

Reakciókinetikai összefüggések paramétereinek azonosítása mérési adatok alapján

Bánhidi Ilona Mária, Papp Anita, Poropatich Ádám

Témavezető: Varga Tamás

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Folyamatmérnöki Intézeti Tanszék

Absztrakt

Egy rendszer tervezése során fontos az abban lezajló folyamatok sebességének ismerete, ugyanis ez alapján tudjuk elvégezni egy berendezés főbb méreteinek meghatározását, azaz tervezését. A szakmai munka során olyan eszközök kifejlesztése a feladat, amely támogatja a tervezés ezen szakaszát, azaz alkalmas arra, hogy mérési adatokból a megfelelő információkat kinyerjük. A munka során elsősorban a reakciórendszerek mechanizmusának és azok sebességét leíró matematikai összefüggések paramétereinek meghatározására szolgáló módszerek megismerése és összehasonlítása a feladat. Az utóbbi feladat a paraméteridentifikálás, míg az előző a struktúraidentifikálás tématerületéhez tartozik. A paraméteridentifikálás lényege egy feltételes szélsőérték feladat megoldása, amely esetünkben a feltételezett reakciókinetikai összefüggésekkel számolt és a mért adatok összehasonlításával kapott modellhiba minimalizálását jelenti, a kinetikai paraméterterek módosításával. A struktúraidentifikálás feladata a változók közötti összefüggések feltárása és formalizálása, ami esetünkben a mérési adatok alapján az egyes komponensek közötti kapcsolatok feltárását, azaz a reakciómechanizmus meghatározását jelenti. A szakmai munkánk első szakaszában a következő feladatok elvégzése a fő célunk:

- az alapfogalmak megismerése;
- a fejlesztéshez alkalmazott MATLAB programcsomag megismerése;
- az irodalomban fellelhető szélsőérték-kereső algoritmusok összegyűjtése, dokumentálása;
- az algoritmusok leképezése a választott programozási nyelvben;
- MATLAB és a Microsoft EXCEL programok összekapcsolásának megismerése;
- A MATLAB programban implementált szélsőérték-kereső algoritmusok kezelésének megkönnyítésére grafikus kezelőfelület készítése.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondunk a TAMOP-4.2.2-08/1/2008-0018 (Élhetőbb környezet, egészségesebb ember - Bioinnováció és zöldtechnológiák kutatása a Pannon Egyetemen, MK/2) projekt anyagi támogatásáért.

Köszönjük témavezetőnknek, Varga Tamásnak, továbbá Tóth László Richárd vegyészmérnök szakos hallgatónak és Szabó Péter vegyész mesterszakos hallgatónak a munkánk során nyújtott segítséget és az általuk ajánlott könyveket.

Tartalomjegyzék

Bevezetés

1. Reakciókinetika

1.1. Reakciósebesség

1.1.1. Adatok kiértékelési módszerei

1.1.1.1. Integrált összefüggéseket alkalmazó módszer

1.1.1.2. Nagy feleslegben alkalmazott reaktánsok módszere

1.1.1.3. A felezési idők módszere

1.1.1.4. Differenciális módszer

1.1.2. A klasszikus módszerek összehasonlítása

1.1.3. A reakciósebesség hőmérsékletfüggése

1.1.4. Kísérleti módszerek

1.1.4.1. Relaxációs módszerek

2. Általunk feldolgozott cikkek rövid ismertetése és a velük kapcsolatban felmerült módszerek tárgyalása

2.1. A progeszteron és az ózon reakciójának kinetikai és szerkezeti vizsgálata

2.1.1. Tömegspektrometria

2.1.2. Ultraibolya-látható (UV-VIS) spektroszkópia

2.1.3. Folyadékkromatográfia, HPLC

2.2. Izotermikus kinetikai eredmények használata a polipropilén-pirolízis kinetikai hármásának megállapítására

2.3. A reakciómechanizmus meghatározása növekvő hőmérséklet esetén a DTG görbe alakja szerinti kinematikai ismeretek alapján

2.3.1. Termogravimetria

2.3.2. Derivatív termogravimetria

3. Összefoglaló az eddig elvégzett munkánkról

Összefoglalás

Irodalomjegyzék

Bevezetés

Szakmai munkánk megírása során általánosságban tárgyaljuk a reakciókinetika témakörét, majd rátérünk a reakciósebesség fogalmára és hőmérsékletfüggésére, a reakciósebességi állandó definíciójára és az ezzel kapcsolatban álló mérési adatok néhány kiértékelési módszerére. A kémiai reakciók időbeli lefolyásának vizsgálata azért fontos, mert vannak reakciók, amelyeknek a sebességétől például az üzemi berendezések termelékenysége nagyban függ és kívánatos, hogy gyorsan, nagy sebességgel, minél nagyobb mértékben játszódjék le a reakció, más esetekben pedig – például a korrózió esetén – a sebesség minél kisebbre csökkentése a cél.

A reakciókinetikáról szóló rész után három, egyéni feldolgozásra került cikk tartalmát foglaljuk össze, s ennek keretén belül ismertetünk néhány, a cikkekkel kapcsolatban felmerült módszert.

Végezetül összegezzük az elmúlt fél év során általunk megoldott feladatokat, a témával való ismerkedésünk folyamatának gyakorlati tevékenységét, melynek végső célja egy, a MATLAB programban implementált szélsőérték-kereső algoritmusok kezelésének megkönnyítésére szolgáló grafikus kezelőfelület készítése.

1. A reakciókinetika

A reakciókinetika a kémia alapvető része. A kémia a reakciók tudománya, ezért azok lejátszódásának sebessége (kinetikája) központi jelentőségű. A kinetikai kísérletek eredményei (azaz a reakció sebessége és a sebességi együtthatók) sokféleképpen hasznosíthatók.

