

Lokális és globális érzékenységanalízis új alkalmazásai a kémiai kinetikában

T043770 OTKA pályázat zárójelentése

Turányi Tamás
ELTE Kémiai Intézet
Reakciókinetikai Laboratórium

1. Bevezetés	1
2. Égési modellek vizsgálata lokális és globális bizonytalanságanalízissel.....	2
3. A lokális érzékenységi függvények hasonlóságának vizsgálata	3
4. Érzékenységanalízis alkalmazása a reakciólépések termikus és diffúziós csatolásának vizsgálatára égések során	5
5. Lokális érzékenységanalízis alkalmazása heterogén gyulladások leírásánál	6
6. Légkörkémi reakciómechanizmusok vizsgálata és levegőszennyezés modellezése ...	7
7. Reakciófluxusok analízise és összetett plazmakémiai reakciók vizsgálata	9
8. Metán pirolízise és parciális oxidációja mechanizmusainak vizsgálata	11
9. Sarjadó élesztő sejtosztódása: egy biokémiai kinetikai rendszer analízise.....	12

1. Bevezetés

Az OTKA pályázat keretében végzett kutatások részletes reakciómechanizmusok vizsgálatával foglalkoztak. A kémiai rendszerek meglehetősen szerteágazóak voltak: hidrogén, szénmonoxid és metán égése; metán pirolízise; számos tüzelőanyag (H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6) oxigénnel alkotott elegyének gyulladása polikristályos platinafelületen; fotokémiai reakciók vizsgálata szmogkamrában és szennyezett szabad levegőben; CCl_4 megsemmisítése plazmában redukzív és oxidatív körülmények között; egy biokémiai kinetikai rendszer, a sarjadzó élesztő sejtosztódásának vizsgálata. Minden esetben a vizsgált kémiai folyamatot részletes reakciómechanizmussal írtuk le, ennek alapján szimulációkat végeztünk, és a kapott eredményeket mérési adatokkal hasonlítottuk össze. A mérések vagy a jellemző alkalmazás körülményeinél elvégeztük a reakciórendszerek analízisét. Igénybe vettük a mások által, vagy éppen általunk korábban kifejlesztett módszereket is, de egy sor mechanizmusvizsgálati módszert e kutatások során fejlesztettünk ki és elsőként alkalmaztunk. Ilyen módszerek például a lokális érzékenységi vektorok korrelációjának vizsgálata, a lángsebesség-érzékenységek globális bizonytalanság-analízise, vagy a komponens tér dinamikus dimenziója változásának és az érzékenységi függvények globális

hasonlóságának összehasonlítása. A kutatások következtében számos **új kémiai ismeret**hez jutottunk a vizsgált rendszerekről, és **új reakciómechanizmus-vizsgáló eszközöket** vezettünk be.

2. Égési modellek vizsgálata lokális és globális bizonytalanságanalízissel

A H₂-levegő és CO-levegő elegyek égésének leírására korszerűsített reakciómechanizmusokat hoztunk létre bizonytalanságanalízis-vizsgálatok eredményének felhasználásával. A korábbi mechanizmusokat felújítottuk a legújabb kinetikai és termodinamikai adatok alapján. A kapott mechanizmusokat három hidrogén- és két CO-oxidációs kísérlet irodalmi adataival szemben vizsgáltuk úgy, hogy lokális bizonytalanságanalízissel és latin hiperkocka mintavételű Monte Carlo módszerrel meghatároztuk azt is, hogy a számított eredmények mekkora bizonytalanságát okozza a kinetikai és termodinamikai adatok bizonytalansága. Vizsgálataink középpontjában a számított és mért adatok bizonytalanságának összehasonlítása állt. Megállapítottuk, hogy a számított lángsebesség bizonytalansága minden vizsgált esetben sokkal nagyobb, mint a kísérleti adatok bizonytalansága. Ezzel szemben a számított gyulladási idők bizonytalansága közel azonos mértékű volt a kísérleti adatok bizonytalanságával. Nedves CO-levegő láng modelljének lokális bizonytalanságanalízise kimutatta, hogy a számított lángsebesség, lánghőmérséklet és gyökkoncentrációk bizonytalanságát elsősorban az $O_2 + H (+M) = HO_2 (+M)$, $H + HO_2 = H_2 + O_2$ és $CO + OH = CO_2 + H$ reakciók sebességi együtthatóinak bizonytalansága okozza. A számított OH koncentráció-maximum értékének bizonytalansága elsősorban az OH-gyök képződési entalpiájának bizonytalanságával kapcsolatos.

