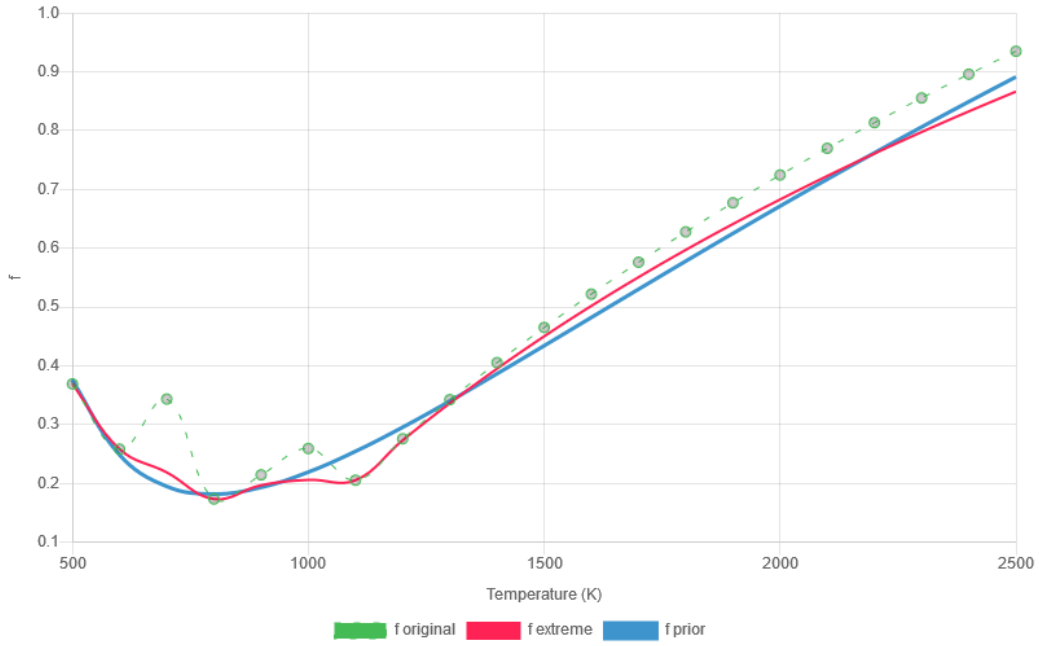
Nagy és Turányi [12] a következő összefüggéseket vezették le $\kappa(T)$ varianciája és a Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixának $\mathbf{\Sigma_p}$ elemei között:

$$\begin{aligned}\sigma_\kappa^2 = \left(1, \ln T, -\frac{1}{T}\right) \mathbf{\Sigma_p} \left(1, \ln T, -\frac{1}{T}\right)^T = \sigma_\alpha^2 + \sigma_n^2 \ln^2 T + \sigma_\varepsilon^2 \frac{1}{T^2} + \\ + 2r_{\alpha n}\sigma_\alpha\sigma_n \ln T + 2r_{\alpha\varepsilon}\sigma_\alpha\sigma_\varepsilon \frac{1}{T} - 2r_{n\varepsilon}\sigma_n\sigma_\varepsilon \frac{\ln T}{T}\end{aligned} \tag{2.13}$$

Ennek a kovarianciamátrixnak meghatározásához az $f_{\text{extrém}}(T)$ bizonytalansági függvény értékének ismerete szükséges legalább négy, vagy hat T_i hőmérsékleten, annak függvényében, hogy két (A,n vagy A,E) vagy három (A, n, E) Arrhenius-paraméterrel adott a reakciósebességi együttható. A kovarianciamátrix elemeit úgy választjuk meg, hogy az előírt hőmérsékleti alappontokon a $\sigma_\kappa^2(T_i)$ szórásból számított $f(T_i)$ és az $f_{\text{extrém}}(T_i)$ értékek eltérésének négyzetösszegét minimalizáljuk. Így az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixának segítségével definiálhatjuk az *a priori* bizonytalansági függvényt.

Az Arrhenius-paraméterek illesztés eredményeként kapott kovarianciamátrixával megadott bizonytalansági függvényt *a priori* bizonytalansági függvénynek nevezzük és $f_{prior}(T_i)$-vel jelöljük, a függvény által meghatározott bizonytalansági tartományt pedig *a priori* bizonytalansági tartománynak nevezzük.

Példaként továbbra is a $CH_2O + HO_2 = HCO + H_2O_2$ reakció vizsgálatával foglalkozunk. Az alábbi ábra felvázolja a reakcióhoz tartozó $f_{original}(T_i)$ bizonytalansági függvény által meghatározott $(T_i, f_{original}(T_i))$ alappontokat a T_i = 500K, 600K,... 2500K hőmérsékleteken, az ezen pontokból meghatározott $f_{\text{extrém}}(T)$ bizonytalansági függvényt, valamint a $(T_i, f_{\text{extrém}}(T_i))$ pontokra illesztett $f_{prior}(T)$ *a priori* bizonytalansági függvényt.



2.3. ábra. $CH_2O + HO_2 = HCO + H_2O_2$ reakcióhoz tartozó $f_{original}(T_i)$ értékeit a $T_i = 500$K, 600K,..., 2500K hőmérsékleteken (zöld pontok), valamint ezek segítségével meghatározott $f_{\text{extrém}}(T)$ függvény (piros görbe), illetve $(T_i, f_{\text{extrém}}(T_i))$ alappontokra illesztett $f_{prior}(T)$ *a priori* bizonytalansági függvény (kék görbe)

A bizonytalansági tartományok ilyen vizsgálatának fontosságát az adja, hogy számos mechanizmusoptimalizációs eljárás, valamint paraméterbecslési algoritmus működéséhez szükséges a paraméterek reális *a priori* valószínűségi tartományának meghatározása.

3 | Elemi reakciók vizsgálata

A következő fejezetben három reakcióra meghatározzuk az *a priori* bizonytalansági tartományukat a reakciókhoz összegyűjtött Arrhenius-paraméterek segítségével. Részletesen bemutatva a CH_2O+HO_2=HCO+H_2O_2 korábban tárgyalt elemi reakciót szemléltetve végig megyünk a reakció bizonytalansági tartományának meghatározásához szükséges lépéseken. Ezen kívül több reakcióra is bemutatjuk az azokhoz gyűjtött adatokat, illetve az ezekből konstruált Arrhenius-görbéket, a különböző $f_{original}(T_i)$, $f_{\text{extrém}}(T)$ és $f_{prior}(T)$ bizonytalanság függvényeket, $\mathbf{\Sigma_p}$ kovarianciamátrixokat, valamint az *a priori* bizonytalansági tartományokat.

3.1. CH_2O+HO_2=HCO+H_2O_2 reakció vizsgálata

A CH_2O+HO_2=HCO+H_2O_2 a formaldehid égése során nagy érzékenységgel bíró elemi reakció. A reakció sebességi együtthatójának minél pontosabb ismerete lehetőséget teremt csőreaktorban vizsgált formaldehid-égési mechanizmus pontosabb leírására.