– Számos fontos kémiai folyamat, mint pl. a pirolízis vagy a biológiai erjedés nagyon sok reakciólépésből áll. Ha ezeket a folyamatokat teljesen meg akarjuk érteni, akkor minden egyes lépés sebességi együtthatóját, illetve azok hőmérsékletfüggését ismernünk kell. Ezek ismeretének hatalmas gyakorlati jelentősége lehet, pl. hatékonyabb pirolizáló kemencéket tervezhetünk vagy növelhetjük a biológiai erjedés sebességét.

– A kísérleti módszerek fejlődése lehetővé tette az elemi reakciók sebességének részletes tanulmányozását. Ezen reakciók hőmérséklet-, illetve nyomásfüggése betekintést enged a molekuláris mechanizmusok történéseibe.

A reakciókinetika tehát mind gyakorlati, mind tudományos szempontból rendkívül fontos információk tömegét szolgáltatja, és ez csak két kiragadott példa arra vonatkozóan, miért nagyon érdekes ez a tudományág, és miért tanulmányozzák azt olyan behatóan.

1.1. A reakciósebesség

A reakciókinetika alfája és ómegája a kémiai reakciók sebességének meghatározása. A tudományág eredete az 1850-ben Wilhelmy által elvégzett kvantitatív mérésekre nyúlik vissza. A reakciósebességek tanulmányozása viszonylag lassú, bár a Wilhelmy által végzett kísérlet reakciójánál gyorsabb reakciók sebességének mérésére korlátozódott egészen a múlt század közepéig, amikor több olyan kísérleti módszert is kifejlesztettek, amelyek lehetővé tették egyre bomlékonyabb részecskék tanulmányozását egyre rövidebb időskálán (manapság lehetséges a reakciók tanulmányozása 10^{-12} s-nál rövidebb időskálán). Az utóbbi időben a kinetikusok kihasználják az elektronika gyors fejlődését, a lézereket, az egyre érzékenyebb detektálási módszereket, miközben mikroszámítógépekkel irányított mérések lehetővé teszik a megbízható adatgyűjtést is.

1.1.1. Adatok kiértékelési módszerei

A reakciósebesség meghatározására szolgáló kísérleti módszerek mellett fontos az is, hogy hogyan lehet a kísérleti adatokból meghatározni a reakciórendet és a sebességi együtthatót. A kísérleti adatok rendszerint a reaktánsok vagy termékek koncentrációjával kapcsolatos mennyiségek az idő függvényében. Az adatok kiértékelésére több hagyományos módszert is használhatunk.

1.1.1.1. Integrált összefüggéseket alkalmazó módszer

Elsőrendű reakciók esetén a sebességi egyenlet a következő alakban írható fel:



$$-da/dt = ka$$

Ebből integrálással a következő egyenletet kapjuk:

$$\ln(a_0/a) = kt$$

ahol a_0 az A koncentrációja a $t=0$ időpillanatban. Hasonló egyenleteket írhatunk fel más reakciórendek esetén is.

Rend	da/dt	kt	k egysége
0	-k	(a ₀ -a)	mol dm ⁻³ s ⁻¹
1	-ka	ln(a ₀ /a)	s ⁻¹
2	-ka ²	(1/a)-(1/a ₀)	dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
3	-ka ³	(1/2a ²)-(1/2a ₀ ²)	dm ⁶ mol ⁻² s ⁻¹

1. táblázat: A sebességi egyenletek differenciális és integrált alakja.

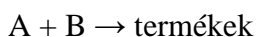
Az egyenletek ugyanazon reaktánsra vagy sztöchiometriailag ekvivalens reagensekre vonatkoznak, ha ez utóbbiaknak azonos a kezdeti koncentrációjuk. Ha a kezdeti koncentrációk nem azonosak, akkor bonyolultabb kifejezéseket kapunk.

Ha a reaktánsok koncentrációját mérjük az idő függvényében, az adatok leírhatók az *1.táblázat* harmadik oszlopában található kifejezések valamelyikével, feltéve, hogy a reakció rendje egész. Ha azt gyanítjuk, hogy a reakció elsőrendű, akkor a koncentráció természetes alapú logaritmusát az idő függvényében ábrázoljuk, és azt várjuk, hogy a pontok egy egyenes mentén helyezkednek el, amelynek a meredeksége $-k$. Ha azt feltételezzük, hogy a reakció másodrendű, akkor $(1/a)$ -t ábrázoljuk az idő függvényében, és így tovább.

1.1.1.2. Nagy feleslegben alkalmazott reaktánsok módszere:

Ha a reaktánsok száma egynél nagyobb, az integrált sebességi egyenlet bonyolulttá válik. Ilyen esetben szokásos úgy egyszerűsíteni a helyzetet, hogy az egyik reaktáns kivételével a többi olyan nagy feleslegben van jelen a reakcióelegyben, hogy koncentrációja a reakció során állandónak vehető. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy a kezdeti koncentrációjuknak legalább 10 a_0 -nak kell lennie, vagy lehetőség szerint 100 a_0 -nak, bár gyakorlati okokból, mint pl. a korlátozott oldhatóság, ez nem mindig valósítható meg.

A fenti körülmények között az A-ra vonatkoztatott rendet az *1.táblázatban* található integrált sebességi egyenletekkel határozzuk meg. Például:



$$-da/dt = ka^{\alpha}b^{\beta} = k'a^{\alpha}$$

ahol $k' = kb_0^{\beta}$ és b_0 a B kezdeti koncentrációja, amelyről feltételezzük, hogy a reakció során állandó. Ezt követően β -t, a B-re vonatkoztatott rendet b_0 változtatásával határozhatjuk meg, mivel a $\log k'$ értékek $\log b_0$ függvényében történő ábrázolásának β meredekségű egyenest kell adni.