A leedszi metán oxidációs mechanizmus felhasználásával szimuláltunk tüzelőanyagban szegény ($\varphi = 0,70$), sztöchiometrikus ($\varphi = 1,00$) és tüzelőanyagban gazdag ($\varphi = 1,20$) előkevert, stacionárius, lamináris, 1D metán-levegő lángokat. Vizsgáltuk a számított lamináris lángsebesség, a legnagyobb lánghőmérséklet, valamint a H, O, OH, CH és CH₂ gyökök legnagyobb koncentrációnak bizonytalanságát a reakciókinetikai és termodinamikai paraméterek bizonytalansága miatt. Ezeket az anyagfajtákat úgy választottuk meg, hogy az eredmény utaljon a számított NO képződés bizonytalanságára metán lángban. Alkalmaztunk lokális érzékenységeken alapuló és többfajta globális érzékenységszámítási módszert is. Az alkalmazott globális érzékenységszámítási módszerek a Morris módszer, a latinhiperkocka-mintavételű Monte Carlo analízis és a Sobol módszer egy továbbfejlesztett változata voltak.

Feltételezett valószínűségi sűrűségfüggvényeket rendeltünk hozzá mind a 175 reakciólépés sebességi együtthatójához és a 37 anyagfajta képződési entalpiájához. A bizonytalanságanalízis a következő eredményeket adta: a modell eredményeinek valószínűségi sűrűségfüggvénye és szórása, a paraméterek együttes reális változtatásával elérhető minimális és maximális modelleredmények, és az egyes paraméterek bizonytalanságának hozzájárulása egy adott eredmény számított bizonytalanságához. Vizsgáltuk a számított lokális érzékenységi együtthatók bizonytalanságát is. Az eredmények áttekintésével megállapíthattuk, hogy viszonylag kevés számú kinetikai és termodinamikai paraméter okozza a számított eredmények bizonytalanságának túlnyomó részét.

Kapcsolódó közlemények:

I. Gy. Zsély, J. Zádor, T. Turányi

Uncertainty analysis backed development of combustion mechanisms

Proceedings of the European Combustion Meeting 2003, Paper No 35

I. Gy. Zsély, J. Zádor, T. Turányi

Uncertainty analysis of updated hydrogen and carbon monoxide oxidation mechanisms

Proc. Combust. Inst., **30**, 1273-1281(2004)

J. Zádor, I. Gy. Zsély, T. Turányi, Marco Ratto, Stefano Tarantola, Andrea Saltelli

Local and global uncertainty analyses of a methane flame model

J. Phys. Chem. A, **109**, 9795-9807(2005)

J. Zádor, I. Gy. Zsély, T. Turányi

Local and global uncertainty analysis of complex chemical kinetic systems

Rel. Engng. Syst. Safety, **91**, 1232-1240(2006)

3. A lokális érzékenységi függvények hasonlóságának vizsgálata

Nagy reakciómechanizmusokat hagyományosan lokális érzékenységanalízissel szokás vizsgálni és annak eredményéből következtetnek a reakciólépések fontosságára és kapcsolatára. Bevezettük az érzékenységi vektorok összehasonlítását, mint egy új módszert reakciómechanizmusok analízisére. Két érzékenységi vektort lokálisan hasonlónak nevezünk, ha egyiket a másiktól megkaphatjuk skalárral való szorzással. A legtöbb esetben az érzékenységi vektorok csak közelítően hasonlók és a hasonlóság mértékét az egységnyire normált érzékenységi vektorok skalárszorzatának értékével lehet jellemezni. Ez +1 pozitívan, illetve -1 negatívan teljesen korrelált érzékenységi vektorok esetén. Ha a skalárszorzat

abszolút értéke nagyobb, mint kb. 0,7, akkor ezek az érzékenységi vektorok közelítően korreláltak.

