

PhD értekezés tézisei

Komplex szénhidrogénelegyek modellezése folytonos termodinamikával

Készítette:

Ngo Son Ha

Témavezető:

Dr. Kemény Sándor, egyetemi tanár

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyipari Műveletek Tanszék

2005

A kitzűött feladat és előzményei

Komplex elegynek az igen sokkomponensű elegyet nevezik. Tipikus példa a kőolaj, annak lepárlási termékei és maradékai, a szén-cseppfolyósítás termékei, de tágabb értelemben ide sorolhatók a polimerek is. Dolgozatomban elsősorban a szénhidrogén- és rokon elegyekkel foglalkozom.

A komplex elegy rendkívül sok komponensének egyenkénti számbavétele az analízis és a tulajdonságok számítása szempontjából egyaránt kilátástalan, és ez hosszabb távon így is marad, az analitikai és számítástechnikai lehetőségek fejlődése ellenére.

Márpedig a komplex (szénhidrogén-) elegyek termodinamikai modellezése, tulajdonságaik számítása igen fontos, lévén, hogy a pontosabb modellezés által elérhető, arányaiban viszonylag kicsiny megtakarítás jelentősége a kőolajiparban tipikusan igen nagy termelési volumenek miatt igen nagy lehet.

Mintegy húsz évvel ezelőttig - a nagynyomású technológiáktól eltekintve - a kőolajiparban majdnem kizárólag empirikus formulákat, általánosított korrelációkat alkalmaztak a szétválasztás technológiai, műveleti és tervezési számításaihoz.

A komplex elegyeket klasszikusan a pszeudo-komponensek módszerével karakterizálták, azaz az elegyet több frakcióra szeparálták, és a számításokban minden egyes frakciót néhány tiszta komponenssel helyettesítettek. A 80-as években kezdték alkalmazni a komplex elegyek modellezésére a folytonos termodinamikát, amelynek az a lényege, hogy a rendszert végtelen sok komponens elegyeként írják le. A rendszerben a koncentráció valamely jellemző adat folytonos függvényeként értelmezhető.

A fázisegyensúlyok termodinamikájának fejlődése - elsősorban a használható és viszonylag egyszerű állapotegyenletek megjelenése és a csoport-járulék modellek elterjedése - lehetővé is tette a korábbinál igényesebb módszerek kidolgozását. Ugyanakkor az analitikai - főleg a spektroszkópiai - módszerek fejlődése lehetőséget adott a frakciók jobb megismerésére, a különböző vegyülettípusok azonosítására, vagyis a frakciók jobb karakterizálására.

A spektroszkópiai módszereket is alkalmazva ezek az elegyek három (alkán, aromás és aliciklusos) homológ család elegyeként reprezentálhatók, így a komplex elegyek modellezése az egyes homológ családok modellezésévé válik.

Az irodalomban található kísérleti adatok korlátozottak. Így pl. a paraffinoknál oktánig lehet találni a tenzió-adatokat egészen kritikus hőmérsékletig, nagyobb szénatom-számú komponensekre egyre kevesebb adat áll rendelkezésünkre (a kritikus hőmérséklettől egyre távolabbi pontig közöltek adatokat). Az aromás és aliciklusos vegyületekre még kevesebb adat található az irodalomban. A mérnöki tervezésnél és modellezésnél pedig általában magas hőmérsékleten és nagy nyomáson kell végezni az fázisegyensúlyi számításokat. Ezért olyan modellt kell alkalmazni, amelynek jó az extrapolációs képessége. A kőolajiparban a fázisegyensúly leírására leggyakrabban használt empirikus köbös egyenletek nem felelnek meg ennek a feltételnek. Ezért a Farkas István PhD dolgozatában (BME, 2001) közölt, statisztikus termodinamikai eszközökkel megalapozott csoport-járulék-állapotegyenletet választottam. Egyrészt azért, mert a folytonos termodinamikai számítások kauzális alapon csak csoport-járulék modellel képzelhetők el. Másrészt azért, mert a komplex elegyek fázisegyensúlyi és műveleti számításai alapvetően extrapolációs típusúak, tehát olyan eszközre volt szükségem, amivel a döntően a tiszta komponensek fázisegyensúlyi viszonyaiból kevés empirikus illesztéssel következtethetők az elegyek fázisegyensúlyára gyakran más nyomás- és hőmérséklet-tartományban, mint amelyben az adatbázist felvették.