1.1.1.3. A felezési idők módszere:

Egy reakció felezési idejének ($t_{1/2}$) azt az időt nevezzük, amely alatt a kiindulási anyag(ok) fele elfogy avagy a kiindulási koncentráció a felére csökken. Kiszámíthatjuk $t_{1/2}$ -t, ha az *1.táblázat* harmadik oszlopába $a=a_0/2$ -t helyettesítünk és ezt egyenlővé tesszük $kt_{1/2}$ -del. Egy elsőrendű reakcióra:

$$\ln((a_0/2)/a_0) = -kt_{1/2}, \text{ ezért } t_{1/2} = (\ln 2)/k$$

Az így kapott kifejezések néhány egész rend és egy általános α rend esetén a *2.táblázatban* megtalálhatók. A felezési idő mindig fordítottan arányos a reakciósebességi állandóval, és a kezdeti koncentrációtól való függése a reakció rendjével változik, ezért ezek az összefüggések mind a reakció rendjének, mind a sebességi együtthatónak a meghatározására alkalmazhatók. Ennek két módszere ismeretes:

– Nyomon követhetjük a reakciót több felezési időn keresztül, és megvizsgálhatjuk az egymást követő felezési idők függését a felezési idő kezdetén mért koncentrációtól.

– Több kísérletet végezhetünk, mindegyiket különböző kiindulási koncentrációval, és megmérhetjük az első felezési időt mindegyik kísérletben.

Reakciórend	$t_{1/2}$
0	$a_0/(2k)$
1	$(\ln 2)/k$
2	$1/(ka_0)$
3	$3/(2ka_0^2)$
α	$(2^{\alpha-1}-1)/((\alpha-1)ka_0^{\alpha-1})$

2. táblázat: Felezési idők kifejezései.

1.1.1.4. Differenciális módszer

Ha az általánosított sebességi egyenletet $t=0$ -nál

$$da_0/dt = ka_0^\alpha b_0^\beta \dots$$

logaritmáljuk, az eredmény:

$$\log(da_0/dt) = \log k + \alpha \log a_0 + \beta \log b_0 + \dots$$

Ha különböző a_0 koncentrációk esetén (b_0 -t és a többi koncentrációt állandó értéken tartva) megmérjük a kezdeti sebességeket, meghatározhatjuk α -t, az A-ra vonatkoztatott rendet, illetve, ha b_0 -t változtatjuk, akkor β -t határozhatjuk meg.

Ez az úgynevezett kezdeti sebességek módszere hasznos lehet összetett reakciók mechanizmusának felderítésekor, amelyek esetében a reakció sebessége függhet a termékek koncentrációjától (pl. a H_2/Br_2 rendszerben a termék HBr koncentrációjának növekedése lassítja a reakciót és megváltoztatja a brómra vonatkoztatott rendet.) A reakció kezdetén a termékek koncentrációja még rendkívül kicsi, ezért hatásuk a reakcióra nézve elhanyagolható. Eljárhatunk másképpen is, ha a reakció sebessége

$$-da/dt = ka^\alpha$$

$$\log(-da/dt) = \log k + \alpha \log a$$

A koncentráció-idő függvények érintői minden egyes pontban megadják a $-da/dt$ reakciósebességet. Az így kapott sebességek logaritmusát $\log a$ függvényében ábrázolva a kapott egyenes meredekségéből és tengelymetszetéből kiszámítható α és k értéke.

1.1.2. A klasszikus módszerek összehasonlítása

A nagy feleslegben alkalmazott reagensek módszere sok esetben pseudoelsőrendű körülményekhez vezet, nagyban megkönnyítve az adatok kiértékelését. Két fontos dolgot jegyezzünk meg az elsőrendű kinetikáról:

1. Az integrális módszert alkalmazva nincs szükség az A koncentrációjának abszolút ismeretére, csak annak relatív értékére (vagy valamely azzal arányos mennyiségre). Sok kinetikai kísérletben, különösen, ha azok rövid idő alatt játszódnak le, célszerűen valami olyan tulajdonságot (vezetést, fényabszorpciót vagy lumineszcenciát) mérünk, amely arányos a koncentrációval. Mivel így elegendő a mért mennyiség ismerete, nem kell a berendezésünket abszolút koncentrációra kalibrálnunk, ezzel a kísérlet lényegesen egyszerűbb lesz.

2. Hasonló a helyzet a felezési idő módszerének használatával is; itt sincs szükség abszolút koncentrációra, mivel elsőrendű reakciók felezési ideje nem függ a kiindulási koncentrációtól. Általában a reakciósebesség értéke érdekel minket, ezt pedig legjobban

az integrált megoldásfüggvény görbéről állapíthatjuk meg. Érdekes viszont a k -t több egymást követő felezési idő periódusban kiszámolni annak ellenőrzésére, hogy valamely másodlagos reakció nem változtatja-e meg szisztematikusan az adatokat.

Ha viszont a reakció rendje az érdekes számunkra, ezt a legjobban a differenciális módszer alapján, egyetlen diagramból állapíthatjuk meg. A differenciális módszert viszont körültekintően kell használni:

1. A sebességi együttható csak az y tengelyhez történő extrapolációval állapítható meg, ami nagyban növeli a k hibáját.
2. A meredekség meghatározása szemre behúzott érintővel meglehetősen nagy hibát visz a módszerbe.
3. Ha csak a kezdeti sebességeket nézzük, akkor túlegyszerűsíthetjük a feladatot abban az esetben, ha a reakció sebességét a termékek befolyásolják. Ilyenkor a sebességi együttható és a rend a $t=0$ -hoz közeli időkre vonatkozik, de nem biztos, hogy a reakció egész ideje alatt változatlan.

1.1.3. A reakciósebesség hőmérsékletfüggése

A kísérletek tanúsága szerint a reakciósebesség, ezen keresztül a sebességi együttható is függ a hőmérséklettől, és ez a függés néha nagyon nagy mértékű.

