

**Homogén és heterogén reakciókban
keletkező köztitermékek tulajdonságainak
számítógépes vizsgálata**

Tézisszerű összefoglalás

Dr. Marsi István

**Juhász Gyula Tanárképző Főiskola
Kémia Tanszék**

Szeged, 1997

Tartalom

1.	Bevezetés	1
2.	Az alkalmazott alapfogalmak, matematikai modellek és eljárások áttekintése	4
3.	Az azo-izopropán izobutén jelenlétében végbemenő termikus bomlásának szimulációja	10
3.1.	Az azo-izopropán izobutén jelenlétében végbemenő termikus bomlásának valószínű mechanizmusa és a szimuláció során használt Arrhenius-paraméterek	11
3.2.	Az azo-izopropán-bomlás Arrhenius-paramétereit terhelő szisztematikus hiba egyik forrásának vizsgálata	20
3.3.	Az egyensúlyi viszonyok vizsgálata a s-propil (2P*)-gyök izobuténre való addíciója során	22
3.4.	A gyökkoncentrációk hőmérsékletfüggésének vizsgálata	27
4.	Adszorpciós adatok felhasználása a ciklopropán Co(Na)-A zeoliton végbemenő izomerizációját jellemző paraméterek becslése során	28
5.	A metanol oxidatív dehidrogénezésének vizsgálata	32
6.	Összefoglalás	35
	Köszönetnyilvánítás	36
	Hivatkozások	37
	Mellékletek	41

1. Bevezetés

A reakciókinetika közel másfél évszázados történetét végigkíséri a vizsgált reakciók körének szélesedése, a kutatás módszereinek gazdagodása és szemléletmódjának fejlődése. Ez természetesen elsősorban a tudományterület immanens fejlődésének megnyilvánulása, de részben annak is köszönhető, hogy sikeresen alkalmazta a kémia többi területén illetve az egyéb természettudományokban elért eredményeket. Így jelentős támogatást kapott pl. a - döntően a fizika által kidolgozott - szerkezet-vizsgáló módszerektől. Egyes problémák megoldásához pedig hatékony segítséget nyújtott különféle matematikai eljárások számítógépes alkalmazása.

Kémiai reakciók kinetikai leírására már a kezdetektől fogva használtak differenciálegyenlet(rendszer)eket. A kémiai reakciók illetve a kémiai reaktorokban végbemenő folyamatok általános matematikai modelljei - több mint 20 éves kutatás eredményeképpen - tulajdonképpen már 1930 óta rendelkezésre állnak. E modellek alkalmazása azonban évtizedekig gyakorlatilag csak az analitikus megoldással rendelkező esetekre korlátozódott. A kísérleti körülmények célszerű megválasztásából adódó egyszerűsítések révén azonban így is igen sok rendszert sikerült kielégítően leírni, és számos esetben ma sem indokolt más eszközök használata. Kétségtelen viszont, hogy a számítógépek megjelenésével látványosan bővült a vizsgált rendszerek köre, és az eljárások hatékonyságának illetve a gépek teljesítményének növekedésével ez a tendencia folytatódik. Különösen jelentős, hogy ezáltal mind több gyakorlati (ipari) probléma is kezelhetővé vált. Mára a számítástechnika eszközeinek alkalmazása - a kémia más ágaihoz hasonlóan - a reakciókinetikában is általánossá vált, a kutatás változatos módszereinek egyikeként hathatós segítséget nyújt a munka teljes vertikumában, a kísérlettervezéstől a mérési eredmények értékeléséig.

Az alkalmazás területeit - némi önkényességet és egyszerűsítést is vállalva - a következők szerint csoportosíthatjuk:

1. kísérlettervezés

2. termékanalízis (optimális kalibráció, jelalak-analízis stb.)
3. a reagensek és átmeneti állapotok szerkezetének modellezése (szemiempirikus és *ab initio* kvantumkémiai módszerekkel)
4. teljes reakciómechanizmusok generálása
5. koncentráció *vs.* idő görbék egyszerű szimulációja
6. reakciómechanizmusok vizsgálata (függetlenség, paraméter-érzékenység, mechanizmus-redukció)
7. paraméterbecslés
8. ipari folyamatok modellezése és optimalizálása¹.

Jelen értekezésben az 5., 7. és 8. pontban felsorolt módszerek alkalmazására mutatunk be példákat. Eme eszközök segítségével a következő rendszerek néhány sajátosságát tanulmányoztuk:

1. az azo-izopropán izobutén jelenlétében végbemenő termikus bomlását mint homogén reakciót,
2. a ciklopropán Co(Na)-A zeoliton végbemenő izomerizációját mint heterogén-katalitikus reakciót és
3. a metanol ezüst-katalizátoron lejátszódó oxidatív dehidrogénezését mint heterogén katalitikus reakción alapuló ipari eljárást.

A fenti, kémiai értelemben igen különböző rendszereket hasonló szempontból vizsgáltuk: számítógépes eszközök segítségével kíséreltük meg néhány, a szóban forgó összetett reakciók konszekutív lépéseiben keletkező köztitermék tulajdonságait felderíteni.

A köztitermékekre vonatkozó ismeretek (vagy azok hiánya) mindig is meghatározóak voltak a reakciókinetikai kutatásban. A legtöbb egyszerűsítés, közvetett információ alapuló (egyes esetekben önkényes) feltevés éppen ezek jellegére, szerepére vonatkozik. A már említett szerkezetvizsgáló módszerek is jelentős részben azáltal hatottak termékenyítőleg a reakciókinetikára, hogy segítségükkel kis mennyiségben, adott esetben a katalizátor felületén adszorbeált átmeneti termékek is megfigyelhetővé váltak. Ezzel szemben az is igaz,

¹ A felsorolás természetesen nem tekinthető kimerítőnek és a csoportosítás nem mentes az aránytalanságoktól. Ennek az az oka, hogy inkább a számítások célját, mint eszközeit vettük figyelembe. Így a koncentrációgörbék szimulációja önálló pontként szerepel, jóllehet ez a művelet az érzékenységvizsgálat és a paraméterbecslés részeként is előfordul(hat). Ugyanakkor az egy-egy pontban említett szerkezet-modellezés vagy az ipari folyamatok optimalizálása önmagában is matematikai módszerek sokaságát vonultatja fel.

kvantitatív adatokat. Továbbá e mérések körülményeire (pl. nyomás, borítottság) meglehetősen szigorú kötöttségek érvényesek, és így a szerkezetvizsgáló módszerek által nyújtott információk a gyakorlat által megkívánt viszonyokra általában csak nagy körültekintéssel extrapolálhatók. Végeredményben a korszerű szerkezetvizsgáló ("nagy-műszeres") eljárások elterjedése után sem nélkülözhetjük a gázfázisban megjelenő, többé-kevésbé stabil termékek koncentrációjának követésén alapuló kísérleti módszereket. Tehát az így mért összetétel-adatok vizsgálata is hozzásegíthet a köztitermékekre vonatkozó ismeretekhez. Az általunk tanulmányozott 1. esetben erre jelenleg más mód nem is kínálkozott, a 2.-ban a paraméterbecslést támogató független mérési eredmények alkalmazása volt a cél, a 3.-ban pedig a folyamat stabilis köztitermékeként keletkező formaldehid optimális termelését biztosító megoldást elemeztük.

Előrebocsátjuk, hogy az értekezés kémiai tárgyú, mivel a vizsgált kérdések és a levont következtetések kémiai természetűek. Kétségtelen azonban, hogy a felhasznált eszközök túlnyomórészt matematikai-számítástechnikai jellegűek voltak, és ezek alkalmazásához a megfelelő módszerek és eljárások kiválasztása, értékelése illetve adaptálása mellett több esetben saját programfejlesztésre is szükség volt.

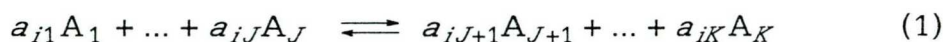
2. Az alkalmazott alapfogalmak, matematikai modellek és eljárások áttekintése

A reakciókinetikai kutatásban felvetődő legalapvetőbb kérdések a következőképpen általánosíthatók:

1. Mi a reakció mechanizmusa? Más szóval: a vizsgált összetett kémiai reakció milyen elemi lépésekből áll¹, és azokban milyen szerkezetű reagensek vesznek részt?
2. A szóban forgó elemi reakciók milyen sebességi együtthatókkal jellemezhetők, továbbá ezekben a paraméterekben milyen reakció entalpia- illetve entrópia értékek jelennek meg?

Már a fenti kérdésekben is több olyan fogalom szerepel, amelyek használata jelenleg nem tekinthető egységesnek. Itt a továbbiakban előforduló alapfogalmak általunk használt értelmezésére szorítunk. A lehetőségek közül jobbra a formális reakciókinetikának és a transzportelméletnek a IUPAC által is elfogadott ajánlásait követjük. E fogalmak részletes áttekintését adta Varga. ([1], és abban az [1-51] hivatkozás).

A reakció *mechanizmusának* megadásán a tekintetbe vett reagensek (komponensek) és a kölcsönhatásaik nyomán végbemenő reakciók sztöchiometriai egyenleteinek megjelölését értjük. Reagensekként illetve termékeként szerepelhetnek a legkülönbözőbb kémiai entitások: molekulák, ionok, gyökök, katalizátorok aktív centrumai és az azokon szorbeálódott szubsztrátumok stb. Ezek minőségének (A) és számának (K) rögzítése után az $A_j, j = 1, \dots, K$ reagensek között végbemenő reakciók sztöchiometriai egyenleteit kell felírnunk:



ahol $j = 1, \dots, R'$ az (1)-ben tekintetbe vett reakciók száma.

¹ Heterogén katalitikus átalakulások mechanizmusának felderítése kiterjed a szigorúan vett elemi kémiai reakciókon túl a transzport- és szorpciós részfolyamatokra is. Transzportfolyamatokon itt a reagenseknek a fluidum és a katalizátor felülete között illetve - megfelelő szerkezetű katalizátor esetében - a katalizátor pórusaiban végbemenő diffúzióját értjük. A reaktortípustól függően indokolt lehet a "transzportfolyamatok" tágabb értelemben történő használata is. A továbbiakban mindig utalunk a kifejezés konkrét tartalmára.

(1)-et tömörebb alakban írhatjuk az előjeles sztöchiometriai együtthatók, ν_{ij} -k bevezetésével:

$$\sum_{j=1}^K \nu_{ij} A_j = 0, \quad i = 1, \dots, R' \quad (1)$$

(Termékekre $\nu_{ij} = a_{ij}$, kiindulási anyagokra $\nu_{ij} = -a_{ij}$.)

