

Reakciókinetikai modellezés

Turányi Tamás

ELTE Kémiai Intézet
Reakciókinetikai Laboratórium



2023.

Ajánlott specik

Chemistry and Physics of Flames (in English)

in each spring semester

- combustion chemistry
- experimental methods for the investigation of combustion reactions
- experimental determination of gas phase rate coefficients
- validation of reaction mechanisms
- physics of flame spread

Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms (in English)

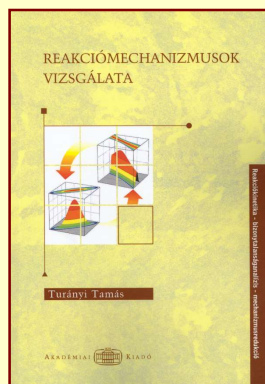
in each autumn semester

- reaction kinetics modelling
- sensitivity analysis
- uncertainty analysis
- time scale analysis
- mechanism reduction
- mechanism optimization

„Reakciómechanizmusok vizsgálata” könyv

Turányi Tamás
Reakciómechanizmusok vizsgálata
Akadémiai Kiadó, 2010

ELTE TTK könyvtár: 2 példányuk van



Web oldal:

<http://garfield.chem.elte.hu/Turanyi/reakciomechanizmusok.html>

- tartalomjegyzék
- három fejezet (egy része)
- recenziók
- helyesbítések

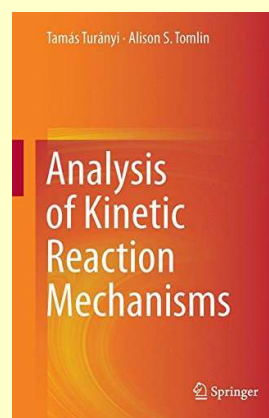
Analysis of kinetic Reaction Mechanisms – the book

Tamás Turányi and Alison S. Tomlin:

Analysis of kinetic reaction mechanisms

Springer, 2014

(with 1025 references)



Web page:

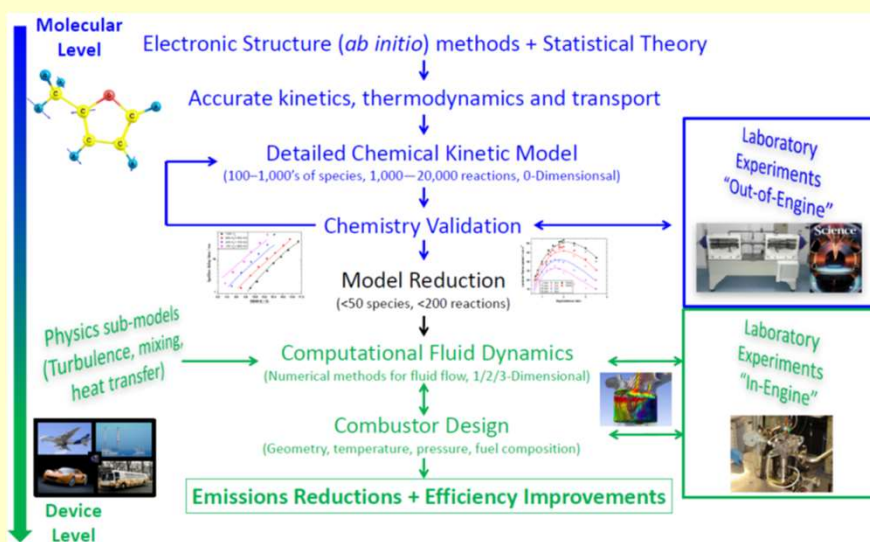
<http://garfield.chem.elte.hu/Turanyi/KineticReactionMechanisms.html>

- table of contents
- download the chapters
- references
- typos found

A reakciókinetika gyakorlati jelentősége

- **Légkörkémiiai folyamatok modellezése**
 - légszennyezés előrejelzése (időjárás-előrejelzést igényel)
 - kibocsátási korlátok megállapítása
- **Égések, robbanások modellezése**
 - Pl. erőművek, kazánok, motorok, gázturbinák
 - hatásfok optimalizálása
 - szennyezőanyag-kibocsátás csökkentése
- **Vegyí üzemek, gyártási folyamatok modellezése**
 - hatásfok és környezetvédelem optimalizálása
- **Biokémiai folyamatok modellezése (*systems biology*)**
 - Metabolizmus hálózatok (pl. gyógyszerlebomlás leírása)
 - Molekuláris jelterjedés
 - Sejtciklus modellezése
- **Reakciókinetikai formalizmussal leírt nem kémiai modellek**
 - Ragadozó-áldozat modellek (*predator-prey models*)
 - Ökológiai rendszerek

Gázkinetikai modellezés hierarchiája

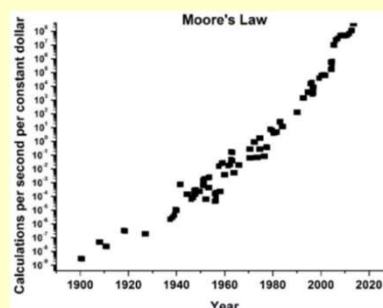
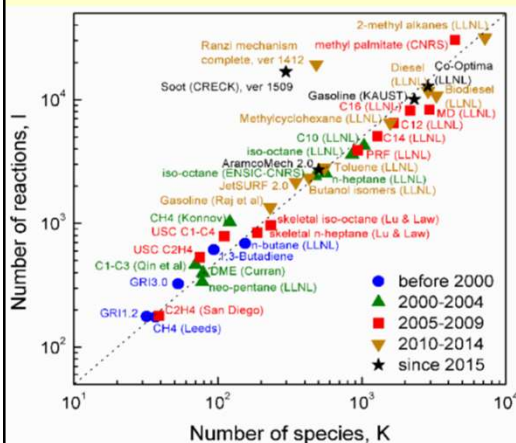


H.J. Curran: Developing detailed chemical kinetic mechanisms for fuel combustion
Proc. Combust. Inst., **37**, 57–81 (2019).

