

PhD értekezés tézisei

**Fázisegyensúlyok modellezése állapotegyenletekkel**

Készítette:

Farkas István

Témavezető:

Dr. Kemény Sándor, egyetemi tanár

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Vegyipari Műveletek Tanszék

2001

## I. A kitűzött feladat és előzményei

A mérnöki tervezések során sokszor felmerülő feladat az elegyek szétválasztásának tervezése fázisegyensúlyi műveletekkel (pl. desztilláció, extrakció, abszorpció). E műveletek tervezéséhez elengedhetetlen az elegyek fázisegyensúlyi viszonyainak ismerete. A számításokhoz szükséges adatok azonban közvetlenül sokszor nem állnak rendelkezésre, és mivel megmérésük általában idő- és költségigényes, a tervezéssel foglalkozó mérnökök különböző, modelleken alapuló tulajdonságbecslő eljárások használatára szorulnak.

A fázisegyensúlyi adatok modellezése több úton történhet. Az állapotegyenletes modellek használatával elkerülhetjük az aktivitási koefficiens modellek esetén a kritikushoz közeli nyomáson fellépő problémákat.

Az állapotegyenletes modellek legjobb próbája az extrapoláció, amikor a modelleket más körülmények között használjuk, mint amilyen adatbázison meghatároztuk paramétereiket (más hőmérséklet, nyomás, összetétel, elegyekre való extrapolálás tiszta komponens adatokból meghatározott paraméterekkel stb.). Jó extrapolációs képességek csak akkor várhatók, ha a modellek elméletileg megalapozottak. Ugyanakkor az elméletileg legmegalapozottabb modelleknek is vannak tapasztalati úton előállított vonásaik. Ez elkerülhetetlen, hisz a fizikai realitás túl bonyolult ahhoz, hogy egzaktul leírjuk. Olyan modellek megalkotása lehet a realisztikus célunk, amelyek a fizikai valóság legfontosabb elemeire épülnek. Az ilyen modellekben a paraméterek nem egyszerűen egy megfelelően flexibilis modell konstansai, hanem valóságos fizikai jelentésük van. Ez teszi lehetővé, hogy érvényesek tudjanak lenni más fizikai körülmények között, mint az az adatbázis, amely alapján meghatározták paramétereiket.

Egy másik természetes korlát a meglévő adatbázisok véges volta. A hatalmas adatbankok és mérési projektek ellenére sok adat hiányzik abból az egyszerű okból, hogy meg sem mérték őket. Az a tény, hogy a számítás olcsóbb, mint a mérés, igazolja a modellfejlesztési törekvéseket.

Az állapotegyenletek megalkotásának több sikerrel kecsegtető útja lehet.

A legradicionálisabb út, amelyet az első köbös állapotegyenletek megalkotásánál használtak, vagy igen sok flowsheet programnál használnak ma is, bináris paraméterek bevezetése a Berthelot szabály kapcsán. Ezek a paraméterek szükségszerűen tartalmazzák a modell összes hibáját. Néhány szerző gyakorlati kifejezéseket adott meg a  $k_{ij}$  paraméterek összetétel, nyomás, hőmérséklet, sűrűség függésére. Ez a megközelítés kiválóan alkalmazható adat redukcióra, vagy általánosabb beszélve interpolációra, de az extrapolációs képességei meglehetősen mérsékeltek.

Egy másik megközelítési mód, hogy a széles körben használt lokális összetétel modelleket módosítják, hogy a térfogatot is figyelembe vegyék, és így jutnak állapotegyenletekhez. Ez különösen sikeres lehet a polimer oldatoknál. Az eljárás gyengéje, hogy nem tart harmóniát a faktorizált partíciós függvény különböző tagjai között.

A harmadik út, amelyet manapság legtöbbször használnak, az hogy úgy kapnak elegyítési szabályt, hogy a köbös állapotegyenletek  $G^E$  kifejezését egyenlővé teszik a lokális összetétel modellek  $G^E$  kifejezésével.

Az általam használt megközelítés mindegyiktől különbözik. A faktorizált partíciós függvényből indulok ki, és minden tagjára fizikailag megalapozott modelleket használok, megtartva a harmóniát a tagok között annyira, amennyire lehetséges.

A dolgozatomban a csoportjárulék-modellek megalkotása összpontosított, hisz alkalmazásukkal nemcsak a termodinamikai tulajdonságok különböző tartományai közötti extrapolációra van lehetőség, de megjósolhatók olyan molekulák tulajdonságai is, amelyekre semmilyen mérési adatunk sincs.

Dolgozatom fő célja az volt, hogy megvizsgáljam, a fizikai kép egyre bonyolultabbá válásával hogyan javulnak a különböző állapotegyenletes modellek tulajdonságai. Másodsorban célom volt, hogy új csoportjárulék-modellt dolgozzak ki, amely alkalmas poláros komponenseket is tartalmazó elegyek fázisegyensúlyi adatainak tiszta anyagokból való extrapolációval történő leírására.