3.1.1. A javasolt reakciósebességi együtthatókat meghatározó Arrhenius-paraméterek

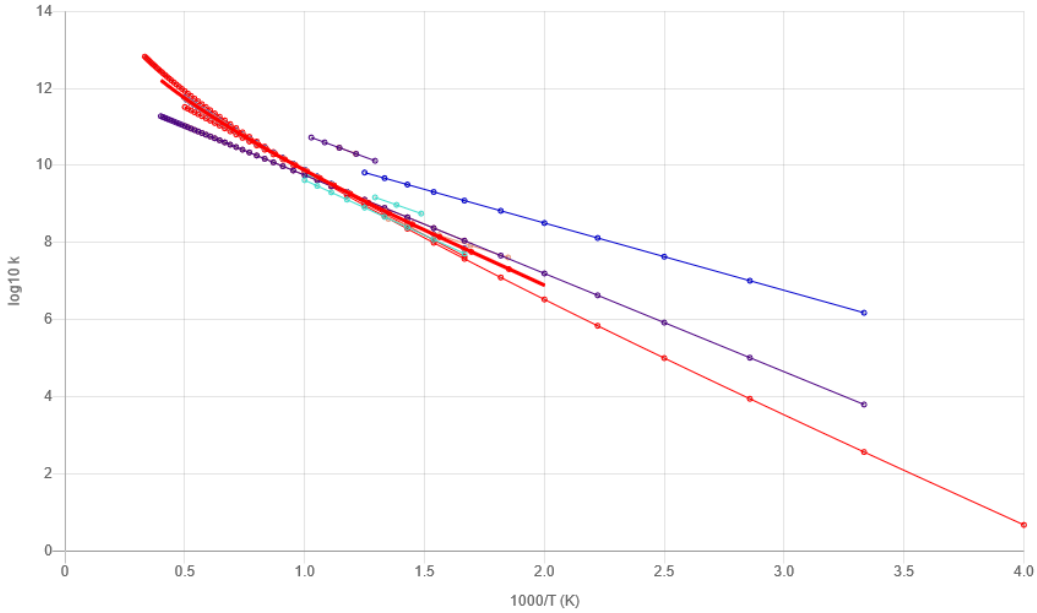
forrás	**Azonosító**	**Hőmérséklet (K)**	$A/\mathbf{cm^3mol^{-1}s^{-1}}$	n	$(E/R)/\mathbf{K}$	f	**ref.**
tan.	Baulch, 2005	600-2000	4,095E4	2,5	5140		[4]
tan.	Li, 2007	600-2000	4,11E4	2,5	5131		[19]
tan.	Held, 1998		1,5E13	0	7646		[18]
tan.	Lind / Meyer, 2002		2E12	0	5870		[24]
tan.	Liao, 2011	600-2000	4,11E4	2,5	5136		[16]
tan.	Rasmussen, 2008	600-2000	4,1E4	2,5	5134		[20]
tan.	Heghes, 2006	600-2000	4,1E4	2,5	5140		[15]
tan.	1992BAU/COB411-429	600-1000	3,01E12	0	6580		[3]
tan.	1986TSA/HAM1087	300-2500	1,99E12	0	5870		[3]
tan.	1974LLO169-228	300-800	1E12	0	4020		[3]
kísér.	1998EIT/YU5196-5205	540-1600	4,11E4	2,5	5136		[3]
kísér.	1992JEM/LIG25-30	541-773	2,11E11	0	4620		[3]
kísér.	1991HOC/YET171-177	943-995	5,5E11	0	4520		[3]
kísér.	1971VAR/SAC315	773-973	1,15E13	0	5230		[3]
elm.	2005LI/ZHA12027-12035	250-3000	1,88E4	2,7	5797		[3]
elm.	1974VAR/SAC153-159	825-875	1,15E13	0	5230		[3]
elm.	1971BAL/LAN251	673-773	1E12	0	5030		[3]

3.1. táblázat: CH_2O+HO_2=HCO+H_2O_2 reakció sebességi együtthatóját meghatározó Arrhenius-paraméterek szakirodalomban fellelhető értékei, ezen sebességi együtthatókhoz javasolt hőmérséklet tartományok, illetve ahol elérhető, a szerzők által feltüntetett bizonytalansági értékek. Olyan mérések esetében ahol hőmérséklet intervallum nincs feltüntetve feltételezhetjük, hogy az eredmények függetlenek a hőmérséklettől.

A fenti táblában összefoglalt adatok az irodalomjegyzékben taglalt átfogó tanulmányokból ([4],[15],[16],[18],[19],[20],[24]) és a NIST Chemical Kinetic adatbázisából [3] lettek összesítve és kigyűjtve. Az adatokat háromféleképpen különítjük el egymástól: átfogó tanulmányok (tan.), kísérletek (kísér.) és elméleti számítások (elm.). A kiterjesztett lináris Arrhenius-egyenlethez (2.6) tartozó három Arrhenius-paraméter $A = \exp\alpha$, n és $\varepsilon = E/R$ megfelelő mértékegységei a $cm^3mol^{-1}s^{-1}$, K.

3.1.2. A javasolt sebességi együtthatók Arrhenius-ábrája

A CH_2O+HO_2=HCO+H_2O_2 reakcióra a következő Arrhenius-görbéket kapjuk a korábbi táblázatban összefoglalt mérési eredmények alapján:



3.1. ábra. HCO+O_2=CO+HO_2 reakcióra gyűjtött adatokból konstruált Arrhenius-görbék

Ezek az Arrhenius-görbék az Arrhenius-paraméterek felhasználásával számított reakciósebességi együtthatók tízes alapú logaritmusát ábrázolják a hőmérséklet reciprokának függvényében. Előfordulhat, hogy egy rossz mérés következtében torz paraméterekhez jutunk, ebben az esetben a fenti ábra segítségünkre lehet, hogy az ilyen együtthatókat figyelmen kívül hagyjuk. Jelen esetben az ábrán látható két olyan együttható, melyek jelentősen eltérnek a többitől, ezek a 1974LLO169-228 és 1971VAR/SAC315 azonosítóhoz tartozó mérések, őket a további számításokban nem használjuk.

3.1.3. Az $f_{original}(T_i)$ és az $f_{\text{extrém}}(T)$ bizonytalansági függvények meghatározása

A javasolt kezdeti paraméterek értékei Baulch és munkatársai [4] alapján a következőek:

A = 4,095E4 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$,

n = 2,5,

E/R = 5140 K

Hőmérséklet intervallumnak az 500 K és 2500 K közé eső tartományt választjuk meg, T_i értékei pedig legyenek T_1 = 500 K, T_2 = 600 K,..., T_{21} = 2500 K. A bizonytalansági tartomány kiszámolásához felhasználjuk mindhárom A, n, E/R Arrhenius-paramétert. Ezt követően meghatározhatjuk T_i pontokban a javasolt paraméterekből kiszámított reakciósebességi együttható értéke és a mért Arrhenius-paraméterekből kiszámított sebességi együtthatók értékéből vett abszolút eltérésének maximumát, a $(T_i, f_{original}(T_i))$ pontpárokat.

T_i	$f_{original}(T_i)$	T_i	$f_{original}(T_i)$	T_i	$f_{original}(T_i)$
500 K	0,369	1200 K	0,276	1900 K	0,677
600 K	0,258	1300 K	0,342	2000 K	0,724
700 K	0,343	1400 K	0,405	2100 K	0,770
800 K	0,173	1500 K	0,465	2200 K	0,814
900 K	0,214	1600 K	0,522	2300 K	0,856
1000 K	0,259	1700 K	0,576	2400 K	0,896
1100 K	0,205	1800 K	0,628	2500 K	0,935

A program a következő lépéseként meghatározza $\kappa^{min}_{\text{extrém}}(T)$, $\kappa^{max}_{\text{extrém}}(T)$ extrém reakciósebességi együttható függvények szélsőértékeit. Az extrém reakciósebességi együttható függvények valamint a $(T_i, f_{original}(T_i))$ korábban kiszámított pontpároknak segítségével megkapjuk az $f_{\text{extrém}}(T)$ extrém bizonytalansági függvényt.