Az érzékenységi vektorok viszonyát H_2 -levegő elegyek homogén robbanása, szabadon terjedő és égőfej-stabilizálta lángja esetén vizsgáltuk úgy, hogy az egyik sorozatnál a hőmérsékletprofilat adiabatikus feltételezéssel számítottuk, a másik sorozatnál pedig a hőmérsékletprofilat rögzítettük. A tüzelőanyag–levegő ekvivalenciaarányt 0,5 és 4,0 között változtattuk. Adiabatikus robbanások és égőfej-stabilizálta lángok esetén lokális hasonlóságot találtunk a független változó (idő, vagy távolság lángban) széles tartományában. A korrelációvizsgálat megmutatta, hogy a lokális hasonlóság nem teljesül a megfelelő anyagfajta koncentrációmaximuma közelében. A lokális érzékenységi vektorok korrelációváltozásait ún. pókháló-ábrákkal vizsgáltuk és azoknak kémiai kinetikai értelmezését is megadtuk. A lamináris lángsebesség érzékenységi vektorát gyakran tekintik úgy, hogy az az egész égési folyamatot jellemzi. Vizsgálataink azt mutatták, hogy a lángsebesség érzékenységi vektora jól korrelál a H és H_2O anyagfajta érzékenységi vektoraival adiabatikus lángok frontjában, de nincs jó korrelációja egyetlen anyagfajta érzékenységi vektorával sem homogén robbanások esetén.

Részletes reakciókinetikai mechanizmusok fejlesztői és felhasználói számára jól ismert, hogy csaknem azonos reakciólépésekből álló, de nagyon különböző reakcióparamétereket tartalmazó mechanizmusok csaknem azonos szimulációs eredményeket adhatnak. Ezt a jelenséget számos égési mechanizmus vizsgálatok tapasztalták. Ez a jelenség kapcsolatban van az érzékenységi függvények globális hasonlóságával, amely akkor jelentkezik, ha alacsony dimenziójú lassú sokaságok léteznek a változók terében és ha autokatalitikus folyamatok is jelen vannak. Megmutattuk, hogy sztöchiometrikus metán–levegő elegyek adiabatikus robbanását és égőfej-stabilizálta lángját leíró modellek érzékenységi függvényei globálisan hasonlóak. Kiszámítottuk a megfelelő lassú sokaság dimenziójának számát, vizsgáltuk az érzékenységi differenciálegyenlet-rendszer pszeudo homogén tulajdonságát és megmutattuk ezek kapcsolatát az érzékenységi függvények globális hasonlóságával. Számításokkal igazoltuk, hogy a metán robbanásánál valóban jelentősen különböző paraméterkészletek esetén is csaknem azonos koncentráció-idő görbét kaphatunk. Ez a jelenség nagyon fontos a komplex reakciómechanizmusok tesztelése és a kinetikai paraméterbecslés szempontjából.

Kapcsolódó közlemények:

J. Zádor, I. Gy. Zsély, T. Turányi

Investigation of the correlation of sensitivity vectors of hydrogen combustion models

Int.J.Chem.Kinet., **36**, 238-252(2004)

I. Gy. Zsély, J. Zádor, T. Turányi

On the similarity of the sensitivity functions of methane combustion models

Combustion Theory and Modelling, **9**, 721-738(2005)

4. Érzékenységanalízis alkalmazása a reakciólépések termikus és diffúziós csatolásának vizsgálatára égések során

A részletes reakciómechanizmusokat általában térben homogén szimulációk alapján fejlesztik, de később ezeket a mechanizmusokat gyakran bonyolult geometriájú, esetleg 3D áramlásokat is felhasználó modellekben alkalmazzák. A reakciókinetikai szimulációk egyik alapvető kérdése, hogy a reakciólépések fontosságát csak a helyi hőmérséklet és koncentrációviszonyok határozzák-e meg, vagy a térrészek közötti anyag- és hődiffúziós csatolás is befolyásolja-e azokat. A hidrogén égésének egy részletes, 46 reakciólépést tartalmazó modelljét vizsgáltuk $\varphi = 0,5, 1,0, 2,0,$ és $4,0$ ekvivalenciaarányoknál. Hat olyan égési modellt (homogén robbanás, égőfej-stabilizálta és szabadon terjedő lángok; mindegyik hőmérsékleti visszacsatolással és anélkül) állítottunk fel, amelyek egymáshoz nagyon hasonló koncentráció profilokat adtak a hőmérséklet függvényében. Minden ilyen modell esetén a reakciók fontosságát meghatároztuk a sebességérzékenységi mátrix főkomponens-analízisével (PCAF-módszer). A lokális koncentrációérzékenységi mátrix főkomponens-analízise (PCAS-módszer) egy elvileg eltérő eljárás reakciófontosságok meghatározására. A PCAF és PCAS módszerek minden esetben ugyanazokat a reakciókat jelölték fontosnak, tehát mindkét módszer jó redukált mechanizmusok előállítására. Azt találtuk, hogy azonos koncentrációprofilok esetén a redukált mechanizmus azonos akkor is, ha a fizikai modell különböző. Ez azt is jelenti, hogy a reakciólépések közötti termikus csatolás nincs hatással a reakciólépések fontosságára. A redukált mechanizmusok nagysága 15 és 28 reakciólépés között változott, a körülményektől függően. Általában tüzelőanyagban gazdag elegyek szimulációjához kevesebb reakciólépés elegendő volt. Előállítottunk egy 31 reakciólépést tartalmazó mechanizmust, amely minden vizsgált körülménynél alkalmazható volt. Megállapítottuk, hogy a PCAS-módszer kimutatja a lokális érzékenységi mátrixok globális hasonlóságát is.