Egyre nagyobb reakciómechanizmusok vannak

A reakciómechanizmusok egyre nagyobbak, mert

- növekszik a kémiai tudás
- egyre gyorsabb számítógépeink vannak egyre nagyobb memóriával



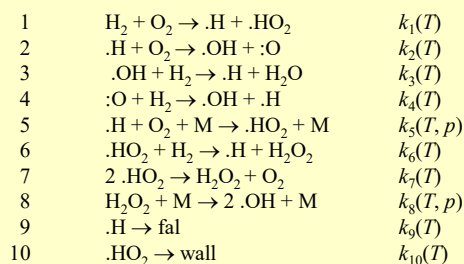
Gordon E. Moore (Intel), 1965:
duplázódás 18 hónaponta

from: F.N. Egolfopoulos, N. Hansen, Y. Ju, K. Kohse-Höinghaus, C.K. Law, F. Qi,
Prog. Energy Combust. Sci. **43**, 36–67 (2014).
Original idea: Lu T. Law CK: *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **35**, 192–215 (2009)

Részletes reakciómechanizmusok: sok anyagfajta, sok reakciólépés, sok paraméter

hidrogén égése	30 reakciólépés
földgáz égése	300 reakciólépés
benzin égése	3000 reakciólépés
gázolaj égése	15000 reakciólépés

Egy vázlatos 10-lépéses hidrogén égési mechanizmus:

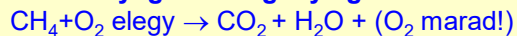


$k(T, p)$ hőmérsékletfüggés: 3-paraméters Arrhenius-egyenlet
nyomásfüggés: sok további paraméter

Paraméterek minden anyagfajtához: termodinamikai adatok, diffúzió és viszkozitás leírása

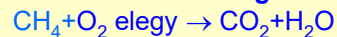
Ekvivalenciaarány

tüzelőanyagban szegény égés *lean combustion*



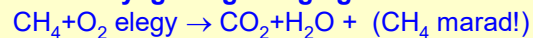
$$\varphi < 1; \lambda > 1$$

sztoichiometrikus égés *stoichiometric combustion*



$$\varphi = 1; \lambda = 1$$

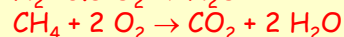
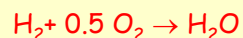
tüzelőanyagban gazdag égés *rich combustion*



$$\varphi > 1; \lambda < 1$$

Valójában nem metán marad,
a metán magas hőmérsékleten elbomlik
hidrogénre és olefinekre!

Sztöchiometriai arányok:



$$\varphi = \frac{(n_T/n_O)}{(n_T/n_O)_{\text{sztoichiometrikus}}}$$

λ : *air equivalence ratio* (ld. λ szonda)

φ : *fuel equivalence ratio*

Térben homogén rendszerek szimulációja

Koncentrációváltozások számítása:

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}) \quad \mathbf{Y}(t_0) = \mathbf{Y}_0$$

Hőmérsékletváltozás számítása
adiabatikus rendszerben:

$$C_p \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^{N_R} \Delta_r H_i^\ominus r_i \quad T(t_0) = T_0$$

az elegy hőkapacitása \uparrow

az r -edik reakciólépés sebessége \downarrow

az r -edik reakciólépés standard reakcióentalpiája \uparrow

Koncentrációegységek 1.

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

molaritás

molar concentration [mol/dm³]

a vegyészek kedvence

JÓ:

reakciókinetikai sebességi egyenletek

mólarány látszik belőle

ROSSZ:

gáz melegszik →

c_i változik akkor is, ha nincs kémiai reakció

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

móltört

mole fraction

a vegyészek másik kedvence

JÓ:

mólarány látszik belőle

inert gáz melegszik → móltört nem változik

ROSSZ:

reakciókinetikai sebességi

egyenletekben közvetlenül nem használható

Koncentrációegységek 2.

tömegettört

mass fraction

$$w_i = \frac{m_i}{m}$$

a fizikusok kedvence:

minden mérlegegyenletben tömegettört van

JÓ:

a fizikusok kedvence:

minden mérlegegyenletben tömegettört van

ROSSZ:

mólarányok nem látszanak belőle

Átszámítások:

$$w_i = \frac{M_i n_i}{\sum_j M_j n_j} \quad x_i = \frac{w_i}{M_i} \bar{M}$$

ahol $\bar{M} = \frac{m}{n}$

az átlagos móltömeg **mean molar mass**

$pV=nRT$

az ideális gáztörvény igen jól teljesül
(általában magas hőmérsékleten dolgozunk)

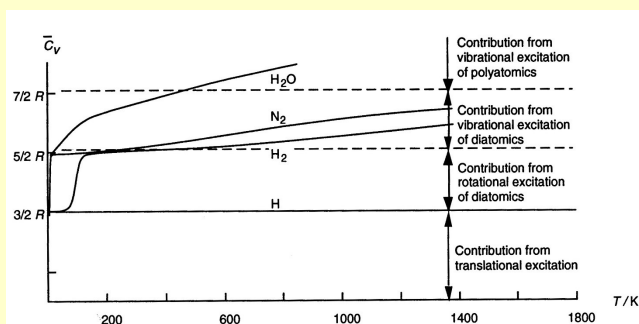
A termodinamikai adatok hőmérsékletfüggése

NASA polinomok

$$\frac{H^\theta}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T}$$

$$\frac{c_p}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4$$

$$\frac{S^\theta}{R} = a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7$$



k hőmérsékletfüggése

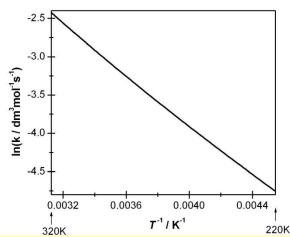
A sebességi együttható hőmérsékletfüggését az Arrhenius-egyenlet írja le:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

A preexponenciális tényező
 E_a aktiválási energia

Ha több T hőmérsékleten megmérjük az adott reakció k sebességi állandóját, majd az $\ln k$ értékeket $1/T$ függvényében ábrázoljuk, akkor az Arrhenius-egyenlet értelmében egyenest kell kapnunk, amelynek $m = -E_a/R$ irányítványozójából E_a meghatározható.

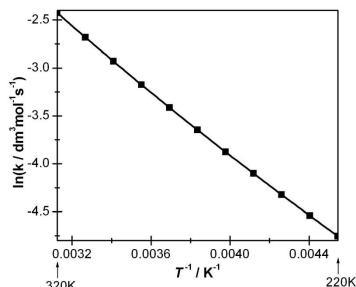
Arrhenius ábrázolás:



CH₄ + OH → CH₃ + H₂O reakció

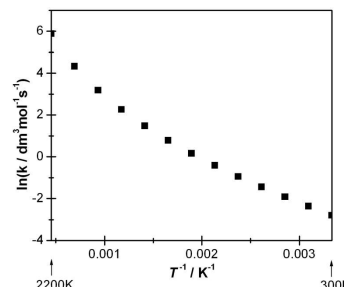
A legfontosabb metán fogyasztó reakció a troposzférában
Az egyik legfontosabb reakció a földgáz égésénél

Arrhenius ábrázolás 220 K (– 53 °C)
és 320 K (+ 47 °C)
között



Az Arrhenius-egyenlet általában nagyon pontos kis (néhány 10 K) hőmérséklet-tartományban (oldatkinetika, légkörkémia).