3.1.4. Az *a priori* bizonytalansági tartomány meghatározása

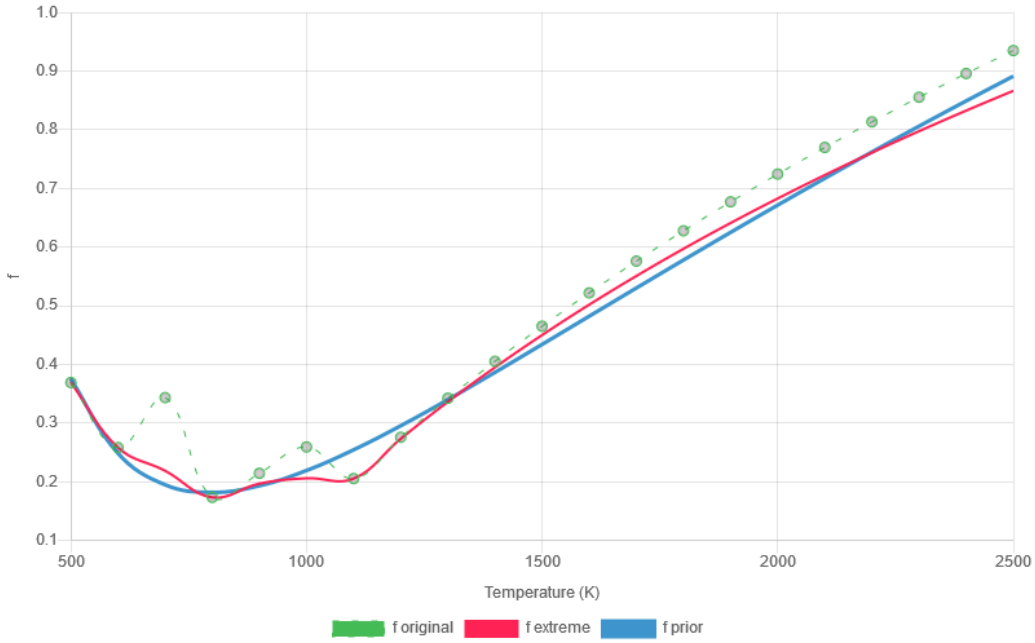
Amennyiben a reakciósebességi együtthatók természetes alapú logaritmusára és az Arrhenius-paraméterekre mint valószínűségi változókra tekintünk

fennáll 2.13 összefüggés. Ennek segítségével az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrix elemeinek illesztett értékei:

$$\mathbf{\Sigma_p} = \begin{bmatrix} 7,889\text{E}1 & -1,043\text{E}1 & 8,296\text{E}3 \\ -1,043\text{E}1 & 1,380\text{E}0 & -1,097\text{E}3 \\ 8,296\text{E}3 & -1,097\text{E}3 & 8,725\text{E}5 \end{bmatrix}$$

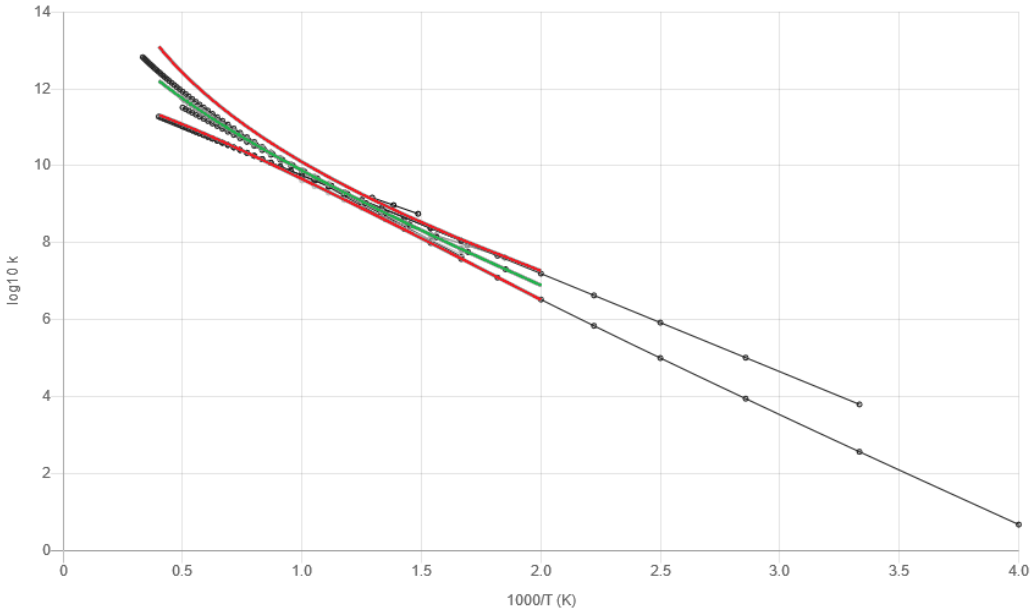
3.2. ábra. CH_2O+HO_2=HCO+H_2O_2 reakcióhoz tartozó Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixa.

Ennek a $\mathbf{\Sigma_p}$ Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixának elemeit úgy választottuk meg, hogy a T_i alappontokon a $3\sigma_\kappa^2(T_i)$ szórásnégyzet értékek és $f_{\text{extrém}}(T_i)$ extrém bizonytalansági függvény értékek eltérésének négyzetösszegét minimalizáltuk. Az illesztés eredményeként megkaptuk az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixával megadott $f_{prior}(T)$ *a priori* bizonytalansági függvényt.



3.3. ábra. CH_2O+HO_2=HCO+H_2O_2 reakcióhoz tarozó bizonytalansági függvények a választott hőmérséklet intervallumon. A zöld pontok jelölik $(T_i, f_{original}(T_i))$ pontpárokat, a piros görbe $f_{\text{extrém}}(T)$ extrém bizonytalansági függvényt, a kék görbe pedig $f_{prior}(T)$ *a priori* bizonytalansági függvényt.

Végezetül pedig megkapjuk az $f_{prior}(T)$ *a priori* bizonytalansági függvényből a hozzá tartozó *a priori* bizonytalansági tartományt is. A következő ábrán a CH_2O+HO_2=HCO+H_2O_2 reakcióhoz tartozó *a priori* bizonytalansági tartományt ábrázoljuk a reakciósebességi együtthatókkal együtt, beleértve a javasolt együtthatót is:



3.4. ábra. CH_2O+HO_2=HCO+H_2O_2 reakcióhoz meghatározott *a priori* bizonytalansági tartomány (piros görbék), valamint a javasolt Arrhenius-paraméterek által meghatározott sebességi együttható (zöld) és a többi sebességi együttható (szürkék).

A fejezetben szereplő további elemi reakciókhoz tartozó bizonytalansági függvényeket és tartományokat a CH_2O+HO_2=HCO+H_2O_2 reakció vizsgálata során bemutatott lépések alapján végeztük. Ezek az adatok és eredmények részletesebb formában is megtalálhatóak a `https://k-evaluation.elte.hu` weboldalon.