Kapcsolódó közlemény:

I. Gy. Zsély, T. Turányi

The influence of thermal coupling and diffusion on the importance of reactions:

The case study of hydrogen-air combustion

Phys.Chem.Chem.Phys., **5**, 3622-3631(2003)

5. Lokális érzékenységanalízis alkalmazása heterogén gyulladások

leírásánál

Feldolgoztuk a CO, H₂, CH₄, C₂H₄, és C₃H₆ éghető anyagoknak polikristályos platina felületen bekövetkező heterogén gyulladására vonatkozó irodalmi mérési adatokat. Ha hideg katalizátor tüzelőanyag–oxigén gázeleggyel érintkezik, a felületet vagy teljesen a tüzelőanyag, vagy teljesen az oxigén fogja beborítani, a katalizátor anyagi minőségétől és a gázelegy összetételétől függően. Ha a hőmérséklet megnő, bekövetkezik a heterogén gyulladás. A gyulladás hőmérsékletét befolyásolják a tüzelőanyag és az oxigén adszorpciós és deszorpciós jellemzői. A hőmérlegre vonatkozó egyenletekből olyan kifejezéseket vezettünk le, amelyek segítségével ki lehet számítani a gyulladási hőmérsékletet a kísérleti elrendezés egyes paramétereit, és a tüzelőanyag és az oxigén adszorpciós és deszorpciós paramétereit függvényében. Ezeket a kifejezéseket fel lehet használni arra is, hogy mért gyulladási hőmérséklet-értékekből meghatározzunk olyan adszorpciós és deszorpciós paramétereket, mint a felületet beborító anyagfajta deszorpciójának A_D preexponenciális együtthatója, E_D aktiválási energiája, a tüzelőanyag és az oxigén megkötődési együtthatóinak $S_{F,0}/S_{O_2,0}$ hányadosa és ezek adszorpciós rendjeinek hányadosa. Ezt a módszert felhasználtuk az irodalomban található valamennyi kvantatív heterogén gyulladási mérés kiértékelésére. A nem-lineáris legkisebb négyzetek módszerét használó illesztéssel a következő paramétereket határoztuk meg: $E_D(\text{H}_2/\text{Pt}) = 43,3 \pm 5,2$ kJ/mol, $E_D(\text{CO}/\text{Pt}) = 107,2 \pm 12,7$ kJ/mol, $E_D(\text{O}_2/\text{Pt}) = 190 \pm 34$ kJ/mol, $E_D(\text{C}_2\text{H}_4/\text{Pt}) = 136 \pm 21$ kJ/mol, $E_D(\text{C}_3\text{H}_6/\text{Pt}) = 161 \pm 53$ kJ/mol; $S(\text{H}_2)/S(\text{O}_2) = 36,7 \pm 9,6$, $S(\text{CO})/S(\text{O}_2) = 41,2 \pm 8,5$, $S(\text{O}_2)/S(\text{CH}_4) = 5,9 \pm 0,3$, $S(\text{C}_2\text{H}_4)/S(\text{O}_2) = 15,6 \pm 1,9$, $S(\text{C}_3\text{H}_6)/S(\text{O}_2) = 11,9 \pm 1,7$. A megadott hibahatárok 0,95 konfidenciaszinthez tartoznak. A mérési adatok értelmezéséhez fel kell tételezni, hogy a CO, H₂, O₂, CH₄, C₂H₄, és C₃H₆ adszorpciója is másodrendű polikristályos platina felületen.

A fenti paraméterek illesztését az tette lehetővé, hogy meghatároztuk a kísérleti *adatok* paraméterérzékenységét és végrehajtottuk a megfelelő érzékenységi mátrixok főkomponens-analízisét. Ezzel ki tudtuk mutatni, melyek a hatékonyan illeszthető paraméterek, illetve paraméter-hányadosok.

