

RÉSZLETES REAKCIÓMECHANIZMUSOK FELHASZNÁLÁSÁVAL ELÉRT SIKEREK A KÖRNYEZETVÉDELEMBEN ÉS A TECHNOLÓGIÁBAN

Turányi Tamás

az MTA doktora, egyetemi tanár,
ELTE Kémiai Intézet, Reakciókinetikai Laboratórium
turanyi@chem.elte.hu

Bevezetés

Majdnem minden kémiai folyamat sok reakciólépésen keresztül valósul meg. Ez azt jelenti, hogy a kiindulási anyagok reakciója során először köztitermékek keletkeznek, majd a keletkezett köztitermékek lépnek tovább a reakciókba. Gyakran több száz vagy több ezer reakciólépés lejátszódása után keletkeznek csak az összetett kémiai reakció végtermékei. Ha ismerjük minden reakciólépés kémiai egyenletét és a reakciólépések sebességét, tehát a részletes reakciómechanizmust, akkor teljesen kézben tudjuk tartani a folyamatot. Ez azt jelenti, hogy úgy tudjuk megválasztani a reakció körülményeit vagy a kiindulási anyagokat, hogy a kémiai folyamat nagy hatékonysággal és ugyanakkor kis környezeti terheléssel játszódjék le. A részletes reakciómechanizmusokat felhasználhatjuk új berendezések tervezésénél, meglévő berendezések felújításánál, vagy berendezések hatékony számítógépes irányítására.

A részletes reakciómechanizmusokat alkalmazzák légkörkémiai folyamatok modellezésére. A meteorológiai előrejelzések több

napra előre, jó térbeli felbontásban képesek megadni a hőmérsékletet, a szél irányát és erősségét, valamint a napsugárzás erősségét. Ezen információk alapján lehetséges a várható levegőminőség előrejelzése, tehát a kémiai átalakulások sebességének ismeretében Magyarország minden pontjára, több napra előre, tetszőleges időpontra számítható a szennyezőanyagok koncentrációja a levegőben. Ezt az információt fel lehet használni szmogriadó elrendelésére még a környezeti katasztrófahelyzet bekövetkezése előtt. A modellek segítségével számítani lehet a kibocsátást korlátozó intézkedések, mint például a páros/páratlan rendszámú autók közlekedése megtiltásának hatását. Hosszú távú városfejlesztési vagy ipartelepítési döntéseket is lehet alapítani a levegőminőségi modellek számítási eredményére.

Részletes reakciómechanizmusok alkalmazása különösen gyakori égési folyamatok leírására. A kémiai energiát erőművekben tudjuk villamos energiává átalakítani, míg motorokban a kémiai energia mechanikai energiává alakul át. Az égési folyamatok pontos leírásával lehetőségünk van a kazánok és

a motorok hatásfokának javítására és ugyanakkor környezetbarát optimalizálására, tehát adott megkívánt teljesítmény elérése mellett a szennyezőanyag-kibocsátás csökkentésére.

A vegyiparban a technológia fejlesztésére lehet felhasználni a gyártási folyamat részletes reakciómechanizmuson alapuló modellezését. Ilyen módon növelni lehet a hasznos végtermékek kitermelését, és ugyanakkor a környezetvédelmi szempontokra tekintettel lehet optimalizálni a gyártást.

A részletes reakciómechanizmusok alkalmazásának legújabb területe a biokémiai folyamatok reakciókinetikai modellezése. Számos olyan biokémiai rendszer van, mint például a metabolizmus-hálózatok, a molekuláris jelterjedés vagy a sejtciklus modellezése, amelyeknél már nemcsak az ismert, hogy milyen molekulák vesznek részt a folyamatban, és hogy ezek közül melyek reagálnak egymással, de ismert a lejátszódó reakciók kémiai egyenlete és a reakciók sebességi együtthatója is. Ezen ismeretek birtokában ki lehet számítani a koncentrációk időbeni lefutását és a rendszereknek egy korábbinál sokkal pontosabb leírását kaphatjuk meg. Ez teljesen új alapokra helyezheti hatékonyabb gyógyszerek kifejlesztését.