Kísérleti adatok azt bizonyítják, hogy a reakciók nagy részének sebességi együtthatója az alábbi összefüggést követi:

$$k = A e^{-E_a/RT},$$

ahol A -t preexponenciális tényezőnek nevezzük, E_a pedig az aktiválási energia. Az aktiválási energia mennyisége kísérletileg meghatározott és definiált. Az összefüggésből kiderül, hogy amennyiben E_a pozitív (ami a leggyakoribb eset), akkor a sebességi együttható a hőmérséklettel növekszik. Az összefüggés „linearizálható”, így A és E_a grafikusán meghatározható a $\ln k - 1/T$ diagramból:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

A sebességi együttható hőmérsékletfüggését kifejező egyenletet Arrhenius-kifejezésnek nevezzük Svante Arrhenius nyomán, aki 1889-ben közölt egy cikket arról, hogy a reakciók széles körében hasonló hőmérsékletfüggés érvényes. Ennek az az oka, hogy a reaktánsoknak át kell haladniuk egy energiagáton, miközben vegyértékelektronjaik átrendeződnek, és belőlük termékek keletkeznek. Arrhenius cikke után hamarosan megjelent van't Hoffnak is egy cikke, amelyben az Arrhenius-kifejezéshez hasonló egyenletet javasolt megfordítható reakciók egyensúlyi állandója és az oda-, illetve visszairányuló reakciók sebességi együtthatói közötti összefüggés alapján. Ezen eredmények részletes tárgyalása olvasható Logan (1982) és Laidler (1984) cikkeiben.

Fontos hangsúlyozni, hogy az Arrhenius-egyenlet kísérleti megfigyelések eredménye, és csak közelítőleg, korlátozott hőmérséklet-tartományban érvényes. A képletben szereplő preexponenciális tényezőt állandónak tekintjük, pedig a hőmérséklet változása befolyásolhatja értékét. A preexponenciális tényező hőmérsékletfüggését az Eyring-Polányi-egyenletből kaphatjuk meg:

$$k = K(kT/h) \exp(-\Delta G^\ddagger/kT)$$

ahol k a Boltzmann-állandó, T a termodinamikai hőmérséklet, h a Planck-állandó, ΔG^\ddagger az aktiválás szabadenergiája, és K egy konstans, amit transzmisszió-tényezőnek neveznek; annak a valószínűsége, hogy a kémiai reakció lejátszódik, ha egyszer a rendszer elérte az aktivációs állapotot.

1.1.4. Kísérleti módszerek

Mint az látható, a kinetikai adatok tanulmányozásához meg kell mérnünk a kiindulási anyagok (vagy a termékek) koncentrációját az idő függvényében. Általában így kell eljárni, akár magát a sebességi együtthatót, akár egy adott reakció rendjét vizsgáljuk. Ezért a kinetikai kísérleteket a következő feltételek figyelembevételével kell elvégezni:

- keverjük össze a reagenseket és indítsuk el a reakciót, mindezt olyan rövid idő alatt, amely a reakció idejéhez képest elhanyagolható
- a reakció lejátszódása közben mérjük a kiindulási anyagok vagy a termékek koncentrációját az idő függvényében
- pontosan mérjük és szabályozzuk a hőmérsékletet (és bizonyos reakciók esetében a nyomást), amelyen a reakció lejátszódik.

Ezek a feltételek viszonylag könnyen teljesíthetők olyan reakciókra, amelyek perces vagy órák időskálán játszódnak le. Vannak azonban elemi reakciók is, melyeknek időskálája az említettekénél több nagyságrenddel kisebb. Az elemi reakciók sebessége gyakorlati szempontból is fontos, továbbá betekintést enged a molekuláris kölcsönhatások mechanizmusába (a molekuladinamikába) is. Négy alapvető módszer van, melyek segítségével az elemi reakciók reagensei gyorsan összekeverhetők, és a reakciók gyorsan elindíthatók:

- gyorsáramlásos módszer
- villanófény-fotolízis
- relaxációs módszerek
- lökéshullámmódszer

A korábban ismertetett kiértékelő módszereken kívül fontosnak tartjuk egy kísérleti módszer bemutatását is, mégpedig a relaxációs módszereket.

1.1.4.1. Relaxációs módszer

A kinetikai kísérletek során nehézségek adódhatnak a keverés miatt, melyek kiküszöbölhetők úgy, hogy a reaktánsokat engedjük egyensúlyba jutni egymással, majd valamilyen módon megzavarjuk (perturbáljuk) ezt az egyensúlyt. Ezt követően a rendszer egy új egyensúlyi állapotba relaxál, s a relaxáció sebességéből kiszámítható az oda- és visszafelé irányuló reakciók sebessége. A módszer csak olyan rendszerekre alkalmazható, melyek viszonylag könnyen egyensúlyba jutnak.

Mivel többnyire oldatokat vizsgálunk, a relaxációs módszer jól alkalmazható. Ezen módszert kiterjedten alkalmazzák folyadékfázisú reakciók tanulmányozására, ahol különböző típusú zavarások (pl. nyomás, hőmérséklet, elektromos tér) alkalmazhatók. Ezen a téren elért eredményeiért Eigen 1967-ben Nobel-díjat kapott, megosztva Norrish-sal és Porterrel. A hőmérsékletugrás-módszer alkalmazásakor úgy érhető el kis hőmérséklet-emelkedés, hogy egy nagyfeszültségű kondenzátort sűtnek ki az oldaton keresztül. A hőmérséklet emelésére ezen kívül használható UV lézerimpulzus vagy mikrohullámú impulzusok. A nyomásugrás módszerének alapja az, hogy az egyensúlyi állandó függ a nyomástól. Az elektromos tér ugrási módszer a dipólusmomentum hirtelen megváltoztatásán alapszik.

A relaxációs módszerek nagy előnye, hogy egyszerre határozható meg segítségükkel az oda- és visszafelé irányuló reakciók sebességi együtthatója. A módszer segítségével kiterjedt vizsgálatokat végeztek protonátadási reakciókra, s enzimkinetikai vizsgálatok során is használták.