Kapcsolódó közlemények:

T. Perger, T. Kovács, T. Turányi, C. Treviño
Determination of adsorption and desorption parameters from heterogeneous ignition temperature measurements
pp. 860-870 in: Proceedings of the 3rd Mediterranean Combustion Symposium, Marrakech, Morocco, June 8-13, 2003

T. Perger, T. Kovács, T. Turányi, C. Treviño
Determination of the adsorption and desorption parameters for ethene and propene from measurements of the heterogeneous ignition temperature
Combustion and Flame, **142**, 107-116(2005)

6. Légekörkémiai reakciómechanizmusok vizsgálata és levegőszennyezés modellezése

A légekörkémiai mechanizmusokat szmogkamra mérések alapján tesztelik. A szmogkamra-mérések annál hasznosabbak, minél közelebb vannak a vizsgált koncentrációk a szokásos szabadlégköri koncentrációkhoz. Az ilyen alacsony koncentrációknál azonban már nagyon fontos a szmogkamra ún. háttér-reaktivitása, tehát a szmogkamra fala okozta kémiai változások. A valenciai Európai Fotoreaktorban (EUPHORE) végzett három mérésorozat részletes vizsgálatát végeztük el termelődésssebesség-analízissel, lokális bizonytalanság-analízissel és latinhiperkocka-mintavételű Monte Carlo analízissel. A vizsgálat egy olyan részletes reakciómechanizmuson alapult, amely a leedszi Levegőkémiai Alapmechanizmus (Master Chemical Mechanism, MCM v. 3.1) metánoxidációs és szervesetlenkémiai reakcióblokkjait tartalmazta. Az EUPHORE-ban újabban rendszerbe állított HONO és HCHO mérőműszerek lehetővé teszik ezen anyagok koncentrációjának mérését nagy pontossággal. A tanulmányozott mérések esetén a HONO és HCHO megjelenése csak a FEP teflon falon végbemenő reakciók következménye lehetett. A HONO termelődési sebességét a következő empirikus egyenlettel lehet leírni: $W(\text{HONO}, \text{száraz}) = a \times j \times \exp(-T/T_0)$, ha a relatív nedvesség alacsony ($\text{RH} < 2\%$, $a = 7.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $T_0 = 8945 \text{ K}$), és a $W(\text{HONO}, \text{nedves}) = W(\text{HONO}, \text{száraz}) + j(\text{NO}_2) \times b \times \text{RH}^q$ egyenlettel a magas relatív nedvességű tartományban ($2\% < \text{RH} < 15\%$, $b = 5.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ és $q = 0.36$, ahol RH a relatív nedvesség százalékban). A HCHO termelődési sebességét leíró egyenlet: $W(\text{HCHO}) = c \times j(\text{NO}_2) \times \exp(-T/T_0)$, ahol $c = 3.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ és $T_0 = 5686 \text{ K}$). Ezek az egyenletek lehetővé teszik, hogy az EUPHORE méréseket pontosabban értékelhessék ki, így azok jobban használhatók lesznek légekörkémiai mechanizmusok fejlesztésére.

Egy adaptív rácsmodellt fejlesztettünk ki a közép-európai fotokémiai levegőszennyezés szimulálására. A modellezett terület $1500 \text{ km} \times 1500 \text{ km}$ nagyságú és Magyarország ennek a középpontjában található. A modell térbeli felbontása kritikus helyeken 6 km finomságú is lehet. Független irányban a modell négy réteggel, 3000 m magasságig írja le a levegő összetételét. A levegőszennyezési modell az Országos Meteorológiai Szolgálat ALADIN nevű előrejelző modellje által szolgáltatott adatokat használja fel. A fotokémiai levegőszennyezést számító modellt kis módosítással fel lehet használni reaktorbaleset miatt a légkörbe kijutott nukleáris szennyezőfelhő terjedésének és átalakulásainak szimulációjára is. A modellt felhasználtuk egy feltételezett paksi reaktorbaleset következményeinek számítására. Ebben az esetben a nagy térbeli felbontással leírt terület automatikusan és folyamatosan követi a szennyezőfelhőt. Ilyen módon a térben és időben állandó, finom felbontású rácshoz képest csaknem azonos szimulációs eredményeket kaphatunk sokkal gyorsabban, ami nukleáris balesetek esetén, valós idejű szimulációknál alapvető fontosságú.

