

ÁLTALÁNOSÍTOTT HDMR-MÓDSZER ALKALMAZÁSA KORRELÁLT BIZONYTALAN PARAMÉTEREK HATÁSÁNAK VIZSGÁLATÁRA

VALKÓ ÉVA^{1,2}, VARGA TAMÁS^{1,2}, ALISON S. TOMLIN³,
BUSAI ÁGOTA¹, TURÁNYI TAMÁS¹

A HDMR- (High Dimensional Model Representation) módszert széles körben alkalmazzák korrelálatlan paraméterekkel rendelkező modellek globális érzékenységtanulmányozására. Egyes modellek esetén azonban a modell paramétereit olyan mérési eredmények alapján határozzák meg, amelyek következtében a paraméterek értékét korreláltan kapjuk meg. A HDMR-módszer egy általánosítását mutatjuk be, amelynek során a Rosenblatt-transzformáció segítségével korrelált paraméterminták alapján független paramétereket állítunk elő. A módszer alkalmazásával kiszámíthatjuk az összes korrelált és feltételes érzékenységi indexet. Az elkészített számítógépes program pontosságát egyszerű lineáris modelleken teszteltük, majd elvégeztük egy optimalizált szintézisgáz-égési modellel számított gyulladási idők érzékenységtanulmányozását. Az égési modell esetén az érzékenységi eredmények megmutatták a paraméterek közötti korrelációk jelentős hatását, és hogy a korrelációkon keresztül a legtöbb vizsgált paraméternek közel azonos hatása van a modelleredmény szórására. Emellett a feltételes érzékenységi indexek alapján azonosíthatóak azok a paraméterek, amelyek a saját hatásaikon keresztül vannak jelentős befolyással az eredmény szórására, tehát önmagukban is fontos szerepet játszanak az égési folyamat szimulációja során.

1. Bevezetés

A részletes reakciómechanizmusokon alapuló égési modellek rendszerint sok paramétert tartalmaznak. Valamennyi paraméter értékét mérések vagy becslések alapján határozták meg, és emiatt az értékük bizonytalan. A bizonytalanságtanulmányozást széles körben használják az égéskémiában [1, 2]. A bizonytalanságtanulmányozás célja a szimulációs eredmények bizonytalanságának számítása a modellparaméterek bizonytalanságának függvényében. A globális érzékenységtanulmányozás módszerei

¹Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Kémiai Intézet, Budapest

²MTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatólaboratóriuma, Budapest

³School of Chemical and Process Engineering, University of Leeds, Leeds, UK

alkalmasak arra is, hogy azonosítsuk, hogy az egyes paraméterek bizonytalansága az egyes szimulációs eredmények mekkora bizonytalanságát okozza. A modell paramétereinek egy részét közvetlen mérésekkel határozhatják meg. Az égéskémiában ilyen közvetlen mérésekkel határoznak meg egyes sebességi együtthatókat vagy termodinamikai paramétereket. A közvetlen mérések statisztikus és szisztematikus hibáinak kiértékelése alapján becsülhető a modellben található paraméterek bizonytalansága [3]. Az így becsült paraméterbizonytalanságok függetlenek, mert ezeket a paramétereket külön-külön mérésekkel határozták meg. Az égéskémia terén eddig elvégzett bizonytalanságanalízisek során (ld. például [4]–[9]) a modellparamétereket mindig korrelálatlannak tekintették.

Közvetett méréseknek hívunk olyan méréseket, amelyek értelmezése kizárólag többparaméteres modellek felhasználásával végzett számítások alapján lehetséges. Az égéskémiában jellemző közvetett mérések a gyulladásiidő-, a lamináris lángsebesség- és a koncentrációprofil-mérések. Az égéskémiai modellek megalkotásához mindig felhasználják közvetett mérések eredményét is, emiatt ezeknek a modelleknek a paraméterei mindig korreláltak. A modellek fejlesztésének hagyományos módja, hogy ha egy új közvetlen mérés eredménye alapján megváltoztatnak egy paramétert, akkor próbálgatás alapján több más paramétert is megváltoztatnak úgy, hogy a modell továbbra is jól adja vissza a közvetett mérési adatokat. Ennek az eljárásnak egy szisztematikusabb módja a reakciómechanizmusok optimalizációja (lásd például [10]–[13]), amelynek során az égéskémiai modellek reakciókinetikai és termodinamikai paramétereit kísérleti adatokhoz illesztik. Az újabb ilyen mechanizmusoptimalizációs munkák során meghatározták a paraméterek kovarianciamátrixát is. Sheen és Wang például etilén és n -heptán égési modellek optimalizációja során kiszámították az illesztett paraméterek kovarianciamátrixát [14]–[16]. Munkáinkban A Arrhenius-paramétereket, valamint m ütközési hatékonysági paramétereket illesztettek. Turányi és munkatársai [17]–[22] kibővítették ezt az eljárást egyes fontos elemi reakciólépések A , n és E Arrhenius-paramétereinek és m ütközési hatékonysági paramétereinek illesztésével, valamint ezen paraméterek kovarianciamátrixát is meghatározták. Ezen munkák nyomán több fontos égéskémiai modell ismert, ahol a paraméterek közös bizonytalanságáról is vannak kvantitatív ismereteink. Emiatt szükséges olyan új globális érzékenységi és bizonytalanságanalízis módszerek fejlesztése, amelyekkel lehetséges ezen információk figyelembe vétele.

Jelen cikk egy olyan új globális érzékenységanalízis módszert mutat be, amely segítségével figyelembe lehet venni optimalizációs eljárásból származó korrelált modellparaméterek bizonytalanságának hatását. A módszert először egyszerű lineáris modelleken mutatjuk be, majd egy szintézisgáz-levegő-elegy gyulladási ideje szimulációjának példáját tárgyaljuk.

2. A felhasznált módszerek

2.1. A HDMR globális érzékenységtanalízis-módszer

Az érzékenységtanalízis célja annak meghatározása, mekkora hatása van az egyes modellparaméterek bizonytalanságának a modell eredményének bizonytalanságára. A lokális érzékenységtanalízist rendszeresen használják égési modellek vizsgálatára [23]. A lokális módszerek legnagyobb hátránya, hogy a paraméterek rögzített névleges értékénél tudjuk csak a paraméterek érzékenységtét vizsgálni. A nemlineáris együttes hatások feltérképezésére nincs lehetőség, és a kapott érzékenységti együtthathók csak a vizsgált pontra jellemzők a paramétertérben. Globális érzékenységtanalízis használatakor azonban a paraméterek együttes eloszlásának megfelelően minden paraméter értéke tetszőlegesen változhat, ily módon a paraméterértékek együttes eloszlásának terében tudjuk alkalmazni az érzékenységtanalízist. A bizonytalanságtanalízisen alapuló eljárások célja annak feltérképezése, hogyan változik a modelleredmény bizonytalansága a modellparaméterek bizonytalanságának függvényében. A globális érzékenységtanalízis magában foglalja a globális bizonytalanságtanalízist is, ugyanis mindkettő információt szolgáltat a modelleredmény bizonytalanságáról, míg az előbbi megadja az egyes modellparaméterek bizonytalanságának hozzájárulását is az eredmény bizonytalanságához. Több eljárás ismert globális érzékenységt- és bizonytalanságtanalízisre [2]. Ezek a módszerek különböznek számítási igényben és a szolgáltatott információk jellegében.

Az érzékenységtanalízis módszerei közül a HDMR- (High Dimensional Model Representation) módszer [24]-[26] számos előnnyel rendelkezik. A módszernek számos változata létezik; ezek közül a véletlen mintavételezésen alapuló (random sampling) RS-HDMR-módszerrel foglalkozunk.