2. Általunk feldolgozott cikkek rövid ismertetése és a velük kapcsolatban felmerült módszerek tárgyalása

Munkánk során három cikket kaptunk témavezetőnkől egyéni feldolgozásra, ezek rövid tartalmát itt ismertetjük, majd cikkenként kitérünk a felhasznált módszerek részletesebb tárgyalására.

2.1. A progeszteron és az ózon reakciójának kinetikai és szerkezeti vizsgálata

A cikk eredetileg a Water Research folyóiratban jelent meg, az Elsevier kiadó jóvoltából 2006-ban Kinetic and mechanistic investigations of progesterone reaction with ozone címmel. Ebben a tanulmányban a progeszteronnak vizes oldatból ózonnal történő eltávolítását vizsgálták. Megbecsülték a reakciósebességi állandót és azonosították az első melléktermékeket. A reakciót a 2,0-8,0 pH-tartományban tanulmányozták, bruttó rendűségét tekintve másodrendűnek bizonyult, minden egyes komponensre nézve elsőrendűnek. A kinetikai kísérletekkel meghatározott reakciósebességi állandó pH-függetlennek bizonyult. Értéke két kinetikai folyamat szerinti becslés alapján $480 \pm 30 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A reakció elsődleges bomlástermékeinek azonosítása végett tömegspektrometriai vizsgálatokat hajtottak végre. Két mellékterméket azonosítottak. Ezen eredmények alapján az ózonnal reagáló progeszteron bomlásának feltételezett módját megállapították. Az ivóvíz előállítási folyamathoz hasonló körülmények között a progeszteron felezési ideje 1 és 3 perc közé tehető, ezért ilyen feltételek mellett a progeszteron hatékony eltávolítása érdekében célszerű klór helyett ózonnal tisztítani a vizet.

2.1.1. Tömegspektrometria

A tömegspektrometria olyan minőségi és mennyiségi analitikai módszer, melynek segítségével a molekulaszérum felderítése, a molekulatömeg és izotópjákosítás meghatározása, továbbá elegyek mennyiségi elemzése végezhető el. A tömegspektrometriás analízis során a vizsgálandó mintát gáz, vagy gőzállapotban nagyenergiájú elektronsugárral ütköztetve részeire bontjuk (fragmentáljuk és ionizáljuk). Az ionizált molekulákat és a keletkezett töredékionokat (ionos fragmentumokat) töltésegységre eső tömeg szerint szétválasztjuk, s a mennyiségükkel arányos jel nagyságát mérjük. A tömegspektrometria a legérzékenyebb analitikai módszer, a vizsgált minta tömege néhány milligrammtól néhány nanogrammig terjed. Bár a tömegspektrométer működési elve egyszerű és könnyen érthető, a tömegspektrometriás műszerek igen bonyolult és költséges berendezések.

2.1.2. Ultraibolya-látható (UV-VIS) spektroszkópia

Az ultraibolya és a látható tartományba eső sugárzás elnyelése a molekula kötőelektronjainak gerjesztését eredményezi. Ezért az abszorpciós sávokhoz rendelhető hullámhossz értékek és a vizsgált molekulákban lévő kötések típusai között korreláció állapítható meg. Az UV-VIS spektroszkópia legnagyobb előnye, hogy segítségével az abszorbeáló funkciós csoportot tartalmazó vegyület mennyiségi meghatározása végezhető el. Az elnyelő (kromofór) csoportokat tartalmazó molekulák elektronspektruma összetett, mivel az elektronátmenetekre rezgési átmenetek is szuperponálódnak, s így széles abszorpciós sávok jelennek meg. Az energiaelnyelési folyamatban azok az elektronok vesznek részt, amelyek több atomhoz is tartoznak (kötőelektronok), vagy amelyek nem-kötő elektronként bizonyos atomokhoz (pl. oxigén, halogének, kén, nitrogén) közel helyezkednek el.

2.1.3. Folyadékkromatográfia, HPLC

A folyadékkromatográfiai módszerek közé soroljuk azokat a kromatográfiai eljárásokat, amelyek mozgófázisként folyadékot tartalmaznak. A legfontosabb folyadékkromatográfiai módszerek az adszorpciós, megoszlásos, ioncserés illetve a gélkromatográfiai módszerek. A folyadékkromatográfiában nem szükséges, hogy a minta illékony, illetve termikusan stabilis legyen, mivel a legtöbb elválasztás szobahőmérsékleten (vagy annak közelében) történik. Ezenkívül a mozgófázis – a gázkromatográfiában tapasztaltakkal ellentétben – kölcsönhatásba lép a minta alkotóival, s így a megoszlási hányadosok értékét közvetlenül befolyásolja. A klasszikus folyadékkromatográfiában alkalmazott 1-5 cm átmérőjű, 50-500 cm hosszúságú oszlopokon az elválasztás hosszú időt vett igénybe, annak ellenére, hogy az állófázis szemcsemérete a 150-200 µm tartományba esett. A másik probléma a megfelelő válaszidejű és érzékenységgű detektorok hiánya volt. Tekintettel arra, hogy az oszlop hatékonysága nagy mértékben növelhető az állófázis (hordozó) szemcseméretének csökkentésével, a '60-as évek végére kidolgozták a szabályozott szemcseméretű, 3-10 µm tartományba eső oszloptöltetek gyártási technológiáját. A szemcseméret csökkenésével járó áramlási sebesség csökkenés kiküszöbölése céljából igen nagy (100-600 bar) nyomást kell alkalmazni, melyhez viszont jelentős műszerfejlesztésre volt szükség. A nagyteljesítményű, nagynyomású oszlopokat alkalmazó folyadékkromatográfiai módszereket – a főleg preparatív célokra alkalmazott klasszikus technikáktól való megkülönböztetés céljából – nagyteljesítményű folyadékkromatográfiai (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) módszereknek nevezzük. A nagyteljesítményű folyadékkromatográfia a legszélesebb körben alkalmazott elválasztási technika. A vizsgált vegyületek – pl. aminosavak, fehérjék, nukleinsavak, szénhidrogének, szénhidrátok, drogok, peszticidek, antibiotikumok, szteroidok, fémorganikus vegyületek – az ipartól a környezetvédelemig az élet szinte minden területén fontosak. A négy folyadékkromatográfiai módszer mint egymást kiegészítő módszer alkalmazható. A kismolekulájú poláros anyagok elválasztására a megoszlásos technika alkalmazható, míg az apoláros szerkezeti izomerek elválasztására, valamint csoportelválasztásra (pl. alifás szénhidrogének és alifás alkoholok csoportelválasztására) az adszorpciós kromatográfia a legmegfelelőbb módszer. Ionos anyagok elválasztására az ionkromatográfia, míg nagymolekulájú anyagok méret szerinti elválasztására a gélkromatográfia alkalmas.

