

## ELŐADÁSOK

### REAKCIÓRENDSZEREK KINETIKÁJÁNAK SZÁMÍTÓGÉPES VIZSGÁLATA\*

TURÁNYI TAMÁS

(MTA Központi Kémiai Kutatóintézete; H-1525 Budapest, Pf. 17)

Érkezett: 1992. június 1-jén

#### Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben a reakciókinetikai ismeretek ugrásszerűen gyarapodtak. Leggyorsabban a gázfázisú reakciók vizsgálata fejlődött. Közvetlen módszerekkel igen sok reakció sztöchiometriáját és sebességi együtthatóját határozták meg, és olyan elméleteket dolgoztak ki, amelyek segítségével kísérletileg még nem vizsgált reakciók sebességi együtthatóit lehet kiszámolni vagy kísérletileg mért sebességi együtthatókat lehet más hőmérséklet- és nyomástartományba extrapolálni. A kinetikai ismereteket összefoglaló cikkekben, könyvekben és számítógépes adatbázisokban gyűjtötték össze. Például az USA Szabványügyi Hivatalának számítógépes adatbázisa /1/ még a mai, nem teljesen feltöltött formájában is 3500 speciesz 6900 reakciójára tartalmaz mintegy 20 000, főképpen mérési adatot.

A kémiai kinetikai ismeretek bővülésével párhuzamosan a számítástechnikai lehetőségek is gyorsan javultak. Napjainkban egy személyi számítógépnek akkora a teljesítménye, mint néhány évvel azelőtt egy nagy számítógépnek volt. Gyors algoritmusokat találtak a kémiai kinetikában gyakori ún. merev differenciálegyenletek numerikus megoldására. Olyan szimulációs programcsomagok hozzáférhetők, amelyek a kémiai egyenletek és a sebességi információ alapján felállítják a kinetikai differenciálegyenlet-rendszert és numerikus megoldását adják a rendszerben lezajló koncentráció változásoknak.

Mindezeket a lehetőségeket ki is használták. Például Derwent és munkatársai az ózon és egyéb másodlagos szennyezőanyagok keletkezését a szabad levegőben 384 speciesz 684 reakciójával írták le /2/. A normál heptán égését

\*Az MTA Fizikai-Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság ülésén elhangzott előadás.

leíró mechanizmus 620 specieszt és 2400 reakciót tartalmaz. Ennek a mechanizmusnak a szimulációja 20 percet igényelt egy IBM 3090-s számítógépen /3/. Úgy tűnik tehát, hogy legalábbis a térbelileg homogén kémiai reakciók kinetikájának modellezése problémamentes. Azonban még ha sikerül is megbízható mechanizmust előállítani, akkor is további problémák merülnek fel.

A kinetikai modellezést fel lehet használni valós idejű vegyipari folyamat irányítására. Például ha egy reaktorban propán pirolízis zajlik, számítógépet lehet használni arra, hogy a termelést optimalizálja a pirolízis kinetikai modellje ismeretében. A számítógépnek esetleg néhány tíz másodpercenként be kell avatkoznia a reaktor működésébe és ez csak akkor lehetséges, ha a kinetikai modell megoldása is csak néhány másodpercet vesz igénybe.

Egy kémiai reakciót térbelileg homogénnek tekinteni mindig csupán közelítés. Nagyon sok esetben, mint például a jól kevert reaktorok esetén ez a közelítés megalapozott. Számos gyakorlati probléma van azonban, amely esetén nem lehetséges térbelileg homogénnek tekinteni a reakciórendszert. Ilyen például a levegőszennyezés terjedésének modellezése vagy a lángok leírása. Ezekben az esetekben a térbelileg inhomogén rendszert több ezer, térben homogén kis cellával közelítik. Ennek következtében a szimulációs idő még akkor is több nagyságrenddel nőne, ha nem kellene a cellák közötti anyag- és energiátanszportot számolni.

A reakciómechanizmusok felírásának és a kinetikai szimulációknak egyik célja az, hogy közelebb jussunk a jelenség lényegének megértéséhez. A több száz vagy több ezer reakciót tartalmazó mechanizmusok azonban inkább elfedik egy jelenség lényegét, semmint közelebb vinnének a kémiai lényeg feltáráshoz.

A problémák fenti listája meghatározza a feladatokat. A reakciómechanizmusok redukciója szükséges a folyamatirányítási modellekhez, a térbeli szimulációk modellekhez, és hozzásegít a mechanizmusok megértéséhez a felesleges reakciók eltüntetésével. Mechanizmus redukció alatt olyan részmechanizmus vagy átalakított mechanizmus keresését értjük, amely az általunk fontosnak tekintett specieszek koncentrációjára a teljes modellel közel egyező szimulációs eredményt ad.