Jelölje a modell paramétereinek vektorát $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, a szimulációs eredményt pedig $f(\mathbf{x})$, ahol ($f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$). Tekintsük a modell eredményét, mint a paraméterek ún. hierarchikus sorfejtését

$$f(\mathbf{x}) = f_0 + \sum_{i=1}^n f_i(x_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq n} f_{ij}(x_i, x_j) + \dots + f_{12\dots n}(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (1)$$

ahol f_0 a modell eredményének átlaga adott minta mellett; az $f_i(x_i) : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ egyváltozós függvény adja meg az i -edik paraméter egyedi hozzájárulását az $f(\mathbf{x})$ értékéhez, míg $f_{ij}(x_i, x_j) : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ az i -edik és a j -edik paraméterek együttes hatása a $f(\mathbf{x})$ -re, és így tovább. A nulladrendű, elsőrendű, másodrendű stb. komponensfüggvényeket tehát rendre f_0, f_i, f_{ij} stb. jelöli. Jelen munkában az (1) egyenletben megadott hierarchikus sorfejtést a másodrendű tagok után csonkoltuk, így a modelleredmény egy közelítését kapjuk. Amennyiben a modell paramé-

terei függetlenek, a megfelelő komponensfüggvények egyértelműen és optimálisan meghatározhatók ortogonális polinomok függvényeként:

$$f_i(x_i) = \sum_{r_i=1}^{O_i} \alpha_i^{r_i} \phi_i^{r_i}(x_i) \quad (2)$$

$$f_{ij}(x_i, x_j) = \sum_{r_i=1}^{O_{ij}} \sum_{q_j=1}^{O_{ij}} \beta_{ij}^{r_i q_j} \phi_i^{r_i}(x_i) \phi_j^{q_j}(x_j),$$

ahol O_i és O_{ij} a polinomok rendjét jelöli, míg α_i, β_{ij} a megfelelő ϕ_i és ϕ_j bázisfüggvények együtthatói. Ezek az együtthatók az RS-HDMR-módszer alkalmazásával számolhatók, adott minta és szimuláció esetén.

Jelölje V a modelleredmény szórásnégyzetét, V_i pedig $f(\mathbf{x})$ -nek az i -edik paraméter okozta megfelelő feltételes szórásnégyzetét, továbbá V_{ij} az x_i és x_j paraméterekhez tartozó feltételes szórásnégyzetet. Jelölje E , illetve V egy véletlen mennyiség várható értékét, illetve szórásnégyzetét meghatározó operátort. Az első- és másodrendű érzékenységi indexeket a következőképp definiáljuk:

$$S_i = V_i/V = V(E(f(\mathbf{x})|x_i))/V(f(x)) \text{ és } S_{ij} = V_{ij}/V = V(E(f(\mathbf{x})|x_i, x_j))/V(f(\mathbf{x})).$$

Amennyiben pontos illesztést tudtunk elérni, a (2) egyenletben megadott komponensfüggvényekkel felírt hierarchikus sorfejtés jól adja meg a modell eredményét, és ekkor a megfelelő érzékenységi indexek összege egyhez közeli.

Az i -edik paraméter teljes hatását a modelleredményre a következőképp definiáljuk:

$$S_i^{total} = S_i + \sum_{j \neq i} S_{ij} + \dots = E(V(f(\mathbf{x})|x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n))/V(f(\mathbf{x})).$$

Az S_i^{total} teljes érzékenységi index az i -edik modellparaméter hozzájárulását méri a modell szórásnégyzetéhez, beleértve tehát x_i önálló hatását az eredmény szórásnégyzetére, valamint az összes többi változóval vett együttes magasabbrendű hatását.

Ha a modellparaméterek függetlenek, akkor a korábban említett ortogonális bázisfüggvények, valamint a megfelelő együtthatók optimálisan és egyértelműen megválaszthatók. A (2) egyenletet felhasználva, a feltételes szórásnégyzetek, valamint a megfelelő érzékenységi indexek a következőképpen számíthatók:

$$S_i = \sum_{r_i=1}^{O_i} (\alpha_i^{r_i})^2 / V$$

$$S_{ij} = \sum_{r_i=1}^{O_{ij}} \sum_{q_j=1}^{O_{ij}} \beta_{ij}^{r_i q_j} / V$$

$$S_i^{total} = \left(\sum_{r_i=1}^{O_i} (\alpha_i^{r_i})^2 + \sum_{r_i=1}^{O_{ij}} \sum_{q_j=1}^{O_{ij}} \beta_{ij}^{r_i q_j} \right) / V$$

Ez az eljárás nem alkalmazható akkor, ha a modellparaméterek nem függetlenek. Ebben az esetben ugyanis az egyértelműség sérül, így a megfelelő α_i , β_{ij} együtthatók már nem alkalmasak az érzékenységi indexek számítására [27].

Munkánk során Mara és Tarantola [28] javaslata alapján számoltunk érzékenységi indexeket korrelált paraméterű modellekre az ún. dekorrelációs eljárást alkalmazva. Hasonló megközelítéssel dolgoztak korábban Zhou és munkatársai [29]. Az általunk kidolgozott új módszer a Rosenblatt-féle dekorrelációs eljárás alkalmazása után RS-HDMR-módszert használ a korrelált és a korrelálatlan érzékenységi indexek meghatározására. A korábbi munkákkal ellentétben a korrelált paramétereket tartalmazó modellek globális érzékenységanalízisét nem csak egyszerű teszt-példákon, hanem egy valós égéskémiai modellen is alkalmaztuk, és értelmeztük a megfelelő érzékenységi indexek jelentését. A módszert Matlab programnyelven fejlesztettük, a GUI-HDMR nevű program (Ziehn és Tomlin [30, 31]) kiterjesztésével. A módszer tetszőleges, abszolút folytonos eloszlású együttes paramétereloszlás mellett alkalmazható. Mivel az általunk vizsgált égéskémiai modell paramétereire együttes normális eloszlást feltételezünk, ezért csak ennek az esetnek a tárgyalásával foglalkozunk.

2.2. A Rosenblatt-féle dekorrelációs eljárás

Mara és Tarantola [28] a Rosenblatt-féle transzformációs eljárást [32] javasolta korrelált minta korrelálatlanítására. Az eljárás célja egy n -változós abszolút folytonos eloszlás transzformálása egy n -dimenziós hiperkockán egyenletes eloszlásúvá. Tekintsünk egy abszolút folytonos eloszlásfüggvényhez ($F(\mathbf{x}) = F(x_1, x_2, \dots, x_n) : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$) tartozó véletlen vektort, jelölje ezt $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_n) \in \mathbb{R}^n$. Legyen

$$\bar{\mathbf{x}} = (\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n) = \mathbf{T}\mathbf{x} = \mathbf{T}(x_1, x_2, \dots, x_n),$$

ahol a \mathbf{T} transzformációt a következőképp értelmezzük:

$$\bar{x}_1 = P(X_1 \leq x_1) = F_1(x_1) \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} \bar{x}_i &= P(X_i \leq x_i | X_1 = x_1, X_2 = x_2, \dots, X_{i-1} = x_{i-1}) = \\ &= F_i(x_i | x_1, \dots, x_{i-1}), i = 1, 2, \dots, n, \end{aligned} \quad (5b)$$

ahol $F_1, F_2, \dots, F_n : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ a megfelelő feltételes eloszlásfüggvények.