A reakciókinetikai adatok forrása

Részletes reakciómechanizmus felírásához ismernünk kell a benne résztvevő reakciólépések sztöchiometriáját (tehát hogy milyen arányban reagálnak egymással a reaktánsok, és milyen arányban keletkeznek a termékek), a reakciólépések sebességi együtthatóját, és hogy ezek a sebességi együtthatók hogyan változnak a hőmérséklettel és a nyomással. A reakciólépéseket gyakran a többi reakciólépéstől elkülönítve, külön-külön meg lehet vizsgálni kémiai laboratóriumban. Az ilyen

kutatási eredményekről szakcikkekkel írnak, amelyek egyetlen vagy egynéhány reakciólépésre tartalmaznak kísérleti adatokat vagy kvantumkémiailag számított eredményeket.

A hetvenes években több olyan könyvet írtak, amelyek táblázatosan összefoglalták a reakciókinetikai vizsgálatok fenti eredményeit. Ma már az ilyen adatbázisok elektronikus formában, az interneten keresztül érhetőek el. Az egyik általánosan használt számítógépes adatbázist az USA Tudományos és Technológiai Intézete (National Institute of Science and Technology – NIST) tartja fenn. A NIST *Reakciókinetikai Adatbázisa* (NIST, 2009) 11 700 gázfázisú reakcióra tartalmaz összesen 38 ezer adatot. Ehhez az információhoz 12 ezer szakcikk feldolgozásával jutottak.

A NIST adatbázisa változtatás nélkül tartalmazza a szakcikkekben megadott adatokat, és azokhoz nem fűz minősítő megjegyzéseket. Ez azért okozhat problémát, mert időnként megjelennek olyan mérési adatok, amelyek nyilvánvaló kísérleti hibát tartalmaznak, vagy esetleg az alkalmazott módszer nem volt alkalmas nagyobb pontosságra a kísérletező legnagyobb gondossága ellenére sem. A NIST-típusú adatbázisokban egymás mellett jelennek meg pontos és kétes adatok. Ha az adatok felhasználója nem szakember az adott területen, könnyen előfordulhat, hogy nem a megbízható adatot választja.

A fenti csapda elkerülésére vezették be az adatok kiértékelésének gyakorlatát. Ez azt jelenti, hogy az adott szakterület legjobb tíztizenöt szakembere munkacsoportot alkot. A munkacsoport első megbeszélésén minden résztvevő elvállalja nagyjából tíz reakció irodalmának áttekintését. Ezek után egy-két évi munkával minden kísérleti vagy elméleti közleményt elolvasnak, ami az adott reakcióról megjelent, a közleményeket részletesen érté-

kelik, és úgynevezett kiértékelt reakciókinetikai adatokat ajánlanak az egyes reakciólépésekhez. Ezek a kiértékelt adatok gyakran nem azonosak egyik kísérleti adattal sem, hanem több, gyakran különböző módszerekkel mért kísérleti eredmény alapján készültek.

Az egyik széles körben használt, kiértékelt adatokat tartalmazó reakciókinetikai adatbázis a Tiszta és Alkalmazott Kémiai Egyesület (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC) égisze alatt született. Az IUPAC *Gázkinetikai Adatbázisát* 1999 óta rendszeresen felújítják. Ez a web-adatbázis (IUPAC, 2009) hipertext rendszerrel működik, így egy adott reakció egyik reaktására kattintva további információkat kapunk arról az anyagról.

A gyakorlatban használt részletes reakciómechanizmusok méretét jól jellemzi, hogy a hidrogén égésének leírására egy jellemző mechanizmus kilenc anyagfajta negyven reakcióját tartalmazza. A földgáz égését harmincöt anyagfajta háromszázötven reakciójával, a NO keletkezését földgáz égésénél negyvenöt anyagfajta ötszáz reakciójával lehet pontosan leírni. A szénhidrogének nem csak égés közben oxidálódhatnak. Az autók kipufogógázával a levegőbe kerülő szénhidrogének napok, sőt esetleg órák alatt oxidálódnak. Az úgynevezett Kémiai Alapmechanizmus (Master Chemical Mechanism – MCM) százharmincöt szénhidrogén lebomlásának kémiáját írja le a troposzférában (MCM, 2009). A lebomlás során természetesen nagyon sok szerves köztitermék-molekula keletkezik, emiatt az MCM összesen 4500 anyagfajta 12 600 reakcióját tartalmazza.