Arrhenius ábrázolás 300 K (27 °C)
és 2200 K (≈1930 °C)
között

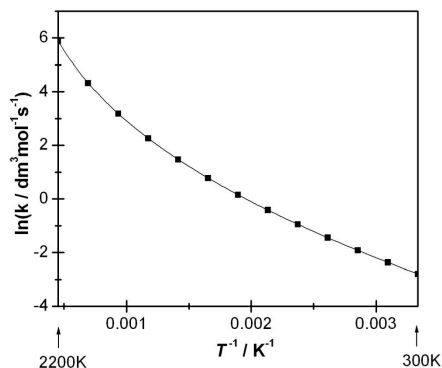


Az Arrhenius-egyenlet gyakran nem használható széles hőmérséklet-tartományban (égések, robbanások, pirolízis).

k hőmérsékletfüggése 2.

$$k = BT^n e^{-\frac{C}{RT}}$$

kiterjesztett Arrhenius-egyenlet



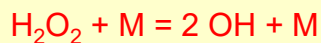
Fontos! ha $n \neq 0$, akkor $A \neq B$ és $E_a \neq C$

Az aktiválási energia általánosan:

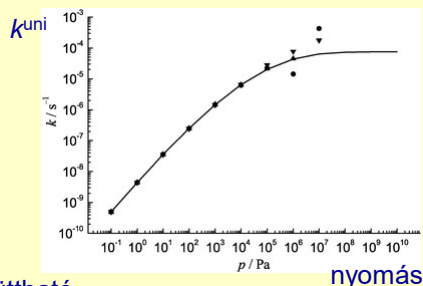
$$E_a = -R \frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)}$$

Sebességi együttható nyomásfüggése 1. unimolekulás bomlás

mintareakció: H_2O_2 bomlása



kis nyomás 2. rendű bomlás
nagy nyomás 1. rendű bomlás



k^{uni} „látszólagos elsőrendű” sebességi együttható

nagynyomású k : $k^{\text{uni}} = k_\infty$
kisnyomású k : $k^{\text{uni}} = k_0 [\text{M}]$

k_0 és k_∞ hőmérsékletfüggését külön megadjuk
kiterjesztett Arrhenius-egyenletekkel:

$$k_0 = A_0 T^{n_0} \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) \qquad k_\infty = A_\infty T^{n_\infty} \exp\left(\frac{-E_\infty}{RT}\right)$$

Lindemann–Hinshelwood-modell

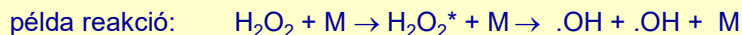


$$\begin{array}{lll} \text{nagy nyomás: } [\text{M}] \rightarrow \infty & k_{\text{uni}} \approx \frac{k_3 k_1}{k_2} & k_\infty = \frac{k_3 k_1}{k_2} \\ \text{kis nyomás: } [\text{M}] \approx 0 & k_{\text{uni}} \approx k_1 [\text{M}] & k_0 = k_1 \end{array}$$

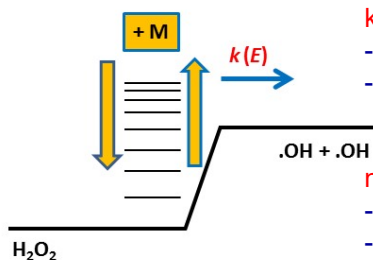
unimolekulás bomlásnál:

k^{uni} „látszólagos elsőrendű” sebességi együttható
 k_∞ elsőrendű sebességi együttható (s^{-1})
 k_0 másodrendű sebességi együttható ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$)

Finomított Lindemann–Hinshelwood-modell



- finonítás: NEM EGYETLEN gerjesztett H_2O_2^* anyagfajta van, hanem a H_2O_2^* anyagfajtának nagyon sok különböző rezgési-forgási gerjesztett állapota lehet.
- H_2O_2^* anyagfajta elbomlási sebessége arányos a rezgési-forgási gerjesztett állapot energiájától (nagyobb $E \rightarrow$ gyorsabban bomlik)



kis nyomás:

- ütközés M-el a sebességmeghatározó
- bomlás sebessége arányos a nyomással

nagy nyomás:

- H_2O_2^* bomlása a sebességmeghatározó
- bomlás sebessége független a nyomástól



2. rendű kis nyomáson, 1. rendű nagy nyomáson

19

Unimolekulás bomlás sebességi együtthatójának számítása közepes nyomáson

$$k = k_\infty \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) F$$

$$P_r = \frac{k_0 [\text{M}]}{k_\infty}$$

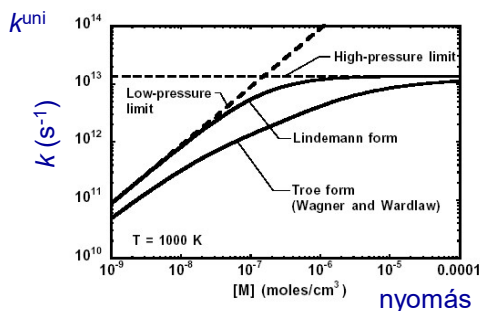
P_r a redukált nyomás
 F paraméter a k - p görbe alakját szabályozza

a Lindemann modellben $F = 1$
 F lehet állandó, pl. $F = 0,5$

F megadható mint a nyomás és hőmérséklet
bonyolult függvénye is (pl. Troe paraméterezés):

$$\ln F = \left(1 + \left(\frac{\ln P_r - 0,4 - 0,67 \ln F_{\text{cent}}}{-0,75 - 1,27 \ln F_{\text{cent}} - 0,14 (\ln P_r - 0,4 - 0,67 \ln F_{\text{cent}})} \right)^2 \right)^{-1} \ln F_{\text{cent}}$$

$$F_{\text{cent}}(\alpha, T^*, T^{**}, T^{***}) = (1 - \alpha) \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + \alpha \exp\left(\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right)$$



Ütközési hatékonysági paraméter

M bármely anyagfajta jelöl, ami jelen van
DE egyes molekulák/atomok jobb ütközőpartnerek

jó ütközőpartner: sok energiát visz el egy gerjesztett részecskétől
(atom/molekula/gyök) minden ütközésben

Melyek a jó ütközőpartnerek?