Ekkor az $\bar{\mathbf{X}} = \mathbf{T}\mathbf{X}$ véletlen vektor egyenletes eloszlású az n -dimenziós hiperkockán, továbbá

$$P\{\overline{X}_i \leq \overline{x}_i, i = 1, \dots, n\} = \int_{\{\overline{X} | \overline{X}_i \leq \overline{x}_i\}} \cdots \int dx_n F_n(x_n | x_{n-1}, \dots, x_1) \cdots dx_1 F_1(x_1) =$$

$$= \int_0^{\overline{x}_n} \int_0^{\overline{x}_1} d\overline{x}_1 \cdots d\overline{x}_n = \prod_{i=1}^n \overline{x}_i, \quad \text{ahol } 0 \leq \overline{x}_i \leq 1, i = 1, \dots, n.$$

Tehát az $\overline{X}_1, \overline{X}_2, \dots, \overline{X}_n$ változók függetlenek, valamint egyenletes eloszlásúak a $[0, 1]$ intervallumon. Ez a transzformáció explicit egyenletekkel kifejezhető, ha F többváltozós normális eloszlás \mathbf{m} várhatóérték-vektorral, valamint $\mathbf{C} = \{c_{ij}\}$ kovarianciamátrixszal. Legyen $\mathbf{C}^p = \{\{c_{ij}\} : i, j = 1, \dots, p \leq n\}$, ennek megfelelően $|\mathbf{C}_{ij}^p|$ a $\{c_{ij}\}$ elemhez tartozó aldetermináns a \mathbf{C}^p mátrixon belül, valamint $|\mathbf{C}^p|$ a \mathbf{C}^p mátrix determinánsa. A transzformált paraméterek a következő egyenletek alapján számíthatók:

$$\overline{x}_1 = \Phi\left(\frac{x_1 - m_1}{\sqrt{c_{11}}}\right) \quad (6a)$$

$$\overline{x}_i = \Phi\left(x_i - m_i + \sum_{j=1}^{i-1} \left(\frac{|\mathbf{C}_{ij}^i|}{|\mathbf{C}_{ii}^i|}\right) (x_j - m_j) \Big/ \sqrt{\frac{|\mathbf{C}^i|}{|\mathbf{C}_{ii}^i|}}\right), \quad i = 2 \dots n \quad (6b)$$

ahol Φ a standard normális eloszlásfüggvény, amely tehát a normális eloszlást egyenletes eloszlássá transzformálja. A ϕ standard normális eloszlásfüggvény alkalmazása nélkül a transzformált mintánk együttes normális eloszlást követ, és a transzformált paraméterek korrelálatlanok. Az együttes normális eloszlásfüggvénynek megfelelően az RS-HDMR-módszer használatához bázisfüggvényként Hermite-polinomokat használtunk.

2.3. A transzformált paraméterek érzékenységi indexeinek értelmezése

A transzformált $\overline{x}_1, \overline{x}_2, \dots, \overline{x}_n$ paraméterek tehát a fentiek alapján többváltozós standard normális eloszlást követnek, és a megfelelő új paraméterek korrelálatlanok. A transzformált paraméterekhez tartozó mintára alkalmazzuk az RS-HDMR-módszert, és ennek segítségével számítjuk a megfelelő érzékenységi indexeket. Felmerül a kérdés, hogyan értelmezzük a transzformált minta alapján számított érzékenységi indexeket, amelyek tehát az új paraméterekhez tartoznak. Mit is jelentenek ezek az indexek az eredeti paraméterekre nézve?

Az első paramétert standard normalizáltuk, azonban a többi változó korrelációjának hatását nem csatoltuk le a változóról, így az x_1 paraméterhez tartozó S_1 érzékenységi index értéke megegyezik az első transzformált paraméterhez tartozó érzékenységi index, $S_{\overline{1}}$ értékével. Az így kapott érzékenységi index tehát az x_1 paraméter hatását méri a modelleredmény bizonytalanságára, ahol a paraméter értéke az összes többi paraméterrel vett korrelációjának megfelelően változik.

Az így definiált érzékenységi indexet nevezzük az x_1 paraméterhez tartozó korrelált érzékenységi indexnek, valamint értelmezzük a korrelált teljes érzékenységi index fogalmát is: $S_1^{total} = S_1^{total} = S_1^{corr-total}$. Az eljárást minden paraméterre megismételve az összes korrelált teljes érzékenységi index meghatározható. Ezen korrelált teljes érzékenységi indexek tehát rávilágítanak az egyes paraméterek modelleredményre gyakorolt hatására, amikor a paraméter értékei az összes többi változóval vett korrelációs hatásuknak megfelelő tartományon belül változhatnak. Amennyiben egy paraméter jelentős hatással van a modelleredmény bizonytalanságára, elvárjuk hogy a hozzá tartozó korrelált teljes érzékenységi index egyhez közeli értéket vegyen fel. Azonban egy paraméter egyhez közeli korrelált érzékenységi indexéből még nem vonhatunk le következtetéseket a paraméter fontosságát illetően. Abban az esetben, ha egy a modell szempontjából jelentéktelen változó erősen korrelált egy valóban fontos változóval, a korrelált érzékenységi index értéke egyhez közeli, ez azonban nem tükrözi a paraméter valódi jelentőségét.

A sorozatos transzformációk célja ezek után a paraméterek korrelálatlanítása. Ezek az egymást követő lépések a paraméterek sorrendjétől függetlenül elvégezhetők, azaz n paraméter esetén a dekorrelációs eljárás második lépésében $(n-1)$ paraméterből kell kiválasztanunk a következőt. Az eljárás második lépésében nyert paramétert indexeljük 2-vel, és az ahhoz tartozó érzékenységi indexeket jelölje S_2 . Ez az érzékenységi index megmutatja az x_2 paraméter hatásának nagyságát a modelleredmény bizonytalanságára, amikor az x_2 paraméterről lecsatoljuk az x_1 paraméterrel vett korrelációjának hatását. Az eredeti paramétereinkre nézve tehát $S_2 = S_{2-1}$, azaz az így kapott érzékenységi indexet mint feltételes érzékenységi indexet értelmezzük. Ezek után kiszámíthatjuk a második paraméter teljes érzékenységi indexét az első paraméterrel vett korreláció hatása nélkül: $S_2^{total} = S_{2-1}^{total}$. A dekorrelációs eljárás lépéseinek megfelelően minden egyes lépésben feltételes érzékenységi indexet határozunk meg. Ezek közül kiemelendő az utolsó lépésben kapott érzékenységi index szerepe és jelentősége. Az utolsó, n -edik lépésben az x_n paraméterről lecsatolva az összes többi paraméterrel vett korreláció hatását, majd erre a változóra alkalmazva az RS-HDMR-módszert, megkapjuk az x_n paraméter hatásának nagyságát a modelleredmény bizonytalanságára, ha a paraméterről lecsatoltuk a többi változó korrelációja okozta hatást. Ezt az érzékenységi indexet korrelálatlan érzékenységi indexnek nevezzük, és a továbbiakban az alábbi jelölést alkalmazzuk: $S_{n-(n-1)-\dots-2-1} = S_n^{uncorr}$. Értelmezhetjük ennek a korrelálatlanított változónak a teljes érzékenységi indexét is. Erre az értékre a továbbiakban mint korrelálatlan teljes érzékenységi indexre fogunk hivatkozni ($S_n^{total} = S_{n-(n-1)-\dots-2-1}^{total} = S_n^{uncorr-total}$), amely tehát az n -edik paraméter hatását méri az összes többi változó korrelációja okozta hatás nélkül [28]. Megjegyezzük, hogy a korrelált teljes és a korrelálatlan teljes érzékenységi indexek értéke független a dekorrelációs eljárás köztes lépéseinek sorrendjétől.

Független paramétereket tartalmazó modellek esetén egy paraméter fontossága jellemezhető egyetlen érzékenységi indexszel. Korrelált paramétereket tartalmazó

modellek esetén a korrelált és korrelálatlan teljes érzékenységi indexek, valamint a köztes feltételes érzékenységi indexek is szolgáltatnak információt egy változó fontosságáról, és mindezek figyelembevételével tudunk csak következtetést levonni egy paraméter szerepéről a modellben.