Nitrogén-oxidok kibocsátásának csökkentése

Az elmúlt évtizedek során Magyarországon több lépcsőben csökkentették a megengedett

nitrogén-oxid- (NO-) koncentrációt, amit az erőművek a füstgázzal kibocsáthatnak. A törvényi szabályozás lehetővé teszi, hogy a határértéknél több NO-t kibocsátó erőműveket bezárják, emiatt az erőművek tulajdonosai mindent elkövettek, hogy a légszennyezési korlátozásokat betartsák. Ugyanakkor természetesen cél volt az is, hogy a kívánt határértéket minél olcsóbban ériék el.

Az egyik olyan magyar erőmű, amelyik azzal a problémával szembesült, hogy követnie kell a lecsökkentett NO-kibocsátási határértéket, a szálhalombattai Dunamenti Erőmű volt. Az erőmű vezetése több cégtől kért ajánlatot, de minden megkérdezett tanácsadó cég a jelenlegi berendezések jelentős átépítését javasolta, a működő erőmű ideiglenes leállítása mellett. A megbízást végül Barta László (MATÜZ Kft.) nyerte el, aki vállalta, hogy az erőmű NO-kibocsátását jelentősen csökkenti annak leállítása és átépítése nélkül is. Barta László azt javasolta, hogy a jelenlegi berendezések minimális módosításával úgy ériék el a NO-kibocsátás csökkentését, hogy a füstgáz egy részét visszakeverik a lángba, ezzel csökkentik a láng hőmérsékletét, és elnyomják a NO képződéséhez vezető kémiai folyamatokat. A megbízás elnyerése után számítógépes szimulációkat hajtott végre egy olyan részletes reakciómechanizmussal, amely leírta az NO keletkezését metánlángokban. Ezekkel a számításokkal meghatározta az optimális keverési arányokat. A következő lépésben egy olyan számítógépes szimulációs programot alkalmazott, amely már a részletes áramlásokat is figyelembe vette három térbeli dimenzióban, aminek az ára az volt, hogy ez a program a kémiai folyamatoknak csak egyszerűsített leírására volt képes. Utolsó lépésként csaknem egy évig tartó optimalizálási kísérletek következtek az egyik kazánblokk

két égőjének felhasználásával, miközben a kazánblokk működött, és áramot termelt. Az optimalizálási szakasz végére a füstgáz visszakeverésének olyan módját tudta meghatározni, amely az NO-kibocsátás jelentős csökkenéséhez vezetett. Ekkor a kazán mind a nyolc égőjén végrehajtották a kikísérletezett változtatásokat. Ha a kazánhoz tartozó erőművi blokk 215 MW villamos energiát termel, akkor a módosítások előtt a kibocsátott NO koncentrációja 1100 mg/Nm^3 volt. Az új törvényi szabályozás legfeljebb 350 mg/Nm^3 kibocsátását engedte meg, és a módosítások után az erőművi blokk NO-kibocsátása 200 mg/Nm^3 -re, tehát kevesebb mint ötödére csökkent! Az NO-csökkentési eljárást összesen hat ilyen erőművi blokkon hajtották végre; ezek együttes teljesítménye a magyar villamosenergia-termelés mintegy 20 %-a. Ezt a jelentős szennyezőanyag-kibocsátás csökkentést minimális beruházási költséggel érték el, és siker alapja az égési folyamatok fizikájának és kémiájának pontos megértése volt.

Részletes reakciómechanizmusok alkalmazása autómotorok optimalizálására

Az autómotorok tervezése részben kémiai probléma, hiszen az autómotorban az égési folyamatot úgy kell irányítani, hogy minél hatékonyabban hasznosítsuk az üzemanyagot, és ugyanakkor a lehető legkevesebb szennyezőanyag keletkezzen. Az autómotor minden hengerét gondolatban kis térfogatrészekre lehet felosztani, és ezekben a homogénnek tekintett térfogatokban külön-külön számítják a kémiai reakciók hatását. Minden egyes ilyen térfogatrészben, minden időpontban más a hőmérséklet, a nyomás és az anyagok koncentrációja. Ennek következtében mindenhol más a reakciólépések sebessége és a hőfejlődés is. A térfogatrészek csato-