- nagy részecskék sok energiaszinttel
- az ütköző részecskék energiaszintjei hasonlóak

rossz ütközőpartner: pl. nemesgáz atomok
nincsenek forgási-rezgési energiaszintjei
csak a translációs módus gerjeszthető

M effektív koncentrációjának számítása:

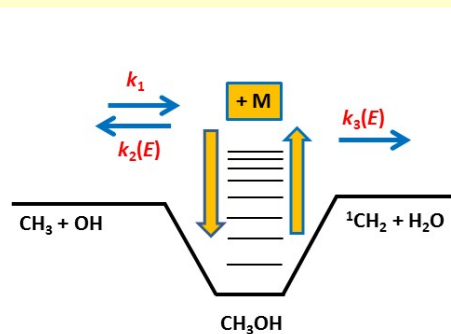
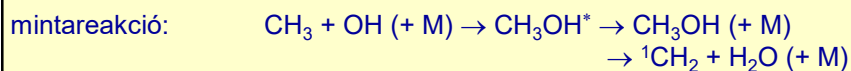
m_i : ütközési hatékonysági paraméter

$$[M] = \sum_i m_{y_i} [Y_i]$$

Példa: [M] számítása erre a reakcióhoz $\text{H}_2\text{O}_2 (+M) \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} (+M)$:

$$[M] = 5[\text{H}_2\text{O}] + 5.13[\text{H}_2\text{O}_2] + 0.8[\text{O}_2] + 2.47[\text{H}_2] + 1.87[\text{CO}] + 1.07[\text{CO}_2] + 0.67[\text{Ar}] + 0.43[\text{He}] + [\text{többi anyag}]^{21}$$

Sebességi együttható nyomásfüggése 2. komplexet képző bimolekulás reakció



kis nyomás:

főleg a CH_3OH^* bomlása;
termékek: $\cdot\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
($\cdot\text{CH}_2$ = szingulett CH_2 =
elektronikusan gerjesztett CH_2)

nagy nyomás:

főleg a CH_3OH^* stabilizációja,
termék: CH_3OH



22

Stabilizációs termék keletkezése

$$k^{\text{bi}} = k_{\infty} \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) F$$

$$P_r = \frac{k_0 [M]}{k_{\infty}}$$

P_r redukált nyomás
 F megszabja a $k(p)$ görbe alakját

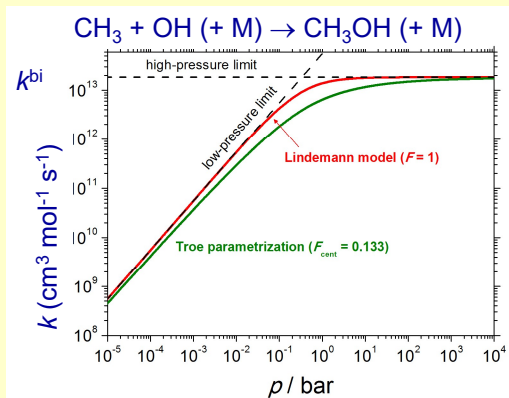
a Lindemann-modellben: $F = 1$

$F(p, T)$ megadható pl. Troe-paraméterezéssel

k^{bi} „pszeudó másodrendű” sebességi együttható

kis nyomáson: $k^{\text{bi}} = k_0 [M]$

nagy nyomáson: $k^{\text{bi}} = k_{\infty}$



23

Bomlástermékek keletkezése

$$k^{\text{tri}} = k_0 \left(\frac{1}{1 + P_r} \right) F$$

$$P_r = \frac{k_0 [M]}{k_{\infty}}$$

P_r redukált nyomás
 F megszabja a $k(p)$ görbe alakját

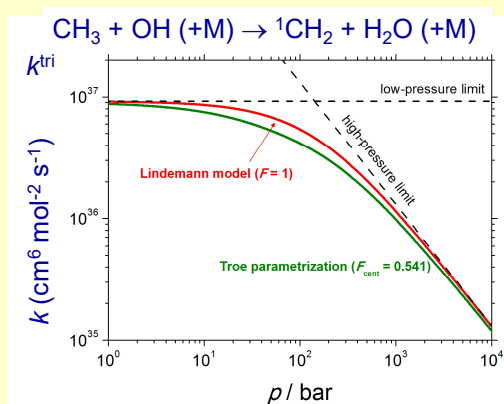
a Lindemann-modellben: $F = 1$

$F(p, T)$ megadható pl. Troe-paraméterezéssel

k^{tri} „pszeudó harmadrendű” sebességi együttható

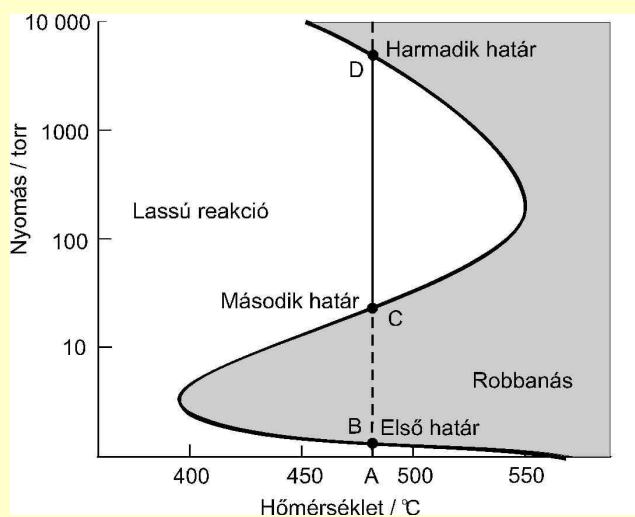
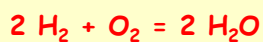
kis nyomáson: $k^{\text{tri}} = k_0$

nagy nyomáson: $k^{\text{tri}} = k_{\infty} / [M]$



24

Hidrogén-oxigén elegy robbanása



1	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{HO}_2$	láncindítás
2	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$	láncelágazás
3	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	láncfolytatás
4	$\cdot\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$	láncelágazás
5	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{M}$	láncvégződés*
6	$\cdot\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	láncindítás*
7	$2 \cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	láncvégződés
8	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2 \cdot\text{OH} + \text{M}$	láncindítás
9	$\cdot\text{H} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
10	$\cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés

Miért fontos a hidrogén égése?

„a jövő üzemanyaga”, „hidrogéngazdaság”, „karbon-mentes energetika”

rakétahajtóanyag (Saturn-V-nek a 2. és 3. fokozata, Space Shuttle, SLS)

ipari biztonság (H₂ keletkezhet akkutöltéskor és atomerőművekben;

Fukusima)

a fosszilis és bioüzemanyagok égésének magja

1	$H_2 + O_2 \rightarrow \cdot H + \cdot HO_2$	láncindítás
2	$\cdot H + O_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot O$	láncelágazás
3	$\cdot OH + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O$	láncfolytatás
4	$\cdot O + H_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot H$	láncelágazás
5	$\cdot H + O_2 + M \rightarrow \cdot HO_2 + M$	láncvégződés*
6	$\cdot HO_2 + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O_2$	láncindítás*
7	$2 \cdot HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	láncvégződés
8	$H_2O_2 + M \rightarrow 2 \cdot OH + M$	láncindítás
9	$\cdot H \rightarrow fal$	láncvégződés
10	$\cdot HO_2 \rightarrow fal$	láncvégződés

1. robbanási határ alatt:

9 és 10 lánczáró lépések eltávolítják a láncvívöket

→ **nincs robbanás**

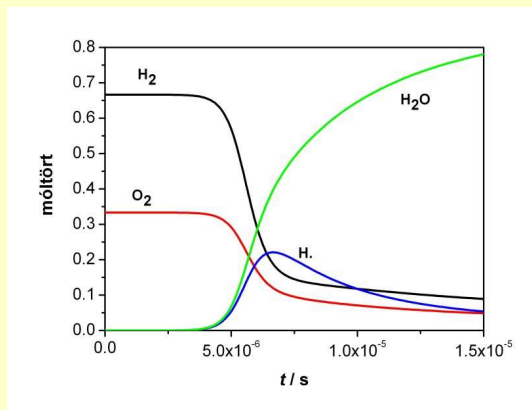
1	$H_2 + O_2 \rightarrow \cdot H + \cdot HO_2$	láncindítás
2	$\cdot H + O_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot O$	láncelágazás
3	$\cdot OH + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O$	láncfolytatás
4	$\cdot O + H_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot H$	láncelágazás
5	$\cdot H + O_2 + M \rightarrow \cdot HO_2 + M$	láncvégződés*
6	$\cdot HO_2 + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O_2$	láncindítás*
7	$2 \cdot HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	láncvégződés
8	$H_2O_2 + M \rightarrow 2 \cdot OH + M$	láncindítás
9	$\cdot H \rightarrow fal$	láncvégződés
10	$\cdot HO_2 \rightarrow fal$	láncvégződés

1. és 2. robbanási határok között:

2.-3.-4. láncelágazási lépések

2	$H + O_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot O$
3	$\cdot OH + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O$
4	$\cdot O + H_2 \rightarrow \cdot H + \cdot OH$
3	$\cdot OH + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O$
+	
$\cdot H + O_2 + 3 H_2 \rightarrow 3 \cdot H + 2 H_2O \rightarrow robbanás$	

Hidrogén-levegő elegy robbanása az 1. és a 2. határ között



.H atom reaktív köztitermék
 ennek koncentrációja egy szakaszon erősen növekszik, majd
 elkezd csökkenni, ahogy a H_2 és O_2 koncentrációja csökken
 H_2O koncentrációváltozása telítési görbe jellegű.

1	$H_2 + O_2 \rightarrow \cdot H + \cdot HO_2$	lánccindítás
2	$\cdot H + O_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot O$	lánclágazás
3	$\cdot OH + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O$	láncfolytatás
4	$\cdot O + H_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot H$	lánclágazás
5	$\cdot H + O_2 + M \rightarrow \cdot HO_2 + M$	lánccégződés*
6	$\cdot HO_2 + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O_2$	lánccindítás*
7	$2 \cdot HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	lánccégződés
8	$H_2O_2 + M \rightarrow 2 \cdot OH + M$	lánccindítás
9	$\cdot H \rightarrow fal$	lánccégződés
10	$\cdot HO_2 \rightarrow fal$	lánccégződés

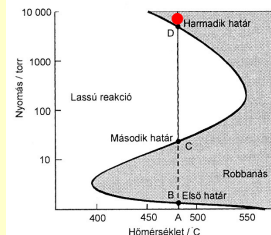
2. és 3. robbanási határok között:

5	$\cdot H + O_2 + M \rightarrow \cdot HO_2 + M$	lánccégződés*
10	$\cdot HO_2 \rightarrow fal$	lánccégződés

→ **nincs robbanás**

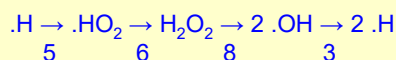
M tetszőleges jelenlevő molekula
 hidrogén/levegő robbanásnál főleg N_2 O_2 H_2
 de lehet más is (pl. $\cdot H$ $\cdot HO_2$ $\cdot OH$)

1	$H_2 + O_2 \rightarrow \cdot H + \cdot HO_2$	láncindítás
2	$\cdot H + O_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot O$	láncelágazás
3	$\cdot OH + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O$	láncfolytatás
4	$\cdot O + H_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot H$	láncelágazás
5	$\cdot H + O_2 + M \rightarrow \cdot HO_2 + M$	láncvégződés*
6	$\cdot HO_2 + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O_2$	láncindítás*
7	$2 \cdot HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	láncvégződés
8	$H_2O_2 + M \rightarrow 2 \cdot OH + M$	láncindítás
9	$\cdot H \rightarrow fal$	láncvégződés
10	$\cdot HO_2 \rightarrow fal$	láncvégződés



3. robbanási határ felett

A nyomás nagy, emiatt az 5. reakciólépés sok $\cdot HO_2$ -t termel.
A 6. és 7. reakciólépések a $\cdot HO_2$ -ből H_2O_2 -t állítanak elő.
A nagy nyomáson a H_2O_2 bomlása gyors (8. reakciólépés) és nagyon reaktív OH gyökhöz vezet (ld. 3. reakciólépés).



→ robbanás

A heterogén reakciók hatása

9	$\cdot H \rightarrow fal$	láncvégződés
10	$\cdot HO_2 \rightarrow fal$	láncvégződés

A gyökök nekivágódnak a falnak és megkötődhetnek.

A jellemző megkötődési együttható $\varepsilon = 10^{-5} - 10^{-2}$ (üveg és kvarc lombikban)

ε megkötődési együttható (sticking coefficient) a hatásos falnak ütközés és az összes falnak ütközés hányadosa.

$\varepsilon = 10^{-3}$ megkötődési együttható azt jelenti,
hogy 1000 db falnak ütköző gyökből egy kötődik meg.

A 9. és 10. reakciók sebességi együtthatójának számítása: $k = \frac{1}{4} \varepsilon \bar{v} \frac{S}{V}$

ahol

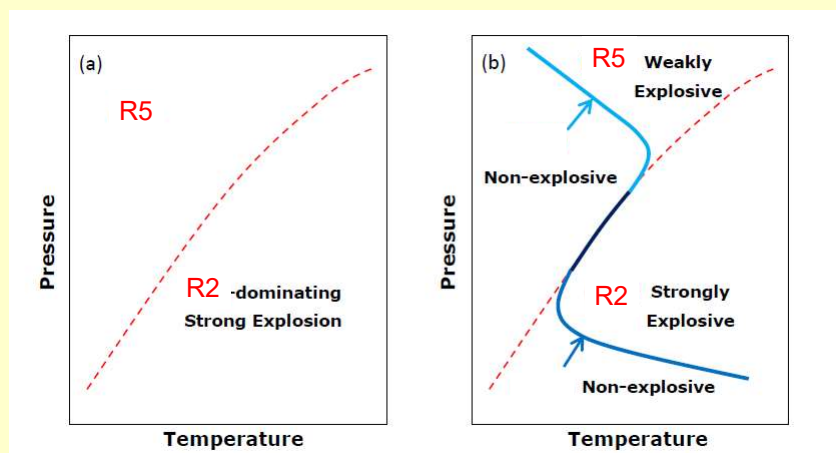
S a lombik felülete

V a lombik térfogata

\bar{v} a gyökök átlagos repülési sebessége

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

A heterogén reakciók hatása 2.