3.2. $HCO+O_2=CO+HO_2$ reakció vizsgálata

A $HCO+O_2=CO+HO_2$ elemi reakció fontos szerepet játszik a szintézisgáz égése során, ebből adódóan a sebességi együttható, illetve annak bizonytalansági tartományának minél pontosabb ismerete nélkülözhetetlen szereppel bír az égési mechanizmusok fejlesztése során.

3.2.1. A javasolt reakciósebességi együtthatókat meghatározó Arrhenius-paraméterek

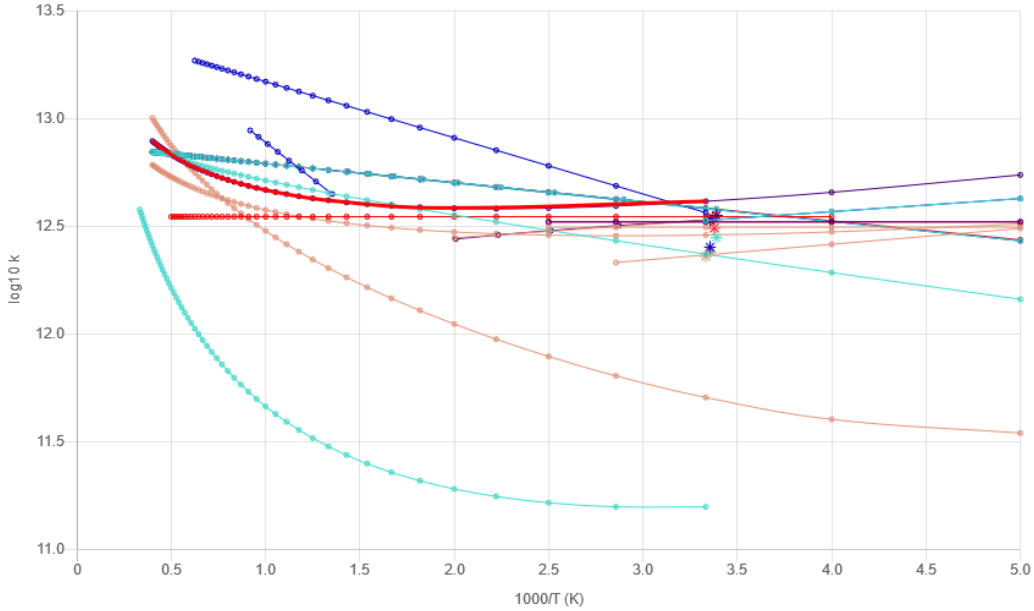
A $HCO+O_2=CO+HO_2$ elemi reakcióhoz tartozó Arrhenius-paraméterek:

forrás	**Azonosító**	**Hőmérséklet (K)**	$A/\mathbf{cm^3mol^{-1}s^{-1}}$	n	$(E/R)/\mathbf{K}$	f	**ref.**
tan.	Baulch, 2005	200-2500	2,71E10	0,68	-236	0,15 - 0,5	[4]
tan.	Kéromnès / Curran, 2013		7,58E12	0	206		[22]
tan.	Davis, 2005		1,2E10	0,81	-366		[23]
tan.	Li, 2007		7,58E12	0	206		[19]
tan.	Mueller, 1999		7,58E12	0	204		[14]
tan.	2001ATK/BAU1-56	200-400	3,13E12	0	0		[3]
tan.	1994DEM/SAN	200-300	2,11E12	0	-140		[3]
tan.	1994DEM/SAN	200-300	2,11E12	0	-140		[3]
tan.	1992ATK/BAU1125-1568	200-400	3,31E12	0	0		[3]
tan.	1989ATK/BAU881-1097	200-500	2,11E12	0	-140		[3]
tan.	1997DEM/SAN1-266	200-300	2,11E12	0	-140		[3]
kísér.	2017RYU/SHI228-236	200-1760	1,8E12	0,18	245		[3]
kísér.	2006COL/FRI160-170	295	3,55E12	0	0		[3]
kísér.	2006COL/FRI160-170	739-1108	3,7E13	0	1564		[3]
kísér.	2000NIN/GOT7556-7564	285	3,55E12	0	0		[3]
kísér.	1999NES/GE3038-3043	200-398	1,32E12	0	-170		[3]
kísér.	1988TIM/RAT651	295-713	7,59E12	0	204		[3]
kísér.	1988TIM5-45	295-713	7,59E12	0	204		[3]
kísér.	1986VAN/OLD127	300-1600	2,7E13	0	600		[3]
kísér.	1984TEM/WAG410	296	3,1E12	0	0		[3]
kísér.	1984SAR/CHE111	300	2,29E12	0	0		[3]
kísér.	1984LAN/MOO4211	295	2,8E12	0	0		[3]
kísér.	1981VEY/LES1918	298-503	3,31E13	-0,4	0		[3]
kísér.	1981GIL/JOH29	298	2,53E12	0	0		[3]
kísér.	/RHO385	250-2000	3,5E12	0	0		[3]
kísér.	1979NAD/SAR152	298	2,41E12	0	0		[3]
kísér.	1978REI/CLA4381	298	2,41E12	0	0		[3]
kísér.	1978CLA/MOO427	298	2,41E12	0	0		[3]
kísér.	1977SHI/EBA2292	298	2,41E12	0	0		[3]
kísér.	1974WAS/MAR251	297	3,44E12	0	0		[3]
elm.	1996HSU/MEB2346-2352	300-3000	1,55E4	2,38	-768		[3]

3.2. táblázat: $HCO+O_2=CO+HO_2$ reakció sebességi együtthatóját meghatározó Arrhenius-paraméterek szakirodalomban fellelhető értékei, ezen sebességi együtthatókhoz javasolt hőmérséklet tartományok, illetve ahol elérhető, a szerzők által feltüntetett bizonytalansági értékek. Olyan mérések esetében ahol hőmérséklet intervallum nincs feltüntetve feltételezhetjük, hogy az eredmények függetlenek a hőmérséklettől.

3.2.2. A javasolt sebességi együtthatók Arrhenius-ábrája

A $HCO+O_2=CO+HO_2$ reakcióra a következő Arrhenius-görbéket kapjuk a korábbi táblázatban összefoglalt mérési eredmények alapján:



3.5. ábra. $HCO+O_2=CO+HO_2$ reakcióra gyűjtött adatokból konstruált Arrhenius-görbék

3.2.3. Az $f_{original}(T_i)$ és az $f_{\text{extrém}}(T)$ bizonytalansági függvények meghatározása

A javasolt kezdeti paraméterek értékei Davis és munkatársai [] alapján a következőek:

A = 1,2E10 $cm^3mol^{-1}s^{-1}$,
n = 0,81,
E/R = -366 K

Hőmérséklet intervallumnak az 300 K és 2500 K közé eső tartományt választjuk meg, T_i értékei pedig legyenek T_1 = 300 K, T_2 = 600 K,..., T_{23} = 2500 K.

A bizonytalansági tartomány kiszámolásához felhasználjuk mindhárom A, n, E/R Arrhenius-paramétert.