A Magyarország fotokémiai levegőszennyezettségét leíró modellünket összekapcsoltuk egy részletes száraz ózonülepedést leíró modellel. A kapott összetett modellel számítottuk az ózonfluxus értékét Magyarország egyes pontjain száraz, közepesen nedves és nedves talajviszonyok esetén. A számítások azt mutatták, hogy az ózonfluxus sokkal jobban jellemzi a talaj ózonerhelését, mint a légköri ózonkoncentráció. A számított ózonfluxusok Magyarország területén jellegzetes mintázatot mutattak, amelyek függtek a talajnedvességtől, a meteorológiai viszonyoktól és a talaj hasznosítási módjától. A vizsgálatok tanúsága, hogy nagy méretű, bonyolult légkörkémi modellek esetén is lehet és érdemes megfelelő érzékenység-analízist elvégezni, amely megadja a szimulációs eredmények változását a modell paramétereinek, kezdeti és peremfeltételeinek változtatása esetén.

Reakciókinetikai modellek Monte Carlo módszer szerinti bizonytalanság-analízisének egyik korlátja ennek a módszernek a nagy számítógépidő-igénye, amennyiben egy-egy szimuláció hosszú ideig tart. Ebből kiutat jelenthet, ha a reakciókinetikai szimulációs programot párhuzamos programmá alakítjuk át és azt PC-klaszteren, griden, vagy szuperszámítógépen futtatjuk. Elkezdtük használni a SZTAKI munkatársai által kifejlesztett P-GRADE programot, amely szekvenciális („hagyományos”) programok félig automatizált párhuzamosítására alkalmas. A P-GRADE program segítségével párhuzamosítottunk egy térben kétdimenziós reakció-diffúzió szimulációs programot, majd vizsgáltuk annak jellemzőit PC klaszteren és grid környezetben. A kifejlesztett eljárás alkalmas lesz a levegőszennyezés terjedését számító program párhuzamosítására, és így a számítások jelentős felgyorsítására.

Kapcsolódó közlemények:

Lagzi I., Nagy T., Turányi T., Haszpra L., Tomlin A.S.
Simulation of the formation and spread of photochemical air pollution in Hungary
pp. 495-500 *in: Proceedings of the Conference on Modelling Fluid Flow (CMFF'03)*
Budapest, Hungary, September 3 - 6, 2003

I. Lagzi, D. Kármán, T. Turányi, A.S. Tomlin, L. Haszpra
Simulation of the dispersion of nuclear contamination using an adaptive Eulerian grid model
J. Environm. Radioact., **75**, 59-82(2004)

I. Lagzi, R. Mészáros, L. Horváth, A.S. Tomlin, T. Weidinger, T. Turányi, F. Ács, L. Haszpra
Modelling ozone fluxes over Hungary
Atm. Environm., **38**, 6211-6222 (2004)

I. Lagzi, R. Lovas, T. Turányi
Development of a Grid enabled chemistry application,
in: Distributed and Parallel Systems: Cluster and Grid Computing, Z. Juhasz; P. Kacsuk; D. Kranzlmuller (Eds.)
The Kluwer International Series in Engineering and Computer Science,
777, 137-144(2004), ISBN: 0-387-23094-7

R. Lovas, P. Kacsuk, I. Lagzi, T. Turányi
Unified development solution for cluster and grid computing and its application in chemistry
Lecture Notes Comp. Sci., **3044**, 226-235(2004)

J. Zádor, T. Turányi, K. Wirtz, M. J. Pilling
Measurement and investigation of chamber radical sources in the European Photoreactor
(EUPHORE)
J. Atmos. Chem., **55**, 147-166(2006)

7. Reakciófluxusok analízise és összetett plazmakémiai reakciók vizsgálata

A reakcióutak hálózatának vizsgálata egy gyakran alkalmazott módszer reakciómechanizmusok vizsgálatára és redukciójára. Ennek a módszernek a konzisztens változata az elemfluxusok vizsgálatán alapul. A KINALC program képes az elemfluxusok számítására, de a program eredményeként kapott nagy mennyiségű, szöveget és számokat tartalmazó információ nehezen értelmezhető. Emiatt a KINALC kiegészítéseként egy FluxViewer nevű Java programot készítettünk el az elemfluxusok ábrázolására. FluxViewer

az anyagfajtákat kis feliratozott téglalapokkal, az elemfluxusokat pedig azokat összekötő nyilakkal mutatja be. Lehetőség van publikációs minőségű ábrák és fluxusfilmek készítésére is. A FluxViewer programmal elsőként hidrogén, szénmonoxid és metán égését vizsgáltuk.