Az A_j -reagensek kijelölése után a $N = \{\nu_{ij}\}_{R' \times K}$ sztöchiometriai mátrixot tekinthetjük a rendszerben végbemenő kémiai reakciók modelljének. (A rendszer hasonló információt hordozó egyéb strukturális, pl. gráf-modelljét nem alkalmaztuk.)

Kulcskérdés, hogy milyen céllal, milyen elvek alapján állapítjuk meg a figyelembe veendő reakciók számát, R' -t. Ha a vizsgálat minden, a rendszerben lehetséges, kémiai törvények és evidenciák alapján ki nem zárható reakcióra kiterjed, \mathbf{N} a *teljes* mechanizmust reprezentálja.

A teljes mechanizmus felállítására ismeretesek hatékony eljárások, de a gyakorlati célú modellezésben szűkített, rész-mechanizmusok alkalmazását vagyunk kénytelenek előnyben részesíteni, azaz \mathbf{N} -nek egy kitüntetett $R \times K$ -méretű ($R < R'$) minorja képviseli a *lehetséges* mechanizmust. Mivel a teljes mechanizmusból rendszerint több ilyen lehetséges mechanizmus is kiválasztható, az adekvát választáshoz számos kiegészítő, elméleti, illetve analógiákon alapuló esetleg intuitív jellegű megfontolás lehet szükséges. Általános követelmény azonban, hogy a lehetséges mechanizmusnak a kísérleti módszerekkel összhangban levő pontossággal kell tükröznie a mérhető reagensek mennyiségének változását², és tartalmaznia kell a kémiai evidenciák alapján bizonyosnak vehető reakciólépéseket. Részletes elméleti vizsgálatok bizonyítják, hogy a fenti követelmények teljesülése nem elégséges feltétele a lehetséges és a keresett valódi mechanizmus azonosságának. Szigorú *bizonyításra* ezek az eszközök nem elégségesek, bár *valószínűsítő* erejük meggyőző lehet. Olyannyira, hogy a reagensek kísérletileg mérhető és számolt mennyiségének kielégítő egyezése a

² Ebben a fejezetben a reagensek mennyiségének változásán azoknak *kémiai reakciók* által előidézett változását értjük, azaz minden - tágabb értelemben vett - transzportfolyamattól eltekintünk.

nem mérhető reagensek bizonyos tulajdonságaira vonatkozó következtetéseket is megenged.

Sok esetben elegendő (vagy annak kell elfogadnunk), ha a modell a lehető legkisebb \mathbf{N} segítségével egyértelműen leírja a mérhető reagensek mennyiségének változását. Ilyenkor az elégséges méretű sztöchiometriai mátrix rangjának meg kell egyeznie a rendszer sztöchiometriai szabadsági fokával:

$$\text{rang}(\mathbf{N}) = K - \text{rang}(\mathbf{A}) - E$$

ahol $\mathbf{A} = \{\alpha_{ij}\}_{L \times K}$ a reagensek sztöchiometriai képleteit reprezentáló atommátrix, mely $\text{rang}(\mathbf{A})$ atommegmaradást kifejező megkötést tartalmaz. E az egyéb, általában megmaradási tételeken alapuló független megkötések száma.

A különböző elvek alapján felállított mechanizmusok közül jelen dolgozatban lehetséges mechanizmusokat vizsgálunk, az 5. fejezet kivételével, ahol a leíráshoz egy elégséges mechanizmust alkalmazunk.

A reakciókinetikai kutatások általános törekvése, hogy egy-egy reakciórendszerrel minél részletesebb képet kapjunk, azaz a mechanizmus lehetőleg *elemi* reakciókból álljon. Eleminek tekintünk egy reakciót, ha a sztöchiometriai egyenlet által kifejezett átalakulás molekuláris szinten is a megjelölt minőségű és számú reagens részvételével megy végbe. Sajnos, a molekuláris szinten is modellezett reakciók száma - legalábbis az egyéb eszközökkel vizsgált reakciókéhez képest - csekély, formális eszközeink pedig csak az eleminek bizonyosan nem tekinthető reakciók kizárására vannak.

A reagensek kémiai reakciók következtében megváltozott anyagmennyisége kifejezhető az extenzív reakciókoordináták ξ -vektora segítségével:

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}^0 + \mathbf{N} \xi$$

ahol \mathbf{n}^0 illetve \mathbf{n} a reagensek kémia anyagmennyiségének vektora rendre a reakció kezdetén illetve a megfigyelés időpontjában.

A reakciók pillanatnyi sebessége jellemezhető a

$$\frac{d\xi}{dt} = \mathbf{r}_{\text{ext}}$$

extenzív reakciósebességgel.

Homogén, állandó térfogatú rendszerekben az intenzív reakciósebesség (\mathbf{r}) a reaktor térfogatával (V_r) osztott extenzív reakciósebesség:

$$\mathbf{r} = \frac{\mathbf{r}_{\text{ext}}}{V_r}$$

A reagensek koncentrációjának idő szerinti deriváltja, amelyet a reagensek pillanatnyi felhalmozódási illetve fogyási sebességének is neveznek:

$$\frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{N}\mathbf{r} \quad (2)$$

\mathbf{r} kifejezhető \mathbf{c} és a T hőmérséklettől függő $\mathbf{k}(T)$ sebességi együtthatók segítségével:

$$\mathbf{r} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{k}(T)) \quad (3)^3$$

Jelen dolgozatban olyan reakciókkal foglalkozunk, melyek sebességi egyenletei tömeghatás-típusúak, azaz bennük c_j -k egész (1, 2) kitevőjű kifejezései szerepelnek. A $\mathbf{k}(T)$ függvények a legegyszerűbb, Arrhenius-típusúak mellett összetettebbek is lehetnek [2,3], modelljeinkben azonban csak az előbbieket alkalmaztuk.

(3) alapján a koncentráció-görbék deriváltjait leíró differenciálegyenlet-rendszer (DER):

$$\frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{N}\mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{k}(T)) \quad (4)$$

melynek megoldását $\mathbf{c}(0) = \mathbf{c}^0$ rögzítésével tehetjük egyértelművé.

Számításainkban \mathbf{c} -t térben homogénnek tételeztük fel, az 5. fejezet pedig stacionárius működésű csőreaktor vizsgálatával foglalkozik, így közönséges DER-eket kellett megoldanunk. Az analitikus megoldással nem rendelkező kinetikai DER-ek integrálása során a legnagyobb nehézséget - esetenként $\dim(\mathbf{c})$ nagysága mellett - a rendszer *stiff* tulajdonsága ("merevsége") jelenti, ami speciális eljárások alkalmazását teszi szükségessé [4,6].

³ Megjegyezzük, hogy a (2-3) egyenlettel formálisan azonos összefüggések alkalmazhatók kvázi-homogén és heterogén rendszerekre is. Utóbbi esetben a \mathbf{c} -nek megfelelő intenzitás-paraméter a θ borítottság.

Kezdetben Gear eljárását [5] alkalmaztuk, később a Villadsen könyvében [6] illetve a Turányi által kifejlesztett KINAL programcsomagban [7] megtalálható negyedrendű szemi-implicit Runge-Kutta módszert részesítettük előnyben. Utóbbiak a [6]-ban közölt ortogonális kollokáción alapuló polinomiális közelítéssel szemben is hatékonyabbnak, azaz jelentősen pontosabbnak, bár valamelyest lassabbnak bizonyultak. Ha modellünk kizárólag sebességi egyenleteket tartalmazott - megfelelt (2-4)-nek - akkor a szimulációhoz az \mathbf{r} -t automatikusan generáló KINAL programcsomag általunk módosított változatát használtuk (**3.1-3.** fejezet). A megmaradási egyenletekkel illetve mellékfeltételekkel kiegészített modellek (**4-5.** fejezet) integrálását a [6]-ban közölt STIF3 eljárás alapján, Varga és Kutsán által módosított, a CHEMISYS-ben is megtalálható JASTIF program segítségével [8] végeztük.

Optimalizálási feladatokra paraméterbecslés esetében Nelder és Mead [9] (szimplex) direkt-kereső- valamint Fletcher és Powell gradiens módszerét [10] használtuk. Mindkét eljárás hatékonynak bizonyult, bár utóbbival kapcsolatban bizonyos nehézségeket is tapasztaltunk (Lásd a 4. Mellékletben a folyóirat 130. oldalát).

Az **5.** fejezetben szereplő elemzés egyik célja is optimalizálási feladat megoldása volt.

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{g}(\mathbf{y}, \mathbf{p}, \mathbf{u}) \quad (5)$$

(5)-ben az Arrhenius-paraméterekkel megadott sebességi-, valamint diffúziós- és hővezetési együtthatókat tartalmazó rögzített \mathbf{p} függvényében kerestük a csőreaktorban kialakuló azon $\mathbf{y}(t) = (c_1(t), \dots, c_K(t), T_g(t), T_s(t), \frac{dT_s}{dt})^T$ görbét valamint az $\mathbf{u}(t)$ irányítási paraméter optimális görbét, melyek a maximális termelést biztosító reaktort jellemzik. (A "g" és "s" index a gázfázisra- illetve a szilárd katalizátorra utal.) Az optimalizálási feladat megoldására alkalmasnak bizonyult a Pontrjagin elv [11,12]. Az eljárás az optimum-

feladatot lényegében (5) és az alábbi (6) DER szimultán integrálására vezeti vissza, melynek során a (7) feltételnek is teljesülnie kell⁴:

$$\frac{d\lambda}{dt} = - \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial y_1} \lambda \\ \vdots \\ \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial y_m} \lambda \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$H = \sup_{\mathbf{u} \in \mathcal{U}} H \quad (7)$$

ahol $H = \lambda \mathbf{g}$

(5-6) peremfeltételeinek megadása a [12]-ben javasolt általános elvek szerint, a konkrét modell alapján lehetséges.

A JASTIF-eljárás segítségével (5-7) integrálása sem okozott nehézséget.

A [8]-ban található általános modellezésre szolgáló programokat később kifejezetten kémiai reaktorok szimulációjára dolgoztuk át, mely programcsomag tesztfeladatokkal ellátva JAREAK néven megtalálható az UNISYS rendszerben. A [8]-ban levő paraméterbecslő eljárásoknak egy - elsősorban a hibaüzenetek tekintetében - átdolgozott, új statisztikai rutinokkal kiegészített (lásd az **5.** fejezetet), egy közös főprogramból irányítható PC-s változata is elkészült MAFY néven.

⁴ Megjegyezzük, hogy esetünkben a modell az \mathbf{u} irányítási paraméterben nem lineáris, így - szigorúan tekintve - a Pontrjagin-elv a folyamat optimalizálásának csak *szükséges* feltételét biztosítja.