A reakciókinetika fejlődése során számos olyan fogalom alakult ki, amely segít a reakciómechanizmusok megértésében. Ezeket a fogalmakat csak kis mechanizmusok esetén alkalmazták eddig. Ezeknek a fogalmaknak olyan értelmezését kell találni, amely segítségével pl. a sebességmeghatározó lépés vagy a kinetikai lánchossz fogalma továbbra is alkalmazható nagy méretű reakciómechanizmusok esetén is.

## A specieszek fontossága

Egy reakciómechanizmus számos speciesze közül általában csak néhány speciesz koncentráció--idő görbéire vagyunk kíváncsiak. Ezek azok a specieszek, amelyeknek a koncentrációja mérhető vagy amelyek gyakorlati szempontból fontosak. Ezeket a megkülönböztetett specieszeket fontos specieszeknek fogjuk nevezni. A fontos specieszek mellett vagy helyett lehetnek egy reakciónak olyan fontos kvantitatív tulajdonságai is, amelyeket szintén fontosnak tartunk. Ilyen fontos tulajdonság például egy oszcilláló reakció periódushossza. A reakciómechanizmusokban a fontos specieszekon kívül általában vannak szükséges specieszek is. Ezen specieszek koncentráció--idő görbéinek a számolására is szükség van a fontos specieszek koncentrációja és/vagy a fontos tulajdonságok reprodukálására. Egy reakciómechanizmusban levő minden egyéb speciesz felesleges.

Két módszert javasoltunk a felesleges specieszek azonosítására /4/. Az első módszer szerint egy speciesz felesleges, ha a fogyasztó reakcióinak elhagyása nem változtatja meg a fontos specieszek koncentrációit és a fontos tulajdonságokat. További felesleges specieszek azonosíthatók a fogyasztó lépések és a gyors termelő lépések egyidejű elhagyásával.

A másik módszer a normált Jacobi-mátrixelemek négyzetösszegének kiszámításán alapul:

$$B_i = \sum_{n=1}^N (\partial \ln f_n / \partial \ln c_i)^2 \quad (1)$$

Ez a szám azt mutatja meg, hogy az i-edik speciesznek milyen szoros a kapcsolata N speciesszel. Ez az N speciesz lehet például a fontos specieszek csoportja. Ez a szám egy speciesz koncentráció változásának csak a közvetlen kapcsolatát mutatja más specieszek koncentrációváltozási sebességével, ezért egy iterációs módszerrel kell meghatározni az összes szükséges specieszt.

Itt már feltűnik az első olyan parciális differenciálhányados, amelyet érdemes kiszámolni a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer alapján. Ez a differenciálegyenlet-rendszer változók szerinti Jacobi-mátrixa:  $J = \{\partial f_i / \partial c_j\}$ . Ez analitikusan számolható, és valamennyi merev differenciálegyenlet megoldó program automatikusan számolja.

## A reakciók fontossága

A reakciók fontosságát kétféleképpen is lehet értelmezni /5/. Lehet azt vizsgálni, hogy a sebességi együttható kis megváltozása a számolt eredmények mekkora megváltozását okozza. Az ilyen vizsgálattal egy reakció hangolási fontosságát lehet meghatározni. Egy másik értelmezés szerint egy reakció akkor fontos, ha az elhagyása a számolt eredmények jelentős megváltozását okozza.

A  $j$ -edik reakció hangolási fontosságát a  $\partial c_i / \partial k_j$  parciális differenciáhányados mutatja meg. Ez annak a mérőszáma, hogy a  $j$ -edik sebességi együttható kis megváltozása a  $t_1$  időpontban az  $i$ -edik speciesz koncentrációjára mekkora hatást gyakorol a  $t_2$  időpontban.

Az  $S = \{\partial c_i / \partial k_j\}$  mátrixot lokális koncentráció érzékenységi mátrixnak nevezik. A legegyszerűbben véges differencia módszerrel számítható ki. Ekkor a kinetikai differenciálegyenlet-rendszert megoldják  $t_0$ -tól egy  $t_2$  időpontig, majd a megoldást újrakezdi a  $t_0$  időponttól, de a  $t_1$  időpontban a  $k_j$  sebességi együtthatót kissé megváltoztatják. Az eredeti és a perturbált megoldás  $t_2$  időpontbeli különbsége alapján differenciahányados képzésével számolható a lokális koncentráció érzékenységi mátrix  $k_j$  sebességi együtthatóhoz tartozó oszlopa. Ennek a mátrixnak még számos más, kifinomultabb, pontosabb és kevesebb számítógépidőt igénylő számítási módja van, ezek összefoglalása például az /5/ cikkben található.