A $HCO+O_2=CO+HO_2$ reakcióhoz tartozó $(T_i, f_{original}(T_i))$ pontpárok:

T_i	$f_{original}(T_i)$	T_i	$f_{original}(T_i)$	T_i	$f_{original}(T_i)$
300 K	1,418	1100 K	0,955	1900 K	0,649
400 K	1,367	1200 K	0,909	2000 K	0,619
500 K	1,302	1300 K	0,866	2100 K	0,590
600 K	1,236	1400 K	0,825	2200 K	0,562
700 K	1,173	1500 K	0,786	2300 K	0,535
800 K	1,113	1600 K	0,749	2400 K	0,509
900 K	1,057	1700 K	0,714	2500 K	0,484
1000 K	1,004	1800 K	0,681		

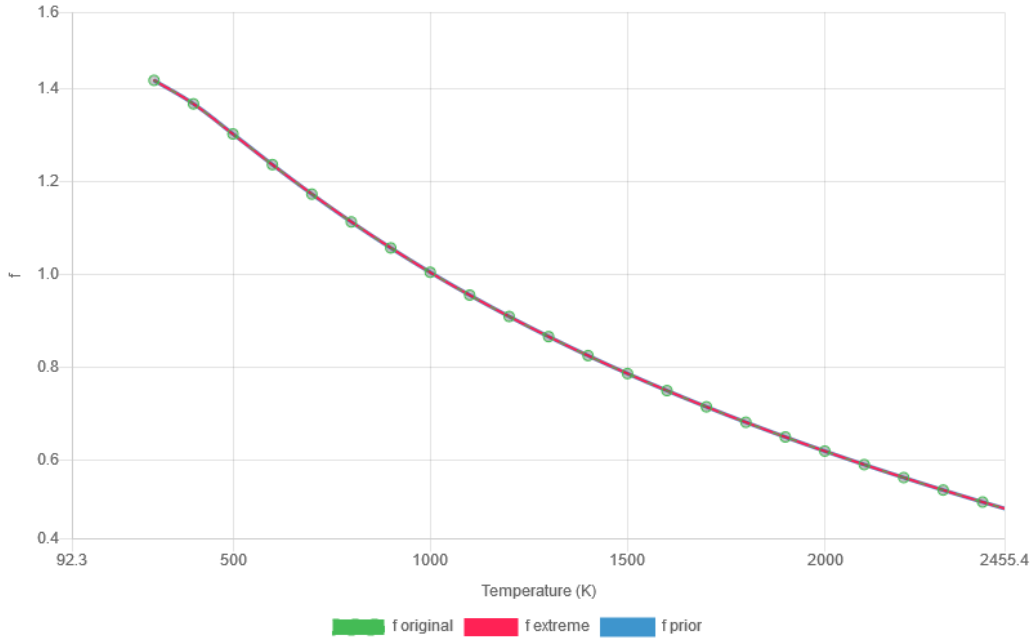
3.2.4. Az *a priori* bizonytalansági tartomány meghatározása

A HCO+O_2=CO+HO_2 reakcióhoz tartozó Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixa:

$$\mathbf{\Sigma_p} = \begin{bmatrix} 2.043\text{E}1 & -2.365\text{E}0 & 6.057\text{E}2 \\ -2.365\text{E}0 & 2.738\text{E}-1 & -7.013\text{E}1 \\ 6.0572\text{E}2 & -7.013\text{E}1 & 1.795\text{E}4 \end{bmatrix}$$

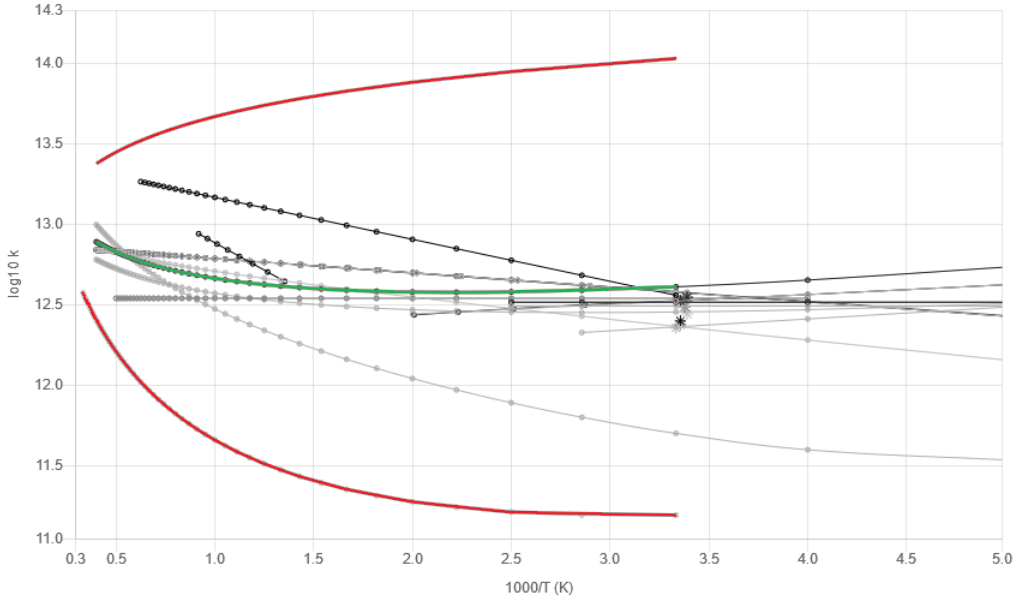
3.6. ábra. HCO+O_2=CO+HO_2 reakcióhoz tartozó Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixa.

Az alábbi grafikonon ábrázoljuk a HCO+O_2=CO+HO_2 reakcióhoz tartozó $(T_i, f_{original}(T_i))$ pontpárokat, a $f_{\text{extrém}}(T)$ extrém bizonytalansági függvényt és a $\mathbf{\Sigma_p}$ kovarianciamátrixából kapott $f_{prior}(T)$ *a priori* bizonytalansági függvényt.



3.7. ábra. HCO+O_2=CO+HO_2 reakcióhoz tarozó bizonytalansági függvények a választott hőmérséklet intervallumon. A zöld pontok jelölik $(T_i, f_{original}(T_i))$ pontpárokat, a piros görbe $f_{\text{extrém}}(T)$ extrém bizonytalansági függvényt, a kék görbe pedig $f_{prior}(T)$ *a priori* bizonytalansági függvényt.

$HCO+O_2=CO+HO_2$ reakció *a priori* bizonytalansági tartománya és a hozzá tartozó reakciósebességi együtthatók:



3.8. ábra. $CH_2O+HO_2=HCO+H_2O_2$ reakcióhoz meghatározott *a priori* bizonytalansági tartomány (piros görbék), valamint a javasolt Arrhenius-paraméterek által meghatározott sebességi együttható (zöld) és a többi sebességi együttható (szürkék).

3.3. CH_3OH+O=CO+CH_2OH+OH reakció vizsgálata

A metanol égése során jelentős szerepet játszik a CH_3OH+O=CO+CH_2OH +OH elemi reakció.