3. **Az azo-izopropán izobutén jelenlétében végbemenő termikus bomlásának szimulációja**

A szénhidrogéngyökök reakciókinetikai aspektusú vizsgálata századunk húszas éveiben kezdődött, és hamarosan szubsztituált származékaikra is kiterjedt. Gázfázisú reakcióik kutatása elsősorban a termikus krakk, az égési-, később a légkörkéimiai folyamatok megismerése érdekében vált szükségessé. Az összegyűlt ismeretek mélységét többek között azzal is illusztrálhatjuk, hogy a szóban forgó rendszerek leírása elérte a megbízható Arrhenius-paraméterekkel jellemzett elemi reakciók szintjét, amelyek száma többnyire néhányszor tíz [13,14], de nem számít kivételnek a több száz reakcióból álló modell sem [15,16].

A modellezéshez rendelkezésre álló sebességi együtthatók száma imponálónan nagy [17], bár az adatbázis túlnyomórészt a gyökös reakciók egy jól körülhatárolható részét öleli fel. Az elemi reakciókra vonatkozó legmegbízhatóbb eredmények ugyanis döntően a korszerű direkt módszereknek köszönhetőek [18]. Sajátosságaik miatt azonban e kísérleti technikák a kis méretű gyökökre korlátozódnak, azok előállítására, szelektív gerjesztésére és reakcióik megfigyelésére alkalmasak. Így a nagyobb méretű gyökökre vonatkozó vizsgálatokban ma sem nélkülözhetjük a "hagyományos", azaz a stabil termékek koncentrációjának követésén alapuló kísérleti módszereket. A gázkromatográfias analízis segítségével megbízhatóan detektálható termék koncentrációk általában csak akkor alakulnak ki elfogadható reakcióidők alatt, ha a rendszerben viszonylag magas a gyökök koncentrációja, amihez szénhidrogének esetén - a konkrét reagensek szerkezetétől függően - legalább mintegy 750 K hőmérséklet szükséges. Ilyen körülmények között azonban a nagyobb szénatomszámú szénhidrogénekből versengő reakciókban különböző gyökök keletkeznek összemérhető koncentrációban. Végeredményben a reagensek és a reakciók száma is rendkívül megnövekszik, ami együtt jár a nem azonosított termékek és a fel nem ismert reakciók fellépése által okozott hiba veszélyének növekedésével. A figyelembe veendő reakciók száma illetve az egyéb reakciók elhanyagolásából származó hiba csökkenthető, ha a kísérlet

szempontjából kitüntetett gyök vagy gyökök megfelelő koncentrációja már alacsonyabb hőmérsékleten is szelektíven biztosítható és így reakcióik követhetővé tehetőek. Ez a feltétel nagyobb relatív molekulatömegű gyökökre irányuló vizsgálatokban is teljesíthető pl. azo-alkánok illetve alkil-peroxidok mint iniciátorok alkalmazásával. Ebben az esetben azonban elkerülhetetlen, hogy az iniciátor illetve a bomlásából származó gyökök szekunder reakcióit is tekintetbe vegyük.

Az azo-alkánok bomlását és az általuk iniciált szénhidrogén-reakciókat két szegedi kutatócsoport is részletesen tanulmányozta [19-24]. E kutatási programba illeszkedik az azo-izopropán izobutén jelenlétében végbemenő termikus bomlásának vizsgálata.

3.1. Az azo-izopropán izobutén jelenlétében végbemenő termikus bomlásának valószínű mechanizmusa és a szimuláció során használt Arrhenius-paraméterek

A reakció valószínű mechanizmusára vonatkozó ismereteket részletesen diszkutálta Görgényi [25], és több kinetikai paraméter meghatározásával maga is gyarapította azokat. Szimulációs vizsgálatunkat az értekezésében javasolt mechanizmus néhány ponton módosított változata alapján végeztük. A reagensek vázlatos szerkezetét, rövidített nevüket¹ [26], tekintetbe vett reakcióikat, azok Arrhenius-paramétereit és forrásaikat foglalja össze az 1. Táblázat. A [25]-ben szereplő és a számításainkban alkalmazott mechanizmus közötti eltéréseket az alábbiakban jelölhetjük meg:

Több új reakciót vettünk fel a mechanizmusba:

- a (10-14)-t, amelyek [25] szerint a tiszta AIP bomlását kísérik;

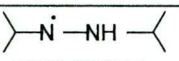
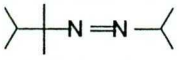


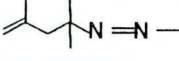


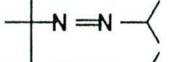


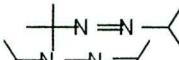
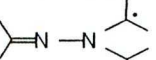

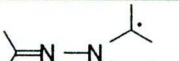
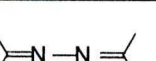









¹ A vegyületek nevének rövidítésekor általában a Rabinovitch által javasolt jelölésrendszert alkalmaztuk, de pl. az AIP a di-*i*-propil-diazén hagyományos elnevezésére utal, és ragaszkodtunk a rövidítések szöveg-formátumú adat-fájlokban, maximum 8 karakterrel való megjeleníthetőségéhez is (pl. MU2*-gyök).

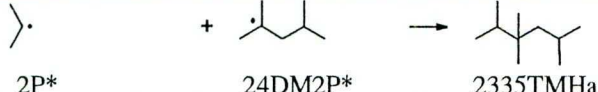

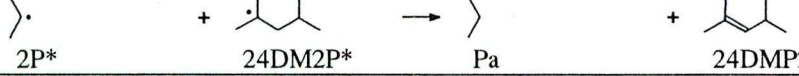

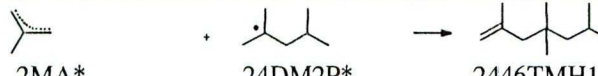
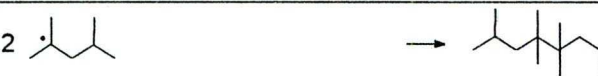
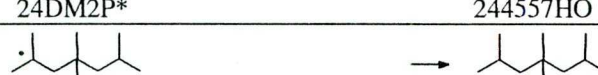
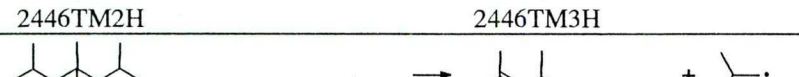

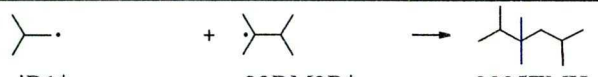
1. táblázat

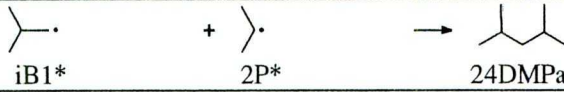
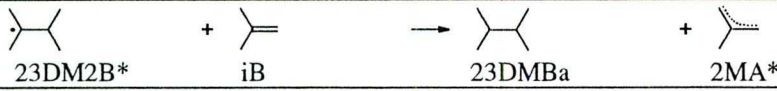
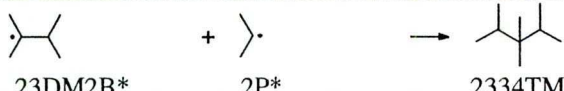

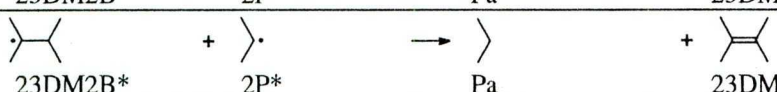
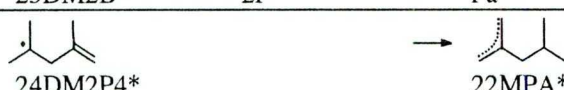
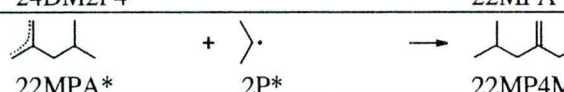
Az azo-izopropán izo-butén jelenlétében végbemenő termikus bomlásának
valószínű mechanizmusa és Arrhenius-paraméterei

	Típ. ¹		$\lg A^2$	E_a	Megjegyzés
Az 'első generációs' ³ gyökök keletkezése					
1	T	$\begin{array}{c} \text{>N=N<} \\ \text{AIP} \end{array} \rightarrow 2 \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{2P}^* \end{array} + \text{N}_2$	16,4	200,4	[25,42]
2	HA	$\begin{array}{c} \text{>} \\ \text{iB} \end{array} + \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{2P}^* \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{2MA}^* \end{array} + \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{Pa} \end{array}$	8,8	51,7	[25]
3-4	A	$\begin{array}{c} \text{>} \\ \text{iB} \end{array} + \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{2P}^* \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{24DM2P}^* \end{array}$	6,6	24,4	[49] alapján becsült adat
			12,54	113,3	
5	HA	$\begin{array}{c} \text{>N=N<} \\ \text{AIP} \end{array} + \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{2P}^* \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{>N-N<} \\ \text{MU2}^* \end{array} + \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{Pa} \end{array}$	8,9	44	[24]
6	A	$\begin{array}{c} \text{>N=N<} \\ \text{AIP} \end{array} + \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{2P}^* \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{TMEHA}^* \end{array}$	8,3	40	Becsült adat
7	HA	$\begin{array}{c} \text{>} \\ \text{iB} \end{array} + \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{24DM2P}^* \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{2MA}^* \end{array} + \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{24DMPa} \end{array}$	7	46	Becsült adat
8-9	A	$\begin{array}{c} \text{>} \\ \text{iB} \end{array} + \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{24DM2P}^* \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{2446TM2H} \end{array}$	6,6	27	[49] alapján becsült adat
			12,87	108,82	

	Típ. ¹		$\lg A^2$	E_a	Megjegyzés
		Az AIP-nál nagyobb molekulájú diazének valamint a hidrazonok keletkezése és reakciói; A 'második generációs gyökök' ³ megjelenése			
10	C (C-C)	$\text{>}\cdot$ 2P* + >N-N< MU2* \rightarrow >N=N< TMPMEDA	9,5	0	Az analóg Et-N=N-Et reakció alapján becsült adat
11	C (N-C)	$\text{>}\cdot$ 2P* + >N-N< MU2* \rightarrow >N=N< ADMEHA	9,8	0	Az analóg Et-N=N-Et reakció alapján becsült adat
12	C (C-C)	$\text{>}\cdot$ 2MA* + >N-N< MU2* \rightarrow >N=N< TMB3MEDA	9,3	0	Az analóg Et-N=N-Et reakció alapján becsült adat
13	C (N-C)	$\text{>}\cdot$ 2MA* + >N-N< MU2* \rightarrow >N=N< A2MP2MEH	9,6	0	Az analóg Et-N=N-Et reakció alapján becsült adat
14	C (C-C)	2 >N-N< MU2* \rightarrow >N=N< MU2CC	9,	0	Becsült adat
15	C (N-C)	2 >N-N< MU2* \rightarrow >N=N< MU2NC	9,5	0	Becsült adat
16	T	>N-N< TMEHA* \rightarrow > P= + >N-NH< 12DMEHA*	9	103	Becsült adat