A lokális koncentráció érzékenységi mátrix egy eleme tehát azt mutatja meg, hogy egyetlen paraméter megváltoztatása mekkora hatással van egyetlen speciesz koncentrációjára. A gyakorlatban azonban egyszerre több speciesz koncentrációját figyeljük, például azért, mert több fontos specieszünk van. Ráadásul gyakran az egyedi paraméter hatások figyelése helyett érdekesebb azt vizsgálni, hogy több paraméter együttes megváltoztatása milyen hatást vált ki. Paramétercsoportok hatását specieszcsoportok koncentrációjára az érzékenységi mátrix főkomponens analízisével vizsgálhatjuk.

## A főkomponens analízis

Ahhoz, hogy megvizsgáljuk, milyen hatással van egy paraméter megváltozása egyszerre több speciesz koncentrációjára, be kell vezetnünk egy célfüggvényt. A célfüggvény például a következő alakú lehet:

$$e = \int_{t_1}^{t_2} \sum_i [(c_i^* - c_i) / c_i]^2, \quad (2)$$

ahol  $c_i$  az eredeti és  $c_i^*$  a perturbált koncentráció--idő görbe.

Kimutatható /6/, hogy ez a célfüggvény jól közelíthető az alábbi függvényvel:

$$e(\alpha) \approx \bar{e}(\alpha) = (\Delta\alpha)^T \tilde{S}^T \tilde{S}(\Delta\alpha), \quad (3)$$

ahol  $\Delta\alpha = \Delta \ln k$  a normált paraméter megváltozása,  $\tilde{S} = (\tilde{S}_1, \tilde{S}_2, \tilde{S}_3, \dots)^T$  és  $\tilde{S}_i$  a normált lokális koncentráció érzékenységi mátrix a  $t_i$  időpontban csak a célfüggvényben szereplő specieszekre vonatkozó oszlopokkal. Ez a függvény viszont az  $\tilde{S}^T \tilde{S}$  mátrix sajátértékei és sajátvektorai ismeretében az alábbi alakra alakítható át:

$$\bar{e}(\alpha) = \sum_{j=1}^m \lambda_j (\Delta\psi_j)^2, \quad (4)$$

ahol  $\Delta\psi = U^T \Delta\alpha$ ,  $\lambda$  a sajátértékek vektora és  $U$  a sajátvektorok mátrixa. Ebből a képletből látható, hogy az  $U$  sajátvektorok megmutatják, hogy melyek az együtt ható paraméterek, tehát milyen paramétercsoportok határozzák meg a célfüggvényben szereplő specieszek koncentrációváltozását. A  $\lambda_j$  sajátértékek megadják a paramétercsoportok fontosságát. Ha a célfüggvényben a fontos specieszeket tüntetjük fel, a főkomponens analízis alapján megkapjuk azt, hogy mely paramétereket vagy paraméterkombinációkat kell pontosan ismernünk ahhoz, hogy reális szimulációs eredményeket kapjunk.

### Reakciómechanizmusok redukciója

A felesleges reakciók az előbbi módszerrel analóg módon, az  $F = \{\partial f_i / \partial k_j\}$  mátrix főkomponens analízisével határozhatók meg úgy, hogy a célfüggvényben a fontos és szükséges specieszeket tüntettük fel. Ekkor a nagy sajátértékű paramétercsoportok nagy sajátvektor elemű tagjai a fontos, nem elhagyható reakciókat fogják adni. Az  $F = \{\partial f_i / \partial k_j\}$  mátrixot a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer jobb oldalának analitikus deriválásával állíthatjuk elő.

Edelson és Allara alkán pirolízis modellje 36 speciesz 96 reakcióját tartalmazza /7/. A szerzők fontos specieszeknek a propánt és a pirolízis fő termékeit, a  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  specieszeket tekintették. Az elő-

zókban leírt módszerrel kimutatható volt /4/, hogy a szükséges specieszek a  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ ,  $1\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $2\text{-C}_3\text{H}_7$  és a H. A fontos és szükséges specieszekkel a célfüggvényben elvégeztük az F mátrix főkomponens analízisét. A kapott redukált modell 13 speciesznek mindössze 38 reakcióját tartalmazza. A teljes és a redukált modell eltérése 0,5% körül van a fontos specieszek koncentrációját tekintve, míg a redukált modell szimulációjához szükséges számítógépidő mindössze 12%-a a teljes modell szimulációjához szükségesnek.