3.3.1. A javasolt reakciósebességi együtthatókat meghatározó Arrhenius-paraméterek

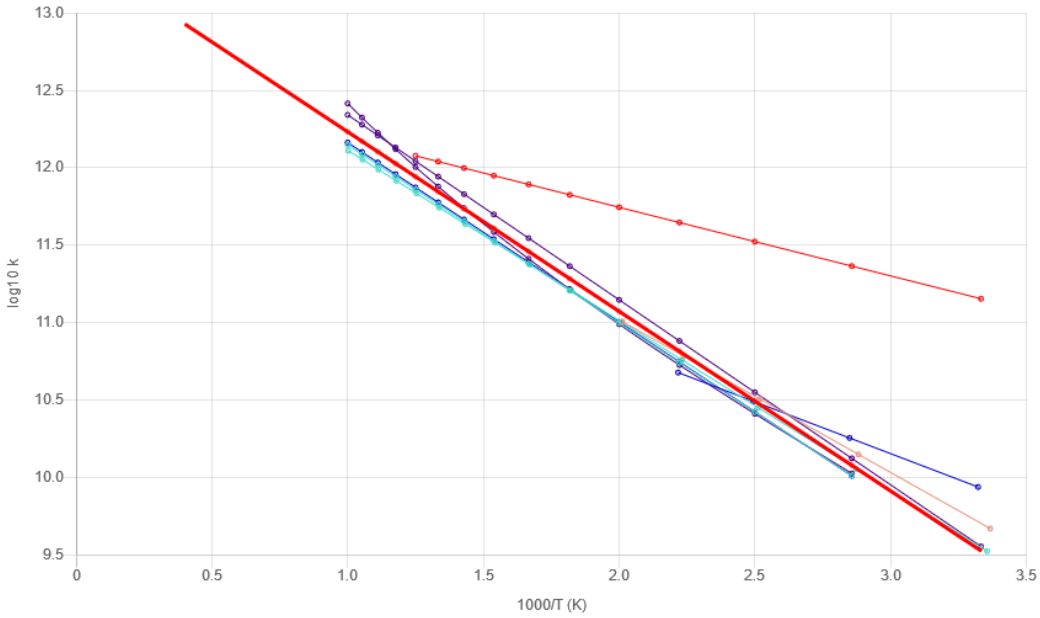
A CH_3OH+O=CO+CH_2OH+ OH elemi reakcióhoz tartozó Arrhenius-paraméterek:

forrás	**Azonosító**	**Hőmérséklet (K)**	$A/\mathbf{cm^3mol^{-1}s^{-1}}$	n	$(E/R)/\mathbf{K}$	f	**ref.**
tan.	Baulch, 2005	350-1000	2.469E13	0	2670		[4]
tan.	Heghes, 2006		1,98E13	0	2646		[15]
tan.	Held, 1998		3,88E5	2.5	1549		[18]
tan.	Ramussen, 1998		2,1E13	0	2668		[20]
kísér.	1982FAI/SIN371	297-544	9,79E12	0	2270		[3]
kísér.	1981KEI/TAN2693	298-998	1,63E13	0	2530		[3]
kísér.	1981GRO/JUS71	300-1010	3,44E13	0	2750		[3]
kísér.	1976OWE/ROS984	301-451	1,45E12	0	1540		[3]
kísér.	1975BAS/KOG1035	300-830	4,28E12	0	1020		[3]

3.3. táblázat: CH_3OH+O=CO+CH_2OH+ OH reakció sebességi együtthatóját meghatározó Arrhenius-paraméterek szakirodalomban fellelhető értékei, ezen sebességi együtthatókhoz javasolt hőmérséklet tartományok, illetve ahol elérhető, a szerzők által feltüntetett bizonytalansági értékek. Olyan mérések esetében ahol hőmérséklet intervallum nincs feltüntetve feltételezhetjük, hogy az eredmények függetlenek a hőmérséklettől.

3.3.2. A javasolt sebességi együtthatók Arrhenius-ábrája

A CH_3OH+O=CO+CH_2OH+ OH reakcióra a következő Arrhenius-görbéket kapjuk a korábbi táblázatban összefoglalt mérési eredmények alapján:



3.9. ábra. CH_3OH+O=CO+CH_2OH+ OH reakcióra gyűjtött adatokból konstruált Arrhenius-görbék

3.3.3. Az $f_{original}(T_i)$ és az $f_{\text{extrém}}(T)$ bizonytalansági függvények meghatározása

A javasolt kezdeti paraméterek értékei Baulch és munkatársai [4] alapján a következőek:

A = 2,47E13 $cm^3mol^{-1}s^{-1}$,
$n = 0$,
E/R = 2670 K

Hőmérséklet intervallumnak a 300 K és 1000 K közé eső tartományt választjuk meg, T_i értékei pedig legyenek T_1 = 300 K, T_2 = 600 K,..., T_8 = 1000 K. Mivel a szakirodalomban a javasolt Arrhenius-paraméterek értéke csak szűk hőmérséklet tartományban elérhető, emiatt az eddigi vizsgálatoktól eltérően csak egy szűk hőmérséklet tartományon végeztünk vizsgálatokat.

A bizonytalansági tartomány meghatározásához a szakirodalommal egybehangzóan az A és E/R paramétereket használjuk.

A CH_3OH+O=CO+CH_2OH+ OH reakcióhoz tartozó $(T_i, f_{original}(T_i))$ pontpárok:

T_i	$f_{original}(T_i)$
300 K	1,628
400 K	1,030
500 K	0,672
600 K	0,433
700 K	0,263
800 K	0,135
900 K	0,123
1000 K	0,183

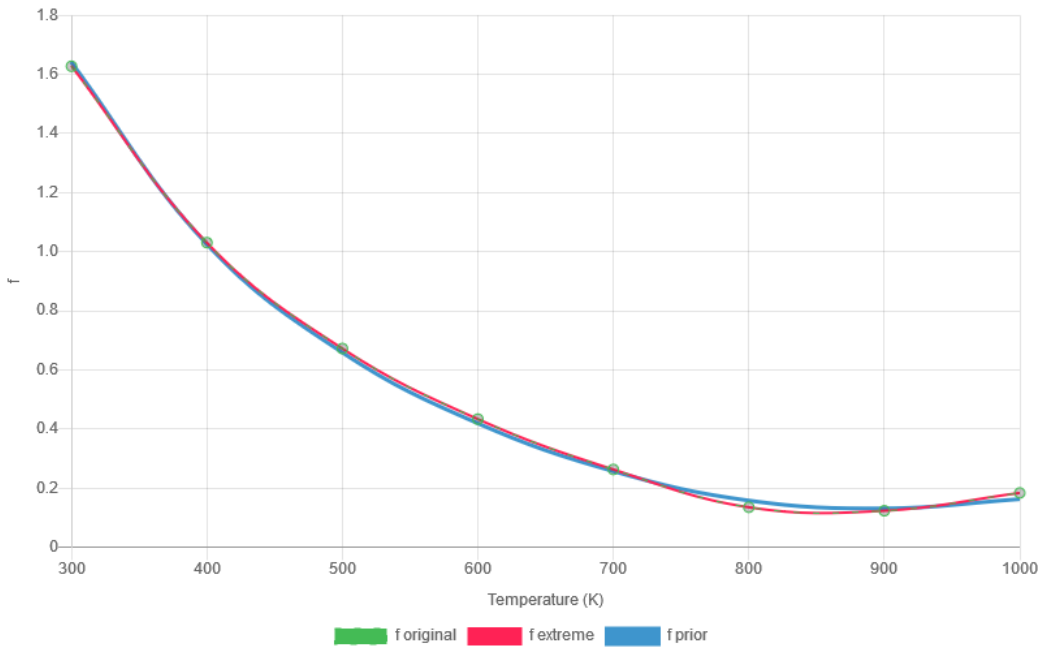
3.3.4. Az *a priori* bizonytalansági tartomány meghatározása