A FluxViewer programot intenzíven használtuk a plazmakémiai vizsgálataink során is. Főglein és munkatársai kísérletileg vizsgálták a széntetraklorid lebomlását argon atmoszférában termikus plazma körülményeinél. Meghatározták a CCl_4 konverzióját és a bomlás termékeit a termékelegy analízisével. Összeállítottunk egy részletes reakciómechanizmust a kémiai folyamatok leírására, amely 12 anyagfajtát és 34 reakciólépést tartalmaz. Számítottuk a gázáramlási sebességet és a hőmérsékletprofil a reaktor tengelyében, és ennek megfelelően meghatároztuk a koncentrációváltozásokat és a termékelegy összetételét. A széntetraklorid teljes mennyiségben elbomlott, majd utána részlegesen visszaképződött a bomlástermékekből. A számítások 70 % nettó konverziót adtak meg, ami kielégítően egyezett a kísérletileg meghatározott 60 % konverzióval. Megmutattuk, hogy a termodinamikai egyensúlyi számítások eredménye csak 2000 K hőmérséklet felett egyezik a reakciókinetikai számítások eredményével. Emiatt az eddigi gyakorlat, hogy a szennyezőanyagok megsemmisítését plazmában kizárólag termodinamikai szimulációkkal írják le, nem megalapozott, mivel a termékelegy összetételét jelentősen befolyásolják a kémiai reakciók a lehűlési szakaszban.

Főglein és munkatársai kísérletileg vizsgálták a széntetraklorid lebomlását oxigén–argon atmoszférában is, ugyancsak termikus plazma körülményeinél, és GC-MS segítségével meghatározták a CCl_4 konverzióját és a bomlás termékeit. Az általunk összeállított részletes reakciómechanizmus ebben az esetben 34 anyagfajtát és 134 reakciólépést tartalmazott. A kísérleti körülményeknél termodinamikai és reakciókinetikai szimulációkat végeztünk. Ebben az esetben a szimulációk 97,2 % nettó széntetraklorid konverziót adtak meg, ami kielégítően egyezett a kísérletileg meghatározott 92,5 % konverzióval. A teljes reakciómechanizmust 26 anyagfajta 55 irreverzibilis reakciólépését tartalmazó mechanizmussá redukáltuk, és az ennek alapján kapott számított koncentráció–idő görbék 0,1 %-on belül azonosak maradtak az eredeti mechanizmus alapján számítottakéval. Mindkét plazmakísérlet körülményeinél a FluxViewer segítségével, elemfluxusok vizsgálatával tanulmányoztuk a széntetraklorid lebomlási és visszaképződési útjait.

Kapcsolódó közlemények:

I. Gy. Zsély, I. Virág, T. Turányi

Investigation of a methane oxidation mechanism via the visualization of element fluxes
Paper IX.4 in: Proceedings of the 4th Mediterranean Combustion Symposium,
Lisbon, Portugal, 5-10 October, 2005
Editors: F. Beretta, N. Selçuk, M.S. Mansour

T. Kovács, T. Turányi, K. Föglein, J. Szépvölgyi

Kinetic modelling of the decomposition of carbon tetrachloride in thermal plasma
Plasma Chemistry and Plasma Processing, **25**, 109-119(2005)

T. Kovács, T. Turányi, K. Föglein, J. Szépvölgyi

Modelling of carbon tetrachloride decomposition in oxidative RF thermal plasma
Plasma Chemistry and Plasma Processing, **26**, 293-318(2006)

8. Metán pirolízise és parciális oxidációja mechanizmusainak vizsgálata

Dean és munkatársai 350 anyagfajtából és 6874 irreverzibilis reakcióból álló részletes reakciómechanizmust állítottak össze a metán pirolízisének és oxidatív pirolízisének leírására. A mechanizmus azért ilyen nagy méretű, mert a kémiai folyamatokat nagy metánkonverzióig képes követni, alkalmas széles nyomástartomány szimulálására, és részletesen leírja a nagy molekulású termékek keletkezését. Elsőként a mechanizmus oxigéntartalmú anyagfajtákat nem tartalmazó részmechanizmusát vizsgáltuk, amely tehát a metán pirolízisét írja le. Ez a részmechanizmus 189 anyagfajta 1604 irreverzibilis reakcióját tartalmazza. A mechanizmus segítségével a metán pirolízisét légköri nyomásnál és 1100 K hőmérsékletnél vizsgáltuk. A lokális bizonytalanság-analízis megmutatta, mely reakciók sebességi együtthatóit kellene jobban ismerni a pontosabb szimulációhoz. A PCAF-módszer alkalmazásával a mechanizmust 62 anyagfajta 338 reakcióját tartalmazó redukált mechanizmussá alakítottuk át. A redukált mechanizmus szimulációja 11,5-szer gyorsabb volt, míg a számított koncentráció-idő görbék csaknem azonosak maradtak. A modell dimenzióanalízise megmutatta, hogy a modell legfeljebb 18-változós differenciálegyenlet-rendszerrel is leírható lehetne.