2.2. *Izotermikus kinetikai eredmények használata a polipropilén-pirolízis kinetikai hármásának megállapítására*

A cikk eredetileg a Journal of Analytical and Applied Pyrolysis folyóiratban jelent meg, az Elsevier kiadó jóvoltából 2008-ban Using isothermal kinetic results to estimate kinetic triplet of pyrolysis reaction of polypropylene címmel. A szerzők leírják, hogy miként becsülhetők meg izotermikus kinetikai eredményekből a polipropilén-pirolízis Arrhenius-paraméterei, valamint a reakciómodell. Bemutattak egy saját készítésű hőmérleget, ami alkalmas az időbeli tömegcsökkenés feljegyzésére tiszta statikus körülmények között. A dimenziómentes idő-ábrázolás (reduced-time-plot, RTP) elméletihez történő legjobb illesztése ahhoz a következtetéshez vezetett, hogy a pirolízis reakciómodell és a polipropilén Arrhenius-paraméterei a reakció hőmérsékletével együtt változnak. A polipropilén pirolízis reakcióját alacsonyabb hőmérsékleti tartományban (683-693K) az „összenyomódó henger” modell írja le, míg magasabb hőmérsékleten (728-738K) az „Avrami-Erofeev” modell. A két tartomány közé eső reakciók (693-728K) átmenetet képeznek az „összenyomódó henger” és az „Avrami-Erofeev” modell sémája között. Az illékony anyagok robbanásszerű keletkezését a kritikus hőmérsékleti tartomány (705-720K) elérése váltja ki, mely buborékképződéshez és -növekedéshez vezet, ami az „Avrami-Erofeev” modell szerintinek mutatkozik. Az illékony anyagok fejlődése az olvadék felszínén az olvadék izotróp zsugorodásának látszatát kelti.

Ezzel szemben a buborékképződés mutatja a polipropilén pirolízisének reakciómodelljét a kritikus hőmérséklet fölötti hőmérséklettartományban. Az illékony anyagok képződési sebessége meghaladja a folyadék felszínétől való elszakadásuk sebességét. Ha az illékony komponensek elérik a kritikus koncentrációt, a buborékképződés megkezdődik az „Avrami-Erofeev” modellre emlékeztető módon. A korábbi tanulmányok zöme által elfogadott n-ed rendű modell alkalmatlannak bizonyult a polipropilén-pirolízis reakciómodelljének kifejezésére. Tehát az n-ed rendű modellből adódó Arrhenius-paraméterek szintén helytelenek.

2.3. A reakciómechanizmus meghatározása növekvő hőmérséklet esetén a DTG görbe alakja szerinti kinematikus ismeretek alapján

A cikk eredetileg a Thermochemica Acta folyóiratban jelent meg, az Elsevier kiadó jóvoltából 1998-ban The identification of the reaction mechanism in rising temperature kinetic studies based on the shape of the DTG curve címmel. A cikkben felvázolták a TG és DTG görbék formája vagy aszimmetriája alapján a kinetikai mechanizmus meghatározásának folyamatát. Az aszimmetria mennyiségileg és minőségileg is meghatározott. A minőségi megközelítés a különféle kinetikai egyenletek három csoportra oszthatók a kezdeti sajátosságok és a végső hőmérséklet alapján. A mennyiségi megközelítés olyan paramétereket használ, mint α_{\max} és a DTG görbére vonatkozó fél-szélesség. A javasolt folyamatok használatával megfelelő kinetikai egyenlet kiválasztására példákat adtak meg. Továbbá leírnak egy folyamatot a DTG görbe aszimmetriáján alapuló kinetikai mechanizmus kiválasztására. A folyamat fő előnyét két példán mutatják be. A görbe alakjának felületes vizsgálata leszűkíti a lehetséges egyenletek számát; emellett a DTG görbét leíró különböző paraméterek könnyen megkaphatók terjedelmes számítások nélkül.

2.3.1. Termogravimetria

Termogravimetriának nevezzük azt a termikus módszert, melynek alkalmazása során a vizsgált minta tömegének változását a hőmérséklet függvényében regisztráljuk. Az eredményként kapott tömegváltozás-hőmérséklet görbe minőségi és mennyiségi információkat szolgáltat a mintában kezdetben jelenlévő, illetve a hőbomlás során keletkező vegyületek összetételéről, termikus stabilitásáról. A TG görbe felvételére alkalmas berendezés a termomérleg, amely egy speciálisan kialakított analitikai mérleg.