A szaggatott vonal annak a nyomásnak felel meg, ahol $[M] = 2 k_2/k_5$
 (R2 $\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$ R5 $\cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{M}$)

Ha nem lennének fali reakciók, akkor nem lenne nemrobbanó tartomány.

alsó nemrobbanó tartomány (1. robbanási határ alatt): $\cdot\text{H}$ fali megkötődése
 felső nemrobbanó tartomány (2. és 3. határ között): $\cdot\text{HO}_2$ fali megkötődése

1. és 3. határ közötti robbanás / nincs robbanás kulcsa: $\cdot\text{HO}_2$ reakciórendszer

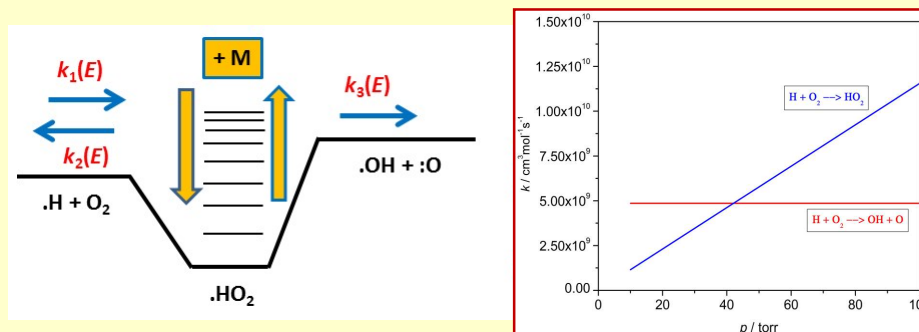
650 K hőmérsékleten

kb. 40 torr alatt $\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$

kb. 40 torr felett $\cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{M}$

→ lánreakció

→ NINCS lánreakció



$\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{HO}_2^*$

kis nyomás: $\cdot\text{HO}_2^* \rightarrow \cdot\text{H} + \text{O}_2$ vagy $\cdot\text{HO}_2^* \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$ → lánreakció

nagy nyomás: $\cdot\text{HO}_2^* \rightarrow \cdot\text{HO}_2$ (stabilizálódik) → NINCS lánreakció

Ütközési hatékonyság third body collision efficiency

M tetszőleges jelenlevő részecske (molekula, gyök, atom lehet)

A feladata a gerjesztett részecske (itt: $\cdot\text{HO}_2^*$ gyök) többletenergijának felvétele ütközés során.

Az ütközés hatékonysága attól függ, hol tudja tárolni M az energiát:

He csak a translációs szabadsági fokában tárolja az energiát (magyarul: ütközés után gyorsabban megy)

N_2 rezgési és forgási szabadsági fokában **is** tárolja az energiát (magyarul: ütközés után gyorsabban megy + gyorsabban rezeg és forog)

H_2O sok rezgési és forgási szabadsági fok + az energiaszintek közel vannak a $\cdot\text{HO}_2^*$ gyök energiaszintjeihez

Jellemző relatív ütközési hatékonyságok (Burke et al., 2012):
 $m(\text{He})= 0,8$ $m(\text{N}_2)= 1,0$ $m(\text{O}_2)= 0,78$ $m(\text{H}_2)= 2,0$ $m(\text{H}_2\text{O})= 14,0$

Hidrogén-levegő rendszer p és T függése 1. és 3. határ között

Adott hőmérsékleten, növekvő nyomással

R5 fontosabb lesz, mint R2: **robbanó** elegyből **nem robbanó** lesz

Adott nyomáson, növekvő hőmérséklettel

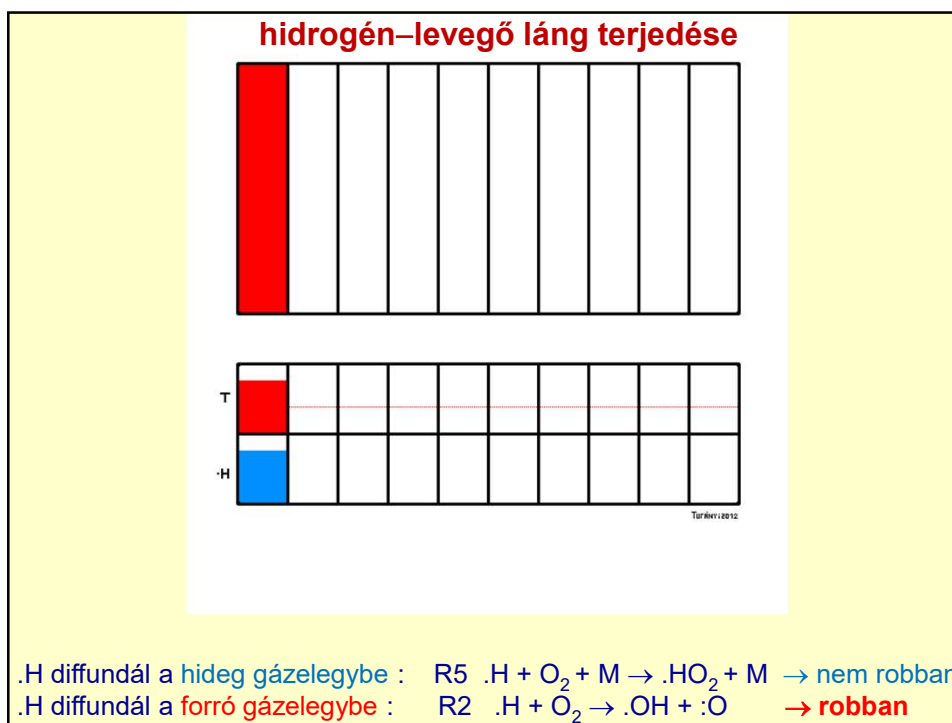
R2 fontosabb lesz, mint R5: **nem robbanó** elegyből **nem robbanó** lesz

Légköri nyomáson ($p= 1$ atm)

nagyjából 900 K a küszöbhőmérséklet:

900 K felett a hidrogén, CO és minden szerves anyag levegővel alkotott elegye felrobban a R2 $\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{HO}_2^* \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ reakció miatt.