### A sebességmeghatározó lépés

A sebességmeghatározó lépés az egyik definíciója szerint az a reakció, amelynek sebességi együtthatójától függ a fő termék képződési sebessége /8/. Kis reakciómechanizmusok esetén ez a reakció úgy azonosítható, hogy a fő termék koncentráció változási sebességére egy képletet vezetünk le, majd megmutatjuk, hogy ebben a képletben az egyik reakció sebességi együtthatója kitüntetett helyet foglal el. Ezt a reakciót nevezzük sebességmeghatározó lépésnek.

Nagy reakciómechanizmusok esetén a fenti analitikus kifejezés származtatása általában nem lehetséges, azonban az eredeti definíciót felhasználhatjuk a sebességmeghatározó lépés megtalálására. Azt a reakciót tekintjük egy adott P termékhez tartozó sebességmeghatározó lépésnek, amelyre igaz az, hogy kis megváltozása jelentősen megváltoztatja a P termék képződési sebességét. Tehát a  $\partial(d[P])/dt/\partial k_j$  parciális differenciálhányados számítására van szükség.

A  $\partial(d[c_i]/dt)/\partial k_j$  dinamikus sebességérzékenységi mátrix azt mutatja meg, hogy a  $k_j$  sebességi együttható kis megváltoztatása a  $t_1$  időpontban az i-edik speciesz koncentrációváltozási sebességének milyen megváltozását okozza. Ez a parciális differenciálhányados könnyen kiszámolható a lokális koncentráció érzékenységi mátrix ismeretében az alábbi képlettel:

$$dS/dt = JS + F, \quad (5)$$

ahol  $J = \{\partial f_i/\partial c_j\}$ ,  $S = \{\partial c_i/\partial k_j\}$ ,  $F = \{\partial f_i/\partial k_j\}$ .

Tehát az algoritmus a következő. Kiszámoljuk a  $\partial(dc_i/dt)/\partial k_j$  mátrixot, majd meghatározzuk a mátrix normált alakját. Megvizsgáljuk a normált mátrix P termékhez tartozó sorát. Amennyiben az egyik elem sokkal nagyobb, mint a többi, úgy az ahhoz tartozó reakció a P termék sebességmeghatározó lépése.

Ez az eljárás általánosabb, mint a klasszikus módszer volt. Hagyományosan azt tételezik fel, hogy minden mechanizmusnak csak egy fontos terméke

van, így egy mechanizmusban csak egyetlen sebességmeghatározó lépés lehet. A fenti eljárással minden termékhez lehet találni egy sebességmeghatározó lépést, sőt ugyanahhoz a termékhez a reakció különböző szakaszaiban különböző sebességmeghatározó lépés is tartozhat.

### A kinetikai lánchossz

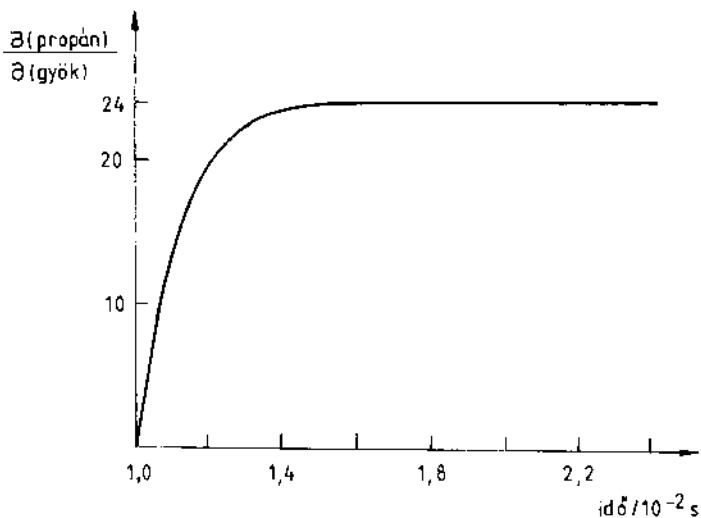
A kinetikai lánchossz az egyik definíciója szerint az elreagált reaktáns molekulák számának és az inicializálási lépés(ek)ben keletkezett gyökök számának a hányadosa /9/. A kinetikai lánchossz is értelmezhető egy parciális differenciálhányadossal. A  $\partial[\text{termék}]/\partial[\text{gyök}]_0$  azt mutatja meg, hogy a reakció kezdetén a gyökkoncentráció kis megnövelése mekkora többlet fogyasztást okozza a reaktánsnak egy későbbi időpontban.