A szilárdoxidos tüzelőanyag-cellák nagy hatásfokkal tudnak elektromos áramot előállítani és szénhidrogén tüzelőanyagokkal is üzemeltethetők. A tüzelőanyag-elegy pontos összetétele az anódcsatornában jelentősen befolyásolja a tüzelőanyag-cella működését. Ha metánnal vagy földgázzal üzemeltetik a tüzelőanyag-cellát és a lerakódások elkerülésére kevés levegőt is adnak a tüzelőanyaghoz, az anódcsatornában a metán parciális oxidációja zajlik le. Dean és

munkatársai ezt a folyamatot a fentebb már említett, 350 anyagfajtaból és 6874 irreverzibilis reakcióból álló részletes reakciómechanizmussal írták le. Ez a mechanizmus nagy mérete miatt nem alkalmas arra, hogy felhasználják a tüzelőanyag-cella kialakításának optimalizálására. A PCAF-módszer segítségével egy kisebb, 168 anyagfajta 1834 reakciójából álló redukált mechanizmust állítottunk elő, amelynek szimulációja hétszer gyorsabban csaknem azonos koncentráció–idő görbéket ad minden fontos anyagfajta. Az eredeti mechanizmus felhasználásával a kezdeti koncentrációk széles tartományában vizsgáltuk a tüzelőanyag-cella anódcsatornájában lezajló homogén gázfázisú reakciókat.

Kapcsolódó közlemények:

T. Kovács, I. Gy. Zsély, Á. Kramarics, T. Turányi
Kinetic analysis of mechanisms of complex pyrolytic reactions
J. Anal. Appl. Pyrolysis, megjelenés alatt

Analysis of a methane partial oxidation mechanism relevant
at the conditions of the anode channels of a solid-oxide fuel cell
Á. Kramarics, I. Gy. Zsély, T. Turányi
Proceedings of the European Combustion Meeting 2007, megjelenés alatt

9. Sarjadó élesztő sejtosztódása: egy biokémiai kinetikai rendszer analízise

Az eukarióta sejtek sejtosztódási ciklusát egy molekuláris reakcióhálózat szabályozza, amelyet le lehet írni 13 változóból és 73 paraméterből álló enzimkinetikai mechanizmussal. A sejtciklust lehet úgy tekinteni, mint irreverzibilis átmenetek sorozatát stacionárius állapotok között. A modellt leíró differenciálegyenlet-rendszer Jacobi mátrixa sajátértékeinek számításával vizsgáltuk a sejtciklus trajektóriájának stabilitását. Ha legalább egy sajátérték valós része pozitív, akkor a sejtciklus gerjesztési szakaszban van, és a trajektória elhagy egy korábban stabilis stacionárius állapotot. Ha minden sajátérték valós része negatív, akkor a sejtciklus relaxációs szakaszban van, és a trajektória egy új stacionárius állapotot közelít meg. Számítottuk a modell dinamikus dimenziójának változását a sejtciklus során. Ez a gerjesztési szakaszokban nőtt, egészen 7-ig, míg minden relaxációs szakaszban 1-re csökkent. Ez azt jelenti, hogy minden relaxációs szakaszban a modell új stacionárius állapotba jutott, ahol a koncentrációváltozások egyetlen oka a sejt tömegének növekedése. A sejtciklus-modell lokális érzékenység-számításai azt mutatják, hogy az érzékenységi függvények alakja

összhangban van a gerjesztési–relaxációs szakaszok elhelyezkedésével és a dinamikus dimenzió számított változásával.

Kapcsolódó közlemény:

A. Lovrics, A. Csikász-Nagy, I. Gy. Zsély, J. Zádor, T. Turányi, B. Novák
Time scale and dimension analysis of a budding yeast cell cycle model
BMC Bioinformatics, **7**: 494(2006)