900 K alatt szénhidrogéneknél „hideg lángok”, „alacsony hőmérsékletű oxidáció”



**Számítógépes programok
összetett reakciórendszerek
kinetikájának
szimulációjához**

Reakciókinetikai szimulációs programok

WINPP/XPP Windows szimulációs program

közdiff (ODE), diff-algebrai rendszer (DAE), parcdiff (PDE) megoldása
be kell írni a diffegyenletet \Rightarrow csak kis rendszerekre alkalmazható
<http://www.math.pitt.edu/~bard/classes/wppdoc/readme.htm>

KPP: Kinetic Preprocessor <http://people.cs.vt.edu/~asandu/Software/Kpp/>
reakciókinetikai ODE felírása a reakciómechanizmusból
merev diffegyenletek numerikus megoldása; ritka mátrixok kezelése

V. Damian, A. Sandu, M. Damian, F. Potra, G. R. Carmichael:
The Kinetic PreProcessor KPP - A software environment for solving chemical kinetics.
Comp. Chem. Eng. **26**, 1567-1579 (2002)

SUNDIALS: SUite of Nonlinear and Differential/ALgebraic equation Solvers
<https://computation.llnl.gov/casc/sundials/main.html>

MATLAB interface ezekhez a megoldó programokhoz:

CVODE	közönséges diffegyenletek (ODE) kezdeti érték problémája	
CVODES	ODE kezdeti érték probléma + lokális érzékenységanalízis	
ARKODE	ODE kezdeti érték probléma megoldása Runge-Kutta módszerekkel	
IDA	differenciál-algebrai egyenletek (DAE) megoldása	
IDAS	DAE megoldása + lokális érzékenységanalízis	39
KINSOL	nonlineáris algebrai egyenletek megoldása	

CHEMKIN szimulációs programok

www.reactiondesign.com, **most:** www.ansys.com

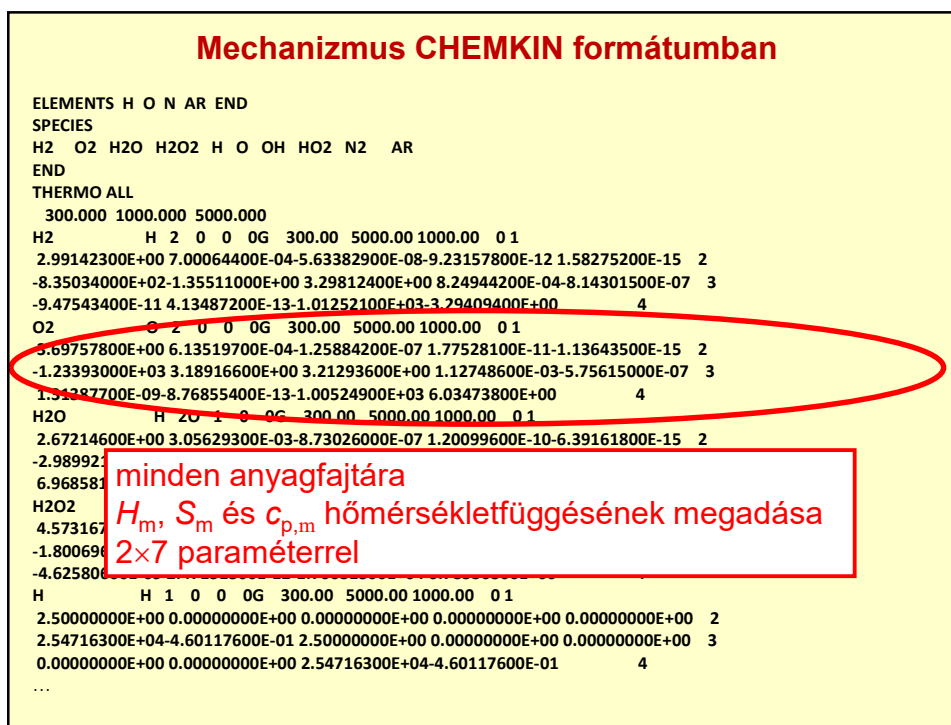
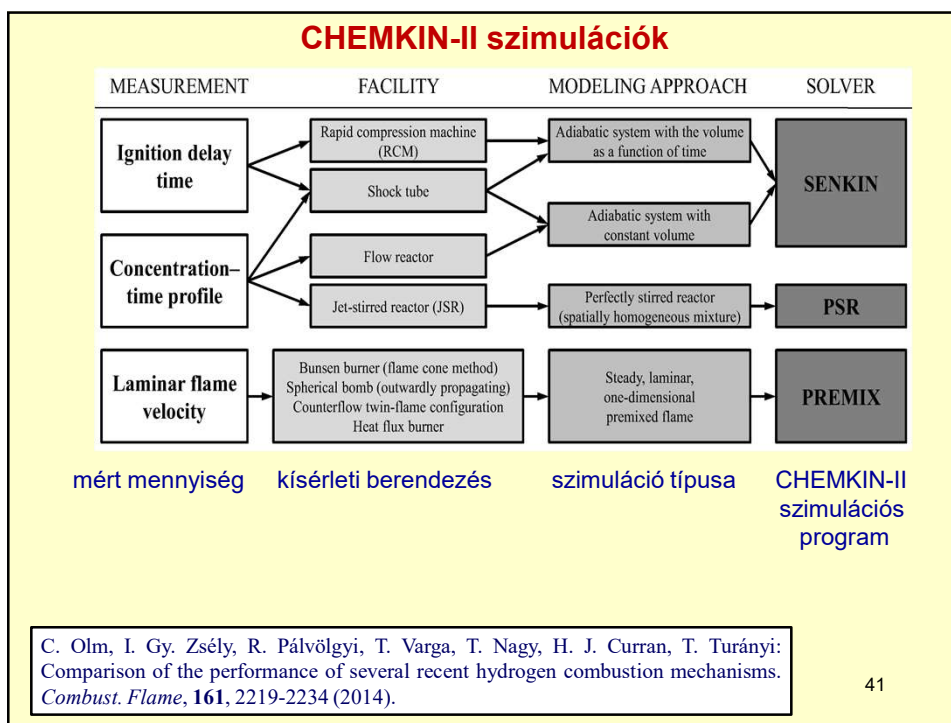
CHEMKIN (1975–)	hadititok
CHEMKIN-II (1986–)	hadititok, majd freeware
CHEMKIN 3 (1996–)	drága kereskedelmi szoftver
CHEMKIN 4 (2004–)	drága kereskedelmi szoftver
CHEMKIN PRO (2008–)	kereskedelmi szoftver (2014-óta Ansys csomag része)

Szimulációs programok, pl:

SENKIN	térben homogén reakciók
PSR	jólkevert reaktor szimulációja
PREMIX	lamináris előkevert lángok

SENKIN lehetőségek:

adiabatikus rendszer állandó p
adiabatikus rendszer állandó V
adiabatikus rendszer $V(t)$ függvénnyel
zárt rendszer állandó p, T
zárt rendszer állandó V, T
zárt rendszer $p(t)$ és $T(t)$ függvénnyel



Mechanizmus CHEMKIN formátumban 2.

```

REACTIONS  MOLES  KJOULES/MOLE
H2+O      => OH+H      5.120E+04  2.67  26.27
OH+H      => H2+O      3.534E+04  3.62  36.55
H2+OH     => H2O+H     1.020E+08  1.60
H2O+H     => H2+OH     4.520E+08  1.60
O2+H+M   => HO2+M     2.100E+18  -.80  .00
N2/0.67/ O2/0.4/ H2O/0./ AR/0.28/
HO2+M     => O2+H+M   1.153E+20  -1.26  211.41