A  $\partial c_i / \partial c_j^0$  differenciálhányadost kezdeti koncentráció szerinti érzékenységi együtthatónak nevezik. A  $K = \{\partial c_i / \partial c_j^0\}$  mátrix azt mutatja meg, hogy az  $i$ -edik speciesz koncentrációjának kis megváltozása a  $t_1$  időpontban a  $j$ -edik speciesz koncentrációjának mekkora megváltozását okozza a  $t_2$  időpontban. Ezt a mátrixot az alábbi kezdeti érték probléma megoldásával lehet megkapni:

$$\frac{d \partial \underline{c}(t)}{dt \partial c_i^0(t_1)} = J(t) \frac{\partial \underline{c}(t)}{\partial c_i^0(t_1)} \quad i = 1, \dots, n; \quad \frac{\partial \underline{c}(t_1)}{\partial c_i^0(t_1)} = I \quad (6)$$

A kinetikai lánchosszat tehát a következő módon határozhatjuk meg. Kiszámítjuk az egyik kiválasztott kiindulási anyag érzékenységét az adott anyag fogyáshoz szükséges gyök kezdeti koncentráció változására. El nem ágazó láncreakció esetén a görbe telítési görbe jellegű és a telítési számérték a kinetikai lánchossz. Elágazó láncreakció esetén a görbe folyamatosan növekszik, ebben az esetben a kinetikai lánchossz nincs értelmezve.

Az Edelson—Allara propán modellre kiszámoltuk a propán koncentráció változását a kezdeti gyökkoncentráció változás hatására. Az 1. ábrán látható görbe csaknem teljesen azonos valamennyi gyök esetén. A görbe nagyjából  $5 \times 10^{-3}$  másodperc elteltével kb. 24 telítési értéket ér el. Ez azt jelenti, hogy a vizsgált körülmények között a propán pirolízis folyamat kinetikai lánchossza 24.



1. ábra. A propán fogyasztási sebességének megváltozása a gyökkoncentrációk kis megváltozása hatására

### A specieszek élettartama

A fotokémiában gyakran számolják a köztitermékek élettartamát. A fotokémiában alkalmazott körülmények között feltételezhető, hogy köztitermék csak elsődrendű reakciókban fogy, ezért a fotokémiai élettartamot a fogyasztó reakciók sebességi együtthatói összege reciprokaként definiálják.

A specieszek élettartama a légkörkémiában is fontos fogalom, hiszen ez mutatja meg például, hogy egy szennyezőanyag a szennyezőforrás felszámolása után mennyi idővel tűnik el a légkörből. Légkörkémiai körülmények között a specieszek önmagával való reakcióinak sebessége elhanyagolható, ezért a specieszek koncentrációváltozási sebessége felírható  $d c_i / dt = P - L c_i$  alakban, ahol  $P$  a termelő tag, míg  $L$  a fogyasztó tag együtthatója. A légkörkémiái élettartamot a  $t_i = 1/L$  képletek definiálják.

Szükség van egy olyan élettartam definícióra, amely magába foglalja a fenti két definíciót a megfelelő speciális esetekben, és amely semmilyen megkötést nem tesz a mechanizmusra. Értelmezzük az élettartamot az alábbi képlettel:

$$t_i = - 1 / (\partial f_i / \partial c_i) \quad (7)$$



Könnyen belátható, hogy az a definíció azonos eredményre vezet a fenti speciális esetekben és ugyanakkor tetszőleges reakciómechanizmus esetén is könnyen és automatikusan számítható.

### A kvázistacionárius közelítés

A kvázistacionárius közelítést a reakciókinetika kezdeti óta használják. Elterjedt neve még a Bodenstein-elv és a QSSA, ami angol nevének rövidítése.

A kvázistacionárius közelítés szerint egy reakciómechanizmus specieszei két csoportra oszthatók: kvázistacionárius és nem kvázistacionárius specieszekre. Jelölje  $\mathbf{c}^{(1)}$  az utóbbiak,  $\mathbf{c}^{(2)}$  az előbbiek koncentráció vektorát, és jelölje  $\mathbf{f}^{(1)}$  és  $\mathbf{f}^{(2)}$  a megfelelő koncentráció változási sebességeket. A  $\mathbf{c}$  és  $\mathbf{f}$  vektorok felbontásának megfelelően a Jacobi-mátrixot is négy blokkra oszthatjuk:

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \mathbf{J}^{(11)} & \mathbf{J}^{(12)} \\ \mathbf{J}^{(21)} & \mathbf{J}^{(22)} \end{pmatrix}, \quad (8)$$

ahol  $\mathbf{J}^{(ab)} = \partial \mathbf{f}^{(a)} / \partial \mathbf{c}^{(b)}$ ,  $a = 1, 2$ ;  $b = 1, 2$ .

A kvázistacionaritási elv akkor alkalmazható a  $\mathbf{c}^{(2)}$  koncentráció vektorral jellemzett specieszekre, ha a

$$\begin{aligned} d \mathbf{c}^{(1)} / dt &= \mathbf{f}^{(1)}(\mathbf{c}, \mathbf{k}) \\ 0 &= \mathbf{f}^{(2)}(\mathbf{c}, \mathbf{k}) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\mathbf{c}(0) = \mathbf{c}_0$$

algebrai differenciálegyenlet-rendszer megoldása jó közelítéssel azonos az eredeti kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásával.