	Típ. ¹		$\lg A^2$	E_a	Megjegyzés
17	T	 12DMEHA* \rightarrow PROD	13,5	94	Becsült adat
18	T	 TMPMEDA \rightarrow  +  + N ₂	16	200	Becsült adat
19	T	 TMB3MEDA \rightarrow  +  + N ₂	16	200	Becsült adat
20	T	 MU2CC \rightarrow  + 2  + 2 N ₂	16	200	Becsült adat
21	T	 MU2NC \rightarrow  +  + N ₂	16	200	Becsült adat
22	T	 ADMEHA* \rightarrow  + 	14	100	Becsült adat
Az 'első generációs' ³ gyökök C, D, I, T ¹ reakciói					
23	C	2  2P* \rightarrow  23DMBa	9,6	0	[47]
24	D	2  2P* \rightarrow  Pa +  P=	9,39	0	$\Delta = 0,62^4$ [25] alapján számolt adat
25	C	 2P* +  2MA* \rightarrow  24DMP1	9,38	0	$\Phi = 2,4^5$ [25] alapján számolt adat

	Típ. ¹		$\lg A^2$	E_a	Megjegyzés
26	C	 $2P^* + 24DM2P^* \rightarrow 2335TMHa$	8,85	0	A $\Phi=2$ feltételezés alapján becsült adat
27	D	 $2P^* + 24DM2P^* \rightarrow Pa + 24DMP1$	8,81	0	$\Delta = 0,92$ [25] alapján számolt adat
28	D	 $2P^* + 24DM2P^* \rightarrow Pa + 24DMP2$	7,95	0	$\Delta = 0,13$ [25] alapján számolt adat
29	C	 $2 2MA^* \rightarrow 25DMH15$	8,4	0	[48]
30	C	 $2MA^* + 24DM2P^* \rightarrow 2446TMH1$	8,25	0	A $\Phi=2$ feltételezés alapján becsült adat
31	C	 $2 24DM2P^* \rightarrow 244557HO$	7,5	0	[49] alapján becsült adat
32	I	 $2446TM2H \rightarrow 2446TM3H$	10	100	Becsült adat
33	T	 $2446TM3H \rightarrow 24DMP2 + iB1^*$	13	96	Becsült adat
		A 'második generációs' ³ gyökök részvételével lezajló C, D, I, HA, T ¹ reakciók			
34	HA	 $iB1^* + iB \rightarrow iBa + 2MA^*$	7,5	50	Becsült adat
35	C	 $iB1^* + 23DM2B^* \rightarrow 2335TMHa$	8,5	0	A $\Phi=2$ feltételezés alapján becsült adat

	Típ. ¹		$\lg A^2$	E_a	Megjegyzés
36	C	 iB1* + 2P* → 24DMPa	9,7	0	A $\Phi=2$ feltételezés alapján becült adat
37	HA	 23DM2B* + iB → 23DMBa + 2MA*	7,68	42	Becült adat
38	C	 23DM2B* + 2P* → 2334TMPa	8,75	0	A $\Phi=2$ feltételezés alapján becült adat
39	D	 23DM2B* + 2P* → Pa + 23DMB1	8,6	0	$\Delta=1,4$ [25] alapján számolt adat
40	D	 23DM2B* + 2P* → Pa + 23DMB2	8,6	0	$\Delta=1,4$ [25] alapján számolt adat
41	I	 24DM2P4* → 22MPA*	10,5	90	Becült adat
42	C	 22MPA* + 2P* → 22MP4MP1	9,5	0	Becült adat

¹ Az elemi reakciók típusára utaló rövidítések:

- A gyök addíciója $>C=C<$ ill. $-N=N-$ kötésre
- C gyökök kombinációja
- D gyökök diszproporcionálódása
- HA hidrogén-atom absztrakciója
- I izomerizáció
- T hasadási reakció

² A kinetikai paraméterek mértékegysége $(\text{mol}/\text{dm}^3)^{1-n} \text{ s}^{-1}$, ill. kJ/mol.



³ Az 'első generációs' gyökök forrása:

- 1.1. a kiindulási anyag(ok) molekuláinak bomlása
- 1.2. az 1.1. szerint keletkezett gyökök és a kiindulási anyag(ok) reakciója

A 'második generációs' gyökök forrása:

- 2.1. az 'első generációs' gyökök izomerizációja ill. bomlása
- 2.2. azoknak a termék-molekuláknak a bomlása, amelyek prekursorai között legfeljebb 'első generációs' gyökök vannak.
- 2.3. a 2.1. és 2.2. szerint keletkezett gyökök és a kiindulási anyag(ok) reakciója

Ha egy gyök több reakcióból is származtatható és így esetleg mindkét/több generációba is besorolható, akkor a mechanizmusban mint első/korábbi generációs gyök szerepel.

⁴ Δ az adott gyökpár diszproporcionálódási- és kombinációs reakciói sebességi együtthatóinak hányadosa.

- ⁵ $\Phi = \frac{k_{ij}}{\sqrt{k_{ii} k_{jj}}}$, az adott i - j gyökpárra vonatkozó kereszt-kombináció reakciósebességi együtthatójával (k_{ij} -vel) és az ön-kombinációs reakciók sebességi együtthatóival (k_{ii} -vel ill. k_{jj} -vel) értelmezett mennyiség.**

- a 2-propilgyök addícióját az AIP kettős kötésére (6), továbbá tekintetbe vettük a termék (16-17) reakcióját, bár az 12DMEHA* fogyásának részletei tisztázatlanok;
- a 2MA* és MU2*-gyök C-C kombinációját (12), valamint a MU2*-gyök N-C kombinációját és a kombinációs termékek bomlását (20-22);
- a 2P* és 2MA*-gyökök kombinációját (25), és a 24DM2P*-gyökök önkombinációját (31);
- a (8)-ban keletkező második addukt gyök, a (2446TM2H) izomerizációját és a termék bomlását (32-33);
- az iB1*-gyök kombinációs (35-36) reakcióit és a 23DM2B*-gyök reakcióit (37-40);
- végül a 24DM2P4*-gyök izomerizációját követő kombinációt (41-42).

Az 1. Táblázatban szereplő mechanizmus ugyanakkor mellőzi a [25]-ben javasolt reakciók közül az alábbiakat:

- a 24DM2P*-gyöknek az AIP-ről való H-absztrakcióját;
- a 2P* és 24DM2P*, a 2P* és iB1*, az iB1* és 24DM2P*, a 24DM2P* és 2446TM2H-gyök diszproporcionálódását valamint a 24DM2P*-gyök ön-diszproporcionálódását;
- a 24DM2P*-gyökben feltételezhető 5pt intramolekuláris H-vándorlást és a keletkező primer gyök reakcióit, ami végeredményben az utóbbiból feltehetően keletkező metilgyök szerepének elhanyagolását jelenti.

A mechanizmust bővítő reakciók létjogosultságát kémiai evidenciák nem zárják ki, és szerepeltetésüket a tájékozódó szimulációk során szerzett tapasztalataink indokolták. A [25]-höz képest új reakciók lényegében az AIP illetve a MU2*-gyök szekunder reakcióit veszik figyelembe, melyek közül több másodlagos 2P*-forrásnak tekinthető. Az 1. Táblázatban összefoglalt mechanizmus és Arrhenius-paraméterek felhasználásával viszonylag széles hőmérséklet-tartományban ($470 \leq T \leq 560$ K) illetve igen különböző $[iB]_0/[AIP]_0$ arányok mellett ($0,1 \leq [iB]_0/[AIP]_0 \leq 50$) végeztünk szimulációkat. Az egyszerű szimuláció viszonylagos megbízhatóságát mutatja, hogy - ahol az azonos re-

akciókörülmények lehetővé tették a [25]-beli kísérleti adatokkal való összehasonlítást -, a mért és számított koncentráció-értékek aránya 0,6 és 2 közé esett. Kivételt képez a két legkisebb mennyiségben keletkező mért termék, az *i*-bután és a 2,4-dimetil-2-pentén, melyekre a szóban forgó hányados a hőmérséklettel erősen változik, és szélső esetekben érteke elérte a 4-et illetve 0,1-et.



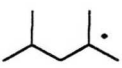

Mindezek alapján úgy véljük, a kinetikai modell és paraméterei alkalmasak arra, hogy segítségükkel bizonyos, a rendszer viselkedése szempontjából meghatározó jelenségekről legalább félkvantitatív megállapításokat tegyünk. Bizonyosra vehető, hogy a modellben szereplő reakciók igen különböző mértékben járulnak hozzá a kísérletileg mért reagensek képződési illetve fogyási sebességeihez. A modell ilyen szempontból való vizsgálata és a redukció lehetőségeinek tisztázása céljából jelenleg is folyó számításaink döntően Turányi eljárásainak [27,28] alkalmazásán alapulnak.

Külön kell szólnunk a (3-4) illetve (8-9) reakció paramétereiről. Ezen esetekben a disszociáció Arrhenius-paramétereit az addíciós lépés ismert Arrhenius-paraméterei és az egyensúlyi állandó, K_p felhasználásával határoztuk meg. Utóbbihoz az *i*-bután termokémiai adatait a Benson által bevezetett csoport-additivitás elve [29] alapján, a THERM-program [30,31,32] segítségével számítottuk. A gyökök standard képződéshőit ($\Delta_f H^\circ$) és standard entrópiáit (S°) Bozzelli módszerének [33] alkalmazásával kaptuk. Az eljárás a szénhidrogén-gyökök termokémiai paramétereit az azonos szénvázú szénhidrogén-molekula megfelelő C-H kötése homolitikus reakciójára jellemző adatokból származtatja: az "anya-molekula" és a H-atom $\Delta_f H^\circ$ -értékei valamint a szén-hidrogén kötések kötése energiái (E_{BD}) ismeretében a gyök képződéshője számítható. A H-atom lehasadásának következtében a molekula standard entrópiája illetve különböző hőmérsékleten vett moláris hőkapacitásai szintén megváltoznak. Ennek mértékét a módszer a rezgési frekvenciákban bekövetkezett változás, a rotációs gátak és a szimmetriaszám módosulása valamint a fellépő elektron-spin degeneráció figyelembevételével állapítja meg. Az eljárás végeredményben H-kötés inkrementumoknak (HBI) nevezett, gyöktípu-

sokra jellemző korrekciós tagokat állít elő, melyeket az "anya-molekula" S° és C_p értékeihez adva a gyökök termokémiai jellemzőit kapjuk.