Ha az eljárást független paraméterek esetén alkalmazzuk, akkor a megfelelő korrelált, korrelálatlan és feltételes érzékenységi indexek értéke elvileg megegyezik. Ez esetben ugyanis a dekorrelációs eljárás egyes lépései során a megfelelő változók-ról nem kell a más változókkal vett hatást lecsatolni, így a kiszámított érzékenységi indexek azonosak. Numerikus számítások esetén azonban még független paraméterek mellett is egy véletlen mintagenerálás során a változók között korreláltság fedezhető fel, amely a mintaszám növelésével csökkenthető. Ez eredményezhet független változók esetén is eltérést a fenti érzékenységi indexek számított értékeiben. Ezért is fontos az érzékenységi indexek konvergenciájának vizsgálata a mintaszám függvényében.

Ebben a közleményben az egyszerűség kedvéért csak a korrelált teljes ($S_i^{corr-tot}$) és korrelálatlan teljes ($S_i^{uncorr-tot}$) érzékenységi indexek vizsgálatát mutatjuk be. Amennyiben egy adott i paraméterhez tartozó korrelált és korrelálatlan teljes érzékenységi index is közel nulla, akkor a paraméter biztosan nem fontos. Ha a paraméter korrelált érzékenységi indexe egyhez közeli, akkor az adott x_i paramétert fontosnak tekintjük. Ha ugyanakkor az x_i paraméterhez tartozó korrelálatlan érzékenységi index nullához közeli, akkor levonhatjuk azt a következtetést, hogy a paraméter fontossága más paraméterekkel vett korrelációjából következik. Végezetül, ha egy paraméterhez tartozó korrelálatlan érzékenységi index értéke egyhez közeli, a paraméternek jelentős egyedi hatása van a modell eredményére.

3. Számítási eredmények

A kifejlesztett Matlab program pontosságának és hatékonyságának bemutatására olyan lineáris modellek érzékenységi indexeit számítottuk ki, amelyeknél ezek az indexek analitikusan is számíthatók. Az analitikus megoldás számítási módját Valkó és munkatársai cikkének [33] függeléke tartalmazza. A módszert alkalmaztuk egy szintézisgáz-levegő-elegy égését leíró modellre is.

3.1. Modell analitikus megoldással

Az első teszt során egy lineáris modellt vizsgáltunk, ahol a modelleredményt leíró függvény $f(x) = 2x_1 + 3x_2 + 5x_3$. A modell három paraméteréről, x_1, x_2, x_3 -ról feltesszük, hogy standard normális eloszlást követő, egymással korrelálatlan paraméterek. A három paraméter kovarianciamátrixát jelölje \mathbf{C}_0 , amely ebben az esetben egy 3×3 -as egységmátrix. Megmutatható, hogy a keresett korrelált, valamint korrelálatlan teljes érzékenységi indexek számíthatók az

$S_i^{total-uncorrelated} = S_i^{total-correlated} = i^2/50$ képlettel. Mivel a paraméterek korrelálatlanok, a korrelált és korrelálatlan teljes érzékenységi indexek meg kell hogy egyezzenek. Ahogy az 1. táblázatban látható, az általunk fejlesztett program visszaadta az analitikus megoldást 10^{-2} abszolút pontossággal 10000-es mintaszám mellett.

A következő tesztpéldákban az $f(x) = x_1 + x_2 + x_3$ lineáris rendszert vizsgáltuk. A modellt meghatározó három paraméterről feltesszük, hogy eloszlásuk együttes normális eloszlást követ. A vizsgált három különböző esetben a paraméterek közti korreláció értékét változtattuk; az együttes eloszlásokat megadó kovarianciamátrixokat jelölje rendre C_1 , C_2 és C_3 .

$$C_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0,5 & 0,1 \\ 0,5 & 1 & 0,1 \\ 0,1 & 0,1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_2 = \begin{pmatrix} 1 & -0,3 & 0,3 \\ -0,3 & 1 & -0,6 \\ 0,3 & -0,6 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_3 = \begin{pmatrix} 1 & -0,4 & -0,4 \\ -0,4 & 1 & -0,4 \\ -0,4 & -0,4 & 1 \end{pmatrix}$$

A modell linearitásából következik, hogy az egyes paraméterek korrelált, valamint teljes korrelált érzékenységi indexei megegyeznek, ezért csak a korrelált teljes, valamint korrelálatlan teljes érzékenységi indexeket mutatjuk be az 1. táblázatban.

	C_0				C_1			
	ANALITIKUS		NUMERIKUS		ANALITIKUS		NUMERIKUS	
	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$
x_1	0,180	0,180	0,179	0,179	0,582	0,170	0,581	0,169
x_2	0,320	0,320	0,322	0,318	0,582	0,170	0,588	0,170
x_3	0,500	0,500	0,499	0,502	0,327	0,224	0,326	0,222
	C_2				C_3			
	ANALITIKUS		NUMERIKUS		ANALITIKUS		NUMERIKUS	
	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$
x_1	0,556	0,493	0,563	0,497	0,067	0,778	0,074	0,789
x_2	0,006	0,347	0,005	0,337	0,067	0,778	0,055	0,761
x_3	0,272	0,347	0,283	0,344	0,067	0,778	0,072	0,782

1. táblázat. A négy tesztesethez tartozó, analitikusan és numerikusan számított érzékenységi indexek.

A második példában (C_1 kovarianciamátrixhoz tartozó eset) minden paraméter fontosnak tekinthető, és a paraméterek közti korreláció hatásának fontosságát a korrelált teljes érzékenységi indexek jelentős nagysága mutatja. Mind a három változó korrelálatlan teljes érzékenységi indexe 0,1-nél nagyobb, ami arra enged következtetni, hogy mind a három paraméternek jelentős egyedi, önálló hatása van a modelleredmény bizonytalanságára. A harmadik példában (C_2 kovarianciamátrixhoz tartozó eset) a paraméterek közti negatív korreláció hatásaként a második és harmadik paraméterhez tartozó korrelálatlan teljes érzékenységi indexek nagyobbak, mint a korrelált teljes indexek. Az utolsó példában (C_3 kovarianciamátrixhoz tartozó eset) a modell, valamint a kovarianciamátrix szimmetriájából adódóan ugyanazokat a korrelált, valamint korrelálatlan teljes érzékenységi index értékeket várjuk mind a három paraméterre. A korrelált és korrelálatlan teljes érzékenységi indexek közti közel 0,7-es eltérést a paraméterek közti nagy korreláció indokolja. Ahogy a táblázatból látjuk, ebben az esetben minden paraméter egyformán fontos, és külön-külön vett egyéni hatásuk a modellre jelentős.

A bemutatott négy lineáris teszt jól tükrözi a különböző feltételes érzékenységi indexek vizsgálatának fontosságát. Bemutattunk olyan példákat (ld. a C_1 kovarianciamátrixhoz tartozó esetet), ahol nagy korrelált teljes érzékenységi indexek mellé jóval kisebb korrelálatlan teljes érzékenységi indexek társultak, amik tehát azt tükrözik, hogy a paraméter csak más paraméterekkel vett korrelációja révén fontos a modellben. Fordított esetet mutattunk be a negyedik példában (ld. a C_3 kovarianciamátrixhoz tartozó esetet), ahol a nagy korrelálatlan teljes érzékenységi indexek rávilágítottak az egyes paraméterek jelentőségére, valamint arra, hogy a paramétereket tekinthetjük „egyformán fontosnak” a modell szempontjából. A példák arra szolgáltak, hogy hangsúlyozzuk, pusztán a korrelált, vagy korrelálatlan teljes érzékenységi index ismeretében nem vonhatunk le következtetéseket egy adott paraméter fontosságát illetően még a legegyszerűbb lineáris modellek esetében sem, hanem az érzékenységi indexek együttes vizsgálata szükséges.