Felhívjuk a figyelmet arra, hogy a kvázistacionaritási elv nem jelenti azt, hogy a kvázistacionárius specieszek koncentrációváltozási sebessége nulla. Ebben az esetben a kvázistacionaritási elv triviális lenne. Az érdekes azonban az, hogy a QSSA akkor is alkalmazható, ha a kvázistacionárius specieszek koncentrációja jelentősen változik.

Egy QSSA speciesz jellemző koncentráció--idő görbéje nulláról indul, rövid idő alatt jelentősen változik, majd ez után az indukciós periódusnak nevezett időtartam letelte után a koncentráció változása lassabb (de nem nulla) lesz. A nem QSSA specieszek koncentráció--idő görbéjén nem különböztet-

hetünk meg ilyen szakaszokat. A kvázistacionárius közelítést általában csak az indukciós periódus letelte után alkalmazzuk. Ettől a pillanattól fogva a QSSA specieszek koncentrációját nem a kinetikai differenciálegyenlet megoldásával, hanem a (9) algebrai egyenletrendszer megoldásával számoljuk. A QSSA specieszeknek az ebben a pillanatban kétféle módon számolt koncentrációjának a különbségét pillanatnyi hibának nevezzük /10/. Ideális esetben a QSSA specieszek hibája nem okoz hibát a nem QSSA specieszek koncentrációjának számolásában. Ebben az ideális esetben a kinetikai differenciálegyenletrendszer és a (9) képlet alapján számított QSSA speciesz koncentráció görbének eltérése minden időpontban a pillanatnyi hibával egyenlő. Valójában azonban a QSSA specieszek hibája hibát okoz a nem QSSA specieszek koncentrációjának számolásánál. Mivel azonban a QSSA alkalmazásánál a kvázistacionárius specieszek koncentrációját a (kissé hibásan számolt) nem QSSA speciesz koncentrációk alapján számoljuk, a nem QSSA specieszek hibája következtében a QSSA megoldással kapott kvázistacionárius speciesz koncentrációk és a kinetikai differenciálegyenletrendszer megoldásával számolt kvázistacionárius speciesz koncentrációk különbsége kissé eltér a pillanatnyi hibától a QSSA alkalmazásának kezdő pillanata után.

A QSSA specieszek pillanatnyi hibáját Frank-Kamenetskii /11/, /12/ nyomán a következőképpen becsülhetjük. A QSSA specieszek koncentrációváltzási sebességére az alábbi Taylor-sort írhatjuk fel:

$$d c^{(2)}/dt = f^{(2)} + J^{(22)} \Delta c^{(2)} + \dots \quad (10)$$

A fenti képlet bal oldalán levő koncentrációváltzási sebességeket a QSSA alkalmazása nélküli koncentráció értékeknél számoljuk, míg a képlet jobb oldalán levő mennyiségeket a QSSA specieszek kvázistacionárius koncentrációi alapján. Ennek következtében a  $\Delta c^{(2)}$  a két koncentrációvektor eltérését fogja megadni, tehát a QSSA specieszek pillanatnyi hibáját. A QSSA definíciója szerint a fenti egyenlet jobb oldalának első tagja nulla. Ha a Taylor-sor másod- és magasabbfokú tagjait elhanyagoljuk, az alábbi képletet kapjuk a QSSA specieszek pillanatnyi hibájának becsülésére:

$$d c^{(2)}/dt = J^{(22)} \Delta c^{(2)}. \quad (11)$$

Ha csak egyetlen QSSA specieszünk van, akkor ez az alábbi képletnek feleltethető meg:

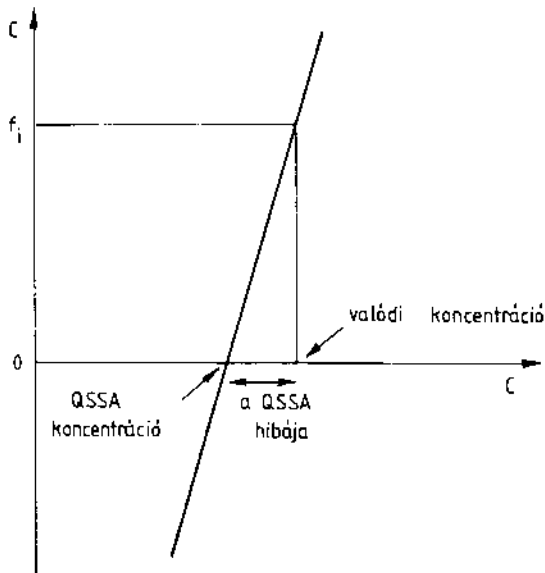
$$d c_i/dt = (\partial f_i/\partial c_i) \Delta c_i. \quad (12)$$