A csoport-járulék-állapotegyenlet meglehetősen sok paraméterének becsléséhez az adatbázis viszonylag korlátozott volta miatt a paraméterbecslési módszerek javítására volt szükség, ezért lett munkám lényeges része a ridge-regresszió, melynek alkalmazásához annak továbbfejlesztésére is szükség volt. A dolgozatom célja a homológ családokra a választott modell olyan paramétereinek a becslése, amelyekkel a modellnek minél nagyobb extrapolációs képessége legyen, vagyis a modell a paraméterbecslésre használnál magasabb hőmérsékleten, nagyobb nyomáson, nagyobb szénatom-számú komponenseken is megfelelő pontossággal számolja a fázisegyensúlyokat, másrészt feladatomból volt a modell folytonos termodinamikára alkalmassá való átalakítása.

Alkalmazott módszerek

Mivel a választott modell statisztikus termodinamikai úton levezetett állapotegyenlet, paraméterei fizikai értelemmel ruházhatók fel, és e paraméterekkel a modell extrapolációs képessége is jó. Így a paraméterek becslése során indokolt volt arra törekednem, hogy az adatokra illesztéssel becsült paraméterek az igazi értékeikhez minél

közelebb legyenek, nem pedig arra, hogy a modell minél jobban illeszkedjék a kísérleti adatokhoz. Ezért a paraméterbecslésre legkisebb négyzetek módszere helyett az irodalomban ismert ridge regressziót használok. A modell paramétereit mért (irodalmi) termodinamikai adatokból becsültem.

A választott modellt diszkrét komponensek eleyére és folytonos eleyre is használtam termodinamikai számításokra, utóbbihoz létre kellett hoznom az állapotegyenlet folytonos termodinamikai alakját.

Új tudományos eredmények

1. Továbbfejlesztettem a ridge regresszió irodalomban ismert módszerét.

1.1. Megállapítottam, hogy jobb az eredeti (a változók centralizálása és skálázása nélküli) formát alkalmazni, mint a gyakorlatban elterjedten használt korrelációs formát.

1.2. A ridge regresszió alkalmazásakor egy addig az irodalomban nem ismert eljárást vezettem be arra a műszaki-természettudományi modellekben igen gyakran előforduló esetre, amikor a paraméterek nagyságrendben különböznek egymástól. A módszer lényege: a paraméterek jósolt értékeivel való relatív skálázása a ridge regresszió alkalmazása előtt. Arra a következtetésre jutottam, hogy a relatív skálázással a ridge regresszió sokkal jobb becslést ad, mint e nélkül. Azt találtam, hogy a skálázás akkor is jól működik, ha jósolt értékek az igazi értékeket csak durván közelítik.

1.3. Egy nemlineáris matematikai függvény és egy állapotegyenlet szimulációs példájával bebizonyítottam, hogy a ridge regresszió nemcsak a lineáris modellekre, hanem nemlineárisakra is igen hasznosan alkalmazható.

2. Összehasonlítottam a ridge regresszióval és a legkisebb négyzetek módszerével becsült paramétereket használó modell extrapolációs képességét. A BvdW csoport-járulék-állapotegyenlet-modell paramétereit becsültem n-alkánok tenzió-adataiból, szűkebb ill. szélesebb hőmérséklet-tartományra, a kapott modell-paraméterekkel extrapolációs számításokat végeztem. Megállapítottam, hogy a ridge regresszióval becsült paraméterekkel a modell extrapolálhatósága jobb, mint a legkisebb négyzetek módszerével

becsült paraméterekkel, mind magasabb hőmérsékletre, mind nagyobb szénatom-számú alkánok felé, tenzióra és sűrűsége is. Ez olyannyira igaz, hogy a ridge regresszióval kevesebb adatból (szűkebb hőmérséklet-tartományból) becsülve is jobb extrapolációs eredményeket kapunk, mint a legkisebb négyzetek módszerével több adatból becsülve a paramétereket.

3. A BvdW modell paramétereit a tiszta komponensek tenzió-adataiból becsültem ridge regresszióval az alkán, aromás és aliciklusos homológ családra.

3.1. Azt találtam, hogy az alkán homológ családot jobb pentán- és metilén-csoportokból felépítünk, mint metil- és metilén-csoportokból, mert utóbbi esetben értelmetlen, 1-nél kisebb α értéket kapunk a pentánra és a hexánra.

3.2. Az aliciklusos homológ család paraméterbecslésénél figyelmen kívül kell hagyni a metil-ciklohexán tenzió-adatait, mert ezek az adatok nem illeszkednek a többi komponensek adataihoz, és emiatt a becsült α paraméter-értékek teljesen értelmetlenek (a ciklohexán α értéke 0.376-nek adódik). A metil-ciklohexán adatait kihagyva a becsült α értékek értelmesek lesznek (a ciklohexán α értéke 1.154). A homológ sor tagjait célszerű ciklohexán- és metilén-csoportokból felépíteni.

3.3. Az aromás homológ sor felépítésénél az aromás CH- és CH₂-, alifás CH₂- és CH₃-csoportok helyett benzolt és metilén csoportot célszerű építőkövekként használni.