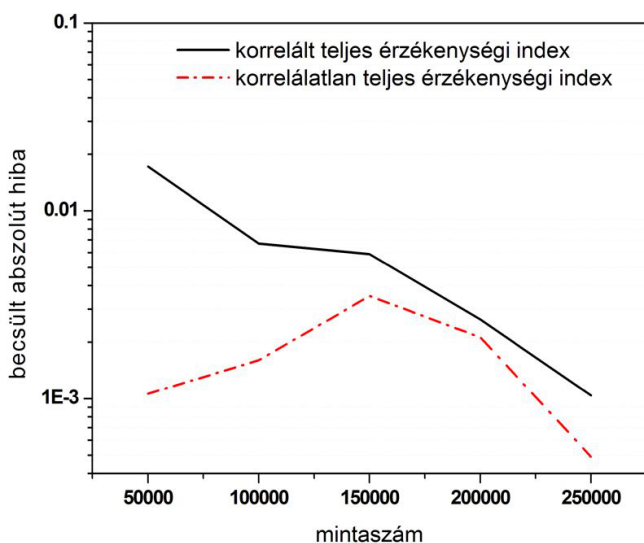
3.2. Gyulladásási idő vizsgálata szintézisgáz-levegő égési modell alkalmazásával

Kiszámítottuk a korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexeket egy sztöchiometrius szintézisgáz-levegő-elegy gyulladásási ideje modelljének felhasználásával. A szintézisgázt (CO és H_2 elegye) gyakran kőszén vagy biomassza részleges oxidációjával állítják elő. A szimulációs körülmények a Kalitan és munkatársai által végzett mérések egyikének felelnek meg [34], amelyek során a gyulladásási időt az OH-gyök kemilumineszcencia jele időszerinti deriváltjának maximumaként határozták meg. A kísérlet kezdeti körülményei $T = 1092\text{K}$, $p = 1,0\text{atm}$, $\phi = 1,0$ voltak, és a tüzelőanyag összetétele $[H_2]/[CO] = 4/1$ volt. A gyulladásási idők szimulációját homogén, adiabatikus modell alapján végeztük.

A szimulációk során a Varga és munkatársai által közölt szintézisgáz-égési mo-

dellt [35] használtuk. A modell fejlesztése során 55 paramétert optimalizáltak, köztük 18 elemi reakciólépés $\alpha = \ln A$, n , és $\epsilon = E/R$ Arrhenius-paramétereit és 5 harmadiktest ütközési hatékonysági paramétert. A paraméterek illesztése 554 adatkészlet 7195 kísérleti adatpontja alapján történt. Egy adatkészlet azokat a mérési pontokat tartalmazza, amelyeket egy mérésorozatban, ugyanazon a készüléken mértek. Minden olyan paramétert illesztettek az optimalizáció során, amely a rendelkezésre álló kísérleti adatok alapján kellő pontossággal meghatározható volt. Az illesztett paraméterek kovarianciamátrixát a [35] közlemény elektronikus mellékleteként közzétették.

A számított teljes érzékenységi indexek konvergenciáját folyamatos mintaszám növelés mellett vizsgáltuk. 50000, 100000, 150000, 200000, 250000, valamint 300000 elemű együttes normális eloszlást követő, a kovarianciamátrix alapján generált minták alapján vizsgáltuk az adott mintaszám mellett és a 300000-es mintaszám mellett kapott érzékenységi indexek abszolút eltérését. Az abszolút eltérések maximumát adott mintaszám mellett az 1. ábrán láthatjuk.



1. ábra. Az x -tengelyen megadott mintaszámmal és a 300000-es mintaszámmal számított érzékenységi indexek legnagyobb abszolút eltérései korrelált teljes indexekre (fekete) valamint korrelálatlan teljes indexekre (piros szaggatott).

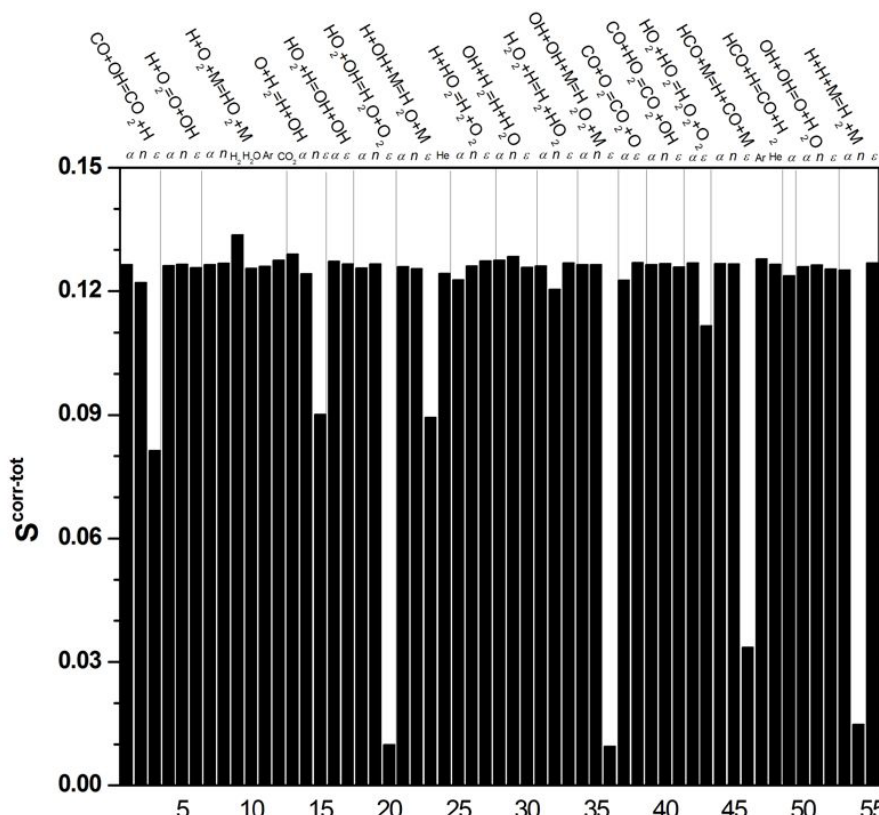
A szimulációkat a CHEMKIN-II programcsomag SENKIN programja [36] segítségével végeztük el. Az integrálási abszolút (ATOL) és relatív (RTOL) hibahatárokat alacsony értékre állítottuk be ($ATOL = 1,0 \times 10^{-20}$, $RTOL = 1,0 \times 10^{-09}$), hogy kicsi legyen a numerikus hiba. A szimulációs eredmények alapján meghatároztuk a korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexeket. A paraméterek minta-

vételezését, a szimulációk összeállítását és az érzékenységi indexek számítását egy saját fejlesztésű, Optima nevű MATLAB program [20] segítségével végeztük el.