Bozzelli módszerének alkalmazását indokolja, hogy segítségével a további tárgyalás szempontjából kitüntetett *t*-szénhidrogéngyökök prototípusára, a *t*-butilgyökre számolt termokémiai paraméterek az újabb kísérleti adatokkal [34,35] - különösen S° és C_p tekintetében - jobb egyezést mutatnak, mint azok, amelyeket Bensonnak a THERM-programba is felvett adataival kaptunk.

2. Táblázat

	Reagens			
				
$\Delta_f H^\circ /$ kJ mol^{-1}	-15,9	87,95	-22,30	-126,19
S° $/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	292,82	282,57	426,98	555,74
E_{BD} $/\text{kJ mol}^{-1}$		411,9	402,9	402,9
V_o (belső rotációs gát $/\text{kJ mol}^{-1}$)		2,9	6,3	6,3

3.2. Az azo-izopropán-bomlás Arrhenius-paramétereit terhelő szisztematikus hiba egyik forrásának vizsgálata

Az azo-izopropán izobutén jelenlétében végbemenő termikus bomlása során fellépő elemi reakciók Arrhenius-paramétereinek megadásához és a képződő gyökök termokémiai adatainak meghatározásához egyaránt fontos az iniciálási lépés (1. Táblázat, (1) reakció) sebességi állandója (k_1) Arrhenius-paramétereinek ismerete.

A folyamat sebességi együtthatójának kísérleti meghatározására felhasznált módszerek három csoportba oszthatók:

- a reagens fogyásának,

- b) a N_2 -felhalmozódásának és
- c) az iniciálási lépésben keletkező alkilgyökökből képződő termékek felhalmozódásának

követése.

Az azo-izopropán terciér H-atomjai könnyen leszakíthatók. Emiatt számolnunk kell az iniciátorból bekövetkező H-elvonással, továbbá az ilyen reakciókban keletkező gyök ($MU2^*$ -gyök) további reakcióival, melyek többek között N_2 és alkilgyök képződésére vezetnek. E reakciók az iniciálási lépés szempontjából zavaró mellékreakciónak tekinthetők.

Az (5-6,18-21) reakciók fellépése a k_1 meghatározására alkalmazott bármely, fentebb említett módszerrel kapott adatokban szisztematikus hibát okoz, amely a hőmérséklettel és az összetétellel változhat. A szóban forgó hiba nagyságának és a kísérleti paramétereiktől való függésének becslése végett az *azonos konverziókhöz* tartozó koncentráció-adatok alapján különböző, a gyakorlatban alkalmazott módszerek szerint kiszámítottuk az iniciálási reakció Arrhenius-paramétereit, melyeket összehasonlítottunk a számítások alapjául szolgáló $\lg(A/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}) = 16,4$, $E_a = 200,4$ kJ/mol input-értékekkel.

A szimuláció illetve az összehasonlítás eredményei megtalálhatók az 1. Mellékletben¹. A legfontosabb megállapításokat az alábbiakban foglaljuk össze:

- 1.1.** Az azo-izopropán termikus bomlása sebességi együtthatójának meghatározását a figyelembe vett mellékreakciók legkevesbé a N_2 -képződés követésén alapuló módszer alkalmazása esetén zavarják; e módszerrel - a választott modell alapján - a meghatározás kellő pontossággal elvégezhető *i*-butén távollétében és közepes konverziók esetén is.
- 1.2.** A fellépő szekunder reakciók miatt *i*-butén távollétében az azo-izopropán termikus bomlásának sebességi együtthatója nem határozható meg kellő pontossággal sem az azo-izopropán fogyásának, sem a termékek felhalmozódásának útján követve a reakciót. Az azo-izopropán-fogyás követése még tízszeres *i*-

¹ A tézisekben megfogalmazott eredményeinket részletező közlemények a Mellékletekben, az egyéb publikációk a Függelékben található.

butén-felesleg esetén sem ad megbízható Arrhenius-paramétereket.

- 1.3.** A termékképződés követésével kielégítő pontosságú Arrhenius-paramétereket kapunk legalább tízszeres *i*-butén-felesleg esetén, ha a konverziót állandó értéken tartjuk.

Számításaink alkalmazhatóságával kapcsolatban nem hagyható figyelmen kívül, hogy az azonos konverziónál való mintavétel követelménye a gyakorlatban csak közelítőleg teljesíthető, továbbá a fel lépő zavaró reakciókhoz rendelt Arrhenius-paramétereket kísérleti (véletlen) hiba terheli, ami a szimulációban szisztematikus hibát okoz.

3.3. Az egyensúlyi viszonyok vizsgálata a *s*-propil (2P*)-gyök izobuténre való addíciója során

A gyökös reakciók szabatos leírásához nélkülözhetetlenek az átalakulásban résztvevő gyökök termokémiai adatai, melyek kisebb gyökök esetében származhatnak közvetlen mérésből. Így az RH-kötésre jellemző disszociációs energiák különböző módszerekkel való mérése alapján számos gyök képződési entalpiáját meghatározták [36 és hivatkozásai]. Eszerint a szénhidrogéngyökök közül a metil-, etil-, *n*- és *i*-propil-, *p*- és *t*-butilgyökök, valamint a fenil-, benzil-, vinil-, etinilgyökök vizsgálata tekinthető kielégítőnek.

Nagyobb szénatomszámú gyökök esetében a termokémiai jellemzők kísérleti forrásai kizárólag kinetikai mérések, melyek között megtaláljuk az olefinek azoalkánokkal iniciált bomlására vonatkozó, Seres által kezdeményezett vizsgálatokat is [37]. Korábbi tapasztalatok szerint e rendszerekre gyakran alkalmazható az a feltevés, hogy bizonyos kitüntetett reakciókban résztvevő gyökök stacionárius koncentrációinak aránya megközelíti az egyensúlyra jellemző értéket. Ekkor az érintett gyökök kombinációs termékeinek mért felhalmozódási sebességeit felhasználva a K_p egyensúlyi állandó becsülhető, melyből a van't Hoff-ábrázolásban $\Delta_r S_T^\circ$ és $\Delta_r H_T^\circ$, illetve a moláris hőkapacitások ismeretében a standard-értékek is származtathatók. A megbízhatóan ismert CH_3 , CH_2 , CH csoportértékek felhasználásával pedig a megfelelő gyök-csoportérték számolható.

Indokolt a várakozás, hogy rendszerünkben a fenti eljárás alkalmazható a *s*-propilgyök *i*-buténre való addíciójára [38]. A végeredményben nyerhető információ, a C_t gyök-csoportérték fontosságát növeli, hogy ez az adat jelenleg csak a szóba jöhető legkisebb, *t*-butilgyökre vonatkozóan áll rendelkezésre.

Sajnos, kizárólag a kísérleti eredmények alapján nem állapítható meg, hogy az egyensúlyit megközelítő állapot feltételezése mennyiben indokolt, illetve a feltétel részleges teljesülése milyen hibát okoz a termokémiai adatok meghatározásában.

E kérdések tisztázása érdekében a szimulált koncentráció-görbék alapján kiszámoltuk a "kísérleti" K_p -értékeket, az addíció normál reakció-entalpiáját ($\Delta_r H_T^\circ$), továbbá az adduktgyök (24DM2P*) standard képződési entalpiáját ($\Delta_f H^\circ$), és az így származtatott adatokat összehasonlítottuk a megfelelő bemenő adatokkal.

A számítások illetve az összehasonlítás eredményeit a 3. Táblázat foglalja össze, melynek alapján a kiemelt sorhoz és oszlophoz tartozó hibákat az 1-2. ábra mutatja be. (Lásd a 24-25. oldalt.)

A számítások illetve az összehasonlítás eredményei alapján az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

- 1.4.** Az alkalmazott modell alapján várható, hogy a kísérleti gyakorlatnak megfelelő reakciókörülmények között a *s*-propil-gyök *i*-buténre való addíciója során kialakuló koncentrációviszonyok 80%-ot meghaladó mértékben közelítik meg az egyensúlyi állapotot.
- 1.5.** A kinetikai mérésekkel meghatározott $\Delta_r H_T^\circ$ illetve $\Delta_f H^\circ$ értékek hibájának maximuma az alkalmazott modell alapján 4,1 kJ mol⁻¹-ra, átlaga 2,5 kJ mol⁻¹-ra tehető, tehát a *t*-2,4-dimetil-2-pentil gyök képződéshőjét a kísérleti hibával összemérhető szisztematikus hiba terheli.

A hiba nagysága csekély mértékben függ az AIP-konverziótól, míg a kezdeti koncentrációk arányának függvényében $[iB]_0 / [AIP]_0 = 1$ -nél maximumot mutat. A hibák előjele minden esetben pozitív, ami

túlbecslésre utal. E körülmény további, esetlegesen a korrekció lehetőségére is kiterjedő vizsgálatokat indokol.