```

A , n , E Arrhenius-paraméterek

harmadiktest ütközési paraméterek

```

HO2+H2O  => O2+H+H2O   3.801E+17  -.48  202.68
O2+H     => OH+O     9.756E+13  .00  62.11
OH+O     => O2+H     1.450E+13  .00  2.94
H2O2+O   => OH+HO2    6.620E+11  .00  16.63
OH+HO2   => H2O2+O    4.073E+08  .72  77.51
H2O2+OH  => H2O+HO2    7.830E+12  .00  5.57
H2O+HO2  => H2O2+OH    4.744E+11  .45  140.59
H2O2(+M) => 2OH(+M)     3.000E+14  .00  202.87

```

k_0 Arrhenius-paraméterei

```

N2/0.4/ O2/0.4/ H2O/6.5/ AR/0.35/
LOW / 3.000E+17 .00 190.40 /
TROE / 1.0000 1.00 1.00 1040.00 /
2OH(+M) => H2O2(+M) 7.230E+13 -.37 .00
N2/0.4/ O2/0.4/ H2O/6.5/ AR/0.35/
LOW / 3.000E+17 -.76 .00 /
TROE / 1.0000 1.00 1.00 1040.00 /

```

Troe-paraméterek a nyomásfüggés leírására

CHEMKIN utódai 1.

Cantera www.cantera.org

Nyílt forráskód, letölthető a SourceForge.net-ről
Kémiai egyensúly, homogén és heterogén reakciókinetika,
reaktorhálózatok és 1D lángok szimulációja

Kintecus www.kintecus.com

Excel betelepülő program; egyetemi használatra ingyenes
Égések, légkörkémi és biológiai rendszerek szimulációja

COSILAB www.softpredict.com

kereskedelmi égési szimulációs és mechanizmusanalízis program

- reakcióutak szimulációja
- reakciómechanizmusok redukciója
- reaktorhálózatok szimulációja
- 2D reaktorok és lángok
- spray- és porlángok szimulációja

CHEMKIN utódai 2.

OpenSmoke (Milano; <http://www.opensmoke.polimi.it/>)

egyetemi használatra ingyenes

OpenFOAM rendszerre épült

- szabadon terjedő előkevert lángok szimulációja
- térben homogén reakciók, heterogén reakciók katalitikus felületen

FlameMaster (Aachen; <http://www.itv.rwthachen.de/downloads/flamemaster/>)

egyetemi használatra ingyenes

- homogén reaktorok és jólkevert reaktorok szimulációja
- szabadon terjedő előkevert lángok szimulációja
- stacionárius ellenáramú diffúziós lángok szimulációja

Zero-RK (Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), CA, USA;

<https://github.com/LLNL/zero-rk/>)

egyetemi használatra ingyenes

- szabadon terjedő előkevert lángok szimulációja
- térben homogén reakciók

45

SBML

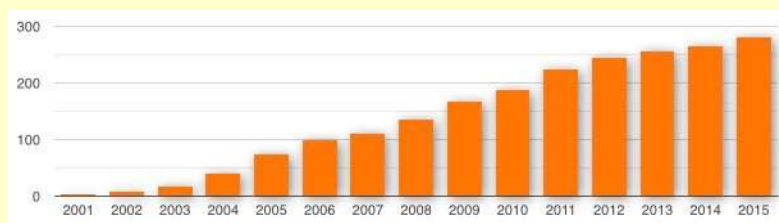
SBML: Systems Biology Markup Language <http://sbml.org/>

SBML egy molekuláris biológiai reakciókinetikai modelleket leíró formátum
Célja a modellek terjesztésének támogatása.

(szerepe hasonló a CHEMKIN mechanizmusformátumhoz)

296 SBML-kompatibilis program érhető el (2020. szeptemberi adat)

Itt nézhető meg a programok felsorolása <http://sbml.org/>



Az SBML-alapú programok számának növekedése.

46

Copasi

COPASI (COmplex PATHway Simulator)

<http://copasi.org/>

Biokémiai reakcióhálózatok szimulációja és analízise

ingyenes, támogatás van, chatfórum van, forráskód nincs

homogén kinetikai szimulációk kölcsönhatásban levő rekeszekben
SBML-formátumú modellek beolvasás és kiírása
modellek kiírása más formátumban (XPP, C forráskód, Latex).

- ODE-alapú és sztochasztikus szimulációk
- reakcióhálózatok sztöchiometria analízise
- modell optimalizáció, paraméterbecslés
- lokális érzékenységanalízis
- időskálák szeparációjának vizsgálata
- nemlineáris dinamikai jellemzők vizsgálata (pl. oszcilláció és káosz)

S. Hoops, S. Sahle, R. Gauges, C. Lee, J. Pahle, N. Simus, M. Singhal, L. Xu, P. Mendes, U. Kummer:
COPASI — a COmplex PATHway Simulator. *Bioinformatics* **22**, 3067-3074 (2006)

Globális bizonytalanságanalízis programok

GUI-HDMR <http://www.gui-hdmr.de>

GUI-HDMR program a RS-HDMR módszert használja:
a modellek eredményét legfeljebb
10-ed fokú ortonormál függvényekkel közelítik.

Első- és másodfokú globális érzékenységi indexek számítása.

T. Ziehn, A. S. Tomlin: GUI-HDMR - A software tool for global sensitivity analysis of complex models
Environmental Modelling & Software, **24**, 775-785 (2009)

SimLab <https://ec.europa.eu/jrc/en/samo/simlab>

EC Joint Research Centre (EC-JRC, Ispra, Italy) fejlesztése.

2.2 változatig: remek grafikus oktatóprogram

- (1) véletlen vagy álvéletlen paraméterkészletek generálása
- (2) modellek futtatása (a SimLab-on belül vagy kívül)
- (3) szimulációs eredmények feldolgozása (FAST, Morris és Sobol módszerek)
az érzékenységi és bizonytalansági eredmények vizualizálása

3.0 SimLab változattól:

Fortran, Python, C++ vagy Matlab környezetből hívható szubrutinok

48

Respecth gyűjtemény





RE
reaction kinetics



SPEC
spectroscopy



TH
thermochemistry

<http://respecth.hu>

reaction kinetics spectroscopy thermochemistry

- Gázkinetikai és égéskémiai kísérleti adatok adatbázisa
RKD-formátum (ember és gép által is olvasható XML formátum)
- Optima++: program az XML fileok írására, olvasására,
szimulációk vezérlésére, paraméterbecslés, mechanizmus optimalizáció,
bizonytalanságanalízis
- Chemkin mechanizmusok gyűjteménye
- programok reakciómechanizmusok analizésére és redukációjára

VÁRUNK ÚJ FELHASZNÁLÓKAT!!!

 Chemical Kinetics Laboratory, Institute of Chemistry, Eötvös University (ELTE), Budapest, Hungary 49



*Köszönöm a
figyelmet!*