	Reakció	Paraméter		Reakció	Paraméter
1	$\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$	$\ln A$	29	$\text{OH}+\text{H}_2=\text{H}+\text{H}_2\text{O}$	n
2	$\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$	n	30	$\text{OH}+\text{H}_2=\text{H}+\text{H}_2\text{O}$	E/R
3	$\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$	E/R	31	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}=\text{H}_2+\text{HO}_2$	$\ln A$
4	$\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$	$\ln A$	32	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}=\text{H}_2+\text{HO}_2$	n
5	$\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$	n	33	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}=\text{H}_2+\text{HO}_2$	E/R
6	$\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$	E/R	34	$2\text{OH}(+\text{M})=\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})$	$\text{LP}_{\ln A}$
7	$\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$	$\text{LP}_{\ln A}$	35	$2\text{OH}(+\text{M})=\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})$	LP_n
8	$\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$	LP_n	36	$2\text{OH}(+\text{M})=\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})$	$\text{LP}_{E/R}$
9	$\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$	m_{H_2}	37	$\text{CO}+\text{O}_2=\text{CO}_2+\text{O}$	$\ln A$
10	$\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$	$m_{\text{H}_2\text{O}}$	38	$\text{CO}+\text{O}_2=\text{CO}_2+\text{O}$	E/R
11	$\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$	m_{Ar}	39	$\text{CO}+\text{HO}_2=\text{CO}_2+\text{OH}$	$\ln A$
12	$\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$	m_{CO_2}	40	$\text{CO}+\text{HO}_2=\text{CO}_2+\text{OH}$	n
13	$\text{O}+\text{H}_2=\text{H}+\text{OH}$	$\ln A$	41	$\text{CO}+\text{HO}_2=\text{CO}_2+\text{OH}$	E/R
14	$\text{O}+\text{H}_2=\text{H}+\text{OH}$	n	42	$2\text{HO}_2=\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$	$\ln A$
15	$\text{O}+\text{H}_2=\text{H}+\text{OH}$	E/R	43	$2\text{HO}_2=\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$	E/R
16	$\text{HO}_2+\text{H}=2\text{OH}$	$\ln A$	44	$\text{HCO}(+\text{M})=\text{H}+\text{CO}(+\text{M})$	$\text{LP}_{\ln A}$
17	$\text{HO}_2+\text{H}=2\text{OH}$	E/R	45	$\text{HCO}(+\text{M})=\text{H}+\text{CO}(+\text{M})$	LP_n
18	$\text{HO}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	$\ln A$	46	$\text{HCO}(+\text{M})=\text{H}+\text{CO}(+\text{M})$	$\text{LP}_{E/R}$
19	$\text{HO}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	n	47	$\text{HCO}(+\text{M})=\text{H}+\text{CO}(+\text{M})$	m_{Ar}
20	$\text{HO}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	E/R	48	$\text{HCO}(+\text{M})=\text{H}+\text{CO}(+\text{M})$	m_{He}
21	$\text{H}+\text{OH}+\text{M}=\text{H}_2\text{O}+\text{M}$	$\ln A$	49	$\text{HCO}+\text{H}=\text{CO}+\text{H}_2$	$\ln A$
22	$\text{H}+\text{OH}+\text{M}=\text{H}_2\text{O}+\text{M}$	n	50	$2\text{OH}=\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	$\ln A$
23	$\text{H}+\text{OH}+\text{M}=\text{H}_2\text{O}+\text{M}$	E/R	51	$2\text{OH}=\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	n
24	$\text{H}+\text{OH}+\text{M}=\text{H}_2\text{O}+\text{M}$	m_{He}	52	$2\text{OH}=\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	E/R
25	$\text{H}+\text{HO}_2=\text{H}_2+\text{O}_2$	$\ln A$	53	$2\text{H}+\text{M}=\text{H}_2+\text{M}$	$\ln A$
26	$\text{H}+\text{HO}_2=\text{H}_2+\text{O}_2$	n	54	$2\text{H}+\text{M}=\text{H}_2+\text{M}$	n
27	$\text{H}+\text{HO}_2=\text{H}_2+\text{O}_2$	E/R	55	$2\text{H}+\text{M}=\text{H}_2+\text{M}$	E/R
28	$\text{OH}+\text{H}_2=\text{H}+\text{H}_2\text{O}$	$\ln A$			

2. táblázat. A szintézisgáz-modell paramétereit

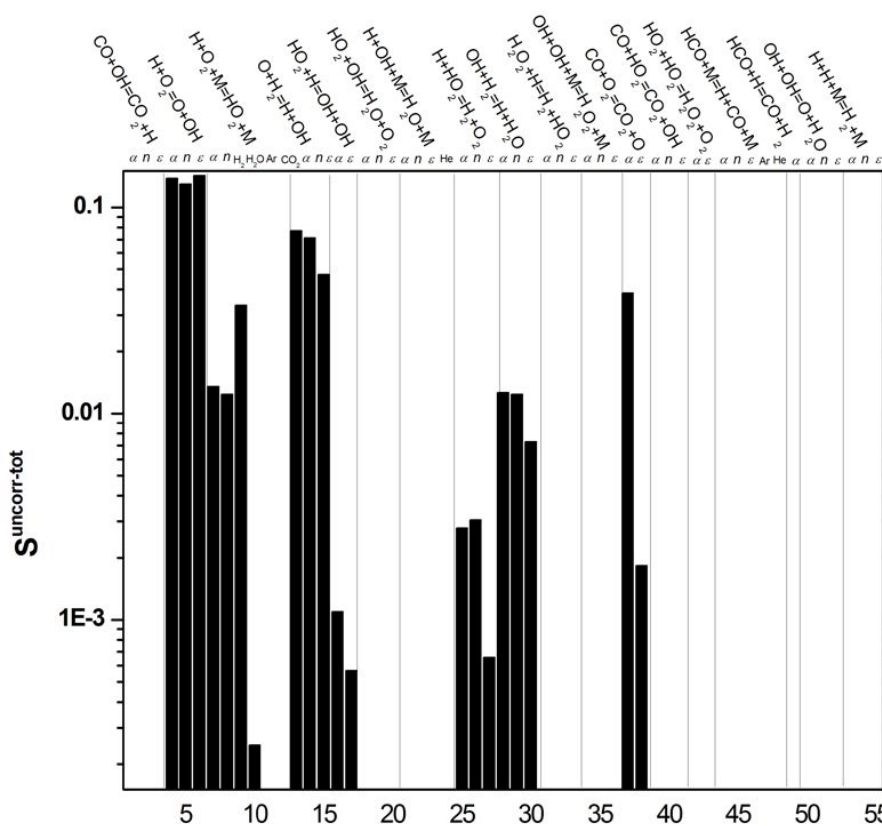
A vizsgált modell paramétereit, valamint azok sorszámát a 2. táblázatban foglaltuk össze. A megfelelő korrelált, valamint korrelálatlan teljes érzékenységi indexek értékeit a 2. és 3. ábrákon mutatjuk be. Az ábrákon látható, hogy a legtöbb paraméter korrelált teljes érzékenységi indexe hasonló értékekkel rendel-



2. ábra. A szintézisgáz-égési modell 55 paraméterének korrelált teljes érzékenységi indexei. A paraméterek számozását a 2. táblázat tartalmazza, illetve a megfelelő reakciólépéseket az ábra tetején adtuk meg.

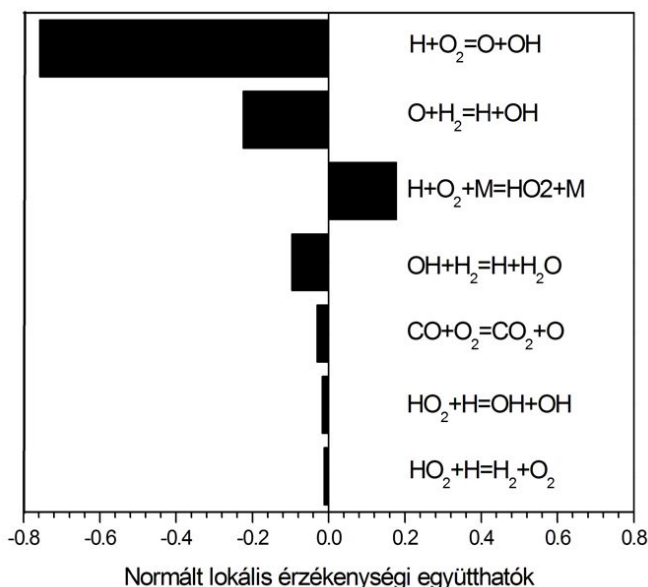
kezik, míg a korrelálatlan teljes indexek értékei csak bizonyos paraméterek esetében jelentősek. Az előbbi azt mutatja, hogy a paraméterek közötti korrelációk miatt majdnem minden paraméter hasonló mértékben járul hozzá a modelleredmény szórásnégyzetéhez. A korrelálatlan teljes érzékenységi indexek alapján vizsgálhatjuk, hogy melyek azok a paraméterek, amelyeknek nem elhanyagolható önálló hatásuk van a modell eredményére, ezek pedig információt szolgáltatnak az egyes elemi reakciók fontosságáról. A 3. ábráról leolvasható, hogy a következő reakciólépések paraméterei mutatkoznak fontosnak a korrelálatlan teljes érzékenységi indexek alapján: $H+O_2=O+OH$, $H+O_2+M=HO_2+M$, $O+H_2=H+OH$, $HO_2+H=OH+OH$, $H+HO_2=H_2+O_2$, $OH+H_2=H+H_2O$ és $CO+O_2=CO_2+O$.