A CH_3OH+O=CO+CH_2OH+ OH reakcióhoz tartozó Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixa:

$$\mathbf{\Sigma_p} = \begin{bmatrix} 4.247\text{E}-1 & 3.669\text{E}2 \\ 3.669\text{E}2 & 3.246\text{E}5 \end{bmatrix}$$

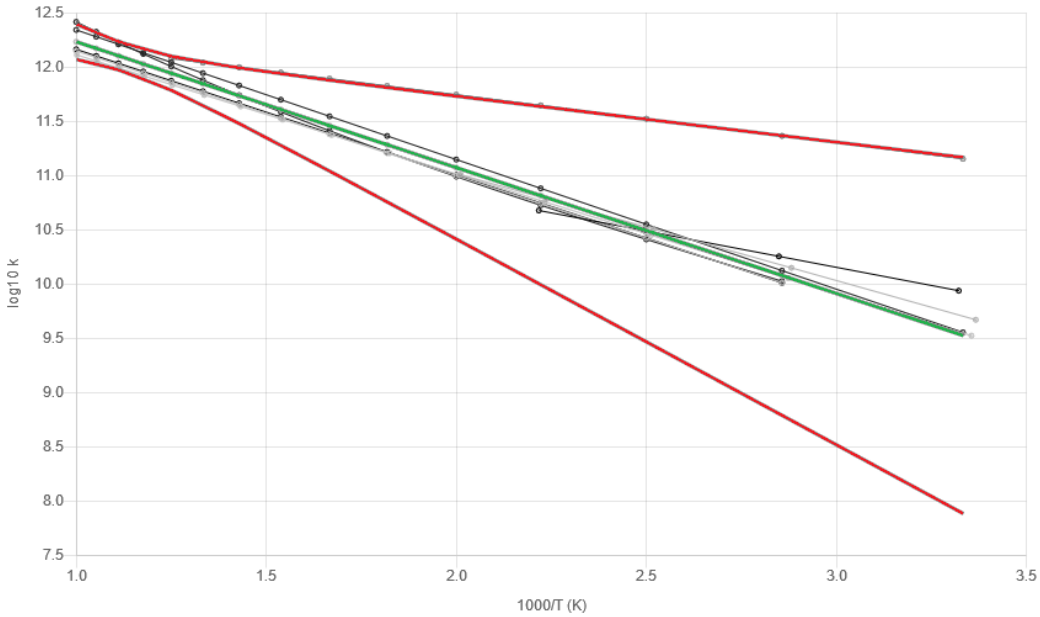
3.10. ábra. CH_3OH+O=CO+CH_2OH+ OH reakcióhoz tartozó Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixa.

Az alábbi grafikonon ábrázoljuk a CH_3OH+O=CO+CH_2OH+ OH reakcióhoz tartozó $(T_i, f_{original}(T_i))$ pontpárokat, a $f_{\text{extrém}}(T)$ extrém bizonytalansági függvényt és a $\mathbf{\Sigma_p}$ kovarianciamátrixából kapott $f_{prior}(T)$ *a priori* bizonytalansági függvényt.



3.11. ábra. CH_3OH+O=CO+CH_2OH+ OH reakcióhoz tarozó bizonytalansági függvények a választott hőmérséklet intervallumon. A zöld pontok jelölik $(T_i, f_{original}(T_i))$ pontpárokat, a piros görbe $f_{\text{extrém}}(T)$ extrém bizonytalansági függvényt, a kék görbe pedig $f_{prior}(T)$ *a priori* bizonytalansági függvényt.

CH_3OH+O=CO+CH_2OH+ OH reakció *a priori* bizonytalansági tartománya és a hozzá tartozó reakciósebességi együtthatók:



3.12. ábra. CH_3OH+O=CO+CH_2OH+ OH reakcióhoz meghatározott *a priori* bizonytalansági tartomány (piros görbék), valamint a javasolt Arrhenius-paraméterek által meghatározott sebességi együttható (zöld) és a többi sebességi együttható (szürkék).

4 | Összefoglalás

Ebben a szakdolgozatban bemutattuk a reakciók bizonytalansági tartományának meghatározásához szükséges módszert, illetve három reakcióra meghatároztuk azok *a priori* bizonytalansági tartományokat.

Definiáltuk a sztöchiometriai egyenletet (2.1), amely megmutatta, hogyan aránylanak egymáshoz a reakció elején résztvevő kiindulási anyagok, valamint a reakció végén előállított végtermékeik. Megadtuk a reakciókhoz tartozó r sebességet (2.2) a sztöchiometriai egyenlettel felírt reakciókra, valamint bevezettük kis koncentrációtartományokban zajló reakciók esetében a k reakciósebességi együtthatót (2.3) és annak r reakciósebességel vett összefüggését. Emellett vizsgáltuk azt is hogyan függ a reakciók sebessége a hőmérséklettől. Bemutattuk a kiterjesztett Arrhenius-egyenletet (2.5) és annak linearizált alakját (2.6), valamint az egyenletekhez tartozó Arrhenius-paramétereket és az ezeket leíró Arrhenius-görbéket. Bevezettük az $f(T)$ reakciósebességi együttható bizonytalansági függvényének és a bizonytalansági tartományának definicióját. Szintén definiáltuk bizonytalánsági függvény meghatározásához szükséges $\kappa_{min}(T)$, $\kappa_{max}(T)$ extrém reakciósebességi együtthatókat, a p^0 javasolt reakciósebességi paramétereket és az ezekből konstruált $\kappa^0(T)$ javasolt reakciósebességi együtthatót. Meghatároztuk az $f_{original}(T_i)$ függvényt, amely adott T_i hőmérsékleten megadja a legnagyobb eltérést a $\kappa^0(T)$ javasolt reakciósebességi együttható értékétől, illetve bevezettük $(T_i, f_{original}(T_i))$ alappontokat melyek segítségével meghatároztuk a bizonytalansági függvényt. Definiáltuk $\kappa^{min}_{\text{extrém}}(T)$, $\kappa^{max}_{\text{extrém}}(T)$ extrém reakciósebességi függvényeket, melyek minden T hőmérséklethez az extrém reakciósebességi együtthatók minimumát/maximumát rendeli, valamint az ezekből alkotott $f_{\text{extrém}}(T)$ bizonytalansági függvényt. Felírtuk a reakciósebességi együtthatókat és az Arrhenius-paramétereket mint valószínűségi

változókat, és bevezettük a Arrhenius-paraméterekből alkotott valószínűségi változók $(\overline{\alpha}, \overline{n}, \overline{\varepsilon})$ várható értékeit, $(\sigma_\alpha^2, \sigma_n^2, \sigma_\varepsilon^2)$ szórásnégyzeteit $(r_{\alpha n}, r_{\alpha\varepsilon}, r_{n\varepsilon})$ és korrelációit. Végezetül pedig definiáltunk egy összefüggést (2.13) a $\mathbf{\Sigma_p}$ Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixa és $\kappa(T)$ varianciája között, melynek segítségével meghatározhatjuk $f_{prior}(T)$ *a priori* bizonytalansági függvényt és a függvény által meghatározott *a priori* bizonytalansági tartományt. A szakdolgozat második részében ezekre a definiciókra és eljárásokra épülő módszer segítségével kiszámoltuk a három reakcióhoz tartozó bizonytalansági tartományt.