## II. Források feltárása és alkalmazott módszerek

A hagyományos, irodalomban jól ismert modellek teljesítőképességének növelése érdekében úgy jártam el, hogy az állapotösszeg egyes tényezőiben egymás mellett szerepeltettem a különböző fizikai képen alapuló modelleket.

A modelleket három részből építettem fel. A taszító hatásokat tartalmazó repulziós tag leírására a következő modelleket alkalmaztam:

- Carnahan-Starling merev gömbökre kidolgozott összefüggését,
- Boublík és Nezbeda, a két gömb alakú atomcsoportból álló molekulák rendszerére kidolgozott, a gömbtől való eltérését is figyelembe vevő képletét,
- Boublíknak a többatomos lineárisan asszociált molekulákra ajánlott összefüggését.

A vonzási kölcsönhatásokat tartalmazó attrakciós tagot két részre osztottam. A diszperziós energiákat a következő elképzelésekkel modelleztem:

- van der Waals egyenlet Flory-féle véletlen rács modellen alapuló változata,
- Alder-féle derékszögű potenciál-völgy sűrűgáz-modell.

Az orientációs kölcsönhatásokat Szmirnova és Viktorov kvázikémiai lyukas rácsmodelljével modelleztem.

A fent említett modellrészek kombinációival négy állapotegyenlet-variációt alakítottam ki:

- Carnahan-Starling+van der Waals+Szmirnova-Viktorov (CS-vdW-SV),
- Boublík-Nezbeda+van der Waals+Szmirnova-Viktorov (BN-vdW-SV),
- Boublík-II.+van der Waals+Szmirnova-Viktorov (B-II.-vdW-SV),
- Boublík+Alder-Chen-Kreglewski+Szmirnova-Viktorov (BACK-SV).

Az egyenleteket n-alkánok,  $\alpha$ -éterek, és n-alkoholok tiszta anyag tenzió és egyensúlyi sűrűség adataira hasonlítottam össze. Az egyenletek megalapozottságának vizsgálata érdekében a legjobbnak bizonyult egyenletekkel extrapolációt végeztem elegyek fázisegyensúlyi adatainak leírására.

### III. Új tudományos eredmények

1. A négy vizsgált állapotegyenlet variánsra kidolgoztam a molekuláris paraméterek csoportjárulék módszerekkel való felépítésének módját a Boublík-féle alfa paraméter felépítési szabályának megtartásával. Ellenőriztem a csoport-járulékok additivitását a homológ sorokra (tiszta komponens tenzió- és forrponi sűrűség adatokra) való illeszkedéssel. A térfogat-inkrementumok additívnak bizonyultak. A diszperziós attrakciós tag energia-paraméterének négyzetgyöke a két modell-típus esetén nem azonos normálással lesz additív, az illeszkedés jósága alapján döntöttem az alternatív normálási lehetőségek között.
2. A csoportjárulék-állapotegyenletek teljesítőképességének összehasonlításával megállapítottam, hogy tiszta anyagokra legjobb eredmények a BN-vdW-SV és a BACK-SV egyenlet használatával érhetők el. A BN-vdW-SV modell a forrponi folyadéksűrűség számítására valamivel rosszabb eredményeket ad, mint a megfelelő molekuláris modell (ahol minden komponensre külön paramétereket illesztünk), a tenzióra és a gőzsűrűsége a csoport-járulék-modellek teljesítőképessége közel azonos a molekuláris modellekével. A BACK-SV modellnél a kevesebb paramétert illesztő csoport-járulék-modellek hibája kétszerese a megfelelő molekuláris modellek illeszkedési hibájának.
3. A modell-elképzelés további javítására adott lehetőséget, és ezzel új, csoportjárulék modellhez vezetett a Boublík-féle repulziós tagra molekulák gömbtől való eltérését figyelembe vevő alfa paraméterének újradefiniálása. Az új modell a molekulákat korongokból álló rúdnak képzelel el, funkciós csoportonként két paramétert tartalmaz. Az új modellt alkalmazva a BACK-SV egyenlettel lényegesen jobb eredményeket kaptam a tiszta alkánok, és alkoholok, a BN-vdW-SV egyenlettel a tiszta alkoholok

termodinamikai tulajdonságainak leírásakor, mint az eredeti Boublík-féle alfa-modellel. Az illeszkedés jósága n-alkánokra a BN-vdW-SV-nél eléri, a BACK-SV-nél megközelíti az analóg, molekulánkénti külön paramétereket igénylő, így végül összesen több paraméterrel működő, molekuláris modellel kapott eredményeket. Dolgozatomban megadtam az új modell paramétereinek értékeit a CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> és OH csoportokra.