3. Táblázat

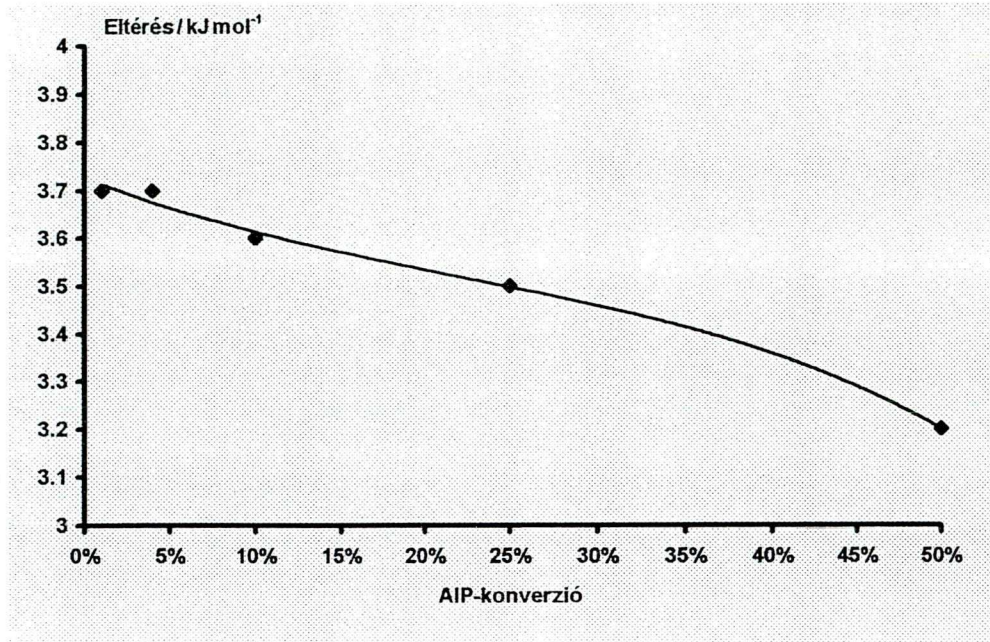
A számított normál reakció-entalpia, a 24DM2P* standard képződési entalpiája és a "kísérleti" K_p százalékos aránya az input értékhez (100 KIS/INP)

$$\Delta_r H_{T, \text{input}}^{\circ} = -93,2 \text{ kJ/mol}; \Delta_f H_{\text{input}}^{\circ} = -22,3 \text{ kJ/mol}$$

	AIP-konv. (%)	1%		4%		10%		25%		50%	
Kezd. konc.-k aránya [iB] _o /[AIP] _o	Paraméterek	Paraméter-érték	Variancia	Paraméter-érték	Variancia	Paraméter-érték	Variancia	Paraméter-érték	Variancia	Paraméter-érték	Variancia
0,1	$\Delta_r H_T^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	-93,0	0,14	-93,0	0,14	-93,0	0,13	-92,8	0,12	-92,5	0,09
	$\Delta_f H^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	-22,1	0,14	-22,1	0,14	-22,1	0,13	-21,9	0,12	-21,6	0,09
	100 KIS/INP	80,52	0,53	80,66	0,51	80,97	0,50	81,83	0,51	83,69	0,75
1	$\Delta_r H_T^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	-89,0	0,57	-89,1	0,56	-89,2	0,53	-89,4	0,45	-89,9	0,33
	$\Delta_f H^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	-18,1	0,57	-18,2	0,56	-18,3	0,53	-18,5	0,45	-19,0	0,33
	100 KIS/INP	71,00	5,25	71,25	5,19	71,78	5,07	73,21	4,75	76,20	4,21
10	$\Delta_r H_T^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	-89,5	0,49	-89,5	0,49	-89,6	0,48	-89,7	0,46	-90,0	0,43
	$\Delta_f H^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	-18,6	0,49	-18,6	0,49	-18,7	0,48	-18,8	0,46	-19,1	0,43
	100 KIS/INP	84,10	5,45	84,25	5,42	84,56	5,37	85,40	5,23	87,08	4,96
50	$\Delta_r H_T^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	-90,8	0,29	-90,8	0,29	-90,9	0,28	-91,0	0,27	-91,1	0,24
	$\Delta_f H^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	-19,9	0,29	-19,9	0,29	-20,0	0,28	-20,1	0,27	-20,2	0,24
	100 KIS/INP	85,97	3,52	86,12	3,50	86,42	3,46	87,23	3,35	88,88	3,13

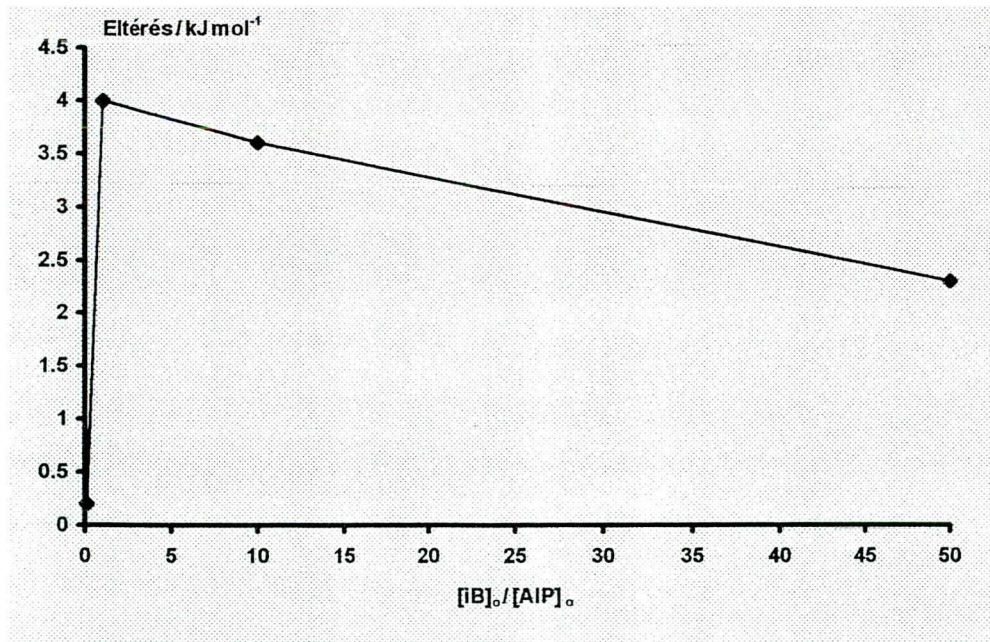
1. ábra

Az input- és a számított entalpiák eltérése $[iB]_0/[AIP]_0=10$ esetén



2. ábra

Az input- és a számított entalpiák eltérése 10%-os AIP-konverzió esetén



3.4. A gyökkoncentrációk hőmérsékletfüggésének vizsgálata

A gyökös reakciók kinetikai paramétereinek számítása során a meghatározandó paraméterek elméleti kifejezései általában összetettek és gyakran tartalmaznak gyökkoncentráció-értékeket is. A gyökkoncentrációk belefoglalása valamely bruttó kinetikai mennyiségbe azonban csak akkor engedhető meg, ha az érintett gyökkoncentrációk hőmérsékletfüggése leírható Arrhenius-típusú függvényvel.

A kérdés tisztázása érdekében megvizsgáltuk a **3.1.** fejezetben leírt módon szimulált gyökkoncentráció görbéket: Arrhenius-típusú hőmérsékletfüggésük feltételezése mely gyökök esetében, milyen feltételek mellett, milyen mértékben indokolt.

Megállapítható volt:

- 1.6.** A kiindulási anyagokból "közvetlenül" keletkező gyökök koncentrációja, az adott hőmérséklettartományban, nem extrém nagy konverzióknál elfogadhatóan - $>0,9999$ korrelációs együtthatóval jellemezhető módon - követi a linearizált Arrhenius-féle hőmérsékletfüggést. Nagyobb konverzióknál általában - de különösen az oligomer- és az azokból keletkező gyökök esetében - a feltételezés gyakorlatilag nem teljesül.

A számítások részletes eredményei megtalálhatóak a 2. Mellékletben.

Szimulációs vizsgálataink nem korlátozódtak homogén rendszerekben keletkező átmeneti termékekre, e módszerrel sikerült reális képet adnunk kontakt katalizátorok szabad és borított aktív centrumai mennyiségének változásáról is. (Lásd a 3. Mellékletet.)

4. Adszorpciós adatok felhasználása a ciklopropán Co(Na)-A zeoliton végbemenő izomerizációját jellemző paraméterek becslése során

Kinetikai paraméterek korrekt meghatározása gyakran szükségessé teszi paraméterbecslés alkalmazását. A módszer eredményessége a kísérleti adatbázis (tervezési mátrix) tekintetében nem csak attól függ, hogy elegendően nagy-e a mérési pontok száma, hanem attól is, megfelelő időpontokban történt-e a mintavétel, milyen pontos volt és mely reagensekre terjedt ki a kémiai analízis. Kísérleti nehézségek sok esetben megakadályozzák, hogy az utóbbi feltételnek is megfelelő adatbázist hozzunk létre. Így gyakran előfordul, hogy összetett kinetikai rendszer paramétereinek meghatározása céljából végzett vizsgálatokban csak a kiindulási anyag(ok) és (egyres) termékek koncentrációját tudjuk követni, ugyanakkor a közbülső termékeket érintő elemi reakciók paramétereit is becsülni kívánjuk. Ennek a - lényegében az 1. Mellékletben is vázolt - nehézségnek a paraméterbecslés szempontjából egyes paraméterek rossz identifikálhatósága lesz a következménye, ami az érintett paraméterek erős korreláltságában és nagy variációjában is megmutatkozik.

Ilyen esetekben a legkézenfekvőbb, ha lemondunk egyes elemi reakciók sebességi együtthatóinak becsléséről, és egy egyszerűbb modell alapján azok függvényeiként értelmezhető összetett paramétereket vagy látszólagos sebességi együtthatókat határozzunk meg.

A modell egyszerűsítése (részben) elkerülhető, ha a meghatározandó paraméterek között vannak olyanok, amelyekre független forrásból származó adatok, összefüggések vagy azokat pótló feltevések állnak rendelkezésre. Kétségtelen, hogy e lehetőségek közül az a legkedvezőbb, ha *azonos* rendszerre vonatkozó *kísérleti* adataink vannak.

Az utóbbi megoldásra találunk példát a 4. Mellékletben.

A fenti közlemény a ciklopropánnak (*c*-C₃H₆) propénné (C₃H₆) való, Co(Na)A-zeoliton végbemenő, zárt, recirkulációs reaktorban végrehajtott, gázkromatográfiás módszerrel követett izomerizációjára vonatkozó kísérleti adatokat [39] dolgoz fel. A JATE Alkalmazott Kémiai Tanszékén, Fejes és munkatársai által végzett kutatások már koráb-

ban is arra mutattak [40], hogy a ciklopropán e zeoliton lejátszódó átalakulása - szemben pl. a Na(Ca)Y-nal [41] - viszonylag egyszerű modellel leírható:



ahol (Z) a zeolit-katalizátor aktív centrumait - nevezetesen a Co^{2+} -ionokat [42] -, ($c\text{-C}_3\text{H}_6\text{-Z}$) illetve ($\text{C}_3\text{H}_6\text{-Z}$) pedig a megfelelő adszorbeált komponenseket jelöli.

A [40]-ben szereplő számítások alátámasztották, hogy a rendelkezésre álló kinetikai mérésekből származó kísérleti adatbázis lehetővé teszi a szorpciós folyamatokra és a felületi reakcióra jellemző sebességi együtthatók *szimultán* becslését. Célszerűnek látszott megvizsgálni, hogy a paraméterbecslés kiterjeszhető-e az aktív centrumok számára, és ha igen, a becslés eredménye szolgáltatható-e adalékként a tekintetben, hogy a katalizátorban levő összes Co^{2+} -ionok milyen hányada vesz részt a reakcióban.

Megállapítottuk, hogy

- 2.1.** A ciklopropán és a propén gázfázisbeli koncentrációjának követésével nyert adatbázis nem teszi lehetővé a (4.1)-ben szereplő 5 sebességi együttható és a katalizátor aktív centrumainak megbízható, szimultán becslését. Több paraméter erős korrelációt mutat és ilyen esetben a vonatkozó konfidencia-intervallumok nagyobbak, mint a paraméterek értéke.