2.3.2. Derivatív termogravimetria

A TG görbe minőségi és mennyiségi értékelése abban az esetben, ha az egymást követő lépcsők átlapolnak, nehézséget okoz. Ilyen esetekben a kisebb hőmérsékleten meginduló bomlásfolyamat még nem fejeződött be, amikor egy másik, nagyobb hőmérsékleten bekövetkező reakció már elkezdődik. Az átlapolás gyakran olyan mértékű, hogy a TG görbe mellett annak deriváltját (DTG) is regisztráljuk. A DTG módszer lehetővé teszi a kis tömegváltozással járó és egymást szorosan követő reakciók megfigyelését. A reakcióra jellemző hőmérséklet értékek a DTG görbén könnyen és pontosan kijelölhetők, amely elősegíti az átalakulási folyamatok biztonságosabb azonosítását és a görbék mennyiségi kiértékelését. A DTG görbe jelentős mértékben megnöveli a mennyiségi értékelés pontosságát is. Gyakran a TG görbe lépcsői annyira átlapolnak, hogy inflexiós pont sem jelentkezik. Ugyanakkor azonban a DTG görbe minimumait, vagyis azokat a hőmérsékleteket, ahol az első reakció csaknem befejeződik, s a második bomlásfolyamat már megindul, a TG görbére vetítve az átlapoló reakciókhoz tartozó tömegváltozások kezdete és vége kellő pontossággal kijelölhető.

3. Összefoglaló az eddig elvégzett munkánkról

Először a Microsoft Excel programja révén ismerkedtünk meg néhány olyan módszerrel, mellyel a reakciók sebességét leíró összefüggések ismeretlen paramétereit (pl. reakciósebességi állandó) lehet meghatározni mérési adatok felhasználásával. Adott mérési adatsorra illesztettünk modelleket és az illeszkedés mértékét vizsgálva döntöttük el, hogy nullad-, első- vagy másodrendű volt-e az adott reakció. Ezen feladatoknál, s a reakciósebességi állandó meghatározásánál a legkisebb négyzetek módszerét alkalmaztuk. Ennek kapcsán megismerkedtünk az Excel Solver alkalmazásával, mely a pontosság növelésére, a lehetséges hiba csökkentésére alkalmas megoldás, és lehetőség van az egyes keresési változókra való korlátozások megfogalmazására is.

Ezután ismerkedtünk meg a MATLAB szoftvercsomaggal és kezdtünk el dolgozni vele. A MATLAB egy mátrix manipulációs programozási nyelv, így a kezeléséhez elengedhetetlen a vektorokkal, mátrixokkal való műveletek megismerése. Az első lépések során az alapokat sajátítottuk el:

- egy mátrix felépítése, feltöltése számokkal;
- visszakeresés mátrix elemeire;
- műveletek mátrixokkal.

Következő lépésként MATLAB programokat, .m fájlokat tanultunk meg készíteni. Megismerkedtünk az algoritmusok alapelemeivel, illetve ezek MATLAB implementációjával, úgy mint az elágazás (if), illetve ciklus (for és while parancsokkal). Később megtanultunk függvényeket létrehozni. Az alapismeretek elsajátítása után megismerkedtünk a MATLAB beépített szélsőértékkereső függvényeivel. Ezek után a beépített függvényeket felhasználva megvizsgáltuk a célfüggvény definiálásnak menetét, illetve a keresési tér korlátainak megfogalmazásának módját is. Láttuk, hogy az identifikálás során a feladat linearizálásával nagyban segíthetjük a kapott eredmények megbízhatóságát. Elsajátítottuk, hogy milyen módszerrel tudunk egy pontokból álló grafikonra a lehető legjobban illeszkedő egyenest vagy tetszőleges fokú polinomiális görbét létrehozni.

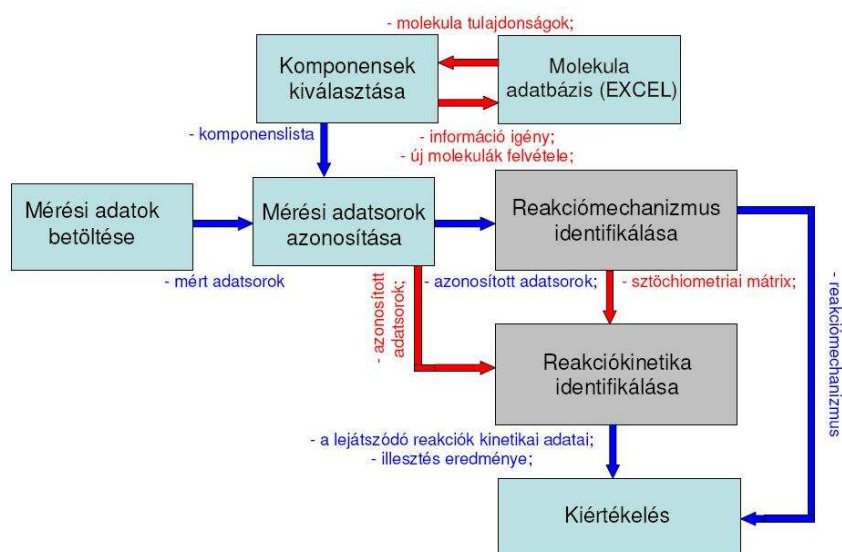
Miután megismertük a paraméter identifikálás menetét MATLAB-ban, már egy kezdeti elképzelést tudtunk felvázolni a készítendő eszköz funkciójáról, ezt foglaltuk össze az 1. és 2. ábrán. Az egyes fejlesztendő modulokat felosztva egymás között, elkezdtük az eszköz fejlesztését a MATLAB GUI programot használva. Egyikünk azon dolgozott, hogy milyen módon lehet két irányban adatforgalmat létrehozni egy .xls (Excel) fájl és egy MATLAB-ban írt program között. Ezalatt azt kell érteni, hogy Excelben létrehozunk egy adattáblát, melyben szerepelnek a vegyületek képletei, és a vegyületek képződéshőinek értékei, majd ezeket betöltjük a MATLAB programba, és ezeket felhasználva dolgozunk benne. Ha viszont egy olyan vegyületet ad meg a felhasználó, melyet nem tartalmaz az adatbázis, akkor a felhasználónak legyen lehetősége a hiányzó vegyületet képződéshővel együtt az Excel táblázatba beilleszteni a felületen keresztül (vagy éppen kitörölni egy felesleges vegyületet a táblázatból). Ehhez egy olyan felület kidolgozása volt a cél, amely egy legördülő menüben jeleníti meg az adatbázisban szereplő vegyületek neveit és a felhasználó ezekből tudja kiválasztani a kívánt molekulákat. A felületen ezen kívül lehetőséget kell adni a felhasználónak az esetleg tévesen kiválasztott komponensek törlésére is. A kiválasztott komponensek és a hozzá tartozó képződéshők egy táblázatba kerülnek összefoglalásra.