Elvégeztük a szimulált gyulladási idő lokális érzékenységanalízisét a modellben



3. ábra. A szintézisgáz-égési modell 55 paraméterének korrelátlan teljes érzékenységi indexei. A paraméterek számozását a 2. táblázat tartalmazza, illetve a megfelelő reakciólépéseket az ábra tetején adtuk meg.

szereplő egyes elemi reakciólépések A Arrhenius-paramétereinek szerint. A lokális érzékenységi együtthatókat az $Sn_i^{loc} = \partial \ln Y / \partial \ln p_i$ egyenlet alapján számoltuk, ahol Y a szimulált eredmény és p_i az i -edik A Arrhenius-paraméter a modellben. Az eredmények a 4. ábrán láthatóak, és összhangban vannak a korrelátlan teljes érzékenységi indexek alapján azonosított fontos reakciókkal, valamint a szintézisgáz égési mechanizmusáról rendelkezésre álló kémiai ismeretekkel. A $H+O_2=OH+H$ és $O+H_2=H+OH$ reakciók a legfontosabb láncelágazó lépések a szintézisgáz égése során. A $H+O_2+M=HO_2+M$ reakció a legfontosabb inhibíciós lépés, mivel a $H+O_2=OH+H$ reakcióval verseng a H-atomokért és HO_2 -gyököket termel, amely sokkal kevésbé reaktív a H-atomnál. A $H+HO_2=H_2+O_2$ és $CO+O_2=CO_2+O$ reakciók fontos lánckezdő lépések, és a $OH+H_2=H+H_2O$ reakció fontos láncfolytató lépés.



4. ábra. Az egyes reakciólépések Arrhenius-paramétereinek normált lokális érzékenységi együtthatói a szimulált gyulladási időkre. Az ábrán a hét legnagyobb abszolút értékű együttható látható.

4. Összefoglalás

A legtöbb, eddig kidolgozott globális érzékenységanalízis-módszer csak korrelálatlan paraméterek esetén alkalmazható. Kidolgoztak már néhány olyan módszert is, amely alkalmazható korrelált modellparaméterek hatásainak vizsgálatára [27]-[29]. Ezen módszerek alkalmazhatóságát eddig csak egyszerű, kevés paraméterrel rendelkező, mesterséges modelleken mutatták be. Munkánk során kifejlesztettünk egy új globális érzékenységanalízis módszert, amely alkalmas korrelált paraméterek vizsgálatára. Ez a módszer a Rosenblatt-transzformáció [28, 32] és egy optimalizált RS-HDMR-módszer [26] együttes alkalmazásán alapul. A módszer pontosságát és hatékonyságát egyszerű, analitikus megoldással rendelkező példákon mutattuk be, majd a mintaszám függvényében a megfelelő érzékenységi indexek konvergenciáját vizsgáltuk. A tesztpéldák során numerikus számítással tízezres mintaszám mellett 10^{-2} abszolút pontossággal tudtuk reprodukálni az analitikusan számított érzékenységi indexek értékét. Végezetül egy olyan szintézisgáz-levegő égési modellt vizsgáltunk meg érzékenységanalízissel, amelyben 55 paraméter korrelált bizonytalanságát ismertük. Ebben az esetben 50, 100, 150, 200, 250, valamint 300 ezer mintán alapuló vizsgálat során térképeztük fel az érzékenységi indexek értékének konvergenciáját, és ennek alapján becsülve 300 ezres mintaszám esetén

10^{-3} nagyságrendű abszolút pontosságot tudtunk elérni. Csaknem valamennyi megvizsgált paraméter esetén a számított korrelált teljes érzékenységi index közel azonos. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a modellben csaknem minden megvizsgált paraméter fontosnak tekinthető, mivel az erős korreláltság miatt az egyes paraméterek megváltoztatása az összes többi paraméter megváltozását is magával vonja. Ezzel ellentétben egyes sebességi paraméterek korrelálatlan teljes érzékenységi indexe nagy, míg a többi paraméteré nagyon kicsi. Az előbbi paraméterek azok, amelyeknek önállóan, a többi változóval vett korrelációjuk nélkül is jelentős hatással vannak a modelleredményre. A kiugróan nagy korrelálatlan teljes érzékenységi indexszel rendelkező paraméterek olyan reakciólépéseket mutatnak fontosnak, amelyeket a szintézisgáz égési mechanizmusáról rendelkezésre álló kémiai ismeretek alapján is fontosnak tartunk. A lokális érzékenységanalízis is ugyanezeket az elemi reakciólépéseket mutatja fontosnak.

5. Köszönetnyilvánítás

Az elvégzett kutatásokat az NKFI OTKA K84054 pályázata, valamint a COST CM0901 és CM1404 pályázatok támogatták. TT ezúton is köszöni, hogy Tóth János a TDK dolgozatainak társtémavezetője volt, és hogy egész szakmai pályafutása során számíthatott tanácsaira és támogatására. AST would like to thank János for many fruitful collaborations and insightful discussions on the applications of mathematics in chemical kinetic systems.

Hivatkozások

- [1] A. S. TOMLIN: *The role of sensitivity and uncertainty analysis in combustion modelling*, Proc. Combust. Inst. **34** (2013), 159–176
- [2] T. TURÁNYI, A. S. TOMLIN: *Analysis of kinetic reaction mechanisms*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2014)
- [3] T. NAGY, É. VALKÓ, I. SEDYÓ, I. G. ZSÉLY, M. J. PILLING, T. TURÁNYI: *Uncertainty of the rate parameters of several important elementary reactions of the H_2 and syngas combustion systems*, Combust. Flame **162** (2015), 2059–2076
- [4] T. TURÁNYI, L. ZALOTAI, S. DÓBÉ, T. BÉRCES: *Effect of the uncertainty of kinetic and thermodynamic data on methane flame simulation results*, Phys. Chem. Chem. Phys. **4** (2002), 2568–2578
- [5] I. G. ZSÉLY, J. ZÁDOR, T. TURÁNYI: *Uncertainty analysis of updated hydrogen and carbon monoxide oxidation mechanisms*, Proc. Combust. Inst. **30** (2005), 1273–1281