A továbbiakban az adatbázist kiegészítettük Tasinak a propilén azonos zeoliton lejátszódó adszorpciójára vonatkozó mérési eredményeivel. A Langmuir-féle izotermaegyenlet alapján számolt adszorpcióegyensúlyi állandó felhasználásával 4 sebességi együtthatóra és a katalizátor aktív centrumainak mennyiségére vonatkozóan végeztünk paraméterbecslést.

- 2.2.** Az adszorpciós adatokkal kiegészített kinetikai mérési eredmények felhasználásával kielégítően elvégezhető a sebességi együtthatók és a katalizátor aktív centrumai számának becslése. Az alkalmazott Nelder-Mead és Fletcher-Powell eljárások közül az előbbi minden esetben konvergált, és az így nyert optimális paraméterekre teljesült, hogy a 90%-os szignifikancia-szinthez

tartozó konfidencia-intervallumuk csak kivételesen érte el a paraméter-értékek 75%-át, a korrelációs együttható egy paraméter-pár kivételével nem haladta meg a 0,47-et és a becslés standard deviációja a kromatográfiás analízis $\pm 0,01$ mmol hibájának kétszerese alatt maradt. A számításokban kitüntetett paraméterre, a katalizátor aktív centrumainak számára vonatkozó becslés tekintetében pedig kifejezetten kedvezőek a fenti adatok.

A becslés jellemzői megfelelnek a kinetikai paraméterek meghatározásával szemben támasztott reális igényeknek, az így kapott eredményeket megbízhatóknak fogadhatjuk el. Elemzésük több, a 4. Mellékletben részletezett kinetikai következtetés levonását tette lehetővé.

A 4. Mellékletben beszámoltunk egy, az optimum statisztikai elemzését bizonyos esetekben egyszerűsítő megoldásról is. Az optimum legfontosabb statisztikai jellemzőinek forrása az optimumban vett Hesse-mátrix (\mathbf{H}):

$$\mathbf{H}(\hat{\mathbf{p}}) = \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \mathbf{p}^2} \right|_{\mathbf{p}=\hat{\mathbf{p}}}$$

ahol S a hibanégyzet-összeg, mely a paraméterek $\hat{\mathbf{p}}$ -értékénél veszi fel minimumát. \mathbf{H} pontos számításához az elméleti függvény \mathbf{p} -szerinti második deriváltjai szükségesek. Ha elegendő $\mathbf{H}(\hat{\mathbf{p}})$ ismerete, akkor - elegendően kicsiny hibavektor esetén - \mathbf{H} jól közelíthető az elméleti függvény, $\mathbf{y} = \mathbf{f}(t, \mathbf{c}, \mathbf{p})$ első deriváltjainak felhasználásával:

$$\mathbf{H}(\hat{\mathbf{p}}) \cong \left. \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{p}} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{p}} \end{pmatrix} \right|_{\mathbf{p}=\hat{\mathbf{p}}} \quad (4.2)$$

A szóban forgó első deriváltak számítása is nehézkes azonban, ha - mint a legtöbb esetben - azokat csak differenciálegyenlet-rendszer (DER) számításigényes numerikus integrálásával kaphatjuk meg. Egyrészt lényegesen nagyobb DER-t kell megoldani: $\dim(\mathbf{f}) = n$ és $\dim(\mathbf{p}) = m$ esetén a DER mérete n -ről $n \times (m+1)$ -re nő. Másrészt, ha nem csak

tömeghatás-típusú sebességi egyenleteink vannak, illetve ha megmaradási-összefüggéseket is felhasználunk n csökkentése és a megoldás stabilitásának növelése érdekében, akkor az eljárás nem automatizálható, a kódolás fáradságos és nehézkes.

Ha a paraméterbecslés során direkt-kereső (pl. szimplex) eljárást alkalmazunk, és így a $\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{p}}$ -deriváltak számítása az optimalizáláshoz nem lenne szükséges, csupán \mathbf{H} (4.2) szerinti előállításához, eredményesen alkalmazható az alábbi közelítés:

A konfidencia-intervallumokra vonatkozó lineáris közelítés során kihasználjuk, hogy a valódi optimumot $(1-p)$ valószínűséggel tartalmazza a korrelációs ellipszoid [43]:

$$(\mathbf{p} - \hat{\mathbf{p}})^T \mathbf{H} (\mathbf{p} - \hat{\mathbf{p}}) = 2s^{*2} t_{p/2}^2$$

amelyben s^* a becsült standard deviáció, $t_{p/2}$ a megfelelő szabadsági fokú Student-eloszlás $p/2$ -hez tartozó kritikus értéke.

Tapasztalatunk szerint:

2.3. A paraméterbecslés statisztikai elemzése során az elméleti függvény paraméterek szerinti deriváltjainak előállítása nélkül is jól becsülhetők a paraméterek konfidencia-intervallumai: a paraméter-térben az optimumból a paraméter-tengelyek és szögfelezőik irányában "területfelderítést" végezve egyszerűen megkereshetők a korrelációs ellipszoid adott irányban elhelyezkedő pontjai. Az így talált pontpárok megfelelő vetületeinek vizsgálatával becslést adhatunk a paraméterek konfidencia-intervallumaira.

Az eljárás lényege: ha a tengely-irányban talált pontpárokat az adott paraméter-tengelyre, két paraméter-tengely szögfelezői irányában talált pont-párokat pedig mindkét érintett tengelyre vetítjük, a keletkező vetületek maximuma jól közelíti az érintett paraméterek $(1-p)$ szignifikancia-szinthez tartozó konfidencia-intervallumait. (Lásd a 3. ábrát a 4. Mellékletben.)

5. A metanol oxidatív dehidrogénezésének vizsgálata

A kémiai reaktorok modellezését tárgyaló irodalomban az egyik legalaposabban tanulmányozott kérdés az exoterm reakciókat megvalósító csőreaktorokban kialakuló hőmérsékletprofilok vizsgálata. Sok esetben az az optimalizálás célja, hogy kiszámítsuk, milyen profilok mellett lesz maximális a termelés egy konszekutív reakció köztitermékére vonatkozóan. A számítások eszköztára gazdag [12], az optimális profilok megvalósítása azonban nehéz feladat, különösen, ha a kialakítandó hőmérséklet a katalizátorágy tengelye mentén nem állandó, illetve ha a katalizátorágy néhány centiméteres magassága nem teszi lehetővé a rétegek közötti hűtés alkalmazását. Ilyen esetekben kedvező lehet az a szabadalmakból [44, 45] ismert megoldás, amely előírja, hogy a katalizátorágnak több, egymással érintkező rétegből kell állnia. E rétegek mindegyikét meghatározott átlagos szemcseméret jellemzi.

Vizsgálataink során egy ily módon kialakított, a metanol oxidatív dehidrogénezését megvalósító reaktor szimulációját és optimalizálását végeztük el. Eredményeinket az alábbiakban foglaljuk össze:

- 3.1.** Elkészítettük a metanol oxidatív dehidrogénezését színezüst katalizátor alkalmazásával megvalósító reaktor matematikai modelljét. Figyelembe vettük az áramló gázban és a katalizátor felületén végbemenő reakciókat, a fázisok közötti hőátadást és a több, egymással érintkező, különböző szemcseméretű rétegből álló katalizátorágyban végbemenő hővezetést.
- 3.2.** A modell integrálhatósága érdekében a katalizátorágyban kialakuló hőmérséklet-gradiens kezdeti értékére reális becslést tudtunk adni, felhasználva, hogy a katalizátor legfelső rétegéből kiinduló sugárzásos hőáramsűrűség egyenlő az odaérkező konduktív hőáramsűrűséggel.

A modell integrálásával kiszámítottuk a reaktorban kialakuló hőmérséklet valamint metanol- és formaldehid-koncentráció profilokat.

Ezek elemzésével megállapítottuk:

- 3.3.** Az oxidációs folyamatokkal jellemezhető "forró zóna" és a kizárólag dehidrogénezésnek helyet adó "hideg zóna" mellett a harmadik, "termikus zóna" is fontos a reakció szempontjából. Itt ugyan a kémiai reakciók sebessége már nem számottevő, de innen a gáz által a katalizátorágyban átadott hőnek hővezetés révén vissza kell jutnia a "hideg zónába".
- 3.4.** A Pontrjagin-elv alkalmazásával kiszámítottuk, milyen koncentráció- illetve hőmérséklet-profilokkal jellemezhető a maximális formaldehid-hozamot nyújtó reaktor, és milyen axiális szemcseméret-eloszlással lehet megvalósítani ezt az optimális működési módot. Ha az ezüst-szemcsék mérettartománya 0,5-2 mm, akkor a "forró zónában" 2 mm, a "hideg zónában" 0,5 mm, a "termikus zónában" ismét 2 mm átmérőjű szemcséket kell alkalmazni. Az állandó szemcseméretű katalizátorágyval működő reaktorral összehasonlítva a termelés legalább 2,5%-kal nagyobb.
- 3.5.** A fenti elrendezés előnyeit azzal magyarázhatjuk, hogy ez gondoskodik a "forró zónában" felmelegedő gáz "hideg zónabeli" viszonylag gyors lehűléséről, ezáltal csökken a termék formaldehid homogén bomlásának sebessége. A "termikus zónában" található szemcsék nagyobb mérete pedig a katalizátorágyban lezajló, "hideg zónába" irányuló hővezetésnek kedvez.
- 3.6.** A reaktor modelljébe szisztematikusan változtatott értékű paramétereket helyettesítve, az így számolt profilok vizsgálata arra mutat, hogy az alkalmazott feltevésekkel jellemezhető reaktorokban a több, egymással érintkező, különböző szemcseméretű rétegből álló katalizátorágy alkalmazásától akkor várható előny, ha a rendszerben nem elhanyagolható sebességgel homogén reakciók is lejátszódnak.

A számítások részletei és diszkussziója megtalálhatóak az 5. Mellékletben. A közlemény a mellékelt doktori értekezésemben is tárgyalt rendszer vizsgálatáról számol be egy általánosabb modell alap-

ján, amely nem használja ki a dugattyúszerű áramlásra vonatkozó egyszerűsítő feltevést.