A reakciókhoz tartozó *a priori* bizonytalansági tartományok meghatározásához első lépésként adatokat gyűjtöttünk egy-egy adott reakcióra. Ezeket az adatokat áttekintő szakirodalmi közleményekből válogattuk össze (lásd [4], [14]-[24]), valamint a NIST Chemical Kinetics [3] adatbázisából gyűjtöttük össze. Ezt követően ezeket az adatokat felvittük a Valkó Éva és Papp Máté által fejlesztett u-Limits MATLAB programba [2], amelynek segítségével meghatároztuk az adatokból a reakcióhoz tartozó Arrhenius-görbéket. Ezt követően megvizsgáltuk az Arrhenius-görbék alapjáúl szolgáló reakciósebességi együtthatókat és kiválasztottuk azokat amelyek a fizikailag értelmezhető tartományon kívűl estek, hogy ezek ne szerepeljenek a további vizsgálatokban. A következő lépésként kiválasztottuk a javasolt reakciósebességi együtthatót és kiszámoltuk a többi Arrhenius-paraméterből számított sebességi együtthatók értékének és a javasolt együttható abszolút eltérésének maximumát, a $(T_i, f_{original}(T_i))$ pontpárokat az általunk megválasztott T_i hőmérsékleti alappontokon. Ezt követően a program meghatározta a reakcióhoz tartozó $f_{\text{extrém}}(T)$ bizonytalansági függvényt, felhasználva az előző lépésben kiszámolt $(T_i, f_{original}(T_i))$ pontpárokat valamint a javasolt reakciósebességi együttható Arrhenius-paramétereit. Felhasználva a kapott $f_{\text{extrém}}(T)$ függvényt a kiszámoltuk az Arrhenius-paraméterek $\mathbf{\Sigma_p}$ kovarianciamátrixának elemeit $f_{\text{extrém}}(T_i)$ és $3\sigma_\kappa^2(T_i)$ (ahol $\sigma_\kappa^2(T)$ a $\kappa(T)$ a kiterjesztett Arrhenius egyenletek lineárizált alakjából kapott valószínűségi változó szórásnégyzete (2.12, 2.13)) négyzetösszegének minimalizálásával. Az így megkapott $\mathbf{\Sigma_p}$ kovariancamátrixból kiszámoltuk az $f_{prior}(T)$ *a priori* bizonytalansági függvényt, ezzel megkapva az $f_{prior}(T)$ függvény által meghatározott *a priori* bizonytalansági tartományt.

Irodalomjegyzék

[1] Valkó Éva: **Reakciókinetikai modellek bizonytalanságanalízise**, Eötvös Lóránd Tudományegyetem, Budapest, *2018*

[2] Evaluation of high-temperature gas phase rate coefficients of elementary reactions and determination of their prior uncertainty limits: `https://k-evaluation.elte.hu`

[3] NIST Chemical Kinetics Database: `https://kinetics.nist.gov`

[4] D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos, R. A. Cox, Th. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, R. W. Tsang, W .and Walker, J. Warnatz: **Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II. Journal of Physical and Chemical Reference Data,** *2005*

[5] Berecz Endre: **Fizikai kémia,** Tankönyvkkiadó, Budapest, *1991*

[6] J. Warnatz: **Rate Coefficients in the C/H/O System,** Springer US, 197–360. ISBN 978-1-4684-0186-8, *1984*

[7] W. Tsang, R. F. Hampson: **Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds,** Journal of Physical and Chemical Reference Data 15: 1087–1279, *1986*

[8] W. Tsang: **Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry Part V: Propene,** Journal of Physical and Chemical Reference Data 20: 221-273, *1991*

[9] W. Tsang, J. T. Herron: **Chemical kinetic data base for propellant combustion. I. Reactions involving NO, NO2, HNO, HNO2,**

HCN and N2O, Journal of Physical and Chemical Reference Data 20: 609-663, *1991*

[10] A. A. Konnov: **Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion,** Combustion and Flame 152: 507-528, *2008*

[11] T. Nagy, É. Valkó, I. Sedyó, I. Gy. Zsély, M. J. Pilling, T. Turányi: **Uncertainty of the rate parameters of several important elementary reactions of the H2 and syngas combustion systems,** Combustion and Flame 162: 2059–2076, *2015*

[12] T. Nagy, T. Turányi: **Uncertainty of Arrhenius Parameters,** International Journal of Chemical Kinetics 43: 359-378, *2011*

[13] E. W. Lund : **Guldberg and Waage and the law of mass action,** Journal of Chemical Education, 42, 10, 548, *1965*

[14] M. A. Mueller, R. A. Yetter, F. L. Dryer: **Flow reactor studies and kinetic modeling of the $H_2/O_2/NO_2$ and $CO/H_2O/O2/NO_2$ reactions** , International Journal of Chemical Kinetics 31: 705-724, *1991*

[15] Crina I. Heghes: **C_1-C_4 Hydrocarbon Oxidation Mechanism**, Rupertus Carola University of Heidelberg, Germany, *2006*

[16] S.-Y. Liao, H.-M. Li, L. Mi, X.-H. Shi, G. Wang, Q. Cheng and C. Yuan: **Development and Validation of a Reduced Chemical Kinetic Model for Methanol Oxidation**, Energy & Fuels 25: 60-71, *2011*

[17] C. Duynslaegher, H. Jeanmart, J. Vandooren: **Ammonia combustion at elevated pressure and temperature conditions**, Fuel 89: 3540-3545, *2010*

[18] Timothy J. Held, Frederick L. Dryer: **A Comprehensive Mechanism for Methanol Oxidation**, International Journal of Chemical Kinetics 30: 805–830, *1998*

[19] Juan Li, Zhenwei Zhao, Andrei Kazakov, Marcos Chaos, Frederic L. Dryer and James J. Scire, Jr.: **A Comprehensive Kinetic Mechanism for CO, CH_2O, and CH_3OH Combustion**, International Journal of Chemical Kinetics 39: 109-136, *2007*

[20] Christian Lund Rasmussen, Karin Hedebo Wassard, Kim Dam-Johansen and Peter Glarborg: **Methanol Oxidation in a Flow Reactor: Implications for the Branching Ratio of the CH_3OH+OH Reaction**, International Journal of Chemical Kinetics 40: 423-441, *2008*

[21] Christian Lund Rasmussen, Jørn Hansen, Paul Marshall and Peter Glarborg: **Experimental Measurements and Kinetic Modeling of $CO/H_2/O_2/NO_x$ Conversion at High Pressure**, International Journal of Chemical Kinetics 40: 454-480, *2008*

[22] A. Kéromnès, W. K. Metcalfe, K. A. Heufer, N. Donohoe, A. K. Das, C. J. Sung, J. Herzler, C. Naumann, P. Griebel, O. Mathieu, M. C. Krejci, E. L. Petersen, W. J. Pitz and H. J. Curran: **An Experimental and Detailed Chemical Kinetic Modelling Study of Hydrogen and Syngas Mixtures at Elevated Pressures**, Combustion and Flame 160: 995-1011, *2013*

[23] Scott G. Davis, Ameya V. Joshi, Hai Wang, Fokion Egolfopoulos: **An optimized kinetic model of H_2/CO combustion**, Proceedings of the Combustion Institute 30: 1283-1292, *2005*

[24] R. P. Lindstedt, M. P. Meyer: **A Dimensionally Reduced Reaction Mechanism for Methanol Oxidation**, Proceedings of the Combustion Institute 29: 1395-1402, *2002*