Ebből a hibát kifejezve:

$$-\Delta c_i = [-1/(\partial f_i/\partial c_i)] (dc_i/dt). \quad (13)$$

Ez tehát azt jelenti, hogy a kvázistacionárius közelítés pillanatnyi hibája közel egyenlő a QSSA speciesz élettartamának és koncentrációváltozási sebességének a szorzatával. Tehát ha egy speciesz élettartama kicsi, akkor a QSSA hibája még akkor is kicsi, ha a speciesz koncentrációváltozási sebessége nagy.

A 2. ábra szemléletesen mutatja meg, hogy miért nem ellentmondás az, hogy nagy QSSA speciesz koncentráció változási sebesség, tehát nullától jelentősen eltérő  $f_i$  esetén is jó lehet a kvázistacionárius közelítés. Ha az  $f_i$  függvény meredeksége  $c_i$  függvényként nagy, tehát  $\partial f_i/\partial c_i$  nagy (vagyis az élettartam kicsi), akkor még nagy  $f_i$  esetén is kicsi a valódi koncentráció és az  $f_i = 0$  közelítéssel kapott koncentráció különbsége, tehát a QSSA pillanatnyi hibája.



2. ábra. Egy speciesz koncentráció változási sebessége mint a koncentráció függvénye.  
Ha ez a függvény meredek, a QSSA hibája kicsi

Az 1. táblázat tartalmazza a QSSA specieszek valódi és a (13) képlettel becsült hibáit abban az esetben, ha egyetlen QSSA specieszre tételezzük fel a kvázistacionaritást. Látható, hogy az Edelson-Allara propán pirolízis mo-

1. táblázat

Valódi és becsült hibák egy-egy QSSA speciesz esetén

Speciesz	Valódi QSSA hiba	Becsült QSSA hiba
CH <sub>3</sub>	2,789(-5)	2,789(-5)
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4,315(-5)	4,315(-5)
H	1,392(-4)	1,392(-4)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,812(-4)	2,812(-4)
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-4,476(-4)	-4,476(-4)
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	-5,194(-3)	-5,194(-3)

dellnél  $t=10^{-2}$  s-nál a két hiba legalább négy értékes jegyre megegyezik. Ha egyszerre több specieszre alkalmazzuk a kvázistacionárius közelítést, például az 1. táblázatban bemutatott gyökre, akkor a hibák jelentősen eltérnek az egyenkénti QSSA hibától, azonban a (11) képlet továbbra is igen pontosan becsüli a QSSA hibáját (2. táblázat).

2. táblázat

Valódi és becsült hibák abban az esetben, ha hat specieszre egyszerre alkalmazzuk a kvázistacionárius közelítést

Speciesz	Valódi QSSA hiba	Becsült QSSA hiba
CH <sub>3</sub>	-9,012(-3)	-9,004(-3)
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-3,975(-3)	-3,967(-3)
H	-3,829(-3)	-3,821(-3)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-3,574(-3)	-3,566(-3)
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-3,449(-3)	-3,442(-3)
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	2,812(-4)	2,810(-4)

A kinetikai számolások célja a fontos specieszek koncentrációjának pontos számolása és a fontos specieszek általában nem QSSA specieszek. Azt mondhatjuk, hogy a nem QSSA specieszek hibája általában kicsi, ha a QSSA specieszek pillanatnyi hibája kicsi. A nem QSSA specieszek  $\Delta c^{(1)}$  hibája az alábbi differenciálegyenlet-rendszerrel számolható:

$$d \Delta c^{(1)}/dt = J^{(11)} \Delta c^{(1)} + J^{(12)} \Delta c^{(2)}; \quad \Delta c^{(1)}(t_0) = 0. \quad (14)$$

## KINAL: Programcsomag reakciómechanizmusok vizsgálatára

A bemutatott módszerek megvalósítása sok programozási munkát igényel, ami alkalmazásuk hátráltatója lehet. Hogy elősegítsük a leírt módszerek elterjedését, elkészítettünk egy programcsomagot /13/, amellyel további programozás nélkül tetszőleges reakciómechanizmus vizsgálható. Ez a programcsomag alkalmas az előbbieken bemutatott valamennyi parciális differenciálhányados mátrix számolására és ezeket a mátrixokat fel is dolgozza, hogy megkönnyítse kinetikai következtetések levonását. Például az egyik program kiszámítja a sebességérzékenységi mátrixot, elvégzi a főkomponens analízisét, és javaslatot tesz a redukált mechanizmusra.