A csapatunk egy másik tagja ekkor már a felülettel kapcsolatos előkészületeket kezdte el. A felületen olyan táblázat létrehozásán dolgozott, melynek sor- (komponensek száma) és oszlopszámát (lejátszódo reakciók száma) a felhasználó tetszőlegesen megválaszthatja, azonban ezek számértékeihez korlátozásokat kellett megadnia, hogy a mögöttes

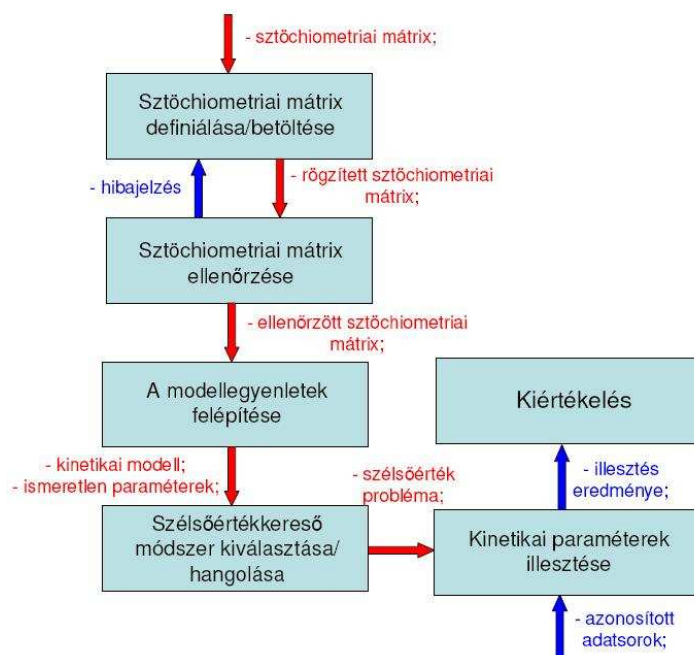
függvényeknek ne okozzon gondot, azaz a fejlesztendő eszköz hibakezelését is már át kellett gondolni.

A csapatunk harmadik tagja a reakcióhő számolásának programozásán dolgozik. Azt a feladatot kell megoldania, hogy a felhasználó által bevitt reakcióegyenlet reakcióhőjét kiszámolja a program, így csökkentve a meghatározandó reakciót jellemző paraméterek számát.

Jelenleg hárman három különböző problémán dolgozunk, azonban ezek nem függetlenek egymástól. Látni lehet, hogy mindhármunk munkája valamilyen módon kapcsolatban áll egymással. A reakcióhő számolásához szükséges egy adatbázis, mely tartalmazza a vegyületeket és azok képződéshőjét. A sztöchiometriai mátrix egyszerű és rugalmas kezelésének kidolgozása egy sarkalatos pontja a fejlesztendő eszköznek. A feladatok közötti szoros kapcsolat és a lehetőség a külön-külön végzett munkára a tervezett program moduláris felépítésének köszönhető.



1. ábra: Reakciómechanizmus azonosítását támogató eszköz felépítése.



2. ábra: Reakciókinetika azonosítását támogató modul felépítése.

Összefoglalás

Az eddig olvasottakból látható, hogy munkánk jelentős részét a megoldandó probléma és a megoldási módszerek megismerése, valamint a téma gyakorlati jelentőségéről való tájékozódás tette ki. A MATLAB szoftvercsomag használatának megismerése időigényes folyamat volt, ám ennek révén a jövőben jól hasznosítható ismeretekre tettünk szert. A megoldott problémák és a megoldásuk közben szerzett tapasztalat minden bizonnyal hasznunkra fog válni a projekt keretében a jövőben ránk váró teendők elvégzése során. Terveink közt szerepel a közeljövőben a három egyénileg megoldott, de egymással összefüggésben levő probléma megoldásainak összekapcsolása, majd ezek után a reakciómechanizmus identifikációját segítő eszköz további moduljainak részletes kidolgozása során felmerülő problémák, feladatok megoldása.

Irodalomjegyzék

Pilling, Michael J., Seakins, Paul W.: *Reakciókinetika*. Budapest, 1997, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt.

Atkins, P.W.: *Fizikai kémia III*. Budapest, 2002, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt.

Ljung, Lennart: *System Identification – Theory for the User*, 2. kiad. USA, 1999, Prentice Hall PTR

Emanuelle Barron, Marie Deborde, Sylvie Rabouan, Patrick Mazellier, Bernard Legube: *Kinetic and mechanistic investigations of progesterone reaction with ozone*. 2006, Elsevier Ltd.

Seungdo Kim, D. Kavitha, Tae U. Yu, Jae-Sung Jung, Jae-Hun Song, Seok-Won Lee, Sung-Ho Kong: *Using isothermal kinetic results to estimate kinetic triplet of pyrolysis reaction of polypropylene*. 2007, Elsevier Science B.V.

Yoke Foo Lee, David Dollimore: *The identification of the reaction mechanism in rising temperature kinetic studies based on the shape of the DTG curve*. 1998, Elsevier Science B.V.

Dr. Kristóf János: *Kémiai analízis II. (Nagyműszeres analízis)*. Veszprém, 2000, Pannon Egyetemi Kiadó