4. A tiszta anyagokból meghatározott paraméterekkel az új modellel extrapolációt végeztem elegyek fázisegyensúlyi adatainak meghatározására. A két legjobbnak talált állapotegyenlet-variáció repulziós tagjában lévő paraméterekre összehasonlítottam az irodalomban ismert keverési szabályok hatását, és megállapítottam, hogy a V\* paraméterre a BN-vdW-SV egyenlet esetén a számtani átlagolás, a BACK-SV egyenletre a Lorentz szabály adja a legjobb eredményt. A molekulák gömbtől való eltérését figyelembe vevő alfa paraméterre a BN-vdW-SV egyenlet esetén a geometriai paraméterek keverésével, a BACK-SV egyenlet esetén az alfa paraméter számtani átlagolásával érhető el a legjobb számítási eredmények. Megvizsgáltam az extrapoláció hibájának lehetséges okait, és javaslatokat tettem a modellek továbbfejlesztésére.

#### **IV. Az eredmények hasznosíthatósága**

A két kidolgozott állapotegyenletes modellt összehasonlítva megállapítottam, hogy a vizsgált elegyek fázisegyensúlyi adatait körülbelül azonos átlagos teljesítőképességgel írják le. Az elegyekre a mért és számított nyomás közötti eltérés átlagosan 6-7%, a gőzfázis összetétele átlagosan 2 mol% körüli pontossággal jósolható.

A viszonylagosan jó eredményeket a BN-vdW-SV egyenlet a jobb extrapolációs képességeinek, a BACK-SV egyenlet a tiszta komponensek jobb leírásának köszönheti. A kisebb nyomáson a BN-vdW-SV egyenlet, nagyobb nyomásokon, kritikus komponenseket is tartalmazó elegyek esetén a BACK-SV egyenlet ad jobb leírást.

A dolgozatomban megalkotott két állapotegyenletet, a BN-vdW-SV és BACK-SV egyenletet összevettem a közelmúltban kidolgozott csoportjárulék-állapotegyenletekkel. Megállapítottam, hogy az általam kidolgozott állapotegyenletek nem rosszabbak, némely esetben jobbak a vizsgált elegyek fázisegyensúlyainak leírására, mint a szintén tiszta anyagokból meghatározott paraméterekből extrapoláló modellek.

A kapott eredmények biztatóak, de a kidolgozott új modellek közvetlenül csak úgy lesznek használhatók a mindennapi vegyipari tervező munkában, ha a paramétertáblázat kialakításához egyéb termodinamikai tulajdonságokat (például elegy fázisegyensúlyi adatok, elegyítési hő) is figyelembe vesznek.

## V. Publikációk és előadások

### A, Az értekezés témájában megjelent publikációk és előadások

#### *Cikkek*

I. Farkas, S. Kemény, É. Thury, A. Deák: Group contribution equation of state model. I. Pure fluids  
Hungarian Journal of Industrial Chemistry – közlésre elfogadva 2002-ben

I. Farkas, S. Kemény, É. Thury, A. Deák, J. H. Son: Group contribution equation of state model. II. Mixtures  
Hungarian Journal of Industrial Chemistry – közlésre elfogadva 2002-ben

S. Kemény, I. Farkas, A. Deák: EOS mixing rules and the quadratic concentration dependence of the second virial coefficient  
Fluid Phase Equilibria 128 (1997) 131-135

A. Deák, S. Kemény, I. Farkas: Data driven temperature dependence of EOS parameters  
Fluid Phase Equilibria 140 (1997) 97-105

#### *Előadások*

Farkas I., Thury É., Csúz E., Kemény S.: Group contribution equation of state model  
CHISA'93, Prága, Csehország, F2.25 poszter, 1993

Farkas I., Kemény S., Deák A., Kovács I.: Csoportjárulék-állapotegyenlet fázisegyensúlyok számítására  
Műszaki Kémiai Napok'94, Veszprém, 1994

Farkas I., Kemény S., Thury É., Deák A.: Group contribution equation of state model  
13th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Clermont-Ferrand, Franciaország, 1994

Thury É., Farkas I., Kemény S.: Új állapotegyenlet erősen nemideális elegyek modellezésére. Modellillesztési tapasztalatok.  
Műszaki Kémiai Napok'92, Veszprém, 1992

Thury É., Sántha Sz., Farkas I., Deák A.: Calculation with the new EOS for alkane-alkanol mixtures.  
6th International IUPAC Workshop and 5th Codata Symposium, Liblice, Csehszlovákia, 1991

## **B, Egyéb publikáció**

Sawinsky J., Farkas I.: Nulladrendű reakció izoterm csőreaktorban laminárisan áramló Bingham-plasztikus folyadékban  
Magyar Kémiai Folyóirat, 99. évf. 1993. 6. Sz. 247-249