4. Az általam becsült paraméterekkel használt BvdW állapotegyenletet alkalmasnak találtam többkomponensű szénhidrogén-elegyek, szintetikus és valódi olajok, gázkondezátumok fázisegyensúlyának leírására.

4.1. A modell nagy pontossággal becsüli a nehéz komponenseket (C₃₀-ig) is tartalmazó négy szintetikus alkán-elegy a nyomását, elfogadható pontossággal jósolja két, hatkomponensű alkán-elegy forrponi nyomását.

4.2. Szén-dioxidot tartalmazó szintetikus olajok termodinamikai viselkedését is kielégítő pontossággal írja le a modell.

4.3. A hagyományos modellekkel összehasonlítva jól definiált szénhidrogén-elegyek (többkomponensű elegyek, szintetikus olajok, ahol a komponensek és koncentrációjuk pontosan ismert) fázisegyensúlyát lényegesen jobban írja le a BvdW modell, mint a Soave, különösen akkor, ha széndioxidot is tartalmaznak. A gázkondenzátumokra és az olajokra nézve a két modell megbízhatósága azonos.

4.4. Összehasonlításokat végeztem a javasolt modell és az irodalomban újabban közölt modellek teljesítőképességére. Azt találtam, hogy a BvdW modellel jobb eredmények adódnak nehéz komponenseket (C_{30} -ig) is tartalmazó szintetikus szénhidrogén-elegyek nyomására, mint az LCVM modellel. A Sanchez-Lacombe modell hatkomponensű alkán-elegyekre biner kölcsönhatási együtthatók alkalmazása nélkül körülbelül ugyanolyan pontossággal jósolja a mérési adatokat, mint a mi modellünk.

5. Kidolgoztam a BvdW állapotegyenlet folytonos termodinamikai változatát, a koncentrációk helyett használandó sűrűségfüggvény leírására harmadfokú spline-polinomot használtam. Az elegyekben előforduló kisebb szénatom-számú komponenseket és a gázokat diszkrét komponensként, a nehezebb komponenseket folytonos elegyként kezeltem, tehát ún. félfolytonos elegyekkel dolgoztam. A módszer alkalmazását paraffinos ill. paraffinokat, nafténeket és aromás frakciót is tartalmazó gázkondenzátumok ill. gázokat is tartalmazó olaj-elegyek fázisegyensúlyának és szétválasztási műveletének (flashing) az számításának irodalmi példáján vizsgáltam, az eredmények elfogadhatónak bizonyultak.

Az eredmények hasznosíthatósága

Az irodalomban eddig a ridge regressziót csak (a paraméterekben) lineáris modellekre használták. A dolgozatomban igazoltam a ridge regresszió alkalmazhatóságát és jelentőségét a nemlineáris rendszerekre is, azon belül a Bvdw állapotegyenletre. Ez utat nyit a ridge regresszió más nemlineáris modellekre való alkalmazása felé is.

Az általam becsült paraméterekkel használt BvdW állapotegyenlet (a továbbiakban BvdW modell) alkalmas a komplex szénhidrogén-elegyek modellezésére, diszkrét és folytonos termodinamikával egyaránt. Megfelelő pontossággal képes extrapolációs típusú

számításokat végezni nehéz komponenseket is tartalmazó szénhidrogén-elegyekre, ez pedig a kőolaj minél teljesebb feldolgozásának modellezéséhez lényeges.

Publikációk és előadások

S.H. Ngo, S. Kemény, A. Deák: Performance of the ridge regression method as applied to complex linear and nonlinear models, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 67 69-78 (2003)

S.H. Ngo, S. Kemény, A. Deák: Application of ridge regression when the model is inherently imperfect: a case study of phase equilibrium, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 72, 185-194 (2004)

Farkas István, Kemény Sándor, Thury Éva, Deák András, Ngo Son Ha: Group contribution Equations of State model. II Mixtures, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, közlésre elfogadva, 2001

S.H. Ngo, S. Kemény, A. Deák: Capability of a group contribution equation of state for describing phase equilibria in hydrocarbon systems, *Periodica Polytechnica, Ser. Chem. Eng.*, közlésre elfogadva, 2005

Ngo S.H., Kemény S., Kollár-Hunek K.: Continuous thermodynamic calculations using spline polynomials
CHISA'93, Prága, Csehország

Ngo S.H, Kemény S.: Ridge regression for estimating EOS parameters
CHISA'96, Prága, Csehország

Ngo S.H, Kemény S.: Ridge regression for complex linear and non-linear models
Conferentia Chemometrica CC'97, Budapest, 21-23 August 1997

S. H. Ngo, S. Kemény, A. Deák: Is ridge regression better? A case study of phase equilibrium, *Advances in Chromatography and Electrophoresis – Conferentia Chemometrica*, Budapest, 27-29 October 2003