6. Összefoglalás

Dolgozatomban három, kémiai értelemben különböző rendszer számítógépes vizsgálatának néhány eredményét mutattam be. A számítások sztatikus rendszerekben végzett, a gázfázisban jelen levő stabil reagensek koncentrációját követő kinetikai- illetve adszorpciós méréseken alapultak. Kísérletet tettünk arra, hogy az e mérésekben rejlő közvetett információk alapján következtessünk a reakciókban keletkező köztitermékek tulajdonságaira, amihez adaptált illetve saját fejlesztésű szimulációs és optimalizáló számítógépes eljárásokat használtunk. Vizsgálatainkat laboratóriumi kísérletek során illetve az ipari gyakorlatban felvetődött kérdések iniciálták. A javasolt válaszok néhány vonatkozásban hozzájárulhatnak a tanulmányozott jelenségekre vonatkozó részletesebb kép kialakításához és megerősíthetik, hogy a számítógépes módszereknek nem csak teoretikus modellek, illetve alaposan felderített mechanizmusú reakciók részleteinek vizsgálata esetében van létjogosultságuk, hanem a kísérleti eljárások kiegészítőjeként is célszerűen alkalmazhatók.

Köszönetnyilvánítás

Hálás köszönettel tartozom munkahelyi és szakmai vezetőmnek, Seres László DSc egyetemi tanárnak, a JGYTF Kémia Tanszéke vezetőjének, akinek bátorítása, egyaránt értékes szakmai és emberi segítségével nélkül nem jöhetett volna létre ez a dolgozat.

Köszönöm Fejes Pál DSc egyetemi tanárnak, aki a JATE Alkalmazott Kémiai Tanszékének vezetőjeként lehetővé tette, hogy munkatársaként kezdhessem el ismerkedésemet a számítástechnika kémiai alkalmazásaival.

Köszönet illeti Dr. Mécs Imrét, a biológia tudomány kandidátusát, aki a JATE Biotechnológiai Tanszékének vezetőjeként önzetlenül támogatta, hogy biológiai területen dolgozva is folytathassam a kémiai problémák számítógépes vizsgálatát.

Külön köszönettel tartozom Varga Károly DSc egyetemi tanárnak, aki hallgató korom óta folyamatosan figyelemmel kíséri és sokoldalú segítségével támogatja munkámat, és akinek ma is hálás tanítványa vagyok.

Hivatkozások

- [1] Varga Károly: Számítógépi módszerek szerepe heterogén katalitikus reakciók kinetikájának és mechanizmusának felderítésében; Akadémiai doktori értekezés, Szeged (1990).
- [2] T. Bérces and F. Márta: Activation Energies for Metathesis Reactions of Radicals; in: Chemical Kinetics of Small Organic Radicals II. p. 75, (Ed. Zeev B. Alfassi), CRC. Press, Boca Raton, Florida, (1988).
- [3] K. Héberger, S. Kemény and T. Vidóczy: On the Errors of Arrhenius Parameters and Estimated Rate Constant Values; Int. J. Chem. Kinet., **19**, 171 (1987).
- [4] L. F. Shampine and C. W. Gear: A User's View of Solving Stiff Ordinary Differential Equations; SIAM Review, **21**, No 1. (1979).
- [5] C. W. Gear: The Automatic Integration of Ordinary Differential Equations; Comm. of the ACM, **14**, 176, 185 (1971).
- [6] J. Villadsen and M. Michelsen: Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation; Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1978).
- [7] T. Turányi: KINAL - A Program Package for Kinetic Analysis of Reaction Mechanisms; Computers Chem. **14**, 253 (1990).
- [8] Fejes Pál, Kutsán György, Varga Károly: Operációkutatási módszerek; (in: Számítástechnika a vegyiparban; Szerk.: Pallai Iván); Tudományszervezési és Informatikai Intézet, Budapest (1985).
- [9] J. A. Nelder and R. Mead: Computer J., **8**, 308 (1965).
- [10] R. Fletcher and M. J. D. Powell: A Rapidly Convergent Descent Method for Minimization; Comput. J., **6**, 163 (1963).
- [11] Pontrjagin, Boltyanskij, Gramkrelidze, Miscsenko: Optimális folyamatok elmélete; Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó, Budapest (1968).
- [12] Bojarinov, A. I., Kafarov, V. V.: Optimalizálás a vegyiparban; Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1973).
- [13] I. Safarik and O. P. Strausz: The Thermal Decomposition of Hydrocarbons. Part 1, *n*-Alkanes (C ≥ 5); Res. Chem. Intermed. **22**, No. 3, 275 (1996).
- [14] T. Bérces, T. Turányi, L. Haszpra: The kinetics of reactions occurring in the unpolluted troposphere I. Formulation of reaction mechanism; Acta Chim. Hung., **122**, 147-161(1986).

-
- [15] M. J. Pilling, T. Turanyi, K. J. Hughes, A. R. Clague: The Leeds methane oxidation mechanism; <http://www-phch.chem.elte.hu/turanyi/Combustion.html#MethMech>
- [16] P. Dagaut, J. C. Boettner, M. Cathonnet: Kinetic Modeling of Ethanol Pyrolysis and combustion; *J. Chim. Phys.* **89**, 867 (1992).
- [17] W. G. Mallard, F. Westley, J. T. Herron, R. F. Hampson, D. H. Frizzell NIST Chemical Kinetics Database: Version 6.0
- [18] Chemical Kinetics of Small Organic Radicals I-II. (Ed. Zeev B. Alfassi), CRC. Press, Boca Raton, Florida (1988).
- [19] T. Körtvélyesi and L. Seres: Thermal Reaction of the Isopropyl Radical with 2,3-Dimethylbut-2-ene *J.C.S. Faraday Trans.* **88**, 2445 (1992).
- [20] M. Görgényi, T. Körtvélyesi and L. Seres: Reaction of Methyl Radicals with Azoethane *J.C.S. Faraday Trans.* **89**, 447 (1993).
- [21] L. Seres, R. Fischer, K. Scherzer and M. Görgényi: Thermal Decomposition of Azoisopropane in the Presence of (E)- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$; Reactions of the $2\text{-C}_3\text{H}_7^\bullet$ Radical *J.C.S. Faraday Trans.* **91**, 1303 (1995).
- [22] T. Körtvélyesi and L. Seres: AM1 Studies on Methyl Radical Additions to C=N and N=N Double Bonds in (di)Aza olefins; *React. Kinet. Catal. Lett.* **56**, 371 (1995).
- [23] A. Péter, G. Ács and P. Huhn, *Int. J. Chem. Kinet.*, **16**, 767 (1984).
- [24] A. Péter, G. Ács and P. Huhn, *Int. J. Chem. Kinet.*, **16**, 781 (1984).
- [25] Görgényi Miklós: Reakciókinetikai adatok meghatározása azoalkánok, i-butén és transz-2-butén iniciált bomlásában; Kandidátusi értekezés, Szeged (1991).
- [26] J. H. Georgakakos, B. S. Rabinovitch and C. W. Larson, *Int. J. Chem. Kinet.*, **3**, 535 (1971).
- [27] S. Vajda, P. Valkó and T. Turányi: Principal Component Analysis of Kinetic Models; *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 55 (1985).
- [28] T. Turányi: Reduction of Large Reaction Mechanisms; *New J. Chem.*, **14**, 795 (1990).
- [29] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, John Wiley, New York (1976).
- [30] Edward R. Ritter, Joseph W. Bozzelli: THERM, Thermo Estimation for Radicals and Molecules (Revision 4.21) (1991).
- [31] Edward R. Ritter, Joseph W. Bozzelli: THERM: Thermodynamic Property Estimation for Gas Phase Radicals and Molecules; *Int. J. Chem. Kinet.*, **23**, 767 (1991).

-
- [32] Edward R. Ritter, Joseph W. Bozzelli: THERM: A Computer Code for Estimating Thermodynamic Properties for Species Important to Combustion and Reaction Modeling; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **31**, 400 (1991).
- [33] Tsan H. Lay, Joseph W. Bozzelli, Anthony M. Dean and Edward R. Ritter: Hydrogen Atom Bond Increments for Calculations of Thermodynamic Properties of Hydrocarbon Radical Species; *J. Phys. Chem.*, **99**, 14514, (1995).
- [34] Tsang, W. J.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**, 1 (1990).
- [35] A. Burcat and B. McBride: 1994 Ideal Gas Thermodynamic Data for Combustion and Air-Pollution Use; Israel Institute of Technology (1993).
- [36] J. Berkovitz, G. B. Ellison and D. Gutman: Three Methods To Measure RH Bond Energies; *J. Phys. Chem.*, **98**, 2744 (1994).
- [37] Seres László: Olefinek és azoalkánok termikus és iniciált termikus bomlásának mechanizmusa; reakciókinetikai adatok meghatározása; Akadémiai doktori értekezés, Szeged (1994).
- [38] L. Seres, M. Dinse, K. Scherzer and M. Görgényi: The Azo-isopropane-Initiated Thermal Reaction of Isobutene; enthalpy of Formation of the Radical $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$; közlésre előkészítve
- [39] P. Fejes, I. Kiricsi, Gy. Tasi, K. Varga: Isomerization of Cyclopropane over Co(II)-exchanged A-type Zeolites; *Acta Phys. et Chem. (Szeged)*, **31**, 405 (1985).
- [40] P. Fejes, I. Kiricsi, K. Varga, H. Förster and J. Seebode: Skeletal isomerization of cyclopropane over Co(Na)-A zeolites. A comparison of kinetic data obtained by i.r. spectroscopic and reactor measurements; *Zeolites*, **5**, 365 (1985).
- [41] P. Fejes, I. Hannus, I. Kiricsi, and K. Varga: Investigation of the Skeletal Isomerization of Cyclopropane on NaY Modified by Elementary Na; *Acta Phys. et Chem. (Szeged)*, **24**, 119 (1978).
- [42] J. Seebode: Diplomarbeit; Universität Hamburg (1981).
- [43] J. V. Beck and K. J. Arnold: Parameter Estimation in Engineering and Science, Chapter 6-7; John Wiley and Sons, New York (1977).
- [44] 1 231 229 NSZK szabadalom.
- [45] 2 444 586 NSZK szabadalom.
- [46] Perona, M. J., Beadle, P. C., Golden, D. M.: Very Low-Pressure Pyrolysis. IX. The Decomposition of Azoethane, Azoisopropane, and 2,2-Azoisobutane; *Int. J. Chem. Kinet.* **5**, 495 (1973).
- [47] Warnatz, J.: Rate coefficients in the C/H/O system Combustion Chemistry (ed. W.C. Gardiner, Jr.) Springer-Verlag, New York 1984, p. 197

-
- [48] Tsang, W.: Pyrolysis of 2,4-Dimethylhexene-1 and the Stability of Isobutenyl Radicals *Int. J. Chem. Kinet.*, **5**, 929 (1973).
- [49] Görgényi, M., Seres, L.: Rate constant of unimolecular decomposition of the radical $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; *React. Kinet. Catal. Lett.*, **48**, 379-384 (1992).