lódnak egymáshoz és egymás között anyagfajtákat és energiát cserélnek. Ezt a csatolódást pontosan figyelembe kell venni. Létezik ugyanakkor egy csatolás a motor mechanikájával is, hiszen például a nyomást nagyrészt a dugattyú helyzete határozza meg. A kis számítási hibák a szimuláció során felerősödhetnek. Ennek alapvető oka, hogy a legtöbb reakciólépés sebessége a hőmérséklet exponenciális függvénye. Emiatt a számított hőmérsékletben elkövetett kis hiba is rövid idő múlva nagy hibához vezet a kémiai reakciók sebességének számításánál és ezzel a hőmérsékletváltozás számításánál.

Az egyik probléma autómotorok modellezésénél az, hogy a gépjárművek üzemanyaga sokfajta (akár több ezer) kémiai anyagot tartalmaz, és ez az összetétel változik a kőolaj földrajzi eredetétől, a finomítótól, az üzemanyagot árusító cégtől és az évszaktól függően. Azért, hogy az üzemanyagokkal kapcsolatos kísérletek reprodukálhatók legyenek, úgynevezett referenciabenzineket határoztak meg. Egy ilyen referenciabenzin (például az RD387 nevű) már kevesebb (pl. tíz) vegyi anyagot tartalmaz, és ezek aránya az elegyben pontosan rögzített. Míg a referenciabenzinek meghatározása lehetővé teszi a kísérletek reprodukálását, addig a számítógépes szimulációt megnehezítené ilyen sok anyag egyidejű égésének leírása. Emiatt úgynevezett üzemanyag-helyettesítő elegyeket is meg szoktak határozni. Ezek a helyettesítő üzemanyagok (surrogate fuels) csak néhány (jellemzően három-öt) anyagból állnak, amelyeket úgy választanak meg, hogy az elegy fizikai tulajdonságai (viszkozitás, gőznyomás, párolgási sebesség) hasonlítsanak a valódi üzemanyagra. Cél az is, hogy az olyan kémiai tulajdonságok is közel azonosak legyenek, mint a gyulladási hőmérséklet, a lángterjedési sebesség vagy a lánghő-

mérséklet. Mai kémiai tudásunk már lehetővé teszi, hogy több ezer reakciólépésből álló részletes reakciómechanizmust írjanak fel az ilyen helyettesítő üzemanyagok égésére.

Az autómotorok fejlesztésének fő célja, hogy adott megkívánt teljesítmény mellett a motor minél kevesebb üzemanyagot fogyaszson. A takarékos motort kifejlesztő cég piaci előnyre tesz szert, hiszen kisebb fogyasztású autót a növekvő üzemanyagárak mellett egyre szívesebben vesznek az emberek. Az alacsony fogyasztású autók gyártása várhatóan hamarosan törvényi előírás is lesz az Európai Unióban. A kisebb üzemanyag-fogyasztású autók környezetbarátabbak, mert működésük közben kevesebb üvegházhatású gázt bocsátanak ki a légkörbe. Ha környezetkímélőbb autómotor tervezésére törekszünk, érdemes áttekinteni a most használt motorok két alapvető típusát (Manley et al., 2008).

A belső égésű motorok egyik alapvető fajtája az 1876-ban feltalált Otto-motor, amelynek feltalálója Nicolaus Otto (1832–1891) volt. Az Otto-motorban benzint és levegőt előre elegyítenek, így úgynevezett előkevert tüzelőanyag–levegő elegyet hoznak létre. Elektromos szikra hatására lángfront kezd el terjedni a hengerben. Az Otto-motorban a tüzelőanyag–levegő arányt közel sztöchiometrikusra állítják be. Ez azt jelenti, hogy tökéletes égés esetén benzin és oxigén sem marad a kiégett elegyben. Sztöchiometrikus elegy alkalmazásakor a legnagyobb az égés hatásfoka, és ebben az esetben működik a legjobban a kipufogógázokat tisztító katalizátor is. Úgynevezett háromutas katalizátort alkalmaznak, ami az elégetlen szénhidrogének és a szén-monoxid mellett a keletkezett nitrogén-oxidokat is eltávolítja a kipufogógázból. Otto-motor alkalmazásakor viszonylag nagy az adott hengertérfogatra eső telje-