- [6] J. ZÁDOR, I. G. ZSÉLY, T. TURÁNYI, M. RATTO, S. TARANTOLA, A. SALTELLI: *Local and global uncertainty analyses of a methane flame model*, J. Phys. Chem. A **109** (2005), 9795–9807
- [7] A. S. TOMLIN: *The use of global uncertainty methods for the evaluation of combustion mechanisms*, Reliab. Eng. Syst. Saf. **91** (2006), 1219–1231
- [8] T. ZIEHN, A. S. TOMLIN: *A global sensitivity study of sulfur chemistry in a premixed methane flame model using HDMR*, Int. J. Chem. Kinet. **40** (2008)
- [9] T. ZIEHN, K. J. HUGHES, J. F. GRIFFITHS, R. PORTER, A. S. TOMLIN: *A global sensitivity study of cyclohexane oxidation under low temperature fuel-rich conditions using HDMR methods*, Combust. Theor. Model. **13** (2009), 589–605
- [10] G. P. SMITH, D. M. GOLDEN, M. FRENKLACH, N. W. MORIARY, B. EITENEER, M. GOLDENBERG, C. T. BOWMAN, R. K. HANSON, S. SONG, W. C. GARDINER, V. V. LISSIANSKI, Z. QIN GRI-MECH 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- [11] S. G. DAVIS, A. V. JOSHI, H. WANG, F. EGOLFOPOULOS: *An optimized kinetic model of H₂/CO combustion*, Proc. Combust. Inst. **30** (2005), 1283–1292
- [12] D. A. SHEEN, H. WANG: *The method of uncertainty quantification and minimization using polynomial chaos expansions*, Combust. Flame **158** (2011), 2358–2374
- [13] X. YOU, A. PACKARD, M. FRENKLACH: *Process informatics tools for predictive modeling: Hydrogen combustion*, Int. J. Chem. Kinet. **44** (2012), 101–116
- [14] D. A. SHEEN, X. YOU, H. WANG, T. LOVAS: *Spectral uncertainty quantification, propagation and optimization of a detailed kinetic model for ethylene combustion*, Proc. Combust. Inst. **32** (2009), 535–542
- [15] D. A. SHEEN, H. WANG: *Combustion kinetic modeling using multispecies time histories in shock-tube oxidation of heptane*, Combust. Flame **158** (2011), 645–656
- [16] H. WANG, D. A. SHEEN: *Combustion kinetic model uncertainty quantification, propagation and minimization*, Prog. Energy Combust. Sci. **47** (2015), 1–31
- [17] T. TURÁNYI, T. NAGY, I. G. ZSÉLY, M. CSERHÁTI, T. VARGA, B. T. SZABÓ, I. SEDYÓ, P. T. KISS, A. ZEMPLÉNI, H. J. CURRAN: *Determination of rate parameters based on both direct and indirect measurements*, Int. J. Chem. Kinet. **44** (2012), 284–302
- [18] I. G. ZSÉLY, T. VARGA, T. NAGY, M. CSERHÁTI, T. TURÁNYI, S. PEUKERT, M. BRAUN-UNKHOFF, C. NAUMANN, U. RIEDEL: *Determination of rate parameters of cyclohexane and 1-hexene decomposition reactions*, Energy **43** (2012), 85–93
- [19] T. VARGA, I. G. ZSÉLY, T. TURÁNYI, T. BENTZ, M. OLZMANN: *Kinetic analysis of ethyl iodide pyrolysis based on shock tube measurements*, Int. J. Chem. Kinet. **46** (2014), 295–304
- [20] T. VARGA, T. NAGY, C. OLM, I. G. ZSÉLY, R. PÁLVÖLGYI, É. VALKÓ, G. VINCZE, M. CSERHÁTI, H. J. CURRAN, T. TURÁNYI: *Optimization of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements*, Proc. Combust. Inst. **35** (2015), 589–596
- [21] C. OLM, T. VARGA, É. VALKÓ, S. HARTL, C. HASSE, T. TURÁNYI: *Development of an ethanol combustion mechanism based on a hierarchical optimization approach*, Int. J. Chem. Kinet. **48** (2016), 423–441

- [22] V. SAMU, T. VARGA, K. BREZINSKY, T. TURÁNYI: *Investigation of ethane pyrolysis and oxidation at high pressures using global optimization based on shock tube data*, Proc. Combust. Inst., (2017) megjelenés alatt
- [23] T. TURÁNYI: *Sensitivity analysis of complex kinetic systems. Tools and applications*, J. Math. Chem. **5** (1990), 203–248
- [24] I. M. SOBOL': *Math. Model. Comp. Exp.* **1** (1993), 407
- [25] H. RABITZ, Ö. F. ALIŞ: *General foundations of high-dimensional model representations*, J. Math. Chem. **25** (1999), 197–233
- [26] A. S. TOMLIN, T. ZIEHN, in: *Coping with complexity: Model reduction and data analysis*, A. N. Gorban, D. Roose, (Eds.) Springer: Berlin Heidelberg (2011) Vol. **75**, 9–36.
- [27] G. LI, H. RABITZ: *General formulation of HDMR component functions with independent and correlated variables*, J. Math. Chem. **50** (2012), 99–130
- [28] T. A. MARA, S. TARANTOLA: *Variance-based sensitivity indices for models with dependent inputs*, Reliability Engineering & System Safety **107** (2012), 115–121
- [29] C. ZHOU, Z. LU, L. ZHANG, J. HU: *Moment independent sensitivity analysis with correlations*, Applied Mathematical Modelling **38** (2014), 4885–4896
- [30] T. ZIEHN, A. S. TOMLIN: *GUI-HDMR - A software tool for global sensitivity analysis of complex models*, Environmental Modelling & Software **24** (2009), 775–785
- [31] T. ZIEHN, A. S. TOMLIN: <http://www.gui-hdmr.de/>
- [32] M. ROSENBLATT: *Remarks on the multivariate transformation*, Ann. Math Stat. **43** (1952), 470–472
- [33] É. VALKÓ, T. VARGA, A. S. TOMLIN, Á. BUSAI, T. TURÁNYI: *Application of a generalized HDMR method to investigate the effect of correlated uncertain rate parameters*, J. Math. Chem., (2016) közlésre benyújtva
- [34] D. M. KALITAN, J. D. MERTENS, M. W. CROFTON, E. L. PETERSEN: *Ignition and oxidation of lean CO/H₂ fuel blends in air*, J. Propul. Power **23** (2007), 1291–1303
- [35] T. VARGA, C. OLM, T. NAGY, I. G. ZSELY, É. VALKÓ, R. PÁLVÖLGYI, H. J. CURRAN, T. TURÁNYI: *Development of a joint hydrogen and syngas combustion mechanism based on an optimization approach*, Int. J. Chem. Kinet. **48** (2016), 407–422
- [36] A. E. LUTZ, R. J. KEE, J. A. MILLER: *SENKIN: A Fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis*, Sandia National Laboratories Report SAND87-8248 (1988)

VALKÓ ÉVA

Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A

Kémiai Intézet, 1. em. 145.

vviiccaa@gmail.com

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CORRELATED UNCERTAIN RATE
PARAMETERS USING A GENERALIZED HDMR METHODÉVA VALKÓ^{4,5}, TAMÁS VARGA^{4,5}, ALISON S. TOMLIN⁶, ÁGOTA BUSAI⁴, TAMÁS TURÁNYI⁴

The High Dimensional Model Representation (HDMR) method has been widely applied to obtain global sensitivity indices of uncorrelated model parameters. However, in some models the parameters had been determined from experimental data in such a way that these parameter values are correlated. A generalization of the HDMR method is presented here, which uses the Rosenblatt transformation on a correlated model parameter sample to obtain a sample of independent parameters. The method provides a full set of both correlated and marginal sensitivity indices. The accuracy of our computer code was tested on simple linear test cases. Also, ignition delay times predicted by an optimized syngas-air combustion model were investigated using this new global sensitivity analysis tool. In the case of the combustion model, the significant effect of parameter correlations was demonstrated. According to the correlated total sensitivity indices, all investigated parameters had almost identical influence due to the correlations. Using uncorrelated total sensitivity indices, the parameters that are influential on their own right on the combustion process could be identified.

⁴Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University (ELTE), Budapest, Hungary

⁵MTA-ELTE Research Group on Complex Chemical Systems, Budapest, Hungary

⁶School of Chemical and Process Engineering, University of Leeds, Leeds, UK