A programcsomag mérete 3050 Fortran sor, amelyből 970 a megjegyzés (comment) sor. A programokat egy IBM PC kompatibilis gépen fejlesztettük ki, de tetszőleges olyan számítógépen futtathatók, amelyen van Fortran77 fordító program. Jelenlegi formájában a programcsomag legfeljebb 50 speciesz közötti legfeljebb 90 reakcióból álló mechanizmust képes vizsgálni.

### Qui prodest?

Bizonyára vannak olyanok, akik úgy gondolják, hogy az itt bemutatott elmélet csak az összetett kémiai reakciókkal foglalkozók kis csoportját érdekelheti. Két megjegyzést szeretnék tenni, amik növelhetik az eddig bemutatottak felhasználóinak körét.

Igen sok olyan matematikai modell van, ahol a változók megváltozásának sebessége arányos a változó nagyságával. Az ilyen modelleket mind fel lehet írni tömeghatás kinetikai formalizmussal, noha természetesen semmi közük nincs a kémiai kinetikához. Ilyen tömeghatás kinetikai modelleket alkalmaznak például a populációdinamikában vagy a közgazdasági modellezésben. Ezért mondják /14/ azt, hogy a tömeghatás kinetika a matematikai modellek egy részének metanyelvévé vált. Az ilyen modellek vizsgálatára a KINAL programcsomag minden változtatás nélkül alkalmas.

Még szélesebb azon matematikai modellek köre, amelyek ugyan nem tömeghatás kinetikaiak, de közönséges differenciálegyenlet-rendszeren alapulnak. Ekkor a KINAL ugyan változtatás nélkül nem használható, de a bemutatott parciális differenciálhányados mátrixok általában számolhatók és belőlük hasonló következtetések vonhatók le.

## Összefoglalás

Napjainkban általánossá vált a több száz, sőt több ezer kémiai reakciót tartalmazó modellek használata a reakciókinetikában, elsősorban az égések és a légkörkémi folyamatok modellezésében. Bemutatjuk, hogy a kinetikai differenciálegyenlet-rendszerből származtatott különböző parciális differenciálhányados mátrixok segítségével nagy reakciómechanizmusokban is azonosíthatók a fontos reakciók és a sebességmeghatározó lépések, és új, általánosabb értelmezését lehet adni a kinetikai lánchossznak és a specieszek élettartamának. A kvázistacionárius közelítés (QSSA) egy új értelmezése alapján kifejlesztett eljárás segítségével nagy pontossággal becsülhető meg a QSSA alkalmazásából eredő hiba.

## Summary

Nowadays, the application of models comprising several hundred or several thousand chemical reactions became wide-spread in chemical kinetics especially for the description of combustion and atmospheric chemical processes. Application of partial differential coefficients, derived from the kinetic differential equation, is discussed for the identification of important reactions and rate limiting steps and for the new generalized interpretation of chain length and lifetime of species. Based on a new interpretation of the quasi-steady-state approximation (QSSA), equations were derived for the accurate estimation of the error of QSSA.

## Irodalom

- /1/ W. G. Mallard (ed.), NIST Chemical Kinetics Database, ver. 4.0 (1992).
- /2/ R. G. Derwent, M. E. Jenkin, Hydrocarbons and the long Range Transport of Ozone and PAN across Europe, Report of the Harwell Laboratory, AERE R 13616, 1990.
- /3/ C. Chevalier, J. Warnatz, H. Melnik, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 94 (1990) 1362.
- /4/ T. Turányi, New J. Chem., 14 (1990) 795.
- /5/ T. Turányi, J. Math. Chem., 5 (1990) 203.
- /6/ S. Vajda, P. Valkó, T. Turányi, Int. J. Chem. Kinet., 17 (1985) 55.
- /7/ B. Edelson, A. Allara, Int. J. Chem. Kinet., 12 (1980) 605.
- /8/ S. W. Benson, The Foundations of Chemical Kinetics. McGraw-Hill, New York, 1960.
- /9/ M. F. R. Mulcahy, Gas Kinetics, Nelson, London, 1973.
- /10/ T. Turányi, A. S. Tomlin, M. J. Pilling, J. Phys. Chem., 97 (1993) 163.
- /11/ D. A. Frank-Kamenetskii, Zh. Fiz. Him., 14 (1940) 695.
- /12/ T. Turányi, J. Tóth, Acta Chim. Hung., 129 (1992) 903.
- /13/ T. Turányi, Comput. Chem., 14 (1990) 253.
- /14/ P. Érdi, J. Tóth, Mathematical models of chemical reactions. Princeton Univ. Press, Princeton, 1989.