sítmény. Az Otto-motor ugyanakkor nem nagyon hatékony, amit a viszonylag nagy üzemanyag-fogyasztása is mutat. Ha a motor a névlegesnél kisebb teljesítménnyel működik (ez a helyzet általában autózás közben), akkor a motorba jutó levegő és üzemanyag mennyiségét is csökkentik, ami együtt jár a hatásfok csökkenésével. A viszonylag kis hatásfok másik oka, hogy az optimálisnál kisebb sűrítést kell alkalmazni, hogy a motor kopogását elkerüljék.

A belső égésű motorok másik széles körben használt típusa a Diesel-motor, amelyet 1893-ban talált fel Rudolf Diesel (1858–1913). A Diesel-motor hengerében a levegőt hirtelen összenyomják, amitől felforrósodik, és ebbe a forró levegőbe fecskendezik a Diesel-olajat. A Diesel-motor tulajdonságai csaknem minden tekintetben ellentétesek az Otto-motoréival. A Diesel-motor esetén nagyobb hengereket kell alkalmazni, így kisebb teljesítmény jut adott hengertérfogatra, ugyanakkor az üzemanyag-fogyasztás kisebb, tehát a motor hatékonyabb. Diesel-motor esetén a teljesítményt úgy csökkentik, hogy kevesebb Diesel-olajat fecskendeznek a hengerbe. Ez a szabályozás a hatásfok kisebb csökkenésével jár az Otto-motorhoz képest. Ugyanakkor a Diesel-motor hatékonysága is messze van az ideálistól, mert az optimálisnál nagyobb sűrítést kell alkalmazni, hogy az üzemanyag biztosan begyulladjon. A Diesel-motorok sokkal környezetszennyezőbbek, mint az Otto-motorok. Az alacsonyabb égési hőmérséklet miatt ugyan kevesebb nitrogén-monoxid keletkezik, de mivel a Diesel-motorban a cseppek elpárolgásakor helyenként nagyon magas a tüzelőanyag–levegő arány, emiatt jelentős lehet a koromképződés.

A fenti leírásból látható, hogy egyik motortípus sem optimális. Lehet-e olyan motort

tervezni, amely mindkét motorfajta előnyeit ötvözi? A motortervezés Szent Grálja a „homogén töltetű kompresszió-gyújtású” motor (HCCI – Homogeneous Charge Compression Ignition engine). Ezt szokás a népszerű sajtóban benzinnel működő Diesel-motornak nevezni, bár ez túlzott egyszerűsítés. A HCCI-motor esetén a hengerben előkevert benzin–levegő elegy van, amelyet a mozgó dugattyú sűrít. Az összenyomás hatására az elegy felmelegszik, és egyszerre elég. Az Otto-motornál a pontos gyújtást újabban a motor számítógépe teszi lehetővé és az a gyújtás időpontját változtatja a motor fordulatszáma és terhelése függvényében. A HCCI-motor esetén ilyen külső szabályozásra nincs lehetőség, a motor kialakításának kell a pontos gyulladási időpontot biztosítania, emiatt például kifinomult szelepvezérlésre van szükség.

A HCCI-motor hengerében a legnagyobb nyomás magas, akár 250 atm is lehet az Otto-motorban megszokott 25 atm-val szemben. Az elegy nem sztöchiometrikus, hanem üzemanyagban szegény, emiatt a maximális hőmérséklet 1900 K alatt marad, míg a jelenlegi motorok maximális gázhőmérséklete 2000 K felett van. Az alacsonyabb hőmérsékletű égés és az üzemanyagban szegény körülmények miatt az égés során kevesebb szennyezőanyag keletkezik, a kipufogógázban katalizátor és részecskeszűrő nélkül is kevés az NO és a korom. Ugyanakkor a motor hatásfoka nagy, tehát a motor üzemanyag-takarékos.

A nagy autógyárak rendelkeznek olyan számítógépes modellekkel, amelyek tartalmazzák a tervezett motorban lejátszódó kémiai folyamatok (égés és hőfejlődés) és fizikai folyamatok (például a motor mechanikája, a súrlódások, a gázáramlások, és a hőátadás) pontos leírását. A kémiai részmodell a megfelelő részletes reakciómechanizmuson alapul.

E modellek alapján készülnek azok a motorprototípusok, amelyek vizsgálatával és további finomításával új motortípushoz jutnak el.

Csaknem minden nagy autógyár fejleszt HCCI-motort, de jelenleg a Mercedes-Benz F700 motorja az egyetlen, amelyet már utcán közlekedő prototípusba is beépítettek. A cég a saját fejlesztésű HCCI-motorját „DiesOtto” motornak nevezi. A négyhengeres, 1,8 liter hengertérfogatú motor teljesítménye azonos a Mercedes S-osztály 3,5 literes, V6-os benzines motorjával. Ugyanakkor az F700 motor fogyasztása csak 5,3 liter/100 km, míg a hasonló teljesítményű Otto-motorok 9,5 liter benzint fogyasztanak 100 km-en. Az előzetes várakozásnak megfelelően az F700 motornak nagyon alacsony az NO- és koromkibocsátása. A motor érdekessége, hogy működése során általában az összenyomás gyújtja meg az üzemanyag–levegő elegyet, de alapjáraton és nagy fordulatszámon szikragyújtást alkalmaznak. Ugyan jelenleg csak egyetlen prototípus üzemel ezzel a motorral és az is egy felsőkategóriás autóban, de várhatóan tíz-tizenöt év múlva a középkategóriás személyautók nagy részében már HCCI-rendszerű motor fog üzemelni.

Összefoglalás

Az elmúlt évtizedek intenzív kémiai kutatásai következtében ma már sok kémiai folyamatot le tudunk írni részletes reakciómechanizmussal. Ez azt jelenti: ismerjük, hogy a kémiai folyamat milyen reakciólépéseken keresztül zajlik le, ismerjük a reakciólépésekben résztvevő anyagokat, és a reakciólépések sebességét különböző körülmények között. Ez lehetővé teszi olyan számítógépes szimulációs modellek elkészítését, amelyek segítségével a folyamatot optimalizálni tudjuk. A legtöbb esetben az optimalizálás célja a környezet

védelve, amit azzal érnek el, ha a hatékonyság javul (például az autó kevesebb üzemanyagot fogyaszt), illetve ha a szennyezőanyagok kibocsátása csökken.

A legtökéletesebb számítógépes modell sem helyettesítheti azt a szakembert, aki kémiai és fizikai ismeretek birtokában megszerzi a fejlesztés fő irányát. A fejlesztéshez kell egy alapötlet, mint például az erőművi NO_x-kibocsátás csökkentésénél a füstgáz visszakeverése, az autómotor-fejlesztésnél a HCCI-elv alkalmazása. Nagyon sok optimalizálandó paraméter egyidejű változtatása egy ipari fejlesztésnél nagyon drága vagy megoldhatatlan. Nem lehetséges motorprototípusok ezreit legyártani, hogy azokon végigpróbálják a változtatható paramétereiket. Ilyen próbák

ezreit ugyanakkor el lehet olcsón végezni egy szimulációs modellel, és ezzel közel lehet kerülni az optimális gyártási és üzemeltetési paraméterekhez. Napjaink reakciókinetikai tudása azonban nem elég pontos ahhoz, hogy az optimalizált számítógépes modell valóban a legjobb legyen. Emiatt több évi munkával, további kísérletek végrehajtásával kell megkeresni a valóban legjobb megoldást. A részletes reakciómechanizmuson alapuló számítógépes szimuláció tehát nem helyettesítője, hanem hatékony segítője a kémia környezetvédelmi és technológiai alkalmazásainak.

Kulcsszavak: *reakciómechanizmus, reakciókinetikai adatbázis, kiértékelt adatok, levegőszennyezés, fotokémiai szmog, HCCI-motor*

IRODALOM

Manley, Dawn K. – McIlroy, A. – Taatjes, C. A. (2008): Research Needs for Future Internal Combustion Engines. *Physics Today*. 61, II, 47–52.
MCM (2009): *The Master Chemical Mechanism* – <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>

NIST (2009): *NIST Chemical Kinetics Database* – <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>
IUPAC (2009): *IUPAC Subcommittee for Gas Kinetic Data Evaluation* – <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>

